

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TABAKALI BAZI İNCE FİLMLERİN MİKROYAPILARININ ELEKTRON
MİKROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Arş. Gör. Köksal YILDIZ

Anabilim Dalı: Fizik

Programı: Genel Fizik

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yusuf ATICI

EKİM-2011

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TABAKALI BAZI İNCE FİLMLERİN MİKROYAPILARININ ELEKTRON
MİKROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Arş. Gör. Köksal YILDIZ

(05114201)

Anabilim Dalı: Fizik

Programı: Genel Fizik

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yusuf ATICI

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 24.08.2011

EKİM -2011

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TABAKALI BAZI İNCE FİLMLERİN MİKROYAPILARININ ELEKTRON
MİKROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Arş. Gör. Köksal YILDIZ

(05114201)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24.08.2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 05.10.2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yusuf ATICI (F.Ü.)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Osman ADIGÜZEL (F.Ü.)

Prof. Dr. Tahsin KILIÇOĞLU (B.Ü.)

Doç. Dr. Hüseyin TURHAN (F.Ü.)

Doç. Dr. Cengiz TATAR (F.Ü.)



EKİM-2011

ÖNSÖZ

Bu Doktora Tez çalışmasının hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve görüşlerinden faydalandığım doktora tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Yusuf ATICI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Martin-Luther Üniversitesi'nden Prof. Dr. Hartmut S. LEIPNER'e, eski INMOS Ltd'den Howard NICHOLLS'e, Bristol Üniversitesi'nden Prof. Dr. David CHERNS'e, Fırat Üniversitesi'nden Arş. Gör. Ünal AKGÜL'e ve son olarak oda arkadaşım Arş. Gör. Ömer KAYĞILI'ya şükranlarımı sunarım.

Köksal YILDIZ
ELAZIĞ - 2011

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET	IV
SUMMARY	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
TABLolar LİSTESİ	XIV
KISALTMALAR LİSTESİ	XV
SEMBOLLER LİSTESİ	XVI
1. GİRİŞ	1
2. ELEKTRON MİKROSKOPİSİ	4
2.1. Difraksiyon Geometrisi.....	4
2.1.1. Bragg Difraksiyonu.....	5
2.1.2. Ters Örgü ve Ewald Küresi.....	6
2.2. Elektron Mikroskopi Çeşitleri.....	8
2.2.1. Geçirmeli Elektron Mikroskopisi.....	8
2.2.2. Taramalı Elektron Mikroskopisi	10
3. MATERYAL VE METOT	12
3.1. Deneysel İşlemler.....	12
3.1.1. Film Numunelerinin Büyütülmesi	12
3.1.2. TEM İçin Numune Hazırlanması	13
3.1.2.1. İnce Film Numunelerinin Hazırlanması.....	13
3.1.2.1.1. Düzlem-Görüntü (Plan-View) Yöntemi İle Numune Hazırlanması	14
3.1.2.1.2. Kesit-Alan (Cross-Section) Yöntemi İle Numune Hazırlanması.....	17
4. TERMOELEKTRİK MALZEMELER.....	21
4.1. Mikroyapısal Analiz.....	23
4.1.1. SEM Gözlemleri	24
4.1.1.1. T1 Numunesinin SEM Gözlemleri	24
4.1.1.2. T2 Numunesinin SEM Gözlemleri	38
4.1.2. TEM Gözlemleri	52
4.1.2.1. T1 Numunesinin TEM Gözlemleri	52

4.1.2.2.	T2 Numunesinin TEM Gözlemleri	67
5.	W/Si(100) METAL-YARIİLETKEN İNCE FİLMİ	81
5.1.	Mikroyapısal Analiz.....	84
5.1.1.	SEM Gözlemleri	85
5.1.1.1.	S1 Numunesinin SEM Gözlemleri.....	85
5.1.1.2.	S2 Numunesinin SEM Gözlemleri.....	99
5.1.2.	TEM Gözlemleri	113
5.1.2.1.	S1 Numunesinin TEM Gözlemleri	114
5.1.2.2.	S2 Numunesinin TEM Gözlemleri	125
6.	InGaAs/GaAs(001) HETERO-YAPISI.....	139
6.1.	InGaAs/GaAs Yapısındaki Çatlakların İncelenmesi.....	142
7.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	150
7.1.	Termoelektrik p-Tipi $(\text{Bi}_{0,15}\text{Sb}_{0,85})_2\text{Te}_3$ ve n-Tipi $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$ Filmleri	150
7.1.1.	SEM Sonuçları	150
7.1.2.	TEM Sonuçları.....	152
7.2.	W/Si(100) Metal-Yarıiletken İnce Filmleri	158
7.2.1.	SEM Sonuçları	158
7.2.2.	TEM Sonuçları.....	160
7.3.	InGaAs/GaAs(001) Hetero-Yapısı.....	167
7.3.1.	TEM Sonuçları.....	167
8.	ÖNERİLER	169
	KAYNAKLAR	170
	ÖZGEÇMİŞ.....	

ÖZET

Bu tezde, püskürtme yöntemi ile kapton alt yapılar üzerine sırasıyla 168 °C ve 200 °C’de büyütülen termoelektrik p-tipi $(\text{Bi}_{0,15}\text{Sb}_{0,85})_2\text{Te}_3$ ve n-tipi $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$ filmlerinin, LPCVD tekniği kullanılarak Si(100) alt yapıları üzerine 280 °C’de farklı gaz akış oranlarında $\text{H}_2+\text{WF}_6+\text{SiH}_4$ reaksiyonları sonucu büyütülen W filmlerinin ve MBE yöntemi ile ~550 °C’de büyütülen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}(001)$ hetero-yapısının mikroyapıları elektron mikroskopi teknikleri kullanılarak incelendi. SEM görüntüleri ve EDX spektrumları, termoelektrik filmlerinin yüzey morfolojilerinin küçük boyutlu tanelerin birleşmeleri ile oluşan büyük tanelerden meydana geldiğini, film yüzeylerinin pürüzlü olduğunu ve yapıların korunduğunu gösterdi. W/Si(100) filmlerinin SEM gözlemleri ve EDX analizlerinden, büyütme reaksiyonlarındaki gaz akış oranları ve ilk büyütme zamanlarının farklı olmalarından dolayı film yüzeylerinin farklı morfolojik ve kimyasal bileşim özellikleri sergilediği görüldü. TEM görüntüleri ve SAD desenlerinden, termoelektrik filmlerinin mikroyapılarının tüm doğrultularda nano-boyutlu ve aralarında yönelim ilişkisi bulunmayan tanelerden oluştuğu anlaşıldı. Mikroyapılar içerisinde ikincil faz, çökelti ve tabakalarda ayrışma gözlenmedi. HRTEM tekniği ile her iki filmde nano-boyutlu taneleri atomik boyutta görüntülendi, farklı yönelimlere sahip tanelerin d_{hkl} değerleri ölçüldü ve bozunuma uğrayan alanlar tespit edildi. W/Si(100) filmlerinin mikroyapıları ve ara yüzeyleri düzlem-görüntü ve kesit-alan numuneleri hazırlanarak incelendi. Filmlerin mikroyapılarının gelişi güzel yönelimli tanelerden oluştuğu belirlendi. İlk büyütme zamanı daha kısa olan filmin mikroyapısı içerisinde oksit faz bulundu. EDX ile ikincil fazın WO_3 bileşiği olduğu belirlendi. Kesit-alan TEM gözlemlerinden, ilk büyütme zamanı uzun olan filmin ara yüzeyinin diğer film ile mukayese edildiğinde oldukça pürüzlü olduğu ve birçok bölgede W film atomlarının Si alt yapı içerisine nüfuz ettiği gözlemlendi. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}(001)$ hetero-yapısının kesit-alan TEM gözlemlerinde, film yüzeyinden başlayarak çoklu tabakalar boyunca ilerleyen farklı karakteristiklerde çok sayıda çatlak görüldü. Bu çatlakların etraflarında ve uç noktalarında yoğun çizgisel kusur ağları tespit edildi. HRTEM tekniği ile çatlaklar ve çizgisel kusurlar atomik boyutta görüntülendi ve d_{hkl} değeri belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Termoelektrik Filmler, $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$, $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$, Metal-Yarıiletken Kontaklar, W, InGaAs, Ara Yüzeyler, Çatlaklar, Mikroyapı, Elektron Mikroskopisi

SUMMARY

Investigation of Microstructures of Some Layered Thin Films by Electron Microscopy

In this thesis, the microstructures of thermoelectric p type $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ and n type $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ films grown on kapton substrates by sputtering at 168 °C and 200 °C respectively, W films grown on Si(100) substrates by LPCVD at 280 °C using different gas flows of $\text{H}_2+\text{WF}_6+\text{SiH}_4$ reactions and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}(001)$ heterostructure grown by MBE at ~550 °C were investigated by electron microscopy. SEM images and EDX spectra showed that the surface morphologies of thermoelectric films exist in the form of big grains with small grains, rough surface and expected structure. The analyses of W/Si(100) films by SEM and EDX exhibited different surface morphologies and chemical structures due to the growth conditions (flow rate, delay and so...). It was seen from TEM images and SAD patterns that the thermoelectric films have poly crystalline structures with nano-sized and different orientations. It was also observed that the films have no second phase, precipitate and separation between the layers. Studies of lattice images for both of the samples were done by HRTEM. d_{hkl} values of grains with different orientations were measured and some deformed areas were observed. The microstructures and interfaces of W/Si(100) films were examined using plan-view and cross-sectional TEM specimens. The films presented poly crystalline structures with randomly orientations. Oxide phase structure was found in one of the films with shorter initial growth time. It was confirmed using EDX that the second phase is WO_3 . The film with longer initial growth time presented a bit more rough interface structure, compared with the first one and many W incursions in the Si substrate. The microstructure of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}(001)$ heterostructure was investigated by TEM. Cross-sectional TEM specimens were prepared to examine the microstructures. It was seen that the epilayers associate with microcracks. More detailed examines showed that the cracks accompany with dislocations at the around and tip of them. These cracks and dislocations were imaged at the atomic scale by HRTEM. d_{hkl} measurements were also evaluated.

Keywords: Thermoelectric films, $(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_3$, $\text{Bi}_2(\text{Te},\text{Se})_3$, Metal-semiconductor contacts, W, InGaAs, Interfaces, Cracks, Microstructure, Electron Microscopy

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Bir kristale gelen elektron demetinin saçılması [24].....	6
Şekil 2.2. Ewald küresi çizimi [24]	8
Şekil 2.3. SEM ile gönderilen elektron demetinin numune üzerindeki dağılımı ve ortaya çıkan farklı etkileşimler [29]	11
Şekil 3.1. Reçine ile metal silindir üzerine yapıştırılan düzlem-görüntü numunesinin şematik gösterimi.....	15
Şekil 3.2. Sırasıyla alt yapının zımparalanarak inceltilmesi ve mekanik inceltme cihazı kullanılarak orta kısmının oyulması	15
Şekil 3.3. İnceltilen ve ortası oyulan numunenin lam üzerine yerleştirilmesi ve üstten görünüşü	16
Şekil 3.4. Cu slot-grid üzerine yapıştırılan ve ortası delinen numunenin şematik gösterimi	17
Şekil 3.5. Numunelerin film yüzeylerinin birbirine yapıştırılması.....	18
Şekil 3.6. Reçine ile metal silindir üzerine yapıştırılan kesit-alan numunesinin şematik gösterimi	18
Şekil 3.7. Zımpara ile inceltilen kesit-alan numunesinin bir yüzeyinin görünüşü	19
Şekil 4.1. T1 numunesinin genel yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü	25
Şekil 4.2. Şekil 4.1’de gösterilen yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu.....	25
Şekil 4.3. T1 numunesinin yüzeyinde yer alan farklı boyutlardaki tanelerin SEM görüntüsü	27
Şekil 4.4. Şekil 4.3’te (a) yüzeyin tamamından, (b) 2 nolu, (c) 3 nolu ve (d) 4 nolu noktalardan alınan EDX spektrumları	28
Şekil 4.5. Şekil 4.3’te gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü.....	30
Şekil 4.6. T1 numunesinin farklı bir bölgesinden alınan ve yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü	31
Şekil 4.7. Şekil 4.6’da gösterilen film yüzeyinin tamamından alınan EDX spektrumu....	31

Şekil 4.8. T1 numunesinin farklı bir yüzey bölgesinden alınan SEM görüntüsü.....	33
Şekil 4.9. Şekil 4.8’de (a) yüzeyin tamamından, (b) 2 nolu bölgeden, (c) 3 nolu ve (d) 4 nolu noktalardan alınan EDX spektrumları	34
Şekil 4.10. Şekil 4.8’de gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü.....	36
Şekil 4.11. T1 numunesinde film yüzeyindeki büyük topakları gösteren SEM görüntüsü	37
Şekil 4.12. Şekil 4.11’de ok ile gösterilen topağın detaylı SEM görüntüsü.....	37
Şekil 4.13. Şekil 4.12’deki topağın üzerinden alınan EDX spektrumu	38
Şekil 4.14. T2 numunesinin yüzeyinin genel SEM görüntüsü	39
Şekil 4.15. Şekil 4.14’te gösterilen film yüzeyinin tamamından alınan EDX spektrumu..	39
Şekil 4.16. T2 numunesinin yüzeyindeki tane yapılarının SEM görüntüsü	41
Şekil 4.17. Şekil 4.16’daki film yüzeyinin (a) tamamından, (b) 2 nolu bölgeden, (c) 3 olarak işaretlenen noktadan ve (d) 4 nolu bölgeden alınan EDX spektrumları	42
Şekil 4.18. Şekil 4.16’daki bölgenin detaylı SEM görüntüsü	44
Şekil 4.19. T2 numunesinin film yüzeyindeki büyük boyutlu topakların SEM görüntüsü	45
Şekil 4.20. Şekil 4.19’daki büyük boyutlu topakların bazılarının daha yakından çekilen SEM görüntüsü	46
Şekil 4.21. Şekil 4.20’deki bölgenin (a) tamamından ve (b) 2 nolu topağın üzerinden alınan EDX spektrumları	47
Şekil 4.22. T2 numunesinin farklı bir bölgesinden alınan ve tane yapılarını gösteren SEM görüntüsü	49
Şekil 4.23. Şekil 4.22’de gösterilen film yüzeyinin (a) tamamından, (b) 2, (c) 3 olarak işaretlenen noktalarından ve (d) 4 nolu bölgeden alınan EDX spektrumları ...	50
Şekil 4.24. T2 numunesinin Şekil 4.22’de gösterilen film yüzeyinin detaylı SEM görüntüsü	52
Şekil 4.25. Düzlem-görüntü T1 numunesinin nano-boyutlu tanelerden oluşan mikro yapısını gösteren (a) aydınlık-alan, (b) karanlık-alan TEM görüntüleri ve (c) SAD deseni	53
Şekil 4.26. Düzlem-görüntü T1 numunesinin ince mikroyapısını gösteren (a) aydınlık-alan, (b) karanlık-alan TEM resimleri ve (c) uygun SAD deseni.....	55

Şekil 4.27. Düzlem-görüntü T1 numunesindeki ince taneleri ve bunların oluşturdıkları kısmi yığınlarını gösteren (a) aydınlık-alan, (b) karanlık-alan TEM görüntüleri ve (c) SAD deseni.....	56
Şekil 4.28. Düzlem-görüntü T1 numunesinde ince kümelerini gösteren (a) aydınlık-alan ve (b) ince mikroyapıyı açığa çıkaran karanlık-alan TEM görüntüleri.....	57
Şekil 4.29. Düzlem-görüntü T1 numunesinin farklı alanlarından alınan aydınlık-alan TEM görüntüleri	58
Şekil 4.30. Düzlem-görüntü T1 numunesin farklı yönelimlere sahip tanelerinin HRTEM görüntüsü	60
Şekil 4.31. Düzlem-görüntü T1 numunesinde tek yönelimli bir tanesinin HRTEM görüntüsü	60
Şekil 4.32. Düzlem-görüntü T1 numunesinde farklı yönelimli iki ayrı tanesinin HRTEM görüntüsü	61
Şekil 4.33. Düzlem-görüntü T1 numunesinde daha yüksek büyütmede alınan HRTEM görüntüsü	61
Şekil 4.34. Kesit-alan T1 numunesinin (a) aydınlık-alan, (b) karanlık-alan TEM görüntüleri ve (c) uygun SAD deseni	63
Şekil 4.35. Şekil 4.36'daki bölgenin daha yüksek büyütmeli (a) aydınlık-alan ve (b) karanlık-alan TEM görüntüleri	64
Şekil 4.36. Kesit-alan T1 numunesinin ince mikroyapısını gösteren (a) aydınlık-alan, (b) karanlık-alan TEM görüntüleri ve (c) uygun SAD deseni.....	65
Şekil 4.37. Kesit-alan T1 numunesinin farklı bölgelerinden alınan (a) aydınlık-alan ve (b) karanlık-alan TEM görüntüleri	66
Şekil 4.38. Düzlem-görüntü T2 numunesinde nano-boyutlu tanelerden oluşan mikroyapıyı gösteren (a) aydınlık-alan, (b) karanlık-alan TEM görüntüleri ve (c) uygun SAD deseni	68
Şekil 4.39. Düzlem-görüntü T2 numunesinde farklı bir bölgeden alınan (a) aydınlık-alan, (b) karanlık-alan TEM görüntüleri ve (c) uygun SAD deseni.....	69
Şekil 4.40. Düzlem-görüntü T2 numunesinin ince mikroyapısını gösteren aydınlık-alan TEM görüntüleri	71

Şekil 4.41. Düzlem-görüntü T2 numunesinde nano-boyutlu tanelerden oluşan farklı görünümlere sahip yapıların aydınlık-alan TEM resimleri	72
Şekil 4.42. Düzlem-görüntü T2 numunesinin gelişi güzel yönelimli tanelerinin (a) HRTEM görüntüsü ve (b) yapısal bozukluğun daha yakından görünümü	73
Şekil 4.43. Düzlem-görüntü T2 numunesinin farklı bir bölgesinden alınan çok kristalli tanelerin HRTEM görüntüsü	74
Şekil 4.44. Düzlem-görüntü T2 numunesinin aralarında yönelim ilişkisi bulunmayan tanelerin HRTEM görüntüsü	74
Şekil 4.45. Kesit-alan T2 numunesinin çok kristalli tanelerini gösteren (a) aydınlık-alan, (b) karanlık-alan TEM görüntüleri ve (c) SAD deseni	76
Şekil 4.46. Kesit-alan T2 numunesinin ince mikroyapısını gösteren (a) aydınlık-alan, (b), (c) karanlık-alan TEM görüntüleri ve (d) uygun SAD deseni	77
Şekil 4.47. Kesit-alan T2 numunesindeki aşırı ince taneleri gösteren (a) aydınlık-alan, (b) karanlık-alan TEM görüntüleri ve (c) aşırı ince tane yapısına ve mikroyapı içerisindeki zorlanmalara uygun SAD deseni	78
Şekil 4.48. Kesit-alan T2 numunesindeki aşırı ince tanelerin yer aldığı farklı bir bölgenin (a) aydınlık-alan ve (b) karanlık-alan TEM görüntüleri	79
Şekil 4.59. Kesit-alan T2 numunesinin farklı bölgelerinden alınan değişik morfolojilere sahip bölgelerin aydınlık-alan TEM resimleri	80
Şekil 5.1. S1 numunesinin genel SEM görüntüsü. Boyutları ölçülen mikro çatlaklar oklarla işaretlenmiştir	86
Şekil 5.2. Şekil 5.1’de (a) yüzeyin tamamından, (b) I nolu mikro çatlağın içerisinde, (c) 3 ve (d) 4 olarak işaretlenen noktalardan alınan EDX spektrumları	87
Şekil 5.3. S1 numunesinin yüzey yapısını yakından gösteren SEM görüntüsü	89
Şekil 5.4. Şekil 5.3’te (a) yüzeyin tamamından, (b) 2 nolu yapıdan, (c) 3 olarak işaretlenen yapıdan ve (d) 4 olarak işaretlenen noktalardan alınan EDX spektrumları	90
Şekil 5.5. S1 numunesinin detaylı SEM görüntüsü. Yüzeydeki yapılar net olarak görülmektedir	92
Şekil 5.6. S1 numunesinin farklı bir yüzey bölgesinden alınan SEM görüntüsü	93

Şekil 5.7. Şekil 5.6’da (a) yüzeyin tamamından, (b) 2 olarak işaretlenen noktadan, (c) 3 nolu bölgeden ve (d) 4 olarak işaretlenen noktadan alınan EDX spektrumları	94
Şekil 5.8. S1 numunesinin SEM ile çekilen detaylı yüzey görüntüsü.....	96
Şekil 5.9. Şekil 5.8’de (a) yüzeyin tamamından, (b) IV nolu mikro çatlağın içerisinde, (c) 3 ve (d) 4 olarak işaretlenen yapılardan alınan EDX spektrumları	97
Şekil 5.10. S1 numunesinin daha detaylı yüzey görüntüsünü gösteren SEM resmi	99
Şekil 5.11. S2 numunesinin genel yüzey yapısını gösteren SEM resmi.....	100
Şekil 5.12. S2 numunesinin farklı özelliklere sahip yapılarını gösteren SEM görüntüsü	101
Şekil 5.13. Şekil 5.12’de (a) yüzeyin tamamından, (b) 2 olarak işaretlenen noktadan, (c) 3 olarak işaretlenen gözenekli yapıdan ve (d) 4 nolu bölgeden alınan EDX spektrumları	102
Şekil 5.14. S2 numunesinin detaylı yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü	104
Şekil 5.15. Şekil 5.14’te (a) yüzeyin tamamından, (b) 2 olarak işaretlenen noktadan, (c) 3 olarak işaretlenen yapıdan ve (d) 4 olarak işaretlenen noktadan alınan EDX spektrumları	105
Şekil 5.16. S2 numunesinin farklı bir yüzey bölgesinin genel SEM görüntüsü.....	107
Şekil 5.17. S2 numunesinin yüzey yapılarının daha yakından çekilen SEM görüntüsü ..	108
Şekil 5.18. Şekil 5.17’de (a) yüzeyin tamamından, (b) 2 olarak işaretlenen noktadan, (c) 3 olarak işaretlenen gözenekli yapıdan ve (d) 4 olarak işaretlenen noktadan alınan EDX spektrumları	109
Şekil 5.19. S2 numunesinin detaylı SEM görüntüsü	111
Şekil 5.20. Şekil 5.19’da (a) yüzeyin tamamından, (b) 2 olarak işaretlenen yapıdan, (c) 3 ve (d) 4 olarak işaretlenen gözenekli yapıdan alınan EDX spektrumları	112
Şekil 5.21. Düzlem-görüntü S1 numunesinin nano-boyutlu tane yapısını gösteren TEM görüntüsü	114
Şekil 5.22. Düzlem-görüntü S1 numunesinin farklı bir alanından ve mikroyapıyı oluşturan tanelerin net bir şekilde izlenebildiği TEM görüntüsü	115
Şekil 5.23. Düzlem-görüntü S1 numunesinin sadece W tanelerinden oluşan mikroyapısını (a) aydınlık-alan TEM görüntüsü ve (b) çok kristalli yapının kanıtı olan SAD deseni	116

Şekil 5.24. Düzlem-görüntü S1 numunesinin aralarında yönelim ilişkisi bulunmayan büyük boyutlu tanelerden oluşan mikroyapısını gösteren (a) aydınlık-alan, (b) karanlık-alan TEM resimleri ve (c) uygun SAD deseni	118
Şekil 5.25. Düzlem-görüntü S1 numunesinin aralarında yönelim ilişkisi bulunmayan daha küçük boyutlu tanelerden oluşan mikroyapısını gösteren (a) aydınlık-alan, (b) karanlık-alan TEM resimleri ve (c) uygun SAD deseni	119
Şekil 5.26. Düzlem-görüntü S1 numunesinin farklı alanlarından alınan aydınlık-alan TEM görüntüleri	121
Şekil 5.27. Kesit-alan S1 numunesinin sırasıyla (a) $g_1 = 3\bar{1}1$ ve (b) $g_2 = \bar{4}\bar{4}0$ doğrultularında çekilen aydınlık-alan görüntüleri	122
Şekil 5.28. Kesit-alan S1 numunesinin sırasıyla (a) $g_1 = 3\bar{1}1$ ve (b) $g_2 = \bar{4}\bar{4}0$ doğrultularında başka bir ara yüzey bölgesinden çekilen aydınlık-alan görüntüleri	123
Şekil 5.29. Kesit-alan S1 numunesinin sırasıyla (a) $g_1 = 3\bar{1}1$ ve (b) $g_2 = \bar{4}\bar{4}0$ doğrultularında farklı bir ara yüzey bölgesinden çekilen aydınlık-alan görüntüleri	123
Şekil 5.30. Kesit-alan S1 numunesinde Si alt yapı içerisine nüfuz eden büyük boyutlu W film bölgelerinin aydınlık-alan TEM görüntüleri	125
Şekil 5.31. Düzlem-görüntü S2 numunesinde W film ve Si alt yapının beraber görüldüğü (a) aydınlık-alan, (b) W (c) Si yansımasının seçilmesiyle elde edilen karanlık-alan TEM resimleri ve (d) uygun SAD deseni	126
Şekil 5.32. Si alt yapının W film ile beraber bulunduğu başka bir alandan alınan aydınlık-alan TEM görüntüleri	127
Şekil 5.33. Düzlem-görüntü S2 numunesinde W-Si ara yüzeyinin gözlendiği (a) aydınlık-alan TEM görüntüsü ve (b) uygun SAD deseni	128
Şekil 5.34. Düzlem-görüntü S2 numunesinde Si alt yapının tamamen yok edildiği alana ait (a) aydınlık-alan, (b) karanlık-alan TEM resimleri ve (c) uygun SAD deseni	129
Şekil 5.35. Düzlem-görüntü S2 numunesinin farklı bölgelerinden alınan aydınlık-alan TEM görüntüleri	131

Şekil 5.36. Düzlem-görüntü S2 numunesinde iğnemsî yapıların yoğun olarak bulunduğu alandan alınan (a) aydınlık-alan, (b) karanlık-alan TEM görüntüleri ve (c) uygun SAD deseni	132
Şekil 5.37. Şekil 5.36’da gözlenen iğnemsî yapılardan alınan EDX spektrumu.....	133
Şekil 5.38. Farklı bölgelerde gözlenen iğnemsî yapıların aydınlık-alan TEM görüntüleri	133
Şekil 5.39. Düzlem-görüntü S2 numunesinde Si alt yapı ile iğnemsî yapıların birlikte görüldüğü (a) aydınlık-alan, (b) Si yansımasının seçilmesiyle elde edilen karanlık-alan TEM resimleri ve (c) uygun SAD deseni	134
Şekil 5.40. Şekil 5.39’da gösterilen bölgeden alınan EDX spektrumu	135
Şekil 5.41. Kesit-alan S2 numunesinin sırasıyla (a) $g_1 = 3\bar{1}1$ ve (b) $g_2 = 13\bar{1}$ doğrultularında farklı bir ara yüzey bölgesinden çekilen aydınlık-alan görüntüleri	136
Şekil 5.42. Kesit-alan S2 numunesinin sırasıyla (a) $g_1 = 3\bar{1}1$ ve (b) $g_2 = 13\bar{1}$ doğrultularında farklı bir ara yüzey bölgesinden çekilen aydınlık-alan görüntüleri	137
Şekil 5.43. Kesit-alan S2 numunesinin sırasıyla (a) $g_3 = 040$ ve (b) $g_4 = \bar{4}20$ doğrultularında farklı bir ara yüzey bölgesinden çekilen aydınlık-alan görüntüleri	137
Şekil 5.44. Kesit-alan S2 numunesinin sırasıyla (a) $g_4 = \bar{4}20$ ve (b) $g_5 = \bar{4}00$ doğrultularında farklı bir ara yüzey bölgesinden çekilen aydınlık-alan görüntüleri	138
Şekil 6.1. AL884 numunesindeki çatlakların (a) $g = 0\bar{4}0$, (b) $g = 220$, (c) $g = 00\bar{4}$ ve (d) $g = \bar{4}20$ doğrultularında çekilen aydınlık-alan TEM görüntüleri.	144
Şekil 6.2. (a) $g = 220$, (b) $g = \bar{2}\bar{2}0$ ve (c) $g = 0\bar{4}0$ doğrultularında çekilen çatlaklar ile çizgisel kusurların aydınlık-alan TEM görüntüleri.....	145
Şekil 6.3. AL884 numunesinde koruyucu GaAs tabakası içerisinde doğrultusunu değiştirerek ilerleyen bir çatlağın [001] bölge eksenî doğrultusunda çekilen HRTEM görüntüleri.	146

Şekil 6.4.	AL884 numunesinde çatlağın uç noktasında meydana getirdiği zorlanmalar neticesinde atomik düzlemlerde meydana gelen kaymalar sonucu oluşan çizgisel kusurların HRTEM görüntüleri.	147
Şekil 6.5.	Şekil 6.4'te oklar ile gösterilen 1, 2, 3, 4 ve 5 nolu çizgisel kusurların şematik gösterimleri.	148
Şekil 6.6.	AL884 numunesinde çatlağın kenar bölgesinde oluşan çizgisel kusurun HRTEM görüntüsü.	149
Şekil 6.7.	Şekil 6.6'daki çatlağın kenar bölgesinde oluşan çizgisel kusurun şematik gösterimi.	149

TABLÖLER LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 4.1.	Şekil 4.2'deki EDX spektrumunun sonuçları.....	26
Tablo 4.2.	Şekil 4.4'teki EDX spektrumlarının sonuçları	29
Tablo 4.3.	Şekil 4.7'deki EDX spektrumunun sonuçları.....	32
Tablo 4.4.	Şekil 4.9'da gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları.....	35
Tablo 4.5.	Şekil 4.13'teki EDX spektrumunun sonuçları.....	38
Tablo 4.6.	Şekil 4.15'deki EDX spektrumunun sonuçları	40
Tablo 4.7.	Şekil 4.17'de gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları.....	43
Tablo 4.8.	Şekil 4.21'de gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları.....	47
Tablo 4.9.	Şekil 4.23'te gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları	51
Tablo 5.1.	Şekil 5.2'de gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları.....	88
Tablo 5.2.	Şekil 5.4'teki EDX spektrumlarının sonuçları	91
Tablo 5.3.	Şekil 5.7'de gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları.....	95
Tablo 5.4.	Şekil 5.9'daki EDX spektrumlarının sonuçları..	97
Tablo 5.5.	Şekil 5.13'teki EDX spektrumlarının sonuçları..	103
Tablo 5.6.	Şekil 5.15'te gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları..	106
Tablo 5.7.	Şekil 5.18'deki EDX spektrumlarının sonuçları	110
Tablo 5.8.	Şekil 5.20'de gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları.....	113
Tablo 5.9.	Şekil 5.37'deki EDX spektrumunun sonuçları.....	133
Tablo 5.10.	Şekil 5.40'ta gösterilen EDX spektrumunun sonuçları.....	135

SEMBOLLER LİSTESİ

λ	: Elektron demetinin dalga boyu
d	: Düzlemler arası mesafe
hkl	: Miller indisleri
a	: Örgü parametresi
n	: Difraksiyon derecesi
θ	: Difraksiyon açısı
V	: Kristal birim hücre hacmi
$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$	: Örgü vektörleri
$\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$	: Ters örgü vektörleri
$\mathbf{g}$	: Difraksiyon vektörü
eV	: elektron-Volt (Potansiyel enerji)
Z	: Termoelektrik verim parametresi (<i>figure-of-merit</i>)
S	: Seebeck katsayısı
σ	: Elektriksel iletkenlik katsayısı
κ	: Termal iletkenlik katsayısı
Φ_s	: Yarıiletkenin iş fonksiyonu
Φ_m	: Metalin iş fonksiyonu

KISALTMALAR LİSTESİ

TEM	:Geçirmeli Elektron Mikroskopisi / Mikroskobu (<i>Transmission Electron Microscopy / Microscope</i>)
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskopisi / Mikroskobu (<i>Scanning Electron Microscopy / Microscope</i>)
SAD	:Seçilmiş Alan Difraksiyonu (<i>Selected Area Diffraction</i>)
EDX	:Enerji-Ayrım X-Işını Spektrometresi (<i>Energy Dispersive X-Ray Analysis</i>)
HRTEM	:Yüksek Ayırma Güçlü Geçirmeli Elektron Mikroskopisi / Mikroskobu (<i>High Resolution Transmission Electron Microscopy / Microscope</i>)
HVEM	:Yüksek Voltaj Elektron Mikroskobu (<i>High Voltage Electron Microscope</i>)
IVEM	:Orta Seviye Voltaj Elektron Mikroskobu (<i>Intermediate Voltage Electron Microscope</i>)
SEI	:İkincil Elektron Görüntüsü (<i>Secondary Electron Image</i>)
CRT	:Katot Işınları Tüpü (<i>Cathode Ray Tube</i>)
DC	:Doğru akım (<i>Direct Current</i>)
VLSI	: <i>Very Large Scale Integrated</i>
ULSI	: <i>Ultra Large Scale Integrated</i>
MBE	: <i>Molecular Beam Epitaxy</i>
CVD	: <i>Chemical Vapor Deposition</i>
LPCVD	: <i>Low Pressure Chemical Vapor Deposition</i>
MOCVD	: <i>Metal-Organic Chemical Vapor Deposition</i>
PECVD	: <i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>
MOVPE	: <i>Metalorganic vapour phase epitaxy</i>
PVD	: <i>Physical Vapor Deposition</i>
XRD	:X-Işını Difraksiyonu (<i>X-ray Diffraction</i>)
CL	: <i>Cathodoluminescence</i>
PL	: <i>Photoluminescence</i>
IBC	: <i>Ion-Beam Channelling</i>

sccm	: <i>standart cubic centimetre for minute</i>
T1	:Termoelektrik p-tipi $(\text{Bi}_{0,15}\text{Sb}_{0,85})_2\text{Te}_3$ filmi
T2	:Termoelektrik n-tipi $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$ filmi
S1, S2	:W/Si(100) metal-yarıiletken ince filmleri
AL884	: $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}(001)$ hetero-yapısı

1. GİRİŞ

Termoelektrik malzemeler ısı enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilen yarıiletken malzemelerin özel bir türüdür. V-VI grubu elementlerin oluşturdukları ikili ve üçlü yarıiletken bileşikler şimdiki kadar bilinen en iyi termoelektrik malzemelerdir. Özellikle Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 tabanlı malzeme grupları 200–400 K sıcaklık aralığında termoelektrik uygulamalar için büyük bir ilgiye sahiptirler [1–3]. Temel amaç oda sıcaklığında yüksek performansla çalışabilen termoelektrik aygıtlar üretebilmektir. Termoelektrik aygıtların performansı, kullanılan malzemenin elektriksel iletkenliğinin, termal iletkenliğinin ve Seebeck katsayısının değerlerine bağlı olarak hesaplanan Z parametresi ile belirlenmektedir. Termoelektrik aygıtlar katı-hal soğutucuları, güç jeneratörleri, sensörler ve detektörler olarak geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilirler [4]. Geleneksel termoelektrik aygıtlar malzemelerin sinterlenmiş bloklarından üretilmektedir. Bu malzemelerin gevrek doğalarından dolayı oldukça küçük boyutlarda parçaların oluşturulmasında belirgin sınırlandırmalar ve zorluklar vardır. Yeni aygıtların boyut ve yerleşim (bütünleşme) problemleri var olan geleneksel (*bulk*) malzemelerle çözülememektedir. Bundan dolayı termoelektrik ince film malzemelerinin geliştirilmesi bir zorunluluk olmuştur [5–7]. Böylece termoelektrik aygıtların minyatürleştirilerek mikro-boyutlu devre ve sistemlerde yerleşik bir şekilde termoelektrik güç jeneratörü veya soğutucusu olarak kullanılabilirlerine imkan sağlanmıştır.

Metal-yarıiletken ara yüzeylerin bileşimi, elektriksel ve optik özellikleri yarıiletken endüstrisi için oldukça önemlidir. Silisyum (Si) gibi yarıiletken bir alt yapı üzerine metal bir filmin büyütülmesiyle oluşturulan ara yüzeylerin bu özellikleri, büyütme teknikleri ve şartları değiştirilerek yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Metal-yarıiletken kontakların oluşumu ve davranışı VLSI (*Very Large Scale Integrated*) teknolojisi için kayda değer bilimsel öneme sahiptir. Isıya dayanıklı metaller ve metal-silisyum bileşikler kontak özelliklerinden dolayı VLSI için önemli aday malzemelerdir. VLSI, yüksek iletkenliğe sahip ara bağlantı malzemelerine ihtiyaç duymaktadır [8, 9]. Tungsten (W) VLSI teknolojisinde metalizasyon malzemesi olarak uzun bir kullanım geçmişine sahiptir ve W ince filmler entegre devrelerdeki mikro-elektronik ve opto-elektronik aygıtlarda omik kontaklar, difüzyon bariyerleri ve ara bağlantı elemanları (*lines, vias, plugs*) olarak

kullanılmaktadırlar [10, 11]. Entegre devre imalatında metal filmlerin büyütülmesi için çok sayıda farklı teknik kullanılmaktadır ve bunların arasında CVD-tungsten (*Chemical Vapor Deposition*) büyütme tekniğinin esnekliğinden dolayı geniş bir kullanım alanı sunmaktadır. En önemli uygulaması, çok seviyeli metalizasyon yapıları için ara bağlantı yollarının oluşturulmasıdır [12]. CVD-W çok kristalli Si ile mukayese edildiğinde düşük öz direncinin sağladığı eşsiz özelliklerinden, alüminyum (Al) ile karşılaştırıldığında elektromigrasyona karşı yüksek direncinden, termal kararlılığından, büyütülmeye uygunluğundan ve seçilimli olarak belirli bir bölgeye büyütülebilme yeteneğinden dolayı VLSI yapılarında kullanılmaktadır [13]. CVD-W, entegre devrelerdeki karmaşıklık ve eleman yoğunluğunun artması ve mikron mertebesindeki karakteristik boyutların sürekli olarak küçülmesiyle ilişkili olan teknolojik problemlerin çözümü için uygun bir yöntem olarak bilinmektedir [14].

Entegre devre teknolojisinde ilgi çekici cihazlar üretmek için örgü parametreleri aynı olmayan malzeme türleri farklı film büyütme teknikleri kullanılarak birbiri üzerlerine büyütülmektedirler. Büyütme şartları değiştirilerek yüksek verimli ve dayanıklı devre elemanları üretilmeye çalışılmaktadır. Farklı birçok ince film büyütme tekniği arasında MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) oldukça ince film tabakalarının büyütülmesini mümkün kılmaktadır [15]. Teknolojik ilerlemelerle birlikte yarıiletken büyütme tekniklerindeki yeni gelişmeler özellikle yüksek performanslı devre uygulamalarında silisyuma alternatif olan bileşik yarıiletkenler olarak adlandırılan ve çoğu periyodik cetvelin III-V grubu elementlerinin birleştirilmesiyle oluşturulan yeni yarıiletkenler kullanılmaktadır. Elektronik ve opto-elektronik aygıtların kullanıldığı uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahip olmalarından dolayı GaAs tabanlı III-V grubu yarıiletken hetero-yapılara karşı sürekli olarak artan bilimsel bir ilgi vardır [16, 17]. GaAs ve InAs yarıiletken bileşiklerinden oluşturulan InGaAs yapıları, üzerinde en çok çalışılan malzeme gruplarından biri olarak dikkat çekmektedir. GaAs alt yapılar üzerine InGaAs tabakaların epitaksiyel olarak büyütülmesi karşılaştırılabilir yüksek aygıt performansı, geniş alanlı alt yapıların kullanılabilirliği ve göreceli olarak düşük maliyetli olmalarının sağladığı bir takım avantajlar sunmaktadır. Son zamanlarda yüksek performanslı elektronik ve optik aygıtların üretimi için örgü parametreleri farklı yarıiletken filmlerin birbirleri üzerine büyütülmelerine olan ilgi artmıştır. Uzun dalga boylu, yüksek hızlı lazerler tabakaların epitaksiyel olarak büyütülüp yalıtılmaları sonucu gerçekleşir [18]. Yaygın kullanıma sahip III-V ve II-VI grubu yarıiletkenleri birbirleri üzerine büyütüldükleri zaman mikroyapıları

değişir ve bunun sonucu olarak ta fiziksel özelliklerinde önemli değişiklikler meydana gelir [19].

Bu doktora tezinin amacı; sırasıyla püskürtme (*sputtering*) yöntemiyle kapton (*polyimide foil*) alt yapılar üzerine büyütülen termoelektrik p-tipi $(\text{Bi}_{0,15}\text{Sb}_{0,85})_2\text{Te}_3$ ve n-tipi $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$ yarıiletken filmlerinin, LPCVD (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*) tekniği ile Si(100) alt yapıları üzerine büyütülen W ince filmlerinin ve MBE büyütme yöntemi kullanılarak GaAs(001) alt yapısı üzerine büyütülen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x \approx 0,09$) hetero-yapısının mikroyapılarını elektron mikroskopi teknikleri (SEM, TEM, EDX ve HRTEM) ile incelemektir.

2. ELEKTRON MİKROSKOPİSİ

Mikroskop, gözle görülemeyecek kadar küçük olan yapıların görüntülerini büyütür ve o yapılar hakkında ayrıntılı bilgiler sunan optik alettir. Mikroskopi ise, mikroskoba takılan (detektör, analizör, sıcaklık uygulama sistemleri vb.) çeşitli aletlerle yapılan uygulamaları ve numune hazırlanmasını da içine alan bir tekniktir. Uzun yıllardır kullanılan ışık mikroskoplarında numuneler 400–700 nm dalga boylu fotonlar ile elektron mikroskoplarında ise numuneler 0,001–0,01 nm dalga boylu elektronlar ile incelenmektedir. Elektronlar ile fotonların dalga boyu arasındaki bu belirgin fark ayırma gücü, büyütme oranı ve alan derinliği gibi numunelerin mikroyapılarının incelenmesinde ayrıntılı bilgilerin elde edilmesini etkileyen faktörler açısından elektron mikroskoplarını ışık mikroskoplarından daha avantajlı yapmaktadır [20, 21].

Günümüzde elektron mikroskopları ile malzemelerin mikroyapıları ve kimyasal bileşimleri hakkında ayrıntılı bilgiler elde etmek mümkündür. Bunun için yapılması gereken işlem, problem için uygun mikroskobu seçerek gerekli inceleme yöntemlerini uygulamaktır.

Maddelerin özelliklerinin anlaşılması için atomik boyutlardan daha küçük dalga boylarına ihtiyaç vardır. Bu amaçla TEM (Geçirmeli Elektron Mikroskobu) ve SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) geliştirilmiştir. TEM ince numunelerin içyapıları hakkında bilgi elde etmekte kullanılırken, SEM ise numunelerin yüzey ve yüzeye yakın bölgelerinin incelenmesinde kullanılmaktadır [22].

2.1. Difraksiyon Geometrisi

Difraksiyon, esas itibarıyla iki veya daha fazla dalga arasındaki faz bağıntılarından ileri gelir. İki dalga arasındaki yol farkı, sıfır veya dalga boyunun tam katı ise bu dalgalar aynı fazdadırlar. Aynı fazlı olmayan dalgalar bir araya geldiklerinde ise birbirlerini zayıflatarak yıkıcı girişim oluştururlar. Aynı fazda olanlar bir araya geldiklerinde ise yapıcı girişimi yani difraksiyon oluştururlar.

Difraksiyon modellerinin verdiği sonuçların kullanılmasıyla; bir numunenin kristal sistemi ve örgü yapısı belirlenebilir ve ayrıca kusur görüntülerinin yorumlanmalarına esas

olan kristolografik bilgiler elde edilebilir. Bunlardan başka, kristaller arasındaki yönelim hatalarını ve alaşımlarda mertebenin derecesini tanımlamada kullanılır.

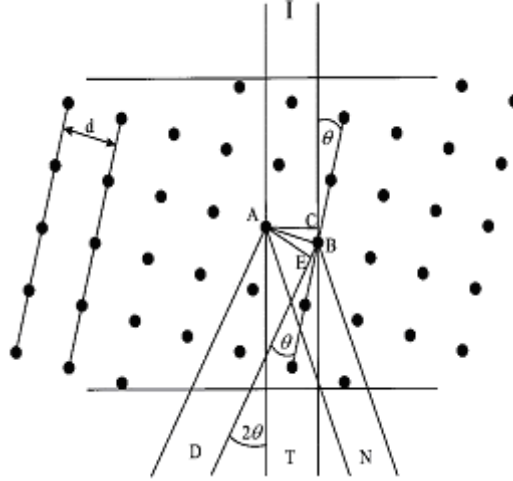
Elektronlar numune içerisinde hareket ettikleri sürece saçılmaya uğrarlar. Elektronların numune içerisinde saçılmaları iki türlü olmaktadır. Bunlar esnek ve esnek olmayan saçılmalar. Esnek saçılma elektronlarla numunenin atom çekirdeği arasındaki Coulomb etkileşmesi, esnek olmayan saçılma ise numune içerisinde hareket eden elektronlar ile numunenin kendi elektronları arasındaki Coulomb etkileşmesi sonucu oluşur.

Elektron difraksiyonu esnek saçılma sonucu meydana gelmektedir. Difraksiyon oluşturan elektronların sayısı çok olduğundan, difraksiyon olayı elektronların tek tek difraksiyonu yerine bir elektron demetinin difraksiyonu şeklinde tanımlanır. Elektron difraksiyonu, numunenin difraksiyon desenini verdiği için numunenin mikroyapısının incelenmesinde esnek saçılmanın önemi büyüktür.

Numunede esnek olarak saçılan elektronların dalga boyu numunenin atom numarasına bağlı olarak değişmektedir. Örneğin; elektronların 100 kV enerji ile atom numarası 79 olan altın numune üzerine gönderilmesi sonucu esnek olarak saçıldıklarında dalga boyları 5 nm olmaktadır. Aynı olay atom numarası 6 olan karbon üzerinde gerçekleştirildiğinde ise esnek olarak saçılan elektronların dalga boyları 150 nm olmaktadır. Bunun nedeni, atom numarası büyük olan elementlerin elektronları daha güçlü bir şekilde saçılmaya uğratmasıdır [23].

2.1.1. Bragg Difraksiyonu

Kübik bir örgüye sahip gerçek bir kristal ile elektron demetinin etkileşmesi ele alındığında, bu kristal numenin çok ince bir kesit alanı Şekil 2.1’de gösterilmektedir. Eğer numune üzerine Şekil 2.1’de gösterildiği gibi bir elektron demeti gelirse, A ve B noktalarındaki atomlar tarafından esnek olarak saçılacaktır. Elektron demeti bir dalga olarak düşünülebilir ve X-ışınlarının difraksiyonunda kullanılan benzer geometri burada da kullanılabilir.



Şekil 2.1. Bir kristale gelen elektron demetinin saçılması. Gelen I şiddetindeki demet numunenin diğer tarafından sapmadan T olarak veya d aralıklı atom düzlemleri tarafından saçılmaya uğrayarak çıkar [24].

Gelen demet içerisindeki elektron dalgaları aynı fazdadır ve aynı fazda olan dalgalar birbirini kuvvetlendirerek güçlü bir elektron demetine yol açacaktır. D’de saçılan dalgalar, eğer saçılan iki dalga için I’dan D’ye yol uzunluğu aynı ise veya yol uzunluğu dalga boyunun bir tam katı kadar farklılık gösterirse aynı fazda olacaktır. Bu durumda $CB+BE=n\lambda$ olur. Burada n bir tamsayı, λ ise gelen elektron demetinin dalga boyudur. Şekil 2.1’deki ABC ve ABE üçgenlerinden $BE=CB=d\sin\theta$ ve dolayısıyla kuvvetlendirme şartı için;

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

olduğu görülebilir. Bu ifade Bragg Kanunu olarak bilinir ve elektron difraksiyonu için uygulandığı kadar yaygın olarak X-ışınlarının difraksiyonunda da uygulanır.

2.1.2. Ters Örgü ve Ewald Küresi

Difraksiyon desenlerinin kolayca çözümlerini sağlayabilmek için ters örgü kavramından faydalanılır. Kristal, örgüsü **a**, **b** ve **c** vektörleriyle tarif edilmiş bir birim hücreye sahip olsun. Bu durumda bu örgüye karşılık gelen ters örgü vektörleri **a***, **b*** ve **c*** olursa,

$$\mathbf{a}^* = \frac{1}{V}(\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \quad \mathbf{b}^* = \frac{1}{V}(\mathbf{c} \times \mathbf{a}) \quad \mathbf{c}^* = \frac{1}{V}(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \quad (2.2)$$

şeklinde tanımlanır. Burada V kristal birim hücresinin hacmidir. Gerçek uzaydaki $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ örgü vektörleri ile ters uzaydaki $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ vektörleri arasındaki ilişki aşağıdaki denklemlere bakılarak daha iyi anlaşılabilir:

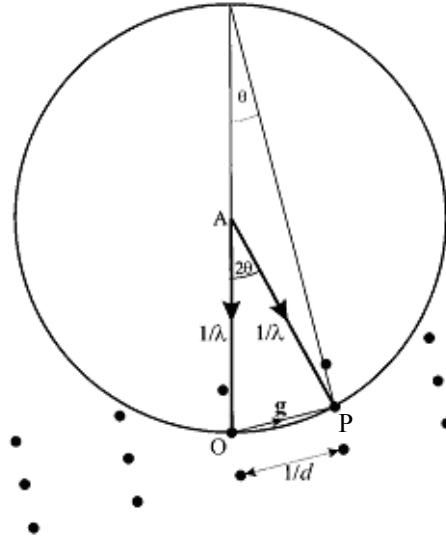
$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0 \quad (2.3)$$

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = 1 ; \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = 1 ; \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1 \quad (2.4)$$

Bu ifadelerden iki vektörün skaler çarpım özelliğinden $\mathbf{b}^*$ ile $\mathbf{c}^*$ 'in $\mathbf{a}$ 'ya, $\mathbf{a}^*$ ile $\mathbf{c}^*$ 'in $\mathbf{b}$ 'ye ve $\mathbf{a}^*$ ile $\mathbf{b}^*$ 'in $\mathbf{c}$ 'ye dik olduğu sonucu ortaya çıkar.

Bir kristalin mikroskop altındaki görüntüsü onun kristal örgüsünü verir, bir kristalin verdiği difraksiyon deseni ise o kristalin ters örgüsünün bir görünümüdür. Bu yüzden ters örgüde görülen noktalar birer difraksiyon noktaları olup, gerçek örgünün difraksiyona uğramış düzlemlerini temsil ederler. Ters örgü noktalarının kristalin gerçek difraksiyon düzlemlerini temsil edip etmediklerini daha doğrusu bu noktaların kontrolleri Ewald Küresi yardımıyla yapılır [25, 26].

1921 yılında Alman fizikçi Ewald tarafından ortaya atılan bu izafi küre yardımıyla ters örgünün tanımlanması kolayca yapılabilir. Ters örgü ve difraksiyon modeli arasındaki ilişki Ewald küresi çizimiyle kolayca gösterilebilir. Difraksiyonu alınan kristal kendi ters örgüsü ile temsil edilir. Ewald küresi Şekil 2.2'de iki boyutta gösterilen yarıçapı $1/\lambda$ olan bir küredir. Bu kürenin ters örgü ile olan kesişme yerleri birer ters örgü noktaları daha doğrusu floresans ekran üzerinde oluşan difraksiyon desenlerini oluşturan noktalardır. Bu difraksiyon noktalarının oluşumunun iyice anlaşılabilmesi için Şekil 2.2'den faydalanılır.



Şekil 2.2. Ewald küresi çizimi [24].

Bu şekilde elektron demetinin numune üzerine çarptığı yerden (O) hkl difraksiyon düzlemine çıkılan dik, ters örgü vektörü $\mathbf{g}_{hkl}$ ile gösterilmektedir. Bu vektörün Ewald küresini kestiği P noktası ters örgüye ait bir nokta olup hkl düzlemini ters örgüde temsil eder. O halde P noktasının orijinden (O) olan uzaklığı $1/d$ olup, bu da ters örgü vektörü $\mathbf{g}$ olmak zorundadır. Şekil 2.2’de $2\theta=1^\circ-2^\circ$ olduğundan,

$$2\theta = \frac{\mathbf{g}}{1/\lambda} = \frac{1/d}{1/\lambda} \quad (2.5)$$

yazılır. Bu bağıntı küçük açı yaklaşımı için ($\sin\theta \approx \theta$) Bragg Kanunu’nu ifade ettiğinden P noktasının bir difraksiyon noktası olduğu kanıtlanmış olur. Dolayısıyla difraksiyon şartı "Ewald küresi, bir ters örgü noktasına dokunduğu zaman difraksiyon meydana gelir" şeklinde yeniden düzenlenebilmektedir [27].

2.2. Elektron Mikroskopi Çeşitleri

2.2.1. Geçirmeli Elektron Mikroskopisi

Geçirmeli elektron mikroskobu, elektronların geçebileceği kadar ince olan numunelerden bilgi elde edebilmek için kullanılan mikroskobun adıdır. Geçirmeli elektron

mikroskopisi ise geçirmeli elektron mikroskobu ile yapılan inceleme, araştırma ve çalışmaların tümüne denir. TEM ile elektron geçişi için yeterince ince olan numunelerden geçen elektronlar ile numunenin görüntüsü veya difraksiyon deseni oluşturularak mikroyapısı incelenebilir.

Genel olarak bir geçirmeli elektron mikroskobunda elektron kaynağı, mercekler ve elektron demet ayarlayıcıları bulunur. Elektron kaynağından yüksek gerilimlerde görüntü oluşumunu sağlayacak elektronlar elde edilir ve elektron kaynağı olarak çoğunlukla tungsten tel flaman, LaB₆ kristali ve alan etkili yayılma kaynakları kullanılır. Elektron mikroskoplarında kullanılan mercekler ışık mikroskoplarında kullanılan mercekler ile aynı görevi üstlenir. Farklı olarak elektron mikroskoplarında kullanılan mercekler elektromanyetik merceklerdir. Merceklerde oluşturulan farklı elektromanyetik alanlar ile elektronların izlediği yollar çalışma tekniğine göre değiştirilebilir. Mercekler yüksek büyütme ve ayırma gücünün oluşumunu sağlar. Elektron mikroskoplarındaki mercekler yoğunlaştırma ve görüntü oluşturma sistemlerinden oluşur [24, 25, 28].

İnce bir numuneden geçen elektron demeti üç bileşen içerir. Bunlar; esnek olarak saçılan elektronlar, esnek olmayan saçılmaya uğrayan elektronlar ve numune ile etkileşmeden geçen elektronlardır. Elektronların numune ile etkileşimleri sonucu oluşan saçılma özelliklerinden faydalanılarak malzemelerin mikroyapıları hakkında ayrıntılı bilgi elde etmek mümkündür. Numuneden saçılan elektronların bir kısmının enerjisinin yayılması sonucu açısal değişme meydana gelir. Açısal değişmeye uğrayan elektronların durdurulması için objektif merceğin arka odak noktasına bir elektron demet ayarlayıcısı yerleştirilir ve böylece büyük açılarda gelen elektronların görüntü oluşumuna olan katkısı önlenir.

Elektronların numuneden geçebilmesi için gerekli olan enerji, numunenin kalınlığına ve atom numarasına göre değişir. Amaca uygun olarak farklı TEM'ler geliştirilmiştir. Kalın numunelerin mikroskobik yapılarının incelenebilmesi için, elektronların enerjilerinin bu numunelerden geçebilecek yeterlikte olması gerekir. Bu amaç doğrultusunda, voltajı yaklaşık 1-3 MV olan yüksek voltajlı mikroskoplar (HVEM) geliştirilmiştir. Elektronların dalga boyu, ivmelendirme voltajı ile ters orantılı değişmektedir. Yani, ivmelendirme voltajı arttıkça elektronların dalga boyu küçülmekte ve dolayısıyla da enerjileri de artmaktadır. Böylece elektronların numune içerisine nüfuz etmeleri kolaylaşır ve numunenin ince ayrıntıları belirlenebilir. Voltajın artması ile elektronların numuneyi tahrip etme ihtimali artacağından dolayı voltaj sınırlandırılmalıdır. Yüksek voltajlı elektron mikroskoplarının

ayırma güçlerinin fazla olmasından dolayı çok fazl kompleks alaşımların, minerallerin ve seramiklerin incelenmesinde bu tür mikroskoplar kullanılır. Daha sonraları, çözümlemenin iyi olması amacıyla yüksek ayırma güçlü elektron mikroskopları (HREMs) ve 1980’lerde orta seviye voltajına sahip (300–400 kV) elektron mikroskopları (IVEMs) geliştirilmiştir [15].

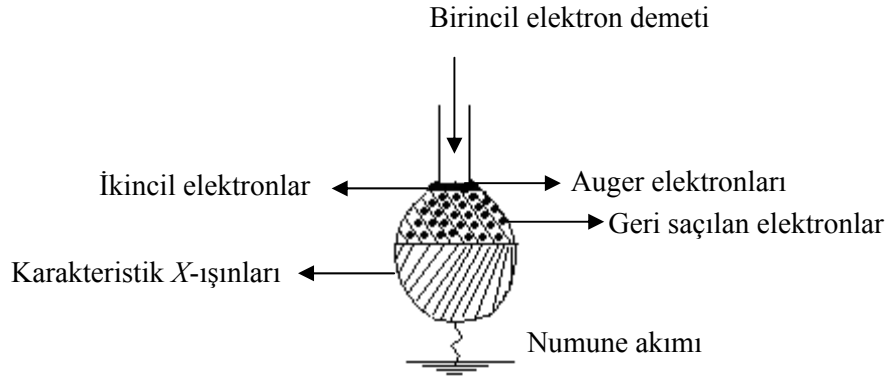
2.2.2. Taramalı Elektron Mikroskopisi

Taramalı elektron mikroskopunun alışması, TEM ile benzerdir. Bu, her iki mikroskoptaki elektron tabancası, yoğunlaştırma mercekleri ve vakum sistemi gibi özelliklerin benzerlik göstereceğini göstermektedir. Fakat görüntülerin meydana getirilmesi ve büyütülmesi tamamen farklı yollarla olmaktadır. TEM ince numunelerin içyapıları hakkında bilgi sağlarken, SEM büyük numunelerin yüzeye yakın kısımları veya yüzey yapıları hakkında bilgi edinmek amacı ile kullanılır. SEM ile elde edilen görüntüleri yorumlamak TEM ile elde edilen görüntüleri yorumlamaktan çok daha kolaydır.

SEM’de kullanılan elektron tabancası genellikle termoiyonik emisyon tipi tungsten flamandır ve bu tip elektron tabancaları TEM’de kullanılan elektron tabancalarından genellikle daha düşük enerjili elektronlar (2–40 keV) retir.

Elektronlar, objektif merceğın altında yer alan tarama bobinleri tarafından numuneyi karşıdan karşıya tarar. Numuneden saçılan elektronlar detektör ile toplanarak sinyal oluşturulur ve elektronik devreler yardımıyla görüntü elde edilir.

SEM’de numune üzerine gelen elektron demeti ile numune arasında meydana gelen etkileşmeler şekil 2.3’de gösterilmektedir. SEM’de gerilim altında ivmelendirilen elektron demeti numune üzerinde bir noktaya odaklanır. Numune yüzeyine odaklanan demete birincil elektron demeti denir. Elektronların numune içerisine girdiğı bölgeye ise ‘etkileşim hacmi’ denir. Bu bölgede esnek ve esnek olmayan saçılmalar olur. Esnek saçılmalar, elektron numuneden çıkıncaya kadar; esnek olmayan saçılmalar ise elektronların enerjileri bitinceye kadar veya numuneden çıkıncaya kadar gerçekleşir.



Şekil 2.3. SEM ile gönderilen elektron demetinin numune üzerindeki dağılımı ve ortaya çıkan farklı etkileşmeler [29].

Numune yüzeyine çarpan elektronların bir kısmı enerji kaybına uğramadan geri saçılır. Elektronların numuneye çarpması sonucu numune yüzeyinde 10 nm derinlikte de ikincil elektronlar oluşur. İkincil elektronlar, numune üzerine gelen elektron demetinin yüzey atomlarını uyarıp elektron koparması sonucu ortaya çıkarlar. Bu elektronların enerjileri numune üzerine gelen elektronların enerjilerinden çok daha küçük olup yaklaşık 50 eV civarındadır. Gelen demetin diğer elektronları ise numune tarafından emilerek toprağa verilir. Bu şekilde oluşan akıma ‘numune akımı’ denir.

SEM’de numune üzerine gelen elektron demeti ile numunenin etkileşimi sırasında, numune içersinde oluşan X -ışınları dışarı yayılır. Ayrıca numune yüzeyinde Auger elektronları da yayılabilir.

Numuneden gelen elektronların detektör ile algılanması sonucu oluşan sinyal bir çoğaltıcı tarafından yükseltilerek katot ışınları tüpüne (CRT: *Cathode Ray Tube*) gönderilir. CRT ekranında numunenin fazla elektron yayınlayan bölgeleri aydınlık, diğer bölgeleri ise karanlık görünür.

Numuneden saçılan ikincil elektronlar sintilasyon sayıcıları ile toplanır. Bu elektronların sayısı, malzeme yüzeyinin atom numarasına ve yüzey yapısına bağlıdır. Geri saçılan elektronlar ise katı hal detektörü ile toplanır. Geri saçılan elektron görüntüsünün aydınlığı incelenen numunenin atom numarasına bağlıdır.

Numuneden saçılan X -ışınları da yine katı hal X -ışınları detektörü (silisyum-lityum kristali) ile algılanırlar. Algılanan sürekli ve karakteristik X -ışınları yardımı ile numune içerisinde bulunan farklı fazların analizi yapılabilir [27].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Deneyisel İşlemler

Deneyisel işlemler; film numunelerinin büyütülmesi, düzlem-görüntü (*plan-view*) ve kesit-alan (*cross-section*) TEM numunelerinin hazırlanması olmak üzere iki bölümde incelenecektir. Bu çalışmada kullanılan termoelektrik p-tipi $(\text{Bi}_{0,15}\text{Sb}_{0,85})_2\text{Te}_3$ ve n-tipi $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$ yarıiletken filmleri Almanya’da Martin-Luther Üniversitesi’nden, W/Si(100) metal-yarıiletken ince filmleri İngiltere’de INMOS Limited (şuan STMicroelectronics) yarıiletken şirketinden ve InGaAs/GaAs(001) hetero-yapısı da İngiltere’de Bristol Üniversitesi’nden temin edilmiştir.

Taramalı elektron mikroskopisi (SEM: *Scanning Electron Microscopy*) analizlerinde kullanılan termoelektrik p-tipi $(\text{Bi}_{0,15}\text{Sb}_{0,85})_2\text{Te}_3$ ve n-tipi $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$ filmleri ve W/Si(100) metal-yarıiletken ince filmleri numuneleri için herhangi bir mekanik parlatma ve kimyasal dağlama işlemi yapılmadığı için burada SEM numunelerin hazırlanmaları ile ilgili bilgi verilmeyecektir. Bu numunelere sadece sırasıyla aseton ve metanol çözücülerini ile temizleme işlemleri uygulanmıştır.

3.1.1. Film Numunelerinin Büyütülmesi

Termoelektrik p-tipi $(\text{Bi}_{0,15}\text{Sb}_{0,85})_2\text{Te}_3$ ve n-tipi $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$ filmleri püskürtme yöntemi ile kapton (polyimide foil) alt yapılar üzerine büyütüldü. p-tipi $(\text{Bi}_{0,15}\text{Sb}_{0,85})_2\text{Te}_3$ filmi 168 °C alt yapı sıcaklığında, 6,17 nm/s püskürtme hızında (T1 numunesi) ve n-tipi $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$ filmi 200 °C alt yapı sıcaklığında, 6,051 nm/s püskürtme hızında (T2 numunesi) oluşturuldu. Her iki filmde de 3 µm kalınlığında nikel (Ni) kontaklar kullanıldı.

W/Si(100) metal-yarıiletken ince filmleri soğuk duvarlı reaktör içerisinde biçimlendirilmemiş (*bare*) Si(100) alt yapıları üzerine seçilimli olmayacak (*blanket*) şekilde LPCVD tekniği ile (S1 ve S2 numuneleri) büyütüldü. S1 numunesinde, ilk aşamada 7 sccm (*standart cubic centimetre for minute*) WF_6 gazı 280 °C’de 300 s zaman süresince Si alt yapı üzerine gönderilerek büyümenin ilk evresi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 100 sccm H_2 , 5,6 sccm SiH_4 (*Silane*), ve 7 sccm WF_6 (*Tungsten hexafluoride*) gazlarının karışımı kullanılarak 280 °C’de, 80 mTorr basınçta 120 s süreyle film büyümesinin asıl

evresi tamamlanmıştır. İşlem gecikme süresi (*process delay*) 190 dakikadır. S2 numunesinde ise ilk aşamada 7 sccm WF₆ gazı 280 °C’de 20 s süreyle Si alt yapı üzerine gönderilerek büyümenin ilk evresi tamamlanmıştır. Daha sonra 500 sccm H₂, 6 sccm SiH₄ ve 7 sccm WF₆ gazlarının karışımı kullanılarak 280 °C’de, 100 mTorr basınçta 200 s süreyle film büyümesi gerçekleştirilmiştir. İşlem gecikme süresi < 30 dakikadır.

In_xGa_{1-x}As/GaAs(001) hetero-yapısı MBE yöntemi ile ~550 °C’de büyütüldü. Hetero-yapı, GaAs(001) alt yapısı üzerine büyütülen ~3,5 µm kalınlığındaki InGaAs koruma tabakası üzerindeki GaAs/InGaAs tabakalarından (AL884 numunesi) oluşmaktadır. AL884 numunesi ~2,85–114,3 nm aralığında artan kalınlıklara sahip 10 tane GaAs tabakası içermektedir. In atomlarının konsantrasyonu $x \approx 0,09$ ’dur. Örgü uyumsuzluğu AL884 için $f=0,644$ ’tür ($a_{\text{GaAs}}=0,5653$ nm, $a_{\text{InAs}}=0,6058$ nm ve $a_{\text{InGaAs}}=0,5689$ nm).

3.1.2. TEM İçin Numune Hazırlanması

Geçirmeli elektron mikroskopisinde (TEM: *Transmission Electron Microscopy*) incelenecek numunelerin kalınlıkları elektronların geçebileceği kadar ince (yaklaşık 100 nm) olmalıdır. Farklı numunelerde iyi görüntü elde etmek amacıyla çeşitli numune hazırlama teknikleri geliştirilmiştir. Tabakalı yapıların ara yüzeylerini incelemek için numune hazırlanmasında ‘kesit-alan’ (*cross-section*) yöntemi başarılı bir yöntemdir. Bu yöntem ile numunedeki kusurlar ve film büyütme esnasındaki durumlar hakkında bilgi elde edilebilir. Ayrıca numunelerin büyütme doğrultuları göz önüne alınarak ‘düzlem-görüntü’ (*plan-view*) numune hazırlama tekniği de geliştirilmiştir. Bu teknikle hazırlanan numuneler de içyapı hakkında detaylı bilgiler sunmaktadır.

3.1.2.1. İnce Film Numunelerinin Hazırlanması

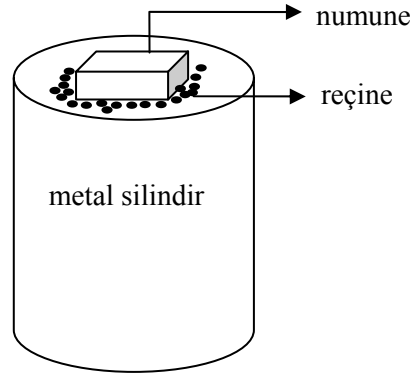
1. Bu bölümde W/Si(100) metal-yarıiletken ince filmleri, p-tipi (Bi_{0,15}Sb_{0,85})₂Te₃ ve n-tipi Bi₂(Te_{0,9}Se_{0,1})₃ termoelektrik filmleri ve InGaAs/GaAs(001) hetero-yapısı kullanıldı. Film parçaları sırasıyla ısıtılmış metal blok üzerine yapışkan madde (*black wax*) ile yapıştırıldı. Kesme işlemi sırasında film yüzeyinin zarar görmemesi için alt yapı üste gelecek şekilde yerleştirildi. Filmin iyi yapışması için metal blok soğumaya bırakıldı.

2. Metal blok üzerindeki film parçası kesme işlemi için Elmas Tel Kesici'ye (*Diamond Wire Cutter-SXJ2 PRECISION WIRE SAW, MTI CORPORATION*) yerleştirildi. Düzlem-görüntü numuneleri 2x2 mm boyutlarında, kesit-alan numuneleri ise 2x1 mm boyutlarında kesildi.
3. Kesilen numuneler sırasıyla aseton ve metanol çözücülerıyla beherlere yerleştirilerek ultrasonik temizleyicide (*Wise Clean Ultrasonik Temizleyici*) temizlendi. Bu işlem her iki çözücü için de yaklaşık 20 dakika gerçekleştirildi ve herhangi bir sıcaklık uygulaması yapılmadı.
4. Temizlenen 2x2 mm ve 2x1 mm boyutlarındaki film numuneleri geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM) için düzlem-görüntü ve kesit-alan numuneleri olarak hazırlanmaya hazır hale getirildi.

3.1.2.1.1 Düzlem-Görüntü (Plan-View) Yöntemi İle Numune Hazırlanması

Alt yapılar üzerine büyütülen ince filmler ve çok tabakalı yapılarda ara yüzeylerin TEM ile incelenmesi istendiğinde, numunelerin büyüme doğrultuları göz önüne alınarak düzlem-görüntü numune hazırlama tekniği kullanılır. Düzlem-görüntü numunelerinin hazırlanmasında aşağıdaki adımlar takip edildi:

1. Metal silindir üzerine yapıştırıcı reçine bırakıldı ve ısıtıcıya (*hot plate*) yerleştirildi. Sıcaklık ~ 130 °C'ye ayarlandı ve reçinenin erimesi sağlandı. Numune, film yüzeyi altta kalacak şekilde, erimiş reçinenin üzerine konuldu ve metal silindire yapışması sağlandı (Şekil 3.1). Yaklaşık 10–15 dakika metal silindirin soğuması ve erimiş reçinenin kuruması beklendi. Numunenin film yüzeyinin alt tarafa getirilmesinin sebebi zımparalama işlemi uygulanırken zarar görmesini engellemektir.



Şekil 3.1. Reçine ile metal silindir üzerine yapıştırılan düzlem-görüntü numunesinin şematik gösterimi

2. Zımpara ile inceltme işlemine geçildi. Zımparalama sırasında ısınmadan dolayı numunenin zarar görmemesi için su damlatma işlemi yapıldı. Sırasıyla 800 ve 1200 numaralı zımparalar ile numunenin alt yüzeyi $\sim 70\text{--}80\text{ }\mu\text{m}$ kalınlığa kadar inceltildi. Burada ince zımpara kullanılmasının amacı, oluşacak kalın zımpara izlerinden kaçınmak ve parlak bir numune yüzeyi elde etmektir.
3. Metal silindir üzerindeki inceltilmiş olan numune mekanik incelticiye (*GATAN DIMPLE GRINDER MODEL 656*) yerleştirildi. Bu işlem ile numunenin orta kısmı $\sim 60\text{ }\mu\text{m}$ oyuldu ve böylece çok daha ince bir alan elde edildi. Şekil 3.2’de mekanik inceltme işlemlerinin numune üzerindeki etkisi şematik olarak gösterilmektedir.

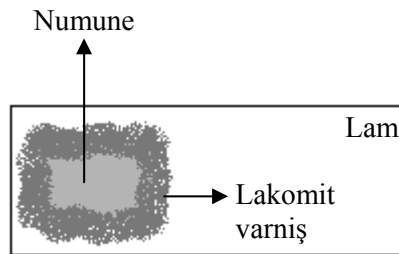


Şekil 3.2. Sırasıyla alt yapının zımparalanarak inceltilmesi ve mekanik inceltme cihazı kullanılarak orta kısmının oyulması

4. Numunenin metal silindirden ayrılması ve temizlenmesi için, metal silindir sırasıyla aseton ve metanol çözücülerine bırakıldı. Temizlenen numunelerin orta kısımlarının delinmesinde iki farklı yöntem kullanıldı: T1 ve T2 numunelerinin

orta kısımları Argon-iyon bombardımanı yöntemi ile delinirken, S1 ve S2 düzlem-görüntü numunelerin orta kısımları kimyasal çözelti kullanılarak delindi. Kimyasal çözelti yöntemiyle hazırlanacak olan numuneler bir lam üzerine lakomit varniş (kimyasal sıvımsı madde) ile Şekil 3.3'te gösterildiği gibi ortası boş kalacak şekilde yapıştırıldı. Yapıştırılan numuneler yaklaşık 1 saat kurumaya bırakıldı.

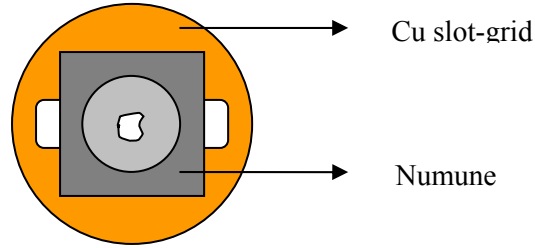
5. Kurutulan numunelerden S1 ve S2 numunelerinin orta kısımları % 17 HF, % 83 HNO₃ [30] kimyasal çözeltisi kullanılarak delindi.
6. Kimyasal çözelti kullanılarak ortası delinen numuneler aseton çözücüsü ile lamdan ayrıldı.
7. Son olarak numuneler metanol çözücüsünde iyice temizlenerek Şekil 3.4'te gösterildiği gibi bakır (Cu) slot-grid üzerine yapıştırıldı. Böylelikle kimyasal yöntemle hazırlanan düzlem-görüntü numuneleri TEM incelemeleri için hazırlanmış oldu.



Şekil 3.3. İnceltilen ve ortası oyulan numunenin lam üzerine yerleştirilmesi ve üstten görünüşü

8. Argon-iyon bombardımanı yöntemi ile hazırlanacak olan düzlem-görüntü T1 ve T2 numuneleri ise temizlendikten sonra epoxy yapıştırıcısı ile Cu slot-grid üzerine yapıştırıldı.
9. Grid üzerine yapıştırılan numuneler Argon-iyon incelticisine (*GATAN PRECISION POLISHING SYSTEM MODEL 691*) yerleştirildi. Farklı iyon kaynağı açılarında (örneğin, $\pm 10^\circ$ ve $\pm 4^\circ$) ve farklı iyon kaynağı akımlarında (örneğin, sol iyon

kaynağı için 35 ve 53 μA ve sağ iyon kaynağı için 40 ve 55 μA) numunelerin orta kısımlarının delinmesi sağlandı. Şekil 3.4'te Cu slot-grid'e yapıştırılan ve argon-iyon incelticisinde ortası delinen örnek bir numunenin şematik görüntüsü gösterilmektedir.

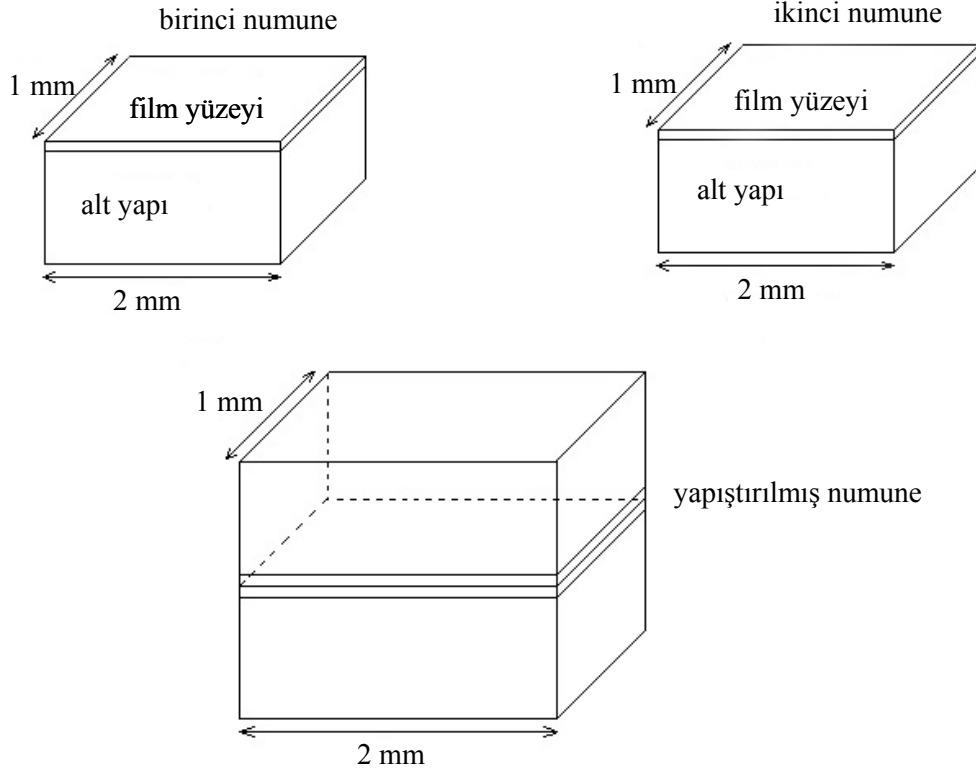


Şekil 3.4. Cu slot-grid üzerine yapıştırılan ve ortası delinen numunenin şematik gösterimi

3.1.2.1.2 Kesit-Alan (Cross-Section) Yöntemi İle Numune Hazırlanması

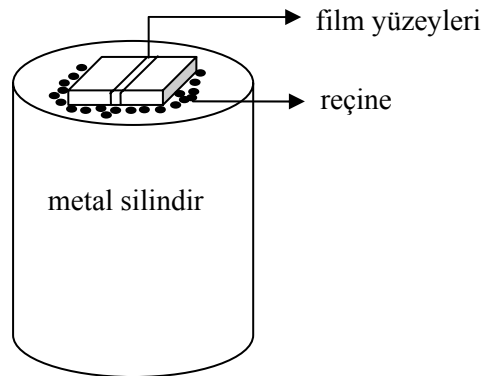
Tabakalı yapıların ara yüzeyleri elektron mikroskopisi ile incelenirken, 'kesit-alan' numune hazırlama yöntemi ile hazırlanan numuneler kullanılır. Çünkü 'kesit-alan' numunelerinin ara yüzeyleri elektron mikroskobu ile doğrudan gözlenip incelenebilmektedir. Kesit-alan numunelerinin hazırlanmasında aşağıdaki adımlar takip edildi:

1. Kesilen ve temizlenen numunelerden iki tanesi film yüzeyleri birbirine gelecek şekilde epoxy ile yapıştırıldı (Şekil 3.5) ve kurumaya bırakıldı.



Şekil 3.5. Numunelerin film yüzeylerinin birbirine yapıştırılması

2. Yapışan filmlerden oluşan numune düzlem-görüntü numunesinin hazırlamasında yapılan işleme benzer şekilde metal silindir üzerine konulan reçinenin erimesinden sonra silindir yüzeyine dik olacak şekilde yerleştirildi (Şekil 3.6) ve yaklaşık 10–15 dakika bekletilerek soğuması ve yapışması sağlandı.



Şekil 3.6. Reçine ile metal silindir üzerine yapıştırılan kesit-alan numunesinin şematik gösterimi

3. Metal silindir üzerine yapıştırılan numunenin bir yüzeyi, sırasıyla 800 ve 1200 numaralı zımparalar ile inceltilerek düz ve parlak bir numune yüzeyi elde edildi. Zımparalama işlemi sırasında numune üzerine su damlatıldı. Sonra numune aseton içerisine bırakılarak metal silindir üzerinden ayrılması sağlandı. Zımparalanan yüzey metal silindir üzerine gelecek şekilde tekrar reçine ile yapıştırılıp, numunenin diğer yüzeyi aynı zımparalama işlemleriyle $\sim 40\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$ kalınlığa kadar inceltilti. Şekil 3.7’de zımparalama sonucu inceltilen numunenin bir yüzeyi şematik olarak gösterilmektedir.

Şekil 3.7. Zımpara ile inceltilen kesit-alan numunesinin bir yüzeyinin şematik görünüşü

Bölüm 3.1.2.1.1 ve 3.1.2.1.2’de anlatıldığı gibi hazırlanan numunelerin SEM ve TEM analizleri Fırat Üniversitesi Elektron Mikroskopi Laboratuvarı’nda (FÜEMLab) yapıldı. SEM analizlerinde JEOL JSM 7001F Taramalı Elektron Mikroskobu ve TEM analizlerinde JEOL JEM 2100F Yüksek Çözünürlüklü Geçirmeli Elektron Mikroskobu kullanıldı.

4. TERMOELEKTRİK MALZEMELER

Termal ve elektriksel iletkenlik arasındaki ilişki, uygulama yönünden bazı ilginç sonuçlar doğurmaktadır. Buna en basit örnek elektriksel iletkenlikle bağlantılı olan elektriksel direncin sıcaklıkla değişimidir [31, 32]. İki önemli fiziksel özellik olan termal ve elektriksel iletkenlik arasındaki bu ilişki termoelektrik olay ile açıklanabilmektedir.

Termoelektrik olay 19. yüzyılın başlarında keşfedilmiştir. Üç ana termoelektrik olay vardır: Seebeck, Peltier ve Thomson etkileri. Bu etkiler ısı enerjisini elektrik enerjisine veya elektrik enerjisini ısı enerjine dönüştürme olaylarını açıklamaktadır. Alman fizikçi Seebeck; iki farklı metalden meydana gelen ve termoçift olarak adlandırılan simetrik devrede, sıcaklık farkı olduğu zaman termoelektrik akım denilen bir elektrik akımı meydana geldiğini fark etmiştir. Bu olaya Seebeck etkisi denilmiştir [33, 34]. Katı termoelektrik soğutucu için temel oluşturan Peltier etkisi ise 1831 yılında keşfedilmiştir. Bu etki, iki farklı iletkenin kontak noktasından DC elektrik akımı geçirildiğinde ısı soğrulması veya salınması olayını açıklamaktadır [35]. Thomson etkisi, Peltier etkisine benzerdir ve farklı olarak bir metal çubuktan akım geçirildiğinde ısı, sıcaklık değişimiyle ilişkili olarak salınır veya soğrulur. Bu etkinin kullanım alanı sınırlıdır. Ama 1850 yıllarında William Thomson (Lord Kelvin) tarafından bulunması bilimsel bakımdan çok önemlidir [36].

Isı enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştürmek ya da bunun tersi olan elektrik enerjisini en yüksek verimle soğutma sistemlerinde kullanmak son yılların önemli bir araştırma ve uygulama konusu olmuştur. Bu özelliklere sahip malzemeler termoelektrik malzemeler olarak adlandırılırlar [37]. Termoelektrik malzemelerin ısı enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmesi ve elektronik soğutucu olarak kullanımı aktif olarak araştırılmaktadır. Termoelektrik aygıtlar ince filmler gibi kullanılabilir olan uygun malzemelere ve diğer malzeme türlerine ihtiyaç duymaktadırlar. Termoelektrik uygulamalar için en iyi malzemeler dar band aralıklı tabakalı yapılara sahip yarıiletkenlerdir [38].

Günümüzde termoelektrik malzemeler, termoelektrik güç üretimi ve mikroelektronik soğutma uygulamaları için ilgi çekici malzemelerdir. Termoelektrik güç üreteçleri ve

termoelektrik soğutma aygıtları aşırı derecede basit olan avantajlara sahiptirler ve çalışmaları için herhangi bir hareketli parçaya veya akışkana ihtiyaç duymazlar [39].

Termoelektrik aygıtlar güvenilir enerji dönüştürücüleridir ve yukarıda belirtildiği gibi mekanik olarak hareketli parçaları olmadıkları için gürültüsüz ve titreşimsizdirler [40], kirlilik içermezler, bakım gerektirmez ve uzun ömürlüdürler [41]. Aynı zamanda bu teknolojiye dayalı aygıtlar, kesin sıcaklık kontrolü ile çok dar bir alana uygulama imkânı sağlayan çok küçük boyutlarda imal edilebilmektedirler.

Çalışmaların çoğu termoelektrik soğutuculardaki ve oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda kullanılan güç üreteçlerindeki üstün performanslarından dolayı $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ tabanlı termoelektrik malzemeler ve aygıtlar üzerinde yapılmaktadır [42]. En iyi termoelektrik malzemeler Bi_2Te_3 tabanlı yarıiletken malzemelerdir. Bi_2Te_3 tabanlı malzemeler, bu malzemenin ilk nesil üretiminin önerilmesinden bu güne geçen 40–50 yıl boyunca geniş ölçüde çalışılmaktadır ve bu malzeme grubu sıcaklığın 400 K'den daha düşük olduğu termoelektrik ve soğutma üretimindeki uygulamalar için hala en etkili özelliklere sahip malzeme grubu olarak kullanılmaktadır [40]. 0,13 eV olan dar optik enerji bandı ile Bi_2Te_3 ikili VA-VIA grubu kalkojenid (*chalcogenide*) yarıiletken bileşik sınıfına aittir [43]. Bi_2Te_3 bileşikler 3-Te ve 2-Bi tabakası ile tipik bir rombohedral simetriye sahiptir [44] ve kristal yapısı $R\bar{3}m$ uzay grubu ile rombohedraldir. Bi_2Te_3 sistemi, a-ekseni boyunca olan termoelektrik davranışın c-ekseni boyunca olan termoelektrik davranıştan daha üstün olduğu anizotropik özelliklere sahiptir. Genel olarak termoelektrik malzemeler; termopillerin, termal ve kızılötesi sensörlerin, lazer diyotların, ısı pompalarının, çok küçük elektronik aygıtların, yüksek verimliliğe sahip fotovoltaik güneş pillerinin ve termoelektrik soğutucuların üretiminde kullanılmaktadır [3, 45].

Termoelektrik bir malzemenin veya aygıtın performansı, malzemenin ZT parametresine bağlıdır. Burada T mutlak sıcaklıktır ve bu parametre ile malzemenin termoelektrik verimi belirlenmektedir. Z parametresi,

$$Z = S^2 \sigma / \kappa \quad (4.1)$$

bağıntısı ile hesaplanır. Bu ifadede σ elektriksel iletkenlik, κ termal iletkenlik ve S Seebeck katsayısıdır. Malzemenin Z parametresi S ve σ 'nın artırılması veya κ 'nın düşürülmesi ile yükseltilebilir. Ancak eş zamanlı olarak yüksek elektriksel iletkenliğe, yüksek Seebeck katsayısına ve düşük termal iletkenliğe sahip termoelektrik malzemeler bulmak zordur.

[39]. Son yıllarda düşük termal iletkenliğe sahip yeni malzemelerin geliştirilmesi için ve bundan dolayı da termoelektrik özelliklerin artırılması için yapılan birçok çalışma vardır. Z parametresini artırmaya yönelik çeşitli muhtemel yaklaşımlar incelenmektedir.

Güncel termoelektrik aygıtlarda yaygın olarak kullanılan birçok önemli yarıiletken alaşımlarında ana bileşik olarak bulunan Bi_2Te_3 farklı metotlar ile sentezlenmektedir [46] ve ince film ile diğer malzeme formlarında üretilmektedir. Tek kristalli Bi_2Te_3 çoğunlukla Bridgman ve Czochralsky teknikleri ile üretilirken, ince filmler CVD, PVD (*Physical Vapor Deposition*) [47], MBE ve Sputtering (püskürtme) teknikleri kullanılarak büyütülmektedir.

İnce film termoelektrik malzemeler diğer malzeme grupları ile mukayese edildiğinde, bunlar Z parametresinin artmasına yönelik daha etkili özellikler sunmaktadır [48]. Z parametresinin değerindeki artma, malzemeler içindeki fonon ve elektronların hareketlerinin kontrol edilmesiyle başılır. Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 ince filmleri ve $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ süperörgü ince filmleri MBE ve MOCVD (*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*) gibi teknikler ile termoelektrik malzemeler olarak büyütülmektedirler. $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ süperörgü ince filmleri, diğer Bi_2Te_3 ve Sb_2Te_3 malzemelerinkinden daha yüksek Z değerine ve daha düşük termal iletkenliğe sahiptir [49]. Venkatasubramanian ve arkadaşları p-tipi $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ süperörgülerinde 300 K'de ZT değerini 2,4'e geliştirmişlerdir [50] ve bu değer verim açısından bir mutfak soğutucusu ile yarışabilmektedir. Günümüzde birçok araştırmacı daha yüksek verime sahip termoelektrik malzemeler ve aygıtlar üretmek için çalışmalar yapmaya devam etmektedir.

4.1. Mikroyapısal Analiz

Bu bölümde püskürtme (sputtering) yöntemi ile kapton (polyimide foil) alt yapılar üzerine büyütülen p-tipi $(\text{Bi}_{0,15}\text{Sb}_{0,85})_2\text{Te}_3$ (T1 numunesi) ve n-tipi $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$ (T2 numunesi) termoelektrik filmlerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskopisi görüntü teknikleri ve mikroyapıları geçirmeli elektron mikroskopisi görüntü teknikleri kullanılarak araştırıldı. Filmlerin kimyasal analizleri EDX (Enerji-Ayrım X-Işını Spektrometresi) spektrumları alınarak yapıldı. SEM incelemeleri ikincil elektron görüntü tekniği, TEM çalışmaları ise aydınlık-alan ve karanlık-alan görüntü teknikleri ile gerçekleştirildi. Uygun bölgelerden seçilmiş alan difraksiyonu (SAD: *Selected Area*

Diffraction) desenleri alındı. Bununla birlikte, TEM numunelerinin HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) görüntülerinden T1 ve T2 numunelerinin örgü yapıları görüntülendi.

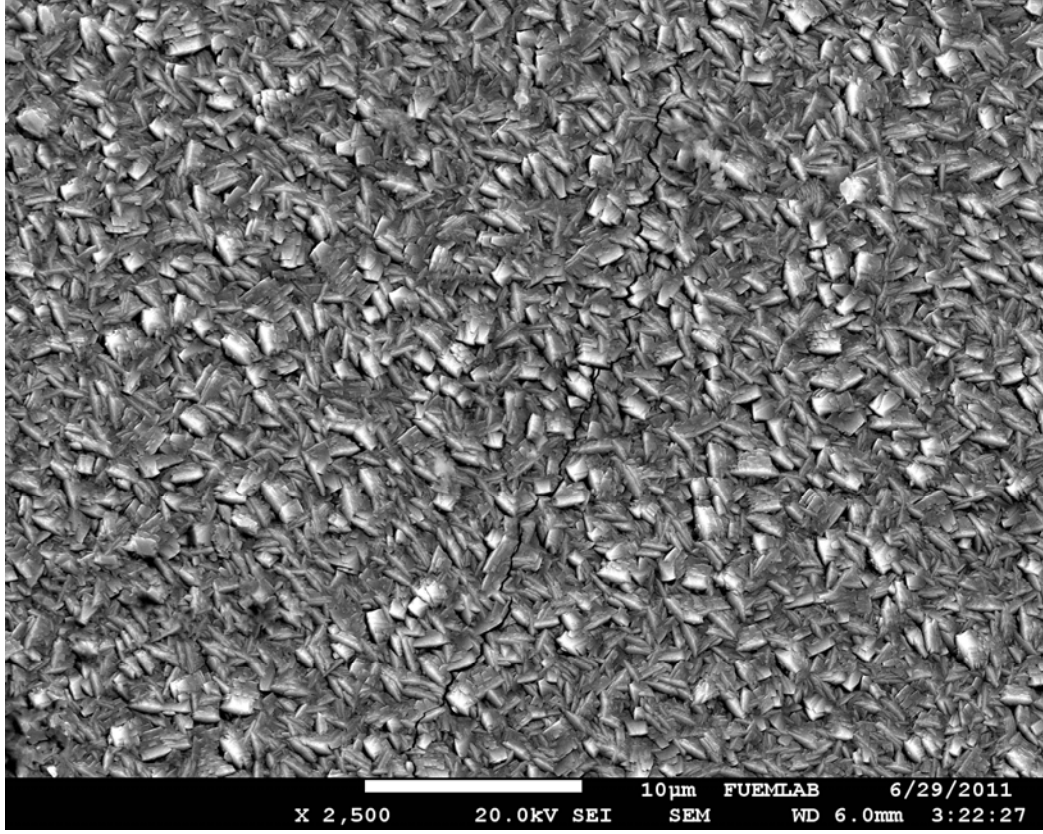
4.1.1. SEM Gözlemleri

Termoelektrik T1 ve T2 film numunelerinin SEM çalışmalarında kullanılacak olan filmler 4x4 mm ebatlarında kesildi. Film yüzeylerinin zarar görmemesi sağlandı. Kimyasal dağlama işlemi gerçekleştirilmedi. Sadece aseton ve metanol çözücülerini ile film yüzeyleri temizlendi.

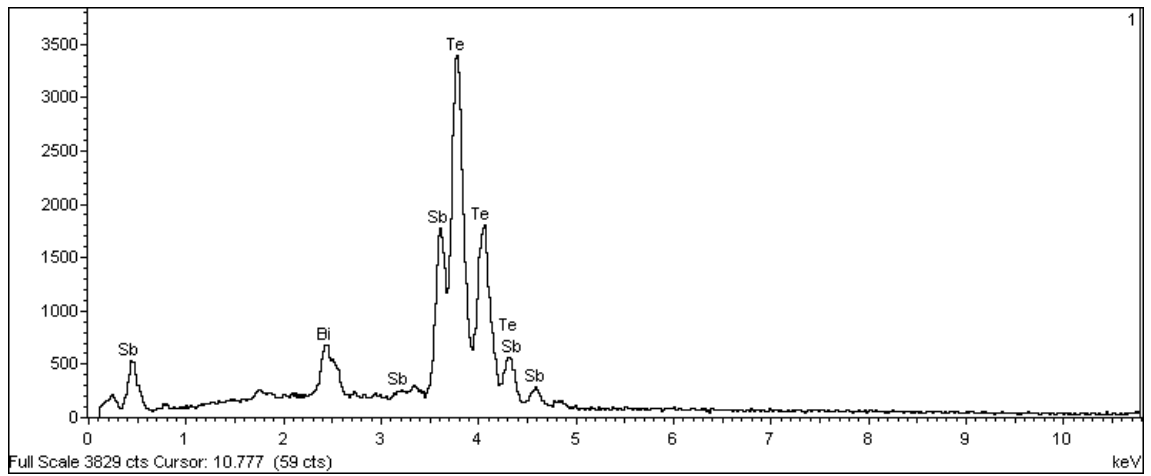
4.1.1.1. T1 Numunesinin SEM Gözlemleri

Şekil 4.1’de T1 numunesinin 2500X büyütme oranında çekilen SEM görüntüsü gösterilmektedir. Görüntüden görülebildiği gibi, T1 numunesinin yüzey yapısı farklı boyut ve morfolojilere sahip tanelerden oluşmaktadır. Yüzey yapısını oluşturan tanelerin ortalama boyutlarının $\sim 0,4 \mu\text{m}$ ile $\sim 2 \mu\text{m}$ aralığında farklı büyüklüklere sahip oldukları belirlenmiştir. Resimde gösterilen bölgede dikkat çekici olan diğer bir nokta ise, film yüzeyini boydan boya geçen çatlakların varlığıdır. Çatlak tane sınırları boyunca ilerlemektedir. Var olan bu uzun çatlakların T1 numunesinin yapısal bir bozukluğu olmadığı ve numune hazırlama işlemleri sırasında dış etkiler sonucu oluştuğu düşünülmektedir. Daha önce belirttiğimiz gibi T1 termoelektrik filmi şerit şeklinde kapton alt yapı üzerine büyütülmüştür. Kapton bükülebilir bir malzemedir ve özellikle kesme ve sonradan tutma işlemleri sırasında yapılan yanlış bir uygulama sonucu kapton alt yapı üzerindeki filmin de onunla birlikte bükülebilirlik sergilediği görülmüştür. Dış bir etki sonucu oluşturulan bu zorun film yüzeyinde meydana getirilen gerilmelerin yüzeyde gözlenen bu gibi çatlakları oluşturduğu düşünülmektedir. T1 numunesinin farklı bölgelerinde de benzer çatlaklara rastlanmıştır. Şekil 4.2’de, Şekil 4.1’deki film yüzeyinin tamamından alınan EDX spektrumu gösterilmektedir. Spektrum sonuçları Tablo 4.1’de verilmektedir. Sonuçlara bakıldığında, T1 numunesinde yüzeyi oluşturan yapıların atomik olarak % 63,56 Te, % 30,93 Sb ve % 5,51 Bi içerdiği görülür. Bu sonuçlar T1 numunesinin yüzeyinde herhangi bir safsızlık ve ikincil fazın bulunmadığını göstermektedir. Ayrıca EDX spektrumu

sonuçlarından T1 filminin alaşımlama oranlarının deneysel olarak başarıldığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.1. T1 numunesinin genel yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü

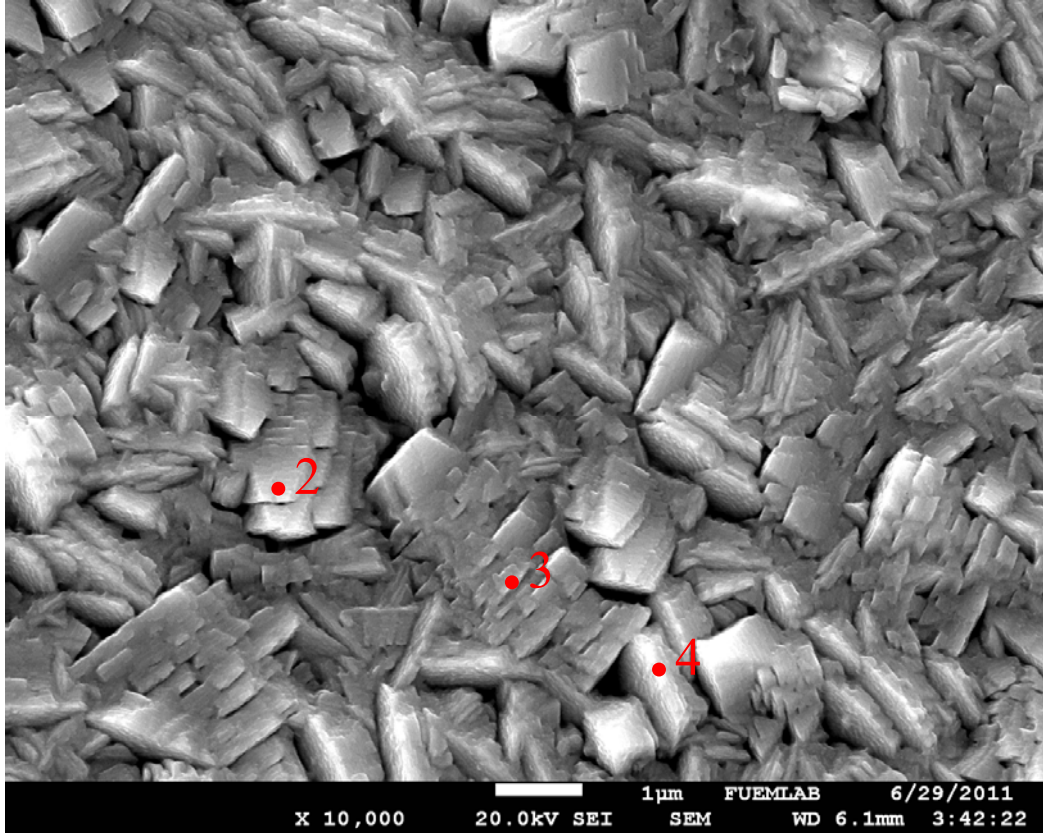


Şekil 4.2. Şekil 4.1’de gösterilen yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu

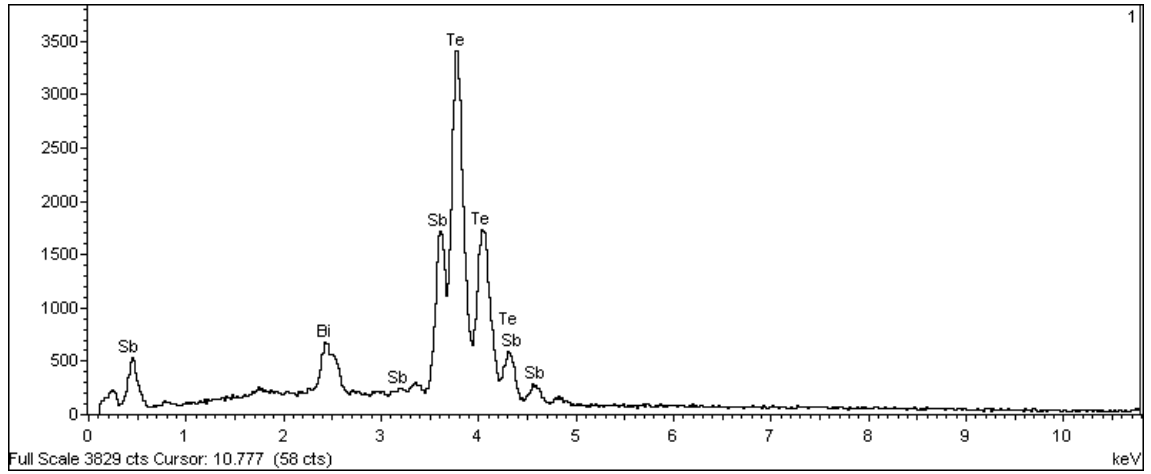
Tablo 4.1. Şekil 4.2’deki EDX spektrumunun sonuçları

Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Sb	28,91	30,93
Te	62,26	63,56
Bi	8,83	5,51
Toplam	100,00	100,00

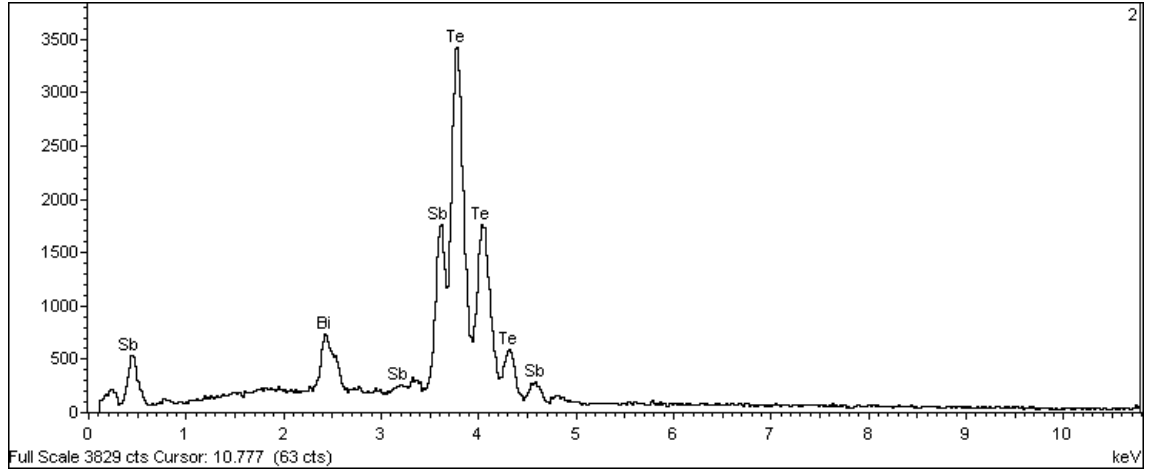
T1 numunesinin film yüzeyinin yapısı hakkında daha detaylı bilgiler edinebilmek için daha yüksek büyütme görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.3, T1 numunesinin 10000X büyütmede çekilen detaylı SEM resmi. Bu büyütme oranında T1 numunesinin film yüzey yapısındaki morfolojik farklılıklar daha net bir şekilde gözlenebilmektedir. Görüntü incelendiğinde, Şekil 4.1’deki büyütme oranında gözlenen büyük boyutlu yapıların aslında daha küçük boyutlara sahip tanelerin bir araya gelerek oluşturdukları karmaşık istiflenmeler oldukları açıkça görülmektedir. Film pürüzlü bir yüzey morfolojine sahiptir. Bu ilginç yapıların kimyasal bileşimleri hakkında bilgi sahibi olabilmek için hem yüzey üzerinde farklı noktalardan hemde yüzeyin tamamından EDX spektrumları alınmıştır. Şekil 4.4.a’da gösterilen EDX spektrumu yüzeyin tamamından (Spektrum 1), Şekil 4.4.b’de gösterilen EDX spektrumu Şekil 4.3’teki 2 nolu yapıdan (Spektrum 2), Şekil 4.4.c’de gösterilen EDX spektrumu Şekil 4.3’te 3 olarak işaretlenen noktadan (Spektrum 3) ve Şekil 4.4.d’de gösterilen EDX spektrumu Şekil 4.3’te 4 olarak belirtilen yapıdan (Spektrum 4) alınmıştır. Spektrumların elementsel sonuçları Tablo 4.2’de verilmektedir. Yüzeyin tamamından ve yüzey üzerinde farklı noktalardan alınan EDX spektrumlarından, incelenen film yüzeyinin her bölgesinin birbirine yakın atomik yüzdelere sahip Sb, Te ve Bi atomlarından oluştuğu görülür. Bir önceki EDX sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde, T1 filminin başarılı bir şekilde üretildiği sonucuna varılabilmektedir. Çünkü istenilen doğrultuda, film herhangi bir safsızlık veya ikincil faz içermemektedir. Film, atomik olarak beklenen dağılımı alaşımlama oranları ile uyum içerisinde sergilemektedir.



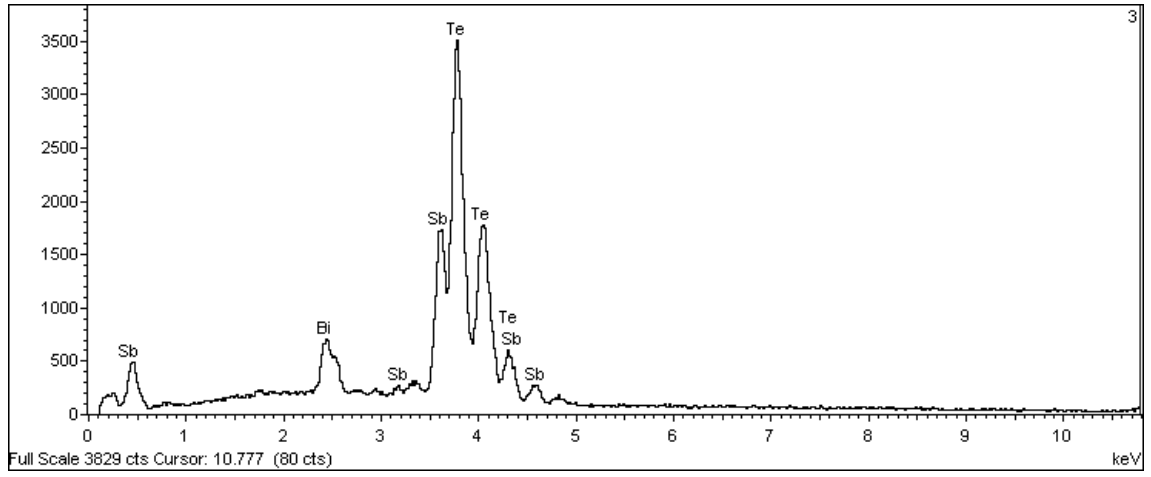
Şekil 4.3. T1 numunesinin yüzeyinde yer alan farklı boyutlardaki tanelerin SEM görüntüsü



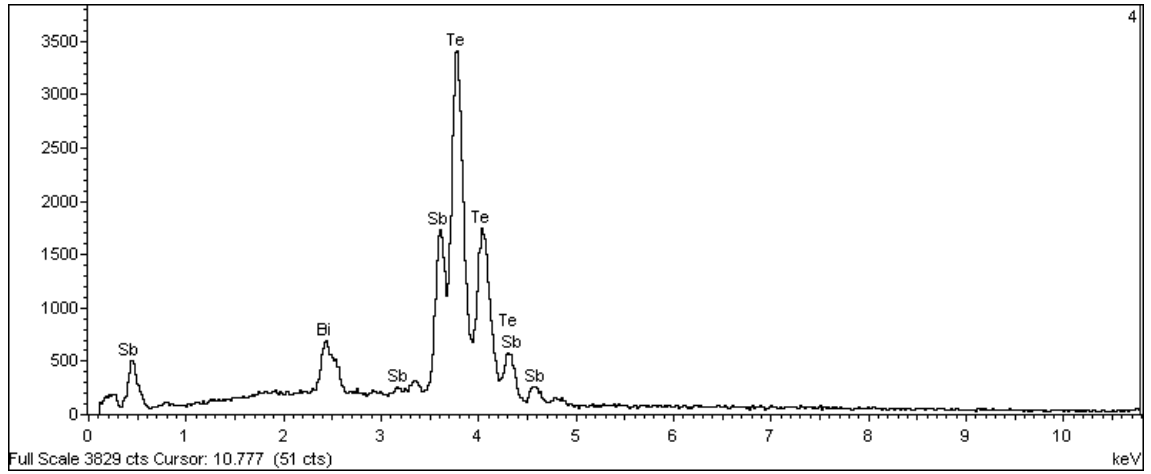
(a)



(b)



(c)



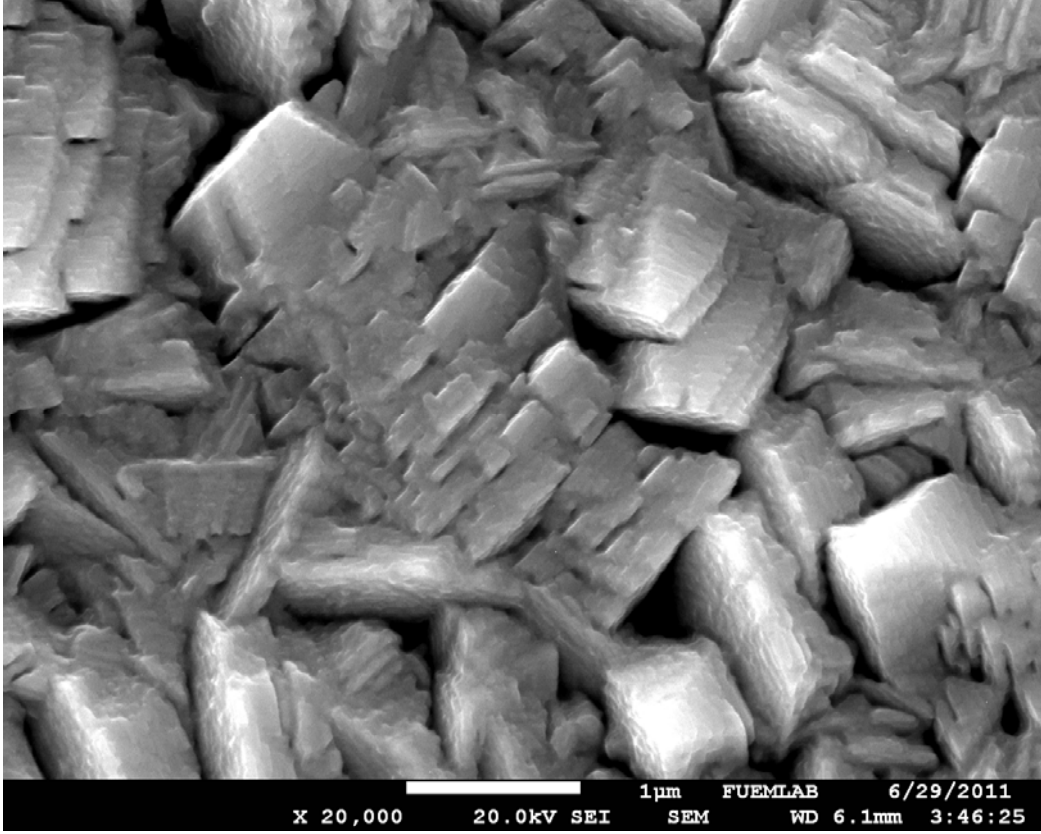
(d)

Şekil 4.4. Şekil 4.3'te (a) yüzeyin tamamından, (b) 2 nolu, (c) 3 nolu ve (d) 4 nolu noktalardan alınan EDX spektrumları

Tablo 4.2. Şekil 4.4'teki EDX spektrumlarının sonuçları

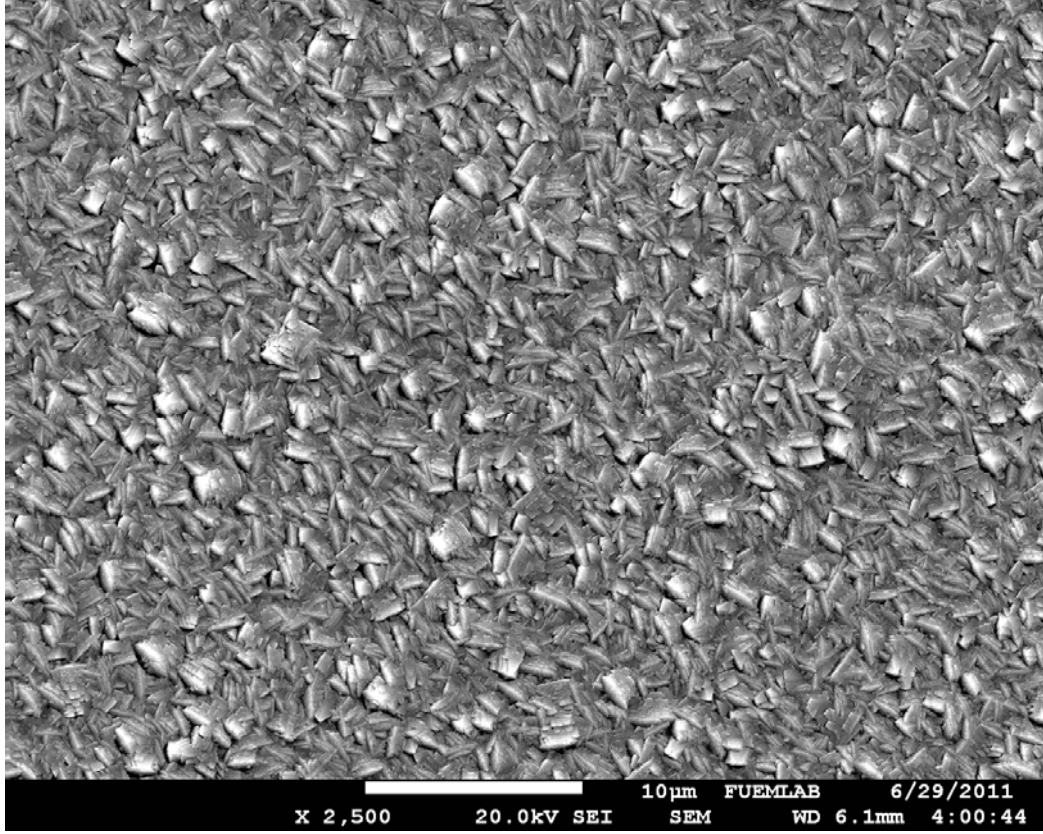
SPEKTRUM 1		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Sb	28,51	30,48
Te	62,92	64,18
Bi	8,57	5,34
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 2		
Sb	27,90	29,94
Te	62,63	64,14
Bi	9,47	5,92
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 3		
Sb	28,43	30,50
Te	62,11	63,59
Bi	9,46	5,91
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 4		
Sb	28,17	30,19
Te	62,68	64,10
Bi	9,15	5,71
Toplam	100,00	100,00

Şekil 4.3'teki incelenen film yüzeyinin 20000X büyütmede alınan çok daha detaylı SEM görüntüsü Şekil 4.5'te gösterilmektedir. Görüntüye bakıldığında, büyük boyutlu taneleri oluşturan küçük boyutlu taneler açıkça görülmektedir. Küçük boyutlu tanelerin bazılarının kendi aralarında bir yönelim ilişkisi varmış gibi bir araya gelerek örülmüş tuğlalar gibi istiflenerek birleştikleri ve bir kısmının da herhangi bir yönelim ilişkisine bağlı kalmaksızın rastgele dağınık halde yüzeyde yer aldıkları gözlenmektedir. Ayrıca birleşmeler sonucu oluşan büyük boyutlu tanelerin de kendi aralarında gelişi güzel yönelimli oldukları net olarak izlenilmektedir. Küçük boyutlu tanelerin ortalama boyutları ~0,25 µm olarak ölçülmüştür.

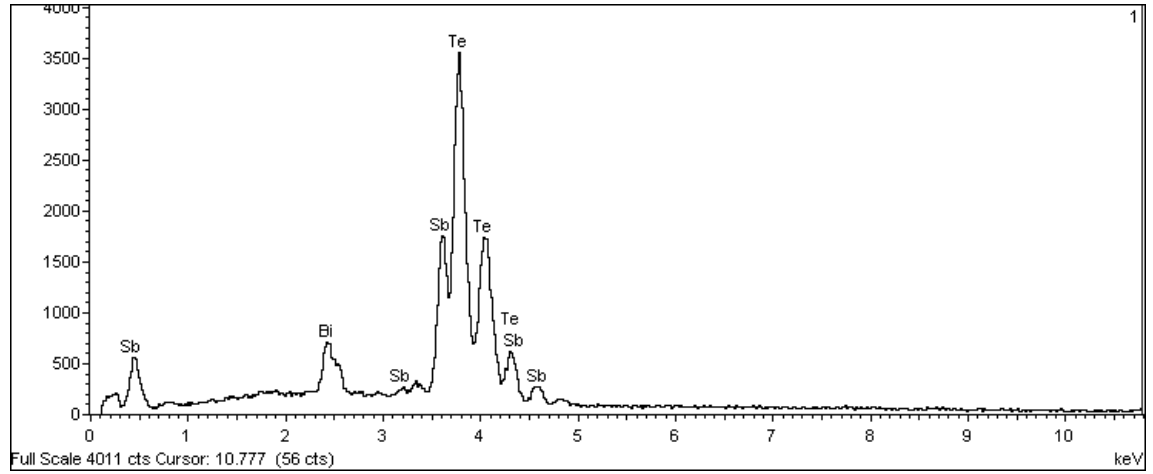


Şekil 4.5. Şekil 4.3'te gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü

T1 numunesinin film yüzeyinin 2500X büyütme oranında diğer bir bölgesinden alınan SEM görüntüsü Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Film yüzeyinin farklı bölgelerinden aynı büyütme oranlarında alınan bu gibi yeni görüntüler ile filmin yüzey yapısı hakkında daha kesin bilgilerin elde edilmesi amaçlanmaktadır. Görüntüden anlaşılabileceği gibi, T1 numunesinin yüzey morfolojisinin Şekil 4.1'de incelenen bölge ile benzer özellikler sergilediği görülmektedir. Bu büyütmede gözlenen büyük boyutlu tanelerin ölçülen boyutlarının da yine aynı değer aralığında ($\sim 0,4\text{--}2\ \mu\text{m}$) değiştiği belirlenmiştir. Şekil 4.7'de, görüntülenen film yüzeyinin tamamından alınan EDX spektrumu gösterilmektedir. Tablo 4.3'te verilen spektrum sonuçları incelendiğinde, film kompozisyonunu oluşturan elementlerin diğer bölgeler ile uyum içerisinde oldukları tespit edilmiştir.



Şekil 4.6. T1 numunesinin farklı bir bölgesinden alınan ve yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü

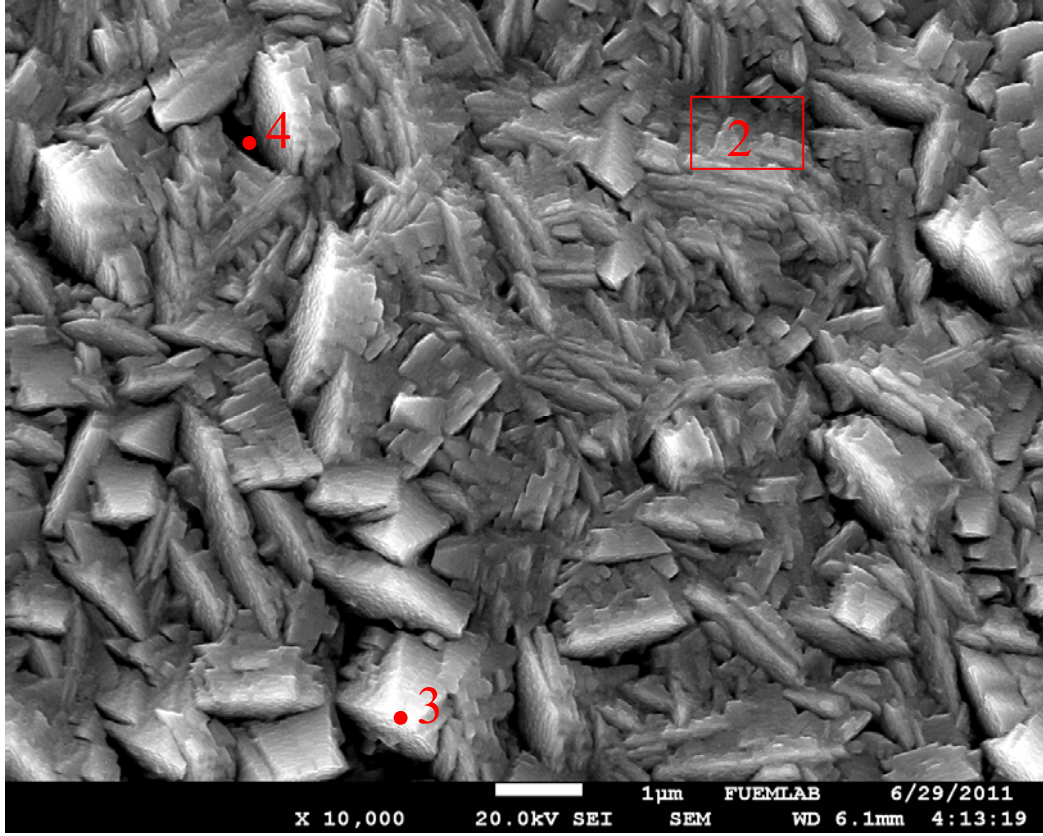


Şekil 4.7. Şekil 4.6’da gösterilen film yüzeyinin tamamından alınan EDX spektrumu

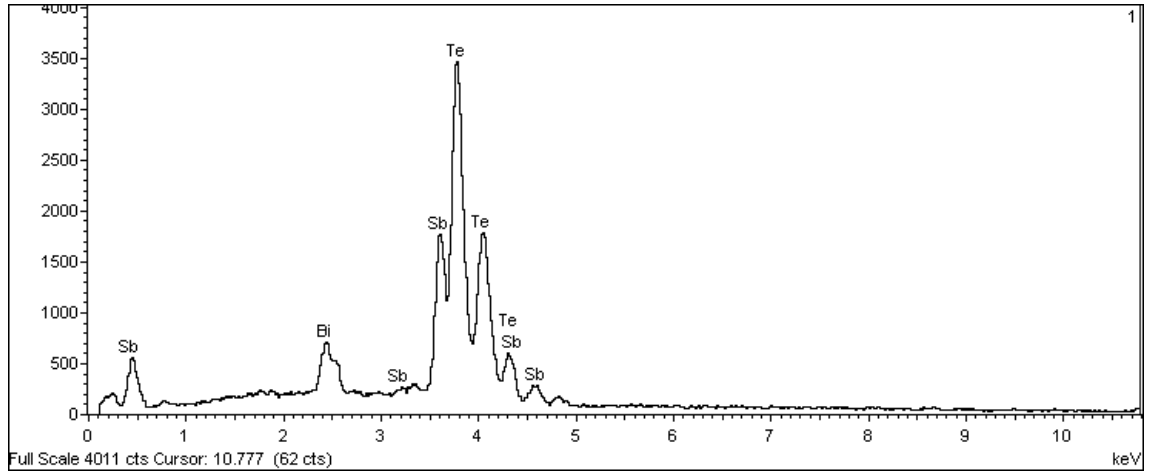
Tablo 4.3. Şekil 4.7’deki EDX spektrumunun sonuçları

Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Sb	28,20	30,25
Te	62,40	63,87
Bi	9,40	5,88
Toplam	100,00	100,00

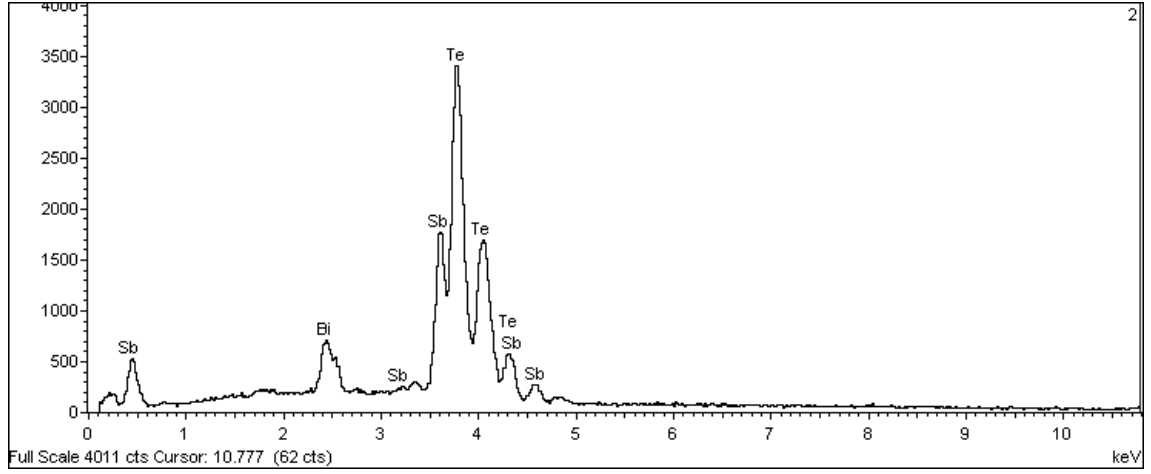
T1 numunesinin yüzey yapısını oluşturan tanelerin morfolojilerini daha detaylı görebilmek için 10000X büyütme oranında alınan SEM görüntüsü Şekil 4.8’de gösterilmektedir. Kısmen sıkışık kısmen de aralarında boşluklar bulunacak şekilde yüzeyde dağılan düzensiz küçük boyutlu yapılar ve bunların kendi aralarında belirli yönelimlere uyarak oluşturdukları taneler filmin yüzey yapısını tamamlamaktadır. Bu görüntüden bazı tanelerin çubuk görünümlü, bazılarının eşeksenli yapıya sahip oldukları ve bazılarının da daha karmaşık bir morfoloji sergiledikleri görülmektedir. Büyük boyutlu tanelerin oluşturdukları yığınların film yüzeyinin pürüzlülüğünü artırdığı düşünülmektedir. Şekil 4.9’da, incelenen film yüzeyinin farklı bölge ve noktalarından alınan EDX spektrumları gösterilmektedir. Şekil 4.9.a’daki EDX spektrumu Şekil 4.8’de gösterilen yüzeyin tamamından (Spektrum 1), Şekil 4.9.b’deki EDX spektrumu Şekil 4.8’de 2 nolu bölgeden (Spektrum 2), Şekil 4.9.c’deki EDX spektrumu Şekil 4.8’de 3 olarak işaretlenen noktadan (Spektrum 3) ve Şekil 4.9.d’deki EDX spektrumu Şekil 4.8’de 4 olarak belirtilen, büyük boyutlu tanelerin arasında yer alan boşluğun içerisinden (Spektrum 4) alınmıştır. Tablo 4.4’te verilen spektrum sonuçlarına bakıldığında, kimyasal analizleri yapılan tüm bölge ve noktaların birbirine yakın atomik yüzdelerde yalnızca Sb, Te ve Bi elementlerini ihtiva ettiği görülür. Film yüzeyinde herhangi bir ikincil faz oluşumunun olmadığı ve yüzeyin safsızlık atomları içermediği tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar ile birlikte diğer bölgelerden alınan bütün EDX spektrumları ve sonuçları beraber değerlendirildiğinde, filmin bileşim olarak alaşımlama yüzdelerine uygun oranlarda Sb, Te ve Bi içerdiği sonucuna varılmıştır.



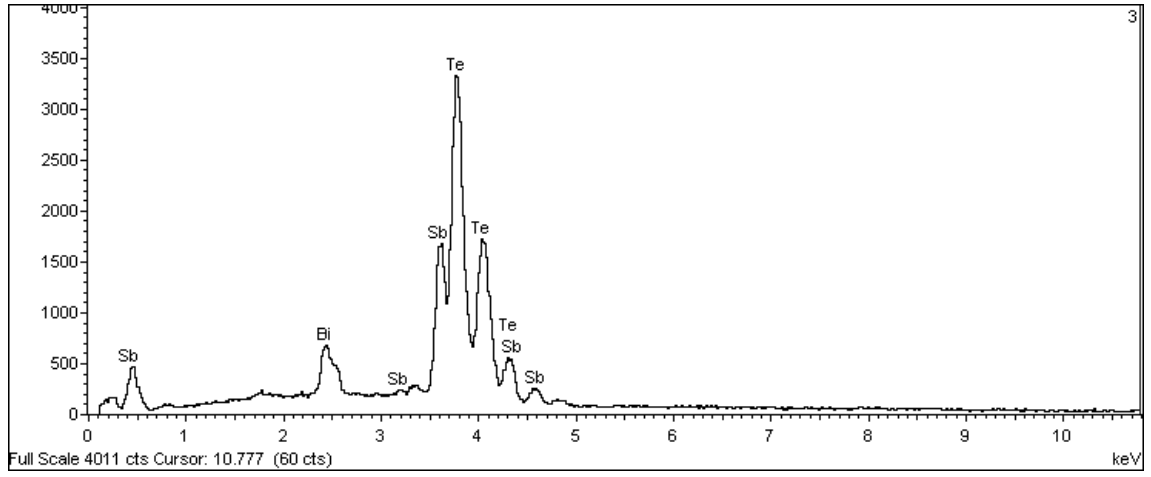
Şekil 4.8. T1 numunesinin farklı bir yüzey bölgesinden alınan SEM görüntüsü



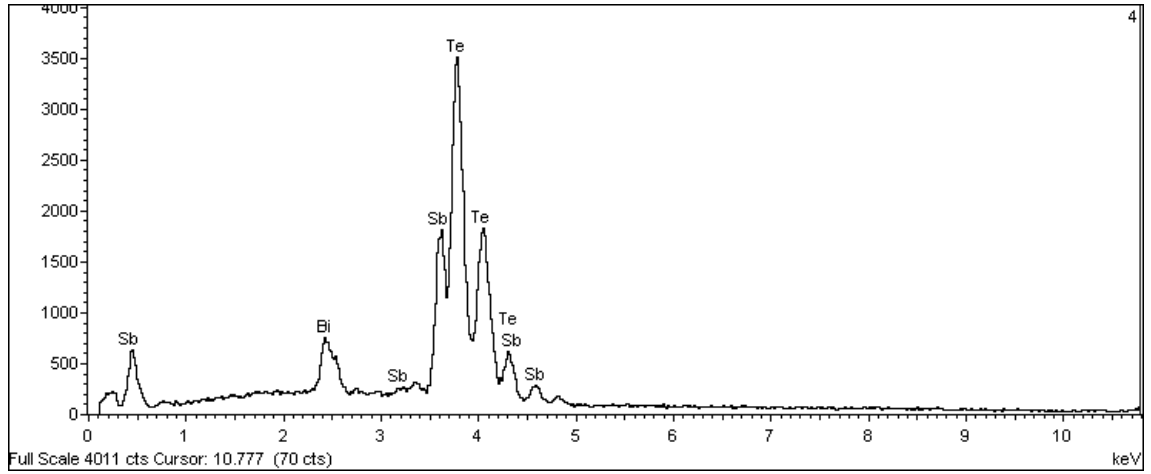
(a)



(b)



(c)



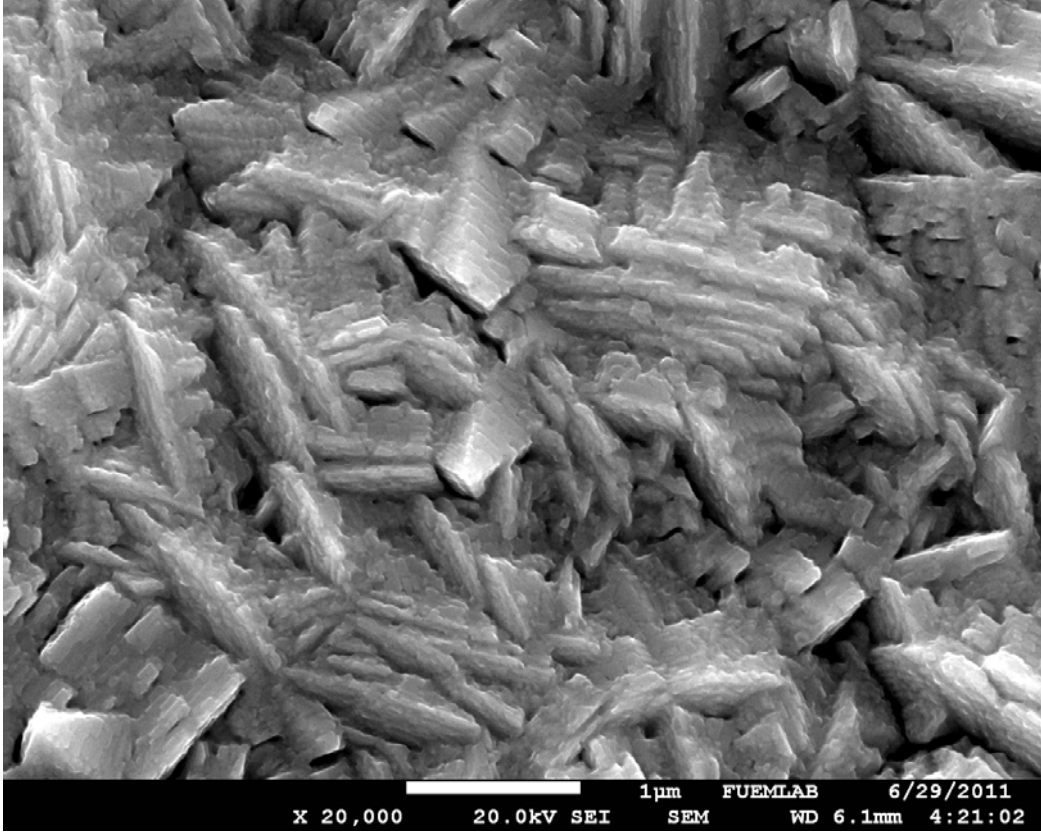
(d)

Şekil 4.9. Şekil 4.8’de (a) yüzeyin tamamından, (b) 2 nolu bölgeden, (c) 3 nolu ve (d) 4 nolu noktalardan alınan EDX spektrumları

Tablo 4.4. Şekil 4.9’da gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları

SPEKTRUM 1		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Sb	28,87	30,94
Te	61,85	63,26
Bi	9,28	5,80
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 2		
Sb	28,60	30,70
Te	61,77	63,27
Bi	9,63	6,03
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 3		
Sb	28,50	30,57
Te	62,13	63,57
Bi	9,37	5,86
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 4		
Sb	28,88	30,95
Te	62,83	63,25
Bi	9,29	5,80
Toplam	100,00	100,00

Şekil 4.10’da T1 numunesinin 20000X büyütmede alınan SEM görüntüsü gösterilmektedir. Şekil 4.8’de gözlenen yapıların detaylı görüntüleri bu büyütme oranında daha yakından izlenebilmektedir. Benzer morfolojik özelliklerin film yüzeyinin bu bölgesinde de sürdürüldüğü görülür. Film yüzeyinde ortalama büyüklükleri ~0,25 µm olan küçük boyutlu yapıların birleşmeleri sonucu ortaya çıkan büyük boyutlu tane yığınlarının karmaşık şekilleri bu bölgede de net olarak gözlenilebilmektedir. Yapılar gelişi güzel yönelimlidirler ve film pürüzlü bir yüzeye sahiptir.

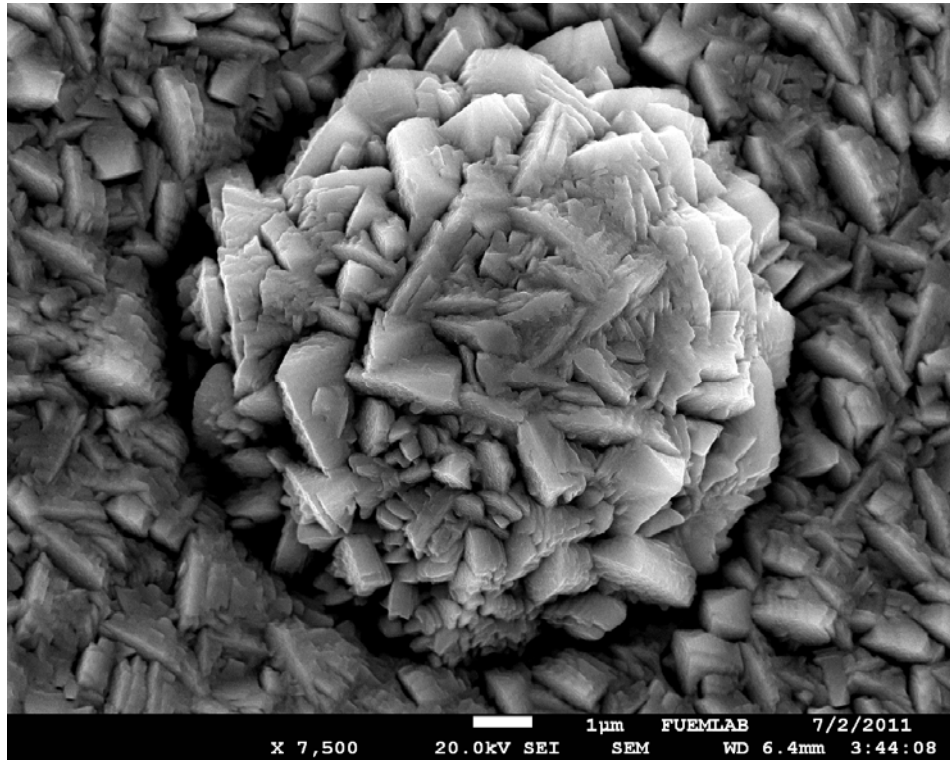


Şekil 4.10. Şekil 4.8’de gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü

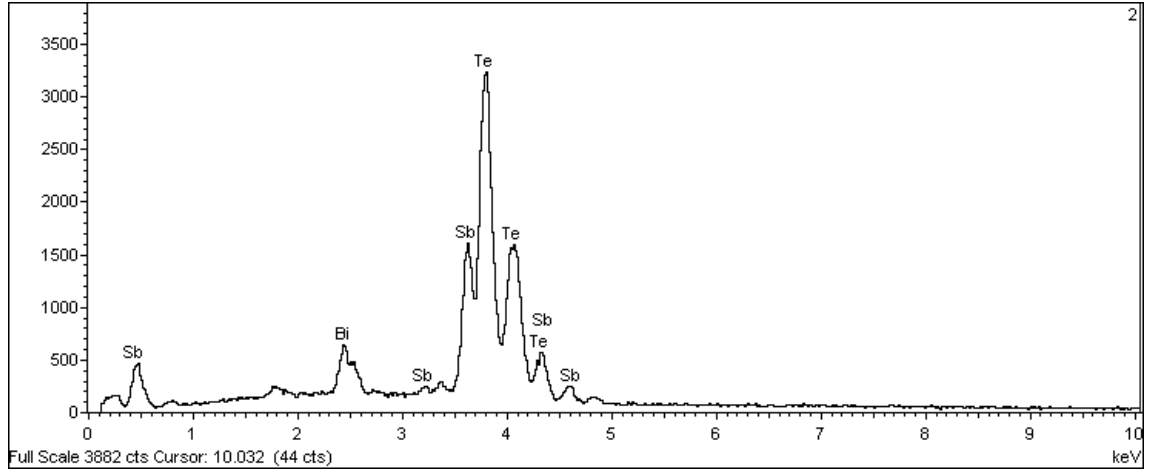
T1 numunesinin farklı bölgelerinden alınan SEM görüntülerinde, film yüzeyinde daha ilginç görünümlü yapılarında var olduğu gözlenmiştir. 400X büyütmede çekilen Şekil 4.11’deki SEM görüntüsünde bu ilginç yapıların 6 tanesi görülebilmektedir. Bu yapıların tane yığınlarının oluşturduğu topaklar oldukları düşünülmektedir. Film yüzeyinde yer alan bu büyük boyutlu topaklardan bir tanesinin 7500X büyütmede alınan daha yakın görünümlü SEM resmi Şekil 4.12’de ve bu topağın üzerinden alınan EDX spektrumu da Şekil 4.13’te gösterilmektedir. Görüntüden de görülebildiği gibi, bu topakların farklı büyüklüklerdeki tanelerin bir araya gelmeleri sonucu oluştukları görülür. T1 numunesinin farklı bölgelerinde yapısal yığınların bulunduğu tespit edilmişti, ancak hiçbirinin boyutu bu oranda büyük değildi. Küresel yapıdaki topağın çapı yaklaşık olarak 10,8 μm olarak ölçülmüştür. Tablo 4.5’te verilen EDX sonuçları, topağın atomik yüzde olarak % 30,36 Sb, % 64,18 Te ve % 5,45 Bi kompozisyonu ile film yapısına dahil olduğu görülür. Tahmin edilenin aksine herhangi bir yabancı veya ikincil fazın varlığına rastlanmamıştır.



Şekil 4.11. T1 numunesinde film yüzeyindeki büyük topakları gösteren SEM görüntüsü



Şekil 4.12. Şekil 4.11’de ok ile gösterilen topağın detaylı SEM görüntüsü



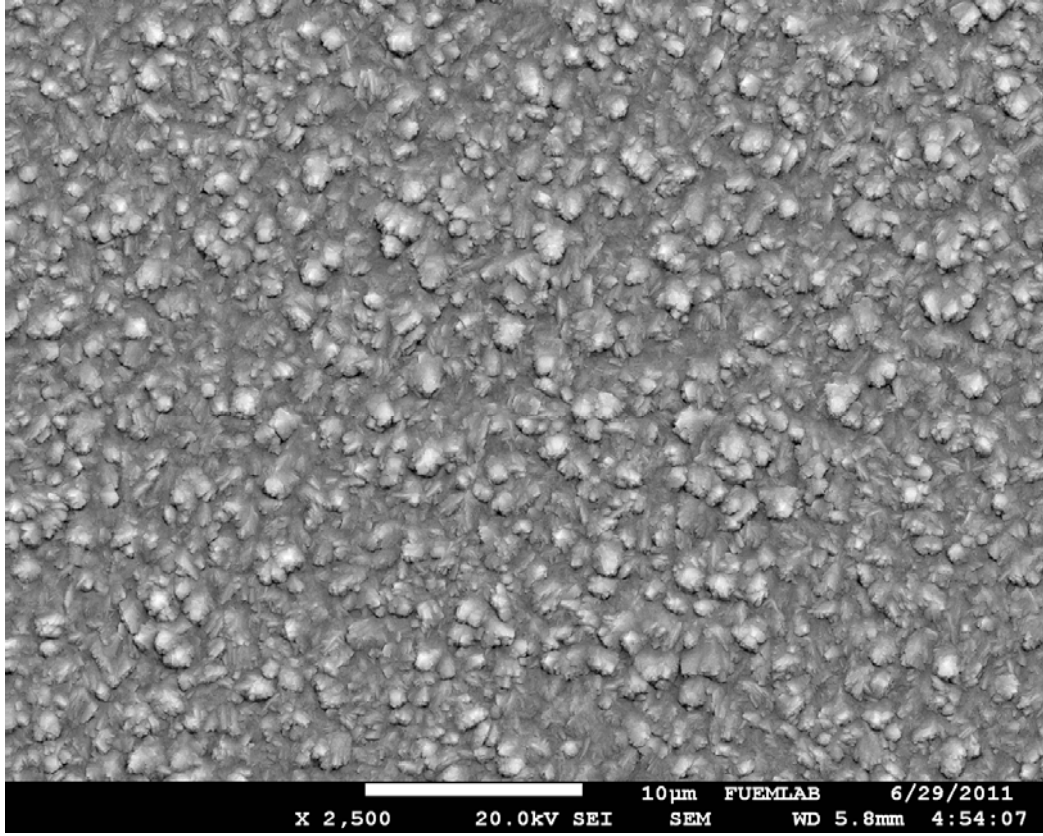
Şekil 4.13. Şekil 4.12’deki topağın üzerinden alınan EDX spektrumu

Tablo 4.5. Şekil 4.13’teki EDX spektrumunun sonuçları

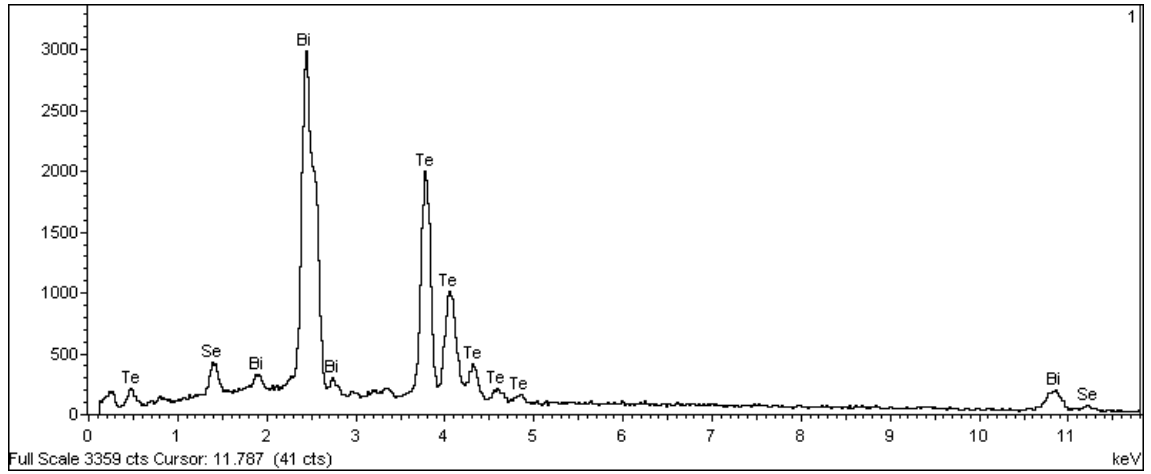
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Sb	28,38	30,36
Te	62,87	64,18
Bi	8,75	5,46
Toplam	100,00	100,00

4.1.1.2. T2 Numunesinin SEM Gözlemleri

Şekil 4.14, T2 numunesinin 2500X büyütme oranında film yüzeyinin genel morfolojisini gösteren SEM görüntüsüdür. Film yüzeyinin boyutları $\sim 0,6 \mu\text{m}$ ile $\sim 2,8 \mu\text{m}$ aralığında değişen topak görünümlü tane yapıları içerdiği görülür. İlk izlenimler filmin pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu yönündedir. Yüzeyin genel kimyasal element analizinin yapılması amacıyla yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumun Şekil 4.15’te gösterilmektedir. Tablo 4.6’da verilen EDX spektrumu sonuçları değerlendirildiğinde, yüzeydeki yapıların atomik olarak % 56,35 Te, % 37,33 Bi ve % 6,32 Se içerdiği görülür.



Şekil 4.14. T2 numunesinin yüzeyinin genel SEM görüntüsü

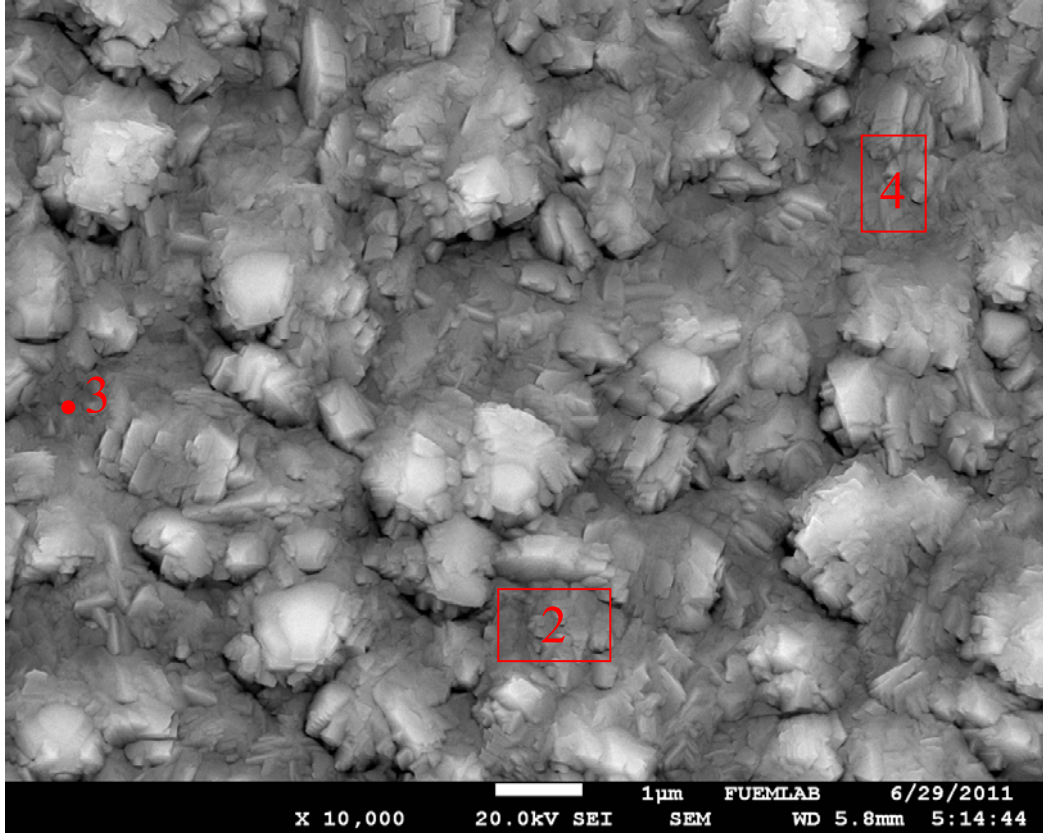


Şekil 4.15. Şekil 4.15'te gösterilen film yüzeyinin tamamından alınan EDX spektrumu

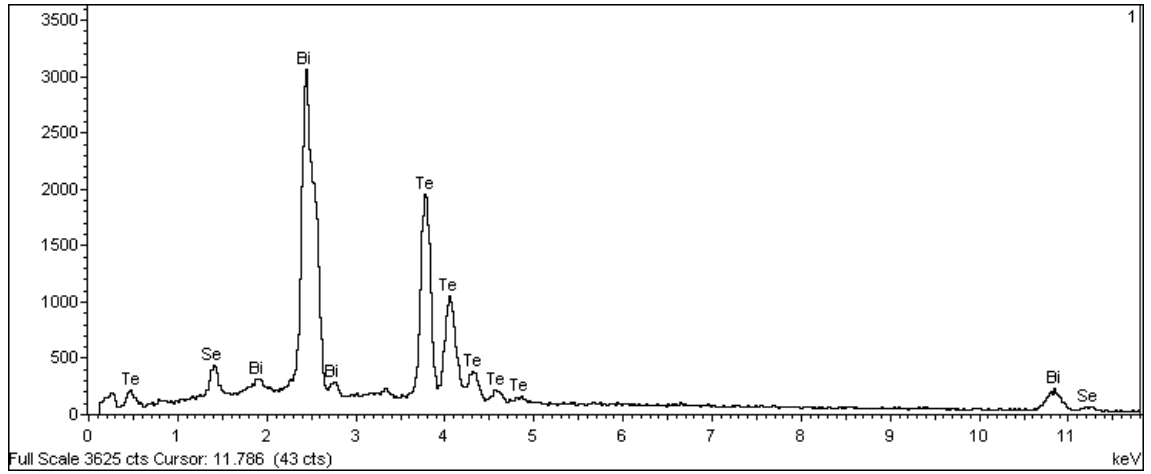
Tablo 4.6. Şekil 4.16'daki EDX spektrumunun sonuçları

Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Se	3,22	6,32
Te	46,42	56,35
Bi	50,36	37,33
Toplam	100,00	100,00

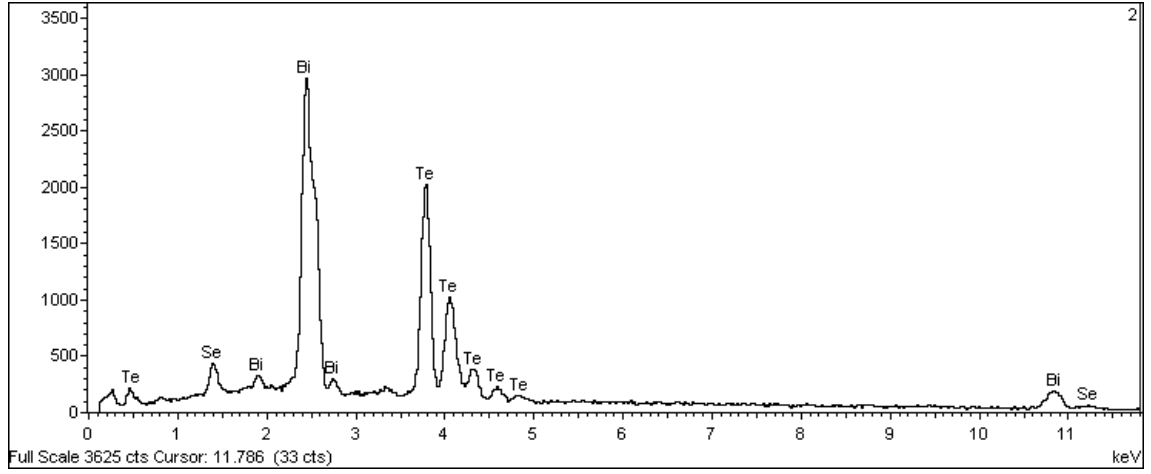
T2 numunesinde film yüzeyini oluşturan topak şeklindeki yapıların morfolojilerini daha yakından gösteren 10000X büyütmeli SEM görüntüsü Şekil 4.16'da gösterilmektedir. SEM görüntüsünden, film yüzeyinin aslında çok daha küçük boyutlu ve karmaşık morfolojili yapılardan oluştuğu görülür. Ölçülen ortalama boyutlar $\sim 0,15 \mu\text{m}$ ile $\sim 0,8 \mu\text{m}$ aralığındadır. Bu yapılar yüzeyin her bölgesinde bulunarak film yapısını oluşturmaktadırlar. Bazıları yüzeyde gömülmüş halde, bazıları ise oluşturdıkları yığınlar ile topaklar şeklinde yer almaktadırlar. T2 filminin yüzey morfolojisini oluşturan bu yapıların kimyasal analizleri için alınan EDX spektrumları sırasıyla Şekil 4.17.a, b, c ve d'de gösterilmektedir. Şekil 4.17.a'daki EDX spektrumu Şekil 4.16'da gösterilen film yüzeyinin tamamından (Spektrum 1), Şekil 4.17.b'deki EDX spektrumu Şekil 4. 16'da gösterilen film yüzeyinin 2 nolu bölgesinden (Spektrum 2), Şekil 4.17.c'deki EDX spektrumu Şekil 4.16'da gösterilen film yüzeyinin 3 olarak işaretlenen noktasından (Spektrum 3) ve Şekil 4.17.d'deki EDX spektrumu Şekil 4. 16'da gösterilen film yüzeyinin 4 nolu bölgesinden (Spektrum 4) alınmıştır. Spektrum sonuçları Tablo 4.7'de verilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, film yüzeyinin kimyasal bileşimi Se, Te ve Bi elementlerinden oluşmaktadır. Atomik olarak birbirine yakın olan yüzdelere film incelenen yüzeyinin farklı nokta ve bölgelerinin aynı kompozisyona sahip olduğu görülür. İkincil bir fazın izine ve herhangi bir safsızlığa rastlanmamaktadır. Bunlar arzu edilen sonuçlardır. Çünkü bu sonuçlarla T2 filminin alaşımlama oranlarına uygun bir şekilde büyütüldüğü anlaşılabilmektedir.



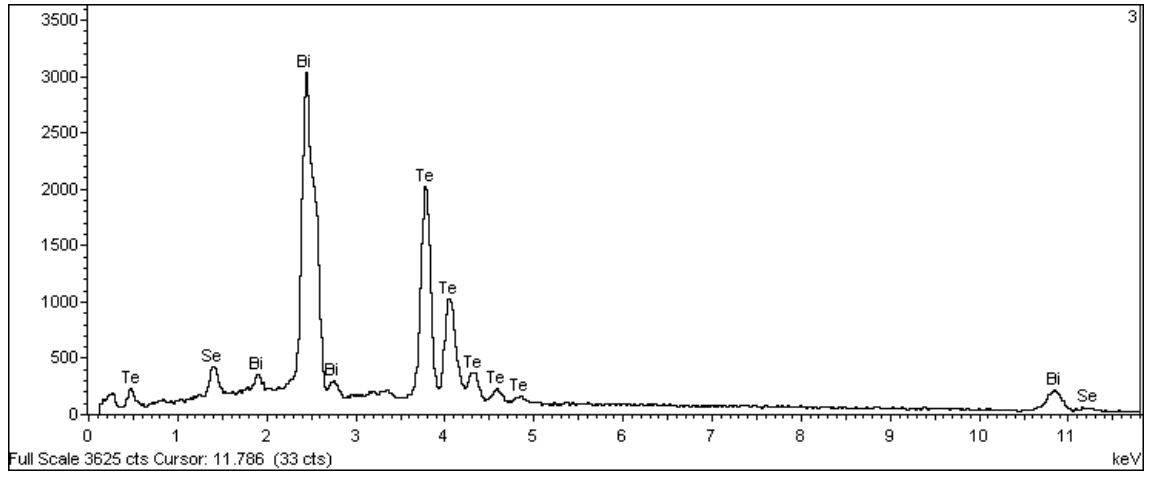
Şekil 4.16. T2 numunesinin yüzeyindeki tane yapılarının SEM görüntüsü



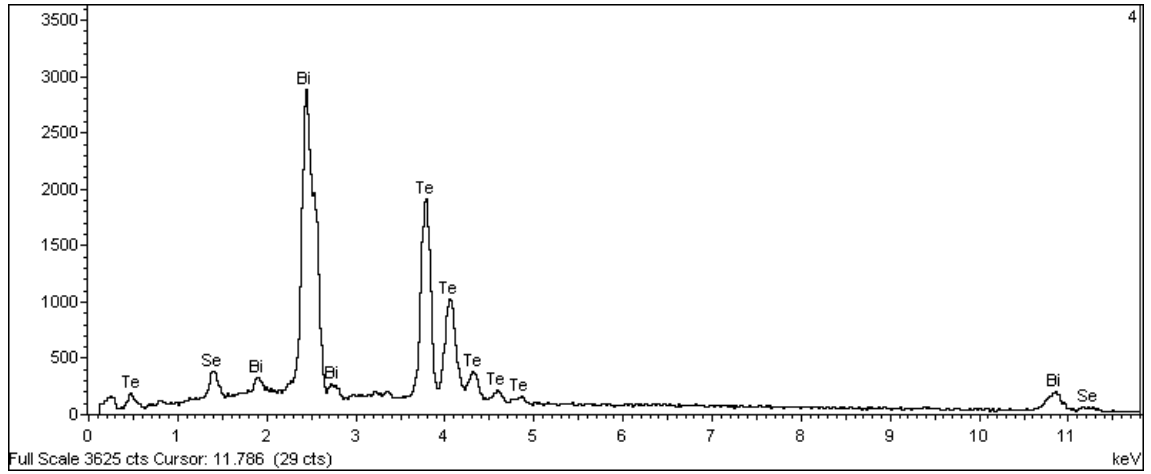
(a)



(b)



(c)



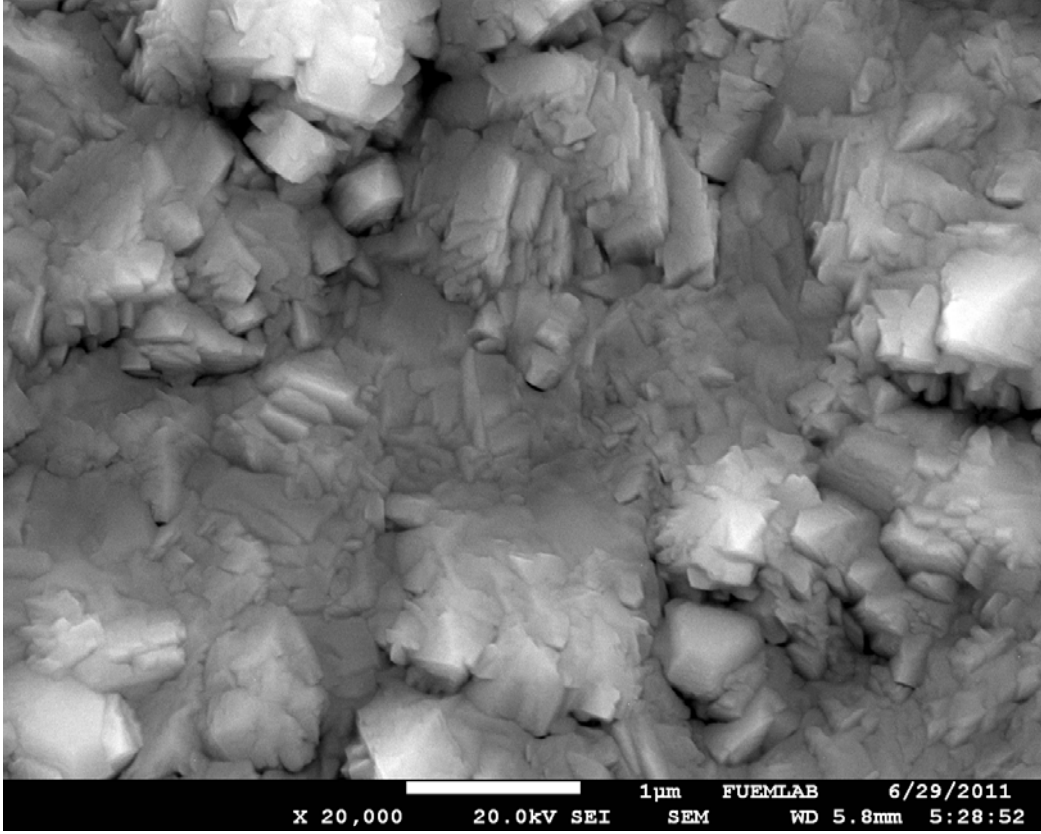
(d)

Şekil 4.17. Şekil 4.17'deki film yüzeyinin **(a)** tamamından, **(b)** 2 nolu bölgeden, **(c)** 3 olarak işaretlenen noktadan ve **(d)** 4 nolu bölgeden alınan EDX spektrumları

Tablo 4.7. Şekil 4.18’de gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları

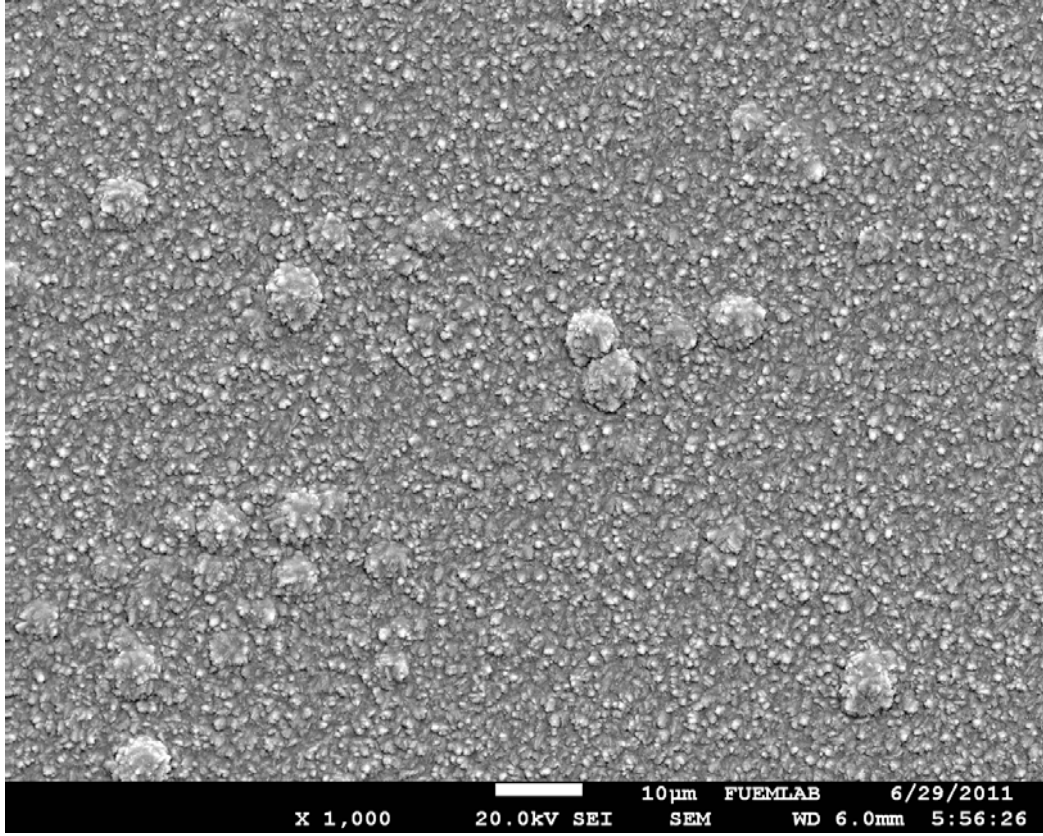
SPEKTRUM 1		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Se	3,24	6,36
Te	46,39	56,31
Bi	50,37	37,33
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 2		
Se	3,26	6,38
Te	46,74	56,63
Bi	50,00	36,99
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 3		
Se	3,50	6,86
Te	46,38	56,11
Bi	50,12	37,03
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 4		
Se	3,17	6,20
Te	47,10	57,03
Bi	49,73	36,77
Toplam	100,00	100,00

Şekil 4.18, aynı bölgenin 20000X büyütme oranında alınan SEM görüntüsüdür. Bu büyütmede, film yüzeyinde yer alan düzensiz ve gelişmiş güzel yönelimli tane yapıları daha net görülmektedir. Yapılar, aralarında boşluk kalmayacak şekilde yüzeyin içerisinde dağılmakta ve yığınlar oluşturarak topaklaşmaktadırlar.

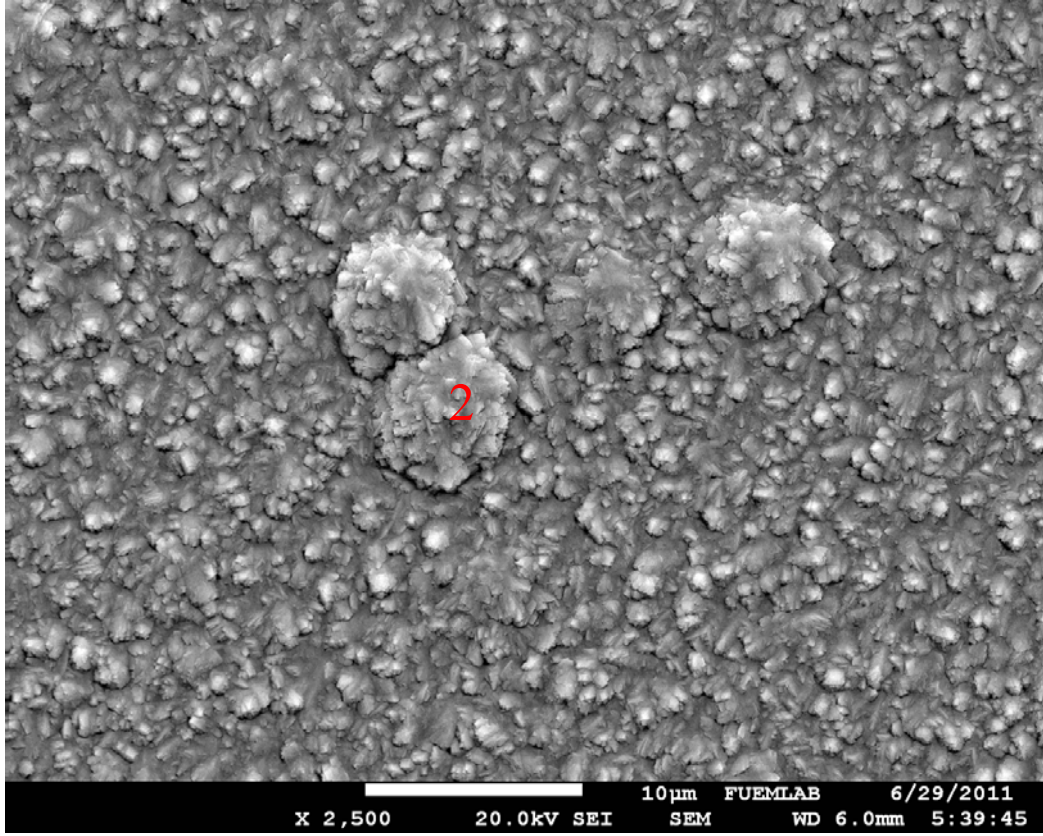


Şekil 4.18. Şekil 4.18'deki bölgenin detaylı SEM görüntüsü

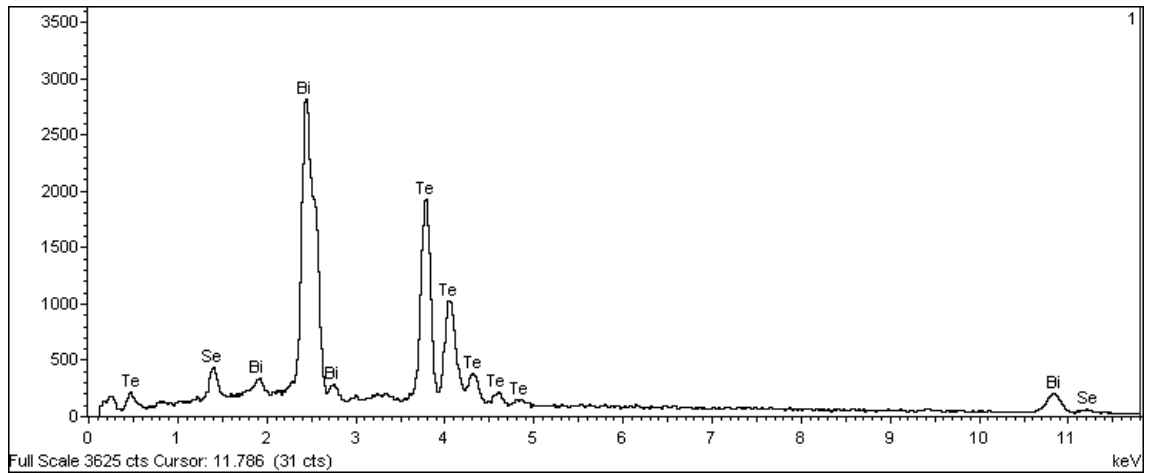
T1 numunesinde gözlenen büyük boyutlu topaklar T2 numunesinde de gözlenmiştir. Şekil 4.19'da büyük boyutlu topakların yoğun bir şekilde yer aldıkları film yüzeyinin 1000X büyütmede çekilen SEM resmi gösterilmektedir. T1 numunesi ile mukayese edildiğinde, T2 numunesinin film yüzeyi çok daha fazla sayıda topak görünümlü yapılar içermektedir. Şekil 4.20, T2 numunesinin topakların da bulunduğu yüzey bölgesinden 2500X büyütme oranında alınan SEM görüntüsüdür. Büyük boyutlu topaklar dışında film yüzeyinin morfolojisinin incelenen diğer bölgeler ile aynı özellikleri sergilediği görülmektedir. Görüntüdeki büyük boyutlu topakların ortalama çapları $\sim 8,5 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. Yüzeyin tamamından ve 2 nolu topaktan alınan EDX spektrumları sırasıyla Şekil 4.21.a ve b'de gösterilmektedir. Tablo 4.8'deki spektrum sonuçlarından, hem film yüzeyinin hem de topakların atomik olarak birbirine yakın yüzdelerde Se, Te ve Bi atomlarını içerdikleri görülür. Bu sonuçlar, T1 filminde olduğu gibi T2 filminde de yüzey morfolojisinin benzer şekilde bazı küçük boyutlu tanelerin bir araya gelerek çok daha büyük boyutlu yığınlar oluşturarak bu topaklanmaları oluşturduklarını göstermektedir.



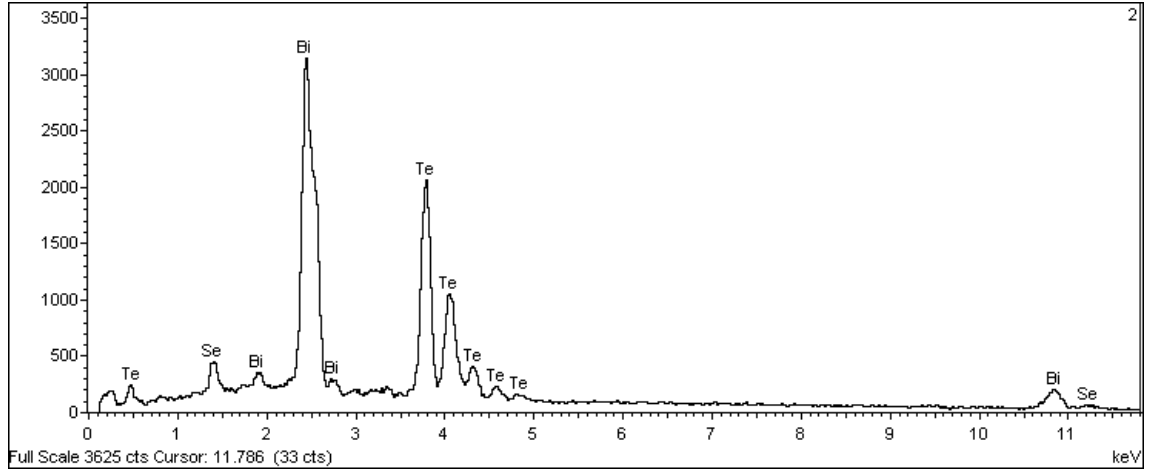
Şekil 4.19. T2 numunesinin film yüzeyindeki büyük boyutlu topakların SEM görüntüsü



Şekil 4.20. Şekil 4.20'deki büyük boyutlu topakların bazılarının daha yakından çekilen SEM görüntüsü



(a)



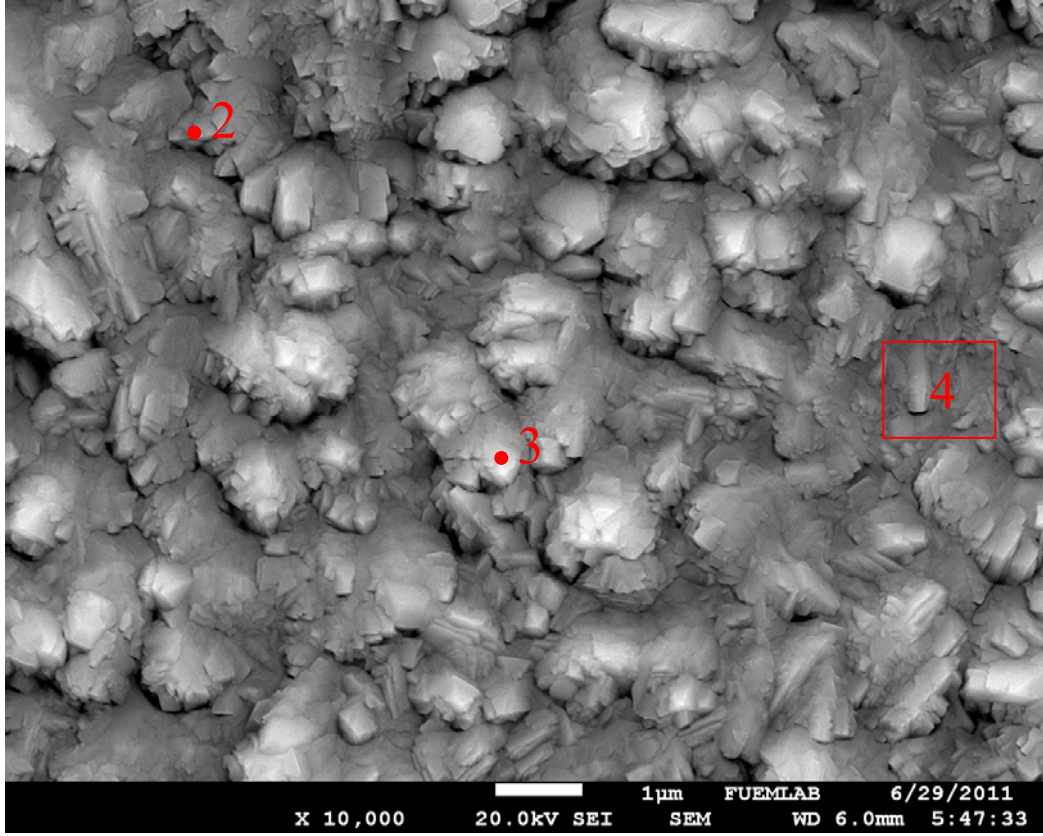
(b)

Şekil 4.21. Şekil 4.21'deki bölgenin (a) tamamından ve (b) 2 nolu topağın üzerinden alınan EDX spektrumları

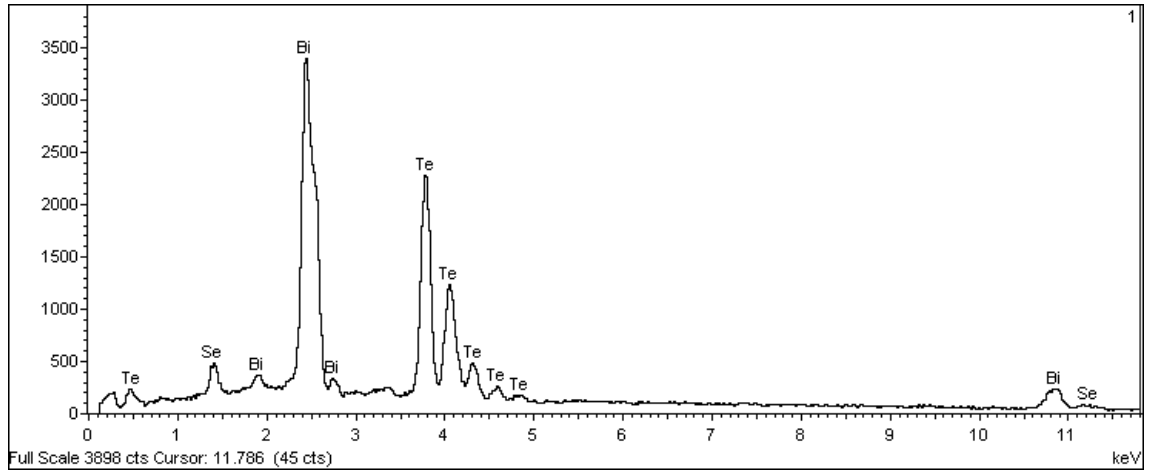
Tablo 4.8. Şekil 4.22'de gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları

SPEKTRUM 1		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Se	3,54	6,91
Te	46,72	56,41
Bi	49,74	36,68
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 2		
Se	3,40	6,67
Te	45,99	55,82
Bi	50,61	37,51
Toplam	100,00	100,00

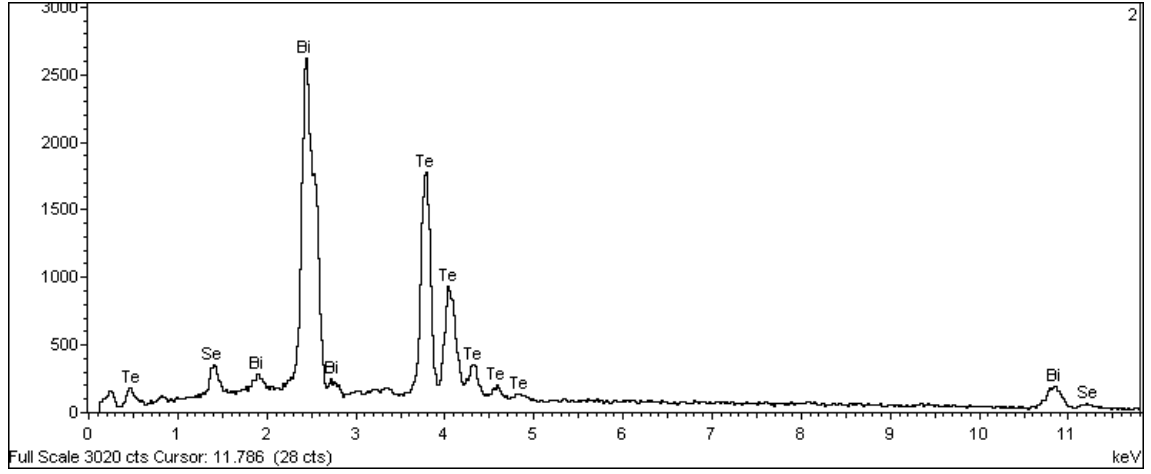
T2 numunesinin yüzeyini oluşturan yapıların 10000X büyütme oranında çekilen SEM görüntüsü Şekil 4.22’de gösterilmektedir. Yapıların ortalama boyutları $\sim 0,14 \mu\text{m}$ ile $\sim 0,55 \mu\text{m}$ arasında değişmektedir. Şekil 4.23.a’da gösterilen EDX spektrumu yüzeyin tamamından (Spektrum 1), Şekil 4.23.b’de gösterilen EDX spektrumu film yüzeyinde 2 olarak işaretlenen noktadan (Spektrum 2), Şekil 4.23.c’de gösterilen EDX spektrumu film yüzeyindeki 3 nolu noktadan (Spektrum 3) ve Şekil 4.23.d’de gösterilen EDX spektrumu 4 nolu bölgeden (Spektrum 4) alınmıştır. Spektrum sonuçları Tablo 4.9’da verilmektedir. Sonuçlara bakıldığında, Şekil 4.22’deki film yüzeyinin atomik olarak yüzde bileşim oranlarının hem kendi içerisinde hem de T2 filminin incelenen diğer bölgelerinden alınan EDX spektrumlarının sonuçları ile ortalama olarak birbirine çok yakın değerler oldukları görülmektedir. Buradan genel sonuçlar itibarı ile T2 filminde alaşımlama oranlarının büyütme sırasında başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği ve filmin başka bir faz içermediği anlaşılmaktadır. Şekil 4.24 aynı bölgenin 20000X büyütmede alınan daha detaylı yüzey görüntüsüdür. Filmin diğer bölgelerle benzer morfolojik özellikler sergilediği açıkça gözlemlenmektedir.



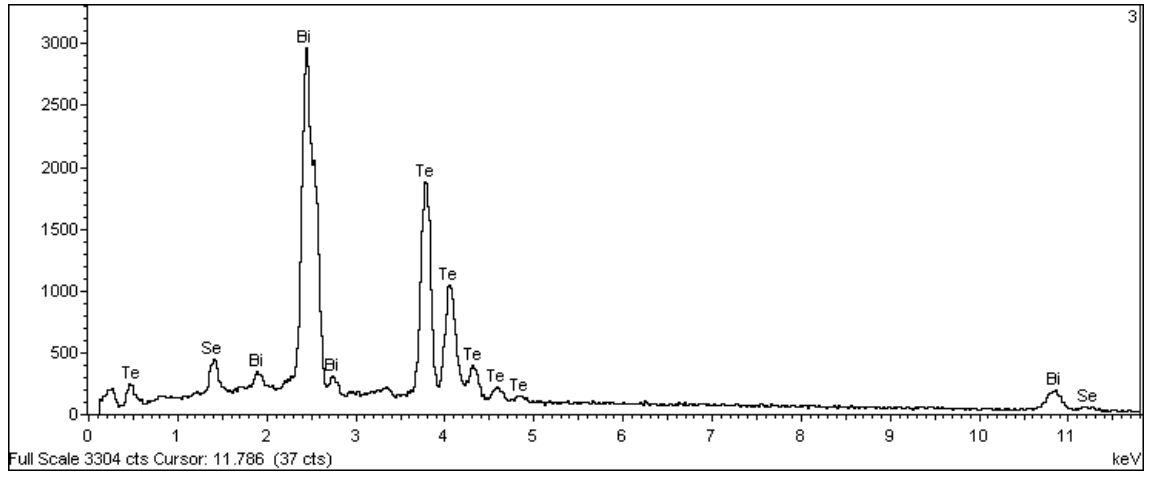
Şekil 4.22. T2 numunesinin farklı bir bölgesinden alınan ve tane yapılarını gösteren SEM görüntüsü



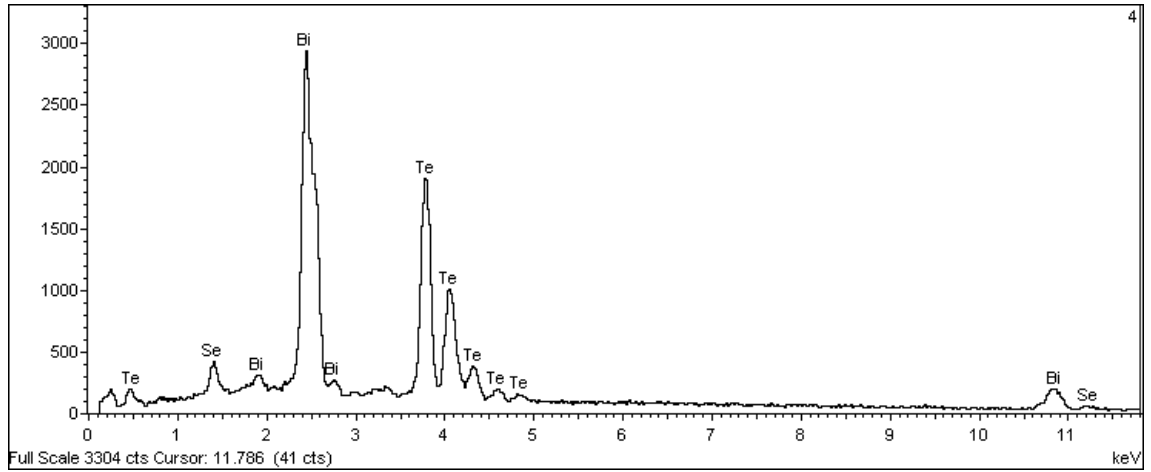
(a)



(b)



(c)

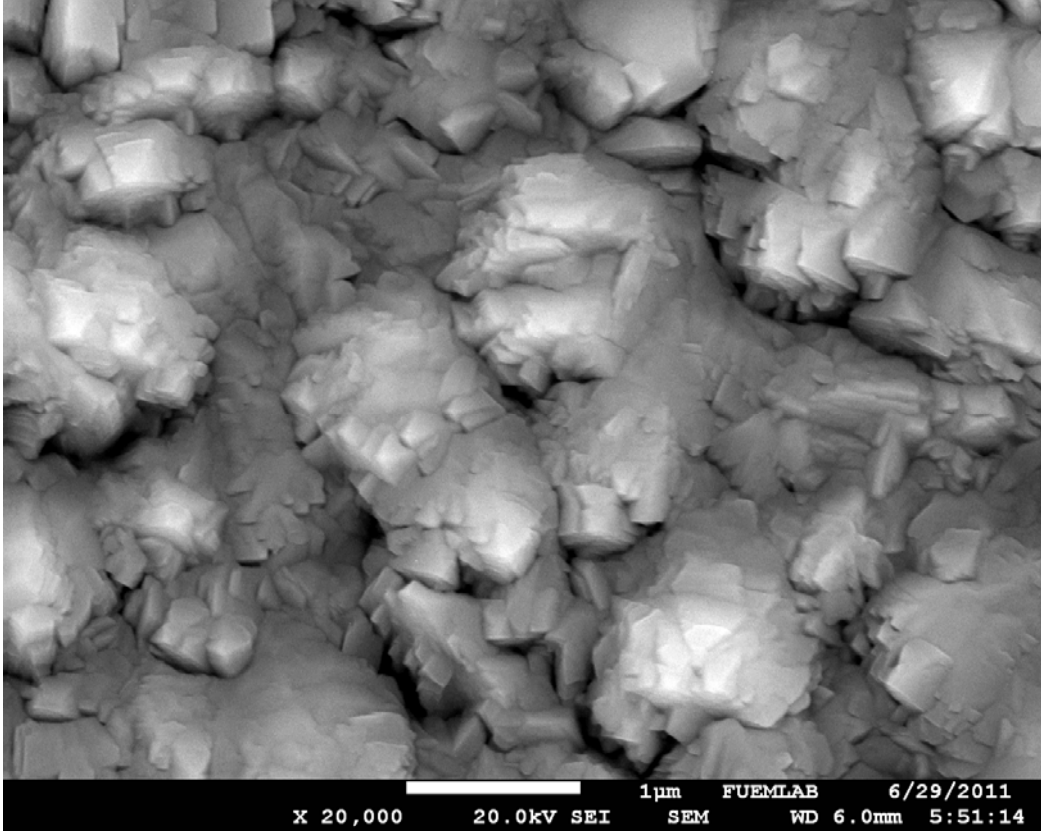


(d)

Şekil 4.23. Şekil 4.23'te gösterilen film yüzeyinin (a) tamamından, (b) 2, (c) 3 olarak işaretlenen noktalarından ve (d) 4 nolu bölgeden alınan EDX spektrumları

Tablo 4.9. Şekil 4.24’te gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları

SPEKTRUM 1		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Se	3,35	6,55
Te	46,69	56,52
Bi	49,96	36,93
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 2		
Se	2,93	5,74
Te	47,49	57,57
Bi	49,58	36,69
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 3		
Se	3,64	7,12
Te	46,04	55,70
Bi	50,32	37,18
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 4		
Se	3,17	6,21
Te	46,70	56,66
Bi	50,13	37,13
Toplam	100,00	100,00



Şekil 4.24. T2 numunesinin Şekil 4.23’te gösterilen film yüzeyinin detaylı SEM görüntüsü

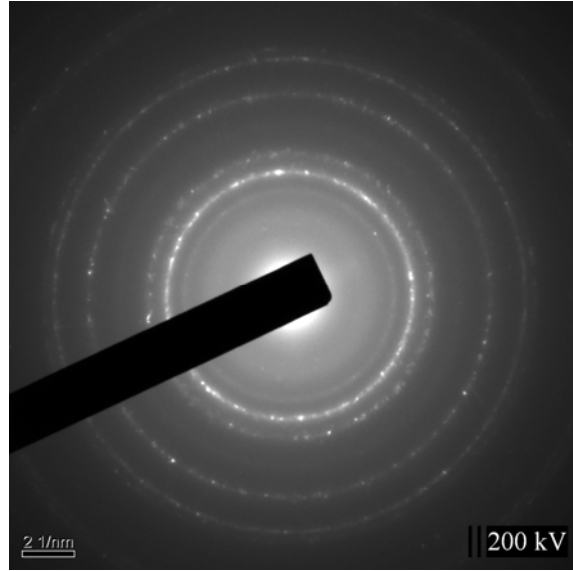
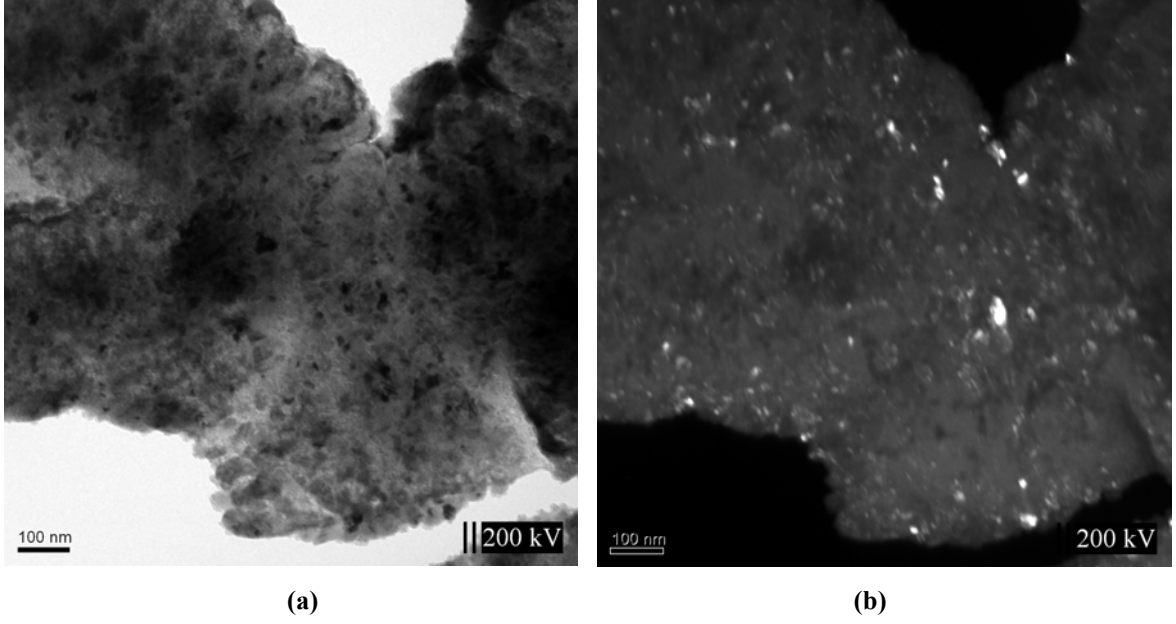
4.1.2. TEM Gözlemleri

T1 ve T2 termoelektrik film numunelerinin TEM incelemelerinde düzlem-görüntü ve kesit-alan TEM numuneleri kullanıldı. Numuneler mekanik inceltme işlemlerinden sonra argon-iyon incelticisinde hazırlandı.

4.1.2.1. T1 Numunesinin TEM Gözlemleri

Şekil 4.25.a, b ve c’de düzlem-görüntü T1 numunesinin sırasıyla aydınlık-alan, karanlık-alan TEM görüntüleri ve görüntülenen bölgeden alınan uygun SAD deseni gösterilmektedir. Aydınlık-alan ve karanlık-alan görüntülerinden T1 numunesinin mikroyapısının ince tanelerden oluştuğu görülür. Tane boyutları ~10 nm ile ~35 nm arasında değişmektedir. Difraksiyon halkalarından oluşan SAD deseni, nano boyutlu ince

taneler arasında yönelim ilişkisi bulunmadığı göstermektedir. Taneler gelişi güzel yönelimleri ile film yapısını oluşturmaktadırlar.



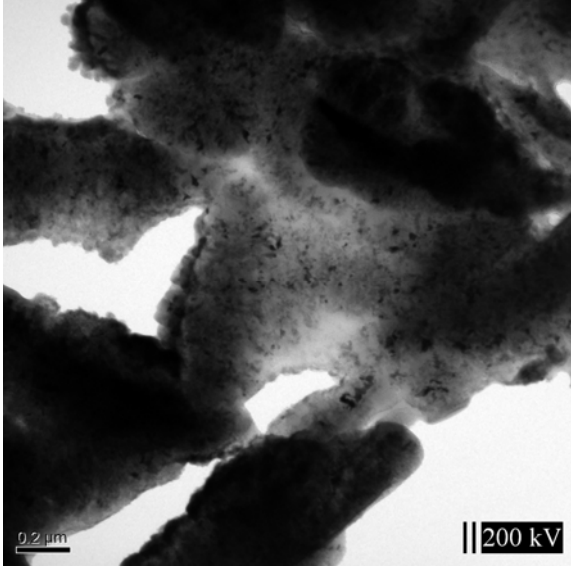
Şekil 4.25. Düzlem-görüntü T1 numunesinin nano-boyutlu tanelerden oluşan mikroyapısını gösteren (a) aydınlık-alan, (b) karanlık-alan TEM görüntüleri ve (c) SAD deseni

Düzlem-görüntü T1 numunesinin ince mikroyapıya sahip başka bir bölgesi Şekil 4.26'da gösterilmektedir. Sırasıyla Şekil 4.26.a ve b'deki aydınlık-alan ve karanlık-alan resimlerinden doğrudan ölçülen tane boyutları ~ 10 nm ile ~ 30 nm arasındadır. Şekil 4.26.c'deki SAD deseni gelişi güzel yönelimli çok kristalli yapının kanıtı olan difraksiyon halkalarından oluşmaktadır. Daha düşük büyütmede alınan bu görüntülerden T1 numunesinin ince tanelerden oluşan mikroyapısının filmin genelinde devam ettiği düşünülmektedir. SAD deseni sadece difraksiyon halkalarından oluşmaktadır. Bu durum incelenen bölge içerisinde farklı ikincil bir fazın bulunmadığını göstermektedir.

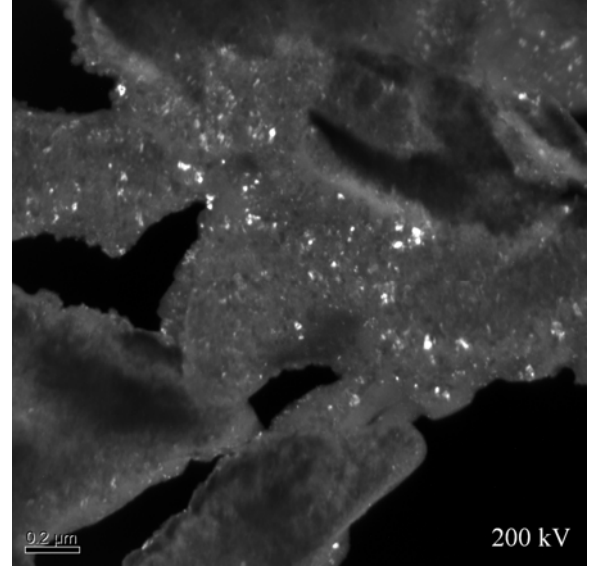
Termoelektrik T1 filminin mikroyapısı hakkında daha net ve kesin bilgiler edinebilmek için düzlem-görüntü T1 numunesinin farklı birçok bölgesinden aydınlık-alan, karanlık-alan TEM görüntüleri ve difraksiyon desenleri alınmıştır. Şekil 4.27.a'da gösterilen aydınlık-alan TEM görüntüsünden, T1 numunesinin mikroyapısını oluşturan ince tanelerin yapısal davranışlarının SEM gözlemlerinden elde edilen sonuçlar ile paralellik sergiledikleri görülmektedir. İnce yapıli tanelerin oluşturdıkları yığınlar aydınlık-alan görüntüsünde çok net bir şekilde gözlenebilmektedir. Bu yığınların ilk bakışta sahip oldukları görünüm, tıpkı SEM resimlerinde sahip oldukları görünüm gibidir. Şekil 4.27.b'deki karanlık-alan TEM resminde ince mikroyapı daha kolay bir şekilde izlenmektedir. Aydınlık ve karanlık-alan görüntülerinden ölçülen tane boyutlarının ~ 10 nm ile ~ 30 nm arasında değiştiği belirlenmiştir. Sadece difraksiyon halkalarından oluşan SAD deseni (Şekil 4.27.c) çok kristalli taneler arasında yönelim ilişkisi bulunmadığını kanıtlamaktadır.

Şekil 4.28'de farklı bölgelerden alınan aydınlık-alan ve karanlık-alan TEM görüntüleri gösterilmektedir. Karanlık-alan TEM resminden nano boyutlu tanelerin oluşturduğu ince mikroyapı açıkça görülmektedir. Bununla birlikte aydınlık-alan TEM resmi dikkatlice incelendiğinde nano boyutlu tanelerin oluşturdıkları daha büyük boyutlu tane kümeleri fark edilebilmektedir. Elde edilen bu ve benzeri görüntülerden düzlem-görüntü T1 numunesinin mikroyapısının özünde ince tanelerden meydana geldiği ama bu ince tanelerin de kendi aralarında daha büyük boyutlu tane kümeleri oluşturarak mikroyapıyı tamamladıkları görülmektedir.

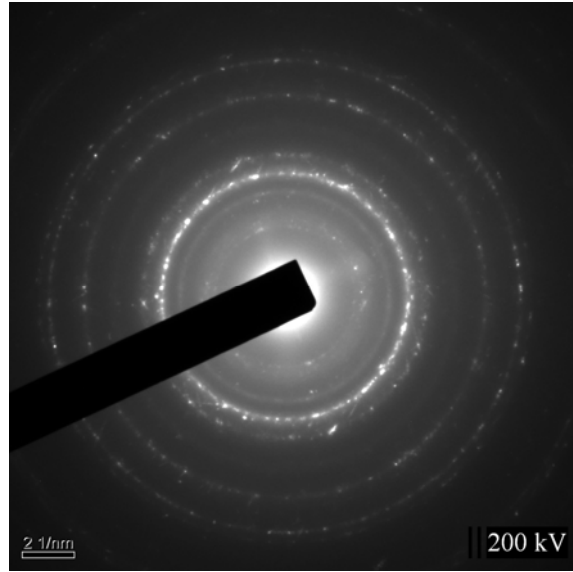
Düzlem görüntü T1 numunesinin farklı bölgelerinden alınan aydınlık-alan TEM görüntüleri Şekil 4.29'da gösterilmektedir. 4 farklı bölgeden alınan bu görüntülerden, T1 filminin ince mikroyapısı net bir şekilde gözlenmektedir. Mikroyapı tümüyle gelişi güzel yönelimli çok kristalli tanelerden oluşmaktadır. Herhangi bir ikincil faza ve yapısal bozukluklara rastlanmamaktadır.



(a)

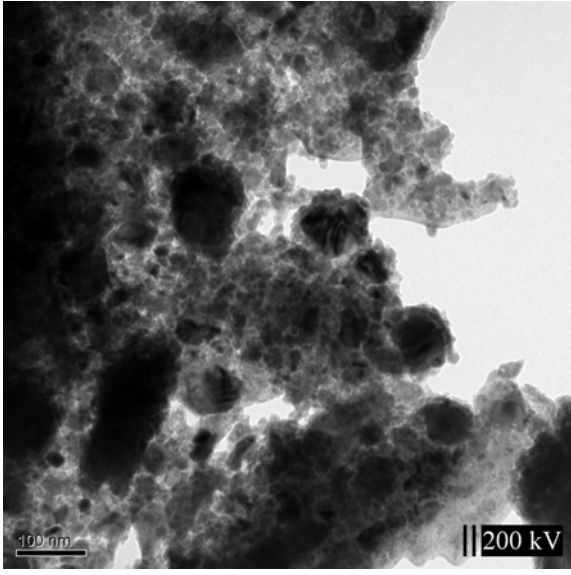


(b)

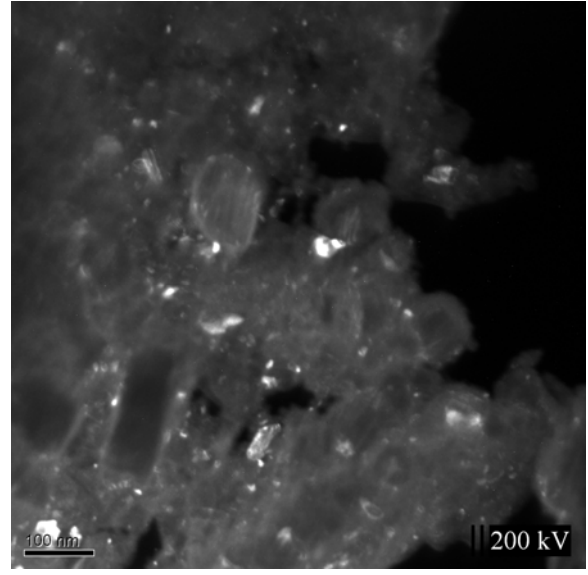


(c)

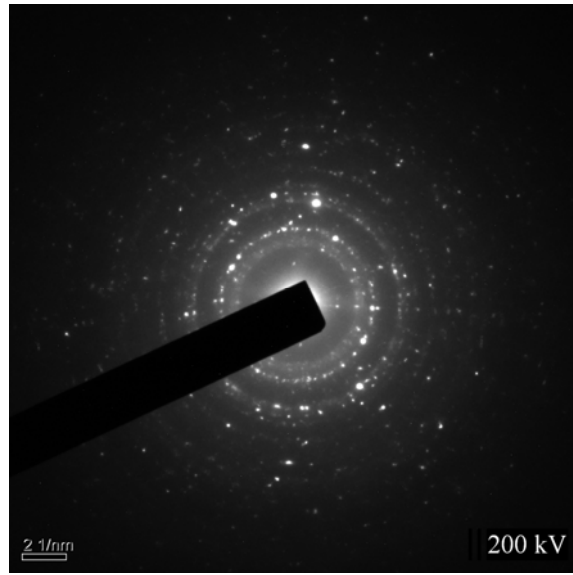
Şekil 4.26. Düzlem-görüntü T1 numunesinin ince mikroyapısını gösteren **(a)** aydınlık-alan, **(b)** karanlık-alan TEM resimleri ve **(c)** uygun SAD deseni



(a)

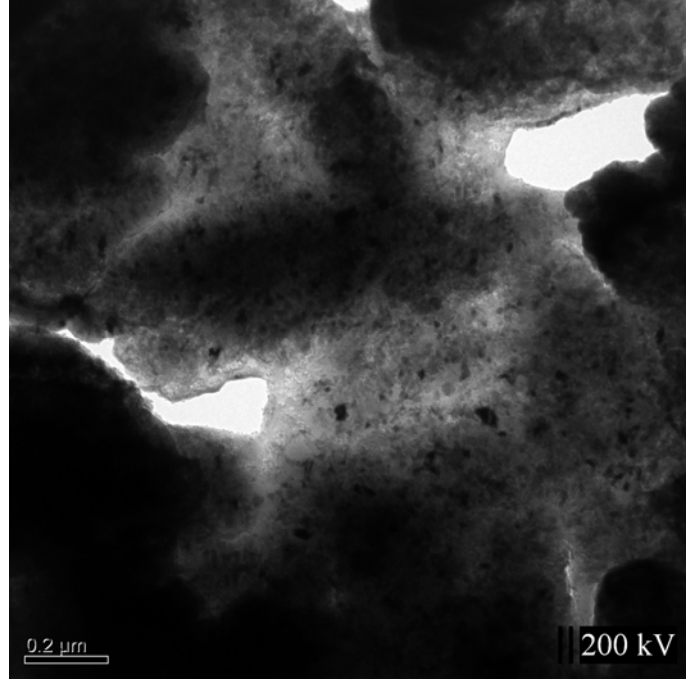


(b)

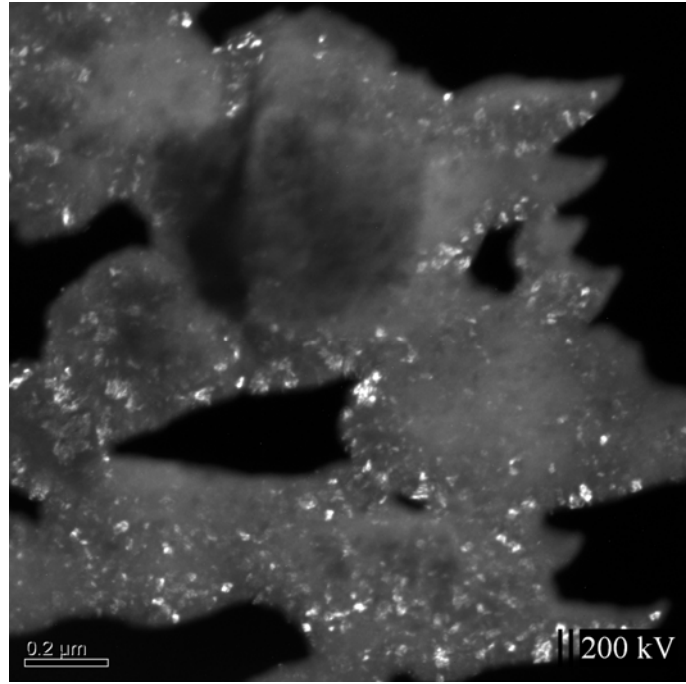


(c)

Şekil 4.27. Düzlem-görüntü T1 numunesindeki ince taneleri ve bunların oluşturdukları kısmi yığımlarını gösteren (a) aydınlık-alan, (b) karanlık-alan TEM görüntüleri ve (c) SAD deseni

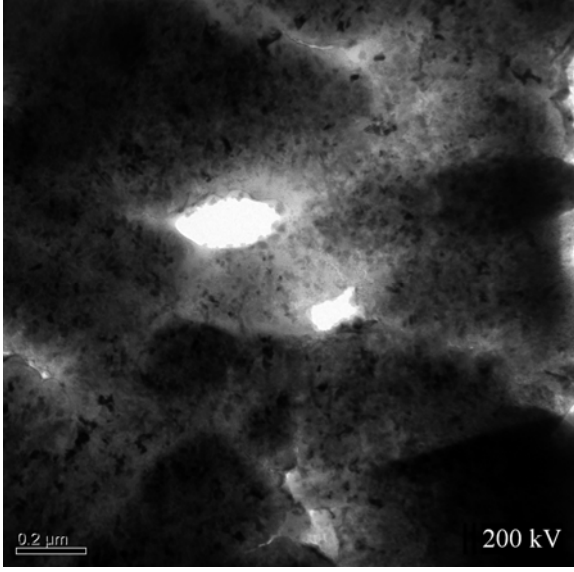


(a)

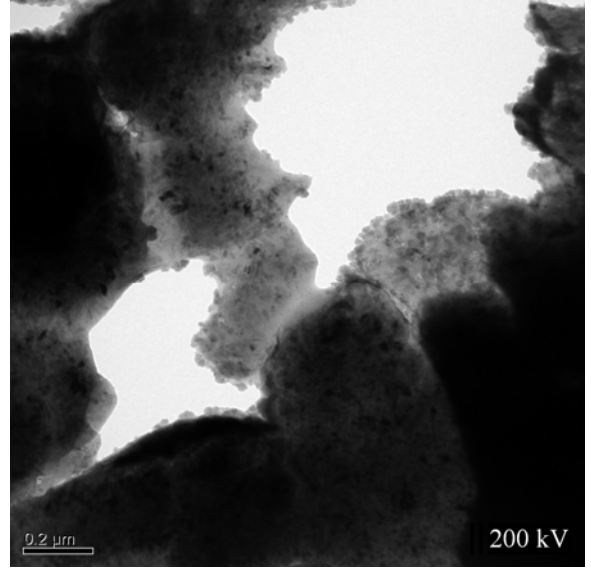


(b)

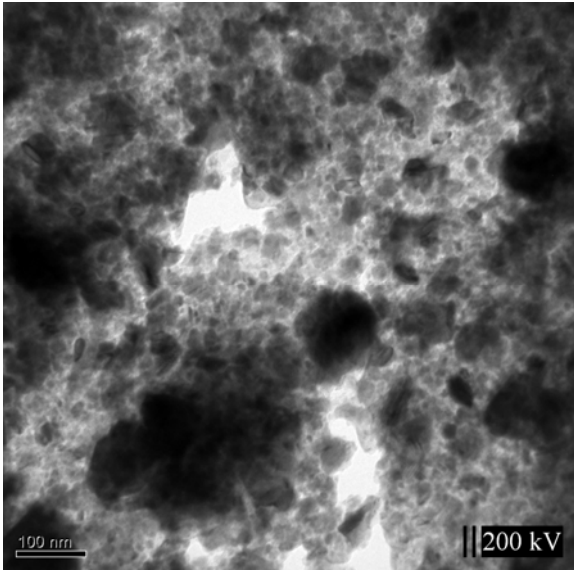
Şekil 4.28. Düzlem-görüntü T1 numunesinde tane kümelerini gösteren (a) aydınlık-alan ve (b) ince mikroyapıyı açığa çıkaran karanlık-alan TEM görüntüleri



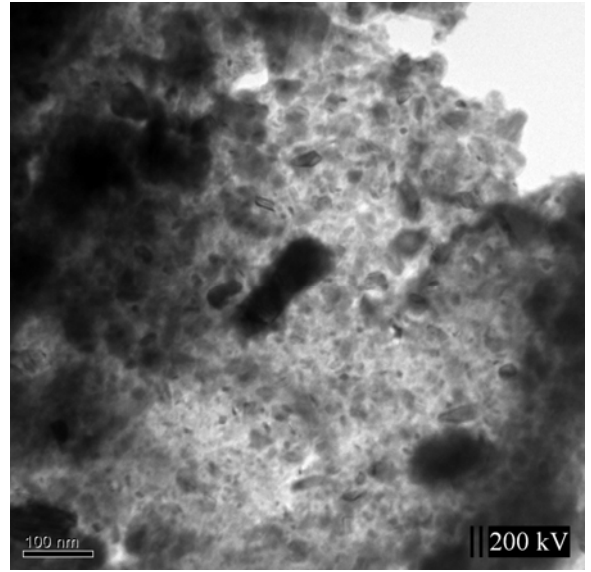
(a)



(b)



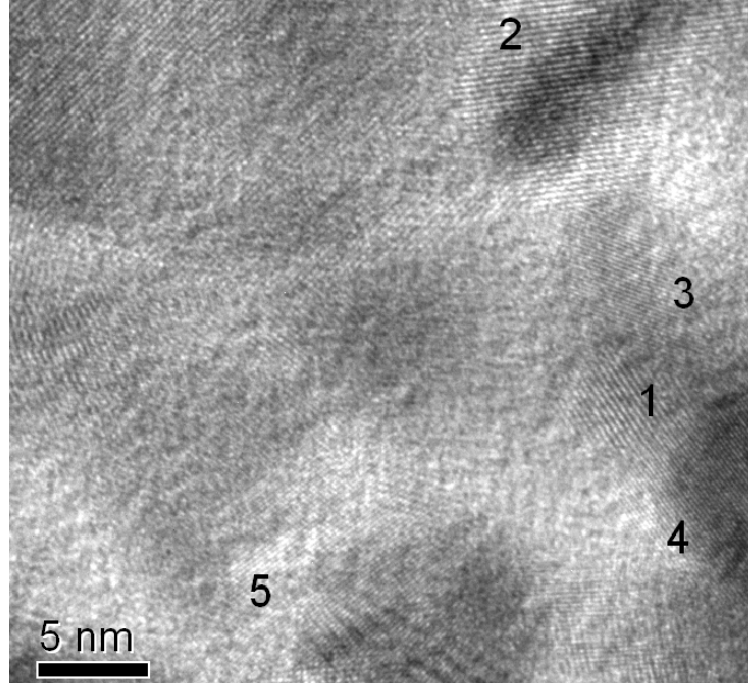
(c)



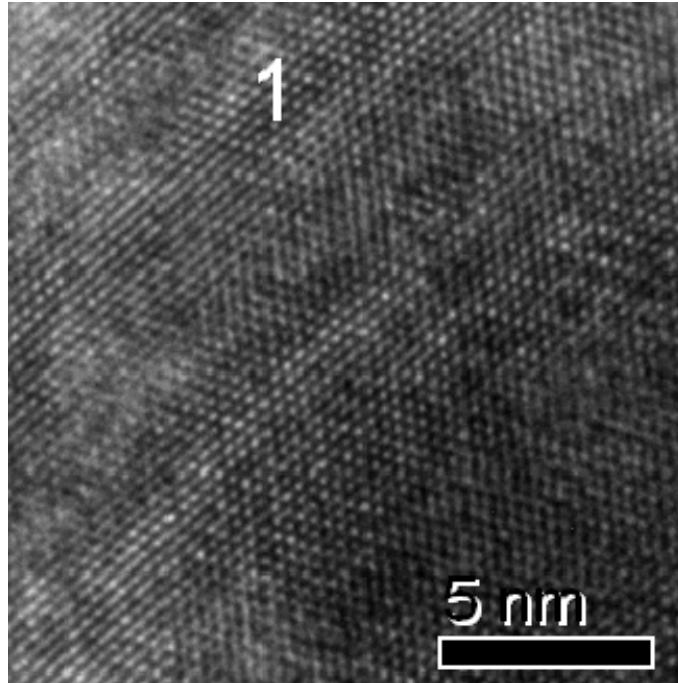
(d)

Şekil 4.29. Düzlem-görüntü T1 numunesinin farklı alanlarından alınan aydınlık-alan TEM görüntüleri

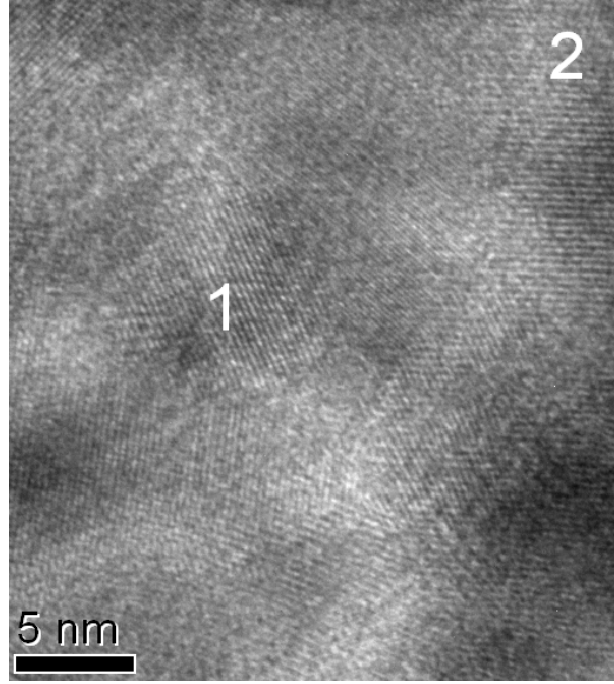
Düzlem-görüntü T1 numunesinin atomik örgü yapısını görüntüleyebilmek için yüksek ayırma güçlü geçirmeli elektron mikroskopisi (HRTEM) tekniği kullanılarak atomik boyutta görüntüler alındı. Normal büyütme oranlarında görüntülenen nano-boyutlu çok kristalli tanelerin HRTEM görüntüleri Şekil 4.30, 4.31, 4.32 ve 4.33'te gösterilmektedir. Gelişi güzel yönelimli taneler, yüksek büyütme oranında örgü görüntüleriyle beraber net olarak görülmektedirler. Düzlemler arası mesafe (d_{hkl}) değerleri görüntüler üzerinde sayılarla belirtilen bölgeler için hesaplanmıştır. Şekil 4.30'da 1 nolu bölge için $d_{hkl} \approx 0,2564$ nm, 2 nolu bölge için $d_{hkl} \approx 0,2564$ nm, 3 nolu bölge için $d_{hkl} \approx 0,1732$ nm, 4 nolu bölge için $d_{hkl} \approx 0,1732$ nm ve 5 nolu bölge için $d_{hkl} \approx 0,1732$ nm olarak ölçülmüştür. Sonuçlara bakıldığında, incelenen 5 farklı bölgenin görüntüden de anlaşılacağı gibi kendi içlerinde farklı yönelimlere sahip olmalarına rağmen 1 ile 2 nolu bölgelerin aynı d_{hkl} değerine ve 3, 4 ve 5 nolu bölgelerin de aynı d_{hkl} değerine sahip oldukları anlaşılmıştır. Buradan farklı yönelimlerdeki farklı bölgelerin aynı örgü yapısına sahip oldukları farkedilebilmektedir. Görüntü dikkatlice incelendiğinde, incelenen bölgelerin haricinde atomik örgü yapısı görülebilen başka bölgelerinde bulunduğu görülür. Nano-boyutlu tanelerin atomik boyuttaki gelişi güzel yönelimleri net bir şekilde gözlenmektedir. Şekil 4.31'de düzlem-görüntü T1 numunesinin başka bir bölgesinden alınan ve aynı yönelime sahip atomlardan oluşan tek bir tanenin yer aldığı HRTEM görüntüsü gösterilmektedir. 1 olarak işaretlenen bölge için $d_{hkl} \approx 0,2564$ nm bulunmuştur. İncelenen bölgenin çok sayıda yapısal kusur içerdiği tespit edilmiştir. Şekil 4.32'de farklı yönelimlere sahip tanelerden oluşan mikroyapının örgü yapısı görülmektedir. 1 nolu bölge için $d_{hkl} \approx 0,2564$ nm ve 2 nolu bölge için $d_{hkl} \approx 0,3003$ nm'dir. Şekil 4.33, düzlem-görüntü T1 numunesinin daha yüksek büyütmede alınan HRTEM görüntüsüdür. Resim üzerinde iki farklı bölge işaretlenmesine rağmen, tüm bölge aynı kristaloğrafik yönelime sahiptir. Hem 1 hem de 2 nolu bölge için $d_{hkl} \approx 0,3003$ nm bulunmuştur. Elde edilen bütün HRTEM görüntülerinden ve hesaplanan d_{hkl} değerlerinden, düzlem-görüntü T1 numunesinin gelişi güzel yönelimli tane yapısı atomik boyutta da gözlenmiştir ve üç farklı düzlemler arası mesafe değerine sahip olduğu görülmüştür.



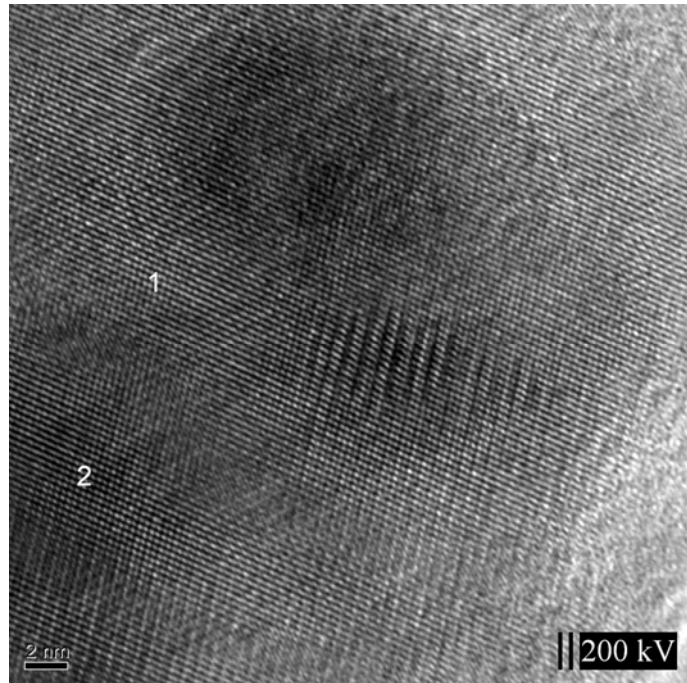
Şekil 4.30. Düzlem-görüntü T1 numunesin farklı yönelimlere sahip tanelerinin HRTEM görüntüsü



Şekil 4.31. Düzlem-görüntü T1 numunesinde tek yönelimli bir tanesinin HRTEM görüntüsü



Şekil 4.32. Düzlem-görüntü T1 numunesinde farklı yönelimli iki ayrı tanesinin HRTEM görüntüsü



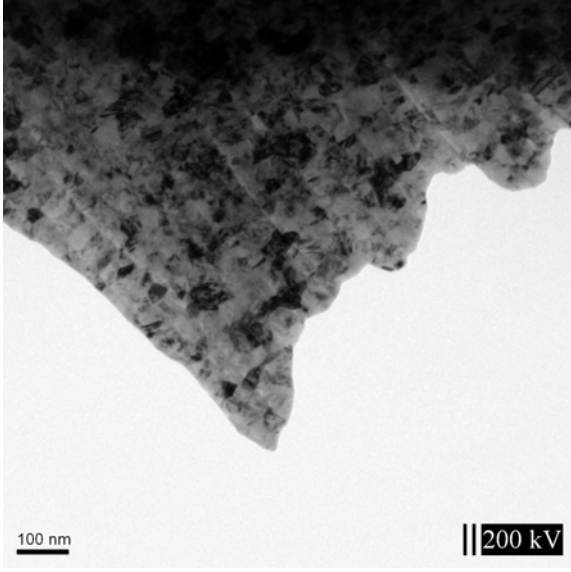
Şekil 4.33. Düzlem-görüntü T1 numunesinde daha yüksek büyütmede alınan HRTEM görüntüsü

T1 filminin hazırlanan kesit-alan TEM numunelerinden faydalanılarak, filmin büyüme doğrultusuna dik doğrultudaki mikroyapısı hakkında bilgi edinmek mümkün olmaktadır. Düzlem-görüntü TEM numunelerinde filmin büyüme doğrultusuna paralel doğrultularda alınan TEM görüntüleri ile mikroyapısal özellikler belirlenmektedir. Bu şekilde gerçekleştirilen TEM analizleri yardımıyla film numunelerinin farklı doğrultularda sahip oldukları mikroyapıları net olarak tanımlanabilmektedir. Şekil 4.34.a ve b, kesit-alan T1 numunesinin mikroyapısını gösteren aydınlık-alan ve karanlık-alan TEM resimleridir. Her iki görüntüden de anlaşılabileceği gibi, T1 filmi büyüme doğrultusuna dik doğrultuda da ince bir mikroyapı sergilemektedir. Karanlık-alan TEM resminde bazı tanelerin çok sayıda kristal yapı kusuru ihtiva ettiği görülmektedir. Aydınlık-alan ve karanlık-alan resimlerinden ölçülen tane büyüklükleri ~10 nm ile ~50 nm arasında değişmektedir. Difraksiyon halkalarından oluşan SAD deseni, kesit-alan T1 numunesinin mikroyapısını oluşturan nano boyutlu ince tanelerin aralarında yönelim ilişkisi bulunmadan gelişmiş güzel yönelimlere sahip olduklarını gösterir ve film bu doğrultuda da çok kristalli tane yapısına sahiptir. Şekil 4.35, aynı bölgenin daha yüksek büyütme oranında çekilen aydınlık-alan ve karanlık-alan TEM resimleridir. Farklı yapılarla sahip gelişmiş güzel yönelimli çok kristalli taneler net olarak görülmektedirler.

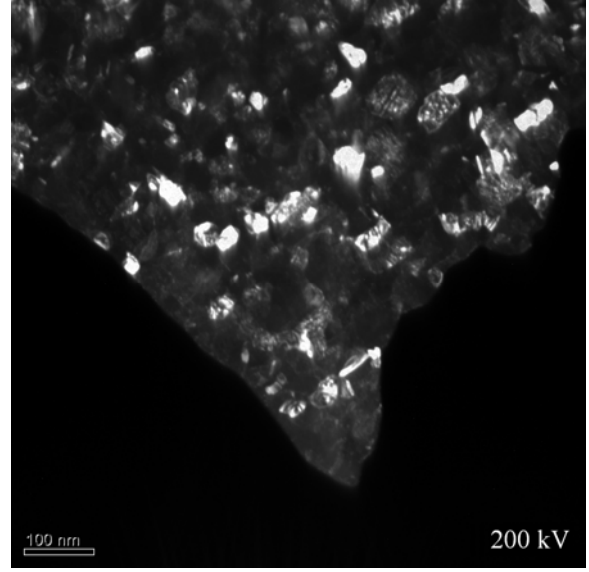
Kesit-alan T1 numunesinin gelişmiş güzel yönelimli çok kristalli tanelerden oluşan ince mikroyapısını gösteren aydınlık-alan ve karanlık-alan TEM resimleri ve görüntülenen bölgeden alınan uygun SAD deseni sırasıyla Şekil 4.36.a, b ve c’de verilmektedir. Çok kristalli tanelerin ortalama boyutları ~15 nm ile ~40 nm aralığında değişmektedir. Difraksiyon halkalarından oluşan SAD deseni, nano boyutlu taneler arasında herhangi bir yönelim ilişkisi bulunmadığının kanıtıdır. Ayrıca incelenen bu alandaki bazı tanelerin de çok sayıda kristal yapı kusuru içerdiği Şekil 4.36.b’deki karanlık-alan TEM görüntüsünden anlaşılmaktadır.

Şekil 4.37’de kesit-alan T1 numunesinin farklı bölgelerinden alınan aydınlık-alan ve karanlık-alan TEM görüntüleri gösterilmektedir. Film benzer mikroyapısal özelliklerini bu bölgelerde de sergilemeye devam etmektedir.

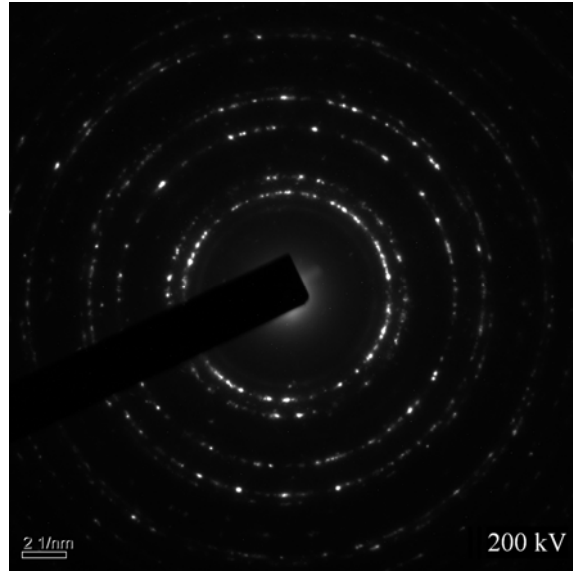
T1 filminin kesit-alan TEM numunelerinden alınan difraksiyon desenlerine bakıldığında, ilgili desenlerin sadece difraksiyon halkalarından oluştuğu görülür. Bu durum düzlem-görüntü TEM numunelerinden elde edilen difraksiyon desenleri ile beraber değerlendirildiğinde, film numunelerinin mikroyapılarının kristaloğrafik olarak tüm doğrultularda aynı özelliği sergilediğini göstermektedir.



(a)

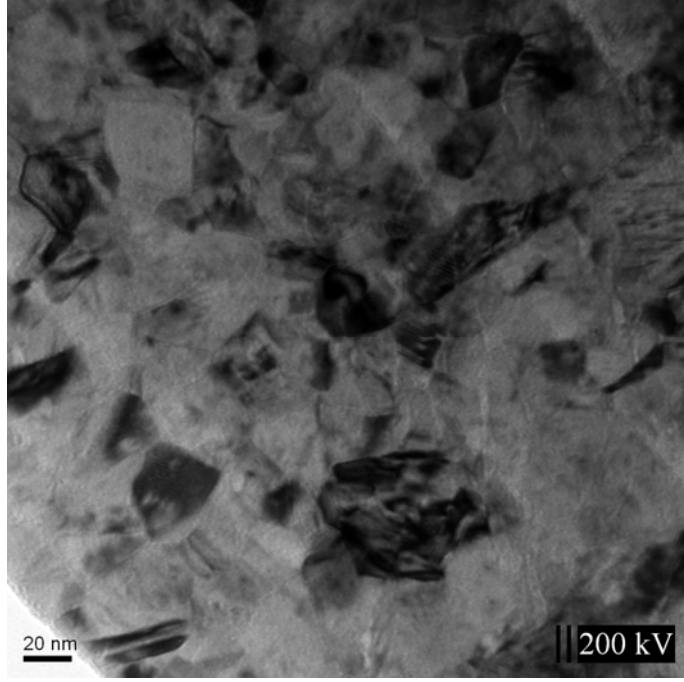


(b)

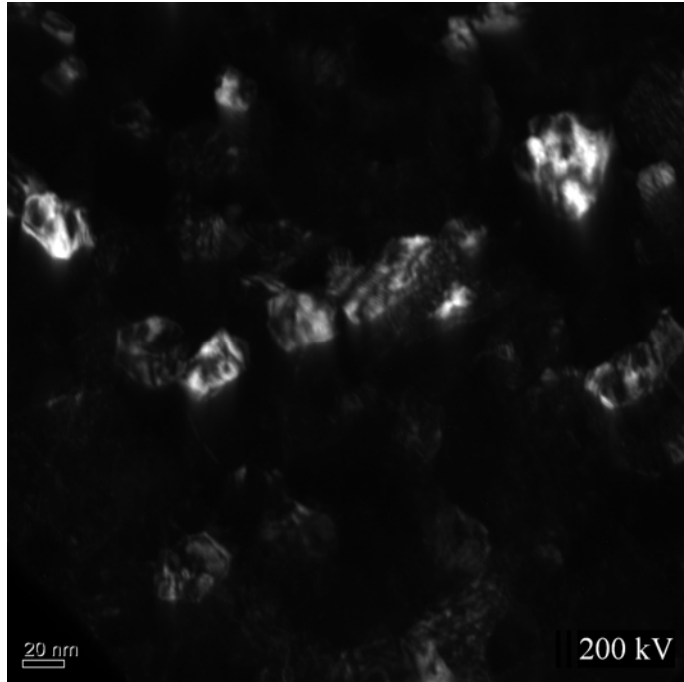


(c)

Şekil 4.34. Kesit-alan T1 numunesinin (a) aydınlık-alan, (b) karanlık-alan TEM görüntüleri ve (c) uygun SAD deseni

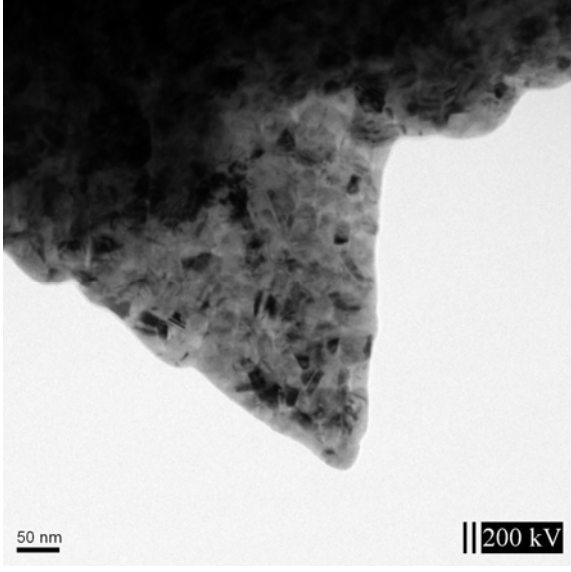


(a)

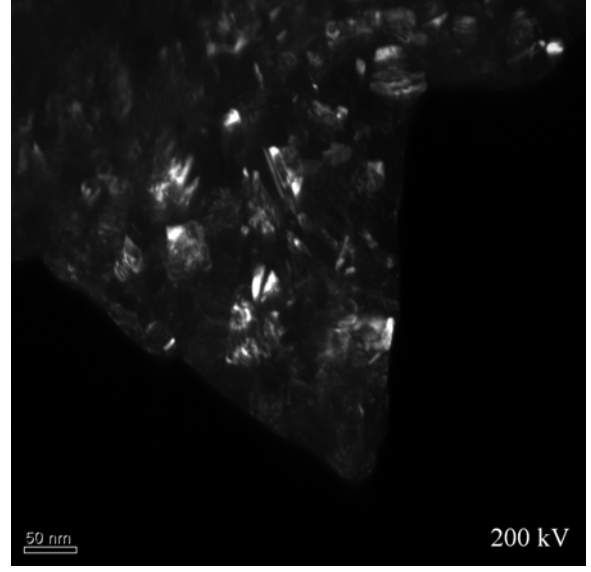


(b)

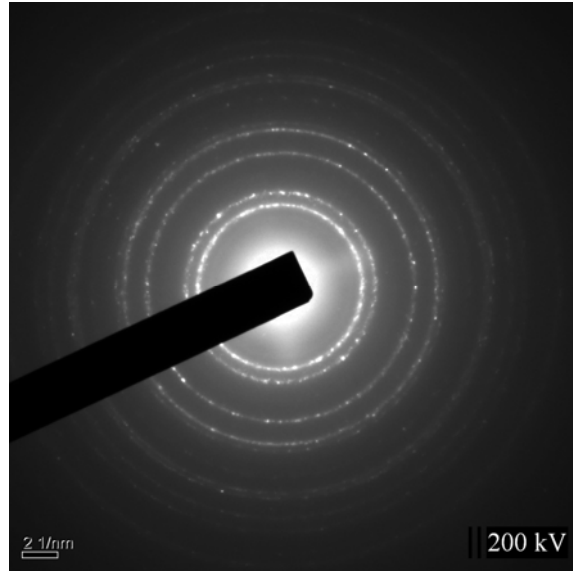
Şekil 4.35. Şekil 4.36'daki bölgenin daha yüksek büyütme (a) aydınlık-alan ve (b) karanlık-alan TEM görüntüleri



(a)

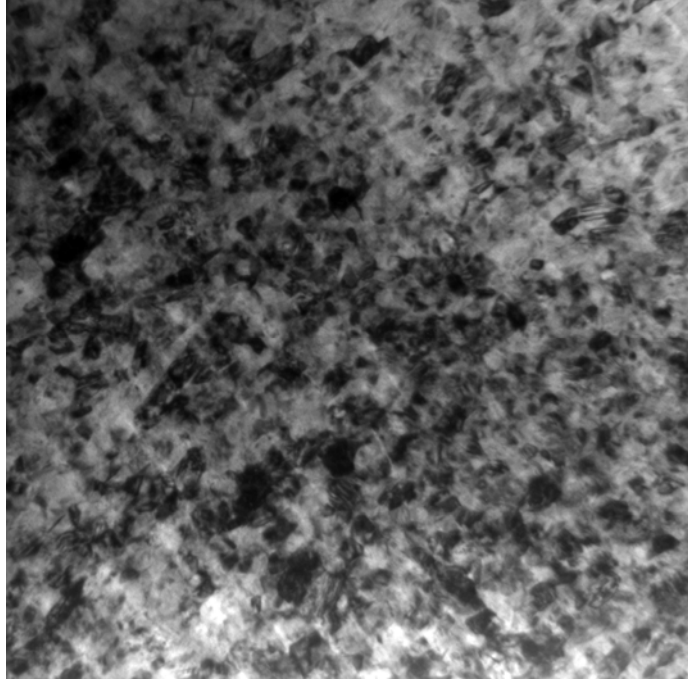


(b)

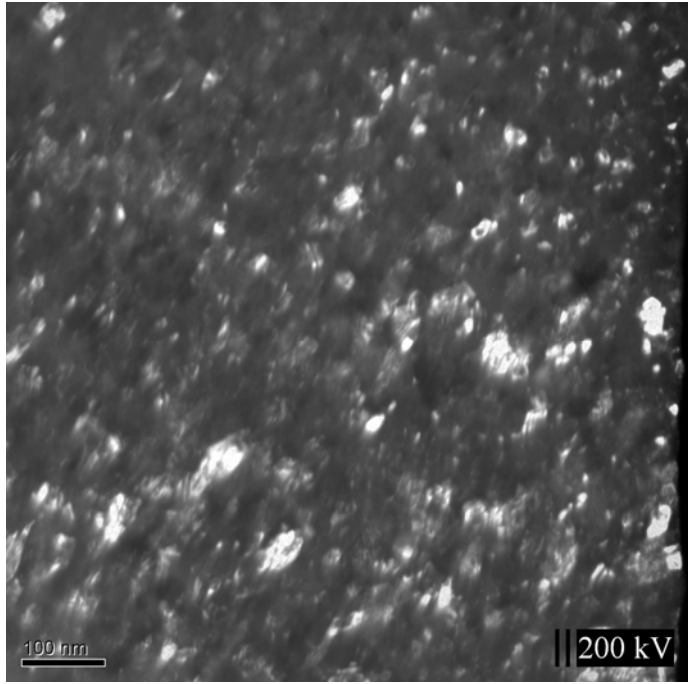


(c)

Şekil 4.36. Kesit-alan T1 numunesinin ince mikroyapısını gösteren (a) aydınlık-alan, (b) karanlık-alan TEM görüntüleri ve (c) uygun SAD deseni



(a)



(b)

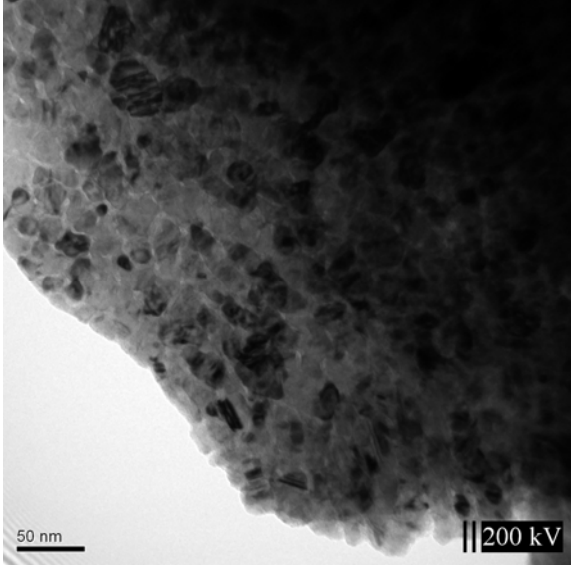
Şekil 4.37. Kesit-alan T1 numunesinin farklı bölgelerinden alınan **(a)** aydınlık-alan ve **(b)** karanlık-alan TEM görüntüleri

4.1.2.2. T2 Numunesinin TEM Gözlemleri

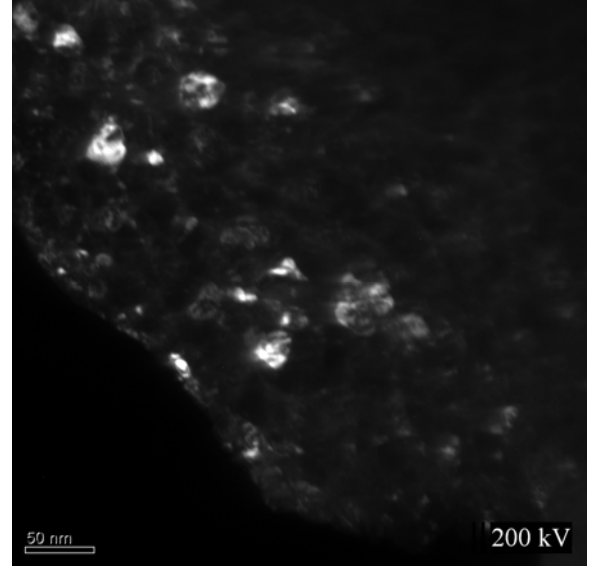
Düzlem-görüntü T2 numunesinin mikroyapısını gösteren TEM resimleri Şekil 4.38’de verilmektedir. Şekil 4.38.a’daki aydınlık-alan TEM görüntüsü, boyutları ~5 nm ile ~35 nm arasında değişen tanelerden oluşan ince mikroyapıyı net olarak sergilemektedir. Bazı bölgelerde tane sınırları net olarak gözlenirken bazı bölgelerde ise tanelerin üst üste bindikleri görülür. T2 filminin SEM gözlemlerinden elde edilen sonuçlar hatırlandığında, filmin yüzey yapısının bazı bölgelerde üst üste binen yapılardan oluştuğu gözlemlenmişti. Bu davranışın filmin iç yapısında da var olduğu aydınlık-alan görüntüsünden anlaşılmaktadır. Aynı bölgenin difraksiyona uğramış elektron demetinin seçilmesiyle elde edilen karanlık-alan TEM görüntüsü Şekil 4.38.b’de gösterilmektedir. Düzensiz tane yapısı bu görüntüden de izlenebilmektedir. Şekil 4.38.c, görüntülenen bölgeden alınan SAD desenidir. Desen difraksiyon halkalarından oluşmaktadır. Aydınlık-alan, karanlık-alan görüntüleri ve SAD deseni birlikte değerlendirildiğinde, incelenen bölgenin gelişi güzel yönelimli çok kristalli tanelerden oluştuğu sonucuna varılmaktadır. Bazı taneler kusur ihtiva etmektedir.

Şekil 4.39.a, b ve c, düzlem-görüntü T2 numunesinin farklı bir bölgesinden alınan sırasıyla aydınlık-alan, karanlık-alan görüntüleri ve uygun SAD desenidir. İnce mikroyapı ve bu mikroyapıyı oluşturan taneler aydınlık-alan görüntüsünden rahatlıkla seçilebilmektedirler. Tane sınırları oldukça belirgindir ve taneler bireysel olarak izlenebilmektedirler. Çok nadir bazı tanelerin üst üste bindikleri gözlenmektedir. Tane yapısı eşeksenlidir ve ortalama büyüklükleri ~10 nm ile ~30 nm aralığında değişmektedir. Aynı bölgenin karanlık-alan TEM görüntüsünde nano boyutlu taneler daha belirgindirler ve bazı taneler kusur yapıları ihtiva etmektedir. Aydınlık-alan ve karanlık-alan görüntülerinde bazı tanelerin üzerlerinde görüntü ayrılıkları gözlenmektedir. İncelenen bölgenin kalınlığına ve tanelerin elektron demeti ile etkileşen bölgelerinin morfolojik özelliklerine bağlı olarak böyle görüntü ayrılıklarının gözlenmesi normal bir durumdur. Aydınlık-alan görüntüsünde dikkat çeken diğer bir nokta ise tanelerinin çoğunun geniş tane sınırlarına sahip olmalarıdır. Tane sınırları birleşik değildir. Şekil 4.39.c’de gösterilen SAD deseni aydınlık-alan ve karanlık-alan görüntülerinden gözlenen mikroyapıyı destekleyecek şekilde difraksiyon halkalarından oluşmaktadır. Ortalama tane boyutunun 20 nm olduğu kabul edilirse, SAD desenindeki halkaların kendi içindeki kesikliliklerinin az olması bunun

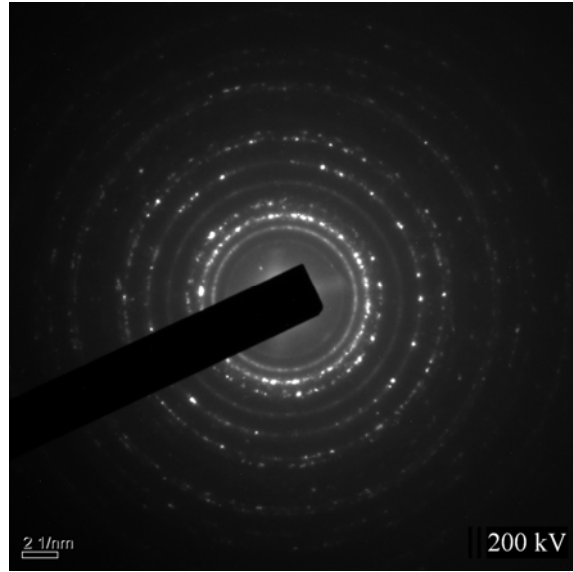
bir sonucudur. Sonuç olarak düzlem-görüntü T2 numunesinin mikroyapısı, aralarında yönelim ilişkisi bulunmayan çok kristalli ince tanelerden oluşmaktadır.



(a)

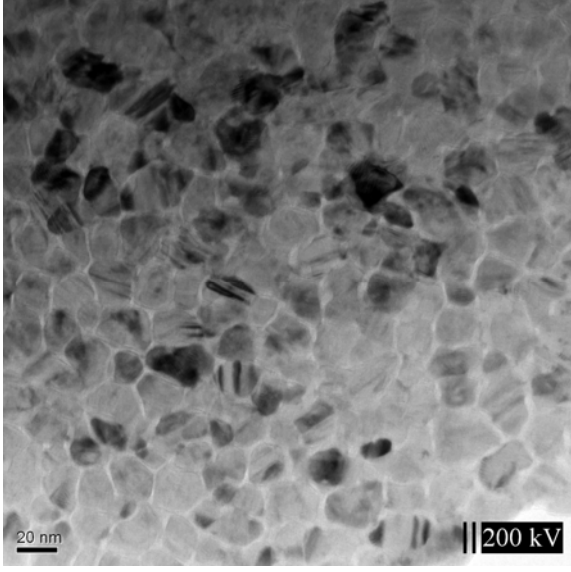


(b)

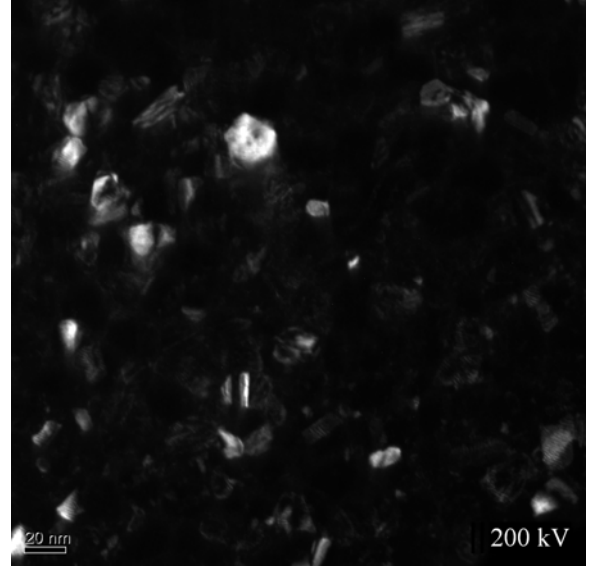


(c)

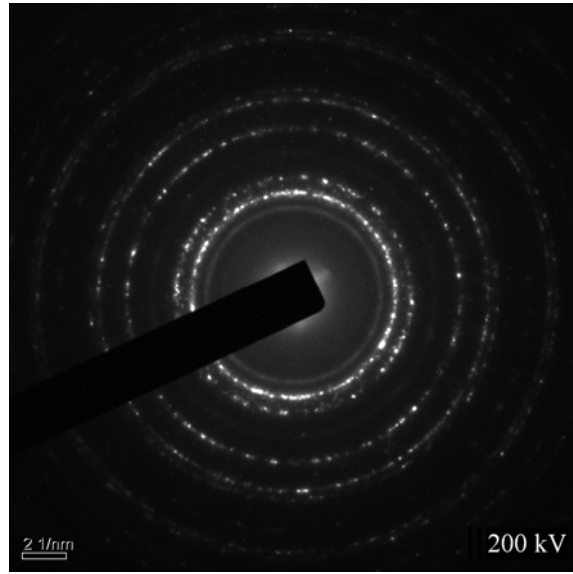
Şekil 4.38. Düzlem-görüntü T2 numunesinde nano-boyutlu tanelerden oluşan mikroyapıyı gösteren (a) aydınlık-alan, (b) karanlık-alan TEM görüntüleri ve (c) uygun SAD deseni



(a)



(b)



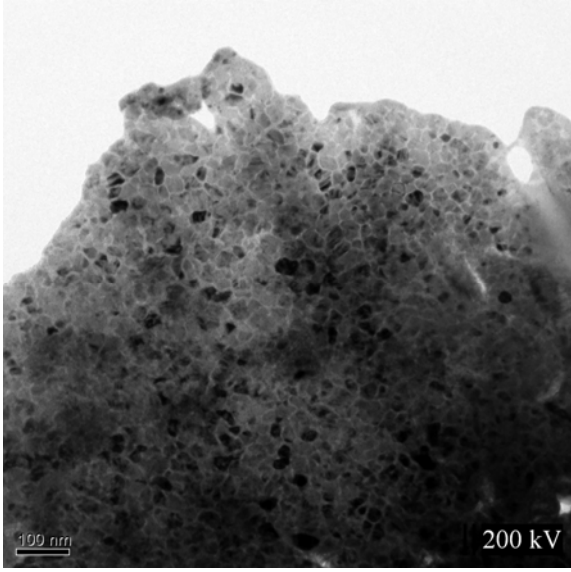
(c)

Şekil 4.39. Düzlem-görüntü T2 numunesinde farklı bir bölgeden alınan (a) aydınlık-alan, (b) karanlık-alan TEM görüntüleri ve (c) uygun SAD deseni

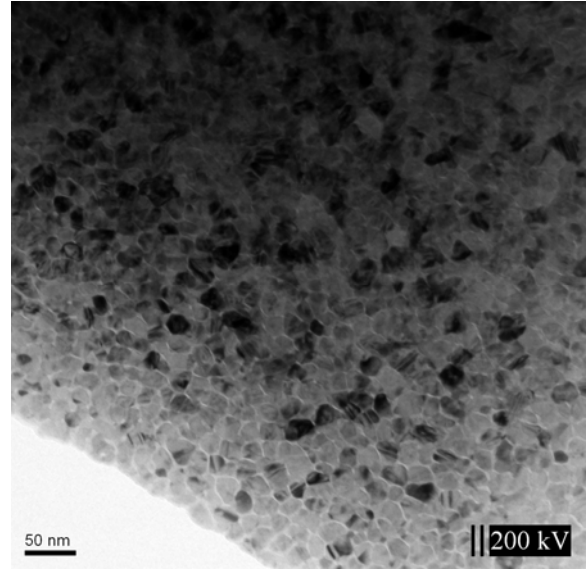
Düzlem-görüntü T2 numunesinin farklı bölgelerinden alınan aydınlık-alan, karanlık-alan TEM görüntülerinden ve uygun SAD desenlerinden, T2 filminin gelişi güzel yönelimli çok kristalli tanelerden oluşan ince bir mikroyapıya sahip olduğu sonucuna varılmaktadır. Nano boyutlu tanelerden oluşan mikroyapı filmin tamamında korunmaktadır. Şekil 4.40.a, b, c ve d’de gösterilen aydınlık-alan TEM görüntüleri bize T2 filminin düzlem-görüntü numunelerinde sergilediği mikroyapısal özellikler hakkında kesin bilgiler sunmaktadır.

Şekil 4.41’de bazı ilginç yapılar gösterilmektedir. Ağaç dalları şeklinde görünümlere sahip olan bu yapılar T2 filminin genel mikroyapısal özelliklerine uymaktadır. Farklı görünümlerinin sebebinin ise numune hazırlama işlemlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Argon-iyon incelticisinde hazırlanan TEM numunelerinde bazen böyle ilginç yapılara rastlamak mümkündür. Oluşan bu yapılar dikkatlice incelendiğinde, bileşim olarak farklılık göstermedikleri tespit edilmiştir. T2 filminin nano boyutlu tanelerden oluşan ince mikroyapısının farklı görünümlerinden ibaret yapılarıdır.

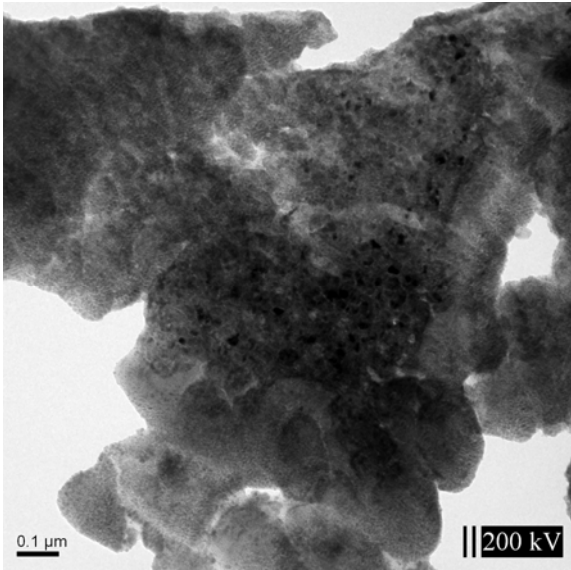
Düzlem-görüntü T2 numunesinin HRTEM görüntü tekniği kullanılarak alınan örgü görüntüleri Şekil 4.42, 4.43 ve 4.44’te gösterilmektedir. Düzlem-görüntü T1 numunesinde yapıldığı gibi görüntüler üzerinde işaretlenen bölgelerin d_{hkl} değerleri belirlenmiştir. Şekil 4.42.a’da 1 nolu bölge için $d_{hkl} \approx 0,1892$ nm, 2 nolu bölge için $d_{hkl} \approx 0,1892$ nm, 3 nolu bölge için $d_{hkl} \approx 0,2202$ nm ve 4 nolu bölge için $d_{hkl} \approx 0,206$ nm olarak bulunmuştur. Şekil 4.42.b’de atomik boyutta gözlenen yapısal bir bozukluk gösterilmektedir. Gösterilen bölge Şekil 4.42.a’da çevre içine alınan alanın büyütülmüş görüntüsüdür. Atomik düzlemlerde meydana gelen kaymalar net olarak görülmektedir. Oluşan bu kaymalar atomik boşluklara ve kenar bölgelerde örgü dizilimlerinde bozulmalara neden olmuştur. Düzlem-görüntü T2 numunesinin farklı bir bölgesi için Şekil 4.43’te 1 nolu bölge için $d_{hkl} \approx 0,2258$ nm, 2 nolu bölge için $d_{hkl} \approx 0,168$ nm, 3 nolu bölge için $d_{hkl} \approx 0,1892$ nm ve 4 nolu bölge için $d_{hkl} \approx 0,1892$ nm’dir. Şekil 4.44’te üç farklı atomik yönelime sahip bölgeler görülebilmektedir ve 1 nolu bölge için $d_{hkl} \approx 0,2258$ nm olarak bulunmuştur. Görüntülenen diğer iki bölgeden birincisi 1 nolu bölge ile aynı örgü yapısına sahiptir, ancak diğer bölge iyi kontrast vermediği için sağlıklı ölçüm yapılamamıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, düzlem-görüntü T2 numunesinin nano-boyutlu bazı tanelerinin örgü boyutunda farklı yönelimlere sahip olmalarına rağmen aynı atomik örgü yapısına sahip oldukları (örneğin; Şekil 4.42’de 1 ve 2 nolu bölgeler) görülmektedir.



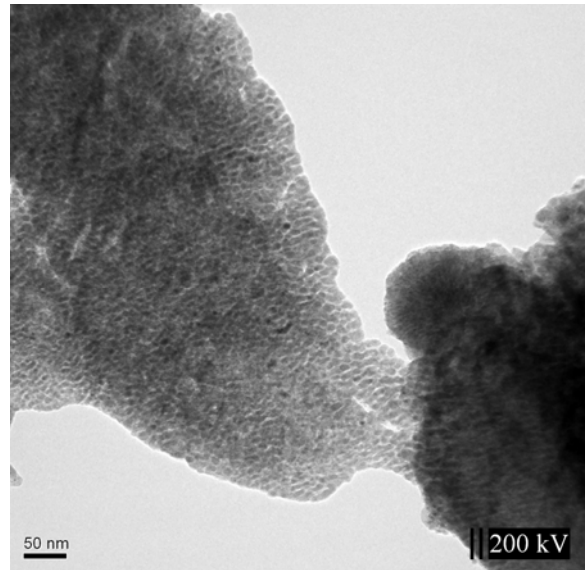
(a)



(b)

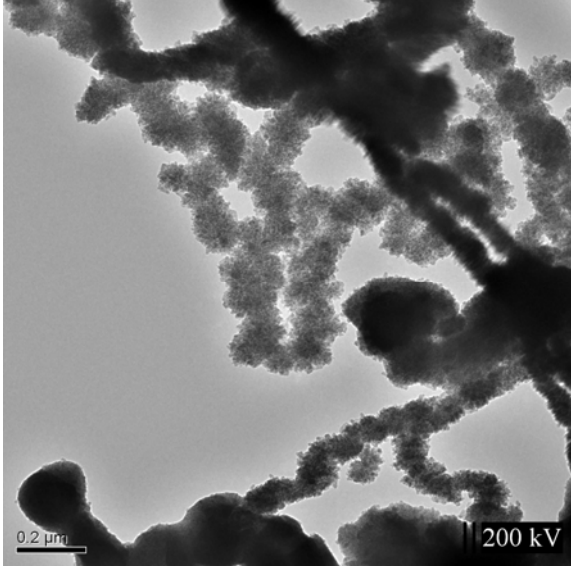


(a)

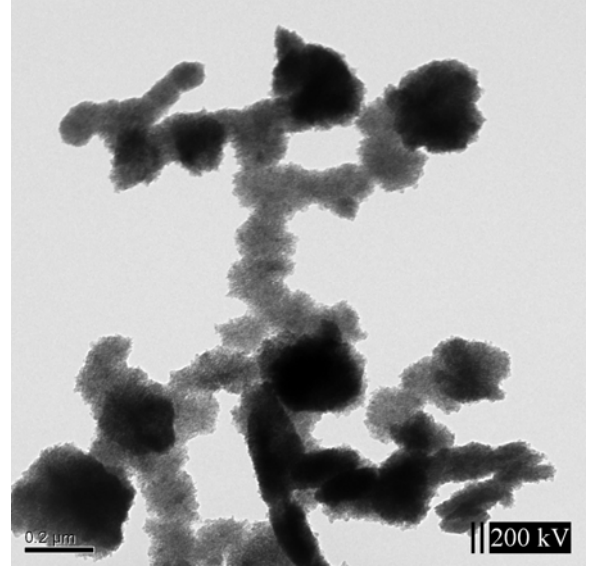


(b)

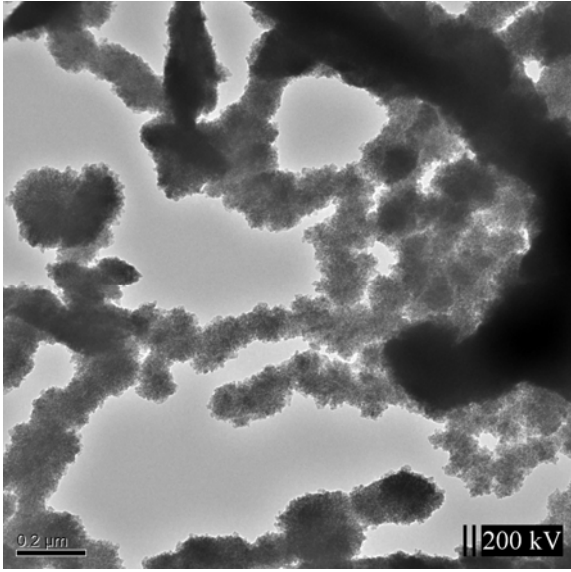
Şekil 4.40. Düzlem-görüntü T2 numunesinin ince mikroyapısını gösteren aydınlık-alan TEM görüntüleri



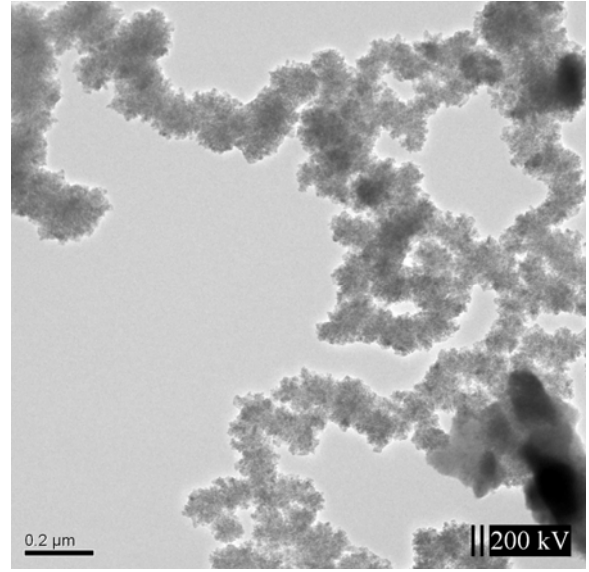
(a)



(b)

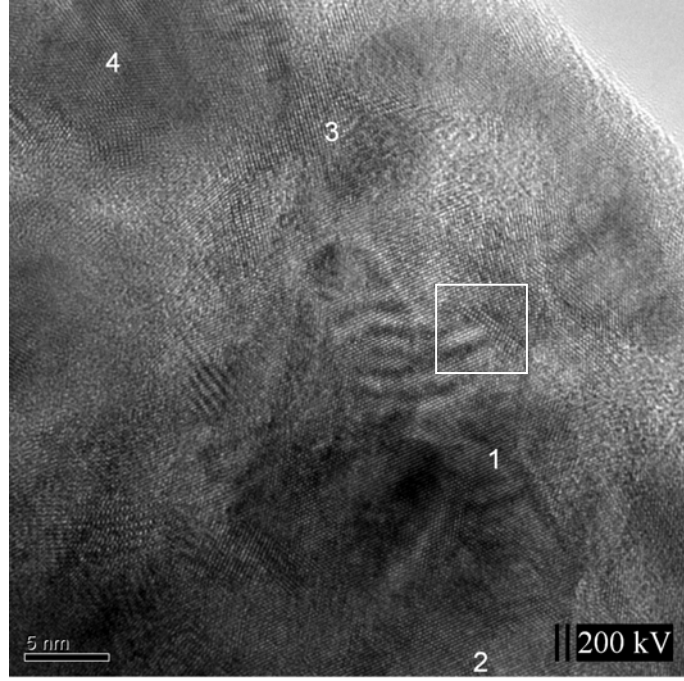


(c)

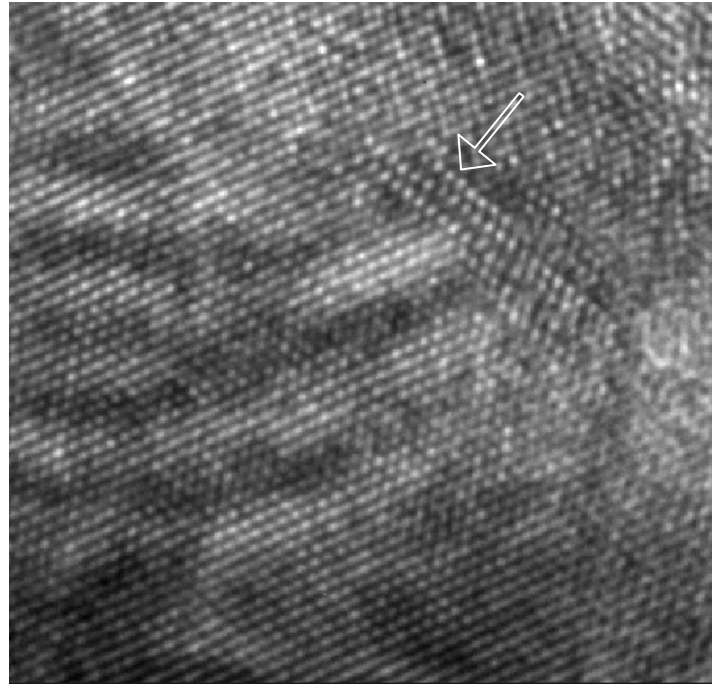


(d)

Şekil 4.41. Düzlem-görüntü T2 numunesinde nano-boyutlu tanelerden oluşan farklı görünümlere sahip yapıların aydınlık-alan TEM resimleri

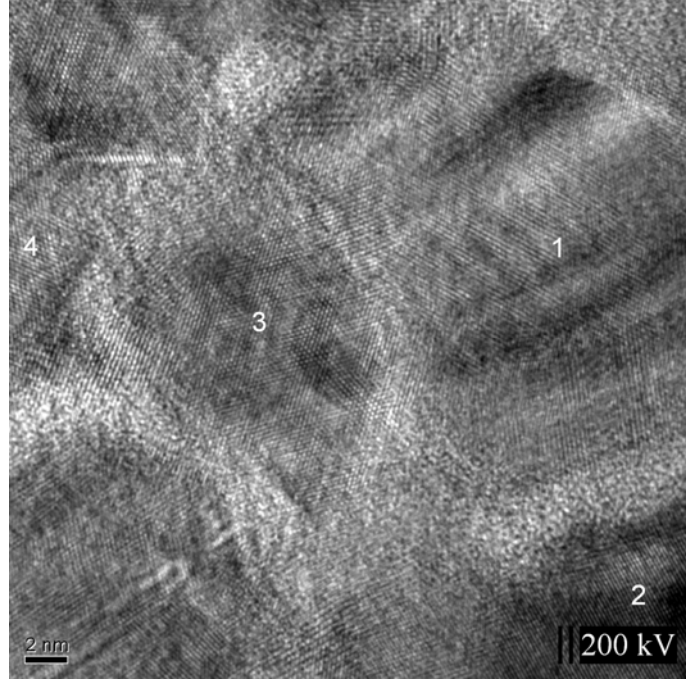


(a)



(b)

Şekil 4.42. Düzlem-görüntü T2 numunesinin gelişmiş güzel yönelimli tanelerinin (a) HRTEM görüntüsü ve (b) yapısal bozukluğun daha yakından görünümü



Şekil 4.43. Düzlem-görüntü T2 numunesinin farklı bir bölgesinden alınan çok kristalli tanelerin HRTEM görüntüsü



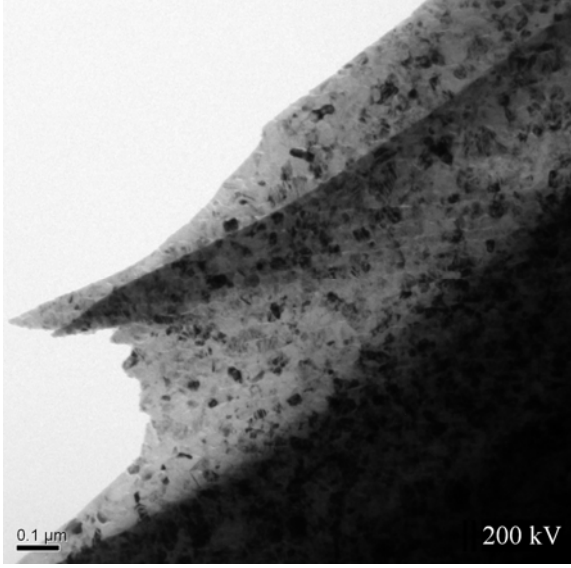
Şekil 4.44. Düzlem-görüntü T2 numunesinin aralarında yönelim ilişkisi bulunmayan tanelerin HRTEM görüntüsü

Termoelektrik T2 filminin, T1 filminde olduğu gibi, büyüme doğrultusuna dik doğrultudaki mikroyapısını incelemek amacıyla kesit-alan TEM numuneleri hazırlanmıştır ve geçirmeli elektron mikroskopunda incelenmiştir. Böylelikle filmin farklı doğrultularda sahip olduğu mikroyapısal özellikleri hakkında genel bir sonuç çıkarmak mümkün olacaktır. Kesit-alan T2 numunesinin aydınlık-alan TEM görüntüsü Şekil 4.45.a'da gösterildiği gibidir. İlk bakışta filmin kesit-alan doğrultusunda sahip olduğu ince mikroyapı görülebilmektedir. Aynı bölgenin karanlık-alan TEM görüntüsü Şekil 4.45.b'de gösterilmektedir. Ortalama boyutları ~10 nm ile ~50 nm arasında değişen taneler her iki görüntüden de açıkça izlenebilmektedir. Şekil 4.45.c'deki SAD deseni görüntülen bölgenin tane yapısı hakkında kesin bilgiler sunmaktadır. Desen difraksiyon halkalarından oluşmaktadır. Bu durumda, aydınlık-alan ve karanlık-alan TEM görüntülerinde görülen nano boyutlu tanelerin gelişi güzel yönelimlere sahip çok kristalli taneler oldukları sonucuna varmak oldukça kolaydır.

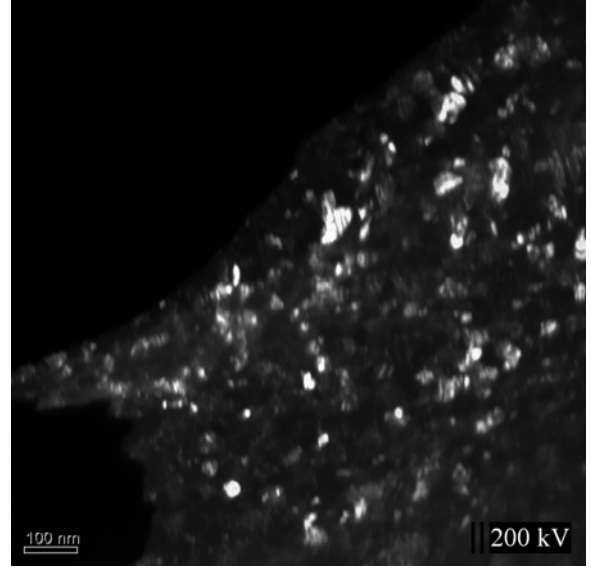
Şekil 4.46.a, b, c ve d'de kesit-alan numunesinin ince mikroyapısını sürdürdüğü farklı bir bölgeden alınan sırasıyla aydınlık-alan, karanlık-alan TEM görüntüleri ve uygun SAD deseni gösterilmektedir. Aydınlık-alan TEM görüntüsünde, farklı geometrik şekillere sahip olan tanelerin bazılarının tane sınırları net olarak belirgindir ve bu taneler bireysel olarak izlenebilmektedirler. Tane yapısı düzensizdir ve bazı tanelerin üst üste bindikleri görülmektedir. Bu durum düzlem-görüntü TEM ve SEM numunelerinde gözlenen yapısal özellikle benzerdir. Aynı bölgenin daha yüksek büyütmede alınan aydınlık-alan görüntüsü Şekil 4.46.b'de verilmektedir. Şekil 4.46.c incelenen bölgenin karanlık-alan görüntüsüdür. Difraksiyon halkalarından oluşan SAD deseni (Şekil 4.46.d), kesit-alan T2 numunesinin incelenen bölgesinin mikroyapısının aralarında yönelim ilişkisi bulunmayan çok kristalli tanelerden oluştuğunu göstermektedir. İnce mikroyapı film içerisinde farklı doğrultularda korunmaktadır.

Şekil 4.47.a ve b'de sırasıyla gösterilen aydınlık-alan ve karanlık-alan TEM resimleri, kesit-alan T2 numunesinin bazı bölgelerinin çok daha ince tanelerden oluştuğunu gösterir. Özellikle karanlık-alan TEM resminde oldukça ince olan mikroyapı çok net bir şekilde gözlenmektedir ve ölçülen ortalama tane boyutu ~5 nm'dir. Bu durum, T2 filminin bazı bölgelerinin nano-kristalli tanelerden oluştuğunu göstermektedir ve Şekil 4.47.c'deki SAD deseni bu düşüncüyü desteklemektedir. Desen diğer bölgelerden alınan difraksiyon desenleri ile mukayese edildiğinde, daha düzgün ve tamamlanmış halkalardan oluşmaktadır ve mikroyapı içerisinde büyüme sırasında kalan zorlanmaların varlığını

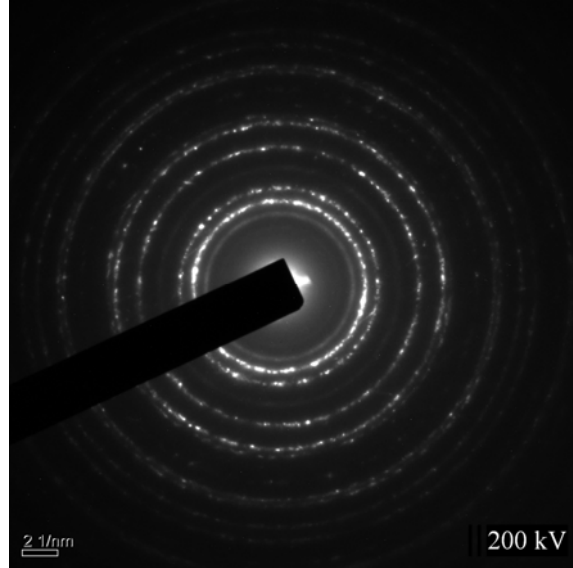
kanıtlayacak şekildedir. Benzer mikroyapısal özellikler Şekil 4.48.a ve b'deki aydınlık-alan ve karanlık-alan TEM görüntülerinde de bulunmaktadır. Mikroyapı oldukça ince ve gelişmiş güzel yönelimli çok kristalli tanelerden oluşmaktadır.



(a)

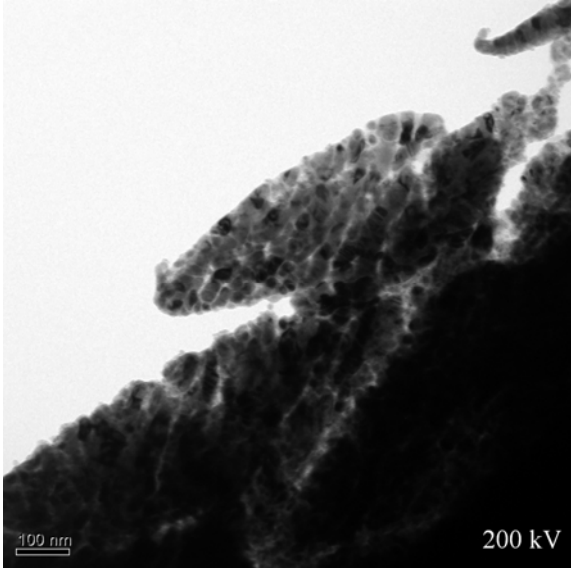


(b)

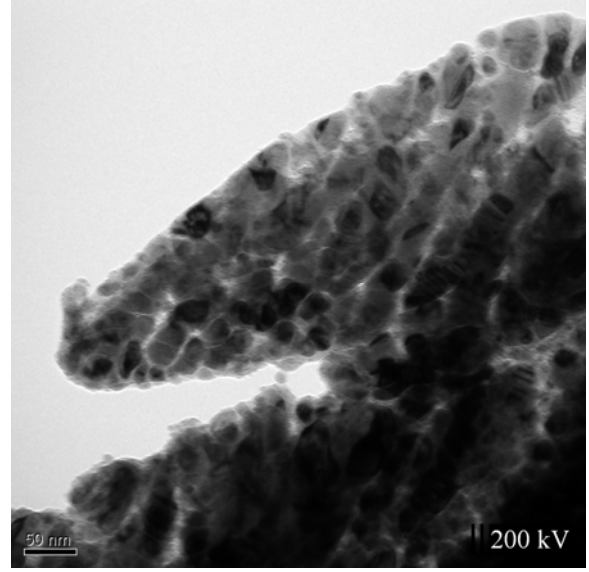


(c)

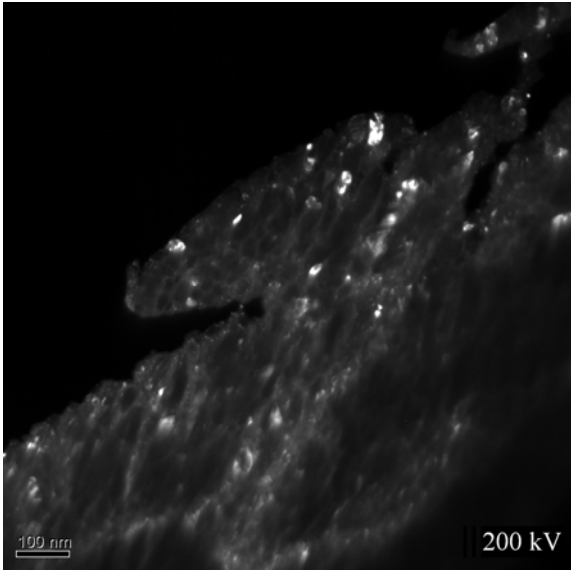
Şekil 4.45. Kesit-alan T2 numunesinin çok kristalli tanelerini gösteren (a) aydınlık-alan, (b) karanlık-alan TEM görüntüleri ve (c) SAD deseni



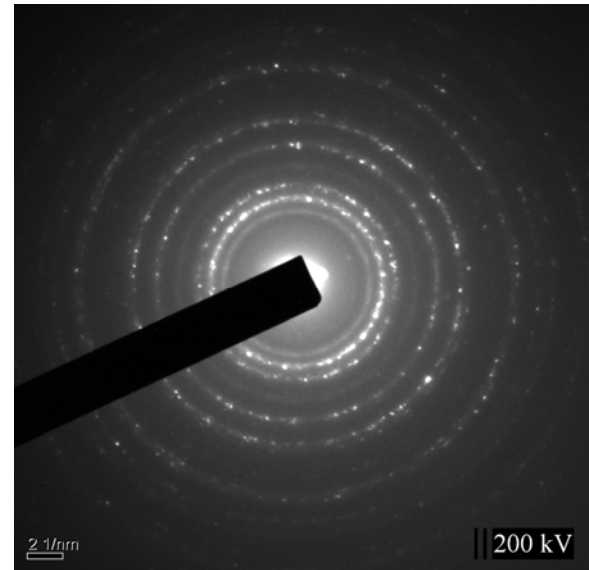
(a)



(b)

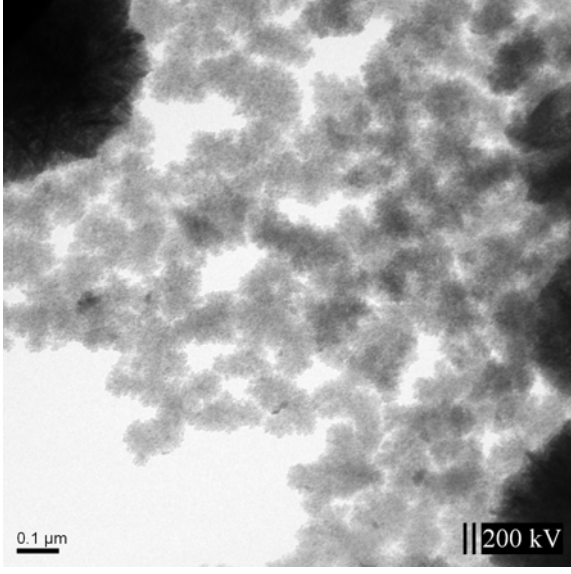


(c)

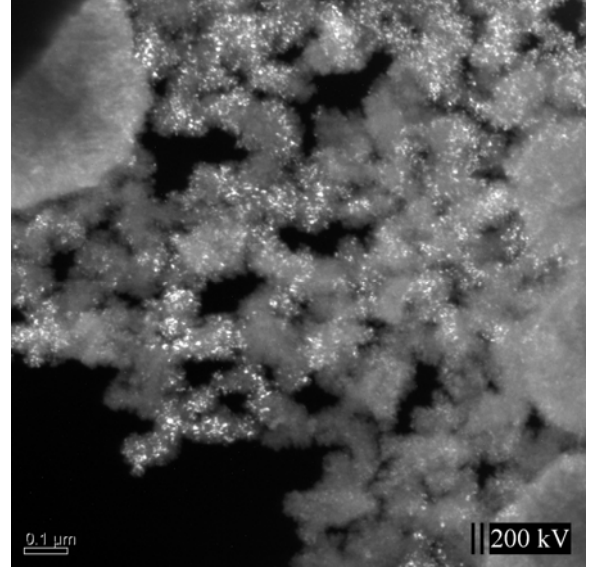


(d)

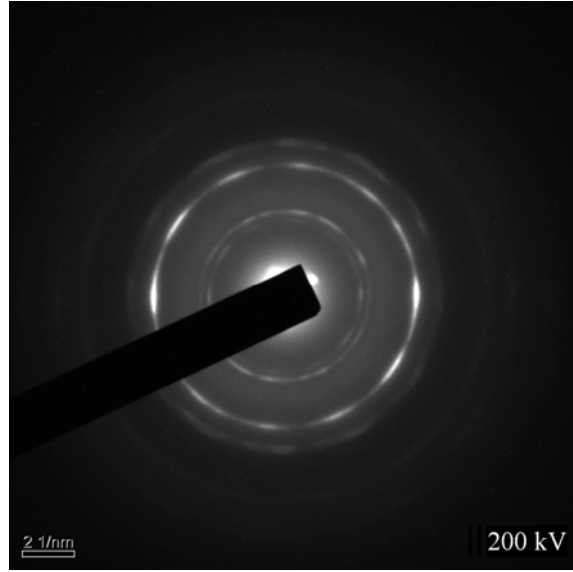
Şekil 4.46. Kesit-alan T2 numunesinin ince mikroyapısını gösteren (a) aydınlık-alan, (b), (c) karanlık-alan TEM görüntüleri ve (d) uygun SAD deseni



(a)

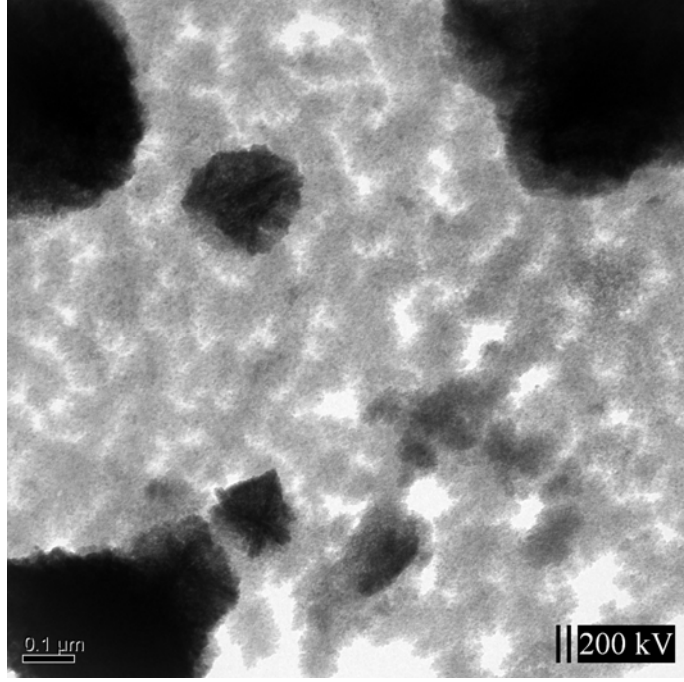


(b)

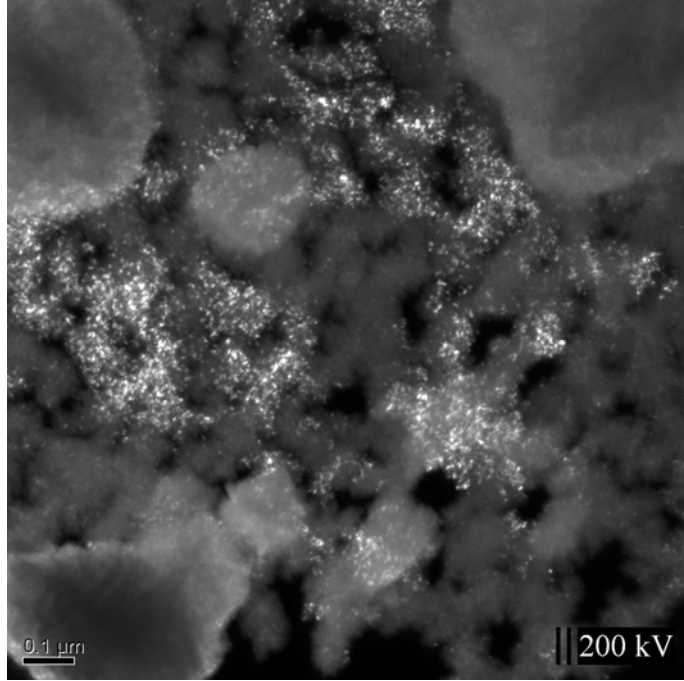


(c)

Şekil 4.47. Kesit-alan T2 numunesindeki aşırı ince taneleri gösteren (a) aydınlık-alan, (b) karanlık-alan TEM görüntüleri ve (c) aşırı ince tane yapısına ve mikroyapı içerisindeki zorlanmalara uygun SAD deseni



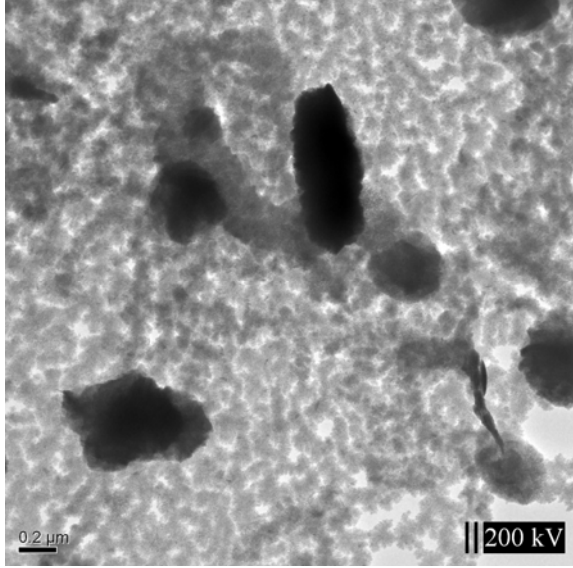
(a)



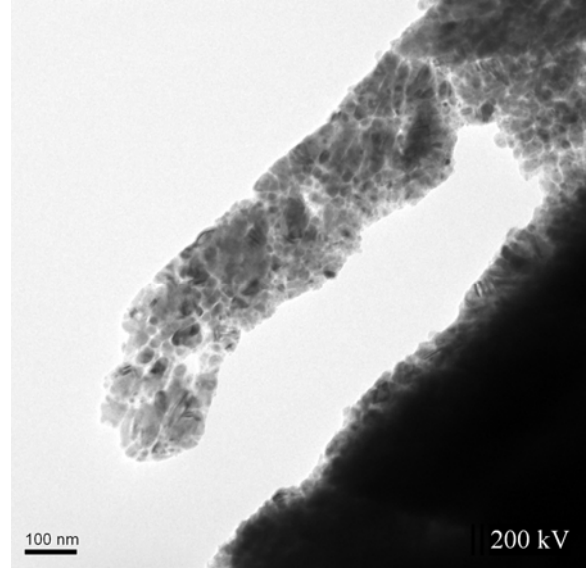
(b)

Şekil 4.48. Kesit-alan T2 numunesindeki aşırı ince tanelerin yer aldığı farklı bir bölgenin (a) aydınlık-alan ve (b) karanlık-alan TEM görüntüleri

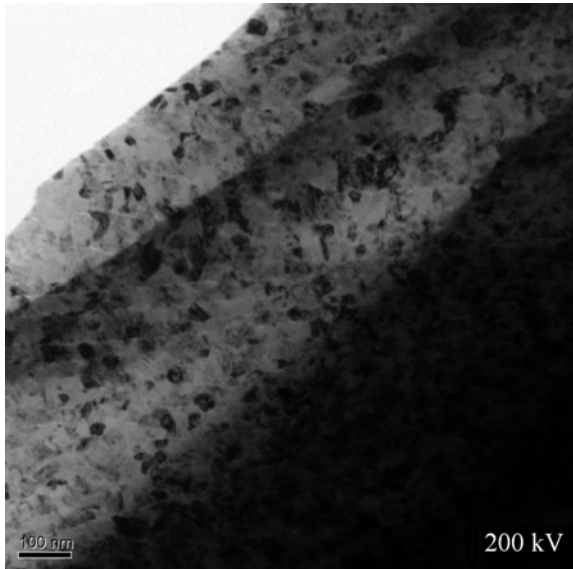
Kesit-alan T2 numunesinin farklı bölgelerinden alınan aydınlık-alan TEM görüntüleri Şekil 4.49'da gösterilmektedir. Benzer mikroyapısal özellikler dikkat çekicidir.



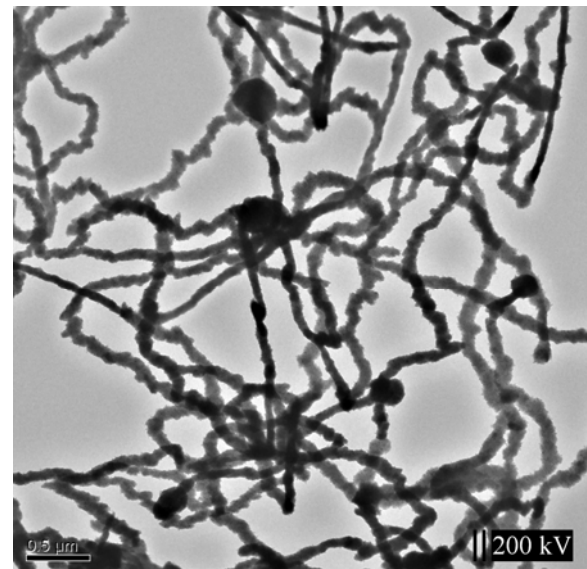
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.49. Kesit-alan T2 numunesinin farklı bölgelerinden alınan değişik morfolojilere sahip bölgelerin aydınlık-alan TEM resimleri

5. W/Si(100) METAL-YARIİLETKEN İNCE FİLMİ

Metal-yarıiletken kontaklar bir metalin yarıiletkene temas ettirilmesiyle oluşturulur. Metal, yarıiletken ile kontak edildiğinde, termal denge kuruluncaya kadar metal ile yarıiletken arasında yük geçişleri olur. Metalden yarıiletkene, yarıiletkeniden metale elektron geçişi metal ile yarıiletkenin Fermi enerji düzeylerinin eşit olduğu termal denge durumuna kadar devam eder. Böylece metal-yarıiletken arayüzeyinde yüklerin ayrılmasıyla yeni bir yük dağılımı sonucunda bir potansiyel engeli oluşur. Arayüzey bölgesi, yarıiletken tarafında oluşan ve hareketli yüklerin olmadığı yüksek dirençli bir bölgedir. Metal-yarıiletken kontaklarda, metal ile yarıiletken arayüzeyinde bir potansiyel engel oluştuğunu ilk olarak Schottky, eklemde oluşan bu potansiyelin metal ile yarıiletkenin iş fonksiyonları arasındaki farktan kaynaklandığını ise Mott açıklamıştır. Schottky-Mott teorisine göre potansiyel engeli, metal ve yarıiletkenin iş fonksiyonları arasındaki fark sebebiyle oluşmaktadır [51].

Engelin doğrultucu veya omik olması yarıiletkenin tipine, metalin ve yarıiletkenin iş fonksiyonlarına bağlıdır. Metalin iş fonksiyonu Φ_m , yarıiletkenin iş fonksiyonu Φ_s olmak üzere metal/n-tipi yarıiletken eklemlerde $\Phi_m > \Phi_s$ ise engel doğrultucu, $\Phi_m < \Phi_s$ ise engel omik olur. Metal/p-tipi yarıiletken eklemlerde ise $\Phi_m > \Phi_s$ ise engel omik, $\Phi_m < \Phi_s$ ise engel doğrultucudur. Metal-yarıiletken kontaklarda yükün her iki tarafta serbestçe hareket edebildiği kontak türü omik kontak, yükün bir taraftan diğerine göre daha kolay hareket ettiği kontak türü ise doğrultucu kontak olarak bilinir [52, 53].

Metal-yarıiletken kontakların elektriksel iletkenlik özelliklerinden yeterince faydalanabilmek ve uygun kontaklar hazırlanarak elektronik devrelerde kullanabilmek için karakteristiklerinin iyi bilinmesi gerekir. Kontakın ideal olması yüzeylerin temiz ve pürüzsüz olmasına bağlıdır.

Metal-yarıiletken kontaklar gelişen elektronik sanayinde birçok alanda yer almaktadır. Elektronik sanayinde metal-yarıiletken kontaklardan elde edilen Schottky diyotlar, güneş pilleri, mikrodalga karıştırıcı detektörleri, varaktörler (kapasiteleri uygulanan gerilimle değişen kondansatörler), hızlı anahtar (*switching*) uygulamaları gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

VLSI teknolojisinde yüksek performanslı aygıtların başarılı bir şekilde üretilibilmeleri için metal-yarıiletken kontaklar sıkça kullanılmaktadırlar [54]. VLSI, tek bir çipin içerisinde binlerce (günümüzde bu sayı oldukça artmıştır) transistörün birleştirilmesiyle entegre devre oluşturma işlemidir. Bu yöntem 1970'lerde kompleks yarıiletkenlerin ve iletişim teknolojilerinin gelişmeye başlamasıyla ortaya çıkmıştır. Mikroişlemciler birer VLSI aygıtıdır.

Özellikle yüksek erime sıcaklıklarına sahip ısıya dayanıklı metaller (*refractory metals*) entegre devrelerin metalizasyonunda kullanıma uygun aday malzemeler olarak incelenmektedirler. VLSI'da metal-silisyum bileşiklerinin ve ısıya dayanıklı metallerin kullanımında etkin olan itici güç, bu kontakların sahip oldukları bir takım faydalı özellikleridir. Bu özellikler boyutların küçültülmesi ile artış göstermeyen kontak direnci ve çizgisel kapasitanstır. VLSI için karşılıklı ara bağlantılarla ilişkili olan gecikmeler baskın bir faktör olmaktadır, öyle ki VLSI, kontak bölgesinde çok yüksek iletkenlik sağlayan ara bağlantı özelliklerine sahip malzemelere ihtiyaç duymaktadır.

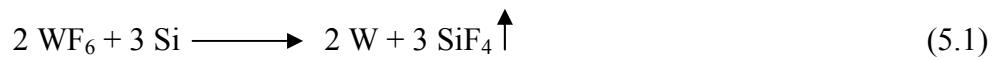
Tungsten, mikro-elektronik ve opto-elektronik aygıtlardaki bazı uygulamalar için seçkin bir metaldir. Tungsten'in bazı üstün özellikleri, onu geçit (*gate*) kontakları ve ULSI/VLSI aygıtlarındaki ara bağlantı elemanları, Al-W tabanlı teknolojiye difüzyon bariyerleri, X-ışını litografisinde maskeler için absorbsiyon tabakası ve X-ışını aynalarında alternatif tabakalar için uygun kılmaktadır [55].

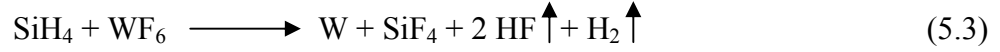
Yapılan bir takım çalışmalar ile tungsten metalinin özellikle VLSI teknolojisi (yeni nesil ULSI: *Ultra Large Scale Integrated*) için çok çekici aday bir malzeme olduğu keşfedilmiştir ve halen birçok araştırmacı tarafından üzerinde çalışılmaya devam edilmektedir. VLSI uygulamalarında W metalinin seçilmesinde etkin olan faktörler sıralanacak olursa: rahat bulunabilirlik, işlenebilirliğin kolay olması ve diğer metallerle mukayese edildiğinde sahip olduğu düşük malzeme direncidir. Si'un doğrudan W metali ile oluşturulan kontaklarının sahip oldukları cazip kontak özellikleri onları VLSI teknolojisi için kullanılabilir bir aday yapmaktadır. Günümüzde tungsten, VLSI'nın sonraki jenerasyonu olan Si tabanlı ULSI'da yollar (*via*), hatlar (*line*) ve tampon (*plug*) bölgeleri ile kontaklar oluşturmak için kullanılmaya halen devam edilmektedir [10, 56–58]. Tungsten yarıiletken entegre devre üretimi için önemli bir malzemedir.

Tungsten, entegre devre teknolojisindeki VLSI/ULSI uygulamalarında omik kontaklar ve kaynak için yollar, hatlar, tamponlar, transistörlerin geçit alanları ve kanalları (*dren*) gibi ara bağlantı elemanları olarak kullanılmaktadırlar. Günümüzde W'nin en yaygın

kullanım alanları çok katmanlı metalizasyon sistemlerinde metal tabakaları arasındaki tamponların oluşturulması ve DRAM'lardaki (*Dynamic Random Access Memory*) 'wordline' yapılarıdır. Modern metalizasyon sistemleri hız açısından devrenin mükemmel performansını garanti altına almak için düşük direncin varlığına ihtiyaç duymaktadır. Yeni nesil çipler 100 nm'nin oldukça altında kritik boyutlara sahip ara bağlantılar içerecektir. Bu nedenle nano boyutlu W ara bağlantıların ölçeklendirilme davranışını çalışmak zorunludur. 1992'da metal bağlantıların boyutu 0,5 µm mertebelerinde iken, 2006'da 0,1 µm'nin çok daha altına düşmüştür [59, 60].

Kullanışlı metalizasyon uygulamalarında W metali, faz oluşumunun kolayca meydana gelebildiği buharlaştırma ve püskürtme teknikleri kullanılarak Si gibi yarıiletken bir alt yapı üzerine biriktirilerek büyütülür ve film oluşumu sağlanır. Bu iki teknikten başka W, CVD tekniğinin farklı versiyonları (LPCVD ve PECVD: *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) ile de yarıiletken alt yapılar üzerinde büyütülebilmektedir. CVD kullanılarak değişmeyen kesin ortam sıcaklığı şartları altında seçilimli (*selective*) büyütmelemlerle sonuçlanan film oluşumları başarıyla gerçekleştirilebildiği için bu film büyütme tekniği bu alanda favori bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. W kaynağı olarak çoğunlukla WF₆ (bazen W(CO)₆: *Tungsten hexacarbonyl* [11]), indirgeyici olarak ta H₂, Si, GeH₃ ve SiH₄ kullanılır. Büyütme parametrelerine bağlı olarak farklı W fazları elde edilebilir. bcc kristal yapısına sahip termodinamiksel olarak kararlı α-W veya A15'e benzer bir kristal yapılı yarı kararlı β-W ve hatta amorf W filmler bile büyütülebilmektedir. Kontak bölgesindeki metal atomlarının büyümesi, metal ve yarıiletken alt yapı arasındaki kimyasal reaksiyonun sonucu olarak başlamaktadır. Başka bir deyişle, oluşan metal büyümesi seçilimli olabilmektedir. Oluşturulan yüzey yalıtımı ile kaplanan alt yapı bölgelerinde metal büyümesi olmadığı için tepkimeye giren gazlar ile alt yapı arasındaki reaksiyon sadece seçilimli büyütmenin yaptırılacağı alana özgüdür. Böyle bir uygulamada W atomları WF₆, H₂ ve SiH₄ gazları kullanılarak kontak alanlarındaki açık Si alt yapı yüzeyleri üzerine seçilimli bir biçimde büyütülebilmektedirler [55, 58, 61-67]. Tungsten'in Si alt yapı üzerine indirgenmesini gösteren kimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:





Kontak ve ara bağlantı metalizasyonları, yarıiletken endüstrisinde bilinen alt yapı tüketimi, düzenli (*uniform*) olmayan ara yüzeyler ve tutarsız elektriksel özellikler gibi birtakım istenmeyen durumlar ile bağlantılı olmaktadır. Son yıllarda gelişen teknoloji ile beraber film büyütme tekniklerinde ortaya çıkan çeşitlilik ve amaca uygun yeni yöntemlerin kullanımındaki kolaylık, kusursuz kontak metalizasyonları için alternatif avantajlar sunmaktadır. Bu bağlamda LPCVD yöntemine büyük bir ilgi vardır. Öncelikli amaç aygıt yapılarındaki pozitif gelişmeler olduğu için deneysel çalışmaların çoğu LPCVD ile gerçekleştirilmektedir ve böylelikle de W filmler Si alt yapılar üzerinde başarılı bir şekilde büyütülmektedir. Si tüketiminin, solucan delikleri (*wormhole*) olarak adlandırılan tüneller ve Si alt yapılar içerisine film atomlarının nüfuz etmeleri (*incursion-encroachment*) ile ilişkili olduğu gözlenmektedir [56, 61, 62, 68–70].

Sonuç olarak tabakalı yapılarda ara yüzeyler film özelliklerini doğrudan etkileyeceğinden bu alanda yapılacak olan mikroyapısal çalışmalar büyük bir öneme sahiptir. W/Si (100) metal-yarıiletken ince filminin ara yüzeyinin doğasını anlamak için LPCVD veya diğer yöntemler ile Si alt yapılar üzerine büyütülen W filmlerinin ara yüzeylerinin TEM ile özellikle HRTEM analizleri yapılmalıdır.

5.1. Mikroyapısal Analiz

Bu bölümde LPCVD tekniği ile $\text{H}_2 + \text{WF}_6 + \text{SiH}_4$ kimyasal reaksiyonları sonucu Si(100) alt yapıları üzerine büyütülen iki farklı W filmlerinin (S1 ve S2 numuneleri) yüzey yapıları taramalı elektron mikroskopisi görüntü teknikleri kullanılarak incelendi. S1 ve S2 SEM numunelerinin yüzeylerinin elementel kimyasal analizleri EDX spektrumları alınarak yapıldı. SEM incelemelerinde ikincil elektron (SEI: *Secondary Electron Image*) görüntü tekniği kullanıldı. Film yüzeylerinin farklı bölge ve noktalarından alınan EDX spektrumları ile numunelerin kimyasal bileşimleri belirlendi ve ikincil fazlar ile sazsızlık fazları araştırıldı. Geçirmeli elektron mikroskopisi analizlerinde aydınlık-alan ve karanlık-alan görüntü teknikleri ile elde edilen görüntülerden film numunelerinin tane yapıları ve incelenen farklı bölgelerden alınan seçilmiş alan difraksiyonu desenleri ile de bu taneler arasındaki yönelim ilişkileri incelendi.

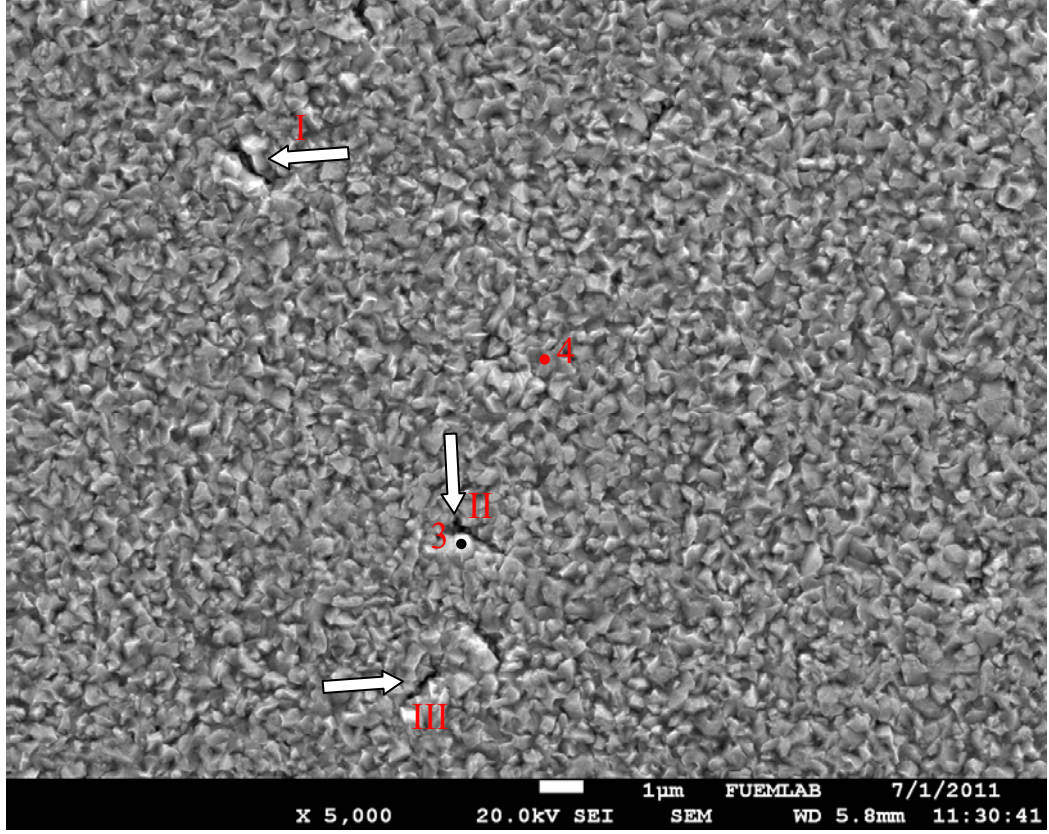
5.1.1. SEM Gözlemleri

SEM incelemelerinde kullanılacak olan S1 ve S2 numuneleri ~3x3 mm ebatlarında film yüzeyleri zarar görmeyecek şekilde kesildi. Kesilen numuneler sırasıyla aseton ve metanol çözücülerinde temizlendi. Herhangi bir kimyasal dağlama işlemi yapılmadı.

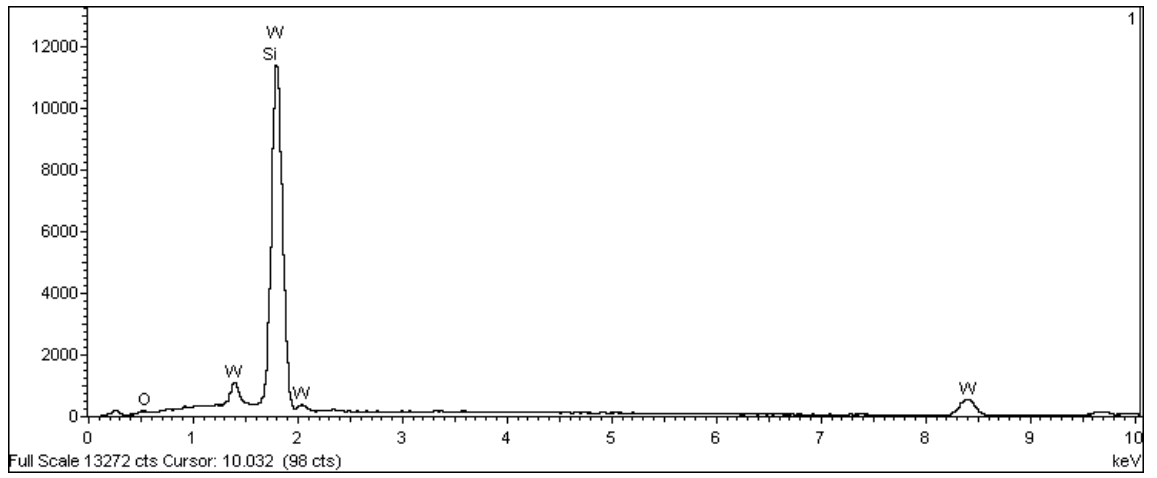
5.1.1.1. S1 Numunesinin SEM Gözlemleri

Şekil 5.1, S1 numunesinin 5000X büyütmede alınan ikincil elektron SEM görüntüsüdür. Resim incelendiğinde S1 numunesinin yüzey morfolojisinin küçük boyutlu yapılardan oluştuğu görülür. SEM görüntüsünde dikkat çeken diğer bir ayrıntı ise film yüzeyinde çok sayıda mikro çatlak var olduğudur. Burada gösterilmeyen daha düşük büyütme oranlarında çekilen resimlerde de S1 numunesinin film yüzeyinin benzer görünümlü çok sayıda mikro çatlak ihtiva ettiği gözlemlenmiştir. Şekil 5.1’de görülen bu mikro çatlakların bazıları resim üzerinde I, II ve III olarak işaretlenmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda I nolu mikro çatlak uzunluğunun ~0,93 μm ve genişliğinin ~0,3 μm , II nolu mikro çatlak uzunluğunun ~1,2 μm ve genişliğinin ~0,27 μm ve III nolu mikro çatlak uzunluğunun ~0,84 μm ve genişliğinin ~0,16 μm olduğu tespit edilmiştir. Bunlara ilave olarak S1 numunesinin film yüzeyinde birkaç mikro çatlak daha mevcuttur. Şekil 5.2’de, Şekil 5.1’de gösterilen yüzey bölgesinden alınan EDX spektrumları, Tablo 5.1’de de EDX spektrumlarının atomik ve ağırlıkça % cinsinden elementel sonuçları gösterilmektedir. Şekil 5.2.a’daki EDX spektrumu Şekil 5.1’de gösterilen film yüzeyinin tamamından (Spektrum 1), Şekil 5.2.b’deki EDX spektrumu I nolu mikro çatlak içerisinden (Spektrum 2), Şekil 5.2.c’deki EDX spektrumu Şekil 5.1’de 3 olarak işaretlenen noktadan (Spektrum 3) ve Şekil 5.2.d’deki EDX spektrumu Şekil 5.1’de 4 olarak işaretlenen yapıdan (Spektrum 4) alınmıştır. Tablo 5.1’deki EDX sonuçları incelendiğinde, Şekil 5.1’de gösterilen bölgenin W film atomlarına ek olarak O ve Si atomlarını da içerdiği görülmektedir. İlginç olan nokta, mikro çatlak içerisinden ve hemen kenarından alınan EDX spektrumlarında Si pikinin bulunmamasıdır. Biz büyütme şartlarını ve sıcaklığını göz önüne alarak Si pikinin alt yapıdan geldiğini ve film yapısında herhangi bir W-Si bileşik fazının (örneğin WSi_2) var olmadığını düşünmekteyiz. Diğer bir yabancı faz olarak gözlenen O pikinin de film büyümesi sonrasında atmosfer ortamından oluşan oksitlenme olduğu varsayılmaktadır. Bu düşünce ve varsayımları kesin olarak

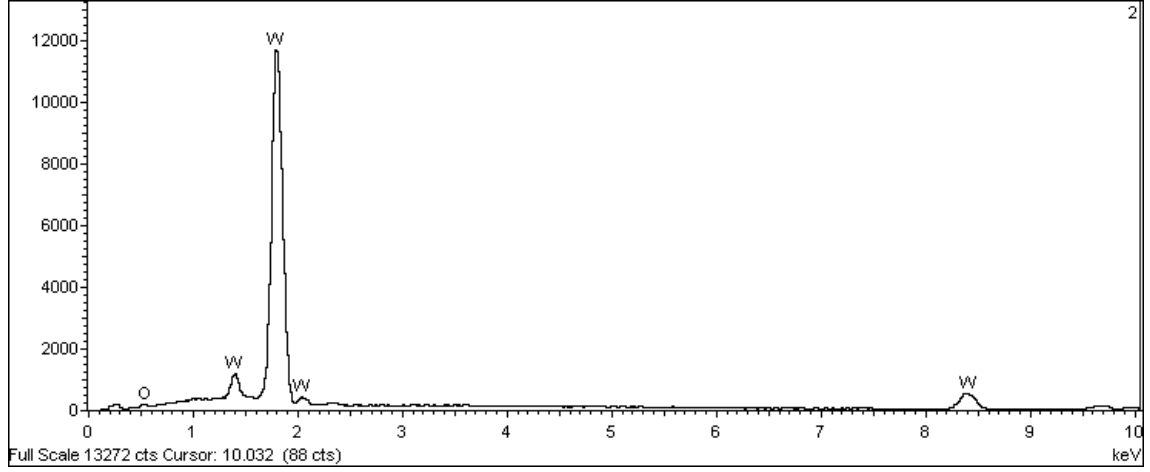
netleştirmek için TEM analizlerine ihtiyaç vardır. SEM analizleri sadece bir ön fikir vermektedir.



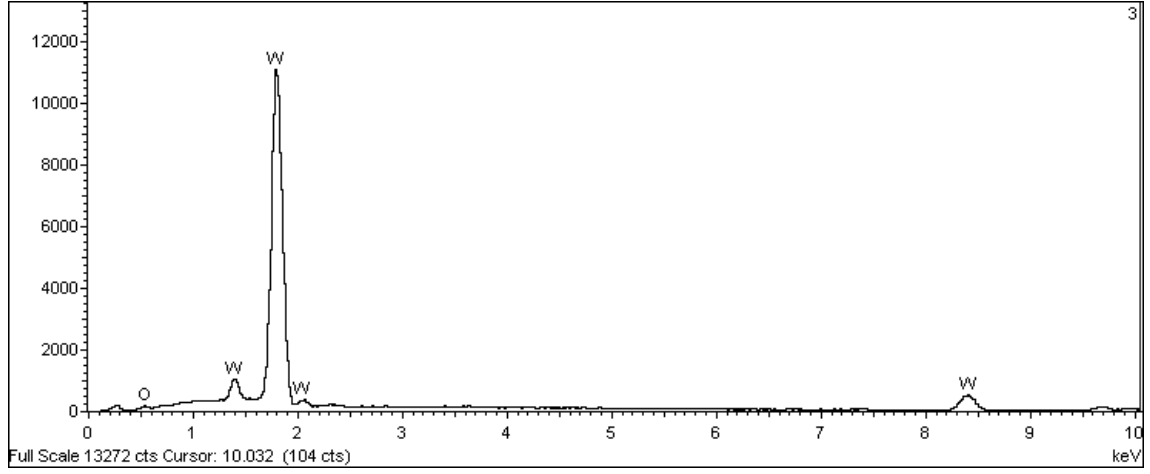
Şekil 5.1. S1 numunesinin genel SEM görüntüsü. Boyutları ölçülen mikro çatlaklar oklarla işaretlenmiştir



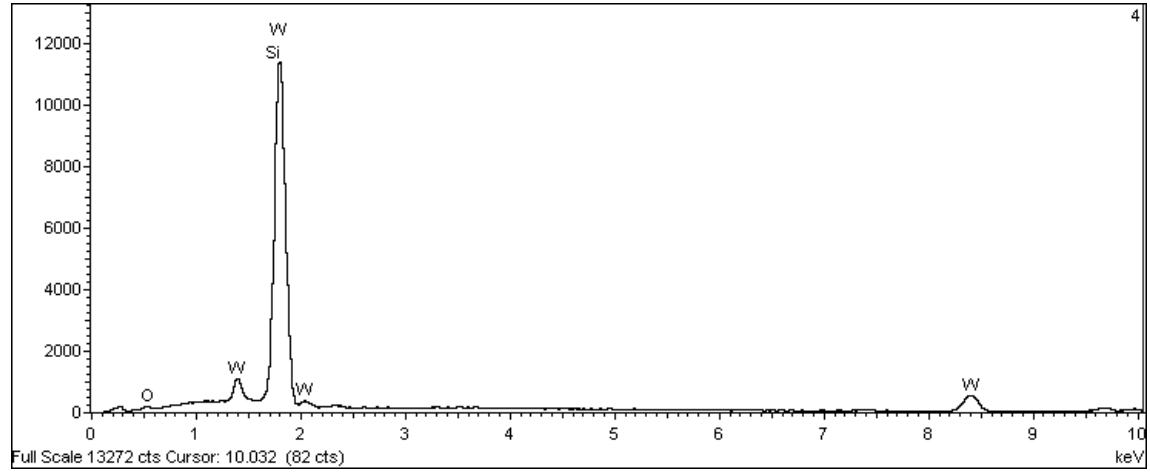
(a)



(b)



(c)



(d)

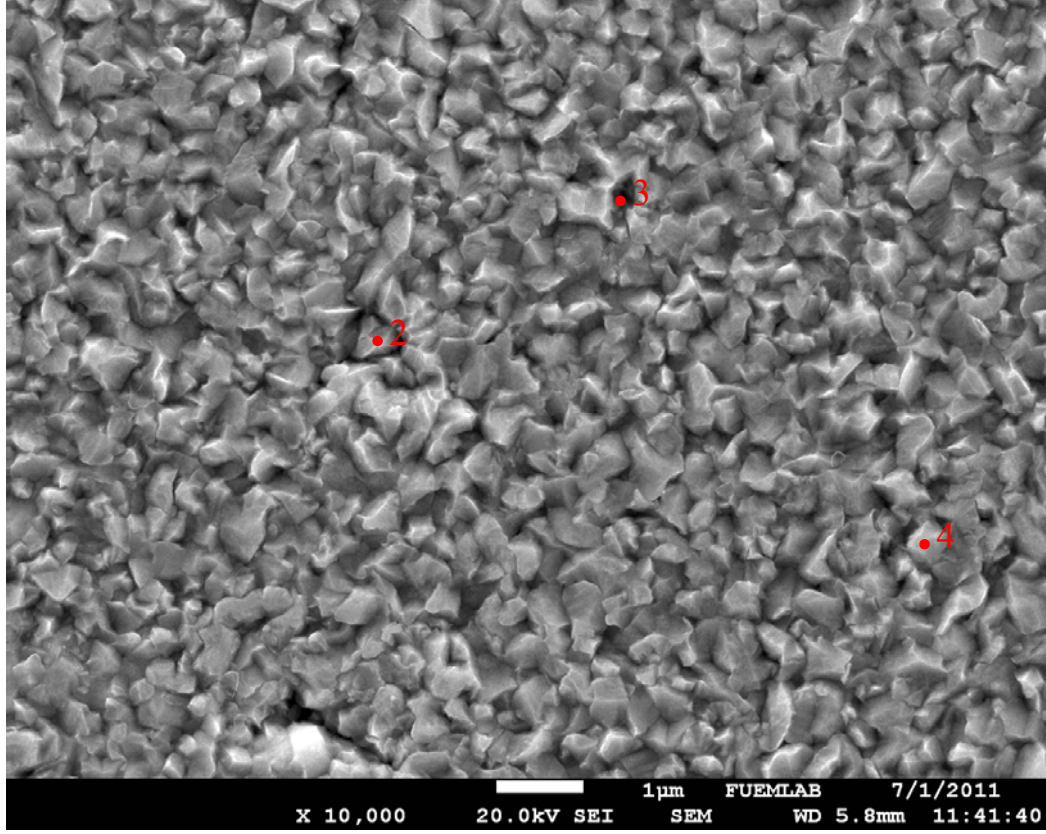
Şekil 5.2. Şekil 5.1’de (a) yüzeyin tamamından, (b) I nolu mikro çatlağın içerisinde, (c) 3 ve (d) 4 olarak işaretlenen noktalardan alınan EDX spektrumları

Tablo 5.1. Şekil 5.2’de gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları

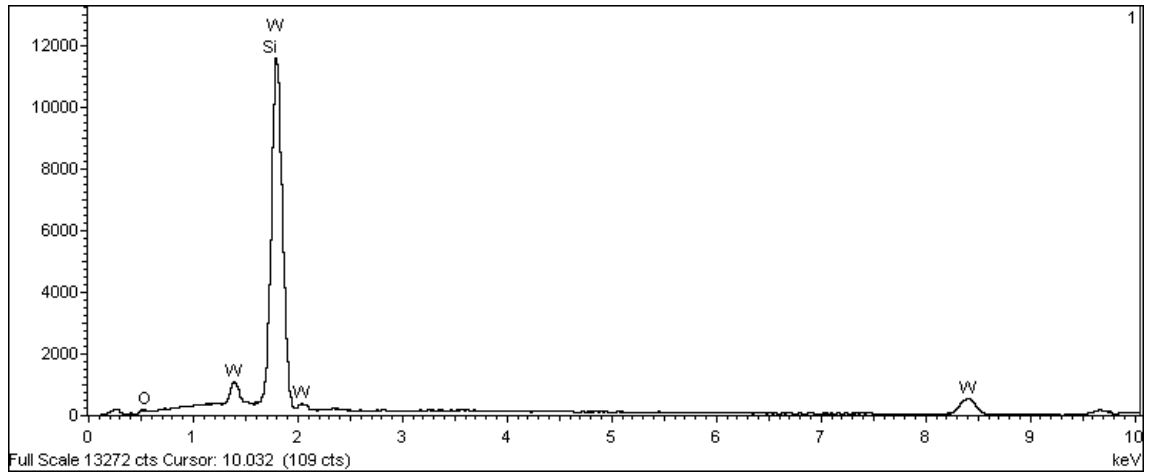
SPEKTRUM 1		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
O	1,10	9,84
Si	3,10	15,76
W	95,80	74,40
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 2		
O	1,32	13,28
W	98,68	86,72
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 3		
O	1,50	14,88
W	98,50	85,12
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 4		
O	1,46	12,63
Si	3,18	15,65
W	95,36	71,72
Toplam	100,00	100,00

Şekil 5.3 aynı bölgenin 10000X büyütme oranında alınan detaylı SEM görüntüsüdür. Bu görüntüde II nolu mikro çatlak daha net bir şekilde görünmektedir ve çatlağın iç kısmında küçük boyutlu yapıların yer aldığı görülebilmektedir. Şekil 5.3’te gösterilen görüntüden S1 numunesinin film yapısının çok kristalli tanelerden oluştuğu sonucuna varılabilir. Film yüzeyinde bulunan yapıların ortalama boyutlarının $\sim 0,21 \mu\text{m}$ ile $\sim 0,88 \mu\text{m}$ arasında değişen büyüklüklere sahip oldukları belirlenmiştir ve yüzeydeki yapılar düzensiz morfoloji sergilemektedir. Görüntülenen yüzeyin farklı bölge ve noktalarından alınan EDX spektrumları ile, yüzeyde yer alan yapıların kimyasal analizleri yapılmıştır. Şekil 5.4’te, Şekil 5.3’te gösterilen bölgeden alınan EDX spektrumları ve Tablo 5.2’de bu EDX spektrumlarının sonuçları gösterilmektedir. Şekil 5.4.a’daki EDX spektrumu yüzeyin tamamından (Spektrum 1), Şekil 5.4.b’deki EDX spektrumu 2 nolu yapıdan (Spektrum 2),

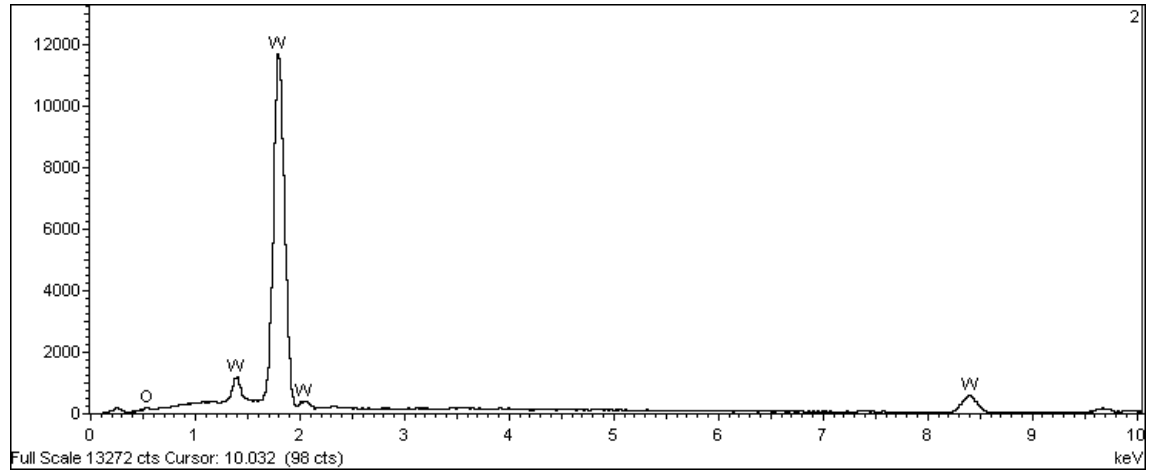
Şekil 5.4.c'deki EDX spektrumu 3 olarak işaretlenen noktadan (Spektrum 3) ve Şekil 5.4.d'deki EDX spektrumu 4 olarak işaretlenen yapıdan (Spektrum 4) alınmıştır. Tablo 5.2'deki spektrum sonuçları incelendiğinde, elde edilen sonuçların Tablo 5.1'deki sonuçlar ile benzerlikler gösterdiği görülmektedir.



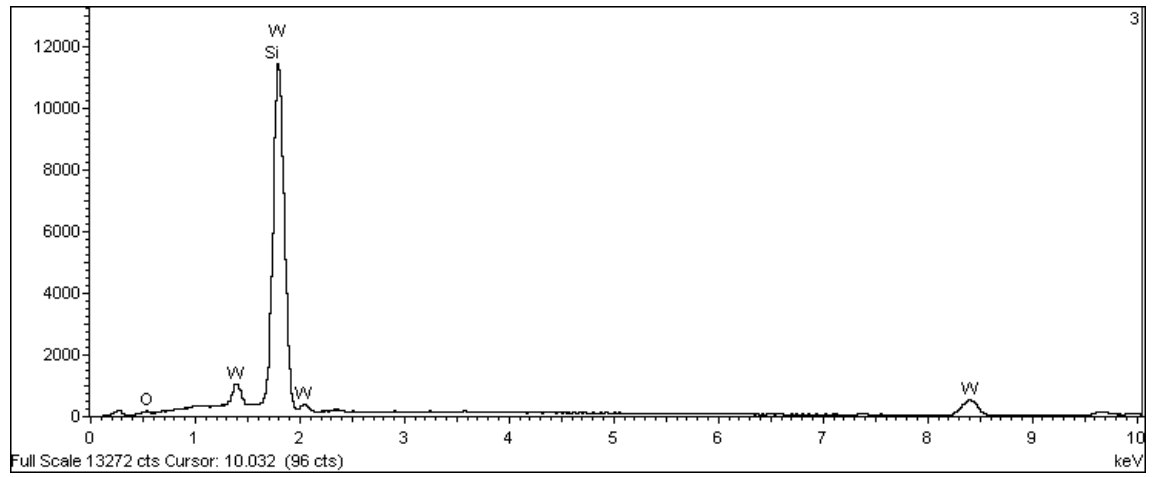
Şekil 5.3. S1 numunesinin yüzey yapısını yakından gösteren SEM görüntüsü



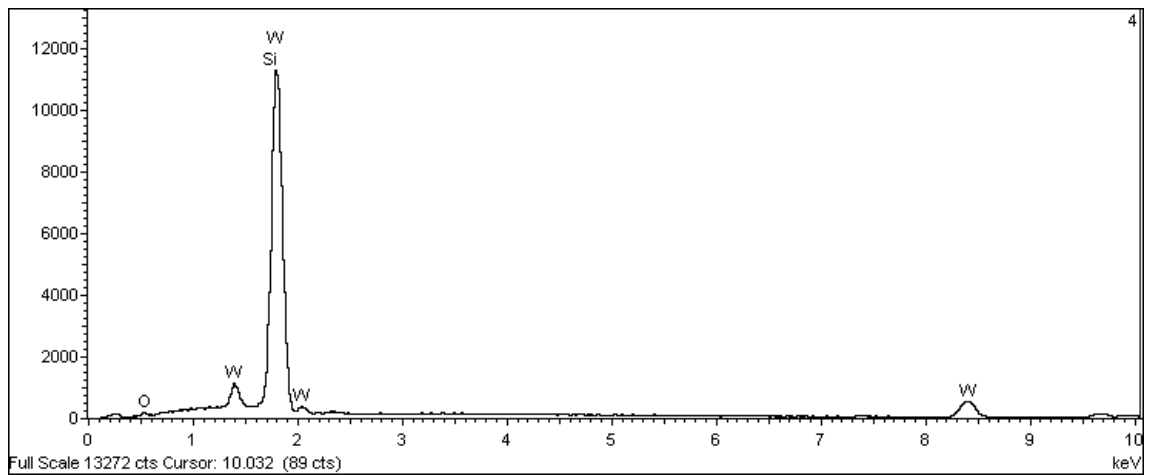
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 5.4. Şekil 5.3'te (a) yüzeyin tamamından, (b) 2 nolu yapıdan, (c) 3 olarak işaretlenen yapıdan ve (d) 4 olarak işaretlenen noktalardan alınan EDX spektrumları

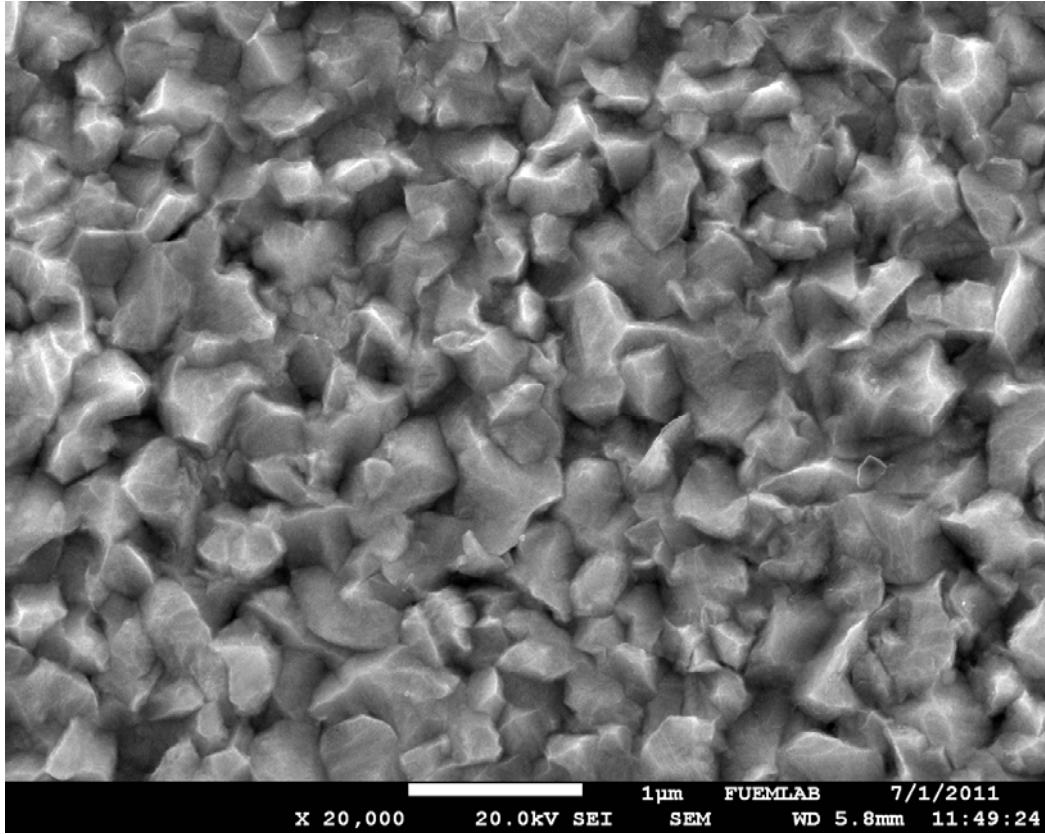
Tablo 5.2. Şekil 5.4'teki EDX spektrumlarının sonuçları

SPEKTRUM 1		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
O	1,40	12,18
Si	3,14	15,57
W	95,46	72,25
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 2		
O	1,10	11,35
W	98,90	88,65
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 3		
O	1,11	9,20
Si	4,78	22,64
W	94,12	68,16
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 4		
O	1,29	11,49
Si	2,85	14,43
W	95,85	74,07
Toplam	100,00	100,00

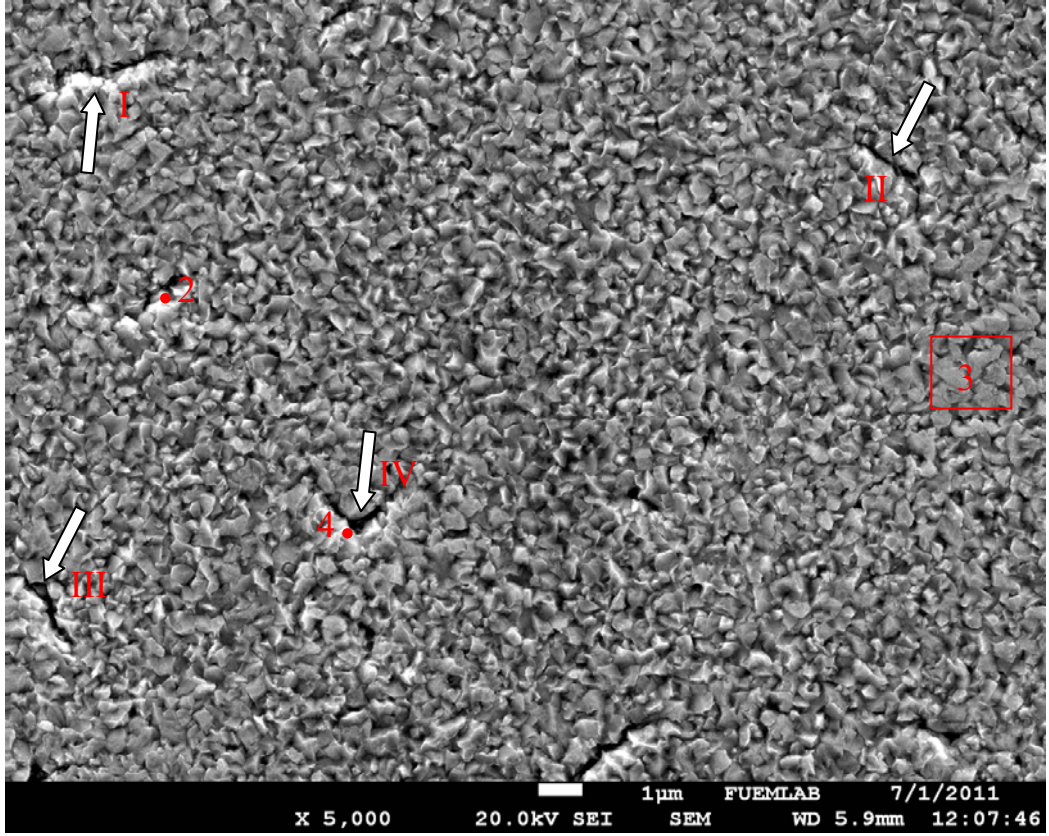
S1 numunesinin film yüzeyinde bulunan yapıların daha detaylı görüntülerini gösteren 20000X büyütme SEM görüntüsü Şekil 5.5'te gösterilmektedir. S1 numunesinin yüzey yapısının farklı morfoloji ve boyutlara sahip yapılardan oluştuğu görülür. Ayrıca görüntü detaylı olarak incelendiğinde, film yüzeyinde yer alan yapıların aralarında boşluklar oluşmuş şekilde yer aldıkları ve bazı yapıların üst üste binerek yığınlar oluşturdukları gözlemlenmektedir.

Şekil 5.6, S1 numunesinin film yüzeyinin farklı bir bölgesinden 5000X büyütme oranında alınan SEM görüntüsüdür. Şekil 5.1'de film yüzeyinde gözlenen mikro çatlaklar bu bölgede de bulunmaktadır. Şekil 5.6'daki I nolu mikro çatlağın uzunluğunun ~2,81 µm ve genişliğinin ~0,24 µm, II nolu mikro çatlağın uzunluğunun ~1,54 µm ve genişliğinin

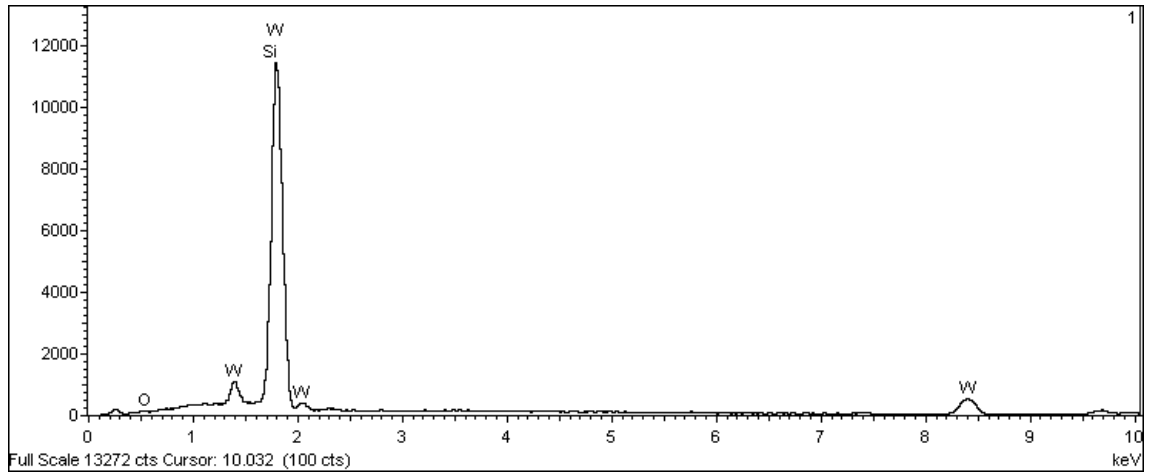
~0,2 μm , III nolu mikro çatlağın uzunluğunun ~2,18 μm ve genişliğinin ~0,26 μm ve IV nolu mikro çatlağın uzunluğunun ~1,73 μm ve genişliğinin ~0,16 μm ile ~0,48 μm aralığında değiştiği belirlenmiştir. Şekil 5.7’de, Şekil 5.6’da gösterilen film bölgesinin yüzeyinin tamamından ve farklı bölgelerinden alınan EDX spektrumları gösterilmektedir. EDX spektrumlarının sonuçları Tablo 5.3’te verilmektedir. Şekil 5.7.a’da gösterilen EDX spektrumu film yüzeyinin tamamından (Spektrum 1), Şekil 5.7.b’de gösterilen EDX spektrumu 2 olarak işaretlenen noktadan (Spektrum 2), Şekil 5.7.c’de gösterilen EDX spektrumu 3 nolu bölgeden (Spektrum 3) ve Şekil 5.7.d’de gösterilen EDX spektrumu 4 olarak işaretlenen noktadan alınmıştır.



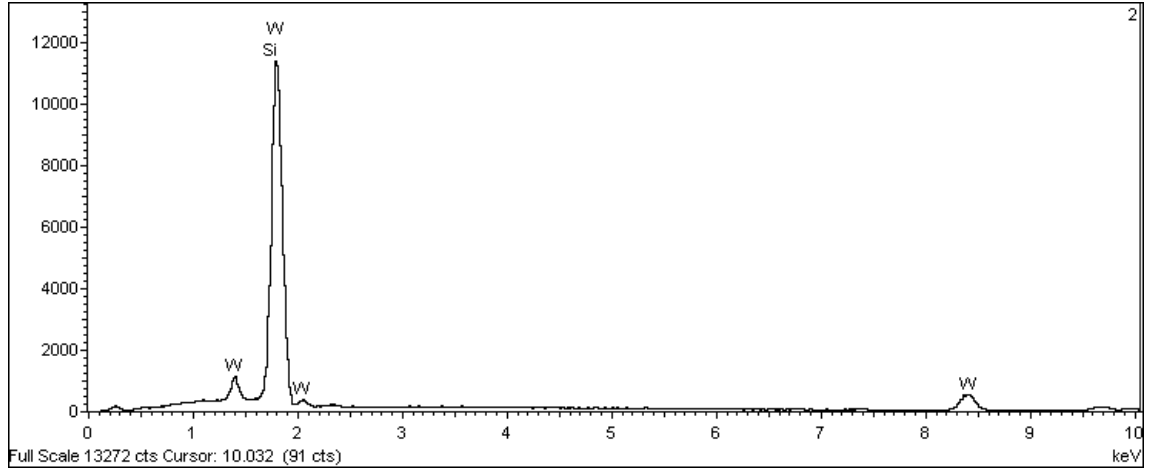
Şekil 5.5. S1 numunesinin detaylı SEM görüntüsü. Yüzeydeki yapılar net olarak görülmektedir



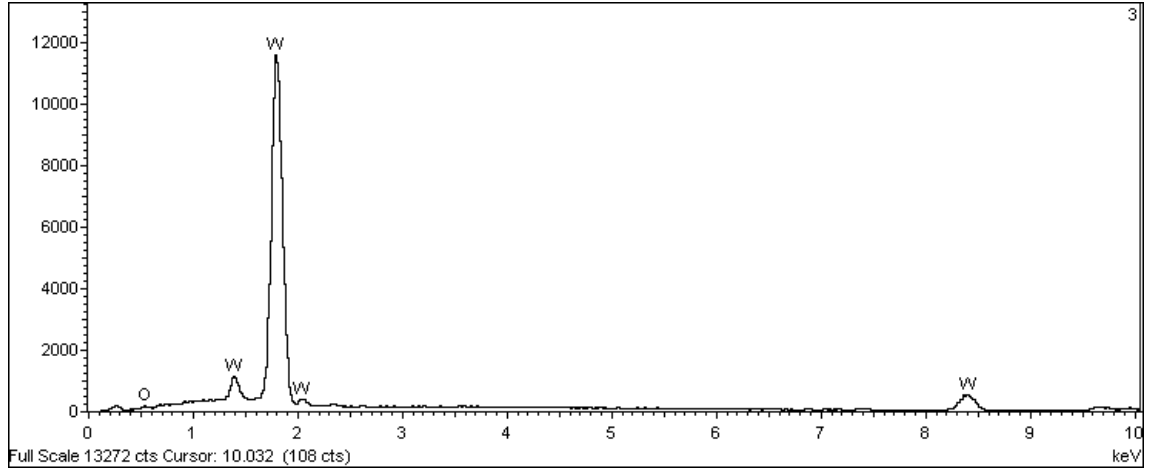
Şekil 5.6. S1 numunesinin farklı bir yüzey bölgesinden alınan SEM görüntüsü



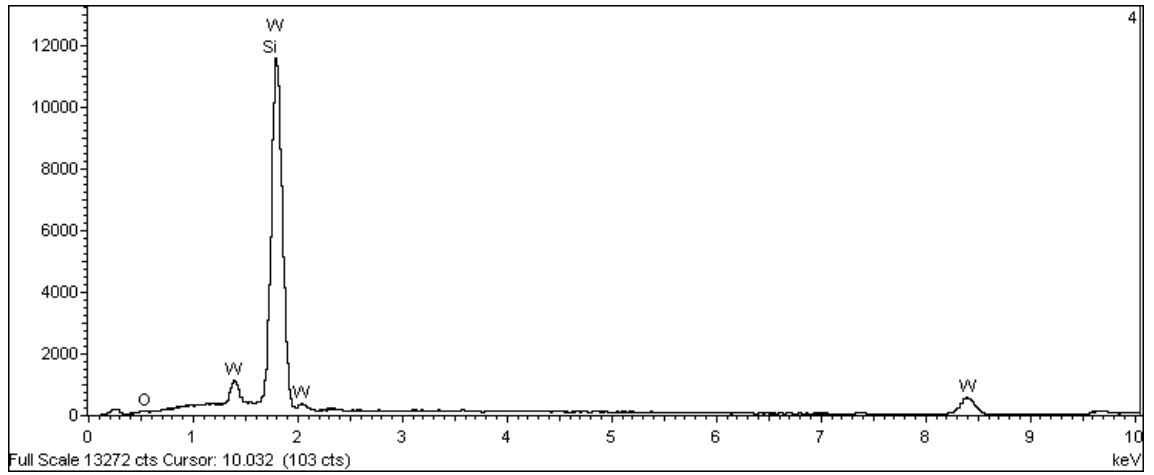
(a)



(b)



(c)



(d)

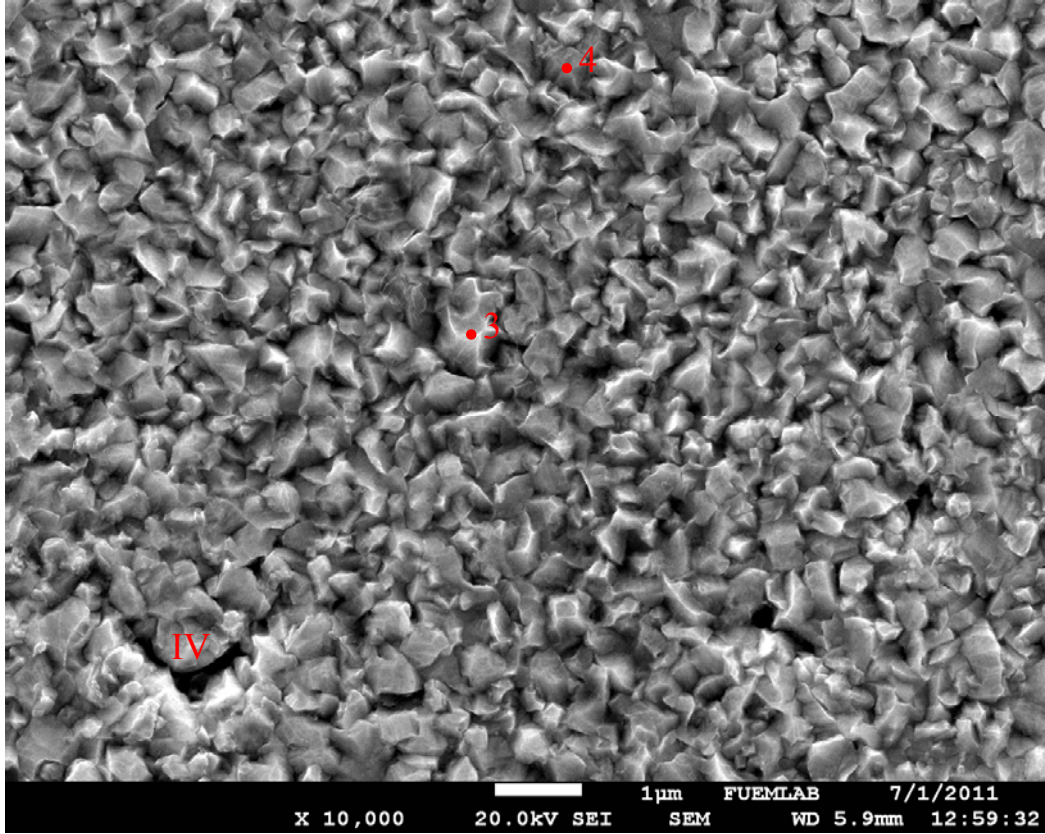
Şekil 5.7. Şekil 5.6’da (a) yüzeyin tamamından, (b) 2 olarak işaretlenen noktadan, (c) 3 nolu bölgeden ve (d) 4 olarak işaretlenen noktadan alınan EDX spektrumları

Tablo 5.3. Şekil 5.7’de gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları

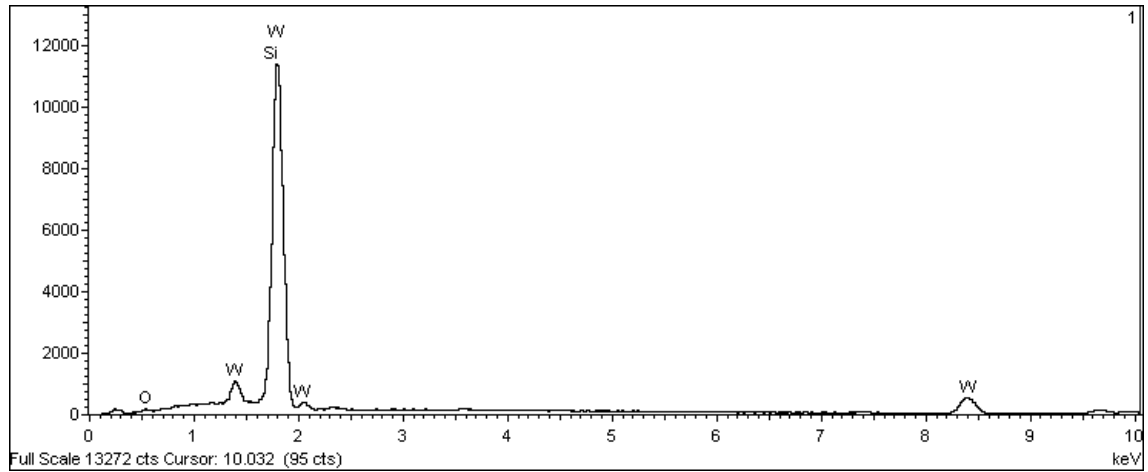
SPEKTRUM 1		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
O	1,00	8,91
Si	3,29	16,75
W	95,71	74,35
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 2		
Si	3,21	17,85
W	96,79	82,15
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 3		
O	1,26	12,76
W	98,74	87,74
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 4		
O	0,98	8,57
Si	3,80	18,96
W	95,22	72,47
Toplam	100,00	100,00

Şekil 5.6’daki bölgenin 10000X büyütme oranında alınan SEM görüntüsü Şekil 5.8’de gösterilmektedir. Görüntüden de anlaşılabileceği gibi S1 numunesinin incelenen bu bölgesinin daha önce incelenen diğer film yüzeyi bölgeleri ile yapısal olarak benzer özellikler sergilediği görülür. IV nolu mikro çatlağın iç kısmında bulunan yapılar ve çatlağın etrafında oluşan yapısal yığınlar net olarak izlenebilmektedir. Bununla beraber film yüzeyinin değişik bölgelerinde düzensiz yapılar arasında büyük boşlukların oluştuğu ve bazı küçük boyutlu yapıların büyük boyutlu yapıların arasında gömülmüş olarak yer aldıkları gözlemlenmektedir. Yapıların ölçülen ortalama büyüklüklerinin $\sim 0,18 \mu\text{m}$ ile $\sim 1,09 \mu\text{m}$ arasında değiştiği ve nadir olarak yüzeyde $\sim 0,10 \mu\text{m}$ boyutlarında küçük yapıların da bulunduğu belirlenmiştir. Film yüzeyinin tamamından ve farklı bölgelerinden alınan EDX spektrumları sırasıyla Şekil 5.9.a, b, c ve d’de, spektrum sonuçları ise Tablo

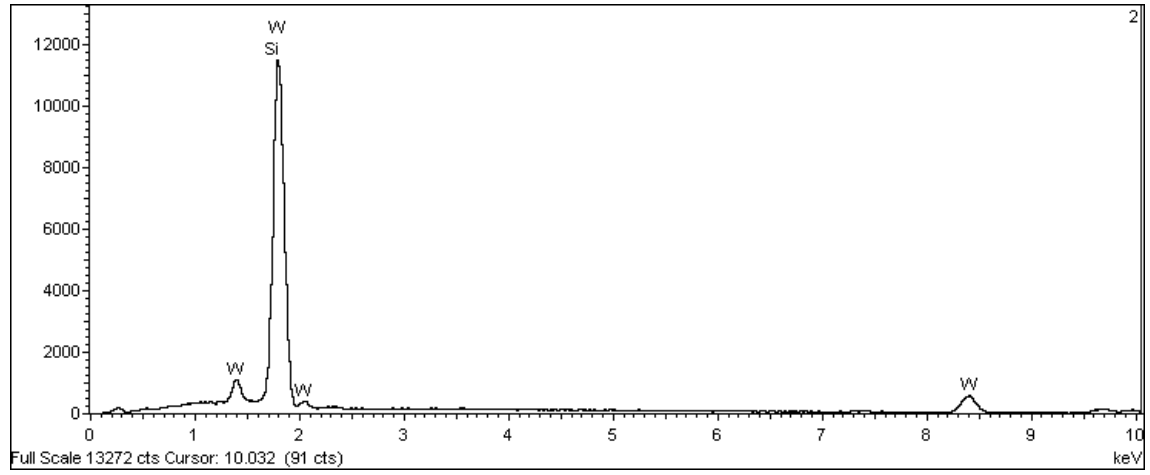
5.4'te gösterilmektedir. Şekil 5.9.a'daki EDX spektrumu Şekil 5.8'de gösterilen film yüzeyinin tamamından (Spektrum 1), Şekil 5.9.b'deki EDX spektrumu IV nolu mikro çatlığın içerisinden (Spektrum 2), Şekil 5.9.c'deki EDX spektrumu 3 olarak işaretlenen yapıdan (Spektrum 3) ve Şekil 5.9.d'deki EDX spektrumu 4 olarak işaretlenen yapıdan (Spektrum 4) alınmıştır.



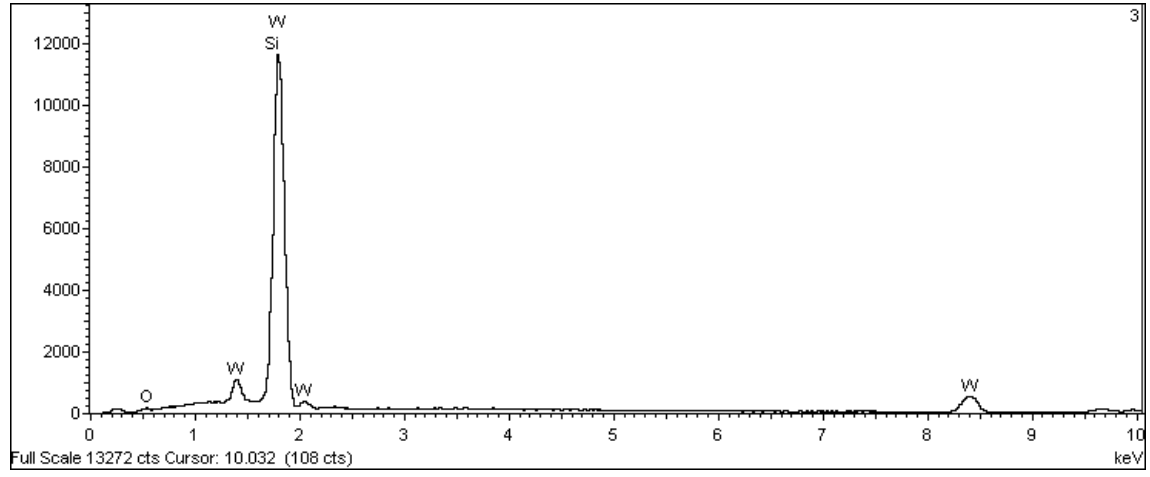
Şekil 5.8. S1 numunesinin SEM ile çekilen detaylı yüzey görüntüsü



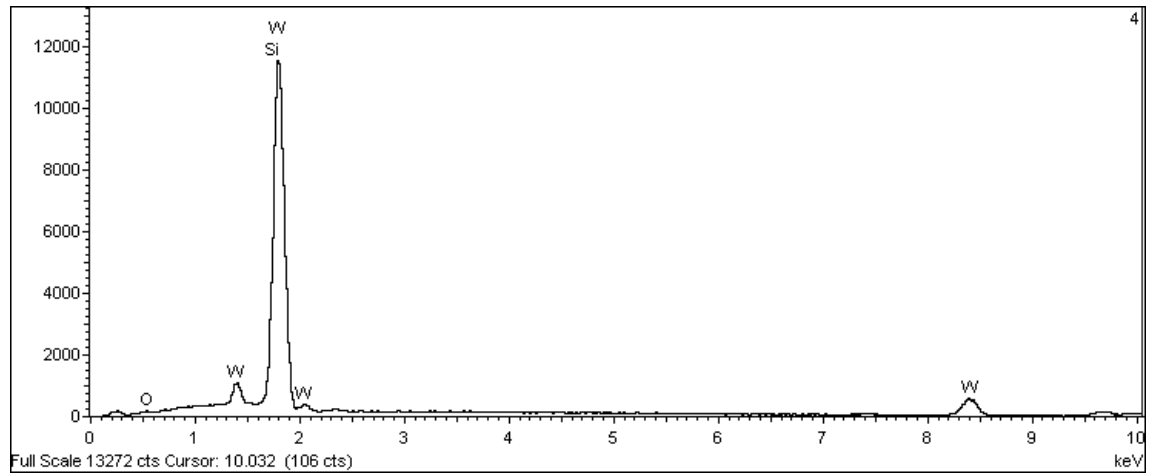
(a)



(b)



(c)



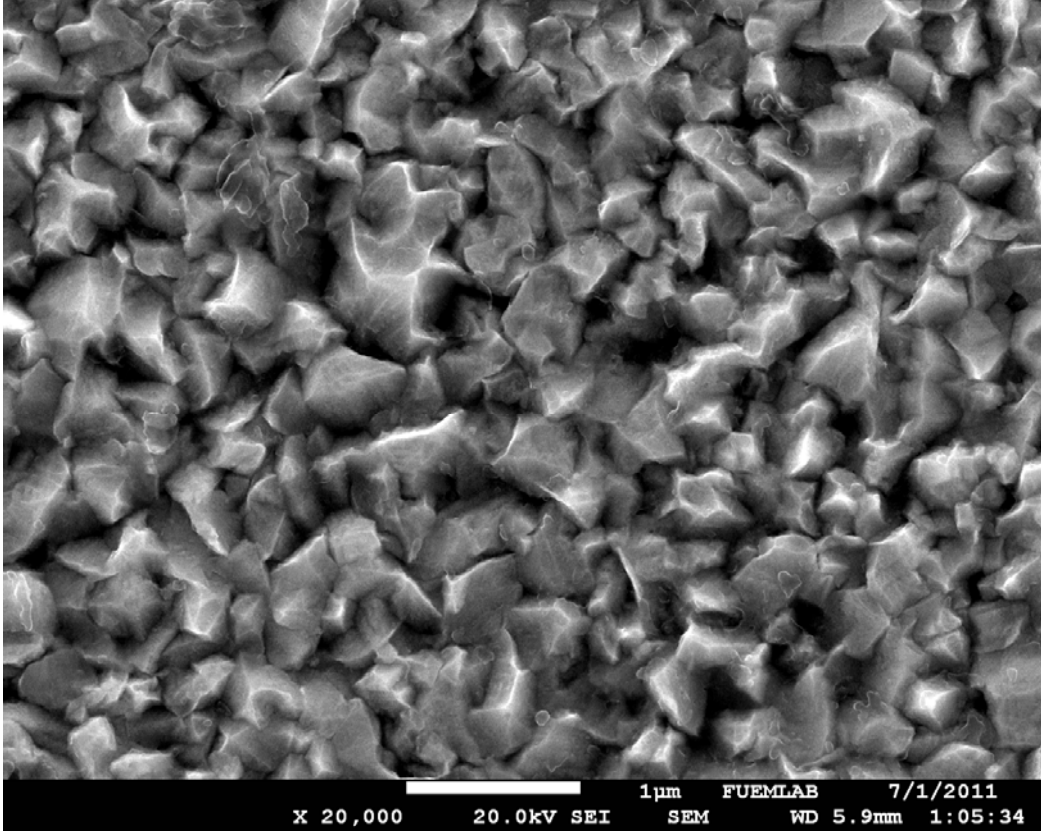
(d)

Şekil 5.9. Şekil 5.8’de (a) yüzeyin tamamından, (b) IV nolu mikro çatlakın içerisinde, (c) 3 ve (d) 4 olarak işaretlenen yapılardan alınan EDX spektrumları

Tablo 5.4. Şekil 5.9'daki EDX spektrumlarının sonuçları

SPEKTRUM 1		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
O	1,12	10,11
Si	2,89	14,78
W	95,99	75,11
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 2		
Si	3,44	18,92
W	96,56	81,08
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 3		
O	1,15	9,92
Si	3,82	18,78
W	95,03	71,31
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 4		
O	1,19	10,34
Si	3,65	18,01
W	95,15	71,65
Toplam	100,00	100,00

Şekil 5.10, S1 numunesinin 20000X büyütmede alınan SEM görüntüsüdür. Yapılar arasındaki boşluklar ve büyük boyutlu yapıların üzerlerine yerleşmiş olan daha küçük boyutlu yapılar bu büyütme oranında açıkça gözlenilebilmektedir. Ayrıca daha önceden diğer bölgelerden edinilen sonuçlara paralel olarak film yüzeyindeki bazı yapıların diğer yapıların arasına gömüldüğü, bazı yapıların yığınlar oluşturduğu ve genel olarak S1 numunesinin film yüzeyindeki yapıların düzensiz morfolojik özellikler sergilediği net bir şekilde görülmektedir.



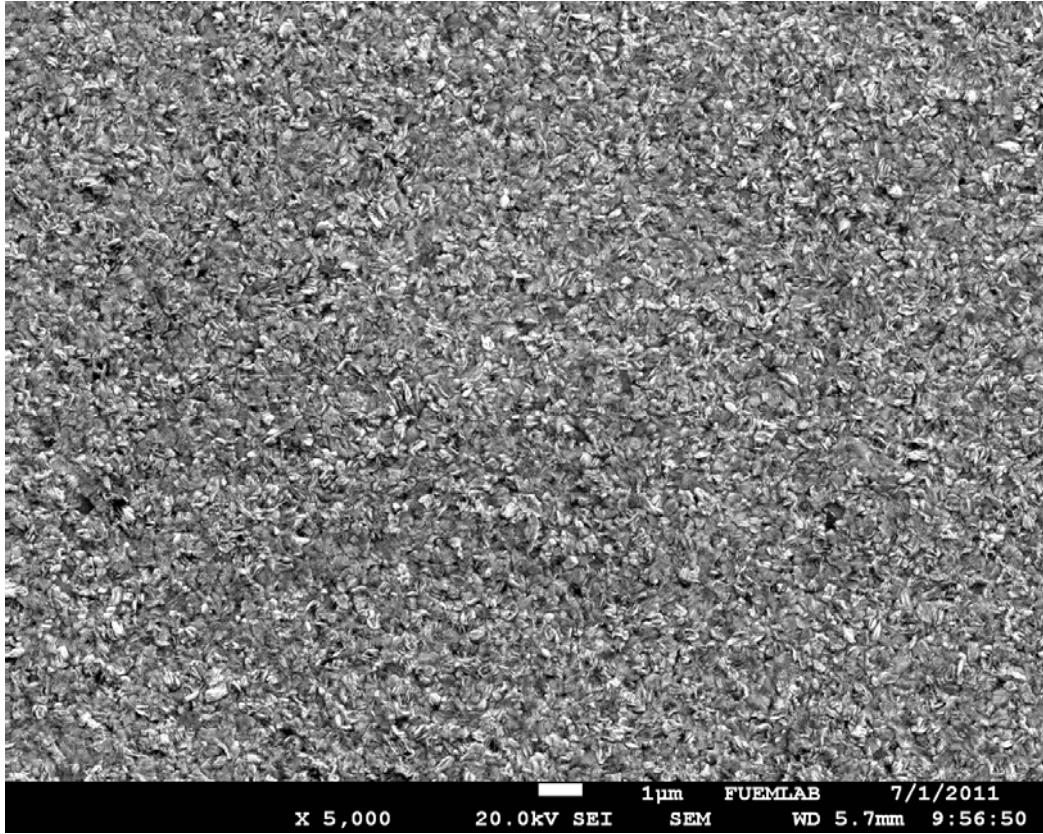
Şekil 5.10. S1 numunesinin daha detaylı yüzey görüntüsünü gösteren SEM resmi

5.1.1.2. S2 Numunesinin SEM Gözlemleri

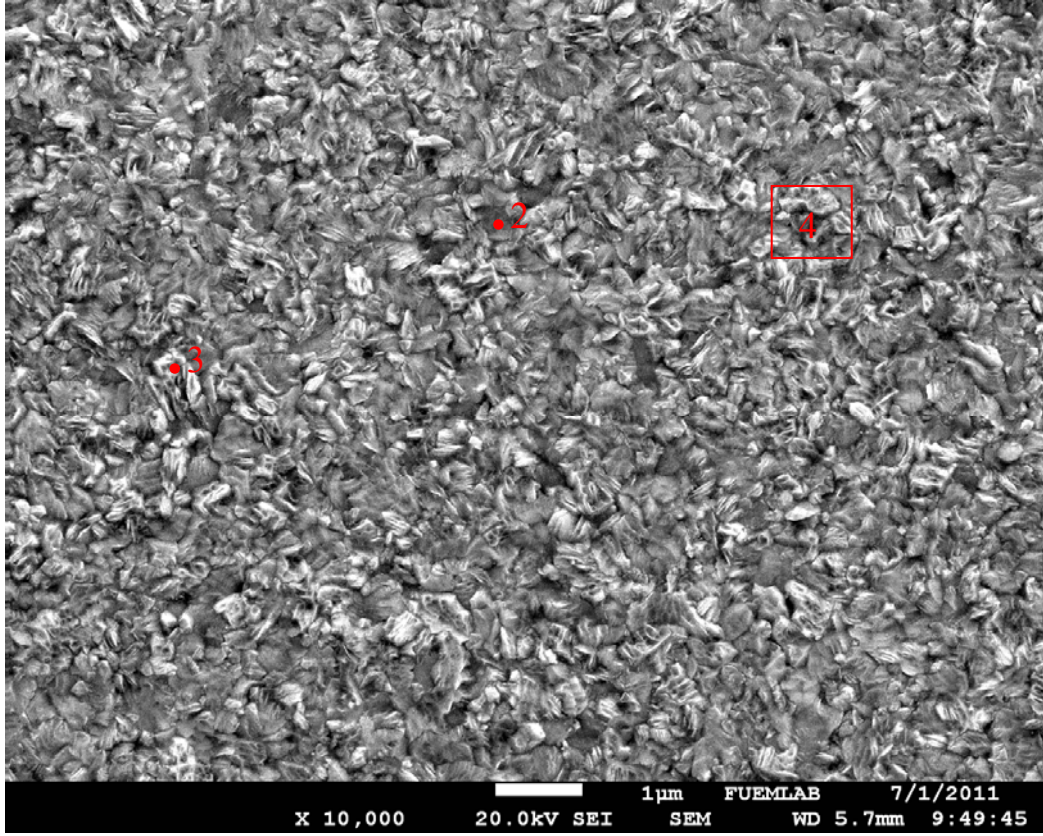
S2 numunesinin 5000X büyütme oranında alınan yüzey görüntüsü Şekil 5.11’de gösterilmektedir. SEM görüntüsünden S2 numunesinin film yüzeyinin morfolojisinin küçük boyutlu yapılardan oluştuğu ve S1 numunesinin aksine S2 numunesinin film yüzeyinde herhangi bir mikro çatlağın bulunmadığı açıkça görülebilmektedir. Ayrıca bu büyütme oranında alınan bu görüntü, S2 numunesinin film bölgesinin mikroyapısının aralarında yönelim ilişkisi bulunmayan çok kristalli tanelerden oluştuğu izlenimini de verebilmektedir.

Şekil 5.12, aynı bölgenin 10000X büyütme oranında elde edilen SEM görüntüsüdür. Farklı boyut ve morfolojik özelliklere sahip yapılar daha net bir şekilde gözlenebilmektedir. Film yüzeyinde yer alan yapıların kimyasal analizlerinin yapılabilmesi için gerçekleştirilen EDX spektrumu analizleri Şekil 5.13’te gösterilmektedir. Şekil 5.13.a’da gösterilen EDX spektrumu yüzeyin tamamından

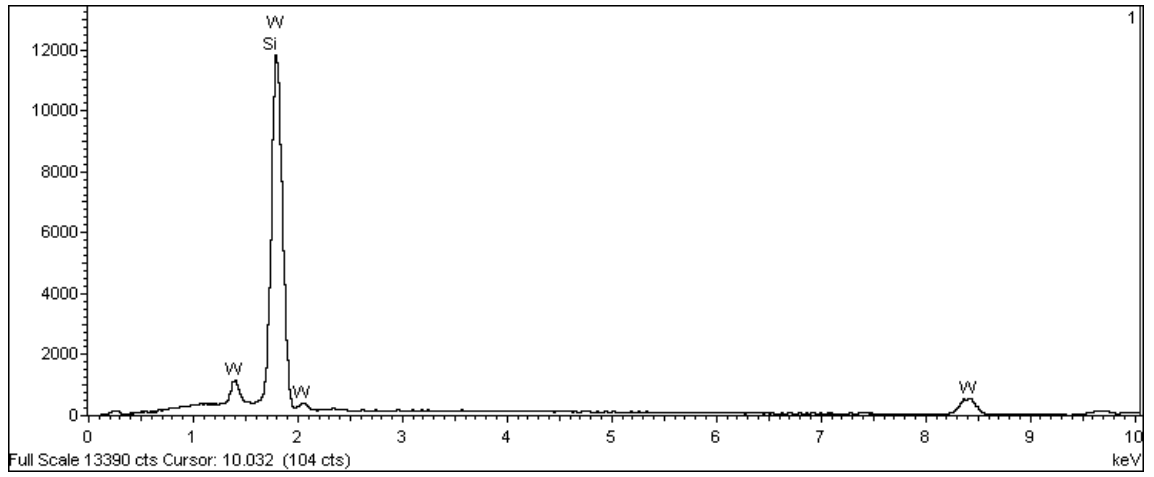
(Spektrum 1), Şekil 5.13.b’de gösterilen EDX spektrumu SEM görüntüsünde 2 olarak işaretlenen noktadan (Spektrum 2), Şekil 5.13.c’de gösterilen EDX spektrumu 3 olarak işaretlenen gözenekli yapıdan (Spektrum 3) ve son olarak Şekil 5.13.d’de gösterilen EDX spektrumu film yüzeyinde 4 nolu bölgeden (Spektrum 4) alınmıştır. Tablo 5.5’te verilen EDX spektrumu sonuçlarına bakıldığında; S2 numunesinin film yüzeyinin incelenen bu bölgesinin oksijen içermediği, 2 olarak işaretlenen bölgenin sadece tungsten piki verdiği ve analiz edilen diğer bölgelerinde silisyum ve tungsten fazlarını içerdiği görülür. Atomik yüzde olarak silisyum içeriği ~%17 civarındadır. Bu normal şartlarda beklenen bir sonuçtur ve spektrumda bulunan Si pikinin alt yapıdan geldiği düşünülmektedir.



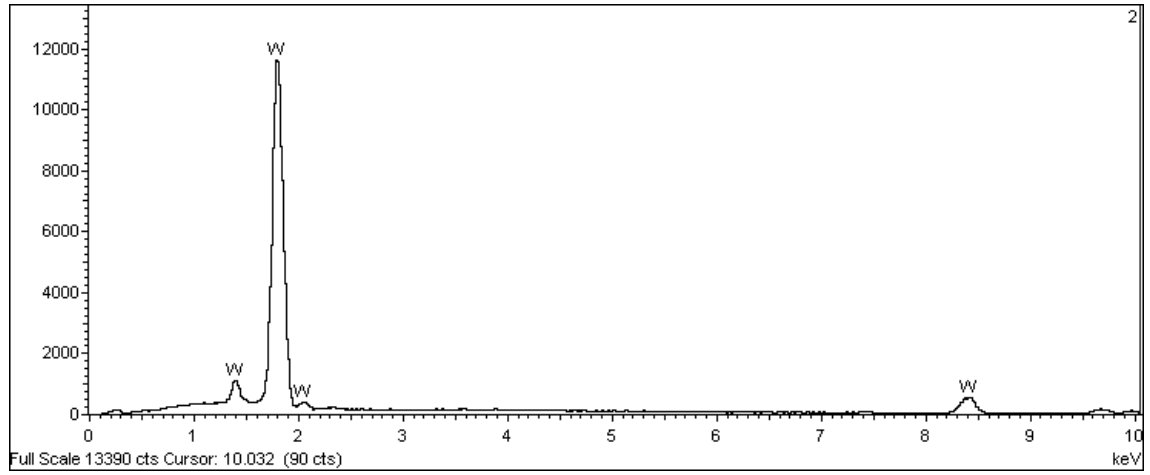
Şekil 5.11. S2 numunesinin genel yüzey yapısını gösteren SEM resmi



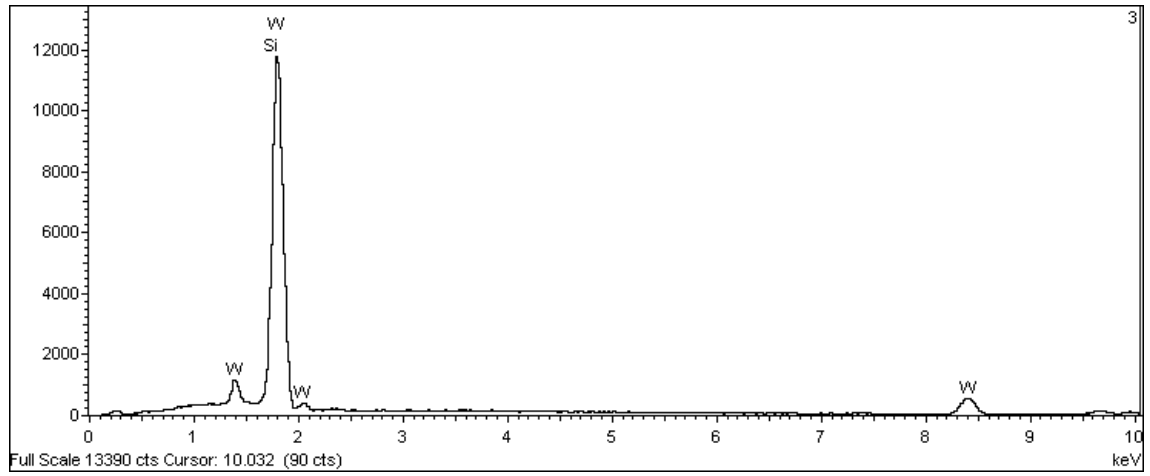
Şekil 5.12. S2 numunesinin farklı özelliklere sahip yapılarını gösteren SEM görüntüsü



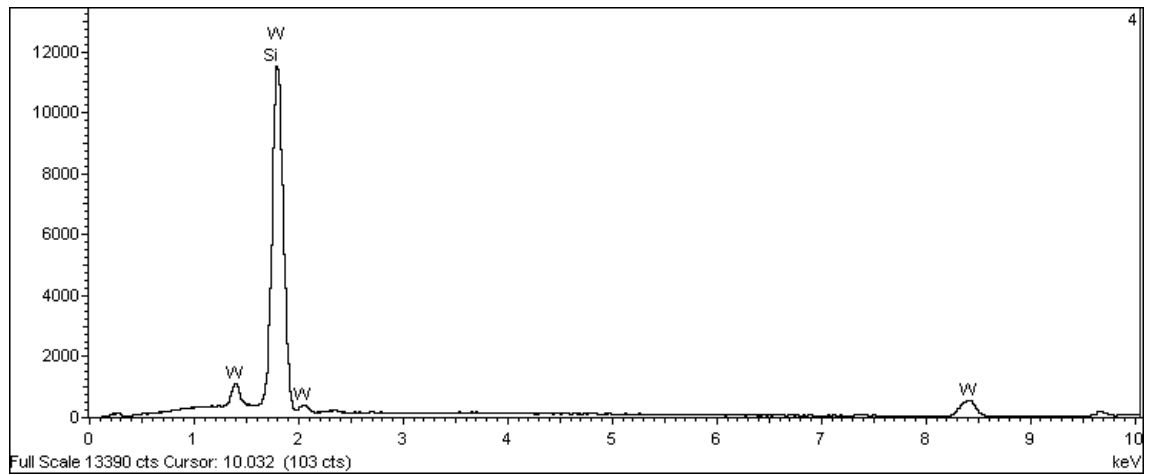
(a)



(b)



(c)



(d)

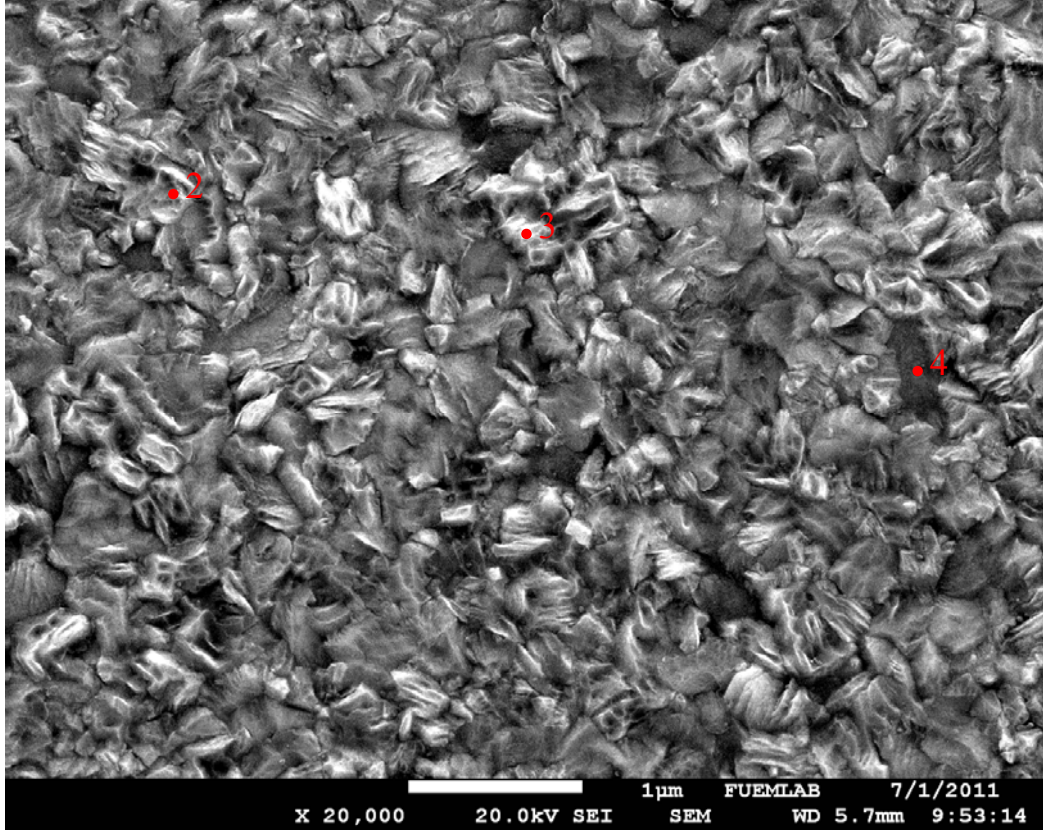
Şekil 5.13. Şekil 5.12’de (a) yüzeyin tamamından, (b) 2 olarak işaretlenen noktadan, (c) 3 olarak işaretlenen gözenekli yapıdan ve (d) 4 nolu bölgeden alınan EDX spektrumları

Tablo 5.5. Şekil 5.13'teki EDX spektrumlarının sonuçları

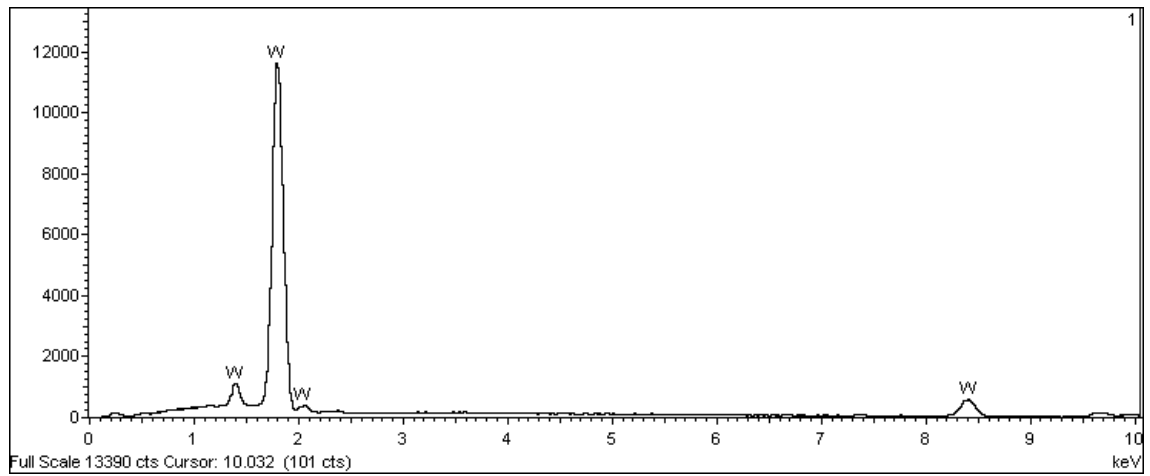
SPEKTRUM 1		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Si	3,02	16,95
W	96,98	83,05
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 2		
W	100,00	100,00
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 3		
Si	2,90	16,34
W	97,10	83,64
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 4		
Si	2,91	16,40
W	97,09	83,60
Toplam	100,00	100,00

S2 numunesinin 20000X büyütme oranında alınan film yüzeyinin detaylı yapısını gösteren SEM görüntüsü Şekil 5.14'te gösterilmektedir. S1 numunesinin film yüzeyinin yapısı ile karşılaştırıldığında, S2 numunesinin film yüzeyinde bulunan yapıların bazılarının gözenekli morfoloji sergiledikleri, yüzeydeki yapıların kısmi yığınlar oluşturdukları ve yapılar arasında büyük boyutlu boşlukların oluşmadığı gözlenmektedir. Yapılan ölçümler sonucu S2 numunesinin Şekil 5.14'te gözlenen film yüzeyindeki yapıların ortalama boyutlarının ~0,138 µm ile ~0,51 µm arasında değiştiği belirlenmiştir. İncelenen film yüzeyinin tamamından ve farklı bölgelerinden alınan EDX spektrumları sırasıyla Şekil 5.15.a, b, c ve d'de ve EDX spektrumlarının sonuçları Tablo 5.6'da gösterilmektedir. Şekil 5.15.a'da gösterilen EDX spektrumu yüzeyin tamamından (Spektrum 1), Şekil 5.15.b'de gösterilen EDX spektrumu film yüzeyinde 2 olarak işaretlenen noktadan (Spektrum 2), Şekil 5.15.c'de gösterilen EDX spektrumu film yüzeyinde 3 olarak işaretlenen bölgeden (Spektrum 3) ve Şekil 5.15.d'de gösterilen EDX spektrumu 4 olarak işaretlenen noktadan

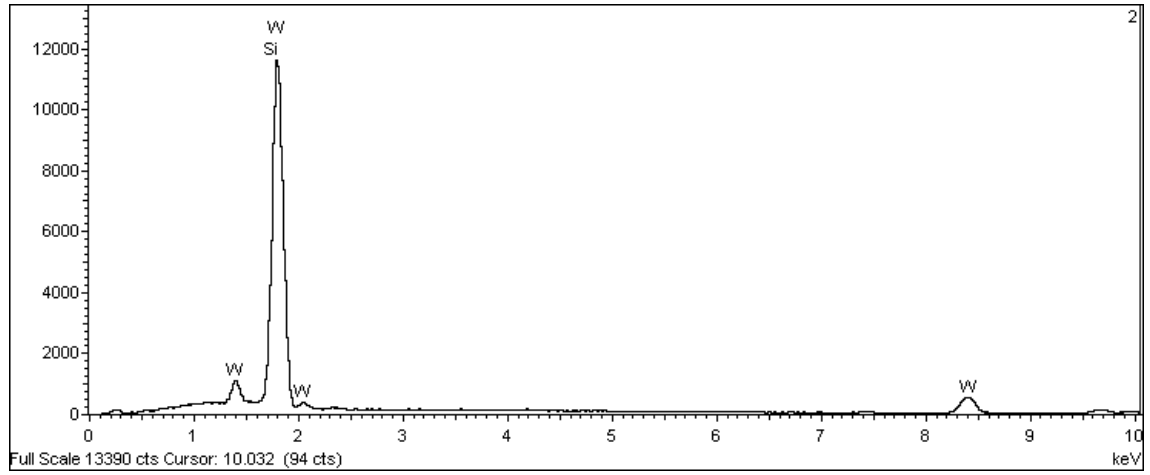
(Spektrum 4) alınmıştır. Tablo 5.6'daki sonuçlar incelenen bir önceki bölgenin sonuçları ile paralellik sergilemektedir.



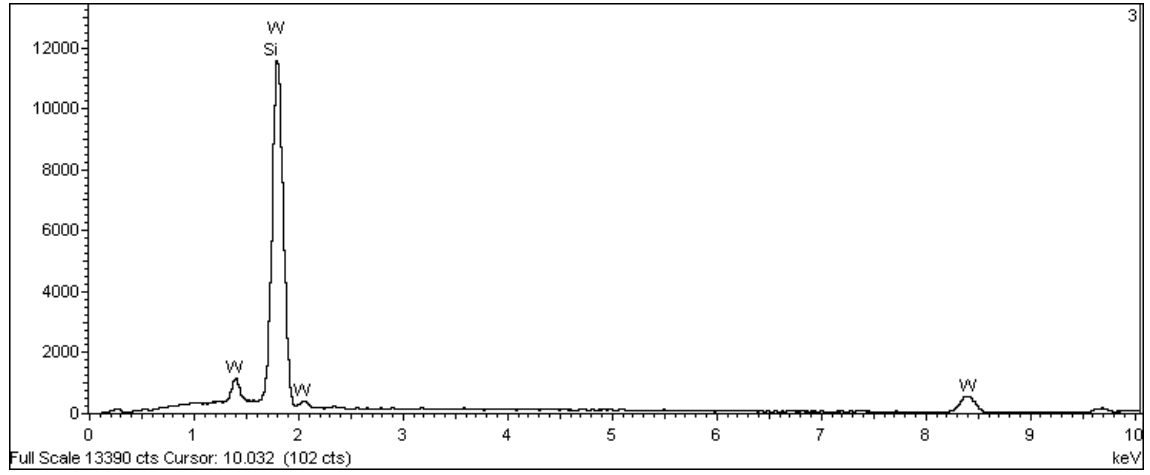
Şekil 5.14. S2 numunesinin detaylı yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü



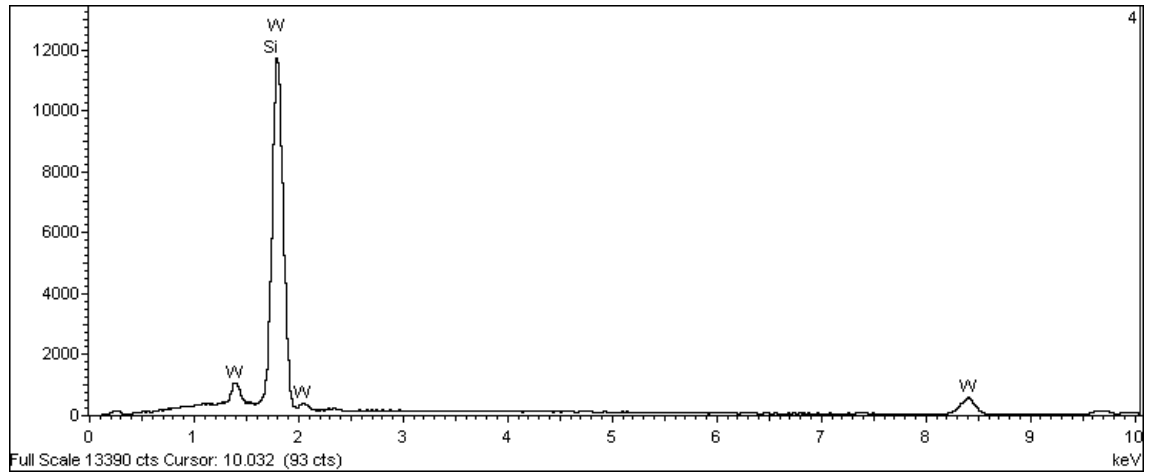
(a)



(b)



(c)



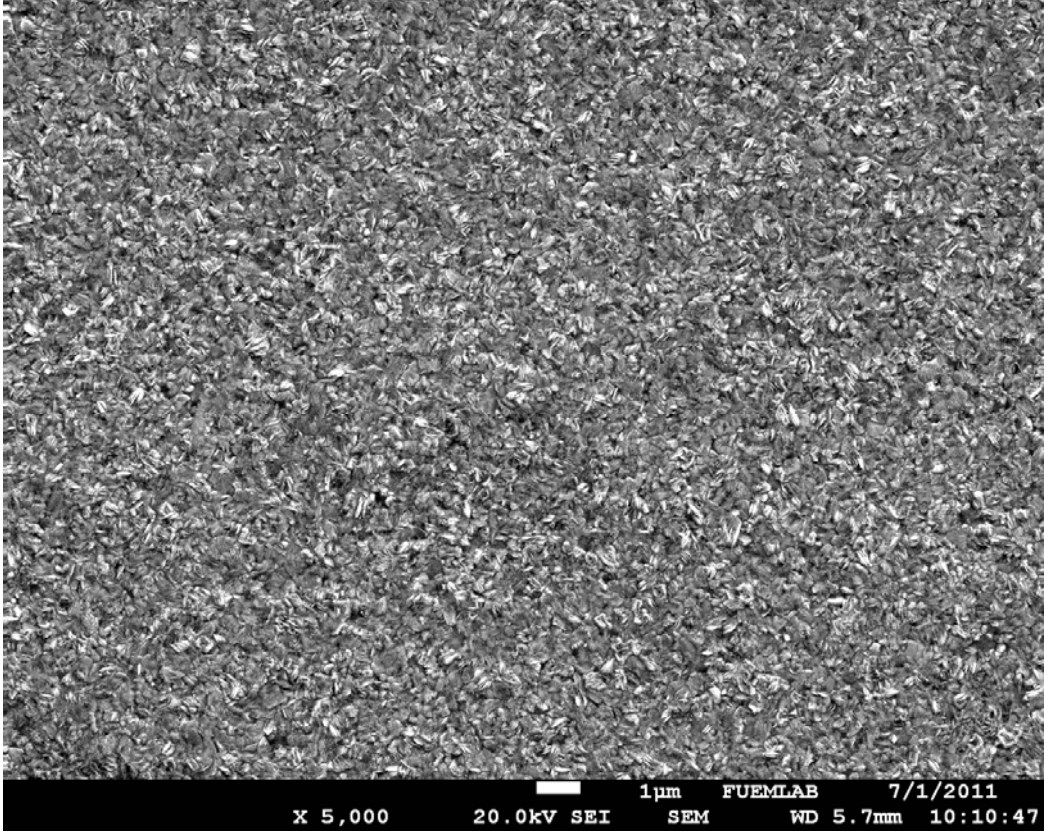
(d)

Şekil 5.15. Şekil 5.14'te (a) yüzeyin tamamından, (b) 2 olarak işaretlenen noktadan, (c) 3 olarak işaretlenen yapıdan ve (d) 4 olarak işaretlenen noktadan alınan EDX spektrumları

Tablo 5.6. Şekil 5.15'te gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları

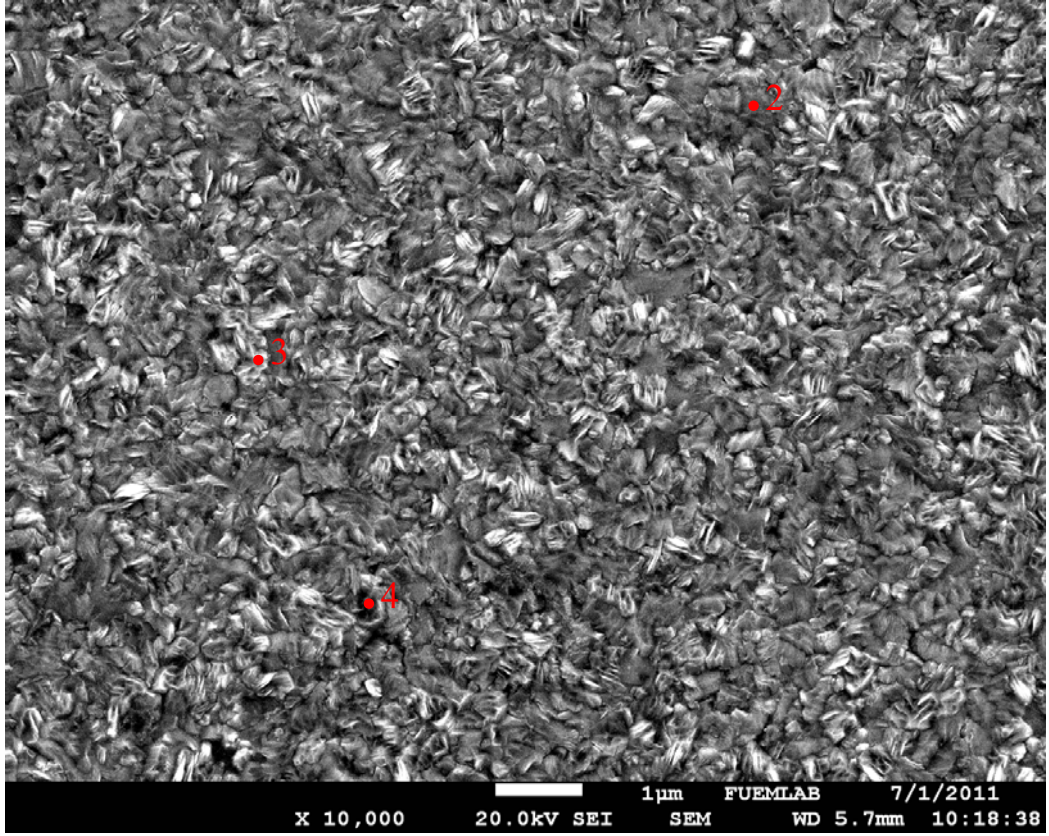
SPEKTRUM 1		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
W	100,00	100,00
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 2		
Si	3,08	17,24
W	96,92	82,76
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 3		
Si	3,14	17,51
W	96,86	82,49
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 4		
Si	3,27	18,13
W	96,73	81,87
Toplam	100,00	100,00

Şekil 5.16'da S2 numunesinin farklı bir film yüzeyi bölgesinden 5000X büyütme oranında çekilen SEM resmi gösterilmektedir. Aynı büyütme oranında çekilen Şekil 5.11'deki SEM resmi ile beraber ele alındığında, S2 numunesinin film yüzey yapısının farklı bölgelerde benzer yapısal özellikler sergilediği görülmektedir. Farklı bölgelerde benzer morfolojik özellikler sergileyen yapıların kendi içerlerinde düzgün bir yapısal dizin sergilemedikleri gözlenmektedir. Standart bir yapı geometrisinden ve büyüklüğünden bahsetmek mümkün değildir. Bazı yapılar gözenekli morfoloji sergilerken bazıları da daha düz bir görünüm sergilemektedir. Yapıların ortalama büyüklükleri 1 µm'nin altındadır.

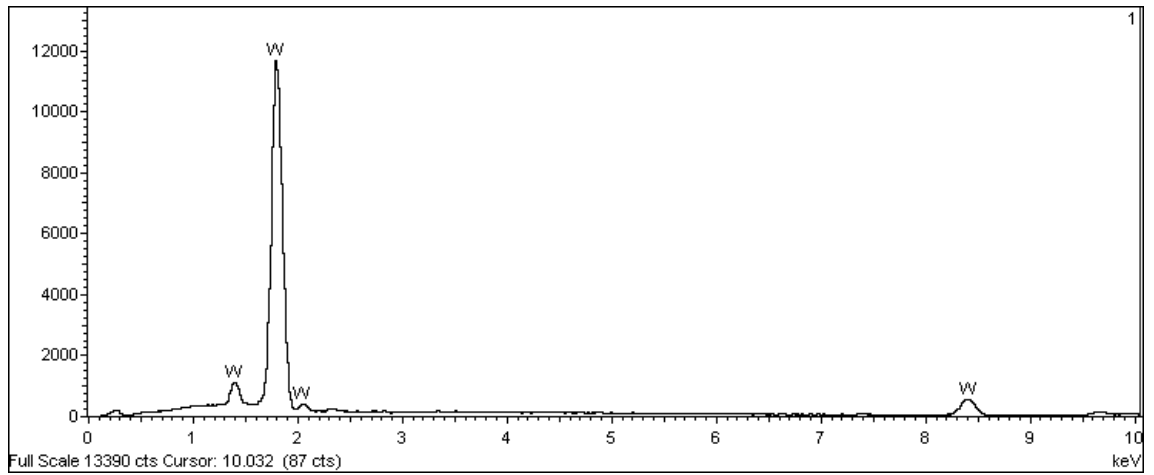


Şekil 5.16. S2 numunesinin farklı bir yüzey bölgesinin genel SEM görüntüsü

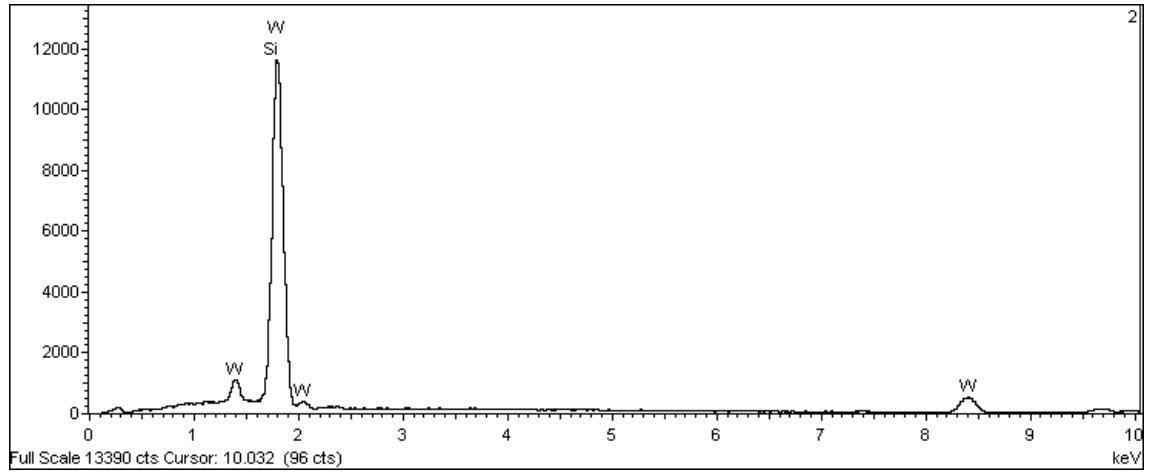
Şekil 5.16’da 5000X büyütmede görüntülenen film yüzeyindeki karışık morfolojilere sahip yapıların 10000X büyütmede alınan detaylı SEM görüntüleri Şekil 5.17’de gösterilmektedir. Görüntü incelendiğinde, benzer gözenekli yapılar ve film yüzeyini oluşturan yapıların kendi aralarında sergiledikleri farklı morfolojik özellikler daha net bir şekilde gözlenebilmektedir. Bazı yapıların orta kısımları çukurlaşmıştır. Bununla birlikte film yüzeyinde mikro çatlakların oluşmadığı ancak bazı yapılar arasında boşlukların bulunduğu tespit edilmiştir. Yapılan ölçümler film yüzeyindeki yapıların büyüklüklerinin $\sim 0,13 \mu\text{m}$ ile $\sim 0,63 \mu\text{m}$ aralığında değiştiği belirlenmiştir. Film yüzeyinde bulunan yapıların kimyasal analizleri için alınan EDX spektrumları Şekil 5.18’de gösterilmektedir. Şekil 5.17’deki film yüzeyinin tamamından alınan EDX spektrumu Şekil 5.18.a’da (Spektrum 1), film yüzeyinde 2 olarak işaretlenen noktadan alınan EDX spektrumu Şekil 5.18.b’de (Spektrum 2), 3 olarak işaretlenen gözenekli yapıdan alınan EDX spektrumu Şekil 5.18.c’de (Spektrum 3) ve 4 olarak işaretlenen noktadan alınan EDX spektrumu Şekil 5.18.d’de (Spektrum 4) gösterilmektedir. Spektrum sonuçları Tablo 5.7’de verilmektedir.



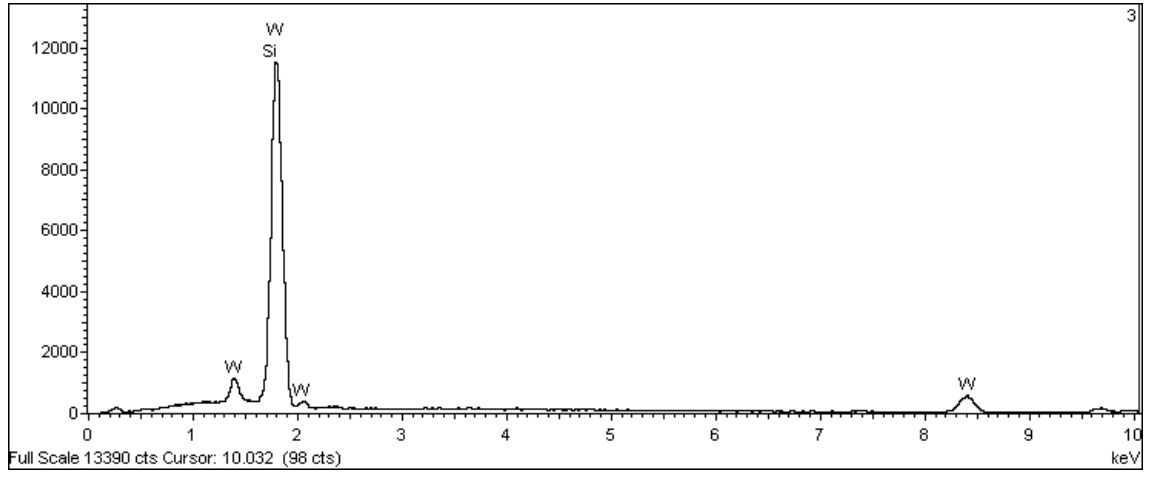
Şekil 5.17. S2 numunesinin yüzey yapılarının daha yakından çekilen SEM görüntüsü



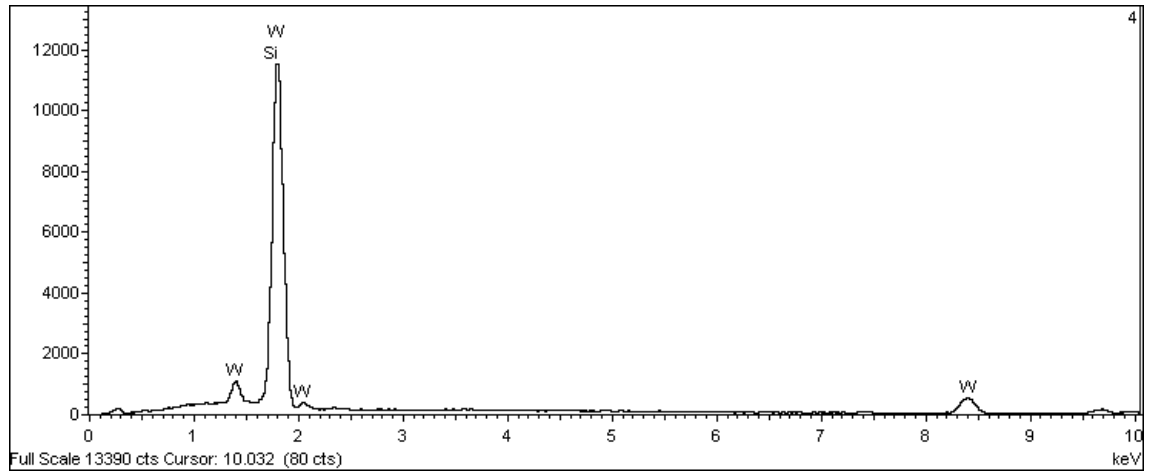
(a)



(b)



(c)



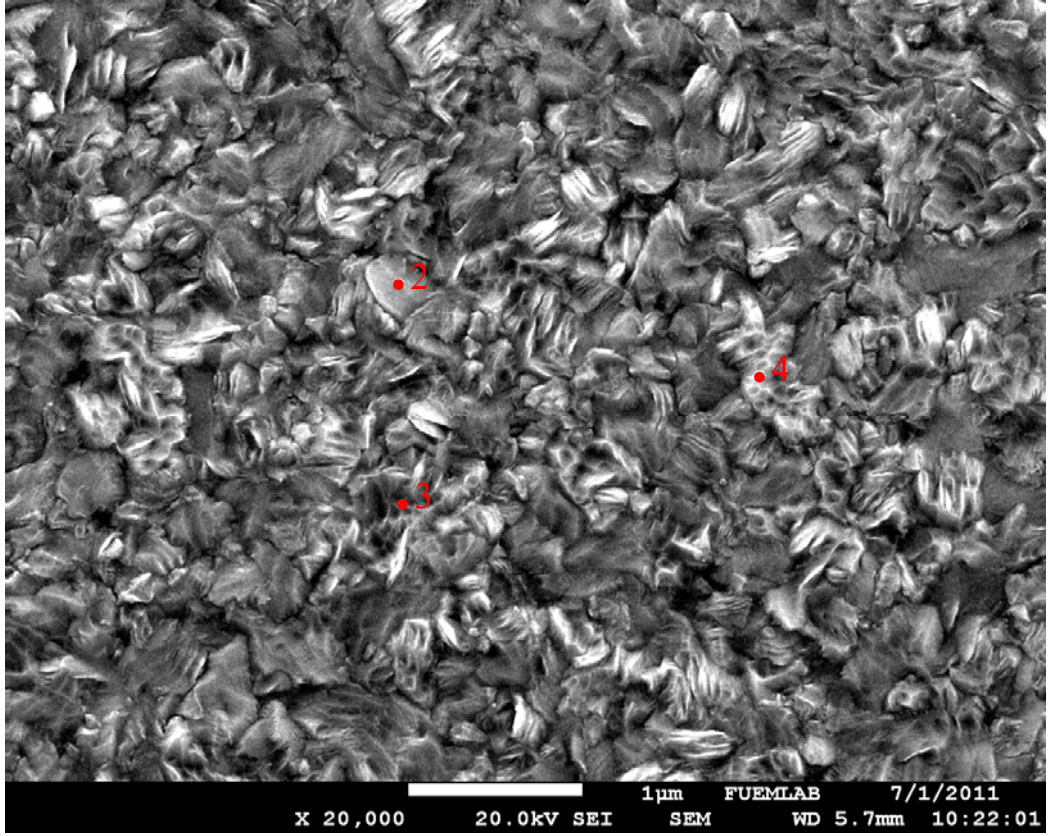
(d)

Şekil 5.18. Şekil 5.17’de (a) yüzeyin tamamından, (b) 2 olarak işaretlenen noktadan, (c) 3 olarak işaretlenen gözenekli yapıdan ve (d) 4 olarak işaretlenen noktadan alınan EDX spektrumları

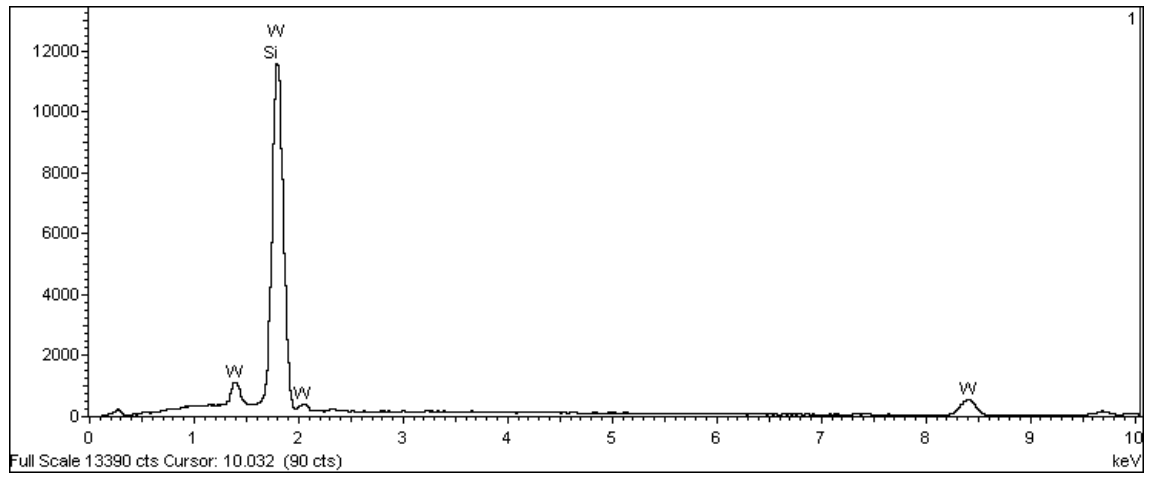
Tablo 5.7. Şekil 5.18’deki EDX spektrumlarının sonuçları

SPEKTRUM 1		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
W	100,00	100,00
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 2		
Si	3,48	19,10
W	96,52	80,90
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 3		
Si	3,31	18,29
W	96,69	81,71
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 4		
Si	3,06	17,13
W	96,94	82,87
Toplam	100,00	100,00

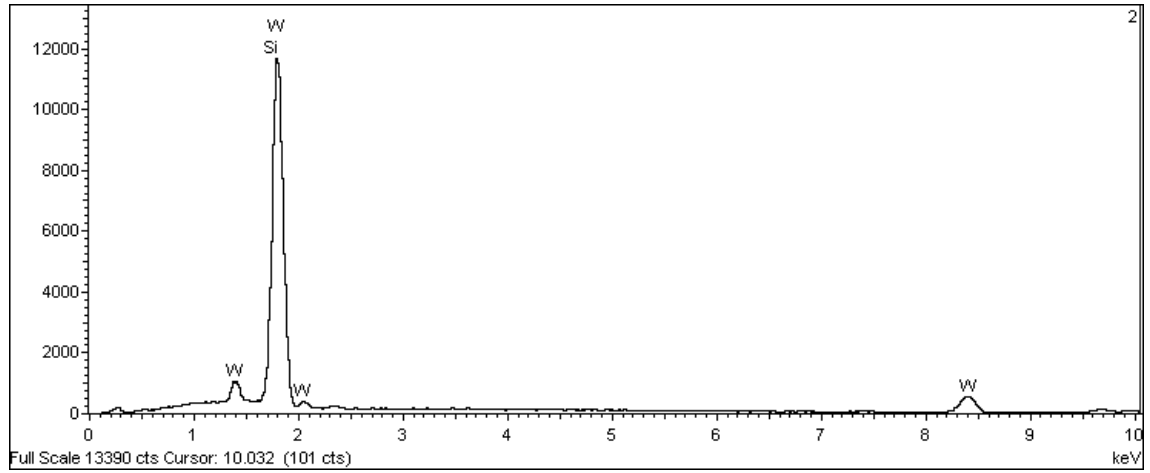
Şekil 5.19, S2 numunesinin 20000X büyütmede alınan daha detaylı SEM görüntüsüdür. Herhangi bir geometrik forma uymayan gözenekli ve farklı morfolojik özelliklerdeki yapılar ve kısmi olarak oluşan yapı yığınları açıkça görülmektedir. S1 numunesi ile mukayese edildiğinde, S2 numunesinin film yüzeyindeki yapıların oldukça karmaşık morfolojiler sergiledikleri bu büyütme oranında daha net bir şekilde anlaşılmaktadır. Sırasıyla yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu Şekil 5.20.a’da (Spektrum 1), 2 olarak işaretlenen yapıdan alınan EDX spektrumu Şekil 5.20.b’de (Spektrum 2), 3 olarak belirtilen gözenekli yapıdan alınan EDX spektrumu Şekil 5.20.c’de (Spektrum 3) ve son olarak 4 nolu gözenekli bölgeden alınan EDX spektrumu Şekil 5.20.d’de (Spektrum 4) gösterilmektedir. Spektrum sonuçları Tablo 5.8’de verilmektedir. Spektrum sonuçlarına bakıldığında, incelenen bölgenin diğer bölgelerde olduğu gibi oksijen içermediği görülür. Bu durum S1 numunesinin aksine S2 numunesinin film yüzeyinde oksitlenmiş herhangi bir bölgenin bulunmadığını gösterir.



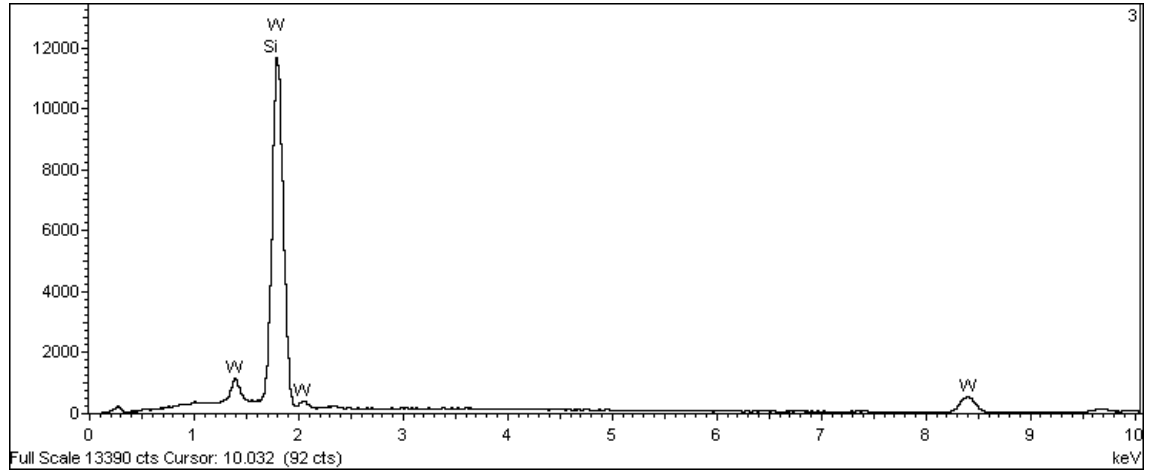
Şekil 5.19. S2 numunesinin detaylı SEM görüntüsü



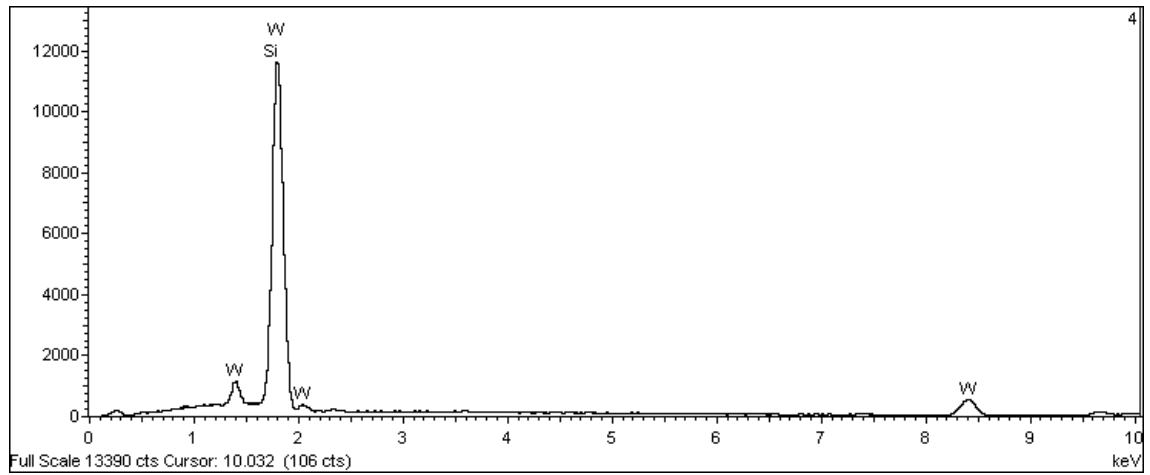
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 5.20. Şekil 5.19'da (a) yüzeyin tamamından, (b) 2 olarak işaretlenen yapıdan, (c) 3 ve (d) 4 olarak işaretlenen gözenekli yapıdan alınan EDX spektrumları

Tablo 5.8. Şekil 5.20’de gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları

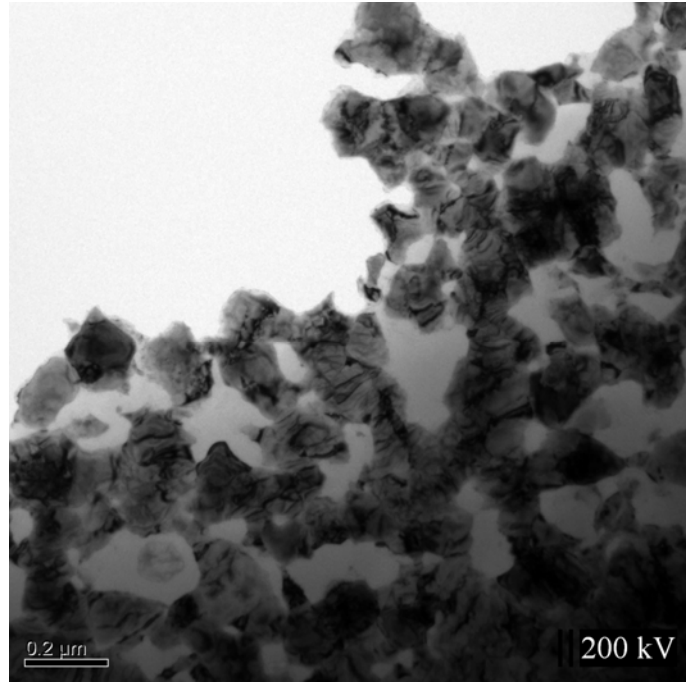
SPEKTRUM 1		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Si	3,05	17,07
W	96,95	82,93
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 2		
Si	2,94	16,53
W	97,06	83,47
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 3		
Si	2,98	16,72
W	97,02	83,28
Toplam	100,00	100,00
SPEKTRUM 4		
Si	2,93	16,51
W	97,07	83,49
Toplam	100,00	100,00

5.1.2. TEM Gözlemleri

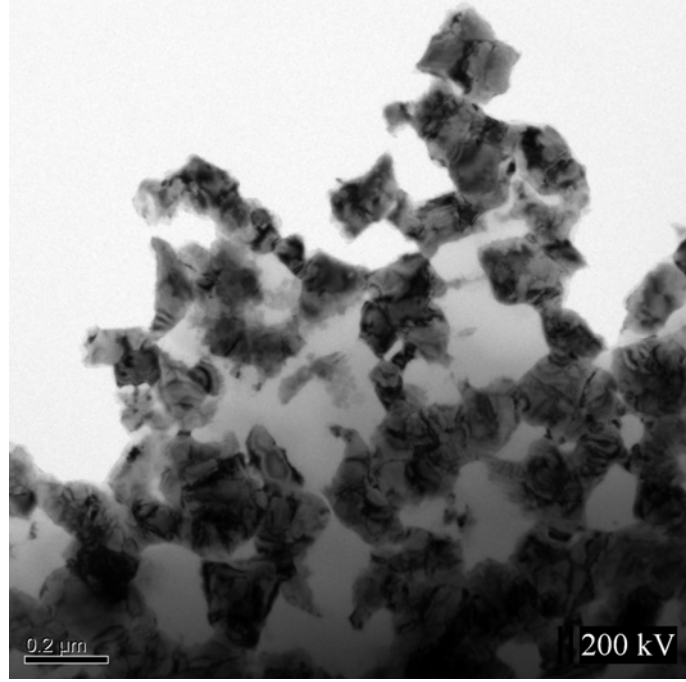
S1 ve S2 filmlerinin TEM analizleri için düzlem-görüntü ve kesit-alan TEM numuneleri hazırlandı. Düzlem-görüntü numunelerinin hazırlanmasında kimyasal numune hazırlama yöntemi kullanıldı. Düzlem-görüntü TEM numunelerinde W film tabakalarının ve W-Si ara yüzeylerinin incelenebilmesinde kimyasal numune hazırlama yöntemi daha başarılı sonuçlar vermektedir. Si alt yapının yok edildiği ve sadece W film tabakasının gözlenilebilmesi için deneysel işlemler kısmında belirtilen kimyasal çözelti kullanıldı. Kesit-alan TEM numuneleri mekanik inceltme işlemlerini takiben argon-iyon incelticisinde hazırlandı.

5.1.2.1. S1 Numunesinin TEM Gözlemleri

Şekil 5.21, düzlem-görüntü S1 TEM numunesinin aydınlık-alan TEM görüntüsüdür. Aydınlık-alan görüntüsünden görülebileceği gibi, tungsten filmin mikroyapısı büyüklükleri ~60 nm ile ~300 nm aralığında değişen ve aralarında yönelim ilişkisi bulunmayan tanelerden oluşmaktadır. Tungsten filmin farklı bir bölgesinden alınan aydınlık-alan TEM resmi Şekil 5.22’de gösterilmektedir. Aralarında yönelim ilişkisi bulunmayan gelişi güzel yönelimli taneler net olarak gözlenilmektedir. Tane boyutu ~60 nm ile ~290 nm aralığında değişmektedir. Şekil 5.21 ve 5.22’de gösterilen her iki görüntüde incelendiğinde kimyasal numune hazırlama yöntemi ile hazırlanan numunelerde tane yapısının net olarak gözlenebildiği ve numunenin kimyasal çözeltiyle delinen orta kısmına yakın bölgelerinde Si alt yapının tümüyle yok edildiği ve W tanelerinin düzgün bir dağılım sergilediği açıkça görülmektedir. Bu durum tane yapısının sağlıklı bir şekilde incelenebilmesi açısından büyük kolaylıklar sunmaktadır.

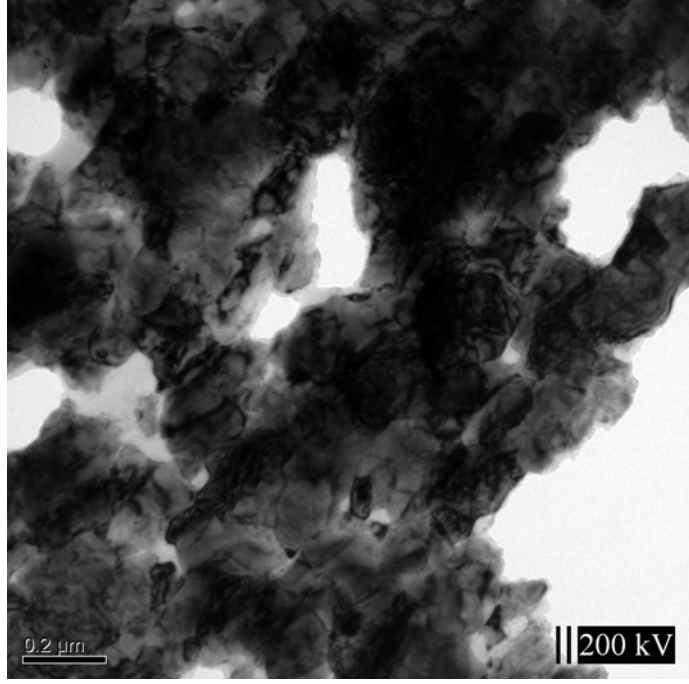


Şekil 5.21. Düzlem-görüntü S1 numunesinin nano-boyutlu tane yapısını gösteren TEM görüntüsü

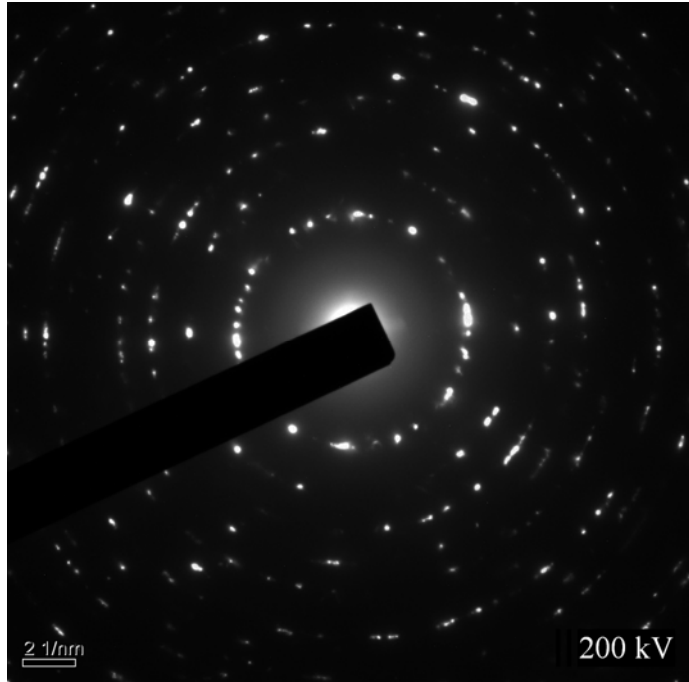


Şekil 5.22. Düzlem-görüntü S1 numunesinin farklı bir alanından ve mikroyapıyı oluşturan tanelerin net bir şekilde izlenebildiği TEM görüntüsü

W-Si filminin mikroyapısının ve tanelerinin yönelim ilişkileri hakkında daha fazla bilgi elde etmek için düzlem-görüntü S1 TEM numunesinde elektron difraksiyon çalışması yapılmıştır. S1 numunesinin aydınlık-alan TEM görüntüsü ve uygun SAD deseni sırasıyla Şekil 5.23.a ve b’de gösterilmektedir. Aydınlık-alan görüntüsü incelenen bölgenin yalnızca tungsten filminden oluştuğunu ve silisyum alt yapı içermediği sonucunu vermektedir. Difraksiyon deseni yalnızca tungsten filminden gelen difraksiyon halkalarından oluşmaktadır. Düzlem-görüntü TEM numunesinde incelenen herhangi bir bölgede Si alt yapının var olması durumunda, Şekil 5.23.b’deki gibi difraksiyon deseninde difraksiyon halkalarına ek olarak (100) yönelimli tek kristal Si alt yapıdan gelen difraksiyon noktalarını da içermesi gerekmektedir. Bununla birlikte Şekil 5.23b’deki desen yalnızca tek bir fazın (W film) varlığını açıklayacak şekilde sadece difraksiyon halkalarından oluşmaktadır. SAD desenindeki difraksiyon halkalarından bir kısmı indislenmiştir (merkezden dışa doğru sırasıyla (110), (200), (211), (220), (310), (222) ve (321)). Ayrıca Şekil 5.23.a’daki bölgeden alınan SAD deseninden incelenen bölgedeki W taneleri arasında yönelim ilişkisi bulunmadığı görülür. Gelişi güzel yönelimli W tanelerinin büyüklükleri ~80 nm ile ~350 nm aralığında değişmektedir.



(a)

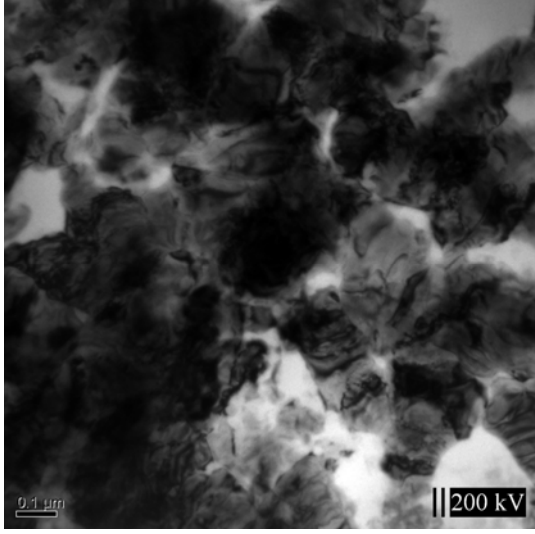


(b)

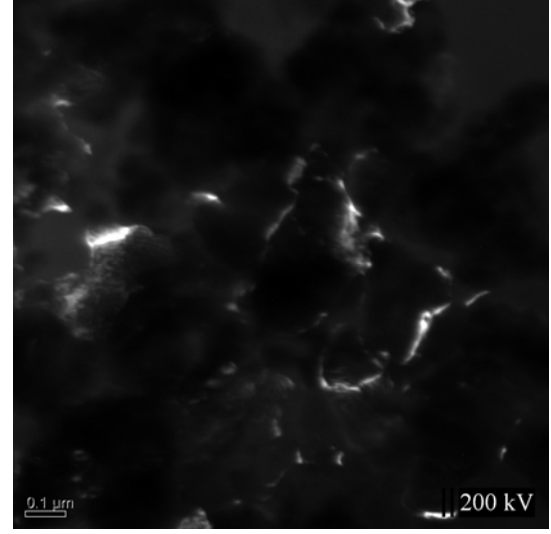
Şekil 5.23. Düzlem-görüntü S1 numunesin sadece W tanelerinden oluşan mikroyapısını (a) aydınlık-alan TEM görüntüsü ve (b) çok kristalli yapının kanıtı olan SAD deseni

Düzlem-görüntü S1 numunesinin mikroyapısı hakkında daha fazla bilgi edinebilmek için numunenin farklı alanlarından TEM görüntüleri alınmıştır. Böylelikle numunenin mikroyapısı hakkında daha net fikirler elde etmek mümkün olacaktır. Şekil 5.24.a, b ve c, sırasıyla düzlem-görüntü S1 numunesinin aydınlık-alan, karanlık-alan TEM görüntülerini ve görüntülenen bölgeden alınan uygun SAD desenini içermektedir. Karanlık-alan TEM görüntüsü (211) yansımasından elde edilmiştir. Difraksiyon deseni yalnızca difraksiyon halkalarından oluşmaktadır ve bu sonuç aydınlık-alan ve karanlık-alan TEM görüntülerinde gösterilen numune alanlarının silisyum alt yapı içermediği ve sadece tungsten filmden oluştuğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca W-Si ve W-O elementleri arasında oluşması muhtemel herhangi bir ikincil fazın varlığına da rastlanmamaktadır. Difraksiyon halkalarından oluşan SAD deseni, büyüklükleri ~100 nm ile ~400 nm aralığında değişen tungsten taneleri arasında yönelim ilişkisi bulunmadığının iyi bir kanıtını sunmaktadır. Taneler geliş güzel yönelimlidir.

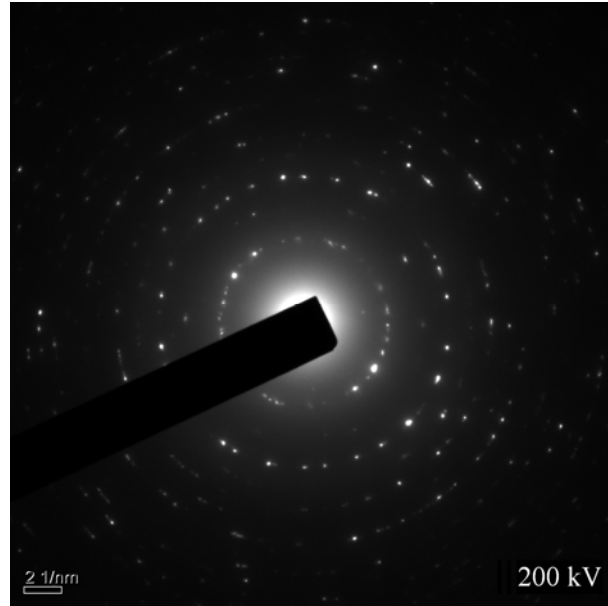
Şimdiye kadar yapılan TEM analizleri ele alındığında, düzlem-görüntü S1 numunesinin mikroyapısının beklendiği gibi aralarında yönelim ilişkisi bulunmayan tanelerden oluştuğu görülür. Bu durum aynı numunenin SEM gözlemleri ile uyum içerisindedir. Tane yapısı ve alt yapı varlığı incelemelerine ek olarak S1 numunesinde farklı birçok alandan alınan görüntüler ile değişik yapısal özellikler de araştırılmaktadır. Bu amaç doğrultusunda düzlem-görüntü S1 numunesinin diğer bir ince alanından alınan aydınlık-alan ve (110) yansımasından elde edilen karanlık-alan TEM görüntüleri ve uygun SAD deseni sırasıyla Şekil 5.25.a, b ve c'de görülmektedir. Şekil 5.25.a'daki aydınlık-alan TEM resminden doğrudan ölçülen tane boyutu ~50 nm ile ~290 nm aralığındadır. Taneler arasında yönelim ilişkisi bulunmadığı Şekil 5.25.c'deki SAD deseninden anlaşılmaktadır. Desen benzer şekilde difraksiyon halkalarından oluşmaktadır. Herhangi bir ikincil fazın varlığına rastlanmamaktadır. İncelenen bölgede yapısal bir bozukluk gözlenmemektedir.



(a)

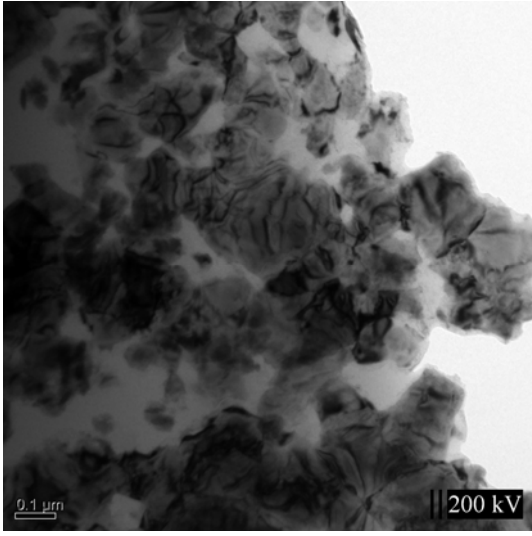


(b)

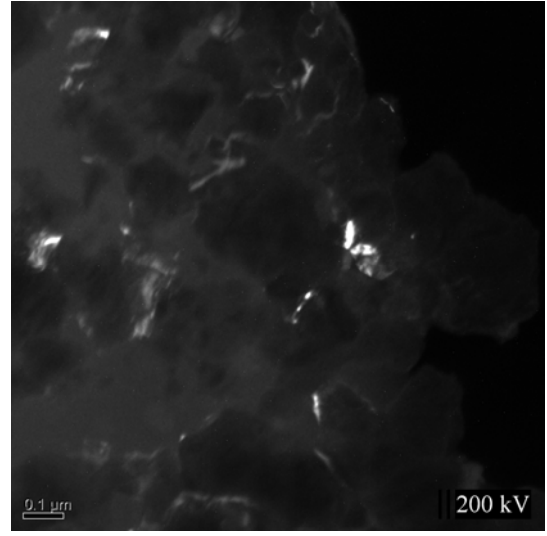


(c)

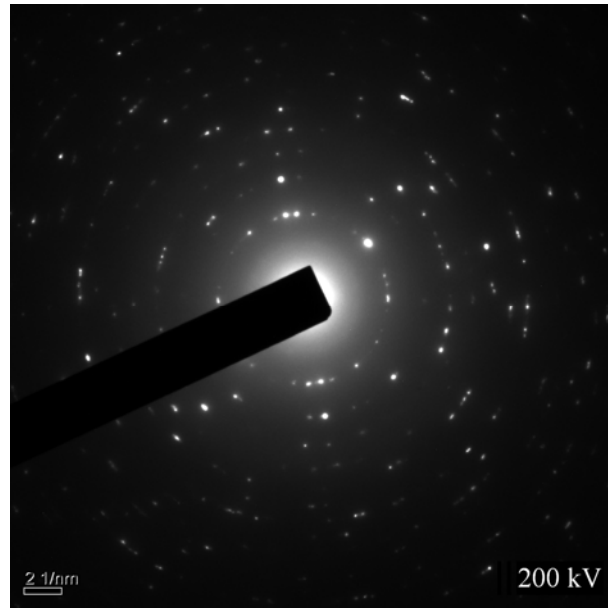
Şekil 5.24. Düzlem-görüntü S1 numunesinin aralarında yönelim ilişkisi bulunmayan büyük boyutlu tanelerden oluşan mikroyapısını gösteren (a) aydınlık-alan, (b) karanlık-alan TEM resimleri ve (c) uygun SAD deseni



(a)



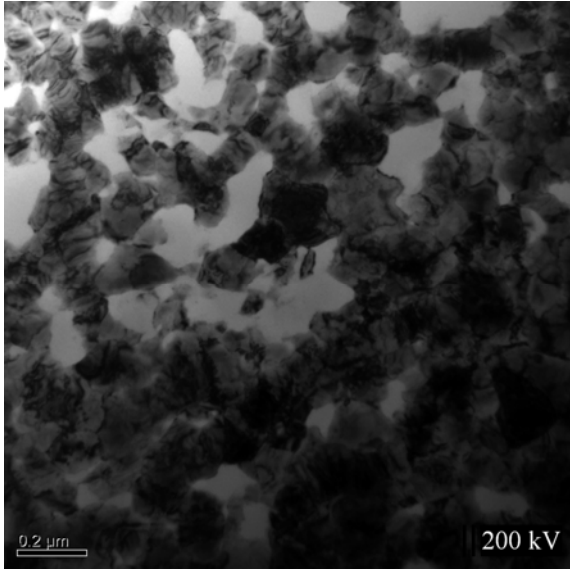
(b)



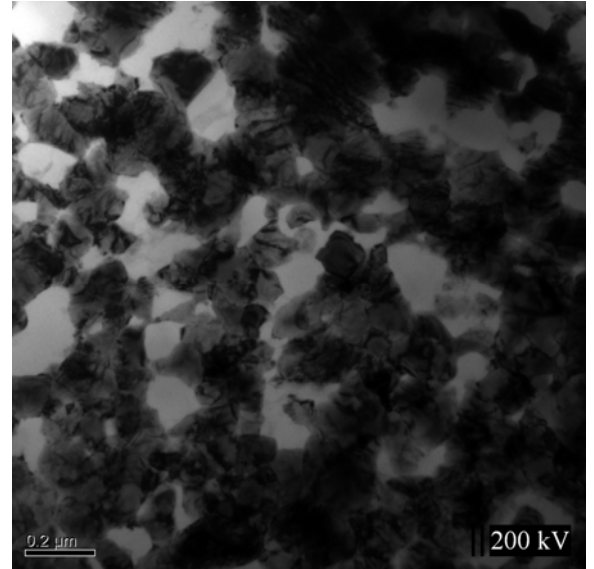
(c)

Şekil 5.25. Düzlem-görüntü S1 numunesinin aralarında yönelim ilişkisi bulunmayan daha küçük boyutlu tanelerden oluşan mikroyapısını gösteren (a) aydınlık-alan, (b) karanlık-alan TEM resimleri ve (c) uygun SAD deseni

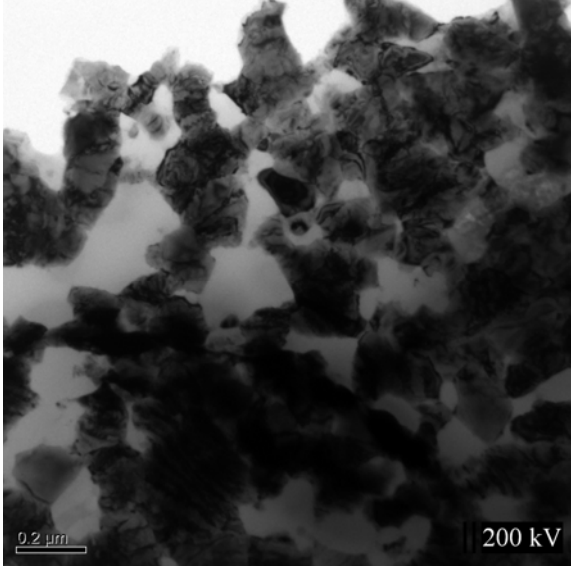
Şekil 5.26.a, b, c, d, e ve f'de düzlem-görüntü S1 numunesinin farklı alanlarından alınan aydınlık alan TEM görüntüleri gösterilmektedir. İncelenen tüm farklı alanlar aralarında yönelim ilişkisi bulunmayan gelişmiş güzel yönelimli tungsten tanelerinden oluşmaktadır. Tane büyüklükleri ~50 nm ile ~400 nm aralığındadır. Hiçbir alanda silisyum alt yapının varlığına rastlanmamaktadır. Bu sonuç incelenen diğer tüm numune alanları ile birlikte ele alındığında, kimyasal yöntemle hazırlanan düzlem-görüntü S1 numunesinde silisyum alt yapının tümüyle yok edildiğini ve geriye yalnızca tungsten filmin kaldığını göstermektedir. Argon-iyon incelticisi ile hazırlanan düzlem-görüntü TEM numunelerinde benzer sonuçları elde etmek oldukça zordur. Çünkü argon-iyon incelticisinde hazırlanan numunelerde argon atomlarının neden olduğu ikincil etkiler numunenin yapısal özelliklerinde istenilmeyen değişikliklere sebebiyet verebilmektedir. Ayrıca görüntüler dikkatlice incelendiğinde bazı tanelerin çok sayıda kusur içerdiği görülmektedir.



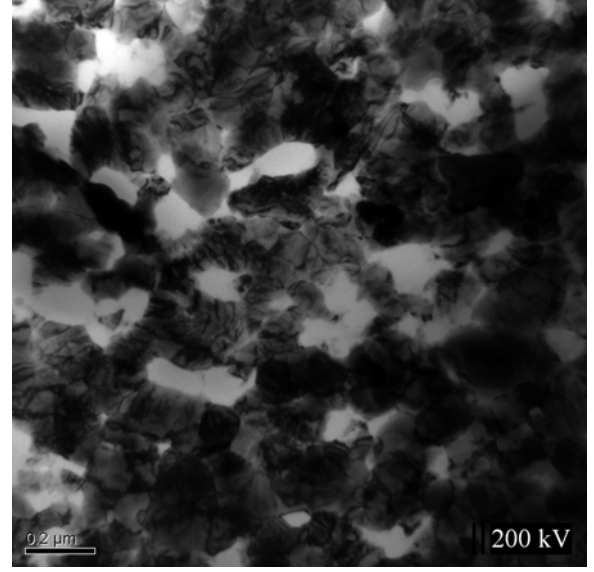
(a)



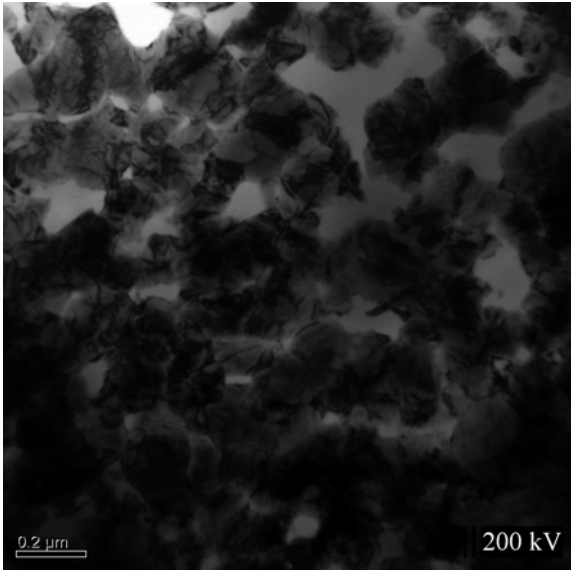
(b)



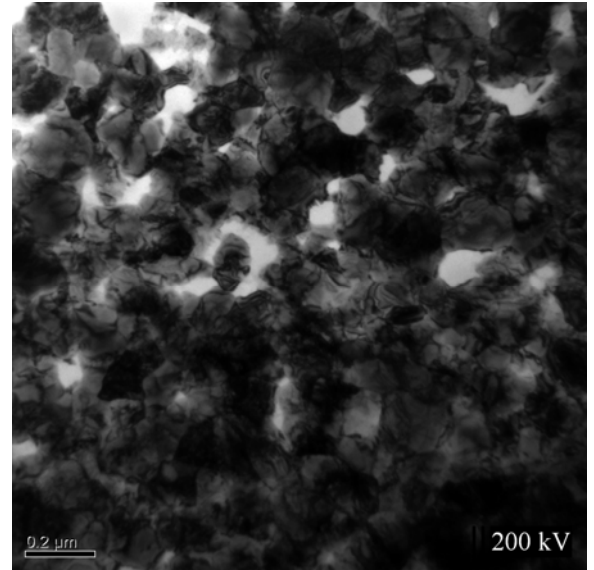
(c)



(d)



(e)

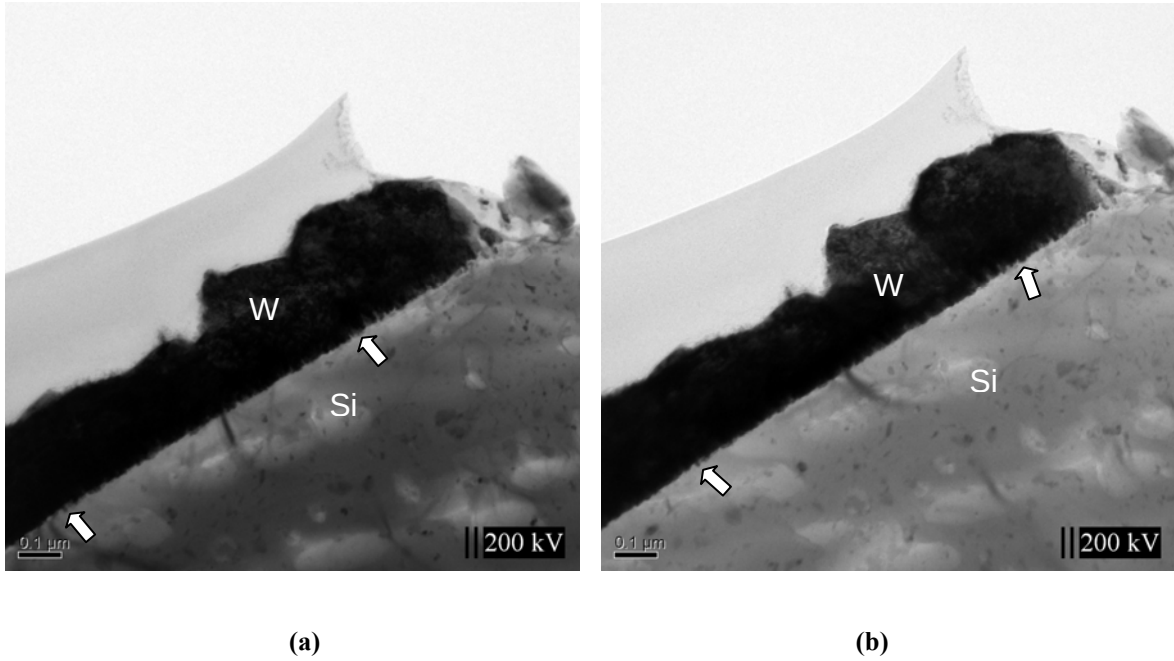


(f)

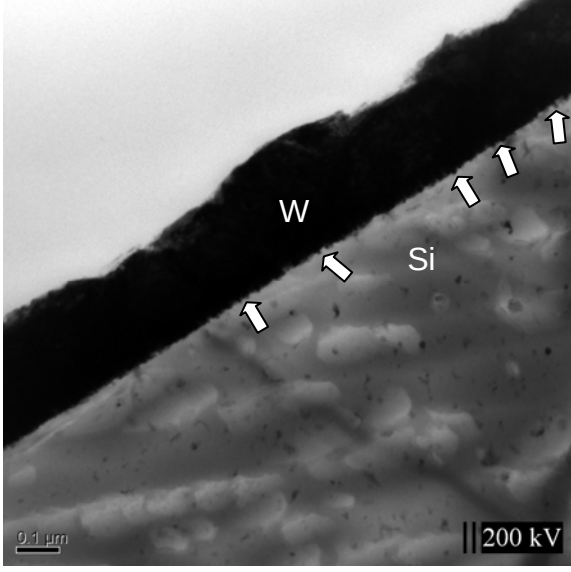
Şekil 5.26. Düzlem-görüntü S1 numunesinin farklı alanlarından alınan aydınlık-alan TEM görüntüleri

İnce filmlerde film-alt yapı ara yüzey yapısının incelenebilmesi için kesit-alan TEM numuneleri kullanılır. Kesit-alan TEM numuneleri mekanik inceltme işlemlerinden sonra argon-iyon incelticisi ile hazırlanır. Film malzemelerinde ara yüzey yapısı film özelliklerini doğrudan etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Filmlerin büyümeleri esnasında ve sonrasında ara yüzey bölgesinde ikincil fazların oluşması, pürüzlü bir ara yüzey yapısı, alt yapı üzerinde süreklilik göstermeyen ince bir film tabakası ve kristal yapı kusurları gibi film özelliklerini doğrudan etkileyen bir takım olaylar oluşabilir. Bu nedenle kesit-alan TEM numunelerinde film-alt yapı ara yüzeylerinin detaylı bir şekilde incelenmesi gerekmektedir.

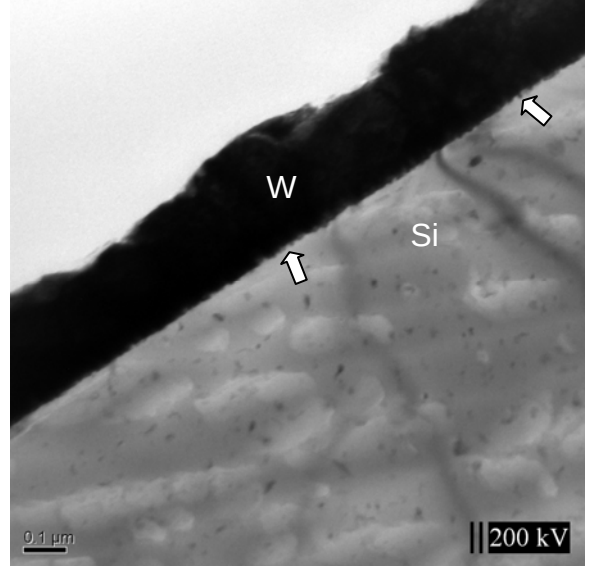
Şekil 5.27, 5.28 ve 5.29’da kesit-alan S1 numunesinin aynı bölgelerinin sırasıyla $\mathbf{g}_1 = \bar{3}11$ ve $\mathbf{g}_2 = \bar{4}\bar{4}0$ doğrultularında çekilen aydınlık-alan görüntü çiftleri sunulmaktadır. Görüntülerden de görülebildiği gibi kesit-alan S1 numunesinin film-alt yapı ara yüzeyinin küçük boyutlarda pürüzlü bir ara yüzey yapısı sergilemektedir. Aydınlık-alan görüntü çiftlerinden, pürüzlü film-alt yapı ara yüzeyinde Si alt yapıya nüfuz eden W film uçlarının (*spike*) ortalama derinlikleri ~9 nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.27. Kesit-alan S1 numunesinin sırasıyla (a) $\mathbf{g}_1 = \bar{3}11$ ve (b) $\mathbf{g}_2 = \bar{4}\bar{4}0$ doğrultularında çekilen aydınlık-alan görüntüleri

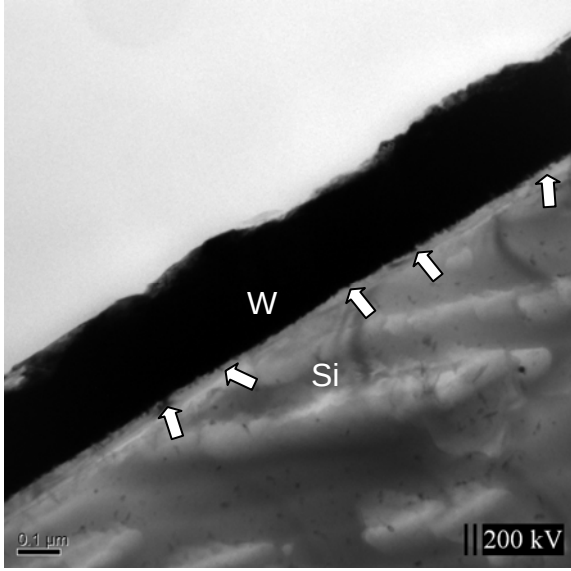


(a)

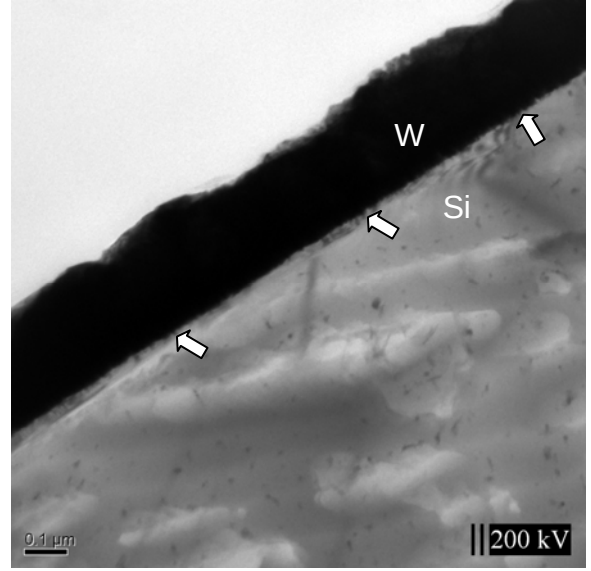


(b)

Şekil 5.28. Kesit-alan S1 numunesinin sırasıyla (a) $g_1 = \bar{3}11$ ve (b) $g_2 = \bar{4}\bar{4}0$ doğrultularında başka bir ara yüzey bölgesinden çekilen aydınlık-alan görüntüleri



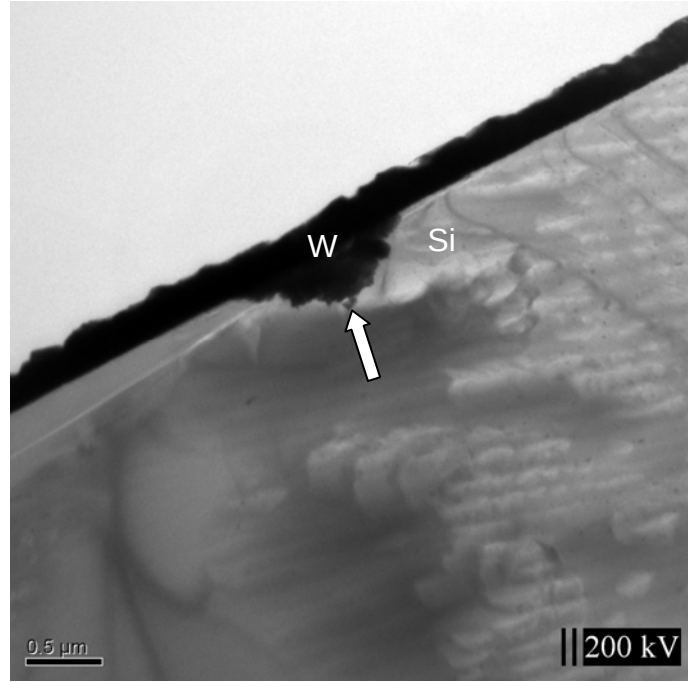
(a)



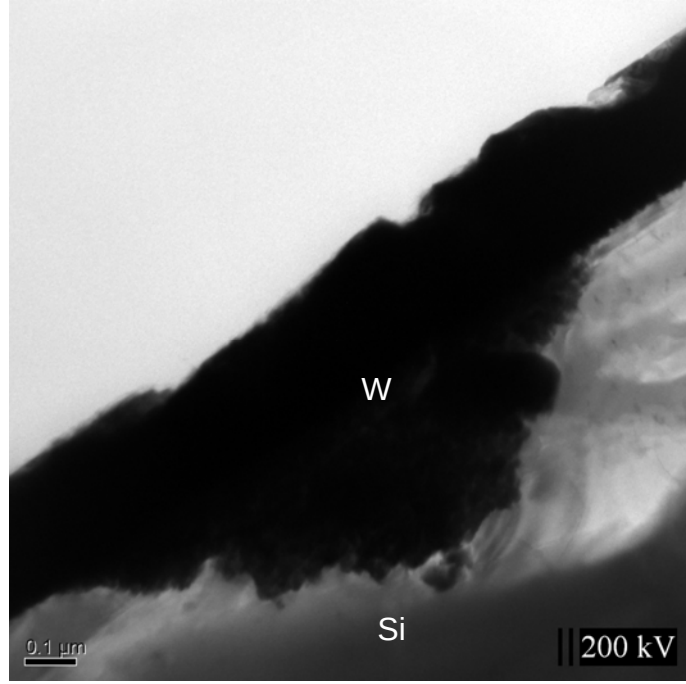
(b)

Şekil 5.29. Kesit-alan S1 numunesinin sırasıyla (a) $g_1 = \bar{3}11$ ve (b) $g_2 = \bar{4}\bar{4}0$ doğrultularında farklı bir ara yüzey bölgesinden çekilen aydınlık-alan görüntüleri

Şekil 5.30.a, kesit-alan S1 numunesinde silisyum alt yapı içerisine dalan büyük boyutlu tungsten film yapısının $g_1 = \bar{3}11$ doğrultusunda alınan aydınlık-alan TEM görüntüsüdür. Alt yapı içerisine nüfuz eden filmin aynı g doğrultusunda daha yüksek büyütmede çekilen detaylı TEM görüntüsü ise Şekil 5.30.b’de görülmektedir. TEM görüntüsünden, silisyum alt yapı içerisine dalan tungsten filmin derinliği $\sim 0,4159 \mu\text{m}$, genişliği ise $\sim 1,254 \mu\text{m}$ ölçülmüştür. Büyük boyutlu benzer nüfuz etme olayları tungsten film-silisyum alt yapı ara yüzeyinin farklı bölgelerinde de gözlenmiştir ve ortalama derinliklerinin $\sim 0,5 \mu\text{m}$, uzunluklarının ise $\sim 1,5 \mu\text{m}$ olduğu belirlenmiştir.



(a)



(b)

Şekil 5.30.a, b. Kesit-alan S1 numunesinde Si alt yapı içerisine nüfuz eden büyük boyutlu W film bölgelerinin aydınlık-alan TEM görüntüleri

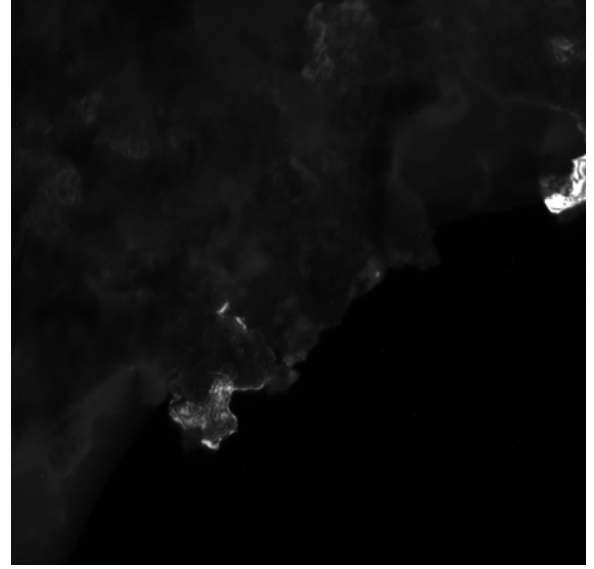
5.1.2.2. S2 Numunesinin TEM Gözlemleri

Düzlem-görüntü S2 numunesinin aydınlık-alan, karanlık-alan TEM görüntüleri ve incelenen numune alanından uygun SAD deseni sırasıyla Şekil 5.31.a, b, c ve d'de gösterilmektedir. Şekil 5.31.d'deki SAD deseni kesikli difraksiyon halkalarından ve difraksiyon noktalarından oluşmaktadır. Tungsten-silisyum düzlem-görüntü TEM numunelerinde alt yapının kimyasal işlemler sonucunda yok edilemediği durumlarda çok kristalli tungsten filmin tane yapısını tanımlayan difraksiyon halkalarına ek olarak desende tek kristal (100) yönelimli silisyum alt yapıya ait difraksiyon noktaları da birlikte gözlenmektedir. Şekil 5.31.a'daki aydınlık-alan TEM görüntüsünde Si alt yapı ve W film beraber görünmektedir. Şekil 5.31.b ve c sırasıyla çok kristalli W film tanelerinden gelen difraksiyon halkalarından (211) ve tek kristalli Si alt yapıdan gelen difraksiyon noktalarından $(0\bar{2}2)$ yansımalarının seçilmesiyle elde edilen karanlık-alan TEM

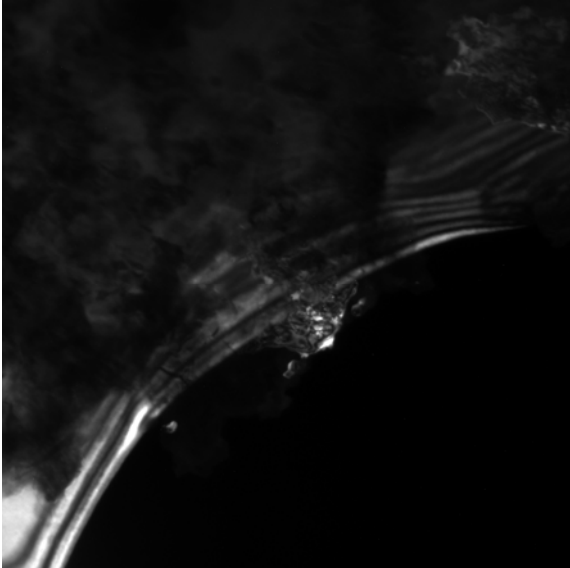
görüntüleridir. Görüntüler ve SAD deseninden S2 numunesinin film-alt yapı ara yüzeyinde herhangi bir W-Si ve W-O bileşik fazlarının var olmadığı anlaşılmaktadır.



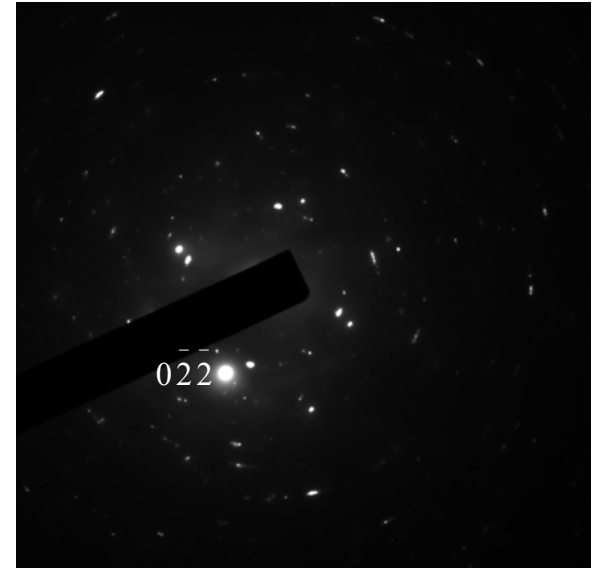
(a)



(b)



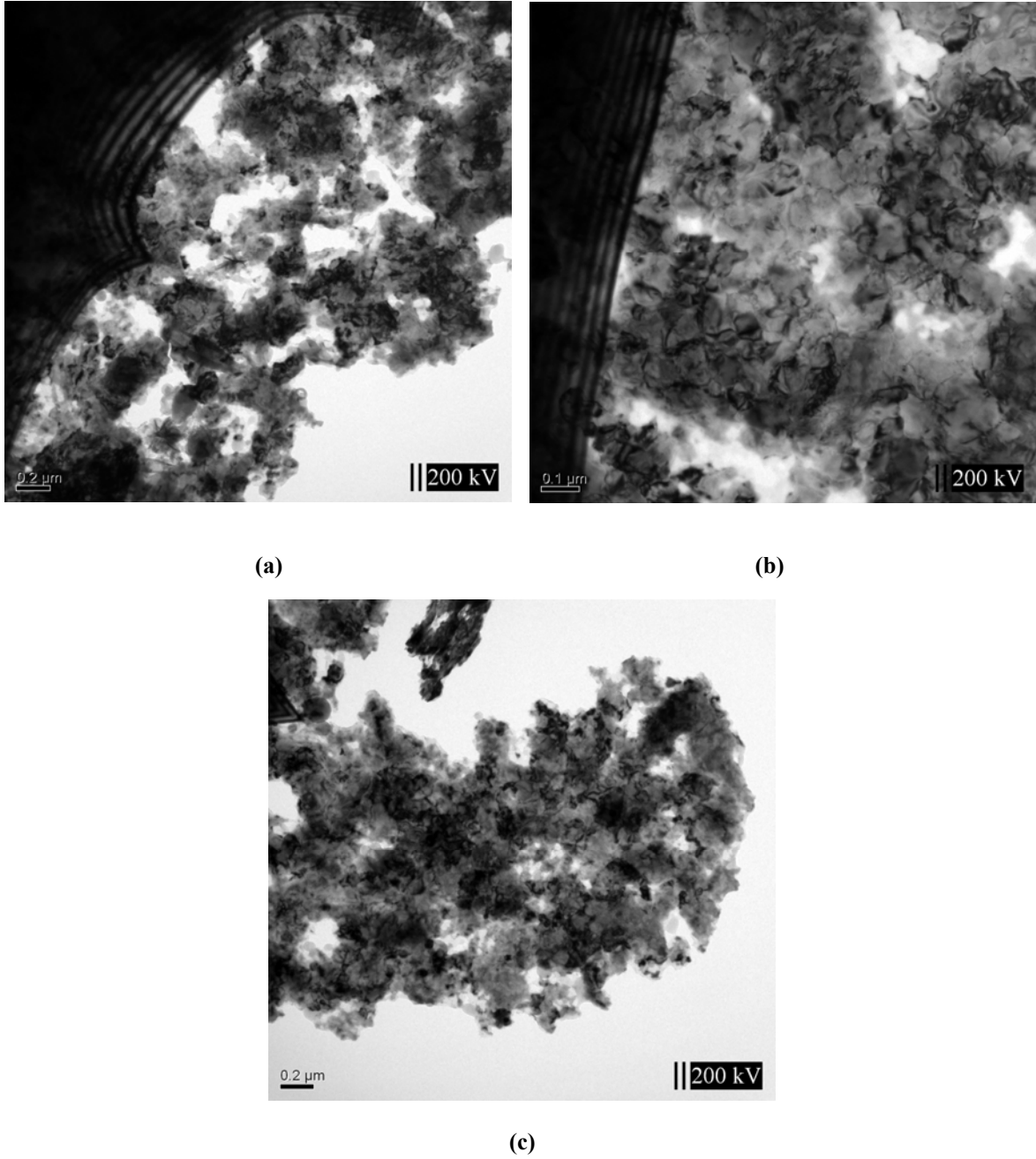
(c)



(d)

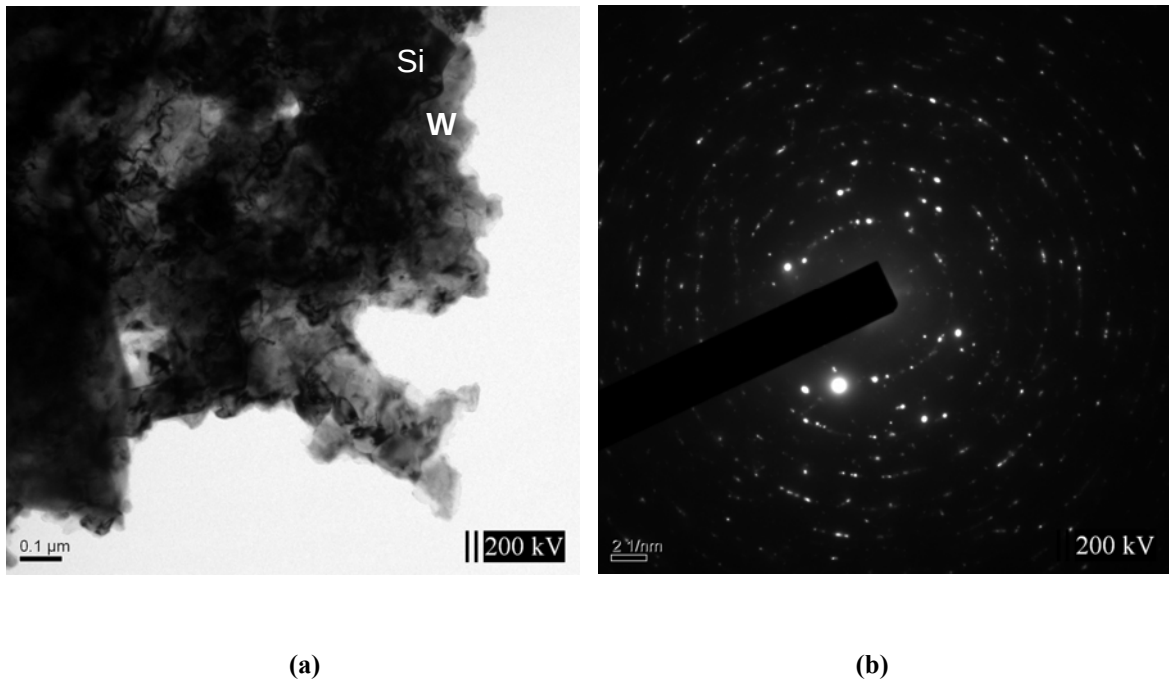
Şekil 5.31. Düzlem-görüntü S2 numunesinde W film ve Si alt yapının beraber görüldüğü (a) aydınlık-alan, (b) W (c) Si yansımasının seçilmesiyle elde edilen karanlık-alan TEM resimleri ve (d) uygun SAD deseni

Şekil 5.32, düzlem-görüntü S2 numunesinin Si alt yapının W film ile beraber bulunduğu başka bir alandan alınan aydınlık-alan TEM görüntüleri gösterilmektedir. Çok kristalli W film tanelerinin büyüklükleri 200 nm'nin altındadır. Şekil 5.31'de gösterilen numune alanı ile birlikte ele alındığında, Si alt yapının elektronların geçişi için oldukça ince olduğu ve ayrıca kimyasal çözeltinin etkisiyle oluşan kalınlık farkının oluşturduğu görüntü ayrılıkları da görülmektedir.



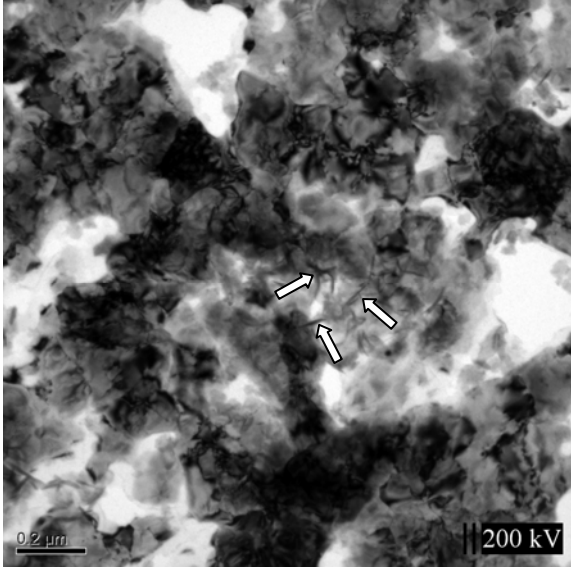
Şekil 5.32. Si alt yapının W film ile beraber bulunduğu başka bir alandan alınan aydınlık-alan TEM görüntüleri

Şekil 5.33.a, düzlem-görüntü S2 numunesinin aydınlık-alan görüntüsüdür. Kalınlık bantlarının oluşmadığı farklı bir alanda Si ve W aynı anda gözlenmektedir. Düzlem-görüntü S2 numunesinde alt yapı üzerindeki tungstenin varlığı ara yüzey hakkında bilgi elde etmede fırsat sunmaktadır. Şekil 5.33.a'da gösterilen alandan alınan SAD deseni Şekil 5.33.b'de gösterilmektedir. Difraksiyon deseni, difraksiyon halkaları ve noktalarını aynı anda içermektedir. Difraksiyon desenindeki halkalar ve noktalar sırasıyla tungsten ve silisyuma aittirler ve bu durum düzlem-görüntü S2 numunesinde ara yüzeyel herhangi bir W-Si bileşik fazının bulunmadığını doğrulamaktadır.

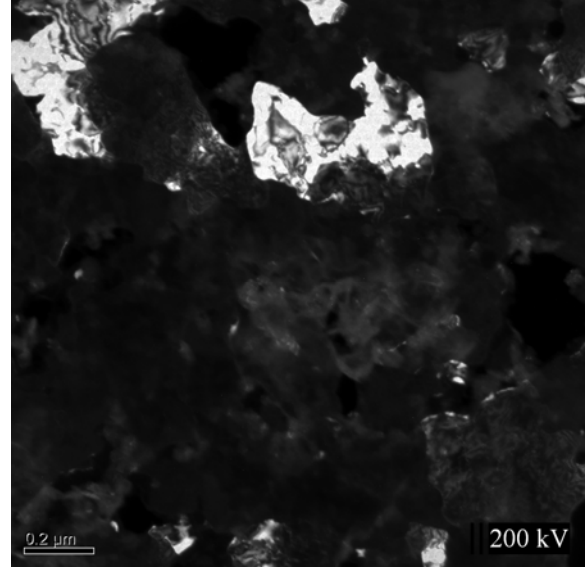


Şekil 5.33. Düzlem-görüntü S2 numunesinde W-Si ara yüzeyinin gözlemlendiği **(a)** aydınlık-alan TEM görüntüsü ve **(b)** uygun SAD deseni

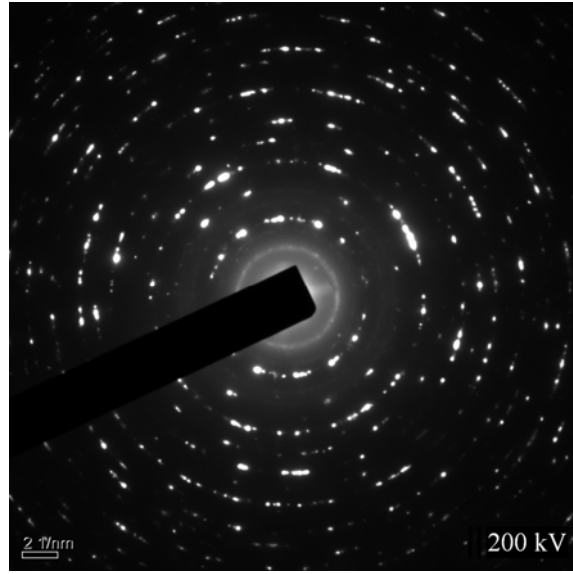
Düzlem-görüntü S2 numunesinde Si alt yapının yok edildiği ve sadece W tanelerin gözlemlendiği film mikroyapısını gösteren aydınlık-alan, karanlık-alan TEM resimleri ve uygun SAD deseni sırasıyla Şekil 5.34.a, b ve c'de gösterilmektedir. Karanlık-alan TEM resmi (200) yansımasından elde edilmiştir. Difraksiyon deseni yalnızca difraksiyon halkalarından oluşmaktadır ve W film taneleri arasında yönelim ilişkisi bulunmadığının iyi bir göstergesini sunmaktadır. Aydınlık-alan TEM görüntüsünden ölçülen ortalama tane büyüklükleri ~50 nm ile ~320 nm arasındadır ve bazı taneler çok sayıda çizgisel kusur içermektedir. Bununla birlikte aydınlık-alan TEM resminde oklarla işaretlenen bazı ilginç yapılar dikkat çekmektedir.



(a)



(b)



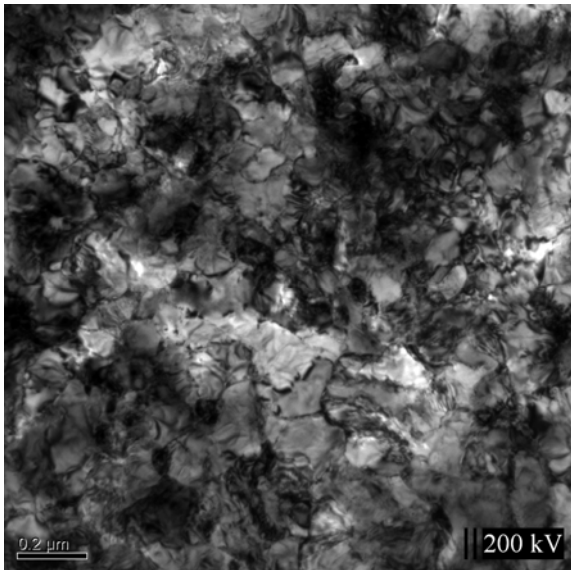
(c)

Şekil 5.34. Düzlem-görüntü S2 numunesinde Si alt yapının tamamen yok edildiği alana ait (a) aydınlık-alan, (b) karanlık-alan TEM resimleri ve (c) uygun SAD deseni

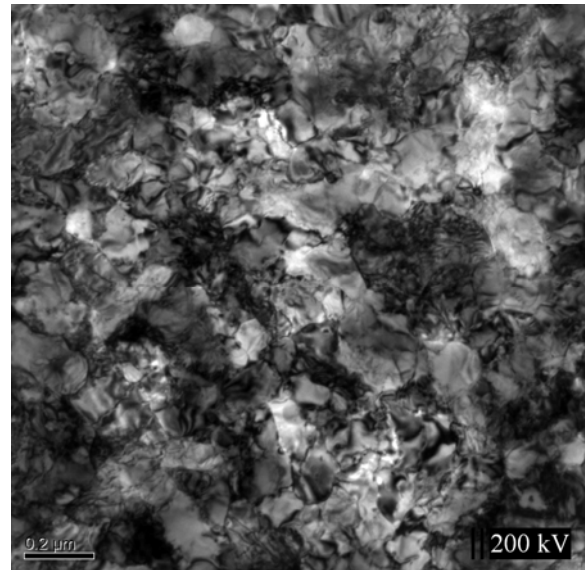
Şekil 5.35'te düzlem-görüntü S2 numunesinin farklı alanlarından alınan aydınlık-alan TEM görüntüleri gösterilmektedir. Bu görüntüler düzlem-görüntü S2 numunesinin mikroyapısı hakkında daha net bilgiler sunmaktadır. Tüm bölgeler aralarında yönelim ilişkisi bulunmayan ve Si alt yapı içermeyen gelişmiş güzel yönelimli W tanelerinden

oluşmaktadır. Ölçülen ortalama tane boyutları ~50 nm ile ~240 nm aralığında değişmektedir. Bazı taneler kusur içermektedir. Şekil 5.34.a'da gözlenen ilginç görünümlü yapılar Şekil 5.35.f'de de gözlenmektedir. Oklarla gösterilen bu iğnemsî yapıların detaylı görüntüleri Şekil 5.36.a'daki aydınlık-alan TEM görüntüsünde oldukça net bir şekilde görülmektedir. İğnemsî morfolojiye sahip yapıların ortalama uzunlukları ~200 nm civarındadır. Şekil 5.36.b ve c'de sırasıyla aynı alanın karanlık-alan TEM görüntüsü ve uygun SAD deseni gösterilmektedir. Desen yalnızca difraksiyon halkalarından oluşmaktadır. İğnemsî yapıların kimyasal bileşimleri hakkında net bir bilgiye sahip olabilmek için EDX analizleri yapılmıştır. EDX spektrumu Şekil 5.37'de, spektrum sonucu ise Tablo 5.9'da verilmektedir. Spektrum sonucu incelendiğinde, görüntülenen alan içerisindeki iğnemsî morfolojiye sahip yapıların WO_3 fazı olduğu düşünülmektedir. Çünkü spektrum atomik olarak % 69,89 O, % 25,63 W ve % 4,48 Cu içermektedir. Spektrumda bulunan Cu pikinin düzlem-görüntü S2 numunesinin üzerine yapıştırıldığı Cu slot-grid'den geldiği düşünülmektedir. Benzer morfolojiye sahip iğnemsî yapılar düzlem-görüntü S2 numunesi içerisinde başka alanlarda da gözlenmiştir. İlgili görüntüler Şekil 5.38.a ve b'deki aydınlık-alan TEM görüntülerinde verilmektedir.

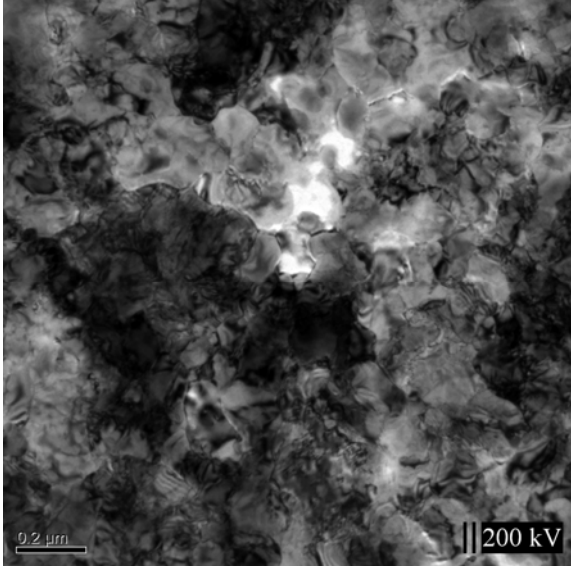
Şekil 5.39, iğnemsî yapıların Si alt yapı ile birlikte gözleendiği bir alandan alınan TEM görüntüsüdür. EDX spektrumu Şekil 5.40'ta gösterilmektedir. Tablo 5.10'daki sonuçlar incelendiğinde incelenen bölge atomik olarak % 18,29 O, % 5,9 W, % 74,38 Si ve % 1,43 Cu içermektedir.



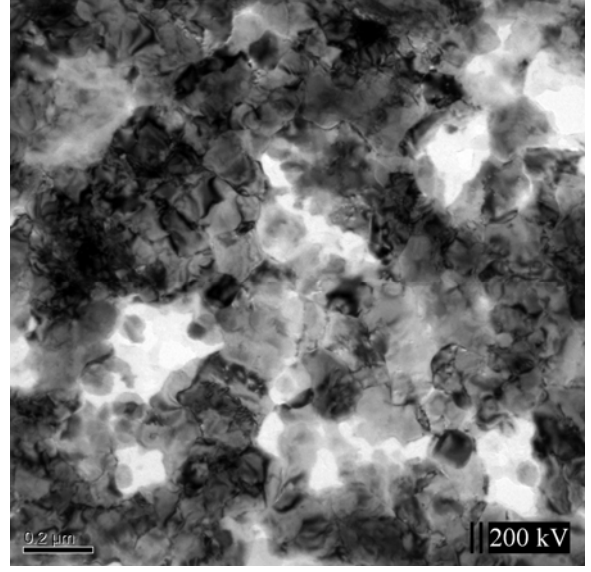
(a)



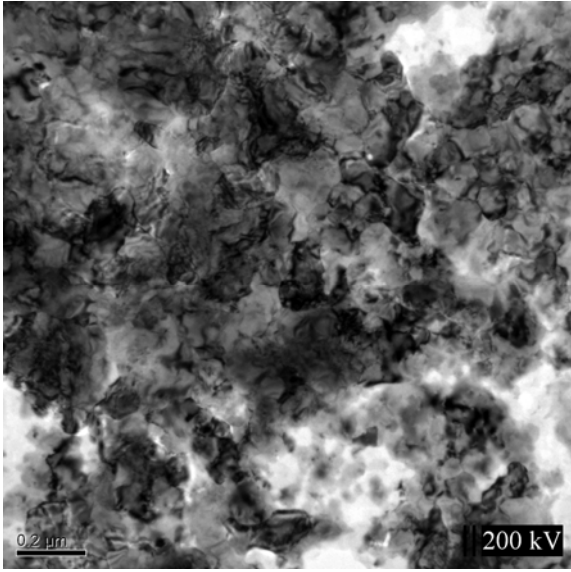
(b)



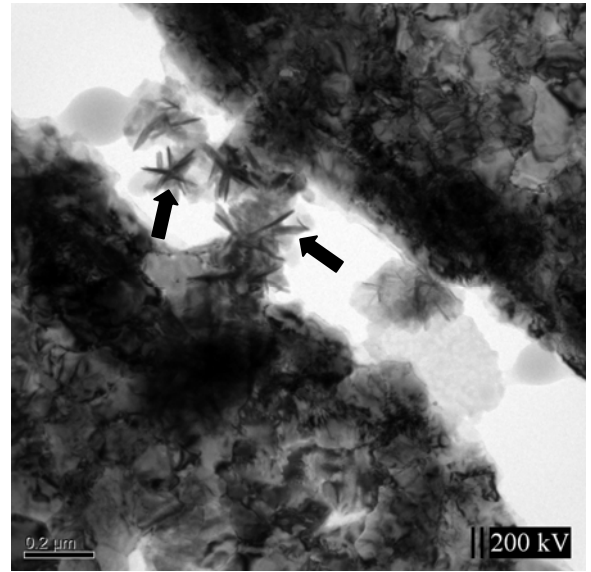
(c)



(d)

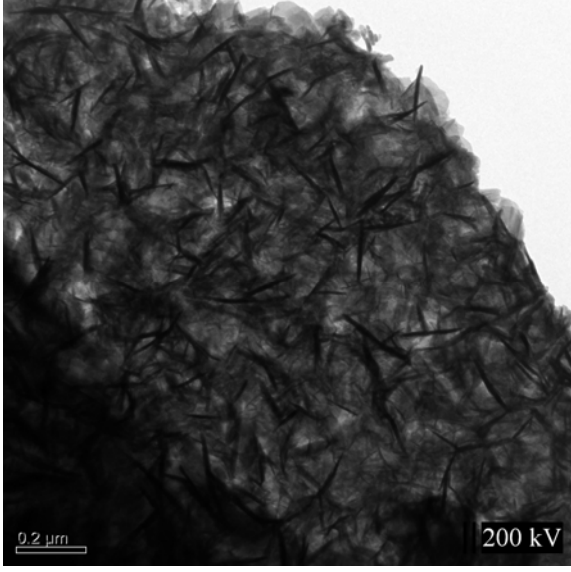


(e)

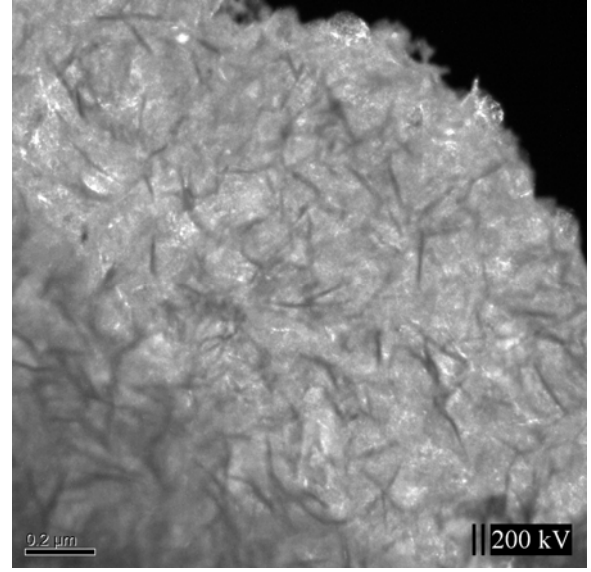


(f)

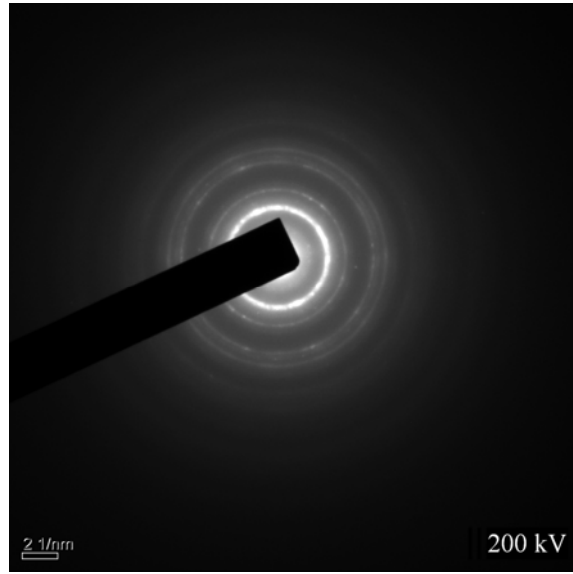
Şekil 5.35. Düzlem-görüntü S2 numunesinin farklı bölgelerinden alınan aydınlık-alan TEM görüntüleri. İğnemi yapılar ve aşırı kusur yoğunluğu dikkat çekmektedir



(a)

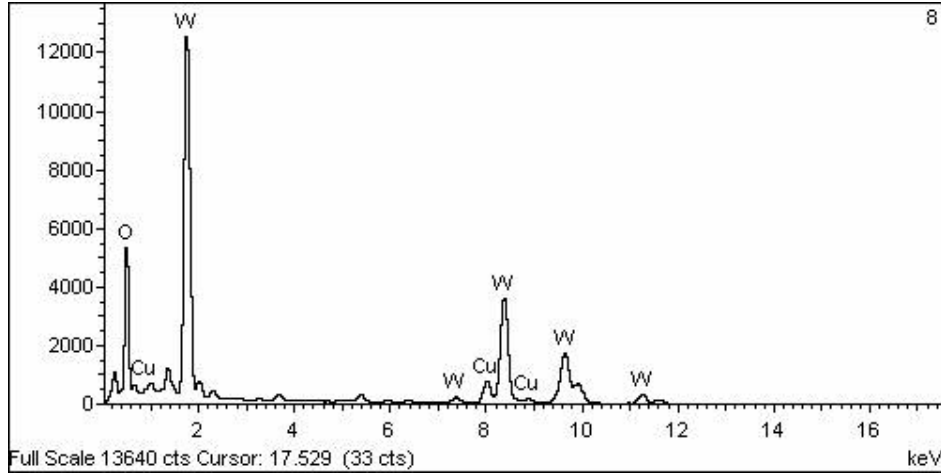


(b)



(c)

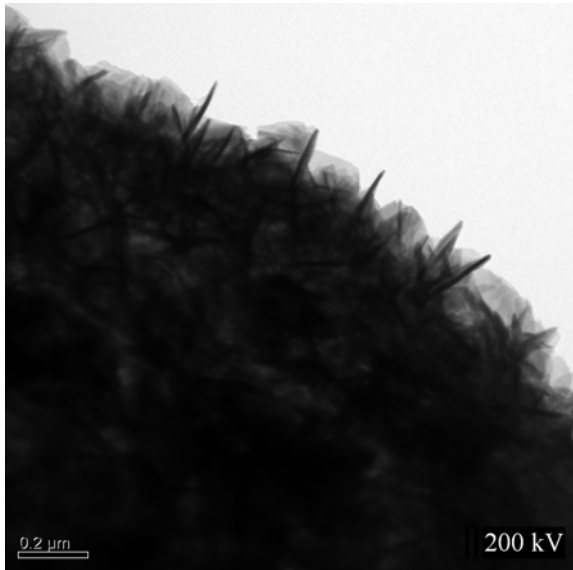
Şekil 5.36. Düzlem-görüntü S2 numunesinde iğnemsî yapıların yoğun olarak bulunduğu alandan alınan (a) aydınlık-alan, (b) karanlık-alan TEM görüntüleri ve (c) uygun SAD deseni



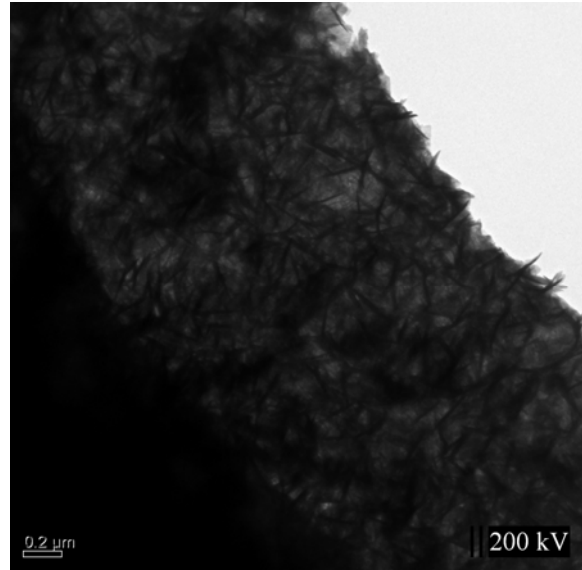
Şekil 5.37. Şekil 5.36’da gözlenen iğnemsî yapılardan alınan EDX spektrumu

Tablo 5.9. Şekil 5.37’deki EDX spektrumunun sonuçları

Element	Ağırlıkça %	Atomik %
O	18,29	68,89
Cu	4,65	4,48
W	77,06	25,63
Toplam	100,00	100,00

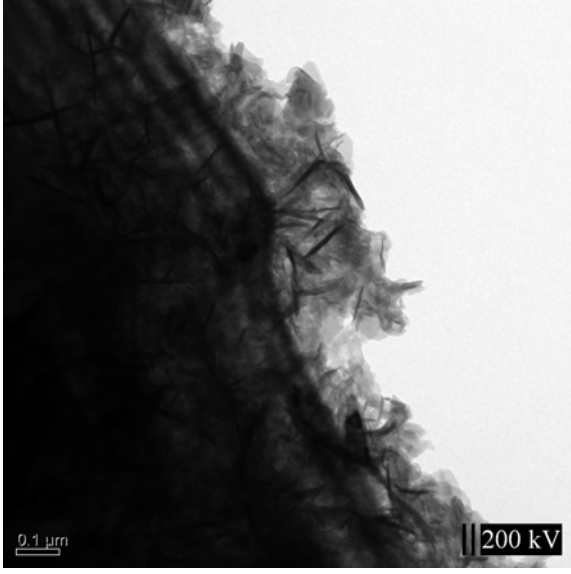


(a)

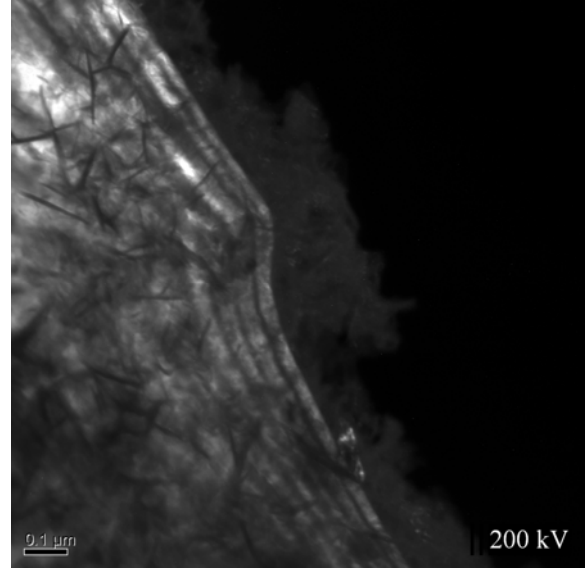


(b)

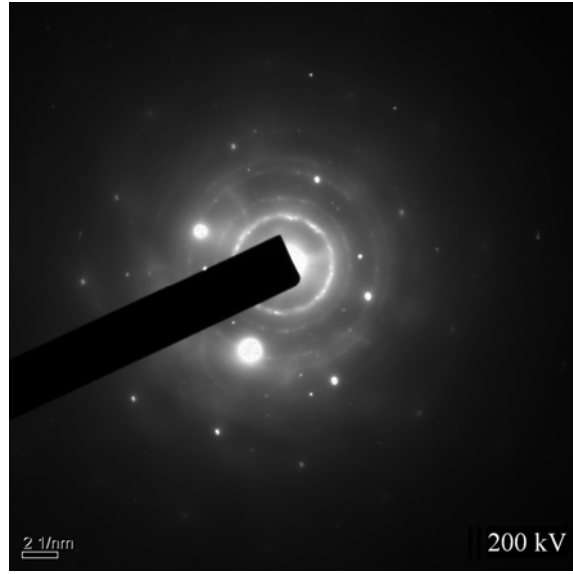
Şekil 5.38. Farklı bölgelerde gözlenen iğnemsî yapıların aydınlık-alan TEM görüntüleri



(a)

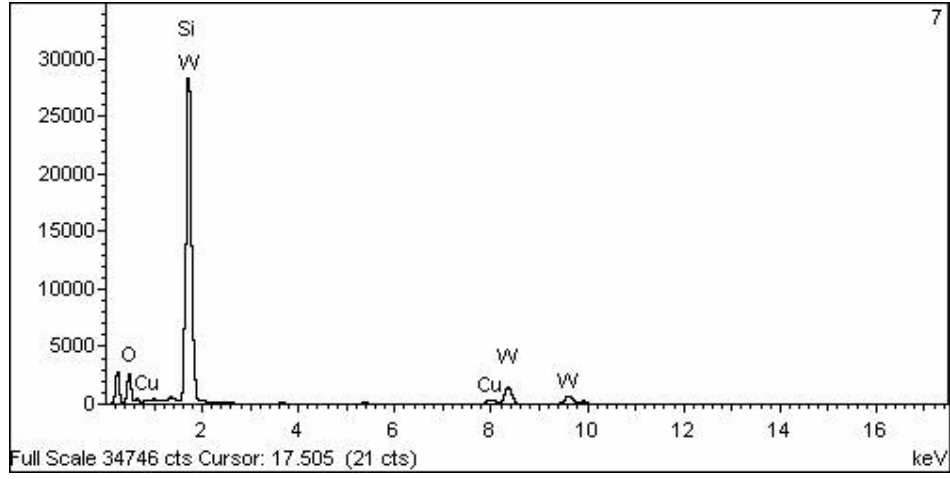


(b)



(c)

Şekil 5.39. Düzlem-görüntü S2 numunesinde Si alt yapı ile iğnemsî yapıların birlikte görüldüğü (a) aydınlık-alan, (b) Si yansımasının seçilmesiyle elde edilen karanlık-alan TEM resimleri ve (c) uygun SAD deseni

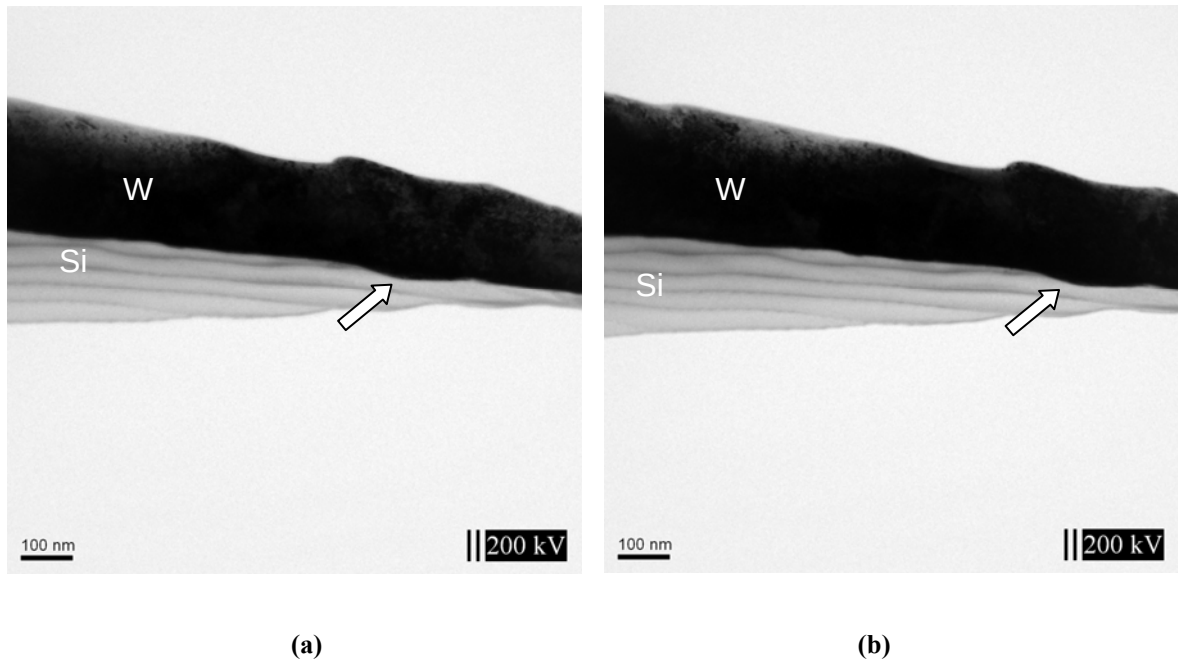


Şekil 5.40. Şekil 5.39’da gösterilen bölgeden alınan EDX spektrumu

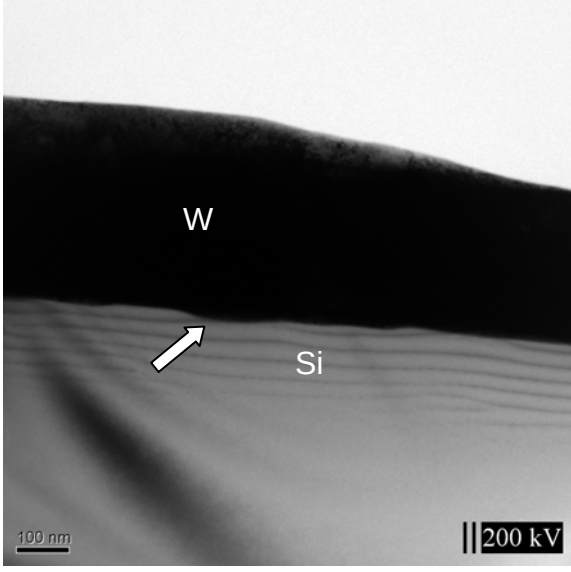
Tablo 5.10. Şekil 5.40’ta gösterilen EDX spektrumunun sonuçları

Element	Ağırlıkça %	Atomik %
O	8.23	18.29
Cu	2.55	1,43
W	30.50	5.90
Si	58.73	74.38
Toplam	100,00	100,00

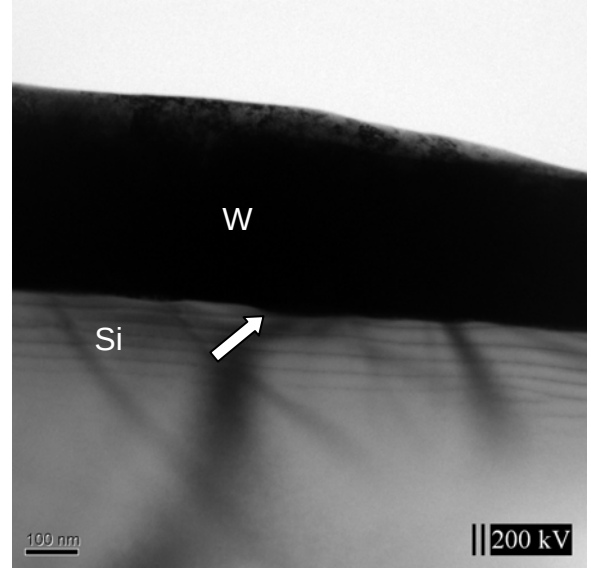
S2 film numunesinde W-Si ara yüzey yapısının incelenmesi amacıyla argon-iyon incelticisinde kesit-alan TEM numuneleri hazırlandı. Film-alt yapı ara yüzeyinin yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi için kesit-alan S2 numunelerinin farklı bölgelerinden görüntüler alındı. Gerçekleştirilen TEM analizlerinde, kesit-alan S1 numunesinde yapıldığı gibi, aynı ara yüzey bölgelerinin farklı $\mathbf{g}$ difraksiyon vektörleri doğrultularında görüntüler alındı. Şekil 5.41, 5.42, 5.43 ve 5.44'te kesit-alan S2 numunelerinin sırasıyla Şekil 5.41.a ve b'de $\mathbf{g}_1 = 3\bar{1}1$ ve $\mathbf{g}_2 = 13\bar{1}$ doğrultularından, Şekil 5.42.a ve b'de $\mathbf{g}_1 = 3\bar{1}1$ ve $\mathbf{g}_2 = 13\bar{1}$ doğrultularından, Şekil 5.43.a ve b'de $\mathbf{g}_3 = 040$ ve $\mathbf{g}_4 = \bar{4}20$ doğrultularından ve Şekil 5.44.a ve b'de $\mathbf{g}_4 = \bar{4}20$ ve $\mathbf{g}_5 = \bar{4}00$ doğrultularından alınan aydınlık-alan TEM görüntü çiftleri gösterilmektedir. Görüntü çiftlerinden de görülebileceği gibi, S2 numunesinin film-alt yapı ara yüzeyi dalgali bir morfoloji sergilemektedir. Film-alt yapı ara yüzeyinde çok küçük bir ölçekte nadir nüfuz etme olayları gözlenmiştir. Boyutlarının uzunluk olarak $\sim 0,143\text{--}0,18\text{ }\mu\text{m}$ ve derinlik olarak $\sim 0,007\text{--}0,014\text{ }\mu\text{m}$ arasında değiştiği belirlenmiştir. Bu nüfuz bölgeleri oklarla resimler üzerinde işaretlenmiştir.



Şekil 5.41. Kesit-alan S2 numunesinin sırasıyla (a) $\mathbf{g}_1 = 3\bar{1}1$ ve (b) $\mathbf{g}_2 = 13\bar{1}$ doğrultularında farklı bir ara yüzey bölgesinden çekilen aydınlık-alan görüntüleri

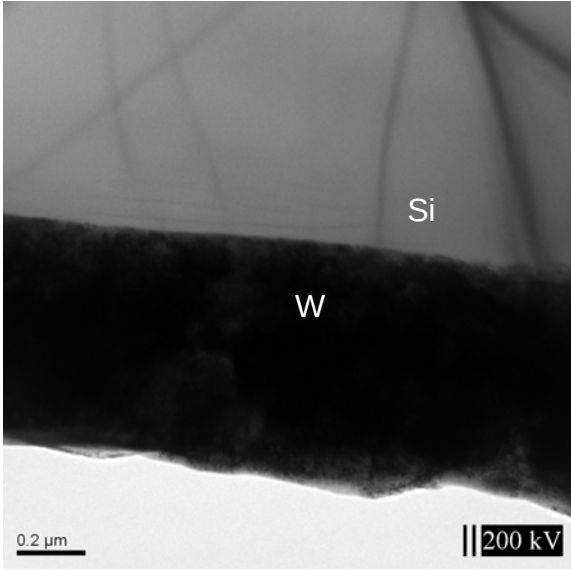


(a)

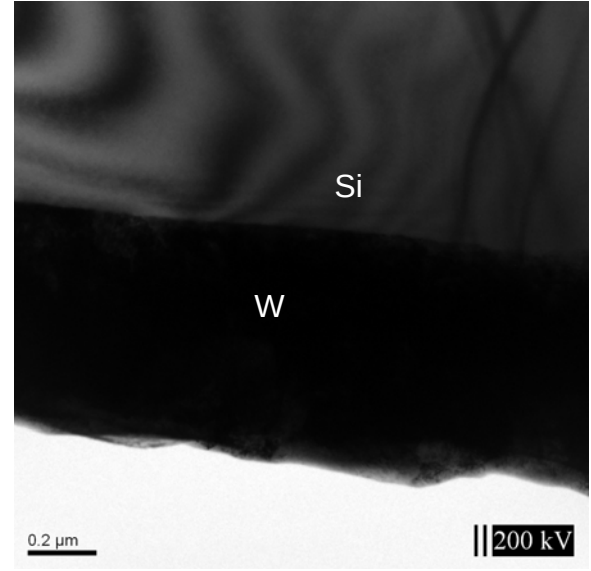


(b)

Şekil 5.42. Kesit-alan S2 numunesinin sırasıyla (a) $g_1 = 3\bar{1}1$ ve (b) $g_2 = 13\bar{1}$ doğrultularında farklı bir ara yüzey bölgesinden çekilen aydınlık-alan görüntüleri

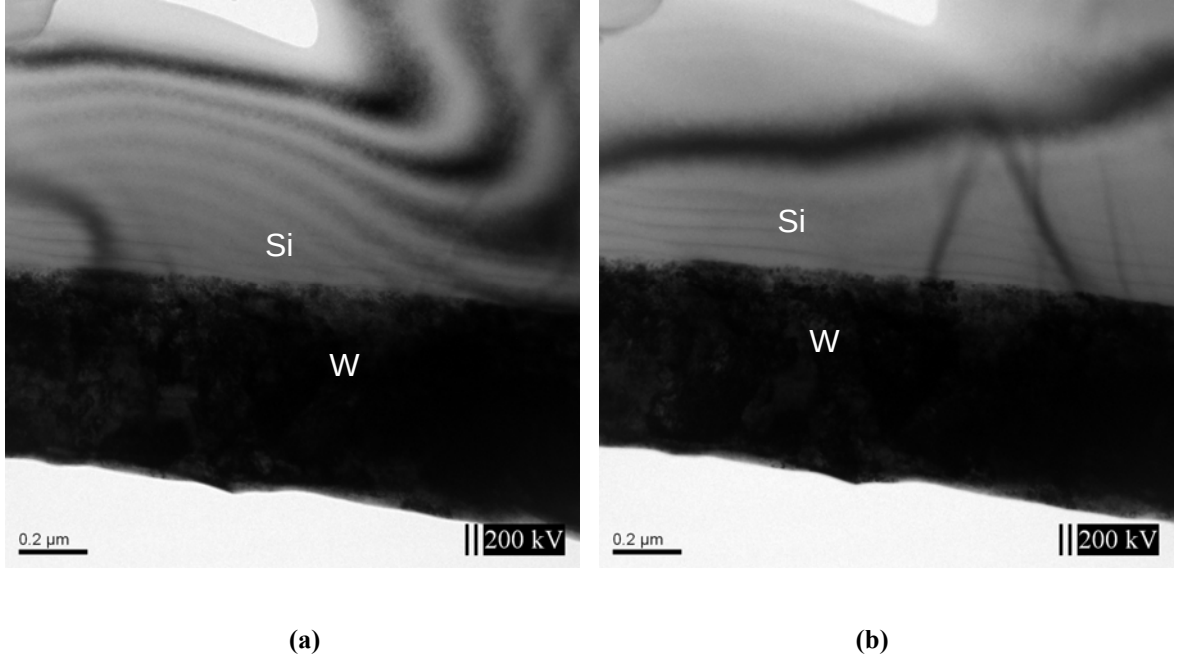


(a)



(b)

Şekil 5.43. Kesit-alan S2 numunesinin sırasıyla (a) $g_3 = 040$ ve (b) $g_4 = 4\bar{2}0$ doğrultularında farklı bir ara yüzey bölgesinden çekilen aydınlık-alan görüntüleri



Şekil 5.44. Kesit-alan S2 numunesinin sırasıyla **(a)** $g_4 = 420$ ve **(b)** $g_5 = 400$ doğrultularında farklı bir ara yüzey bölgesinden çekilen aydınlık-alan görüntüleri

6. InGaAs/GaAs (001) HETERO-YAPISI

Yarıiletken teknolojisindeki önemli ilerlemeler zorlanmış tabakalı süper örgülerin, çoklu kuantum kuyularının ve hetero-yapıların üretimini mümkün kılmaktadır. Farklı örgü sabitlerine sahip malzemelerin birleşimlerinden oldukça ilginç yapılar oluşturulabilmektedir ve 1980'lerin sonunda yarıiletken endüstrisinde hakim olan geleneksel bilgi, lazer aygıtlarının yalnızca örgü sabitleri uyumlu olan epitaksiyel malzemelerden yapılabileceği yönündeydi [8, 71].

MBE ve MOVPE (*Metalorganic vapour phase epitaxy*) gibi film büyütme tekniklerindeki gelişmeler atomik ölçekte düşük bir pürüzlülükle kusursuz ara yüzeylere sahip aşırı ince yarıiletken filmlerin büyütölmelerini mümkün kılmaktadır [72, 73]. Elektronların durumu göz önüne alındığında, fiziksel boyutlar karakteristik uzunluklar ile karşılaştırıldığı zaman kuantum boyut etkileri ortaya çıkar. Böyle bir durumda elektronların davranışı ortalama serbest yol ve de Broglie dalga boyu ile dalga paketi kullanılarak belirlenebilir. Yaygın birçok yarıiletkende bu uzunluk 10 nm ile 100 nm arasında değişmektedir.

Son yıllarda birçok yeni opto-elektronik ve elektronik aygıtların kullanıldığı teknolojik uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahip olmalarından dolayı aralarında örgü uyumsuzluğu olan GaAs tabanlı III-V grubu yarıiletken hetero-yapılara karşı sürekli olarak artan bilimsel bir ilgi vardır [17]. Özellikle ikili GaAs ve InAs yarıiletken bileşiklerinden oluşturulan üçlü InGaAs yapıları bu alanlarda en fazla çalışılan malzeme grubu olarak dikkat çekmektedir. GaAs alt yapıları üzerine InGaAs tabakalarının epitaksiyel olarak büyütölməsi göreceli olarak yüksek aygıt performansı, geniş alanlı alt yapıların kullanılabilirliği ve düşük maliyetlerin avantajını sunmaktadır. InGaAs/GaAs hetero-epitaksiyel yapıları modöasyon katkılı alan etkili transistörler (*Modulation-Doped Field Effect Transistor*), heteroeklemlı bipolar transistörler, 1–1,7 µm dalga boyu aralığında çalışan detektörler, yarıiletken lazerler ve rezonant tünel diyotları gibi opto-elektronik ve elektronik uygulamalar için oldukça kullanışlıdır [74, 75].

Örgü sabitlerinin uyumlu olduğu durumda, hetero-yapılar çok yüksek derecede bir mükemmellikte büyütölebilirler (örneğin, GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs). Benzer yapılar (süperörgüler ve hetero-yapılar), Si-Ge, SiGe/Si, InAs-GaSb(AlSb), InAlAs-InGaAs, InGaAs-GaAs, Ge-GaAs, CdTe-HgTe, CdMnTe-ZnMnSe₂, GaAsP-GaAs, GaAs-GaP,

ZnS-ZnSe, ZnSe-ZnTe, PbTe-PbSnTe vb gibi III-V, II-VI ve IV grubu bileşiklerin farklı kombinasyonlarından oluşturulabilirler. Bu yapılar arasında en büyük ilgi, ilginç fiziksel özellikleri ve optik iletişim ve yüksek hızlı elektronik aygıt uygulamalarından dolayı $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ üzerindedir. Bu büyük ilginin nedeni (InGa)As sistemlerinin geniş yasak enerji aralığına (0,36–1,43 eV) sahip olması ve bu sistemlerdeki elektron hareketliliklerinin en yüksek hareketliliklerden biri olmasıdır [76–80].

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ hetero-yapılarında band parametrelerinin kesin olarak bilinmesi, bu yapıların teknolojik uygulamaları için gereklidir. Band parametrelerinin belirlenmesi x 'in alacağı değerlere bağlılığından dolayı önemsiz bir problem değildir [81]. Üçlü $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alaşımlarının bileşim oranlarındaki değişiklikler, elektronik özelliklerinde farklılaşmaya neden olmaktadır. Yapıyı oluşturan InAs ve GaAs ele alındığında; InAs'ın elektronik özellikleri GaAs'ın elektronik özelliklerinden oldukça farklıdır. InAs'ın elektron hareketliliği $30000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 'dir ve bu değer GaAs'ın elektron hareketlilik değerinden yaklaşık üç kat daha büyüktür. InAs'ın yasak enerji aralığı değeri, GaAs'ın yasak enerji aralığı değerinden yaklaşık dört kat daha küçük olan 0,354 eV'a eşittir. Son olarak InAs ve GaAs'ın örgü sabitleri sırasıyla 0,60583 nm ve 0,56533 nm'dir. InAs ve GaAs'ın mükemmel karışabilirlik özelliklerinden dolayı $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alaşımının arzu edilen özellikleri InAs'ın mol kesrinin ayarlanması ile elde edilebilmektedir. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 'in örgü sabiti olan a , x değeri tarafından tanımlanan katı bileşimin doğrusal olarak değiştirilmesi sonucu bulunur [82]:

$$a = 0,60583 - 0,04050(1-x) \quad (6.1)$$

Yüksek In içeriği daha yüksek elektron hareketliliğine ve $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ile GaAs'ın örgü sabitleri arasında daha büyük bir farka neden olur. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ile GaAs'ın örgü sabitleri arasındaki fark ise örgü uyumsuzluğunun oluşumuna sebebiyet verir.

Birçok araştırmacının vurguladığı gibi ilginç yapısal, elektriksel ve optik malzemeler üretmek için örgü sabiti farklı olan bir malzeme bir alt yapı üzerine epitaksiyel olarak büyütülmelidir [83]. Böyle bir durumda alt yapı ve film tabakasının örgü sabitlerindeki farklılığın sonucu olarak epitaksiyel tabakaların içinde zor oluşur ve bu zor yapıya eşlik eder. Yapıların içerisinde oluşan bu zor her iki şekilde de olabilmektedir: germe zoru veya sıkıştırma zoru. Bu zor türlerinden herhangi birinin varlığı yapıların elektriksel ve optik özelliklerinde ilave değişikliklerin ortaya çıkmasını sağlamaktadır [84, 85]. Film

tabakasının büyümesi sırasında kritik film kalınlığının yaklaşık değerine ulaşıldığı zaman, büyüyen filmin plastik deformasyonundan dolayı alt yapı-film ara yüzeyinde uyumsuzluk çizgisel kusurları (*misfit dislocations*) oluşur ve elastik zorun gevşemesi başlar. Uyumsuzluk çizgisel kusurlarının oluşumu ve kaymaları sonucu elastik zor giderilir. Bu süreçte ayrıca film tabakası hacmi içerisinde mikro ikizlenmeler, düzlemsel kusurlar ve tabaka kalınlığı boyunca epitaksiyel tabaka içinde yüzeye kadar çıkabilen tırmanıcı çizgisel kusurlar da üretilir [84, 86]. Gözlenen ve teorik olarak tahmin edilen kritik film kalınlıkları arasındaki farklılıkların tespiti kusur çekirdeklenmeleri ve yayılımlarının kinetiklerinin, epitaksiyel sistemlerdeki zorun gevşemesini anlamada oldukça önemli olduğunu göstermiştir [87].

Ara yüzeylerde kusurların ortaya çıkışı malzeme kalitesinin bozulmasına neden olmaktadır ve bu durum zorlanmış tabakalı süperörgüler, çoklu kuantum kuyuları, hetero-yapılar ve herhangi bir aygıt uygulaması için istenmeyen sonuçları ortaya çıkarmaktadır. Oluşan bu kusurlar özellikle aygıtların performanslarına zarar vermektedir. Ayrıca film tabakası yeterince ince olduğu zaman filmin epitaksiyel büyümesi düzensizdir. Daha kalın film tabakalı yapılar elektriksel ve optik özellikleri açısından daha yüksek bir kaliteye sahiptir.

Küçük örgü uyumsuzluğuna (% 1,5'ten daha az) ve B3 kristal yapısına (*zinc-blende*) sahip heteroepitaksiyel III-V grubu bileşiklerinde zor gevşemesi öncelikle düzenli olarak iki boyutta oluşan 60° uyumsuzluk çizgisel kusur ağları ile sağlanır. Bu kusurlar genellikle (001) ara yüzeyinde iki ortogonal set oluşturarak $\langle 110 \rangle$ doğrultularında ilerleyen α -tipi ve β -tipi olarak adlandırılırlar. Kayma düzlemleri $\{111\}$ düzlemleridir. Çok sayıda kaymış merkezi konuma yerleşen atomların tipi ve çizgisel kusurların hareketlerinin farklı doğaları hesaba katıldığında 60° çizgisel kusurlarının 4 farklı türü tanımlanabilir. Çizgisel kusurun hareketi birbirinden uzak iki $\{111\}$ düzlemleri içinde olduğu zaman, bu kusurlar karma set (*shuffle set*) çizgisel kusurları olarak adlandırılırlar. Çizgisel kusurun hareketi birbirine yakın iki $\{111\}$ düzlemleri içinde olduğu zaman ise, bu kusurlar kayma set (*glide set*) çizgisel kusurları olarak adlandırılırlar [88, 89]. Küçük örgü uyumsuzluğuna sahip sistemler üzerinde yapılan araştırmalar oldukça öğretici ve eğitici olmaktadır, çünkü bu çalışmalar epitaksiyel tabakalardaki çizgisel kusurlarla bağlantılı olan zor gevşeme mekanizmalarını anlamada çok kıymetli bilgiler sunmaktadır.

Hetero-yapıların büyüme sıcaklığından oda sıcaklığına soğuması sırasında ara yüzeylerde bulunan malzemelerin termal genleşme özelliklerindeki farklılık hetero-yapının

ikincil deformasyonuna neden olabilmektedir. Bu durum film yapısında ilave kusurlara ve tabakaların içerisinde kalıcı zorlanmalara sebebiyet verir. Bu şekilde oluşan kusurlar ve zorlanmalar hem yarıiletken filmin elektriksel ve optik özelliklerini hem de üretilecek olan aygıtların uygulama kabiliyetini büyük ölçüde kötüleştirecektir. Sonuç olarak uygun alt yapı ve film malzemelerinin seçimi son derece sınırlıdır ve bundan dolayı da iyi optik ve taşıma karakteristiklerine ve geniş bir çeşitlilikte yapısal ve band aralığı özelliklerine sahip mükemmel hetero-bileşimlerin büyütülmesi zorlaşmaktadır. Saf kristalografik kusurların yerine oluşan ve yapıda safsızlıklar gibi davranan ilave kusur kompleksleri aygıtların opto-elektronik özellikleri üzerinde negatif bir etkiye sahiptir. Bu kusurlar hem malzemenin elektriksel ve optik özelliklerini hem de opto-elektronik ve mikro-elektronik aygıtların performans karakteristiklerini oldukça düşürmektedir. Hetero-yapıların yapısal mükemmelliğini artırmaya yönelik farklı uygulamalar üzerinde çalışılmaktadır ve heteroepitaksiyel bir tabakanın kalitesini geliştirmenin yollarından birinin gözenekli alt yapılar kullanmak olduğu ileri sürülmektedir [90].

InGaAs/GaAs filmlerinin fiziksel karakteristikleri V/III oranı, büyüme sıcaklığı ve büyüme hızı gibi büyütme parametrelerine bağlıdır. Bu parametrelerin değişimleri üzerindeki kontrol büyük bir öneme sahiptir. Reflektometri ve elipsometri gibi optik ölçüm sistemleri epitaksiyel tabaka karakteristiklerinin yerinde-anında belirlenebilmelerinde oldukça kullanışlıdır. Eğer malzemenin büyüme sıcaklığındaki yansıma katsayısı bilinirse, reflektometri salınımları bize malzeme kompozisyonunu ve büyüme hızını verebilmektedir [74]. Büyütme şartlarındaki değişikliklere bağlı olarak InGaAs-GaAs ara yüzeylerinin karakteristik özelliklerini incelemek için TEM, CL (*Cathodoluminescence*), PL (*Photoluminescence*), XRD (*X-ray Diffraction*) ve IBC (*Ion-Beam Channelling*) gibi bir takım deneysel analiz teknikleri birçok araştırmacı tarafından kullanılmaktadır.

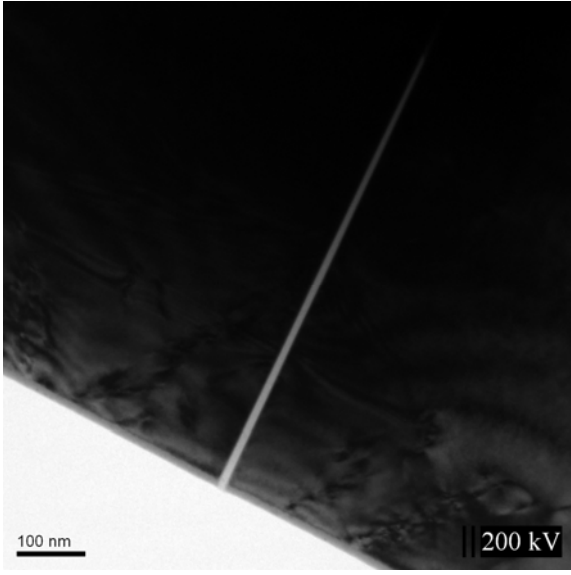
6.1. InGaAs/GaAs Yapısındaki Çatlakların İncelenmesi

Bu bölümde ısıtıl işlem uygulanmış AL884 numunesinin koruyucu GaAs üst tabakasından başlayıp çoklu film tabakaları boyunca (InGaAs/GaAs) yapının içerisinde ilerleyen çatlaklar kesit-alan numuneleri hazırlanarak incelendi. Aynı numune içerisindeki çatlaklar daha önce Atıcı [8] tarafından detaylı bir şekilde analiz edilmişti ve O, düşük büyütme yapıldığında yaptığı analizler ile çatlakların film tabakaları içerisindeki genel

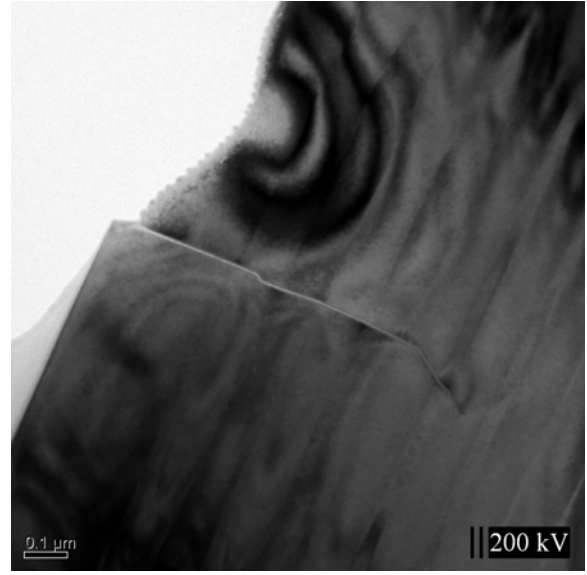
karakteristiklerini tanımlamıştı. Yapıda, film yüzeyinden başlayıp değişik ilerleme özelliklerine ve farklı boylara sahip çok sayıda çatlak gözlemlendi. Bu tez çalışması sırasında çekilen yeni TEM resimlerinden bir kısmı Şekil 6.1'de gösterilmektedir. TEM görüntülerinden; çatlakların bazılarının ilerleme yönünü değiştirmeden tabakalı film içerisinde doğrudan ilerlediği (Şekil 6.1.a; [001] bölge eksenine yakın $g = 040$ doğrultusunda), birkaçının InGaAs-GaAs tabakalarından etkilenerek doğrultularını değiştirdikleri (sırasıyla Şekil 6.1.b ve c; sırasıyla $g = 220$ ve $g = 004$ doğrultularında) ve genellikle film içerisinde derine ilerledikçe dallara ayrılarak son buldukları (Şekil 6.1.d; $g = 420$ doğrultusunda) görülmektedir.

Hetero-yapılar ve diğer birçok malzeme türündeki çatlaklar çizgisel kusurlar ile yakından ilişkilidirler. Geçmişte yapılan çok sayıdaki çalışmadan, çizgisel kusurların çatlakların etrafında ve çoğunlukla çatlağın dallara ayrılıp son bulduğu uç noktalarında olduğu bilinmektedir. Burada gerçekleştirilen analizlerden de anlaşılacağı gibi, çatlağın film içerisinde oluşturduğu ikincil gerilmeler bu çizgisel kusurların çekirdeklenip yayılmasını sağlamaktadır. Şekil 6.2'de (Şekil 6.2.a, b ve c'de çatlak görüntüleri sırasıyla $g = 220$, $g = \bar{2}\bar{2}0$ ve $g = 040$ doğrultularında alındı.) burada gerçekleştirilen çalışmalar sonucu elde edilen çatlak görüntüleri gösterilmektedir ve dikkat edilirse çatlakların etrafında ve uç bölgelerinde oluşan yoğun kusur ağları net bir şekilde görülebilmektedir. Bunlar 60° çizgisel kusurlarıdır. Benzer kusurların kayma düzlemleri ve Burgers vektörleri yukarıda da belirttiğimiz gibi daha önce analiz edildiği için, yeniden o konuda bir inceleme yapılmamıştır.

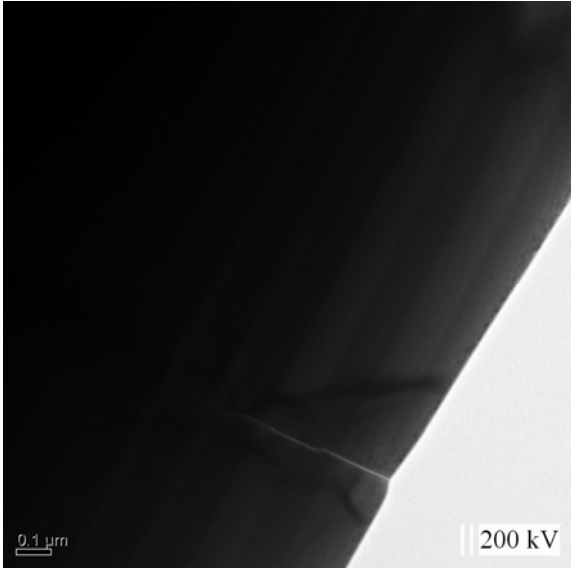
Daha önce yapılmış olan bildik analizlere ilave olarak buradaki temel amaç; AL884 numunesindeki çatlakların yüksek ayırma gücünde örgü yapılarının görüntülenmesi ve özellikle bu çatlakların kenar bölgeleri ile uç noktalarında oluşan çizgisel kusurların atomik ölçekte tespit edilmesidir. Şekil 6.3'te AL884 numunesinde koruyucu GaAs tabakası içerisinde doğrultusunu değiştirerek ilerleyen bir çatlağın [001] bölge eksenini doğrultusundan çekilen HRTEM görüntüleri gösterilmektedir. Yapılan gözlemler sonucunda çatlağın kenar kısımları detaylı bir şekilde incelenmesine rağmen bu bölge eksenini doğrultusunda çizgisel kusur tespit edilememiştir.



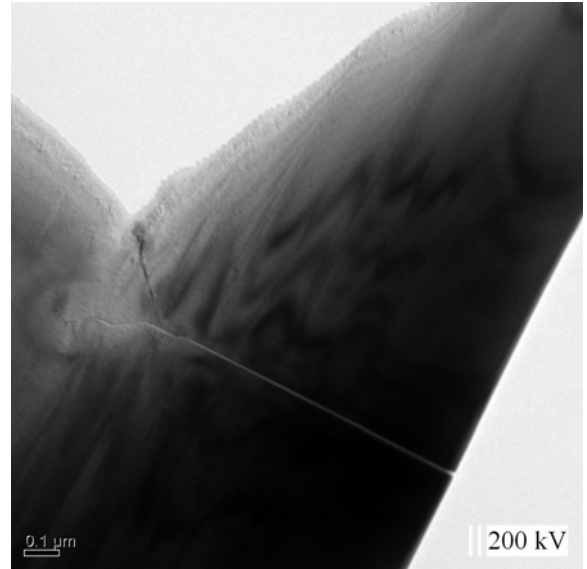
(a)



(b)

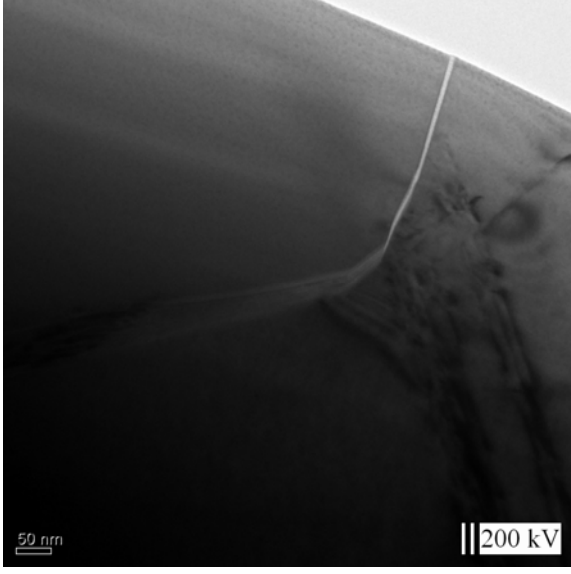


(c)

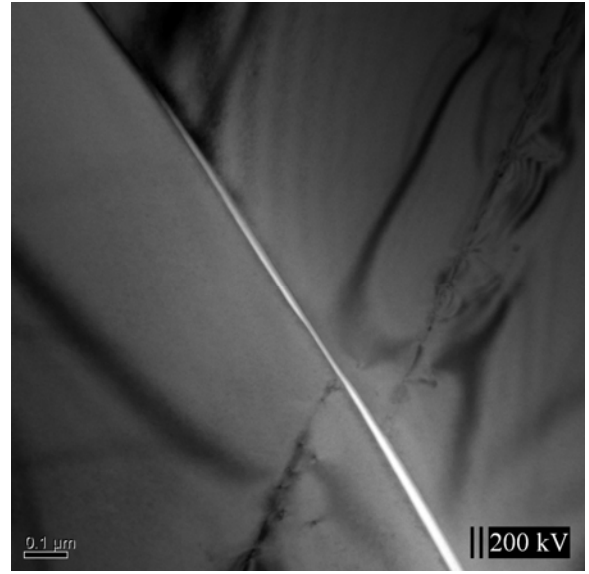


(d)

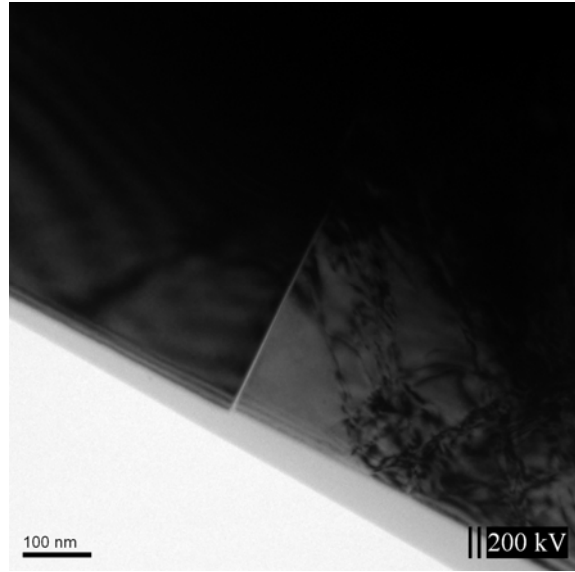
Şekil 6.1. AL884 numunesindeki çatlakların (a) $g = 0\bar{4}0$, (b) $g = 220$, (c) $g = 00\bar{4}$ ve (d) $g = \bar{4}20$ doğrultularında çekilen aydınlık-alan TEM görüntüleri



(a)

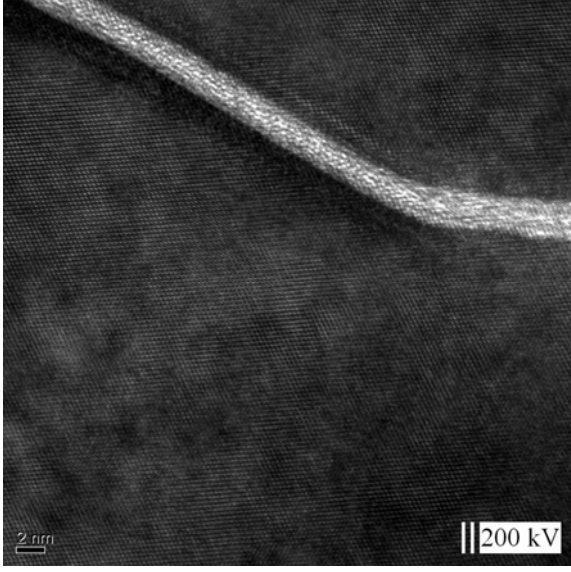


(b)

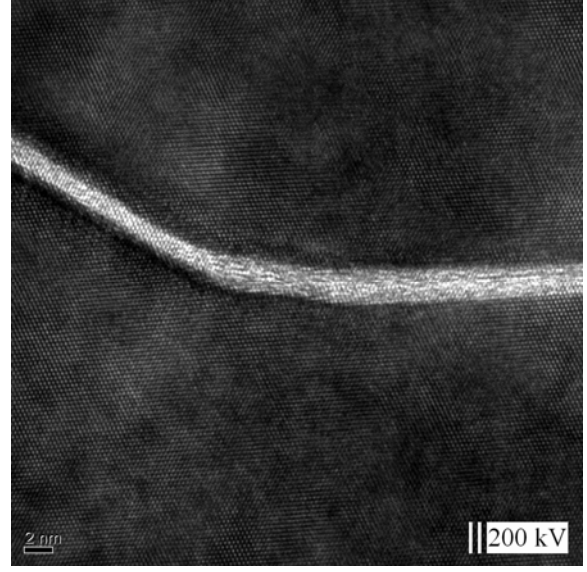


(c)

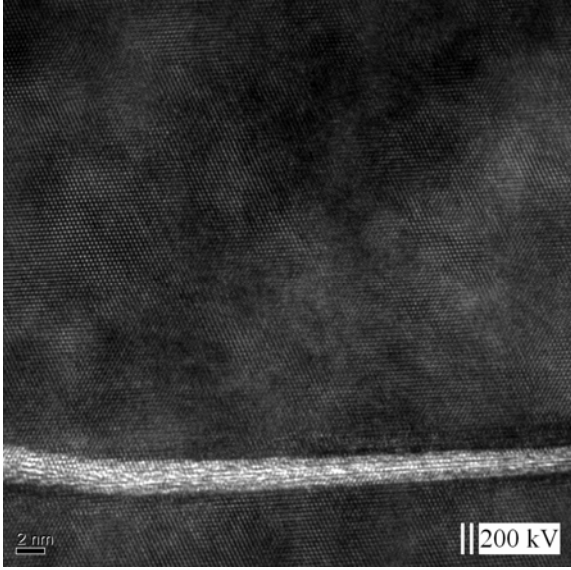
Şekil 6.2. (a) $g = 220$, (b) $g = \bar{2}\bar{2}0$ ve (c) $g = 0\bar{4}0$ doğrultularında çekilen çatlaklar ile çizgisel kusurların aydınlık-alan TEM görüntüleri.



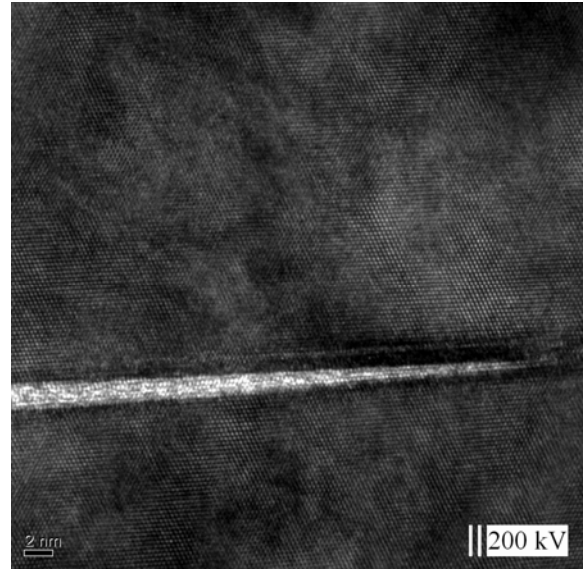
(a)



(b)



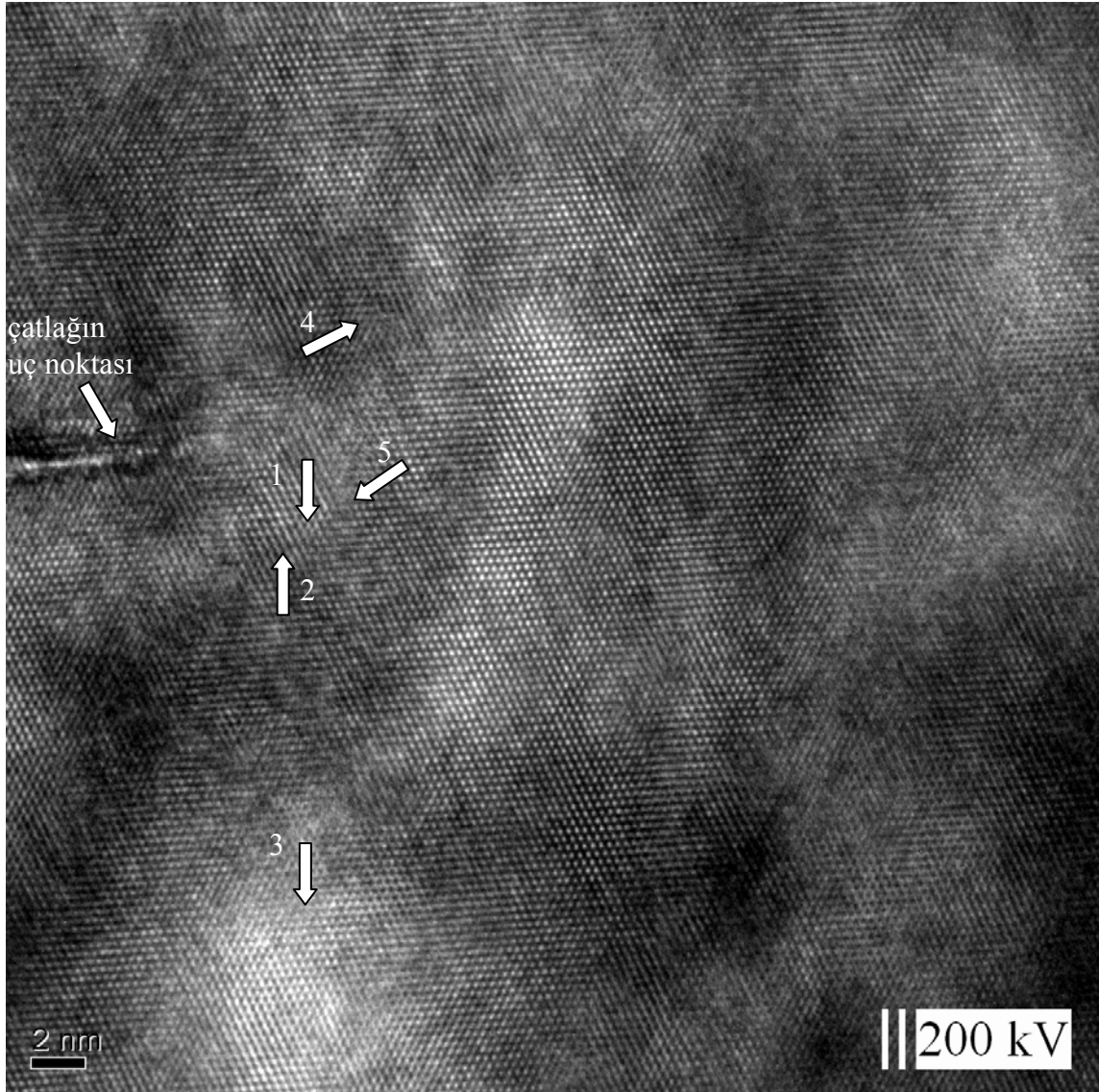
(c)



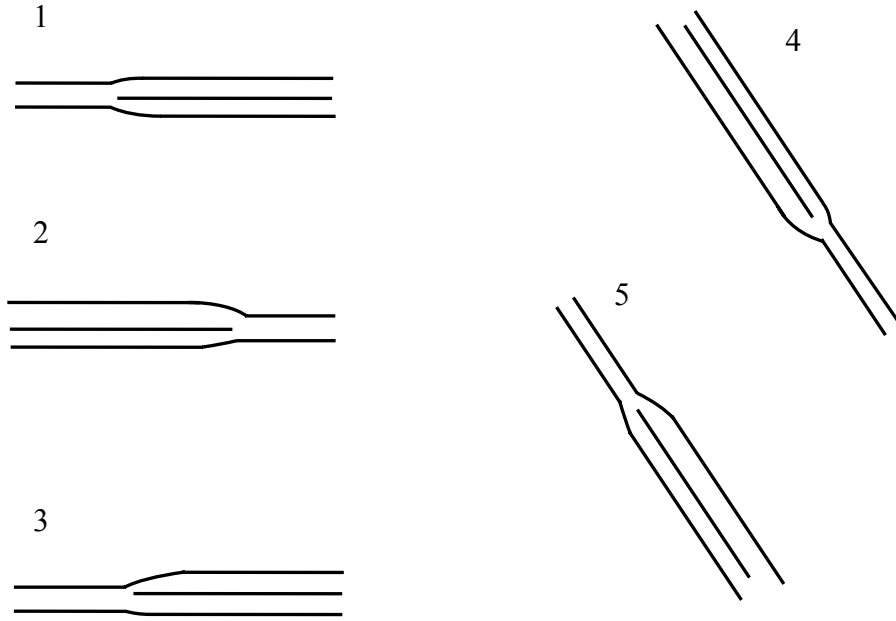
(d)

Şekil 6.3. AL884 numunesinde koruyucu GaAs tabakası içerisinde doğrultusunu değiştirerek ilerleyen bir çatlağın [001] bölge eksenî doğrultusunda çekilen HRTEM görüntüleri

Şekil 6.4, Şekil 6.3'te gösterilen çatlağın aynı bölge eksenini doğrultusunda uç kısmından alınan HRTEM görüntüsüdür. Atomik dizilim net bir şekilde görülebilmektedir ve düzlemler arası mesafe değeri olan $d_{hkl} \approx 0,278$ nm olarak ölçülmüştür. Çatlağın kenar bölgelerinin aksine bu bölgede çok sayıda çizgisel kusur belirlenmiştir. Tespit edilen çizgisel kusurlar resim üzerinde oklar ile ve şematik gösterimleri de Şekil 6.5'te gösterilmektedir.

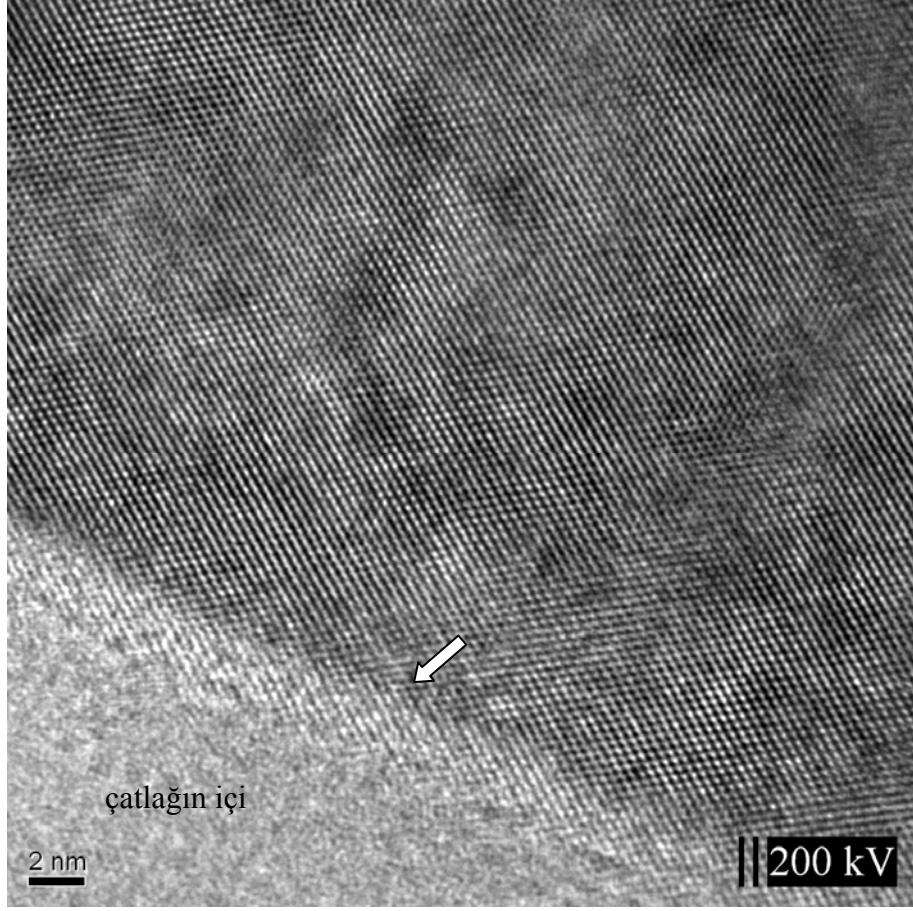


Şekil 6.4. AL884 numunesinde çatlağın uç noktasında meydana getirdiği zorlanmalar neticesinde atomik düzlemlerde meydana gelen kaymalar sonucu oluşan çizgisel kusurların HRTEM görüntüleri

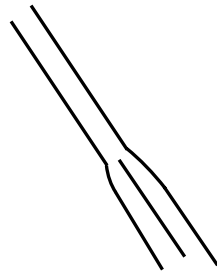


Şekil 6.5. Şekil 6.4’te oklar ile gösterilen 1, 2, 3, 4 ve 5 nolu çizgisel kusurların şematik gösterimleri

Şekil 6.6’da AL884 numunesinin farklı bir bölgesinde [001] bölge eksenine doğrultusunda görüntülen çatlak kenar bölgesinden alınan HRTEM resmi gösterilmektedir. Resim üzerinde ok ile işaretlenen bölgede, çatlak kenarında, 1 atomik düzlem fazlalığından dolayı oluşan çizgisel kusur işaret etmektedir. Çizgisel kusurun şematik gösterimi Şekil 6.7’de gösterildiği gibidir.



Şekil 6.6. AL884 numunesinde çatlağın kenar bölgesinde oluşan çizgisel kusurun HRTEM görüntüsü



Şekil 6.7. Şekil 6.6'daki çatlağın kenar bölgesinde oluşan çizgisel kusurun şematik gösterimi

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1. Termoelektrik p-Tipi ($\text{Bi}_{0,15}\text{Sb}_{0,85}$) $_2\text{Te}_3$ ve n-Tipi $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$ Filmleri

7.1.1. SEM Sonuçları

T1 Numunesinin SEM Sonuçları:

1. Film yüzeyinin ortalama boyutları $\sim 0,25 \mu\text{m}$ olarak ölçülen küçük boyutlu tanelerden ve bu tanelerin birleşmeleri sonucu oluşan $\sim 0,4\text{--}2 \mu\text{m}$ boyutlarındaki tane kümelerinden meydana geldiği görüldü.
2. Küçük boyutlu bazı tanelerin kendi aralarında bir düzene uyarak bir araya geldikleri ve oluşan büyük yapıların karmaşık morfolojilere sahip oldukları gözlemlendi. Bazı büyük boyutlu tanelerin çubuk morfolojisi, bazılarının kısmen eşeksenli küresel ve kare görünümlü oldukları ve bir kısmının da levha gibi birleştikleri belirlendi. Bunların dışında bazı bölgelerde çok daha karmaşık ve düzensiz morfolojilere sahip taneler de tespit edildi.
3. Film yüzeyinin büyük bölümünü oluşturan büyük tanelerin kendi aralarında yönelim ilişkisi sergilemedikleri, bir kısmının yığınlar oluşturdıkları ve bazılarının da aralarında boşluklar kalacak şekilde dizildikleri gözlemlendi.
4. Büyük tanelerin oluşturdıkları yığınların etkisiyle film yüzeyinin pürüzlü bir morfolojiye sahip olduğu anlaşıldı.
5. Düşük boyutlu görüntülerde, film yüzeyinin bazı bölgelerinde seyrek dağılımlara sahip ve ortalama çapları $\sim 10 \mu\text{m}$ olan büyük tane topakları görüldü. Bu büyük topakların, tanelerin düzensiz olarak aşırı istiflenmeleri sonucu oluşan yığınlar oldukları tespit edildi.

6. Farklı büyütme oranlarında film yüzeyinin birçok bölge ve noktasından alınan EDX analizleri ile filmin kimyasal bileşiminin atomik olarak ortalama % 5,75 Bi, % 30,53 Sb ve % 63,72 Te element atomlarından oluştuğu belirlendi. Herhangi bir ikincil faz veya çökelti izine rastlanmadı.

T2 Numunesinin SEM Sonuçları:

1. Film yüzeyinin ortalama boyutları $\sim 0,14\text{--}0,8\ \mu\text{m}$ aralığında değişen değerlere sahip küçük boyutlu tanelerden meydana geldiği gözlemlendi. Bu küçük tanelerin iki farklı dağılım sergiledikleri tespit edildi. Bazıları film yüzeyinde gömülmüş halde gelişmiş güzel yönelimlerle yer alırken, bir kısım tanelerinde üst üste binerek ortalama boyutları $\sim 0,6\text{--}2,8\ \mu\text{m}$ olan yüzey topaklanmaları oluşturdukları görüldü.
2. Küçük boyutlu tanelerin oluşturdukları yüzey topaklarının herhangi bir geometrik şekil özelliğine ve dizilim kuralına uymadıkları ve film yüzeyinin nadir boşluklar içerdikleri gözlemlendi.
3. Film yüzeyinin büyük kısmında bulunan bu topakların yüzey pürüzlülüğünü artırdığı anlaşıldı.
4. Düşük büyütmelerde film yüzeyinin daha büyük boyutlara sahip yüzey topakları barındırdığı görüldü. Ortalama çapları $\sim 8,5\ \mu\text{m}$ olarak ölçüldü. Bu topakların, daha küçük boyutlu diğer topakların üzerlerinde ve kenar bölgelerinde devam eden aşırı istiflenmelerden dolayı bu şekilde büyüdükları belirlendi.
5. Film yüzeyinin kimyasal bileşimleri, farklı bölge ve noktalardan değişik büyütme oranlarında alınan EDX spektrumları ile belirlendi. Spektrum sonuçlarından film yüzeyinin herhangi bir ikincil faz veya çökelti içermediği ve yalnızca atomik olarak ortalama % 37,03 Bi, % 56,49 Te ve % 6,48 Se element atomlarından oluştuğu tespit edildi.

7.1.2. TEM Sonuçları

T1 Numunesinin TEM Sonuçları:

1. Düzlem-görüntü numunelerinde T1 filminin mikroyapısının aralarında yönelim ilişkisi bulunmayan ve ortalama boyutları ~10–30 nm arasında değişen çok kristalli tanelerden oluştuğu belirlendi.
2. Nano-boyutlu tanelerin genellikle mikroyapı içerisinde birbirlerinden ayrık dağılımlar sergiledikleri görüldü.
3. SEM gözlemleri ile benzer şekilde ince mikroyapı içerisinde bazı bölgelerde tane yığınları ve bazı alanlarda da büyük boyutlu tane kümelenmeleri gözlemlendi.
4. Aydınlık-alan ve karanlık-alan TEM görüntülerinden ve incelenen bölgelerden alınan SAD desenlerinden, T1 filminin mikroyapısı içerisinde çökelti veya ikincil faz bulunmadığı tespit edildi.
5. HRTEM görüntüleri alınarak düzlem-görüntü T1 numunesinin örgü yapısı incelendi. Nano-boyutlu ve gelişmiş güzel yönelimli taneler atomik boyutta görüntülendi. Mikroyapı içerisindeki farklı yönelimlere sahip alanların d_{hkl} değerleri ölçüldü. Farklı birçok alandan yapılan ölçümlerden üç farklı d_{hkl} değerinin olduğu belirlendi: ~0,1732 nm, ~0,2564 nm ve ~0,3003 nm. Böylece farklı yönelimlere sahip ayrı alanların aynı örgü yapısına sahip oldukları anlaşıldı.
6. HRTEM görüntülerinden, atomik ölçekte mikroyapı içerisinde bazı alanlarda oluşan yapısal bozulmalar gözlemlendi.
7. Kesit-alan numuneleri hazırlanarak T1 filminin büyüme doğrultusuna dik yönde mikroyapısı incelendi. Alınan aydınlık-alan ve karanlık-alan TEM görüntülerinden ortalama boyutları ~10–50 nm arasında değerlere sahip daha düzgün morfolojik özellikler sergileyen tanelerin kesit-alan doğrultusunda ince mikroyapıyı

oluşturdukları görüldü. SAD desenleri, tanelerin aralarında yönelim ilişkisi olmayacak şekilde dizildiklerini gösterdi.

8. Düzlem-görüntü numunelerinde gözleendiği gibi, kesit-alan numunelerinde de mikroyapı içerisinde ikincil bir faz veya çökelti tespit edilmedi.
9. Düzlem-görüntü ve kesit-alan numunelerinden elde edilen sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde; T1 filminin mikroyapısının kristaloğrafik olarak tüm doğrultularda benzer özellikler sergilediği görüldü. Farklı olarak kesit-alan numunelerinde tane boyutları biraz daha büyük ve düzenli iken, düzlem-görüntü numunelerinde gözlenen tane boyutları küçük ve düzensizdi.

T2 Numunesinin TEM Sonuçları:

1. T2 filminin düzlem-görüntü numunelerinin TEM analizleri, mikroyapının bazı bölgelerinin ~5–35 nm aralığında boyutlara sahip tanelerden, bazı bölgelerinin ise tümüyle 10 nm'den küçük oldukça ince tanelerden oluştuğunu gösterdi.
2. Tane yapısının genellikle eşeksenli olduğu ve tane sınırlarının çok net gözlenebildiği belirlendi. Bazı bölgelerde kısmi tane yığınları gözleendi.
3. Aydınlık-alan ve karanlık-alan TEM görüntüleri ve uygun SAD desenlerinden, düzlem-görüntü T2 numunesinin mikroyapısını oluşturan nano-boyutlu tanelerin gelişti güzel yönelimlere sahip oldukları anlaşıldı.
4. İnce mikroyapı içerisinde herhangi bir çözelti veya ikincil faz izine rastlanmadı.
5. HRTEM görüntüleri ile düzlem-görüntü T2 numunesinin atomik örgü yapısı araştırıldı. Gelişti güzel yönelimli tanelerin örgü görüntüleri alındı ve farklı alanların d_{hkl} değerleri ölçüldü. 5 farklı d_{hkl} değerine sahip birçok numune alanı incelendi. d_{hkl} değerleri ~0,168 nm, ~0,1892 nm, ~0,206 nm, ~0,2202 nm ve ~0,2258 nm olarak ölçüldü. Benzer şekilde T2 filminin de nano-boyutlu bazı

tanelerinin atomik boyutta farklı yönelimlere sahip olmalarına rağmen örgü yapılarının aynı oldukları görüldü.

6. Mikroyapı içerisinde bazı bölgelerde oluşmuş olan kayma ve bozulmalar HRTEM görüntülerinde tespit edildi.
7. T2 filminin büyüme doğrultusuna dik yöndeki mikroyapısal özellikleri kesit-alan numunelerinden alınan TEM görüntüleri ve SAD desenleri ile incelendi. Birbirlerinden yapısal ve boyutsal olarak farklı iki bölge tespit edildi: Birinci tip bölge ortalama boyutları ~10 nm ile 50 nm arasında değişen gelişmiş güzel yönelimli ve eşeksenli tanelerden oluşurken, ikinci tip bölgenin ortalama 5 nm'lik boyutlara sahip oldukça ince ve aralarında yönelim ilişkisi bulunmayan tanelerden oluştuğu belirlendi. 5 nm'lik boyutlara sahip tanelerin büyük tane yığınları oluşturdukları gözlemlendi. SAD desenlerinden, bu nano-kristalli tanelerden oluşan mikroyapının içerisinde zorlanmalar barındırdığı anlaşıldı.
8. Farklı numune alanlarından alınan görüntüler ve uygun SAD desenleri, mikroyapının kesit-alan doğrultusunda da çökelti veya ikincil faz içermediğini gösterdi.
9. T2 filminin düzlem-görüntü ve kesit-alan numunelerinden elde edilen görüntüler ve difraksiyon desenlerinden, benzer mikroyapısal özelliklerin farklı kristaloğrafik doğrultularda devam ettiği görüldü.

Termoelektrik malzemelerle ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde, ortak amacın oda sıcaklığında yüksek performansa sahip malzemelerin üretilmesi olduğu görülmektedir. Bu amaç doğrultusunda özellikle son yıllarda gelişen teknoloji ile birlikte boyutsal problemlerin giderilebildiği termoelektrik film malzemeler yoğun bir şekilde büyütülüp çalışılmaktadır. Termoelektrik bir malzeme için üç parametrenin özellikle oda sıcaklığında alacağı değerler çok önemlidir. Bunlar: malzemenin Seebeck katsayısı (S ; V/K), elektriksel (σ ; $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$) ve termal (κ ; $Wm^{-1}K^{-1}$) iletkenliğidir. Çünkü bu katsayıların alacağı değerler termoelektrik malzemenin aygıt performansını doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle

yapılan çalışmalarda bu üç parametrenin alt yapı sıcaklığına ve malzemesinin türüne, film kalınlığına, filmi oluşturan malzemenin kimyasal bileşimine, ısıtma işlemi yapılmış ise sıcaklığına ve dolayısıyla da yapılan bu işlem ve değişikliklerin birincil derecede doğrudan etkileyeceği mikroyapıya olan bağılıkları araştırılmaktadır. Çünkü termoelektrik bir malzemenin mikroyapısı, onun kullanılacağı elektronik veya optik aygıttaki performansı üzerinde en belirleyici özelliği olmaktadır. Bu doğrultuda farklı film büyütme teknikleri kullanılarak hem performans hem de maliyet açısından en ideal malzemeler üretilmeye çalışılmaktadır.

Bu doktora tezinin 4. bölümünde termoelektrik p-tipi $\text{Bi}_{0,3}\text{Sb}_{1,7}\text{Te}_3$ (T1 numunesi) ve n-tipi $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ (T2 numunesi) yarıiletken filmlerinin mikroyapıları elektron mikroskopisi teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Temel olarak yapılan incelemelerde üç hedef belirlenmiştir: Yarıiletken tabakaların bileşiminde ayrışma olup olmadığı, yani film stokiometrisinin korunup korunmadığı, faz analizi yapılarak mikroyapı içerisinde ikincil bir faz veya çökelti oluşumunun araştırılması ve yarıiletken tabakanın içerisinde var olabilecek olan kusur yapılarının incelenmesi.

Film stokiometrilere belirlenmesi amacıyla SEM gözlemlerinin yapıldığı film yüzeylerinin birçok bölge ve noktadan EDX spektrumları alınmıştır. Elde edilen sonuçlara bakıldığında; T1 numunesi için ortalama atomik yüzdeler % 5,75 Bi, % 30,53 Sb ve % 63,72 Te, T2 numunesi için % 37,03 Bi, % 56,49 Te ve % 6,48 Se olarak bulunmuştur. İncelenen bölge ve noktaların tamamında her iki numune içinde ayrı ayrı elde edilen atomik yüzde sonuçlarının bu ortalama değerlerden çok az saptığı görülmüştür. Bu durum hem T1 hem de T2 filmlerinin kimyasal bileşimlerinin mikroyapılarının her noktasında korunduklarını göstermektedir. Yani her iki filmde de yarıiletken tabakalarda faz ayrışması meydana gelmemiştir ve filmler arzu edildikleri şekilde kimyasal bileşimlerini koruyarak büyümüşlerdir. Termoelektrik film malzemelerinde aygıt performansını etkileyen temel faktörlerden biri stokiyoimetriden sapmadır [91]. T1 ve T2 filmleri için büyütmeden önce başlangıçta belirlenen stokiyoimetrik oranlar atomik yüzde olarak sırasıyla; % 6 Bi, % 34Sb ve % 60 Te ve % 40 Bi, % 54Te ve % 6 Se idi. EDX analizlerinden elde edilen deneysel oranlar ile başlangıç oranları karşılaştırıldığında, T1 filmi için stokiyoimetriden sapma yüzdesi $\pm$ % 2,54 ve T2 filmi için $\pm$ % 3,599 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlardan da anlaşılabileceği gibi, kendi mikroyapıları içerisinde element bileşimlerinin dağılımlarını stokiyoimetrik olarak koruyan T1 ve T2 filmleri başlangıç oranlarıyla da stokiyoimetrik olarak uyumludur. Sonuç olarak, T1 ve T2

filmlerinde stokiyometri korunmuştur ve film yüzeyleri ile yüzeye yakın bölgelerde ikincil bir faz veya çökelti oluşumu gözlenmemiştir. T1 ve T2 filmlerinin yüzey bölgelerinden elde edilen bu sonuçların filmlerin mikroyapıları içerisinde de sürdürüldüğünü anlamak için düzlem-görüntü ve kesit-alan TEM numuneleri hazırlanarak hem büyüme yönüne paralel hem de dik doğrultularda TEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen görüntüler ve incelenen alanlardan alınan SAD desenlerinden, filmlerin mikroyapılarının SEM gözlemlerini destekleyecek şekilde ikincil bir faz ve herhangi bir çökelti fazı içermediği görülmüştür. SEM ve TEM analizlerinden çıkarılan sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde; termoelektrik T1 ve T2 filmlerinin yarıiletken tabakalarında ayrışma, ikincil faz oluşumu ve çökelti tespit edilmemiştir.

T1 filminin yüzey yapısı pürüzlü morfoloji sergilemektedir. Bu özellik özünde film yüzeyini oluşturan $\sim 0,25 \mu\text{m}$ 'lik küçük boyutlu tanelerin istiflenmeleri sonucu oluşan daha büyük boyutlu düzensiz ve değişik morfolojilere sahip tanelerden kaynaklanmaktadır. SEM görüntülerinden bu büyük tanelerin film yüzeyinin bazı bölgelerinde yığınlar oluşturdukları ve bir kısmının da film yüzeyine gömülü oldukları gözlenmiştir. Tanelerin genel olarak sergiledikleri bu dağılım ve morfolojik özellikleri üzerinde oldukça yüksek olan film büyütme hızının ($6,17 \text{ nm/s}$) alt yapı sıcaklığı ile beraber etkili olduğu düşünülmektedir. T2 filmi T1 filmine göre daha pürüzlü bir yüzey morfolojisine sahiptir. T2 filminde ortalama boyutları $\sim 0,14 \mu\text{m}$ ile $0,8 \mu\text{m}$ arasında değişen tanelerin yüzeyin birçok bölgesinde rastgele istiflenerek yüzey toprakları oluşturdukları görülmüştür. Bu durum T2 filminde büyüme esnasında yüzeyde yer alan atomların hareketliliklerinin oldukça yüksek olduğunun bir göstergesidir. Bu yüksek atom hareketliliğinde oldukça yüksek olan film büyütme hızıyla ($6,051 \text{ nm/s}$) beraber alt yapı sıcaklığının da büyük etkisi olduğu düşünülmektedir. T1 filmi için alt yapı sıcaklığı 168°C iken T2 filmi için 200°C 'dir. Kim ve diğerleri [92] yapmış oldukları çalışmada, alt yapı sıcaklığının Bi_2Te_3 ince filminin termoelektrik ve yapısal özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir ve onlar alt yapı sıcaklığının artması ile yüzeyde bulunan adsorbe olmuş atomların (adatom) yığılaşmalarının ve yüzey difüzyonlarının arttığını belirtmişlerdir. 165°C 'de $\sim 100\text{--}200 \text{ nm}$ boyutlarına sahip taneler gözlerken, sıcaklığın daha da artırılmasıyla adsorbe olmuş atomların difüzyonları ve küçük boyutlu tanelerin birleşmeleriyle büyük tanelerin oluştuğunu, tane sınırlarının netleştiğini ve taneler arasında boşlukların oluştuğunu gözlemişlerdir. Sonuçta, büyütme hızıyla beraber alt yapı sıcaklığı film morfolojisi üzerinde oldukça büyük bir etkiye sahiptir ve hem T1 hem de T2 filminin oldukça yüksek

olan büyütme hızlarından dolayı yüzey morfolojileri ve mikroyapıları SEM ve TEM gözlemlerinden de görülebileceği gibi ince ve geliş güzel yönelimli tanelerden oluşmaktadır. Bu oldukça ince taneler film oluşumu sırasında alt yapı sıcaklığına bağlı olarak yığınlar oluşturarak birleşmişlerdir. T1 filminin alt yapı sıcaklığı T2 filminin alt yapı sıcaklığından daha düşük olduğu için küçük boyutlu tanelerin birleşmeleri sonucu oluşan yapıların morfolojileri daha düzgündür ve T2 filminde de yüzey topaklarının sayısı oldukça fazladır.

Düşük büyütmelerde alınan SEM görüntülerinde T1 ve T2 filmlerinin bazı yüzey bölgelerinde çapları oldukça büyük olan tane topakları gözlenmiştir. Yapılan EDX analizleri bu büyük topakların kimyasal bileşimlerinin filmlerin kimyasal bileşimleri ile aynı olduklarını göstermiştir. Bu topaklar yüzeydeki tanelerin yani, adsorbe olmuş atomların aşırı istiflenmeleri sonucu oluşmuştur. Kim ve Lee [93] 400 °C’de tavllanmış Te içeriği yüksek numunenin yüzeyinde çapı birkaç mikrometre olan tümsek yapılar gözlemişlerdir ve onlar bu yapıları tümsek görünümlü yüzey kusurları olarak tanımlamışlardır. Mukayese edildiğinde; T1 ve T2 filmlerine tavlama işlemi uygulanmamıştır, ancak her iki numunede de Te içeriği daha yüksektir ve ayrıca onların numunelerinde alt yapı sıcaklığı 100 °C iken T1 ve T2 filmlerinde sırasıyla 168 °C ve 200 °C’dir.

T1 ve T2 filmlerinin farklı doğrultulardaki mikroyapıları düzlem-görüntü ve kesit-alan TEM numuneleri hazırlanarak incelenmiştir. Her iki film de nano-boyutlu ince tane yapısına sahiptir. SAD desenleri bu ince tanelerin aralarında yönelim ilişkisi olmayacak şekilde geliş güzel yönelimlerle mikroyapıyı oluşturduklarını göstermiştir. Tane boyutlarının küçük olması ve yönelimlerin geliş güzel olması termoelektrik özellikler üzerinde farklı etkilere neden olmaktadır. İnce tane yapısı fononların tane sınırlarında saçılmalarına neden olabileceği için genellikle termal iletkenliği düşürmektedir [94]. İnce tane yapısı ve kristal yöneliminin kontrolü termoelektrik performansın gelişmesinde etkili olmaktadır. Nano-yapılı malzemelerde fonon saçılması ve kuantum hapsedilme etkisinin oluşturacağı etkilerden dolayı düşük boyutlu malzemeler daha yüksek Z değerleri sunmaktadır [95]. Diğer taraftan ince tane yapısı daha fazla tane sınırının var olacağı anlamına geldiğinden, termoelektrik malzemenin elektriksel iletkenliğinde düşüşe neden olacaktır. Çünkü küçük tane boyutundan dolayı artan tane sınırı alanları elektronların tane sınırlarında saçılmalarını sağlamaktadır. Bundan dolayı yük taşıyıcılarının hareketliliği azalacaktır. Tane sınırlarındaki elektron saçılmaları tane boyutuna ve kristal yönelimine

bağlıdır. Takashiri ve diğerleri [96] yüksek elektriksel iletkenliğe sahip ince filmlerin, tane sınırlarındaki elektron saçılmalarının düşürülmesiyle elde edilebileceğini göstermişlerdir.

Isıl işlem yapılmamış $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ tabanlı film malzemeleri büyüme sonucu film içerisinde kalan zorlanmalardan (*residual stress*), film bileşiminin homojen olmamasından ve anti-yapı (anti-yer) kusurlarından dolayı oldukça zayıf termoelektrik özellikler sergilemektedir [97]. Daha önce de belirtildiği gibi T1 ve T2 filmlerine ısıtılma işlemi uygulanmamıştır. T1 ve T2 filmlerinin HRTEM görüntülerinde numunelerin bazı bölgelerinde örgü içerisinde kaymış ve bozulmaya uğramış düzlemler tespit edilmiştir. Örgüde gözlenen bozulmalar net olarak görüntülenmiştir. Özellikle T2 filmde atomik düzlemlerde meydana gelen kaymalar ve bu kaymalar sonucu oluşan boşluk kusurları gözlenmiştir. Ayrıca kesit-alan T2 numunesinde ~ 5 nm boyutlara sahip nano-kristalli tanelerden oluşan bölgelerden alınan SAD desenleri mikroyapı içerisinde kalan zorlanmaları belirtir bir karakteristikte çıkmıştır.

7.2. W/Si(100) Metal-Yarıiletken İnce Filmleri

7.2.1. SEM Sonuçları

S1 Numunesinin SEM Sonuçları:

1. Film yüzeyinde genişlikleri $\sim 0,16\text{--}0,48$ μm ve uzunlukları $\sim 0,8\text{--}2,81$ μm arasında değişen farklı geometrilere sahip çok sayıda mikro çatlak gözlemlendi.
2. Film yüzeyinin yapısının düzensiz morfolojilere sahip tanelerden oluştuğu ve tanelerin ölçülen ortalama boyutlarının $\sim 0,18\text{--}1,09$ μm aralığında değiştiği belirlendi. Nadiren büyük boyutlu tanelerin üzerlerine yerleşmiş $\sim 0,1$ μm boyutlarında küçük boyutlu taneler tespit edildi.
3. Yüksek büyütme SEM görüntülerinde, film yüzeyindeki düzensiz taneler arasında bazı bölgelerde büyük boşlukların bulunduğu ve bazı tanelerin yığınlar oluşturdukları görüldü. Film yüzeyinde gözlenen kısmi yığınlar, mikro çatlaklar, taneler arasındaki boşluklar ve nadiren gözlenen gömülmüş bazı yapıların S1

numunesinin film yüzeyinin pürüzlü bir morfoloji sergilemesine neden olduğu anlaşıldı.

4. EDX spektrumu sonuçlarından 3 farklı elementin varlığı tayin edildi: W, Si ve O. Farklı büyütmelelerde farklı film yüzeylerinden alınan noktasal ve bölgesel EDX spektrumu sonuçları Si ve O fazlarının dağılımlarının belirli bir düzen içerisinde yer almadığını gösterdi. İlginç görünümlü yapılardan ve özellikle mikro çatlakların içerisinde ve kenar bölgelerinden EDX spektrumları alındı. Bazı mikro çatlakların içerisinde Si gözlenmezken, bazılarının da ise O gözlenmedi.

S2 Numunesinin SEM Sonuçları:

1. S2 numunesinin film yüzeyinin incelenen hiçbir bölgesinde mikro çatlak gözlenmedi.
2. Film yüzeyinin herhangi bir geometrik şekle uymayan ve farklı morfolojik özelliklere sahip oldukça düzensiz tanelerden oluştuğu görüldü. Ortalama tane boyutunun $\sim 0,13\text{--}0,63\ \mu\text{m}$ arasında değiştiği belirlendi. Ayrıca film yüzeyinin çok sayıda karışık geometrilerde gözenekli yapı içerdiği, tanelerin bazı bölgelerde kısmi yığınlar oluşturduğu ve nadiren taneler arasında boşluklar bulunduğu gözlemlendi.
3. Yüksek büyütmelelerde alınan görüntülerden S2 numunesinin film yüzeyinin daha az pürüzlülüğe sahip olduğu anlaşıldı.
4. EDX spektrumu sonuçlarından, film yüzeyinin incelenen hiçbir bölgesinde O fazı bulunmadığı görüldü. Farklı birçok bölge ve noktadan alınan spektrumlardan, film yüzeyinde yer alan tanelerin sahip oldukları morfolojileri ile kimyasal bileşimlerinin ilişkili olmadığı sonucuna varıldı. Yani, tane morfolojilerin gözenekli veya farklı bir görünümde olmaları ile spektrum sonuçları arasında bir bağlantı bulunamadı.

7.2.2. TEM Sonuçları

S1 Numunesinin TEM Sonuçları:

1. Düzlem-görüntü S1 numunesinin mikroyapısının, ~50–400 nm aralığında boyutlara sahip geliş güzel yönelimli çok kristalli tanelerden oluştuğu belirlendi. Numunenin incelenen tüm bölgelerinde Si alt yapının yok edildiği aydınlık-alan, karanlık-alan TEM resimlerinden ve uygun SAD desenlerinden anlaşıldı.
2. Filmin mikroyapısını oluşturan W tanelerinin genellikle bireysel olarak izlenebilecek şekilde birbirlerinden ayrık ve farklı geometrilere sahip oldukları görüldü. Belirgin tane yığınları gözlenmedi.
3. Farklı birçok alandan alınan TEM görüntülerinden; mikroyapı içerisinde çatlak, küçük boyutlu boşluk, tünel ve SAD desenlerinden herhangi bir ikincil faz (W-Si veya W-O bileşik fazlar gibi) oluşumuna rastlanmadı. Bazı bölgelerde tanelerin kusurlar içerdiği belirlendi.
4. Kesit-alan S1 numunesinin TEM gözlemlerinde farklı g doğrultularında aynı bölgelerden alınan aydınlık-alan görüntülerinden W-Si ara yüzeyinin pürüzlü bir morfolojiye sahip olduğu görüldü.
5. Film-alt yapı ara yüzeyinde ikincil bir fazın bulunduğu ince film tabakasının bulunmadığı ve film yüzeyinin SEM gözlemlerine uygun olarak pürüzlü bir morfoloji sergilediği tespit edildi.
6. Film-alt yapı ara yüzeyinde oldukça düşük skalada ~9 nm uzunluklarında küçük W film uçlarının Si alt yapı içerisine daldığı çok sayıda ara yüzey bölgesi gözlemlendi.
7. Farklı film-alt yapı ara yüzey alanlarında çok daha büyük ebatlarda W film atomlarının Si alt yapıyı yediği bölgeler tespit edildi. Bu büyük boyutlu nüfuz etme

bölgelerinin ortama derinliklerinin $\sim 0,5 \mu\text{m}$ ve genişliklerinin $\sim 1,5 \mu\text{m}$ olduğu belirlendi.

S2 Numunesinin TEM Sonuçları:

1. Düzlem-görüntü S2 numunesinde W film ve Si alt yapının bir arada bulunduğu film-alt yapı ara yüzey bölgeleri gözlemlendi. Difraksiyon analizlerinden film-alt yapı ara yüzeyinde W-Si bileşik fazlarının oluşmadığı anlaşıldı. Farklı bölgelerden alınan TEM resimlerinden, bazı alanlarda ortalama uzunlukları $\sim 200 \text{ nm}$ olan iğnemsî morfolojiye sahip yapılar görüldü. EDX analizleri sonuçları, bu iğnemsî yapıların yer aldığı bölgelerin atomik olarak yüksek oranda O içerdiğini gösterdi. Film numunesinin farklı bölgelerinde Si alt yapının yer aldığı ara yüzeylerde de O fazlarının varlığı tespit edildi. EDX spektrumu sonuçlarından, bu oksit fazın WO_3 bileşiği olduğu belirlendi.
2. Si alt yapının yok edilmediği bölgelerde W tanelerinin daha sıkışık şekilde bulundukları ve bazı bölgelerde tanelerin kısmi yığınlar oluşturdukları görüldü. Ayrıca genel olarak film numunesinin farklı birçok alanından alınan aydınlık-alan ve karanlık-alan TEM görüntülerinden Si alt yapının yok edildiği bölgelerde de mikroyapının benzer özellikler sergilediği gözlemlendi. Oldukça sıkışık ve düzensiz tane yapısından dolayı taneleri bireysel olarak ayırt etmek oldukça zordur ve bu düzensiz tanelerin oldukça yoğun kusur yapıları içerdiği görüldü.
3. SAD desenlerinden ve TEM görüntülerinden, filmin mikroyapısının aralarında yönelim ilişkisi bulunmayan ve ortalama boyutları $\sim 50\text{--}320 \text{ nm}$ olan çok kristalli tanelerden oluştuğu tespit edildi.
4. Film mikroyapısında çatlak, küçük boyutlu boşluk ve tünel gibi ilave yapısal bozukluklara rastlanmadı.
5. Kesit-alan S2 numunesinin film-alt yapı ara yüzey bölgelerinin TEM analizlerinde, farklı g doğrultularında aynı bölgelerden alınan aydınlık-alan görüntülerinden W-Si

ara yüzeyinin kısmen dalgalı ancak genel olarak düzgün bir morfoloji sergilediği gözlemlendi.

6. W film atomlarının Si alt yapı içerisine çok ince skalalarda nüfuz ettiği çok az sayıda bölge gözlemlendi. Bu ince nüfuz bölgelerinin derinliklerinin $\sim 0,007\text{--}0,014\ \mu\text{m}$ ve genişliklerinin $\sim 0,143\text{--}0,18\ \mu\text{m}$ olduğu belirlendi.
7. Düzlem-görüntü S2 numunesinde oksitlenmiş bölgelerin görüntülenip belirlenmesine rağmen kesit-alan numunelerinde film-alt yapı ara yüzeyinde oksit tabakası gibi herhangi bir ikincil faz tabakasına rastlanmadı.
8. SEM gözlemlerini destekleyecek şekilde, kesit-alan S2 numunesinin aydınlık-alan görüntülerinden film yüzeyinin daha az pürüzlülükte düzgün bir yüzey yapısına sahip olduğu görüldü.

LPCVD tekniği ile biçimlendirilmemiş Si(100) alt yapılar üzerine büyütülen S1 ve S2 filmlerinin mikro ve ara yüzey yapıları hakkında fikir yürütebilmek için öncelikle W filmlerin büyüme mekanizmalarını incelemek gerekir. Genel olarak W filmler, CVD ve bizim numunelerimizin büyütüldüğü LPCVD teknikleri ile Si alt yapılar üzerine iki evreden oluşan büyütme işlemleriyle büyütülmektedirler. Büyümenin ilk evresi WF_6 gazının Si ile reaksiyona girerek indirgenmesi ile başlar ve sıcaklığa bağlı olarak mümkün olan iki reaksiyon aşağıda gösterildiği gibidir [98–100]:



Dikkat edilirse, yüksek sıcaklıkta ($> 400\ ^\circ\text{C}$) Si aynı miktarda iki defa tüketilmektedir. Bizim her iki filmimizde $280\ ^\circ\text{C}$ 'de büyütüldüğü için, biz $400\ ^\circ\text{C}$ 'nin altında gerçekleşen reaksiyonu ele alırsak; bu reaksiyon tipik bir çekirdeklenme merkezlerinin oluşturulması reaksiyonudur ve kenki kendisini sınırlandırma özelliği vardır. Reaksiyon kritik W tabakası kalınlığına ulaşıldığı anda durmaktadır ve reaksiyon hızı oldukça yüksektir. Oluşan bu çekirdeklenme tabakasının kalınlığı büyütmenin başlatılmasından evvel alt yapı

yüzeyinde kalan doğal oksit miktarı gibi yüzey türlerine, kimyasal çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilen ön temizleme işlemine ve büyütmenin gerçekleştirildiği reaktörün ayarlarına bağlıdır. Oluşan bu çekirdeklenme tabakasının W film yüzeyine alt yapıdan gelebilecek olan Si atomlarının difüzyonunu engelleyeceği düşünülmektedir ve bununla birlikte WF₆ gazının W/Si ara yüzeyine olan nüfuzu da durdurulacaktır. Ancak bu reaksiyon sırasında yoğun olarak Si alt yapı tüketimi gerçekleşmektedir. Bu istenmeyen bir durumdur.

Büyümenin ikinci evresinde W filmlerin gerçek büyümeleri başlar ve bu evrede WF₆ ya H₂ ya da SiH₄ gazlarından biri kullanılarak kimyasal reaksiyonlar sonucu indirgenir. Tercihen, bizim filmlerimizde olduğu gibi, her iki gaz bileşeni de sırayla kullanılmaktadır. WF₆ gazının H₂ gazı ile indirgenmesi aşağıdaki reaksiyon sonucu gerçekleşir:



Bu reaksiyon ~300 °C'den 800 °C'ye kadar geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşebilmektedir. Bu indirgeme dolayısıyla da büyüme reaksiyonunun en büyük dezavantajı, reaksiyon sırasında açığa çıkan HF'tir. HF Si'ü dağılayarak alt yapı içerisinde tüneller ve büyük boyutlu nüfuz etme alanları gibi bir takım istenmeyen yapısal bozukluklara sebebiyet vermektedir [101]. H₂ gazı kullanılarak gerçekleştirilen indirgeme reaksiyonu ile W büyümesinin ilişkili olduğu Si tüketimi ve bir takım yapısal bozukluklar gibi problemler WF₆ gazının SiH₄ gazı ile reaksiyonu sonucu indirgenmesi ile aşılabilmektedir. Reaksiyon aşağıdaki gibidir:



WF₆-H₂ sistemine göre büyütme hızı çok yüksektir, film daha pürüzsüzdür, iyi yapışma özelliği nüfuz etme ve solucan deliği gibi tünellerin oluşumunu engeller ve reaksiyon ürünü olarak HF üretimi gerçekleşmediği için alt yapı tüketimi bastırılmaktadır. Çünkü WF₆-SiH₄ sisteminde Si alt yapı ile herhangi bir etkileşim yoktur.

Bu tezde çalıştığımız S1 ve S2 numuneleri deneysel işlemler kısmında detaylı olarak anlatıldığı gibi LPCVD büyütme tekniği kullanılarak üç evreden oluşan indirgeme reaksiyonlarının sonucunda büyütülmüşlerdir. WF₆ gazı ilk evrede Si, ikinci evrede SiH₄

gazı ve son evrede H_2 gazı ile reaksiyona sokularak indirgenmiş ve W filmlerin büyümeleri tamamlanmıştır.

S2 numunelerinin SEM gözlemlerinde film yüzeyinde herhangi bir mikro çatlak ve TEM incelemelerinde alt yapı tüketimi ve nüfuz etme gibi bir sonuçla karşılaşılmazken, S1 numunelerinde ara yüzeyle ilgili bu tür yapısal bozuklukların varlığı gözlemlenmiştir. S1 numunesinin film yüzeyinde gözlenen çok sayıdaki mikro çatlağın, kesit-alan TEM numunelerinin ara yüzey bölgelerindeki alt yapı tüketimleriyle bağlantılı olduğu düşünülmektedir. Çünkü Si alt yapı içerisine W film atomlarının daldığı bölgelerin oluşmasında etkin olan olası mekanizmalardan biri, büyüyen film içerisindeki gerilmeler tarafından oluşturulduğu kabul edilen çatlakların varlığıdır [9, 102]. Olası mekanizma özetlenirse; ilk önce çatlak oluşur, $WF_6 + Si$ reaksiyonu sırasında WF_6 gaz molekülleri tercihli olarak Si tarafından alt yapı doğrultusunda indirgenir ve oluşan reaksiyon sonucunda da çatlağın etrafında kalın W bölgeleri oluşur. Böylece yoğun bir alt yapı tüketimi gerçekleşmiş olur. Burada bu mekanizmayı tetikleyen diğer bir unsur ise $WF_6 + Si$ reaksiyonunun S1 numunesinde 300 s gibi çok uzun bir süre devam etmesidir. Si alt yapı WF_6 tarafından dağlanmış. Bu dağlanma etkisini minimuma indirmek için daha düşük büyütme sıcaklıklarına ihtiyaç duyulmaktadır [103]. Normal şartlarda $WF_6 + Si$ reaksiyonu alt yapının stabilizasyonu ve temizliği için gerçekleştirilir ve bu işlem mevcut sakıncalarından dolayı oldukça kontrollü bir şekilde yapılmalıdır. Çünkü büyüme kinetiklerini ve W filmlerin karakteristiklerini büyük ölçüde $WF_6 + Si$ kimyası etkilemektedir [98]. Ayrıca bu reaksiyon sonucu oluşturulan flourine (SiF_x) ürünleri de büyüyen film yüzeyinden uzaklaştırılmalıdır. W filmin Si alt yapı içerisine nüfuz etmesi ile ilgili olası diğer bir mekanizma ise, alt yapı üzerinde oluşması mümkün olan doğal oksit tabakasının büyütme esnasında var olma ihtimalidir. Bu ihtimal genelde zayıftır, çünkü alt yapılar büyütme işlemlerinden önce uygun kimyasal çözeltiler kullanılarak ön temizleme işlemine tabi tutulmaktadırlar. Fakat yapılan bu temizleme işlemine rağmen bazen alt yapı yüzeyinde yeniden bir oksit tabakası oluşabilmektedir. Ama yine de etkin olan mekanizmanın $WF_6 + Si$ kimyası olduğu düşünülmektedir. Çünkü S1 numunesinin TEM çalışmalarında hem W film içerisinde hem de film-alt yapı ara yüzeyinde oksit fazının varlığına rastlanmamıştır. Mümkün olan bu etkilerden dolayı S1 numunesinin film-alt yapı ara yüzeyinin büyük boyutlu nüfuz etme bölgeleriyle beraber genel olarak düşük skalada pürüzlü olduğu görülmüştür. Bununla birlikte yapılan bazı çalışmalarda, W-Si ara

yüzeyindeki düşük skalalı pürüzlülüğün ara yüzeydeki doğal oksit tabakasından dolayı olduğu gösterilmiştir [61, 62, 104].

S2 numunelerinde film-alt yapı ara yüzeylerinin S1 numunelerine göre daha düz bir morfolojiye sahip olması ve büyük ölçeklerde alt yapı tüketimi ve W film atomlarının Si alt yapı içerisine nüfuz etme durumlarının gözlenilmemesi aynı mekanizma tarafından açıklanabilmektedir. S2 filminde $WF_6 + Si$ reaksiyonu göreceli olarak 20 s gibi çok kısa bir zaman süresince gerçekleşmiştir. Ayrıca diğer bir gösterge olarak, S2 numunesinin SEM gözlemlerinde film yüzeyinin hiçbir bölgesinde çatlak oluşumuna rastlanmamıştır.

S1 ve S2 filmlerinin kesit-alan ve düzlem-görüntü numunelerinden elde edilen aydınlık-alan ve karanlık-alan TEM ve SEM görüntülerinden, SAD desenlerinden ve EDX spektrumlarından; S1 filminde yalnızca W ve Si fazları bireysel olarak gözlenirken, S2 filminin düzlem-görüntü numunelerinde bazı alanlarda oksit fazı tespit edilmiştir. EDX analizleri bu oksit fazın WO_3 bileşiği olduğunu göstermiştir. Daha öncede belirtildiği gibi Si alt yapılar yüzeyinde her zaman doğal bir oksit tabakası bulunmaktadır ve bu istenmeyen tabaka genellikle kimyasal işlemlerle temizlenmektedir. Ancak uygulanan bu kimyasal temizleme işleminin yeni bir oksit tabakası oluşumuna sebebiyet vermemesi için ön temizleme işleminde kullanılan kimyasal dağlama çözeltisinin bileşenleri, uygulama biçimi ve uygulanma süresi dikkatli bir şekilde seçilmeli ve ayarlanmalıdır. Bu parametreler doğru ayarlanmadığı takdirde ön temizleme işlemi başarısızlıkla sonuçlanacaktır. Alt yapı yüzeyinin yeniden oksitlenmesine neden olabilecek olan diğer bir durum ise, işlem gecikme süresinin uzunluğu ve bu süreçte alt yapının tutulduğu ortamdır. Muhtemel olan bu durumlardan dolayı S2 filminin büyütüldüğü Si alt yapı yüzeyinin bazı bölgelerinde oksitlenme olduğu düşünülmektedir. Ancak oksit tabakası sürekli değildir, çünkü kesit-alan numunelerinin incelenen bütün ara yüzey bölgelerinde bu oksit tabakasının varlığına rastlanmamıştır ve düzlem-görüntü numunelerinin incelenen alanlarında da sadece bazı bölgelerde oksit fazı gözlenmiştir. Var olan bu oksit fazın S2 numunesinin yüzey morfolojisini etkilediği sonucuna varılmıştır. Alt yapı yüzeyindeki doğal oksit tabakası temizlenmediği veya yeniden oluşturulduğu zaman W atomlarının yüzeydeki çekirdeklenmeleri engellenmektedir ve bundan dolayı da filmin yüzey morfolojisi gözenekli, eşekslenli ve ada gibi yapısal özellikler taşır [105]. Sonuç olarak, S2 numunesinin SEM incelemelerinde film yüzeyinde gözlenen düzensiz ve gözenekli morfolojilere sahip yapıların oluşmasında mikroyapı içerisindeki bu oksit fazın etkin olduğu düşünülmektedir.

WF₆ tabanlı seçilimsiz ince tabaka (*blanket*) W-CVD işleminde WF₆ + Si reaksiyonundan sonra film büyümesi WF₆ + SiH₄ reaksiyonu ile başlar ve bu reaksiyon ile stabilize edilen ve temizlenen alt yapı üzerinde W adalarının çekirdeklenmesi sağlanır. WF₆ + SiH₄ reaksiyonunun hızı çok yüksektir ve patlama riskinden dolayı bu reaksiyon yalnızca W çekirdeklenmesini başlatmak için çok kısa süreliğine gerçekleştirilmelidir. Asıl film büyümesi WF₆ + H₂ reaksiyonu ile tamamlanmalıdır. WF₆ + SiH₄ kimyasının en temel dezavantajı, büyütmenin SiH₄/WF₆ oranına ve sıcaklığa bağlılığıdır. Bu parametrelere bağlı olarak W film ile beraber film içerisinde W-Si bileşik fazları da (örneğin WSi_x veya W₅Si₃ gibi) büyüebilmektedir. S1 ve S2 numunelerinin özellikle TEM analizlerinde herhangi bir W-Si bileşik fazı gözlenmemiştir. S1 ve S2 numuneleri için SiH₄/WF₆ oranları sırasıyla 0,8 ve ~0,857'dir ve her iki film de 280 °C'de büyütülmüşlerdir. Toshiaki ve diğerleri [106] W-Si bileşik fazı miktarının gaz akış oranı ile arttığını belirtmişlerdir. Onlar X-ışını difraksiyonu analizlerinde SiH₄ miktarının sıfır olduğu durumda herhangi bir W-Si bileşik fazı gözlemezken, SiH₄/WF₆ oranının 1,6'dan 2,4'e çıkarılmasıyla spektrumdaki W₅Si₃ pikinin yükseldiğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca SiH₄ gazının akış hızı WF₆ gazının akış hızına göre artırılırsa büyüyen film tabakasının fazı α-W'den β-W'e dönüşür ve daha sonra da öz dirençteki mümkün artış ile W-Si bileşik fazı oluşmaktadır. Genel olarak 200 °C ile 400 °C gibi geleneksel sıcaklık aralıklarında Si bileşiği içeren bir tabaka oluşmamaktadır [107] ve gaz fazından büyütme ile elde edilen filmlerde WSi₂ bileşiğinin oluşumu 700 °C'de başlamaktadır. Anlaşılabileceği gibi W-Si bileşiklerinin oluşumu için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır ve yapılan bazı çalışmalar ~700 °C ile 1414 °C sıcaklık değerlerinde W-Si bileşiklerinin oluştuğunu göstermiştir [108–110].

S1 ve S2 filmlerinin büyütülmelerindeki üçüncü ve son evre WF₆ + H₂ reaksiyonudur. Büyüyen filmin tane yapısı büyük ölçüde H₂ gazının konsantrasyonuna bağlıdır ve H₂/WF₆ oranı tane boyutunu etkilemektedir. Yüksek H₂ ve düşük WF₆ konsantrasyonunda film küçük boyutlu tanelerden oluşurken, yüksek H₂ ve WF₆ konsantrasyonunda ise film çok yüzeyli büyük tanelerden oluşmaktadır [13]. S1 numunesi için H₂/WF₆ oranı ~14,3 iken S2 numunesi için aynı oran ~71,43'tür. Görüldüğü gibi S2 numunesinin H₂/WF₆ oranı S1 numunesinin sahip olduğu orandan yaklaşık 5 kat daha büyüktür ve bu sonuç S2 numunesinin S1 numunesine göre daha küçük olan tane boyutu ve ayrıca S1 numunesinin SEM ve TEM gözlemlerindeki tane yapısının nedenini açıklamada olası bir fikir vermektedir.

7.3. InGaAs/GaAs(001) Hetero-Yapısı

7.3.1. TEM Sonuçları

1. InGaAs/GaAs(001) hetero-yapısında koruyucu üst GaAs tabakasından başlayıp çoklu film tabakaları boyunca iç kısımlara doğru ilerleyen çok sayıda çatlak gözlemlendi.
2. Çatlaklardan bazılarının ilerlerken film tabakaları ve ara yüzeylerle etkileşerek doğrultu değiştirdikleri, bir kısmının ise etkileşmeden yok olana kadar aynı doğrultuda ilerledikleri görüldü.
3. İnce bölgelerde, çatlakların uç noktalarındaki dallara ayrılarak ilerleme karakteristikleri tespit edildi. Çatlakların hem kenar hemde dallara ayrılan uç noktalarında yoğun çizgisel kusur ağlarının oluştuğu belirlendi.
4. HRTEM görüntü tekniği kullanılarak çatlakların kenar bölgelerindeki ve uç noktalarındaki çizgisel kusurlar görüntülendi. Aynı bölgelerde düzlemler arası mesafe değeri, $d_{hkl} \approx 0,278$ nm olarak ölçüldü.

Aralarında örgü uyumsuzluğu bulunan (AL884 numunesi için $f \approx 0,644$) malzemeler birbirlerinin üzerlerine epitaksiyel olarak büyütüldükleri zaman, ara yüzey bölgelerinde zor oluşur ve bu zorun gevşemesi çizgisel kusur oluşumu ile gerçekleşir [111]. Bununla birlikte ısıtıl işlem uygulanan epitaksiyel yapılarda malzemelerin termal genleşme katsayılarındaki farklılıktan dolayı da mekanik zorlanmalar oluşabilmektedir. Ortaya çıkan bu mekanik zorlanmalar ısıtıl işlem sırasında oluşan termal şok ile bağlantılıdır ve bir malzemenin yüzeyi termal şoka maruz bırakıldığı zaman malzemenin iç kısımlarına kadar ilerleyebilen çatlaklar meydana gelebilmektedir [112, 113]. Termal şok, kısa bir zaman süresince sıcaklıkta meydana gelen aşırı değişimlerin oluşturduğu mekaniksel zorlanmanın giderilmesinde malzemenin yetersizliğinden dolayı ortaya çıkan mekaniksel hasardır [114]. Geleneksel olarak termal şok testi, elektronik ürünlere uygulanır ve bu ürünlerin kullanım ömürleri boyunca uğrayacakları termal zorlanmaların etkileri önceden belirlenmeye

çalışılır [115]. Yapılan birçok testin sonucunda çatlakların çekirdeklendiği ve içyapıya doğru ilerledikleri belirlenmiştir. AL884 kesit-alan numunesinde görüntülenen çatlakların varlığı ısıtıl işlem kaynaklı termal şok ve örgü uyumsuzluğundan kaynaklanan zor ile ilişkilendirilmektedir. Termal şok sonucu film yüzeyinde termal zorlanma ve zor oluşmaktadır. Bu durumda film yüzeyi zor enerjisi depolar ve çatlak oluşumunun zor enerjisinin salıverildiği bir mekanizma olarak ortaya çıktığı düşünülmektedir. Bununla birlikte termal zorlanmalar çizgisel kusurlar arasındaki birleşme ve yok olma ihtimalini artıran çizgisel kusurların hareketlilikleri için sürücü kuvvet gibi davranabilmektedir [116]. Sonuç olarak film içerisindeki çizgisel kusur yoğunluğunun düşürülmesi amaçlanmaktadır. Günümüzde birçok araştırmacı tavlama işleminin InGaAs/GaAs yapılarının yapısal, optik ve elektronik özellikleri üzerindeki etkilerini çalışmaktadır. En uygun fiziksel özelliklerin hangi tavlama işlemi ile başarılabileceği belirlenmek istenmektedir.

Elde edilen TEM sonuçlarına bakıldığında; çatlakların film içerisinde oluşturduğu ikincil gerilmelerden dolayı, çatlakların etraflarında ve uç noktalarında çok sayıda çizgisel kusurun olduğu gözlenmiştir. HRTEM görüntülerinden, atomik boyutta düzlemlerde meydana gelen kaymalar sonucu oluşan çizgisel kusurların komşu düzlemlerde de gerilmeler oluşturdukları görülmüştür. Oluşan bu çizgisel kusurlar ile çatlakların oluşturduğu gerilmeler ortadan kalkmıştır ve çatlakların film içerisinde daha derinlere ilerlemeleri durdurulmuştur. TEM görüntülerine bakıldığında; film yüzeyinde başlayan çatlakların çoğunun birkaç çoklu film tabakası ilerledikten sonra durdurulduğu görülebilmektedir.

8. ÖNERİLER

Bu tez çalışmanın daha da ilerletilebilmesi için yapılması gerekenler şu şekilde sıralanabilir:

- Mevcut numunelerin optik, elektrik ve termal özellikleri tespit edilerek, bunların mikroyapıya olan bağılılığı araştırılabilir.
- Numunelere ısı işlemler uygulanarak mikroyapısal ve diğer fiziksel özelliklerin değişimleri takip edilebilir.
- Numuneler içerisindeki kristal yapı kusurları detaylı bir şekilde incelenebilir.
- HRTEM görüntü tekniği kullanılarak mevcut gözlemler ilerletilerek atomik boyutta çok daha ayrıntılı analizler yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Köse H., Biçer M., Tütünoğlu Ç., Aydın A. O. and Şişman İ.,** 2009, The underpotential deposition of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ thin films by an electrochemical co-deposition method, *Electrochimica Acta* 54, 1680-1686.
- [2] **Augustine S., Ampili S., Kong J. K., and Mathai E.,** 2005, Structural, electrical and optical properties of Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_2\text{Se}_{(3-x)}\text{Te}_x$ thin films, *Materials Research Bulletin* 40, 1314-1325.
- [3] **Koukharenko E., Fréty N., Shepelevich V. G. and Tedenac J. C.,** 2001, Electrical Properties of $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}$ materials obtained by ultrarapid quenching, *Journal of Alloys and Compounds* 327, 1-4.
- [4] **Dheepa J., Sathyamoorthy R. and Velumani S.,** 2007, Characterization of Bismuth Telluride Thin films-Flash evaporation method, *Materials Characterization* 58, 782-785.
- [5] **Takashiri M., Shirakawa T., Miyazaki K. and Tsukamoto H.,** 2007, Fabrication and characterization of bismuth-telluride-based alloys thin film thermoelectric generators by flash evaporation method, *Sensors and Actuators A* 138, 329-334.
- [6] **Kim H.,** 2000, $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ -based thin film thermoelectric generators, *Materials Letters* 43, 221-224.
- [7] **Bourgault D., Garampon C. G., Caillault N., Carbone L. and Aymami J. A.,** 2008, Thermoelectric properties of n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ and p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ thin films deposited by direct current magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 516, 8579-8583.
- [8] **Atıcı Y.,** 1993, Studies of Interface in Semiconductor Materials by Electron Microscopy, PhD Thesis, University of Bristol, Bristol.
- [9] **Atıcı Y.,** 1997, Studies of interface structures of W films grown on patterned and bare Si(100) by TEM, *Applied Physics A* 65, 307-314.
- [10] **Steinhögl W., Steinlesberger G., Perin M., Scheinbacher G., Schindler G., Traving M. and Engelhardt M.,** 2005, Tungsten interconnects in the nano-scale regime, *Microelectronic Engineering* 82, 226-272.
- [11] **Lai K. K. and Lamb H. H.,** 2000, Tungsten chemical vapor deposition using tungsten hexacarbonyl: microstructure of as-deposited and annealed films, *Thin Solid Films* 370, 114-121.

- [12] **Bain M. F., Armstrong B. M. and Gamble H. S.,** 2001, Characterization of CVD tungsten deposited by silane reduction, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 12, 327-331.
- [13] **Chang I-S. and Hon M-H.,** 1998, Growth characteristics and electrical resistivity of chemical vapor-deposited tungsten film, *Thin Solid Films* 333, 108-113.
- [14] **Shenasa M. and Davies T.,** 1990, An optimized high pressure tungsten process for VLSI interconnect and plug applications, *VMIC Conference*, 322-324.
- [15] **Kaya M.,** 2001, Yarıiletken İnce Filmlerin İç Yapılarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [16] **Kokkooğlu M.,** 2010, RF Saçırma Yöntemiyle Üretilen Alüminyum Nitrit (AlN) İnce Filmlerin Bazı Fiziksel Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, O.G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [17] **Gelczuk L., Serafinczuk J., Dabrowska-Szata M. and Dluzewski P.,** 2008, Anisotropic misfit strain relaxation in lattice mismatched InGaAs/GaAs heterostructures grown by MOVPE, *Journal of Crystal Growth* 310, 3014–3018.
- [18] **Lourdudoss S., Gopalakrishnan N., Holz R., Deschle M. and Beccard R.,** 1999, Rapid epitaxial growth of conducting and insulating III-V compounds on (001), (110), (111)A and (311)B surfaces by hydride vapor epitaxy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30A, 1047-1051.
- [19] **Dai Z. R., Chegwiddden S. R., Rumaner L. E. and Ohuchi F. S.,** 1999, Microstructure evolution of GaSe thin films grown on GaAs(001) by molecular beam epitaxy, *Journal of Applied Physics* 85, 5, 2603-2608.
- [20] **Aydın S.,** 1998, Si ve GaAs Alt Yapılı Yarıiletken Materyallerin Mikro Yapılarının ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [21] **Savaşkan T.,** 1986, Elektron Mikroskoplarının Endüstriyel Problemlere Uygulanması, KTÜ Basımevi, Trabzon.
- [22] **Bozzola J. J. and Russel L. D.,** 1992, Electron Microscopy, Jones and Bartlett Publishers, Inc.
- [23] **Ruth E. W.,** 1992, ASM Handbook, Printed in the USA.
- [24] **Goodhew P. J., Humphreys F. J. and Beanland R.,** 2001, Electron Microscopy and Analysis, Third Edition, Taylor & Francis, London and New York.
- [25] **Tekin A.,** 1981, Malzeme Yapı ve Muayenelerinde Elektron Mikroskoplarının Uygulanması, İTÜ Matbaası, Gümüşsuyu.

- [26] **Williams B. D. and Carter C. B.**, 1996, Transmission Electron Microscopy ‘Diffraction II’ Plenum Press, New York.
- [27] **Goodhew P. J. and Humphreys F. J.**, 1988, Electron Microscopy and Analysis, 2nd Edition, Typeset by Alden Press, London.
- [28] **Loretto M. H.**, 1984, Electron Beam Analysis of Materials, Chapman and Hall, London.
- [29] **Yorucu H., Özkan O. T., Özen S., Mısırlı Z. ve Onurlu S.**, 1986, Malzeme Biliminde Tarama Elektron Mikroskobu Uygulamasına Giriş, TÜGAM Mtb., Gebze.
- [30] **Hirsch P. B., Howie A., Nicholson R. B., Pashley D. W., Whelan M. J.**, 1965, Electron Microscopy of Thin Crystals, Printed in Great Britain by Spottiswoode, Ballantyne Co. Ltd., London and Colchester.
- [31] **Donald R. A.**, 1988, The Science and Engineering of Materials S. I. Edition, Van Nastrand Reinhold (International) Co. Ltd., Printed in Hong Kong.
- [32] **Onaran, K.**, 1985, Malzeme Bilimi, Çağlayan Basımevi, İstanbul.
- [33] **Çipiloğlu M. A.**, 2004, Thermoelectric Effect in Mesoscopic Physics, Doktora Tezi, ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- [34] **Dughaish Z. H.**, 2002, Lead as a thermoelectric material for thermoelectric power generation, *Physica B: Condensed Matter* 322, 1-2, 205-223.
- [35] **Gurevich Y. G., Ortiz A., Logvinov G. N., Volovichev I. N., Titov Y. O., Giraldo J. and Gutierrez A.**, 2005, Transport phenomena in bipolar semiconductors: a new point of view, *Microelectronics Journal*, 886-889.
- [36] www.nuveforum.net/1292-termodinamik/38514-thomson-olayi (27.07.2011).
- [37] **Ahiska R., Güler E., Acar S. and Kasap S.**, 2005, Thermoelectric characterization of n-type (Be₂Te₃)Se₃ semiconductors in a temperature range 11-373 K, *G.U. Journal of Science* 18 (3): 481-487.
- [38] **Boulouz A., Giani A., Pascal-Delannoy F., Boulouz M., Foucaran A. and Boyer A.**, 1998, Preparation and characterization of MOCVD bismuth telluride thin films, *Journal of Crystal Growth* 194, 336-341.
- [39] **Xiao Z., Zimmerman R. L., Holland L. R., Zheng B., Muntele C. I. and Ila D.**, 2006, Nanoscale Bi_xTe₃/Sb₂Te₃ multilayer thin film materials for reduced thermal conductivity, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 242, 201-204.

- [40] **Keawprak N., Sun Z. M., Hashimoto H. and Barsoum M. W.,** 2005, Effect of sintering temperature on the thermoelectric properties of pulse discharge sintered $(\text{Bi}_{0.24}\text{Sb}_{0.76})_2\text{Te}_3$ alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 397, 236-244.
- [41] **Ni H. L., Zhu T. J. and Zhao X. B.,** 2005, Hydrothermally synthesized and hot-pressed $\text{Bi}_2(\text{Te},\text{Se})_3$ thermoelectric alloys, *Physica B* 364, 50-54.
- [42] **Dheepa J., Sathyamoorthy R., Velumani S., Subbarayan A., Natarajan K. and Sebastian P. J.,** 2004, Electrical resistivity of thermally evaporated bismuth telluride thin films, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 81, 305-312.
- [43] **Zhu W., Yang J. Y., Gao X. H., Hou J., Bao S. Q. and Fan X. A.,** 2005, The underpotential deposition of bismuth and tellurium on cold rolled silver substrate by ECALE, *Electrochimica Acta* 50, 5465-5472.
- [44] **Kim S. S., Yamamoto S. and Aizawa T.,** 2004, Thermoelectric properties of anisotropy-controlled p-type Bi-Te-Sb system via bulk mechanical alloying and shear extrusion, *Journal of Alloys and Compounds* 375, 107-113.
- [45] **Zhu W., Yang J. Y., Hou J., Gao X. H., Bao S. Q. and Fan X. A.,** 2005, Optimization of the formation of bismuth telluride thin film by using ECALE, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 585, 83-88.
- [46] **Zhang H. T., Luo X. G., Wang C. H., Xiong Y. M., Li S. Y. and Chen X. H.,** 2004, Characterization of nanocrystalline bismuth telluride (Bi_2Te_3) synthesized by a hydrothermal method, *Journal of Crystal Growth* 265, 558-562.
- [47] **Koukharenko E., Fréty N., Shepelevich V. G. and Tedenac J. C.,** 2001, Microstructural characterization of ultrarapid quenched bismuth and antimony tellurides alloys, *Journal of Crystal Growth* 222, 773-778.
- [48] **Zhu W., Yang J. Y., Gao X. H., Bao S. Q., Fan X. A., Zhang T. J. and Cui K.,** 2005, Effect of potential on bismuth telluride thin film growth by electrochemical atomic layer epitaxy, *Electrochimica Acta* 50, 4041-4047.
- [49] **Xiao Z., Zimmerman R. L., Holland L. R., Zheng B., Muntele C. I. and Ila D.,** 2005, MeV Si ion bombardments of thermoelectric $\text{Bi}_x\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ multilayer thin films for reducing thermal conductivity, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 241, 568-572.
- [50] **Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T. and O'Quinn B.,** 2001, Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit, *Nature* 413, 597-602.
- [51] **Sharma B.L.,** 1984, Metal Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications, Plenum Pres, New York and London.

- [52] **Güzel T.**, 2006, Metal–Yarıiletken Kontaklarda Schottky Engelinin Sığa Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [53] **Aydın S. G.**, 2010, Al/PNpClPhPPy/ptipi-Si Kontakın Elektronik Özellikleri Yüksek Lisans Tezi, S.D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [54] **Crowder B. L.**, 1988, *Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications*, 3-12.
- [55] **Radic N., Tonejc A., Ivkov J., Dubcek P., Bernstorff S. and Medunic Z.**, 2004, Sputter-deposited amorphous-like tungsten, *Surface and Coatings Technology 180-181*, 66-70.
- [56] **Blewer R. S., Headly T. J. and Tracy M. E.**, 1988, *Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications*, 115-122.
- [57] **Paine D. C., Bravman J. C. and Yang C. Y.**, 1987, Observations of β -tungsten deposited by low pressure chemical vapor deposition, *Applied Physics Letters 50 9*, 498-500.
- [58] **Cohen S. S. and Gildenblat G. S.**, 1986, VLSI Electronics Microstructure Science Volume 13: Metal-Semiconductor Contacts and Devices, Academic Press, Orlando.
- [59] **Elam J. W., Nelson C. E., Grubbs R. K. and George S. M.**, 2001, Kinetics of the WF_6 and Si_2H_6 surface reactions during tungsten atomic layer deposition, *Surface Science 479*, 121-135.
- [60] **Jourdan A. and Morel B.**, 2001, Recent developments in fluorine chemistry for microelectronic applications. Some examples at Comurex, *Journal of Fluorine Chemistry 107*, 255–264.
- [61] **Paine D. C., Bravman J. C. and Saraswat K. C.**, 1986, *Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications*, 117-123.
- [62] **Stacy W. T., Broadbent E. K. and Norcott M. H. J.**, 1985, Interfacial structure of tungsten layers formed by selective low pressure chemical vapor deposition, *Journal of The Electrochemical Society 132 2*, 444–448.
- [63] **Butsa H. H. and Tang C. H.**, 1986, Film thickness dependence of silicon reduced LPCVD tungsten on native oxide thickness, *Journal of The Electrochemical Society 133 6*, 1195–1200.
- [64] **Yang C., Mehta S. and Davies P.**, 1987, The composition and interfacial properties of CVD tungsten films, *Materials Research Society Symposium Proceedings. 76*, 247–253.
- [65] **Yu M. L., Eldridge B. N. and Joshi R. V.**, 1989, *Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications*, 221-230.

- [66] **Yu M. L. and Eldridge B. N.**, 1989, Gas/surface reactions in the chemical vapor deposition of tungsten using WF_6/SiH_4 mixtures, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 7 3, 625-629.
- [67] **Joshi R. V., Ahn K. Y. and Fryer P. M.**, 1989, *Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications*, 85-92.
- [68] **Deblasi J. M., Sadana D. K. and Norcott M. H.**, 1986, Interfacial tunnel structures in Cmos source/drain regions following selective deposition of tungsten, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 71, 303–308.
- [69] **Levy R. A. and Gren M. L.**, 1987, Low pressure chemical vapor deposition of tungsten and aluminum for VLSI applications, *Journal of The Electrochemical Society*. 134, 37–49.
- [70] **Broadbent E. K., Sadana D. K., Morgan A. E., Flanner J. M. and Ellwanger R. C.**, 1988, *Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications*, 111-113.
- [71] **Coleman J. J.**, 2000, Strained-layer InGaAs quantum-well heterostructure lasers, *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics* 6 6, 1008-1013.
- [72] **Chelma D. S. and Pinczuk A.**, 1986, Introduction to the special issue on physics and applications of semiconductor quantum-well structures, *IEEE Journal of Quantum Electronics* QE-22 9, 1609-1610.
- [73] **Esaki L.**, 1986, A bird's-eye view on the evolution of semiconductor superlattices and quantum wells, *IEEE Journal of Quantum Electronics* QE-22 9, 1611-1624.
- [74] **Habchi M.M., Rebey A. and El Jani B.**, 2008, AP-MOVPE of InGaAs on GaAs(001): Analysis of in situ reflectivity response, *Microelectronics Journal* 39, 1587–1593.
- [75] **Katcki J., Ratajczak J., Adamczewska J., Phillipp F., Jin-Phillipp N.Y., Reginski K., and Bugajski M.**, 1999, Formation of dislocations in InGaAs/GaAs heterostructures, *Physica Status Solidi (a)* 171, 275–282.
- [76] **Fritz I. J., Dawson L. R., and Zipperian T. E.**, 1983, Doping and transport studies in $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ strained-layer superlattices, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 1 (2), 387–390.
- [77] **Marzin J. Y. and Rao E. V. K.**, 1983, Optical studies of $In_xGa_{1-x}As-GaAs$ strained multiquantum well structures, *Applied Physics Letters* 43, 560-562.
- [78] **Chen C. Y., Chu S. N. G., and Cho A. Y.**, 1985, GaAs/Ga_{0.47}In_{0.53}As lattice-mismatched Schottky barrier gates: Influence of misfit dislocations on reverse leakage currents, *Applied Physics Letters* 46, 1145-1147.

- [79] **Kim T. S., Shih H. D., Anthony J. M., Duncan W. M., Farrington D. L., Keenan J. A. and Moore T. M.,** 1989, The electrical properties of molecular-beam epitaxy grown $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ on GaAs, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 7, 376–379.
- [80] **Martelli F., Proietti M. G., Simeone M. G., Bruni M. R., and Zugarini M.,** 1992, Room-temperature photoluminescence in strained quantum wells of InGaAs/GaAs grown by molecular beam epitaxy, *Journal of Applied Physics* 71, 539–541.
- [81] **Moumanis Kh., Seisyan R.P., Kokhanovskii S.I. and Sasin M.E.,** 1999, Band parameters of MQWs heterostructures InGaAs/GaAs: magneto-optical study, *7th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology", St Petersburg, Russia*, 382–385.
- [82] **Stringfellow G. B. and Fitzgerald E. A.,** 1993, Properties of Lattice-Matched and Strained INDIUM GALLIUM ARSENIDE, Ed. Bhattacharya P., Published by INSPEC, London, UK.
- [83] **Atıcı Y.,** 1995, Observation of defects and tetragonal distortions in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}(001)$ heterostructures by TEM, *Journal of Crystal Growth* 156, 147–154.
- [84] **Geleczuk L., Dabrowska-Szata M., Jozwiak G. and Radziejewicz D.,** 2004, Misfit dislocations study in MOVPE grown lattice-mismatched InGaAs/GaAs heterostructures by means of DLTS technique, *Proceedings of the XXXIII International School of Semiconducting Compounds, Jaszowiec*, 265–272.
- [85] **Picraux S. T., Dawson L. R., Osbourn G. C., Biefeld R. M., and Chu W. K.,** 1983, Strain measurements by channeling angular scans, *Applied Physics Letters* 43, 1020–1022.
- [86] **Yastrubchaka O., Wosinska T., Figielska T., Lusakowska E., Peczb B. and Tothb A.L.,** 2003, Misfit dislocations and surface morphology of lattice-mismatched GaAs/InGaAs heterostructures, *Physica E* 17, 561 – 563.
- [87] **Eaglesham, D.J., Kvam, E.P., Maher, D.M., Humphreys. C.J. and Bean, J.C.,** 1989, Dislocation nucleation near the critical thickness in GeSi/Si strained layers, *Philosophical Magazine A* 59, 1059–1073.
- [88] **Goldman R. S., Kavanagh K. L., Wieder H. H., Ehrlich S. N. and Feenstra R. M.,** 1998, Effects of GaAs substrate misorientation on strain relaxation in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ films and multilayers, *Journal of Applied Physics* 83, 5137–5149.
- [89] **Hirth, P. and Lothe J.,** 1982, Theory of Dislocations, second ed., Wiley, New York.

- [90] **Buzynin A. N., Buzynin Y. N., Belyaev A. V., Luk'yanov A. E. and Rau E. I.,** 2007, Growth and defects of GaAs and InGaAs films on porous GaAs substrates, *Thin Solid Films* 515, 4445–4449.
- [91] **Zou H., Rowe D. M. and Min G.,** 2001, Growth of p- and n-type bismuth telluride thin films by co-evaporation, *Journal of Crystal Growth* 222, 82-87.
- [92] **Kim D-H., Byon E., Lee G-H. and Cho S.,** 2006, Effect of deposition temperature on the structural and thermoelectric properties of bismuth telluride thin films grown by co-sputtering, *Thin Solid Films* 510, 148-153.
- [93] **Kim D-H. and Lee G-H.,** 2006, Effect of rapid thermal annealing on thermoelectric properties of bismuth telluride films grown by co-sputtering, *Materials Science and Engineering B* 131, 106-110.
- [94] **Ashida M., Hamachiyo T., Hasezaki K., Matsunoshita H., Kai M. and Horita Z.,** 2009, Texture of bismuth telluride-based thermoelectric semiconductors processed by high-pressure torsion, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70 7, 1089-1092.
- [95] **Huang H., Luan W-l. and Tu S-t.,** 2009, Influence of annealing on thermoelectric properties of bismuth telluride films grown via radio frequency magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 517, 3731-3734.
- [96] **Takashiri M., Miyazaki K. and Tsukamoto H.,** 2008, Structural and thermoelectric properties of fine grained $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ thin films with preferred orientation deposited by flash evaporation method, *Thin Solid Films* 516, 6336-6343.
- [97] **Kim I-H.,** 2000, Electronic transport properties of flash-evaporated p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ thermoelectric thin films, *Materials Letters* 44, 75-79.
- [98] **Chang K-M., Yeh T-H., Wang S-W. and Li C-H.,** 1996, Influences of damage and contamination from reactive ion etching on selective tungsten deposition in a low-pressure chemical-vapor deposition reactor, *Journal of Applied Physics* 80 5, 3056-3061.
- [99] **Lassner E. and Schubert W-D.,** 1999, Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and chemical Compounds, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- [100] **Chang K-M., Yeh T-H., Wang S-W., Li C-H., Tsai J-Y. and Yang J-Y.,** 1997, Interface characterization of selective tungsten on silicon using a new pretreatment technology for ULSI application, *IEEE Transactions on Electron Devices* 44 5, 738-743.

- [101] **Wu S., Price J. B., Rosler R. S., Mendoca J. and Beers A.,** 1989, CVD tungsten and tungsten silicide for multilevel metallization, *VLSI Technology, System and Applications. Proceedings of Technical Papers. International Symposium*, 63–67.
- [102] **Atıcı Y., Cherns D. and Nicholls H.,** 1991, *Electron Microscopy and Analysis, Inst. Phys. Conf. Ser. No 119: Section 6*, 225-228.
- [103] **Yamamoto Y., Matsuura T. and Murota J.,** 1998, Surface reaction of alternately supplied WF_6 and SiH_4 gases, *Surface Science* 408, 190-194.
- [104] **Gren M. L., Ali Y. S., Boone T., Davidson B. A., Feldman L. C. and Nakahara S.,** 1987, *Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications*, 85-92.
- [105] **Chang K-M., Yeh T-H., Wang S-W. and Li C-H.,** 1997, Characteristics of selective chemical vapor deposition of tungsten on aluminum with a vapor phase precleaning technology, *Journal of The Electrochemical Society* 144 1, 251-259.
- [106] **Tsutsumi T., Kotani H., Komori J. and Nagao S.,** 1990, A selective LPCVD tungsten process using silane reduction for VLSI applications, *IEEE Transactions on Electron Devices* 37 3, 569-576.
- [107] **Plyushcheva S. V., Mikhailov G. M., Shabel'nikov L. G. and Shapoval S. Y.,** 2009, Tungsten thin-film deposition on a silicon wafer: The formation of silicides at W-Si interface, *Inorganic Materials* 45 2, 140-144.
- [108] **Broadbent F. K., Morgan A. E., Ellwanger R. C., Flanner J. M., Coulman B., Sadana D. K., Burrow B. J. and Gutai L.,** 1989, *Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications*, 259-269.
- [109] **Ahn K. Y., Ting C. Y., Brodsky S. B., Fryer P. M., Davari B., Angillelo J., Herd S. R. and Licata T.,** 1985, *Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications*, 239-248.
- [110] **Vol A. E.,** 1962, Handbook of Binary Metallic System II, Cheif editor: Ageev N. V., Moskva.
- [111] **Rao C. N. R. and Rao K. J.,** 1978, Phase Transition in Solids, McGraw-Hill Publishing Co., New York and London.
- [112] **Pfeifer J., Varga L. and Szentpali B.,** 1972, Si---Ge heteroepitaxial structures evaporated in ultra-high vacuum, *Thin Solids Films* 11 1, 56-69.
- [113] **Shimamura S. and Sotoike Y.,** 1992, Computer modeling of thermal shock-induced crack growth in brittle materials, *Journal of Materials Research* 7 5, 1286-1291.

- [114] **Maxwell J.**, 1988, Crack: the hidden defect, *Electronics Components Conference, Proceedings of the 38th*, 376-384, Los Angeles, USA.
- [115] **Karppinen J., Laurila T. and Kivilathi J. K.**, 2006, A comparative study of power cycling and thermal shock tests, *Electronics Systemintegration Technology Conference*, 187-194, Dresden , Germany.
- [116] **Sasaki T., Arafune K., Metzger W., Romero M. J., Jones K., Al-Jassim M., Ohshita Y. and Yamaguchi M.**, 2009, Characterization of carrier recombination in lattice-mismatched InGaAs solar cells on GaAs substrates, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93, 936-940.

ÖZGEÇMİŞ

Arş. Gör. Köksal YILDIZ

Fırat Üniversitesi
Fen Fakültesi
Fizik Bölümü
23169, ELAZIĞ

Tel: (424) 2370000 / 3623
Faks: (424) 2330062
e-posta: kyildiz@firat.edu.tr

Kişisel Bilgiler:

Doğum Tarihi : 10.03.1980
Doğum Yeri : Elazığ
Uyruğu : T.C.
Medeni Hali : Bekar

Eğitim:

İlköğretim:

1985-1990 Kovancılar İlköğretim Okulu

Ortaöğretim ve Lise:

1990-1996 Kovancılar Lisesi

Doktora:

2005–2011 Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
Tez: Tabakalı Bazı İnce Filmlerin Mikroyapılarının Elektron Mikroskopisi
ile İncelenmesi
Danışman: Prof. Dr. Yusuf ATICI

Yüksek Lisans:

2002-2005 Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
Tez: Al-Ti Alaşımının Mikroyapısının İncelenmesi
Danışman: Prof. Dr. Yusuf ATICI

Lisans:

1998-2002 Fırat Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Elazığ

Çalıştığı Kurumlar:

1. 2002- , Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Arş. Gör.