İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATODİK ARK PLAZMA İŞLEMİ İLE $CrSi_2$ YARİİLETKEN FİLMLERİN ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Beril KOZÇAZ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

ARALIK 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATODİK ARK PLAZMA İŞLEMİ İLE $CrSi_2$ YARİİLETKEN FİLMLERİN ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Beril KOZÇAZ
506101403

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN

ARALIK 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün **506101403** numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Beril KOZÇAZ** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"KATODİK ARK PLAZMA İŞLEMİ İLE $CrSi_2$ YARIİLETKEN FİLMLERİN ÜRETİMİ"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr.Mustafa ÜRGEN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Yrd.Doç.Dr. Nuri SOLAK** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Yrd.Doç.Dr. Beyhan TATAR** Namık Kemal Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : **16 Kasım 2012**
Savunma Tarihi : **7 Aralık 2012**

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca bilgi, tecrübe ve önerileriyle beni yönlendiren, hiçbir zaman desteğini esirgemeyen, gerekli anlarda bana verdiği cesaret ve güven duygusu için Prof.Dr.Mustafa ÜRGEN hocama teşekkürlerimi sunarım.
Laboratuvar çalışmalarımda, analiz imkanları sağlayan Prof. Dr. Gültekin GÖLLER hocama teşekkürlerimi sunarım.
Deneylerim süresince bana karşı cesaretlendirici ve sabırlı olan, çalışmalarımda yardımcı olan, bilgi ve birikimlerini benimle paylaşan Doç. Dr. M. Kürşat KAZMANLI ve Yrd. Doç. Dr. Beyhan TATAR hocalarıma teşekkür ederim.
Laboratuvar çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen, yanımda olan tüm çalışma arkadaşlarıma ve özellikle , Metalurji Yük. Müh. Sinan AKKAYA, Metalurji Yük. Müh. Münevver UZUN ve Metalurji Yük. Müh. Berk ALKAN'a teşekkür ederim.
SEM çalışmalarımdaki yardımlarından, özverisinden ve bana verdiği cesaret, moral duygusu için Kimya Mühendisi Sevgin TÜRKELİ' ye çok teşekkür ederim. Ayrıca SEM çalışmalarımdaki yardımlarından ötürü Talat ALPAK ve Hüseyin SEZER'e teşekkür ederim.
Bana karşı anlayışını, desteğini, sevgi ve dostluğunu hiç bırakmadan her zaman yanımda olan Deha AK'a çok teşekkür ederim.
Hayatım boyunca her konuda yanımda olup, bana destek veren, beni ben yapan, her kararımda yanımda olan ve benden desteklerini hiç bir zaman esirgemeyen canım aileme, en çok da canım abim Dr.Can KOZÇAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kasım 2012

Beril KOZÇAZ
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xv**
SUMMARY ..... **xix**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL BİLGİLER **5**
2.1Silisitlere Giriş 5
2.2 Silisitlerin Üretim Yöntemleri 9
2.2.1 Silisit ince veya kalın film üretim teknikleri 10
2.2.2 Kitlesel silisit malzeme üretim teknikleri 13
2.3 $CrSi_2$ Yapısal ve Genel Özellikleri 14
2.4 $CrSi_2$ İle İlgili Yapılmış Çalışmalar 17
2.4.1 Elektriksel amaçlı $CrSi_2$ üretimine yönelik çalışmalar 17
2.4.2 $CrSi_2$ filmlerin sensör uygulamalarına yönelik çalışmalar 20
2.4.3 $CrSi_2$ filmlerin termoelektrik malzeme uygulama potansiyeli 22
2.4.4 $CrSi_2$ hegzagonal nanoağ eldesine yönelik çalışmalar 26
2.5 $CrSi_2$ İnce Film Üretim Yöntemleri 29
2.5.1 Katı faz reaksiyonu (Solid phase reaction) 29
2.5.2 Reaktif biriktirme (Reactive deposition) 32
2.5.3 İyon demetiyle sentezleme (Ion beam synthesis) 36
2.5.4 Reaktif beraber biriktirme 36
2.5.5 Şablon (template) metodu 39
2.6 Katodik Ark PVD ve CAPVD 41
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **45**
3.1 Altlıkların Hazırlanması, Temizlenmesi ve Numune Tutucu Seçimi 46
3.2 Kaplama ve Yayındırma Çalışmaları 47
3.2.1 Hegzagonal patern eldesi 48
3.2.2 DA bias kullanılarak yapılan çalışmalar 48
3.2.3 Unipolar darbeli bias kullanılarak yapılan çalışmalar 49
3.3 Karakterizasyon Çalışmaları 50
4. DENEYSEL SONUÇLAR **51**
4.1 DA Bias Uygulanan Deneyler 51
4.2 Darbeli Bias Uygulanan Deneyler 56
5. SONUÇ VE ÖNERİLER **61**
KAYNAKLAR **65**
EKLER **69**
ÖZGEÇMİŞ **75**

KISALTMALAR

BSE : Geri Saçılan Elektron
EDS : Enerji Dağılımı Prensipli Elementel Analiz Ünitesi
SEI : İkincil Elektron Görüntüsü
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD : X-Işını Difraksiyonu
FBB : Fiziksel Buhar Biriktirme
KBB : Kimyasal Buhar Biriktirme
KA-FBB : Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme
XPS : X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
AES : Auger Elektron Spektroskopisi
RTA : Hızlı Isıl Tavlama

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Metalik ve yarı iletken silisitlerin birtakım özellikleri[1]……..9
Çizelge 2.2 : Darbeli lazer biriktirme yöntemi ile biriktirilen $CrSi_2$ filmlerin parametreleri[38] 22
Çizelge 2.3 : Buharlaştırılmış silisyum altlık ve Si<100>altlığı üzerinde oluşturulan silisitler arasındaki farklılıklar ve oluşma ihtimalleri[44] 32
Çizelge 3.1 : Yapılan kaplama-yayındırma parametreleri.....47
Çizelge 4.1 : DA Bias uygulanan deneylerdeki genel sonuçlar.....55
Çizelge 4.2 : Darbeli Bias uygulanan deneylerdeki genel sonuçlar.....58

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Silisitlerin üretim yöntemlerinin akış şeması. 10
Şekil 2.2 : $CrSi_2$ C40 yapısı [8]. 15
Şekil 2.3 : Cr-Si denge diyagramı [24]. 16
Şekil 2.4 : (a)kalay çözeltisinden çıkartılmış $CrSi_2$ kristalinin SEM görüntüsü (b)$CrSi_2$ kristalinin üstten büyütülmüş görüntüsü[37]. 19
Şekil 2.5 : Darbeli lazer ablasyon yöntemi ile SiO_2 ve Si altlıklar üzerine biriktirilen $CrSi_2$ filmin özgül iletkenlik değerinin sıcaklık bağımlılığı[38]. 20
Şekil 2.6 : (a) $CrSi_2$ taşıyıcı yoğunluğuna karşılık gelen Seebeck katsayısı değerlerinin sıcaklık bağımlılığı (b)$MoSi_2$ taşıyıcı yoğunluğuna karşılık gelen Seebeck katsayısı değerlerinin sıcaklık bağımlılığı (c)WSi_2 taşıyıcı yoğunluğuna karşılık gelen Seebeck katsayısı değerlerinin sıcaklık bağımlılığı[39]. 23
Şekil 2.7 : $CrSi_2$, $MoSi_2$ ve WSi_2 yapılarının sıcaklık bağımlılığı (a)iletkenlik (b)Seebeck katsayıları [39]. 23
Şekil 2.8 : (a) Al konsantrasyonunun artışı ile Seebeck katsayısı sıcaklık değişim grafiği (b)V konsantrasyonunun artışı ile Seebeck katsayısı-sıcaklık değişim grafiği [41,42] 24
Şekil 2.9 : (a) $Cr(Si_{1-x}Al_x)2$ tek kristal fazının sıcaklığa karşı ZT değerleri (b) $Cr_{1-x}V_xSi_2$ tek kristal fazının sıcaklığa karşı ZT değerleri [41,42]. ...26
Şekil 2.10 : (a)saat yönünde ve saat yönünün tersi yönde oluşmuş $CrSi_2$ nano ağların (nanoweblerin) SEM görüntüleri (b)koherent yapının üstten görünüşü (c) nano ağların bireysel ve ağlara dik bir gövde altında desteklenmesi, destek çubuğu(stem) ve onun çevresinde gelişmiş nano ağlar (d) yandan yakın görüş [43]. 27
Şekil 2.11 : (a,b) $<11\bar{2}0>$ yönü boyunca $CrSi_2$ nano ağların büyümesinin tipik TEM görüntüsü (c,d) c ekseni boyunca alınmış HRTEM görüntüsü (e-g)$CrSi_2$ nano ağların EDS element haritası [43]. 27
Şekil 2.12 : Daha önceden yapılan çalışmalarda silisyum üzerine $CrSi_2$ film hazırlamak için çeşitli teknikler [4]. 29
Şekil 2.13 : Si(111) altlığı üzerine, 285 A^0 kalınlıklı Cr 'un biriktirilmesi gösterilmektedir. (A)T=450^{0}C sıcaklıkta (B)T=1000^{0}Csıcaklıkta (C)T=1100^{0}C sıcaklıkta (D)T=1150^{0}C sıcaklıktaki görüntüleridir [9]. .34
Şekil 2.14 : Si(111) altlığı üzerine T=450^{0}C sıcaklığında reaktif biriktirme yöntemi ile 240 A^0 kalınlıklı Cr biriktirilmesi işleminden sonra, T=1200 ^{0}C sıcaklığında 5 dakika boyunca tavlama işlemi görmesi sonucu oluşan yapının SEM mikrogörüntüsü [9]. 35
Şekil 2.15 : Reaktif birlikte biriktirme metoduyla hazırlanan $CrSi_2$ filminin yandan kesit görüntüsü [5]. 38

Şekil 2.16: Şablon tekniği ile hazırlanan $CrSi_2$ filmin kalınlık değişimi ile yandan kesit görüntüsü [5]. 40
Şekil 2.17 : Cr şablon kaplanan tabakaların morfolojik görüntüsü [4]. 40
Şekil 3.1 : Yapılan deneysel çalışma adımları. 46
Şekil 3.2 : Kaplama-Yayındırma çalışmalarının 3 alt başlıkta toplanması 47
Şekil 4.1 : Deneysel sonuçların alt başlıkları. 51
Şekil 4.2 : 100 V 10 sn kaplama, 1000V 1080 ^{0}C'ye kadar yayındırma işlemi uygulanarak yapılan deneylerde çevrim sayısına bağlı olarak morfolojinin değişimi (a)1 döngü (b)2 döngü (c) 45 döngü (d) 50 döngü 52
Şekil 4.3 : 100 V 10 sn kaplama-1000 V 1080 ^{0}C'ye kadar yayındırma işlemi sonucu 1 döngü yapılan numunenin (a)SEI 500x (b)SEI 5000x yüzey görüntüleri 52
Şekil 4.4 : 100 V 10 sn kaplama-1000 V 1080 ^{0}C'ye kadar yayındırma işlemi sonucu 2 döngü yapılan numunenin (a)SEI 500x (b)SEI 5000x yüzey görüntüleri 53
Şekil 4.5: 100 V bias altında 10 sn boyunca Cr kaplanan Si altlıkların,1000 V bias altında 1080^{0}C sıcaklığa kadar yayındırma işlemi sonucu (a)1 çevrim (b)2 çevrim numaralı numunelerin kalınlık boyunca çizgisel taraması 53
Şekil 4.6 : 100V 10 sn kaplama-1000 V 1080 ^{0}C'ye kadar yayındırma işlemi sonucu kesit görüntüleri (a)1 çevrim uygulanan numune 15000x büyütme (b)2 çevrim uygulanan numune 15000x büyütme (c)45 çevrim uygulanan numune 2000x büyütme (d)50 çevrim uygulanan numune 2000x büyütme. 54
Şekil 4.7 : DA bias uygulanarak yapılan çalışmalardaki (1 döngü, 2 döngü, 45 döngü ve 50 döngü) XRD pikleri. 55
Şekil 4.8 : (a) 1 numaralı numune (-35% yayındırma , +60% kaplama) (b) 2 numaralı numune (-40% yayındırma , +55% kaplama) yüzey görüntüsü 1000x 56
Şekil 4.9 : (a) 3 numaralı numune (-45% yayındırma , +50% kaplama) (b) 4 numaralı numune (-50% yayındırma , +45% kaplama) 1000x yüzey görüntüsü 56
Şekil 4.10 : (a) 1 numaralı numune(-35% yayındırma , +60% kaplama) 5000x kesit görüntüsü (b) 2 numaralı numune (-40% yayındırma , +55% kaplama) 5000x kesit görüntüsü (c) 3 numaralı numune(-45% yayındırma ,+50% kaplama) 2000x kesit görüntüsü (d) 4 numaralı numune(-50% yayındırma , +45% kaplama) 5000x kesit görüntüsü. 57
Şekil 4.11 : Darbeli bias uygulanarak yapılan çalışmalardaki XRD pikleri (1 numaralı numune: -35%+60% ; 2 numaralı numune – 40%+55% ; 3 numaralı numune -45%+50% ;4 numaralı numune -50%+45% duty çevrimlerle uygulanmıştır) 59

KATODİK ARK PLAZMA İŞLEMİ İLE $CrSi_2$ YARI İLETKEN FİLMLERİN ÜRETİMİ

ÖZET

Silisitler, silisyum ile metallerin kimyasal reaksiyonuyla oluşan yapılar olup, yüksek sıcaklık, yüksek basınç, kuvvetli elektrik ve manyetik alan gibi kritik çevre koşullarında bile kullanılabilen malzeme grubudur. Silisit bileşenlerin başlıca bilinen en önemli özellikleri, mükemmel ısıl ve kimyasal kararlılıklarıdır.

Geçiş metal silisitleri, metalik bileşenine ve Si/Me oranına bağlı olarak metalik veya yarıiletken davranış sergilemektedir. Bu ilginç özellikleri, bu malzemelerin elektronik yapılarından kaynaklanır.

Taşınım özelliklerine göre kullanım gruplarına ayrılan silisitlerde metalik silisitler, kontak, ara bağlantı ve Schottky bariyer bileşenleri olarak kullanılırken; yarı iletken silisitler, fotovoltaik, optoelektronik ve termoelektrik malzemeler olarak kullanılmaktadır.

Metalik silisitler için malzeme performansının değerlendirilmesinde en önemli kriterler, silisyum üzerinde silisitin özdirenç ve bariyer yükseklik değeridir. Yarıiletken silisitlerde malzeme performansı değerlendirilmesinde en önemli kriterler, enerji bant aralığı özellikleri, elektriksel iletkenlik, termal iletkenlik ve Seebeck katsayısı değeridir.

Yarıiletken silisit ailesinde $CrSi_2$, yüksek termal ve kimyasal kararlılığından ve özellikle potansiyel termoelektrik uygulamalarından dolayı öne çıkan bir silisittir. Bu malzemenin band aralığının düşük olması (0.35 eV) nedeni ile IR algılayıcı olarak da kullanılabilme potansiyeli vardır.

Bu çalışmada, katodik ark plazma yöntemi ile $CrSi_2$ yarıiletken ince filmlerin oluşturulması ve tanımlanması amaçlanmıştır. Hedef malzeme üzerinde düşük bias voltajı değerinde metalin biriktirilmesi, yüksek bias voltajı değerinde ise biriktirilen bu metalin plazmasıyla bombardıman yapılarak tekrarlı uygulanması ile oluşan ısı, iyon karışımı etkileri sonucu yüzey üzerine oluşturulan bir kaplama altlık malzemeye yayındırılabilmektedir. Yapılan bu işlemde, buharlaşan malzeme yüksek miktarda iyonize olur ve yoğun bir plazma oluşur. Yüksek oranda iyon içeren bu plazmanın içindeki iyonlar, taban malzeme üzerine uygulanan negatif potansiyel aracılığı ile hızlandırılarak malzemeye çarptırılır. Bu şekilde kullanılan potansiyele(bias voltajı) bağlı olarak kaplama veya sıçratma oluşur. Katotta buharlaştırılması sırasında oluşan metal iyonların kinetik enerjisi taban malzemeye uygulanan bias voltajının büyüklüğüne bağlıdır. Bias voltajı düşük ise, gönderilen iyonlar daha düşük kinetik enerjiye sahip olduğundan, hedefe çarptıkları yerde kalmaktadır. Bias voltajı yüksek ise, gönderilen yüksek hızlı iyonlar hedefe çarparak sekmekte ve bu şekilde

biriktirme sağlanamayıp, bombardıman yapılmakta ve tabanın ısınması sağlanmaktadır. Grubumuzda geliştirilen yöntemle, taban malzeme ile kaplama arasında alaşımlama ve intermetalik bileşiklerin mümkün olduğu daha önceki çalışmalarda gösterilmiştir. Bu yöntemin diğer bir avantajı ise, işlemin yüksek vakum altında gerçekleştirilmesi nedeni ile oksidasyon ve kirlenme problemlerini ortadan kaldırmasıdır.

Çalışmalarımızda öncelikle kaplama-bombardıman döngü sayısının artması ve azalmasıyla film kalınlıklarında ve film yüzeylerinde meydana gelen değişiklikler belirlenmiştir. Bu işlemler için 100 V 10 sn boyunca düşük bias etkisi ile kaplama yapılıp, 1000 V yüksek bias değeri uygulanması sırasında sıcaklığın 1080^0C sıcaklığa çıkması sağlanarak düşük bias uygulanması sırasında yapılan kaplamanın taban malzemeye yayınması sağlanmıştır. İşlemler sırasında katot akımı 60 A olup; 5,6 sccm Ar sisteme verilmiştir.

Darbeli unipolar bias uygulanması ile aynı işlemin yapılabilirliği de denenmiştir. Bu süreçte kaplama yayındırma (düşük ve yüksek voltaj uygulamaları) DA yöntemine göre çok daha hızlıdır (50 kHz). Düşük ve yüksek voltaj uygulamaları süreleri ise (duty cycle) değişik değerlere ayarlanarak yayındırma süreci üzerindeki etkileri incelenmiştir. Darbeli unipolar bias sistemi kullanılırken katot akımı 60A ayarlanmıştır. Bu arada işlem sıcaklıkları ise optik pirometre ile ölçülerek bilgisayarda kayıt altına alınmıştır.

Büyütülen $CrSi_2$ yarıiletken ince filmlerin yapısal özellikleri ve yüzey morfolojilerini incelemek için karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Yapısal özelliklerinin tayini ve incelemesinde XRD yöntemi kullanılmış, yüzey-kesit incelemeleri ve elemental analiz tayini için SEM-EDS çalışmaları yapılmıştır.

Üretim parametrelerinin belirlenmesi ile $CrSi_2$ filmlerin yapı ve özellikleri arasında ilişkilerin kurulması amaçlanmıştır. Birtakım işlem parametrelerini değiştirerek film kalınlığının artışı hedeflenmiş olup film üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Diğer bir hedef olarak, sürekli direkt akım potansiyeli yerine darbeli akım potansiyeli kullanılması sonucu homojen filmlerin eldesi amaçlanmıştır.

Düşük döngü sayılarında yapılan çalışmalarda, tüm film yüzeyinde mikron boyutlarında hegzagonal yapıların elde edilmesi mümkün olmuştur. Bu durumun difüzyonun çok hızlı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Belirli bir kalınlığa kadar epitaksiyel büyüme gerçekleştiği, ancak kalınlık arttıkça epitaksiyel büyümenin bozulduğu gözlemlenmiştir. $CrSi_2$ filmlerinin XRD analizi sonucu, bu filmlerin hegzagonal kristal yapısına sahip olduğunu ve polikristal şeklinde büyüdüğünü göstermiştir. EDS analizleri ile Cr/Si atomik konsantrasyon oranlarının , beklenildiği gibi 1:2 stokiyometrik oranlarda olduğu belirlenmiştir. Döngü sayısının artması, film kalınlığını etkilemiştir. Ancak döngü sayısının artması, film kalınlığını lineer bir şekilde arttırmamıştır. Bu durumun da prosesin, difüzyon kontrollü bir proses olmasından kaynaklı olduğu sonucuna varılmıştır.

Darbeli unipolar bias kullanılarak yapılan kaplamalarda ise sıcaklığın etkisi üzerine durulmuştur. X ışını tayfları incelenip ve bu inceleme sonucunda kaplamanın uzun olup yayındırmanın az olduğu deneylerde (-35% yayındırma, +60% kaplama; -40% yayındırma, +55% kaplama) $CrSi_2$ pikleri açıkça gözlenmiştir ve polikristalin $CrSi_2$ yapısı elde edilmiştir. Bu uygulamalar sırasında gözlemlenen en yüksek taban

malzeme sıcaklığı 792 ^{0}C'dir. Kaplamanın kısa olup, yayındırma süresinin uzun olduğu deneylerde ise (-45% yayındırma, +50% kaplama; -50% yayındırma, +45% kaplama) kromca zengin fazların varlığı açıkça görülmektedir. Bu deneylerde işlem sırasında sıcaklıklar, 792^{0}C'nin üzerine çıkmıştır. Daha yüksek sıcaklıklarda $CrSi_2$ fazı, kromca zengin birtakım fazlarla birlikte(Cr_5Si_3,CrSi,Cr_3Si) gözlemlenmiştir. Bu oluşumun nedenlerinin sıcaklığın yükselmesiyle Si'un yapıda kalmayıp buharlaşması veya bombardıman etkisi ile selektif olarak Si'un sıçratılması olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, yüksek sıcaklıklara çıkıldığı zaman, sıcaklık etkisiyle $CrSi_2$/Si arasındaki uyumsuzluğun artması sonucu yüzeyde dökülmeler, çatlak ve adacıkların oluşması söz konusu olabilmektedir.

Darbeli unipolar bias kullanılarak yapılan uygulamalarda XRD pikleri incelendiğinde (003) yönünde tercihli bir büyümenin varlığı göze çarpmaktadır. Bunun da nedeninin, yüksek bias etkisi sonucu bombardıman adımında bazı düzlemlerin büyümesinin engellenip, baskılanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sonuç olarak katodik ark plazma işlemi ile silisyum tabanlar üzerinde krom katodik ark plazmasının döngüsel değişen bias voltajı etkisi altında $CrSi_2$ oluşturulabileceği ortaya konulmuştur. Oluşum üzerinde sıcaklığın, en önemli parametre olduğu belirlenmiştir.

$CrSi_2$ SEMICONDUCTOR FILM PRODUCTION VIA CATHODIC ARC PLASMA DEPOSITION

SUMMARY

Silicides are the group of structures that are produced by the reaction between metals and silicon. They are durable under the critical environmental conditions such as high temperature, pressure, and under strong electric and magnetic fields. One of the most well-known property of silicides are their high temperature and chemical stability. An important group of metal silicides are transition metal silicides. These silicides, may act as a metal or semiconductor depending on the metallic component and Si/Me fraction.

Metallic silicides can be used as contacts, inter contacts, Schottky barrier contacts. On the other hand semiconductor silicides can find applications as photovoltaic, optoelectronic and thermoelectronic materials.

The most important criteria for the evaluation of the material's performance for metallic silicides are their self resistivity and height of barrier of the silicide on the silicon. For semiconductor silicides, these are defined as energy band gap properties, electrical conductivity, and their Seebeck coefficient (S)-known as thermoelectrical power.

Among semiconductor silicides, $CrSi_2$ is one of the most promising one for thermoelectrical application due to its high thermal and chemical stability. It can also find applications as IR sensors because of its relatively low band gap (0.35 eV).

The covalent bond between Cr and Si atoms lie on the layers of different $CrSi_2$. Since the distance between the atoms is wider than the range to the other layers. Each Cr atom on the $CrSi_2$ lattice corresponds to four Si atoms with 6d electrons. Remaining two electrons give it the semiconductor behaviour. Besides having a narrow energy band gap is the main reason of using $CrSi_2$ as converter and sensor in both microelectric and nanoscale applications.

Chromium –Silicon phase diagram shows that , $CrSi_2$ is a stable and initially formed phase in the silicon side. As found from the calculations and experiments, $CrSi_2$ compound formation should occur with the interaction between Si and Cr in the $CrSi_2$-Si side. This formation has been proceeded till Si consumes and $CrSi_2$ turns into the bulk form.

In this thesis, it is aimed to produce $CrSi_2$ semiconductor thin films with cathodic arc plasma treatment (CAPT). Within this procees Cr metal is deposited on silicon using low bias voltage, and than bombarded by metal plasma using high bias potential in a

cyclic manner. During high bias voltage application substrate is heated and diffusion between the deposited metal and substrate is promoted. Kinetic energy of ions depends on the bias voltage. If the bias voltage is low, sent ions will have lower kinetic energy, ions will stay as they collide the substrate material. If the bias voltage is high, sent ions, which gain high kinetic energy, will collide to target, and the deposition will be blocked and the substrate will be heated. In the previous studies conducted in our group, the possibility of surface alloying and intermetallic production has already been shown. Since the process is conducted under high vacuum conditions, oxidation and contamination problems are also eliminated.

In the first part of the study, the effect of an increasing or a decreasing in the number of low and high bias cycle on the thickness of films and the properties of the films are investigated. In this process the low bias cycle (-100 V) is applied for 10 sec. Then bias is increased to(-1000V) to heat up the substrate to 1080^0C. Cathode current is selected as 60 A and 5.6 sccm Ar is introduced into the system during the process.

In another series of experiments a unipolar pulse bias power supply is used which allows us to tune the bias voltage between (0-1000 V) with different duty cycles. In these experiments the rate of application of cyclic low and high voltages (50 kHz) are higher than the DC case.

Characterization studies has been conducted for the investigation of the structure and the properties of $CrSi_2$ films that are produced with the above mentioned two techniques. For the determination of the structural properties, XRD method is used. Surface and cross sections of the samples are analyzed with SEM-EDS. Along the width to observe the change of Cr and Si atoms, linescan is done along the section. As going from the surface to base, the amount of Cr is approximately constant along the film and decreases as going to the base. On the other hand, it is observed that the amount of Si increases slowly and fast as going to the base.

Studies conducted with the method one as describing above, it is shown that it is possible to form chromium silicides in a shape of distorted hexagonal patterns.The structures exhibited an uneven structure with high porosity. It is observed that epitaxial growth has taken place up to a certain thickness (few hundreds nm). However the growth becomes irregular with the raise of thickness of the $CrSi_2$ films.

The XRD and the EDS analysis of the films show the presence of stoichometric $CrSi_2$ with well defined XRD reflections. An increase in the number of cycles affects the thickness of the film. However, an increase in the number of cycles does not increase the thickness of the film in a linear manner due to the diffusion controlled nature of the process.

For films produced by the application of pulsed unipolar bias, primarily the role of process temperature on film character and quality has been investigated. For samples with low duration of bombardments (-35% diffusion, +60% coating; -40% diffusion, +55% coating), well crystallized $CrSi_2$ films. Similar results are also obtained by using (-35% diffusion /+60% coating; -40% diffusion +55% coating); duty cycles as long as the tempertaure during deposition does not increase above 800^0C. It is also shown that it is possible to increase the thickness of the films by increasing the duration of the process time. In these tests the maximum temperature of the substrate

was 792 ^{0}C. By the increase of the process temperature above 800^{0}C chromium rich intermetallics (Cr_5Si_3,CrSi,Cr_3Si) start to appear in the XRD patterns and the films start to become porous. In these cases well adherent and thick film production become impossible. The reason of this formation can be the possibility of selective evaporation of silicon from the film. These results clearly reveal the critical role of process temperature on the structure, composition and the quality of the films.

Moreover, by the increase of deposition temperature during the process for films produced with technique one, the silicide films starts to coagulate as observed in other studies. Thus their surface coverage decreases. In our case we have also observed that the films produced at high temperatures showed a distorted hexagonal structure.

Another difference between the films produced with the above desribed two technigues is observed on the orientation of the films. The films produced by the cyclic application of low (-100V) and high bias (-1000 V) exhibited a polycrystalline structure with well defined XRD peaks of $CrSi_2$. On the other hand the films produced with the application of pulse bias a preferential orientation in the (003) direction was observed. This difference can be explained by the prefential sputtering of other planes during high bias cycle of the pulse. Similar effects of high voltage sputtering during film growth is a well-known phemonon.

The results of this study clearly showed that it is possible to produce well crystallized chromium disilicide films by treating silicon substrates with chromium cathodic arc plasma. It is shown that it is possible to tune the diffusion between silicon and chromium by adjusting the temperature of the process by changing the low and high bias durations. Pulse bias application during the treatment gave a better control of the structure. It is shown that it is possible to grow well-crystallized $CrSi_2$ films with a (003) orientation in a short duration of 10 minutes. Films with (003) orientations are known to exhibit better thermoelectric properties. Process temperature is the most important parameter for obtaining $CrSi_2$ films with well defined crystallinity. Even if it is possible to obtain silicide films at high temperatures, they did not cover the surface evenly and exhibited problems of adhesion.

In conclusion, we establish that the $CrSi_2$ can be produced via cathodic arc plasma deposition process. The process temperature turn out to be the most important parameter in the production of the films.

1. GİRİŞ

Silisitler, silisyum ile metallerin kimyasal reaksiyonuyla oluşan yapılar olup, yüksek sıcaklık, yüksek basınç, kuvvetli elektrik ve manyetik alan gibi kritik çevre koşullarında bile kullanılabilen malzeme grubudur. Silisit bileşenlerin başlıca bilinen en önemli özellikleri, mükemmel ısıl ve kimyasal kararlılıklarıdır[1,2].

Silisitler içerisinde dar yasak enerjisine sahip yarıiletken silisitler çok ilgi çekmektedir. Yarıiletken silisitlerin bant aralık parametreleri; bant yapısı hesaplamaları ve optik-elektriksel ölçümler ile elde edilmiştir. $MnSi_2$, $MgSi_2$, Ca_2Si, β-$FeSi_2$, $CrSi_2$ silisitleri; yarıiletken silisit ailesine girmektedir ve bu yarıiletken silisitlerin bant aralık değerleri 0,15-2,3 eV arasındadır[1]. Bu çalışmanın konusu olan yarıiletken $CrSi_2$ ise 0.35 eV civarında indirekt band bölgesi ile dikkate değer bir çekiciliğe sahiptir[3]. Yarıiletken silisit ailesindeki $CrSi_2$, yüksek termal ve kimyasal kararlılığından ve özellikle potansiyel termoelektrik uygulamalarından dolayı öne çıkan bir silisittir[4].

Krom silisit kristalleri hegzagonal C40 yapısına sahip olup, ABCABC şeklinde sıralanan üç tabakanın istiflenmesini içermektedir. Bu üç bireysel hegzagonal $CrSi_2$ tabakası birbirini t=c/3 ötelenmesiyle takip eder. $CrSi_2$ tabakasının kafes parametreleri ise a=0.4428 nm ve c=0.6369 nm değerindedir. Bu hegzagonal tabakada Si atomu üç tane Cr ve üç tane Si atomları etrafında konumlandırılırken, Cr atomu ise altı en yakın Si atomu ile çevrilidir[5].

$CrSi_2$ malzeme üretim teknikleri, iki alt başlık altında toplanabilir. Bunlar kitlesel(yığın) silisit malzeme üretim teknikleri ve silisit ince-kalın film üretim teknikleri olmak üzere gruplandırılabilir[1]. Silisit kitlesel malzemeler daha önceleri termoelektrik aletlerin uygulamalarında kullanılmıştır. (Özellikle polikristal sinterlenmiş modifikasyonlar için) Yığın malzemelerin kullanımıyla üretilen termoelektrik malzemelerle, daha büyük cihazlar elde edilebilir. Elektronik yapısının detaylı analizi için spektroskopik ölçümler , tek kristalleri baz alınarak yapılabilir. Bunun dışında çok iyi bilinen bir şey de; ince filmlerin çalışılması sonucunda

bunların tane sınır etkileri, arayüzey ve büyüklük etkilerinden dolayı kitlesel yapılardan farklı özellikler göstermesidir. Kalın ve ince filmlere dayanan termoelektrik malzeme uygulamaları gün geçtikçe artış göstermektedir [6]. Özellikle ince filmlerin termoelektrik malzeme teknolojisinde kullanılmasıyla birtakım avantajlar sağlanmıştır. İnce filmlerin kullanımıyla aynı kesit alanına sahip olan daha kısa veya ince malzemeler elde edilebilmektedir. İnce ve kalın film olarak $CrSi_2$ oluşturmak için çok sayıda tekniğin kullanıldığı görülmektedir. Bunların bir kısmı ince ve epitaksiyel film üretmeye yönelik ve ağırlıklı olarak elektronik uygulamalarda kullanılmaktadır. Daha kalın film uygulamalarının termoelektrik malzeme olarak kullanım potansiyelleri yüksektir. Epitaksiyel $CrSi_2$ filmlerin oluşturulmasında yayınmanın önemli bir araç olarak kullanıldığı görülmektedir [1].

Silisyum üzerine $CrSi_2$ film çeşitli kaplama teknikleri kullanılarak elde edilmeye çalışılmıştır. Katı faz reaksiyonu, reaktif biriktirme, iyon demetiyle sentezleme, reaktif beraber biriktirme, şablon(template) metotları; bilinen $CrSi_2$ film üretim teknikleridir[4]. Bu tekniklerin birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır.

Katı faz reaksiyonu tekniğinde; metal tabaka önceden temizlenmiş Si üzerinde oda sıcaklığında, yüksek veya ultra yüksek vakum odası içinde biriktirilmesi söz konusudur. Akabinde belirli sıcaklıkta silisit filmi oluşturabilmek için Me/Si sistemi tavlama işlemine tabi tutulmaktadır. İşlem sıcaklığı T = 400-450°C arasında olup, ilk oluşan bileşim ise; $CrSi_2$'dir[7]. Ana problem ise filmler arası çatlaklar ve adacıkların oluşmasıdır. Bu filmler arası çatlak ve adacıkların oluşma sebebi ise; artan sıcaklıkla $CrSi_2$ ve Si arasındaki uyumsuzluğun artmasıdır.

Reaktif biriktirme tekniğinde metal; önceden ısıtılmış Si altlık üzerine biriktirilir.Bu yüzden silisit oluşumu hemen meydana gelir. Film morfolojisi ve kristalliğin; biriktirilen Cr miktarına da bağlı olduğu ve kristal kalitesinin yüksek sıcaklık ve tavlama sonucu elde edildiği sonucuna varılmıştır[8]. Ancak, farklı kalınlıklı ve farklı sıcaklıklarda yapılan tavlama işlemleri sonuçlarında, yüksek sıcaklıklara çıkıldığı zaman başlarda gözlemlenen neredeyse sürekli $CrSi_2$ tabakaları, adacıklara ayrılıp, Si altlık üzerini tamamen kaplamayarak silisit tabakasında gözenekler gözlemlenmiştir. Artan sıcaklık etkisiyle bu gözenekler genişleyerek büyümüştür[9].

En yüksek kaliteli $CrSi_2$ filmler iyon demetiyle sentezleme yöntemi kullanılarak elde edilmektedir. Bu teknik iki adımdan oluşmaktadır. İlki; implantasyon boyunca belirli sıcaklıkta ısıtılan Si altlık üzerine metal iyonlarının implante edilmesi ve ikincil olarak sistemin, 1000^0C civarında tavlanması işlemleridir. Ancak müteakip tavlamanın ise $CrSi_2$ tabakasında ve Si üst tabakasında çatlakların oluşmasına yol açtığı savunulmuştur. Katı faz reaksiyonu ve reaktif biriktirme tekniğinden farklı olarak bu tekniğin avantajı; uzun erimli atomik difüzyonunu kısıtlamasıdır[8,10].

Reaktif biriktirme ve katı faz reaksiyonu teknikleriyle oluşturulan silisitler için biriktirilen malzeme ve taban malzeme arasındaki atomik difüzyon önemlidir. Bu yöntemlerle yapılan silisit oluşumları Cr ve Si arasındaki kimyasal reaksiyonlar $Cr/CrSi_2$ arayüzeyinde oluşu sırasında, Si atomu etkili bir difüzyon parçası durumuna gelmektedir. Bu sebepten $Cr/CrSi_2$ arayüzeyine ulaşmak için Si atomları, kurulu olan $CrSi_2$ tabakasının içine yayınmalıdır. Bu içsel yayınmaya yanal atom difüzyonu eşlik eder[5,8]. Reaktif biriktirme yöntemi ve katı faz reaksiyonu ile büyütülen filmlerdeki yanal atom difüzyonu ise deliklerin ve adacık tipli büyümelere de sebep olmaktadır.

Silisit oluşturmak için kullanılan diğer bir yöntem ise Şablon Tekniğidir. Düşük ve yüksek sıcaklıkta büyüme mekanizmasını kombine etmek amaçlı şablon tekniği yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemle, çok sayıdaki silisitler düzgün olarak dağılan epitaksiyel yapılar halinde büyütülebilmektedir. Sistem iki adımda gerçekleştirilmektedir. İlk adımda düşük sıcaklıkta Si altlık üzerine ince, uniform, tek kristal silisit tabakası biriktirilmesi (ki buna şablon adı verilmektedir) ve ardından ikinci adım olarak yüksek sıcaklıklarda istenilen kalınlıkta silisit filmin büyütülmesidir. Bu şekilde önce ince bir metal tabakanın biriktirilmesi ve yayındırılması ile yüksek sıcaklıkta meydana gelen adacık tipli büyüme sorununun önüne geçilmektedir [4,5,8].

Çalışmamızda, CAPT (katodik ark plazma işlemi) ile $CrSi_2$ yarıiletken ince filmlerin oluşturulması ve üretilmesi amaçlanmıştır. Yöntemin esası kaplama ve yayındırma sürelerinin vakum altında ve çevrimsel olarak gerçekleştirilmesidir. Hedef malzeme üzerinde düşük bias voltajı değerinde metalin biriktirilmesi, yüksek bias voltajı değerinde ise biriktirilen bu metalin plazmasıyla bombardıman yapılarak tekrarlı uygulanması ile ısı, iyon karışımı etkileri sonucu yayınmanın sağlanarak silisit filmlerin oluşturulabileceği varsayımına dayanmaktadır. Bu yöntemde, iyonların kinetik enerjisi verilen bias voltajına bağlı olmaktadır. Bias voltajı düşük ise,

gönderilen iyonlar daha düşük kinetik enerjiye sahip olduğundan, hedefe çarptıkları yerde kalmaktadır. Bias voltajı yüksek ise, gönderilen yüksek hızlı iyonlar hedefe çarparak sekmekte ve bu şekilde biriktirme sağlanamayıp, bombardıman ve ısınma sağlanmaktadır. Yöntemin alaşımlanması dışında kitlesel malzeme üretiminde de kullanılabileceği ve ayrıca CAPT işlemi ile taban malzeme - kaplama arasındaki difüzyonun hızlı ve kontrollü olarak gerçekleştirilebilen bir yöntem olduğu daha önceki çalışmalar ile ortaya konmuştur [11,12,13,14,15,16].

Bu konuya yönelik olarak ilk yayındırma denemeleri , grubumuzda bir YL tez çalışması kapsamında yürütülmüş[16] ve Cr silisit filmler, n ve p-tipi altlıklar üzerine büyütülmüştür. Bu teknikle üretilen $CrSi_2$ filmlerin yapısal ve yüzeysel özellikleri XRD, EDS, FEGSEM analizleriyle incelenerek belirlenmiştir. Bu filmlerden elde edilen $CrSi_2$/n-Si ve $CrSi_2$/p-Si heteroeklemlerin elektriksel özellikleri de sıcaklığa bağlı I-V ölçümleri ve hem sıcaklığa hem de frekansa bağlı olarak C-V ölçümleri ile araştırılmıştır. XRD analizi sonucunda üretilen bu filmlerin hegzagonal kristal yapısına sahip olduğu ve polikristal doğada büyüdüğü belirlenip, $CrSi_2$ filmlerin stokiyometrik oranda yani beklenildiği gibi 1:2 oranında olduğu görülmüştür [16].

Bizim çalışmamızın kapsamında ise farklı olarak; bias voltajının uygulama şeklinin, büyüklüğünün, çevrim sayısının ve sıcaklığın $CrSi_2$ yapılarının oluşumu üzerindeki etkileri incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Silisitlere Giriş

Silisitler, silisyum ile metallerin kimyasal reaksiyonuyla oluşan yapılar olup, yüksek sıcaklık, yüksek basınç, kuvvetli elektrik ve manyetik alan gibi kritik çevre koşullarında bile kullanılabilen malzeme grubudur. Silisit bileşenlerin başlıca bilinen en önemli özellikleri, mükemmel ısıl ve kimyasal kararlılıklarıdır[1].

Mikroelektrik cihazlarda ince silisit tabakalar kontak ve bağlantılar arasında da kullanılabilmektedir, bunun sebebi silisitin polikristal silisyuma oranla daha düşük ve silisyum tabanla ise aşağı yukarı aynı elektriksel dirence sahip olmasıdır. Metal ince filmler silisyum tabanlar ile kontak yapılırken, düşük sıcaklıklarda etkileşme sonucu arayüzeylerde silisit oluşumuna sebep olmaktadır, bu tip silisitlerin oluşmasının termodinamiği ve kinetiği ise araştırılmaktadır [17].

Yüksek sıcaklıklarda uygulamalar alanında malzemelerde son trendler refrakter silisitler üzerine toplanmıştır. Refrakter metal silisitler, genellikle yüksek ergime noktalarına sahiptir (1200-1800 ^{0}C). Hf-, Ta-, Zr- tabanlı birtakım silisitlerin ise ergime noktaları 2000^{0}C ve üstündedir. Özellikle de Mo,W,Ti ve Cr disilisitleri mükemmel oksidasyon direncine sahiptir. Bu bileşenlerin 1273 K'e kadar özelliklerini kaybetmemesi ve dayanıklı olması ayrıca önemlidir. Refrakter silisitlerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için alaşımlama yaklaşımları aranmaktadır[1,17].

Silisit bazlı alaşımlar; ısıya dayanıklı malzeme uygulamalarında, yüksek sıcaklık lehim uygulamalarında, gaz tribünleri ve jet motorlarda ısı kalkanı uygulamalarında, yüksek sıcaklık elektrot ve termoçift uygulamalarında ve ısıtıcı malzeme uygulamalarında kullanılmaktadır. Termoelektrik enerji dönüşüm cihazında ise örnek Mn ve Fe silisitleri, uygulamada termoçift malzeme olarak kullanılmıştır.

Silisit bazlı malzemelerin kullanılma sebeplerine göre; elektriksel dönüşüm özelliklerinin metalik davranışlardan yarı iletken davranışlara kadar uzanması, yüksek sıcaklık ve oksidasyon kararlılığı, bazı yarı iletken silisitlerde doğrudan bant aralığının varlığı verilebilmektedir.

Genel olarak bütün silisitler, kimyasal bağ yapılarına göre;

1) İyonik- kovalent karakterli (Me_xS_y; Me= Na, K, Rb, Cs)
2) Metal benzeri karakterli (Me_xS_y; Me= geçiş metalleri)
3) Kovalent bağlı karakterli (A_XS_y; A=S, P, C, B)

gruplandırabilmektedir.

Mikroelektronikte kullanılan silisitler genellikle metal benzeri karakterli olup, Me bileşeni geçiş metalleridir. Bunun için geçiş metallerinin davranışlarını anlayabilmek son derece önemlidir.

Silisitlerin elektronik yapılarını anlamak, elektronik malzemelerin geliştirilmesinde de öneme sahiptir. Çünkü elektronik yapılarının anlaşılması; farklı farklı silisitlerin elektrik, termoelektrik, termal ve optik özelliklerini belirlemede güvenilir tahminler yapmamızı sağlar.

Silisitler, çok geniş bir aile olup, bilinen bütün kristal yapılarına karşılık neredeyse silisitlerden bir örneği vardır. Bütün silisitlerin tipik bir özelliği vardır. Bu da farklı bağ yapılarının aynı anda bir arada bulunmasıdır. Bundan dolayı yapıda aynı anda birçok çeşit bağ bulundurabilir. Bu bağlar, metal-metal, metal-Si, Si-Si arasında oluşmaktadır. Böylece saf kristalize Si için 4 olan koordinasyon sayısı, silisitlerde 10-12 civarındadır. Geçiş metal atomlarında d ve f orbitallerinin elektron doluş sırasına göre, birbirine karışmış farklı metalik bağları (metal-Si arası) ve kovalent bağları (Si atomları arasında veya bazen de metal atomları arasında) görebiliriz.

Geçiş metal silisitleri, metalik bileşenine ve Si/Me oranına bağlı metalik veya yarıiletken davranış sergilemektedir. Bu ilginç özellikleri, bu malzemelerin elektronik yapılarından kaynaklanır. Periyodik cetvelde soldan sağa giderken silisyum sp^3 hibritleşmesinden Si p ve metal d orbitallerine doğru bir geçiş gözlemlenir. Bu elektron etkileşmesinden dolayı bağlar ve antibağlar oluşur. Bunlar ya bir enerji aralığı ile veya sahte bir enerji aralığı oluşturarak birbirinden ayrılır. Böyle bir yasak bant aralığının oluşması ise yarı iletken özelliklerin ortaya çıkması için esas sebeptir.

Si-metal bağlı durumların dışında, yüksek seviyede bağlı olmayan metal d durumları da vardır. Bu durum, Fermi düzeylerinin yakınında farklı bantlar oluşmasını sağlar. Bağlı ve bağlı olmayan durumların süperpozisyonu sonucu silisit, metalik özellik gösterir.

Silisyum zengini geçiş metal silisitleri için metal-metal etkileşmesinin ne kadar zayıfladığına bağlı olarak aşağıdaki durumlar gözlemlenebilir;

1) Periyodik cetvelde 4. ve 5. grupta olan metallerle oluşturulan Si zengini silisitlerde Fermi seviyesi, bağlı durumların yakınında bulunur. Soy metal silisitlere doğru gidildiği zaman Fermi seviyesi bağlı olmayan (antibonding state) durumlarına doğru itilir. Bu şekilde itilmesiyle silisit, metalik davranış gösterir.

2) Silisyum zengini silisitlerde metal-metal bağlarının azaltılması, bağlı olmayan (non bonding) d durumlarının bağ genişliğini düşürür ve yüksek enerjilere doğru çıkmasını sağlar. Buna, aynı zamanda yüksek Fermi seviyesindeki durum yoğunluklarının yüksek biçimde düşmesi eşlik eder. Bunun sonucu olarak kristalin yapısı, elektriksel özelliklerin belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Bunlardan $FeSi_2$, WSi_2 ve $MoSi_2$, Si zengini bileşikler olup; metalik veya yarıiletken davranışları kristal yapılarına bağlıdır. Nasıl bağlandıklarına göre, metale veya yarıiletkene doğru kaydırılabiliyor. Yani $FeSi_2$ silisiti kristal yapısına bağlı olarak hem metalik, hem de yarıiletken davranış gösterebilir.

3) $MeSi_x$ sisteminde, x=2 veya daha yüksek olduğu durumlarda, Si'un artması metalik özelliklerin tekrar görülmesini sağlar. Bunun sebebi; silisyumdaki Fermi seviyesi yakınlarındaki p durumlarının artışıdır. Bu yüzden x'in optimum olduğu değerler vardır.

$1{,}5 \leq x \leq 2{,}2$ arasında olması silisitlerde, yarı iletken davranış eldesi için idealdir.

Buna ilişkin bir örnek verilirse eğer;

$IrSi_3$ → metalik karakterli;

$IrSi_{1.75}$ → yarıiletken karakterlidir.

Silisyum zengini silisitler, hem metalik davranış sergiler ($CoSi_2$, $TiSi_2$); hem de yarıiletken davranış sergiler ($CrSi_2$, $MnSi_{1.73}$, $ReSi_{1.75}$, β-$FeSi_2$).

Birçok geçiş metal silisitleri paramanyetik özellik gösterip, ağır geçiş metallerinin silisitleri ise diyamanyetik özellik gösterirler [17].

Taşınım özelliklerine göre silisitler, kullanım gruplarına ayrılabilmektedirler;

1) Metalik silisitler → kontak, ara bağlantı ve Schotty bariyer bileşenleri olarak,
2) Yarı iletken silisitler → fotovoltaik, optoelektronik ve termoelektrik malzeme olarak kullanılmaktadır.

Metalik ve yarıiletken silisitlerin birtakım özellikleri Çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

Metalik silisitler için malzeme performansının değerlendirilmesinde en önemli kriterler; silisyum üzerinde silisitin özdirenç ve bariyer yükseklik değeridir. Silisyum üzerinde metalik silisitlerin Schottky bariyer yüksekliği geniş bir aralıkta çeşitlendirilir.

- n Si üzerine $TiSi_2$, $TaSi_2$→ 0,6 eV (düşük bariyer yükseliği değeri)
- n Si üzerine PtSi, IrSi → 0,9 eV (yüksek bariyer yüksekliği değeri)

Yarıiletken silisitlerde ise malzeme performansının değerlendirilmesinde en önemli kriterler; enerji bant aralığı özellikleri, elektriksel iletkenlik, termal iletkenlik ve Seebeck katsayısı değeridir.

Yarıiletken silisitlerin bant aralık parametreleri; bant yapısı hesaplamaları ve optik-elektriksel ölçümlerden çıkartılmıştır.

Yarıiletken silisitlerin aralık değerleri 0,15-2,3 eV arasındadır. Yarıiletken silisitler de aralık değerlerine göre kendi aralarında gruplandırılmışlardır;

i. Dar bant aralıklı yarıiletkenler → $CrSi_2$ (E_G =0,35 eV),
   $ReSi_{1.75}$ (E_G = 0,15..0,20 eV)
ii. Geniş bant aralıklı yarıiletkenler→ Ir_3Si_5 (E_G = 1,6 eV)
   Os_2Si_3 (E_G = 2,3 eV)
iii. Orta bant aralıklı yarıiletkenler→ $MnSi_x$ (E_G = 0,8 eV)
   β -$FeSi_2$ (E_G = 0,8 eV)

Aralığın tipiyle ilgili olarak hem direkt/doğrudan (β -$FeSi_2$, Ir_3Si_5) yarıiletken olması veya indirekt olması ($CrSi_2$, $ReSi_{1.75}$) ile ilgili çok fazla teorik ve deneysel sonuç bulunmaktadır. Termoelektrik ve optik uygulamalarda bu bant değerleri son derece önemlidir [1].

Yarıiletken silisitlerin elektriksel özdirenç ρ, termal iletkenlik κ ve termoelektrik güç S (Seebeck katsayısı) gibi taşınım parametreleri önemli ölçüde; yapısal performansa, saflığa ve katkılanma durumuna bağlıdır.

Silisit ince filmlerin çok tipik bir özelliği, kitlesel ve tek kristallerden çok farklı özellik göstermeleridir. Bu da bu filmlerin yapısal kalitelerinin düşüklüğünden kaynaklıdır [1,17].

Çizelge 2.1 : Metalik ve Yarıiletken Silisitlerin Birtakım Özellikleri[1].

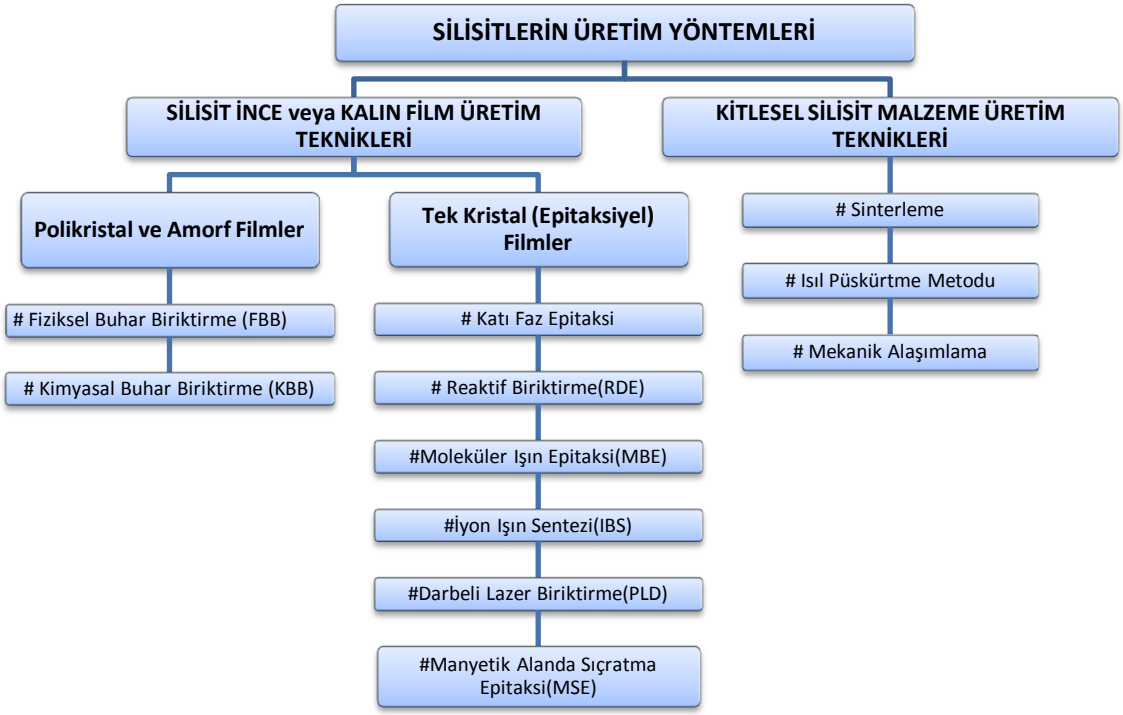
Metalik Silisitlerin Birtakım Özellikleri				
Malzeme	**Oluşum Sıcaklığı $T_{ph}(^0C)$**	**Özdirenç ρ(μΩ cm)**	**Özdirencin Sıcaklık Katsayısı TCR(K^{-1})**	**Schottky Bariyer Değerleri Φ_B(eV)**
$CoSi_2$	550	17.25	$+5.0x10^{-3}$	0.64
$MoSi_2$	525	100	$+6.4x10^{-3}$	0.65
$NiSi_2$	750	50-60	-	0.66
$TaSi_2$	650	50-55	$+3.3x10^{-3}$	0.59
$TiSi_2$	500	35	$+4.3x10^{-3}$	0.60
WSi_2	650	40-70	$+2.9x10^{-3}$	0.65
PtSi	225	28-35	-	0.88

Yarıiletken Silisitlerin Birtakım Özellikleri							
Malzeme	**Ergime Nok. $T_m(^0C)$**	**Bant Aralığı E_G(eV)**	**İletkenlik Tipi**	**Mobilite 300K μ($cm^2V^{-1}S^{-1}$)**	**Termal İletkenlik 300K λ_{ph} ($Wm^{-1}K^{-1}$)**	**Seebeck Katsay. 500K S(μV/K)**	**Özdirenç 500K ρ(mΩ cm)**
$CrSi_2$	1763	0.35	P	15	6.8	220	7.2
$MnSi_x$	1550	~0.7	P	40	2.9	160	3.1
β-$FeSi_2$	1220	0.8	N	2	4.0	-225	30
Ru_2Si_3	1710	0.7	N	10	4.0	-100	40
$ReSi_{1.75}$	1980	0.23	N	105	5.5	-110	4.5

2.2 Silisitlerin Üretim Yöntemleri

Silisyum ile metallerin kimyasal reaksiyonu ile oluşan silisit yapıların hazırlanma aşamaları; silisit ince filmlerin hazırlanması ve silisit kitlesel malzemelerin hazırlanması olarak iki ana başlık altında gruplandırılabilir. Silisit ince veya kalın filmlerin üretim teknikleri ise polikristal-amorf filmler ve tek kristal(epitaksiyel) filmler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

Silisitlerin Üretim Yöntemlerinin akış şeması Şekil 2.1' de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 : Silisitlerin Üretim Yöntemlerinin akış şeması.

2.2.1 Silisit ince veya kalın film üretim teknikleri

- **Polikristal ve amorf filmler**

Yüksek kimyasal ve yaşlanmaya karşı kararlılıklarından ötürü amorf Cr-Si ve Re-Si filmleri elektriksel taşınım çalışmaları için iyi modeller olduklarını ispatlamışlardır.

Geçiş metal silisitleri, $CoSi_2$ ve $TiSi_2$ arabağlantı bileşenlerinde ; yarıiletken silisitler ve özellikle $FeSi_2$ ve $MnSi_{1.75}$ ise termoelektrik sensör ve jeneratör uygulamaları için araştırılan malzemelerdir.

Genellikle, polikristal filmler büyük problemler olmadan hazırlanabilir. Başlıca biriktirme teknikleri ise FBB (Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi) ve KBB (Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi)'dir.

- FBB (Fiziksel Buhar Biriktirme Tekniği- Buharlaştırma Ve Sıçratma)

Cr silisit tabanlı sistemler çok seneler önce Glang[18] tarafından elektron ışın birlikte birikim metodu kullanılarak oluşturulmuştur. Elektriksel iletkenliğin temel çalışmaları için Cr silisit filmler tek pota elektron ışın tekniği kullanılarak

hazırlanmıştır. Bütün araştırmalarda film hazırlanması için tek veya çoklu magnetron sıçratma tekniği kullanılmıştır. Birlikte biriktirme (codeposition) tekniği ile kıyas edilirse, daha pratik bir teknik olup, ana problem hedefin hazırlanmasıdır.

Silisitlerin bir kısmı ergitme prosedürleriyle yapılmış olsa da, bir kısmı da toz metalurji tekniği ile hazırlanmıştır.

Birçok sistemde büyüyen filmlerde Cr eksilmesi olur. Bu problemi önlemek, hedefte sitokiyometrik faz oluşturmak için uygun kompozisyon değişimi sağlamaktır.

- KBB (Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi)

KBB tekniğinin kullanımı silisit hazırlama prosesini kolaylaştırır. Bu teknikte yüksek performanslı filmler elde edilir. Dahası, bu yöntem hem okside olmuş Si altlık, hem de oksitlenmemiş Si altlıklar üzerine uygulanabilmektedir. Büyüme prosesi ve film gelişimi üzerine araştırmalar yapılmıştır.

Sell ve arkadaşları [19] KBB yöntemi ile WSi_x filmlerin, kapı ve alt elektrot olarak kapasitör ve transistör bölgelerinde kullanılabileceğini göstermişlerdir.

Lee ve arkadaşları [20], 3d geçiş metal silisitlerin olduğu bölgede, reaktif KBB prosesinde 2 adımlı tavlama aracılığıyla $CoSi_2$ polikristal filmin büyümesini ele almışlardır. Bu işlemde metalik $CoSi_2$ fazı, faz dönüşümü olmadan $CoSi \rightarrow CoSi_2$ şeklinde direkt olarak büyür. Bu da morfoloji kararlılığının, esas poli-Si tabakasının tane boyutuyla ilişkilendirildiğini ortaya koyar.

- **Tek kristal (epitaksiyel) filmler**

Yüksek oryantasyonu olan silisit tabaka gelişimi silisyum altlıkların üzerinde hem elektrik ileten silisitlerde hem de yarıiletken silisitlerde gözlemlenmiştir.

Epitaksiyel silisit filmlerin üstün özelliklerinden dolayı silisit/silisyum arayüzeylerin biriktirme teknikleri ve oluşan epidüzlemler, devam eden çalışmalara neden olmaktadır.

Tek kristal epitaksiyel filmler; mikroelektronik, fotovoltaik ve optoelektronik sistemlerde kullanılır.

Sıklıkla çalışılan materyaller ise; metalik silisitlerden $NiSi_2$ ve $CoSi_2$ olup; yarıiletken silisitlerde ise $CrSi_2$, $MnSi_{1.73}$ ve β-$FeSi_2$'dir [21].

Epitaksiyel tabakalar farklı şekillerde büyütülebilir. Temelde olan bazı yöntemler aşağıda verilmiştir.

- Katı Faz Epitaksi Tekniği (Solid Phase Epitaxy-SPE)

Bu teknikte silisidasyon, temiz Si yüzeyi ve geçiş metal tabakası arasında katı faz reaksiyonu ile UHV(ultra high vacuum) koşullarında gerçekleşir.

Genellikle epitaksiyel silisit oluşumu, ek ısıl işlem gerektirir.

- Reaktif Biriktirme Tekniği (Reactive Deposition Epitaxy-RDE)

Bu teknikte metal atomları, ısıtılmış Si altlık üzerinde biriktirilir. Hızlı etkinleştirilmiş atomik difüzyondan dolayı bileşim oluşumu eş zamanlı olarak devam eder.

- Moleküler Demet Epitaksi (Molecular Beam Epitaxy-MBE)

Belirlenmiş bir sıcaklıkta altlık üzerine stokiyometrik oranlarda film bileşenlerinin eş zamanlı uygulanmasını kapsayan bir tekniktir.

Bu teknikte epitaksiyel film büyümesini desteklemek amaçlı ek şablon (template) ve tampon (buffer) tabakalar uygulanır.

- İyon Işın Sentezi (Ion Beam Synthesis-IBS)

Yöntem iyon ışın enerjisine bağlı iki farklı yolla yapılır.

Enerji aralığı 10 keV değerinden büyük ise teknik iyon implantasyonu olarak bilinir. Eğer düşük enerjili ise o zaman iyon ışın sıçratması olarak bilinir. Hızlandırılan asal gaz atomları, hedefe çarptırılarak biriktirme sağlanır.

- Darbeli Lazer Biriktirme (Pulsed Laser Deposition-PLD)

Metalden ve bileşen hedeften malzemenin buharlaştırılması için tekli veya çoklu lazer ışını kullanılır. Bu teknikte yüksek kaliteli epitaksiyel filmler elde edilir.

- Manyetik Alanda Sıçratma Epitaksi (Magnetron Sputter Epitaxy-MSE)

Bu yöntemle de epitaksiyel filmler hazırlanabilmektedir. FTS (Facing Target Sputtering) yöntemi, film büyümesi sırasında yüksek enerjili parçacıkların etkilerini azaltmak için çok avantajlı bir düzenlemedir.

Kaplanacak malzeme, birbirine bakan özdeş hedeflerin oluşturduğu plazmanın dışına yerleştirilir. Bu şekilde yüklü parçacıkların yüzeye çarpması engellenerek epitaksiyel büyümenin gerçekleştirilmesi sağlanır.

2.2.2 Kitlesel silisit malzeme üretim teknikleri

Silisit kitlesel malzemeler daha önceleri termoelektrik aletlerin uygulamalarında kullanılmıştır. (Özellikle polikristal sinterlenmiş modifikasyonlar için) Özellikle elektronik yapısının detaylı analizi için spektroskopik ölçümler , tek kristalleri baz alınarak yapılabilir. Bunun dışında çok iyi bilinen bir şey de; ince filmlerin çalışılması sonucunda bunların tane sınır etkileri, arayüzey ve büyüklük etkilerinden dolayı kitlesel yapılardan çok farklı özellikler göstermesidir.

Kitlesel silisit malzeme üretiminde de kullanılan birtakım teknikler bulunmaktadır. Bu teknikler aşağıda anlatılmaktadır.

- Sinterleme Tekniği

Özellikle hangi malzemelerle başlanacağına önem verilmelidir. Çünkü yüksek termoelektrik performans yakalayabilmek için yüksek saflıkta malzemeler kullanılmalıdır. Yüksek saflıkta madde seçilmesinin dışında, bütün proses boyunca da aynı şekilde bu saflık korunmalıdır. Eklenen katkı (doping) atomları da aynı şekilde yüksek kalitede olmalıdır. Ana kural olarak alaşım oluşturmak, ya indirgenmiş yada inert atmosferde yapılmalıdır.

Yüksek malzeme yoğunluğunun elde edilebilmesi için sinterleme sıcaklığı ve zamanının optimize edilmesi gerekir. Fe ve Mn silisitleri için sinterleme sıcaklığı sırasıyla; 1175^0C ve $1155\ ^0$C'dir. Yarıiletken β-$FeSi_2$ fazının kararlılığı için, 600-800^0C sıcaklığı arasında çok uzun bir tavlama uygulanmalıdır. Bu uygulama aynı zamanda materyalin uzun vadede kararlı kalması için de pozitif bir etkiye sahiptir.

- Isıl Püskürtme Metodu

Isıl püskürtme metodu, termal bariyer hazırlama ve aynı zamanda korozyona ve aşınma direncine karşı dayanıklı kaplama elde etmek için iyi bilinen bir tekniktir.

Bu teknik, aynı zamanda termoelektrik cihazların üretilmesinde ileride kullanılacak bir teknik olarak düşünülmektedir.

- Mekanik Alaşımlama

Mekanik alaşımlama yöntemi aslında, yüksek enerjili bir bilyalı değirmen uygulamasıdır [22]. Bu teknik kullanılarak, katıhal reaksiyonları için alaşımlanmış tozlar hazırlanmaktadır. Birçok $FeSi_2$ hazırlama metodu sıcaklığın ve faz dönüşüm

durumlarının çok iyi ayarlanmasına ihtiyaç duyduğu halde, mekanik alaşımlamanın bu kompleks prosedürü basitleştirdiğine inanılmaktadır. Si zengini Co katkılandırılmış n tip malzemelerin hazırlanması sırasında β-$FeSi_2$' in içine sokulmuş silisyumlar fonon saçılması için merkezler oluşturur [1,17].

2.3 $CrSi_2$ Yapısal Ve Genel Özellikleri

Yarıiletken silisit ailesinde $CrSi_2$, yüksek termal ve kimyasal kararlılığından ve özellikle potansiyel termoelektrik uygulamalarından dolayı öne çıkan bir silisittir. Yarı iletken silisitler; fotovoltaik, optoelektronik ve termoelektrik malzemeler olarak kullanılmaktadır.

Katı cisimler, birbiriyle etkileşim içinde olan çok sayılı atomdan meydana gelirken; birbirinden bağımsız ve serbest halde bulunan her atom için, kuantum koşullarına uygun olarak belirlenmiş elektron düzenine sahiptir. Ve bu elektronların bulundukları çeşitli enerji seviyeleri bulunmaktadır. Katılarda atomlar arası uzaklığın azalması, karşılıklı bağ kuvvetlerinin etkinlik kazanmasına neden olur. Bu durum da, kristal yapının oluşmasına yol açar. Böyle bir durumda atomlar, ayrık ayrık, birbirinden bağımsız düşünülemez. Bunlara ait enerji düzeyleri yerine de enerji bantları meydana gelmektedir. Üst kısımda bulunan enerji bandı, iletim bandı adını almaktadır. Onun altındaki bant ise, valans (değerlik) bandı adını alır. Genellikle bu iki komşu bant birbiriyle üst üste örtüşmez ve bu bantlar arasında bant aralığı denilen yasak enerjili bölgeler oluşur. Bant aralıklarının genişliği, katıların iletkenlik özelliğini belirleyen en önemli unsurlardan biridir.

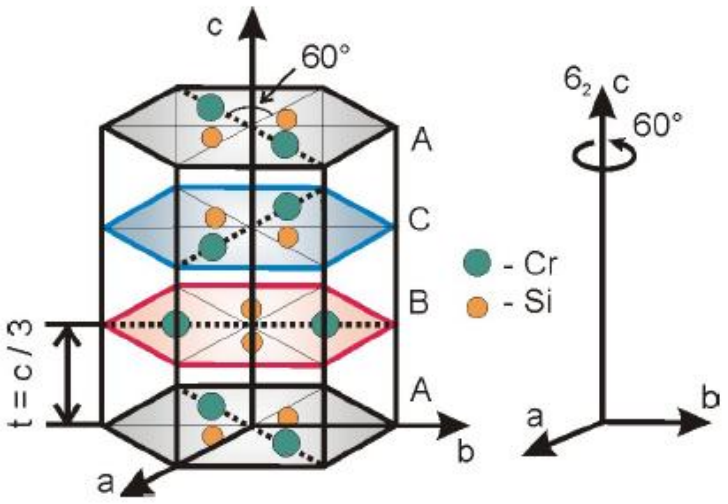
- Metallerde bu durum şu şekildedir; kısmen veya tam dolu olan valans bandı enerji seviyesi ile iletkenlik bandı seviyesi bitişik olup, üst üste gelmektedir. Bu nedenle çok ufak uyarılmalarla bile, elektronlar iletim bandına geçerek iletkenlik mekanizmasına katkıda bulunurlar.
- Yalıtkanlarda, valans bandı ile iletim bandı arasında geniş bir yasak bant bulunmaktadır. Bu geniş yasak bant yüzünden yalıtkanlarda valans bandı tamamen dolu, iletim bandı ise tamamen boştur. Bantlar arasındaki mesafe çok büyük bir değer olduğundan yalıtkanlarda, dış elektrik alan elektrik akımı oluşturmaz. (yasak bant aralığı enerji değeri, 4eV'den büyüktür)

- Yarı iletkenlerin bant diagramı ise, yalıtkanların bant diagramına benzerdir. Aradaki fark ise, yasak bant genişliğidir (0,1-4 eV). Saf bir yarı iletkende valans bandındaki bir elektron uyarılarak veya ısısal enerjileri nedeniyle iletkenlik bandına geçebilir. Bu geçen elektron, iletkenlik bandında serbestçe hareket eder ve akım taşır. Ancak bu akıma, ikinci bir akım eşlik eder. O da valans bandından çıkan elektronun geride bıraktığı boşluktan kaynaklı oluşan akımdır. Ayrıca uyarılmalarından farklı olarak yarı iletkenlerde, katkılarla ve dış etkilerle de iletim bandında yük taşıyıcılarının meydana getirilmesi söz konusu olmaktadır.

0,35 eV gibi dar bir enerji aralığına sahip olan $CrSi_2$ yüksek yönelim bağlılığı gösterir. Bu yüzden $CrSi_2$ ince filmlerin morfolojilerini ve yapılarını anlamak son derece önemlidir.

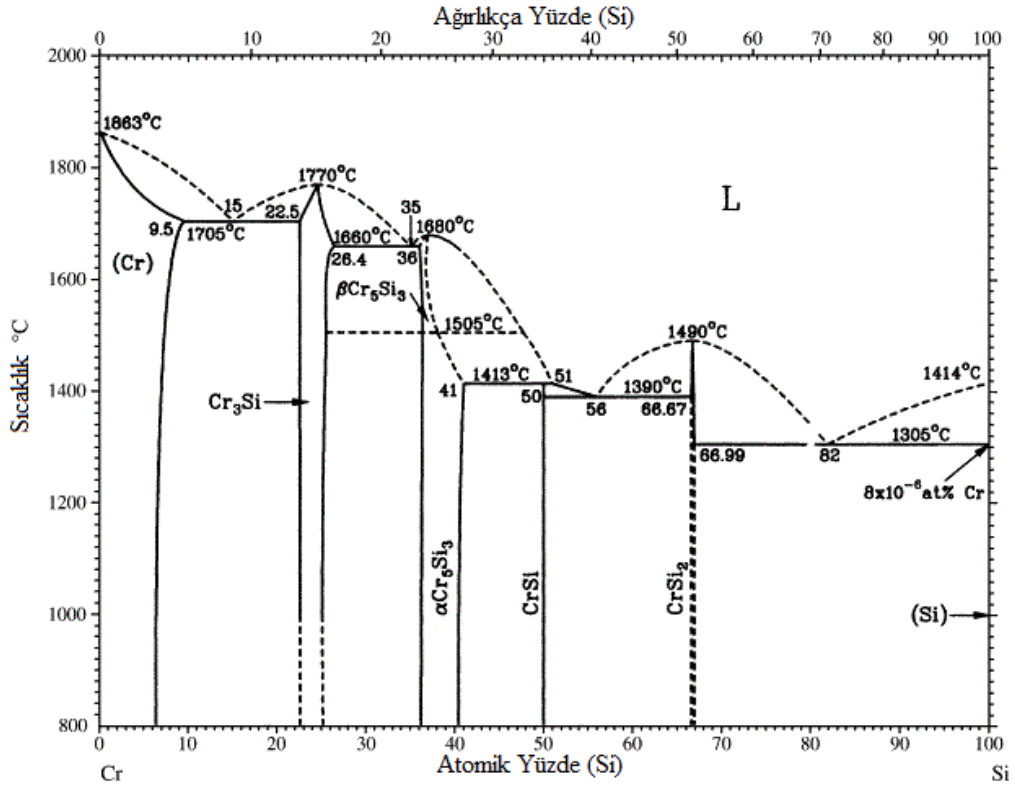
Krom silisit kristalleri şekilde de gösterildiği gibi hegzagonal C40 yapısındadır. ABCABC şeklinde sıralanan üç tabakanın istiflenmesini içerir. Bu üç bireysel hegzagonal $CrSi_2$ tabakası birbirini t=c/3 ötelenmesiyle takip eder ve dönme ekseni etrafında 60^0 lik açıyla dönmüş durumdadır [8]. Baz örgü vektörü c'ye parallel 6 katlı dönme ekseni içerir. Uzay grubu $P6_222$ 'dir [5]. Şekil 2.2, $CrSi_2$ C40 yapısını göstermektedir.

$CrSi_2$ tabakasının kafes parametreleri ise, a=0.4428 nm ve c=0.6369 nm değerindedir. Bu hegzagonal tabakada Si atomu üç tane Cr ve üç tane Si atomları etrafında konumlandırılırken, Cr atomu ise altı en yakın Si atomu ile çevrilidir.



Şekil 2.2 : $CrSi_2$ C40 yapısı [8].

Si(111) altlığı ile oda sıcaklığında kafes uyumsuzluğu -0.14% değerinden daha düşüktür. Bu yüzden Si(111) altlığında çok iyi bir epitaksi gözlenmesi beklenir[23]. Seebeck katsayısı faktörü oda sıcaklığında 100 μV/K ölçülen $CrSi_2$ bileşiğinin ergime noktası ise 1490 ^{0}C olup, Şekil 2.3'te Cr-Si denge diyagramı üzerinde de bunu görebilmekteyiz[24]. $CrSi_2$ fazı, Si varlığında Cr/Si sisteminde ilk, hemen ve stabil oluşan bir yapıdır[25].



Şekil 2.3 : Cr-Si denge diyagramı [24].

$CrSi_2$, refrakter metal silisitlerin içinde bulunan tek yarıiletken silisittir. Cr-Si atomları arasında meydana gelen kovalent bağ, farklı $CrSi_2$ tabakalarına uzanır. Çünkü atomlar arasındaki mesafe, diğer tabakalara uzanma aralığına göre daha geniştir. $CrSi_2$ kafesindeki her Cr atomu 6 d elektronuyla 4 Si atomuna karşılık gelir. Arta kalan iki elektron ise bu bileşiğin yarıiletlen davranış göstermesini sağlar [26].

$CrSi_2$ bileşiğinin elektriksel özelliklerine bakıldığında, dikkat çeken bir anizotropi göze çarpmaktadır. Yapılan araştırmalarda $CrSi_2$ ince filmlerin, $CrSi_2$ kitlesel yapılarına göre daha yüksek bir özdirenç değerine sahip olduğunu gösterilmiştir. Böyle olmasının nedeninin ise, film biriktirme prosesinine ve Cr:Si stokiyometrisine bağlı olduğu vurgulanmıştır.

İnce film silisitlerinin özdirenci, kitlesel örneklerinden daha yüksek olabilir. Bunun sebebi, çok iyi bilinen yapısal düzensizlikler ve aynı zamanda arayüzey ve yüzey etkileri ile ilgili etkilerden kaynaklıdır[1].

Silisyum atomunun gereğinden fazla olması durumunda filmler, yarıiletken davranış sergilerken; Si atomu eksikliğinde ise metalik davranış sergiler[27].

Si altlık üzerinde iyi kaliteye sahip $CrSi_2$ filmlerin sentezlenmesinde çoğu zaman problem, artan sıcaklıkla birlikte $CrSi_2$/Si arasında uyumsuzluktan dolayı oluşan öne çıkan çatlaklı yapılardır. Örnek olarak katı faz reaksiyonunda sıcaklığın 450^0C yukarısında olması, büyük iç gerilmelerden dolayı çatlaklı bir yapı ile sonuçlanır. O bakımdan yöntemin iyi belirlenmesi çok önemlidir[28].

$CrSi_2$ filmlerin çoğu (111) doğrultusuna sahip Si üzerine büyütmeyle yapılmıştır. Bunun sebebi, hegzagonal $CrSi_2$(001) düzleminin üçgensel Si(111) ile son derece güzel bir uyum göstermesidir[29].

2.4 $CrSi_2$ İle İlgili Yapılmış Çalışmalar

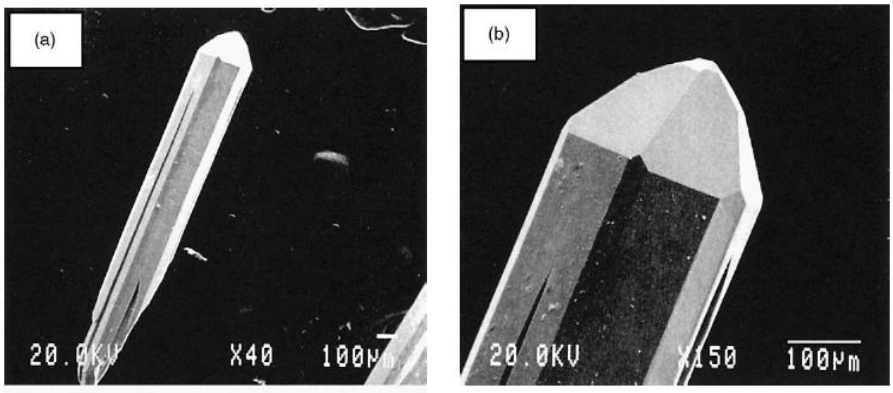
2.4.1 Elektriksel amaçlı $CrSi_2$ üretimine yönelik çalışmalar

- Elektriksel özellikleri incelemek amaçlı $CrSi_x$,Cr/$CrSi_x$/Cr/$CrSi_x$ ve $CrSi_x$/Si/$CrSi_x$/Si alüminyum oksit levha üzerinde oluşturulmuştur. Kaplanan yapılardan sadece $CrSi_x$ metalik özellik gösterirken, kaplama sonrası yapılan tavlama işlemi ile örnek yarıiletken özellik göstermiştir. Kaplama sonrası tavlanmış ve $CrSi_x$/Si/$CrSi_x$/Si ise metalik davranış göstermiştir [30].
- Yarı iletken $CrSi_2$ nano kristaller reaktif çöktürme epitaksi ile büyütülmüştür. Nano kristallerin biriktirme derinliği yakınlarındaki çekirdeklenme kristal yapıları, yüksek çözünürlüklü TEM ile hegzagonal $CrSi_2$ olarak tespit edilmiştir. Elektriksel etkin kusurları ise DLTS incelemeleri ile yapılıp, kusurun enerji değerinin Si valans bandın üzerinde 0.25 eV, Si iletim bandının 0.27 eV aşağısında olduğu DLTS Arhenius eğrisinden hesaplanarak bulunmuştur. Bu enerji pozisyonları, literatürde n ve p tipi Si'da Cr seviyesi için verilen değerle uygundur [31].
- $CrSi_2$ bant aralığı üzerinde yapısal etkiler LAPW (linear augmented plane-wave) yöntemi ile incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda, $CrSi_2$'nin indirekt yasak enerji aralığı 0.30 eV olarak bulunmuştur. Elde edilen değer deney sonuçları ile uyumludur [32].

- Shinoda ve arkadaşları, tek bir kristalde yaptıkları elektriksel ölçümler sonucunda, $CrSi_2$'nin p-tipi yoz yarı iletken olduğunu göstermiştir[33]. n-tipi $CrSi_2$ elde etmek için ise $CrSi_2$ yapısına Mn veya Si atomu katkılamak gerektiği sonucuna varmışlardır.
- Silisyum altlıklar üzerinde büyütülen $CrSi_2$ polikristal ince filmlerin optik analizlerine bakılarak soğurma katsayısı verilerinden $CrSi_2$ yapısının, 0.35 eV değerinden daha düşük enerji aralıklı bir yarıiletken olduğu bulunmuştur [34].
- Yarıiletken $CrSi_2$ filmlerinin elektriksel ve optik özelliklerine izotropik ve anizotropik deformasyonların etkisi düzlem dalga yöntemiyle araştırılmıştır. Buna göre krom silisit 0.3 eV bant genişliğine sahip indirekt bölgede bulunan bir yarıiletkendir. Deformasyonun, geçişleri benzer şekilde etkilediği üzerine araştırmalar yapılmış, buna rağmen anizotropik deformasyon için bu etkinin tam lineer bir şekilde olmadığı üzerine sonuçlar bulunmuştur. Yarıiletken krom silisitte elektron bantlarının enerjilerindeki değişimler, kafesin deformasyon tipiyle kontrol edilmiştir. İzotropik kafes deformasyonu, geçiş enerjilerinde lineer bir değişimi beraberinde getirir ve krom silisit indirekt aralıklı yarıiletken olarak olduğu gibi kalır. Tek eksenli deformasyon, bir gerilim altında kafesin c ekseni boyunca 106% gibi değerlere ulaşması gibi daha karmaşık dönüşümlere sebep olmuştur. Optik özelliklerin analizi, direkt geçişlerin küçük yoğunluklarını doğrulamıştır ve kafes deformasyonu boyunca bu artışın bir ihtimal oranını vermektedir [35].
- Manyetik alanda sıçratma yöntemi ile üretilen ve akabinde tavlanan (RTA) $CrSi_2$/Si çoklu tabakaların elektriksel ve yapısal özelliklerinin, tavlama sıcaklığı ve tek tabaka kalınlığına bağımlılığı incelenmiştir. $CrSi_2$, termoelektrik malzeme olarak belirlenmiştir, çünkü silisyumdan (250^0C) daha düşük sıcaklıklarda kristalize olmaktadır. Bu durumda silisit/silisyum arayüzeyinde tavlama ile pürüzlülüğü ayarlar. TEM görüntüleri, amorf silisit ve silisyum tabakalarının yığın halinde üst üste istiflenmiş halini ortaya koymuştur. 450^0C'den 650^0C sıcaklığa kadar yapılan tavlama işleminden sonra bu yığınların, kristalin $CrSi_2$ ve amorf silisyum tabakalardan oluştuğu gözlemlenmiştir. Tabakalı bu yapının çok gelişmiş ve 650^0C sıcaklıkta kararlı bir yapısı olduğu ortaya konulmuştur. Tek tabaka kalınlığı yaklaşık olarak 3 nm civarındadır. Örneğin katmanlı yapısı, belirli bir tavlama sıcaklığında dağılmıştır. Tabaka kalınlığının azalması ile bunun için gerekli olan tavlama sıcaklığı değeri de düşmektedir. Bu sıcaklık genellikle 650^0C değerinden daha yüksektir. Genel olarak yığınların ve polikristal $CrSi_2$ filmlerin elektriksel özellikleri aslen

farklılık gösterir. Hall katsayısı ve iletkenlik ölçümlerinde, taşıyıcı mobilitenin azalması ve tek tabaka kalınlığının azalması ile taşıyıcı yoğunluğunun birden hızla artmış olduğu gözlemlenmiştir. Çoklu tabakaların etkin iletkenliği, $CrSi_2$ tabaka kalınlığının azalması ile artar. Bu davranışın, yığınların elektriksel özellikleri üzerine $CrSi_2$/Si ara yüzeylerinin etkisinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir [36].

- $CrSi_2$ tek kristalleri, ergiyik kalay kullanılarak hegzagonal prizmalar formunda elde edilmiştir. Ergiyikten büyüyen tek kristal $CrSi_2$ yapısının dejenere p-tipi yarıiletken olduğu belirtilmiştir. Bu durum, solüsyon büyütme yöntemi ile büyüyen kristallerin elektriksel direncinin sıcaklık bağlılığını araştırmak için ilginçtir. Çünkü elektriksel direnç verileri kirlilik durumları da içermektedir. 99.9% saflıkta Cr tozu, 99.9% saflıkta Si tozu ile 1:2 oranlarında ve 1:10 oranlı 99.9% saflıklı kalay tozu da karıştırılarak saf alümina potaya konulmuştur. Oksidasyona karşı korumak amaçlı sisteme Ar gazı verilerek, 300 Kh-1 hızında 1573 K sıcaklığa kadar ısıtılarak, 10 saat tutulduktan sonra, 10 Kh-1 hızla başlangıçta 1073 K sıcaklığa, sonradan da oda sıcaklığına kadar soğutulur. Meydana gelen kristaller, seyreltik hidroklorik asit içinde ergiyik kalay tarafından ayrılmıştır. Ergiyik kalay, ikili silisit sisteminin krital büyümesi için iyi bir ara rol oynamaktadır. Ergiyik kalay kullanılarak solüsyon büyütme yöntemiyle hegzagonal prizma şeklinde başarılı bir şekilde büyüyen metalik gümüş parlaklığa sahip, maksimum boyutları 0.3 mm çaplı; 25 mm uzunluklu $CrSi_2$ tek kristallerin görüntüsü Şekil 2.4'te gösterilmektedir[37].



Şekil 2.4 : (a)kalay çözeltisinden çıkartılmış $CrSi_2$ kristalinin SEM görüntüsü (b)$CrSi_2$ kristalinin üstten büyütülmüş görüntüsü[37].

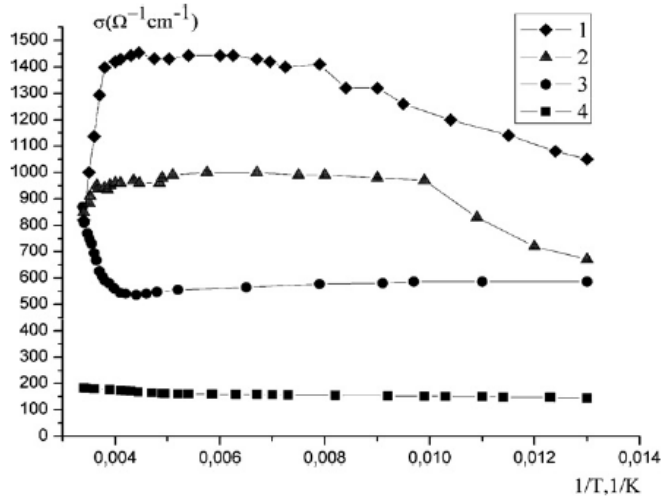
Büyüyen kristallerin uzaması ise c ekseni boyunca olmaktadır [37].

2.4.2 $CrSi_2$ filmlerin sensör uygulamalarına yönelik çalışmalar

Darbeli lazer ablasyonu yöntemi ile sensör uygulamaları için $CrSi_2$ ince film biriktirilmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Amaç, dar bant aralıklı ince film ve tabakalı yapıların sensör uygulamasıdır. $CrSi_2$ tabanlı filmler, biriktirilme durumlarına göre hem yarıiletken, hem de metalik davranış gösterebilir.

$CrSi_2$ filmlerin elektriksel özellikleri, biriktirilme metodu ve stokiyometri oranlarına (Si:Cr) bağlıdır. Bu silisitlerin termoelektriksel özellikleri ise ince film veya tabakaların, bant genişliklerine bağlıdır. Dolayısıyla E_g parametresinin değeri ise, biriktirilen malzemenin amorf veya polikristal yapıda olmalarına bağlı olup, yapıyla ilgilidir. Kalın filmler, daha yüksek E_g değerlerine sahiptir. Daha yüksek E_g değeri ise daha yüksek α katsayısı değeri demektir.

Darbeli lazer ablasyon yöntemi ile SiO_2 ve Si altlıklar üzerine $CrSi_2$ hedef biriktirilmesi, farklı durumlar için uygulanmıştır. Bu yöntemle biriktirilen filmlerin belirli iletkenliklerinin sıcaklık bağımlılığı Şekil 2.5' te gösterilmiştir.



Şekil 2.5 : Darbeli lazer ablasyon yöntemi ile SiO_2 ve Si altlıklar üzerine biriktirilen $CrSi_2$ filmin özgül iletkenlik değerinin sıcaklık bağımlılığı[38].

(1) altlık sıcaklığı $T_s \cong 300$ K iken, SiO_2 altlık üzerine biriktirilen film kalınlığı d ≅ 500 nm ve lazer darbe sayısı N=5000 iken ölçülen veriler
(2) altlık sıcaklığı $T_s \cong 740$ K iken, SiO_2 altlık üzerine biriktirilen film kalınlığı d ≅ 40 nm ve lazer darbe sayısı N=700 iken ölçülen veriler
(3) altlık sıcaklığı $T_s \cong 740$ K iken, Si altlık üzerine biriktirilen film kalınlığı d ≅ 40 nm ve lazer darbe sayısı N=5000, $E_g \cong 0.18$ eV iken ölçülen veriler
(4) altlık sıcaklığı $T_s \cong 740$ K iken, SiO_2 altlık üzerine biriktirilen film kalınlığı d ≅ 750 nm ve lazer darbe sayısı N=5000, $E_g \cong 0.013$ eV iken ölçülen veriler [38].

SiO_2 altlık üzerine biriktirilen $CrSi_2$ filmler, iletkenliğin sıcaklık bağımlılığına göre, yarıiletken veya metalik davranış sergilemiştir. (Şekil 2.5'teki 1 ve 2 numaralı eğriler)

3 numaralı eğri, 740 K sıcaklığına sahip Si altlık üzerine $CrSi_2$ filmi, oda sıcaklığından 227 K'e kadar yarıiletken davranış gösterir ve sonra 77 K sıcaklığa kadar metalik davranış sergilemiştir.

4 numaralı eğri, 740 K sıcaklığa sahip SiO_2 altlık üzerine $CrSi_2$ filmi yarıiletken eğilim göstermiştir [38].

XRD ölçümlerinde, Si altlık üzerinde biriktirilen filmlerin polikristal yapısı gözlemlenirken; SiO_2 altlık üzerinde biriktirilen filmlerin ise amorf yapılı oldukları ortaya çıkmıştır.

Si taban üzerinde yaklaşık 4 nm kalınlıklı tabii SiO_2 tabakasının, biriktirilen $CrSi_2$ filmin büyüme doğası üzerine yeteri kadar bir etkisi yoktur.

Deneysel eğrilerin içinde belli iletkenlik değerlerinin yarıiletken davranış sergilediği en uygun değerleri ise 3 ve 4 numaralı eğrilerin vermiş olduğu verilerdir. (3 numaralı eğrinin $Eg \cong 0.18$ eV; 4 numaralı eğrinin $Eg \cong 0.013$ eV)

Sensör uygulamaları için en önemli parametreler; elektromotor kuvveti(emf), α katsayısı ve tensoduyarlılık($\Delta R/R_0\,\varepsilon$) değerleridir.

$$\Delta R = R - R_0 \qquad \textbf{(2.1)}$$

ε : örneğin bağıl deformasyonu

$$\varepsilon = \frac{6PL}{b_0(h+\Delta h)^2 E} \qquad \textbf{(2.2)}$$

P : deformasyon yükü
L : demet uzunluğu (14 cm)
b_0 : demet genişliği (3.4 cm)
h : demet kalınlığı (0.32 cm)
Δh: yarım örnek kalınlığı (0.15-0.20 mm)
E : elastisite modülü (20.10^{10} N/m^2 paslanmaz çelik için)

En geniş ısısal elektromotor kuvveti katsayısı Si altlık üzerine biriktirilmiş $CrSi_2$ örneğinde olduğu ortaya konulmuştur. ($\alpha \cong 1.0\text{-}1.4$ mV/K) Bu filmin tenso duyarlılık katsayısı ise 5 civarındadır.

Si altlığın kristal yapısının, bunun üzerine biriktirilen $CrSi_2$ filmin polikristal film olarak büyümesini desteklediği görülmüştür.

SiO_2 altlığın amorf yapısının üzerine biriktirilen $CrSi_2$ filmlerin ise amorf yapılı olduğu desteklenmiştir. Isıtılan altlıklar üzerinde biriktirilen film oluşumlarında, yüksek içerikli yarıiletken fazlı filmler ortaya çıkmıştır[38].

Çizelge 2.2'de darbeli lazer yöntemi ile biriktirilen $CrSi_2$ filmlerin parametreleri gösterilmiştir.

Çizelge 2.2 : Darbeli lazer biriktirme yöntemi ile biriktirilen $CrSi_2$ filmlerin parametreleri [38].

Hedef	**Film Kalınlığı (nm)**	**Altlık**	**Oda sıc.da Öz İletkenlik ($\Omega^1 cm^{-1}$)**	**İletkenlik Tipi E_g(eV)**	**α(mV/K)**	**$\Delta R/R_0 \varepsilon$**
$CrSi_2$	40	Si	870	0.18 T=296-270 K	1.0-1.4	5
$CrSi_2$	40	SiO_2	850	Metal-yarıiletken	0.005-0.00075	2
$CrSi_2$	500	SiO_2	820	Metal-yarıiletken	0.010-0.0015	2
$CrSi_2$	750	SiO_2	183	0.013	0.010-0.0015	2.3

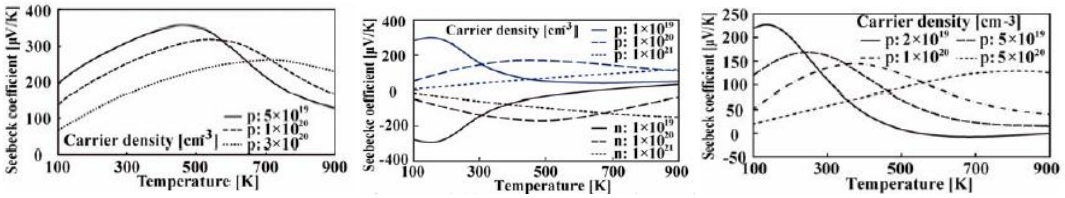
Yüksek Eg değeri, yüksek elektromotor kuvveti ve yüksek termo duyarlılığa neden olmaktadır. Bu çalışmada çıkarılan sonuç ise, $CrSi_2$ filmlerin termosensör uygulamaları için bakılan parametrelerini (emf, α katsayısı, termoduyarlılık) sağlayabilmeleridir[38].

2.4.3 $CrSi_2$ filmlerin termoelektrik malzeme uygulama potansiyeli

Nonomura ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada [39]; Mo- ve W- silisitleri mekanik alaşımlama metodu ile sentezlenmiştir. Mo(99.97% saflıkta, 0.7 μm boyutlu) ve W(99.997% saflıkta, 0.6-0.99 μm boyutlu) tozlar #200 mesh Si tozları(99.999% saflıkta, 74 μm boyutlu) tozlar kullanılarak, Ar atmosferi altında

olan çelik bir tüpe konulup, öğütme toplarıyla SPEX 8000 titreşim öğütme sisteminde harmanlanmıştır. Kıvılcım plazma sistemi(spark plasma sinterleme) ile bu tozlar T=600^{0}C sıcaklıkta 10^{-2}Torr basınçta vakum odasında sinterlenmiştir. 100-500^{0}C sıcaklık aralığında elektriksel iletkenlik ve Seebeck katsayısı değerleri ölçülmüştür.

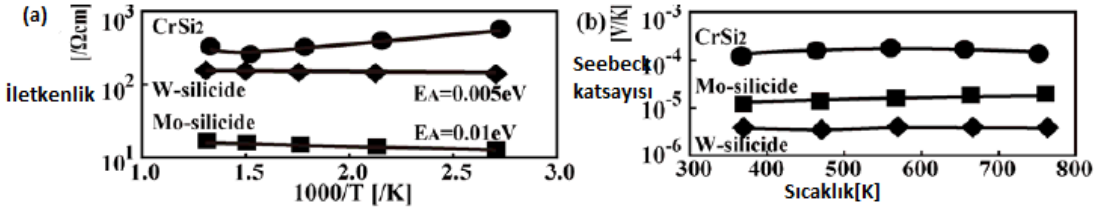
$CrSi_2$, yarı kararlı $MoSi_2$ ve WSi_2 yapılarının ölçülen taşıyıcı yoğunluğuna uygun Seebeck etkileri Şekil 2.6'da sunulmuştur.



Şekil 2.6 : (a) $CrSi_2$ taşıyıcı yoğunluğuna karşılık gelen Seebeck katsayısı değerlerinin sıcaklık bağımlılığı (b)$MoSi_2$ taşıyıcı yoğunluğuna karşılık gelen Seebeck katsayısı değerlerinin sıcaklık bağımlılığı (c)WSi_2 taşıyıcı yoğunluğuna karşılık gelen Seebeck katsayısı değerlerinin sıcaklık bağımlılığı[39].

Nishida ve arkadaşları [40] $CrSi_2$ tek kristallerin yoz yarıiletken olduğunu ve aşırı Cr atomu fazlalığında kristalde alıcı olarak etki ettiğini belirtmişlerdir.

Nonomura ve arkadaşlarının yapmış olduğu deneylerde [39], iletkenlik ve Seebeck katsayısı değerleri karşılaştırmak adına, Şekil 2.7'de toplu olarak verilmiştir.



Şekil 2.7 : $CrSi_2$, $MoSi_2$ ve WSi_2 yapılarının sıcaklık bağımlılığı (a)iletkenlik (b)Seebeck katsayıları [39].

$CrSi_2$'in iletkenliğinin sıcaklık bağımlılığı, p-tipi dejenere yarıiletken karakteristiği gösterdiği bildirilmiştir. Diğer bir taraftan Mo ve W silisitlerin iletkenliklerinin sıcaklık bağlılığı sırasıyla 0.01 ve 0.005 eV aktivasyon enerjileriyle dar yarı iletken davranış gösterdiklerini ortaya koymuştur. Bu sonuçlar, tamamen düşük taşıyıcı yoğunluğa sahip yapılar için hegzagonal Mo ve W silisitlerin hesaplanmış

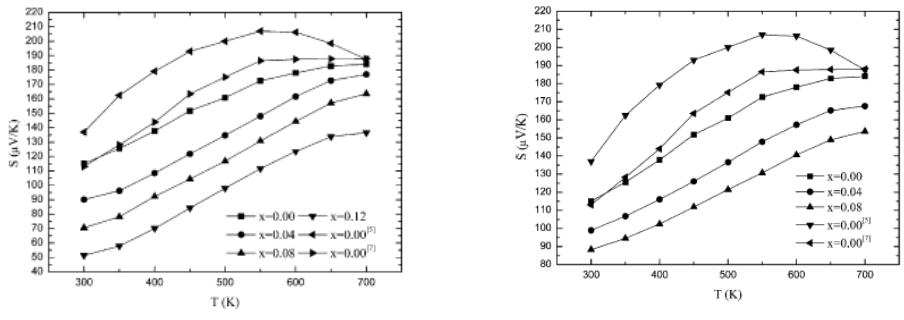
özellikleriyle uyum içindedir. Sonuçta bu silisitlerin p-tipi iletim sağladıklarını belirtmişlerdir. Bu silisitlerin ortalama bir sıcaklık aralığında termoelektrik malzeme olarak kullanılabileceği sonucu çıkartmışlardır [39].

Pan, Zhang ve arkadaşları; $Cr(Si_{1-x}Al_x)_2$ ve $Cr_{1-x}V_xSi_2$ tek kristallerin iletim özellikleri Al ve V atomlarının Si'un yerine geçmesinin elektriksel özdirence, Seebecek katsayısına, termal iletkenliğe etkilerini araştırmışlardır. Kısaca, Al ve V katkılanmasının, termoelektrik performans üzerine olan etkisini incelemişlerdir.

$CrSi_2$ tek kristal yapısının c eksenine paralel yönde V ve Al atomları eklenmesiyle taşınım performans değerleri 300-700 K sıcaklık aralığında incelenmiştir.

300-700 K sıcaklık aralığında $Cr(Si_{1-x}Al_x)_2$ sisteminde Al konsantrasyonunun ve $Cr_{1-x}V_xSi_2$ sisteminde V konsantrasyonunun artmasıyla elektriksel direnç düşmektedir. Artan sıcaklıkla birlikte, $CrSi_2$ fazının elektriksel direnci de artar. 650 K sıcaklığına kadar artarak devam ederken, daha da sıcaklığın artması ile elektriksel özdirenç düşer. T≤650 K sıcaklıkları için, $Cr(Si_{1-x}Al_x)_2$ tek kristalin ve $Cr_{1-x}V_xSi_2$ kristalin elektriksel özdirencindeki artış, artan sıcaklık ile birlikte kafes titreşimlerinin güçlendirici etkisinden artan taşıyıcı fonon saçılmalarının nedenidir. Al ve V konsantrasyonlarının artışı ile elektriksel iletkenliğin düşüşü ise taşıyıcı yoğunluğunun artışından kaynaklıdır [41,42].

Sıcaklık artışı ile Seebeck katsayısı değeri 550 K'e kadar artarak, pik yaparak düşmeye başlar. Al ve V konsantrasyonunun artışı ile de Seebeck katsayısı değeri düşer. Bu durum Şekil 2.8'de gösterilmiştir[41,42].



(a) **(b)**

Şekil 2.8 : (a) Al konsantrasyonunun artışı ile de Seebeck katsayısı sıcaklık değişim grafiği (b)V konsantrasyonunun artışı ile de Seebeck katsayısı-sıcaklık değişim grafiği [41,42].

Seebeck katsayısı, Fermi seviyesinin çevresinin elektronik yapısıyla ilişkilidir. Al veya V konsantrasyonu artışı ile, aşağıya doğru olan Fermi seviyesi kayması yüzünden, deliklerin (hole) efektif kütlelerinin artması, Seebeck katsayısını azaltır.

$Cr(Si_{1-x}Al_x)_2$ ve $Cr_{1-x}V_xSi_2$ tek kristalin sıcaklık artışı ile Seebeck katsayısındaki artışın, ısısal uyarımdan kaynaklı taşıyıcı yoğunluğundaki artıştan dolayı olduğu düşünülmektedir. $Cr(Si_{1-x}Al_x)_2$ ve $Cr_{1-x}V_xSi_2$ tek kristalin artan sıcaklık ile birlikte ısısal iletkenliği düşmektedir.

Belirli sıcaklık aralığında, sıcaklıktaki artış ile, $Cr(Si_{1-x}Al_x)_2$ ve $Cr_{1-x}V_xSi_2$ tek kristalin ısısal iletkenliği artan taşıyıcı-fonon saçılmasından dolayı düşer. Al veya V konsantrasyonu artışı ile $Cr(Si_{1-x}Al_x)_2$ veya $Cr_{1-x}V_xSi_2$ tek kristalin ısısal iletkenliğindeki azalış, güçlendirici nokta-kusur fonon saçılmasından kaynaklıdır.

Taşıyıcı katkısı, artan sıcaklık ile azalır. Bu durum, sıcaklıktaki artış ile elektriksel dirençteki artışa dayandırılabilir[41,42].

$Cr(Si_{1-x}Al_x)_2$ tek kristal sisteminin veya $Cr_{1-x}V_xSi_2$ tek kristal sisteminin kafes katkısı, artan sıcaklık ile düşer. Bu durum, artan fonon saçılmasının yanında noktasal kusur fonon saçılmasından kaynaklıdır.

Kafes katkısı, artan Al veya V konsantrasyonu ile azalır. Sonuçta, Al katkılama, $Cr(Si_{1-x}Al_x)_2$ tek kristal sisteminin ; V katkılama ise $Cr_{1-x}V_xSi_2$ tek kristal sisteminin ısıl iletkenliğinin düşmesini sağlar[41,42].

Termoelektrik malzemelerin performansı 2.3 denklemi ile hesaplanabilmektedir.

$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho \kappa} \qquad \textbf{(2.3)}$$

ZT : termoelektrik malzemelerin performansı

S : seebeck katsayısı

T : sıcaklık (K)

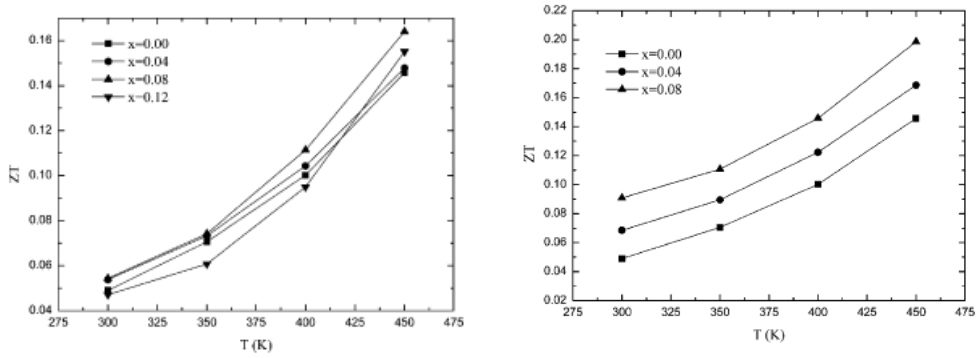
ρ : özgül direnç

κ : ısıl iletkenlik

<u>300-450 K sıcaklık aralığında x≤0.08 olduğu durumda</u>;

- Sisteme Al katkılanması Seebeck katsayısı değerini yükseltir.
- Sisteme V katkılanması da Seebeck katsayısı değerini yükseltir.

Sıcaklığa karşı hesaplanan termoelektrik malzeme performans değerlerinin değişimi Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



(a) **(b)**

Şekil 2.9 : (a) $Cr(Si_{1-x}\ Al_x)_2$ tek kristal fazının sıcaklığa karşı ZT değerleri (b) $Cr_{1-x}V_xSi_2$ tek kristal fazının sıcaklığa karşı ZT değerleri [41,42].

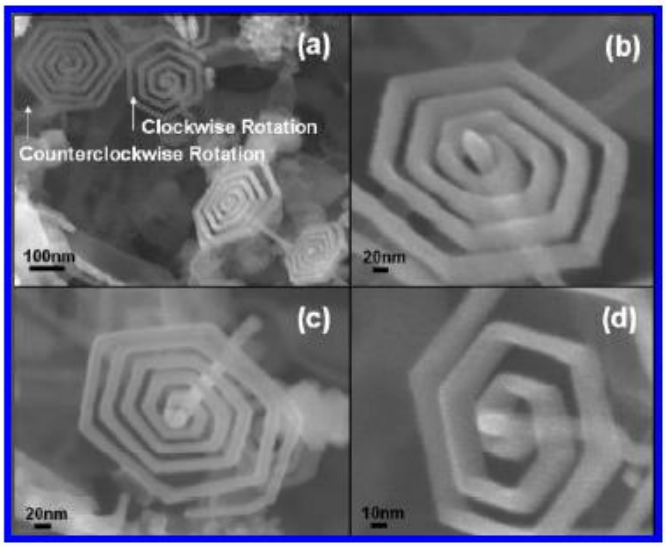
2.4.4 $CrSi_2$ hegzagonal nanoağ eldesine yönelik çalışmalar

Huato Wang,Jian-Chun Wu,Yiqiang Shen,Gongping Li., Zhou Zhnag 'ın yapmış olduğu deneylerde, eşsiz hegzagonal nano ağımsı (nanoweb) morfolojisine sahip, tek kristalli $CrSi_2$ nanoyapıları, ilk defa başarılı bir şekilde sentezlenmiştir[43].

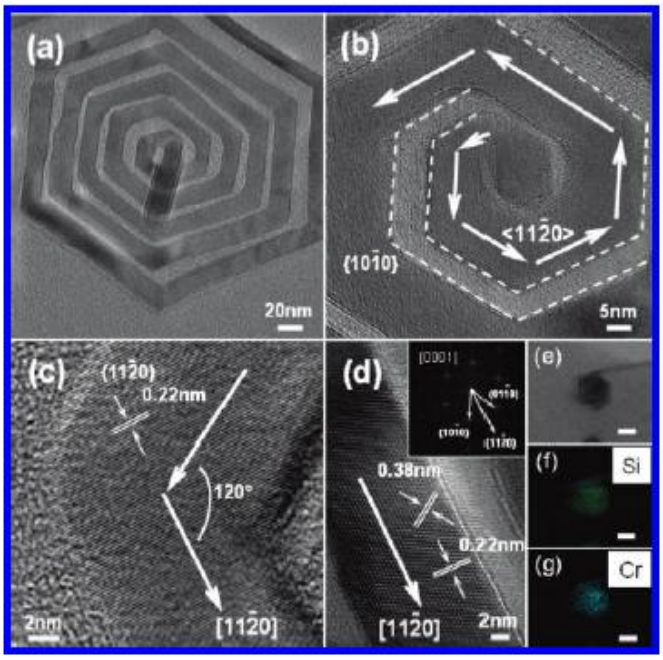
Deneyde, kendilerinin tasarlamış olduğu buhar aktarım büyüme sistemi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Bu sistem kuvars tüplerden oluşan, yatay tüp fırını ile ısıtılmış olup; Cr kaynağı olarak 40 mg $CrCl_2$, Si kaynağı olarak ise tek kristal Si altlık kullanılmıştır. Gaz akışı ve buhar konsantrasyonunun gerçek zamanlı ayarlanabilmesinin, $CrSi_2$ büyüme morfolojisi üzerine çok ciddi bir etki yapmış olduğunu belirtmişlerdir. %99.99 saflık oranına sahip Ar, 100-400 sccm şeklinde taşıyıcı gaz olarak belirlenip, kuvars tüp içerisindeki basıncın 2-40 mbar civarında korunması sağlanmıştır. $CrSi_2$ nanoağların büyümeleri için büyüme parametreleri; basınç, gaz akışı ve altlık/kaynak sıcaklığı ayarlanmıştır.

Gözlemlerinde ayrıca Si buhar konsantrasyonu ve onun değişiminin de morfoloji üzerine etkisi olduğunu belirtmişlerdir. Büyüme sıcaklığı, 850^0C sıcaklığa ulaşır ulaşmaz, gaz akışı 100 sccm'den 400 sccm' e arttırılıp, fırın içerisindeki basıncın da aynı anda 20 mbar'dan 3 mbar' a arttırılmasını sağlamışlardır. Gaz akış hızının ve gaz basıncının dikkatlice ayarlanması gerekliliği bildirilmiştir. Çünkü bunlar, nano ağların büyüme yönlerinin ön koşulunu oluşturmaktadır[43]. Ve sonuçta oluşan yapılar; kalınlığı 10-30 nm, uzunluğu 150-200 nm hegzagonal yapılardır.

Şekil 2.10 b ve Şekil 2.11a'da gösterildiği gibi, nano ağların altında daima bir çubuk (stem) vardır ve nano ağların asıl olarak bu stemden büyüdüğünü öngörmüşlerdir.



Şekil 2.10 : (a)saat yönünde ve saat yönünün tersi yönde oluşmuş $CrSi_2$ nano ağların (nanoweblerin) SEM görüntüleri (b)koherent yapının üstten görünüşü (c) nano ağların bireysel ve ağlara dik bir gövde altında desteklenmesi, destek çubuğu(stem) ve onun çevresinde gelişmiş nano ağlar (d) yandan yakın görüş [43].



Şekil 2.11 : (a,b) $<11\bar{2}0>$ yönü boyunca $CrSi_2$ nano ağların büyümesinin tipik TEM görüntüsü (c,d) c ekseni boyunca alınmış HRTEM görüntüsü (e-g)$CrSi_2$ nano ağların EDS element haritası [43].

Nano ağ oluşumu için düşündüklerini, adımlar halinde açıklamışlardır;

I. Düz $CrSi_2$'ler, Si altlıklar üzerinde, kararlı Ar akışı altında, buhar-katı (vapor-solid) mekanizması vasıtasıyla büyür. (ki bunlar nano ağların çubukları)

II. Ar akış hızının değişimi, nano ağ büyümesinde büyük etkiye sahiptir. (Ar akış hızı ayarlandığı zaman, nano ağların büyüme yönleri değişmektedir.)

III. Nano ağların baştaki, ilk bükülmesinden sonra, elektrostatik kuvvet büyüme yönlerini etkilemeye başlamaktadır. Çünkü komşu segmentler arasındaki kısa mesafelerin etkileşmesi söz konusu olmaktadır.

Sentezlenen nano ağların XRD paternleri incelendiğinde, $CrSi_2$ fazıyla eşleştiği görülmüştür.

Nano ağ parçalar, başlangıç aşamasındaki gibi iyi tanımlanmış hegzagonal şekle bağlıysa, aralıksız olarak döneceklerdir ve saat yönü dönüşü veya saat yönünün dış yönü dönüşüne önem verilmeksizin ağımsı bir morfoloji yapısı ile sonuçlanacaktır. Eğer nano ağlar, büyümenin ilk aşamalarında düzensiz dönüşler geliştirirse, son morfoloji ağımsı yapı yerine çatalımsı yapı gözlemlenir. Nano ağlar boyunca olan nano çatalımsı ağlar, yüklü yan duvar yüzeylerinin elektrostatik enerjilerinin minimizasyonunu ilgilendiren oluşum mekanizmasını destekler [43].

Nanoyapıların büyümesi ve muhtemel morfoloji; toplam serbet enerjinin minimizasyonu tarafından ileri sürülmüştür. (Toplam serbest enerji derken; yüzey enerjisi, deformasyon enerjisi, elektrostatik enerji ve buna benzer enerjilerin söz konusu olduğu düşünülmektedir.)

Nano ağların elektrostatik enerjisi iki kısmı kapsamaktadır:

- ✓ Biri, segmentler dahilinde, (-) yüklü yüzeylerle (+) yüklü yüzeyler arasındaki saklanmış enerji (içteki elektrostatik enerji=Einner)
- ✓ Diğeri ise, en yakın segmentlerdeki (-) yüklü yüzey ve (+) yüklü yüzey arasındaki saklanmış enerjidir. Buna dışsal elektrostatik enerji denir. (Eouter)

İki tür enerji de elektrostatik enerji olarak dikkate alınıp, kapasitör benzeri elementlerde saklanmıştır. Modelin beklenen sonucu, ard arda gelen segmentler arasındaki dönüş açılarının belirlenebilmesini bulmak içindir. Elektrostatik enerjisin hesaplanması, farklı bükülme tarzlarının arasındaki geçişe götürmüştür[43].

2.5 $CrSi_2$ İnce Film Üretim Yöntemleri

Daha önceden yapılan çalışmalarda silisyum üzerine $CrSi_2$ film hazırlamak için çeşitli teknikler kullanılmış olup bunlar Şekil 2.12'de gösterilmiştir [4].



Şekil 2.12 : Daha önceden yapılan çalışmalarda silisyum üzerine $CrSi_2$ film hazırlamak için çeşitli teknikler [4].

2.5.1 Katı faz reaksiyonu (Solid phase reaction)

Bu teknikte metal tabakanın; önceden temizlenmiş Si üzerinde oda sıcaklığında, yüksek veya ultra yüksek vakum haznesi içinde biriktirilmesi esasına dayanır. Akabinde belirli sıcaklıkta silisit filmi oluşturabilmek için Me/Si sistemi tavlama işlemine tabi tutulmaktadır [7].

İşlem sıcaklığı T = 400-450°C arasında olup, ilk oluşan bileşim ise; $CrSi_2$'dir[7].

Ana problem ise filmler arası çatlaklar ve adacıkların oluşmasıdır. Bu filmler arası çatlak ve adacıkların oluşma sebebi ise; artan sıcaklıkla $CrSi_2$ ve Si arasında uyumsuzluğun artmasıdır.

Bunun da nedeni; film oluşumu esnasında Si 'un baskın olup, yer alan mekanizmasına sahip olmasıdır. Büyüme kinetiği reaksiyon kontrollüdür.

- Si<100> ve buharlaştırılmış Si altlık üzerine oluşturulan silisitlerin kinetiğini Lien ve arkadaşları incelemişlerdir [44].

Si <100> silisyum altlık (Si^c) ve buharlaştırılmış (Si^e) amorf silisyum altlık üzerine oluşturulan Ni_2Si, NiSi, Pt_2Si, PtSi ve $CrSi_2$ yapıların büyüme hızları üzerine

araştırmalar yapıp, oluşum kinetiğini incelemişlerdir. Silisitlerin bazı fazları, Si^c ve Si^e altlıklar üzerinde bulunmuştur.

Yapılan incelemelere göre; Si^c altlık üzerine oluşturulan silisitlerin büyüme hızı, Si^e altlık üzerine oluşturulanlara benzerdir. Ancak Si^e üzerinde oluşturulan $CrSi_2$ yapısının oluşum sıcaklığı, Si^c altlık üzerinde oluşturulan yapılara göre 50^0C daha düşüktür. Metal-Si^c ara yüzeyindeki kirliliklerin, metal-Si^c reaksiyon sıcaklığını yükseltmesi söylenebilir ve bu durum da $TiSi_2$ ve $ErSi_2$'de olduğu gibi üniform olmayan, yanal biçimli büyümüş silisit reaksiyonuna neden olur. Si^e tabanda oluşturulan $CrSi_2$ yapısı, Si^c üzerinde oluşturulan yapılara göre daha üniformdur.

Elde edilen sonuçlara göre, silisitlerdeki mikro yapı farklılıkları; Si^e tabanında Si^c' ye göre daha hızlı silisit büyümesini başlatmaktadır; örnek olarak da Ni_2Si ve Pd_2Si verilmiştir. $CrSi_2$ yapısında ise silisyum ve krom filmlerin art arda buharlaşması ile Cr-Si^e ara yüzeyi, Cr-Si^c arayüzeyinden daha temiz olur. Si^e için $CrSi_2$ yapısının oluşum sıcaklığı 400^0 C civarındadır. $CrSi_2$'in Si^e üzerinde lineer büyüme hızı, Si^c 'dan biraz daha hızlıdır.

Dahası, Rutherford geri saçılımlı spektrumu ve optik mikroskop ölçümlerine göre, $CrSi_2$ filmi Si^e üzerinde yana doğru daha uniform gözlemişlerdir. Buna benzer gözlemler, $ErSi_2$ ve $TiSi_2$ yapılarında da gözlemlenir. Bu durum, Cr-Si^e ara yüzeyinde olmayan, ancak Cr-Si^c ara yüzeyinde arayüzeysel kirliliklerin karışmasının varlığındandır[44].

$CrSi_2$ yapısında silisitlerin büyümesi, silisit çekirdeklenmesi ile kontrol edilir.

Si^c 'a göre Si^e üzerinde, $CoSi_2$ ve CoSi silisitleri dışında, silisitlerin büyüme hızı daha hızlıdır.

Si^c ve Si^e üzerinde oluşan silisitler, farklı kinetiğe sahiptir. $CrSi_2$ filmde Si^c'e oranla Si^e üzerinde büyüme daha hızlıdır.

Si^c üzerinde $NiSi_2$, $CoSi_2$, psödokritik sıcaklığa sahiptir. Ancak Si^e üzerinde aynı durum söz konusu değildir.

Si^c ' a göre Si^e üzerinde $NiSi_2$, $CoSi_2$, $CrSi_2$ ve $TiSi_2$ daha düşük sıcaklıklarda oluşur.

Si^c 'a göre Si^e üzerinde silisitler yanal olarak daha üniformdur.

Si^c-metal ara yüzeyinde kirlilikler, belli sıcaklıkta(Si^e metal ara yüzeyinde silisit oluşması için yeterli sıcaklık) silisit oluşumunu durdurabilir. Sıcaklık yükseldiği

zaman ilk olarak silisit oluşumu, kirlenmiş ara yüzeyin zayıf noktalarında meydana gelir. Silisit yanal biçimde, üniform olmayan bir şekilde büyür. Tavlama sıcaklığı yükselirken, ara yüzeysel kirliliklerin etkileri azalır[44].

$NiSi_2$ ve $CoSi_2$ de, arayüzeysel kirlilikler, oluşum sıcaklığını yükseltmez veya yanal üniform olmayan büyümeye sebep olmazlar. İşte bu nedenle, bu silisitler ilk başta oluşmaz. Çünkü daha önceki fazlar metalle beraber dominant hareket eden tür olarak büyürler. Böyle bir olay sırasında eğer arayüzeysel kirlilikler varsa bunlar, silisyum-silisit arayüzeyinde toplanmak yerine örnek yüzeyine doğru itilirler[44].

Si^e altlığında, Si^c altlığına göre daha yüksek kitlesel kirlilik konsantrasyonu önceki silisyum yüzeyinde daha düşük büyüme hızlı silisit oluşumuna neden olabilir. Si^e altlığında CoSi yapısının büyüme hızının daha yavaş olmasının sebeplerinden birinin bu olduğunu düşünülmüştür.

İki farklı altlık üzerinde oluşturulan silisitler, birtakım farklılıklara sahiptir. Buharlaştırılmış silisyum altlık ve Si<100> altlığı üzerinde oluşturulan silisitler arasındaki farklılıklar ve oluşma ihtimalleri Çizelge 2.3'de gösterilmiştir.

Si^e altlığı üzerinde oluşturulan silisit, küçük tane boyutuna ve rastgele tane yönelimine sahipken; Si^c altlığı üzerinde oluşturulan silisit, daraltılmış tane boyutuna ve bu yüzden tane sınırlarında artan konsantrasyona sahiptir. Eğer silisit reaksiyonu boyunca tane sınırları difüzyonu hakim olursa, Si^e altlığında Si^c altlığına göre silisit daha hızlı büyüyebilir. Buna rağmen eğer ki kitlesel difüzyon daha hakimse; kirliliklerin durumlarına, silisit tanelerinin yönelimine ve yapılarına bağlı olacak şekilde Si^e altlığında, Si^c altlığına göre daha hızlı ya da daha yavaş büyüme hızı meydana gelebilir[44].

Si^e altlığının pozitif oluşum enerjisi, silisit oluşumu için itici gücü arttırır. Genelde, büyük itici güç yalnızca büyüme hızını arttırır. Buna rağmen, düşük sıcaklıklarda kararsız olan ince silisit tabakalarında, Si^e altlığının pozitif oluşum enerjisi, silisit oluşum sıcaklığını düşürmektedir.

$CrSi_2$ yapısında, formasyon sıcaklığının düşmesi söz konusudur ancak aynı zamanda Si^e altlığı üzerinde büyütülen filmlerin morfolojisi gelişmektedir. Bu sonuçlar, $CrSi_2$'lerin, ara yüzeysel kirliliklere, nikel ve platinyum silisitlerden çok daha duyarlı olduklarını göstermiştir.

Çizelge 2.3 : Buharlaştırılmış silisyum altlık ve Si<100> altlığı üzerinde oluşturulan silisitler arasındaki farklılıklar ve oluşma ihtimalleri[44].

Silisitler	Karşılaştırma	Nedenleri
NiSi	**(1) Değişiklik yok**	
Ni_2Si	**(1)Silisitler; Si^e'de, Si^c'ya göre daha hızlı büyür**	c,d,a
Pt_2Si		
$PdSi_2$		
PtSi	**(1)Silisitler; Si^c'de, Si^e'ya göre daha hızlı büyür**	c,d
Co_2Si	**(1)Silisitler; Si^e'de, Si^c'ya göre daha yavaş büyür**	c
CoSi	**(1)Silisitler; Si^e'de, Si^c'ya göre daha yavaş büyür**	b,c
$CrSi_2$	**(1)Silisitler; Si^e'de, Si^c'ya göre daha hızlı büyür**	a,c,d
$TiSi_2$	**(2) Si^e'de azalan oluşum sıcaklığı**	
	(3) Si^e'de gelişen silisit istikrarı	
$NiSi_2$	**(1)Silisitler; Si^e'de, Si^c'ya göre daha hızlı büyür**	d,c
$CoSi_2$	**(2) Si^e'de gelişen silisit istikrarı**	
	(3) Si^c'de oluşan silisit için psödokritik sıcaklık	

(a) Si^e- metal arayüzeyi; Si^c-metal arayüzeyine göre daha temizdir
(b) Si^e altlığında, Si^c altlığına göre daha fazla kirlilik vardır
(c) Oluşturulan silisitler, farklı mikroyapılara sahiptir.
(d) Si^e altlığı, pozitif oluşum enerjisine sahiptir.

Katı faz reaksiyonu ,$CrSi_2$ filminin Si(111) üzerinde epitaksiyel büyümesine neden olmaktadır.

2.5.2 Reaktif biriktirme (Reactive deposition)

Bu teknikte metal; önceden ısıtılmış Si altlık üzerine biriktirilir.Bu yüzden silisit oluşumu hemen meydana gelir. Film morfolojisi ve kristalliğin; biriktirilen Cr miktarına da bağlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Vantomme ve arkadaşları [9] Si(111) üzerine epitaksiyel $CrSi_2$ büyümesinin yalnızca A oryantasyonu sahip olduğunu göstermişlerdir. Bu arada işlem sıcaklığı T=450°C 1200°C olup süre 5 dk seçilmiştir. Kristal kalitesinin yüksek T ve tavlama sonucu elde edildiği sonucuna varmışlardır[8].

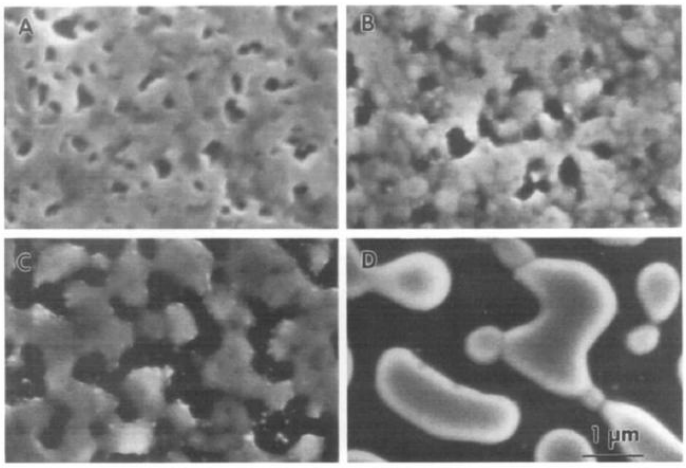
- $CrSi_2$ tabakalarının reaktif biriktirme yöntemiyle eldesini Andree Vantomme ve arkadaşları incelemişlerdir [9].

Bu çalışmada Vantomme ve arkadaşları, Si(111) üzerinde epitaksiyel $CrSi_2$ filmlerin kristalliği ve morfolojisi üzerine çalışmalarını ilk kez fiziksel buhar biriktirme yöntemi, reaktif biriktirme epitaksi (RDE) ile başarılı şekilde gerçekleştirmişlerdir. Uzun erimli epitaksi, iyon sentezinden başka bu yöntem ile gerçekleştirilmiştir.

Si(111) altlıkları üzerine ultra yüksek vakum sisteminde gerçekleştirilen deneylerde Cr biriktirilerek, $CrSi_2$ filmler elde edilmiştir. Altlıklar, önce HF+10% NH_4F çözeltisi içinde 30 sn daldırılıp, vakum odasına konulmuştur. 5 dakika boyunca 200^0C ve 15 dakika boyunca 400^0C sıcaklıklarda tutulmuştur. Son olarak, $30A^0$ Si, 800^0C sıcaklıkta altlık üzerine biriktirilmiştir. Cr yayındırılması sırasında, Si altlıklar 450^0C sıcaklıkta muhafaza edilerek, silisyumla metalin reaksiyonuna izin verilmiştir. Bu tekniğe genelde reaktif biriktirme epitaksi (reactive deposition epitaxy) adı verilir. Cr tabakalarının kalınlığı, 35-800 A^0 arasında değişmektedir.

$CrSi_2$ tabakaları, Si(111) altlığı üzerine, 450^0C sıcaklıkta metalin silisyumla tam etkileşmesine izin verilerek, Cr atomlarının biriktirilmesi ile oluşturulmuştur. Daha önceden yapılandırılmış epitaksiyel film, 1200^0C 'ye kadar olan tavlama ile kaplama daha güçlendirilir. Çok yüksek sıcaklıklara çıkıldığında, ilk başta oluşturulan silisit film tabakaları $CrSi_2$ adacıklarına ayrılmıştır. Tavlama sıcaklığının daha da artmasıyla yükseklik ve çap boyutları da artmıştır[9]. Si(111) üzerinde $CrSi_2$ epitaksiyel filmler bölgesel olarak başarılı bir şekilde büyütülmüştür. $CrSi_2$ tanelerinin gözlemlenen iki muhtemel yönlenmesi vardır. İlk yönlenme A tipi, -0.14% civarında çok küçük bir kafes uyumsuzluğuna sahiptir. İkinci yönlenme B tipi, $CrSi_2$ kafesinin yüzey normali etrafında A tipine göre 30^0 döndürülmesiyle elde edilmiştir. Yüksek enerjili elektron difraksiyon paterni kullanılarak yapılan ölçümlerde, $CrSi_2$ fazının A tipi yönlenmesi görülmüş olup, B tipi yönlenmeye rastlanmamıştır. Filmlerin kristal kalitelerini yükseltmek amaçlı, örnekleri tavlama işlemine tabii tutmuşlardır [9].

Farklı kalınlıklı ve farklı sıcaklıklarda yapılan tavlama işlemleri sonuçlarında, yüksek sıcaklıklara çıkıldığı zaman başlarda gözlemlenen neredeyse sürekli $CrSi_2$ tabakaları, adacıklara ayrılmıştır. Şekil 2.13, Si(111) altlığı üzerine, 285 A^0 kalınlıklı Cr 'un biriktirilmesi göstermektedir.



Şekil 2.13 : Si(111) altlığı üzerine, 285 A^0 kalınlıklı Cr 'un biriktirilmesi gösterilmektedir. (A)T=450^{0}C sıcaklıktaki (B)T=1000^{0}Csıcaklıktaki (C)T=1100^{0}C sıcaklıktaki (D)T=1150^{0}C sıcaklıktaki görüntüleridir [9].

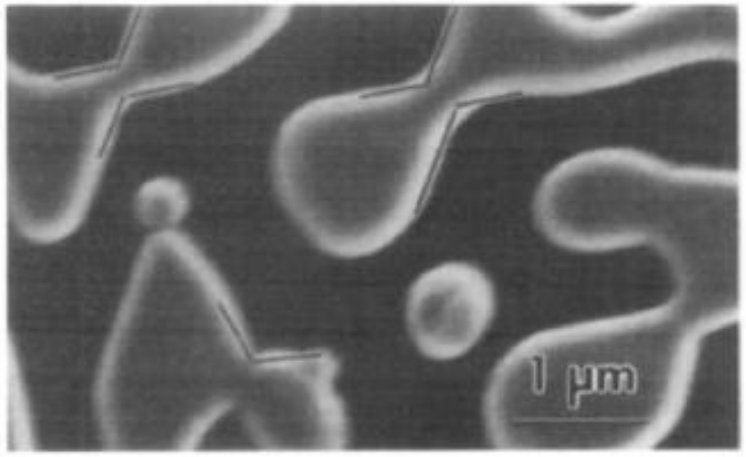
Şekil 2.13 A'da ,biriktirilen $CrSi_2$ tabakası, Si altlık üzerini tamamen kaplamamış olup, silisit tabakasında küçük delikler (hole) gözlemlenmiştir. Yüksek sıcaklıklara çıkıldığında bu delikler genişlemiştir (B durumu). Yoğunlukları düştüğü halde, büyüklükleri daha yüksek bir oranla artar ve bu sayede önce biriktirilmiş (as-deposited) filme göre daha fazla Si bırakır. Bu olay, D durumunda gösterilmiştir.

Şekil 2.13 ve Şekil 2.14' te görüldüğü gibi bu deliklerin Si altlığa kadar aşağı indiği görülmektedir.

Böylece tamamen krom silisit tabakaları kırılır ve silisit adacıkları oluşmaya başlar ve bunlar da silisyum altlıklar üzerinde dağılırlar. Arada oluşmuş deliklerden (1150^{0}C), daha sona birbirine bağlı silisit yüzeyleri oluşması (1000^{0}C) şekil C ve D'de gösterilmiştir.

Biriktirilen Cr tabakasının kalınlığı sabit olduğu zaman, adacıklar tavlama sıcaklığı arttıkça genişleyerek büyür. $CrSi_2$ adacılarının büyüklüğünün Cr kalınlığının artmasıyla büyüdüğü gözlemlenmiştir.

Şekil 2.14'te , T=1200 ^{0}C sıcaklıkta tavlama sonucu oluşan yapıda 3-fold simetri açıkça görülmektedir. Silisit adacıkları, 120^0 açılarla tercihli olarak yönlenmişlerdir. 3-fold simetrinin görülmesi çok şaşırtıcı olmamakla birlikte, aslında beklenen bir durumdur. Çünkü $CrSi_2$ hegzagonal kafes yapısına sahiptir.



Şekil 2.14 : Si(111) altlığı üzerine T=450^{0}C sıcaklığında reaktif biriktirme yöntemi ile 240 A^0 kalınlıklı Cr biriktirilmesi işleminden sonra, T=1200 ^{0}C sıcaklığında 5 dakika boyunca tavlama işlemi görmesi sonucu oluşan yapının SEM mikrogörüntüsü [9].

Şekil 2.13 B'den Şekil 2.13 D'ye kadar görünen deliklerin genişlemesi, yapıdaki Si içeriğinin artmasına neden olmuştur. Bu adalanma etkisinin diğer başka bir sonucu da, filmin tek bir kalınlığa sahipmiş gibi karakterize edilememesidir. Çünkü kalınlıkları film boyunca farklı farklıdır. Bu yüzden, yaptıkları ölçümlerde, farklı farklı yükseklikler olduğu için her zaman kullanılan Cr miktarını referans almışlardır.

Silisit üzerindeki kaplanmış alan, alansal oran olarak tanımlanmış olup bu kaplanmış alanların oranına da α denilmiştir. Görünen Si atomlarının, Cr atomlarına oranını x değeri ifade etmek üzere, kaplanmış alanların hesap denklemi 2.4'te verilmiştir.

$$\alpha = \frac{6.72}{x+4.72} \qquad \textbf{(2.4)}$$

Örnek verilecek olursa, x=2 olduğu zaman α=1 olur. Bu durum örneğin, tamamının silisit ile kaplanmış olduğu anlamına gelmektedir.

Ortamdaki silisyum miktarı, 900^{0}C sıcaklığa kadar yavaşça artar. Ancak daha sonra adacıkların genişleyerek büyümesiyle Si, çok hızlı bir şekilde artmaya başlamıştır.

Daha yüksek tavlama sıcaklığı ya da daha az Cr biriktirilmesi ile, daha yüksek oranda Si fraksiyonu elde edilmiştir. Ancak Cr kalınlığı çok küçük olduğu zaman, biriktirme sonunda daha ileri bir tavlama olmadan çoktan dağılmış bir yapı gözlemlenmiştir[9].

Krom kalınlığı 20 A^{0}' den daha az olduğu zaman, silisit tabakaları tamamen koherenttir. Daha fazla Cr biriktirildiği zaman, film rahatlamaya başlar ve sonunda kafes sabitleri ortamınkine eşitlenir.

Shiau ve arkadaşları[41] Farklı yönelimli (001),(011),(111) Si altlık üzerine uygulama yapmışlardır. En iyi epitaksiyel tabaka kalitesinin Si(111) altlık üzerinde meydana geldiğini ve en kötü epitaksiyel tabaka kalitesinin ise Si(011) altlık üzerinde meydana geldiğini bulmuşlardır. Çünkü Si(001)üzerinde büyüyen filmler, dağınık $CrSi_2$ adacıklarından oluşurken; Si(111)üzerinde büyüyen filmlerde adacık yapısı gözlemlenmemiştir[41]. Yüksek sıcaklıklarda $CrSi_2$ / Si(001) ara yüzey enerjisi, film veya altlığın yüzey enerjilerinden çok daha yüksek olduğu için bu şekilde gerçekleştiğini belirtmişlerdir[8].

2.5.3 İyon demetiyle sentezleme (Ion beam synthesis)

En yüksek kaliteli $CrSi_2$ filmler iyon demetiyle sentezleme yöntemi kullanılarak elde edilmektedir. Bu teknik iki adımdan oluşmaktadır;

- İmplantasyon boyunca belirli sıcaklıkta ısıtılan Si altlık üzerine metal iyonlarının implante edilmesi
- Sistemin, 1000^{0}C civarında tavlanması işlemleridir.

White ve arkadaşları[8] , Si(111) üzerine Cr^{+} implante ederek Si/$CrSi_2$/Si heteroyapısında sürekli $CrSi_2$ tabakalar yaratmışlardır. İşlem sıcaklığı 350-470°C olup, tavlama sıcaklığı 1100°C alınmıştır. Ancak müteakip tavlamanın ise $CrSi_2$ tabakasında ve Si üst tabakasında çatlakların oluşmasına yol açtığı bildirilmiştir. Bunun sebebi ise artan sıcaklık ile birlikte $CrSi_2$/Si sisteminin kafes uyumsuzluğunun artmasının etkisidir.

Dudda ve arkadaşları[10] Si(111) üzerinde tek kristal $CrSi_2$ filminin IBS yöntemi ile büyütülüp , 1000 °C'de tavlanması sonucu etkilerini incelemişler.[8,10]

2.5.4 Reaktif beraber biriktirme

Katı faz reaksiyonu ve reaktif biriktirme tekniğinden farklı olarak bu tekniğin avantajı; uzun erimli atomik difüzyonunu kısıtlamasıdır.

Reaktif biriktirme ve katı faz reaksiyonu teknikleriyle oluşturulan silisitler için biriktirilen malzeme ve tabanın atomik difüzyonu önemlidir. Bu yöntemlerle yapılan

silisit oluşumları boyunca Cr ve Si arasındaki kimyasal reaksiyonlar $Cr/CrSi_2$ arayüzeyinde oluşup, Si atomu etkili bir difüzyon parçası durumuna gelmektedir. Bu sebepten, $Cr/CrSi_2$ arayüzeyine ulaşmak için Si atomları, kurulu olan $CrSi_2$ tabakasından difüze olmalıdırlar. Bu içsel yayınma da yanal atom difüzyonuna eşlik eder[5,8].

Reaktif biriktirme yöntemi ve katı faz reaksiyonu ile büyütülen filmlerdeki yanal atom difüzyonu ise deliklerin ve adacık tipli büyümelere de sebep oluyor. Bu durum da belirli stokiyometrik oranlarda metal ve Si atomlarının eş zamanlı olarak gönderilmesiyle önlenebilir.

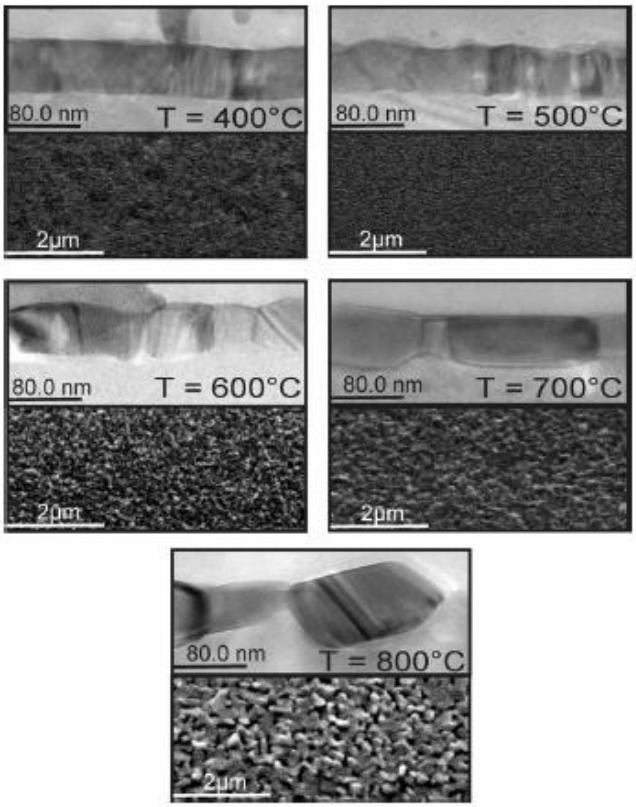
Reaktif birlikte biriktirme yöntemiyle yapılan deneyde altlık sıcaklığı artışı ile tabaka morfolojisi ve oryantasyonunda görülen değişimleri incelemişlerdir[5].

Ana değişkenler altlık sıcaklığı ve biriktirme hızıdır [8]

Şekil 2.15' te; fimlerin yüzey pürüzlülüğünün, artan altlık sıcaklığı ile önemli ölçüde arttığı gösterilmektedir. Bu yüzden, $T=400^0C$, $T=500^0C$ ve $T=600^0C$' de işleme tabii tutulan silisit filmlerin, 20-60 nm boyutları arasında değişen küçük kristalitlerden oluşmakta olduğu ortaya konulmuştur. Kalınlıkta ise bir homojenite sağlanmıştır.

Uygulanan bu biriktirme tekniğinin amacı, Si (001) altlık üzerinde yalnızca bir epitaksiyel oryantasyona sahip devamlı silisit tabakalarının oluşturulmasıdır. Altlık sıcaklığının 700 ^0C değerine çıkartılması, tercihli olarak $CrSi_2(001)IISi(001)$ yönelimli silisit filmlerin oluşmasına neden olmuştur. Buna rağmen, altlık sıcaklığının 700 ^0C'den 800 ^{0} C'ye çıkartılması ise farklı oryantasyona sahip $CrSi_2$ tanelerinin oluşuma neden olmuştur. 700 ^{0} C' nin üzerinde devamlılık gösteren silisit filmler, yüksek sıcaklıklardaki aglomerasyondan kaynaklı delikler oluşturmaya başlamıştır[5]. Artan sıcaklıkla birlikte silisit kristalit boyutları ise yaklaşık 150 nm civarını bulmuştur. Yapı bütününe bakıldığında farklı kalınlıklı kristalitlerin varlığı gözlenmiş ve yüksek ara yüzey pürüzlülüğü dikkat çekmiştir. Bu yüzden 700^0C altlık sıcaklığı optimum bir sıcaklık olarak kabul edilmiştir [5].

Sıcaklık $T=800^0C$ 'yi bulduğunda ise silisit tabakası altlık yüzeyini tamamen kaplayamamış ve kristalit boyutları ise yaklaşık olarak iki katı cıvarına çıkmıştır. Delik boyutu ve yoğunluğunun artması, silisit tabakasının Si altlık yüzeyini bütünüyle kaplayamamasına neden olmuştur.



Şekil 2.15 : Reaktif birlikte biriktirme metoduyla hazırlanan $CrSi_2$ filminin yandan kesit görüntüsü [5].

Si(111) altlığı üzerinde $CrSi_2$ filmini reaktif beraber biriktirme yöntemi ile büyütmek için diğer bir girişim de Haderbache[44] tarafından gelmiştir. Düşük sıcaklıklarda (~450^0C), epitaksiyel tabakaların oluşumlarını rapor etmişlerdir[44]. Haderbache ve arkadaşlarının yapmış olduğu deneylerde, Si(111) altlığı üzerine sitokiyometrik oranlarda Cr ve Si atomlarının birlikte buharlaştırılması, MBE yöntemi ile T= ~450^0C sıcaklıkta $CrSi_2$ epitaksiyel fimlerinin (~100 A^0) büyütülmesi amaçlanmıştır[44]. Deneyler, ultra yüksek vakum odasında yapılmıştır. N tipi Si(111) altlıkları, iyon bombardımanı yöntemi ve ısıl işlemle temizlenmiştir. Silisyum ve krom $5x10^{-10}$Torr basınçta buharlaştırılarak, birlikte biriktirme yöntemi başarıyla uygulanmıştır.

Haderbache ve arkadaşları [46], SPR ve MBE yöntemini karşılaştırarak birtakım sonuçlara varmışlardır. SPR tekniği ile hazırlanan filmde bir ara epitaksiyel CrSi ara yüzeyinin oluşmasıdır. Oluşumları sırasında iki farklı oryantasyonu olan CrSi ve $CrSi_2$ arasındaki rekabet söz konusudur. MBE tekniği ile belli bir yöne sahip ve

yönde en fazla eğilim gösteren, ~0.1% kafes uyumsuzluğuna göre ona karşılık gelen yönde belli bir ince epitaksiyel(~100 A^0)$CrSi_2$ film hazırlanabileceğidir. MBE tekniği Si(111) üzerinde iyi kalitede bir $CrSi_2$ film büyütülmesi için umut vermektedir[46].

2.5.5 Şablon (template) metodu

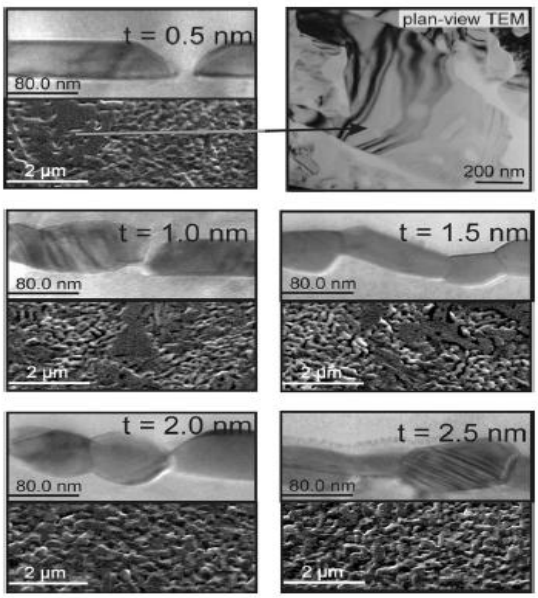
Düşük sıcaklıkta yapılan kaplama kalitelerinin zayıf olması, yüksek sıcaklıkta tavlama işlemi gerektirmektedir. Fakat yüksek sıcaklık ise kristal kalitesini geliştirmesine rağmen çatlak ve delik oluşumuna yol açmaktadır. Düşük ve yüksek sıcaklıkta büyüme mekanizmasını kombine etmek amaçlı şablon tekniği yöntemine gidilip bu yöntemle çok sayıdaki silisitlerin düzgün dağılan epitaksiler olduğu gözlemlenmiştir [8].Sistem iki adımda gerçekleştirilmektedir.

1) İlk adımda düşük sıcaklıkta Si altlık üzerine ince, uniform tek kristal silisit tabakası biriktirilmesi (ki buna şablon adı verilmektedir) ve ardından ;
2) ikinci adım olarak yüksek sıcaklıklarda istenilen kalınlıkta silisit filmin büyütülmesidir.

Bu şekilde önce ince bir metal tabakanın biriktirilmesi, yüksek sıcaklıkta meydana gelen adacık tipli büyüme sorununun önüne geçmektedir. Yapılan farklı bir deneyde iki adım yerine üç adım kullanılmıştır. Bu üçüncü adım ise film oluşumu sırasında verilen ısıdan kaynaklı şablon üzerinde oksitlenme oluşmasın diye, şablon üzerine belirli kalınlıkta amorf silisyum tabakanın kaplanmasıdır [5].

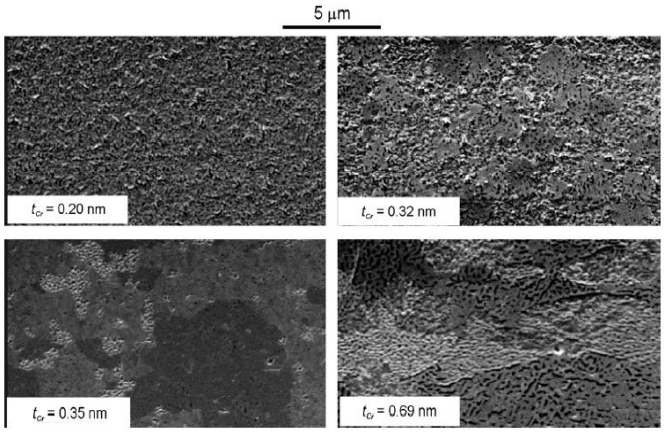
0.5 nm civarı Cr kalınlığına sahip olan şablon oluşturulduğunda en düzenli uniform $CrSi_2$ film eldesi sağlanmaktadır. Template-şablon kalınlığının artması, yapının oldukça değişmesine, film kalitesinin düşmesine yol açmaktadır. Farklı kalınlıklı kristalitlerden oluşan filmler, birbirini izler şekilde film-altlık yüzeyinde pürüzlülüğe yol açmakta olup, bu durum Şekil 2.16'da gösterilmiştir.

Şablonsuz büyüyen film pürüzlü yüzeye sahip olup, boşluklar, delikler içermektedir. Başlangıçta 0.20 nm kalınlıkta Cr template kaplanan tabakalarla, kaplı olmayan tabakalar arasında morfoloji farkı gözlenmemiştir.



Şekil 2.16: Şablon tekniği ile hazırlanan $CrSi_2$ filmin kalınlık değişimi ile yandan kesit görüntüsü [5].

Şekil 2.17'de gösterildiği gibi 0.32 nm kalınlıktan sonra morfolojik bir değişim gözlenmektedir.



Şekil 2.17 : Cr şablon kaplanan tabakaların morfolojik görüntüsü [4].

Yer yer düz bir yüzey olmakla birlikte tabaka hala boşluk da içermektedir. Kalınlık arttırılıp, 0.35 nm kalınlık incelendiğinde ise, morfolojide büyük bir değişim olmaktadır ve neredeyse bütün film yüzeyi pürüzsüz olmaktadır. Boşlukların boyutları ve miktarı da azalmaktadır. 0.41 ve 0.52nm kalınlıklı yapılarda da benzer bir morfoloji gözlenmektedir. 0.69 nm'de aynı şey gözlenmekte ancak boşlukların boyutları ve yoğunluğu artmaktadır[4,5,8].

Düşük Cr kalınlığında Cr-Si tabakası Si tabana ulaşır. Cr kalınlığının artmasıyla ara tabakanın stokiyometrisi aşama aşama krom erişimine gelir. Sonunda, yüksek Cr kalınlıklarında , amorf Cr-Si yüzeyinin üzerinde saf Cr bulunur.

Belli bir Cr kalınlığında, bu yüzey kompozisyonunun Cr silisite yakın olduğu kabul edilir. Bu durumda daha sonraki sıcaklık artışları sırasında epitaksiyel $CrSi_2$ şablonu oluşturmak için Cr ve Si atomlarının tekrar düzenlenmesi gereklidir.

Optimal silisit şablonu oluşturmak için gerekli Cr kalınlığının, birbiriyle karıştırılmış Cr-Si tabakanın kompozisyonun $CrSi_2$' e yakın olduğu Cr kalınlığına denk geldiği söylenebilir.

Cr-Si tabakasının üzerinde saf Cr varsa, Si atomları Cr ile etkileşmek için birbirine karıştırılmış bu bölgeden geçmelidir. Bu prosese, aynı zamanda yanal atom difüzyonu eşlik edebilir. Yanal atom difüzyonu da çukur ve adacıkların oluşumuna sebep olabilir. Bu da dengede görülen $t_{Cr} \geq 1$ nm kalın şablonların, şablon olmadan geliştirilen filmlere göre neden $CrSi_2$ tabakalarının kalitesinin etkilenmediğini açıklayabilir.

2.6 Katodik Ark PVD ve CAPVD

Fiziksel buhar biriktirme prosesi , katı bir kaynağın vakum altında buharlaştırılıp; vakumda, düşük basınçlı gaz veya plazma ortamında bir taşıyıcı yüzeyine biriktirilmesi esasına dayanır [47].

Ark buhar kaplaması yüksek akım, düşük potansiyelli arkları katodik elektrot veya anodik elektrot buharlaştırmak için ve buharlaşan malzemeyi altlık üstünde depolamak için kullanır. Bu işlemde, buharlaşan malzeme yüksek miktarda iyonize olur ve yoğun plazma oluşur. Yüksek oranda iyon içeren bu plazmanın içindeki iyonlar taban malzeme üzerine uygulanan negatif potansiyel aracılığı ile hızlandırılarak malzemeye çarptırılır. Bu şekilde kullanılan potansiyele (bias voltajı) bağlı olarak kaplama veya sıçratma oluşur. Yüksek V bias uygulaması ile taban malzemenin ısınması da sağlanır.

Katoda yapılan iyon bombardizasyonu ve anoda yapılan elektron bombardizasyonu elektrotları ısıtır. Fırlatılan malzemenin çoğu termal olarak buharlaşır fakat bir kısmı eriyen damlalar veya katı parçacıklar halinde katottan atılırlar. Katodik ark biriktirme metodu ile ilgili problemler stabilizasyon ve arkın katı yüzey üzerindeki hareketi ve

katı yüzeyden çıkan materyalin eriyen mikron mertebede büyüklüğe sahip globüllerinin oluşmasıdır . Makropartiküller eğer katot erimişse oluşmamaktadır.

Manyetik alan kullanılarak, arkı yönlendirmek için farklı dizaynlar vardır. Yönlendirilen ark kaynakları genellikle rasgele ark kaynaklarından daha az makroparçacık üretirler. Katottaki ark hareketi hangi gazların bulunduğundan (derişiminden), basınçtan, katot malzemesinden, kirliliğinden ve manyetik alandan etkilenmektedir. Hiç manyetik alan uygulanmadığında, ark tamamen rasgele hareket etmeye meyillidir. Eğer katot disk şeklinde ise istatistiki olarak ark genelde merkezde ve erozyon da genelde diskin merkezinde olacaktır. Eğer katoda dik zayıf bir manyetik alan uygulanırsa, ark rasgele hareket edecek ama yüzeyde spiral bir yol izleyecektir. Daha güçlü bir manyetik alanın olması durumunda, ark hareketi yüzeyle manyetik alanın arasındaki açıya göre bulunacaktır. Kavisli bir alanda, nokta yüzey boyunca manyetik alanın yüzeye normali sıfırlanacak şekilde hareket edecektir[48].

Katodik ark plazma işleminde ise hedef malzeme üzerinde metalin biriktirilmesi ve sonra bias etkisiyle biriken metalin aynı plazma ile bombardımanının tekrarlı uygulanması sonucu yayındırılması hedeflenmiştir. Geliştirilen bu yöntemde düşük bias voltaj değerinde metalin biriktirilmesi, yüksek bias voltaj değerinde ise biriktirilen bu metalin plazması ile de bombardıman yapılmaktadır. Gene geliştirilen bu yöntem ile metalik alaşımlama ve intermetalik faz üretimi söz konusu olmaktadır[11].

Katodik ark plazma iyonlarının kinetik enerjileri yerdeğiştirme enerjisinden daha büyüktür. Katodik ark plazma iyonları, yüzeyin altına girebilmesi için yeteri kadar yüksek hızlıdır. Bu şekilde alt yüzey plantasyonu (subplantation) yapılabilir. Ark FBB altlık yüzeyinin metal iyonlarla bombardıman edilmesi ile ayrışması standart uygulamasıdır. Bu yaklaşık 800-1500 voltluk bias voltaj uygulanarak gerçekleştirilir.

Bias voltajı yüksek ise, gönderilen iyonlar hızlı gitmektedir. İyonların kinetik enerjisi verilen bias voltajına bağlı olmaktadır. Yüksek hızla gelip hedefe çarparak, sekmekte ve bu şekilde biriktirme sağlanamamaktadır. Yani bombardıman yapılmaktadır.

Bias voltajı düşük ise, gönderilen iyonlar daha düşük kinetik enerjiye sahip olduğundan , hedefe çarptıkları yerde kalmaktadırlar.

Zaten katotta kinetik enerji kazanmış iyonlar bias voltajı arttırılarak daha da hızlandılırlar. Yüzeylerin bu şekilde bobardımanı katodik ark boşalmasıyla elde

edilir ve hızlandırılır[12]. Yüzeye çarpan iyon; sahip olduğu enerjiye ve yüzeyin durumuna göre yüzeyde tutunabilir, implante olabilir, difüzyona uğrayabilir veya yüzeyden atom koparabilir [7,12,15].

Bu yöntemle grubumuzda birtakım çalışmalar yapılmıştır. WC-Co sert metallerin korozyon dayancının katodik ark plazma işlemi ile geliştirilmesi amaçlanıp gerçekleştirilmiştir. Bir katodik ark kaynağı kullanılarak elde edilen metal iyonları düşük ve yüksek bias gerilimleri ile hızlandırılıp kaplama bombardıman döngüleri uygulanmıştır. Plazma kaynağı olarak Cr ve Al kullanılmıştır. Bu yöntemle yüzey özelliklerini geliştirilmesi amaçlanıp tüm yapı incelenmiştir. Numune yüzeyinde meydana gelen değişikliklere iç bölgelere rastlanılmasının sebebinin balistik etkilerden kaynaklanmış olduğu sonucuna gidilmiştir [15].

Diğer bir çalışmada hedef; altlık gövdesinin tamamının alaşımlanması, işlem parametreleri ve altlık konumu üzerinde çalışılarak verim artışını sağlamak, ve yüksek Al içeriğine sahip Al-Cu ikili denge diyagramının bakır zengini bölgesinde intermetaliklerin serbest durması biçiminde üretimi olmuştur. Başarılı bir şekilde gerçekleştirilen deneyde, ikili, üçlü ve daha fazla bileşenli metalik alaşımların, intermetaliklerin, yarı kristal yapıların üretilebileceği görülüp, makroparçacık oluşumunun alaşımlama açısından kaynak olduğu ortaya konulmuştur [11].

Farklı bir çalışmada hedef, taban malzeme yüzeyini alaşımlama ihtimali ve döngü sürelerini ayarlayarak yüzeyde oluşacak fazların oranlarının kontrol edilip incelenebileceğidir. Bakır taban malzemelerinin yüzeyleri alüminyum plazma kullanılarak modifiye edilip, taban malzeme yüzeyinde Cu katı çözeltisi ve intermetalik birtakım fazların oluşturulması amaçlanıp, başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir[12].

Diğer bir çalışmada ise, niyobyum katodik ark plazması kullanılarak titanyumun alaşımlanması ile niyobyum- titanyum yapılarının üretimi hedeflenmiştir. Katodik ark plazma işleminde yapılan yüksek bias sayesindeki iyon bombardımanı ile yapıda hata oluşturmak sağlanıp ve bu hatalardan yararlanarak da niyobyumu yapıya sokmak amaçlanmıştır. Bu yöntem ile Nb-Ti difüzyonu sağlanıp, süper iletken özellik gösteren yapı oluşturulmuştur. Bu yöntemin katı-katı difüzyonun çalışmalarıyla karşılaştırıldığında çok daha hızlı bir difüzyon kinetiği sunmuş olduğu görülmüştür [14].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmamızda, Katodik Ark Plazma İşlemi Yöntemi ile $CrSi_2$ ince filmlerin oluşturulması ve üretilmesi amaçlanmıştır. Büyütülen bu $CrSi_2$ ince filmlerin yapısal özellikleri ve yüzey morfolojileri incelenmiştir.

Taban malzeme olarak Si altlıklar kullanılan deneyde, katot malzemesi olarak Cr malzeme kullanılmıştır. Kaplama ve yayındırma adımına geçilmeden önce, taban malzemeye yüzey temizliği uygulanmıştır. Temizleme işlemini kaplama-yayındırma çalışmaları izlemiştir. Kaplama ve yayındırma çalışmaları, DA bias uygulanarak yapılan deneyler ve darbeli bias uygulanarak yapılan deneyler olmak üzere iki alt başlık altında çeşitli parametreler değiştirilerek incelenmiştir. Kaplama- yayındırma çalışmalarında; prensip olarak Si taban malzeme üzerine Cr metal biriktirilmesi ve sonra bu biriktirilen metalin aynı metal plazması ile tekrarlı döngü uygulanıp, yüksek bias voltajında bombardıman edilip ısı, iyon karışımı etkileri ile altlık malzemeye yayındırılması üzerine çalışmalar yapılmıştır. Yapılan bu işlemde, buharlaşan malzeme yüksek miktarda iyonize olur ve yoğun plazma oluşur. Yüksek oranda iyon içeren bu plazmanın içindeki iyonlar taban malzeme üzerine uygulanan negatif potansiyel aracılığı ile hızlandırılarak malzemeye çarptırılır. Bu şekilde kullanılan potansiyele (bias voltajı) bağlı olarak kaplama veya sıçratma oluşur. Yüksek V bias uygulaması ile taban malzemenin ısınması da sağlanır. Katodik Ark Plazma İşleminde en önemli rolü, bias voltajı alır. Bu yöntem ile yapı oluşumunun yüzey dışında tüm gövdede oluşturulması amaçlanmıştır. Ayrıca geliştirilen bu yöntem ile metalik alaşımlama ve intermetalik faz üretimi söz konusu olmaktadır. Yüksek vakum altında yapılan bu yöntem ile oluşturulan filmlerde oksidasyon ve kirlenme problemleri de ortadan kalkmaktadır. Kaplama-yayındırma işlemi sonrası oluşturulan ince filmlerin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Yapılan deneysel çalışma adımları Şekil 3.1 ‘de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 : Yapılan deneysel çalışma adımları.

3.1 Altlıkların Hazırlanması, Temizlenmesi ve Numune Tutucu Seçimi

Taban malzemesi olarak Si altlıklar uygun boyutlarda kesilerek hazırlanmıştır. Altlıklara kaplama öncesi yüzey temizliği uygulanmıştır.

Altlıklar, ultrasonik sistemde, öncelikle 10 dakika boyunca aseton ve 10 dakika boyunca isopropil alkol ile temizleme işlemine tabi tutulmuştur.

Numune tutucu sistemi geliştirilip, numune tutucu boyutları üzerine tartışılmıştır. Çünkü deneme çalışmaları esnasında; numune tutucunun gereğinden fazla büyük olması, uygulanan bias voltajının hedef yerine tutucuya gitmesi sonucu yayındırma işleminin gerçekleşemediği ve böylece $CrSi_2$ piklerin elde edilemediği sonucuna varılmıştır. Bu yüzden yayındırma problemini aşmak ve yüzey alanı, bunun yanında kalınlık boyunca homojen elementel içerik elde edilmesi için ideal bir numune tutucu tasarımı ve konumu geliştirilmiştir.

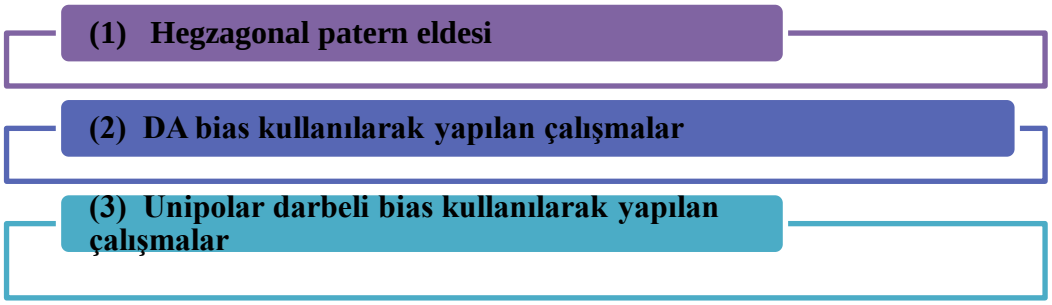
Ultrasonik banyodan çıkan altlıklar dikkatle alınarak numune tutucuya, bu tutucu da sistemde hedefin karşısına yerleştirilmiştir.

3.2 Kaplama ve Yayındırma Çalışmaları

Katodik ark plazma işlemi için Novatec-SIE marka NVT-12 model kullanılmıştır.

Voltaj ve sürelerin, farklı ve tekrarlı kaplama yayındırma durumları için ITM marka IBP-1030 model bias güç kaynağı kullanılıp, işlem süresince numune sıcaklığını ölçmek için Dias marka Pyrospot DG 10N model optik pirometreden yararlanılmıştır.

Kaplama ve Yayındırma çalışmaları, Şekil 3.2'de görüldüğü gibi 3 alt başlık altında yapılmıştır.



Şekil 3.2 : Kaplama-Yayındırma çalışmalarının 3 alt başlıkta toplanması

Deneysel çalışmalarımız boyunca uygulanan kaplama-yayındırma parametreleri Çizelge 3.1'de belirtilmiştir.

Çizelge 3.1 : Yapılan kaplama- yayındırma parametreleri.

DA Bias Uygulama Yapılan Çalışmalar						
Döngü Sayısı	**Katot**	**Taban Malzeme**	**Katot Akımı**	**Kaplama Parametreleri**	**Yayındırma Parametreleri**	**Ar Akışı(sccm)**
1 döngü	Cr	Si altlık	60 A	100 V-10 sn	1000 V	5,6
2 döngü	Cr	Si altlık	60 A	100 V-10 sn	1000 V	5,6
45 döngü	Cr	Si altlık	60 A	100 V-10 sn	1000 V	5,6
50 döngü	Cr	Si altlık	60 A	100 V-10 sn	1000 V	5,6
Darbeli Bias Uygulama Yapılan Çalışmalar						
No	**Katot**	**Taban Malzeme**	**Katot Akımı**	**Darbeli Bias Döngüsü**	**Frekans**	**Ar Akışı(sccm)**
1	Cr	Si altlık	60 A	-35+60	50 kHz	1,5
2	Cr	Si altlık	60 A	-40+55	50 kHz	1,5
3	Cr	Si altlık	60 A	-45+50	50 kHz	1,5
4	Cr	Si altlık	60 A	-50+45	50 kHz	1,5

3.2.1 Hegzagonal patern eldesi

Altlıkların yüzeylerinde herhangi bir pürüz kalmaması ve kaplama işlemine hazır hale getirilmesi için DC gerilimde öncelikle 5 sn boyunca 600 V, sonra 5 sn boyunca 800 V ve son olarak da 5 sn boyunca 1000 V potansiyel farkı uygulandıktan sonra kaplama ve yayındırma aşamasına geçilmiştir.

Yapılan çalışmada hegzagonal paternler oluşabilmesi için buhar fazındaki kromun taban malzemeden buharlaşan silisyumla bileşik yapması gerekliliği ortaya konulmuştur. Bu amaçla taban silisyum malzemenin sıcaklığının atmosferik basınçta 850 ^{0}C'nin üzerinde olması gerekmektedir. Bu nedenle hegzagonal patern elde etmeye yönelik çalışmalarda 850 ^{0}C'nin üzerindeki sıcaklıklarda çalışmaya elverecek parametreler seçilmiştir. Malzeme üzerine ince krom kaplanmasından (100 V bias 10 sn) sonra 1000 V'luk bias voltajı, sıcaklığın 850 ^{0}C'nin üzerine çıkabilecek kadar uygun sürelerde uygulanmıştır. Kaplama kalınlığını arttırabilmek için çevrim sayısı arttırılmıştır.

Farklı döngüler çerçevesinde yapılan deneylerde katot akımı 60 A olarak kullanılmıştır. İşlem sırasında ortamın iletkenliğini sağlamak amaçlı sisteme 5,6 sccm Ar gaz akışı verilmiştir.

3.2.2 DA bias kullanılarak yapılan çalışmalar

$CrSi_2$ filmler, altlıklar üzerinde katodik ark plazma işlemi yöntemi ile hazırlanmıştır. Altlıkların yüzeylerinde herhangi bir pürüz kalmaması ve kaplama işlemine hazır hale getirilmesi için DC gerilimde öncelikle 5 sn boyunca 600 V, sonra 5 sn boyunca 800 V ve son olarak 5 sn boyunca 1000V potansiyel farkı uygulandıktan sonra kaplama ve yayındırma aşamasına geçilmiştir.

100 V düşük bias voltajı altında Cr kaplanan Si altlıklar, bunu takiben 1000 V yüksek bias voltajı altında yaklaşık 1080 ^{0}C sıcaklığa kadar yayındırma işlemiyle krom atomlarının silisyum altlık içine nüfus etmesi sağlanarak $CrSi_2$ filmler elde edilmiştir.

Katot akımı 60 A seçilerek ortam iletkenliğini sağlamak amaçlı 5,6 sccm Ar verilmiştir. Çevrim sayıları arttırılarak oluşturulan filmlerin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

3.2.3 Unipolar darbeli bias kullanılarak yapılan çalışmalar

Bu grup deneylerimizde farklı bir yöntem denenmiştir. DA bias yerine tek kutuplu sekmeli bias (Unipolar pulsed bias) kullanılmıştır.

Sürekli direkt akım potansiyeli tamamen dielektrik bir malzeme ile kaplanan metal elektroda uygulandığı zaman, dielektrik yüzey polarize olur ve neredeyse metal elektrodun voltajına ulaşır. Eğer yüzey potansiyeli negatif ise, plazmadaki iyonları hızlanarak yüzeyden saçılır, ikincil elektron yayınlar , atomik yüzey işleme ve ısınmaya sebebiyet verir. Buna karşın, ikincil elektron yayınlama katsayısı birden küçüktür, yüzeyde pozitif yük yoğunluğu oluşur ve bombardıman enerjisi düşer ve en sonunda sönümlenir. Bu problem sürekli direkt akım yerine atımlı direkt akım kaynakları kullanılarak yok edilebilir. Atımlı direkt akım 50-250 kHz arasında bir potansiyel kullanır, potansiyel, atım aralığı, kullanılırsa kapanma zamanı ve atım polaritesi değiştirilebilir [48].

Potansiyel artması ve azalması atım sırasında çok ani olmaktadır.

Voltajın genel olarak negatif olduğu durumda, atım unipolardır (tek kutuplu) veya voltaj polaritesinin kapanma zamanı kullanılarak, negatif ve pozitif değerler arasında değiştiği durumda ise atım bipolar olur.

Sistemimizde unipolar(tek kutuplu) atılımlı lazer kullanılıp, katot akımı 60 A olarak ayarlanmıştır. Sistemdeki gaz akışı 1,5 sccm Ar olup, 50 kHz frekansta çalışılmıştır. 10 dakika boyunca kaplanan numunelerin XRD, SEM görüntüleri incelenmiştir.

Voltaj 300V değerinden 1000V' a kadar kademe kademe arttırılmıştır. Bu artış yapılırken sıcaklığın yaklaşık olarak lineer olduğu görüldükten sonra 100V'ar şeklinde arttırarak 1000V değerine kadar ulaşılmıştır. Deneyler sırasında farklı darbeli bias uygulamaları yapılmıştır.

- (-35% yayındırma , +60% kaplama)
- (-40% yayındırma , +55% kaplama)
- (-45% yayındırma , +50% kaplama)
- (-50% yayındırma , +45% kaplama)

3.3 Karakterizasyon Çalışmaları

Büyütülen bu $CrSi_2$ ince filmlerin yapısal özellikleri ve yüzey morfolojileri incelemek için birtakım karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

- **X-Işınları difraktometresi ile faz tayinleri**

XRD yönteminin, kristal katıların yapısal özelliklerinin tayini ve incelenmesinde önemli bir yeri bulunmaktadır.

$CrSi_2$ ince filmlerin X ışınları ile faz tayinlerini belirlemek için Philips PW3710 model XRD cihazından yararlanılıp, faz tayinlerinde 40 kV-40 mA ile üretilen 0.154 nm dalgaboylu Cu-Kα radyasyonu kullanılmıştır.

X ışını giriş açısı 2° olarak seçilip taramalar 20-100°arasında yapılmıştır. 20-100° arasındaki açılar her biri 0.02° olan adımlar ile taranarak her bir adımda 0.25 saniye boyunca ölçüm alınmıştır. Alınan bu veriler ise X'Pert HighScore programında konulup, ana kartlardan o piklerin ait olduğu fazlar belirlenmiştir.

- **CrSi2 filmlerin SEM ve EDS analizleri**

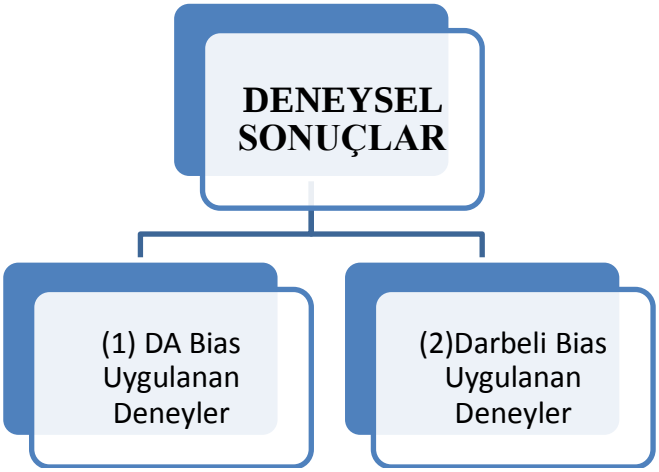
$CrSi_2$ ince filmlerin yüzey ve kesit incelemeleri için JEOL 5410 model taramalı elektron mikroskobundan yararlanılıp, yapıda bulunan krom ve silisyum elementlerinin oranları ise bu cihaza bağlı Norvor su soğutma dedektörlü NORAN 2100 EDS analiz sistemi ile elde edilmiştir.

- **CrSi2 filmlerin FEG-SEM ile incelenmesi**

Yüksek büyütmelerdeki yüzey-kesit incelemeleri ve elementel analiz tayini için, JEOL JSM-7000F model taramalı elektron mikroskop ve Oxford Instruments 7557 analiz sisteminden yararlanılmıştır.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

Üretim parametrelerinin belirlenmesi ile $CrSi_2$ filmlerin yapı ve özellikleri arasındaki ilişkilerin kurulması amaçlanmıştır. Deneysel sonuçlar Şekil 4.1'te görüldüğü gibi iki alt başlık altında toplanmıştır. Öncelikle birtakım işlem parametreleri değiştirilerek film kalınlığının artışı hedeflenmiş olup, film üzerindeki etkileri gösterilmiştir. Diğer bir hedef olarak sürekli direkt akım potansiyeli yerine darbeli akım potansiyeli kullanılması sonucu homojen filmlerin eldesi ortaya konulmuştur.

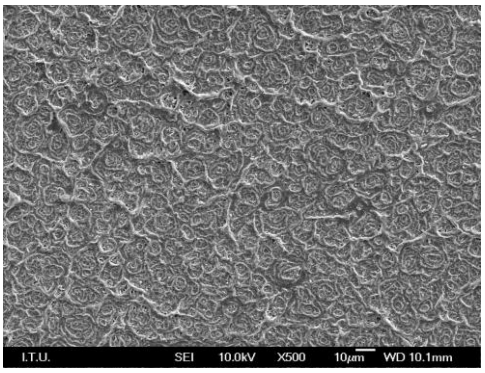


Şekil 4.1 : Deneysel sonuçların alt başlıkları.

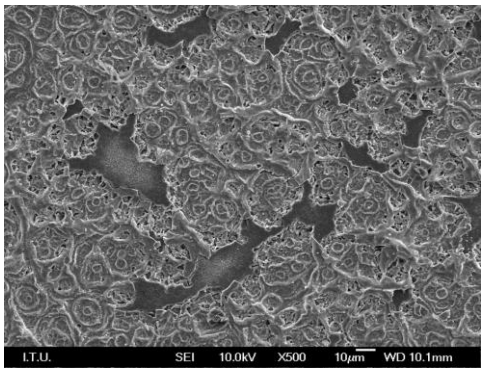
4.1 DA Bias Uygulanan Deneyler

Farklı çevrimlerde elde edilen filmlerin, yüzeyden yapılan SEM incelemelerine göre çeşitli desenler elde edilmiştir.

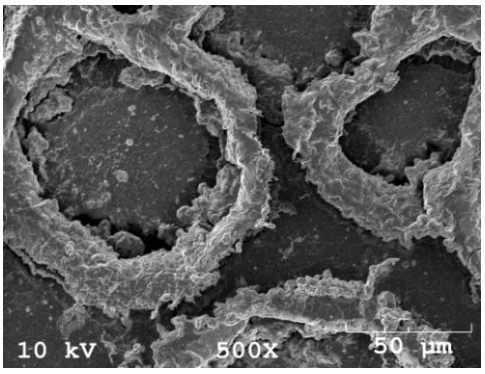
Düşük döngü sayılarında yapılan çalışmalarda, tüm film yüzeyinde mikron boyutlarında hegzagonal yapılar elde edilmiş olup, Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Bu durumun difüzyonun çok hızlı olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Belirli bir kalınlığa kadar epitaksiyel büyüme gerçekleştiği, ancak kalınlık arttıkça epitaksiyel büyümenin bozulduğu gözlemlenmiştir.



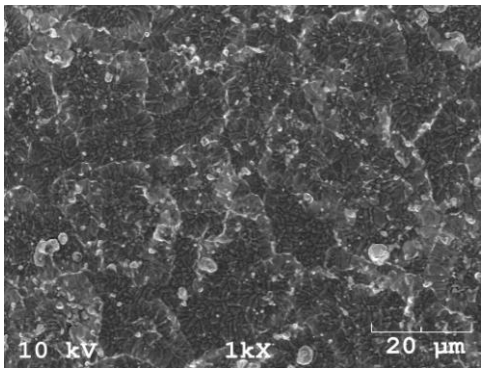
(a) 1 döngü



(b) 2 döngü



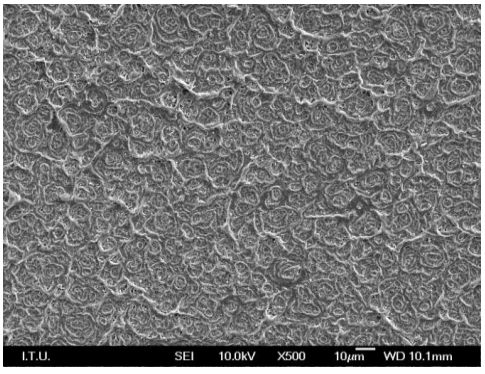
(c) 45 döngü



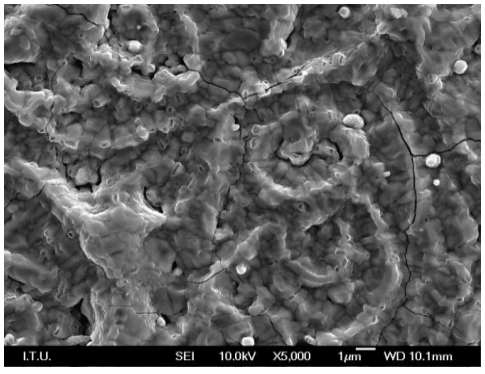
(d) 50 döngü

Şekil 4.2 : 100 V 10 sn kaplama, 1000V 1080 ^{0}C'ye kadar yayındırma işlemi uygulanarak yapılan deneylerde çevrim sayısına bağlı olarak morfolojinin değişimi (a)1 döngü (b)2 döngü (c) 45 döngü (d) 50 döngü

Bu çevrimlerde gerçekleştirilen deneylerin yüksek büyütmelerdeki görüntüleri ise Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te gösterilmiştir.

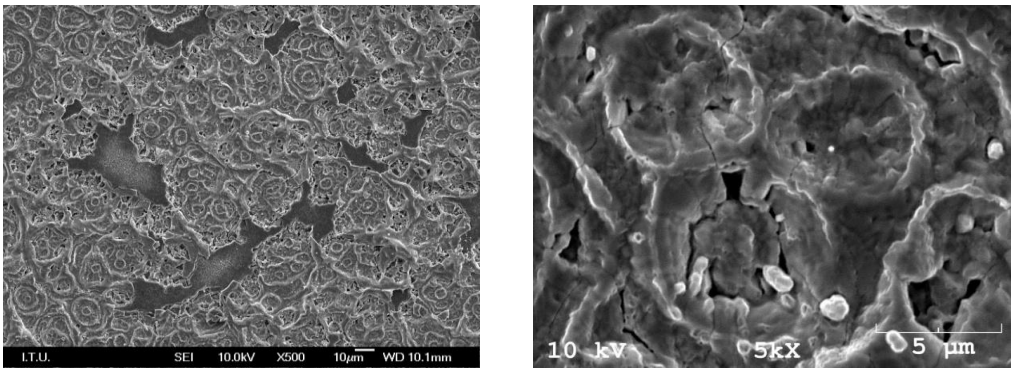


(a)



(b)

Şekil 4.3 : 100 V 10 sn kaplama-1000 V 1080 ^{0}C'ye kadar yayındırma işlemi sonucu 1 döngü yapılan numunenin (a)SEI 500x (b)SEI 5000x yüzey görüntüleri

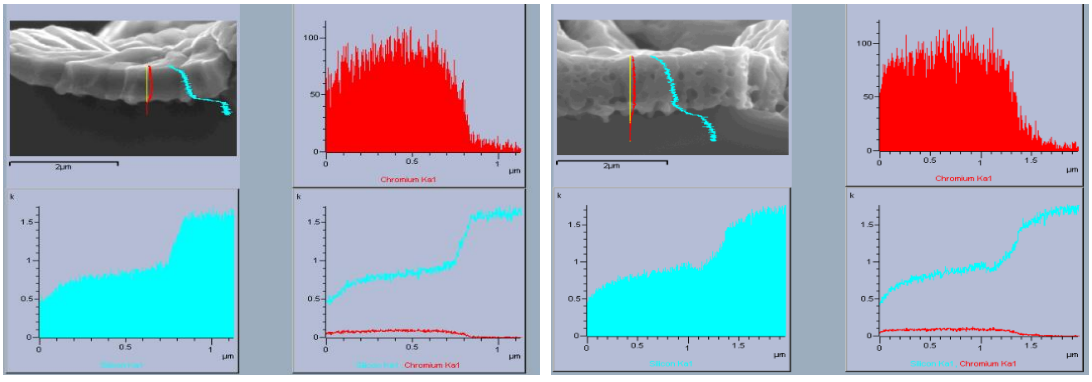


(a) **(b)**

Şekil 4.4 : 100 V 10 sn kaplama-1000 V 1080 ^{0}C'ye kadar yayındırma işlemi sonucu 2 döngü yapılan numunenin (a)SEI 500x (b)SEI 5000x yüzey görüntüleri

Düşük çevrimlerde oluşan yapıların Huato Wang, Jian-Chun Wu, Yiqiang Shen, Gongping Li, Zhou Zhnag'ın yapmış olduğu deneylerde $CrSi_2$ hegzagonal nano ağlara benzediği açıkça görülmüştür[41].

Kalınlık boyunca Cr ve Si elementlerinin nasıl değiştiğini görmek amaçlı çizgisel taramaları da yapılmıştır. 1 ve 2 çevrim için olan çizgisel taramalar Şekil 4.5'te gösterilmiştir.

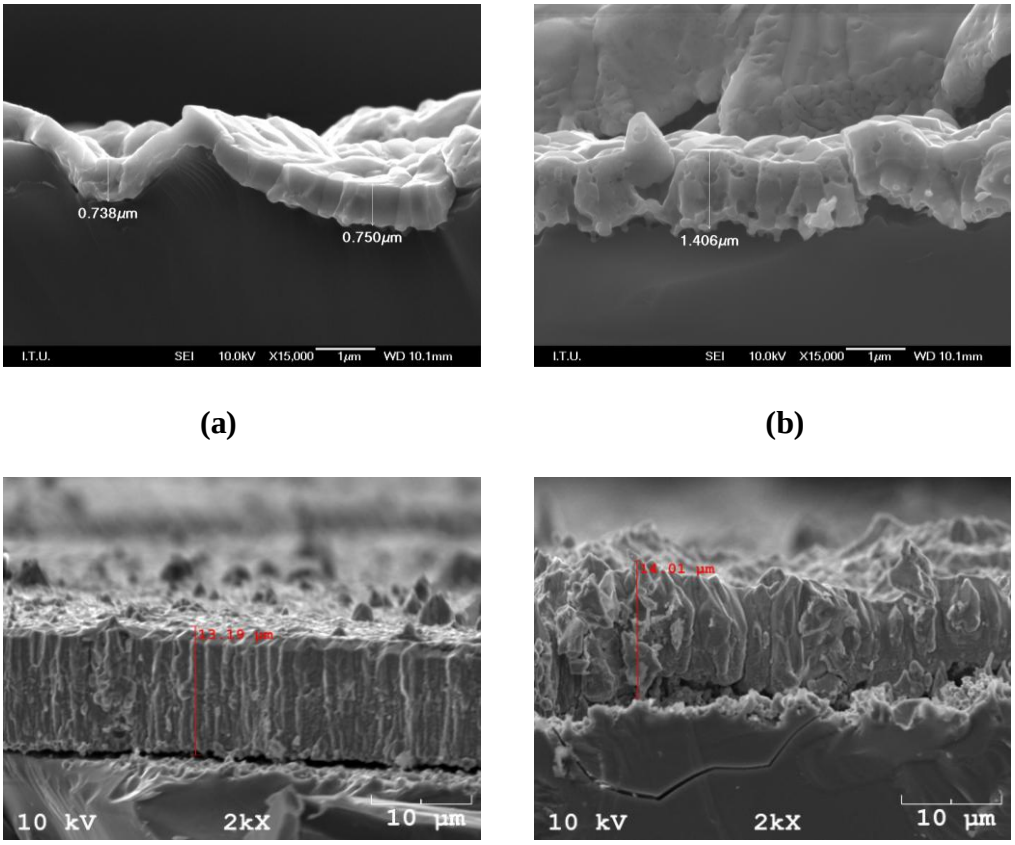


(a) **(b)**

Şekil 4.5: 100 V bias altında 10 sn boyunca Cr kaplanan Si altlıkların,1000 V bias altında 1080^{0}C sıcaklığa kadar yayındırma işlemi sonucu (a)1 çevrim ve (b)2 çevrim numaralı numunelerin kalınlık boyunca çizgisel taraması

Çizgisel taramalar, beklenilen sonuçları göstermiştir. Filmin üst taraflarında fazla olan Cr miktarı film boyunca altlığa doğru gittikçe azalmaktadır. Bu arada da altlığa doğru gidildikçe, altlıktan kaynaklı Si miktarındaki artış göze çarpmaktadır.

Farklı çevrimler uygulanarak yapılan deneyler sonucunda oluşturulan filmlerin kalınlıkları Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



(a) **(b)**

(c) **(d)**

Şekil 4.6 : 100V 10 sn kaplama-1000 V 1080 ^{0}C'ye kadar yayındırma işlemi sonucu kesit görüntüleri (a)1 çevrim uygulanan numune 15000x büyütme (b)2 çevrim uygulanan numune 15000x büyütme (c)45 çevrim uygulanan numune 2000x büyütme (d)50 çevrim uygulanan numune 2000x büyütme.

Döngü sayısının artması, film kalınlığını etkilemiştir. Fakat, döngü sayısının artması, film kalınlığını lineer bir şekilde arttırmamıştır. Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi, 1 çevrim sonucunda film kalınlığı 0.7 µm, 2 çevrim sonucunda film kalınlığı 1.4 µm'dir. Proseste uygulanan çevrimler sonucunda film kalınlıklarında lineer bir artış olmuş olsa, 45 çevrim sonucunda film kalınlığının 31.5 µm olması gerekirdi. Halbuki 13.13 µm çıkmıştır. Bu durumun da prosesin, difüzyon kontrollü bir proses olmasından kaynaklı olduğu sonucuna varılmıştır.

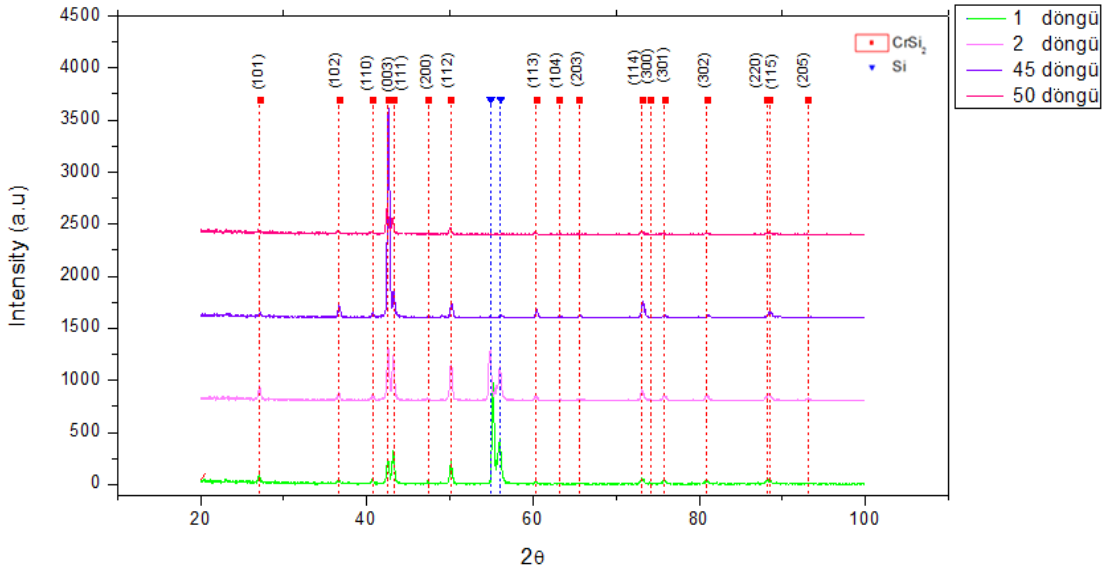
Silisyum altlık malzemeye biriktirilen kromun belirtilen sürelerde taban malzemeye ne kadar yayındığı ve hangi fazların oluştuğu çeşitli analizlerle tespit edilmiştir. EDS

analizleri sonuçlarına göre Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi, yaklaşık 1:2 stokiyometrik oranlarda $CrSi_2$ elde edilmiştir.

Çizelge 4.1 : DA bias uygulanan deneylerdeki genel sonuçlar.

Toplam Çevrim Sayısı(adet)	EDS Analizi (atomik%)	Kalınlık (µm)
1	%76 Si - %24 Cr	0,7
2	%68 Si - %32 Cr	1,4
45	%74 Si - %26 Cr	13,13
50	%70 Si - %30 Cr	14,01

Şekil 4.7'de gösterilen x ışını difraksiyon desenleri incelenerek $CrSi_2$ pikleri açıkça gözlenmiştir. Şekil 4.7'de tek figür olarak verilen XRD piklerinin detayları Ekler kısmında Ek A'da sunulmuştur.



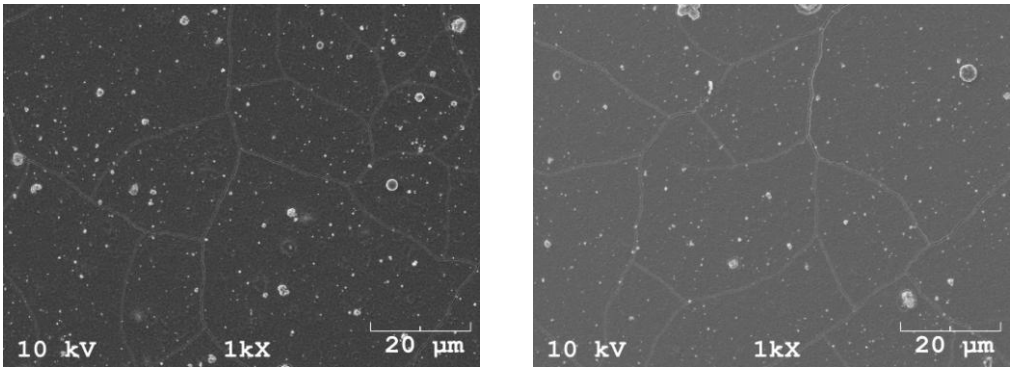
Şekil 4.7 : DA bias uygulanarak yapılan çalışmalardaki (1 döngü, 2 döngü, 45 döngü ve 50 döngü) XRD pikleri.

$CrSi_2$ filmlerin XRD analizleri, bu filmlerin hegzagonal kristal yapısına sahip olduğunu ve polikristal şekilde büyüdüğünü göstermiştir.

Genel XRD sonuçlarında göre, 1 çevrimden 50 çevrime kadar yapılan çalışmalarda Si piklerinin giderek azaldığı ve oluşan krom silisit piklerinin şiddetlerinin arttığı görülmektedir. Çünkü artan çevrim sayısı ile birlikte kaplama kalınlığı artmaktadır.

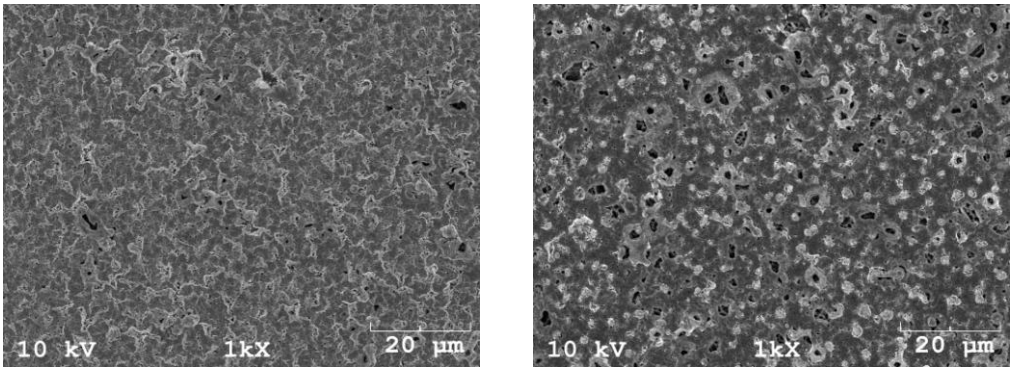
4.2 Darbeli Bias Uygulanan Deneyler

Film görüntüleri, taramalı elektron mikroskobu ile incelendiğinde, 1 numaralı (-35%yayındırma +60%kaplama) ve 2 numaralı (-40%yayındırma+55%kaplama) numunelerin yüzey özellikleri açısından görüntüleri Şekil 4.8'de görüldüğü gibi benzer durumdadır. 3 numaralı numune (-45%yayındırma+50%kaplama) ve 4 numaralı (-50%yayındırma+45%kaplama) numunelerde ise süngerimsi bir yapı Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



(a) **(b)**

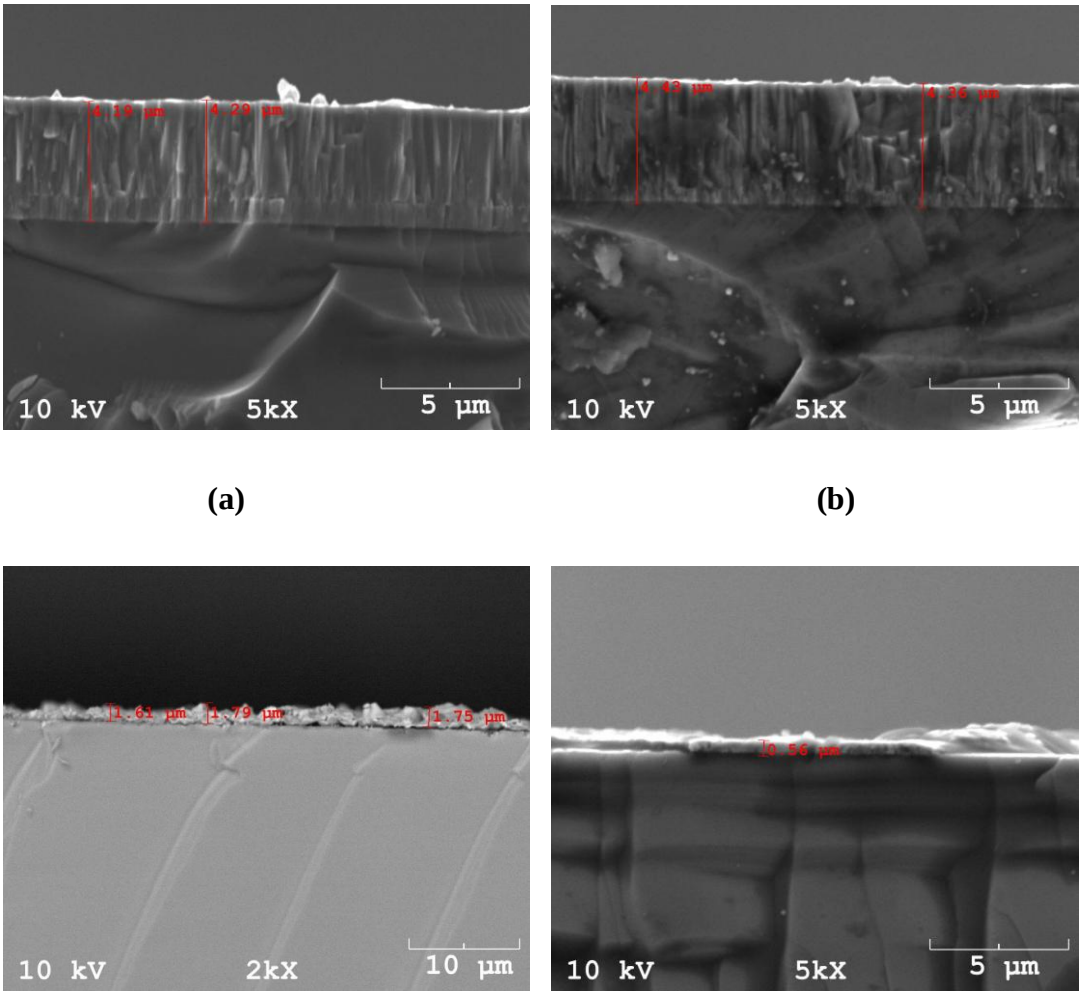
Şekil 4.8 : (a) 1 numaralı numune (-35% yayındırma , +60% kaplama)
(b) 2 numaralı numune (-40% yayındırma , +55% kaplama)
yüzey görüntüsü 1000x



(a) **(b)**

Şekil 4.9 : (a) 3 numaralı numune (-45% yayındırma , +50% kaplama)
(b) 4 numaralı numune (-50% yayındırma , +45% kaplama)
yüzey görüntüsü 1000x

Darbeli bias kullanılarak yapılan deneylerde duty döngü oranlarına bağlı olarak kaplama kalınlıkları değişmektedir. 1 numaralı numune (-35% yayındırma , +60% kaplama) ve 2 numaralı numune (-40% yayındırma , +55% kaplama) örneklerinde düzgün kaplamalar elde edildiğinde kalınlık ölçümleri yapılabilmiştir. Ancak 3 numaralı numune (-45% yayındırma , +50% kaplama) ve 4 numaralı numune (-50% yayındırma , +45% kaplama) örneklerinde ise yüzeyde süngerimsi bir yapı gözlemlendiğinden, kalınlık ölçümleri yaklaşık olarak ölçülerek, Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



(a) **(b)**

(c) **(d)**

Şekil 4.10 : (a) 1 numaralı numune(-35% yayındırma , +60% kaplama) 5000x kesit görüntüsü (b) 2 numaralı numune (-40% yayındırma , +55% kaplama) 5000x kesit görüntüsü (c) 3 numaralı numune(-45% yayındırma ,+50% kaplama) 2000x kesit görüntüsü (d) 4 numaralı numune(-50% yayındırma , +45% kaplama) 5000x kesit görüntüsü.

Darbeli bias kullanılarak yapılan deneylerde, kesit görüntülerine dikkat edildiğinde, sanki iki katlı bir yapı oluşumu söz konusudur. Bunun sebebinin, krom silisit filmlerin büyümesinin ilk devrelerinde arayüzeyde epitaksiyel bir biçimde büyümenin söz konusu olduğu düşünülmektedir. Darbeli bias uygulanan deneylerdeki genel sonuçlar Çizelge 4.2'de gösterilmiştir.

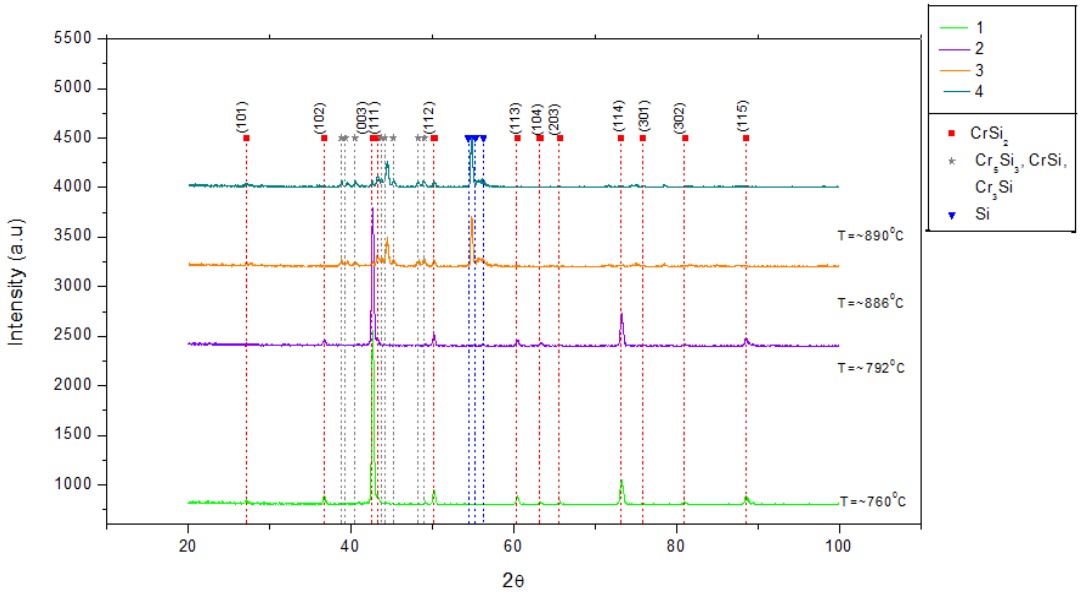
Çizelge 4.2 : Darbeli bias uygulanan deneylerdeki genel sonuçlar.

Numune Adı	Duty Cycle	EDS Analizi	Kalınlık(μm)	Sıcaklık(^{0}C)
1	-35 + 60	%69 Si - %31 Cr	4,29	~760
2	-40 + 55	%72 Si - %28 Cr	4,43	~792
3	-45 + 50	%53 Si - %47 Cr	1,76	~886
4	-50 + 45	%56 Si - %44 Cr	0,56	~890

X ışını difraksiyon desenleri incelenip ve bu inceleme sonucunda kaplamanın uzun olup yayındırmanın az olduğu deneylerde (-35% yayındırma, +60% kaplama; -40% yayındırma,+55% kaplama) $CrSi_2$ pikleri açıkça gözlemlenmiş olup, Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Şekil 4.11'de tek figür olarak verilen XRD piklerinin detayları Ekler kısmında Ek B'de sunulmuştur. Bias voltajının %5'lik kısmı, 0 – 1000 V değişimi sırasındaki geçen süre olarak düşünüldüğünde, uygulanan bias -35/+60; -40/+55 olarak ifade edilmiştir. %5 lik kısım, ölü zaman olarak da nitelendirilmektedir. 0 V uygulandığında kaplama işlemi, 1000 V uygulandığında ise yayındırma işlemi gerçekleştirilmiş ve polikristalin $CrSi_2$ yapısı elde edilmiştir.

Bu uygulamalar sırasında gözlemlenen en yüksek taban malzeme sıcaklığı 792^0C'dir. Kaplamanın kısa olup, yayındırma süresinin uzun olduğu deneylerde ise (-45% yayındırma, +50% kaplama; -50% yayındırma, +45% kaplama) kromca zengin fazların varlığı açıkça görülmektedir. Bu deneylerde işlem sırasında sıcaklıklar 792^0C'nin üzerine çıkmıştır. 792^0C'nin üzerine çıkan sıcaklıklarda $CrSi_2$ fazı, kromca zengin birtakım fazlarla birlikte(Cr_5Si_3,CrSi,Cr_3Si) gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin yayındırma süresinin artmasıyla sıcaklığın artıp, bu sıcaklık artışının da silisyum altlık malzemesindeki silisyum atomlarının buharlaşması veya bombardıman etkisi ile selektif olarak Si'un sıçratılması olduğu düşünülmektedir.

Sıcaklık kritik bir parametredir ve bu yüzden belli bir sıcaklığın üzerine çıkılmamıştır.



Şekil 4.11 : Darbeli bias uygulanarak yapılan çalışmalardaki XRD pikleri (1 numaralı numune: -35%+60% ; 2 numaralı numune - 40%+55% ; 3 numaralı numune -45%+50% ; 4 numaralı numune -50%+45% duty çevrimlerle uygulanmıştır)

Bu yöntemde yapılan uygulamalarda XRD pikleri incelendiğinde (003) yönünde tercihli bir büyümenin varlığı göze çarpmaktadır. Bunun da nedeni, yüksek bias etkisi sonucu bombardıman adımında bazı düzlemlerin büyümesinin engellenip, baskılanmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, katodik ark plazma işlemi ile $CrSi_2$ yarıiletken ince filmlerin oluşturulması ve üretilmesi amaçlanmıştır. Bu yöntem; hedef malzeme üzerinde düşük bias voltajı değerinde Cr metalin biriktirilmesi, akabinde yüksek bias voltajı uygulaması ile biriktirilen bu metalin plazması ile bombardıman yapılarak ısı, iyon karışımı etkileri ile yüzey üzerindeki bu kaplamanın altlık malzemeye yayındırılmasını kapsar. Bu şekilde yapı oluşumunun yüzey dışında tüm gövdede oluşturulması sağlanmıştır.

$CrSi_2$ filmlerinin XRD analizi sonucunda, bu filmlerin hegzagonal kristal kafesine sahip olduğu, polikristal yapıda büyüdüğü ve EDS sonuçlarına göre de beklenildiği gibi 1:2 stokiyometrik oranlarda olduğu görülmüştür.

Düşük döngü sayılarında yapılan çalışmalarda, tüm film yüzeyinde mikron boyutlarında hegzagonal yapılar elde edilmiştir. Bu durumun difüzyonun çok hızlı olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Belirli bir kalınlığa kadar epitaksiyel büyüme gerçekleştiği, ancak kalınlık arttıkça epitaksiyel büyümenin bozulduğu gözlemlenmiştir.

Döngü sayısının artması film kalınlığını etkilemiştir ancak lineer bir şekilde arttırmamıştır. Film kalınlığının, doğrusal olmuş olsa 50 döngü yapılan deneyde 35 µm kalınlığa ulaşması beklenir. Fakat 1 döngü yapılan deneyde 0.7 µm kalınlığına; 2 döngü yapılan deneyde 1.4 µm kalınlığına sahipken; 50 döngü sonucunda ise kalınlık 14.01 µm ölçülmüştür. Bu durumun ise difüzyon ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

Kalınlık boyunca Cr ve Si elementlerinin nasıl değiştiğini görmek amaçlı çizgisel taramaları yapılmıştır ve uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Yüzeyden tabana doğru ilerledikçe, Cr miktarı yaklaşık sabit olarak giderken, tabana yaklaşıldıkça bir azalış göstermiştir. Si miktarı ise önce hafif bir artış, tabana doğru yaklaşıldıkça giderek artan bir oran vermiştir.

Kaplama süresi arttıkça, filmin sürekliliği ve kalitesi gelişmektedir.

Artan sıcaklıkla $CrSi_2$ ve Si arasında uyumsuzluk artmaktadır. Farklı kalınlık ve sıcaklıklarda yapılan deney sonuçlarında, yüksek sıcaklıklara çıkıldığı zaman başlarda gözlemlenen neredeyse sürekli $CrSi_2$ tabakaları kırılır, silisit adacıkları oluşur ve bu adacıklar silisyum altlıklar üzerinde dağılırlar. Arada oluşmuş deliklerde daha sonra birbirine bağlı silisit yüzeylerinin oluşumu gözlemlenmiştir. Ayrıca çap boyutları da sıcaklık etkisiyle artmaktadır.

Yandan kesit görüntüleri incelendiğinde, boşluklu bir yapının varlığı göze çarpmaktadır. Bu durumun difüzyonun hızlı gerçekleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Darbeli unipolar bias kullanılarak yapılan uygulamalarda sıcaklığın etkisi üzerinde durulmuştur. X ışını difraksiyon desenleri incelenip ve bu inceleme sonucunda kaplamanın uzun olup yayındırmanın az olduğu deneylerde (-35% yayındırma, +60% kaplama; -40% yayındırma, +55% kaplama) $CrSi_2$ pikleri açıkça gözlenmiş olup polikristalin yapıda olduğu görülmüştür. Bias voltajının %5'lik kısmı, 0 – 1000 V değişimi sırasındaki geçen süre olarak düşünüldüğünde, uygulanan bias -35%/+60%; -40%/+55% olarak ifade edilmiştir. %5 lik kısım, ölü zaman olarak da nitelendirilmektedir. 0 V uygulandığında kaplama işlemi, 1000 V uygulandığında ise yayındırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplamanın kısa olup, yayındırma süresinin uzun olduğu deneylerde ise (-45% yayındırma, +50% kaplama; -50% yayındırma, +45% kaplama) kromca zengin fazların varlığı açıkça görülmektedir. Bu deneylerde işlem sırasında sıcaklıklar 792^0C'nin üzerine çıkmıştır. Daha yüksek sıcaklıklarda $CrSi_2$ fazı, kromca zengin birtakım fazlarla birlikte (Cr_5Si_3, CrSi, Cr_3Si) gözlemlenmiştir. Bu oluşumun nedenlerinin, sıcaklığın yükselmesiyle Si'un yapıda kalmayıp buharlaşması veya bombardıman etkisi ile selektif olarak Si'un sıçratılması olduğu düşünülmektedir. Yüksek sıcaklılara çıkıldığı zaman da sıcaklık etkisi ile $CrSi_2$ /Si arasındaki uyumsuzluğun artması sonucunda yüzeyde dökülmeler ve çatlaklar oluşabilmektedir.

Darbeli unipolar bias kullanılarak yapılan uygulamalarda, XRD pikleri incelendiğinde (003) yönünde tercihli bir büyümenin varlığı göze çarpmaktadır. Bunun da nedeni, yüksek bias etkisi sonucu bombardıman adımında bazı düzlemlerin büyümesinin engellenip, baskılanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ayrıca darbeli bias kullanılarak yapılan deneylerde, kesit görüntülerine dikkat ettiğimizde, sanki iki katlı bir yapı var gibi görülmektedir. Bunun sebebinin, krom silisit filmlerin büyümesinin ilk devrelerinde arayüzeyde epitaksiyel bir biçimde büyümenin olduğu düşünülmektedir.

Sonuç olarak katodik ark plazma işlemi ile silisyum tabanlar üzerinde krom katodik ark plazmasının döngüsel değişen bias voltajı etkisi altında $CrSi_2$ oluşturulabileceği ortaya konulmuştur. Oluşum üzerinde sıcaklığın en önemli parametre olduğu belirlenmiştir.

.

KAYNAKLAR

[1] **Wetzig,K.W., Schneider C.M.,** (2003). *Metal Based Thin Films for Electronics*.1.Ed., Sf.42-56,301-304

[2] **1.semiconductor Industry Association.,** (2003)**.** *The International Technology Roadmap for Semiconductors,* (Semiconductor Industry Association, San Jose, CA, 2003)

[3] **Wang S., Liang H., Zhu P.,** (1999). *Characteristics of CrSi2 and Cr(Ni)Si2 synthesis in MEVVA ion source implantation and post-annealing processes*

[4] **Filonenko,Mogilatenko,A., Hortenbach, H., Henning,G.,Beddies, Allenstein,F.,** (2004). *Influence of Ultrathin Templates on The Epitaxial Growth of $CrSi_2$ on Si(001)*

[5] **Filonenko,O., Falke,M., Hortenbach, H., Henning,A.,Beddies,G.,** (2003). *Structure of Thin $CrSİ_2$ films on Si(001)*

[6] **Goldsmid J., H.,** (2010). *Introduction to Thermoelectricity,* Springer Series in Material Science, 121.

[7] **Martinez,A.,Esteve,D.,Guivarch,P.,Auvray.,P.Henoc.,** (1980). *Solid State Electronics,* Sf.55

[8] **Filonenko.,O., (**2004**).** *Structural Investigation of Thin Chromium Disilicide Films on Silicon,* Sf.7-28

[9] **Vantomme A., Marc-A.Nicolet, G.Long Robert, S.Pool Frederic.,** (1993). *Reactive deposition epitaxy of $CrSi_2$,* California Instute of Technology 302-306,Pasedena

[10] **Dudda,C.,** (1993). PhD.Thesis,*Forschungszentrum Jülich*,Instute for Schicht und Ionentechnik

[11] **Arpat,E.,** (2010). *Bakırın Katodik Ark Alüminyum Plazma İşlemi İle Al-Cu Bileşiklerinin Üretimi*,Doktora Tezi,İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü,İstanbul

[12] **Çorlu, B.,** (2009). *Alloying Of Aluminum Surfaces With Cathodic Arc Copper And Copper Surfaces With Cathodic Arc Aluminum Plasma*, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[13] **Çorlu, B., Ürgen, M.,** (2009). *Surface modification of iron containing aluminum alloys by treatment with copper plasma produced with cathodic arc*. Surface and Coatings Technology, Sf. 204, 872-877.

[14] **Otman, S.,** (2011). *Niyobyum Katodik-Ark Plazması Kullanılarak Titanyumun Alaşımlanması ile Niyobyum-Titanyum Yapılarının Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü,İstanbul.

[15] **Akkaya, S.,** (2012). *WC-Co Sert Metallerin Korozyon Dayancısının Katodik Ark Plazma İşlemi İle Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[16] **Yılmazer, D.,** (2009). *CrSi2 Filmlerin Yapısal ve Elektriksel Özellikleri* Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, İstanbul.

[17] **Westbrook,J.H.,** *Structural Applications of Intermetallic Compounds*, Sf.215-220.

[18] **R. Glang, R. A. Holmwood, S. R. Herd, J.,**(1967), *Vac. Sci. Technol*. 4**,** Sf. 1963 (1967).

[19] **B. Sell, J. Willer, K. Pomplun, A. Saenger, D. Schumann, W. Krautschneider,.** (2001), *Microelectron.Eng.* 55**,** Sf. 197

[20] **H. S. Lee, H. S. Rhee, B. T. Ahn.**, (2002), *J. Electrochem. Soc.,* Sf. 149

[21] **C. A. Kleint, A. Heinrich, H. Grießmann, D. Hofmann, H. Vinzelberg, J. Schumann, D. Schlaefer, G. Behr, L. Ivanenko** .,(1999), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 545**,** Sf. 165

[22] **Rowe, D. M.,** (1995), *CRC Handbook of Thermoelectrics*, Londra.

[23] **Kim,K.H.,Kang.J.S.,Choi.C.K.,Lee.J.Y.OlsonC.G.,** (1999).*The Electronic Structural Epitaxial $CrSi_2$ film prepared on Si(111)substrate*

[24] **Url-1** <http://ars.sciencedirect.com/content/image/1-s2.0-S1044580306003172-gr1.gif>, alındığı tarih: 05.02.2012

[25] **Pretorius R.,** (1996), *Prediction of silicide formation and stabilility using heats of formation,* Thin Solid Films (290-291, 477-484)

[26] **Samsonav,G.V.,Dvorina L.A.,** (1979). *Silicide Metallurgiya*

[27] **Maex,K.,Rossum.M.V.,** (1995). *Properties of Metal Silicides*

[28] **Zhu,H.N.,Liu,B.X., (**2000). *Pattern Evolution During The Growth of $CrSi_2$ Layers on Si(111) Upon High Current Pulsed Cr Ion Implantation*

[29] **Fathauer,R.W.,Grunthaner,P.J.,Lin T.L., Chang,K.T., Mazur,J.H., Jamieson,D.N.,** (1998).*Vac.Sci.Technolo*.B6 708

[30] **Kim C.G. .,** (2005). *"Electrical properties of CrSix, Cr/CrSix/Cr/CrSix, and CrSix/Si/CrSix/Si sputtered on alumina plates",* Thin Solid Films 479, 182- 187

[31] **Galkin N. G., Dozsa L., Turchin T. V., Goroshko D. L., Pecz B., Toth L., Dobos L., Khanh N. Q., Cherednichenko A. I.,** (2007). *"Properties of CrSi2 nanocrystallites grown in a silicon matrix",* Journal of Physics: Condensed Matter , Sf. 19

[32] **Mattheiss L. F.,** (1990). "*Structural effects on the calculated semiconductor gap of CrSi2*", Physical Reviev B 43

[33] **Shinoda D. S. Asanabe and Yozo Sasaki,** (1964) *J. Phys. Soc. of Japan 19* (3) Sf . 269

[34] **Bost M.C., Mahan J.E.,** (1987). *An investigation of the optical constants and band gap of chromium disilicide,department of electrical engineering*, Colorado 80523

[35] **Krivosheeva A.V., Filonov A.B., Borisenko E.,** (2002). *Effect of lattice deformation on semiconducting properties of CrSi2*, semiconductors Vol.37, no4. Sf.384-389.

[36]**Decker D., Loos E., Drobniewski Chr., Mogilatenko A., Schumann J., Beddies G. ,Hinneberg, (**2004). *Structure and properties of $CrSi_2$/Si Multilayers*, Microelectronic engineering 76(2004), Sf. 331-335

[37] **Shishido T. , Okada S., Ishizawa Y. , Kudou K. , Iizumi K., Sawada Y., Horiuchi H. , Inaba K. , Sekiguchi T. , Ye J., Miyashita S., Nomura A.,** (2004). *Molten metal flux growth and properties of $CrSi_2$*, Journal of Alloys and Compounds 383 (2004), Sf. 319–321

[38] **Caricato A.P., Luches A., Romano F., Mulenko S.A., Gorbachuk N.T.,** (2007). *Applied Surface Science* 254, Sf.1288-1291

[39] **Nonomuraa T., Wen C., Kato A., Isobe K, Kubota Y., (**2010). *Thermoelectric Properties of group VI metal silicide semiconductors*, physics rocedia 11(2011), Sf. 110-113.

[40**] Nishida I.,Mater J. Sci. 7.,** (1972). 1119, Nishisa I and Sakata T., *Phys.Chem. Solids* 39(1978), Sf. 499

[41] **Z.J.Pan, L.T.Zhang and J.S.Wu., (**2006). *Effects of Al doping on the transport performances of $CrSi_2$ single crystals* ,Elsevier Ltd.

[42] **Z.J.Pan, L.T.Zhang and J.S.Wu., (**2006). *Effects of V doping on the transport performances of $CrSi_2$ single crystals* , Elsevier Ltd.

[43] **Huatao Wang, Jian-Chun Wu, Yiqiang Shen, Zhou Zhang,. (**2010). *$CrSi_2$ Hexagonal Nanowebs*. Jacs Communication

[44]**C.D.Lien and M.A.Nicolet,S.S.Lau,. (**1985). *Kinetics of Silicides on Si<100> And evaporated silicon substrates*. Thin Solid Films,143(1986), Sf.63-72

[45] **Shiau,F.Y.,Cheng,H.C.,L.J. ., (**1986). *J.ApplPhys*.59.2784

[46] **Haderbache, P.Wetzel, C. Pirri, J.C. Peruchetti, D. Bolmont and G. Gewinner,. (**1989). *Surface Science* 209 (1989) L139-L143.North-Holland.

[47] **Ohring, M., (**2002). *Materials Science of Thin Films*, Deposition and Structure 2. Ed., Sf. 170-173, 203-270, Academic Press, San Diego, USA

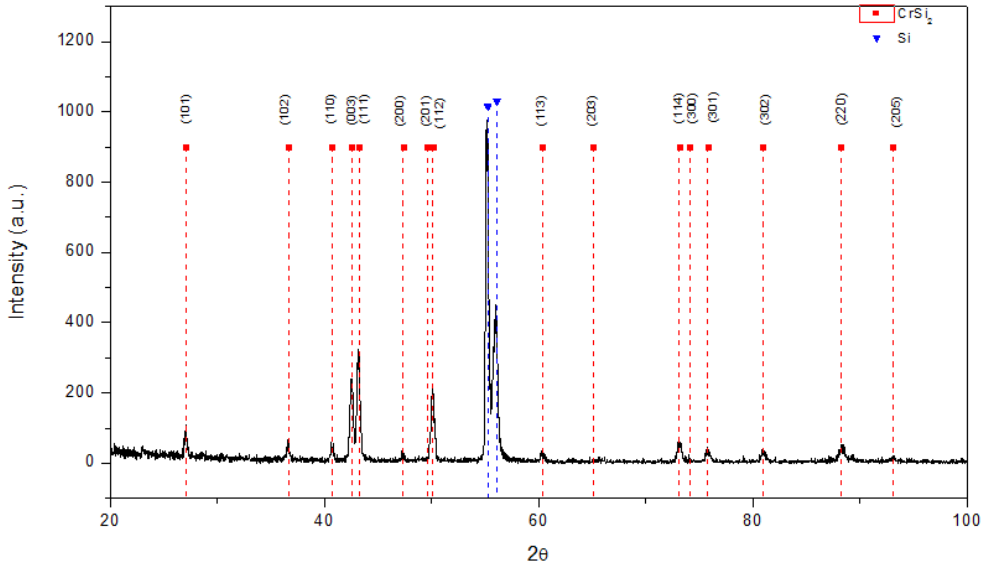
[48] **Mattox, D. M., (**1998). *Handbook Of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*; Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control, Sf. 254-257, 406-416, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, USA

EKLER

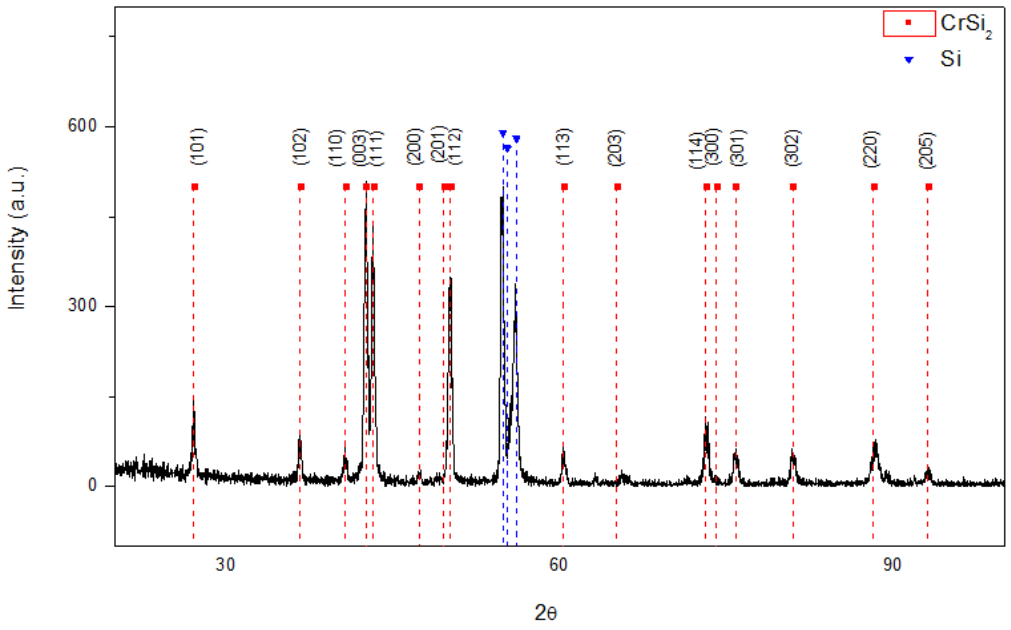
Ek A : Şekil 4.7 ‘de tek figür olarak verilen XRD piklerinin detayları (DA Bias uygulanan).

Ek B : Şekil 4.11’de tek figür olarak verilen XRD piklerinin detayları (Duty Çevrim uygulanan).

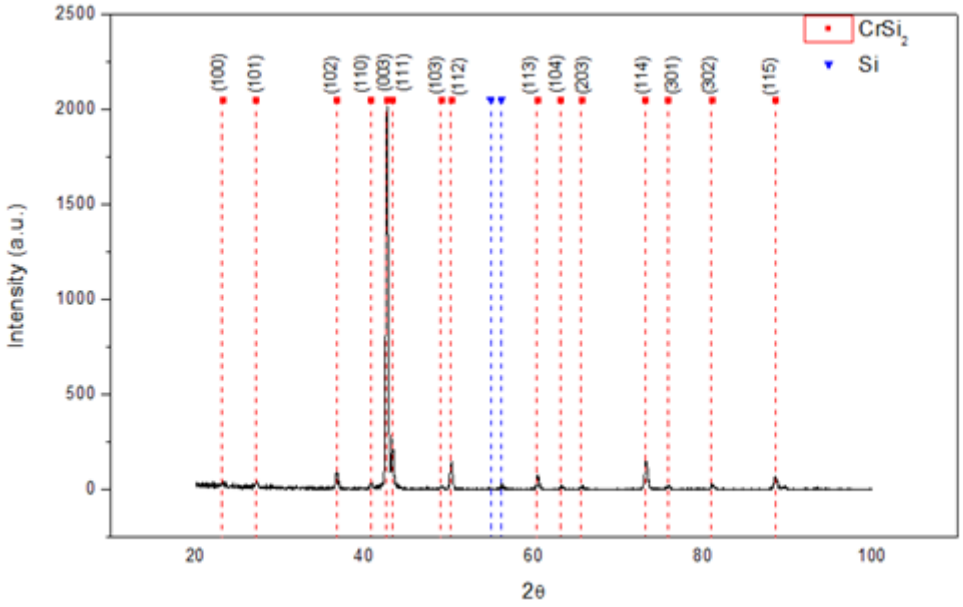
Ek A : Şekil 4.7'de tek figür olarak verilen XRD piklerinin detayları(DA Bias uygulanan).



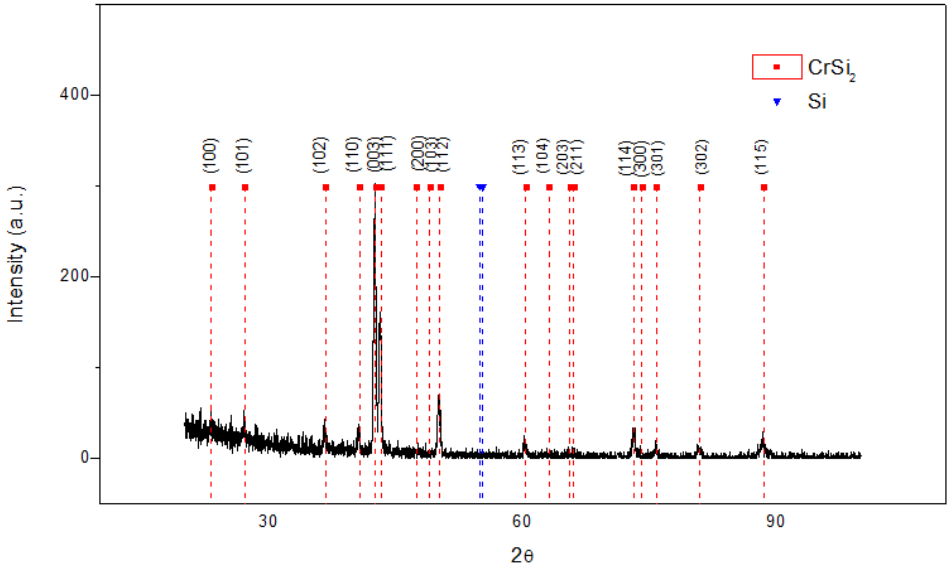
Şekil A.1 : 1 çevrim uygulanan numunenin XRD pikleri (DA bias).



Şekil A.2 : 2 çevrim uygulanan numunenin XRD pikleri (DA bias).

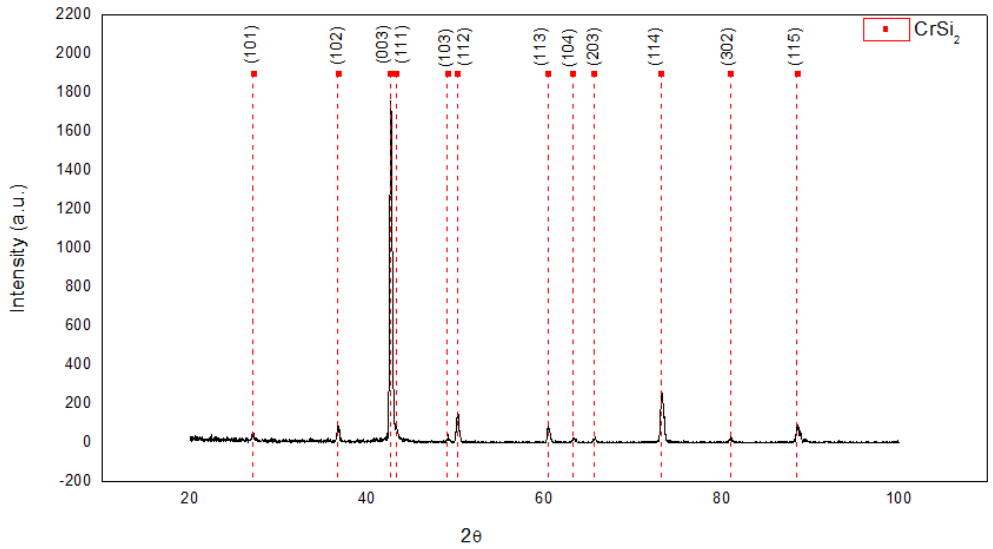


Şekil A.3 : 45 çevrim uygulanan numunenin XRD pikleri (DA bias).

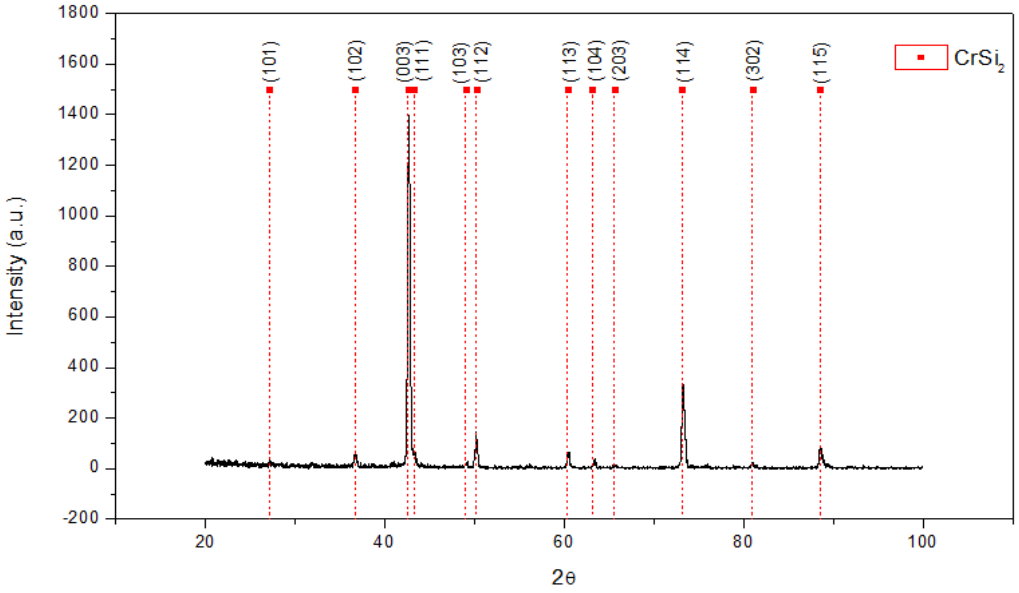


Şekil A.4 : 50 çevrim uygulanan numunenin XRD pikleri (DA bias).

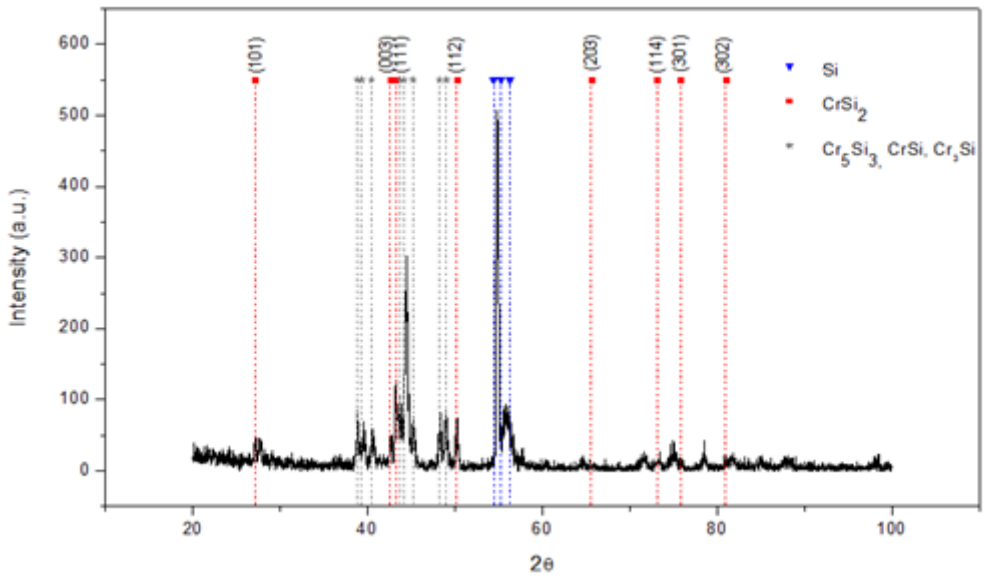
Ek B : Şekil 4.11'de tek figür olarak verilen XRD piklerinin detayları (Duty Çevrim uygulanan).



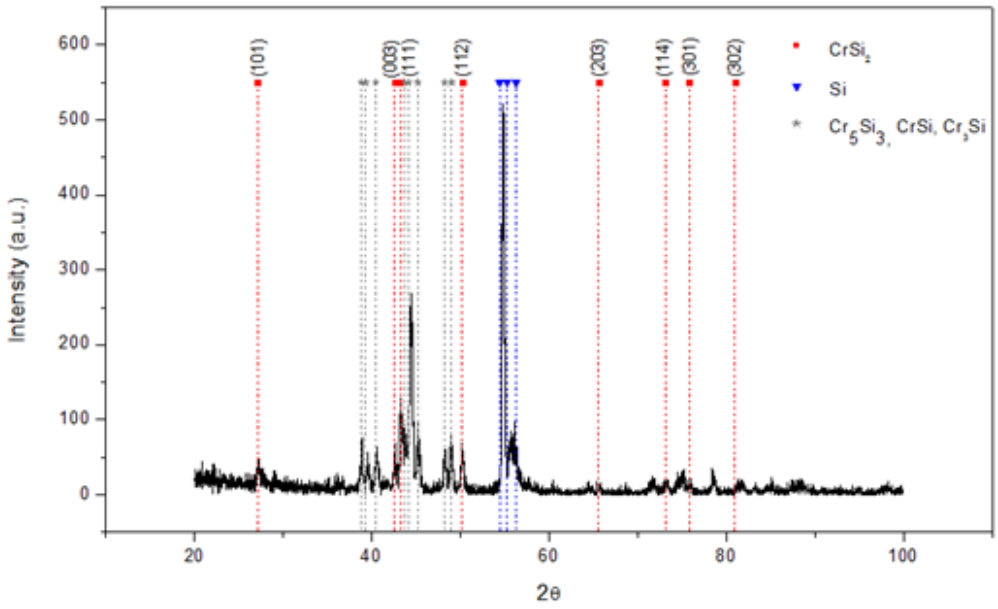
Şekil B.1 : -35%+60% duty çevrim uygulanan numunenin XRD pikleri



Şekil B.2 : -40%+55% duty çevrim uygulanan numunenin XRD pikleri.



Şekil B.3 : -45%+50% duty çevrim uygulanan numunenin XRD pikleri.



Şekil B.4 : -50%+45% duty çevrim uygulanan numunenin XRD pikleri.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Beril KOZÇAZ

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 17.03.1985

E-Posta : berilkozcaz8@hotmail.com

Lisans : YTÜ Kimya-Meta.Fakültesi Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü (2008-2010) (Çift Anadal)
YTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü (2004-2008)

Yüksek Lisans : İTÜ Kimya- Meta. Fakültesi Malzeme Mühendisliği Metalurji ve Malzeme Müh.Anabilim Dalı-Malzeme Müh.Programı

Mesleki Deneyim ve Ödüller: YTÜ Fen Ede.Fak. Fizik Bölümü "Bölüm İkincisi"
YTÜ Kimya-Metalurji Fak. Met.ve Malzeme Müh. Bölümü "Onur Öğrencisi"