

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

**MOLEKÜLER DEMET EPİTAKSİ İLE ÜRETİLMİŞ  
Pd-Zr İNCE FİLMLEİN KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Met. Ve Malz. Müh. Elif TAŞTABAN**

**Enstitü Anabilim Dalı : MET. VE MALZ. MÜH.**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Eşref AVCI**

**Nisan 2008**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


MOLEKÜLER DEMET EPİTAKSİ İLE ÜRETİLMİŞ  
Pd-Zr İNCE FİLMLEİN KARAKTERİZASYONU


YÜKSEK LİSANS TEZİ

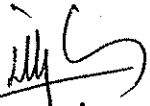
Met. Ve Malz. Müh. Elif TAŞTABAN

Enstitü Anabilim Dalı : MET. VE MALZ. MÜH.

Bu tez 29 / 04 /2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

  
Prof. Dr. Eşref AVCI  
Jüri Başkanı

  
Prof. Dr. Sakin ZEYİN  
Üye

  
Yrd. Doç. Dr. İlkay ŞİŞMAN  
Üye

## TEŞEKKÜR

Engin bilgisi ile beni aydınlatan, bilgisini ve desteğini hiçbir zaman benden esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Eşref AVCI'ya teşekkürlerimi bir borç bilirim. Çalışmanın titizlikle yönetilmesi ve sonuçlandırılmasında hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan ve Forschungszentrum Karlsruhe Nanoteknoloji Enstitüsün'de tez çalışmalarımı yapmama olanak sağlayan hocam Prof. Dr. Horst HAHN'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Deneysel sonuçlarının yorumlanmasında desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Sakin ZEYTİN'e, SEM çalışmaları için Dr. Torstenn SHERRER'e, çalışmalarımda beni yönlendiren Yük. Müh. Mohsen POURYAZDAN'a ve Sebastian GOTTSHALLK'a, deneysel çalışmalarda desteğini esirgemeyen çalışma arkadaşım Met. Müh. Abdullah Cahit KARAOĞLANLI'ya ve desteğinden dolayı Yük. Met. Müh. Mehmet Oğuz GÜLER'e teşekkür ederim. Ayrıca ERASMUS programı vasıtasıyla çalışmalarımı gerçekleştirdiğim Forschungszentrum Karlsruhe Nanoteknoloji Enstitüsü ve SAÜ Müh. Fak. Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne teşekkür ederim

Ayrıca bana, her zaman her konuda yardımcı olan ve hayat boyu en büyük desteği sağlayan aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Nisan 2008

Met.Ve Malz. Müh. Elif TAŞTABAN

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
KRİSTAL BÜYÜTME TEKNİKLERİ.....	3
2.1. Giriş.....	5
2.2. Eriyikten Si Kristalin Büyütülmesi.....	6
2.2.1. Czochralski tekniği.....	7
2.2.2. Bridgman tekniği.....	13
2.2.3. GaAs Kristal büyütme tekniği.....	14
2.3. İnce Dilim Elde Etme İşlemi.....	17
2.4. Kristal Karakterizasyonu ve Kristal Kusurları.....	19
2.5. Epitaksiyel Büyütme Metodları .....	21
2.5.1. Kimyasal buhar (CVD) .....	21
2.5.1.1. Si Büyütmek için CVD.....	22
2.5.1.2. GaAs Büyütmek için CVD.....	22
2.5.2. MOCVD .....	23
2.5.3. Moleküler epitaksi yöntemi (MBE) .....	23

2.5.3.1. MBE Sistemi için vakum pompaları.....	25
2.5.3.2. Kullanım alanlarına göre vakum büyüklükleri.....	27
2.5.3.3. İnce film büyütmede yüksek vakum şartları.....	27
2.5.4. Kısmi buhar epitaksi (VPE).....	27
2.5.5. Kısmi sıvı epitaksi (LPE) .....	28
2.6. Gazların Kinetik Teorisi .....	28

### BÖLÜM 3.

MOLEKÜLER BEAM EPİTAKSİ YÖNTEMİ .....	32
3.1. Giriş.....	32
3.2. MBE’de Temel Sistemler.....	32
3.3. Demet Üreteçleri.....	36
3.4. Demet Kesiciler.....	36
3.5. Büyütme ve Demet Kontrol Ünitesi.....	36
3.5.1. Ortam .....	37
3.5.2. Giriş (yükleme) odası.....	37
3.5.3. Tampon-hazırlık odası.....	37
3.5.4. Büyütme odası.....	37
3.6. Vakum Odasındaki Temel Fiziksel Olaylar.....	38
3.7. MBE’de Önemli Fiziksel Olaylar .....	40
3.7.1. Kristal hataları .....	41
3.8. İdeal Kaynak Hücre (Effusion Cell).....	46

### BÖLÜM 4.

Pd–Zr İKİLİ SİSTEMİNİN TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ .....	46
4.1. Giriş.....	46
4.2. Polikristalin Katılar .....	46
4.3. Tane Sınırı Enerjisi ve Segregasyonlar.....	57
4.4. Pd–Zr Segregasyon Entalpisi .....	60
4.5. İzotermal Tane Büyümesi .....	54
4.6. İzokronal Tane Büyümesi.....	55
4.7. Pd-Zr Tane Büyümesi .....	56
4.8. Tane Sınırı Enerjisi.....	57

4.9. Mikroyapının Meta Kararlılığı.....	58
4.10. T <sub>C</sub> Yakınlarında Anti Faz Tane Sınırlarının Göçlerinin Karşılaştırılması.....	59
<b>BÖLÜM 5.</b>	
<b>DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>61</b>
5.1. Deney Numuneleri.....	61
5.2. Isıl İşlem .....	62
5.3. XRD.....	62
5.4. SEM.....	
<b>BÖLÜM 6.</b>	
<b>DENEYSEL SONUÇLAR.....</b>	<b>65</b>
6.1. XRD Sonuçları .....	65
6.1.1. Pd80-Zr20 numunesinin XRD sonuçları .....	65
6.1.2. Pd81-Zr19 numunesinin XRD sonuçları .....	67
6.1.3. Pd83-Zr17 numunesinin XRD sonuçları .....	69
6.1.4. Pd85-Zr15 numunesinin XRD sonuçları.....	70
6.1.5. Pd87-Zr13 numunesinin XRD sonuçları .....	71
6.1.6. Si wafer XRD sonuçları .....	71
6.1.7. Kombine grafikler .....	72
6.2. SEM Sonuçları .....	73
6.2.1. Giriş .....	73
6.2.2. Pd80-Zr20 numunesinin SEM görüntüleri.....	73
6.2.3. Pd81-Zr19 numunesinin SEM görüntüleri .....	76
6.2.4. Pd83-Zr17 numunesinin SEM görüntüleri .....	80
6.2.5. Pd85-Zr85 numunesinin SEM görüntüleri .....	83
<b>BÖLÜM 7.</b>	
<b>TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....</b>	<b>88</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>91</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>93</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Zn	: Çinko
Pd	: Paladyum
H	: Hidrojen
Fe	: Demir
Ge	: Germanyum
Al	: Alüminyum
Si	: Silisyum
OH	: Hidroksit
SO <sub>4</sub>	: Sülfat
H <sub>2</sub> O	: Su
PID	: Elektronik devre kontrol elemanı
Å	: Angstrom
nm	: Nanometre
ppm	: Milyon atomda bir
NaCl	: Sodyum klorür
UHV	: Ultra yüksek vakum
Pa	: Paskal
VPE	: Kısmi buhar epitaksi
LPE	: Kısmi sıvı epitaksi

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Heteroepitaksi yöntemleri a) Adacık (Volmer-Weber), b)Tabaka tabaka (Frank van der Merve), c) Stranski- Kranstanow.....	3
Şekil 2.2.	Yarıiletken kristal kafesleri.....	3
Şekil 2.3.	a) SiO <sub>2</sub> tuzu ( kuvarz) b) Metalurjik silisyum c )Polikristalin silisyum.....	5
Şekil 2.4.	Si Wafer üretim şeması.....	7
Şekil 2.5.	Si ince dilimleri (Wafer ) .....	7
Şekil 2.6.	Czochralski tekniği .....	8
Şekil 2.7.	p -tipi yarıiletken modeli .....	10
Şekil 2.8.	n- tipi yarıiletken modeli .....	11
Şekil 2.9.	Yayıma katsayısı- katkı konsantrasyonu grafiği.....	12
Şekil 2.10.	Bridgman tekniğiyle kristal büyütme.....	14
Şekil 2.11.	İnce dilim çeşitleri .....	15
Şekil 2.12.	Ga-As faz diyagramı .....	16
Şekil 2.13.	Nokta hataları.....	19
Şekil 2.14.	CVD sistemi.....	20
Şekil 2.15.	Moleküler beam epitaksi yönteminin şematik gösterimi.....	23
Şekil 2.16.	MBE vakum pompası.....	25
Şekil 2.17.	Sıvı Faz Epitaksi .....	26
Şekil 2.18.	Kısmi gaz epitaksinin (VPE) şematik gösterimi.....	27
Şekil 3.19.	MBE 'de epitaksi oluşumu .....	33
Şekil 3.20.	Ultra yüksek vakum odası .....	34
Şekil 3.21.	GaAs wafer üzerine epitaksi tabaka oluşum şeması.....	36
Şekil 3.22.	Demet üreticileri .....	36



Şekil 3.23.	a)MBE odasında RHEED tabancasından çıkan ve floresan ekrana yansıyan RHEED ışınları(b) Floresan ekrana düşen RHEED paternleri.....	37
Şekil 3.24.	MBE odası.....	39
Şekil 3.25.	Büyüme mekanizmaları.....	40
Şekil 3.26.	GaAs altlık ve GaAs numunesi .....	44
Şekil 3.27.	Kaynak hücresi (efusion cell).....	50
Şekil 3.28.	Si'nin $5 \times 10^8$ katkılı numune büyötmek için kalibrasyon eğrisi..	50
Şekil 4.29.	Pd-Zr Faz diyagramı .....	56
Şekil 6.30.	Pd80-20Zr numunesinin XRD grafiği.....	65
Şekil 6.31.	400°C'de ısıl işlem sonrası Pd80-20Zr XRD grafiği .....	66
Şekil 6.32.	800°C'de ısıl işlem sonrası Pd80-20Zr XRD grafiği.....	66
Şekil 6.33.	Pd81-19Zr numunesinin XRD grafiği.....	67
Şekil 6.34.	400°C'de ısıl işlem sonrası Pd81-19Zr XRD grafiği.....	67
Şekil 6.35.	800°C'de ısıl işlem sonrası Pd81-19Zr XRD grafiği.....	68
Şekil 6.36.	Pd83-17Zr numunesinin XRD grafiği.....	68
Şekil 6.37.	400°C'de ısıl işlem sonrası Pd83-17Zr XRD grafiği.....	67
Şekil 6.38.	800°C'de ısıl işlem sonrası Pd83-17Zr XRD grafiği.....	68
Şekil 6.39.	Pd85-15Zr numunesinin XRD grafiği.....	68
Şekil 6.40.	400°C'de ısıl işlem sonrası Pd85-15Zr XRD grafiği.....	69
Şekil 6.41.	800°C'de ısıl işlem sonrası Pd85-15Zr XRD grafiği.....	69
Şekil 6.42.	Si wafer XRD grafiği.....	70
Şekil 6.43.	Pd-Zr kombine grafiği .....	71
Şekil 6.44.	Pd-Zr numunesinin Pd elementi bazlı kombine grafiği.....	71
Şekil 6.45.	Pd80-20Zr numunesinin SEM görüntüsü.....	72
Şekil 6.46.	400°C'de ısıl işlem sonrası Pd80-20Zr numunesinin SEM görüntüsü .....	73
Şekil 6.47.	800°C'de ısıl işlem sonrası Pd80-20Zr numunesinin SEM görüntüsü .....	75
Şekil 6.48.	Pd81-19Zr numunesinin SEM görüntüsü.....	74

Şekil 6.49.	400°C’de ısıl işlem sonrası Pd81-19Zr numunesinin SEM görüntüsü.....	75
Şekil 6.50.	800°C’de ısıl işlem sonrası Pd81-19Zr numunesinin SEM görüntüsü.....	77
Şekil 6.51.	Pd83-17Zr numunesinin SEM görüntüsü.....	76
Şekil 6.52.	400°C’de ısıl işlem sonrası Pd83-17Zr numunesinin SEM görüntüsü.....	77
Şekil 6.53.	400°C’de ısıl işlem sonrası Pd83-17Zr numunesinin SEM görüntüsü .....	77
Şekil 6.54.	800°C’de ısıl işlem sonrası Pd83-17Zr numunesinin SEM görüntüsü .....	78
Şekil 6.55.	800°C’de ısıl işlem sonrası Pd83-17Zr numunesinin SEM görüntüsü.....	79
Şekil 6.56.	800°C’de ısıl işlem sonrası Pd83-17Zr numunesinin SEM görüntüsü.....	80
Şekil 6.57.	Pd85-15Zr numunesinin SEM görüntüsü.....	81
Şekil 6.58.	400°C’de ısıl işlem sonrası Pd85-15Zr numunesinin SEM görüntüsü.....	84
Şekil 6.59.	800°C’de ısıl işlem sonrası Pd85-15Zr numunesinin SEM görüntüsü.....	85
Şekil 6.60.	400°C’de ısıl işlem sonrası Pd80-20 Zr numunesinin EDX ve mapping sonuçları.....	84
Şekil 6.61.	400°C’de ısıl işlem sonrası Pd80-20 Zr numunesinin kantitatif analizi .....	85

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	GaAs ve Si'nin tek kristal oluşum akış şeması.....	4
Tablo 2.2.	Si için p ve n tipi katkı malzemeleri için ayırma denge sabiti oranları.....	10
Tablo 2.3.	ULSI bütünleşmiş devrelerde kullanılabilir kalite .....	17
Tablo 2.4.	GaAs için p ve n tipi katkı malzemeleri için ayırma denge sabiti oranları.....	17
Tablo 2.5.	MBE vakum pompasında depo çeşitleri.....	25
Tablo 5.6.	Pd-Zr ince filmlerinin bileşimleri.....	63

## ÖZET

Anahtar Kelimeler: Moleküler demet epitaksi (MBE), ince film kaplamalar, Pd-Zr alaşımı, tane büyümesi, nano kristalin malzemeler.

Moleküler demet epitaksi (MBE) yöntemi özellikle yarıiletken malzemelerin üretiminde kullanılan bir yöntemdir. MBE tekniği farklı bileşimlerin ve alaşımların epitaksiyel olarak büyümesine imkan tanır.

Bu çalışmada Pd-Zr alaşımlarının MBE yöntemi ile ince film şeklinde üretimi sağlanmış ve ısıl işlemlerine bağlı olarak tane büyümesi faz değişimleri incelenmiştir. Pd-Zr alaşımı Si wafer üzerine MBE yöntemiyle biriktirilmiştir. Pd80-20Zr, Pd81-19Zr, Pd83-17Zr ve Pd85-15Zr ince filmleri 60°C’de 1 saat ön ısıtılmış, sonra 400°C ve 800°C’de ısıl işleme tabi tutulmuştur.

Isıl işlem öncesinde ve sonrasında elde edilmiş ince filmlerin karakterizasyon işlemleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışınları difraktometresi (XRD) ve EDX analizi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

# **CHARACTERIZATION OF DEPOSITED Pd-Zr THIN FILMS BY MOLECULAR BEAM EPITAXY**

## **SUMMARY**

Keywords: Molecular Beam Epitaxy (MBE), thin film coating, Pd- Zr alloy, grain growth, nano crystalline materials.

Molecular beam epitaxy is also used for the deposition of some types of semiconductors. MBE (molecular beam epitaxy) techniques allow the epitaxial growth of different compounds.

In this study, thin films of Pd-Zr alloys have been manufactured by MBE techniques and the grain growth and phase changes have been analyzed due to the heat treatment processes. The thin films of Pd-Zr alloy have been deposited onto Si wafers. After pre heating of Pd80-20Zr, Pd81-19Zr, Pd83-17Zr and Pd85-15Zr thin films at 60°C for 1 hour, heat treatment processes we made at 400°C and 800°C for 24 hours.

The characterization of the manufactured thin films before and after heat treatment processes have been performed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and EDX analyses.

## **BÖLÜM 1. GİRİŞ**

Nanoteknoloji, nanometrik boyutlardaki cisimlerle yapılan çok çeşitli araştırmalara verilen ortak addır. Nanometre ise metrenin milyarda biri, milimetrenin de milyonda birine denk gelen bir ölçü birimi olarak tanımlanır. Nanoteknolojinin amacı, insanlara atomik bazda maddeye müdahale gücü ve yeteneği kazandırmaktır.

Nano kristalin malzemeler, sistemin toplam enerjisi üzerinde pozitif etkide bulunan ara yüzeylerin yani tane ya da faz sınırlarının bir şebekesi ile birbirinden ayrılmış nanometre boyutundaki polikristallerden meydana gelmişlerdir [1,2].

Moleküler demet epitaksi (Molecular beam epitaxy, MBE), yarıiletken üretme tekniklerinin en önemlilerindendir. UHV şartları altında bir kristal yüzey ile atom ya da moleküllerin bir veya daha fazla ısıl demetlerinin reaksiyonunu içeren bir epitaksiyel büyütme sürecidir.

Moleküler demet epitaksi yöntemindeki gelişmelerle birlikte, periyodik grupta III-V grubu baz alınarak üretilen heteroyapılı yarıiletkenlerden, GaAlAs, InAlAs ve InP optoelektronik uygulamalarda yerini almıştır. Moleküler demet epitaksi (MBE) tekniği ile bu türden yapılar, tek atomik katman mertebesinde büyütülerek kuantum etkilerin gözlenebildiği devre elemanlarının yapımında kullanılmaktadır [2,6].

## BÖLÜM 2. KRİSTAL BÜYÜTME TEKNİKLERİ

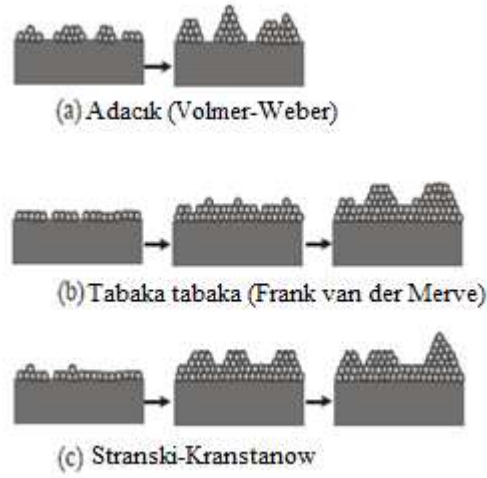
### 2.1. Giriş

Günümüzde kristal büyütmeye teknikleriyle ince film üretmek için, fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), sıvı faz epitaksi (LPE), metal-organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD) ve moleküler demet epitaksi (MBE) yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

İnce filmlerinin morfolojik yapısını incelediğimizde karşımıza polikristalin, epitaksiyel ve amorf yapılar olmak üzere üç değişik yapı ortaya çıkar.

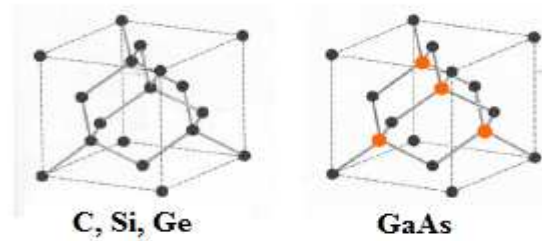
İnce dilimler üzerinde tek kristal yarıiletken tabakaların büyütülmesi içeren sürece epitaksi denir. Epitaksi Yunan kökenli bir kelime olup “epi” üzerine (on), “taxy” düzenleme (arrangement) anlamına gelmektedir.

Epitaksi oluşum sürecinde, belirli bir altlık üzerine atomların dizilişini ayarlayarak yapıyı tek kristal hale getirebiliriz. Epitaksi tabaka ve altlık malzemesi aynı malzeme ise büyütülen bu numuneye “Homoepitaksiyel” denir. Buna örnek olarak Si altlık üzerine Si (Si/Si), GaAs üzerine GaAs (GaAs/GaAs) büyütmeye örneklerini verebiliriz. Eğer altlık üzerine büyütülen tabaka ile epitaksi tabakası kimyasal ve kristalografik olarak farklı ise üretilen numuneye “Heteroepitaksiyel” denir. Heteroepitaksiyel filmler, adacık yöntemi (Volmer-Weber), tabaka tabaka biriktirme yöntemi (Frank van der Merve) veya Stranski-Krastanov yöntemleriyle altlık üzerinde biriktirilirler [2, 3, 12].



Şekil 2.1. Heteroepitaksi yöntemleri: a) Adacık (Volmer-Weber), b) Tabaka tabaka (Frank van der Merve), c) Stranski- Kranstanow [12].

GaAs ve Si yarıiletken entegre devrelerde kullanabilmek için ya da tek kristal malzemeyi yüksek saflıkta üretmek ve tek kristale dönüştürmek için kullanılan akış şeması Tablo 1. 'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Yarıiletken kristal kafesleri [4].

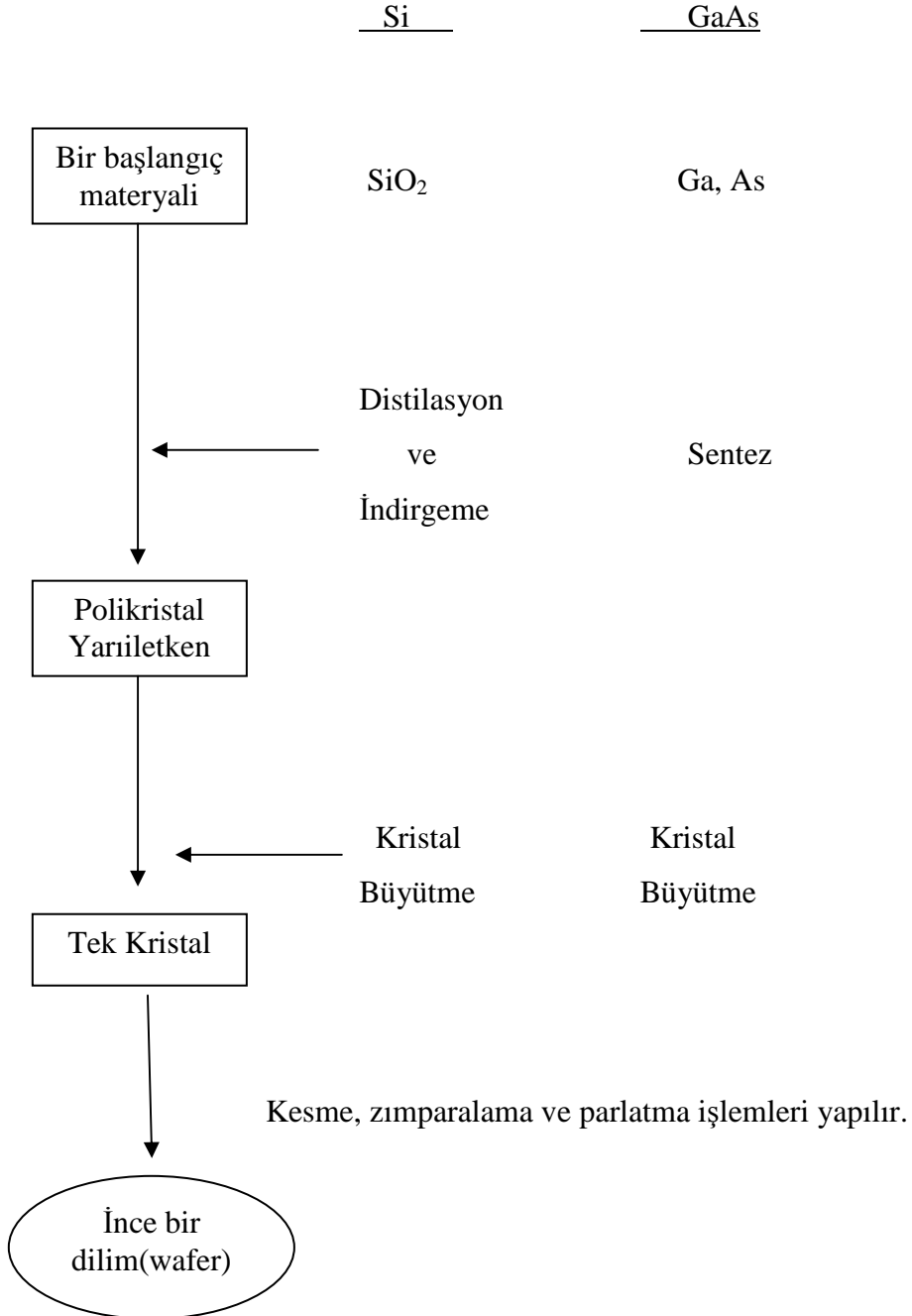
Epitaksinin temel adımları şöyledir:

- 1- Önce tek kristal Si ve GaAs külçeleri büyütülür,
- 2- Külçelerden zımparalanmış ince dilimler (waferlar) hazırlanır,
- 3- Waferların elektrik ve mekanik özellikleri belirlenir,
- 4- Epitaksinin temel parametreleri belirlenir ve



5- Epitaksiyel yapıyı oluşturacak bileşenlerin, kafeslerinin latis parametresi uyumları ve hatalarının analizi yapılır.

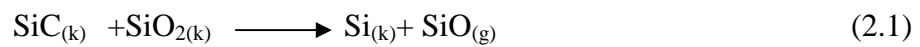
Tablo 2.1. GaAs ve Si'nin tek kristal oluşum akış şeması [2].



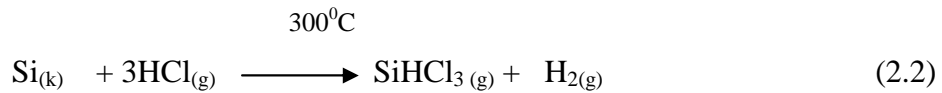
## 2.1. Eriyikten Si Kristalin Büyütülmesi

Si kristallerinin %90'ından fazlası Czochralski Tekniği ile üretilir. Entegre devrelerde kullanılacak şekilde Si üretilmesi bu tekniklerle mümkündür.

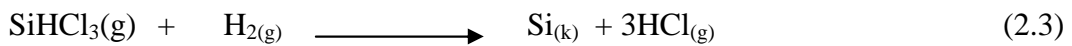
Si kristali üretmek için, başlangıç materyali olarak kuvars olarak adlandırılan mümkün merteye saflaştırılmış  $\text{SiO}_2$  kullanılır. Fırın içerisinde çeşitli reaksiyonlar meydana gelmesine karşın en genel reaksiyon şöyledir;



Bu üretim metoduyla %98 saflıkta Si üretir. Bu saflık tek kristal üretmek için yeterli değildir, o yüzden daha saf bir  $\text{Si}_{(k)}$  elde etmek için  $\text{Si}_{(k)}$  ürününü Triklorasilan ( $\text{SiHCl}_3$ ) ve hidrojen klorür (HCl) ile muamele ettirerek şu reaksiyon elde edilir;



Sonra bu ürün, sudan ve istenmeyen safsızlıklardan uzaklaştırmak için sıvı ile destile edilir. Daha sonra;  $\text{SiHCl}$  asidi  $\text{H}_2$  ile indirgeme reaksiyonuna tabi tutulursa,



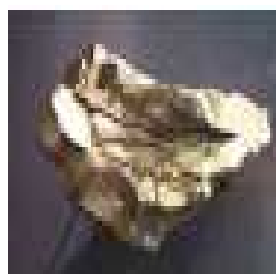
reaksiyonu meydana gelir.



a)

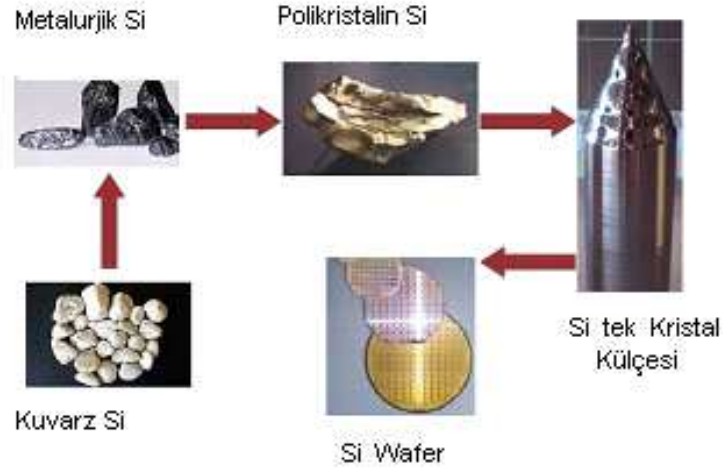


b)



c)

Şekil 2.3. a)  $\text{SiO}_2$  (kuvars) b) Metalurjik silisyum c) Polikristalin silisyum [4,5].



Şekil 2.4. Si Wafer üretim şeması [5] .

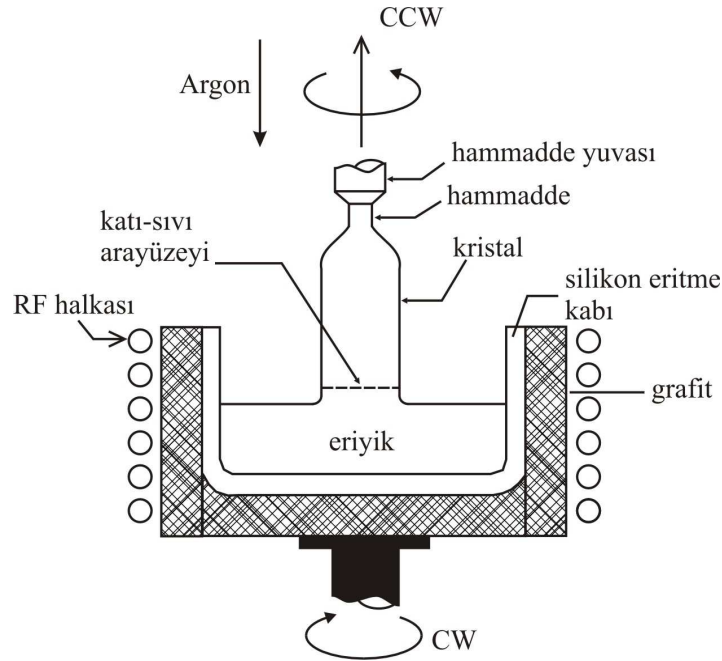
Reaksiyon sonucu elde edilen  $Si_{(k)}$  daha saftır ve EGS (elektronik-derecelendirilmiş) malzeme sınıfında yer alır. Yani elektronik cihazların üretimi teknolojisinde kullanılabilir duruma gelir. Bu EGS çok kristalli malzeme, yüksek saflıkta materyaldir. EGS genellikle ppm oranında safsızlık konsantrasyonuna sahiptir.



Şekil 2.5. Si ince dilimleri (Waferlar) [5].

### 2.2.1. Czochralski Tekniği

Czochralski Tekniği, yaklaşık olarak %100 saf ve büyük tek bir kristal üretmek için kullanılan yöntemdir. Sistem kendi etrafında dönmekte olan bir çubuğa yapışık kristal erime noktasının hemen üzerinde tutulmakta olan aynı maddenin eriyiğine daldırılır. Erime sırasında çubuk dakikada 12-14 kez, besleme yuvası bölümünde bulunan çubuk ise, ters yönde dakikada 8-10 kez döner. Çubuk yavaşlatılırken eriyikten de çıkartılır. Bu yöntem, Jan Czochralski tarafından geliştirilen bir yöntemdir. Yarıiletken endüstrisinde GaAs ve silikon waferları üretmede sık kullanılır Sistem fırın ve kristal çekici olmak üzere iki ana kısımdan meydana gelir [2,11,12].



Şekil 2.6. Czochralski tekniği [2].

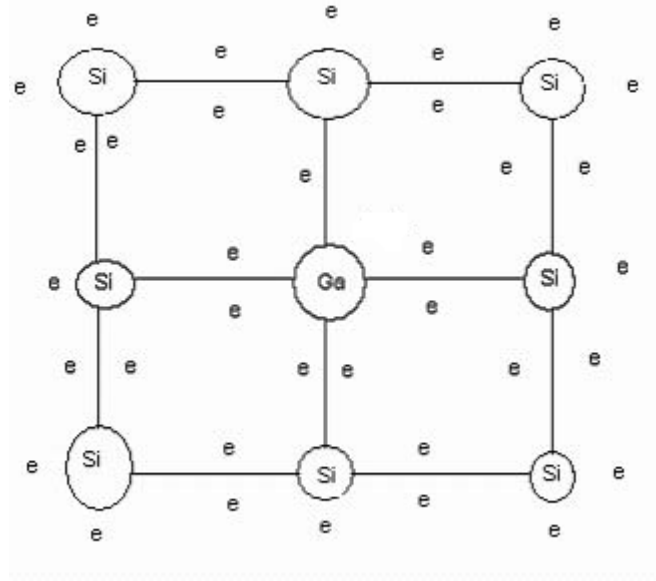
Sistem fırın ve kristal çekiciden oluşur. Fırın, pota, grafit malzeme, dönme mekanizması, ısıtıcı eleman ve güç kaynağından meydana gelmiştir. Kristal çekici ise, çekirdek kristal, güç kaynağı (argon), dönme mekanizması (CCW), akış kontrolü, egzoz sisteminden oluşan bir sistemdir.

Sistemde bulunan çekici, bilgisayar kontrol sistemine sahiptir. Bu kontrol sistemi ile sıcaklık, kristal çapı ve çekme oranı dönme hızının kontrolü yapılır.

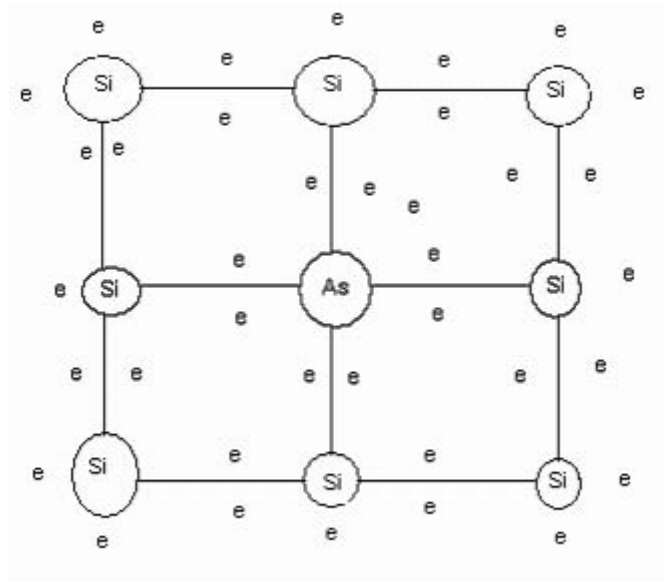
Yarıiletkenlerin %90'ından fazlası bu büyütme tekniği ile üretilir. Hatta bütünleşmiş devrelerde kullanılabilir şekilde Si üretilmesi bu teknikle elde edilir. Sistemin çalışma prensibi şöyledir: önce,  $\langle 100 \rangle$  veya  $\langle 111 \rangle$  yönelimli bir kristal alınır. Çekirdeğin bir kısmı eriyik içine daldırılır. Daha sonra yavaşça yukarıya doğru döndürerek çekilir.

Çekirdeğin bir kısmı eriyecek ve geriye kalan katı yüzey ile eriyik arasında sıvı-katı ara yüzeyi oluşacaktır. Yukarıya doğru çektikçe katılaştıkça kısım tek kristal hale gelir. Bu çekme oranı dakikada birkaç milimetre mertebesindedir. Bu işlem sırasında argon gazını eriyik üzerine püskürterek eriyik üzerine empürüte gitmesi önlenir. Argon gazı yerine azot gazı da kullanılabilir. Bu gazların ortak özelliği, eriyik içine empürüte gitmesini önlemeleri ve eriyik ile reaksiyona girmemeleridir. Safsızlık Czochralski Tekniği için önemlidir. Bu teknikle büyütülmüş kristal elde edilir. Elde edilen kristal ince dilimler 350-620  $\mu\text{m}$  kalınlığında halinde kesilir ve zımparalanır [2].

Eğer bor katkılı silisyum elde etmek istenirse; bor malzemesi eriyik içine konur. Silisyum için bor (*p*-tipi) ve fosfor (*n*-tipi) uygun katkı malzemeleridir. Bu işlemde dikkat edilmesi gereken nokta, büyüyen kristaldeki katkı konsantrasyonunun, eriyik içindeki katkı konsantrasyonuna eşit olmasıdır.



Şekil 2.7. p -tipi yarıiletken modeli [6].



Şekil 2.8. n- tipi yarıiletken modeli [6].

Tablo 2.2. Si için p ve n- tipi katkı malzemeleri için ayırma denge sabiti oranları [2].

Katkı	$k_0$	Tipi
B	$8.10^{-1}$	$p$
Al	$2.10^{-3}$	$p$
C	$7.10^{-2}$	$n$
P	0.35	$n$
O	1.25	$n$

Sıvı-katı yüzeyindeki katkı konsantrasyonu eriyik içindeki katkı konsantrasyonundan farklıdır. Aralarındaki oran “ayırma denge sabiti “ olarak bilinir.

Ayırma denge sabiti :  $k_0$

Katıdaki katkı konsantrasyonu :  $c_s$

Sıvıdaki katkı konsantrasyonu :  $c_l$

$$k_0 = \frac{c_s}{c_l} \quad (2.4)$$

$k_0 = 1$  olması sıvıdaki ne ise katıya o geçiyor demektir.

$m_0$  : Başlangıçtaki eriyik miktarı ve,

$c_0$  : Eriyik içindeki katkı konsantrasyonu (kütlece 1 gr eriyikteki katkı miktarı).

Kristal büyütmenin herhangi bir aşamasında  $m$  kütleli bir kristal büyütmüş olalım.  $m$  g kütleli kristal büyütüldüğü durumda sıvıdaki kalan miktarı  $S$  olsun. Kristalin kütlesinde  $dm$  kadar bir artışa karşılık sıvıdaki katkının miktarı  $-dS$  kadar azalacaktır.

$$-dS = c_s dm \quad (2.5)$$

kalan eriyik miktarı  $m_0 - m$

kalan sıvıdaki katkı konsantrasyonu  $c_l$

$$c_l = \text{katkı miktarı/sıvı miktarı} = \frac{S}{m_0 - m} \quad (2.6)$$

(2.5) ve (2.6) denklemlerinden

$$\frac{dS}{S} = -k_0 \left[ \frac{dm}{m_0 - m} \right] \Rightarrow \int_{c_0 m_0}^S \frac{dS}{S} = k_0 \int_0^m \frac{dm}{m - m_0} \quad (2.7)$$

$10 \Rightarrow \text{Si}$ ,  $1 \Rightarrow \text{bor}$ ,  $c_0 = \frac{1}{10}$ .  $6 \Rightarrow$  olmasını istiyoruz.

Aşağıdaki denklem yardımıyla eriyik içine ne kadar bir katkı gerektiği hesaplanabilir.

$$c_s = k_0 c_0 \left( 1 - \frac{m}{m_0} \right)^{k_0 - 1} \quad (2.8)$$

$$m = 6, m_0 = 11$$

Bir Si külçenin  $10^{16}$  bor atom/cm<sup>3</sup> lük bir katkıya sahip olması isteniyor. Czochralski Tekniği ile büyütme sonunda gerekli konsantrasyonu verecek ( $10^{16}$ ) eriyikteki bor konsantrasyonu ne olmalıdır? Başlangıçta potaya 60 g Si yüklendiği düşünülürse ne kadar bor eklenmelidir?

$$\begin{array}{ll} 10^{16} \text{ bor atom/cm}^3, & B \text{ (atomik ağırlık)}=10.8, \\ d_{\text{Si}}=2.53 \text{ g/cm}^3 & k_0=0.8 \end{array}$$

$$c_s = k_0 c_l \Rightarrow c_l = \frac{10^{16}}{0.8} = 1.25 \times 10^{16} \text{ bor atom/cm}^3$$



$$V = \frac{60 \times 10^2 \text{ g}}{2.53 \text{ g/cm}^3} = 2.67 \times 10^4 \text{ cm}^3. \text{ Orantı yapılırsa, } 1 \text{ cm}^3 \text{ de } 1.25 \times 10^{16} \text{ bor atomu}$$

varsa,  $2.37 \times 10^4 \text{ cm}^3$  de  $n = 1.25 \times 10^{16} \cdot 2.96 \times 10^4 = 2.96 \times 10^{20}$  bor atomu vardır.

$$m_{bor} = \frac{2.96 \times 10^{20} \text{ atom} \cdot 10.8 \text{ g/mol}}{6.02 \times 10^{23} \text{ atom/mol}}$$

$$m_{bor} = 5.31 \times 10^{-3} \text{ g} = 5.31 \text{ mg} \quad \text{bulunur.}$$

Kristal büyütülürken malzemeler eriyikten dışarı fazla oranda çıkabilir. Bu durumda  $k_0$  ayırma sabiti önemsizdir. Bu nedenle etkin ayırma sabiti  $k_e$  yi kullanırız.

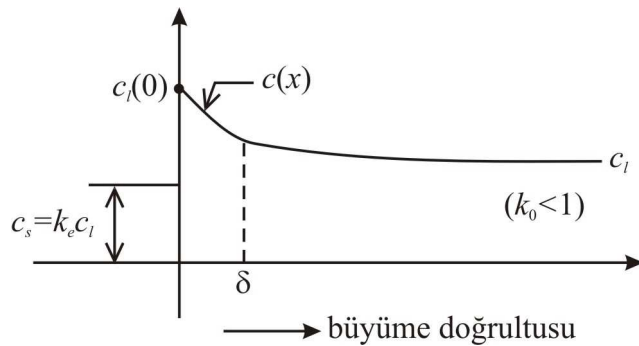
Kaçma durumunda,

$$c_l(0) \neq c_l \Rightarrow k_0 \neq k_e \text{ olur. } k_0 > k_e$$

Difüzyon denklemi dikkate alınırsa,

$$0 = v \frac{dc}{dx} + D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (2.9)$$

Burada  $v$ , kristali çekme hızı;  $D$ , katkının eriyik içindeki yayılma katsayısı;  $c$ , sıvı içindeki katkı konsantrasyonudur.



Şekil 2.9. Yayılma katsayısı- katkı konsantrasyonu grafiği [2].

Katkı konsantrasyonunun değeri sabit bir  $c_l$  değerine ulaşacaktır.

$$c = A_1 e^{-vx/D} + A_2 \quad (2.10)$$

$$x=0 \text{ 'da } c = c_l(0), \quad D \left( \frac{dc}{dx} \right) \Big|_{x=0} + [c_l(0) - c_s] \cdot v = 0$$

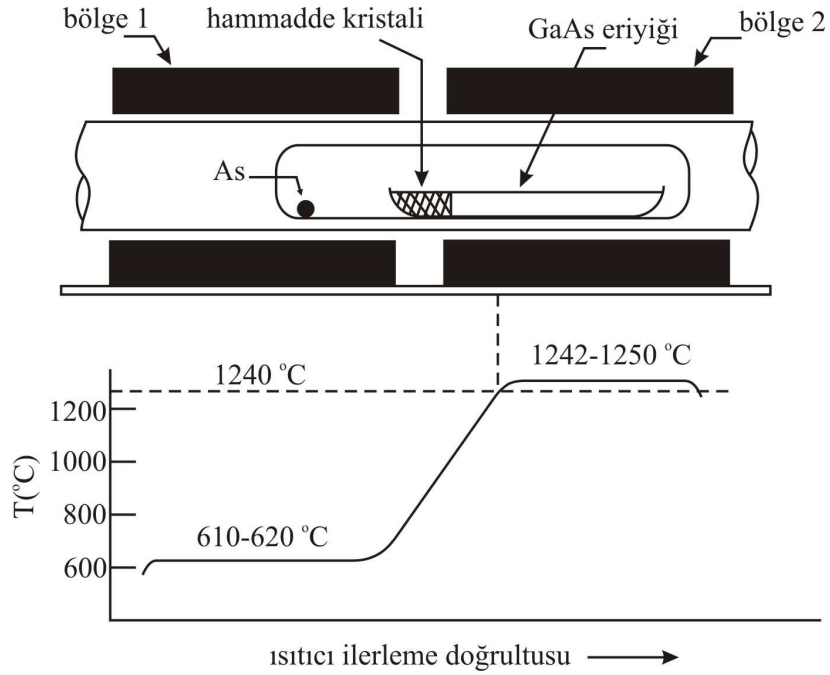
$$x = \delta \text{ 'da } c = c_l, \quad e^{-v\delta/D} = \frac{c_l - c_s}{c_l(0) - c_s}$$

$$k_e = \frac{c_s}{c_l} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) e^{-v\delta/D}}, \quad c_s = k_e c_0 \left( 1 - \frac{m}{m_0} \right)^{k_0 - 1} \quad (2.11)$$

### 2.2.2. Bridgman Tekniği

Bridgman sistemi ile GaAs büyütmek için iki bölgeli fırın kullanılır. Sol taraftaki (1. Bölge) fırının sıcaklığı As buharlaşabileceği bir sıcaklıkta (610°C civarında) tutulurken, sağ taraf (2. bölge) GaAs'in erime sıcaklığının yani 1240°C'nin hemen hemen üstünde tutulur. Buradaki tüp kuartzdan yapılmıştır.

Başlangıçta çanak polikristal GaAs ile yüklenir ve kuartz tüpün diğer ucunda As bulunur. GaAs eriği eriyince bir miktar As buharlaşır. Eriyik miktarının dengede kalması için kuartz tüpün sol tarafına As konur. Fırın sola doğru hareket ettirildiğinde eriyik soğur. Genellikle tek kristal yönelimini koruyabilmek için çanağın sol ucuna bir çekirdek yerleştirilir. Eriğin katılaşması katı-sıvı ara yüzeyinde kristal oluşmasına imkan sağlar ve böylece GaAs'in tek kristali büyütölmüş olur. Büyüme oranı hızı fırının çekilme hızına bağlıdır.

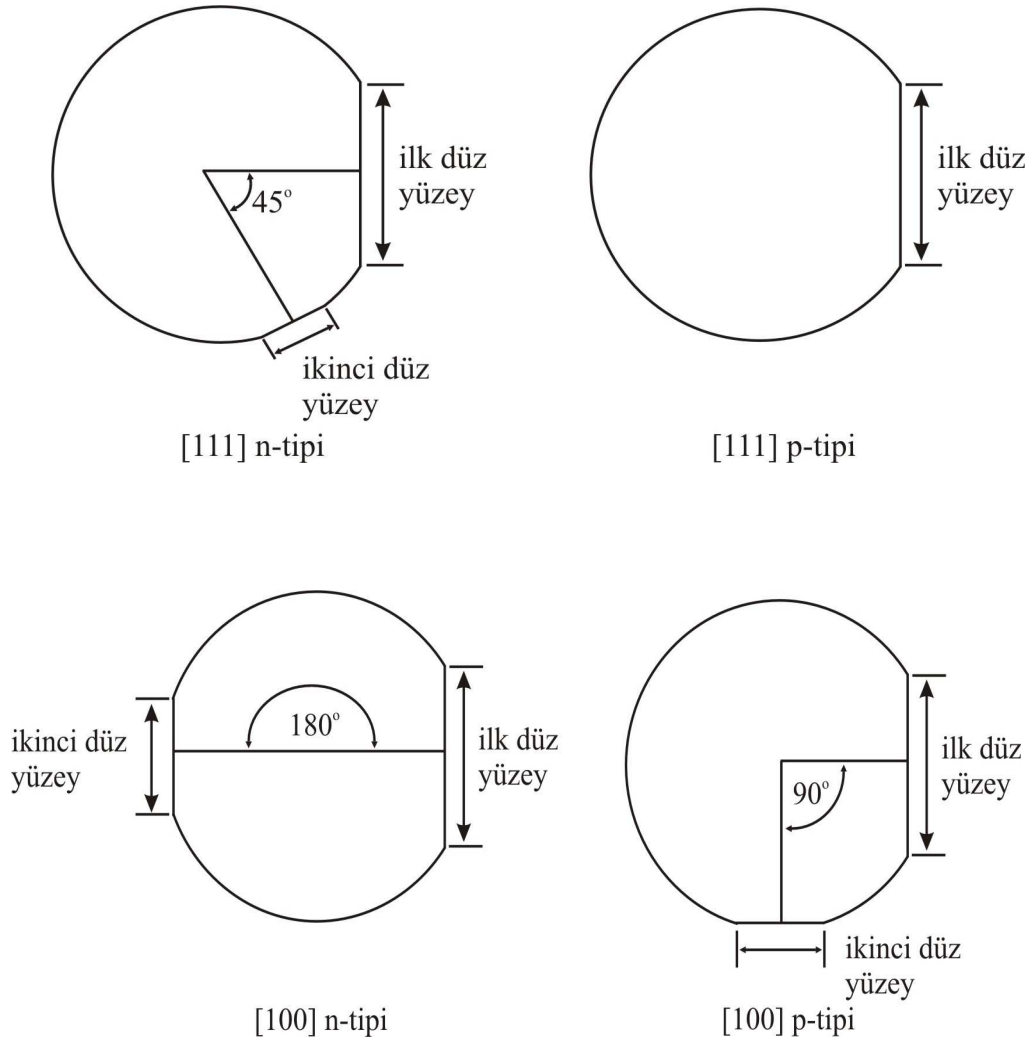


Şekil 2.10. Bridgman Tekniğiyle kristal büyütme şeması [3].

Kristal büyütüldükten sonra,

- 1- Kristal yüzeyindeki külçe (elde edilen kristal) çekirdekten uzaklaştırılır.
- 2- Büyütülen malzemenin yarıçapına bağlı olarak kristalin tüm yüzeyleri temizlenir.

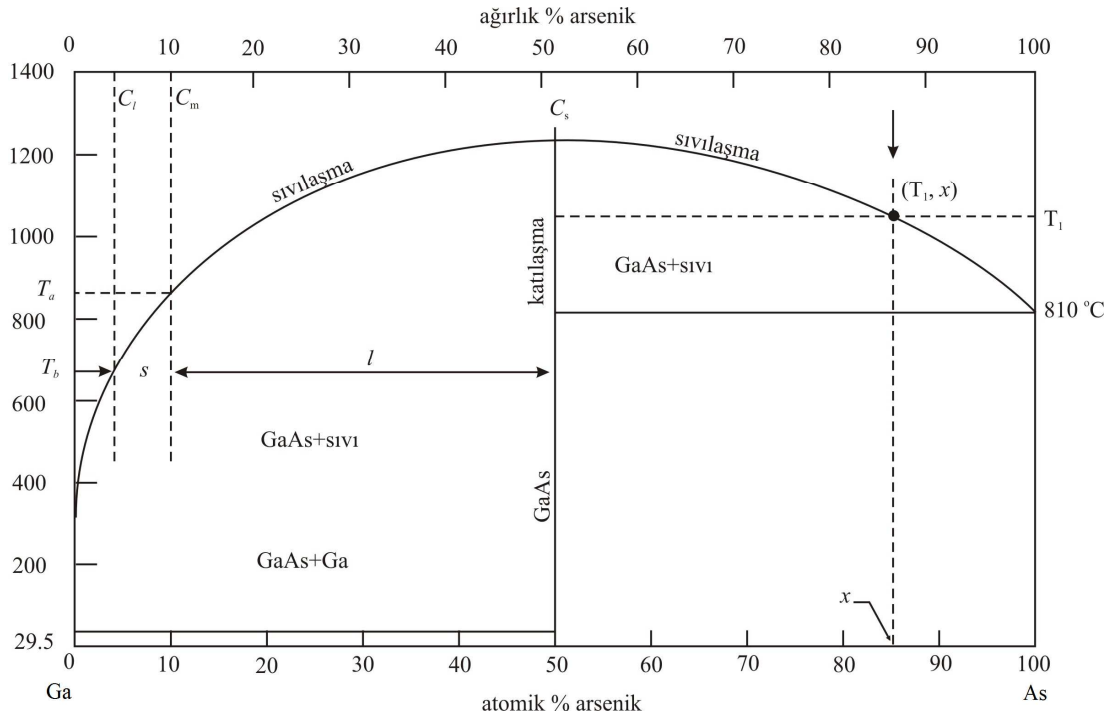
Daha sonra bu külçelerin özel kristal yönelimlerini belirlemek amacıyla düz bölgeler kullanılır. Ayrıca metalin iletkenlik tipini n veya p tipi olduğunu bu bölgelerle anlarız. En büyük düzlük waferın mekanik işlem yapılacak olan yönünü tayin eder. Diğer küçük düz bölgeler ikinci düzlük olarak tarif edilir ve kristalin iletkenlik tipini, yönelimini aydınlatmak amacıyla kullanılır [2,3,13].



Şekil 2.11. İnce dilim (wafer)çeşitleri [3].

### 2.2.3. GaAs kristal büyütme tekniği

Polikristal GaAs büyütme için saf Ga ve As kullanılır. GaAs kristalinin davranışı, tek çeşit malzemeden oluşan Si kristalinin davranışından farklıdır. GaAs için parametreleri faz diyagramı ile belirlenir. Faz diyagramı sıcaklığın fonksiyonu olarak Ga ve As arasındaki ilişkiyi gösterir.



Şekil 2.12. Ga-As faz diyagramı [2].

GaAs'yi büyütme için kullanılan teknik Bridgman Tekniğidir. Bridgman tekniğinde küçük külçeler kullanılır. Çoğunlukla bu teknik kullanılmakla birlikte, büyük çaplı külçeler elde etmek için Czochralski Tekniği de kullanılır. Czochralski Tekniği ile GaAs büyütme işlemi Si büyütme işlemine benzer. Fakat, buradaki bozulma problemini ortadan kaldırmak için bir sıvı ile örtme metodu kullanılır. Bu sıvı erimiş  $B_2O_3$  tabakasıdır. Bu tabakanın kalınlığı yaklaşık 1 cm'dir. Erimiş  $B_2O_3$  GaAs yüzeyine yayılır ve böylece eriyiği koruyucu bir kap oluşturur. Bu kap tabaka GaAs bozulmasını engeller.  $B_2O_3$   $SiO_2$ 'yi çözebileceğinden silikonla sıvanmış grafit pota yerleştirilir. Oksijen ve karbon gibi safsızlıklar ikinci iyon kütle spektroskopisi ile elde edilir. SIMS kütle spektrometre cihazıdır.

Czochralski Tekniği'nde karbon ve oksijen yoğunluğunun fazla olması, kullanılan  $SO_2$ 'den  $O_2$ , grafitten C'nun ayrışması ihtimalinin yüksek olmasından dolayıdır. Genel karbon yoğunluğu  $10^{16}$ - $10^{17}$  atom/cm<sup>3</sup>, oksijen konsantrasyon oranı ise  $10^{17}$ - $10^{18}$  atom/cm<sup>3</sup> civarındadır. Eğer silikon wafer 1050°C'ye kadar azot atmosferinden ısıtılırsa oksijen yüzeyden ayrılır ve yüzey yakınındaki  $O_2$  miktarını azaltabilir [2,11,13].

Tablo 2.4. ULSI bütünleşmiş devrelerde kullanılabilir kalite [3].

Özellik	Czochralski	ULSI için gereken
Özdirenç (P) <i>n</i> -tipi ( $\Omega$ -cm)	1-50	5-50 ve $\uparrow$
Özdirenç (Sb) <i>n</i> -tipi ( $\Omega$ -cm)	0.005-10	0.001-0.002
Özdirenç (B) <i>p</i> -tipi ( $\Omega$ -cm)	0.005-50	5-50 ve $\uparrow$
Oksijen (ppma)	5-25	Kontrol edilebilmeli
Karbon (ppma)	1-5	<0.1
Çapı (mm)	200 $\uparrow$	300 $\uparrow$
Dilim kavisi ( $\mu$ m)	$\leq 25$	<5
Dilim konikliği ( $\mu$ m)	$\leq 15$	<5
Yüzey düzgünlüğü ( $\mu$ m)	<5	<1
Ağır metal safsızlığı (ppba)	$\leq 1$	<0.001

ppma: milyon atomda bir; ppba: milyar atomda bir.

GaAs kristali büyütülürken katkı konsantrasyonunu belirlemek için *p*-tipi katkılaşmada Cd ve Zn, *n*-tipi katkılaşma için Si ve Te veya Se kullanılır.

Yarıiletken GaAs için materyal katkılanmaz. Konsantrasyon ya da serbest yük taşıyıcı  $10^{16}$  üzerinde yarıiletken hale gelir. GaAs'deki katkının denge ayırma katsayısı Si'dekine benzer. Si eriyiğinin bir sıvı ile kapatıldığı (argon gazı yerine) durumda Czochralski Tekniği kullanılır.

Tablo 2.3. GaAs için *p* ve *n*- tipi katkı malzemeleri için ayırma denge sabiti oranları [2].

Katkı	$k_0$	Tipi
Be	3	<i>p</i>
Zn	0.1	<i>p</i>
Si	$1.85 \times 10^{-1}$	<i>n/p</i>
Se	$5.0 \times 10^{-1}$	<i>n</i>

### 2.3. İnce Dilim (Wafer) Elde Etme İşlemi

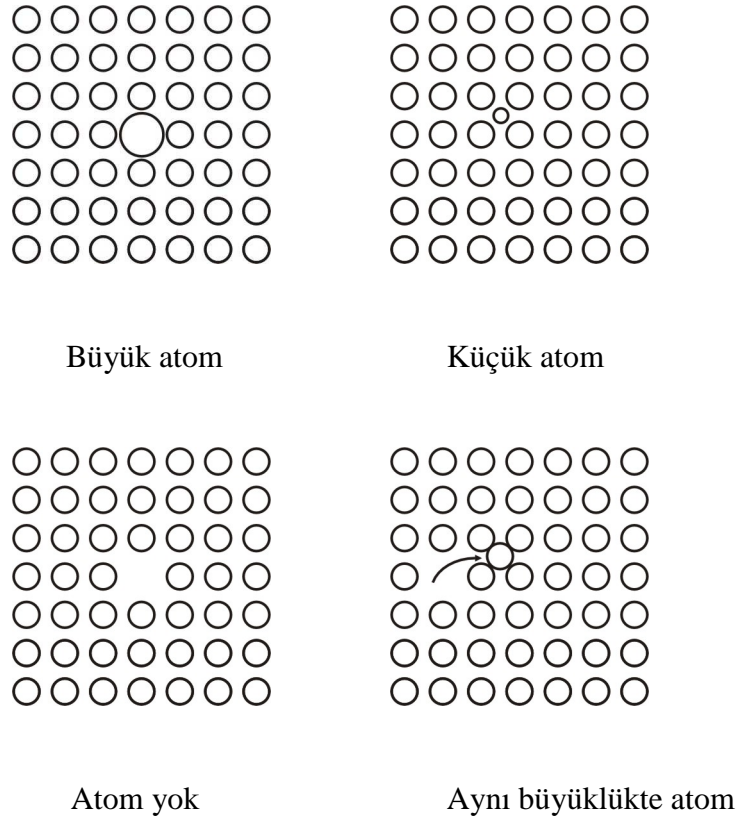
Tanımları yapılmış, temizlenmiş külçeler, elmasla kesilerek waferlar haline getirilir. Bu dilimlemede dört wafer parametresi göz önünde bulundurulmalıdır, bunlar ;

1. Yüzey gerilimi ( $\langle 110 \rangle, \langle 100 \rangle$  v.s),
2. Kalınlık (0.5-0.7 mm; wafer çapına bağlı olarak),
3. Waferın yüzey eğriliği (waferın merkezinden kenarına doğru ölçülen eğrilik)=(bow) ve
4. Kristal diliminde farklı kalınlıkların oluşması ihtimalidir. (kalınlık değişimi=taper)

Kesme işleminden sonra, düzlük dağılımını 2  $\mu\text{m}$  hata ile elde edebilmek için yani 2  $\mu\text{m}$  hatalı yüzey düzgünlüğü sağlamak için gliserin ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kullanarak, waferın her iki tarafına uygulanır. Bu operasyon (lapping işlemi) genellikle dilimleme hatalarını ve üzerindeki birikimlerin yüzey ile kenardan uzaklaşmasını sağlar. Asıl hatalar yüzey hatalarıdır ve kimyasal aşındırma ile temizlenir. Wafer yüzeyi ile ilgili son işlem zımparalamadır. Zımparalamadaki amaç düzgün bir yüzey elde etmektir.

### 2.4. Kristal Karakterizasyonu Ve Kristal Hataları

Si ince dilim kristaller, ideal bir kristalden biraz farklıdır. Yüzey atomları ideal bir kristal gibi olmayabilir. Hatta bu Si kristaller çeşitli hatalara sahip olabilirler. Bu hatalar yarıiletkenin elektriksel, mekaniksel ve optik özelliklerine etki eder. Görülen hatalar ise nokta hataları, çizgi hataları, alan hataları ve hacim hataları olarak dört gruba ayrılırlar.



Şekil 2.13. Nokta hataları [3].

## 2.5. Epitaksiyel Büyütme Metotları

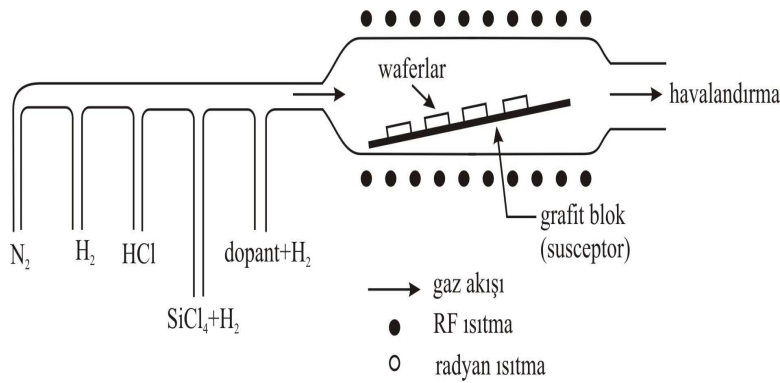
Epitaksiyel büyütme metodunda, altlık olarak wafer kullanılır. Epitaksiyel büyütmede kaynak, bazen erime sıcaklığının biraz üzerinde veya biraz altında ısıtılarak oluşan molekül demetinin altlık üzerinde birikmesi ile oluşur. Epitaksiyel büyütme için yaygın olarak kullanılan teknikler;

1. Kimyasal buhar biriktirme, CVD (Chemical-Vapor Deposition),
2. Buhar faz epitaksi, VPE (Vapor Phase Epitaxy),
3. Moleküler demet epitaksi, MBE (Molecular Beam Epitaxy) ve
4. Metal organik kimyasal buhar biriktirme, MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Depositions) teknikleridir.



### 2.5.1. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

Bu yöntem buhar faz epitaksi olarak bilinir. CVD, gaz bileşenleri arasında kimyasal reaksiyonlarla düzenlenmiş epitaksiyel tabaka büyütme sürecidir. CVD bir atmosferik basınçta çalışan APCVD veya daha düşük basınçta çalışan LPCVD olarak ikiye ayrılır. Düşük basınçta daha kaliteli ve daha az empüritel malzeme elde edilir.



Şekil 2.14. CVD sistemi [6].

Şekil 2.14'de görülen grafit blok ince dilimleri tutar ve kontrol eder. Grafit blok aynı zamanda ısıtıcı görevini görür. Grafit blok, hem taban numunenin ısıtılmasını hem de kimyasal reaksiyonun meydana geleceği sıcaklığı ayarlar. CVD dört ana mekanizma içerir:

1. Gaz kaynakları ve transfer ünitesi,
2. Grafit blok tarafından absorblanma,
3. Kimyasal reaksiyonun meydana gelmesi (Epitaksiyel tabaka büyümesi) ve
4. Gaz ürünlerinin uzaklaştırılmasıdır.

#### 2.5.1.1. Si büyütme için CVD

VPE için dört adet Si kaynağı kullanılır:

1.  $\text{SiCl}_4$  (en yaygın kullanılan) [reaksiyon sıcaklığı  $1200^\circ\text{C}$ ]
2.  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,

3. SiHCl<sub>3</sub> ve

4. SiH<sub>4</sub>'tür

Si tabaka büyütmek için reaksiyon süreci :

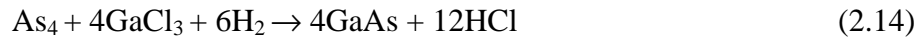


reaksiyonlarına göre gerçekleşir.

Reaksiyon süreci sonucunda SiCl<sub>4</sub> konsantrasyonu çok yüksekse, Si'nin büyütülmesinden sonra yüzeyini aşındırarak temizlemek gerekir.

### 2.5.1.2. GaAs büyütmek için CVD yöntemi

GaAs tabaka Ga ve As buharlaştırılmasıyla elde edilir. Fakat bunların buhar fazında taşınması mümkün olmadığından, As<sub>4</sub> ve GaCl<sub>3</sub> tercih edilir. Reaksiyon ise aşağıdaki gibi gerçekleşir.



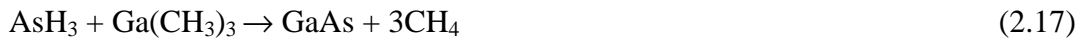
As<sub>4</sub>, AsH<sub>3</sub>'ün termal bozulmasıyla elde edilir. As<sub>4</sub>, AsH<sub>3</sub>'ün termal bozulması aşağıdaki gibi olur.



Bu gazların reaktör içine taşınması H<sub>2</sub> ile mümkündür. GaAs waferlar 650-850°C aralığında büyütülürler [2,6,11,13].

### 2.5.2. MOCVD yöntemi

MOCVD, bir buhar faz epitaksi sistemidir. Buradaki reaksiyon süreci CVD'den biraz farklıdır. CVD ile daha ziyade homoepitaksiyel wafer büyütülmesi mümkün iken, MOCVD heteroepitaksiyel wafer büyütülmesi için geliştirilmiştir. Örneğin, GaAs büyütme için  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ , As bileşeni için  $\text{AsH}_3$  metal organik bileşimler kullanılır. Bileşenler, tüm kimyasal reaktörler içine buhar fazında enjekte edilirler.



AlAs için  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  kullanılır. Epitaksi sürecinde katkı malzemeleri ile katkılanırlar. Bunların sıcaklığı 600-800°C sıcaklığında olmalıdır. Katkı malzemeleri olarak, p-tipi için; Zn ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub> veya Cd ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub>, n-tipi için ise  $\text{SiH}_4$  tercih edilir. Kullanılan bu katkı malzemeleri yüksek derecede zehirlidir.

### 2.5.3. Moleküler demet epitaksi yöntemi (MBE)

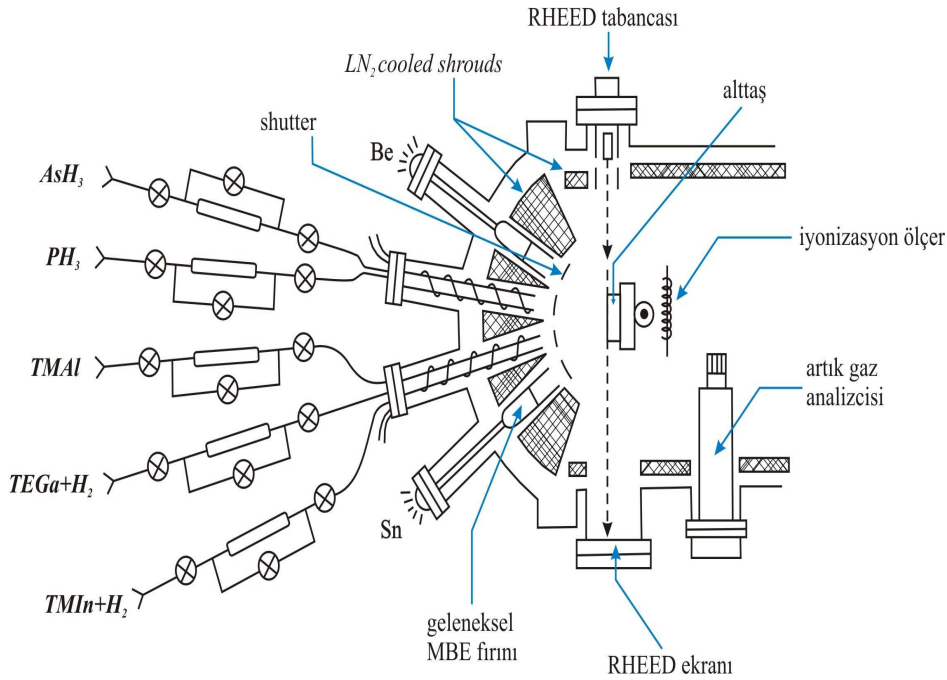
Moleküler demet epitaksi metodu, yüksek vakum altında (ultra yüksek vakum  $10^{-8}$ ,  $10^{-11}$  Tor) bir kristal yüzey ile atom veya moleküllerin termal demetlerinin reaksiyon sürecini içerir. MBE ile kimyasal kompozisyon ve katkı profillerinin her ikisi de çok hassas bir şekilde kontrol edilebilir. Tek kristal çok tabakalı (atomik tabaka) yapılar MBE kullanılarak elde edilir. Böylece MBE metodu yarıiletken çok tabakalı yapıda ince filmleri, mikron mertebesinde hassas bir şekilde elde edebilmektedir. Genelde MBE büyütme oranı son derece küçüktür. Örneğin, GaAs için  $1\mu\text{m}/\text{sa}$ 'dır. Dolayısı ile MBE sistemi yüksek vakumda büyütme tekniğidir. Vakum birikiminden dolayı MBE büyütmesi termodinamik dengeden bağımsız sayılabilir. Bu yönü ile diğer tekniklerden farklılığını ortaya koyar. Kısacası MBE çok önemli bir avantaja sahiptir. Bu avantaj yüksek vakum şartlarında kristalin büyümesi RHEED (Reflection High-Enerji Electron Diffraction), AES (Auger Elektron Spectroscopy), Elipsometry v.b ölçümlerle kontrol edilebilir.

Moleküler yayılım epitaksi, moleküler demet epitaksi olarak da adlandırılan bu yöntem epitaksiyel gelişim için en yakın zamanda geliştirilen ana bir yöntemdir.

Aşırı yüksek vakum altında gerçekleştirilen ileri bir buharlaşma tekniği olarak tarif edilebilir. Bu süreçte, altlık yüksek vakum içine yerleştirilir ve elementel türler ısıtılan ara ürüne yani altlığa bağlı olarak etkilenen fırınlardan buharlaşır. Burada kristalleşme esnasında bir araya gelirler. Kaynakların uygun kullanımı ile (Ga, As, Al, Si, vb) hemen hemen her türlü malzeme birleşimi ve ilave başarılabilir. Dahası, biçim fiilen bir atomik zarın çözünmesi ile kontrol edilebilir.

MBE odası içerisinde bulunan fırınlar efüzyon hücreleri olarak isimlendirilirler, her biri bir bireysel element içerir. Isıtılan malzemeler buharlaşıp bir çıkış yoluyla efüzyon hücresinden çıkar, bir kapağın içinden geçer ve ara ürüne (altlık) ulaşınca kadar gelişim odası içinde gezinir.

Yüzeyde düzgün bir alan oluşturmak için, düşük basınçta, yüksek vakum ortamında taban numune ısıtılır. MBE'de çok düşük sıcaklıkta ( $450^{\circ}\text{C}$  -  $600^{\circ}\text{C}$ ) kristal büyütülür. Bu sıcaklık altlık sıcaklığıdır. UHV odasının başlangıç basıncı  $5 \times 10^{-11}$  tor'dur. MBE üreticileri; Applied-Epi, Gen-II, Riber, Riber-32 ve VG Semicon 'dur.



Şekil 2.15. Moleküler demet epitaksi yönteminin şematik gösterimi [3,4].

Şekil 2.15'te görüldüğü gibi, MEB'de üç ana oda vardır. Bu üç oda pompalarla emilerek vakum altına alınır. Odalar birbirlerinden vakum vanası ile ayrılır. Odalarda kullanılan üç çeşit pompa bulunmaktadır.

Turbo moleküler pompada emdiklerini kendileri dışarı atarlar. Kryo Pompa: Sıvı He sıcaklığında emdiği gazları yoğunlaştırarak vakumlar. İyon Pompası (tuzaklama pompası)iyonları emer. Kryo, iyon ve TSP pompa aynı anda vakum sağlayabilmektedir. Kryo ve turbo pompa ardışık zaman aralıkları ile çalışır.

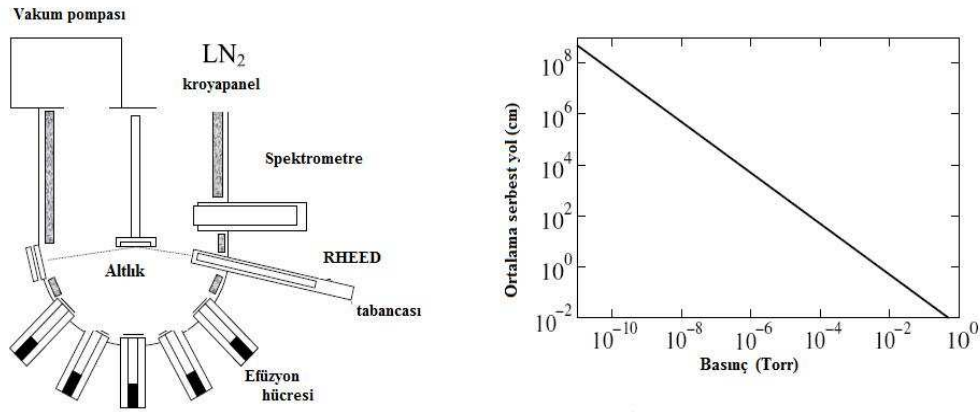
### 2.5.3.1. MBE sistemi için vakum pompaları

Yoğunlaştırma pompaları ve çekici pompalar olarak iki çeşittir. Yoğunlaştırma pompalarında bir girişten giren gaz sıkıştırılır ve bir çıkıştan atılır. Bu vakum sistemleri sürekli çalışabilir.

Çekici pompalarda bir girişten giren gaz içeride hapsedilir, hapsedilen gaz vakumda temizlenir.

Tablo 2.5. MBE vakum pompaları [4].

<b>FEL</b>	<b>Vakum Pompaları</b>	<b>Depo</b>
	<b>Prep</b>	
Turbo moleküler pompa	İyon pompa	Kryo pompa
		İyon pompa
		TSP pompa
		Turbo pompa



Şekil 2.16. MBE vakum pompası [5].

### 2.5.3.2. Kullanım alanlarına göre vakum büyüklükleri

Düşük vakum ( $760 \cdot 10^{-3}$  Tor) kullanıldığı alanlar; wafer külçeleri, yükleme birimleri, Püskürtme birimleri, RIE ( Reactif ion etching) ve düşük basınç kimyasal buhar depozizasyonudur (LPCVD).

Yüksek vakumun ( $10^{-3} - 10^{-8}$  Tor) kullanıldığı alanlar; buharlaştırma ve iyon ekmedir. Ultra-yüksek vakum ise ( $10^{-8} - 10^{-12}$  Tor): yüzey analizi ve moleküler demet epitaksinde (MBE) kullanılır.

### 2.5.3.3. İnce film büyötmek için yüksek vakum şartları

Kristal büyötmeye, vakum ortamında moleküllerin altlık üzerinde birikmesiyle oluşturulur. Vakum Şartları :  $P \leq 1.33 \times 10^{-7}$  Pa ( $10^{-7}$  mb) ise bu vakuma UHV (ultra-yüksek vakum) denir. MBE'nin temel karakteristiği kütle transferidir. UHV ortamında kütle transferi için iki önemli parametre vardır.

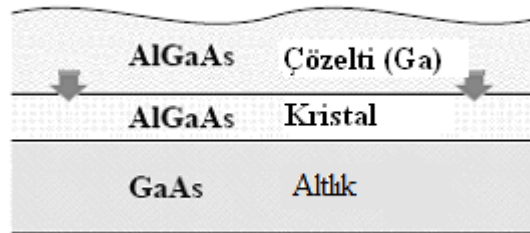
Vakum ortamına giren gaz moleküllerinin ortalama serbest yolu, gaz moleküllerinin yoğunluğu (birim hacimdeki moleköl sayısı= n)

Ortalama serbest yol, moleküller arası ardışık çarpışmalar için ortalama mesafedir.  $L$  ile gösterilir. Gazların kinetik teorisi ile yukarıda bahsedilen iki parametre belirlenir. Gaz molekülleri özdeş nokta yüklerden oluşur. Moleküller arasında bir etkileşme kuvveti mevcut değildir. Moleküllerin hız dağılımı Maxwell dağılımına uyar. Gaz izotropiktir yani, hareket yönü belli bir doğrultuya yönlendirilmiştir.

#### 2.5.4. Kısmi sıvı epitaksi (LPE)

Kısmi sıvı epitaksi GaAs kristalleri üzerinde epitaksiyel zarlar geliştirmek için kullanılan en eski tekniktir. Labarotuar çalışmalarının pek çoğunda bu teknik kullanılmıştır. Bununla beraber popülaritesini ince film üretme zorlukları kısıtlılıkları ve GaAs mikro dalga bölmelerinin üretimi ile hemen hemen hiç ilişkili olmaması nedeni ile hızlı bir şekilde kaybetmiştir. Bununla beraber epitaksın ucuz bir yöntemi ve GaAlAs içeren birçok malzeme biçimlendirilmesinde gelişim yeteneğine sahip olarak kalmaktadır.

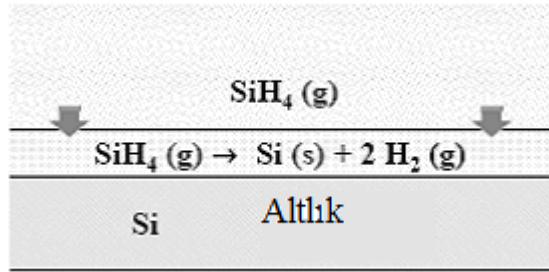
LPE ışık yayıcı diyotların üretimi için ve ince, tek tip, mikro dalga bölmeleri için yüksek kalite epitaksiyel zarlar gerektirmeyen diğer tip yapılarda başarılı bir üretim tekniği olarak vardır. Aynı zamanda gerek uygulama kolaylığı gerekse düşük sıcaklıklarda yüksek saflıkta malzeme üretilmesi gibi avantajları söz konusudur.



Şekil 2.17. Sıvı faz epitaksi [5].

### 2.5.5. Kısmi Buhar Epitaksi (VPE)

Kısmi buhar epitaksi GaAs'nin epitaksiyel biriktirmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Buna rağmen, moleküler demet epitaksinin daha verimli sonuçlar vermesi, teknolojik karmaşıklılığı ve pahalılık tarafından kullanımı sınırlanmıştır. VPE gelişiminde, Ga, As ve ilave madde dilime gaz halinde getirilir. Uygun sıcaklıklar ve diğer durumlar altında tepkimeler altlık yüzeyinde yer alır ve bu atomların altta yatan kristal yüzeyi kopya edecekleri yüzeyde depolanması ile sonuçlanır.



Şekil 2.18. Kısmi gaz epitaksinin (VPE) şematik gösterimi [5].

### 2.6. Gazların Kinetik Teorisi

Gerçek gazlar ideale yakın olarak kabul edilebileceğinden ideal gaz kanunu çoğu vakum prensipleri için geçerlidir. (2.18) denkleminde birim hacimdeki molekül sayısı ( $n$ ) yi hesaplayabiliriz.

$$n = \frac{N_{av}}{V} = \frac{P}{kT} \quad (2.18)$$

$$n = 7.25 \times 10^{16} \frac{P(\text{pascal})}{T} \text{ Molekül/cm}^3$$

$$PV = RT = N_{av}kT \quad (\text{ideal gaz kanunu}) \quad (2.19)$$

$P$ , basınç;  $V$ , gazın 1 molünün hacmi;



$R$ , gaz sabiti  $1.98 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$  veya  $82 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{K}$  ;

$T$ , Kelvin cinsinden mutlak sıcaklık;

$N_{av}$ , avagadro sayısı  $6.02 \times 10^{23}$  molekül/mol;  $k$ ,

Boltzmann sabiti  $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  veya  $1.37 \times 10^{-22} \text{ atm} \cdot \text{cm}^2/\text{K}$

$\rho_d \Rightarrow$  Gaz yoğunluğu

Moleküler ağırlık cinsinden gaz yoğunluğu konsantrasyona bağlı olarak,

$$\rho_d = \text{Molekül ağırlığı} \times \left( \frac{P}{kT} \right) \quad (2.20)$$

şeklinde verilir.

Gazların hızı sıcaklığa bağlıdır. Hız dağılımı Maxwell-Boltzmann dağılımına uyacağından, bu dağılım yasasında verilen bir  $v$  hızındaki durum ifadesi;

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dv} = f_v = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot e^{\left( \frac{-mv^2}{2kT} \right)} \quad (2.21)$$

şeklindedir.

Burada  $m$ , bir molekülün kütlesidir. Eğer hacim içinde  $n$  tane molekül varsa,  $dn$  tane molekülün hızları  $v$  ile  $v + dv$ , ( $v \rightarrow v + dv$ ) arasında bir hıza sahip olacaktır.

Böylece ortalama hız,

$$v_{av} = \frac{\int_0^{\infty} v f_v dv}{\int_0^{\infty} f_v dv} \quad (2.22)$$

$$(2.21) \text{ denklemini yazılırsa } v_{av} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (2.23)$$

Ardışık çarpışmalar arası geçen süre biliniyorsa, ortalama serbest yol hesaplanır. Vakum tekniği için önemli bir parametre de moleküllerin varma (ulaşma) oranıdır. Bu, birim zamanda birim alan üzerine ne kadar varır demektir. Bu parametreyi hesaplayabilmek için  $x$  doğrultusundaki moleküllerin hızı yerine ilk önce  $f_{v_x}$  dağılım fonksiyonunu dikkate alırız.

(2.23) denkleminde,

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dv} = f_{v_x} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cdot v_x^2 \cdot e^{-\left( \frac{mv_x^2}{2kT} \right)} \quad (2.24)$$

⇒ Tek boyutta olduğu için gerekli üs  $1/2$  olarak alınmıştır.

⇒ Moleküllerin varma oranı,  $\phi$

$$\phi = \int_0^{\infty} v_x dn_x \quad \Rightarrow \quad \phi = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \quad (2.25)$$

Gaz basıncı ( $P$ ) ve moleküllerin varma oranı ( $\phi$ ) arasındaki ilişki (2.21) denklemini kullanılarak elde edilebilir.

$$\phi = P \frac{1}{\sqrt{2\pi mk}} \quad (2.26)$$

$$\phi = 2.64 \times 10^{20} \left( \frac{P \text{ (pascal)}}{\sqrt{MT}} \right) \text{ Atom/cm}^2\text{s}$$

$m$ : bir molekülün kg cinsinden kütlesi,  $M$ : moleküler ağırlık.

$T=300\text{K}$ ,  $P=10^4\text{Pa}$  ise oksijen için varma oranı  $\phi=2.7\times 10^{14}$  molekül/  $\text{cm}^2\text{s}$  olduğunu gösterelim:

$$\text{O}_2 \Rightarrow M=32$$

$$\phi = 2.64 \times 10^{20} \frac{P}{\sqrt{MT}}$$

$$\phi = 2.64 \times 10^{20} \frac{10^{-4}}{\sqrt{32 \cdot 300}} = \frac{2.64 \times 10^{16}}{97.98} = 2.7 \times 10^{14} \text{ Molekül/ cm}^2\text{s}$$

$$T=300\text{K}'de \text{O}_2\text{'nin çapı } r = 3.64 \text{ \AA}$$

Birim alandaki moleküllerin sayısı  $N_s = 7.54 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 'dir.  $1$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-8}$  Pa basınçlarda  $\text{O}_2$ 'nin bir tek tabaka oluşturması için geçen süre:

$$\phi = 2.64 \times 10^{20} \frac{P}{\sqrt{MT}} \Rightarrow t = \frac{N_s}{\phi} = \frac{N_s \sqrt{MT}}{2.64 \times 10^{20} P}$$

$P=1$  Pa için,

$$t = \frac{7.54 \times 10^{14} \sqrt{32 \cdot 300}}{2.64 \times 10^{20} \cdot 1} = 2.8 \times 10^{-2} \text{ s} \times 10^3 = 28 \text{ ms}$$

$t = 28 \text{ ms}$  olduğunu bulmuş oluruz.

Gelen bütün moleküllerin %100'ünün yapıştığını kabul ediyoruz.

$P=10^{-4}$  Pa için,

$$t = \frac{7.54 \times 10^{14} \sqrt{32 \cdot 300}}{2.64 \times 10^{20} \cdot 10^{-4}} \Rightarrow t = 2.8 \text{ sa}$$

$P=10^{-8}$  Pa için,

$$t = \frac{7.54 \times 10^{14} \sqrt{32 \cdot 300}}{2.64 \times 10^{20} \cdot 10^{-8}} \Rightarrow t = 2.8 \times 10^4 \text{ s veya } t = 7.7 \text{ saat}$$

$N_s$ ,  $1 \text{ cm}^2$  ye  $3.64 \text{ \AA}$  çapındaki moleküllerden ne kadar yerleştiğini gösterir.

## **BÖLÜM 3. MOLEKÜLER DEMET EPİTAKSİ YÖNTEMİ**

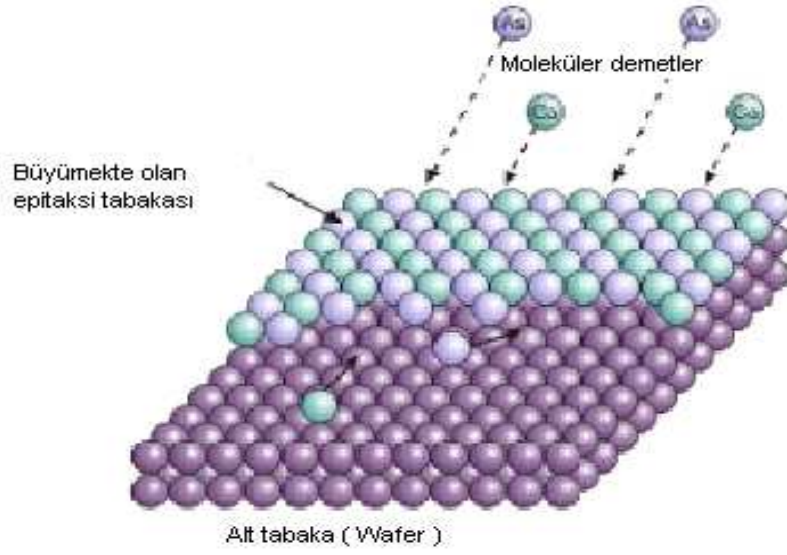
### **3.1. Giriş**

Moleküler demet epitaksi (MBE), yarıiletken teknolojilerinde kullanılan, ince epitaksi tabakaları üretimi için kullanılan yaygın bir yöntemdir. UHV şartları altında bir kristal yüzey ile atom ya da moleküllerin bir veya daha fazla ısıl demetlerinin reaksiyonunu içeren bir epitaksiyel büyütme süreci olarak tanımlanır.

Moleküler demet, kaynak elementin buharlaşacak düzeye kadar ısıtılması ile elde edilir. Yüksek-kalitede saf ince-film üretebilmek için kaynak element mümkün olduğunca saf olmalı ve büyütme işlemi çok yüksek basınç (UHV) ortamında gerçekleştirilmelidir. MBE' de büyütme oranı saniyede birkaç Å mertebesindedir [2, 3, 17, 21].

### **3.2. MBE'de Temel Sistemler**

MBE sisteminde, yarıiletken malzemeyi oluşturan elementin molekül/atomik yapıdaki demeti ince-film oluşturmak amacı ile kristal yapıdaki bir taban üzerinde biriktirilir. MBE sistemi Şekil 3.20'de görülmektedir. Moleküler demet, kaynak elementin buharlaşacak düzeye kadar ısıtılması ile elde edilir. Yüksek-kalitede saf ince-film üretebilmek için kaynak element mümkün olduğunca saf olmalı ve büyütme işlemi çok yüksek basınç (ultra-high-vacuum (UHV)) ortamında gerçekleştirilmelidir.

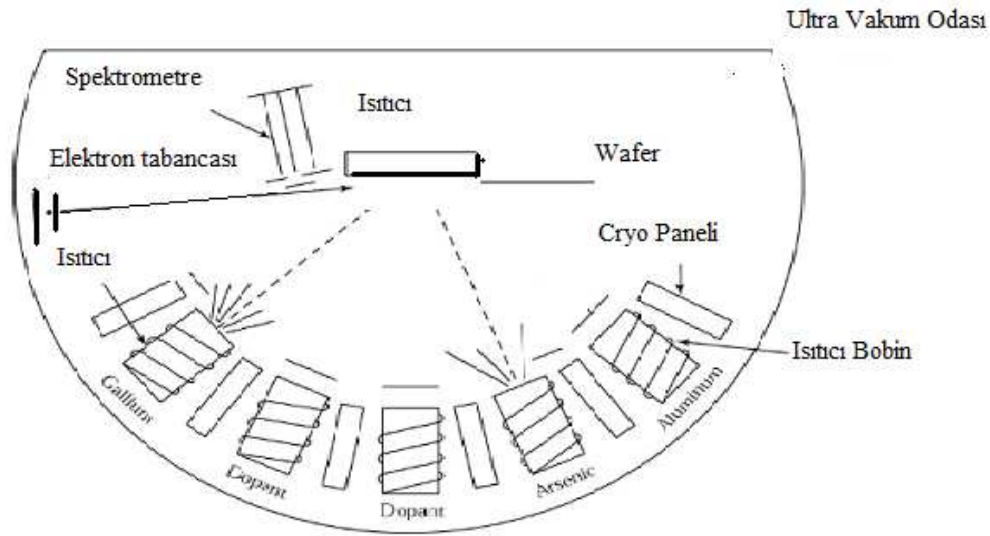


Şekil 3.19. MBE'de epitaksi oluşumu [9].

Tipik bir MBE sistemi, üç ana vakum odasından oluşur: Yükleme birimi, hazırlık/tampon odası ve büyütme odası. Yükleme odası, diğer vakum odalarındaki bütünlüğü muhafaza ederek numunenin vakum odasına getirilmesinde ve vakum odasından çıkarılmasında kullanılır.

Hazırlık/tampon odası, numunenin hazırlanmasında ve su ve benzeri kirliliklerden ısıtılarak ilk sistem içi temizliğinin yapıldığı birimdir. Büyütme odası, numunenin büyütüldüğü yerdir. Taban, magnetik olarak bağlantılı ve transfer çubuğu ile büyütme odasındaki numune tutucu ve ısıtıcıya taşınır. Üretilecek olan yarıiletken malzeme kaynağı (effusions cells) arzu edilen malzeme akısı elde edilecek ve birbirinden bağımsız olacak şekilde ısıtılır. Büyütme sırasında bu hücrelerden bilgisayarla kontrol edilen bir aralıktan belirli zamanlarda elementler vakum ortamındaki taban üzerine gönderilerek büyütme yapılır.

Odadaki ve diğer kaynaklardaki kirlilikler üretilen yarıiletkeni kolayca kirleteceklerinden ve yarıiletkende kristal hataları veya üretilen epitaksi katmanların optik ve elektriksel özelliklerini düşüreceğinden, kristal büyütmede yüzeyin temizliği önemli bir unsurdur.



Şekil 3.20. Ultra yüksek vakum odası [ 15].

Günümüzde yarıiletken malzemeler üzerine sürekli araştırma ve çalışmalar yapılmakta, buna paralel olarak yüksek kalitede elektronik cihazlar geliştirilmektedir. Bu tip elektronik cihazlar günlük hayatımızda kullanıldığı gibi askeri ve uzay teknolojisinde de vazgeçilmezler arasındadır. IV. grup elementlerinden Si, Ge, C III-V yarıiletkenleri; GaAs, InAs, InP, GaP, GaSb, II VI yarıiletkenleri; ZnSe, CdS, HgTe gibi ikili, InGaAs, SiGeC, AlGaAs, gibi üçlü ve InGaAlAs gibi dörtlü alaşımların, GaN, InGaN, AlGaN gibi mavi ışık veren ince filmlerin ve bunlara müteakip düşük boyutlu heterojonksiyon, kuantum kuyu ve nokta yapılarının araştırılmaları üzerinde çeşitli çalışmalar yapılmaktadır [1,2,17].

Doğada en iyi bilinen yarıiletken malzeme silikon (Si) ve germanyumdur (Ge). Bu elementler yarıiletken olup, mikroçip üretiminde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra indiyum-fosfat (InP) ve galyum-arsenik (GaAs) gibi ikili, InGaAs gibi üçlü ve InGaAlAs gibi dörtlü alaşımlar da elektronik ve opto-elektronik (ışık veren diyotlar) cihazların üretiminde temel elemanlardır. Ancak bu yarıiletkenleri doğada saf olarak bulmak mümkün değildir. Bunlar yapay olarak belirli ve yüksek teknoloji ihtiva eden sistemlerle üretilmektedir.

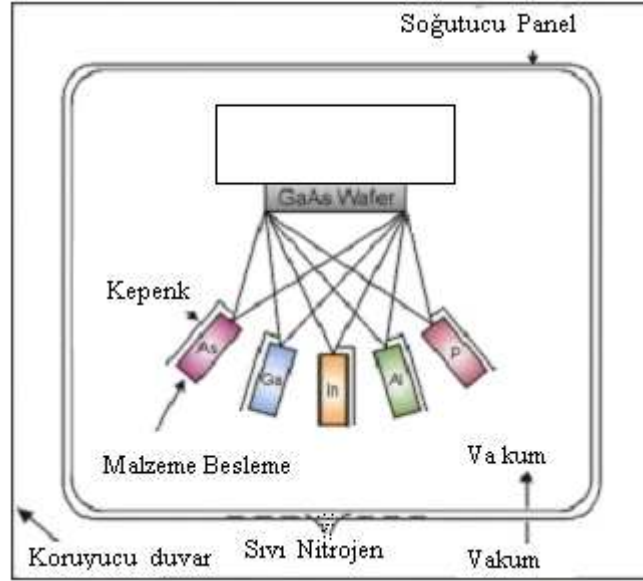
Bu malzemelerin üretilmesi, yüksek teknolojinin varlığına ve yüksek teknolojinin varlığı da bu malzemelerin üretilmesine bağlıdır.

Kristal büyütme tekniklerindeki en son gelişmeler, yarıiletkenleri çok daha değişik amaçlı kullanım durumuna getirmiştir. Yapay büyütme tekniklerinden en etkin olanı “moleküler demet kullanarak kristal büyütme” (MBE), yüksek hassasiyetli tabaka-tabaka yarıiletken malzeme üretimini mümkün kılmaktadır. Bu teknik hem araştırma, hem de endüstriyel amaçlı kullanılacak derecede yüksek-kaliteli, özellikle elektronik-fotonik cihazların yapımında kullanılan yarıiletken malzemelerin üretilmesinde kullanışlı ve güvenli bir metottur. Bu sistem dünyadaki birçok araştırma merkezinde ve gelişmiş üniversitelerde bulunmaktadır. Ülkemizde bir ilk olarak Gazi Üniversitesi İleri Araştırma Laboratuvarında "Moleküler demet epitaksi" kristal büyütme sistemi kurulmuştur.

MBE 1970’lerde yüksek-kaliteli yarıiletken ince-film üretmek için geliştirilmiştir. O zamandan bu yana kolay kontrol edilebilir olması nedeniyle hassas elektronik ve opto-elektronik cihazların gelişiminde önemli bir sistem olarak kullanılmaktadır.

GaAs altlıklar üzerinde iletken GaAs tabakaları oluşturmanın iki yöntemi vardır: bunlar epitaksi ve iyon ekleme yöntemleridir. Epitaksi GaAs altlıkların yüzeyinde kristal yapıyı muhafaza eden bir tarzda GaAs malzemesi gelişimini içerir. Ga ve As atomları kristalit gelişimi ile sonuçlanan sıcaklıklar, yoğunluklar ve diğer koşullar altında kristal yüzey ile temasa geçer. İlave maddeler bu atomların arasında yer alabilir ve bunun sonucu olarak kafes alanlarına yerleşirler.





Şekil 3.21. GaAs wafer üzerine epitaksi tabaka oluşum şeması [6].

Kristal bozukluklar, epitaksi malzemesi oluşma sürecinin başlarında ortaya çıkmaya eğilimlidir. Ayrıca bu durum bazı dezavantajları da beraberinde getirebilir. Eğer aktif yani ilave maddeli bir epitaksiyel zar, direk olarak altlık üzerinde büyümeye başlarsa altlık üzerindeki empürüte ve geometrik bozukluklar kristalit özellikleri düşürebilir. Bu aktif zarlar yalnızca bir kaç mikron kalınlığındadır

### 3.3. Demet Üreteçleri

Numune üzerine gelecek olan kararlı, yüksek saflıkta, atomik veya moleküler, demetleri sağlayan kaynaklar, katı kaynaklar, gaz kaynaklar, elektrokimyasal kaynaklar olarak sıralanabilirler.

### 3.4. Demet Kesiciler

Kaynak ve numune arasındaki etkileşimi tamamen kesmek veya açmak amaçlı çok hızlı (0.1s) işlem yapabilen kapaklardır.

### **3.5. Büyütme Ve Demet Kontrol Ünitesi**

Büyütme ve demet kontrol ünitesi, taban numune ve büyütülen filmin yüzey yapısının dinamiğini ayrıca demet yoğunluğu bilgilerini sağlayan RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction), kütle spektrometresi ve iyonlaşma ölçücü sistemlerinden oluşmaktadır.

#### **3.5.1. Ortam**

O<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O ve CO<sub>2</sub> gibi kalıntı aktif gaz türlerinden arındırılmış, yüksek-temiz büyütme ortamını sağlayan üç odalı UHV sistemi gerekmektedir.

#### **3.5.2. Giriş (yükleme) odası**

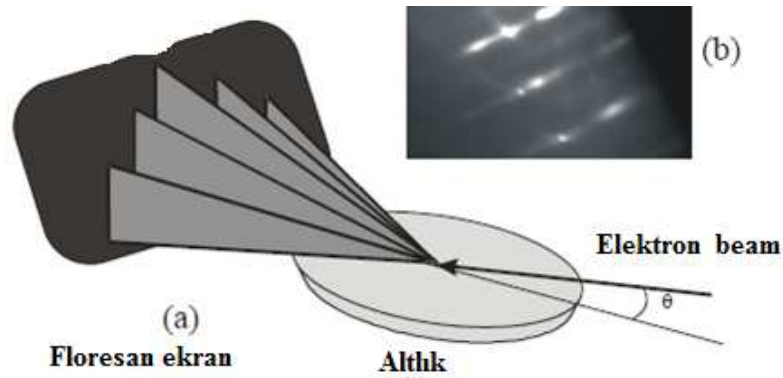
Diğer vakum odalarındaki bütünlüğü muhafaza ederek numunenin vakum odasına getirilmesinde ve vakum odasından çıkarılmasında kullanılır. Aynı anda birden fazla numuneyi barındırabilecek bir kasete sahiptir. Turbo moleküler pompa sistemi ile çalışır. Numunenin ilk gaz temizliği bu odada gerçekleşir (150°C).

#### **3.5.3. Tampon-hazırlık odası**

Numunenin hazırlanması, saklanması ve altlığın 450°C'de iyon pompası ile gazlardan temizlenmesi bu odada gerçekleşir. Sistemin ilave yüzey analizörlerine veya başka büyütme odalarına bağlanabilmesi işlevini de görür. Bu bölümde altlık, magnetik olarak bağlantılı ve transfer çubuğu ile büyütme odasındaki numune tutucu ve ısıtıcıya taşınır.

#### **3.5.4. Büyütme odası**

Büyütme odası, numunenin büyütüldüğü yerdir. Büyütmenin kontrolünü sağlayan RHEED sistemi, numune sıcaklık kontrol ünitesi (pirometre), kalıntı gaz analizörü (QMSA) ve kaynak temel cihazları içerir. RHEED tabancalarında kullanılan enerji 5-50 keV 'dur.

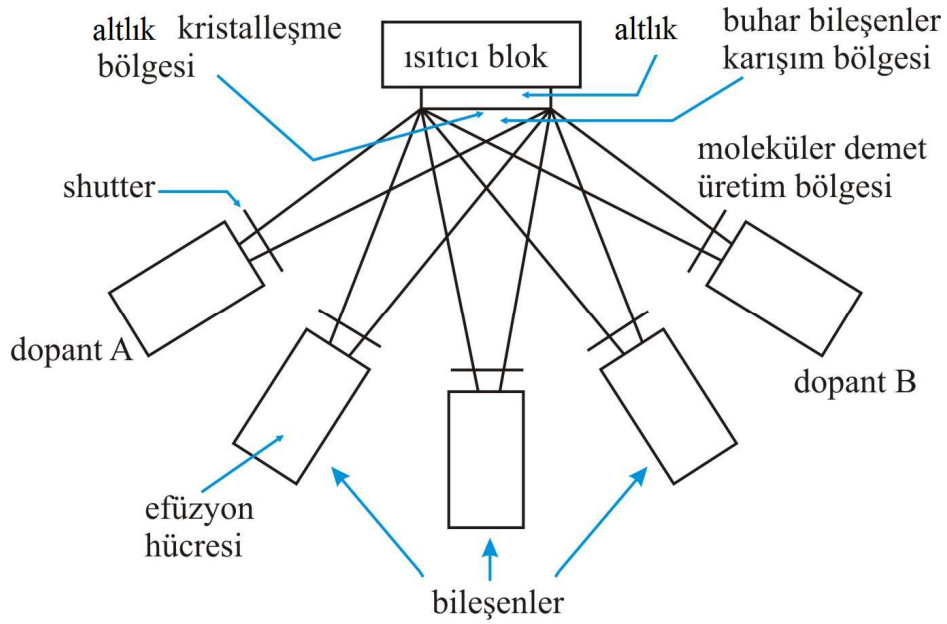


Şekil 3.23. (a) MBE odasında RHEED tabancasından çıkan ve floresan ekrana yansıyan RHEED ışınları (b) Floresan ekrana düşen RHEED paternleri [12].

Üretilen malzeme kaynağı arzu edilen malzeme akısı elde edilecek ve birbirinden bağımsız olacak şekilde ısıtılır. Büyütme sırasında bu hücrelerden bilgisayarla kontrol edilen bir aralıktan belirli zamanlarda elementler vakum ortamındaki taban üzerine gönderilerek büyütme yapılır.

### 3.6. Vakum Odasındaki Temel Fiziksel Olaylar

Moleküler demetler, knudsen kaynak hücresi tipindeki kaynaklardan ultra yüksek vakumdaki hücrelerden elde edilir. Knudsen kaynak hücrelerin sıcaklıkları doğru bir şekilde kontrol edilir. Bu kaynak hücreleri elektronik devre kontrol elemanının (proportional-integrated derivative, PID) performansına bağlı olarak termokupl yardımıyla kontrol edilir ve de kaynak hücrelerin akı kararlılığı %1'den daha iyidir.



Şekil 3.24. MBE odası [4].

1. bölge: moleküler demetin büyütülmesi bölgesi,
2. bölge: farklı kaynaklardan demet buharlarının karıştığı bölge ve
3. bölge: kristalin yüzeyi bölgesidir.

Birinci bölgede kristalleşme süreci yer alır Uygun hücre ve altlık seçildiğinde arzu edilen epitaksiyel film kimyasal yolla elde edilir. Düzgün (homojen) dağılımda bir film büyütebilmek için büyütme odasının geometrisi de önemlidir.

Termokupl farklı maddelerden (Al, Au v.b) iki adet telden oluşur. Sıcaklık ölçmeye yarar. Pirometre ise gelen ve giden fotonun kinetik enerjileri farkından sıcaklık ölçer. Fakat göz ardı edilmemesi gereken bir nokta vardır; pirometre 500°C'nin altındaki sıcaklıkları belirlemez.

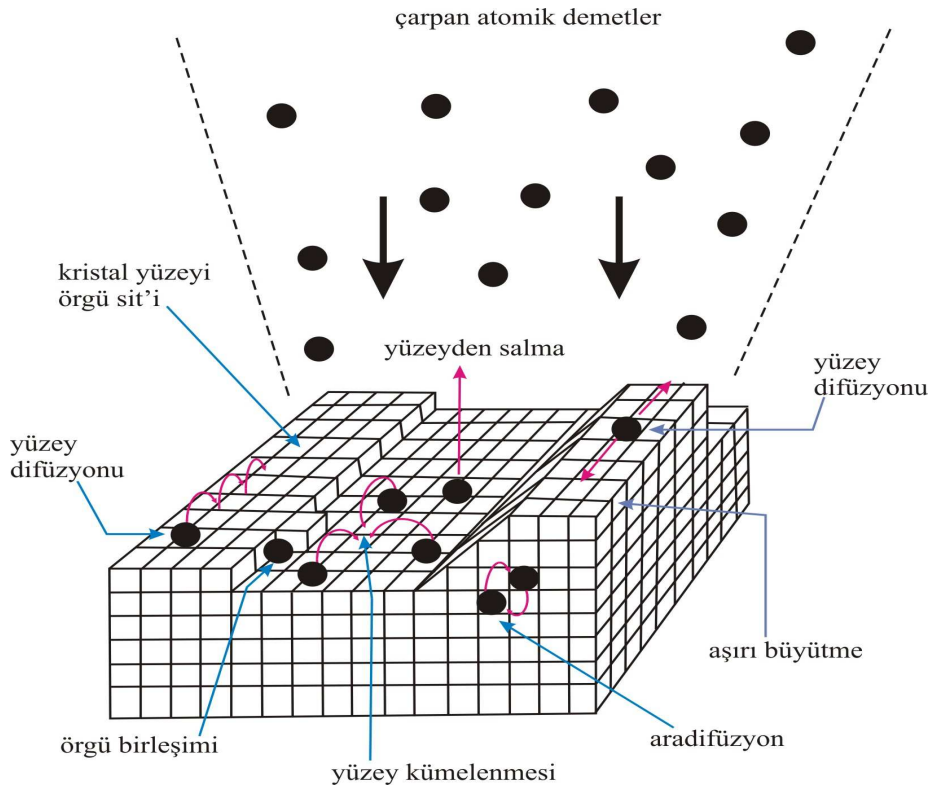
İkinci bölge, karışım bölgesidir. Bu bölgede moleküller bir diğeri ile çarpışır. Burada meydana gelen olaylarla ilgili fiziksel bilgi çok azdır. Ancak farklı türdeki moleküller arasında etkileşme olmadığı ve ortalama serbest yolun çok büyük olduğu dikkate alınarak çarpışmanın olmadığı dikkate alınır.

Üçüncü bölgede ise kristal büyütülür. Burada bir dizi yüzey olayları meydana gelir.  $T_s$ , altlık sıcaklığıdır [2,11,12].

### 3.7. MBE'de Önemli Fiziksel Olaylar

MBE'de epitaksi oluşumu esnasında gerçekleşen olaylar şöyledir:

1. Altlık üzerine varan molekül ya da atomların bir kısmının geriye ayrılması ve
2. Epitabaka ya da altlığın kristal örgüsünün içine atomların nüfuz etmesidir.



Şekil.3.25. Büyüme mekanizmaları [7]

Yarıiletken bileşimlerin MBE'de gerekli olan akı (efüzyon hücresinden çıkan madde miktarı)  $10^{18}$  ile  $10^{20}$  atom/m<sup>2</sup>s arasındadır.

Altlık üzerine varan atomlar onların sıcaklıkları ile orantılı veya sıcaklıklarına uygun bir enerji dağılımına sahip olacaklardır. MBE sisteminde bu sıcaklık  $T_i$  sıcaklığıdır.

Buna hücre sıcaklığı denir.  $T_s$  ise altlık sıcaklığı olarak adlandırılır. Genellikle  $T_s < T_i$  dir.

Atomlar altlık yüzeyine varduktan sonra anında buharlaşabilir ve enerjisi dolayısıyla başlangıçtaki sıcaklık  $T_i$  iken sıcaklığı  $T_e$  olur. Yüzeye varan atomlar altlığın yüzey atomları arasında termodinamik dengeye ulaşıncaya kadar enerji değişimi meydana gelecektir.

Termal kabul edilme katsayısı,

$$a = \frac{T_i - T_e}{T_i - T_s} \quad (3.27)$$

ile tanımlanır.

$T_e = T_s \Rightarrow a = 1$  olur. Bu gelen atomun kolaylıkla yerleşeceği anlamına gelir. MBE'de  $T_s < T_i$  dir. Dolayısıyla  $T_e < T_i$  olur. Fakat  $T_e < T_s$  olmaz. Kabul katsayısı  $a$  ve yapışma katsayısı  $S_i$  arasında bir ilişki kurulabilir.

Yapışma katsayısı =  $S_i = \text{yapışan molekül sayısı} / \text{gelen molekül sayısı}$

Gelen mol/atom türleri ve taban düzeyi enerjisi

Fiziksel tutulma ve kimyasal tutulma olmak üzere iki tür yüzey tutulması vardır.

Fiziksel tutulmada elektron alışverişi yoktur. Van der-Waals kuvvetleriyle bağlanma söz konusudur. Kimyasal tutulmada elektron alışverişi vardır ve kimyasal bağ kuvvetleri etkindir.

### 3.7.1. Kristal hataları

MBE'de kontrolsüz parametrelerden dolayı kristal hataları meydana gelebilir. Farklı düzlemler üzerinde büyüyen kristaller farklı yönelimlerde bulunabilirler mesela;

(100) in üzerine (110) büyütüldüğünde yönelimlerinin farklı olmasından veya  $1-0,1 \mu$  ve  $a=3\text{Å}$  gibi tek bir bölge içindeki sıkışmış atom sayısının  $6/n$  küpün boyu uzunluğundaki atom sayısına denk olması durumunda 1000 atomunun 10 tanesi tane sınırındadır.

$$1\text{Å} = 10^{-10} m \times \frac{10^6 \mu m}{1m} \quad a = \text{örgü parametresi} = 3\text{Å}, \quad l = 0.1\mu m$$

$$a = 3\text{Å} = 3\text{Å} \times \frac{10^{-10} m}{1\text{Å}} \times \frac{1\mu m}{10^{-6} m} \quad \Rightarrow a = 3 \times 10^{-4} \mu m$$

$$l = n \cdot a \quad \Rightarrow n = \frac{l}{a} = \frac{0.1}{3 \times 10^{-4}} = 333$$

Kristal hatalarına etki eden diğer parametreler ise;

1. Düşük sıcaklık,
2. Taban numune sıcaklığı farkı,
3. Çizgi hataları,
4. Distribilasyon ( $N_2$  v.b.),
5. Empüriteler (Kir, yağ, su buharı v.b.),
6. Kovalent bağ oluşumları (GaAs türü malzemelerde)
7. Film oluşumu.

Epitaksiyel tabakaların daha temiz daha kaliteli olabilmesi için MBE sisteminde vakumun UHV ( $\sim 10^{-8}$  pascal) şartlarında tutulması zorunludur.

Moleküller hareketleri süresince diğer moleküllerle çarpışacaklardır. Ortalama serbest yol çarpışan tüm moleküller üzerinden toplanmalıdır. Bu hesaplama basit çarpışma teorisinden türetilir. Yarıçapı  $d$  ve hızı  $v$  olan bir molekül,  $\delta$  zamanında  $v \cdot \delta$  lik bir mesafe içerisinde çarpışır. Çarpışan moleküllerle çarpışmayan moleküller arasındaki uzaklık  $2d$  kadardır.

Moleküllerin  $2d$  yarıçaplı silindir içinde çarpışma yapmaksızın hareket ettikleri düşünülürse, silindir hacmi,

$$\delta V = \frac{\pi}{4}(2d)^2 \cdot v \cdot \delta \quad (3.28)$$

$n$  (molekül/cm<sup>3</sup>) tane molekül varsa hacim içerisindeki molekül sayısı  $1/n$  cm<sup>3</sup> olur.

Böylece  $\delta V$   $1/n$  ye gidecektir  $\left(\delta V \rightarrow \frac{1}{n}\right)$ . Bu nedenle çarpışmalar arasında geçen süre

$\delta$  olarak kabul edilirse,

$$\tau = \delta, \quad \frac{1}{n} = \pi d^2 v \tau \quad (3.29)$$

denkleme eşittir. O halde ortalama serbest yol,

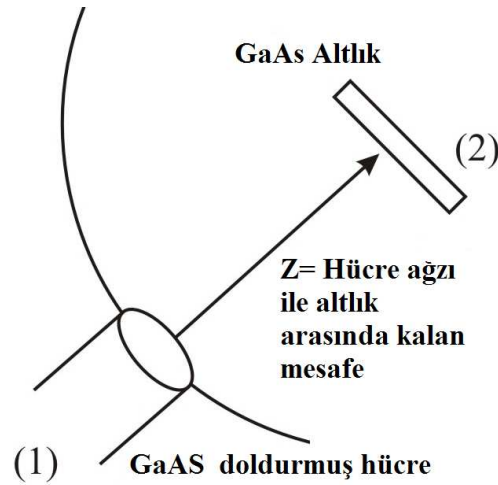
$$\text{Ortalama serbest yol} = L = v \tau = \frac{1}{\pi n d^2} = \frac{kT}{\pi P d^2} \quad (3.30)$$

$$L = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi P d^2} \Rightarrow L = \frac{0.66}{P \text{ (pascal)}} \text{ cm (oda sıcaklığında)}$$

$$d = 3.64 \text{ \AA}, \quad P = 10^{-8} \text{ Pa}, \quad L = 660 \text{ km}, \quad L = 3.11 \times 10^{-24} \frac{T}{P d^2}$$

Bir kaynak hücre, pota veya pota içerisindeki kaynak malzemedir oluşur. Buna efüzyon hücre fırını da denir. Yüzey alanı 5 cm<sup>2</sup>, hücre ağzı ile altlık arasındaki mesafe 10 cm'dir.





Şekil 3.26. GaAs ile doldurulmuş hücre ve altlık [3].

GaAs ısıtıldığında ilk olarak As buhar haline gelir ve (1) kısmında galyumca zengin bir solüsyon kalır. As buharlaşınca GaAs 'ye doğru yola çıkacak ve (2) kısmında da As'ce zengin durumu oluşacaktır. Ga'ca zengin solüsyon için  $900^{\circ}\text{C}$ 'de  $P = 5.5 \times 10^{-2}$  Pa ve As'ce zengin solüsyon için  $900^{\circ}\text{C}$ 'de  $P = 1.1$  Pa değerine ulaşmak gerekir.

$900^{\circ}\text{C}$ 'de As ikili yapıda  $\text{As}_2$  dönüşür ve  $600^{\circ}\text{C}$ 'de As tekli yapıda As olur. MBE sistemi için altlık sıcaklığı  $400\text{-}900^{\circ}\text{C}$  arasındadır ve büyüme oranı  $0.001\text{-}0.3$   $\mu\text{m}/\text{dak}$  şeklindedir.

MBE'de ortam vakumlanırsa bile içeride kalıntı gazlar kalır. Mevcut As buharı bir kalıntı gazdır. Dolayısıyla bunların varma ve büyüme oranına bir etkisi olacaktır.  $\phi$ 'ye etkileşme oranı denebilir. Etkileşme oranı, varma oranının hücre geometrisi ve hücrenin altlığa uzaklığıdır. Standart MBE reaktörlerinde, hücre ağzı ile altlık arasındaki mesafe  $20$  cm civarındadır. Demek ki, altlık üzerine gelen molekülleri etkileyen diğer bir faktör de kalıntı gazların varlığıdır. Böylece, saçılma süreci kütle akışının demet tabiatı dikkate alınarak azaltılabilir. Bu moleküller için ortalama serbest yol kristal düzlemi ile kaynak ağzı arasındaki mesafeden daha büyük olacağı dikkate alınarak tahmin edilebilir.  $L_b$  ifadesi, alıntı gazların varlığında ortalama serbest yolu temsil etmektedir.

Kabul edelim ki, demet ve kalıntı gaz iki gazın karışından meydana gelsin. Kalıntı gaz için molekül konsantrasyonu,

$$L_b^{-1} = \sqrt{2\pi}m_b d_b^2 + \pi n_g d_{bg}^2 \sqrt{1 + \frac{v_g^2}{v_b^2}} \quad (3.31)$$

$n_b, d_b, v_b \Rightarrow$  sırasıyla moleküler demeteki moleküllerin konsantrasyonu, yarıçapı ve hızıdır.

$n_g, d_g, v_g \Rightarrow$  sırasıyla kalıntı gaz molekülleri için konsantrasyon, yarıçap ve hızıdır.

Oda içindeki kalıntı gazların ortalama hızı ile demeteki gazların ortalama hızı arasında  $v_g \ll v_b$  bağıntısı vardır.

(3.30) denklemindeki  $\sqrt{1 + \frac{v_g^2}{v_b^2}}$  terimi ihmal edilebilir. Bu durumda,

$$n_g = \frac{L_b^{-1} - \sqrt{2\pi}m_b d_b^2}{\pi d_{bg}^2} \quad (3.32)$$

$d_{bg} = \frac{d_b + d_g}{2}$ ,  $n = \frac{P}{k_B T} \Rightarrow n_g = \frac{P_g}{k_B T}$  (31) denkleminde yerine yazılırsa,

$$P_g = k_B T \frac{(L_b^{-1} - \sqrt{2\pi}m_b d_b^2)}{\pi d_{bg}^2} \quad (3.33)$$

MBE reaktöründe büyüme oranı düşük olduğundan ( $GR \rightarrow 1 \mu\text{m/h}$ ) tek tabakadan dolayı büyütülen kristal epitabakalar için bu kalıntı gaz basıncındaki moleküller dikkate alınabilir. Bir safsızlık oluşturmaz.

Yeterince temiz (kalıntı gazların az difüz etmesi) epitabaka elde etmek için tek tabakalar büyütülür. Burada  $t_1(b) = 10^{-5} t_1(V)$  ilişkisi vardır.

$t_1(b)$ : Vakum reaktörü içindeki kalıntı gazlardan altlık yüzeyine birikim yoluyla oluşan bir tek tabaka için gerekli süredir.

$t_1(V)$ : Moleküler demetlerden bir tek tabaka kalınlığındaki filmin büyütülmesi için süredir.

Bu nümerik sonuç düşük oranda (1  $\mu\text{m/h}$ ) büyüme oranındaki durum içindir. Daha hızlı büyümelerde bu veriler değişebilir. Büyüyen bir film içinde kalıntı gazların yüzeyde varlığı  $S_i$  = yapışma oranı değerini etkiler. Kalıntı gazlardan büyüyen film içerisine toplam empürite birikimi

$$n = \sum_{i=1}^n n_i = \sum_{i=1}^n S_i w_i r_g^{-1} \quad (3.34)$$

$n_i$  :  $i$  türündeki gaz molekülünün safsızlık konsantrasyonu

$r_g$  : epitaksiyel filmin büyüme oranıdır.

MBE'de kalıntı gaz basıncı  $10^{-8}$ - $10^9$  Pa arasında değişir. Bu basınç altlık efüzyon hücrelerinden ortaya çıkan ısı nedeniyle artabilir.

### 3.8. İdeal Kaynak Hücresi (Effusion Cell)

Bu hücreler temel olarak içerisindeki saf elementlerin yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması esasında moleküler demet oluşumu reaksiyon dinamikleri ve termodinamiklerini içine alan buharlaşma teorisiyle son derece yakından ilişkilidir. İlk belirlenmesi gereken, temel ölçek vakum içindeki buharlaşma oranının ilk olarak incelenmesi gerekir



Şekil 3.27. İdeal kaynak hücresi (effusion cell) [10].

Vakum sistemi içerisinde hidrostatik basınç ( $u$ ) olduğu kabul edilir ve sistemdeki denge basıncı  $P_{eq}$  olarak alınır. Her zaman hidrostatik basınç “0” olmayabilir.  $A_e$  yüzey alanı dolayısıyla bu yüzeyden  $dt$  süresinde buharlaşan molekül sayısı  $dN_e$ ;

$$\frac{d N_e}{A_e dt} = (P_{eq} - P) \sqrt{\frac{N_A}{2\pi M k_B T}} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1} \quad (3.35)$$

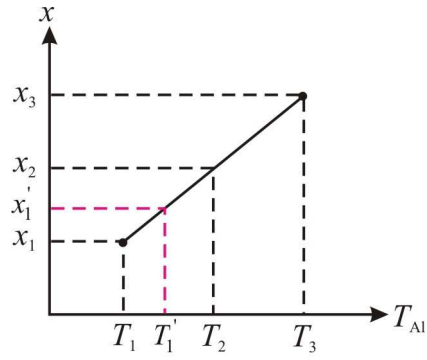
$M$ : Buharlaşan türün molekül ağırlığı,  $a_v$  : buharlaşma katsayısıdır.

Buharlaşma oranı;

$$\frac{dN_e}{A_e dt} = a_v (P_{eq} - P) \sqrt{\frac{N_A}{2\pi M k_B T}} \quad (\text{Hertz-Knudsen Denklemi}) \quad (3.36)$$

denklemleri ile bulunur.

$S_i$ 'nin  $5 \times 10^8$  katkılı numune büyütme için kalibrasyon eğrisinden gerekli sıcaklığı bulabiliriz (Şekil 3.28).



Şekil 3.28. Si'nin  $5 \times 10^8$  katkılı numune büyütme için kalibrasyon eğrisi [3].

$x_1'$  kalınlıklı  $T_1'$  sıcaklığında belirli kalınlıktaki AlGaAs numunede Al büyüme oranını ise;

$$(Al) \propto GR (GaAs, x) \quad (3.37)$$

orantısıyla hesaplanabilir.

## **BÖLÜM 4. Pd–Zr İKİLİ SİSTEMİNİN TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ**

### **4.1. Giriş**

Nano kristalin malzemeler sistemin toplam enerjisi üzerinde pozitif etkide bulunan ara yüzeylerin (tane ya da faz sınırları) bir şebekesi ile birbirinde ayrılmış nanometre boyutundaki polikristallerden meydana gelmişlerdir. Sonuç olarak, benzeri sistemlerin tane büyümesi hususunda kararsız kılan ve tüm yüzey alanının küçük kalmasını sağlayan itici bir güç bulunmaktadır. Sonrasındaki işlem ise ultra ince tane boyutu tarafından etkilenen herhangi bir özellik gelişiminin bozulması ve ara yüzey göçünün engellenmesidir [1].

Yapılan birçok çalışmada nano kristalin malzemelerde tane büyümesi için itici gücün sınırların çekirdek bölgelerinde çözünen atomların segregasyonu yoluyla itici gücün azaltılması ve hatta ortadan kaldırılması hususunda önemli bir stratejiler geliştirilmiştir.

Hacimce %20 Zr içeren Pd-Zr katı çözeltilerine uygulandığında, nano kristalin malzemelerin termal kararlılıklarının tane boyutunun artmasına bağlı olarak arttığı ve ergime noktasının ise yükseldiği gözlemlenmiştir [1].

### **4.2. Polikristalin Katılar**

Polikristalin katılar sabun köpüğü ve diğer sıvı köpükler, biyolojik dokular, manyetik sınırlar, seramik sırlardaki çatlak izleri ve jeolojik ve ekonomik sınırlar gibi doğal oluşan çok geniş bir hücreli yapıya sahiptirler [1,3].

Tek hücreleri birbirinden ayıran sınırlar sistemin toplam enerjisine pozitif bir dağılım yaptığıında, tüm sınır alanlarının azaltılabilmesi için termodinamik bir güce ihtiyaç duyulur. Sonuç olarak, köpüklerde kabalaşma ya da polikristalin katılarda ise tane büyümesi adı verilen hücresel göç yoluyla küçük hücrelerin ortadan kaldırılması yoluyla benzeri hücresel sistemler karasız hale geçerler. Küçük hücrelerin ortanda kalkması ortalama hücre boyutunda artışları da beraberinde getirir ve birçok durumda, karakteristik şekilden bağımsız bir form meydana gelir.

Sertlik, korozyon direnci, elektriksel ve iyonik iletkenlikler, manyetik mıknatıslık, sinterlenebilme ve katalitik faaliyetler gibi geniş malzeme özelliklerinin tane boyutuna ve dağılımına bağılı olduğu bilinmesinden sonra malzeme mühendislerinin temel amacı termal işlemler boyunca polikristalin malzemelerde meydana gelen tane büyümesinin kontrol edilmesi olmuştur. Son yıllarda bu alandaki bilimsel ilgiler baz alınarak nano yapıya sahip seramik, metalik ve yarı iletken malzemelerin üretimi gerçekleştirilmiştir ve geleneksel kaba taneli yapılarla karşılaştırıldığında tane boyutundaki üç boyutun getirilerinden yüksek oranda faydalanılmıştır. Elbette ki elde edilen özellikler tane boyutunun artması ile kaybedilmiştir. Nano kristalin malzemelerin teknolojik uygulamaları buna bağılı olarak tane boyutunun kontrol edilmesi için etkin yöntemlerin elde edilmesine sıkı bir şekilde bağılıdır [1,7].

Başarılı stratejilerin tanımlanmasındaki esas konu polikristalin mikroyapıyı açıklayan arayüzeylerin göçünü ele alan faktörlerin anlaşılmasıdır. Tek bileşenli tane sınırları ya da düzenli alaşımlardaki tane sınırları gibi eşfazlı arayüzeylerde olduğu gibi teori v arayüzey hızı ve M arayüzey hareketliliği arasında bir ilişki ortaya koyar ve göç için itici güç aşağıdaki bağıntıdan elde edilir;

$$v = M \cdot \frac{\Delta G_m}{V_m} \quad (4.38)$$

Burada itici güç arayüzeyin hareketi ile ortaya çıkan  $V_m$  molar hacim başına  $\Delta G_m$  molar Gibbs serbest enerjisinde düşme ile tanımlanır. Genelde, hem hareketlilik hem de itici güç sıcaklık ve bileşim gibi durum değişkenlerinin bir fonksiyonudur.

$\Delta G_m$  serbest enerjisindeki değişme başlangıçta mekanik olabilir ve komşu sınırların gerilme enerjisi yoğunluğundan kaynaklanabilir ya da kimyasal olarak arayüzey boyunca konsantrasyonda değişmeler yoluyla ortaya çıkabilir. Buna ilave olarak, saf bir geometrik dağılım ortaya çıkabilir ve arayüzeyin aşırı spesifik  $\gamma$  Gibbs serbest enerjisinden kaynaklanabilir. Bu durumda  $\Delta G_m / V_m$ ,  $\gamma$ 'nın ve  $K$  arayüzey eğrisinin ortalaması olarak yazılabilir.

Gerçekte, ara yüzey göçünü içeren birçok kinetik proses için  $\gamma K$  birincil ya da en zayıf itici gücü ifade etmektedir. Bu ise ortalama tane boyutunun nanometre boyutunda olduğu durumlarda esastır ve  $K$  ortalama değeri yaklaşık olarak  $\langle R \rangle$  yarıçapı ile ters orantılıdır. Böylelikle, eğime bağlı olarak ortaya çıkan tane sınırı göçü aşağıdaki ifade ile tanımlanabilir;

$$v = M\gamma K \propto M \frac{\gamma}{\langle R \rangle} \quad (4.39)$$

Denklem (4.39)'un incelenmesi ile nanokristalin malzemelerdeki tane büyümesi iki muhtemel strateji ile açıklanabilir:  $M$  tane sınırı hareketliliğinin azaltıldığı kinetik bir yaklaşım ve sınır göçünün bastırıldığı  $\gamma K$  itici gücünü içeren termodinamik yaklaşım. Daha önceki stratejilerin anlaşılabilmesinde kullanılan geleneksel metalurjik teknikler genellikle tane sınırlarının hareketliliğinin kısıtlanabilmesi için empürüte atomlarının kullanılmasını ya da tane sınırlarının kilitlenebilmesi için ikincil fazların kullanımını içermektedir.

Her iki yaklaşımda tane büyümesine karşı nanokristalin malzemelerin stabilize edilebilmesinde başarı kazanmıştır. Bununla birlikte, Arrhenius Kanunu'na göre sıcaklıkla  $M$ ' in değişmesi çekme etkisinin ne kadar güçlü olursa olsun yüksek sıcaklıklarda genellikle başarılı olduğunu göstermiştir.

Potansiyel olarak daha yüksek etkinlikler  $\gamma$  spesifik tane sınırı enerjisinde bir azalma ile elde edilebilir ve böylelikle sıcaklığa bağlılık etkisi azalır (açıkçası artan  $T$  ile düşüş gösterir). Çözünürlük katsayısı  $x_s \ll 1$  olan ikili bir alaşımda, tane sınırı enerjisi Gibbs adsorbsiyon denkleminde bağlı olarak değişkenlik gösterir;



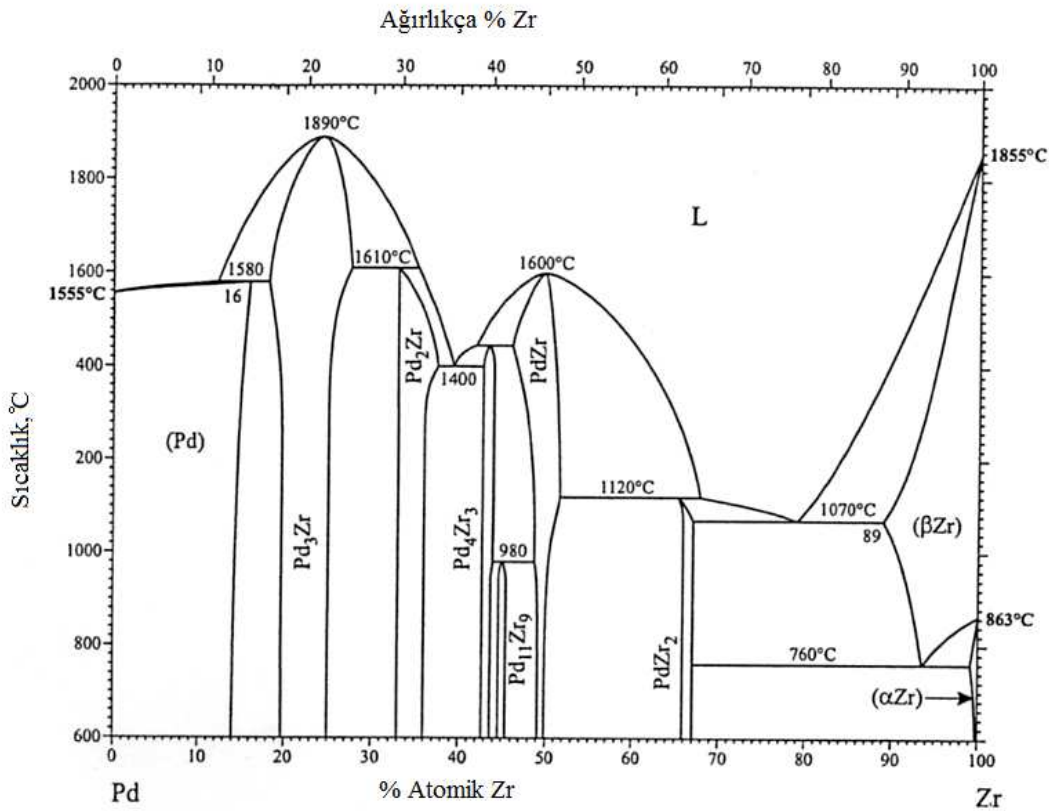
$$\left. \frac{\partial y}{\partial \ln x_s} \right|_T = -N_A k_B T \Gamma_S \quad (4.40)$$

ifadesinde  $N_A$  avagadro sayısını ve  $\Gamma_S$  ise çözünen türlerin arayüzey fazlalığını göstermektedir.

Çözünen türlerin tane sınırlarında segregasyona uğradığı ikili sistemlerde  $\Gamma_S > 0$ 'dır ve artan  $x_s$  ile  $\gamma$ 'da düşüş gözlemlenir.  $\gamma'$  daki çok yüksek düşüşlerde bile nanokristalin malzemelerde tane sınırı segregasyonu için yeni öngörölmüş birkaç modelleri izleyen yüksek entalpili segregasyonlara sahip alaşım sistemlerinde görölebilir; ancak gerçekte bu fikir 1953'lerde Herring' in bir gazın adsorpsiyonu sonrasında yüzey enerjisinde elde ettiğı düşüşe dayanmaktadır; ve yayınında şu cümleyi kullanmıştır “ yüksek oranda adsorbe edilmiş herhangi bir gaz için gaz basıncının herhangi bir değerinde yüzey gerilimi negatif bir değer alır ve yüzey bu nedenle kararsız hale geçer ”. Eğer çözünen segregasyonu spesifik sınır enerjisi değerinde benzeri bir düşüş ortaya çıkarırsa; buna bağlı olarak tane büyümesi için termodinamik itici güç kaybolur ve tüm sınır alanındaki çözünen segregasyonu çifti mikroyapıda önemli derecede geçerek ara kararlı hale geçer. Bu ise tane büyümesinin ileri bir noktasında sistemin toplam enerjisini değiştirir [1,20].

Yapılan incelemelerde, tane sınırı göçü için termodinamik itici gücü ortadan kaldırılması ile nanokristalin malzemelerde tane büyümesinin fizibilitesini araştırılmış ve tek fazlı bir alaşımda spesifik tane sınırı enerjisine bağlı basit modeli göstermektedir ve tane sınırlarında segregasyon olmuş çözünen miktarına kantitatif olarak bağlıdır.

Model tahminleri  $Pd_{1-x}Zr_x$  alaşım sisteminde test edilmiş ve Zr'nin tane sınırı segregasyonuna önemli derecede etkilediğı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.29. Pd-Zr faz diyagramı [16].

### 4.3. Tane Sınırı Enerjisi Ve Segregasyonlar

Tane sınırlarına çözünen bir türün segregasyonu yoluyla ortaya çıkan tane sınırı enerjisindeki düşüş Hillert tarafından öngörölmüş bir modelle kolay bir şekilde açıklanabilir. Bu yaklaşımda, tane sınırı kendi Gibbs serbest enerjisine, bileşimine ( $x_B^{GB}$ ) ve molar hacmine ( $V_M^{GB}$ ) sahip  $\delta$  sabit kalınlığının farklı "GB" fazına termodinamik olarak işlem yapılabilir. Bu fazın molar Gibbs serbest enerji eğrisi,  $G_m^{GB}$ ,  $A_{1-x}B_x$  polikristalin ikili alaşımı için bir enerji diyagramında verilebilir. B'nin yokluğunda (örneğin,  $x_B=0$ ),  $G_m^{GB}$  değeri  $G_m^{\alpha}$ 'dan daha büyüktür ve tane sınırlarında atomların bir molünün alanı  $A_m^{GB}=V_m^{GB} / \delta$ 'dır ve spesifik tane sınırı enerjisi  $\gamma_0$ 'dır. Bu enerji farklılığı doğada yapısaldır ve tane sınırı çekirdeğinde yapısal olarak düzensiz şekilde bulunan hacim serbestliği ile doğru orantılıdır. Çünkü atomun yalnızca bir türü tüm fazlarda bulunmaktadır.

Artan  $x_B$  değeri ile birlikte  $G_m^{GB}-G_m^{\alpha}$ , da düşüşler meydana gelir ve  $x_B$  üzerinde kristalin fazların Gibbs serbest enerjisine olan bağlılığını yansıtır.  $G_m^{\alpha}$ 'nın  $G_m^{GB}$ 'ye bağlı olarak artan eğrisi farklı boyutlardaki A ve B atomlarının yer değiştirmesi ile  $\alpha$ 'da meydana gelir ve latiste yerel distorsiyonların ortaya çıkmasına neden olur. Benzeri distorsiyonlar tane sınırlarında ortaya çıkmazlar. Çünkü aşırı serbest hacim gerilmenin oluşmasına izin vermeksizin atomik yarıçapın alanında oluşur. Böylece,  $G_m^{GB}$  eğrisi elementel bileşimlerin öncelikle karışımlarında negatif ısı ile oluşur [1].

İki fazın sabit kısmi molar hacimlerdeki karışımları altında atomların çiftli olarak değişimi  $\alpha$  ve GB arasında gerçekleşebilir ve bu ise  $\alpha$  fazındaki A atomunun tane sınırlarında hem A hem de B ile ve GB'de ise B atomunun A ya da B ile yer değiştirebileceğini gösterir. Denge halinde Gibbs serbest enerjisindeki tüm değişimler her bir proses için sıfırdır. Bu yapı  $x_B^{\alpha}$  ve  $x_B^{GB}$  bileşimlerinde sağlanmıştır; sonrasında ise A ve B atomlarının kimyasal potansiyelinde değişkenlik göstermiştir;  $\mu_A^{GB}-\mu_B^{\alpha}$  ve  $\mu_B^{GB}-\mu_B^{\alpha}$  benzerdir. Denge halinde  $x_B^{GB}$  bileşimini oluşturabilmek için gerekli olan  $\gamma A_m^{GB}$  enerjisi paralel tanjantların yatay ayrışması ile verilmiştir.  $x_B^{GB} > x_B^{\alpha}$ 'in  $\Gamma_s > 0$ 'a karşılık gelmesinden dolayı  $\gamma_0$ 'dan  $\gamma$  spesifik sınır enerjisinde düşüş görülmektedir.

Artan  $x_B$  halen ileridedir ve bileşimlerin sonunda paralel tanjantların genel bir tanjantla birleştiği görülmektedir. Bu durumda model spesifik tane sınırı enerjisinin artacağını tahmin eder.

Benzeri durumdaki bir nanokristalin malzeme herhangi bir sınır göçü göstermeyecek ve bu nedenle herhangi bir tane büyümesi olayı gerçekleşmeyecektir. Bunun gerçekleşebilmesi içinse sistemin mevcut enerjisini düşürmeyecek herhangi fazın ortaya çıkmaması durumuna kadar devam edecektir. Örneğin, eğer B'ce zengin  $\beta$  fazları tane sınırlarında çekirdeklenir ve büyürse, buna bağlı olarak  $G_m^{\alpha}$ 'ya olan tanjantın eğimi düşüş gösterir ve tanjant noktası  $x_b^{\alpha}$ 'ya doğru kayarak  $\gamma$  için pozitif bir değerle sonuçlanır [1].

$G_m^{GB'} = G_m^{\alpha} + \gamma_0 A_m^{GB}$  serbest enerji fonksiyonunu göz önüne alarak  $\gamma$  için kullanışlı bir tanımlama türeteceğiz. İkincisi ise sadece yapısal olan hipotetik bir tane sınırı

fazının molar serbest enerjisini göstermektedir. Bu ise sadece kimyasal olarak tanımlanan arayüzey yapısı  $G_m^\alpha$ , ebağlı olarak serbest enerjiyi artıracaktır.

B atomlarındaki hiçbir segregasyon benzeri bir tane sınırında gerçekleşmez ve bu olay  $G_m^\alpha$  ve  $G_m^{GB}$  arasındaki tanjantan açık bir şekilde görülebilir. Azalan atomik koordinasyon sayılarını, artan yerel düzensizlikleri ve aşırı atomik hacmin mevcudiyetini içeren tane sınırı çekirdeğinin hatalı yapısından meydana gelen aşırı enerjinin hem  $G_m^{GB}$  ve hem de  $G_m^{GB}$  içerisinde bulunmasından dolayı paralel tanjantlarının dikey ayrışması B atomlarının GB fazı içerisinde segregasyon olması sonrasında saf bir kimyasal enerji ortaya çıkar; ve konsantrasyon değişiminin;  $x_B^{GB}$  -  $x_B^\alpha$ ; ve segregasyonun molar entalpisinin;  $\Delta H_m^{seg}$ ; bir ürünü olarak yazılabilir.

$$\gamma A_m^{GB} = \gamma_0 A_m^{GB} - (x_B^{GB} - x_B^\alpha) \Delta H_m^{seg} \quad (4.41)$$

$A_m^{GB}$  molar alanı  $A^{GB}$  toplam sınır alanı ile  $A^{GB} = n^{GB} A_m^{GB}$  eşitliği ile bağlantılıdır; yukarıdaki ifadede ise  $n^{GB}$  tane sınırı fazındaki atomların molünü ifade etmektedir. Eşitlik (4.41)'de bu verilerin yerine konulması ve düzenlenmesi ile;

$$\gamma = \gamma_0 - \Delta H_m^{seg} \frac{n^{GB} (x_B^{GB} - x_B^\alpha)}{A^{GB}} = \gamma_0 - \Delta H_m^{seg} \left( \frac{n_B^{seg}}{A^{GB}} \right) \quad (4.42)$$

İfadesindeki ikinci eşitlik ise  $n^{GB} (x_B^{GB} - x_B^\alpha)$  ifadesinin  $n_B^{seg}$  ifadesine eşit olduğu görülebilir ve B atomlarının mollerinin sayısının tane sınırlarında segregasyon olduğu söylenebilir.

Böylelikle,  $\gamma_0$  ve  $H^{seg}$  değeri biline bir sistem için  $\gamma$  değeri birim tane sınırı alanından kolaylıkla hesaplanabilir.  $\gamma_0 = 0.5 \text{ J/m}^2$  ve  $n_B^{seg} / A^{GB} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$  değerlerini Eşitlik (4.41)'de yerine koyacak olursak;  $\Delta H_m^{seg} = 25 \text{ kJ/mol}$  olması durumunda  $\gamma \sim 0$  ve ise birçok ikili metalik sistemde segregasyon entalpisinin yüksek olduğu görülür [1].

#### 4.4. Pd–Zr Segregasyon Entalpisi

Pd'deki Zr'nin segregasyon entalpisi için 31 kJ/mollük değer verilmesi ile birlikte, nanokristalin malzemelerde tane büyümesi için itici güç üzerinde çözücü segregasyonunun test edilmesi için Pd<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub> alaşımı umut veren bir alaşımdır. Pd-Zr faz diyagramının Pd'ce zengin olan kısmı oda sıcaklığında ymk Pd'da çözünürlüğün yalnızca %14 olduğunu ortaya koymaktadır. Bu nitelik ise bu alaşımların karışım entalpilerinin çok yüksek olması ise (-364 kJ/mol) tane sınırlarında segrege olan Zr atomlarının Pd-Zr intermetalik fazların büyümesini ve çekirdeklenmesini ya da element halinde Zr'nin bulunmasına engel olur.

$\gamma$ 'daki önemli orandaki düşüşlerin anlaşılabilmesinde Zr segregasyonunun doyumunun derecesi  $\Delta H_m^{seg}$  ve  $n_{Zr}^{seg}$  ürünlerine bağlıdır. Dengesel segregasyon termodinamiği ile elde edilmiş olan  $n_{Zr}^{seg}$  maksimum değerinin artırılmasında, Pd<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub> alaşımının üretimini bilyalı öğütme sistemi kullanarak artırmaya çalıştık; ancak terminal katı çözeltisi içerisinde Zr alaşımlamasının yaklaşık olarak %21'inde başarılı olunmuş; fakat aynı zamanda XRD sonuçlarına bakılarak elde edilmiş olan piklerden tane boyutunun 20 nm'nin altında olduğu görülmüştür [1].

Elementel Pd tozu (99,9+, < 60  $\mu$ m) ve elementel Zr tozları (99,7+, < 45  $\mu$ m) SPEX 8000 karıştırıcı içerisinde başarılı bir şekilde karıştırılmıştır. Toplam ağırlığı 7.5 gr olan toz çelik bir kap içerisinde ve Ar atmosferinde, bilya toz ağırlık oranı 1:6:1 olacak şekilde yaklaşık olarak 24 saat karıştırılmıştır. Bu tür karıştırma homojen bir karışım ve kalıcı bir mikroyapı elde edilmesi için yeterlidir. Öğütme cihazından gelen kirliliklerin büyük bir kısmı enerji dispersive X-Işınları spektrometresi (EDX) kullanılarak ölçülmüştür ve alaşım tozu içerisinde yaklaşık olarak %2'den daha küçük Fe içeriği bulunmuştur. Tozlarda aynı zamanda ihmal edilebilir oranda hidrojen ve azotta olduğu görülmüştür ve kimyasal yöntemlerle O<sub>2</sub> miktarının ise %1 ile %5 arasında değişkenlik gösterdiği görülmüştür.

Öğütülmüş olan numunelerin yapısal karakterizasyonu Cu-K $\alpha_1$  radyasyonu kullanılarak XRD ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen numunelerin latis parametreleri Cohen yöntemi ve  $\cos^2\theta/\sin \theta$  denklemi kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen

numunelerin ortalama tane boyutları Lorentzian tane boyutu genişlemesi ve Gaussian genleme genişlemesi metotları kullanılarak ölçülmüştür. Katı çözeltilerinin termal kararlılıkları taban basıncı  $10^{-6}$  mbar' dan daha düşük olan değerlerde tavalama yapılarak gerçekleştirilmiştir [1].

Her iki denge aralığında (%14 Zr'nin altında) ve aşırı doymuşlukta latis parametreleri x eksenine bağlı olarak lineer bir artış göstermiştir. Çünkü denge durumunda Zr atomları Pd atomlarından yaklaşık olarak %17 daha büyüktür ve ölçülmüş olan latis parametreleri literatürden alınmış olan değerlerle büyük benzerlikler göstermektedir. %21 ve %24,5'un üzerindeki Zr konsantrasyonlarında X ışınları taramasına iki faz göze çarpmaktadır: ymk  $Pd_{1-x}Zr_x$  terminal katı çözeltilisi ve  $Pd_3Zr$  intermetalik fazlarıdır. Bu konsantrasyon aralığında  $Pd_{1-x}Zr_x$  alaşımındaki latis parametresi değişimlerinin lineer olması bununla birlikte  $Pd_{1-x}Zr_x$  fazındaki Zr konsantrasyonunun ortamda  $Pd_3Zr$  fazlarının dahi bulunmasına karşılık tüm Zr konsantrasyonuna eşit olduğunu düşünülmektedir. Kararlı hal tane boyutu artan Zr içeriği ile birlikte önemli bir düşüş göstermiştir [1].

#### 4.5. İzotermal Tane Büyümesi

Yapılan çalışmalarda yaklaşık olarak  $600^{\circ}C$ 'lik bir sıcaklıkta  $Pd_{81}Zr_{19}$ 'da gözlemlenmiş olan izotermal tane büyümesi ve eş zamanlı latis parametresi değişimi gözlenmiştir. Tavlamanın başlangıcında tane boyutunun hızlı artışı ile latis parametresi hızlı bir şekilde düşer ve buna bağlı olarak ise kristalin Pd esaslı katı çözeltilerde Zr'nin konsantrasyonunun zamanla düşüş gösterdiği görülmektedir.

Numunelere uygulanan X-ışınları testlerinde  $Pd_3Zr$  intermetalik fazlarına (yada diğer fazlara) rastlanılmamasından dolayı latis parametrelerindeki düşüşlerin tane sınırlarına çökelen Zr atomlarından kaynaklandığı ve Zr'nin tane sınırlarında segregasyona uğrayarak Pd'ce zengin kristallitleri birbirinden ayıran Zr'ce zengin sınırlar oluşturduğu düşünülmektedir. Latis parametresi ve Zr konsantrasyonu arasındaki ilişkiden spesifik tane sınır alanının ölçülmüş olan tane boyutundan hesaplanabilmesinden dolayı kristalin fazlarda Zr konsantrasyonu hesaplanabilir [1].

Tane sınırlarını çevreleyen Zr atomlarının  $n_{Zr}^{seg} / A^{GB}$  alan yoğunluğu değerlendirilebilir.  $\langle L \rangle_{vol}$ 'un bir fonksiyonu olarak alansal yoğunluğun ortalama tane boyutu ile artış gösterdiği görülebilir ve segregasyon için bu mekanizmanın kütleli durumdan Zr'nin difüzyonundan ziyade Zr'nin tane sınırlarına hareketinden önce yakalanmasını ifade etmektedir.  $n_{Zr}^{seg}$ 'in artması ile tane büyümesi oranı önemli derecede düşer ve yaklaşık olarak 15-20 saatlik bir tavlama sonrasında tamamen ortadan kalkar. Daha yüksek tavlama sıcaklıklarında ise büyümenin durması ortaya çıkar ve nispeten daha büyük tane boyutlarının elde edilmesi sağlanır.

Tüm nihai tavlama işlemleri bu nedenle 24 saat için gerçekleştirilir (her bir durumda önceden hazırlanmış durumda toz numuneler ile başlanılarak) ve böylelikle numune belirli bir büyüklüğe ulaşır ve Zr segregasyonunun derecesi o sıcaklık aralığı ile karakterize edilir [1].

#### 4.6. İzokronal Tane Büyümesi

Yaklaşık olarak %20 Zr içeren bir  $Pd_{1-x}Zr_x$  numunesinde latis parametresi ve ortalama tane boyutu tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak,  $400^{\circ}C$  ile  $700^{\circ}C$  arasında tane boyutu ilk hazırlandığı duruma geri dönmektedir ve Zr'nin tane sınırlarında segregasyona uğradığını göstermektedir.

Bununla birlikte,  $900^{\circ}C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise latis parametresi artış göstermeye başlamış ve bunun nedeni ise tane büyümesinin sonucu olarak tane sınırı şebekesinin kısmi parçalarına daha önceden yerleşen Zr atomlarının kristalin fazlarında tekrar birleşmesi olarak yorumlanabilir. Bu gözlem aynı zamanda  $Pd_3Zr$  intermetalik fazının gözlemlenebilir miktarının kaybolması ile de uyum göstermektedir ve ayrıca denge faz diyagramına göre çekirdeklenme ve büyüme göstermesi gereken bu fazın bir takım kinetik faktörler tarafından bastırıldığı görülmüştür [1].

Zr'nin oksidasyonunun terminal katı çözeltisindeki Zr konsantrasyonunu düşürmesinden dolayı latis parametresindeki artış gaz fazındaki empürütelerin seviyesinde adımlı bir yükseliş göstermesini de tanımlamaktadır. Ayrıca bu yorumun

desteklenmesindeki kanıt numunelerin  $1000^{\circ}\text{C}$ 'lik sıcaklığa çıkartılıp 24 saat bekletilmesi sonunda numunelerde %0,3'den daha düşük olan oksijen kirliliğinin ortaya çıkmasında görülmüştür ve her bir tavlama adımında yapılan X-Ray deneylerinde ise herhangi bir oksitli faza rastlanmamıştır [2].

%20 Zr içeren numunelerde tane büyümesinin şaşırtıcı bir şekilde kararlı olduğunu göstermektedir ve  $1125^{\circ}\text{C}$ 'de (ergime sıcaklığının hemen altında) yaklaşık olarak 24 saat bekletilen numunelerde tane boyutunun 100 nm'nin altında kaldığı gözlemlenmiştir.

#### 4.7. Pd- Zr Tane Büyümesi

Zr konsantrasyonunun tane büyümesi için başlangıç sıcaklığını da artırdığını ve kabalaşmanın bastırıldığını göstermiştir. Bu geliştirilmiş kararlılık Zr atomlarının tane sınırlarında segregasyon olmasından kaynaklanabilir, fakat M sınır hareketliliğinde çözünene bağlı bir indirgenme olduğu yada  $\gamma$  spesifik tane sınırı enerjisindeki segregasyona bağlı bir düşüş olduğu kesin olarak belirlenememiştir.

$\text{Pd}_{80}\text{Zr}_{20}$ 'de ölçülmüş olan %5'lik oksijen kirliliği seviyesi özellikle çözünen çekimi ve Zener çekimi mekanizmalarının etkili olduğu orta düşüklükteki sıcaklıklarda kinetik stabilizasyonunun potansiyel bir kaynağını göstermektedir. Bununla birlikte, tane büyümesinin oranı oksijen kirliliğinin tüm numunelerde %1'in altında olmasına rağmen  $\text{Pd}_{80}\text{Zr}_{20}$ 'de olduğu gibi  $\text{Pd}_{81}\text{Zr}_{19}$ 'da da nispeten çok düşüktür.

Numunelerin tüm setlerdeki geliştirilmiş kararlılık öncelikle empürütelerden kaynaklanmaktadır ve sonrasında ise  $\text{Pd}_{81}\text{Zr}_{19}$ 'da hızlı tane büyümesini ele almamız gerekmektedir. Zayıf vakum şartları altında  $\text{Pd}_{81}\text{Zr}_{19}$ 'un kasti olarak tavlama X-Ray difraksiyon taramalarında  $\text{ZrO}_2$ 'nin ortaya çıkması ile sonuçlanmıştır. Bu beklentinin tersine yüksek oranda kirlenmiş numuneler  $\text{Pd}_{81}\text{Zr}_{19}$  ile karşılaştırıldığında daha hızlı tane büyümeleri ortaya koymuştur [1].



#### 4.8. Tane Sınırı Enerjisi

Faz sınırlarına segregе olmuş  $n_{Zr}^{seg}$  Zr atomlarının mol sayısı  $\alpha$  fazındaki  $Pd_{1-x}Zr_x$ ' in atomlarının molüne eşittir;  $\alpha$  fazındaki  $\Delta x_{Zr}^\alpha$  Zr konsantrasyonundaki değışikliklerle ile artış göstermiştir.  $n_{Tot}^{seg}$  ifadesi  $V_{tot}^\alpha / V_m^\alpha$  şeklinde de yazılabilir ve  $V_{tot}^\alpha$  ifadesi terminal katı çözeltili fazının toplam hacmini göstermektedir.  $V_M^\alpha$  molar hacmi Avagadro sayısını eşittir ve her bir atomun ortalama hacmi,  $\Omega$ , ile çarpılır. Bir ymk kristalinin her bir birim hücrenin 4 atomdan oluşmasından dolayı  $a$  latis parametresi ile birlikte  $\Omega = a^3/4$ 'e eşit olur. Bu niteliklerin birleştirilmesi ile, tane sınırlarına segregе olmuş Zr atomlarının yüzeysel yoğunluğu için aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\frac{n_{Zr}^{seg}}{A^{GB}} = \frac{4\Delta x_{Zr}^\alpha}{N_A a^3 \left( A^{GB} / V_{tot}^\alpha \right)} \quad (4.43)$$

Yukarıdaki ifadeden faydalanılarak  $A^{GB} / V_{tot}^\alpha$  ifadesini  $2/\langle L \rangle$  şeklinde yazabiliriz ve ifadesindeki  $\langle L \rangle$  kesişen uzunluklardaki ortalama taneleri ifade etmektedir.

X-ışınları difraksiyon pikleri ile integral-geişlik analizi gerçekleştirilerek elde edilmiş olan tane boyutu,  $\langle L \rangle_{vol}$ , numune üzerinde bulunan kesişen uzunlukların dağılımı üzerinde hacimsel olarak ağırlıklandırılmış bir ortalamadır ve genelde aynı dağılım üzerinde sayısal olarak ağırlıklandırılmış  $\langle L \rangle$  değerinden yüksek bir değere sahiptir.

$\langle L \rangle$ 'nin  $\langle L \rangle_{vol}$ 'ye olan oranını  $D$  tane çaplarının  $D_0$  ve  $\sigma$  parametrelerine lognormal olarak dağıldığını varsayarak hesaplayabiliriz;

$$\frac{\langle L \rangle}{\langle L \rangle_{vol}} = \frac{\frac{2}{3} D_0 \exp\left(\frac{5}{2} \ln^2 \sigma\right)}{\frac{3}{4} D_0 \exp\left(\frac{7}{2} \ln^2 \sigma\right)} = \frac{8}{9} \exp(-\ln^2 \sigma) \quad (4.44)$$

$\sigma$  değerinin 1,7 gibi bir değer seçilmesi durumunda, Eşitlik (4.42) kullanılarak  $\langle L \rangle \approx (2/3) \langle L \rangle_{vol}$  şeklinde elde edilir. Bu değer Eşitlik (4.41)'de yerine konulması ile aşağıdaki ifade elde edilir;

$$\frac{n_{Zr}^{seg}}{A^{GB}} \approx \frac{4\Delta x_{Zr}^{\alpha}}{3N_A a^3} \langle L \rangle_{vol} \quad (4.45)$$

Böylelikle, X-ışınları ölçümleri ile elde edilmiş olan niteliklere bağlı olarak segregasyon olmuş Zr atomlarının yüzeyel yoğunluğu tanımlanmıştır,  $n_{Zr}^{seg} / A^{GB}$  için en yüksek sıcaklıklarda Zr atomlarının ayrıntılı monokatmanları sınırlar boyunca segregasyona uğramışlardır [1].

$\gamma$  için değerler ise Eşitlik (4.45)'in Eşitlik (4.43)'e konulması ile elde edilir:

$$\gamma \approx \gamma_0 - \frac{4}{3} \Delta H_m^{seg} \frac{\Delta x_{Zr}^{\alpha}}{N_A a^3} \langle L \rangle_{vol} \quad (4.46)$$

Pd'nin  $\gamma_0$  spesifik tane sınırı enerjisi hakkında herhangi bir literatür bilgisine sahip değiliz; bununla birlikte, Pd'nin yüzey enerjisi  $2,1 \text{ J/m}^2$  olarak ölçülmüştür ve empirik olarak elementel metallerin tane sınırı enerjisinin yaklaşık olarak yüzey enerjisinin  $1/3$ 'ünden fazla olduğunu söyleyebiliriz.  $\gamma_0 \approx 0.7 \text{ J/m}^2$  olduğunu düşünecek olursak; ortaya çıkan veri noktalarının hesaplanmasında Eşitlik (4.43)'ü kullanabiliriz.  $\gamma$  değeri küçük olma eğilimindedir ve en yüksek sıcaklıktaki tavlamalarda kaybolmaktadır [1].

#### 4.9. Mikro Yapının Meta Kararlılığı

Sırası ile %15, %19 ve %20 Zr içeren  $\text{Pd}_{1-x}\text{Zr}_x$  alaşımlarındaki yakın tek katman segregasyonu seviyelerinde hesaplanmış olan küçük spesifik tane sınırı enerjileri bu numunelerin alışık olunmadık termal kararlılıklarının tane sınırı göçü için itici güçte ağırlıklı olarak segregasyona bağlı indirgenmenin bir parçası olduğu söylenebilir.

Yapılan çalışmalarda  $\gamma$  değerleri en yüksek tavlama sıcaklarında en düşük değerlere sahip olmuştur ve bu da kabalaşmaya bağlı olarak meta kararlı bir fazın elde edildiğini göstermektedir. Buna bağlı olarak bu tür malzemelerin 1125<sup>0</sup>C'lik sıcaklıkta tavlama sonrasında herhangi bir tane büyümesinin gerçekleşmeyeceği anlamına gelmektedir. Bu hipotezin test edilmesi için %15, %19 ve %20 Zr içeren numunelerin 1500<sup>0</sup>C'de tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. %15 Zr içeren numunelerde yüksek oranda tane büyümesi gözlemlenirken diğer numunelerde tane büyümesi gerçekleşmemiştir. 1500<sup>0</sup>C'de tavlama işlemine tabi tutulmuş olan Pd<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub> numunesinin, karanlık alan TEM görüntüsü X-ışınları analizlerinden elde edilmiş tane boyutunun hemen hemen aynı olduklarını göstermiştir [1].

#### 4.10. T<sub>C</sub> Yakınlarında Anti Faz Tane Sınırlarının Göçlerinin Karşılaştırılması

Tek fazlı polikristalin malzemelerde, tane sınırlarının göçü düzenli alaşımlarda antifaz tane sınırlarına (APB) paralel olduğu görülmektedir. Bir APB genellikle düzenli bir alaşımın büyüyen iki sınırının genel bir arayüzey oluşturması sonrasında meydana gelir ve komşu sınırlar tarafından tanımlanan düzene bağlı olarak komşuların farklı türe sahip olan atomların bütünüyle açıklanır. Bu bölgesel düzensizlik birim alan başına düşen serbest enerjide,  $\gamma_{APB}$ , büyük artış sağlar ve sınır eğrisi ile çarpıldığında, açıklandığı üzere zamanla arayüzeye dönüşecek sınır göçü için itici bir gücü temsil etmektedir.

Malzemenin T<sub>C</sub> düzenlilik-düzensizlik sıcaklığına ısıtılması sonrasında ikincil bir düzen geçiş fazı ortaya çıkar ve APB enerjisi düzgün bir şekilde sıfıra düşer. Böylelikle, T<sub>C</sub>'ye yakın olan bir düzenli alaşımın  $\gamma \rightarrow 0$  limitinde Pd<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>'de de gözlemlendiği gibi yavaş bir şekilde tane kabalaşması meydana getirebileceği bilinmektedir.

Allen ve Cahn Fe-Al alaşımlarında antifaz sınırlarının büyüme oranlarını ölçtüklerinde, T<sub>C</sub>'nin üzerinde ve hiçbir zaman sıfır olmayan değerler bulmuşlardır ve bu ise tane sınırlarının termodinamik itici gücün olmaması durumunda bile tane sınırlarının göç edebileceği anlamına gelmektedir. Bu örneklerin ışığında Eşitlik

(4.42)'den elde etmiş olduğumuz değerlerin  $Pd_{1-x}Zr_x$  hususunda azalan tane sınırı enerjisinde bitmesi gerektiğini vurgulamaktadır [1].

Cahn ve Novick-Cohen'in yapmış olduğu bir çalışmada ise Eşitlik (4.42)'nin genel geçerliliğine doğrulayan APB itici güç paradoksunun bir çözüm önermişlerdir:  $T \rightarrow T_C$ 'ye giderken  $M_{APB}$  hareketlilik terimi  $\gamma_{APB}$  azalırken büyük oranda sapma gösterir ve bu nedenle,  $v_{APB}$  hızı nispeten sonsuz kalır. Bunun tam tersi olarak, katı bir çözeltili içerisindeki tane sınırı hareketliliği spesifik tane sınırı enerjisinin azalması ile herhangi bir sapma göstermez. Hiçbirşey olmaması durumunda ise çözünen segregasyonu  $\gamma_{GB}$ 'yi azaltmak için gerekli olur ve aynı zamanda  $M_{GB}$ 'nin değerini de düşürür. Böylelikle, (4.44) nolu eşitlik segregasyon yoluyla stabilize edilmiş katı çözeltilerde tane sınırlarının göç oranınının spesifik tane sınırı enerjisi kadar hızlı bir şekilde sifira doğru gideceğini göstermektedir. Açık bir şekilde, birbirinden farklı iki irileşme davranışı termodinamik gücün sınırlarında mümkün olabileceği görülmüştür [1].

Tane sınırlarına Zr'nin segregasyonuna bağlı olarak %15 ve %20 oranında Zr ilave edilmiş nanokristalin Pd alaşımı ergime sıcaklığının hemen altındaki sıcaklıklarda bile tane büyümesine karşı çok büyük direnç göstermiştir. Düşük sıcaklıklarda tane büyümesinin gerçekleşmemesinin nedeninin çözücü çekimi olmasına karşılık sadece segregasyon termodinamiği yüksek sıcaklıklardaki tane büyümesinin gerçekleşmemesini açıklamaktadır.

Yüksek segregasyon entalpileri ile birlikte çözücü türlerinin ilavesi spesifik tane sınırı enerjisinin düşmesine neden olmuştur,  $\sim 0.2 \text{ J/m}^2$ 'nin altında ve çok hızlı bir şekilde irileşme için itici gücün ortadan kaldırılmasına yardımcı olmuştur. Tane sınırları ve bunlara yakın kristalitler arasında bir dengenin kurulmasının sonucu olarak bu itici güç herhangi bir güçlü segregasyona uğrayan alaşım sisteminin genel bir niteliği olacaktır ve bu durum ikincil ya da empürüte fazları olmaksızın segrege olan sistemlerin tane sınırlarından homojen bir şekilde dağılması ile devam edecektir. Böylelikle, termodinamik kararlılık çok bileşenli nano yapı malzemelerin geniş bir içeriğinde termal kararlılığın geliştirilmesi için kullanışlı bir strateji olacaktır [1].

## BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 5.1. Deney Numuneleri

Bu çalışmada kullanılan Si wafer üzerine Pd-Zr ince film olarak biriktirilmiş, Pd80-20Zr, Pd81-19Zr, Pd83-17Zr ve Pd85-15Zr kompozisyonlarındaki dört adet numune Darmstadt Üniversitesi'nde bulunan moleküler demet epitaksi cihazında üretilmiştir. Bu ince filmlerin karakterizasyonun belirlenmesi için, numuneler alınarak XRD, SEM ve EDX analizleri yapılmıştır.

Bu işlemi takiben tane büyümesi tayini için 400°C ve 800°C'de ısıl işleme tabi tutulan numunelerin ısıl işlem sonrası XRD ve SEM analizleri yapılmıştır.

Tablo 8. Pd-Zr ince filmlerinin bileşimleri

Numune No:	Birleşim	Nominal Bileşim oranları (Å/s)	Nominal Kalınlık (Å)		Gerçek Kalınlık (Å)
		Pd Zr	Pd	Zr	
1	Pd	1 0	300	0	351,4
2	Zr	0 1	0	300	453,1
3	Pd80Zr20	1 0,39592	612	190,5	1000
4	Pd85Zr15	1 0,27948	667	146,5	1000
5	Pd81Zr19	1 0,37149	623	180,9	1000
6	Pd83Zr17	1 0,32437	645	161,2	1000

## 5.2. Isıl işlem

Pd80-20Zr, Pd85-15Zr, Pd81-19Zr ve Pd83-17Zr bileşimlerindeki numuneler artan sıcaklığa bağlı olarak faz değişimi ve yeni faz oluşumları, tane büyümeleri ve nanokristalin oluşumlarını incelemek için vakum altında ısıl işleme tabi tutulmuştur. Her dört numuneden alınan parçalar  $10^{-8}$  mbar vakum altında 60°C'de 1 saat ön ısıtma ardından 400°C ve 800°C'ye çıkarılan sıcaklıkta numuneler 24 saat ısıl işlem görmüştür. Isıl işlem sürecinin ardından numuneler oda sıcaklığına dek soğutulmuştur.

## 5.3. XRD Çalışmaları

Numunelerin karakterizasyonlarını belirlemede ilk kullanılan metot X ışınları radyoskopisidir. Bu karakterizasyon için Philips X'Pert XRAY cihazı kullanılmıştır. Ölçümler için kullanılan parametreler ise Bragg-Brentano geometri faktörü,  $\alpha$  Cu- $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 0,15418 \text{ \AA}$ ), Ni radyasyon filtreli, 45 kV ve 40 mA'dır. Numuneler ısıl işlem öncesi, 400°C ve 800°C'deki ısıl işlemlerden sonra tane büyümesini incelemek amacıyla ısıl işleme tabi tutulmuştur.

## 5.4. SEM Çalışmaları

Çalışmada SEM karakterizasyon için Leo 1530 Gemini taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. İkincil elektron ve geri saçılımlı elektron prensibi ile çalışan sistemde ayrıca EDX mapping incelemeleri yapılmıştır. Isıl işlem öncesi, 400°C ve 800°C'de ısıl işlem numunelerin SEM karakterizasyonu yapılmıştır.

## BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR

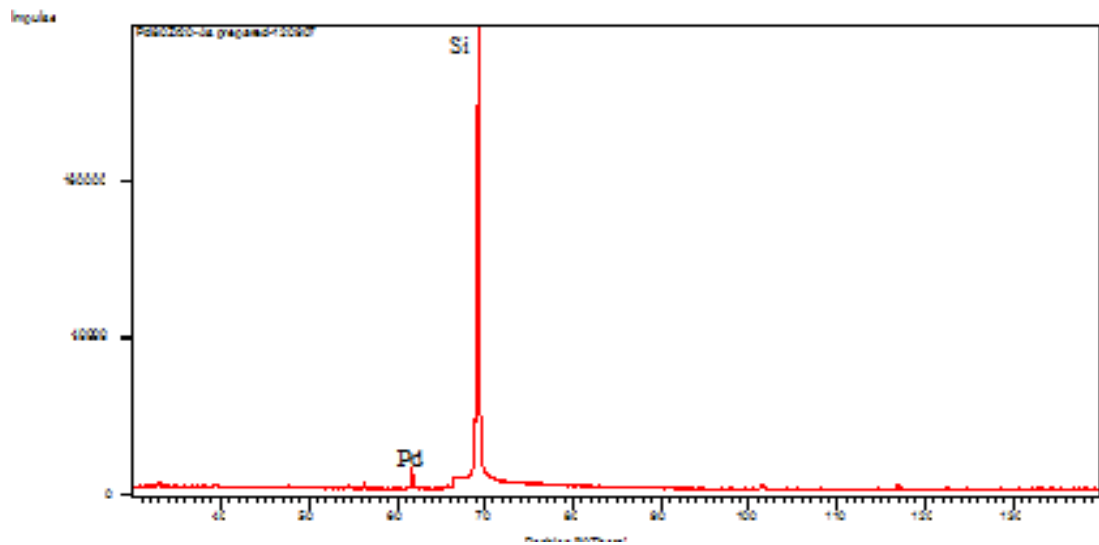
### 6.1. XRD Sonuçları

Isıl işlem öncesi ve tane büyümesi ve nanokristalin oluşumunu incelemek için yapılan XRD deneyleri, ısıl işlem öncesi ve sonrası ve buna ilaveten karşılaştırmalı kombine grafikler halinde verilmiştir.

#### 6.1.1. Pd80-20Zr numunesin XRD sonuçları

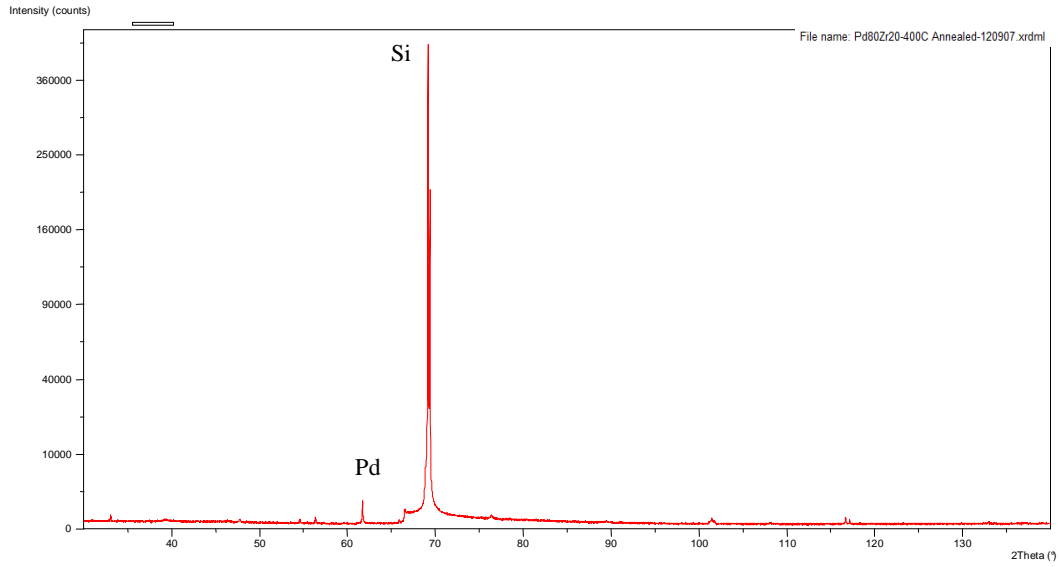
Pd80-20 Zr numunesinden alınan XRD grafiklerinde  $2\Phi = 69$  mertebesindeki pik altlık malzemedan ileri gelen Si'ye ait piktir.  $2\Phi = 62$  mertebesindeki pikin ise Pd piki olduğu ve görülen diğer küçük piklerin  $Pd_xO_y$ ,  $Zr_xO_y$  ve Si, Pd, Zr ve O bileşenlerinden oluştuğu düşünülmektedir.

##### a) Isıl işlemden önce XRD sonuçları



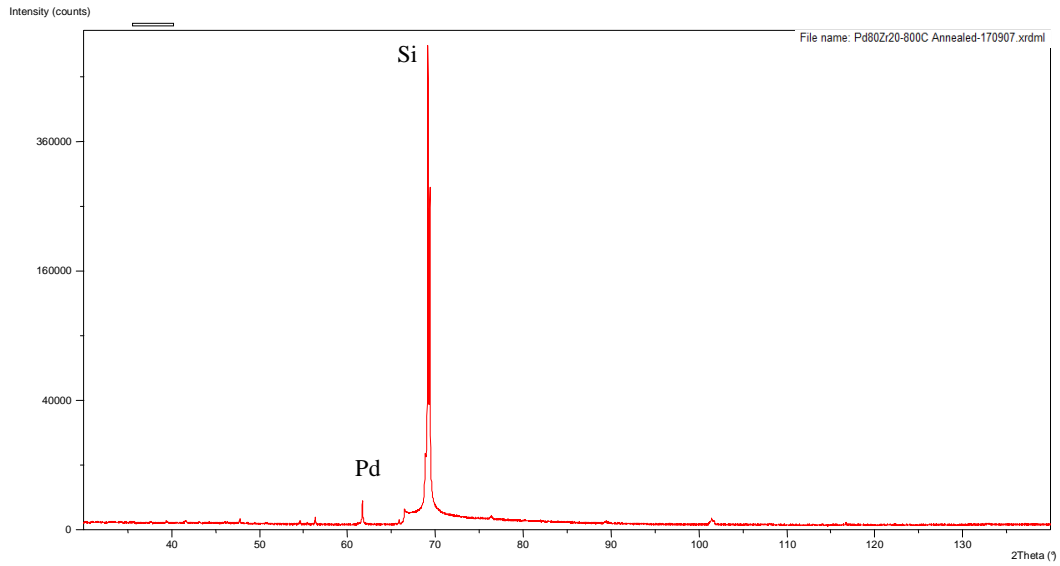
Şekil 6.30. Pd80-20 Zr numunesinin XRD grafiği

b) 400°C'de ısıtılma sonrası XRD sonuçları



Şekil 6.31. 400°C'de ısıtılma sonrası Pd80-20Zr numunesinin XRD grafiği

c) 800°C'de ısıtılma sonrası XRD sonuçları



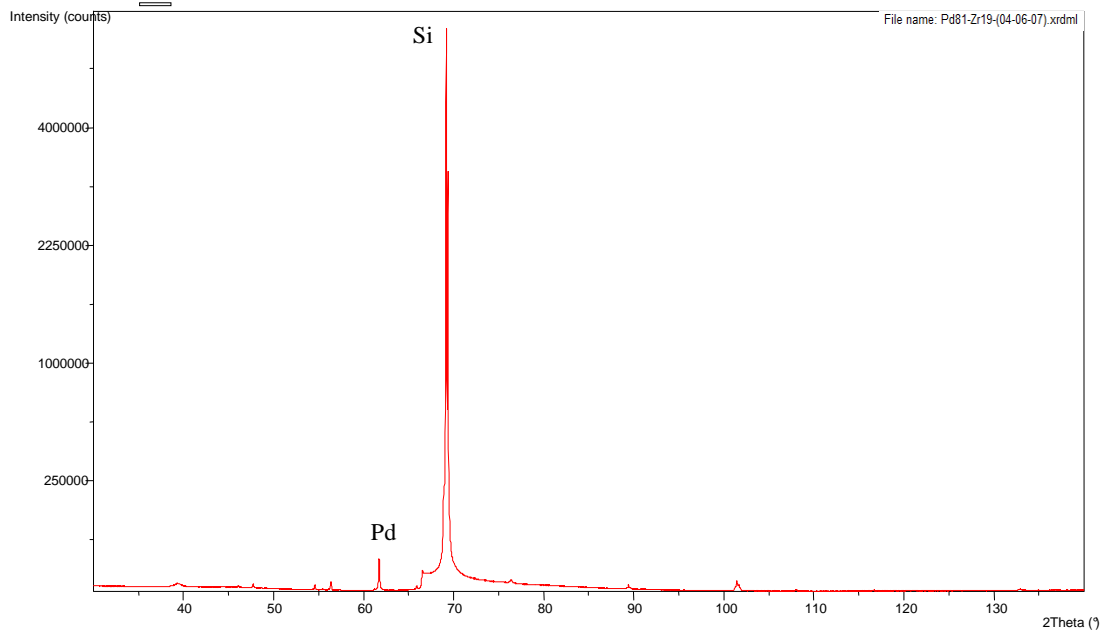
Şekil 6.32. 800°C'de ısıtılma sonrası Pd80 -20Zr numunesinin XRD grafiği

Pd80-Zr20 için yapılan XRD incelemelerinde, ısıtılma öncesi ve sonrasında net olarak herhangi yeni bir faz gözlenmemektedir.



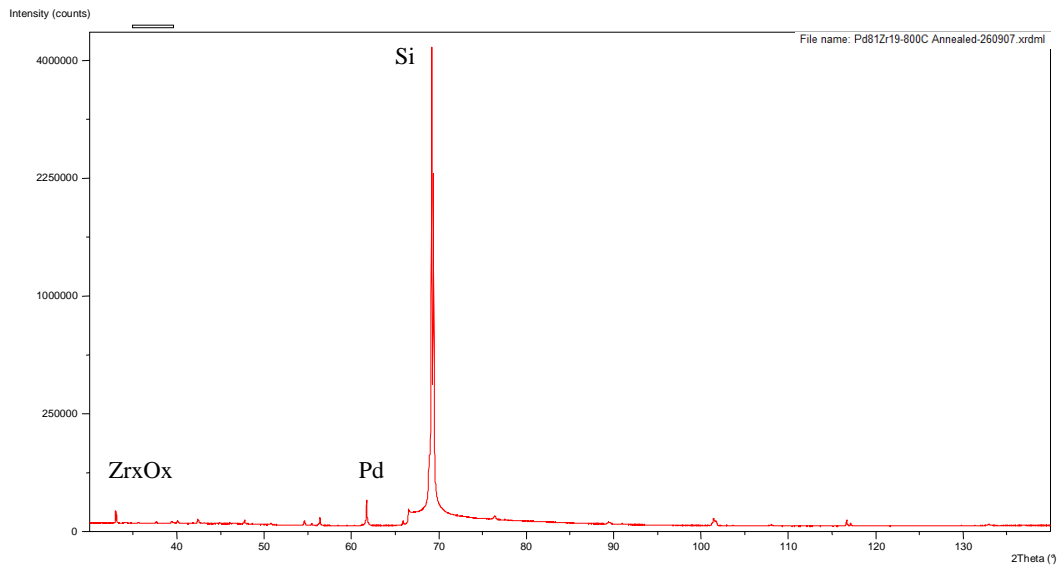
### 6.1.2. Pd81-19Zr numunesinin XRD sonuçları

#### a) Isıl işlemden önce XRD sonuçları



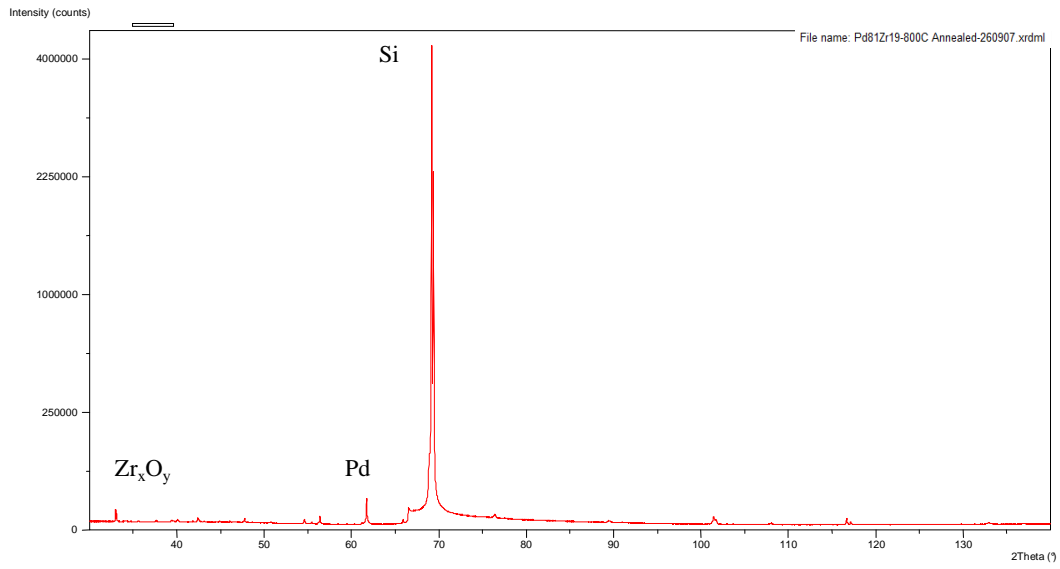
Şekil 6.33. Pd81-19Zr numunesinin XRD grafiği

#### b) 400°C'de ısıl işlem sonrası XRD sonuçları



Şekil 6.34. 400°C'de ısıl işlem sonrası Pd81-19Zr numunesinin XRD grafiği

c) 800°C'de ısıl işlem sonrası XRD sonuçları

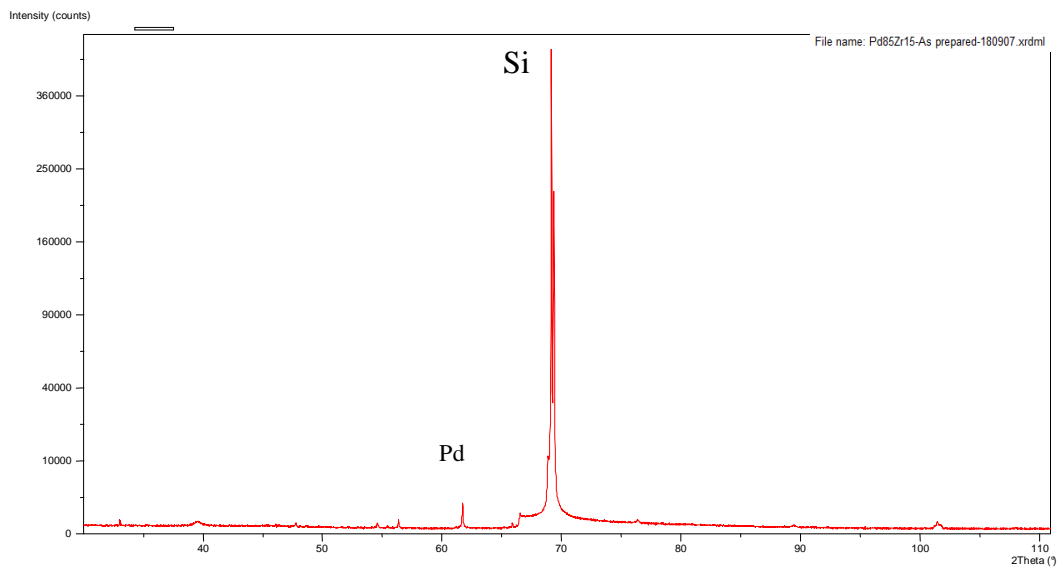


Şekil 6.35. 800°C'de ısıl işlem sonrası Pd81-19Zr numunesinin XRD grafiği

800°C'de ısıl işlem sonrası Pd81-Zr19 numunesi için piklerde küçük değişiklikler ve  $Zr_xO_y$  bileşimine rastlanmıştır.

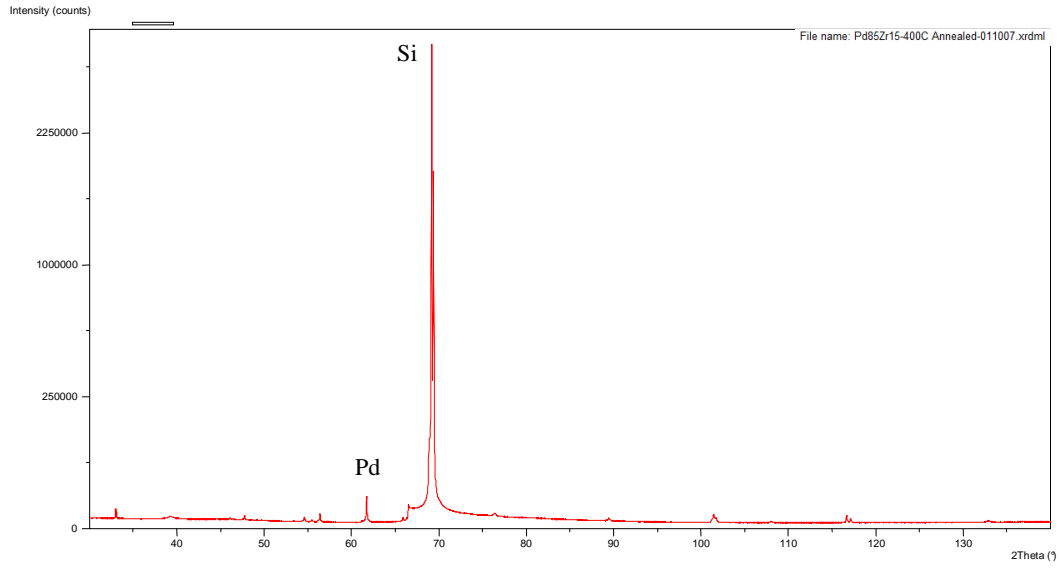
### 6.1.3. Pd85-15Zr numunesinin XRD sonuçları

a) Isıl işlemden önce XRD sonuçları



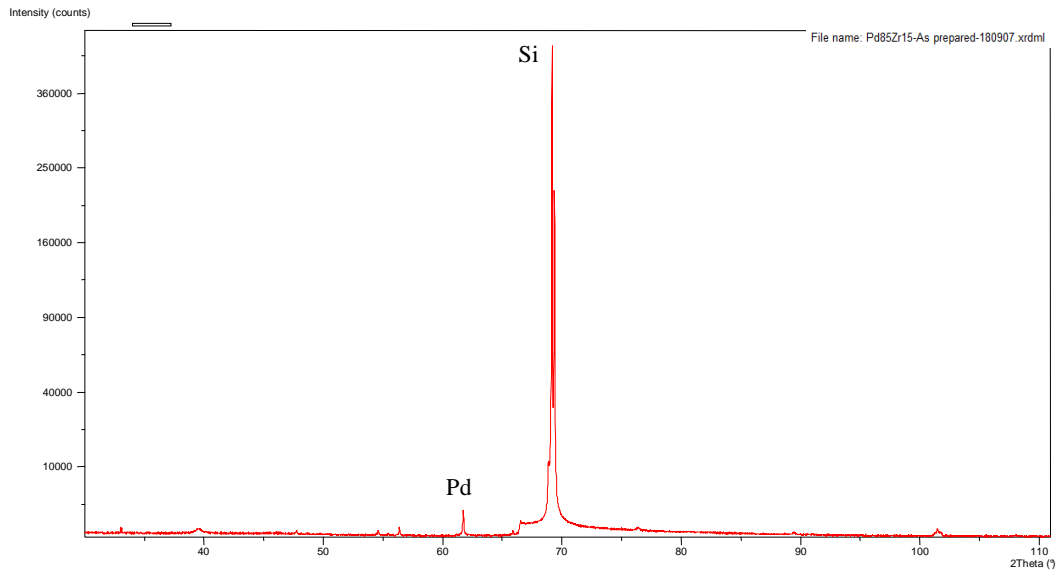
Şekil 6.37. Pd85-15Zr numunesinin XRD grafiği

b) 400°C'de ısıl işlem sonrası XRD sonuçları



Şekil 6.38. 400°C'de ısıl işlem sonrası Pd85-15Zr numunesini XRD grafiği

c) 800°C'de ısıl işlem sonrası XRD sonuçları

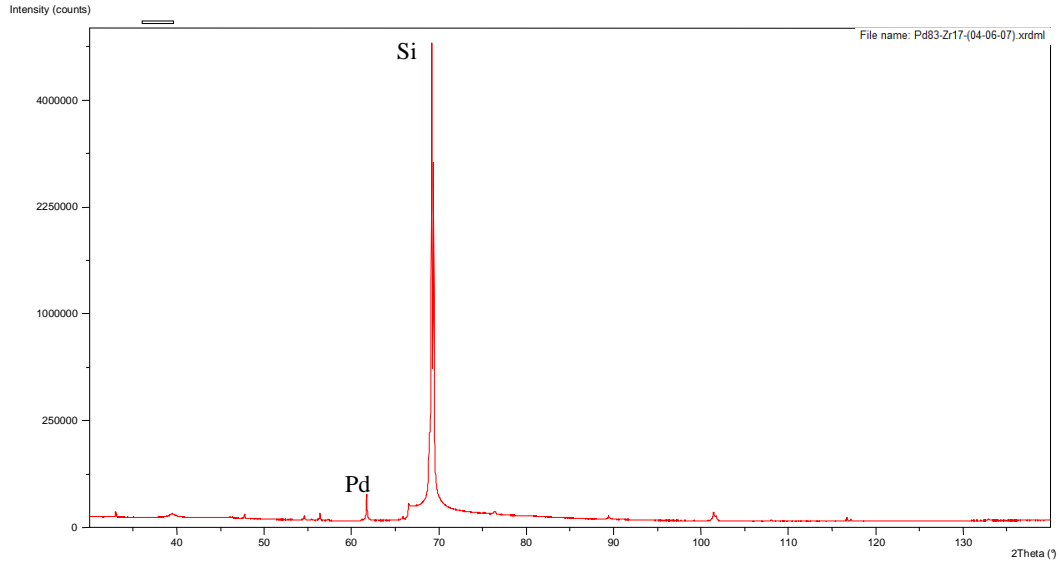


Şekil 6.39. 800 °C'de ısıl işlem sonrası Pd85-15Zr numunesinin XRD grafiği

Pd85-Zr15 numunesinin 800°C'de XRD piklerinde önemli bir değişiklik görülmemiştir.

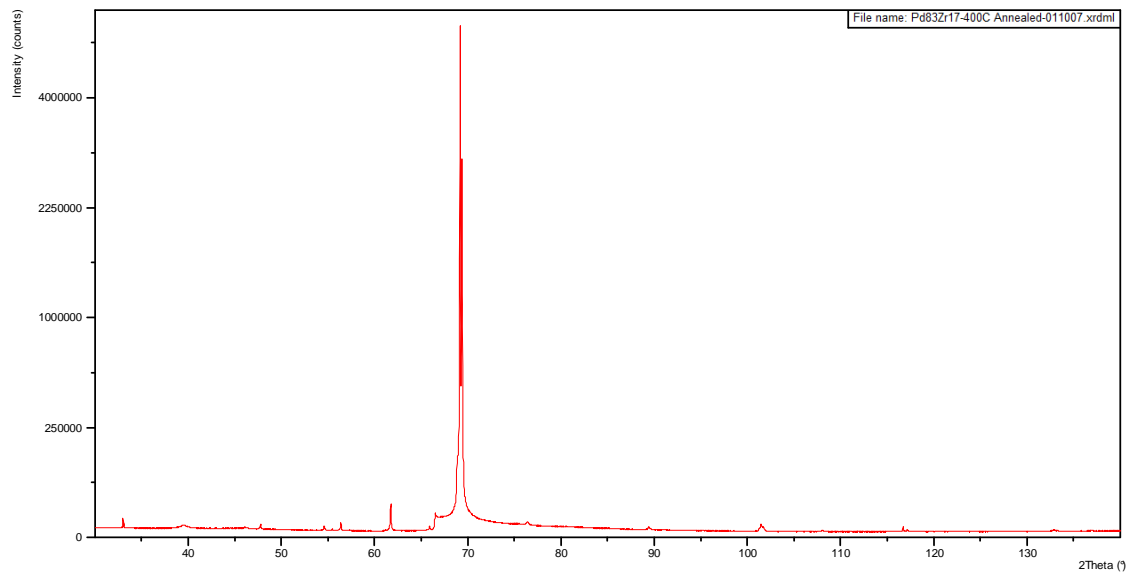
### 6.1.4. Pd87–Zr13 numunesinin XRD sonuçları

#### a) Isıl işlemden önce XRD sonuçları



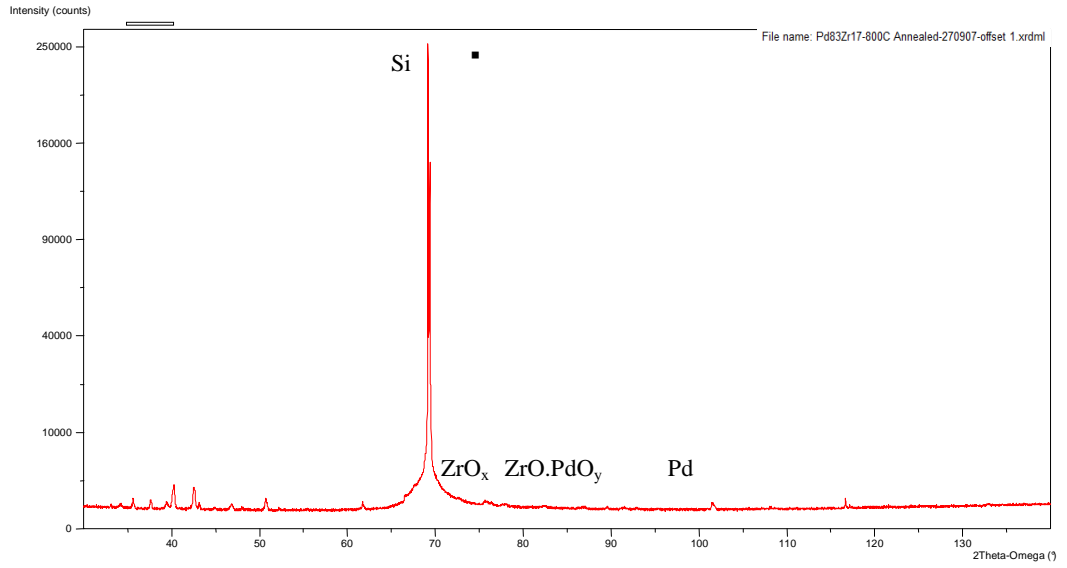
Şekil 6.41. Pd87–Zr13 numunesinin XRD grafiği

#### b) 400°C’de ısıl işlem sonrası XRD sonuçları



Şekil 6.41. 400°C’de ısıl işlem sonrası Pd87–Zr13 numunesinin XRD grafiği

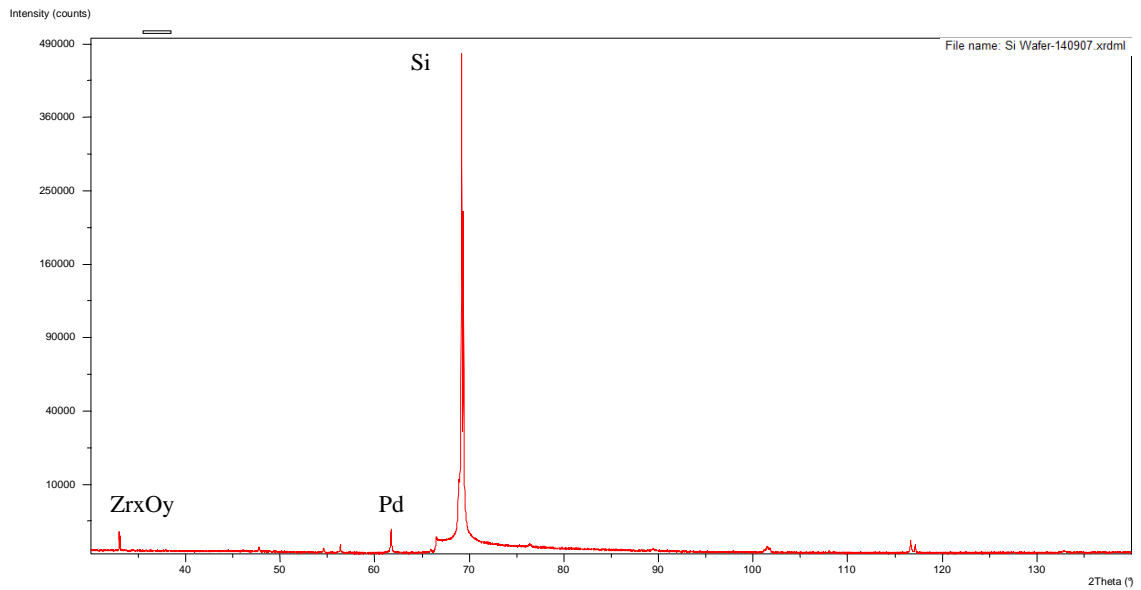
c) 800°C'de ısıl işlem sonrası XRD sonuçları



Şekil 6.42. 800°C'de ısıl işlem sonrası Pd87-13Zr numunesinin XRD grafiği

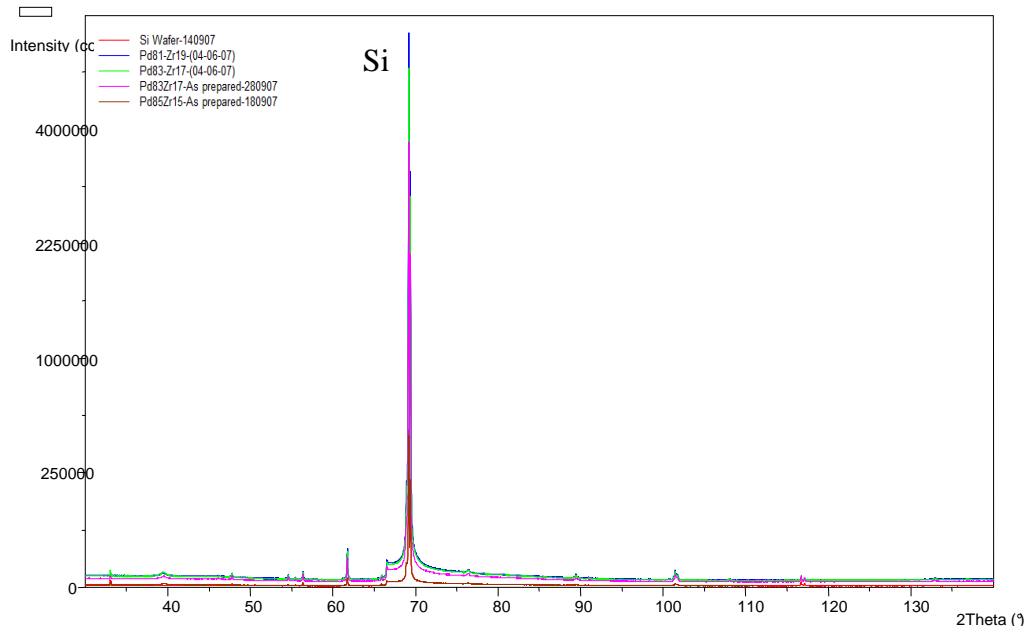
Pd87-13Zr numunesinin 800°C'de ısıl işlem sonrası XRD grafiğinde  $ZrO_x.PdO_y$  gibi fazlar gözlemlenmiştir.

### 6.1.5. Si wafer XRD sonuçları

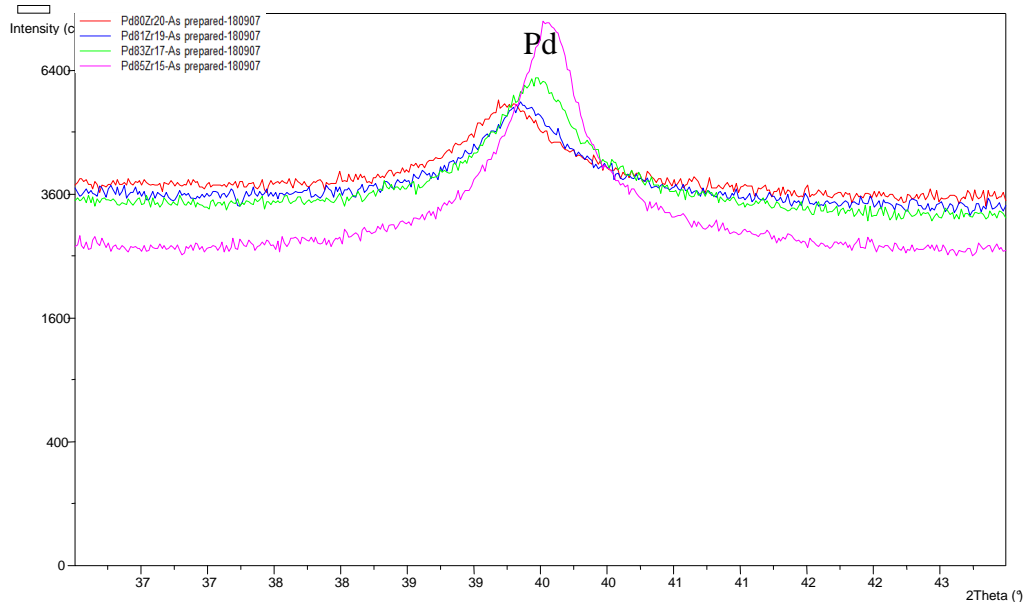


Şekil 6.42. Si wafer XRD grafiği

### 6.1.6. Kombine XRD grafiği



Şekil 6.43. Kombine XRD grafiği



Şekil 6.44. Pd-Zr numunesinin Pd elementi bazlı kombine grafiği

Şekil 6.43 ve Şekil 6.44'de numunelerin Pd pikleri görölmektedir.

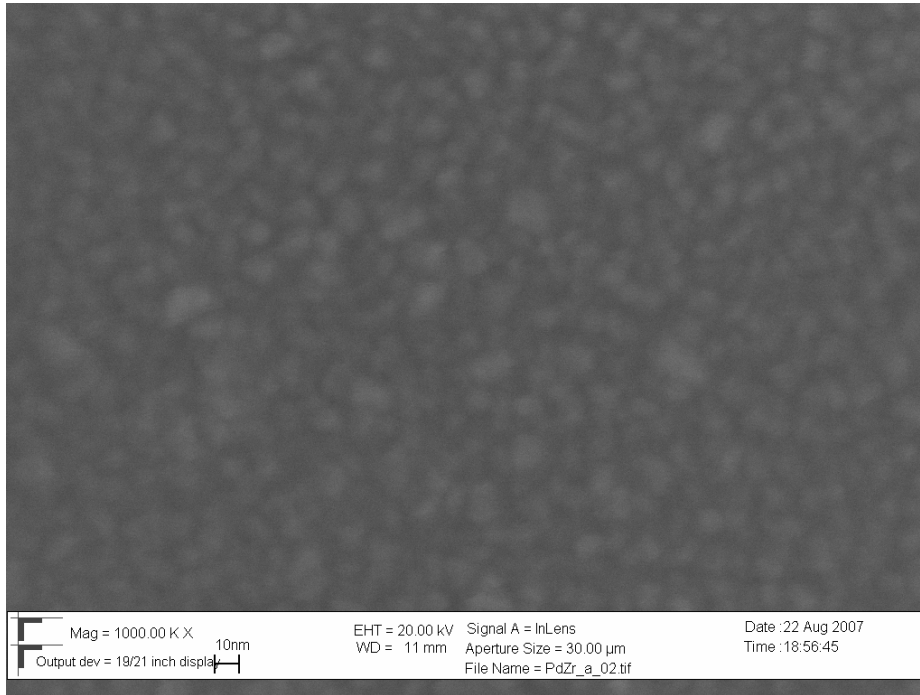
## 6.2. SEM Sonuçları

### 6.2.1. Giriş

Isıl işlem öncesi ve ısıl işlem sonrası numunelerin SEM görüntüleri alt başlıklar altında verilmiştir. 400°C ve 800°C'de ısıl işleme tabi tutulan numunelerde tane büyümesi ve aynı zamanda kristalleşme görülmüştür.

### 6.2.2. Pd80-20Zr numunesinin SEM görüntüleri

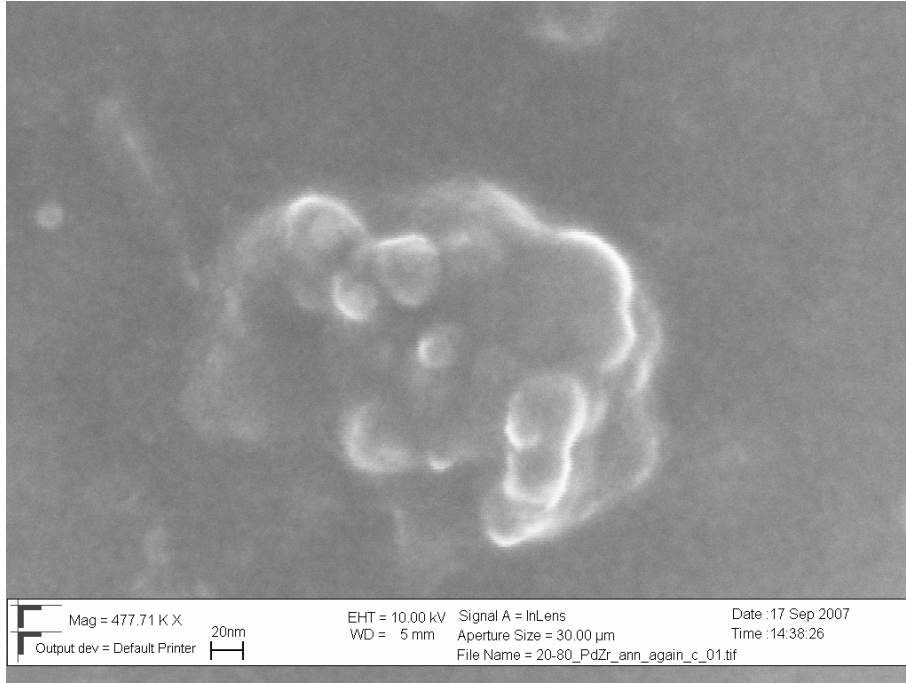
#### a) Isıl işlem öncesi



Şekil.6.45. Pd80-20Zr numunesinin SEM görüntüsü

Isıl işlem öncesi SEM resmi alınan Pd80-20Zr numunesinde 5-10 nm ve yer yer 20 nm mertebesinde taneler gözlemlenmiştir. Yapıda homojen şekilde yayılan beyaz partiküller zirkonyum taneleridir.

b) 400°C'de ısıl işlem

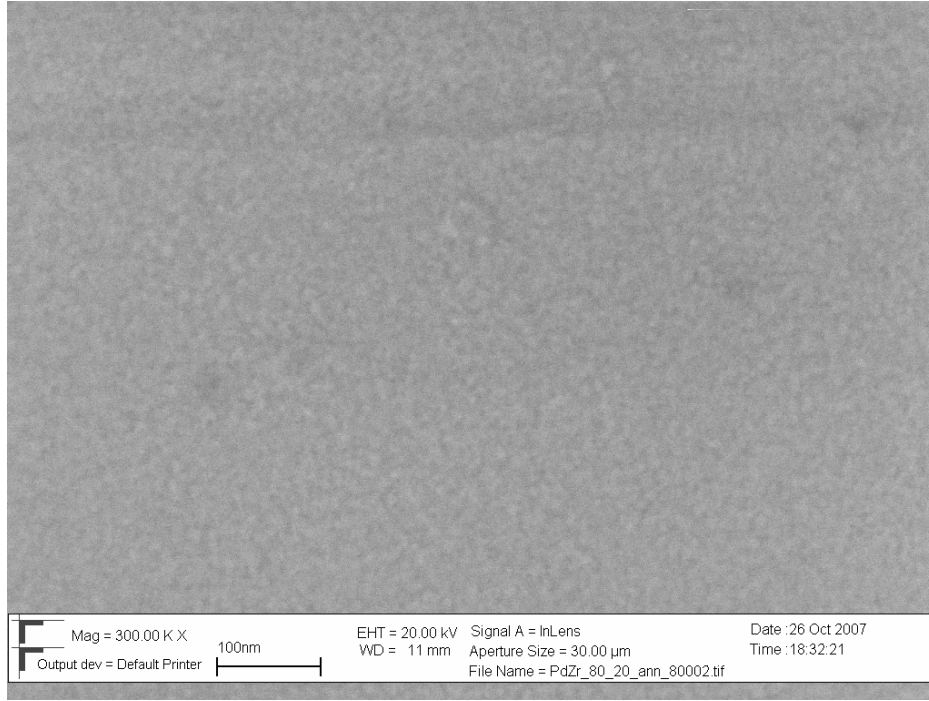


Şekil 6.46. 400°C'de ısıl işlem sonrası Pd80-20Zr numunesinin SEM görüntüsü

Şekil 6.46'da, 400°C'de ısıl işleme tabi tutulan Pd80-20Zr numunesinin SEM görüntüsünde 10-20 nm mertebesindeki bazı zirkonyum partiküllerinin bir araya gelerek kabarcık oluşumuna başladığı gözlenmiştir. Numunenin birkaç yerinde görülen bu kabartıların empüritelerden veya oksitlenmeden meydana geldiği düşünülmektedir.



c) 800°C'de ısıl işlem

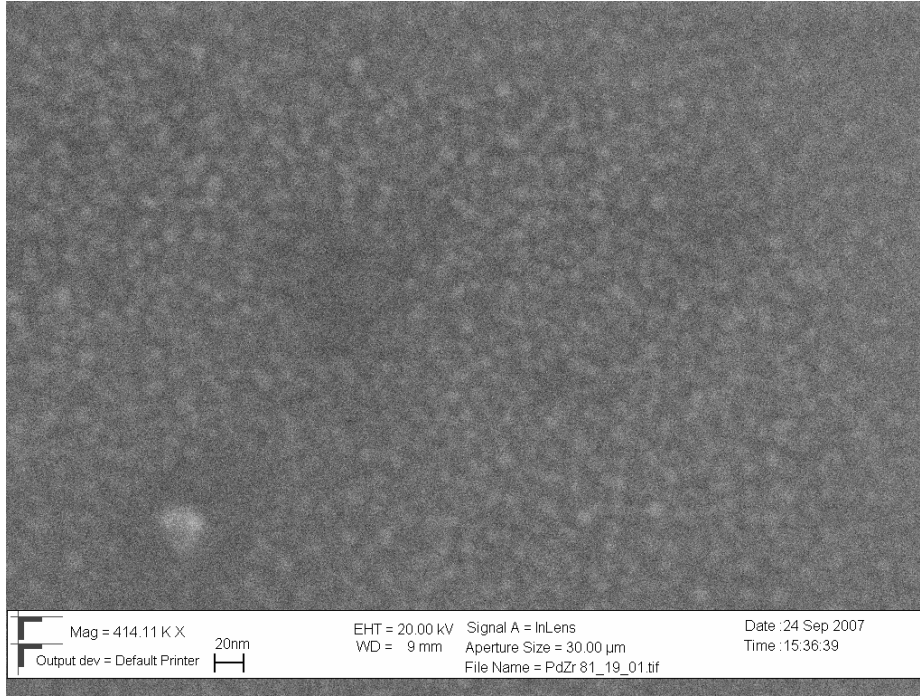


Şekil 6.47. 800°C'de ısıl işlem sonrası Pd80-20Zr numunesinin SEM görüntüsü

800°C'de ısıl işleme tabi tutulan Pd80-20Zr numunesinin SEM görüntüsünde 10 nm merbesinde tanecikler görülmektedir. Isıl işlem öncesinde ki tane boyutunun korunduğu gözlemlenmektedir. Görüntüde bulunan bazı kabarcıklar haricinde tanelerin termal kararlılık gösterdiğini söyleyebiliriz (Şekil 6.47).

### 6.2.3. Pd81-19Zr numunesinin SEM görüntüleri

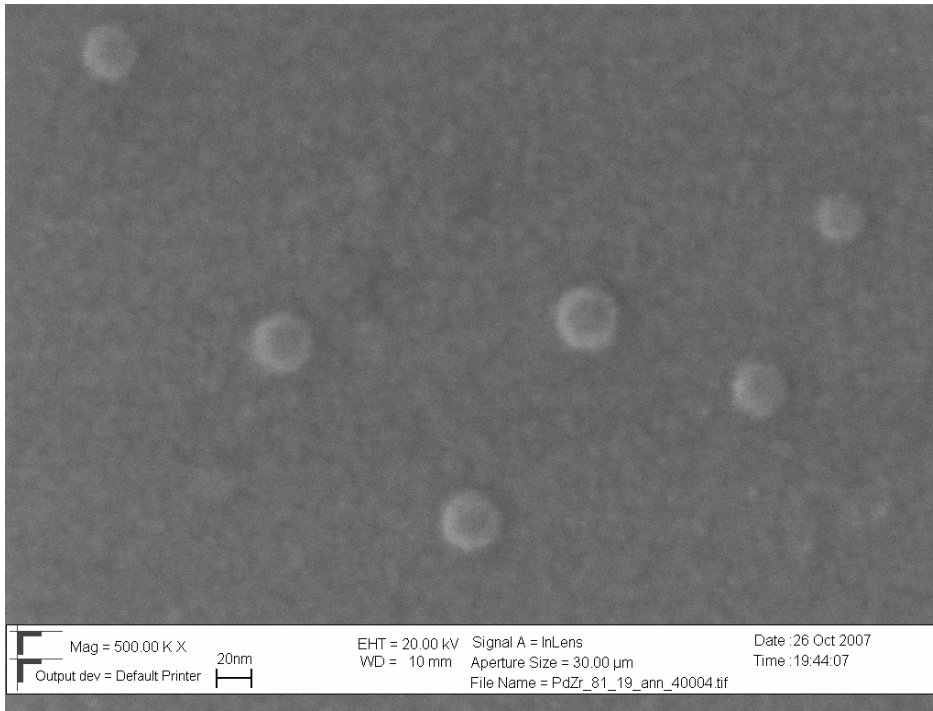
a) Isıl işlem öncesi



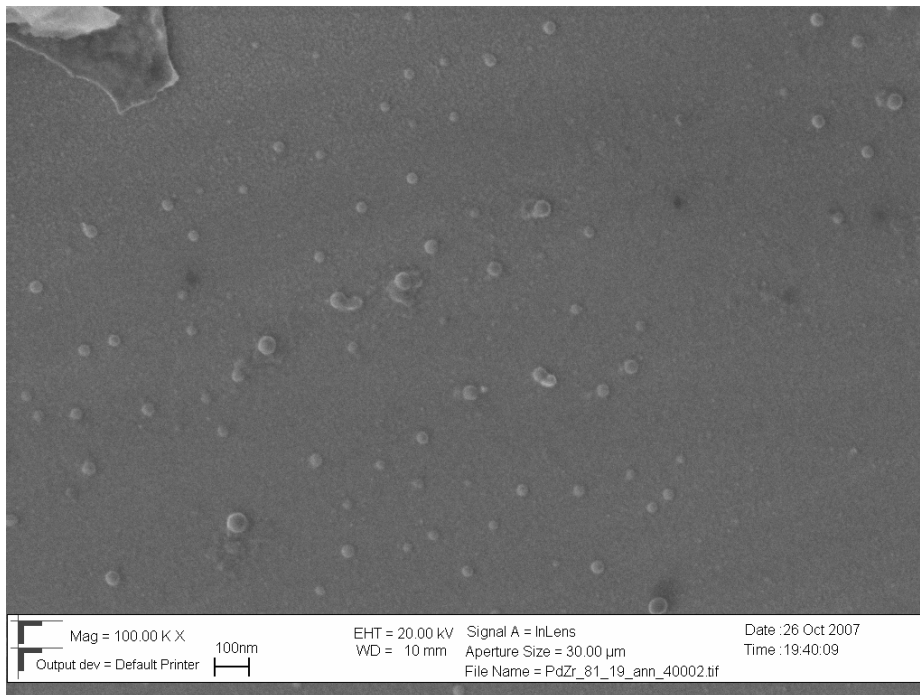
Şekil 6.48. Pd81-19 Zr numunesinin SEM görüntüsü

Şekil 6.48’da, Pd81-19Zr numunesinde ağırlıklı olarak, 10 nm boyutlarında homojen dağılımlı taneler gözlenmektedir. Bazı bölgelerde ise 20 nm mertebesinde partiküller ve kabarcıklar gözlenmektedir.

b) 400°C’de ısıl işlem



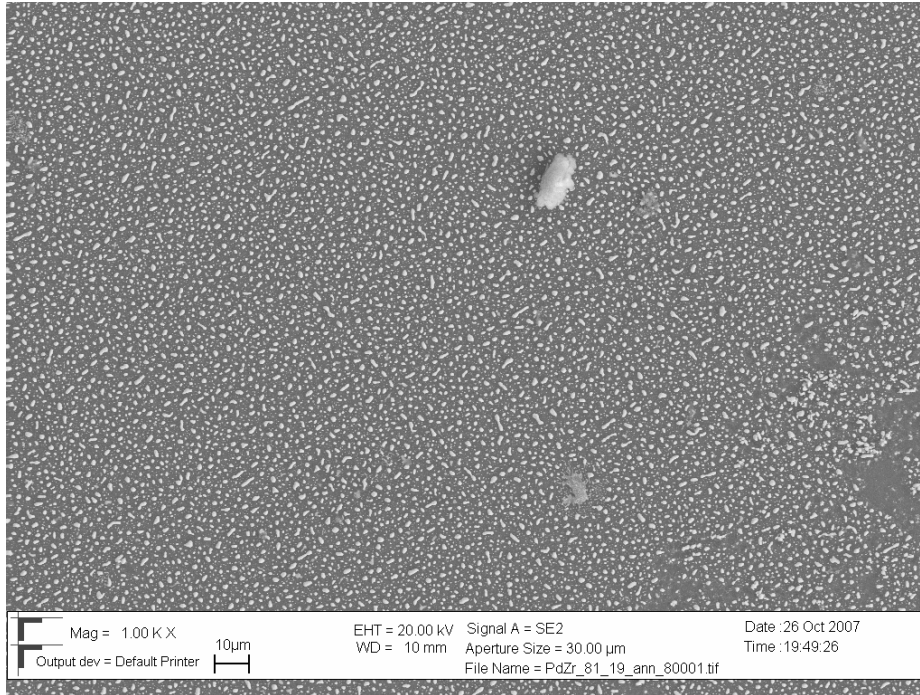
Şekil 6.49. 400°C’de ısıl işlem sonrası Pd81–Zr19 numunesinin SEM görüntüsü



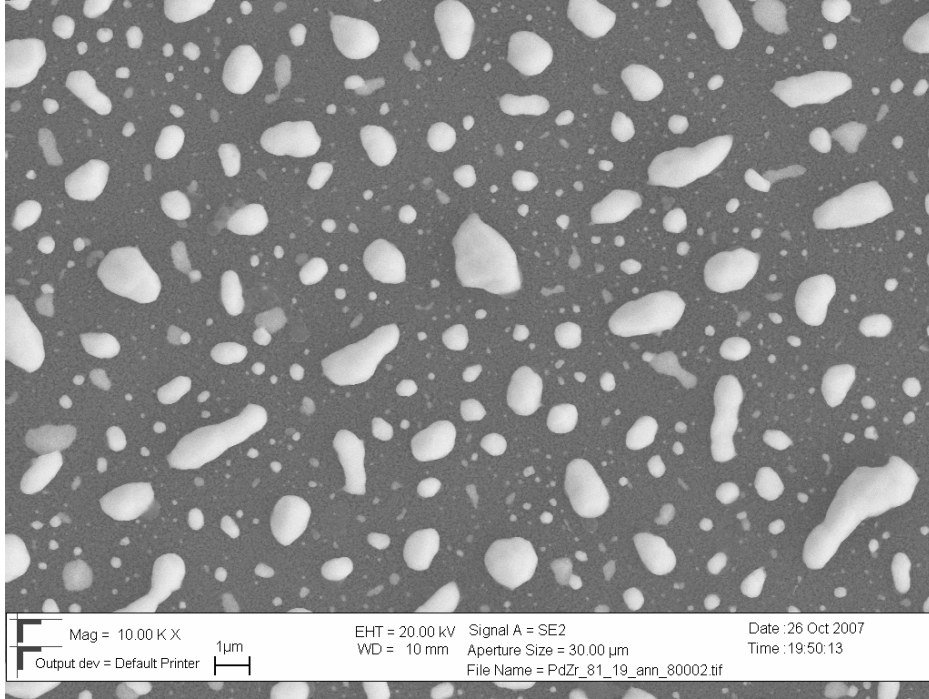
Şekil 6.50. 400°C’de ısıl işlem sonrası Pd81–Zr19 numunesinin SEM görüntüsü

400°C'de ısıtılma tabi tutulan Pd81-19Zr numunesinde 10 nm boyutlarında zirkonyum partikülleri ve 20 nm boyutlarında bazı kabarcıklar görülmektedir. Bu kabartıların zirkonyumdan ibaret olabileceği gibi oksitli bileşikler veya diğere bileşenlerin oluşturduğu yeni fazlar nedeniyle de ortaya çıkabileceği düşünülmektedir (Şekil 6.50).

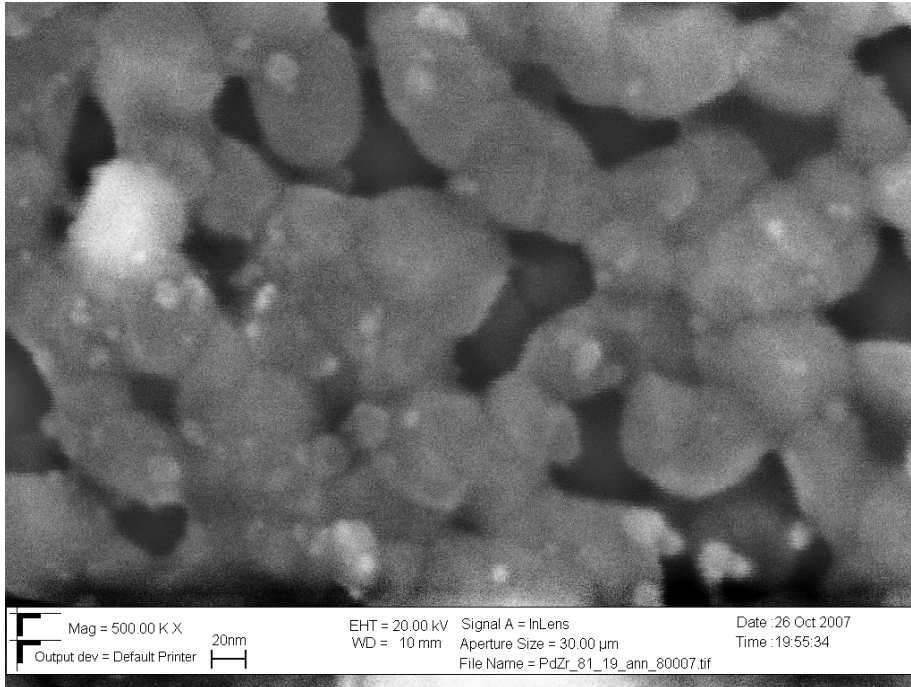
c) 800°C'de ısıtılma işlemi



Şekil 6.51. 800°C'de ısıtılma sonrası Pd81-Zr19 numunesinin SEM görüntüsü



Şekil 6.52. 800°C'de ısıt işlem sonrası Pd81–Zr19 numunesinin SEM görüntüsü

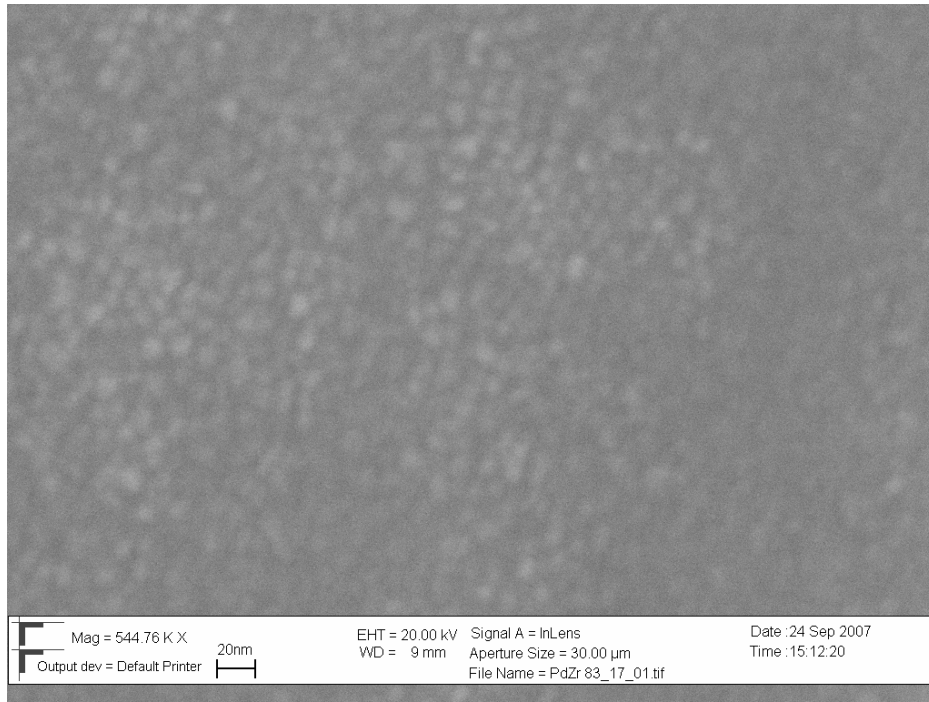


Şekil 6.53. 800°C'de ısıt işlem sonrası Pd81–Zr19 numunesinin SEM görüntüsü

Şekil 6.51, 6.52 ve 6.53’de 800°C’de ısıtım işlem sonrası Pd81–Zr19 numunesinin SEM görüntülerini incelediğimizde, zirkonyum partiküllerinin 10 nm ila 2 µ boyutlarında geniş bir boyut aralığında dağıldığı görülmektedir. 400°C’de ısıtım işlem gören numuneden 10 kat daha büyük taneler görülmüştür. Şekil 6.53’te bu durumun 10 nm boyutlarındaki tanelerin, birbirleri arasında boyunlaşmalar oluşturarak daha büyük taneleri oluşumuna rastlanmıştır.

#### 6.2.4. Pd83-17Zr numunesinin SEM görüntüleri

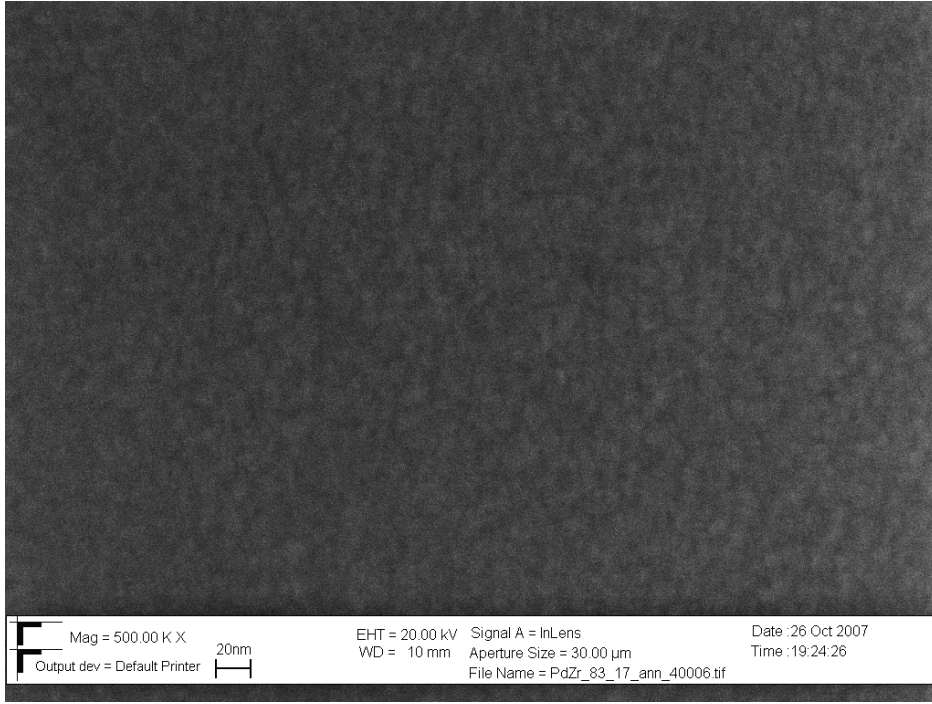
a) Isıtım işlem öncesi



Şekil 6.54. Pd 83–Zr17 numunesinin SEM görüntüsü

Şekil 6.54’te Pd83-17Zr numunesinin SEM görüntüsünde 5 nm ile 10 nm mertebesinde zirkonyum partikülleri görülmektedir.

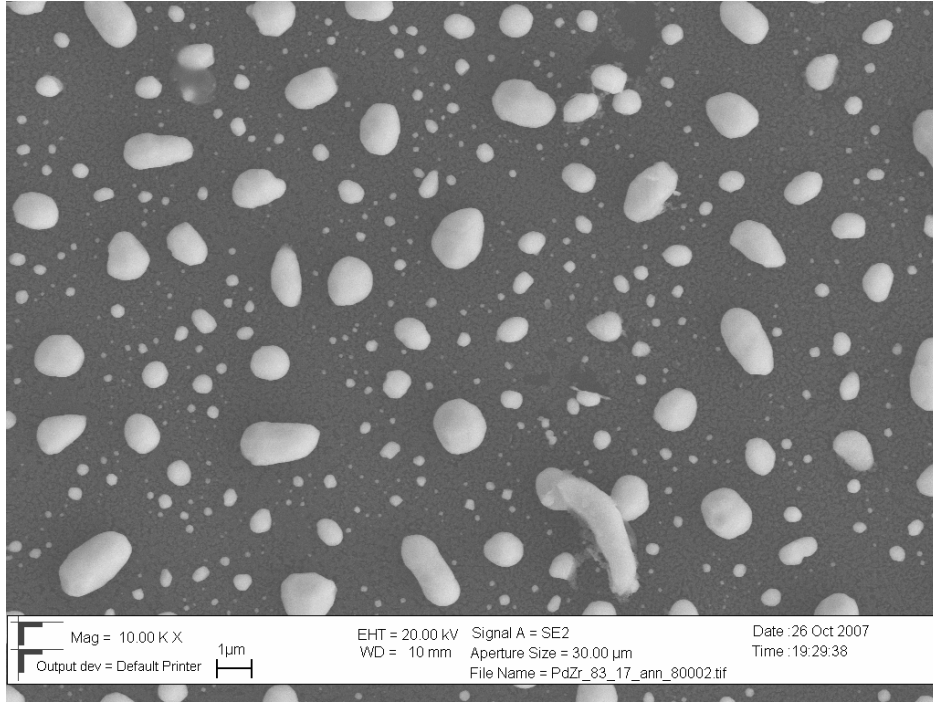
b) 400°C'de ısıl işlem



Şekil 6.55. 400°C'de ısıl işlem sonrası Pd83-17Zr numunesinin SEM görüntüsü

Şekil 6.55'te 400°C'de ısıl işlem sonrası Pd83-17Zr numunesinin SEM görüntüsünde Şekil 6.54'te de görülen tane boyutuna benzer, yaklaşık 10 nm tane boyutu gözlemediği ve ısıl işlem öncesine göre tane büyümesi gözlenmediği görülmektedir.

c) 800°C'de ısıl işlem



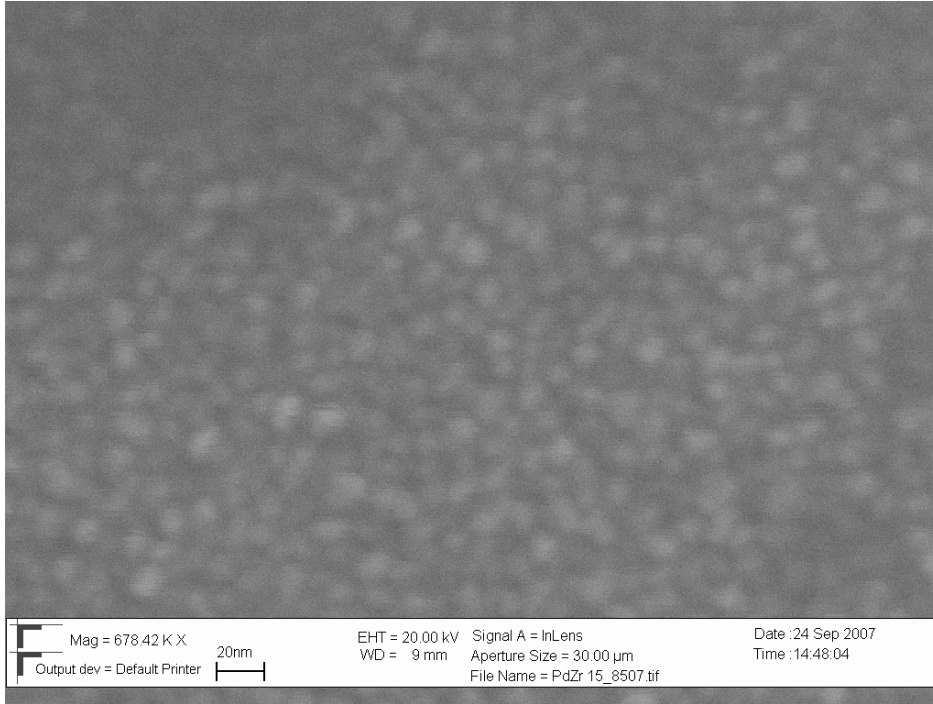
Şekil 6.56. 800°C'de ısıl işlem sonrası Pd83-17Zr numunesinin SEM görüntüsü

Şekil 6.56'da 800°C'de ısıl işlem sonrası Pd83-17Zr numunesinin SEM görüntüsünde, ısıl işlem öncesi ve 400°C'de ısıl işlem sonrası görüntülerde görülen 5–10 nm tane boyutlu zirkonyum tanelerinin 5 nm ile 2 µm arası tane boyutları halinde görülmektedir. Büyüyen tanelerin kenarlarında eriyik oluşmuş görüntüsü sergilemektedir. Bazı partiküllerin 20 kata kadar büyüdüğü görülmektedir. Büyüyen bu nanokristallerin üst kısmı saydam bir örtüyle örtülmüş görüntüsü sergilemektedir. SEM incelemesi esnasında bazı tanelerin mükemmel kübik ve tetragonal yapısı görülmektedir.



### 6.2.5. Pd85-15Zr numunesinin SEM görüntüleri

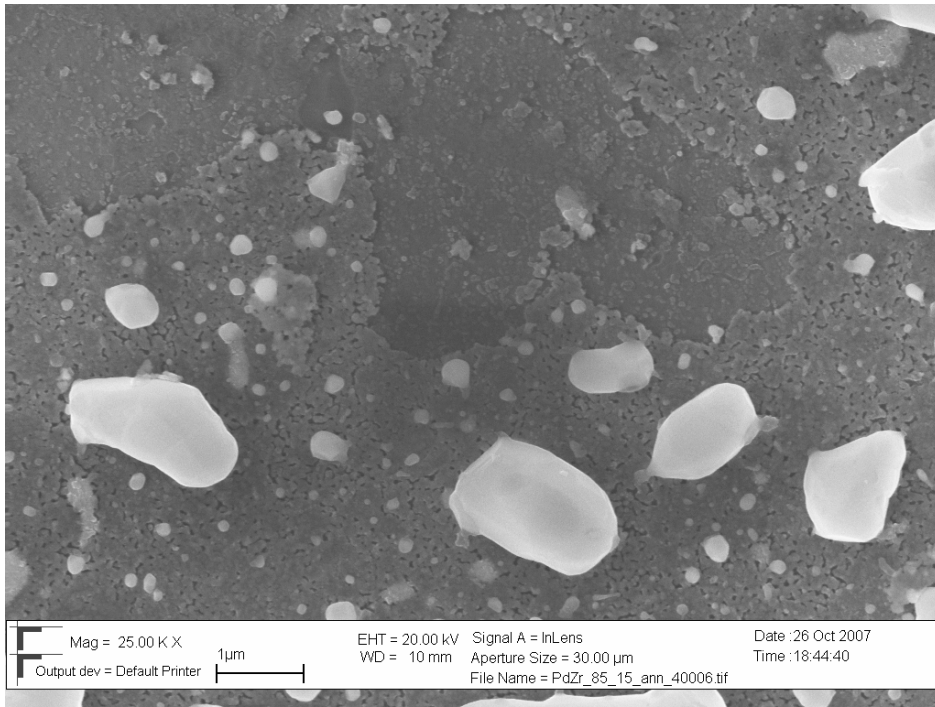
a) Isıl işlem öncesi



Şekil 6.57. Pd85-15Zr numunesinin SEM görüntüsü

Şekil 6.38'de ısıtıl işlem öncesi Pd85-15Zr numunesinin SEM görüntüsünü incelediğimizde, 10 nm boyutlarında homojen dağılmış partiküller görülmektedir.

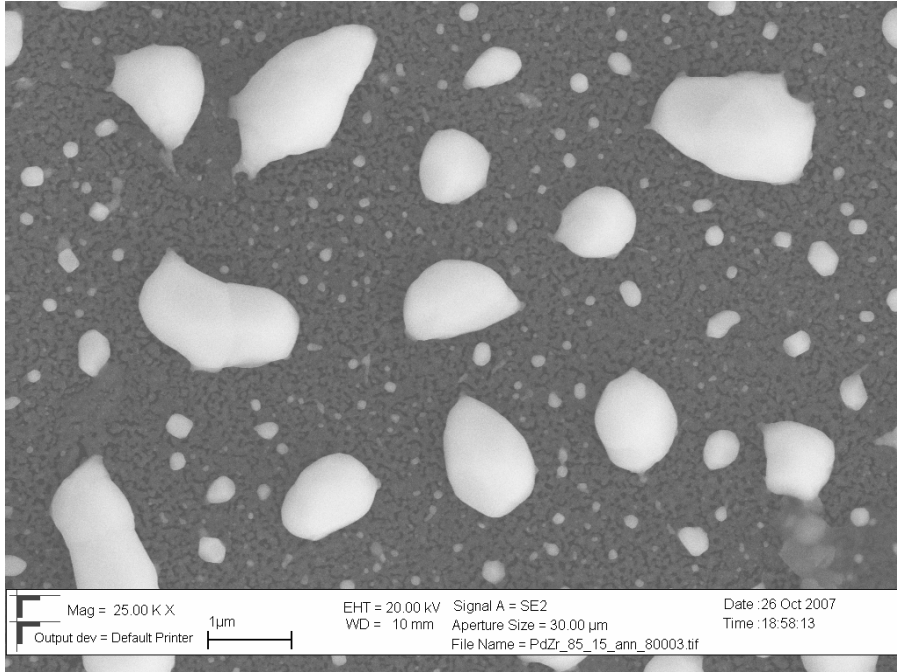
b) 400°C'de ısıl işlem



Şekil 6.58. 400°C'de ısıl işlem sonrası Pd85-15Zr SEM görüntüsü

Şekil 6.58'de 400°C'de ısıl işlem gören Pd85-15Zr numunesinin SEM görüntüsünde, 10 nm ile 1 µm boyutları arasında taneciklere rastlanmıştır. Bazı tanelerin ısıl işlem sonrasında, yaklaşık 10 kat büyüdüğü resimden açıkça görülmektedir

c) 800°C'de ısıl işlem

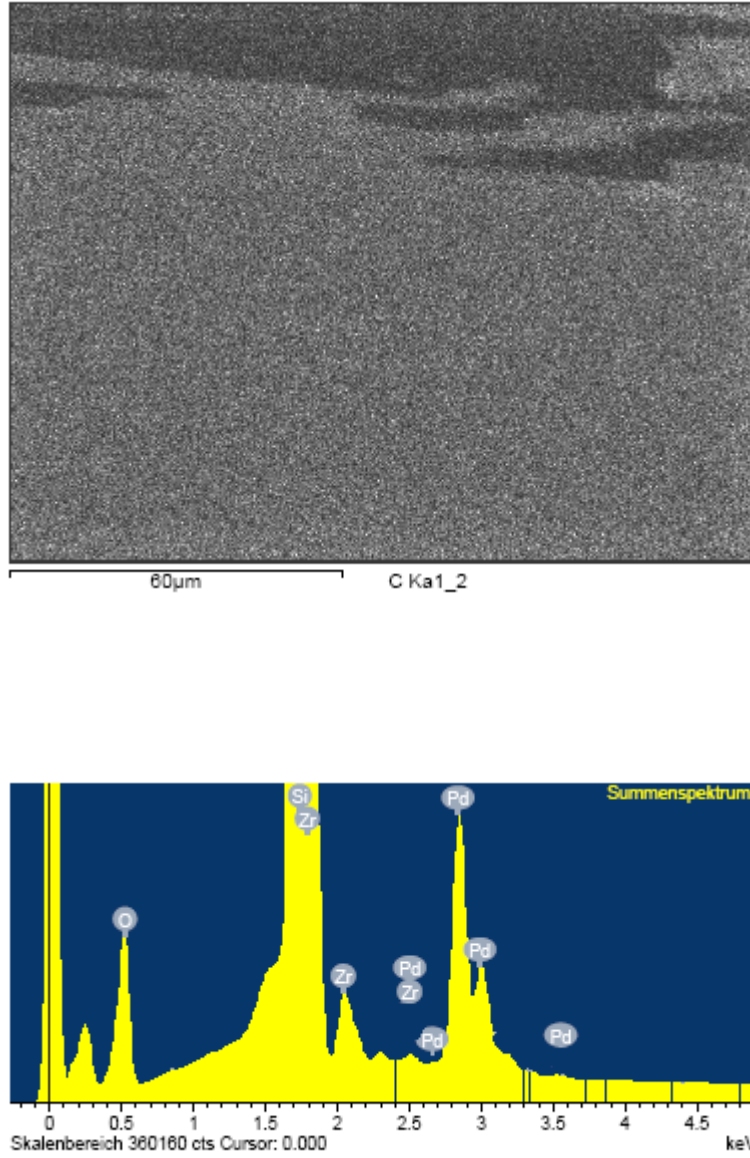


Şekil 6.59. 800°C'de ısıl işlem sonrası Pd85-15Zr numunesinin SEM görüntüsü

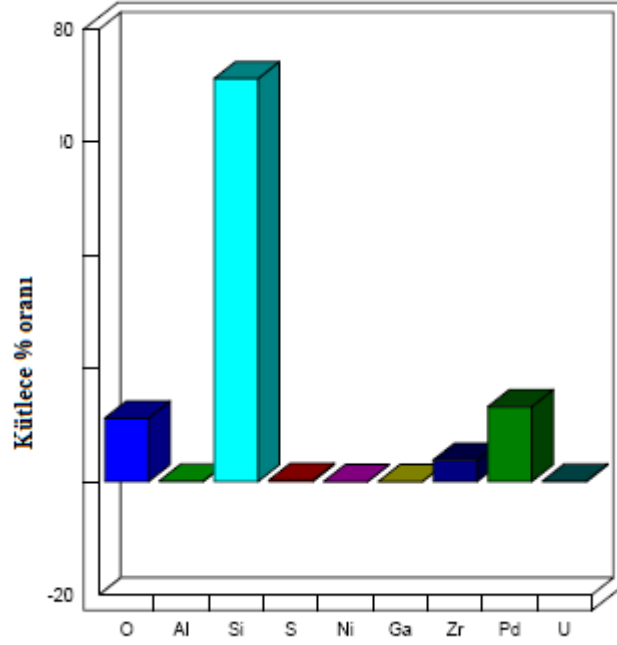
Şekil 6.59'da, 800°C'de ısıl işlem sonrası Pd85-15Zr numunesinin SEM görüntüsünde, 5 nm ile 1 µm boyutlarında zirkonyum taneleri görülmektedir. 400°C'de ısıl işlem sonrasında ise, saydamlaşan tanelerin belirginleştiği ve biraz daha yayvanlaştığı görülmüştür. Büyüyen bu taneler kristaller şeklindedir. SEM'de incelenirken bir çoğunun 3 boyutlu yapısında, kübik ve tetragonal kristal sistemlerine benzer taneler oluşturduğu gözlemlenmiştir.

### 6.3. EDX Ve Mapping Sonuçları

#### 6.3.1. Pd80-20Zr numunesinin EDX ve mapping sonuçları



Şekil 6.60. 400°C’de ısıl işlem sonrası Pd80-20Zr numunesinin EDX ve mapping sonuçları



Şekil 6.61. 400°C'de ısıt işlem sonrası Pd80-20Zr numunesinin kantitatif analizi

Şekil 6.60'da Pd80-Zr20 numunesinde oksijen mevcudiyetini görmekteyiz. Şekil 6.61'i incelediğimizde ise oksijen miktarının miktarının %18 düzeyinde olduğu gözlenmektedir. Şekil 6.46'da, 400°C'de ısıt işleme tabi tutulan Pd80-20Zr numunesinin SEM görüntüsünde 10-20 nm mertebesindeki bazı zirkonyum partiküllerinin bir araya gelerek kabarcık oluşumuna başladığı gözlenmiştir, bu durumun kantitatif analizde görülen oksijen kirliliği ve muhtemel oksitli fazların oluşumu nedeniyle ortaya çıktığı düşünülmektedir.

## BÖLÜM 7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmalar sonucu nanokristalin oluşumlarına ve tane büyümelerine rastlanmıştır. Bundan daha önce Pd-Zr üzerinde yapılan tane büyümesi çalışmaları bilyalı öğütmeyle elde edilen tozlar preslenerek oluşturulmuş katmanlarda SEM ve XRD çalışmaları yapılmış ve tane büyümesi ve nanokristalin oluşumlarına rastlanmıştır. MBE tekniği ile bugüne dek sadece yarıiletken teknolojisinde kullanılmak üzere malzemeler üretilmiştir.

Bu çalışmada nanokristalin ve tane büyümesi incelemesi için MBE tekniği kullanılması çalışmayı özgün kılmıştır. Hacimce %20 Zr içeren Pd-Zr katı çözeltilerine uygulandığında nano kristalin malzemelerin termal kararlılıklarının tane boyutunun artmasına bağlı olarak arttığı ve ergime noktasının ise yükseldiği gözlemlenmiştir[1]. Ayrıca Şekil 6.61'i incelediğimizde oksijen miktarının miktarının %18 düzeyinde olduğu ve Şekil 6.46'da, 400°C' de ısıl işleme tabi tutulan Pd80-20Zr numunesinin SEM görüntüsünde 10-20 nm mertebesindeki bazı zirkonyum partiküllerinin bir araya gelerek kabarcık oluşumuna başladığı gözlenmişti, bu durumun kantitatif analizde açıkça görülen oksijen kirliliği ve muhtemel oksitli fazların oluşumu nedeniyle ortaya çıktığı düşünülmektedir.

Şekil 6.47'da 800°C'de ısıl işleme tabi tutulan Pd80-20 Zr numunesinin SEM görüntüsünde 10 nm mertebesinde tanecikler görülmektedir. Isıl işlem öncesindeki tane boyutunun korunduğu gözlemlenmektedir. Görüntüde bulunan bazı kabarcıklar haricinde tanelerin termal kararlılık gösterdiğini söyleyebiliriz. Şekil 5.30, Şekil 5.31 ve Şekil 5.32'de görülen XRD grafiklerinde de yeni bir faza rastlanmaması bu düşünceyi desteklemektedir.

Krill'in makalesinde %20 Zr içeren bir Pd<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub> katı çözeltili tarzında hazırlanmış numunelerinde de ortalama tane boyutu tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak,

400°C ile 700°C arasında tane boyutu ilk hazırlandığı duruma geri dönmektedir ve Zr'nin tane sınırlarında segregasyona uğradığından bahsedilmektedir. MBE ile ürettiğimiz Pd80-20Zr numunemiz için elde ettiğimiz veriler neticesinde aynı sonuca varmış bulunmaktayız [1].

Diğer numunelerde ise 800°C'de ısıl işlem sonrası, büyük ölçüde tane büyümesi ve nano boyutlarda kristaller gözlenmiştir. Pd81-19Zr numunesinin 400°C'de ısıl işlem sonrası beyaz renkte görünen zirkonyum partikülleri 20nm çapında kabarcıklar halinde belirmeye başlamış ve 800°C'de ısıl işlem sonrası SEM görüntüsünde beyaz renkte görünen zirkonyum partiküllerinin 2 µm ile 10 nm arasında kristaller oluşturduğu gözlemlenmiştir. Partiküllerin 20 kata kadar büyüdüğü açıkça görülmüştür.

Pd83-17Zr numunesinin SEM görüntüsünde, ısıl işlem öncesi ve 400°C'de ısıl işlem sonrası görüntülerde görülen 5-10 nm tane boyutlu zirkonyum tanelerinin 5 nm ile 2 µm arası tane boyutları halinde görülmektedir. Büyüyen tanelerin kenarlarında eriyik oluşmuş görüntüsü sergilemektedir. Bazı partiküllerin 20 kata kadar büyüdüğü görülmektedir. Büyüyen bu nanokristallerin üst kısmı saydam bir örtüyle örtülmüş görüntüsü sergilemektedir. SEM incelemesi esnasında bazı tanelerin mükemmel kübik ve tetragonal yapısı oluşturduğu gözlenmiştir.

800°C'de ısıl işlem sonrası Pd85-15Zr numunesinin SEM görüntüsünde ise 5nm ile 1 µm boyutlarında zirkonyum taneleri görülmektedir. 400°C'de ısıl işlem sonrasında saydamlaşan tanelerin belirginleştiği ve biraz daha yayvanlaştığı görülmüştür. Büyüyen bu taneler kristaller şeklindedir. SEM'de incelenirken bir çoğunun 3 boyutlu yapısında kübik ve tetragonal kristal sistemlerine benzer taneler oluşturduğu gözlemlenmiştir.

Pd80-Zr20 numunesinde Zr tanelerinin yüksek sıcaklıklarda bile termal kararlılığını korumasına karşın, diğer kompozisyonlu numunelerde tane büyümesi ve nanokristaller gözlenmiştir.

Bundan sonraki çalışmalarda numunenin oksitlenmesine karşı önlemler alınarak ve değişik oranlarda Pd-Zr ince filmler üretilerek ayrıca, değişik sıcaklık aralıklarında ısı işlemler uygulanarak Zr'nin kompozisyon içindeki termal kararlılığı ve nanokristalinite çalışmaları yapılabilir. DSC ve TEM çalışmalarıyla konu üzerinde termodinamik çalışmalar yapılabilir.



## KAYNAKLAR

- [1] KRILL, C.E, ERHART, H., BIRRINGER, R., Thermodynamic stabilation of nanocrystallinity, Metallkunde, Materials Division,University of Ulm, Germany, 2005; 1134-1141.
- [2] ÖZÇELİK, S., Ders Notları, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2006; 1-45.
- [3] ÖZÇELİK, S., Kristal Büyütme Yöntemleri Ders Notları, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2006; 1-60.
- [4] <http://pioneer.netserv.chula.ac.th/~ksongpho/208/2.pdf>, 23.09.2007.
- [5] [www.nanoscience.materials.com/th/crystalgrowth/](http://www.nanoscience.materials.com/th/crystalgrowth/), 14.09.2007.
- [6] Introduction to Semiconductors, Ders notları, H.F Ins., Stuttgart, 2005; 1-25.
- [7] WILMSEN, C. , Vertical-cavity surface-emitting lasers, Cambridge University Press, 1999; 1-5.
- [8] HERMAN, M.A., SITTER, H., Molecular Beam Epitaxy, Springer Series in Materials Science, Berlin, 1996; Vol7.
- [9] <http://www.iqesilicon.com/products.htm>, 18.09.2007.
- [10] [www.veeco.com](http://www.veeco.com), 12.10.2007.
- [11] [http://ee.eng.usouthal.edu/khan/Courses/EE539-Fall06/Lecture-slides/1Chapter -3-defects-crystal%20structure%20and%20growth.pdf](http://ee.eng.usouthal.edu/khan/Courses/EE539-Fall06/Lecture-slides/1Chapter%20-3-defects-crystal%20structure%20and%20growth.pdf), 15.09.2007.
- [12] [www.overclockers.com/articles1173/index02.asp](http://www.overclockers.com/articles1173/index02.asp), 20.10.2007.
- [13] STARMAN, L., Micro-Electro-Mechanical-Systems, Summer School Notes Wright State University, 2005; 1-18.
- [14] [www.cs.wright.edu.tr/people/faculty/mems/MEMS\\_2FabricationM06.pdf](http://www.cs.wright.edu.tr/people/faculty/mems/MEMS_2FabricationM06.pdf), 20.10.2007.
- [15] PANISH, B., Arregement of the sources and substrate in a conventional molecular beam epitaxy (MBE) system, Bell Laboratories, 2005.

- [16] GUO, C., DU, Z., LI, C., Thermodynamic modelling of the Pd-Zr system, University of Science and Technology Beijing, China, 2006.
- [17] HUBBART, M. , S., Thin Film Deposition, Ders Notları, 2007; PHYS421: 1-8.
- [18] DINGLE, R., STORMER, H., GOSSARD, A., C., WIEGMANN, W., Electron mobilities in modulation-doped semiconductor heterojunction superlattices, Apl. Phys.Lett., 1978; 33: 665-667.
- [19] HERRING, C. , GOMER,R., SMITH,C., S., Structure and Properties of Solid Surfaces, University of Chicago, 1953; 5-81.
- [20] TCHERNYCHOVA, E., Transmission Electron Microscopy Investigations of Thin Mo and Pd Films Grown on SrTiO<sub>3</sub> Substrates, MaxPlanck Institut für Metallforschung, Stuttgart, 2004; 1-3.
- [21] MILLER, C., SERRATO, R., The Handbook of Nanotechnology, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, United States of America, 2004; 321-328.

## ÖZGEÇMİŞ

Elif Taştaban, 10.07.1982'de Eskişehir' de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Eskişehir'de tamamladı. 2001 yılında Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne girdi ve 2005 yılında mezun oldu. 2006-2007 yılında yüksek eğitiminin tez çalışmaları için Karlsruhe Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü ve Karlsruhe Nanoteknoloji Enstitüsün'de ERASMUS öğrencisi olarak bulundu.