

BOR NİTRÜR ÜRETİMİ

Proje No: 104M195

Prof.Dr. H. Önder ÖZBELGE
Prof.Dr. Bayram KATIRCIOĞLU
Doç.Dr. İsmail ATILGAN
Engin ÖZKOL
Tamila ALİYEVA ANUTGAN
Mustafa ANUTGAN

MAYIS 2008
ANKARA

ÖNSÖZ

Bu projede, üstün teknik özelliklerdeki iki değişik kristal yapısıyla (hekzagonal ve kübik) malzeme alanında çok geniş kullanım alanları olan bor nitrürün (özellikle kübik bor nitrürün) plazma yöntemiyle üretimindeki önemli parametrelerin üretilen malzemenin özelliklerine etkileri eldeki olanaklar çerçevesinde incelenmiş deneysel sonuçlar ve yorumları burada rapor edilmiştir. Projenin süresi ve deneysel altyapı olanakları tüm parametrelerin istenen değer aralıklarında incelenmesine olanak vermemiştir. Bu nedenle bu araştırma kübik bor nitrür üretiminde bundan sonra yapılacak araştırmalara yol gösterici bir başlangıç olması nedeniyle önemlidir.

Dünyadaki bor rezervlerinin yaklaşık yüzde 70'ine sahip olan ülkemizde yüksek katma değerli teknoloji ürünleri olan uç bor ürünlerinin üretilme yeteneğine ulaşmak ülke ekonomisine önemli katkılar yapacaktır. Bizlere böylesine önemli bir bilimsel konuda katkıda bulunma olanağını sağladığı için TÜBİTAK'a şükranlarımızı sunarız.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
TABLO LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	ix
1. GİRİŞ VE GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. PLAZMA YARDIMLI KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME (PYKBB) YÖNTEMİ İÇİN KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
1.2. ÇIĞLAMA İLE İLGİLİ KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	7
1.3. ÇALIŞMANIN AMACI.....	10
2. GEREÇ VE YÖNTEM.....	11
2.1. KULLANILAN ALETLER.....	11
2.1.1. PLAZMA YARDIMIYLA KİMYASAL BUHAR BİRTİKTİRME (PYKBB) SİSTEMİ.....	11
2.1.2. ÇIĞLAMA SİSTEMİ.....	13
2.2. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ.....	15
2.2.1. FTIR Spektrometre.....	15
2.2.2. UV-Vis Spektrometre.....	15
2.2.3. Profilometre.....	15
2.2.4. Kütle Spektrometresi.....	16
2.2.5. Kimyasal Analiz İçin X Işınlı Fotoelektron Spektrometresi (XPS).....	16
2.3. DENEYSEL YÖNTEM.....	16
2.3.1. Taban Temizliği.....	16
2.3.2. PYKBB Sistemi Deneyleri.....	17
2.3.3. Çığlama Sistemi Deneyleri.....	17
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	18
3.1. PYKBB Sisteminde Üretilen Filmlerin Analizleri.....	18
3.1.1. Ana (Master) Ünitelerde Üretilen Filmlerin Analizleri.....	18
3.1.2. İkincil (Slave) Ünitelerde Üretilen Filmlerin Analizleri.....	32
3.2. Çığlama Sisteminde Üretilen Filmlerin Analizleri.....	45

4.SONUÇ	49
KAYNAKLAR.....	51

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 k-BN ve h-BN'nin fiziksel özellikleri[1,3].....	2
Tablo 1.2. Elmas ve k-BN'nin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması [3]	2
Tablo 1.3. PYKBB Üzerine Kaynak Araştırması	6
Tablo 1.4. Çığlama Üzerine Kaynak Araştırması	9
Tablo 3.5. B10 ve B13 deneylerinin büyütme parametreleri	23
Tablo 3.6. B10 ve B12 deneylerinin büyütme parametreleri	24
Tablo 3.7. B9, B10 ve B12 deneylerinin büyütme parametreleri	25
Tablo 3.8. B10, B14 ve B15 deneylerinin büyütme parametreleri	26
Tablo 3.9. Deneylerin yasak enerji aralıkları	27
Tablo 3.10. B7-15 deneylerinin kalınlık ve büyüme hızları	28
Tablo 3.11. B7-B15 deneylerinin yoğunlukları ve atom oranları	29
Tablo 3.12. İkincil ünite için üretim koşulları.....	32
Tablo 3.13. B17, 23, 26 ve 28 deneylerinin üretim koşulları.....	33
Tablo 3.14. Deneylerin yasak enerji aralıkları	37
Tablo 3.15. Deneylerin kalınlık ve büyüme hızları.....	38
Tablo 3.16. Spektrumlarda gözlemlenen elementlerin tepecik numaraları.....	39
Tablo 3.17. Filmlerin yüzey konsantrasyonları ve atom oranları	43
Tablo 3.18. Çığlama sistemi için üretim koşulları	45
Tablo 3.19. Deneylerin yasak enerji aralıkları	47
Tablo 3.20. Deneylerin kalınlık ve büyüme hızları.....	48
Tablo 21. PYKBB sistemi için literatür değerleri ve büyütme boyunca kapsanabilen değerler.....	49
Tablo 22 Çığlama sistemi için literatür değerleri ve büyütme boyunca kapsanabilen değerler.....	49

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 sp^2 ve sp^3 bağlı BN kristal yapıları [2].....	1
Şekil 3.2 Basıncın Etkisi (B8 ve B9 deneyleri).....	20
Şekil 3.3. Oda sıcaklığında üretilen B40 deneyinin üretildiği gün (mavi) ve 3 gün sonraki (kırmızı) spektrumları	21
Şekil 3.4. 125 °C’de üretilen B43 deneyinin üretildiği gün (mavi) ve 3 gün sonraki (kırmızı) spektrumları.....	21
Şekil 3.5. 250 °C’de üretilen B42 deneyinin üretildiği gün (mavi) ve 3 gün sonraki (kırmızı) spektrumları.....	22
Şekil 3.6. 350 °C’de üretilen B41 deneyinin üretildiği gün (mavi) ve 3 gün sonraki (kırmızı) spektrumları.....	22
Şekil 3.7. Gücün Etkisi (B10 ve B13 Deneyleri)	23
Şekil 3.8. Gerilimin Etkisi (B10 ve B12 Deneyleri)	24
Şekil 3.9. N_2/B_2H_6 Oranının Etkisi (B9,B10 ve B11 deneyleri)	25
Şekil 3.10. Argonun Etkisi (B10,B14 ve B15 deneyleri).....	26
Şekil 3.11. Tipik bir XPS spektrumu (B10 deneyi)	29
Şekil 3.12. B17 deneyinin FTIR spektrumu.....	33
Şekil 3.13. B23 deneyinin FTIR spektrumu.....	34
Şekil 3.14. B26 deneyinin FTIR spektrumu.....	34
Şekil 3.15. B28 deneyinin FTIR spektrumu.....	34
Şekil 3.16. Değişik N_2/B_2H_6 gaz oranlarında üretilen deneylerin spektrumları.....	35
Şekil 3.17. B22 deneyinin üretildiği gün (mavi) ve 7 ay sonraki (kırmızı) spektrumları	36
Şekil 3.18. B36 deneyinin üretildiği gün (mavi) ve 15 gün sonraki (kırmızı) spektrumları	36
Şekil 3.19. Reaktör odacığının kapağındaki contaya saç teli sıkıştırılıp aseton koklatınca elde edilen spektrum	39
Şekil 3.20. B19 deneyinde reaktör odacığına süreç gazları verilmeden önceki spektrum.....	40
Şekil 3.21. B26 deneyinde reaktör odacığına süreç gazları verilmeden önceki spektrum.....	40
Şekil 3.22. B35 deneyinde reaktör odacığına süreç gazları verilmeden önceki spektrum.....	41
Şekil 3.23. B39 deneyinde reaktör odacığına süreç gazları verilmeden önceki spektrum.....	41
Şekil 3.24. B33 deneyinde reaktör odacığına süreç gazları verildikten sonraki spektrum	42
Şekil 3.25. B33 deneyinde reaktör odacığında plazma oluşumu sağlandıktan sonraki geniş spektrum.....	42

Şekil 3.26. B33 deneyinde reaktör odacığında plazma oluşumu sağlandıktan sonraki spektrum	43
Şekil 3.27. B46 ve B50 deneylerinin IR spektrumları	46
Şekil 3.28. B49 deneyinin UV-Vis spektrumu.....	47

ÖZET

Bor nitrür, grafitte çok benzer altıgen (h-BN) yapıda tabakalar halinde veya kübik yapıda (k-BN) elmasa çok yakın özelliklerde bulunabilir. k-BN bilinen malzemeler içinde elmastan sonra en sert olduğundan malzeme endüstrisinde sert metal kaplamalar yapmada (elmastan daha üstün özelliklerde, metal işlemede) kullanılmaktadır. Ayrıca, elmas sadece p-türü katkılanabildiği halde, k-BN hem p hem de n türü katkılanabilmektedir, ve dolayısıyla elektronik devrelerin yapı taşı olan p-n eklemine üretmek olası olduğundan mor-mavi ışık bölgesinde ışık algılayıcısı (detektör) ve yayınlayıcısı (LED) uygulamasına açıktır. k-BN tabanlı bu devre elemanlarının, opto-elektronik yatkınlıkları yanında, elmastan daha yüksek bir yasak enerji aralığına sahip olmalarından dolayı çok daha yüksek sıcaklık ortamlarında kullanılmalarını sağlanabilir.

Son yıllarda yapılan araştırmalar k-BN'nin plazma ortamında Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) veya Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB) yöntemleri ile üretilebileceğini göstermiştir. Ancak bu çalışmalar biriktirilen maddenin özelliklerine (k-BN içeriği ve mekanik gerilim) ve birikme hızına etki eden üretim parametrelerinin (kullanılan bor ve azot kaynakları, kullanılan gaz kompozisyonu, kaplanan yüzeyi oluşturan madde(taban), uygulanan plazma yoğunluğu, RF gücü, bias voltaj, taban sıcaklığı) nasıl etki ettiğini sistematik bir yaklaşımla incelememiştir.

Elde, çevre birimleri ile birlikte, kurulu bulunan hem FBB, hem de KBB düzenekleriyle (yapılabilir bazı değişiklikler ve eklerle), yukarıda sözü edilen sistematik çalışma olanaklar çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Başka bir deyişle hem RF hem de MW kullanan KBB ve magnetron Çığlama kullanan KBB teknikleriyle büyütülen filmler, eldeki ve proje bütçesiyle sağlanan ölçüm/test düzenekleriyle çözümlenmiştir. Böylece üretim test döngüsü yinelenerek hedeflenen mekanik ve opto-elektronik özellikte k-BN ince filmleri ve ondan üretilebilecek yapıları oluşturan en uygun üretim koşulları belirlenmeye çalışılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Kübik Bor Nitrür, Plazma, Kimyasal Buhar Biriktirme, Fiziksel Buhar Biriktirme, İyon Yoğunluğu, Voltaj Farkı

ABSTRACT

Boron nitride can be found in hexagonal structure (hBN) which is very much like graphite or in cubic structure with properties very close to those of diamond. Since cBN is the hardest known material after diamond is used in making hard metal covers (used in metal machining with superior properties to diamond). In addition, while diamond can be doped only in p type both p and n type doping is possible in cBN, therefore cBN can be used to make p-n junction which is a basic part of the microelectronic circuits. That means cBN can be used to make a detector or Light Emitting Diode (LED) in violet-blue region. In addition to these optoelectronic properties, cBN based circuit parts are expected to withstand very high temperatures due to the higher forbidden energy gap of cBN compared to that of diamond.

Recent studies have shown that cBN can be produced by Physical Vapor Deposition (PVD) and Chemical Vapor Deposition (CVD) in plasma. But these studies have failed to determine) how all of the production parameters (boron and nitrogen sources, composition of the gas used, the material covered (substrate), plasma density, RF power, bias voltage, substrate temperature) affect on the properties (cBN content and mechanical stresses) and the deposition rate of the product with a systematic approach.

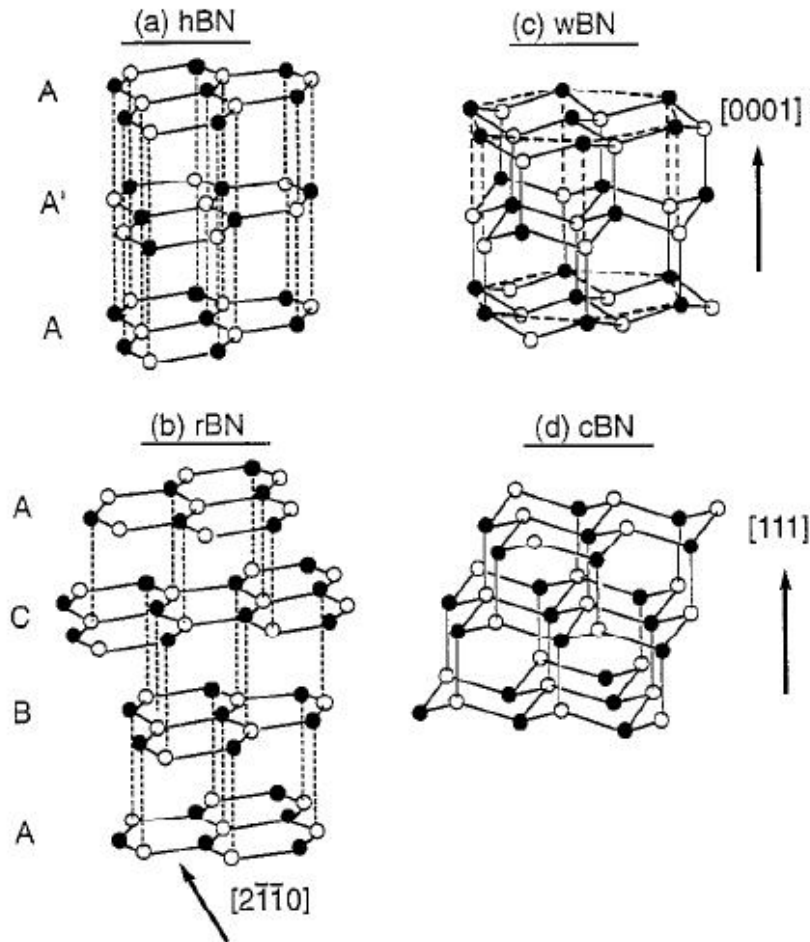
The systematic study was realized in the range of available experimental ability of the present PVD and CVD equipment and accessories with some possible additions and changes. The cBN films were produced in the plasma equipment and was studied with the measurement and testing facilities that already exist in addition to measurement and testing equipment acquired within the budget of this project. The optimum production conditions of cBN with desired mechanical and optoelectronic properties were studied experimentally.

Keywords: Cubic boron nitride, Plasma, Physical vapor deposition, Chemical Vapor deposition, Ion density, Bias Voltage

1. GİRİŞ VE GENEL BİLGİLER

Bor nitür (BN), karbona benzer kristal yapılarına, faz dönüşümlerine sahip olması ve taşıdığı yüksek ısıl şok direnci, ısıl iletkenlik, elektriksel yalıtkanlık, kimyasal kararlılık, yağlayıcılık gibi özellikleri nedeniyle endüstride geniş kullanım alanı bulmaya aday inorganik bir malzemedir[1].

BN, karbona benzer olarak sp^2 ve sp^3 bağlı fazlara sahiptir. sp^2 bağlanma sonucunda hekzagonal ve rombohedral BN (h-BN ve r-BN); sp^3 bağlanma sonucunda ise kübik ve würtzitik BN (k-BN ve w-BN) yapılar oluşur. Bu yapılar Şekil 1.1'de gösterilmiştir. k-BN bir çok yönden elmasa benzerken, h-BN ise diğer bir karbon yapısı olan grafitte benzemektedir. k-BN ve h-BN'nin fiziksel özellikleri Tablo 1.1'de verilmiştir.



Şekil 1.1 sp^2 ve sp^3 bağlı BN kristal yapıları [2]

Tablo 1.1 k-BN ve h-BN'nin fiziksel özellikleri[1,3]

Özellikler	k-BN	h-BN
Yoğunluk (g/cm ³)	3.48	2.27
Termal İletkenlik, 25 °C (W/m.K)	1300	55
Dielektrik Sabiti	5.8	42
Ergime Sıcaklığı (°C)	2973	2700
Oksitlenme Sıcaklığı (°C)	1200	980

k-BN elmastan sonra bilinen en sert malzemedir. Oksitlenme sıcaklığı ise 1200 °C olup elmastan (600 °C) çok daha yüksektir. Bunun yanı sıra elmas, demir bileşikleriyle kimyasal tepkime verirken, k-BN tepkime vermez. Ayrıca, elmas sadece p-türü katkılanabildiği halde, k-BN hem p- hem de n-türü katkılanabilmektedir, ve dolayısıyla elektronik devrelerin yapı taşı olan p-n eklemine üretmek olası olduğundan mor-mavi ışık bölgesinde ışık algılayıcısı (detektör) ve yayınlayıcısı (LED) uygulamasına açıktır. k-BN tabanlı bu devre elemanlarının, opto-elektronik yatkınlıkları yanında, elmastan (5.51 eV) daha yüksek bir yasak enerji aralığına (6.2-6.6 eV) sahip olmalarından dolayı çok daha yüksek sıcaklık ortamlarında kullanılmalarını sağlamaktadır. Elmas ve k-BN'nin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması Tablo 1.2'de verilmiştir.

Tablo 1.2. Elmas ve k-BN'nin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması [3]

Özellikler	Elmas	k-BN
Yoğunluk(g/cm ³)	3.51	3.48
Sertlik(GPa)	100	75
Elastik Modülü(GPa)	1140	850
Termal Geçirgenlik (W/cmK)	20	13
Oksitlenme Sıcaklığı (°C)	600	1200
Refraktif İndeks	2.417	2.117
Yasak Enerji aralığı (eV)	5.51	6.2-6.6
Demir Bileşiklerine Karşı Reaktifliği	Yüksek	-

k-BN, ince film kaplamaları halinde Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB) veya Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) yöntemleri ile elde edilir [4]. KBB metotlarına örnek olarak elektron siklotron rezonans plazma KBB ve plazma KBB verilebilir. Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) metotlarına ise magnetron Çığlama (sputtering) ve iyon ışınlama yardımıyla kaplama örnekleri verilebilir. KBB metotları mali açıdan ucuzluk, ürün kalitesi, ve geniş alan ve 3 boyutlu kaplama gibi avantajlara sahiptir.

Birçok k-BN biriktirme sürecinde plazmaya ihtiyaç duyulur. Plazma, bir gazın sıcaklığı artırılarak veya yüksek frekanslı elektrik alanı yaratılarak oluşturulabilir.

Laboratuar ortamında ince film üretirken genellikle, göreceli olarak düşük basınçta mikrodalga gibi yüksek frekanslı elektrik alanında bir gaz içinde akkor boşalma (glow discharge) plazma oluşturulur. Bu tür bir plazmada aşağıdaki olaylar meydana gelmektedir[1]:

- Yüksek frekanslı elektrik alanında (RF), gazlar elektronlara ve iyonlara iyonize olurlar. Çok küçük kütleleriyle elektronlar 5000K veya daha yüksek enerji seviyelerine çok hızlı bir şekilde ivmelendirilirler.
- Daha büyük ataletle sahip olan daha ağır iyonlar alan yönündeki hızlı değişikliklere cevap veremezler. Bunun sonucunda, sıcaklıkları ve plazmanın sıcaklığı elektron sıcaklığının tersine düşük kalır.
- Yüksek enerjili elektronlar gaz molekülleriyle çarpışarak reaktif kimyasal madde türlerinin ayrışmasıyla ve oluşmasıyla ve kimyasal tepkimenin başlamasıyla sonuçlanırlar.

Çılama tekniği de ince film kaplamalarında kullanılan FBB metotlarından birisidir. Çılama basitçe, enerjik nötr atomların ya da iyonların yüksek enerjiyle hedefi bombardımanı sonucu yüzeyden koparılmasıdır [5]. Başka bir deyişle, yaratılan çarpışmalar sayesinde yüzeyden atom kopararak bir çeşit yüzeyi temizleme yöntemi olarak da düşünülebilir [6]. Yüzeyden koparılan bu atomlar plazma ortamında tabanların üzerine biriktirilir.

1.1. PLAZMA YARDIMLI KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME (PYKBB) YÖNTEMİ İÇİN KAYNAK ARAŞTIRMASI

Carreno et al. [7] başlangıç gazları olarak diboran (B_2H_6) ve nitrojen (N_2) kullanarak silikon tabanlar üzerine bor nitrür ince filmler büyütülmüştür. Basıncı 1 Torr'un altında tutarak sıcaklığın, RF gücünün ve N_2/B_2H_6 oranının üretilen filmlerin yapılarına etkilerini incelemiştir. Tüm deneylerde hekzagonal bor nitrür (h-BN) elde etmiştir. Sıcaklığın film yapısına bir etkisi olmadığı gözlemlense de yüksek RF güçlerinde ve gaz oranlarında, filmlerin hekzagonal kristallikleri bozulmuştur.

Abdellaoui et al. [8] bor kaynağı olarak boran dimetilamin ($BH_3NH(CH_3)_2$) kullanmış, 320 °C, 120 mTorr, ve 500W MW plazma gücünde, h-BN filmler üretmiştir. Taşıyıcı gaz olarak argon, nitrojen kaynağı olarak da N_2 gazı kullanmıştır. Yapısal ve optik ölçümler için silikon ve kuartz tabanlar kullanılmış ve yasak enerji aralığı 3.6 eV olarak hesaplanmıştır.

Mekki et al. [9] $B_2H_6-H_2-NH_3$, $B_2H_6-N_2$, ve $B_2H_6-N_2-Ar$ gaz karışımlarını kullanarak üretilen filmlerin yapısal analizini yapmıştır. Deneyler, 300 °C ve 4 mW. μm^{-2} 'de yapılmıştır. FTIR ve Raman spektrumlarından üretilen filmlerin hekzagonal yapıda olduğu görülmüştür.

Rossi et al. [10] $BCl_3-N_2-H_2-Ar$ gaz karışımı ile, 300 °C, 500W, ve 53 Pa'da silikon tabanlar üzerine BN filmler büyütülmüştür. Üretilen filmlerde maksimum 15-20 % kübik BN (k-BN) gözlemlenmiştir.

Vilcarromero et al. [11] $B_2H_6-N_2-H_2$ karışımındaki gazların akış hızlarının üretilen filmlerin yapısına etkilerini araştırmıştır. Yüksek diboran akış hızlarında (yani düşük N_2/B_2H_6 oranında), hekzagonal kristaller elde edilirken; düşük diboran akış hızlarında kübik yapı oluşumu gözlenmiştir.

Soltani et al. [12] boran dimetilamin kullanarak mikrodalga PYKBB sisteminde BN filmler üretmiştir. Kübik yapı oluşumu sağlanması için tabanlara 30-200 V arasında negatif gerilim uygulamıştır. Uygulanan RF gücü 7-25 W arasında iken, MW gücü 200-500 W arasında değiştirilmiştir. Sıcaklık 300 °C'de sabit tutulmuştur. -160V'da üretilen filmlerde k-BN oranı %95'ten fazla olmakla beraber, bu filmlerin 6 ay içinde tabandan soyulmadığı görülmüştür.

Deb et al. [13] boran-amonyak ve nitrojen gazlarını kullanarak, 623-773 K sıcaklık, 200-250 W RF gücü aralığında üretilen BN filmleri incelemiştir. Filmler yapısal ve optik ölçüm yapılabilmesi için silikon ve kuartz tabanlar üzerine büyütülmüştür. 623 K, 0.5 mbar, ve 200 W'ta büyütülen film, yaklaşık % 50 k-BN içermekte ve 6 eV yasak enerji aralığına sahiptir..

Chan et al. [14] MW PYKBB sisteminde, flor kimyası kullanarak BN filmler üretmiştir. Gaz karışımı olarak He-Ar-N₂-BF₃-H₂ kullanmış, üretim koşulları olarak da 1400W MW gücü, 1.6 mTorr, 900 °C, -40V belirlenmiştir. Bu şartlar altında büyütülen filmin % 85 k-BN olduğu ve kalınlığının da 1.1 µm olduğu ölçülmüştür. Bu yöntemle ve bu koşullarda düşük stresli filmler üretilebileceği, yani kalın kaplamalar yapılabileneceğini göstermiştir.

Battiston et al. [15] maksimum k-BN oranını elde etmek için plazma gücünü optimize etmiştir. Bor kaynağı olarak boran dimetilamin kullanmıştır. Üretim Ar-N₂ atmosferinde, 80-90 Pa basınçta ve 280-550 °C aralığında yapılmıştır. Sıcaklıktan bağımsız olarak, 330 W'a kadar sadece hekzagonal yapının oluştuğu gözlemlenmiştir. Üretilen h-BN filmlerin, azot altında 1000 °C'de ve atmosfer basıncında tavlanması yapının tamamen kübiğe dönmesini sağlamış ve bu sıcaklığın bu dönüşüm için eşik değeri olduğu saptanmıştır.

PYKBB üzerine yapılan kaynak araştırmasının bir özeti Tablo 1.3'te sunulmuştur.

Tablo 1.3. PYKBB Üzerine Kaynak Araştırması

Kaynakça	Taban	Taban Sıcaklığı (°C)	Güç (W)	Kimyasallar	Basınç	Taban Gerilimi (V)	Maksimum k-BN (%)
Battiston et al. [15]	Si	280-550	330 (RF)	BH ₃ NH(CH ₃) ₂ - Ar- N ₂	80-90 Pa		-
Chan et al. [14]	Si	900	1400 (MW)	He-Ar-N ₂ -BF ₃ - H ₂	1.6 mTorr	-40	85
Deb et al. [13]	Si, Kuartz	350	200 (RF)	BH ₃ NH ₃ -N ₂	0.5 mbar	-	50
Soltani et al. [12]	Si	300	7-25 (RF) 200-500 (MW)	BH ₃ NH(CH ₃) ₂ - Ar- N ₂	0.06-0.2 torr	-160	95
Vilcarronero et al. [11]	-	-	-	B ₂ H ₆ -N ₂ -H ₂	-	-	-
Rossi et al. [10]	Si	300	500 (RF)	BCl ₃ -N ₂ -H ₂ -Ar	53 Pa	-140	20
Mekki et al. [9]	Ni-Cr coated Si, Si, Corning glass	300	-	B ₂ H ₆ -H ₂ -NH ₃ , B ₂ H ₆ -N ₂ , B ₂ H ₆ -N ₂ -Ar	-	-	-
Abdellaoui et al. [8]	Si, Kuartz	320	500 (RF)	BH ₃ NH(CH ₃) ₂	120 mTorr	-	-
Carreno et al. [7]	Si	200-500	-	B ₂ H ₆ -N ₂	1 Torr	-	-

1.2. ÇIĞLAMA İLE İLGİLİ KAYNAK ARAŞTIRMASI

Ulrich et al. [16] RF magnetron çığlama sisteminde, h-BN hedefini 300W RF gücü altında argon iyon bombardımanına tutarak yüksek saflıkta k-BN filmler üretmiştir. Filmlerde oluşan gerilim (stress) incelenmiş ve bu gerilimi azaltmak için altı değişik metot önerilmiştir; (1) Yüksek taban sıcaklıklarında üretim, (2) üretim sonrası tavlama, (3) üretim sonrası iyon implantasyonu, (4) yapıya karbon ya da silikon eklenmesi, (5) çok katlı malzeme yaklaşımı, (6) üretim koşullarının optimize edilmesi.

Zhou et al. [17] silikon taban yerine nikel taban kullanarak BN filmler üretmiştir. Üretim Ar/N₂ gaz ortamında, 10-15 mTorr basınçta yapılmıştır. Taban sıcaklığı 600 °C olarak tutulmuş ve 60-80 W gibi düşük bir RF gücü uygulanmıştır. 150-300 V aralığında uygulanan negatif gerilim sonucunda % 90'a varan kübik yapı gözlemlenmiştir. Bu deney sonucunda kaliteli ve yüzeyden soyulmayan k-BN filmlerin nikel tabanlara da başarıyla büyütülebileceği gösterilmiştir.

Jiang et al. [18] üretim esnasında gerilimin değiştirilmesinin etkilerini incelemiştir. Üretim koşulları 250 °C, 330 W RF gücü, 1.5 x 10⁻³ mbar, ve Ar/N₂ gaz karışımıdır [9:1]. -75 V taban geriliminde ilk kübik yapı oluşumu sağlanmış ve bu yapının büyüme evresinde gerilim -50 V'a düşürülmüştür. İki adımda üretilen filmlerin, tek voltajda üretilen filmlere göre, daha az stresli olduğu ve daha yüksek k-BN içerdiği saptanmıştır.

Ding et al. [19] taban geriliminin, sıcaklığın, Rf gücünün ve Ar/N₂ gaz oranının üretilen filmlerin yapısına etkilerini incelemiştir. Kübik yapı oluşması için -150 V geriliminin eşik değeri olduğu saptanmıştır. Yüksek taban sıcaklığının kübik yapıya katkıda bulunduğu anlaşılmıştır. Güç artırımı, büyüme hızını olumlu etkilese de, yapıya bir katkı sağlamamıştır. 800 W, 400 °C, ve -150 V'ta en yüksek % 75 k-BN elde edebilmek için olan optimum gaz oranı 5 olarak bulunmuştur.

Kotake et al. [20] kullanılan tabanın latis parametreleri ve kristal yapısının, üretilen BN filmlerin yapısıyla olan ilişkisini incelemiştir. Filmler, çığlama sisteminde Cu, Ni-Cu alaşımı ve silikon üzerine büyütülmüştür. Cu üzerinde büyütülen filmin k-BN oranı $Ni_{0.8}-Cu_{0.2}$ alaşımının üç katı çıkarken, en az oranın silikon üzerindeki filmde olduğu görülmüştür. Bu sonuçlardan latis uyumunun, daha kararlı k-BN film oluşumunda etkili olduğu anlaşılmıştır.

Le et al. [21] çığlama sisteminde taban sıcaklığının üretilen filme etkilerini araştırmıştır. Kübik yapı oluşumu için bir sıcaklık eşik değeri olmadığını göstermiştir. Oda sıcaklığında, -200 V taban geriliminde azotun N_2/Ar gaz karışımında % 7'yi geçmesi halinde kübik yapı oluştuğunu göstermiştir. Düşük sıcaklıklarda üretilen filmlerin daha az stresli olduğu görülmüştür. Diğer taraftan yüksek sıcaklıkta üretilen filmlerin daha yüksek oranda k-BN içerdikleri saptanmıştır.

Caicedo et al. [22] kübik yapı oluşumu için DC ve RF gerilim eşik değerlerini incelemiştir. -150 V DC gerilimden düşük ve -90 V RF gerilimden düşük uygulanan gerilimlerde sadece h-BN oluşmuştur. AFM ile de üretilen filmin 3 katmandan oluştuğu görülmüştür. İlk katman 100 nm kalınlığında amorf BN (a-BN), ikinci katman 50 nm kalınlığında h-BN ve bu 150 nmden sonraki katman ise k-BN olarak büyümüştür.

Çığlama üzerine yapılan kaynak araştırmasının bir özeti Tablo 1.4'de sunulmuştur.

Tablo 1.4. Çıglama Üzerine Kaynak Araştırması

Kaynakça	Magnetron Gücü (W)	Taban	Taban Sıcaklığı (°C)	Gaz Karışımı	Basınç	Taban Gerilimi (V)	Maksimum k-BN (%)
Caicedo et al. [22]	120	Si	300	Ar:N [19:1]	4×10^{-2} mbar	-150	85
Le et al. [21]	400	Si	200	Ar:N ₂ [9:1]	2.6×10^{-3} mbar	-200	90
Kotake et al. [14]	180	Cu-Ni alloy, Si	27-727	Ar:N ₂ [7:3]	2×10^{-4} Pa	-200	-
Ding et al. [19]	800	Si	400	Ar:N ₂ [5:1]	3×10^{-3} Torr	-150	75
Jiang et al. [18]	330	Si	250	Ar:N ₂ [9:1]	$1.3-15 \times 10^{-3}$ mbar	-50 to -80	96
Zhou et al. [17]	60-80	Ni	400-500	Ar:N ₂ [5:1]	10-15 mTorr	-150 to -300	90
Ulrich et al. [16]	300	Si	500-600	Ar	0.08 Pa	-	-

1.3. ÇALIŞMANIN AMACI

Son yıllarda yapılan araştırmalar k-BN'nin plazma ortamında Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) veya Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB) yöntemleri ile üretilebileceğini göstermiştir. Ancak bu çalışmalar biriktirilen maddenin özelliklerine (k-BN içeriği ve stres) ve büyüme hızına etki eden üretim parametrelerinin (kullanılan bor ve azot kaynakları, kullanılan gaz kompozisyonu, kaplanan yüzeyi oluşturan madde (taban), RF ve MW güçleri, taban gerilimi, taban sıcaklığı) nasıl etki ettiğini sistematik bir yaklaşımla incelememiştir. Her araştırmada başka başka parametreler incelenmiş veya ölçölmüş, sanayi üretimine yönelik sonuçlar çıkarmak mümkün olmamıştır. Bu nedenle yapılacak sistematik bir araştırma teknik ve bilimsel açılardan bilgi birikimine önemli bir katkı oluşturacaktır.

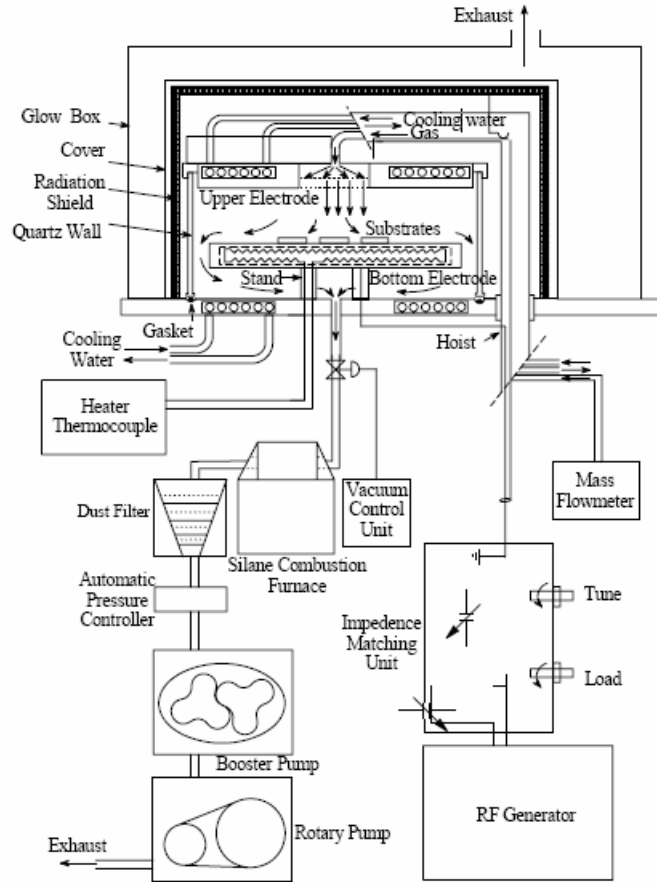
2. GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. KULLANILAN ALETLER

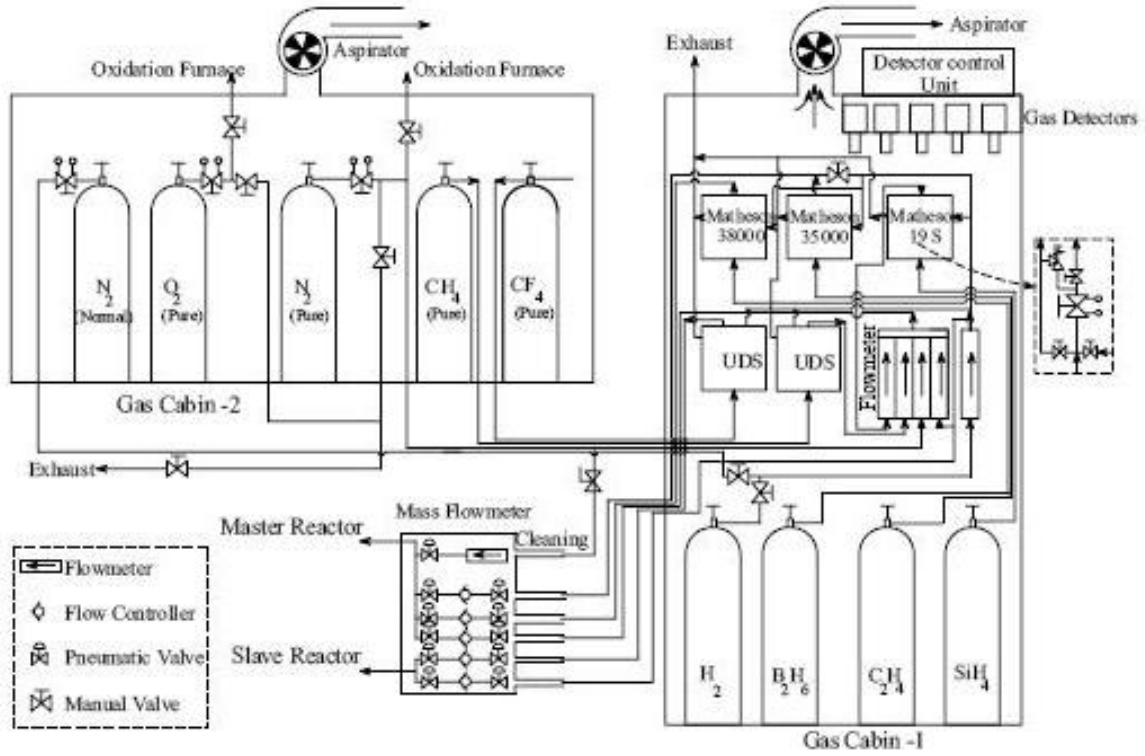
2.1.1. PLAZMA YARDIMIYLA KİMYASAL BUHAR BİRTİKTİRME (PYKBB) SİSTEMİ

PYKBB sistemi iki ayrı reaksiyon (ya da aşındırma) odacığından oluşmaktadır. Ana (master) odacık, RF güç kaynaklı plazma biriktirme sistemi, ikincil (slave) odacık ise, hem RF hem de MW güç kaynaklı plazma biriktirme sistemidir (ihtiyaca göre ikisi aynı anda kullanılabilir). İki odacık da aynı kontrol ünitesi tarafından işletilmektedir. Şekil 2.1’de ana (master) odacık gösterilmiştir.

Diboran ve silan gibi bazı süreç gazları reaktifliklerinin yanı sıra toksik ve yanıcı oldukları için bu gazlar bir kabin içerisinde tutulmaktadır. Bu kabinin havası her dakika değiştirilmektedir [23]. Gaz kabini Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 PYKBB sisteminin ana odacığı [24]



Şekil 2.2 Gaz Kabini [24]

Bu yanıcı ve toksik gazları doğrudan havaya vermek bir güvenlik meselesi olduğundan, reaksiyon odacıkları ve pompa arasına 800 °C’de çalışan bir yanmalı fırın (combustion furnace) konmuştur. Fırındaki yanma sonucunda, kullanılan gazlara göre bor ya da silikon tozu oluşma ihtimali vardır. Bu tozların pompaya ulaşip, pompaya zarar vermesi ihtimalini ortadan kaldırmak için bir toz filtresi kullanılmaktadır. Bu süreç sırasında gaz hatları sürekli azotla tahliye (purge) edilmiştir.

Maksimum 300 W güç üretebilen RF güç kaynağına 13.56 MHz’lik bir RF sinyali verilmektedir [23]. Yansıyan gücü minimuma indirmek için, elektrotlara uygulanan RF gücünü elle kontrol edilen empedans eşleştirme ünitesi kullanılmaktadır.

Ana (master) ünite 24 cm çapında elektrodla sahip kapasitatif eşleme (capacitative coupling) tipi reaktördür. Elektrodlar arasında 60 mm'lik bir mesafe vardır. RF gücü üst elektoda uygulanmaktadır. Proses gazları, odacığa üst elektrodun ortasından verilmektedir. Tabanlar 400 °C'ye kadar ısıtılabilen alt elektroda yerleştirilmektedir. Bunun yanı sıra gerilim (bias) de alt elektroda uygulanmaktadır. Sistemde ısınma sorunu yaşayabilecek her eleman soğutma suyuyla soğutulmaktadır.

İkincil (slave) ünite de bir kapasitatif eşleme (capacitative coupling) tipi reaktördür, fakat bu ünitenin ana üniteden farklı olarak bir MW güç üretici vardır. Bu üreteç reaktörün üstünden sisteme 800 W'lık bir güç vermektedir. Aynı zamanda, 18 cm çapında olan alt elektroda RF gücü uygulanabilmektedir. Proses gazları üst elektrodun kenarlarından odacığa verilmektedir. Tabanlar yine gerilim (bias) uygulanabilen alt elektroda yerleştirilmektedir. Fakat ikincil odacığın bir ısıtma sistemi olmadığından tabanları ısıtmak mümkün olmamaktadır. Bu ünitenin en göze çarpan özelliği ise odacığa kütle spektrometre bağlantısıdır. Bu sayede *in situ* gaz analizi yapılabilmektedir.

2.1.2. ÇIĞLAMA SİSTEMİ

Univex 450, termal buharlaştırma, electron ışını buharlaştırma (electron beam evaporation), akkor boşalma (glow discharge) ve çığlama proseslerini gerçekleştirebilen çok yönlü bir vakum kaplayıcısıdır. Tüm sistem paslanmaz çelikten yapılmıştır. Ağır odacık kapağını kaldırmak için ayrı bir kaldırma ünitesi bulunmaktadır. Univex 450, örnek tutacağı, pompalar, ısıtıcı, ve kalınlık monitörü gibi birçok parçadan oluşmaktadır.

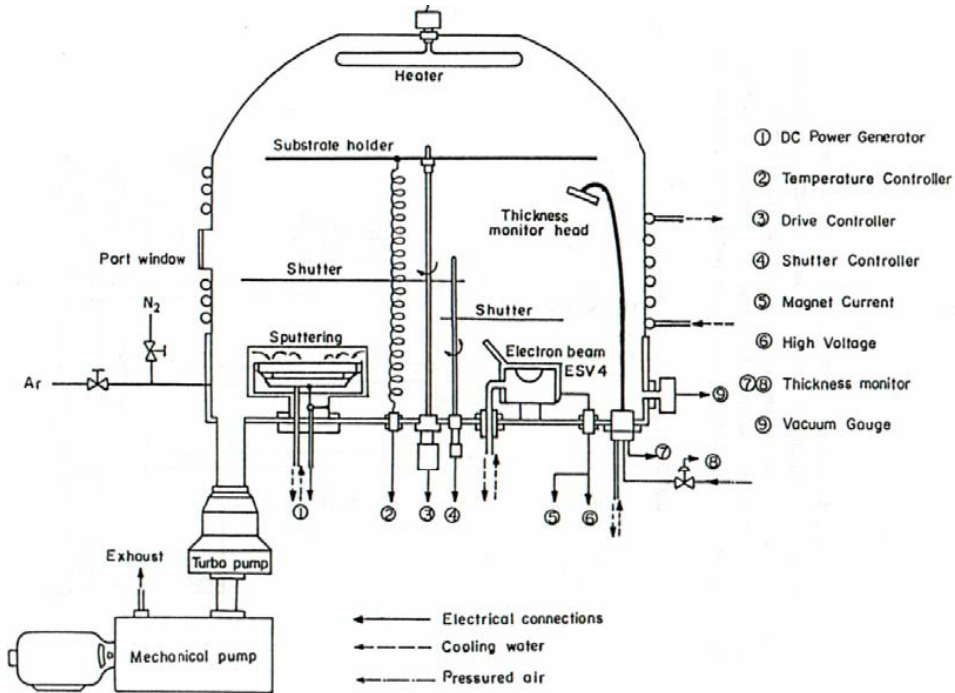
Örnek tutacağı 0-150 rpm hız aralığında döndürülebilmektedir. Bu dönme kaplamanın düzenli olmasını sağlamaktadır. Kızılötesi bir ısıtıcı yardımıyla örnekler 400 °C'ye kadar ısıtılabilir.

Pompalama sistemi, mekanik ve turbomoleküler pompaların seri bağlanmasından oluşmaktadır. Bu seri bağlanma, pompaların aynı anda başlatılabilmesine, yani pompa açma/kapama sırasının ortadan kalkmasını sağlamıştır. Mekanik pompa basıncı 0.1 torr'a düşürdükten sonra çalışmaya başlayan turbomoleküler pompa basıncı 10^{-7} torr mertebesine

indirmektedir. Vakum seviyesini gösteren iki gösterge (gauge) vardır; bunlar pirani (10^{-3} torr'a kadar) ve iyon (daha yüksek vakumlar) ölçekleridir.

Üretilen filmin kalınlığı, XTC kalınlık ekranı ve kontrol ünitesi tarafından gösterilir. Film kalınlığı, piezoelektrik kristalin rezonant frekansından ölçülür. Fakat, taban ve kristal üzerindeki büyüme hızları farklı olabileceğinden, taban üzerindeki kalınlık için bir düzeltme faktörü kullanılmalıdır.

Univex 450 sisteminin çığlama ünitesi, Şekil 2.3'te görüldüğü gibi düzlemsel magnetron saçtırımı sistemidir. Anodun, katodu annulus geometrisiyle çevrelemesi sonucunda iyonlar, katoda eğik ($>45^\circ$) açıyla yönlendirilmektedirler. Elektron kaybını en aza indirmek için yuvarlak mıknatıs hedefin (target) altına yerleştirilmiştir. Hedefe yüksek güç verildiğinden dolayı, sürekli soğutulması gerekmektedir. Soğutma işlemi soğutma suyuyla yapılmaktadır.



Şekil 2.3 Univex 450 Sistemi [23]

2.2. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Karakterizasyon yöntemleri olarak Kızıl-Altı (FTIR), Mor-Üstü-Görünür Bölge (UV-Vis), kimyasal analiz için elektron spektroskopu (ESCA) ya da diğer adıyla x-ışınlı fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve kütle spektrometreleri (MS) ile profilometre kullanılmıştır.

2.2.1. FTIR Spektrometre

Üretilen filmlerin bağ yapısının belirlenmesi için gereken kızılaltı (IR) optik soğurma ölçümleri Nicolet 520 FTIR spektrometre ile gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerde, kızıl altında saydam olan silisyum pul tabanlar kullanılmıştır.

2.2.2. UV-Vis Spektrometre

Üretilen filmlerin optik özelliklerinin belirlenebilmesi için 200 – 1100 nm dalga boyu aralığında geçirgenlik modunda çalışan Perkin Elmer Lambda 2S UV-Vis spektrometre kullanılmıştır. Ölçümler yasak enerji aralığı BN filmlerinkinden daha büyük olan kuvarz tabanlı numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir.

2.2.3. Profilometre

Film kalınlıkları, gölge maskesi yöntemiyle oluşturulan basamakların yüksekliğinin AMBIOS XP-2 profilometreyle ölçülmesi sonucu belirlenmiştir. Bu ölçümlerde, taban olarak, geniş yüzeyli cam levhalar kullanılmıştır.

2.2.4. Kütle Spektrometresi

Reaksiyon esnasında sistemin içinde olan ve oluşan gaz ve radikallerin anlaşılması için Hiden Analytical HPR 30 Kuadropol Kütle Analizörü kullanılmıştır. Bunun yanı sıra kaçak kontrolleri için de bu analizörden faydalanılmıştır.

2.2.5. X Işınlı Fotoelektron Spektrometresi (XPS)

Film yüzeyindeki atom oranlarının belirlenmesi için kullanılmıştır. Ölçümler, Merkezi Laboratuvar'da Specs EA 200 spektrometresiyle yapılmıştır. X-Işını kaynağı olarak Mg K α (1253.6eV) kullanılmıştır. Ölçümler için 1x1 cm'lik cam üzerine büyütülen filmler kullanılmıştır. XPS ölçümleri için, filmlerin yüzeydeki karbon kirliliği nedeniyle argon ile çığlayarak yüzeyden ince bir tabaka kaldırılmıştır. Karbon kirliliği azaltıldıktan sonra filmlerin detaylı analizleri yapılmıştır.

2.3. DENEYSEL YÖNTEM

2.3.1. Taban Temizliği

Üretilen filmleri yapısal ve optik ölçümlerinin yapılabilmesi için her üretimde iki yüzü parlatılmış silikon (100) plakalar, cam mikroskop lamelleri ve kuvarz plakalar taban olarak kullanılmıştır. Film üretimi, büyütme şartlarının yanı sıra tabanların temizliğinden de etkilenmektedir. Bu nedenle her üretim öncesi titiz bir taban temizliği yapılmaktadır.

2.3.1.1. Cam ve Kuvartz Temizliği

Cam ve kuvartz temizliğinde takip edilen adımlar şunlardır;

1. Deterjanlı suda 5 dakika kaynatmak.
2. Trikloroetilen (C₂HCl₃) içerisinde 3 dakika kaynatmak.
3. H₂O₂:H₂O (1:1) karışımında 3 dakika kaynatmak.

Tüm bu adımlardan sonra tabanlar deiyonize suda (DW) durulanıp, ultrasonik banyoda 3 dakika yıkanma sürecine tabi tutulurlar.

2.3.1.2. Silikon Temizliği

Silikon temizliğinde takip edilen adımlar şunlardır;

1. $H_2O:NH_4OH:H_2O_2$ (6:1:1) karışımında 5 dakika kaynatılır.
2. $H_2O:HCl:H_2O_2$ (6:1:1) karışımında 10 dakika kaynatılır.
3. $H_2O:HF$ karışımında 30 saniye bekletilip azotla kurutulur.

İlk iki adımdan sonra tabanlar deiyonize suda (DW) durulanıp, ultrasonik banyoda 3 dakika yıkanma sürecine tabi tutulurlar.

Temizlik işlemi biter bitmez, tabanlar reaktöre yüklenir. Üretime başlanmadan önce tabanlar, nitrojen plazmasında 5 dakikalık son temizliğe tabi tutulurlar.

2.3.2. PYKBB Sistemi Deneyleri

Deney parametreleri; biriktirme basıncı, taban sıcaklığı, uygulanan güç, tabana uygulanan gerilim, N_2/B_2H_6 gaz oranı olarak özetlenebilir. Üretime başlanmadan önce temizlenen tabanlar reaktörlere yerleştirilmiş ve odacıklar vakuma alınmıştır. Bu sırada ana üniteye taban sıcaklığı istenilen değere ayarlanmıştır. Basıncı $3-5 \times 10^{-3}$ torr'lara ulaşınca, tabanlar nitrojen plazmasında 5 dakika süresince temizlenmiştir (aşındırılmıştır). Bu işlemden sonra proses gazlarının akış hızları, biriktirme basıncı, gerilim istenilen değerlere ayarlanmış peşisıra sisteme RF ve/veya MW güç verilerek plazma oluşturulmuş ve reaksiyon başlatılmıştır.

2.3.3. Çığlama Sistemi Deneyleri

Deney parametreleri; biriktirme basıncı ve hedefe uygulanan güç olarak özetlenebilir. Üretime başlanmadan önce temizlenen tabanlar sisteme yerleştirilmiş ve odacık yüksek vakuma (10^{-9} bar) alınmıştır. Sonra argon gazı ağılıp, basıncı $1-10 \times 10^{-6}$ bar'lara ulaşınca plazma oluşturulmuş ve buhar biriktirmeye başlanmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. PYKBB Sisteminde Üretilen Filmlerin Analizleri

3.1.1. Ana (Master) Ünite Üretilen Filmlerin Analizleri

Ana ünite de biriktirilen filmlerde, nitrojen kaynağı olarak saf azot gazı, bor kaynağı olarak ise B_2H_6 kullanılmıştır. Taban olarak silisyum pul, cam ve kuvarz levhalar kullanılmıştır. Büyütme deneylerinin üretim koşulları Tablo 3.1’de verilmiştir.

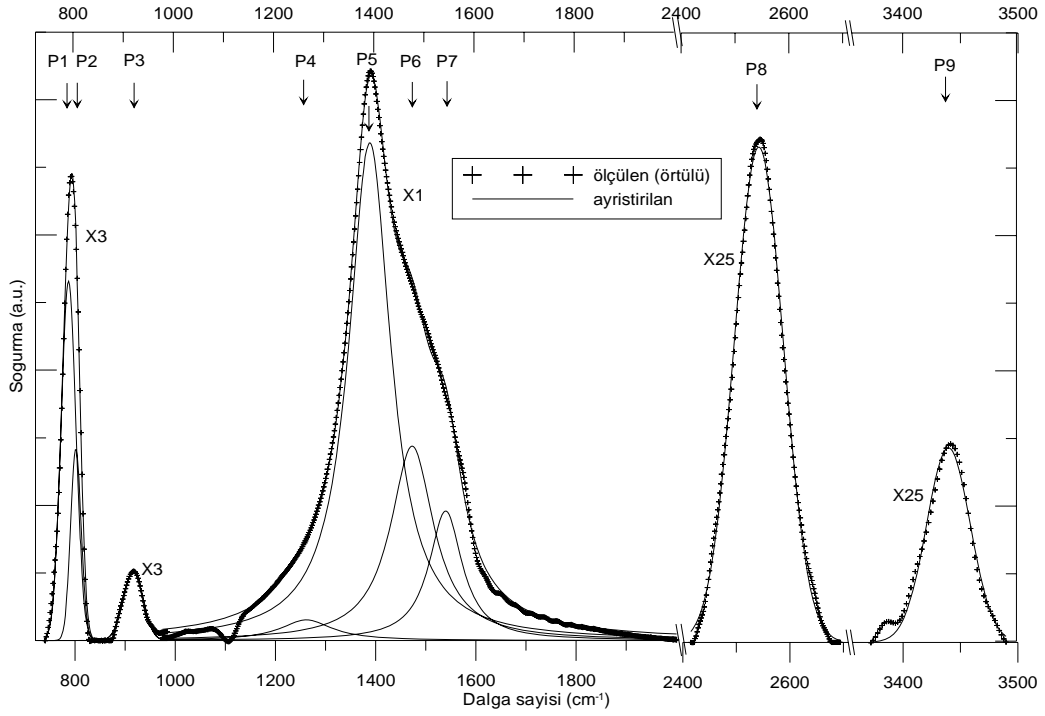
Tablo 3.1. Ana ünite için üretim koşulları

Deney Adı	RF (W)	Gerilim (V)	Akış Hızları (cm^3/dak)				Basınç (mTorr)	N_2/B_2H_6 Oranı (molar)	Taban Sıcaklığı ($^{\circ}C$)
			N_2	B_2H_6	Ar	Toplam			
B7	200	-80	18	30	-	48	500	4	250
B8	200	-250	18	30	-	48	500	4	250
B9	200	-100-200	18	30	-	48	100	4	250
B10	200	-100-150	30	20	-	50	100	10	250
B11	200	-130	40	10	-	50	100	25	250
B12	200	-	30	20	-	50	100	10	250
B13	270	-135-175	30	20	-	50	100	10	250
B14	200	-140-240	30	20	50	100	150	10	250
B15	200	-80-120	15	10	75	100	160	10	250
B38A	550	-	75	10	75	160	230	50	Oda Sıc.
B40	15	-	75	10	-	85	230	50	Oda Sıc.
B41	15	-	75	10	-	85	230	50	350
B42	15	-	75	10	-	85	230	50	250
B43	15	-	75	10	-	85	230	50	125

3.1.1.1. FTIR Sonuçları

Aşağıdaki Şekil 3.1’de örnek olarak bir adet spektrum ve spektrum içinde başlıca IR soğurmalarına karşılık gelen tepeciklerin isimlendirilmesi görülmektedir. Tepecikler arasında 20-25 kat yükseklik farkı olduğu için bazı tepeciklerin yükseklikleri belli oranda büyütülerek Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Soğurma tepeciklerinden 1250 sayısındaki P4 olarak adlandırılanların bağ yapısı henüz belirlenememiştir. Ancak bunun yüzey ilişkili bir bağ olduğu düşünülmektedir.

Tablo 3.2’de ise dalga sayılarının hangi yapılara ve titreşim kiplerine karşılık geldiği verilmiştir.



Şekil 3.1 B9 deneyinin FTIR spektrumu ve tepeliklerin ayrıştırılması

Tablo 3.2 IR Tepeliklerinin Dalga Sayısı ve Yakıştırılan Yapılar [25-29]

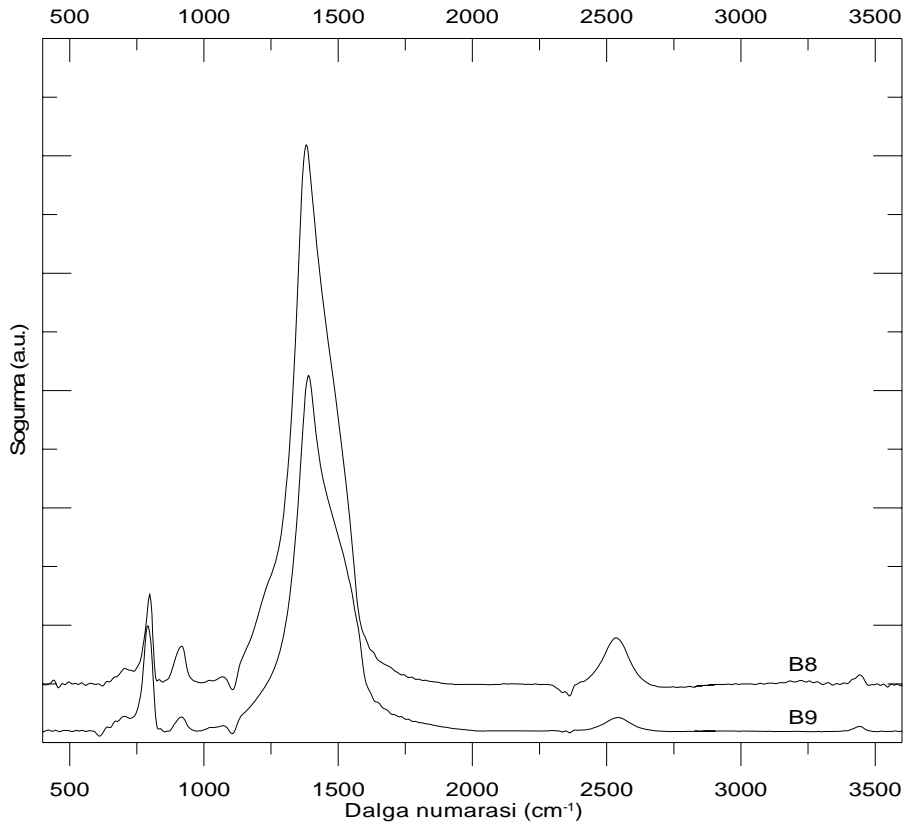
Tepecik Adı	Dalga Sayısı	Yapı
P1	783	B-N-B enine optik eğilme titreşim kipi (düzlem dışı), sp^2 bağı
P2	828	B-N-B boyuna optik eğilme titreşim kipi(düzlem dışı), sp^2 bağı
P3	905-920	B-H eğilme titreşim kipi (düzlem dışı)
P4	1270	-
P5	1380	B-N gerilme titreşim kipi (düzlem içi), sp^2 bağı
P6	1400-1500	B-O
P7	1500-1600	B-H-B köprü (bridging) hidrojen
P8	2535	B-H gerilme titreşim kipi
P9	3435	N-H gerilme titreşim kipi

FTIR sonuçları; biriktirme basıncı, taban sıcaklığı, uygulanan güç, tabana uygulanan gerilim, N_2/B_2H_6 gaz oranı ve argon gazının süreç gazlarına eklenmesi olarak altı parametrenin değişimi olarak verilmiştir.

B8 deneyinde 0.5 torr olan basınç, B9'a geçilirken 0.1 torr'a düşürülmüştür. Bu iki deneyin büyütme parametreleri Tablo 3.3'te, FTIR spektrumları Şekil 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.3. B8 ve B9 deneylerinin büyütme parametreleri

Parametreler	B8	B9
Taban sıcaklığı (°C)	250	250
Basınç (Torr)	0.5	0.1
Güç (W)	200	200
Gerilim (V)	~ -250	~ -200
N ₂ /B ₂ H ₆ (molar)	4	4



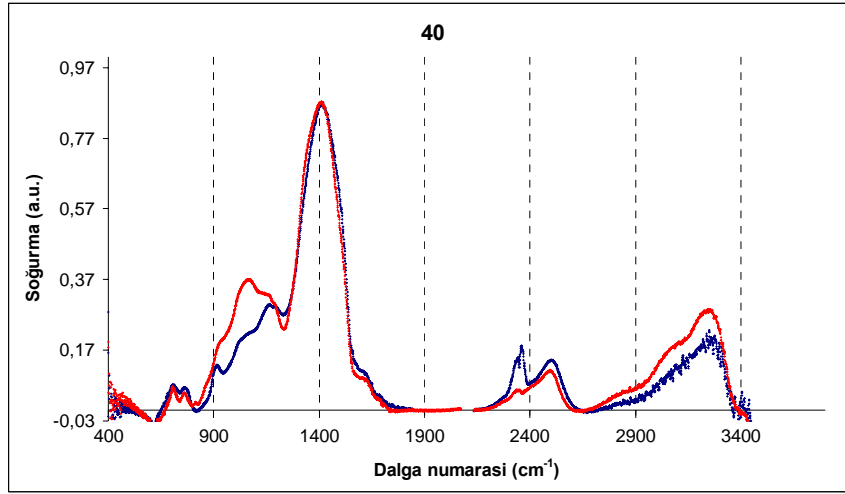
Şekil 3.2 Basıncın Etkisi (B8 ve B9 deneyleri)

Şekil 3.2'den anlaşılacağı üzere basıncın düşürülmesi, filmlerdeki NH ve BH bağ sayıları da azaltmaktadır.

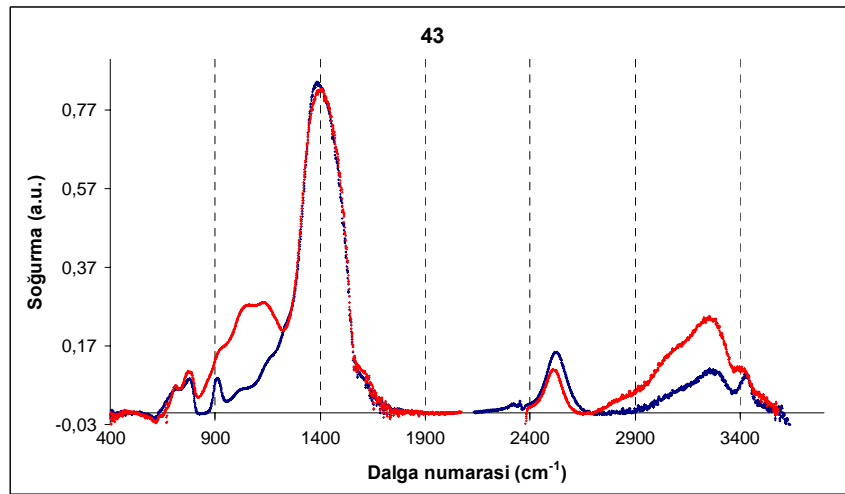
B40, B43, B42 ve B41 deneylerinde taban sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Bu deneylerin büyütme parametreleri Tablo 3.4’te, FTIR spektrumları Şekil 3.3, 3.4, 3.5 ve 3.6’da sırasıyla verilmiştir.

Tablo 3.4. B40,41,42 ve 43 deneylerinin büyütme parametreleri

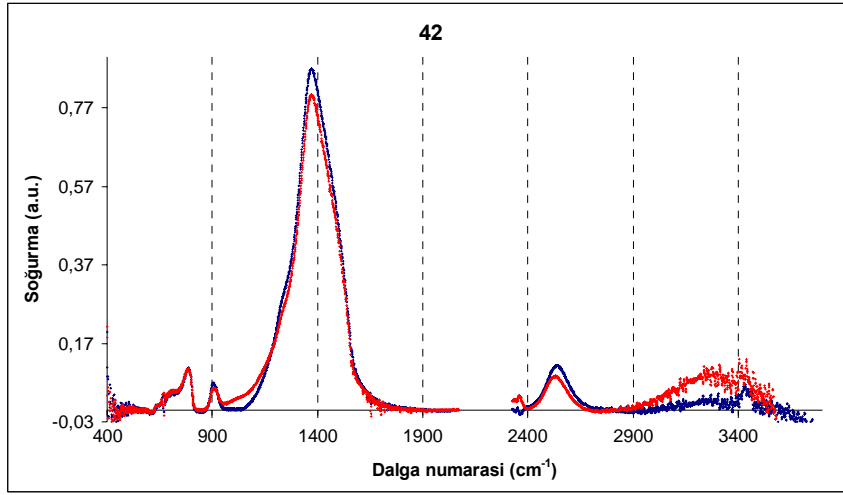
Parametreler	B40	B41	B42	B43
Taban sıcaklığı (°C)	23	350	250	125
Basınç (Torr)	0.23	0.23	0.23	0.23
Güç (W)	15	15	15	15
Gerilim (V)	-	-	-	-
N ₂ /B ₂ H ₆ (molar)	50	50	50	50



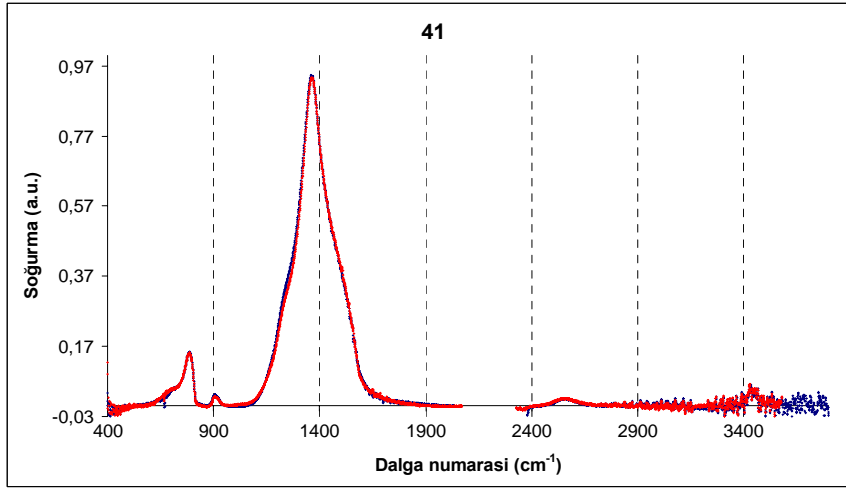
Şekil 3.3. Oda sıcaklığında üretilen B40 deneyinin üretildiği gün (mavi) ve 3 gün sonraki (kırmızı) spektrumları



Şekil 3.4. 125 °C’de üretilen B43 deneyinin üretildiği gün (mavi) ve 3 gün sonraki (kırmızı) spektrumları



Şekil 3.5. 250 °C'de üretilen B42 deneyinin üretildiği gün (mavi) ve 3 gün sonraki (kırmızı) spektrumları



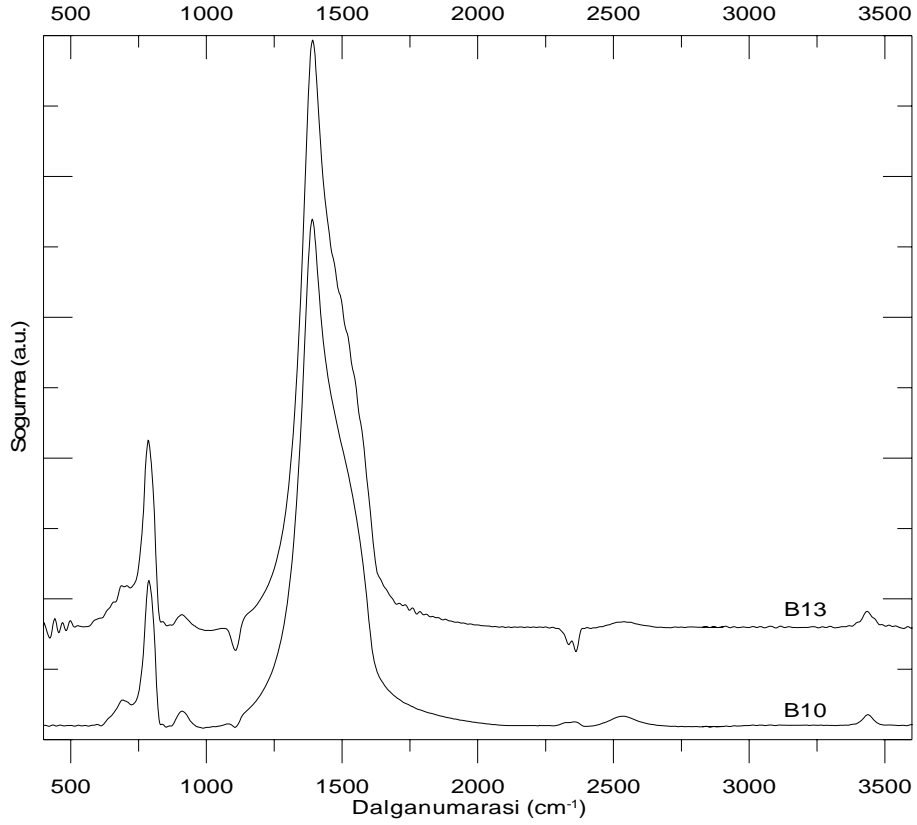
Şekil 3.6. 350 °C'de üretilen B41 deneyinin üretildiği gün (mavi) ve 3 gün sonraki (kırmızı) spektrumları

Şekil 3.3, 3.4, 3.5 ve 3.6 da değişik taban sıcaklıklarında üretilen filmlerin 3 gün içindeki kızılötesi spektrumlarının değişimleri gösterilmiştir. Sıcaklık artışı, spektrumlardaki değişimleri azaltmış, kristal yapının bozulmasını engellemiştir.

B10 deneyinden B13'e geçerken üst elektrota uygulanan RF gücü 200W'tan 270W'a çıkarılmıştır. Bu deneylerin büyütme parametreleri Tablo 3.5'te, FTIR spektrumları ise Şekil 3.7'de verilmiştir.

Tablo 3.5. B10 ve B13 deneylerinin büyütme parametreleri

Parametreler	B10	B13
Taban sıcaklığı (°C)	250	250
Basınç (Torr)	0.1	0.1
Güç (W)	200	270
Gerilim (V)	~ -150	~ -150
N ₂ /B ₂ H ₆ (molar)	10	10



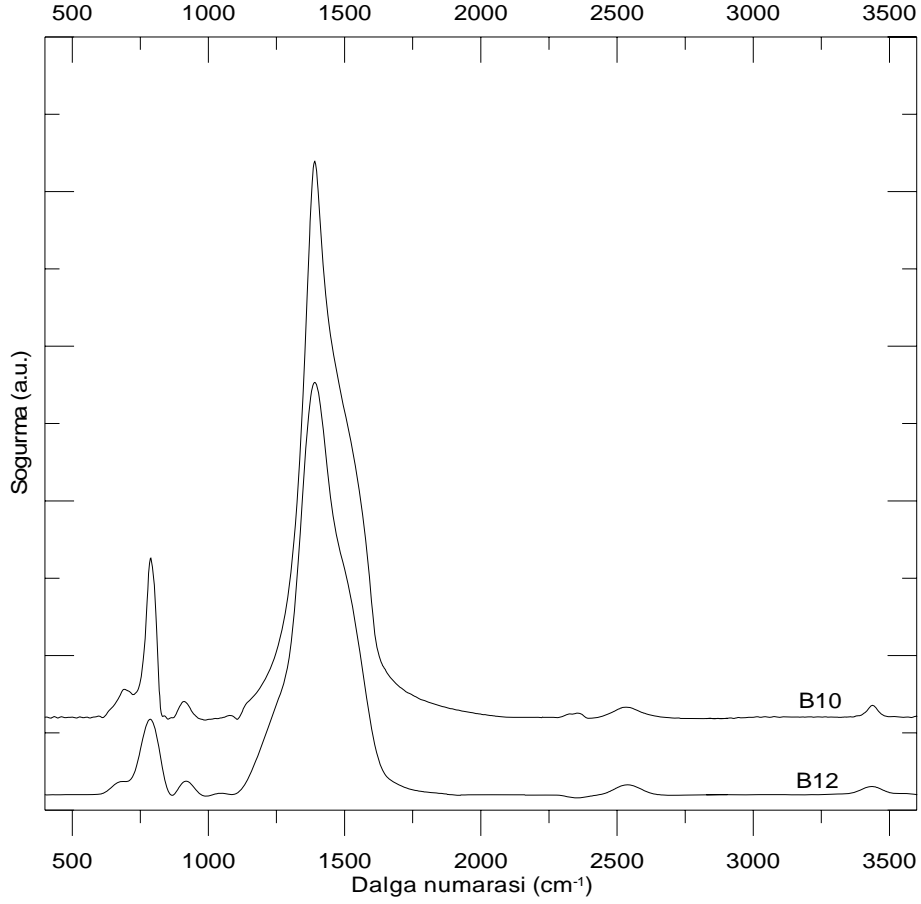
Şekil 3.7. Gücün Etkisi (B10 ve B13 Deneyleri)

Güç arttırımının hekzagonal film oluşumuna çok büyük etkisi olmadığı Şekil 3.7’de görülmektedir.

B10 deneyine tabanlara -150 V gerilim uygulanırken, B12 deneyinde tabanlara gerilim uygulanmamıştır. Bu deneylerin büyütme parametreleri Tablo 3.6’da, FTIR spektrumları ise Şekil 3.8’de verilmiştir.

Tablo 3.6. B10 ve B12 deneylerinin büyütme parametreleri

Parametreler	B10	B12
Taban sıcaklığı (°C)	250	250
Basınç (Torr)	0.1	0.1
Güç (W)	200	200
Gerilim (V)	~ -150	-
N ₂ /B ₂ H ₆ (molar)	10	10



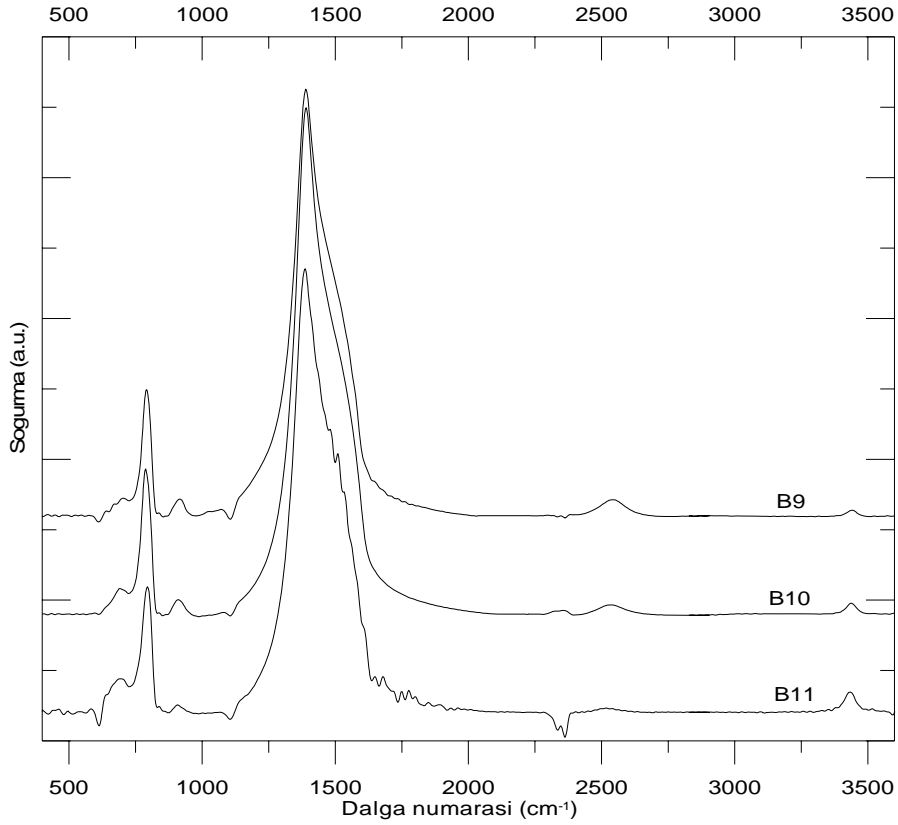
Şekil 3.8. Gerilimin Etkisi (B10 ve B12 Deneyleri)

Voltajın azalması hekzagonal film oluşumunda BN bağlarının azalmasına sebep olmuştur.

N₂/B₂H₆ gaz oranı B9 deneyinden B11 deneyine doğru arttırılmıştır. B9, B10 ve B11 deneylerinin büyütme parametreleri Tablo 3.7’de, FTIR spektrumları ise Şekil 3.9’da verilmiştir.

Tablo 3.7. B9, B10 ve B12 deneylerinin büyütme parametreleri

Parametreler	B9	B10	B11
Taban sıcaklığı (°C)	250	250	250
Basınç (Torr)	0.1	0.1	0.1
Güç (W)	200	200	200
Gerilim (V)	~ -150	~ -150	~ -150
N ₂ /B ₂ H ₆ (molar)	4	10	25



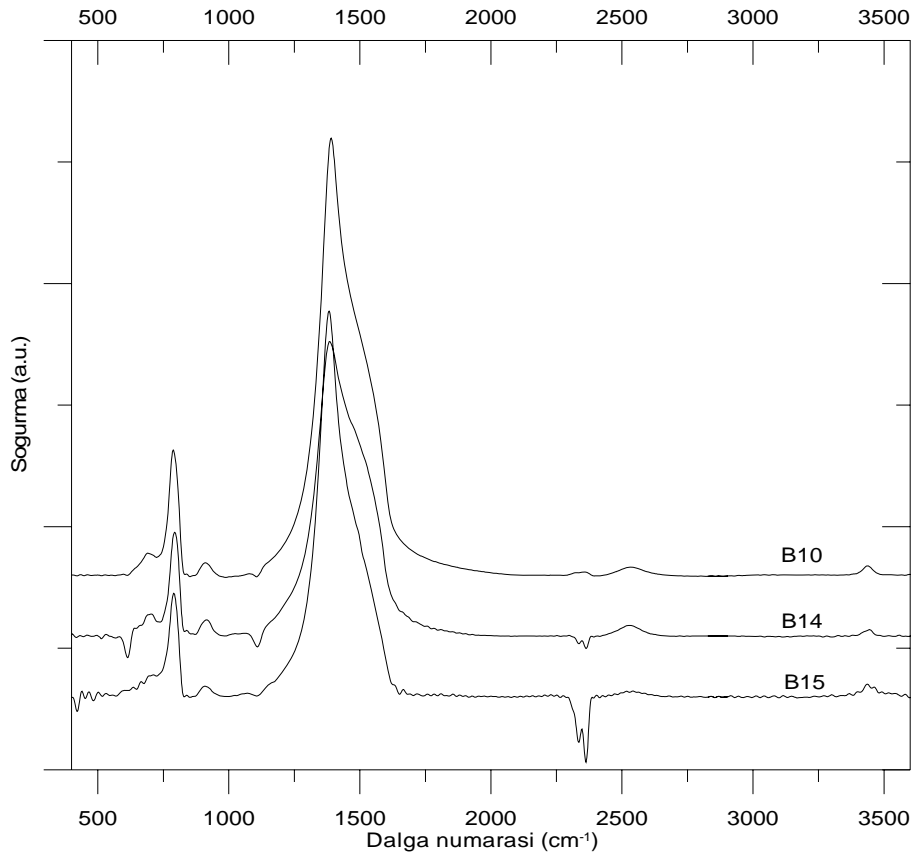
Şekil 3.9. N₂/B₂H₆ Oranının Etkisi (B9,B10 ve B11 deneyleri)

Şekil 3.9'dan anlaşılacağı üzere N₂/B₂H₆ oranı arttırıldıkça filmlerdeki NH bağ sayısı da artmaktadır, BH bağ sayısı azalmaktadır.

Süreç gazlarına B14 ve B15 deneylerinde argon gazı arttırılarak eklenmiştir. B10, B14 ve B15 deneylerinin büyütme parametreleri Tablo 3.8'de, FTIR spektrumları ise Şekil 3.10'da verilmiştir.

Tablo 3.8. B10, B14 ve B15 deneylerinin büyütme parametreleri

Parametreler	B10	B14	B15
Taban sıcaklığı (°C)	250	250	250
Basınç (Torr)	0.1	0.15	0.15
Güç (W)	200	200	200
Gerilim (V)	~ -150	~ -150	~ -100
N ₂ /B ₂ H ₆ (molar)	10	10	10
N ₂ /Ar (molar)	-	0.6	0.2



Şekil 3.10. Argonun Etkisi (B10,B14 ve B15 deneyleri)

Sisteme argon gazının eklenmesinin ya da argon oranının arttırımının hekzagonal film oluşumuna çok büyük etkisi olmadığı Şekil 3.10'da görülmektedir.

3.1.1.2. UV-Vis Sonuçları

Bir yarı iletkenin elektriksel iletme başlaması için gerekli enerji miktarına yasak enerji aralığı (band gap) denir. Optik yasak enerji aralığı olarak %50 geçirgenlikteki dalga boyundan yararlanılmış ve sonuçlar Tablo 3.9'da sunulmuştur.

Tablo 3.9. Deneilerin yasak enerji aralıkları

Dene Adları	Yasak Enerji Aralığı (eV)
B7	2.16
B8	4.53
B9	4.34
B10	4.79
B11	4.86
B12	4.66
B13	4.92
B14	4.72
B15	5.15
B40	4.90
B41	5.41
B42	4.82
B43	5.04

3.1.1.3. Profilometre Ölçümleri Sonuçları

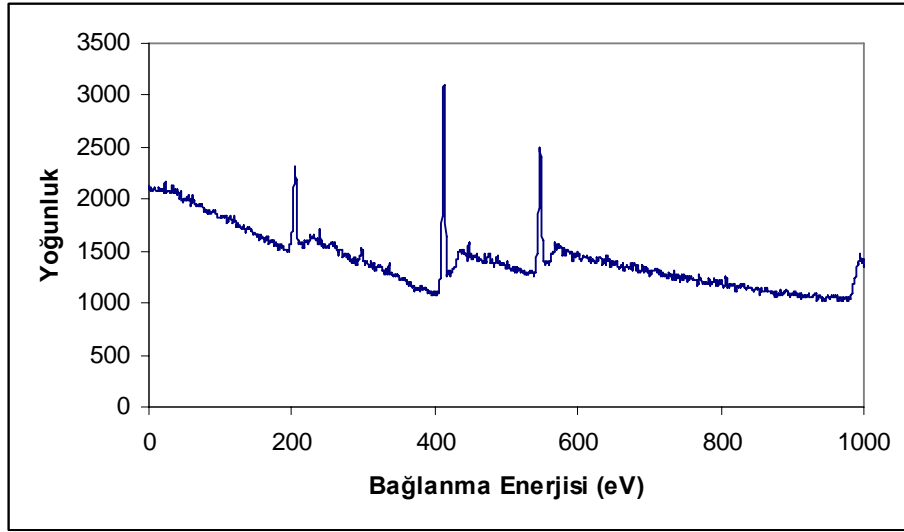
Profilometre ile ölçülen film kalınlıkları ve filmlerin büyüme hızları ise Tablo 3.10'da verilmiştir.

Tablo 3.10. B7-15 deneylerinin kalınlık ve büyüme hızları

Deney Adı	Kalınlık (nm)	Büyüme Hızı (nm/dak)
B7	700-750	14-15
B8	600-1000	12-20
B9	500-600	8.9-10.7
B10	500-600	9.1-10.9
B11	350-550	3.9-6.1
B12	580-650	9.7-10.8
B13	370-650	8.2-14.4
B14	500-1000	7.7-15.4
B15	200-350	4.8-8.3
B40	710	11.8
B41	310	5.2
B42	450	7.5
B43	690	11.5

3.1.1.4. XPS Ölçümleri Sonuçları

XPS ölçümleri için, filmlerin yüzeydeki karbon kirliliği nedeniyle argon ile çığlayarak yüzeyden ince bir tabaka kaldırılmıştır. Karbon kirliliği temizlendikten sonra oluşan tipik bir XPS spektrumu Şekil 3.11'de verilmiştir. Hesaplamalara geçerken bu spektruma öncelikle taban düzeltmesi yapılmış, sonra da kaymış olan tepelerin enerji konumları, B 1s (190.5 eV)[30] tepesinininkine göre düzeltilmiştir. Tepelerin alanlarından ve atomların duyarlılık faktörlerinden yola çıkılarak filmdeki atomların yoğunluklarına ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.11'de verilmiştir. Ölçümler filmler biriktirildikten sonra iki ay içinde yapılabilmektedir. Bu esnada BN yapı havadaki nem ile birleşip daha önce de gözlemlendiği gibi [31] amonyum borat hidrat yapısının oluşturmuştur. Yüzeydeki yüksek oksijen yoğunluğu bundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.11. Tipik bir XPS spektrumu (B10 deneyi)

Tablo 3.11. B7-B15 deneylerinin yoğunlukları ve atom oranları

Deney Adı	%				Atom Oranı	
	B	N	O	C	N/B	O/B
B7	48.4	15.4	28.8	7.4	0.318	0.595
B8	37.4	28.1	34.5	-	0.752	0.922
B9	55.2	35.4	9.4	-	0.641	0.170
B10	55.4	35.6	9.0	-	0.641	0.160
B11	51.7	36.4	11.9	-	0.704	0.230
B12	50.3	38.4	11.3	-	0.765	0.225
B13	49.9	33.8	12.3	4.0	0.678	0.247
B14	58.2	14.1	25.3	2.4	0.242	0.435
B15	53.9	16.3	26.7	3.1	0.303	0.496
B40	54.95	10.06	34.99	-	0.18	0.64
B41	62.86	21.99	15.15	-	0.35	0.24

3.1.1.5. PYKBB Ana Ünite de Biriktirilen Filmlerin İncelenmesi

PYKBB sisteminde bor nitrür filmler hegzagonal yapıda biriktirilebilmiştir. Belirlenen parametrelerin, film yapısı, büyüme hızı, yüzey yoğunlukları ve yasak enerji aralıkları üzerindeki etkileri aşağıda verilmiştir.

3.1.1.5.1. PYKBB Ana Ünite de Biriktirilen Filmlerde Basıncın Etkisi

Basıncın 500 mTorr'dan 100 mTorr'a indirilmesi (B8 ve B9 deneyleri), Şekil 3.2'de görüldüğü üzere filmlerde B-H ve N-H oluşumunun azalmasına yol açmıştır. Fakat basıncın düşmesiyle birlikte, Tablo 3.10'da görüldüğü gibi, film büyüme hızında ciddi bir düşüş gözlenmiştir.

3.1.1.5.2. PYKBB Ana Ünite de Biriktirilen Filmlerde RF Gücünün Etkisi

Üst elektrota uygulanan RF gücünün, 200W'tan 270W'a çıkarılması Şekil 3.7'de de görüldüğü üzere hegzagonal yapıda bir değişime yol açmamıştır. Güç arttırımı, Tablo 3.10'da görüldüğü gibi film büyüme hızında çok ciddi olmasa da bir artışa sebep olmuştur. Bu sistemin çıkabileceği azami güce yaklaşılmamasına rağmen filmlerde bir değişiklik gözlenmemiştir.

3.1.1.5.3. PYKBB Ana Ünite de Biriktirilen Filmlerde N₂/B₂H₆ Oranının Etkisi

N₂/B₂H₆ oranının arttırılması, Şekil 3.9'da görüldüğü üzere NH yapısının artmasına, diğer yandan da BH yapısının azalmasına yol açmıştır. Bu oranın 25'e çıkarılması Tablo 3.10'da görüldüğü gibi film büyüme hızında ciddi bir düşüşe sebep olmuştur. XPS sonuçlarında ise yüzeydeki azot atom yoğunluğunun çok az da olsa arttığı saptanmıştır, bkz Tablo 3.11. Yasak enerji aralıklarında ise ciddi bir değişim gözlenmemiştir.

3.1.1.5.4. PYKBB Ana Ünite de Biriktirilen Filmlerde Sıcaklığın Etkisi

Taban sıcaklığının artırılması, daha düzenli bir yapı oluşumuna yol açmıştır. Şekil 3.3, 3.4, 3.5 ve 3.6’da görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla birlikte, NH ve BH bağları azalırken, yapının bozulması (filmin soyulması) yavaşlamıştır. Yasak enerji aralığının artmasına ve film yüzeyindeki N/B yoğunluk oranının artmasına yol açan sıcaklık artışı, film büyüme hızında ise bir düşüşe sebep olmuştur, bkz. Tablo 3.9, 3.10, 3.11.

3.1.1.5.5. PYKBB Ana Ünite de Biriktirilen Filmlerde Taban Geriliminin Etkisi

Tabana gerilim uygulanmaması, Şekil 3.8’de görüldüğü üzere BN bağlarının azalmasına sebep olmuştur. Tabana gerilim uygulanmaması, yasak enerji aralığında bir düşüşe sebep olsa da, film büyüme hızına bir etkisi olmamıştır, bkz. Tablo 3.9 ve 3.10. Tabana gerilim uygulanmaması, film yüzeyindeki azot yoğunluğunu artırırken bor yoğunluğunu azaltmıştır, bkz. Tablo 3.11.

3.1.1.5.6. PYKBB Ana Ünite de Biriktirilen Filmlerde Argon Gazının Etkisi

Kaynak gazlarına argonun da eklenmesi, Şekil 3.11’de görüldüğü gibi h-BN yapısında bir değişime yol açmamıştır. Argon miktarının artırılması ise beklendiği gibi film büyüme hızında düşüşe sebep olmuştur, bkz. Tablo 3.10; yasak enerji aralığında ise bir artışa yol açmıştır, bkz. Tablo 3.9. Tablo 3.11’de görüldüğü üzere, süreç gazlarına argon eklenmesi yüzeydeki azot yoğunluğunu bir hayli düşürmüştür.

3.2.2. İkincil (Slave) Ünite Üretilen Filmlerin Analizleri

İkincil ünite de biriktirilen filmlerde, nitrojen kaynağı olarak saf azot gazı, bor kaynağı olarak ise B₂H₆ kullanılmıştır. Taban olarak silisyum pul, cam ve kuartz levhalar kullanılmıştır. Büyütme deneylerinin üretim koşulları Tablo 3.12’de verilmiştir.

Tablo 3.12. İkincil ünite için üretim koşulları

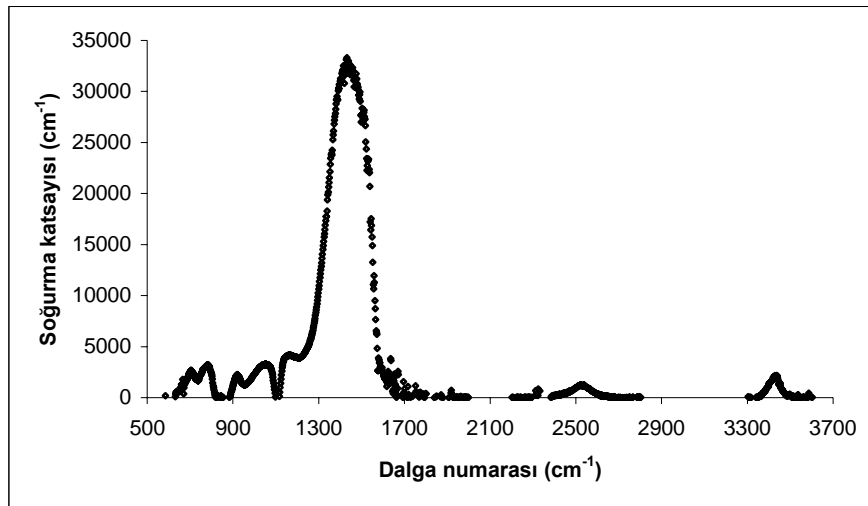
Deney Adı	RF (W)	Gerilim (V)	Akış Hızları (cm ³ /dak)				Basınç (mTorr)	N ₂ /B ₂ H ₆ Oranı (molar)
			N ₂	B ₂ H ₆	Ar	Toplam		
B16	-	-	30	20	-	50	93	10
B17	-	-	30	20	-	50	1000	10
B18	190	160	30	20	-	50	95	10
B19	230	-	30	20	-	50	95	10
B20	-	-	30	20	-	50	150	10
B21	210	100	30	20	-	50	93	10
B22	-	-	30	20	-	50	93	10
B23	-	-	30	20	-	50	97	10
B24	225	25	30	20	-	50	95	10
B25	100	160	30	20	-	50	97	10
B26	100	160	39.4	10.6	-	50	95	25
B27	100	205	15	10	25	50	95	10
B28	100	205	75	10	25	110	150	50
B29	100	200	160	10	25	195	180	100
B30	100	230	160	10	-	170	187	100
B31	40	100	75	10	75	160	185	50
B32	100	210	160	10	-	170	183	100
B33	30	100	75	10	75	160	183	50
B34	95	95	11	74	75	160	175	1
B35	90	150	-	110	-	110	160	-
B36	230	310	75	10	75	160	180	50
B37	120	-	75	10	75	160	175	50
B38İ	550	350	75	10	75	160	215	50
B39	-	200	30	20	-	50	185	10

3.2.2.1. FTIR Sonuçları

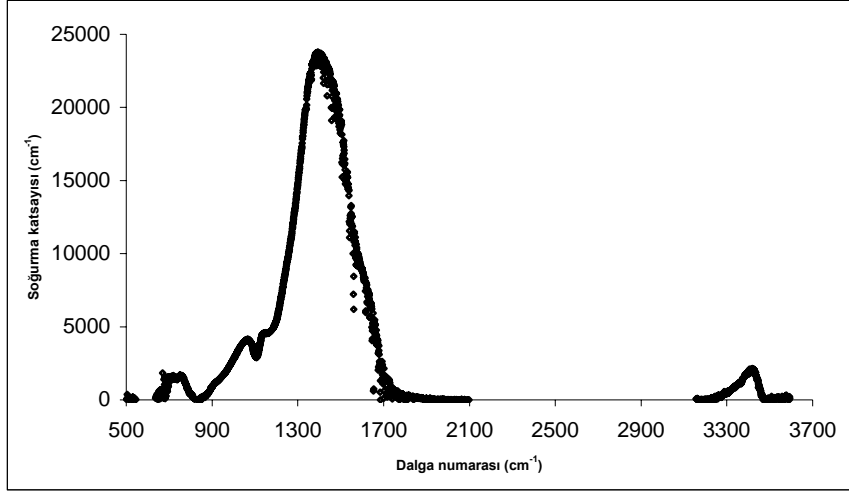
Aşağıda FTIR spektrumları verilen B17, B23, B26 ve B28 deneylerinin üretim şartları Tablo 3.13'te verilmiştir.

Tablo 3.13. B17, 23, 26 ve 28 deneylerinin üretim koşulları

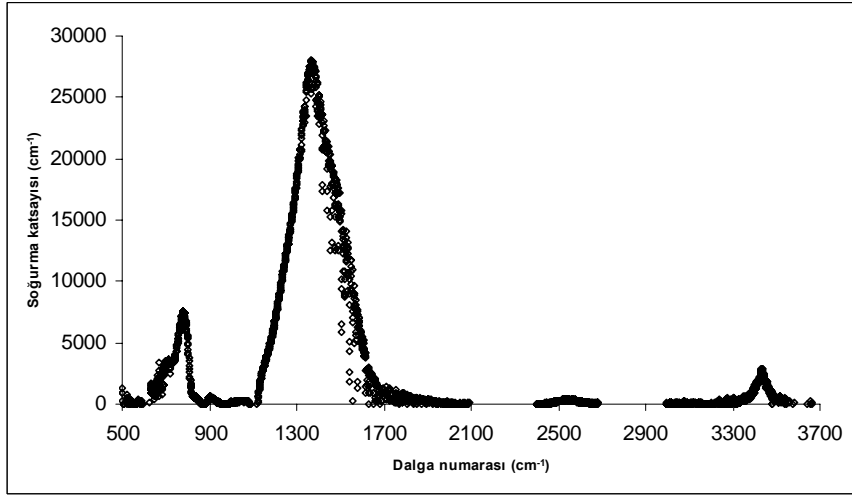
Deney		B17	B23	B26	B28
MW		Açık	Açık	Açık	Açık
RF (W)		-	-	100	100
Gerilim (V)		-	-	160	205
Akış Hızları (cm ³ /dak)	N ₂	30	30	39.4	75
	B ₂ H ₆	20	20	10.6	10
	Ar	-	-	-	25
	Toplam	50	50	50	110
Basınç (mTorr)		1000	100	100	150
N ₂ /B ₂ H ₆ oranı (molar)		10	10	25	50



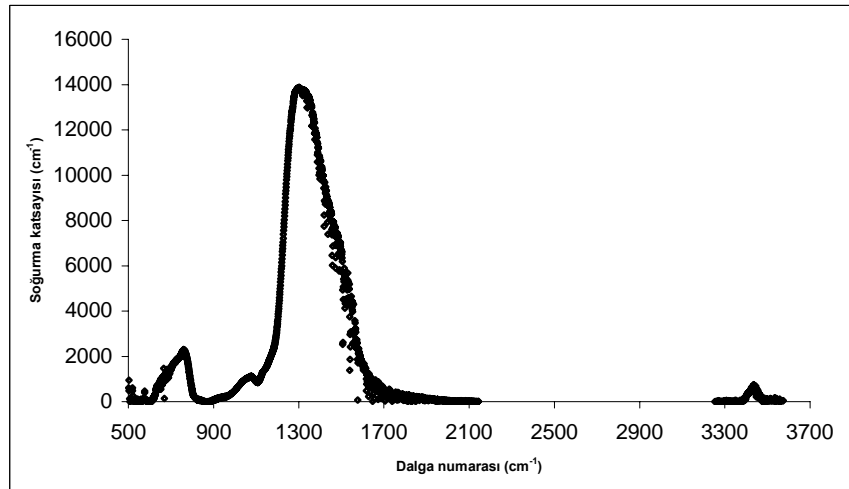
Şekil 3.12. B17 deneyinin FTIR spektrumu.



Şekil 3.13. B23 deneyinin FTIR spektrumu.



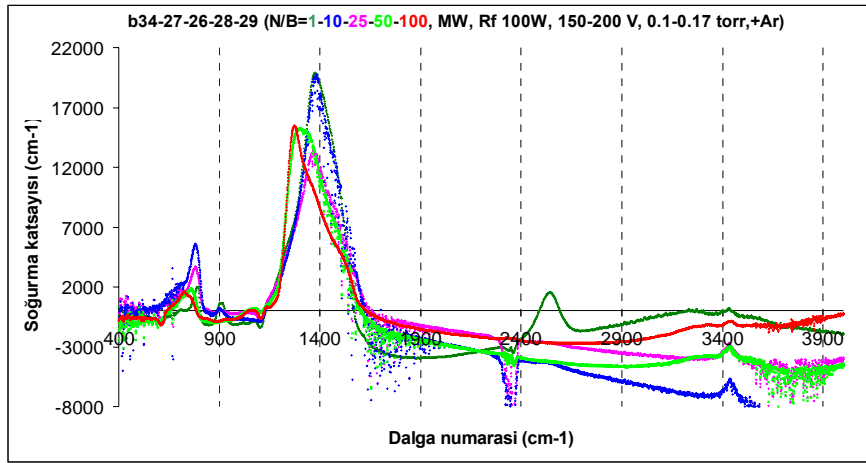
Şekil 3.14. B26 deneyinin FTIR spektrumu.



Şekil 3.15. B28 deneyinin FTIR spektrumu.

Film büyütülürken sadece MW güç kaynağının kullanılması farklı bir spektrum oluşmasına olanak sağlamış ve bu karakteristiğe örnek olarak Şekil 3.12 ve 3.13'te B17 ve B23 deneylerinin FTIR spektrumu verilmiştir. Bu spektrumda h-BN tepeciklerinin yayvan olduğu gözlemlenmiştir. Ancak, k-BN karakteristik salınımının olduğu 1100 cm^{-1} dalga numarasında bir tepecik oluşumu gözlenmektedir. Ayrıca basıncın 1 Torr'dan 0.1 Torr'a düşürülmesi B23 deneyinde BH tepeciğinin ortadan kalkmasına yol açmıştır, fakat soğurma katsayısında düşüşe sebep olmuştur.

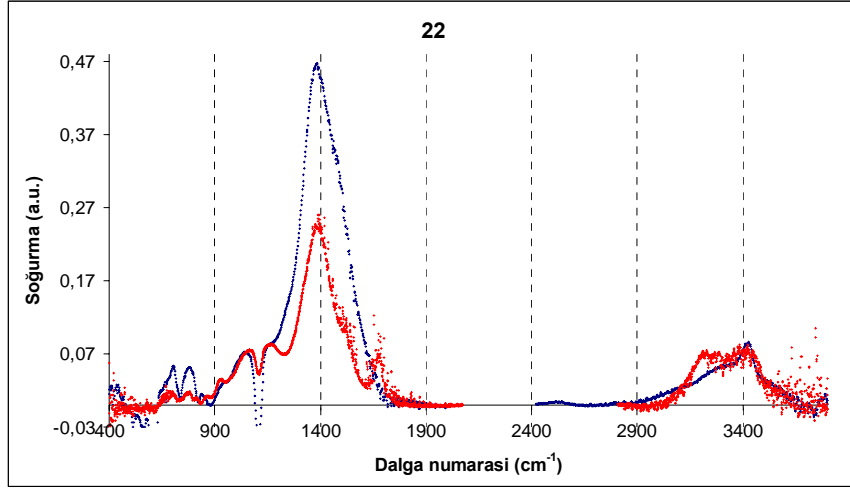
B26 ve B28 numaralı deneyler büyütülürken iki güç kaynağı (MW ve RF) da kullanılmıştır. Ortaya çıkan spektrumlar Şekil 3.14 ve 3.15'te verilmiştir. Şekil 3.14'te B26 deneyinin FTIR spektrumu verilmiştir. Burada, h-BN'nin 1375 cm^{-1} ve 800 cm^{-1} dalga numaralarında bulunan karakteristik salınımını yansıtan tepeciklerin daha dar oldukları görülmektedir. Yani RF gücünün sisteme eklenmesi daha düzenli h-BN oluşumunu desteklemektedir. Şekil 3.15'te ise B28 numaralı deneyin FTIR spektrumu görülmektedir. Sisteme argon eklenmesi h-BN tepeciklerinde yayvanlaşmaya ve soğurma katsayısının düşmesine neden olmuştur.



Şekil 3.16. Değişik $\text{N}_2/\text{B}_2\text{H}_6$ gaz oranlarında üretilen deneylerin spektrumları

Farklı $\text{N}_2/\text{B}_2\text{H}_6$ gaz oranlarının kullanıldığı B34, 27, 26, 28, 29 numaralı deneylerin spektrumları Şekil 3.16'da verilmiştir. Bu oranın artması, 1270 cm^{-1} numaralı tepeciğin de artmasına sebep olmuştur.

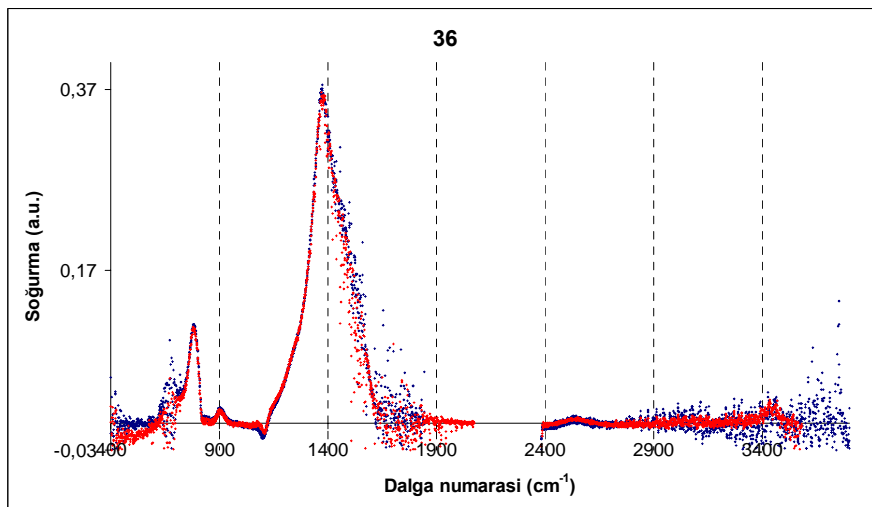
Aşağıdaki Şekil 3.17’de B22 deneyinin FTIR spektrumunun zamanla değişimi gösterilmiştir. Bu spektrum üretilen çoğu film için tipik bir yapısal bozulmaya ve tabandan soyulmaya işaret etmektedir.



Şekil 3.17. B22 deneyinin üretildiği gün (mavi) ve 7 ay sonraki (kırmızı) spektrumları

B22 deneyinde de görülen, bkz. Şekil 3.17, $800-1200\text{ cm}^{-1}$ ve 1680 cm^{-1} ve $2900-3500\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki geniş tepeliklerin zamanla ortaya çıkması amonyum borat hidrat yapısının oluşmasına işaret etmektedir. Bunun sebebinin BN yapının, havadaki nem ile birleşmesi olduğu daha önce de gözlemlenmiştir [31].

Şekil 3.18’de görülen B36 deneyi için kararlılığın sebebinin tabana uygulanan negatif gerilim olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.18. B36 deneyinin üretildiği gün (mavi) ve 15 gün sonraki (kırmızı) spektrumları

3.2.2.2. UV-Vis Sonuçları

Optik yasak enerji aralığı olarak %50 geçirgenlikteki dalga boyundan yararlanılmış ve sonuçlar Tablo 3.14'te sunulmuştur.

Tablo 3.14. Deneylerin yasak enerji aralıkları

Deney Adı	Yasak Enerji Aralığı (eV)
B16	4.49
B18	5.13
B19	4.09
B20	4.31
B21	5.21
B22	4.83
B23	4.56
B24	4.75
B25	4.75
B26	4.86
B33	> 6.50
B34	3.24
B35	1.55
B36	5.25
B38	> 6.50

3.2.2.3. Profilometre Sonuçları

Profilometre ile ölçülen film kalınlıkları ve bu kalınlıkların büyüme zamanına bölünmesiyle elde edilen büyüme hızları Tablo 3.15'te verilmiştir.

Tablo 3.15. Deneilerin kalınlık ve büyüme hızları

Deney Adı	Kalınlık (nm)	Büyüme Hızı (nm/dak)
B16	1250	16.7
B18	150	4.5
B19	3060	38.2
B22	190	6.3
B23	370	14.8
B24	260	8.1
B25	440	14.7
B26	190	3.6
B33	550	14.9
B34	350	11.7
B35	1000	40.0
B36	165	3.7
B38	240	5.3

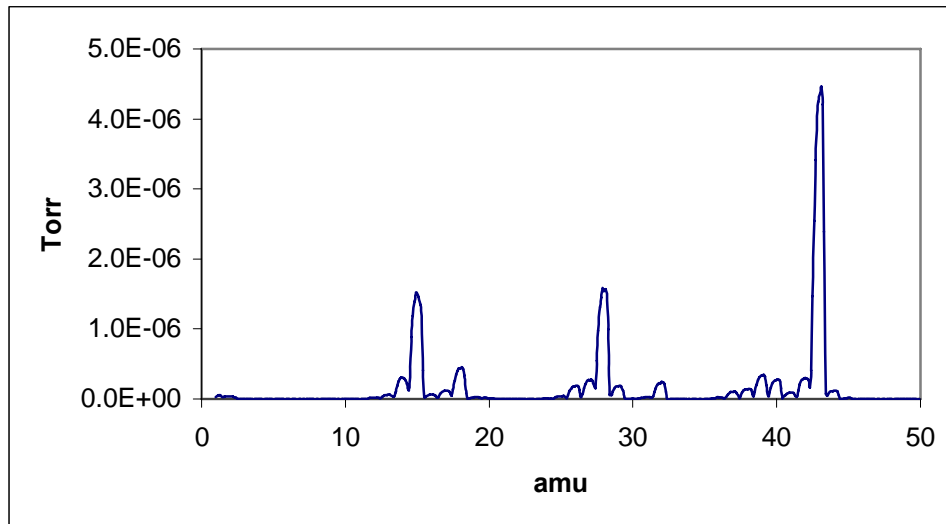
3.2.2.4. Kütle Spektrometresi Sonuçları

Aşağıdaki spektrumlarda görülen tepeliklerin hangi elemente ait olduğu Tablo 3.16'da verilmiştir.

Tablo 3.16. Spektrumlarda gözlemlenen elementlerin tepelik numaraları

Element	Tepelik Numarası (amu)
Nitrojen	14,28,29
Diboran	10,11,12,13,22,23,24,25,26,27
Oksijen	16,32
Hidrojen	1,2
Argon	20,40
Su Buharı	16,17,18

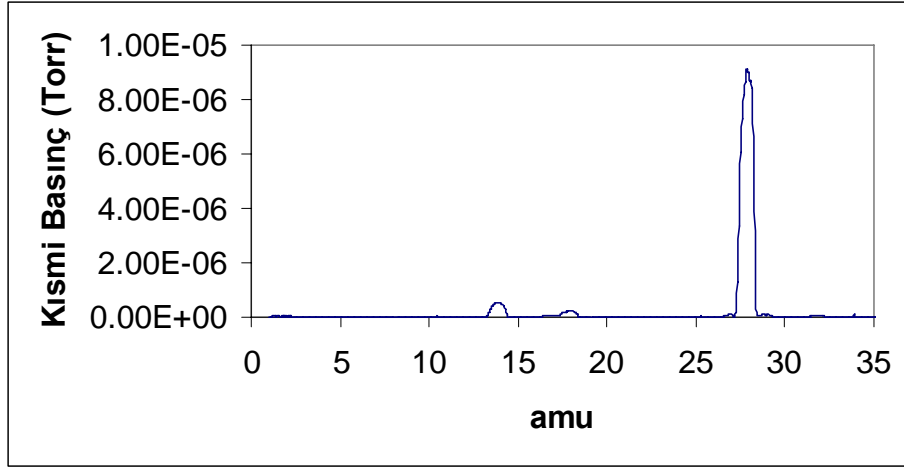
Gaz kaçağı tespitinin kütle spektrometre ile yapılıp yapılamayacağını anlamak için plazma odacığının kapak contasına bir saç teli sıkıştırılarak sistemde yapay bir kaçak oluşturulmuştur. Bu saç telinin çevresine aseton enjekte edilince (koklatılınca) oluşan spektrum Şekil 3.19'da verilmiştir. 43 amu numaralı tepe, asetonun en yoğun olarak gözlemlendiği tepedir. Bu deney sonucunda kütle spektrometresinin gaz kaçağı tespitine çok uygun olduğu anlaşılmıştır.



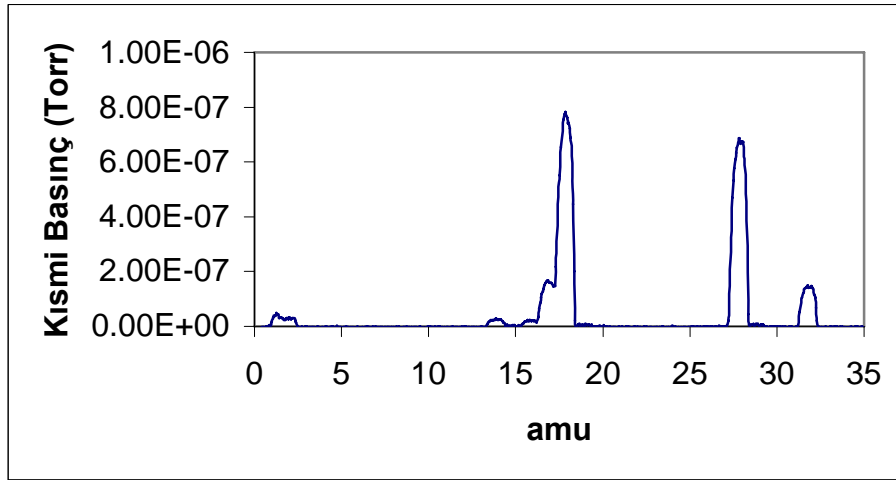
Şekil 3.19. Reaktör odacığının kapağındaki contaya saç teli sıkıştırılıp aseton koklatılınca elde edilen spektrum

Sistemde hava kaçağı bulunduğu tespit edildikten sonra, bu kaçağın kapatılması için kütle spektrometresi kullanılmıştır. Reaktöre helyum gazı koklatılarak kaçak yerleri tespit edilmiştir. Dört ay boyunca, kaçağın yerine göre sistemin contaları yenilenmiş ve kaynak

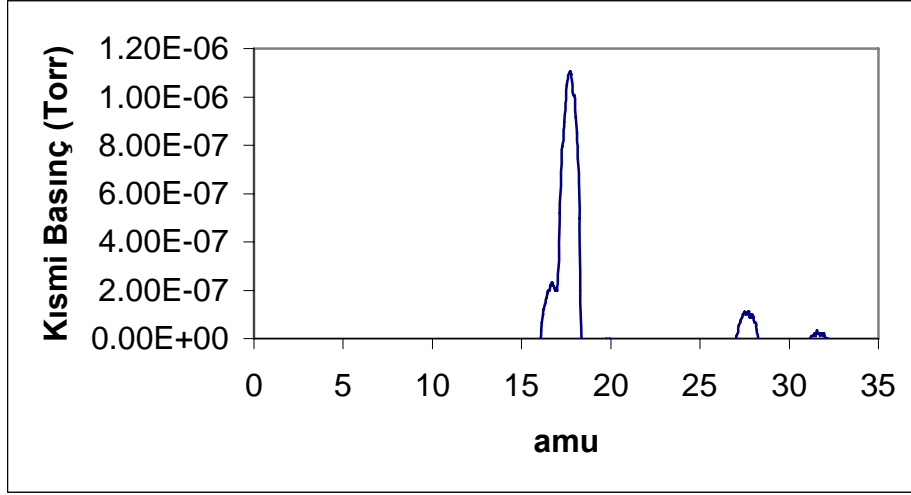
yerleri tekrardan yaptırılmıştır. Bu değişmeleri aşağıdaki şekillerde takip etmek mümkündür, bkz şekiller 3.20-3.23. B19 kodlu deneyde, sistemin içinde her zaman bulunan su buharına göre nitrojen ve oksijen tepelikleri çok yüksekken (bkz şekil 3.20), bu tepelikler kaçaklar azaltıldıķa düşmektedir. B39 kodlu deneyde ise hiç hava kaçağı olmadığı şekil 3.23'ten anlaşılmaktadır.



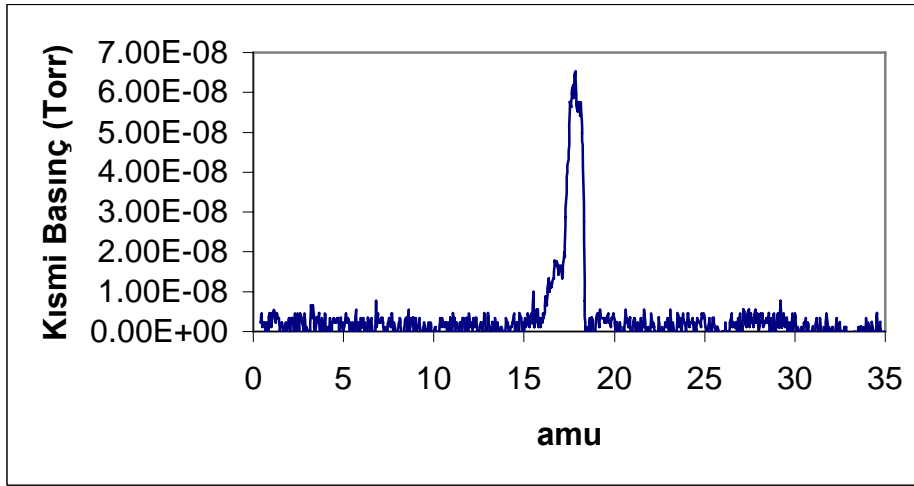
şekil 3.20. B19 deneyinde reaktör odacığına süreç gazları verilmeden önceki spektrum



şekil 3.21. B26 deneyinde reaktör odacığına süreç gazları verilmeden önceki spektrum

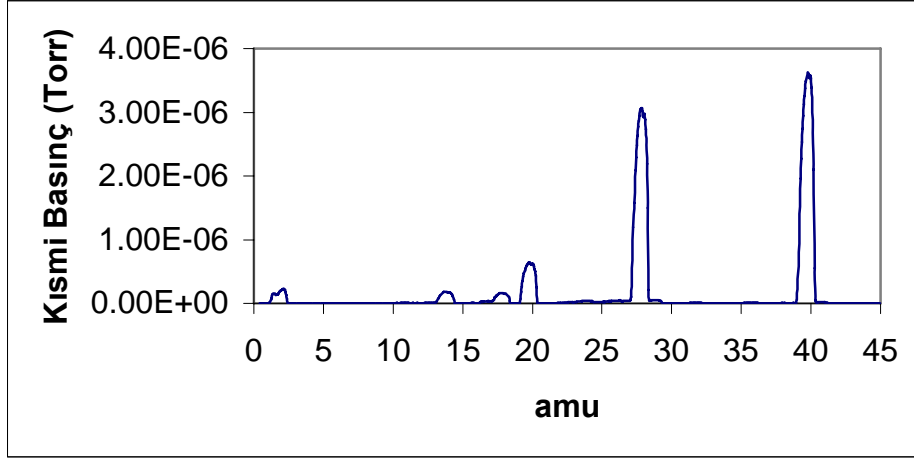


Şekil 3.22. B35 deneyinde reaktör odacığına süreç gazları verilmeden önceki spektrum



Şekil 3.23. B39 deneyinde reaktör odacığına süreç gazları verilmeden önceki spektrum

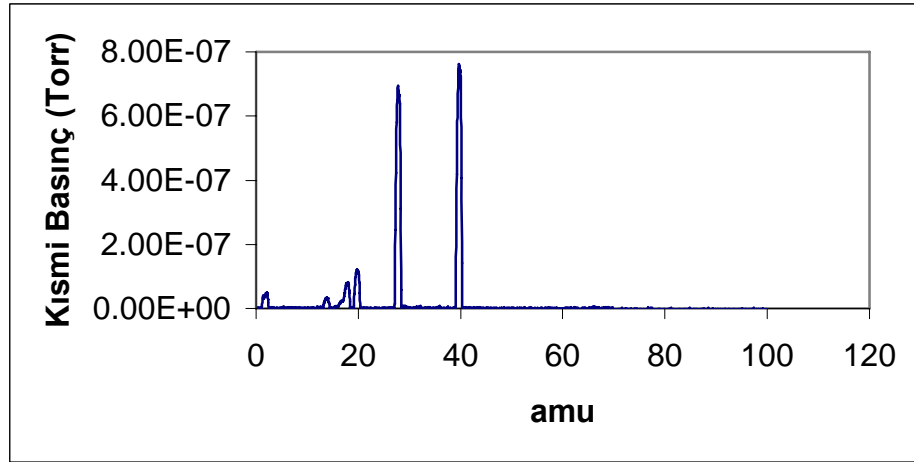
Şekil 3.24'te sisteme gazlar verildikten sonra oluşan tipik bir spektrum verilmiştir. Tepecikler Tablo 3.16'dan da anlaşılacağı üzere diboran, nitrojen, argon ve hidrojeni temsil etmektedir.



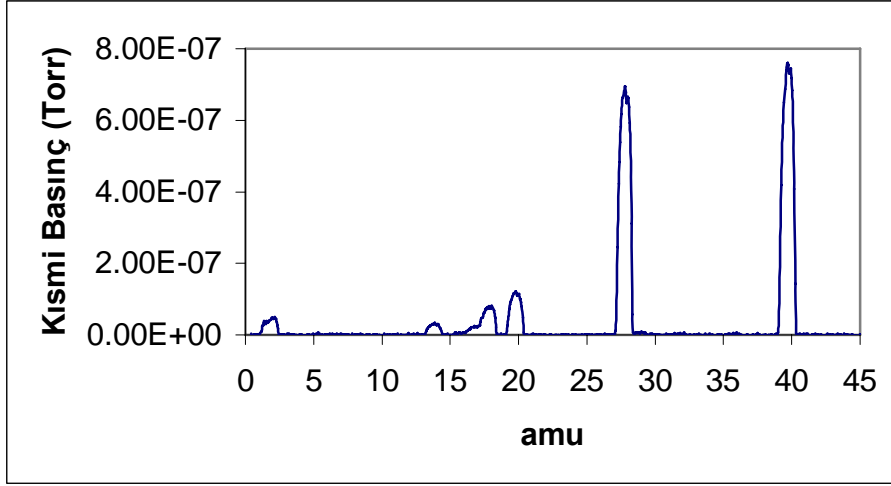
Şekil 3.24. B33 deneyinde reaktör odacığına süreç gazları verildikten sonraki spektrum

Şekil 3.25 ve 3.26'da ise sistemde plazma oluşumu sağlandıktan sonra oluşan tipik spektrumlar sunulmuştur. Bu şekillerden de anlaşılacağı gibi, plazma oluşumuyla birlikte sistemden çıkan gazda diboran görülmemeye başlanmıştır. Bunun nedeni olarak ise diboranın çok reaktif olduğu; hemen radikallerine ayrışıp yüzeylere tutunduğu düşünülmektedir.

Şekil 3.25'te ise tepkime esnasında alınan bir geniş spektrum verilmiştir. Spektrumun geniş tutulmasının sebebi ise tepkime sonucunda başka radikallerin oluşup oluşmadığını gözlemlemektir, ki oluşmadığı aşağıdaki şekilde açıkça görülmektedir.



Şekil 3.25. B33 deneyinde reaktör odacığında plazma oluşumu sağlandıktan sonraki geniş spektrum



Şekil 3.26. B33 deneyinde reaktör odacığında plazma oluşumu sağlandıktan sonraki spektrum

3.2.2.5. XPS Sonuçları

Film yüzeyindeki atomların yoğunlukları ve birbirlerine oranları Tablo 3.17’de verilmiştir.

Tablo 3.17. Filmlerin yüzey konsantrasyonları ve atom oranları

Deney Adı	%			Atom Oranı	
	B	N	O	N/B	O/B
B22	53.12	12.05	34.83	0.23	0.66
B23	64.43	11.24	24.33	0.17	0.38
B24	51.41	13.94	34.65	0.27	0.67
B25	62.65	8.90	28.44	0.14	0.45
B26	54.79	18.56	26.65	0.34	0.49
B33	56.37	7.51	36.13	0.13	0.64
B34	60.11	14.16	25.73	0.24	0.43
B35	96.01	0.00	3.99	0.00	0.04
B36	53.41	34.57	12.02	0.65	0.23
B38 Orta	61.83	3.33	34.84	0.05	0.56
B38 Kenar	45.88	5.42	48.70	0.12	1.06

3.2.2.6. PYKBB İkincil Ünitede Biriktirilen Filmlerin İncelenmesi

Mikrodalga güç kaynaklı reaktörde, bornitrür ince filmler büyütülmüştür. Üretilen filmlerin büyük bir çoğunluğu hegzagonal yapıda olmakla beraber, kübik yapının da oluşmaya başladığı gözlemlenmiştir. MW PECVD sistemi ile üretilen filmlerin büyüme hızları yaklaşık olarak RF PECVD sistemi ile büyütülenlerin hızlarına yakın çıkmıştır. Fakat, mikrodalga daha düzenli bir yapı oluşumuna yardımcı olmuştur.

3.2.2.6.1. PYKBB İkincil Ünitede Biriktirilen Filmlerde Basıncın Etkisi

Basıncın 1 Torr'dan, 0.1 Torr'a indirilmesi (B17 ve B23 deneyleri), Şekil 3.12 ve 3.13'te görüldüğü üzere filmlerde B-H oluşumunun kaybolmasına yol açmıştır. Dahası tepecik genişliğindeki artış yapının daha stresli olmasına ve az da olsa k-BN bağlarının artmasına işaret eder. Ayrıca, B28 deneyi 5 kat seyreltilmiş diboran kullanılarak büyütüldüğü halde, basıncının yüksek olması büyüme hızında önemli artışa yol açtığı düşünülmektedir.

3.2.2.6.2. PYKBB İkincil Ünitede Biriktirilen Filmlerde RF Gücünün Etkisi

RF gücünün devreye sokulması k-BN tepeciğinin oluşmasını engellemesine rağmen daha keskin h-BN tepeciklerinin oluşmasına katkıda bulunmuştur, bkz. Şekil 3.13 ve 3.14. Bunun yanı sıra, yasak enerji aralığının 4.56 eV'tan 4.86 eV'a yükselmesine yol açmasına rağmen büyüme hızında bir düşüşe sebep olmuştur, bkz. Tablo 3.14 ve 3.15. Sonuç olarak Rf gücü ile artan iyon enerjileri, büyüyen tabakalardaki zayıf bağların kopmasıyla büyüme hızının azalmasına ve giderek h-BN yapısının iyileşmesine yol açtığı düşünülebilir.

3.2.2.6.3. PYKBB İkincil Ünitede Biriktirilen Filmlerde N₂/B₂H₆ Gaz Oranının Etkisi

XPS sonuçlarında görüldüğü üzere filmlerin %50'ye yakını bordan oluşmaktadır ve borun çok reaktif olduğu da anlaşılmıştır. Bu nedenle gaz karışımındaki N₂/B₂H₆ oranını olabildiğince yüksek tutulmasının, filmlerdeki N/B oranını 1'e yaklaştıracakı düşünülmüş, ve bu doğrultuda, oranın 10'dan 25'e ve peşisıra 50'ye ve 100'e (Şekil 3.16) yükseltilmiştir. Fakat, bu artış filmlerin yasak enerji aralıklarında gözle görülür bir artışa yol açsa da, 1270 cm⁻¹ tepeciğinde bir artışa sebep olmuştur.

3.2.2.6.4. PYKBB İkincil Ünite de Biriktirilen Filmlerde Taban Geriliminin Etkisi

Tabana uygulanan gerilimin, filmin tabana tutunmasını arttırarak yapının kararlılığına pozitif etkisi olduğu düşünölmektedir, bkz. Şekil 3.18.

3.2.2.6.5. PYKBB İkincil Ünite de Biriktirilen Filmlerde Argon Gazının Etkisi

Süreç gazlarına argonun da eklenmesi, Şekil 3.14 ve 3.15'te göröldüğü gibi h-BN tepeliklerinin yayvanlaşmaya başlamasına yol açmıştır. Bu durumun film içindeki kristal doğrultularının değişmesinden kaynaklandığı düşünölmektedir. Sözedilen değişim sonucu filmlerde stres artışı beklenebilir. Beklendiğı gibi yasak enerji aralığında artış gözlemlenmiştir. Ancak argon gazı büyümeye dolaylı katkı sağladığı için (büyüyen filmi aşındırır) karışım oranının optimize edilmesi gerekmektedir.

3.2. Çığlama Sisteminde Üretilen Filmlerin Analizleri

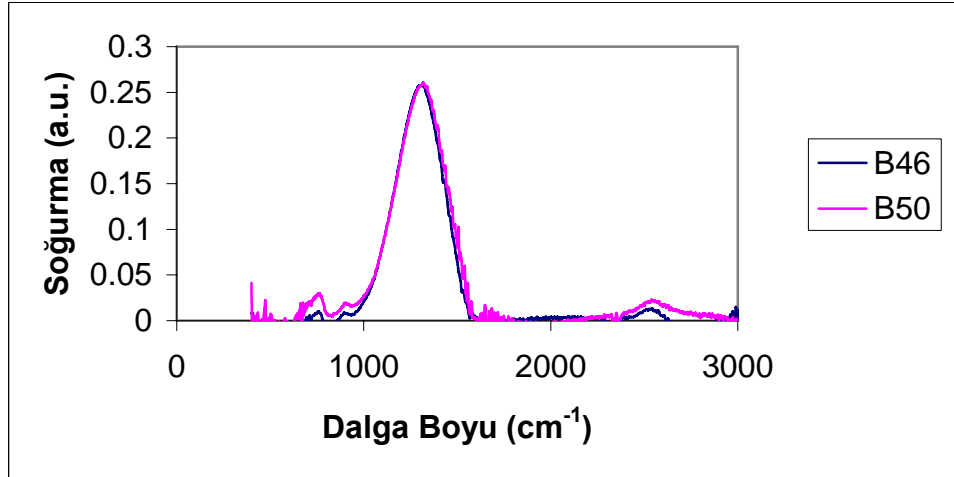
Çığlama sisteminde bor nitrür üretimi için hegzagonal bor nitrür hedef, iyon bombardımanına tabi tutulmuştur. Taban olarak silisyum pul, cam ve kuvarz levhalar kullanılmıştır. Büyütme deneylerinin üretim koşulları Tablo 3.18'de verilmiştir.

Tablo 3.18. Çığlama sistemi için üretim koşulları

Deney Adı	RF (W)	Basınç (mbar)
B44	300	2
B45	400	2
B46	550	2
B47	550	1
B50	800	7

3.2.1. FTIR Sonuçları

Çığlama yöntemiyle elde edilen filmlerden, B46 ve B50 deneylerinin spektrumları Şekil 3.27'de verilmiştir.

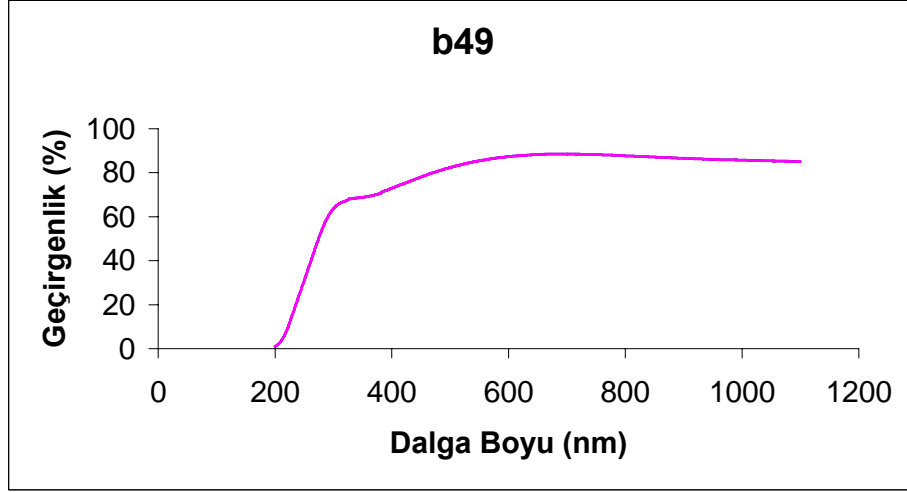


Şekil 3.27. B46 ve B50 deneylerinin IR spektrumları

Biriktirme esnasında sadece argon gazı kullanılmasına rağmen, 2500 cm^{-1} 'de BH tepciği gözlemlenmiştir. Bu yapının, filmin yüzeyinin havadaki su buharı ile birleşmesi sonucu olduğu düşünülmektedir.

3.2.2. UV-Vis Sonuçları

Çığlama yöntemiyle elde edilen filmlerin tipik bir UV-Vis spektrumu olan B49 deneyi, Şekil 3.28'de verilmiştir.



Şekil 3.28. B49 deneyinin UV-Vis spektrumu

Optik yasak enerji aralığı olarak %50 geçirgenlikteki dalga boyundan yararlanılmış ve sonuçlar Tablo 3.19’da sunulmuştur.

Tablo 3.19. Deneylerin yasak enerji aralıkları

Deney Adı	Yasak Enerji Aralığı (eV)
B45	2.67
B48	4.18
B49	4.51
B50	3.22

3.2.3. Profilometre Sonuçları

Profilometre ile ölçülen film kalınlıkları ve filmlerin büyüme hızları ise Tablo 3.20’de verilmiştir.

Tablo 3.20. Deneilerin kalınlık ve büyüme hızları

Deney Adı	Kalınlık (nm)	Büyüme Hızı (nm/dak)
B44	70	1.75
B45	100	0.76
B46	125	1.17
B47	300	3.75
B50	110	1.96

3.2.4. Toplu Sonuçlar

Çığlama sisteminde bor nitrür filmler büyütülmüştür. Üretilen filmler hekzagonal yapıdadır. Film büyüme hızı diğer sistemlerle karşılaştırıldığında çok yavaştır.

3.2.4.1. Çığlama Sisteminde Biriktirilen Filmlere Basıncın Etkisi

Basıncı B48 ve B49 deneylerinde sürekli değiştirilerek, basıncın biriktirilen film kalınlığına etkisi XTC monitörü ile takip edilmiştir. Basıncın düşürülmesi büyüme hızında artışa yol açmıştır. Aynı etki Tablo 3.20’de, B46 ve B47 deneyleri için de görülmektedir. Şekil 3.27’de görüldüğü üzere, basıncın filmin yapısına bir etkisi olmadığı anlaşılmıştır.

3.2.4.2. Çığlama Sisteminde Biriktirilen Filmlere RF Gücünün Etkisi

Uygulanan RF gücü B48 ve B49 deneylerinde sürekli değiştirilerek, gücün biriktirilen film kalınlığına etkisi XTC monitörü ile takip edilmiştir. Uygulanan gücün artırılması büyüme hızında artışa yol açmıştır. Aynı etki Tablo 3.20’de, B45 ve B46 deneyleri için de görülmektedir. Şekil 3.27’de görüldüğü üzere, güç artırımının filmin yapısına bir etkisi olmadığı anlaşılmıştır.

4. SONUÇ

Bor nitrür ince filmler, MW ve RF güç kaynaklı PYKBB sisteminin iki farklı ünitesinde ve çığlama sisteminde silikon, cam ve kuvarz levhalar üzerine biriktirilmiştir. Üretilen filmlerin büyük çoğunluğu hekzagonal yapıda olmakla beraber, kübik yapı oluşumu başlangıcı gözlemlenmiştir.

Filmler biriktirilirken, tabana uygulanan gerilim, taban sıcaklığı, ortam basıncı, N_2/B_2H_6 süreç gazı oranı ve bu gazlara argonun da eklenmesi, ve uygulanan güç parametreleri değiştirilerek büyütme yapılmıştır. Bu parametreler literatürde taranmış ve aşağıdaki Tablo 4.1’de PYKBB sistemi için, Tablo 4.2’de çığlama sistemi için büyütme boyunca kapsanabilen aralıklarla birlikte verilmiştir. Kapsanamayan aralıklarda çalışılmasının, kübik yapı oluşumuna faydası olacağı düşünülmektedir.

Tablo 21. PYKBB sistemi için literatür değerleri ve büyütme boyunca kapsanabilen değerler

Parametreler	Min	Kapsanan	Max
RF Gücü (W)	200	200 - 270	500
MW Gücü (W)	200	800	1400
Sıcaklık (°C)	200	23 - 350	900
Negatif Gerilim (V)	0	0 - 250	160
Basınç (mTorr)	1.6	100 - 500	1000

Tablo 22 Çığlama sistemi için literatür değerleri ve büyütme boyunca kapsanabilen değerler

Parametreler	Min	Kapsanan	Max
Magnetron Gücü (W)	60	300-800	800
Basınç (mbar)	1.3×10^{-3}	1-7	30
Sıcaklık (°C)	27	-	600
Negatif Gerilim (V)	50	-	300

Bu parametrelerin yanı sıra literatürde de görüldüğü üzere, değişik bor ve azot kaynakları süreç gazları olarak kullanılmıştır. BF_3 ve BCl_3 gibi gazların kullanımının kübik yapı oluşumuna pozitif etki edeceği düşünülebilir.

Bu parametrelerin değişiminin, filmlerin yapısına olan etkisi FTIR spektrometre ile, yasak enerji aralıklarına olan etkisi UV-Visible spektrometre ile, film kalınlıkları ve büyüme hızlarına olan etkisi ise profilometre ile belirlenmiştir. Film yüzeylerindeki atom yoğunlukları ise XPS ile Merkezi Laboratuar'da ölçülmüştür. Kütle spektrometre ile de reaktörden çıkan gazların analizi yapılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Bor Raporu, www.kimyamuhendisi.org
- [2] P.B. Mirkarimi, K.F. McCarty, D.L. Meldin, *Materials Science and Engineering*, **R21** (1997), 47-100
- [3] I. Bello, Y.M. Chong, K.M. Leung, C.Y. Chan, K.L. Ma, W.J. Zhang, S.T. Lee, A. Layyous, *Diamond and Related Materials*, **14** (2005), 1784-1790
- [4] M. Kuhr, S. Reinke, W. Kulisch, *Diamond and Related Materials*, **4** (1995), 375-380
- [5] J.R. Roth, *Industrial Plasma Engineering*, Vol. 1, IOP Publishing, Midsomer Norton, Somerset, 2000
- [6] A. Anders, *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*, John Wiley & Sons, Inc., USA, 2000
- [7] M.N.P. Carreno, J.P. Bottecchia, I. Pereyra, *Thin Solid Films*, **308–309** (1997), 219–222
- [8] A. Abdellaoui, A. Bath, B. Bouchikhi, O. Baehr, *Materials Science and Engineering*, **B47** (1997), 257-262
- [9] M. Ben el Mekki, N. Mestres, J. Pascual, M.C. Polo, J.L. Andujar, *Diamond and Related Materials*, **8** (1999), 398–401
- [10] F. Rossi, C. Schaffnit, L. Thomas, H. del Puppoa, R. Hugon, *Vacuum*, **52** (1999), 169-181
- [11] J. Vilcarromero, M.N.P. Carreno, I. Pereyra, *Thin Solid Films*, **373** (2000), 273-276
- [12] A. Soltani, P. Thevenin, A. Bath, *Diamond and Related Materials*, **10**(2001), 1369-1374
- [13] B. Deb, B. Bhattacharjee, A. Ganguli, S. Chaudhuri, A.K. Pal, *Materials Chemistry and Physics*, **76** (2002), 130–136
- [14] C.Y. Chan, W.J. Zhang, X.M. Meng, K.M. Chan, I. Bello, Y. Lifshitz, S.T. Lee, *Diamond and Related Materials*, **12** (2003), 1162–1168
- [15] G.A. Battiston, D. Berto, A. Convertino, D. Emiliani, A. Figueras, R. Gerbasi, S. Viticoli, *Electrochimica Acta*, **50** (2005), 4600–4604
- [16] S. Ulrich, H. Ehrhardt, J. Schwan, W. Donner, H. Dosch, P. Widmayer, P. Ziemann, *Surface and Coatings Technology*, **116–119** (1999), 269–273

- [17] Z.F. Zhou, I. Bello, V. Kremnican, M.K. Fung, K.H. Lai, K.Y. Li, C.S. Lee, S.T. Lee, *Thin Solid Films*, **368** (2000), 292-296
- [18] L. Jiang, A. G. Fitzgerald, M. J. Rose, A. Lousa, S. Gimeno, *Surf. Interface Anal.*, **34** (2002), 732–734
- [19] X.Z. Ding, X.T. Zeng, H. Xie, *Thin Solid Films*, **429** (2003), 22–27
- [20] S. Kotake, T. Hasegawa, K. Kamiya, Y. Suzuki, T. Masui, Y. Kangawa, K. Nakamura, T. Ito, *Applied Surface Science*, **216** (2003), 72–77
- [21] Y.K. Le, H. Oechsner, *Thin Solid Films*, **437** (2003), 83–88
- [22] J. M. Caicedo, G. Bejarano, G. Zambrano, E. Baca, O. Moran, P. Prieto, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **242**, No. 9 (2005), 1920–1923
- [23] Atilgan I., ‘The Production and Characterization of Si Thin Films’, *Ph.D Thesis, Physics Department, Middle East Technical University, 1993*
- [24] Sel K., ‘The Effects of Carbon Content on the Properties of Plasma Deposited Amorphous Silicon Carbide Thin Films’, *Ph.D Thesis, Physics Department, Middle East Technical University, 2007*
- [25] Franz,D., Hollenstein,M., Hollenstein, C., 2000, *Diborane nitrogen ammonia plasma chemistry investigated by infrared absorption spectroscopy*, *Thin Solid Films* 379_2000.37]44
- [26] Gomez-Aleixandre,C.,Essafti, A., Fernandez, M.,Fierro,J.L.G.,Albella,J.M., 1996, *Influence of Diborane Flow Rate on the Structure and Stability of CVD Boron Nitride Films*, *J. Phys. Chem.* 1996, *100*, 2148-2153
- [27] Andujar,J.L.,Bertran,E.,Polo, M.C., 1998, *Plasma-enhanced chemical vapor deposition of boron nitride thin films from B₂H₆-H₂-NH₃ and B₂H₆-N₂ gas mixtures*, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16.2., Mar/Apr 1998
- [28] Battiston,G.A.,Berto,D.,Convertino,A.,Emiliani,D.,Figueras,A.,Gerbasi,R.,Viticoli,S.,2005, *PECVD of h-BN and c-BN films from boranedimethylamine as a single source precursor*, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 4600–4604
- [29] P.B. Mirkarimi *, K.F. McCarty, D.L. Meldin, 1997, *Review of advances in cubic boron nitride film synthesis*, *Mat. Sci. & Eng. R21* (1997) 47-100
- [30] Postole G., Caldararu M., Ionescu N.I., Bonnetot B., Auroux A., Guimon C., *Boron nitride: A high potential support for combustion catalysts*, *Thermochimica Acta* 434, 2005, pp. 150–157
- [31] H.S. Kim, I.H. Choi, Y.-J.Baik, *Surf. Coat. Technol.* 133-134, 2000, 473-477

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 104M195
Proje Başlığı: Bor Nitrür Üretimi
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof.Dr.H. Önder Özbelge (yürütücü), Prof.Dr. Bayram Katırcıoğlu, Doç.Dr. İsmail Atılgan, Engin Özkol, Tamila Aliyeva Anutgan, Mustafa Anutgan
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: ODTÜ Kimya Mühendisliği ve Fizik Bölümleri / ODTU 06531 Ankara TÜRKİYE
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: Tübitak / Tunus Caddesi No: 80 06100 Kavaklıdere/ANKARA TÜRKİYE ODTÜ Kimya Mühendisliği ve Fizik Bölümleri / ODTU 06531 ANKARA TÜRKİYE
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 15/04/2005 – 15/04/2008
Öz (en çok 70 kelime) Araştırmalar k-BN'nin plazma ortamında Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) veya Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB) yöntemleri ile üretilebileceğini göstermiştir. Ancak bu çalışmalarda, biriktirilen maddenin özelliklerine ve birikme hızına etki eden üretim parametrelerinin nasıl etki ettiğini sistematik bir yaklaşımla incelenmemiştir. Elde, kurulu bulunan FBB ve KBB düzenekleriyle, yukarıda sözü edilen sistematik çalışma olanaklar çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Böylece üretim döngüsü yinelenerek hedeflenen mekanik ve opto-elektronik özellikte k-BN filmleri oluşturan en uygun üretim koşulları belirlenmeye çalışılmıştır.
Anahtar Kelimeler: Kübik Bor Nitrür, Plazma, Kimyasal Buhar Biriktirme, Fiziksel Buhar Biriktirme, İyon Yoğunluğu, Voltaj Farkı
Projeden Yapılan Yayınlar: T. Aliyeva Anutgan, M. Anutgan, O. Ozdemir, İ. Atılgan, and B. Katırcıoğlu, " <i>Effect of heat treatment on the stress and structure evolution of plasma deposited boron nitride thin films</i> ", Surface & Coatings Technology, 202, p. 3058 (2008).

- O. Ozdemir, T. Aliyeva Anutgan, M. Anutgan, İ. Atılgan, and B. Katırcıoğlu, "*Instability phenomenon originated from disordered layer of plasma deposited BN film/c-Si interface assessed through MIS structure by admittance measurement*", *Semicond. Sci. Technol.*, 23, p. 1 (2008).
- O. Ozdemir, İ. Atılgan, and B. Katırcıoğlu, "*Similar admittance behavior of amorphous silicon carbide and nitride dielectrics within the MIS structure*", *Vacuum*, 82, pp. 566-573 (2008)
- M. Anutgan, T. Aliyeva Anutgan, E. Ozkol, İ. Atılgan, and B. Katırcıoğlu, "*Influence of the nitrogen flow rate on the order and structure of PECVD boron nitride thin films*", *Thin Solid Films* (gonderildi).
- O. Ozdemir, T. Aliyeva Anutgan, M. Anutgan, İ. Atılgan, and B. Katırcıoğlu, "*Annealing Improvement on the Localized States of Plasma grown Boron nitride film Assessed Through Admittance Measurements*", *Philos Mag.* (gonderildi).