

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Film Hal, Uygu Arma, Hal, A.1. Elek,
Öze, ve Fe, Mek,

DOKTORA TEZİ

Ömer Karabulut

1983

14
Yıldız Üniversitesi ★ Fen Bilimleri Enstitüsü

**FİLM HALİNDEKİ ÜÇLÜ
AMORF HALKOJEN
ALAŞIMLARINDA ELEKTRİKSEL
ÖZELİKLER ve İLETİM MEKANİZMALARI**

(Doktora Tezi)

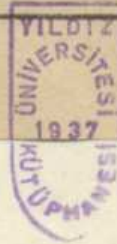
Ömer KARABULUT

İstanbul, 1983

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
GENEL KİTAPLIĞI

R 361₁₄

Kot :
Alındığı Yer : ..Pen. Bil. Enst.....
Tarih :7/9/1937.....
Fatura :-.....
Fiatı :1000T1.....
Ayniyat No :1/6.....
Kayıt No :44871.....
UDC : ..54.....378.242.....
Ek :



Yıldız Üniversitesi ★ Fen Bilimleri Enstitüsü

2. Conp

**FİLM HALİNDEKİ ÜÇLÜ
AMORF HALKOJEN
ALAŞIMLARINDA ELEKTRİKSEL
ÖZELİKLER ve İLETİM MEKANİZMALARI**

(Doktora Tezi)

Ömer KARABULUT

İstanbul, 1983

Ö Z E T

Bu çalışmada, vakumda ısıtıl buharlaştırma yöntemiyle elde edilen üç bileşenli amorf $As_{20}Se_{40}Te_{40}$ film deneklerinde doğru akım (D.A) iletkenliği ölçüleri yapılmıştır.

Oda sıcaklığı dolayında ve üzerindeki sıcaklıklarda, deneklere $10^2 - 10^5$ V.cm⁻¹ arasında elektrik alanlar uygulanmış, 10^2 V.cm⁻¹ ile 10^3 V.cm⁻¹ nin ilk basamakları arasındaki alan bölgesinde akım - gerilim değişiminin Ohmik karakterde olduğu, bundan sonraki alan değerlerinde bu davranışın bozulduğu gözlenmiştir. $10^4 - 10^5$ V.cm⁻¹ arasındaki alan bölgesinde Poole - Frenkel türü iletkenlik mekanizmasının var olduğu saptanmıştır. İletkenliğin alanla değişiminden bazı karakteristik parametreler hesaplanmıştır.

240 °K üzerindeki sıcaklıklarda iletkenliğin, sıcaklıkla $\sigma = C \exp \left(- \frac{\Delta E}{kT} \right)$ bağıntısına uygun olarak değiştiği görülmüştür. $\ln \sigma = f(1/T)$ grafiğinden C parametresi ve ΔE aktivasyon enerjisi hesaplanmış; mobilite aralığının 1.08 eV kadar olduğu bulunmuştur. C parametresinin hesaplanan değerleri, bu sıcaklık bölgesinde iletkenliğin, bandlar arasındaki geçişlerle meydana geldiği görüşünü kuvvetlendirmiştir.

Yaklaşık 180 °K nin altındaki sıcaklık bölgesinde, Mott'un (1969) öngördüğü ve $\sigma = \sigma'_2 \exp (B/T^{1/4})$ bağıntısı ile açıklanan değişken erimli hoplama iletkenliği gözlenmiş, mobilite aralığındaki yerleşik durum yoğunluğu $[N(E_F)]$, $10^{18} - 10^{19}$ eV⁻¹ cm⁻³ arasında hesaplanmıştır.

Elde edilen bulgularla yarı-niceliksel bir band yapısı önerilmiştir.

S U M M A R Y

In this work direct current conductivity measurements were carried out on three component amorphous $\text{As}_{20}\text{Se}_{40}\text{Te}_{40}$ film specimens prepared by thermal evaporation in vacuum.

Electric fields of $10^2 - 10^5 \text{ V.cm}^{-1}$ were applied to specimens at and upper room temperature. Current-voltage variations at the 10^2 V.cm^{-1} and the first order values of the 10^3 V.cm^{-1} fields were found to be ohmic behavior that ceased to be so on larger fields. Conductivity mechanism at the $10^4 \text{ V.cm}^{-1} - 10^5 \text{ V.cm}^{-1}$ region was of Poole-Frenkel type. The variation of the conductivity with the field has been investigated and some characteristic parameters have been calculated.

The temperature - dependent conductivity investigation revealed that above 240°K the conductivity obeyed the relationship $\sigma = C \exp(-\frac{\Delta E}{kT})$. The parameter C and the activation energy ΔE has been calculated from the $\ln \sigma$ vs $1/T$ graph; the mobility gap has been found as 1.08 eV . The calculated values of C has also strengthened the view that in this temperature range domain the conductivity made up of interband transitions.

Under the 180°K range variable range hopping conductivity as proposed by Mott (1969) by the relationship $\sigma = \sigma'_2 \exp(B/T^{1/4})$ has been observed and the localized states density $[N(E_F)]$ in the mobility gap has been calculated as $10^{18} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3} - 10^{19} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$.

A semi-quantitative band structure has been proposed with the available data.

T E Ş E K K Ü R

Doktora çalışmamın başlangıcından itibaren destekleyici ve geliştirici yönetimi ile güç ve esin kaynağım olan Yıldız Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın Prof. Bedi İLGİM'a şükranlarımı sunmayı borç bilirim.

Çalışmam boyunca yaptığımız seminerlere katkısı, deneysel çalışmaya desteği ve yararlı tartışmaları dolayısıyla Boğaziçi Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Yani SKARLATOS'a, aynı türdeki katkıları, malzeme ve laboratuvar olanakları sağlanmasındaki yardımları nedeniyle Hacettepe Üniversitesi Zonguldak Mühendislik Fakültesi Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Turgay ATALAY'a ve çalışma dönemindeki yönetsel destek ve yardımları için Hacettepe Üniversitesi Zonguldak Mühendislik Fakültesi Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Etem KİŞİOĞLU'ya içten duygularla teşekkür ederim.

Çalışmam sırasında sağladıkları laboratuvar olanakları için Ankara Nükleer Arştırma ve Eğitim Merkezi (ANAEM) yönetici ve çalışanlarına, İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Hülya DEMİRYONT'a, ilgi ve yardımlarını esirgemeyen diğer kişi ve kuruluşlara teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

1.	Sunuş	1
2.	Amorf Yarıiletkenler Kuramı	3
2.1.	Amorf Yarıiletkenler	3
2.2.	Amorf Yarıiletkenlerin Hazırlanma Yöntemleri ve Yapısı	4
2.2.1.	Hazırlama Yöntemleri (Genel)	4
2.2.2.	Isıl Buharlaştırma Yöntemi	5
2.2.3.	Amorf Yarıiletkenlerde Yapı Analizi Yöntemleri, Örgü Modeli ve Sınıflandırma	8
2.2.3.1.	Amorf Yarıiletkenlerde Yapı Analizi Yöntemleri	8
2.2.3.2.	Örgü Modeli	10
2.2.3.3.	Amorf Katıların Sınıflandırılması	11
2.2.3.4.	Amorf Yarıiletkenlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	13
2.3.	Amorf Yarıiletkenlerin Elektronik Yapısı ve Anderson Yerleşikliği	14
2.3.1.	Başlıca Kavramlar ve Açıklamalar	14
2.3.2.	Anderson Yerleşikliği	15
2.3.3.	Yerleşik ve Yaygın Durumların Birbirinden Ayrılması	20
2.4.	Amorf Yarıiletkenlerde Band Yapısı ve Band Modelleri	22
2.4.1.	Kristal Yarıiletkenlerde Bandların Ortaya Çıkışı ve Band Modeli	22
2.4.2.	Amorf Yarıiletkenlerde Band Yapısı	24
2.4.3.	Durum Yoğunluğu Dağılımının Kimyasal Bağ ve Elektronik Yapı Analizi ile Açıklanması, Katkılama	27
2.4.4.	Örgü ve Yapı Kusurları	32
2.5.	Amorf Yarıiletkenlerde Doğru Akım (D.A) İletkenliği	35
2.5.1.	Band İletimi	35
2.5.2.	Yerleşik Durumlarda İletim	36
2.5.2.1.	En Yakın Komşuya Hoplama	36
2.5.2.2.	Değişken Erimli Hoplama	38
2.5.2.3.	Poole -Frenkel Mekanizması	40
2.5.3.	D.A İletkenliğinin Sıcaklığa Bağımlılığı	42

3.	Deneysel Çalışma -I	45
3.1	Deney Malzemesinin Seçimi ve Bilinen Özellikleri	45
3.2.	Film Maskelerinin Hazırlanması	47
3.3.	Yarıiletken Film Yapımı	49
3.4.	Elektrot Genişlikleri ve Film Kalınlığının Ölçülmesi	52
3.5.	Ölçü Araçları	53
3.5.1.	Soğuk Parmak Ölçü Aracı	53
3.5.2.	Kriyostat	55
3.5.3.	Regüle Gerilim Kaynağı	57
4.	Deneysel Çalışma -II ve Bulgular	59
4.1.	Ölçü Sistemi ve Ölçülerin Yapılışı	59
4.2.	D.A İletkenliğinin Alanla Değişimi	62
4.2.1.	D.A İletkenliğinin Alçak Alanla Değişimi	63
4.2.2.	D.A İletkenliğinin Yüksek Alanla Değişimi	63
4.3.	D.A İletkenliğinin Sıcaklıkla Değişimi	75
4.3.1.	Oda Sıcaklığı Dolayında İletkenlik	75
4.3.2.	Değişkin Erimli Hoplama İletkenliği	81
5.	Tartışma ve Sonuç	85
	Kaynakça	91

I. S U N U Ş

Amorf malzemenin insanlığın yararına kullanılması, uygarlık tarihi ile başlamakta ve çeşitli kalıntılarda bunun izine rastlanmaktadır. Bu güne kadar birçok özellikleri bilinen ve günlük hayatta olağan şekilde kullanılmakta olan bu malzemeler, son 25 yıldır yeniden dikkatleri üzerine çekmektedir. 1955 lerde Kolomiets ve arkadaşlarının halkojen camlarında yarıiletken davranışı gözlemleri, bu malzeme üzerinde yeniden durmayı ve bu davranışın nedenlerini araştırmayı güncel hale getirmiştir. Amorf malzeme üzerinde yoğunlaşan çalışmalar ilk ürünlerini 1960 larda vermiş; Ioffe ve Regel, amorf yarıiletkenlerde gözlenen bu davranışın nedenini, bu malzemede kısa erim düzeninin korunmasına karşın, uzun erim düzeninin bulunmaması ile açıklamışlardır. 1958 de Anderson'yerleşiklik kuramının açıklanmasından sonra, bu kuramın amorf yarıiletkenlere de uygulanması, yapılan çalışmalara yeni bir boyut kazandırmıştır. 1960 ta Abrahams ve Miller, amorf yarıiletkenlerde hoplama iletkenliğinin matematiksel ifadesini ortaya atmışlar, bunu bir dizi kuramsal ve deneysel araştırma izlemiştir. Kristal yarıiletkenlerdeki elektronik yapıyı açıklamada kullanılan bandlaşma kavramının, amorf yarıiletkenlere de uyarlanarak geliştirilmesi çabaları, 1968 de Ovshinsky ve arkadaşlarının anahtarlanma ve bellek olaylarını gözlemleri ve yorumlamaları, 1969 da Mott'un değişken erimli hoplamanın kuramsal açıklamasını yapmasıyla büyük sıçramalar kaydetmiştir. Bundan sonra amorfların ve özel olarak halkojen element ve alaşımların elektronik yapısı ve özellikleri, ortaya atılan çeşitli band modelleriyle açıklanmaya çalışılmıştır. 1970 li yılların tümünü kapsayan bu araştırmaların sonunda, her grup element, bileşik ve alaşım için geliştirilen ayrı yorum ve kuramların birleştirilmesi eğilimleri de devam etmektedir. Apsley ve Hughes tarafından bu amaçla ortaya atılan kuram, henüz bütün amorflara uygulanmış değildir.

Bu gelişmelere karşın, son bir- iki yıl içinde bu konudaki araştırmalarda bir durgunluk gözlenmektedir. Bu durgunluğun yakın gelecekte bozulması ve yerini yeni atılımlara bırakması beklenebilir.

Amorflar dünyası henüz bilinmeyenlerle doludur. Amorf katıların elektrik iletkenlik mekanizması, anahtarlama ve bellek olaylarının açıklanmasında önemli mesafeler katedilmiştir. Bu gelişmelere paralel olarak amorf yarıiletkenlerin teknolojik uygulamaları da giderek artmaktadır.

Günümüzde amorf yarıiletkenler anahtarlama ve bellek düzenekleri, optik kütüphaneleri, elektrostatik baskı aygıtları, fotografi ve güneş pili gibi birçok teknolojik alan ve aygıtlarda geniş ölçüde kullanılmaktadır. Bu malzemelerin daha yaygın şekilde ve yeni teknolojik alanlarda kullanılması, araştırmaların gelişmesi ve başarısı oranında artacaktır.

Çalışmamızda film halinde hazırladığımız $As_{20}Se_{40}Te_{40}$ alaşımının (amorf) elektriksel özellikleri incelenmeye çalışılmıştır. II. Bölümde amorf yarıiletkenlerin yapısı ve özellikleri ayrıntılı olarak verilmiş, özellikle nispeten yeni bir yaklaşım olan örgü kusurları ve kimyasal bağların bu özelliklere etkisi üzerinde durulmuştur. III. Bölümde deneysel çalışmanın bir parçası olan ve daha çok hazırlık niteliği taşıyan işlemler, IV. Bölümde yapılan deneysel çalışmalar ve elde edilen bulgular anlatılmıştır. Son bölümde ise, bulguların değerlendirilmesi yapılmış, varılan sonuçlar açıklanmıştır.

2. AMORF YARI İLETKENLER KURAMI

Genel olarak maddeleri, atomların ya da moleküllerin kümelenmelerine, bunların dizilişindeki düzenliliğe (veya düzensizliğe) bakarak iki ana başlık altında sınıflamak mümkündür: Kristal yapılı maddeler, amorf maddeler.

Kristaller, birbirinin aynı olan atomik ya da moleküller yapı birimlerinin, uzayda periyodik ve düzenli şekilde yinelenmesi ile meydana gelen maddelerdir.³ Yapısı bu tanıma uyan maddeler araştırma konumuzun dışında kaldığından, bunların özellikleri hakkında ayrıntılı bilgi verilmeyecek, ancak yeri geldikçe ve amorfllarla karşılaştırma amacıyla kısa açıklamalarla yetinilecektir. Açıklamanın bütünü, çalışma konumuzu kapsayan amorf maddeler ve özellikle amorf yarıiletkenler üzerinde yoğunlaştırılacaktır.

2.1. AMORF YARIİLETKENLER

Kristal yapıda var olan periyodikliğin ve düzenliliğin bulunmadığı, belirli bir örgü yapısı göstermeyen ve özellikle atom ve moleküllerin dizilişinde kısa erim düzeninin korunması ile birlikte uzun erim yönünden düzensizliğin egemen olduğu maddelere amorf maddeler denir. Sıvı metaller, sıvı yarıiletkenler, camlar, buharlaştırma ile ya da başka yöntemlerle hazırlanmış filmler başlıca amorf madde örnekleridir. Çalışmamıza konu olan amorf maddeler, elektronik ve optik özellikleri bakımından yarıiletken davranışı gösteren buharlaştırılmış filmlerdir.

Bir yarıiletkenin amorf yapıda olup olmadığını araştırmak için birçok yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan biri de x-ışını kırınımı yöntemidir. X-ışını bir amorf maddede kırınımına uğratıldığında, kristallerde görülen kesin ve düzgün kırınım deseni elde edilememektedir. Bunun nedeni, bu tür maddelerin örgü düzeninden yoksun bulunmaları ve cismi oluşturan atom ya da moleküllerin gelişigüzel dağılmış olmalarıdır. Bu olgu, ergitildikten ya da buharlaştırıldıktan sonra

çok daha düşük sıcaklıktaki bir ortamda birdenbire soğumaya bırakılan maddenin, bu işlem sırasında kristalleşme fırsatı bulamadan amorf olarak katılaşması şeklinde açıklanmaktadır.

2.2. AMORF YARIİLETKENLERİN HAZIRLANMA YÖNTEMLERİ ve YAPISI

Amorf yarıiletkenleri hazırlamada uygulanan yöntemle malzemenin yapısı ve fiziksel özellikleri arasında sıkı bir ilişki bulunmaktadır. Hazırlama koşulları, genellikle çok sayıda değişkeni içermekte ve deneklerin yapımında bu değişkenlere göre çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Gene de hazırlama işleminin tekrarlanmasıyla bu değişkenlerin hepsi birden denetim altında tutulamamakta, dolayısıyla ayrı zamanlarda yapılan deneklerin özelliklerinde küçük de olsa farklılık bulunması önlenememektedir. Yapılabilecek olan, denetimi zor olan etkenlerin etkisini en aza indirmektir.

Amorf yarıiletkenler başlıca iki türde hazırlanmaktadır:

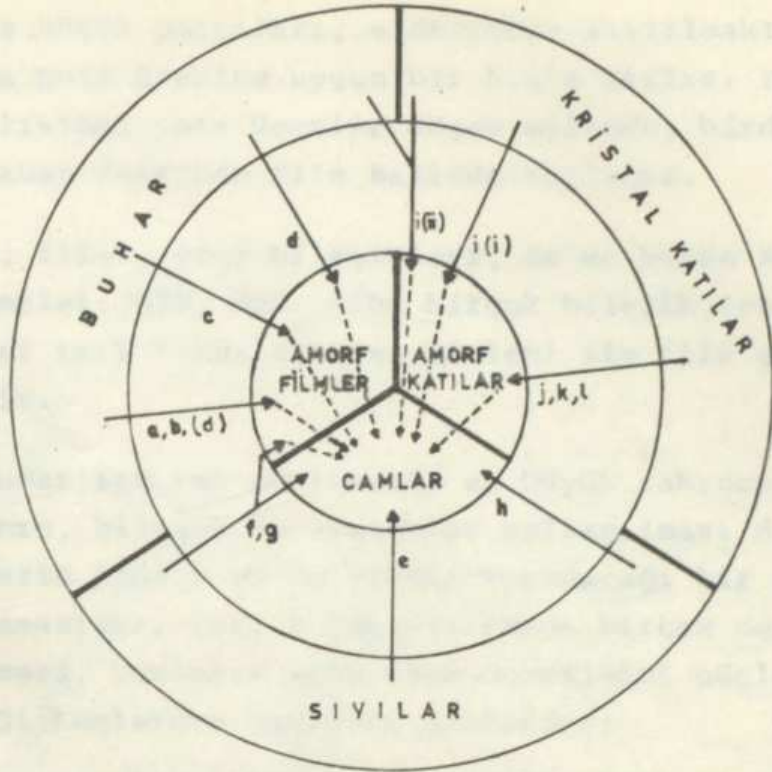
i) Buharlaştırma, sputtering, glow-discharge ayrışması ve diğer ayrıştırma yöntemleri ile, maddenin bir taban üzerinde yoğunlaştırılması ve bu şekilde film halinde deneklerin yapımı;

ii) Ergitilmiş maddenin hızla soğutulması (fast cooling) ya da söndürme (quenching) yoluyla hacımlı deneklerin elde edilmesi³⁰.

Bunların içinde konumuzu ilgilendiren, buharlaştırmayla film yapımıdır. Öteki yöntemler üzerinde durulmayacak, sadece adları kısaca belirtilecektir.

2.2.1. Hazırlama Yöntemleri (Genel)

Amorf yarıiletken hazırlamaya elverişli en az 12 ayrı çeşit yöntem bilinmekte ve kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin her biri, maddenin en az iki evresini içermektedir. Anaca göre bunlardan biri ya da birkaçı seçilmekte ve kullanılmaktadır. Bu yöntemler ve bunların maddenin hangi evrelerini kapsadığı Şekil 2.1 de gösterilmiştir.



Şekil:2.1. Amorf yarıiletkenlerin hazırlanma yöntemleri ³⁷

(a):Buhar evresi hidrolizi; (b)Glow-discharge ayrışması; (c):Isıl buharlaştırma; (d):Sputtering; (e):Sıvı evresindeki malzemenin soğutulularak camlaştırılması; (f):Kimyasal tepkime sonunda oluşan çözeltiden çöktirmeyeyle amorf malzeme elde edilmesi;(g):Çözeltiden elektrolitik biriktirmeyeyle a-Ge elde edilmesi;(h):Kolloidleri yüksek sıcaklıkta kurutarak amorflaştırma; (i):Kimyasal tepkime ile,i(ii):Oksidasyonla,i(ii):Buharlaştırılabilir bir bileşenin ayrılması ile amorf malzeme hazırlanması; (j):Işınlama ile; (k): Dalga şoku dönüşümü ile; ve (l): Kırpmayla amorf tabakalar elde edilmesi.

2.2.2. Isıl Buharlaştırma Yöntemi

Bu yöntem, ince film türü denekler hazırlanmasında, belki de en yaygın biçimde kullanılan yöntemdir. Isıl buharlaştırma, normal olarak 1 mikron Hg basıncı (10^{-3} torr) altında ya da daha düşük basınç koşullarında yapılır. Malzeme, genellikle elektrik filamanı ile bileşenlerin hepsini buharlaştırmayı sağlayacak kadar ısıtılır veya elektron demetiyle bombardıman edilir. Buharlaşma ile ana maddeden ayrılan atom ve molekül kümeleri, düşük sıcaklıktaki maskelenmiş taban üzerine yağılarak yoğunlaşır. Böylece istenen kalınlıkta film yapmak mümkün olur. Flaş buharlaştırma, yöntemin farklı bir şekilde uygulanmasıdır. Flaş buharlaştırmada, malzemenin topak halde

sıkıştırılmış küçük parçaları, elektrikle ısıtılmakta olan filaman ya da pota üzerine uygun bir hızla atılır. Yeterince yüksek sıcaklıktaki pota üzerine düşen malzeme, birden buharlaşarak taban üzerinde film halinde toplanır.

Si, Ge, III-V. grup bileşikleri, Se ve bütün halkojen ailesi malzemeler, SiO , SiO_2 gibi birçok bileşik (ya da alaşım) çeşitleri ısıtıl buharlaştırma yöntemi ile film şeklinde hazırlanabilir.

Isıl buharlaştırma yönteminin en büyük sakıncası, malzeme saflığının, bileşik ve alaşımlar kullanılması durumunda ise bileşenlerin atomik yüzdelerinin korunacağı bir denetime sahip olunamamasıdır. Isıl buharlaştırmada birçok değişkenin olayı etkilemesi, bunların aynı anda denetimini güçleştirmektedir. Bu değişkenlerden bazıları şunlardır:

Filaman sıcaklığı: Filamandan geçen akıma ve filaman geometrisine bağlıdır.

Kullanılan malzeme: Büyüklüğü, biçimi... vs.

Filaman ile taban arasındaki uzaklık;

Taban sıcaklığı;

Taban malzemesinin seçimi, hazırlanması, temizliği...vs;

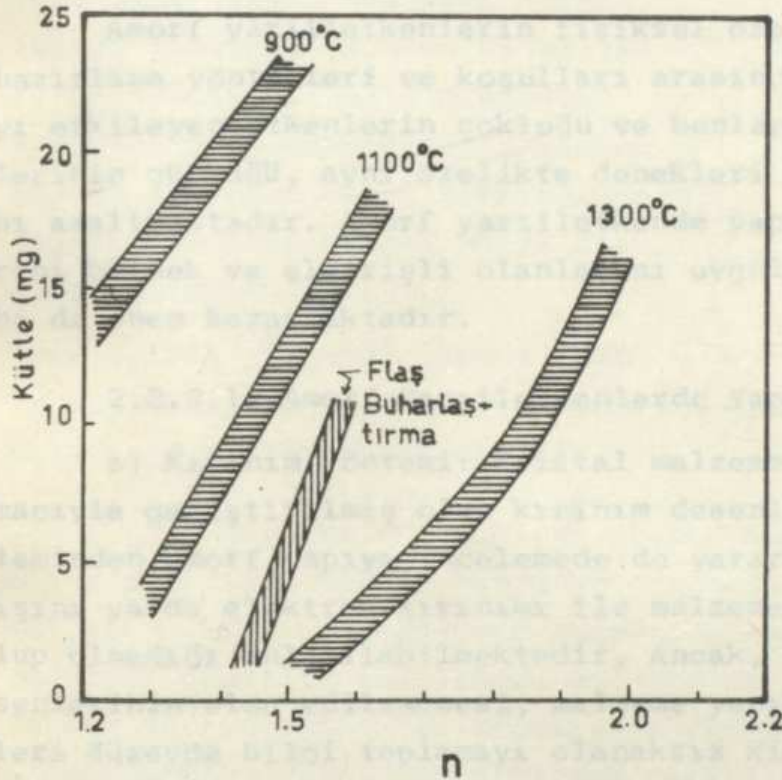
Difüzyon pompasından gelen artık gazların basıncı;

Filaman ve buharlaştırma potasındaki artıklar, kirler...

Gene ısıtıl buharlaştırmada en büyük zorluklardan biri de, bileşik ya da alaşım buharlaştırılması halinde, malzemeyi oluşturan elementlerin farklı buharlaşma sıcaklığına ve farklı buharlaşma hızına sahip olmalarından gelmektedir. Burada sorun, buharlaşma sırasında ve sonrasında maddeyi meydana getiren elementlerin ilk atomik oranlarının korunup korunmadığıdır. Bu konuda yapılan deneysel araştırmaların sonuçları, farklı filaman sıcaklıklarında ve ayrı buharlaştırma hızlarında malzemenin, ayrı türde kimyasal bağlar ve alaşımlar yaparak taban üzerinde katmanlaştığını ortaya koymaktadır. Nitekim Mueller ve Wood'un araştırmalarında Sb_2Se_3 alaşımı malzeme buharlaştırılmış, ancak ergimiş Sb_2Se_3 ün üzerinde dengelenen buharın, esas olarak SbSe den ibaret olduğu kütle spektrometrisi ölçmelerinden anlaşılmıştır³³. Buna bakarak taban üzerin-

de biriken film katmanının $SbSe$ olması akla uygun gelmektedir. Buharlaşıma olurken, ergimiş durumdaki ana madde, gittikçe daha çok Se kaybetmekte ve bu nedenle filmin kompozisyonu zamana ve kalınlığa bağlı olarak değişmektedir.

Bununla ilgili olarak Owen'ın yaptığı deneysel çalışmaların sonuçları Şekil 2.2. de görülmektedir³⁷. Burada ana



Şekil:2.2. Ayrı kaynak sıcaklıkları için, filmin kalınlığı (ya da ağırlığı) ile kompozisyonun değişimini açıklayan As_2Se_3 ün ısıl buharlaştırma sonuçları. Kompozisyon, As_2Se_n de n indisi ile gösterilmiştir.

çözümü değildir. Çünkü film kompozisyonundaki tutarsızlık varlığını korumaktadır. Bununla ilgili örnekleri çoğaltmak mümkündür.

Mueller ve Woods'a göre en iyi buharlaştırma, elektron bombardımanı ile yapılanıdır. Bu yöntemde madde kütlesi elektron demetiyle bombardıman edilerek Sb_2Se_3 ün yüzeyden buharlaş-

malzeme olarak

As_2Se_3 kullanılmış; 900°C, 1100°C ve 1300°C lik üç farklı sıcaklıkta ısıl buharlaştırma yapılmıştır. Varılan sonuçlar, taban üzerinde biriken maddenin stokyometrisinin, ağırlık arttıkça (bu, kalınlığın da artması demektir) anlamlı şekilde değişmekte olduğunu göstermektedir. Gene aynı şekil, flaş buharlaştırmanın, filmin stokyometrisinde epeyce düzeltme sağladığını da göstermektedir. Ancak bu da sorunun bütünüyle

ması sağlanmaktadır. Sb_2Se_3 kütlesinin bulunduğu pota, düşük hızlı su ile soğutulmakta ve malzemenin tümünün bir anda buharlaşması önlenmektedir. Böylece elde edilen film, buharlaşma öncesindeki stokyometrik oranı korumaktadır.

2.2.3. Amorf Yarıiletkenlerde Yapı Analizi Yöntemleri, Örgü Modeli ve Sınıflandırma

Amorf yarıiletkenlerin fiziksel özellikleri ile malzeme hazırlama yöntemleri ve koşulları arasındaki bağıllık ve olayı etkileyen etkenlerin çokluğu ve bunların aynı anda denetimlerinin güçlüğü, aynı özellikte denekleri elde etme olasılığını azaltmaktadır. Amorf yarıiletkenlerde yapı analizi yöntemlerini bilmek ve elverişli olanlarını uygulamak bu durumda daha da önem kazanmaktadır.

2.2.3.1. Amorf Yarıiletkenlerde Yapı Analizi Yöntemleri

a) Kırınım Yöntemi: Kristal malzeme yapısını tanımak amacıyla geliştirilmiş olan kırınım desenlerinin analizi yönteminden amorf yapıyı incelemede de yararlanılmaktadır. X-ışını ya da elektron kırınımı ile malzemenin amorf yapıda olup olmadığı anlaşılabilmektedir. Ancak, kesin kırınım desenlerinin elde edilememesi, malzeme yapısı hakkında daha ileri düzeyde bilgi toplamayı olanaksız kılmaktadır.

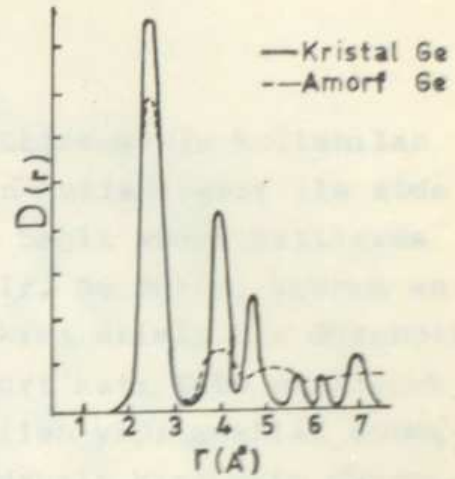
b) Radyal Dağılım Fonksiyonu (RDF): Kırınım yönteminin yetersizliğinden yola çıkılarak geliştirilen bir hesaplama yöntemidir. Burada kırınım verileri Fourier dönüşümü ile işlenerek radyal dağılım fonksiyonu hesaplanmaktadır. $D(r)$ radyal dağılım fonksiyonu, $D(r)dr$ (r , herhangi bir atomdan başlayarak ölçülen radyal uzaklığı göstermek üzere), $4\pi r^2dr$ hacminde bulunan atomların sayısını verecek biçimde tanımlanır⁴¹. Bir atomdan r uzaklıktaki en yakın, ikinci en yakın komşuların durumunu ve sayısını, çizilen diyagramdan çıkarmak mümkündür. Kristal ve amorf Ge için çizilen diyagramlar Şekil 2.3. te görülmektedir. Bu diyagramların birbiri ile karşılaştırılarak incelenmesinden şu sonuçlara ulaşılabilir:

i) Her iki diyagramda görülen ilk iki tepe, ilk en

yakın komşuluğa karşı gelmektedir. İlk en yakın komşu atomun yeri ikisinde de aynıdır. Komşuların sayısının da aynı olduğu, tepelerin altında kalan alana bakılarak söylenebilir.

ii) Amorf yapı için ikinci tepe daha yayvan olmasına karşın, ikinci tepelerin konumu ve altlarında kalan alanlar hemen hemen aynıdır. Dolayısıyla amorf yapıda ikinci en yakın komşu uzaklığı ve sayısı kristale oranla büyük ölçüde değişmemiştir.

iii) Kristal yapıda üçüncü komşuların yeri ve sayısı belirli olmasına karşılık, amorf yapıda bu durum kaybolmaktadır.



Şekil:2.3. Kristal ve amorf Ge için elde edilen Radyal Dağılım Fonksiyonu.

c) EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure):

X-ışını soğurma kenarı ötesinde, soğurma katsayısının enerjeye bağlı olduğu gerçeğinden hareketle, atomların madde yapısı içindeki düzenini incelemeye kullanılan bir yöntemdir. Belirli bir atomun derin bir elektronik yörüngesinden (örneğin K kabuğundan) foton gönderilerek çıkarılan elektronlar, komşu atomlarca geri saçılırlar. Bu elektronlar, çıkan (giden) dalga ile girişim yaparlar ve soğurma katsayısını, geri dönen dalganın fazına bağlı olarak değişikliğe uğratırlar.

Her cins atomun kendisine özgü bir soğurma kenarının bulunması ve bunun ince yapı ile ilgili olması dolayısıyla yöntem, amorf yapıların incelenmesinde geniş ölçüde kullanılmaktadır. EXAFS yönteminin uygulanması ile merkez atomun komşuları olan atomların yeri ve cinsi saptanabilmektedir.

Bunların dışında, amorf yapı çözümlemelerinde infra-red ve Raman spektroskopisi, madde içindeki mikro boşlukların saptanmasında da elektron mikroskopisi, infra-red ve

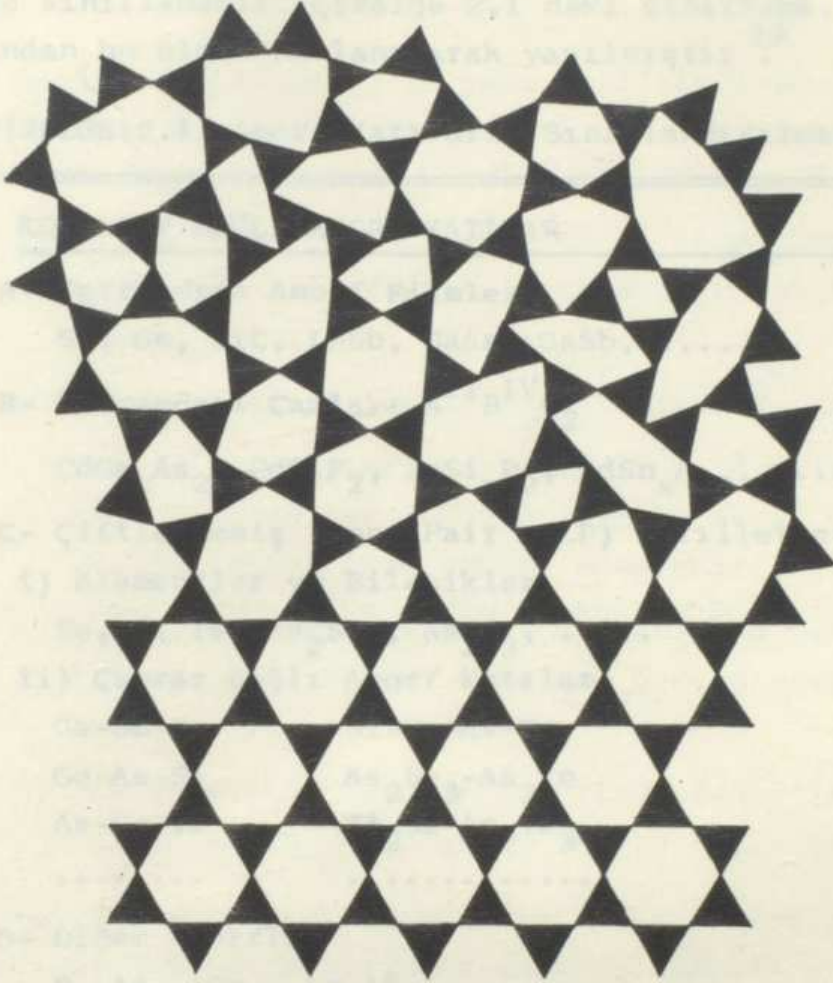
karanlık-alan mikroskopisi gibi yöntemler başarıyla uygulanmaktadır.

2.2.3.2. Örgü Modelleri

Görüldüğü gibi, amorf yapı çözümlemesinde kullanılan birçok yöntem bulunmaktadır. Bunların kullanılması ile elde edilen sonuçlara dayanarak, kovalent bağlı amorf katılarda bir düzenin varlığından söz edilebilir. Bu düzen, üçüncü en yakın komşuluğun tamamen kaybolduğu kısa erimli bir düzendir. Bundan dolayı, kovalent bağ yapan amorf katı için seçilecek yapı modeli, deneysel olarak elde edilen yapı analizi sonuçlarını ve özellikle RDF sonuçlarına dayalı kısa erim düzenini içermesi gerekir.

Bugüne kadar üç ayrı amorf yapı modeli kurulmuştur⁴⁷. Bunlardan ilki, 5-10 birim hücrenin oluşturdıkları kristal-ciklerin gelişigüzel bir araya gelmesinden amorf yapının ortaya çıktığını öne süren m i k r o k r i s t a l modeli-
lidir. Amorf küme modeli olarak adlandırılan ikinci modelde ise, bir grup, örneğin 100 kadar atom, kristal yapıdan farklı düzgün bir konfigürasyonda bir araya gelerek kümecikler oluşturmaktadır. Bu kümecikler topluluğu da amorf yapıyı meydana getirirler. Üçüncü ve en geçerli yapı modeli "sürekli gelişigüzel örgü"(Continuous Random Network; SGÖ) modelidir. SGÖ modeli, Owen³⁷ tarafından eşkenar üçgenler kullanılarak çizilmiştir (Şekil:2.4.). Bu modelde kristalleri gösteren düzgün altıgen çevrimler, amorf yapıya geçildiğinde bozulmakta, çok sayıda beşli ve yedili, az sayıda dörtlü ve sekizli çevrimlere dönüşmektedir.

SGÖ, ideal bir yapıdır. Oysa gerçekte, amorf maddelerde yapı sürekliliği mikro boşluklarca bozulmaktadır. Mikro boşlukların iç yüzeylerinde bulunması beklenen sarkık bağlar (dangling bond) amorf yarıiletkenlerin elektronik özelliklerini birinci derecede etkilemektedir. Bu konuya ileride yeniden dönülecektir.



Şekil:2.4. Owen'ın eşkenar üçgenler kullanarak çizdiği kristal örgü ve amorf lar için SGÖ modelinin iki boyutta gösterimi³⁷

Ancak amorf yapıyı tanımlayacak deneysel ve kuramsal çalışmalar sürmektedir ve henüz araştırmacılarca nihai bir yapı modelinde birleşilmiş değildir.

2.2.3.3. Amorf Katıların Sınıflandırılması

Stokiyometrik oranlara bağlı kalmadan çok çeşitli türde ve özellikle amorf malzeme yapılabilmesi, amorf malzeme sayısını sınırsız şekilde artırmakta ve bunların sınıflandırılmasında güçlükler yaratmaktadır. Amorf katıların sınıflandırılmasında ilk akla geleni, aynı kısa erim (short range) yapı koordinasyonuna sahip katıların aynı kümede toplan-

masıdır. Bir başka sınıflama, atomlar arasındaki bağ çeşidine göre sınıflamadır. Çizelge 2.1 deki sınıflama, Fritzsche tarafından bu ölçüt kullanılarak yapılmıştır.¹²

ÇİZELGE:2.1. Amorf Katıların Sınıflandırılması

1. KOVALENT BAĞLI AMORF KATILAR

A- Tetraedral Amorf Filmler:

Si, Ge, SiC, InSb, GaAs, GaSb,

B- Tetraedral Camlar: $A^{II}B^{IV}C_2^V$

$CdGe_xAs_2$, $CdSiP_2$, $ZnSi_xP_2$, $CdSn_xAs_2$,

C- Çiftlenmemiş (Lone Pair = LP) Yarıiletkenler

i) Elementler ve Bileşikler

Se, S, Te, As_2Se_3 , As_2S_3 ,

ii) Çapraz Bağlı Amorf Katılar

Ge-Sb-Se Si-Ge-As-Te

Ge-As-Se As_2Se_3 - As_2Te

As-Se-Te Tl_2Se - As_2Te_3

.....

.....

D- Diğer Amorflar

B, As, $(Cu_{1-x}Au_x)Te_2$,

2. YARI İLETKEN OKSİT CAMLARI

V_2O_5 - P_2O_5 MnO- Al_2O_3 - SiO_2

V_2O_5 - P_2O_5 -BaO CoO- Al_2O_3 - SiO_2

V_2O_5 - GeO_2 -BaO FeO- Al_2O_3 - SiO_2

V_2O_5 -PbO- Fe_2O_3 TiO_2 - Bi_2O_3 -BaO

.....

.....

3. DİELEKTRİK FİLMLER

SiO_x , Al_2O_3 , ZrO_3 , Ta_2O_3 , Si_3N_4 , BN, ...

2.2.3.4. Amorf Yarıiletkenlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Amorf yarıiletkenlerin yapı analizlerinden, bu malzemelerin atom ya da atom kümelerinin birbirine bağlanmaları konusunda bazı sonuçlara varılmıştır. Buna göre:

- a) Camların birçoğunda atom ya da atom kümelerinin birbirine zincirler halinde bağlandığı tabaka yapısı vardır.
- b) Sıvı evresinde zincirler gelişigüzel yönlüdür.
- c) Zincir-içi bağlar genellikle kovalenttir. Zincirler arasında ise muhtemelen daha zayıf durumdaki van der Waals türü bağlar egemendir.
- d) Karmaşık (Çok bileşenli) sistemlerde birbirine karışmayan iki veya daha çok evre oluşabilmektedir.
- e) Yumuşama sıcaklığı yakınlarında genellikle tabaka yapısından üç boyutlu yapıya geçiş olmaktadır.

Ayrıca bütün amorf katıların, kristallere göre, termodinamik açıdan kararsız ya da daha az kararlı oldukları bilinmektedir. Bu katıların kararsız bir evreden kararlı başka bir evreye geçişleri, sıcaklığa ve zamana bağlıdır. Örneğin, silikat camları, oda sıcaklığında yüzlerce yıl sonunda ancak kararlı evreye geçebildikleri halde, cam dönüşüm sıcaklığı (T_g 500-700°C) dolayında bu geçiş birkaç dakika sürmektedir. Buna bakarak oda sıcaklığında silikat camına kararlı cam gözü ile bakılabilir. Birçok cam çeşidi ise daha az kararlıdır. Oda sıcaklığı dolayında camların kararlılığının azalması, cam dönüşüm sıcaklığı (T_g)nın düşük olmasına bağlıdır.

2.3. AMORF YARI İLETKENLERİN ELEKTRONİK YAPISI ve ANDERSON YERLEŞİKLİĞİ

2.3.1. Başlıca Kavramlar ve Açıklamalar

Kristal olan ve olmayan (amorf) maddeler için birlikte kullanılabilecek kavramların başında $N(E)$ durum yoğunluğu gelir. $N(E)dE$, enerjileri E ile $E+dE$ arasında ve spini verilen bir doğrultuda olan elektronlar için birim hacimdeki durumların sayısını gösterir. $N(E)f(E)dE$ ise, aynı dE aralığında ve birim hacimde işgal edilmiş durumların sayısıdır.

$$f(E); \quad f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (2.1)$$

biçiminde tanımlanan Fermi dağılım fonksiyonudur. Buradaki E_F Fermi enerjisi, sıcaklığın fonksiyonudur, işgal edilmiş ve edilmemiş durumları birbirinden ayırır.

İdeal (kusursuz) bir kristalde her elektron

$$\psi = u(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (2.2)$$

Bloch fonksiyonu ile temsil edilir. $u(\vec{r})$, kristal örgünün periyodikliğinde bir fonksiyon; k ise dalga vektörü ve elektron için kuantum sayısıdır. Fononlar ve kirlerden dolayı saçılmalar ve elektronların L ortalama serbest yolu tanımlanabilir. Birim hacimde N tane kir atomu varsa ve bunun saçma etki kesiti $I(\theta)$ ise, ortalama serbest yol:

$$\frac{1}{L} = N \int_0^\pi I(\theta)(1 - \cos\theta) 2\pi \sin\theta d\theta \quad (2.3)$$

bağıntısı ile verilir.

L için amorf maddelerde iki olasılık vardır:

i) Ortalama serbest yolun büyük olması: Bu durumda $kL \gg 1$ dir; k iyi bir kuantum sayısıdır. Enerji durumları seyrek, saçılmalar zayıftır. Bu koşul sağlandığı sürece elektronun dalga fonksiyonu yaygın(extended) dir ve Bloch dalga fonksiyonu ile verilir. Bu durum sıvı metallerin karakterine uyar.

ii) Ortalama serbest yolun $kL \sim 1$ olacak şekilde kısa olması: Bu durum, enerji durumlarının sıklığı dolayısıyla

kuvvetli saçılmaların var olduğu, sıvı ve amorf maddelerdeki atomik potansiyellerin bir yasak enerji aralığı meydana getirdiği durumdur. $KL \sim 1$ olması, kristal olan ve olmayan maddeleri birbirinden ayıran en belirgin özelliktir. Bu durumda k , elektron için iyi bir kuantum sayısı değildir. Artık elektron Bloch dalga fonksiyonu ile temsil edilemez. Elektron, ancak Şekil 2.6.a dakine benzer bir dalga fonksiyonu ile gösterilebilir.³³

Çok daha kuvvetli etkileşmelerin ortaya çıktığı üçüncü bir olasılıktan daha söz edilebilir. Bu durumda L , $KL \ll 1$ olacak şekilde değer alamaz. Bu, ilk kez 1960 ta Ioffe ve Regel tarafından önerilmiştir. Gene ilk kez 1963 te Gubanov ve 1964 te Banyai tarafından tahmin edildiği gibi, bu durumda, iletim ve değerlik bantlarının kenarlarındaki enerji durumları yerleşiklik kazanırlar (lokalize olurlar). Yerleşik durumlar, taşıyıcıların hareketleri sırasında konaklayacakları konak görevi görürler ve taşıyıcılar için tuzak özeliği taşırlar. Bu nedenle bunlara, yerine göre konak demek daha uygundur.

Enerji durumlarının yerleşiklik kazanmasıyla, verilen bir E enerjisi için bütün ψ dalga fonksiyonları yerleşikleşir. Bunun anlamı şudur: Her bir ψ dalga fonksiyonu, uzaklıkla $\exp(-\alpha r)$ biçiminde ve kuantize olmuş bir enerji değeri ile üstel azalarak uzayın küçük bir bölgesine kapatılmıştır.

Yerleşik konaklar ve yaygın durumlar, verilen bir konfigürasyon için aynı enerji değerinde birlikte bulunamazlar. (Cohen 1977).

2.3.2. Anderson Yerleşikliği

Amorf yapıda yatay düzensizlik (Periyodikliğin bulunmaması) ve dikey düzensizlik (Potansiyel kuyularının farklı derinliklerde olması) gibi etkenler, enerji durumlarının yerleşikliğine yol açmakta ve amorflardaki iletim olayına

damgasını vurmaktadır. Konunun ilk kuramsal açıklamasını P. W. Anderson (1958) yapmış, amorf maddelerdeki düzensizlikten kaynaklanan bu yerleşikliğe Anderson yerleşikliği denmiştir.

Anderson modelinde, sıkı bağ yaklaşımı kullanılarak, Schrödinger denklemi önce kristal örgüdeki periyodik potansiyel kuyuları için uygulanmaktadır. Zamana bağlı olmayan Schrödinger denklemi:

$$\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V)\psi = 0 \quad (2.4)$$

dır. Schrödinger denkleminin Bloch formundaki çözümlerinin öz enerjileri, kristal katının enerji bandlarını oluşturur. Sıkı bağ yaklaşımında, yalnız en yakın komşu dalga fonksiyonlarının üstüste bindiği varsayılır.⁴¹ Bir tek potansiyel kuyusundaki enerji düzeyi W_0 , komşu atomların seçilen referans atomuna enerji etkisi W_k olmak üzere, basit kübik yapıdaki elektronların enerjisi

$$E = W_0 + W_k \quad (2.5)$$

ile verilmektedir. Dalga fonksiyonunun kristal örgüdeki sönüm (bozunma) sabiti;

$$\alpha = \frac{(2mW_0)^{1/2}}{\hbar} \quad (2.6)$$

olarak bilinmektedir. Dalga fonksiyonlarının üstüste binme integrali I ve koordinasyon (en yakın komşu) sayısı z cinsinden periyodik potansiyel alandaki band genişliği;

$$J = 2zI \quad (2.7)$$

bağıntısı ile tanımlanmaktadır.

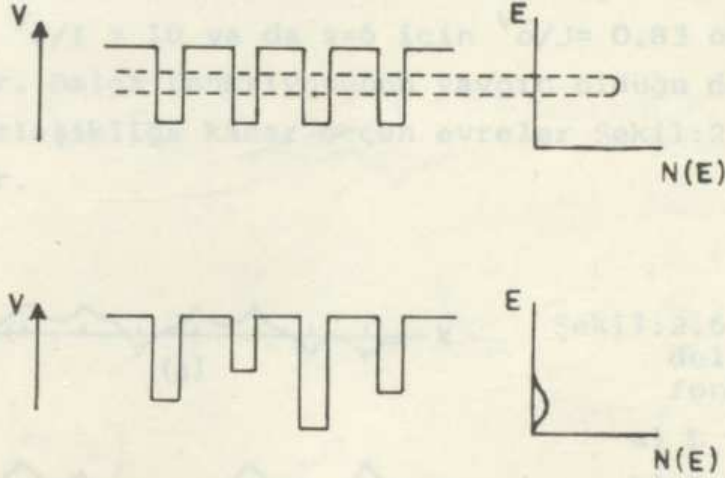
Buraya kadar açıklanan durum, örgünün (ve potansiyel dağılımının) periyodikliğine dayanmaktadır (Şekil: 2.5.a).

Şimdi potansiyel dağılımında periyodikliğin bozulduğunu düşünelim. Bu durum iki şekilde meydana gelir:

a) Örgü titreşimleri ya da uzun erim düzeninin bozulması yüzünden her bir merkezin gelişigüzel yer değiştirmesi ile;

b) Mikro boşluklar ve sarkık bağlar gibi kusurların varlığı ile.

Bu şekilde meydana gelen potansiyel periyodikliğinin bozulmuş hali ve bunun enerji bandlarının oluşumuna etkisi Şekil:2.5.b de gösterilmiştir.



Şekil: 2.5.a) Kristal örgü için potansiyel kuyuları;

b) Anderson örgüsü için potansiyel kuyuları.

İki tür kuyu için $N(E)$ dağılımı da şeklin sağında gösterilmiştir.

Periyodik potansiyelin örgü içinde bozulması, elektronun L ortalama serbest yolunu yeni durum için tanımlamayı gerektirmektedir. Mott ve Massey (1965), Born'un Altın Kuralını kullanarak ortalama serbest yol için:

$$\frac{1}{L} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} V_0 \right)^2 a^3 \frac{N(E)}{u} \quad (2.8)$$

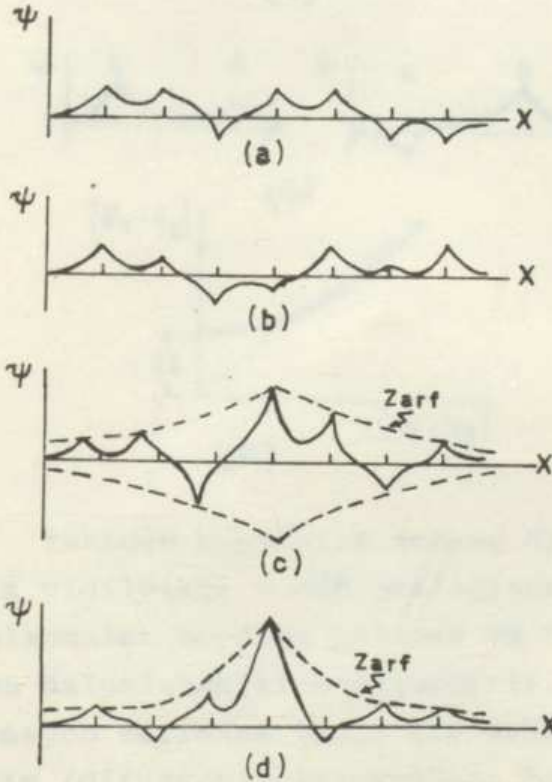
bağıntısını bulmuşlardır. Burada E enerjisi ve u hızı Fermi enerji düzeyine göre ifade edilmiştir; a^3 , atomik hacim göstermektedir.

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad u = \frac{\hbar^2 k}{m} \quad \text{ve} \quad m = \frac{\hbar}{2ia}$$

olarak son bağıntıda yerine konursa;

$$\frac{a}{L} = \frac{(V_0/I)^2}{32\pi} \quad (2.9)$$

sonucuna ulaşılır. Kesim (2.3.1) de açıklandığı gibi, Ioffe-Regel kuralına göre, ortalama serbest yolun alabileceği olasılığı değer, $kL \sim 1$ koşulunu sağlayacak değerdir. Bu kabule göre, bandın ortasında $ka \sim 1$ olması dolayısıyla, a , en küçük ortalama serbest yoldur. L nin a değerini alabilmesi, ancak $P = V_0/I = 10$ ya da $z=6$ için $V_0/J = 0.83$ olması halinde mümkündür. Dalga fonksiyonunun yaygın olduğu durumdan kuvvetli yerleşikliğe kadar geçen evreler Şekil:2.6 da gösterilmiştir.



Şekil:2.6. Anderson modelinde dalga fonksiyonu şekli³⁰.

- a) $L \sim a$ iken;
- b) Durumlar henüz yerleşik değil ($E \geq E_c$);
- c) Durumlar henüz yerleşiklik kazanmış ($E \leq E_c$);
- d) Kuvvetli yerleşiklik var.

V_0/I nin değeri yukarıdakinden büyük olduğunda ne olacağını görmek için, enerjileri birbirinden biraz farklı V_a ve V_b , aralarındaki uzaklık R olan iki kuyu düşünelim. İki kuyudaki 2 elektrona ilişkin dalga fonksiyonu, her bir elektronun bağımsız fonksiyonu olmaktan çok, ikisinin etkileşimini gösteren bir fonksiyondur. Bu dalga fonksiyonları;

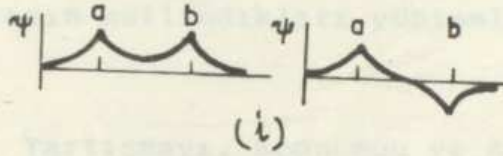
$$\psi_1 = A\phi_a + B\phi_b \quad \text{ve} \quad \psi_2 = B\phi_a - A\phi_b \quad (2.10)$$

biçimindedir. Burada iki sınır durumu inceleyelim:

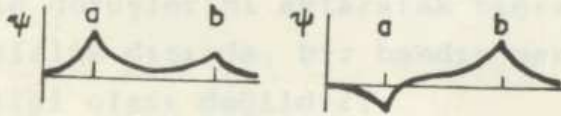
i) $|V_a - V_b| \ll I$ ise $A \approx B$ ve $E_1 - E_2 \approx 2I$ olur, $2I$ den daha küçük olamaz.

ii) $|V_a - V_b| \gg I$ ise $\frac{A}{B} = \frac{|V_a - V_b|}{2I}$ elde edilir.

Bunlarla ilgili dalga fonksiyonları da Şekil:2.7 de-ki gibidir.



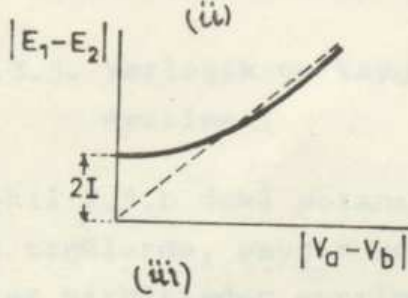
Şekil:2.7. Bir kuyu çiftinin tek ve çift pariteli dalga fonksiyonları 33



i) $V_a = V_b$;

ii) $V_a < V_b$ ve $|V_b - V_a| > 2I$;

iii) $E_1 - E_2$ enerji farkının $V_a - V_b$ nin fonksiyonu olarak değişimi.



Yeniden kuyuların sonsuz dizilişine dönelim. Kuyudan kuyuya gidildikçe ψ nin genliğinde ve fazında gelişigüzel dalgalanmalar meydana gelecek ve P nin değerine bağlı olarak bu dalgalanmalar değişecektir. Anderson (1958), P , koordinasyon sayısına bağlı bir sabitten daha büyük olursa, dağınım (difüzyon) olmayacağını bulmuştur. Bu demektir ki, P , bu sabitten daha büyük olursa, sistemdeki bir elektron için bütün dalga fonksiyonları Şekil: 2.6.c de gösterilen türdedir ve bir kuyunun diğer kuyuya uzaklığı olan r ile üstel olarak bozunmaktadır.

Anderson yerleşikliğinin koşulu olarak kabul edilen P nin yukarıda belirtilen kritik değeriyle ilgili çeşitli ve birbirinden farklı bulgular vardır. Anderson'un bulduğu

değer, $z=6$ için $P=5.5$ tir. Edwards ve Thouless(1972), P nin değeri olarak iki boyut için $4/3$, üç boyut için 2 bulmuşlardır. Schönhammer (1971) 2.2; Kikuchi (1970) 4; Abouchakra, Anderson ve Thouless (1973) analitik yöntemler kullanılarak P.W.Anderson'un 1958 de bulduğu değere yakın sonuçlar elde etmişlerdir.

Görüldüğü gibi, yerleşiklik koşulu olduğu Anderson tarafından ileri sürülen P nin değerleri, araştırmacılara ve onların kullandıkları yöntemlere bağlı olarak değişmektedir.

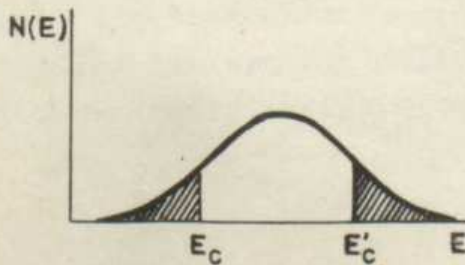
Tartışmayı, Economou ve Antoniou' (1977) nun konuya ilişkin görüşlerini aktararak bağlayalım: Sadece köşegensel düzensizlik dışında, bir bandın merkezinde saf Anderson yerleşikliği olası değildir.

2.3.3. Yerleşik ve Yaygın Durumların Birbirinden Ayrılması

Şekil:2.5.b deki potansiyel dağılımına sahip olan gelişigüzel örgülerde, yaygın ve yerleşik durumların toplandığı bölgeler birbirinden ayrılmaktadır. Bu ayrıma göre, enerji bandının ortasında enerjinin E değerleri için $\langle \sigma_E(0) \rangle$ sonlu olmakta, ancak durum yoğunluğunun düştüğü bandın uçlarında sıfıra gitmektedir. Bandın ortasındaki enerji durumları yaygın, uçlarındaki ise yerleşiktir. İki farklı enerji bölgesi, E_C kritik enerjisi ile birbirinden ayrılır:

$$\begin{aligned} E < E_C \text{ için: } \langle \sigma_E(0) \rangle &= 0 \\ E > E_C \text{ için: } \langle \sigma_E(0) \rangle &\neq 0 \end{aligned} \quad (2.11)$$

Şekil 2.8 de Anderson kuramının sonucu olan bu durum gösterilmiştir.



Şekil:2.8. Anderson modelinde yaygın ve yerleşik enerji durumları. Durum yoğunluğunun düşük olduğu yerlerde durumlar yerleşik (taranmış bölgeler), bandın ortasında ise yaygındır.

Şekildeki E_c ve E'_c , band kenarının dibindeki ve tepesindeki yerleşik durumları, ortasındaki yaygın durumdan ayırmaktadır.

Kritik E_c enerjisinin varlığı ilk kez Mott tarafından belirtilmiştir (1966, 1967). E nin E_c den birazcık küçük olduğu enerji bölgesinde, elektronun dalga fonksiyonunun Şekil 2.6.c deki gibi olduğu Mott'un çalışmasında gösterilmiştir. Herhangi bir kuyuda dalga fonksiyonu gelişigüzel işarette ve genliktedir. Ancak bunların zarfları uzaklıkla $\exp(-2\alpha r)$ biçiminde azalmaktadır. Bu kritik enerjilerde $T=0^\circ K$ de $\sigma_F(0)$ kaybolur, mobilite ise sıfırdır. E_c nin üzerindeki yaygın durumlarda, sonlu sıcaklıkta σ_F ve μ yüksektir. E enerjisi E_c ye yaklaşırken σ ve μ de keskin bir düşüş gözlenir. Yerleşik konaklardaki σ ve μ değerleri, yaygın durumlardakinin 10^{-3} katı kadar küçüktür. Bu nedenle E_c ye "mobilite kenarı" denmektedir.

E_c nin hemen altındaki ve ileride açıklanacak olan E_v nin hemen üzerindeki band kuyrukları yerleşik konaklardan oluşmuştur. Yerleşik konaklarda elektron, bir konaktan ötekine yayınma ya da tünelleme ile veya hoplamalarla geçebilir. Konaklar birbirinden çok uzakta ise, bu konaklardaki elektronların dalga fonksiyonlarının üstüste binme olasılığı azalacağından, hoplama olasılığı da zayıflayacaktır. Uygun koşullar varsa tünelleme ile geçiş beklenebilir.

$E=E_c$ olduğu zaman dalga fonksiyonu Şekil: 2.6.b şeklindedir ve yaygın dalga fonksiyonu durumundadır.

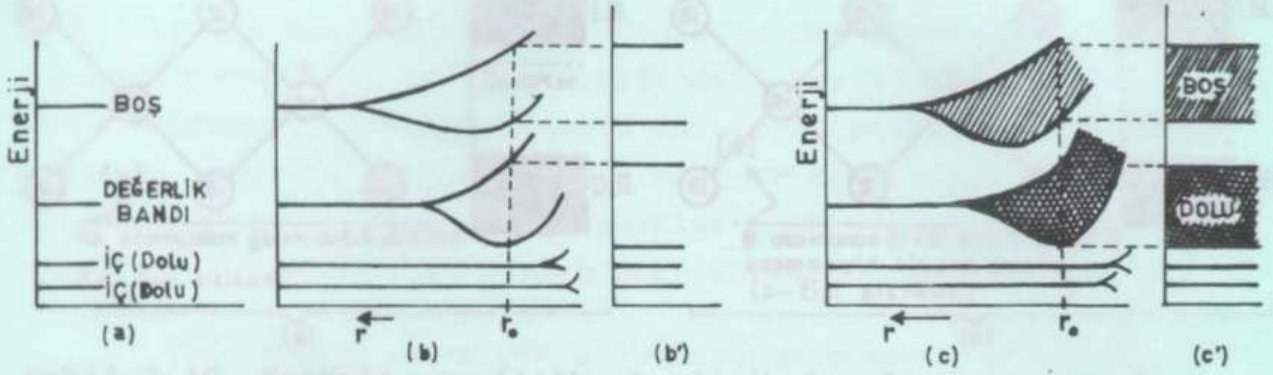
2.4. AMORF YARIİLETKENLERİN BAND YAPISI ve BAND MODELLERİ

Buraya kadar incelenen yerleşik ve yaygın durumların dağılımı, kristal ve amorf yarıiletkenlerin elektrik ve optik özelliklerini kavramada büyük önem taşımaktadır. Daha önce her iki tür malzemede birlikte kullanıldığı belirtilen durum yoğunluğunun dağılımı, bu malzemelerde birtakım farklılıklar göstermektedir. Bu farklılıklar, iki cins malzemenin band yapısında ayrılan yanları ortaya çıkarmaktadır. Bu nedenle, daha kesin şekilde açıklanmış olan kristal yarıiletkenlerdeki bandlaşmanın tanıtılmasına öncelik verilecektir.

2.4.1. Kristal Yarıiletkenlerde Bandların Ortaya Çıkışı ve Band Modeli

Her atomun kesikli enerji spektrumu vardır. Atomun çekirdeğe yakın olan iç enerji düzeyleri genellikle doludur. Dış enerji düzeylerine gidildikçe, bu enerji düzeyleri kısmen ya da tamamen boş olabilir.

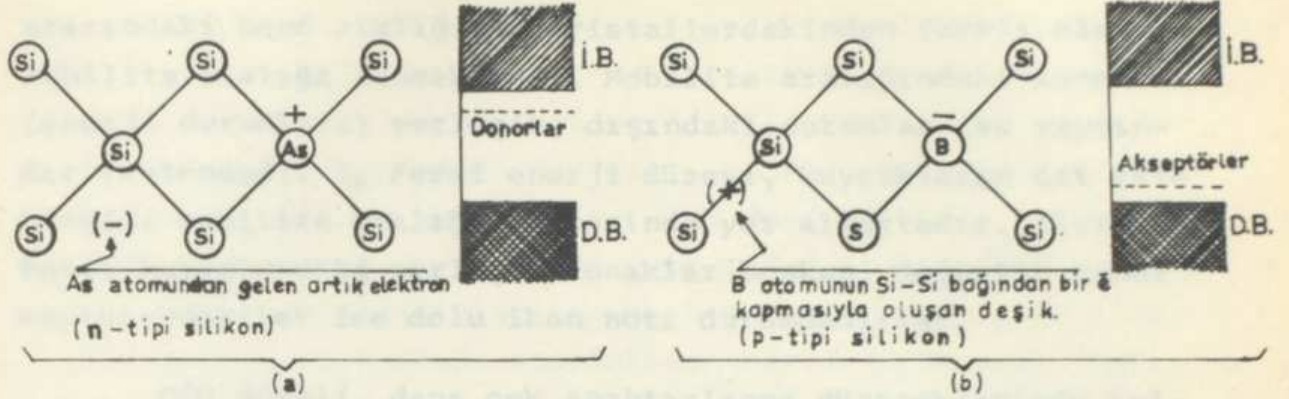
Atomlar birbirine yeterince yakın olduğunda, bunların dalga fonksiyonları üst üste binmekte ve atomlar arasında etkileşme başlamaktadır. Etkileşen atomların dış yörünge elektronu aynı anda iki atoma da ortak olduğundan, Pauli ilkesine göre kuantum durumları farklıdır. Böylece sistemin verilen bir enerji düzeyi, etkileşmenin başladığı uzaklıkta farklı enerji düzeylerine ayrılmaktadır. Etkileşmenin başladığı uzaklık, bütün enerji düzeyleri için aynı değildir. Etkileşen elektronların çekirdekten uzak olması nedeniyle, dış enerji düzeyindeki yarıma daha önce başlamaktadır.⁴⁸ Madde sistemini meydana getiren atom sayısının çokluğu ve etkileşmenin bu oranda artması nedeniyle, yarılan enerji durumları sıklaşmakta ve enerji bandlarını meydana getirmektedir (Şekil:2.9) ³.



Şekil:2.9. Kristallerde band yapısının oluşumu³. (a): Bir atomun kesikli spektrumu; (b): Aynı cins iki atomun kesikli spektrumunun atomlararası r uzaklığına bağlı olarak değişmesi; (c): Yine aynı atomlardan yapılmış bir kristalin band yapısının r uzaklığına bağlı olarak değişmesi; (b') ve (c'): Denge durumunda enerji durumları ve bandlar.

Burada dikkati çeken nokta, bandların bir kısmının dolu, bir kısmının ise boş olduğudur. Elektronlarla dolu olan bandlar, düşük enerjili bandlardır, DEĞERLİK BANDI (DB) adını alırlar. Daha yüksek enerjiye sahip olan boş bandlar ise İLETİM BANDI (İB) olarak bilinirler. İki band arasında kalan ve E_C ve E_V band kenarları ile sınırlanan bölgeye de YASAK ENERJİ ARALIĞI (E_Y), BAND ARALIĞI gibi adlar verilir. Fermi enerji düzeyi, E_F , yasak enerji aralığının ortasında yer alır. Band yapısı bu tanıma uyan yarıiletkenlere asal yarıiletkenler denir. Saf (aynı cins atomlardan yapılmış) yarıiletkenlere başka madde atomları karıştırılırsa, iletim bandı ile E_F arasında donör (verici) düzeyleri ya da E_F ile değerlik bandı arasında akseptör (alıcı) düzeyleri meydana gelir. İletim özellikleri, bu yeni enerji düzeylerinin oluşmasıyla tümüyle değişir. Bu tür yarıiletkenler, katkılı yarıiletkenlerdir (Şekil:2.10).

Yukarıdaki tanımlar, $T=0^\circ\text{K}$ sıcaklığına göre yapılmıştır. Sıcaklık arttıkça tanımların kapsamında az veya çok değişme meydana gelecektir. Konu dışında kaldığı için bunun üzerinde durmuyoruz.



Şekil:2.10. Katkılı yarıiletkenlerde (kristal) donör ve akseptörlerin oluşumu.²⁴

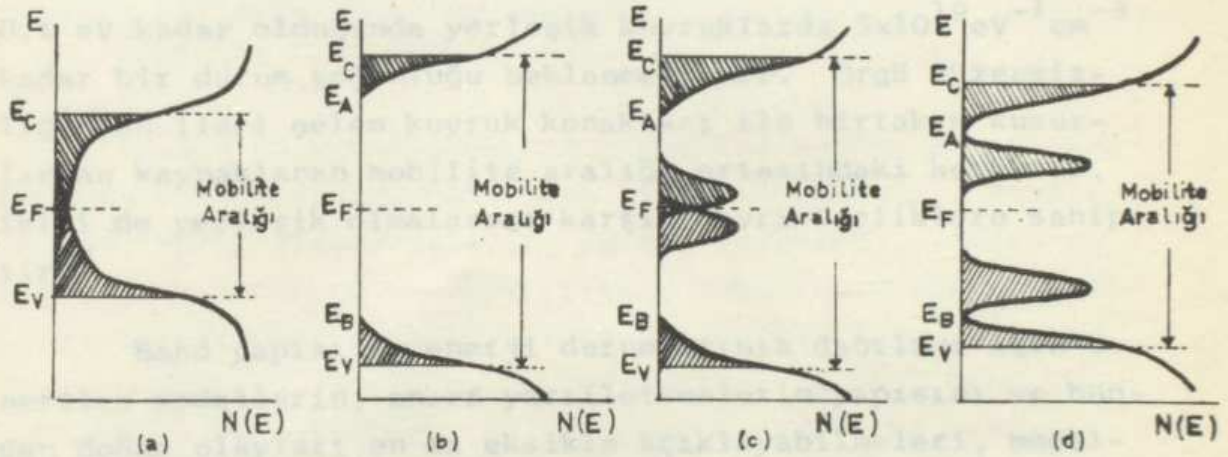
2.4.2. Amorf Yarıiletkenlerde Band Yapısı

Kristal yarıiletkenler için kullanılmakta olan $N(E)$ durum yoğunluğu kavramı, amorf yarıiletkenlerde de esas itibarı ile korunmaktadır. Farklı olarak, amorf yarıiletkenlerde uzun erim düzeninin bulunmayışı, sarkık bağlar ve madde boşlukları gibi örgü ve yapı kusurlarının varlığı, $N(E)$ dağılımını ve bandların oluşumunu derinden etkilemektedir. Bu nedenle durum yoğunluğunun dağılımı ve badların şekillenmesi, kristallerde olduğu gibi yalın bir band modeliyle açıklanamamaktadır. Kristallerde durum yoğunluğunun enerji ile değişimi $N(E) \propto E^{1/2}$ biçiminde olmakta, aynı ilişki amorf yarıiletkenlerde $N(E) \propto E^n$ şeklinde kullanılmaktadır. Son bağıntı, ampirik bir bağıntıdır.

Amorf yarıiletkenlerde $N(E)$ dağılımının daha karmaşık oluşu, farklı band modellerinin ortaya atılmasına neden olmuştur. İlk model Cohen, Fritzsche ve Ovshinsky (1969) tarafından önerilen ve kısaca CFO ve bazen Mott-CFO modeli olarak bilinen modeldir (Şekil:2.11.a). Bu modelde, yüksek enerji değerlerinden (iletim bandı) E_c ye gelinirken $N(E)$ de gözlenen keskin düşüşü, iki temel enerji bandı arasında kalan kuyruklanma izlemektedir. Aynı olay değerlik bandının kenarında (E_v) da meydana gelmekte ve band kuyrukları, band aralığının merkezinde üst üste binmektedir. Üst üste binmenin olduğu yerde konak yoğunluğu minimum düzeydedir. E_c ile E_v

arasındaki band aralığına, kristallerdekinden farklı olarak, mobilite aralığı denmektedir. Mobilite aralığındaki konaklar (enerji durumları) yerleşik, dışındaki durumlar ise yaygındır (extended). E_F Fermi enerji düzeyi, kuyrukların üst üste bindiği mobilite aralığı merkezinde yer almaktadır. İletim bandı kuyruğundaki yerleşik konaklar boşken, değerlik bandı kuyruğundakiler ise dolu iken nötr durumdadırlar.

CFO modeli, dana çok anahtarlanma düzeneklerinde kullanılan karmaşık (çok bileşenli) halkojen alaşımlar için önerilmiştir.³⁹



Şekil:2.11. Amorf yarıiletkenlerde $N(E)$ dağılımına göre önerilen band modelleri. (a): CFO modeli¹; (b):İdeal (kusursuz) amorfklar için band modeli; (c): Mott modeli³³; (d): Marshall -Owen modeli . Yerleşik durumlar taramalarla gösterilmiştir.

Mott ve Davis, bütün bağların doygun ve uzun erim dalgalanmalarının bulunmadığı ideal amorf yarıiletkenlerin durum yoğunluğu dağılımı ile bağdaşan band modelinin Şekil:2.11.b deki gibi olacağını ileri sürmektedirler.³³ Ancak bu, gerçek durumla uyuşmamaktadır. Sarkık bağlar, madde boşlukları ve safsızlıklar sonucu bu ideal yapı bozulmaktadır. Bu kusurlar, Fermi düzeyi dolayında yerleşik konakların ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Mott ve Davis'in bu durum için önerdikleri band modeli Şekil: 2.11.c de görülmektedir. Model, a-Si benzeri tetraedral

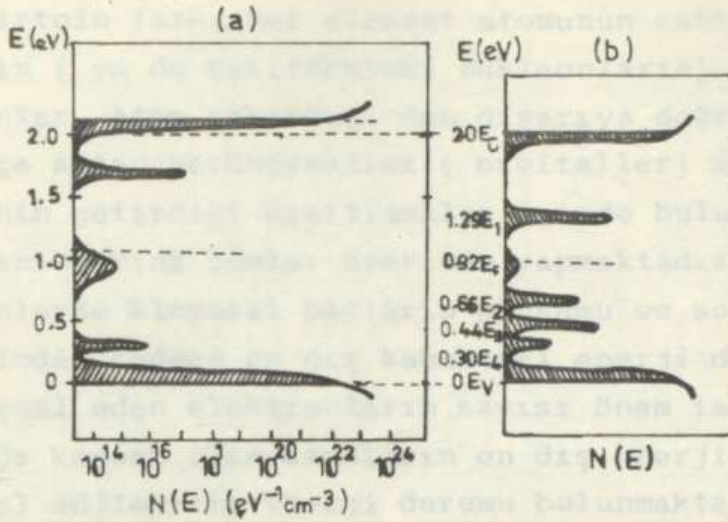
yarıiletkenlerin durum yoğunluğu dağılımını açıklayacak şekilde kurulmuştur. Bu araştırmacılara göre, amorf yapı kusurları, mobilite aralığında iki yerleşik durum yoğunluğu tepesi meydana getirmektedir. Bunların, katkılı kristal yarıiletkenlerdeki donör ve akseptörler gibi davrandıkları varsayılmaktadır. Marshall ve Owen ise, son modelden hareketle halkojenler için geliştirdikleri başka bir modelde, E_F dolayında yerleşik durum yoğunluğu tepelerinin birbirinden uzaklaşmış olduklarını ileri sürmektedirler

Anderson, Mott ve Cohen'e göre, durum yoğunluğu hemen $10^{21} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ ün altına düştüğü zaman, bandın dibinde ve tepesinde yerleşiklik başlamaktadır. Kuyruk genişliği 0.1 eV kadar olduğunda yerleşik kuyruklarda $5 \times 10^{19} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ kadar bir durum yoğunluğu beklenmektedir. Örgü düzensizliğinden ileri gelen kuyruk konakları ile birtakım kusurlardan kaynaklanan mobilite aralığı ortasındaki konaklar, ikisi de yerleşik olmalarına karşın, ayrı özelliklere sahiptir¹⁰.

Band yapısı ve enerji durumlarının dağılımı için önerilen modellerin, amorf yarıiletkenlerin yapısını ve bundan doğan olayları en az eksikle açıklayabilmeleri, modelden beklenenlerin deneysel bulgularla doğrulanmasına ve bu bulgulara dayalı kuramsal gelişmelerle olgunlaştırılmalarına bağlıdır. Bir model ne kadar çok sayıda olayı doğru şekilde açıklayabiliyorsa, bu modelin diğerlerine göre üstünlüğü o ölçüde artar.

Model geliştirmede, bandlardaki yaygın durumlardan çok, mobilite aralığındaki yerleşik durumların dağılımı ve özellikleri tartışma ve araştırmaların özünü meydana getirmektedir. Yukarıda açıklanan modellerin dışında birçok model daha vardır. Bunların en çok dikkat çeken, Owen ile Spear'ın mobilite, fotoiletkenlik ve diğer deneysel iletim ölçümlerinden elde ettikleri verilerin yorumu ile As_2Se_3 için önerdikleri band modelidir (Şekil:2.12). Bu araştırmacılar, halkojenler için öteki amorfllardan ayrı modeller

kurulması gerektiğine inanmaktadırlar³⁸.



Şekil:2.12. (a): Amorf Se için; (b): Amorf As_2Se_3 için önerilen band modelleri³⁸.

Bütün bu modellerde ortaklaşa kullanılan bazı temel tanımları birkez daha belirtmek yararlı olacaktır. Bundan önce de belirtildiği gibi, E_C ve E_V , sırasıyla, iletim ve değerlik bandlarını bunlara ilişkin band kuyruklarından ayıran kritik enerji düzeyleridir. E_A ve E_B , band kuyruklarının uçlarıdır. $\Delta E_C = E_C - E_A$ ve $\Delta E_V = E_B - E_V$, band kuyruklarının derinlikleri, $E_C - E_V$ enerji farkı ise mobilite aralığıdır. Uygulamada, genellikle kuyruk derinliklerinin eşit olduğu varsayılmakta ve $\Delta E_C = \Delta E_V$ eşitliği kullanılmaktadır.

2.4.3. Durum Yoğunluğu Dağılımının Kimyasal Bağ ve Elektronik Yapı Analizi ile Açıklanması, Katkılama

Amorf yarıiletkenlerde durum yoğunluğunun dağılımı, enerji bandları ile yaygın ve yerleşik durumların oluşması konusunda farklı ve yeni bir yaklaşım ise kimyasal bağların tahliline dayanmaktadır. Çünkü, Anderson yerleşikliğinin yorumuna bağlanan açıklama, bu yapı özelliklerinin doğmasından yapısal düzensizliği sorumlu tutmaktadır. Oysa yeni yaklaşımda, buna ek olarak, örgü kusurlarının kimyasal bağlara ve enerji dağılımına etkisi üzerinde durulmaktadır.

Genel olarak çok sayıda elementi birbirinden ayıran en belirtgin fark, her element atomunun sahip olduğu elektronların (ya da çekirdekdeki nükleonların) sayısıdır. Elektronlar, atom çekirdeğinden dışarıya doğru enerjileri gittikçe artan yörüngemsiler (orbitaller) üzerinde, Pauli ilkesinin getirdiğı kısıtlamalar içinde bulunmakta, dönme ve dolanımlarını bunlar üzerinde yapmaktadırlar. Amorf yarıiletkenlerde kimyasal bağların oluşumu ve sonuçlarının incelenmesinde, sadece en dış kabuktaki enerji durumları ve bunları işgal eden elektronların sayısı önem taşımaktadır. Burada söz konusu olan atomların en dış enerji kabuğunda 8 tane işgal edilebilir enerji durumu bulunmakta ve bunlar kendi aralarında iki alt kümeye ayrılmaktadır: Düşük enerjili 2 tane s düzeyi ve daha yüksek enerjili 6 tane p düzeyi. Çizelge:2.2. de, periyodik cetvelin incelemeye esas olan bellibaşlı element örnekleri, elektro- kimyasal özellikleri ile birlikte verilmiştir.

Birden çok atomun, kimyasal bileşimle meydana getirdiğı molekülün bağ enerjisi, tek tek atomların sahip olduğı enerjilerin toplamından daha küçüktür. Molekül bu suretle kararlılık kazanmaktadır. Molekül enerjisindeki en fazla azalma, iyonik ya da kovalent bağ oluşumu ile sağlanmaktadır. Bu moleküller, en kararlı moleküllerdir.¹

İki atom, kristallerde açıklandığı gibi, dış elektronlarının etkileşeceği uzaklıkta birbirine yaklaştırıldığında, etkileşme ile bunların en dış yörüngemsilerinden itibaren enerji durumları yarılmaktadır. Bu durumlardan bir kısmının enerjileri azalırken, diğer kısmıninkiler eşit miktarda artmaktadır. Bunlardan ilki "bonding", ikincileri ise "antibonding" durumlarıdır. Bonding durumları dolu (zıt spinli elektronlarla) iken antibonding durumları boş ise, molekül en sağlam bağa sahiptir. Enerji yarılması sonunda üçüncü bir durum daha ortaya çıkar ki, bu, enerjisi atomik yörünge enerjisine yakın olan "nonbonding" durumudur. Hal-

Çizelge:2.2. Bazı Elementlerin Elektro-Kimyasal Özellikleri¹

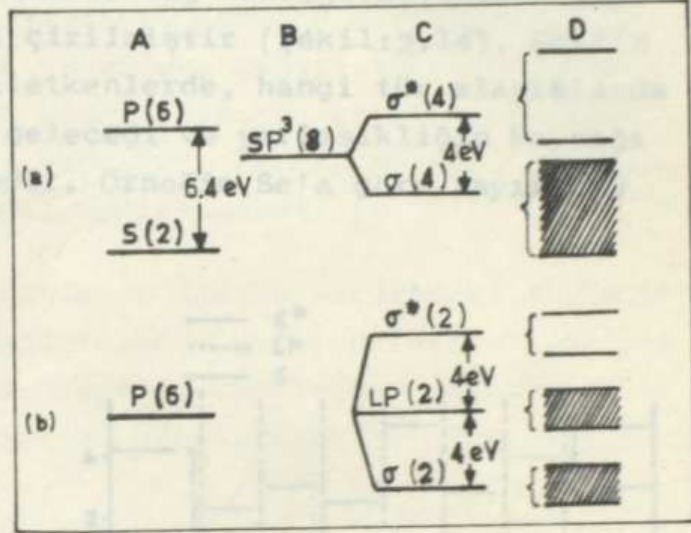
S Ü T U N	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
ELEMENTLER	Li Na K Rb Cs	Be Mg Ca Sr Ba	B Al Ga In Tl	C Si Ge Sn Pb	N P As Sb Bi	O S Se Te Po	F Cl Br I At	Ne Ar Kr Xe Rn
ÖZELİKLERİ								
En dış kabuktaki elektron sayısı	1	2	3	4	5	6	7	8
En düşük enerjili elektronik konfigürasyon	s ↑	s ² ↑↓	s ² p ↑↑↑	s ² p ² ↑↑↑↑	s ² p ³ ↑↑↑↑↑	s ² p ⁴ ↑↑↑↑↓	s ² p ⁵ ↑↑↑↑↓	s ² p ⁶ ↑↑↑↑↓
Maks. bağlanma için elektronik konfigürasyon	s ↑	sp ↑↑	sp ² ↑↑↑	sp ³ ↑↑↑↑	p ³ ↑↑↑	p ⁴ ↑↑↑↓	p ⁵ ↑↑↑↓	p ⁶ ↑↑↑↓
Atom başına en fazla bağlanma sayısı	1	2	3	4	3	2	1	0
Optimum bağ açısı	—	180°	120°	109,5°	90° - 100°	100° - 105°	—	—
Geometrik yapı	İki A- tomlu molekül	Zincir	Tabaka	Rigide Yapı	Burmuş Tabaka (veya spiral)	Burmuş Zincir (veya halka)	İki A- tomlu molekül	—
Bağlı katının boyutluluğu	Yok	Bir boyut	İki boyut	Üç boyut	İki boyut	Bir boyut	Yok	Yok
Kovalent katının kohesif enerjisi	Çok küçük	Küçük	Orta	Çok büyük	Büyük	Orta	Küçük	Yok

kojen yarıiletkenlerde bunların önemi büyüktür.

Molekül boyutundan madde boyutuna geçildiğinde, yarılmalar daha da artmakta ve sınırlı sayıda enerji düzeyi yerine sayıca çok daha fazla ve sık enerji durumları meydana gelmektedir. Bu enerji durumları, genişleyerek enerji bandları halini almaktadırlar. Böylece bonding durumları değerlik bandını, antibonding durumları da iletim bandını oluştururlar. Halkojenlerde veya halkojenlerin bileşeni olduğu bileşim ya da alaşımlarda nonbonding durumların meydana getirdiği ve bölüşülmemiş (Lone pair = LP) elektronların konakladığı band ise bu malzemelerde değerlik bandı görevi görürler.

Yukarıdaki çizelgede verilen bütün gruplara ilişkin band oluşumunu incelemek yerine, karşılaştırmaya da fırsat vermesi bakımından, IV. grup elementi olan Ge ile VI. grup (halkojenler) elementi olan Se daki bandlaşmayı gözden geçirmek uygun olacaktır(Şekil:2.13).

Şekilden anlaşılacağı gibi, atomik olarak 2 tane s ve 6 tane p durumu bulunan Ge, 4 koordinasyonlu bir elementtir ve 8 tane sp^3 melez(hibrid) enerji düzeyine sahiptir. Bağlanma sırasında bu enerji durumlarının yarılması ile bonding ve antibonding durumları ortaya çıkar. Bu durumlar genel olarak tüm tetraedral yarıiletkenlerde, sırasıyla, değerlik ve iletim bandlarına dönüşürler.



Şekil:2.13.(a): Amorf Ge da, (b): amorf Se da bandların meydana gelişini gösteren enerji seviye diyagramları. A: Atomik durum; B: Melez durum; C: Moleküler durum; D: Katı hal.

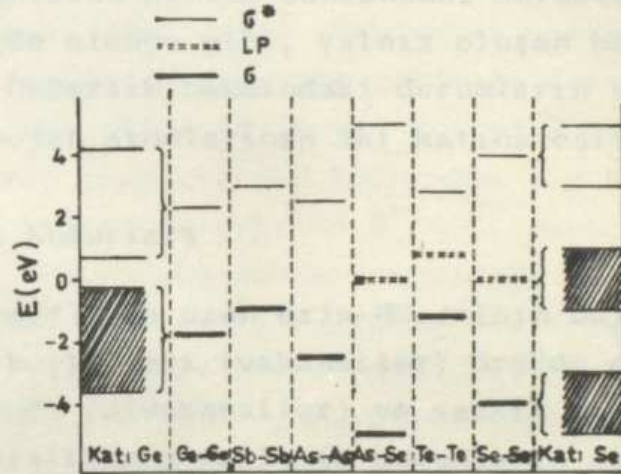
Se da ise melez enerji durumları yoktur. Selenyum, 2 koordinasyonlu olduğu zaman, 6 tane p durumundan sadece 2 si antibonding durumları yaratmaya elverişlidir. Geriye kalan 4 durumdan 2 si bonding durumlarını, 2 si de nonbonding durumlarını meydana getirirler. Madde boyutunda bu nonbonding durumları, LP bandına dönüşmektedirler. σ ve σ^* bandları, bu referans enerjisine göre hemen hemen simetrikler. Elektronlarca işgal edilen LP bandları, en yüksek dolu bandlardır.¹⁹

Bir halkojen elementin diğer elementlerle alaşımı çeşitli bağ türlerini kapsamaktadır. Örneğin As - Se alaşımı, Se-Se, Se-As ve As-As bağları ile birlikte meydana gelmekte-

dir. Her bağ için $\sigma-\sigma^*$ enerji aralığı farklıdır. $\sigma-\sigma^*$ ve $LP-\sigma^*$ enerji aralıkları, optik soğurma tayfından hesaplanabilmektedir. Se'da bu aralıklar için sırasıyla, 8 eV ve 4 eV bulunmuştur.

Bu yöntemle hesaplanan $\sigma-\sigma^*$ ve $LP-\sigma^*$ değerleri kullanılarak değişik elementlerin bağ konfigürasyonları için enerji durum diyagramları çizilmiştir (Şekil:2.14). Şeklin incelenmesi, amorf yarıiletkenlerde, hangi tür alaşımlarda ne tür bağların meydana geleceği ve yerleşikliğinin kaynağı konusunda fikir vermektedir. Örneğin Se'a göre zayıf bağ yapısına sahip olan

As-As bağlarına ilişkin σ^* durumları Se-Se bağının (ya da Se'daki bandların) band aralığına düşmektedir. Bu σ^* durumlarının yerleşiklik kazandığı ve diğer enerjilerden soyutlandığı sonucuna varılabilir. Bu yargı Te-Te ve Ge-Ge bağlarındaki σ^* durumları için de geçerlidir.



Şekil:2.14. Çeşitli bağlara ilişkin enerji durum diyagramları.

Zayıf bağların yoğunluğu yeterince büyük olursa, σ^* durum-

ları yerleşik olmaktan çıkacaklardır. Çünkü bu koşullarda bu elementler başat duruma geçerler. Bunun gibi, Se ve Te elementlerine ait LP durumları da Ge'un band aralığına düştüğü için, alçak konsantrasyonda bu durumlar yerleşiktir. Konsantrasyon kritik bir değeri aştığında yerleşiklik ortadan kalkmaktadır. Bu sonuç, ayrı elementlerle alaşım hazırlanırken, konsantrasyonların sağlanmasında bu kritik değerlere uyulması gerektiğini de vurgulamaktadır. Bununla birlikte, halkojenler, katkılara karşı oldukça duyarsızdır^{19,1}

Halkojen element içeren alaşımların değerlik bandı, VI. grup elementinin LP bandıdır. Değerlik bandındaki kuyruklanma, alaşıma farklı VI. grup elementi katılması ile artırılabilir. Ek olarak, elektropozitif atomlara yakın LP elektronları, elektronegatif atomlara yakın olanlardan daha yüksek enerjiye sahip olacaklardır. Bu nedenle, alaşıma elektropozitif element katılması, bazı LP durumlarının enerjilerini, değerlik bandı kuyruğunu genişletmeye yetecek ölçüde artırabilir. İletim bandı kuyruğu, alaşımdaki farklı bağların sayısı arttıkça genişler. Bundan dolayı, iki band kuyruğunun simetrik olması beklenmemektedir.^{22,19}

Halkojen yarıiletkenlerde iletim bandındaki durumların sayısı, tetraedrallerde olduğu gibi, yalnız oluşan bağların sayısına bağlıdır. Değerlik bandındaki durumların sayısı ise malzemedeki halkojen atomlarının iki katına eşittir.

2.4.4. Örgü ve Yapı Kusurları

Genel olarak tüm amorfelerde uzun erim düzeninin bulunmayışının yanında, madde boşlukları (vakansiler) örgüde çift değerlikli atomların yokluğu (divakansiler) ve sarkık bağlar gibi kusurlar, mobilite aralığında yerleşik durumların doğmasına yol açmaktadır.³¹ Bu kusurların varlığı ve enerji durum dağılımına etkisi, birbirini tamamlar durumdaki iki ayrı modelle açıklanmaktadır: Mott, Street ve Davis tarafından yürütülen çalışmalar sonunda oluşturulan ve kısaca MSD modeli diyebileceğimiz model^{34,35,46}; Kastner, Adler ve Fritzsche tarafından yapılan araştırma sonuçları üzerine kurulan ve kısaca KAF modeli diye bilinen model.^{19,22,23}

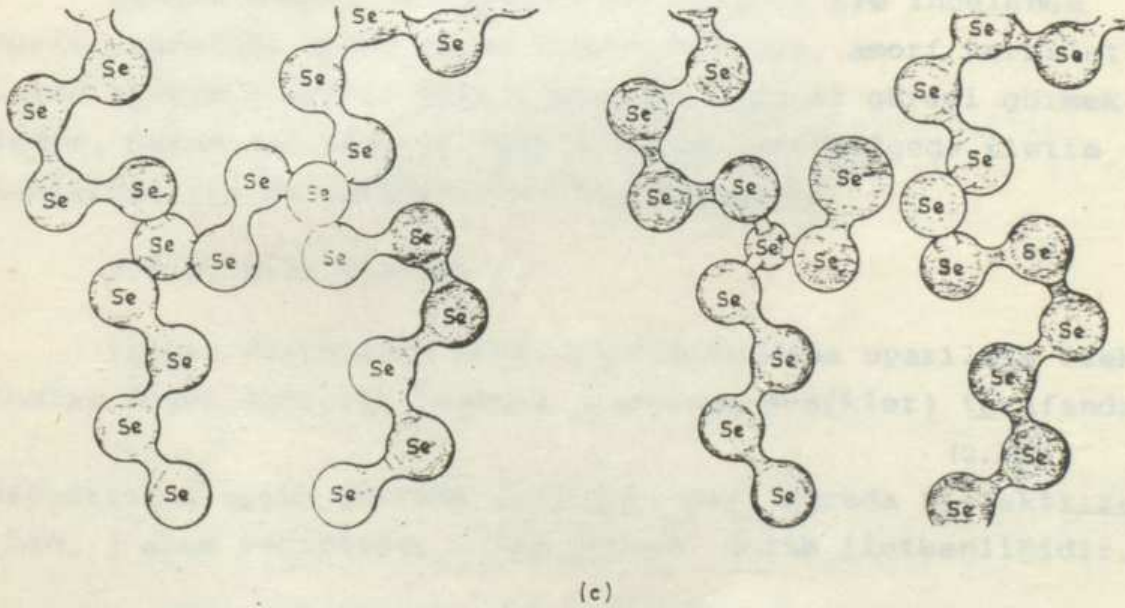
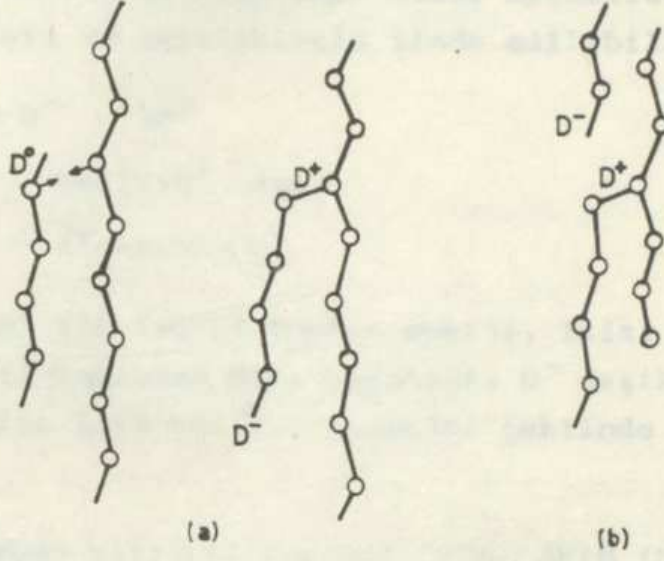
Bu kusurların madde özelliklerini etkileyen en önemlisi, iki ya da daha çok yanyana örgü noktasının, yapıyı meydana getiren atomlarca doldurulmamış olmasıdır. Elektron mikroskopu taraması ile 10^{-6} cm boyutunda mikroboşluklar saptanmıştır⁴¹. Bu boşluklar yüzünden bağ açıları değişmektedir. Gene bu boşlukların varlığı ile ilgili olarak, aynı madde- nin kristal ve amorf olanlarının yoğunluklarını karşılaştırmak önemli bir kanıt vermektedir. Örneğin, amorf silis-

yumun yoğunluğu, kristal silisyumunkinden %30 daha azdır. Bunun nedeni, bu mikroboşluklardır. Tavlama ile amorf maddelerdeki yoğunluk artmaktadır⁴¹.

Sarkık bağlar, kimyasal bağlarda ortaya çıkan ve atomun koordinasyonunu değiştiren kusurlardır. Bu kusurlar D^+ , D^- ve D^0 gibi üç ayrı yük merkezi olarak düşünülmektedir. Negatif yüklü D^- kusuru, eksik koordinasyonlu atomlarda görülmekte ve çoğunlukla yüzeylerde ve mikro boşlukların iç yüzeylerinde meydana gelmektedir. D^- yüklü kusur merkezinden bir elektron koparıldığı zaman D^0 sarkık bağı oluşmaktadır. D^0 kusur merkezleri nötr olmalarına karşın, başka atomlarla bağ yapamaktan dolayı kopuk bağ olmaya devam etmektedir. Eğer bu kusur merkezleri ile etkileşecek yakınlıkta atom varsa, ikisi arasında, niteliği pek iyi anlaşılamayan bir çekim belirmektedir. Bu çekim sonucunda komşu zincirdeki tam koordinasyonlu (2 koordinasyonlu) atomla kimyasal bağ kurulması ile D^+ kusur merkezi ortaya çıkmaktadır. Bu şekilde D^+ kusurunun üzerinde biçimlendiği atom, 3 koordinasyonlu hale geldiği için, V. grup elementi (örneğin As) gibi davranmaktadır. D^- kusurunu taşıyan atom ise, 1 koordinasyonlu oluşu yüzünden, VII. grup elementleri (halojenler) gibi işlev görmektedir. Dikkat çekici bir örnek olarak, anılan kusurların selenyum zincirlerindeki oluşumu, Şekil: 2.15.a da gösterilmiştir.

Mott ve Street, halkojen camlarda $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ lük sarkık bağ önermektedirler.

Kastner, Adler ve Fritzsche grubunun önerdiği Valens Alternation Pairs (VAP) modeli, amorf halkojenlerde kusur merkezlerinin oluşumunu kimyasal bağ yaklaşımı ile açıklayan, MDS modelinden farklı bir modeldir. Bu gruba göre, halkojen camlarda sarkık bağların sayısı, ihmal edilebilecek kadar azdır.²¹ Çünkü bunları meydana getirmek için fazla miktarda enerji harcanması gerekmektedir. Bunun yerine, bir bağ simetrik olarak kırıldığında sarkık bağlar, komşu zincirdeki atomlarla birleşerek 2 tane C_3^0 kusur merkezini oluşturmaktadır. Eğer bir bağ asimetrik şekilde koparsa, buradan C_3^+ ve C_1^- kusur merkezleri ortaya çıkar (Şekil: 2.15.b).



Şekil:2.15. (a): Mott ve Street'e göre; (b): Kastner'e göre ve (c): Adler'e göre kusur merkezlerinin oluşumu.

KAF modeline göre, D^+ meydana gelirken, nötr Se-Se bağındaki üç elektronun ikisi σ durumuna (bandına), üçüncüsü de σ^* durumuna yerleşmektedir.¹⁹

Yukarıda kısaca açıklanan kusur merkezleri arasındaki geçiş süreçleri şu eşitliklerle ifade edilebilir³⁵;

$$a) D^+ + D^- \rightarrow 2D^0$$

$$b) D^0 \rightarrow \text{Deşik} + D^- \text{ veya} \quad (2.12)$$

$$c) D^0 \rightarrow \text{Elektron} + D^+$$

D^+ ve D^- ile ilgili toplam enerji, ikisi de spinsiz D^0 kusur çiftininkinden daha küçüktür. D^- deşikler için, D^+ ise elektronlar için kesikli tuzaklar şeklinde davranırlar.⁴⁹

2.5. AMORF YARIİLETKENLERDE DOĞRU AKIM (DA) İLETKENLİĞİ

Bundan önceki kesimlerde ana hatları ile incelenen durum yoğunluğu dağılımı ve band modelleri, amorf yarıiletlerde iletim olayının açıklanmasında anahtar görevi görmektedir. Durum dağılımının farklı olduğu her bölgede iletim mekanizmaları da farklılıklar taşımaktadır.

2.5.1. Band İletimi

Yaygın durumlarda akım, iletim bandına uyarılmış elektronlar (veya değerlik bandına uyarılmış deşikler) tarafından;

$$j = \sigma_0 F \quad (2.13)$$

bağıntısına uygun şekilde taşınmaktadır. Burada F elektrisel alan, j akım yoğunluğu, σ_0 ise yaygın durum iletkenliğidir.

Bu iletkenlik türü, oda sıcaklığı dolayında ve daha yukarı sıcaklıklarda iletim olayına egemendir. Bu durumda iletkenlik için;

$$\sigma = \sigma_0 \exp \{ -(E_C - E_F)/kT \} \quad (2.14)$$

bağıntısı geçerlidir.

Elektronların, kuantum mekaniksel olarak, yayınıcı (difüzyon) ya da Brown hareketlerine benzer özellikte hareket ettiklerini varsayan Cohen (1970), elektronların bir konaktan ötekine v_{el} elektronik frekansla atladığını varsaymaktadır. Yayınma sabiti $D = \frac{1}{6} v_{el} a^2$ ve mobilite için Einstein bağıntısı

$$\mu = \frac{eD}{kT} \quad \text{olmak üzere:}$$

$$\mu = \frac{1}{6} v_{el} e a^2 / kT \quad (2.15)$$

ifadesi elde edilir. $v_{el} = 10^{15} \text{ s}^{-1}$ basamağındadır.

İletkenlikle mobilite arasında ise;

$$\sigma_0 = eN(E_C)kT\mu_0 \quad (2.16)$$

biçiminde bir bağıntı bulunmaktadır.⁸

Kristal yapıda olduğu gibi, amorf yarıiletkenlerdeki band iletimine de çözülmüş gözü ile bakılmakta, deneysel ve kuramsal araştırmalar mobilite aralığındaki iletim mekanizmaları üzerinde yoğunlaşmaktadır.

2.5.2. Yerleşik Durumlarda İletim

Mobilite aralığındaki yerleşik konaklarda iletim, bir konaktan diğerine ya fonon yardımlı tünelleme ile ya da ısı yardımlı hoplamalar şeklinde olmaktadır.¹⁴ Bu bölgedeki iletim iki kümede incelenebilir.

2.5.2.1. En Yakın Komşuya Hoplama

Mobilite aralığındaki yerleşik konaklar arasında iletim mekanizması, elektronun bir konaktan ötekine ısı uyarmalı hoplamalı hareketi ile sağlanır. Bu, elektronun fonon soğurarak ya da salarak atlaması şeklinde olur (Şekil:2.16). Yerleşik konaklar arasındaki enerji farkı W , örgüye verilen ısı kT ise ve $kT = W$ koşulu varsa, uyarılan elektronlar, kazandıkları enerjiye uygun enerjili en yakın komşuya hoplamayı yeğleyeceklerdir. Bu nedenle bu tür hoplamaya "en yakın komşuya hoplama" veya konaklar arasındaki uzaklığın sabit kalmasından "sabit erimli hoplama" denmektedir.

Boltzmann statistiğini kullanarak birim zamandaki hoplama olasılığı için

$$p = v_{ph} \exp(-2\alpha R) \exp \{-(W \pm eFR)/kT\} \quad (2.17)$$

ifadesi elde edilir. Burada v_{ph} fonon frekansıdır ve $10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$ basamağındadır; F uygulanan elektrik alandır ve $\pm$ işaretleriyle alana göre iki yönlü atlamalar dikkate alınmıştır.

$\exp(-2\alpha R)$ çarpanı, R uzaklığındaki iki komşuya ait dalga fonksiyonlarının üst üste binmesinden, $\exp \{-(W \pm eFR)/kT\}$ çarpanı ise Boltzmann statistiğinden gelmektedir.

Bir konaktan en yakın komşu konağa alan yönünde atlayan elektronların yarattığı akım yoğunluğu ise, E_F den itibaren kT enerji aralığında hopleyan birim hacimdeki elektronların sayısının $2N(E_F)kT$ olduğunu varsayarak;

$$j = 2eRkTN(E_F) v_{ph} \exp(-2\alpha R) \exp(-W/kT) \sinh \frac{eFR}{kT} \quad (2.18)$$

ile verilmektedir. Zayıf alanlar için $eFR \ll kT$ olması durumunda $\sinh \frac{eFR}{kT} = \frac{eFR}{kT}$ alınabilir. Bu durumda iletkenlik ifadesi;

$$\sigma = \frac{j}{F} = 2e^2 R^2 N(E_F) v_{ph} \exp(-2\alpha R) \exp(-W/kT) \quad (2.19)$$

olmaktadır. $R_0 \gg 1$ koşulunun var olmasıyla en yakın komşuya hoplama bekleneneğinden $\exp(-2\alpha R)$ ihmal edilebilecek küçük-lükte bir terim halini alır ve iletkenlik için

$$\sigma = \text{sabit.} \exp(-W/kT) \quad (2.20)$$

ifadesi elde edilir. Buradan

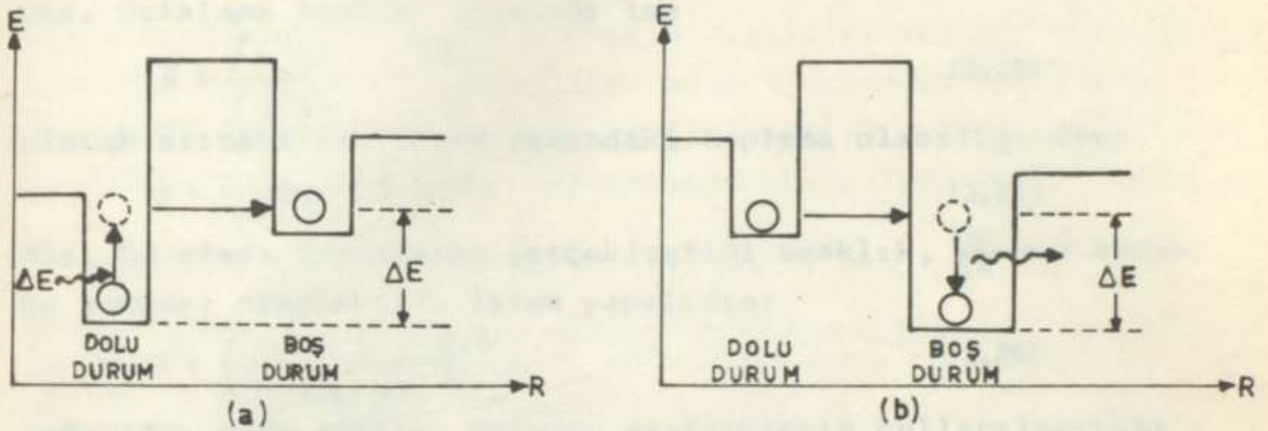
$$\sigma = \exp(-W/kT) \quad (2.21)$$

sonucuna varılır. Bu sonuca göre, $\ln \sigma = f(1/T)$ grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğimi, W aktivasyon enerjisini (hoplama enerjisi) vermelidir. R_0 en yakın iki komşunun uzaklığı olmak üzere aktivasyon enerjisi

$$W = \frac{1}{R_0^3 N(E_F)} \quad (2.22)$$

bağıntısı ile tanımlıdır.

Sabit erimli hoplama iletkenliğinin matematiksel ifadesi, ilk kez Abrahams -Miller (1960) tarafından çıkarılmıştır.

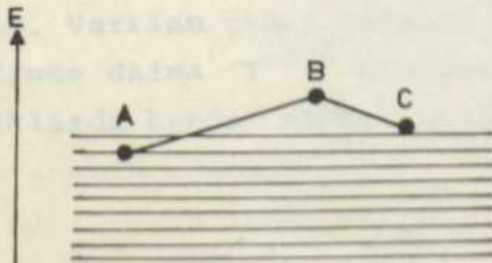


Şekil:2.16. Tünelleme olayı.⁴⁷ (a): Fonon saçılması sonunda ΔE enerjisini örgüden alan elektron, uygun enerjili boş konağa geçebilmektedir; (b): ΔE kadar fonon olarak düşük enerjili boş bir konağa engeli delerek geçebilmektedir.

2.5.2.2. Değişken Erimli Hoplama İletkenliği

$kT < W$ koşulunun sağlandığı çok düşük sıcaklıklarda değişken erimli hoplama iletkenliği (variable range hopping) görülür. Olay ilk kez Walley (1968) tarafından deneysel olarak gözlenmiş, Mott (1969) tarafından kuramsal olarak incelenmiştir.

Mott'a göre, $\alpha R_0 \leq 1$ koşulu varsa ya da yeterince alçak sıcaklıklarda, yerleşik bir konaktan, en yakın komşudan daha düşük enerjili uzak bir konağa hoplama olasılığı daha büyük olabilir. Birbirini izleyen hoplamalar ilettime katkıda bulunurlar.³³ Bu tür hoplama olasılığında $\exp(-2\alpha R)$ terimi ihmal edilemeyecek kadar büyüktür.



Şekil:2.17. Değişken erimli hoplama. Elektron önce A dan B ye, sonra B den C ye hoplamaktadır.³³

Dolu bir yerleşik konak merkez olmak üzere ΔE enerji aralığında $4/3 \pi R^3$ hacmindeki konak sayısı $4/3 \pi R^3 N(E) \Delta E$ olacaktır. Konaklar arasındaki ortalama enerji farkı;

$$W = \frac{3}{4 R^3 N(E_F)} \quad (2.23)$$

dir. Ortalama hoplama uzaklığı ise

$$\bar{R} = \frac{\int_0^R r^3 dr}{\int_0^R r^2 dr} = \frac{3R}{4} \quad (2.24)$$

olarak alınabilir. Birim zamandaki hoplama olasılığı ise;

$$p = v_{ph} \exp(-2 \bar{R} - W/kT) \quad (2.25)$$

dir. En olası hoplamanın gerçekleştiği uzaklık, $\frac{dp}{dR} = 0$ olduğu zamanki uzaklıktır. İşlem yapılırsa:

$$R = \left\{ \frac{3}{2\pi\alpha N(E_F)kT} \right\}^{1/4} \quad (2.26)$$

bağıntısı elde edilir. Bulunan eşitliklerin kullanılmasıyla hoplama olasılığı;

$$p = v_{ph} \exp(-B/T^{1/4}) \quad (2.27)$$

olmaktadır. Burada

$$B = B_0 \left(\frac{a^3}{kN(E_F)} \right)^{1/4} ; B_0 = 2 \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{1/4} = 1.66 ; B = 1.66 \left(\frac{a^3}{kN(E_F)} \right)^{1/4} \quad (2.28)$$

dır. Elde edilenlere göre iletkenlik bağıntısı olarak;

$$\sigma = v_{ph} e^2 R^2 N(E_F) \exp(-B/T^{1/4}) \quad (2.29)$$

ifadesi bulunmaktadır. Son bağıntı yardımı ile çizilen

$\ln \sigma = f\left(\frac{1}{T^{1/4}}\right)$ grafiğinin eğimi B yi verir. Boltzmann sabiti k bilindiğine göre, buradan $N(E_F)$ hesaplanabilir.

Denklem (2.29) ile elde edilen iletkenlik bağıntısı, Apsley-Hughes tarafından bir kuramsal yaklaşımla da bulunmuştur.⁴

Hamilton (1972), Pollak (1972), Apsley ve Hughes (1974, 1975, 1976) ve Overhof ile Thomas (1976) sabit olmayan konak yoğunluğunun değişken erimli hoplamaya etkisini tartışmışlardır. Varılan genel yargıya göre, $T \rightarrow 0$ iken $N(E_F)$ sonlu olduğu sürece daima $T^{-1/4}$ bağıntısı geçerlidir; ancak yüksek sıcaklıklarda bundan sapma vardır.

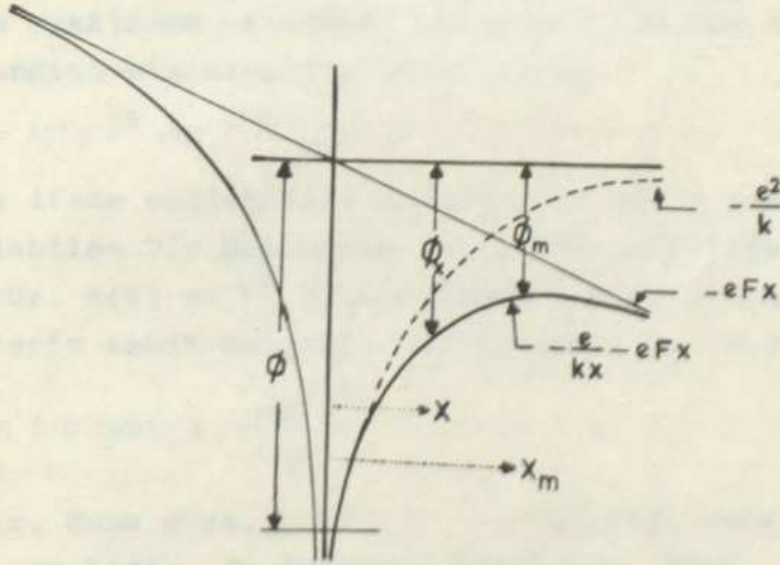
2.5.2.3. Poole - Frenkel Mekanizması

Amorf yarıiletkenlere yüksek elektriksel alan uygulandığında meydana gelen bir iletkenlik olayıdır. Yüksek elektrik alanının uygulanması, tuzaklanma merkezlerindeki (yerleşik konaklar) Coulomb potansiyel engelini etkiler. Alan bulunmadığı zaman tuzaklanma merkezleri arasındaki potansiyel engeli;

$$\phi(r) = -\frac{e^2}{\kappa r} \quad (2.30)$$

olsun. Burada r , merkezler arasındaki uzaklık; ϵ ve ϵ_0 sırasıyla, malzemenin ve boşluğun (havanın) permitivitesi olmak üzere yarıiletkenin dielektrik sabiti $\kappa = \epsilon/\epsilon_0$ olarak alınır.

Elektriksel alanın uygulanması ile alan doğrultusunda engel $-eFx$ kadar azalır.¹⁸ Bileşke potansiyel engeli, Şekil: 2.18 de noktalı çizgilerle gösterilmiştir. Alanın işlevi engel yüksekliğini azaltmaktır. Potansiyel engeli o kadar azalabilir ki, alan yokken tuzaklanmış bir elektronun salıverilmesi için yeterli olmayan ısı enerjisi, alanın uygulanması



Şekil:2.18. Poole-Frenkel olayı.¹⁸

ile elektronun tuzaktan kurtulmasına yeterli hale gelebilir. Bu şekilde serbest kalan elektron, alanın etkisiyle yarıiletkenin iletim bandına çıkarak iletkenliğe katkıda bulunur. Potansiyel engelinin maksimumu ise, x in;

$$x_m = \beta/2F^{1/2} \quad (2.31)$$

noktasında meydana gelir. Bu durumdaki maksimum potansiyel engeli;

$$\phi_m = -e\beta F^{1/2} \quad (2.32)$$

olmaktadır. Burada β , Poole-Frenkel sabitidir ve

$$\beta = \left\{ \frac{e}{\pi\kappa} \right\}^{1/2} \quad (2.33)$$

biçiminde tanımlanır.

Elektrik alanın bulunmaması durumunda ϕ olan engel yüksekliği, alanın uygulanması ile azalarak $\phi - \phi_m$ durumuna gelir. Tuzak merkezinden elektronun kurtulması olasılığı ise

$$p \propto \exp \left\{ \frac{\phi - \phi_m}{kT} \right\} = \exp \left(-\frac{\phi}{kT} \right) \exp \left(\frac{e\beta F^{1/2}}{kT} \right) \quad (2.34)$$

olmalıdır. Bu olasılıkla kurtulan elektron, L gibi bir serbest yol aldıktan sonra başka tuzaklarca yeniden tuzaklanabilir. Bu yakalanma-kurtulma süreçleri sonunda elektronun iletim bandına ulaşması ile doğan akım;

$$I = A(T) F^a \exp \left(\frac{e\beta F^{1/2}}{kT} \right) \quad (2.35)$$

biçiminde ifade edilebilir. Burada a, 1 ile 2 arasında değerler alabilen bir parametre, A(T) ise sıcaklığa bağlı bir büyüklüktür. A(T) ve F^a daki değişme çok az olacağı için bu büyüklüklerin sabit kalacağı varsayılabilir. (2.33) eşitliğinden

$$\ln I = \text{Sabit} + \frac{e\beta F^{1/2}}{kT} \quad (2.36)$$

olmaktadır. Buna göre, $\log I = f(F^{1/2})$ grafiği doğrusal bir değişim vermelidir. Bu doğrunun eğimi $e\beta/k$ olur.

Halkojen yarıiletkenler için Marshall, Owen ve Fisher²⁶ tarafından geliştirilen iletkenlik ve sürüklenme mobilitesi bağıntıları

$$\sigma(F) = \sigma_0 \exp(ea(T)F/kT) \quad (2.37.a)$$

$$\mu_d(F) = \mu_{d0} \exp(ea(T)F/kT) \quad (2.37.b)$$

şeklindedir. Buradaki $a(T)$, sıcaklık artışı ile azalan uzunluk boyutunda bir parametredir ve fiziksel anlamı tartışma konusudur.

Bu ifadeler, yalnız Poole - Frenkel mekanizmasının gözlemlendiği alan bölgeleri için geçerlidir.

2.5.3. DA İletkenliğinin Sıcaklığa Bağımlılığı

Bundan önceki kesimlerde, amorf yarıiletkenlerin DA iletkenliğinin sıcaklığa bağlı olduğu durumlar da açıklanmıştır. Bu rada hangi sıcaklık bölgesinde hangi mekanizmanın iletkenliğe egemen olduğu yeniden gözden geçirilerek konu toparlanacaktır.

Gene yukarıdaki açıklamalardan, 4 ayrı sıcaklık bölgesinde ayrı iletkenlik mekanizmalarının bulunduğu görülmektedir.

a) E_C nin yukarısına uyarılan elektronların (ya da E_v nin aşağısına uyarılan deşiklerin) yaygın durumlar bandında oluşturduğu iletkenlik, oda sıcaklığı dolayında ve üzerinde iletkenliğin tümüne egemendir. Elektronlar için iletkenlik ifadesi;

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \frac{E_C - E_F}{kT} \right) \quad (2.38)$$

dir.

Ayrıca Fermi düzeyinin mobilite kenarına uzaklığı, sıcaklığa bağlıdır. Eğer belirli bir sıcaklık aralığında değişim doğrusalsa, γ sabit olmak üzere;

$$E_C - E_F = \Delta E - \gamma T \quad (2.39)$$

yazılabilir. Denklem (2.39) ye göre çizilen grafiğin eğimi $E(0)/k$ ve bu doğrunun σ eksenini kestiği nokta $\sigma_0 \exp(\gamma/k)$ olacaktır. $C = \sigma_0 \exp(\gamma/k)$ yazılırsa iletkenlik için;

$$\sigma = C \exp \left(- \frac{E_C - E_F}{kT} \right) \quad (2.40)$$

elde edilir. Son bağıntıdan, $\ln \sigma = f(1/T)$ grafiğinin eğimi

$\Delta E = E_C - E_F$ olacaktır. ΔE , elektronların E_F den E_C ye uya-

rılması için gereken aktivasyon enerjisidir.

b) Sıcaklık belirli bir değerin altına düşünce band iletimi etkinliğini yitirmekte ve ısı iletkenliği baskın çıkmaktadır. Bu bölgedeki iletkenlik, band kenarına yakın yerleşik konaklara uyarılan taşıyıcılarca ya da E_A (veya E_B) ya yakın enerjili konaklarda hoplama ile meydana gelmektedir. Bu süreç için, iletimin elektronlarla sağlandığını varsayarak, iletkenlik ifadesi;

$$\sigma = \sigma_1 \exp\left(-\frac{E_A - E_F + W_1}{kT}\right) \quad (2.41)$$

şeklinde yazılabilir. Burada W_1 hoplama için aktivasyon enerjisi ya da kısaca hoplama enerjisidir. Bu bağıntıya göre çizilen $\ln\sigma = f(1/T)$ grafiğinin gene bir doğru vermesi beklenmektedir. Ancak doğrunun eğimi öncekinden farklıdır. σ_1 yı hesaplamak kolay değilse de, bu bölgede mobilitede hızlı bir düşüş olduğundan, $\sigma_0 \gg \sigma_1$ olacağı düşünülmektedir³³.

c) E_F deki durum yoğunluğu sonlu ise, enerjileri E_F ye yakın olan taşıyıcıların en yakın komşuya hoplamalarından da iletkenliğe katkı beklenmektedir. Bu iletkenlik;

$$\sigma = \sigma_2 \exp\left(-\frac{W_2}{kT}\right) \quad (2.42)$$

olarak tanımlanabilir. W_2 , bu taşıyıcılar için aktivasyon enerjisidir. Fermi enerji düzeyi dolayındaki durum yoğunluğu, mobilite kenarına yakın durum yoğunluğundan daha az olduğundan, $\sigma_2 \ll \sigma_1$ olacağı umulmaktadır.

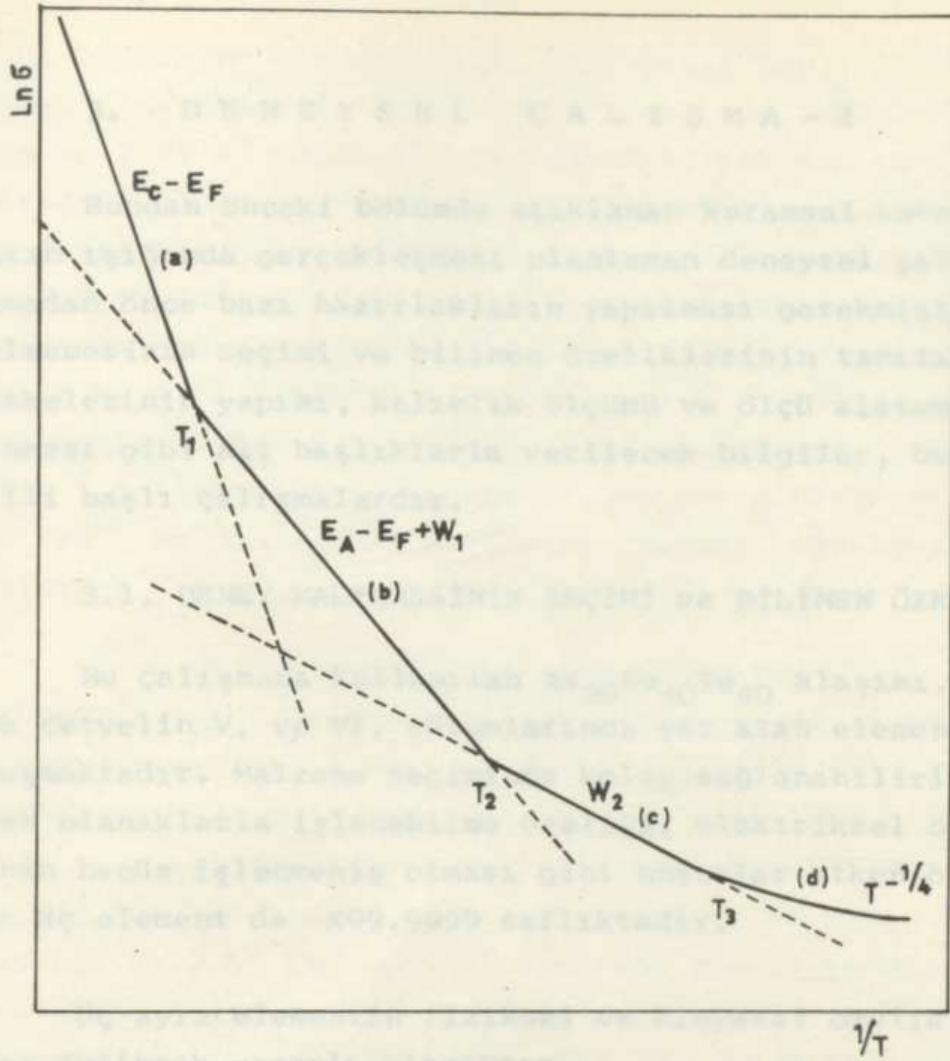
d) Eğer çok daha düşük sıcaklık bölgesine inilirse, yani kT enerjisi mobilite aralığından çok küçük olursa, en yakın komşuya hoplama yerine, değişken erimli hoplamanın olması beklenmektedir. Bu durum için Mott'un geliştirdiği iletkenlik bağıntısı

$$\sigma = \sigma_2' \exp\left(-\frac{B}{T^{1/4}}\right) \quad (2.43)$$

şeklindedir. Burada

$$B = 1,66 \left(\frac{\alpha^3}{N(E_F)k}\right)^{1/4} \quad (2.44)$$

dir. (2.41) bağıntısına göre çizilen $\ln\sigma = f\left(\frac{1}{T^{1/4}}\right)$ grafiğindeki



Şekil:2.19. İletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi ³³.

(a): Yaygın durum (band) iletimi; (b): Yerleşik konaklardaki uyarılmış taşıyıcıların iletkenliği; (c): En yakın komşuya hoplama iletkenliği; (d): Değişken erimli hoplama iletkenliği.

doğrunun eğiminden, $N(E_F)$ durum yoğunluğu ve v_{ph} fonon frekansı hesaplanabilir.

Sıcaklığa bağlı bu iletkenlik türleri, Şekil:2.19 da topluca gösterilmiştir.

Şunu da belirtelim ki, bir iletkenlik türünden diğerine şekildeki gibi keskin biçimde geçilmez. Ancak bir sıcaklık bölgesinde, bir iletkenlik çeşidi, ötekilere göre iletkenliğe daha çok egemendir. Nitekim deneysel çalışmalarda, çoğunlukla şekildeki gibi keskin kırılmalar yerine yumuşak kırılma ve bükülmelerin gözlenmesi, son cümledeki anlamı güçlendirmektedir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA - I

Bundan önceki bölümde açıklanan kuramsal kavram ve sonuçların ışığında gerçekleşmesi planlanan deneysel çalışmaya başlamadan önce bazı hazırlıkların yapılması gerekmiştir. Deney malzemesinin seçimi ve bilinen özelliklerinin tanıtılması, film maskelerinin yapımı, kalınlık ölçümü ve ölçü sisteminin hazırlanması gibi alt başlıklarla verilecek bilgiler, bu aşamadaki belli başlı çalışmalardır.

3.1. DENEY MALZEMESİNİN SEÇİMİ ve BİLİNER ÖZELİKLERİ

Bu çalışmada kullanılan $As_{20}Se_{40}Te_{40}$ alaşımı, periyodik cetvelin V. ve VI. sütunlarında yer alan elementlerden oluşmaktadır. Malzeme seçiminde kolay sağlanabilirlik, var olan olanaklarla işlenebilme özeliği, elektriksel özelliklerinin henüz işlenmemiş olması gibi unsurlar etken olmuştur. Her üç element de %99.9999 saflıktadır.

Üç ayrı elementin fiziksel ve kimyasal özelliklerine kısaca değinmek yararlı olacaktır.

Üç koordinasyonlu V. grup elementi olan arsenik, kristal ve amorf olmak üzere birçok evreleri (fazları) olan bir elementtir. Yoğunluğu bazı kaynaklara göre $^{31} 4.73 - 5.18 \text{ g/cm}^3$ arasında değişmekte, bazılarına göre ise 5.72 g/cm^3 tür. Açık havada, normal koşullar altında kolayca süblimleşebilme (uçunum) özeliği vardır. Bu nedenle, ısıtma işlemi yapılırken, arseniğin bulunduğu balon veya tübün havası alındıktan sonra ağzının gaz kaçırmayacak şekilde kapatılması gerekmektedir. $As, 613^\circ C$ nin üzerindeki sıcaklıklarda sıvı evresinde bulunmaktadır. Isıtma işlemleri (buharlaştırma, camlaştırma), sputtering, arsin (AsH_3) gazından glow-discharge decomposition gibi yöntemlerle hacımlı ya da film halinde deneklere dönüştürülebilmektedir. Kimyasal yapı bakımından V. grup elementlerinin prototipi olan bir yapı düzeni göstermektedir. Her As atomu, 3 ayrı atomla kovalent bağ yapabilmektedir. As ör-

güsü, birbirine van der Waals bağlarıyla bağlı altılı zincirlerden oluşmaktadır. $94.1^{\circ} - 98.5^{\circ}$ arasında değişen bağ açlarına ve $2.49 \text{ \AA} - 2.51 \text{ \AA}$ uzunluğundaki bağlara sahip bulunmaktadır. Amorf As, elektriksel özellikleri yönünden yarıiletken davranışı göstermektedir. a-As yarıiletkenlerinde, yaklaşık 1.0 eV kadarlık bir mobilite aralığı saptanmıştır. Oda sıcaklığı yakınlarına kadarki alçak sıcaklıklarda değişken erimli hoplama iletkenliği gözlenmiştir. Mobilite aralığındaki yerleşik durum yoğunluğu, bazı araştırmacılarca $10^{17} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ dolayında hesaplanmıştır. Hauser (1974) ise 2×10^{19} ve $10^{20} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ lük yerleşik durum yoğunlukları elde etmiştir.

Birer VI. grup elementi olan Se ve Te, Çizelge:2.2 de gösterilen kendi grubuna ait bütün özellikleri taşımaktadırlar. Ek olarak Se, 4.79 g/cm^{-3} olan yoğunluğu ile, 217°C de eriyen ve kaynama noktası 685°C olan bir elementtir. Hacımlı ya da film halinde a-Se denekleri yapılabilir. Tabaka halinde buruşuk zincir yapısına sahiptir. En yakın komşu uzaklığı $2.32 \text{ \AA}$ ile $3.86 \text{ \AA}$ arasında değişmektedir. Amorf selenyumda oda sıcaklığı yakınlarında 2.0 eV un üzerinde mobilite aralığı gözlenmiştir. Saf Se, oda sıcaklığında yüksek direnç, alçak iletkenlik göstermektedir ($10^{-16} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). a-Se, düşük enerjilerde bile yüksek bir fotoiletkenlik verimine sahiptir. Elektrik ve optik özellikleri dolayısı ile yarıiletken teknolojisinde doğrultucu (diyod), güneş pili, vidikon ve xerografi düzeneklerinin yapımında geniş ölçüde kullanılan bir elementtir.

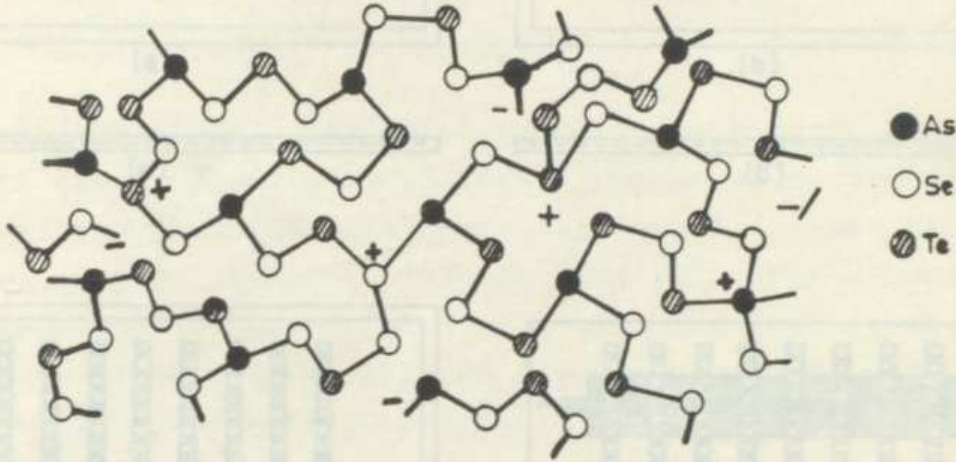
Yoğunluğu 6.24 g/cm^3 , ergime ve kaynama noktaları 449.5°C ve 989.8°C olan tellür, esas itibarı ile Se'un yapı özelliklerine sahiptir. Selenyum gibi, Tellür'ün de metalik, kristal ve amorf fazları bulunmaktadır. Organik ve inorganik bileşiklerde bileşen olarak yer almaktadır.

Endüstrinin birçok alanlarında kullanılmaktadır. Özellikle yarıiletken endüstrisinde kullanılan başlıca maddelerden biri durumundadır.

Selenyum ise endüstride en çok cam sanayiinde, kullanılan doza

göre renksizleştirme de ve renkli cam yapımında kullanılan başlıca element durumundadır.

Elementlerin bilinen özelliklerine göre, $As_{20}Se_{40}Te_{40}$ alaşımı için tasarladığımız yapı konfigürasyonu aşağıdaki şekildedir.



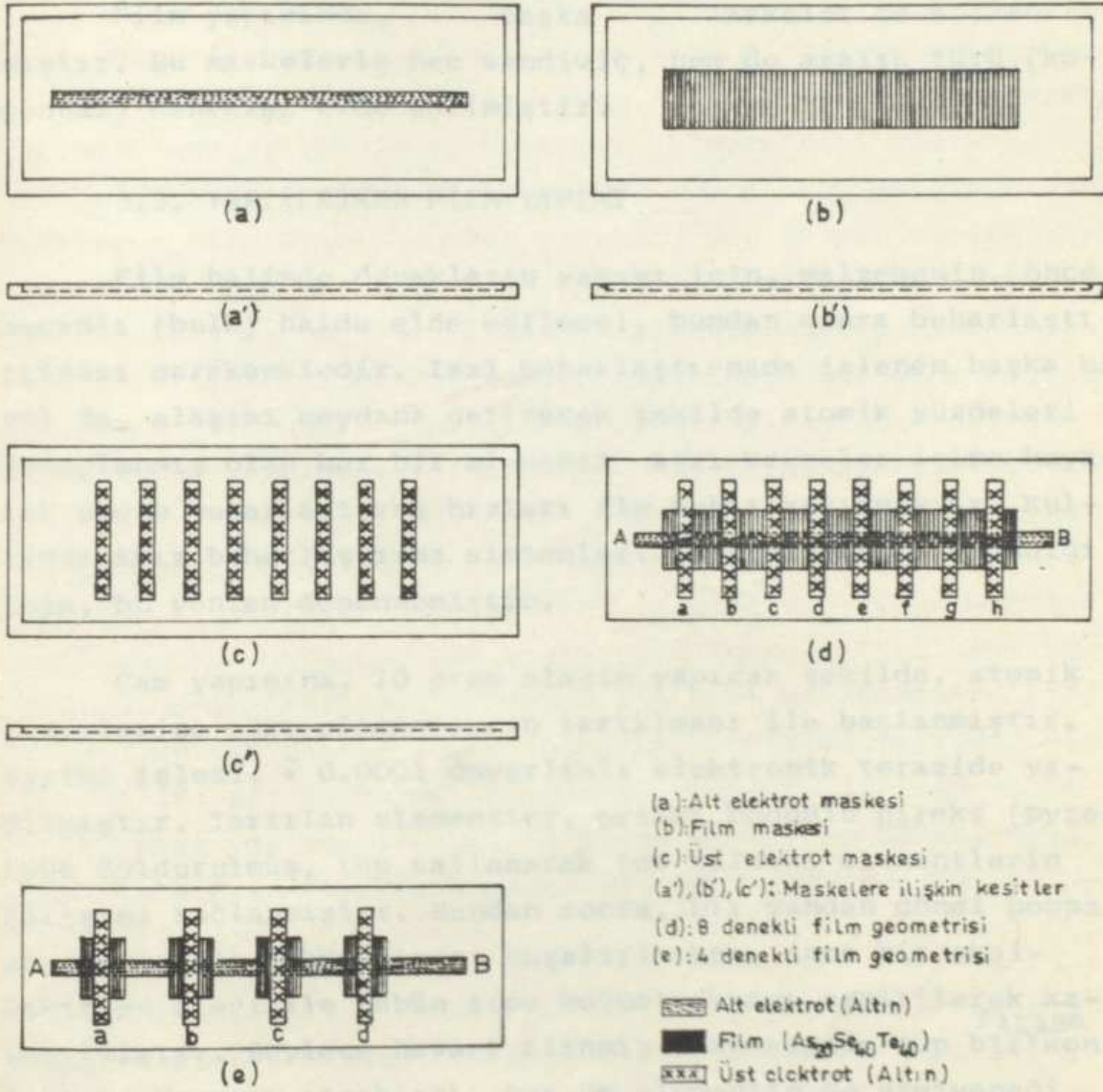
Şekil:3.1. $As_{20}Se_{40}Te_{40}$ için düşünülen yapı konfigürasyonu.

3.2. FİLM MASKELERİNİN HAZIRLANMASI

Yarıiletken film yapımında ısı buharlaştırma yöntemi seçilmiştir. Bu yöntemle film halinde deneklerin yapımı, elektrotlarla film malzemesinin ayrı ayrı buharlaştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Bu işte şekil:3.2 de görülen maskeler kullanılmıştır.

Maske malzemesi olarak orta ve yüksek vakuma dayanıklılığı bilinen Cr-Ni alaşımı kullanılmıştır. Bu malzemenin seçimindeki diğer gerekçelerimiz, maskelerin, buharlaştırılan elektrot ve film maddeleri ile buharlaştırma koşullarında bileşik yapmaması ve vakumlu ortamı kirletmemesidir.

Çok sert olan Cr-Ni alaşımı, işlenmesi zor olan bir malzemedir. Maske tasarımı yapıldıktan sonra, 2 mm kalınlığındaki düz plakalar üzerine standard mikroskop camının yerleşeceği 1 mm derinliğindeki faturanın ve 2 mm genişliğinde, 20 mm uzunluğunda yarıkların açılması, EKi Merkez Atelyelerindeki elektro-erozyon tezgâhında gerçekleştiril-



Şekil:3.2. Film yapımında kullanılan maskelerin geometrisi ve deneklerin kodlanması.

miştir.

Film yapımında, başka maskeler de kullanılmıştır. Bu maskelerle hem sandiviç, hem de aralık türü (koplanar) denekler elde edilmiştir.

3.3. YARIİLETKEN FİLM YAPIMI

Film halinde deneklerin yapımı için, malzemenin, önce hacımlı (bulk) halde elde edilmesi, bundan sonra buharlaştırılması gerekmektedir. Isıl buharlaştırmada izlenen başka bir yol da, alaşımı meydana getirecek şekilde atomik yüzdeleri hesaplanmış olan her bir elementi ayrı kruzeler içine koyarak uygun buharlaştırma hızları ile buharlaştırmaktır. Kullandığımız buharlaştırma sistemleri buna elverişli olmadığı için, bu yöntem denenmemiştir.

Cam yapımına, 10 gram alaşım yapıcak şekilde, atomik yüzdelerine göre elementlerin tartılması ile başlanmıştır. Tartma işlemi, ± 0.0001 duyarlıklı elektronik terazide yapılmıştır. Tartılan elementler, ortası boğumlu pireks (pyrex) tübe doldurulmuş, tüp sallanarak toz haldeki elementlerin karışımı sağlanmıştır. Bundan sonra, bir yandan dönel pompa aracılığı ile tübün havası boşaltılırken, ince bir oksiasetilen alevi ile tübün ince boğumlu kısmı ergitilerek kapatılmıştır. Böylece havası alınmış olan kapalı tüp bir ^{fırına} konmuştur. Fırının sıcaklığı, her üç elementin de ergiyeceği bir sıcaklığa, 630°C ye ayarlanmıştır. Karışıma giren element atomlarının birbiri içine iyice dağılması ve homojenliğin sağlanması amacıyla, yarımsar saat ara ile karıştırılan tüp, yaklaşık 15 saat süreyle fırında tutulmuştur. Bu süre sonunda tüp fırından çıkarılmış ve malzemenin amorf evrede katılaşması için ıslak bir beze sarılarak çabuk soğutma işlemi ile soğutulmuştur. Bu yöntemle elde edilen malzemenin yariiletken cam karakterinde olduğu çeşitli sinamalarla anlaşılmıştır.

İkinci aşama olarak ısı buharlaştırma ile film yapımına geçilmiştir. Ancak, bu iş hemen olmamış, kullanılabilir

filmler ardarda birkaç denemeden sonra elde edilmiştir.

Film yapımına ilkin As_2Te_3 camından buharlaştırma ile başlanmıştır. İnce film (kalınlığı $1000 \text{ \AA}$ dan daha az olan filmler) tanımına uygun film yapma düşüncesi, ilk filmlerin yapımına egemen olmuştur. Boğaziçi Üniversitesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Laboratuvarında $300 - 400 \text{ \AA}$ kalınlığında ince filmler yapılmıştır. Yapılan sinamalarda, $35 - 40$ ohmluk elektrot direnci yanında As_2Te_3 filminin direncinin çok küçük ($5-6$ ohm) kalması sonucu bu filmler kullanılamamıştır. Bundan sonraki filmlerde kalınlık giderek artırılmış, her küme filmin ölçümünde film direncinin, kalınlığa bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. Halkojen camlarından kalınlığı mikron basamağında olan filmlerin yapılması gerektiği yargısına buradan ulaşılmıştır. Elde edilen ince film deneklerin kısa devre göstermesi, halkojen malzeme ince filmlerinde küçük gözeneklerin meydana geldiği, üst elektrodun buharlaştırılması sırasında bu delikçikleri dolduran elektrot malzemesi (altın) nin üst ve alt elektrotları doğrudan birbirine bağladığı ve elektrotlara gerilim uygulandığında akımın bu iletken yolları izlemeyi yeğlediği şeklinde yorumlanmış; bu yorum, daha kalın filmlerin yapılması gerektiği yargısına güç katmıştır.

Deneyisel çalışmada kullanmaya elverişli kalınlıkta film yapımına Ankara Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi (ANAEM) Katıhal Fiziği Laboratuvarında devam edilmiştir. Burada kullanılan vakum kaplama aygıtı, EDWARDS 6E4 sistemdir. Bu laboratuvarı, aşağıdaki işlem basamakları izlenerek kullanmaya daha elverişli filmler yapılmıştır:

a) Alt elektrot yapımı: Buharlaştırma odacığı, fanus ve diğer parçalarla cam tabanlar ve elektrot malzemesi NaOH çözeltisi, CCl_4 , aseton gibi eritkenlerle, küçük parçalar ultra-sonik temizleyicide temizlendikten sonra her bir parça yerine yerleştirilmiştir. Üzerine oturtulan tabanla (mikroskop camı ile) birlikte maske, maske tutucuya, altın paçaları da tungsten ısıtıcının üzerindeki oyuğa konduktan sonra dönel pompa ile sistemin havası boşaltılmıştır. Sistemin basın-

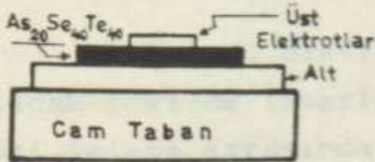
cı, difüzyon pompası ile 10^{-5} mm Hg basıncı (orta basınç) dolayına düştüğünde ısıtıcıya akım sürülmüştür. 35 A akımla 1.5 - 2 dakika kadar bir süre sonunda buharlaşan altınla cam taban, maske geometrisine uygun şekilde kaplanmıştır. Elektrot maskesi olarak Şekil: 3.3. (a) ve (b) deki maskeler kullanılmıştır. Kaplama işleminin bitmesiyle sistem bir süre soğumaya bırakılmış, sonra açılarak tungsten ısıtıcı ve maskeler çıkarılmıştır.

b) $As_{20}Se_{40}Te_{40}$ filminin elde edilmesi: Buharlaştırma odacığının ve kullanılacak parçaların temizlenmesinden sonra içinde $As_{20}Se_{40}Te_{40}$ parçaları bulunan kuartz kruze, sarmal tungsten ısıtıcının yuvasına, cam taban da Şekil:3.3.(b)deki maskeye konarak yerlerine yerleştirilmiştir. Aynı boşaltma işlemi sonrasında ısıtıcıya akım sürülmüştür. 20 A lik bir akımla 30 saniye kadarlık bir süre sonunda malzemenin film halinde taban üzerinde birikmesi sağlanmıştır.

c) Üst elektrot yapımı: Cam taban, alt elektroda dik doğrultulu maskeye konduktan sonra (a) daki işlemler aynen yinelenmiştir. Bu işlem basamağında buharlaştırma süresi biraz daha kısa tutulmuştur (~ 1 dakika).

Bu işlemler sonunda elde edilen filmlerden birinin fotoğrafı Şekil:3.4.a da görülmektedir. Yapılan filmlerin yapısı sandiviç katmanlıdır (Şekil:3.4.b).

Şekil:3.4.a



Şekil:3.4.b.

Ölçü sistemiyle elektrotlar arasındaki bağlantı, 0.1 mm çaplı bakır tellerle sağlanmıştır. Bunun için bakır telin bir ucu elektrot ü-

zerine iletken gümüşlü boya ile yapıştırılmıştır. Gümüşlü boyanın gerilmelere dayanıklı olmaması nedeni ile, bakır tellerin gümüşlü boya dibinde kalan açık kısımları siyanoakrilitle cama yapıştırılmak suretiyle sağlamlaştırılmıştır. Aynı iş için plastik 404 de kullanılmıştır.

Filmlerin kodlanmasında, yapım sırasını gösteren sayılar ve ölçü sırasında kullanılan deneğin elektrot harfleri kullanılmıştır. Örneğin 12(B-d) deneği, 12 numaralı taban üzerinde bulunan, elektrotları B ve d olan denektir. Kullanım sırasında, B elektroduna pozitif gerilim uygulanmış, d elektrodundan çıkış alınmıştır. 12(d-B) kodu ile gösterilen denek ise gene aynı denek olmasına karşın, pozitif gerilim d elektroduna uygulanmıştır.

İlk 8 filmlik grupta, her taban üzerindeki 8 denek de kullanılmıştır. Ancak, özellikle sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçmelerinde, 8 deneğin aynı taban üzerinde ölçü sistemine sokulması bazı sakıncalar yaratmıştır. Yüksek sıcaklıklarda (100°C dolayında) ısı etkisiyle malzemede kristalleşme belirtileri ile birlikte 8 deneğin birden kullanılamayacak duruma geldiği görülmüştür. Vakum kaçağının önlenemediği durumlarda da, vakum odasına giren su buharının, alçak sıcaklıkta denek üzerinde yoğunlaşarak donması ya da alt elektrodun kabarması sonucunda deneklerin çatladığı, bozulduğu saptanmıştır. Bu sorunu çözmek için, denekleri keserek kullanmak zorunluğu doğmuş, bunun için de yapım sırasında deneklerin yarısı birer atlayarak iptal edilmiştir. Bundan sonraki kodlama, kalan 4 deneğe göre yapılmıştır.

İlk grup filmlerin yapımında, diğer çeşit maskeler de kullanılmış, bunlara I ve II numaraları verilmiştir.

3.4. ELEKTROT GENİŞLİKLERİ ve FİLM KALINLIĞININ ÖLÇÜLMESİ

Maskeler, elektrotlara ait yarı genişlikleri 2.0 mm olacak şekilde tasarlanmışsa da, elektro-erozyon tezgâhındaki işleme sırasında bu ölçülerin korunamadığı görülmüştür. Bunun dışında, buharlaşma olurken kaplama sisteminin dönel pompadan etkilenecek sallanması dolayısıyla, altın buharlarının, elektrot geometrisinin dışına ince bir gölge halinde dağılması da engellenememiştir. Bu nedenle, her elektrodun genişliğinin ayrı ayrı ölçülmesi gerekmiştir. Ge-

nişlik ölçümü, 10/1 büyütmesi olan milimetre bölmeli büyüteç kullanılarak ± 0.1 duyarlılıkla yapılmıştır.

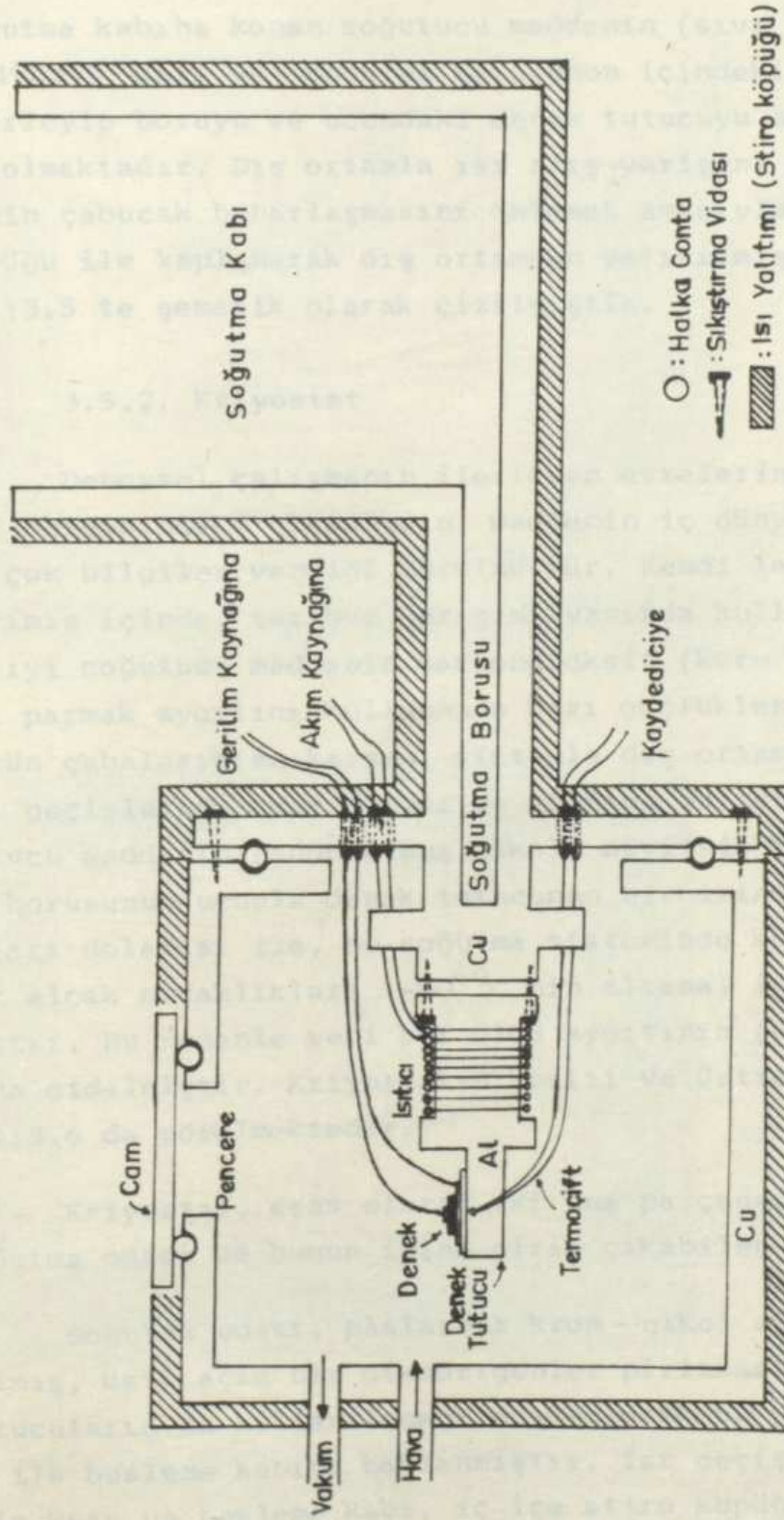
Film kalınlıkları, interferometre ile ölçülmüştür. Ölçülen kalınlıklar 2 - 7 mikron arasındadır.

3.5. ÖLÇÜ ARAÇLARI

Elektriksel iletkenlik ölçmelerinde, kullanılan deneklerin ortamdaki çeşitli gazlarla bileşmesi ve alçak sıcaklık ölçmelerinde havadaki su buharının denek üzerinde buzlaşması ve filmi çatlatması olasılığına karşı, deneğin tutulduğu vakumlu ortamın dış ortamdan yalıtılması zorunludur. Bunu sağlamak için biri hazır soğuk parmak ölçü aytıtı, öteki kendi geliştirdiğimiz kriyostat kullanılmıştır. Regüle gerilim kaynağı da tarafımızdan yapılmıştır. Diğer ölçü araçları bundan sonraki bölümde, ölçü sisteminin blok şeması ile birlikte açıklanacaktır.

3.5.1. Soğuk Parmak Ölçü Aracı

Sistemin ana parçaları, bir yüzü açık vakum odası ile soğutma kabı, soğutma borusu ve ön kapaktan oluşmaktadır. Soğutma borusunun vakum odasına giren kısmında denek tutucu, 40 wattlık bir ısıtıcı ve kromel - alumel termoçiftin bir düğümü bulunmakta; bunların dış ortamla bağlantısı, ön kapak üzerindeki kapaktan yalıtılmış terminallerle sağlanmaktadır. Vakum odasının üzerindeki 3 cm çaplı pencere, fotoiletkenlik ve mobilite ölçmelerinde kullanılmak amacıyla açılmıştır. Ayrıca vakum odasının dönel boşaltma pompasına bağlantısını sağlamak ve içeriye hava ve gerektiğinde başka gaz göndermek amacıyla bu bölüme iki boru eklenmiştir. Isıtıcının uçları bir akım kaynağına bağlanmıştır. Akımı azaltıp çoğaltmak suretiyle denek sıcaklığı değiştirilebilmekte ya da sabit tutulmaktadır. Termoçiftin dışarıda kalan düğümü ergiyen buza (sıcaklığı 0°C) daldırılmış, iki ucu ise bir X-Zaman kaydedicisinin girişine ya da bir milivoltmetreye bağlanmıştır. Termoelektromotor kuvvet olarak milivolt birimiyle okunan



Şekil:3.5. Soğuk parmak ölçü aracı

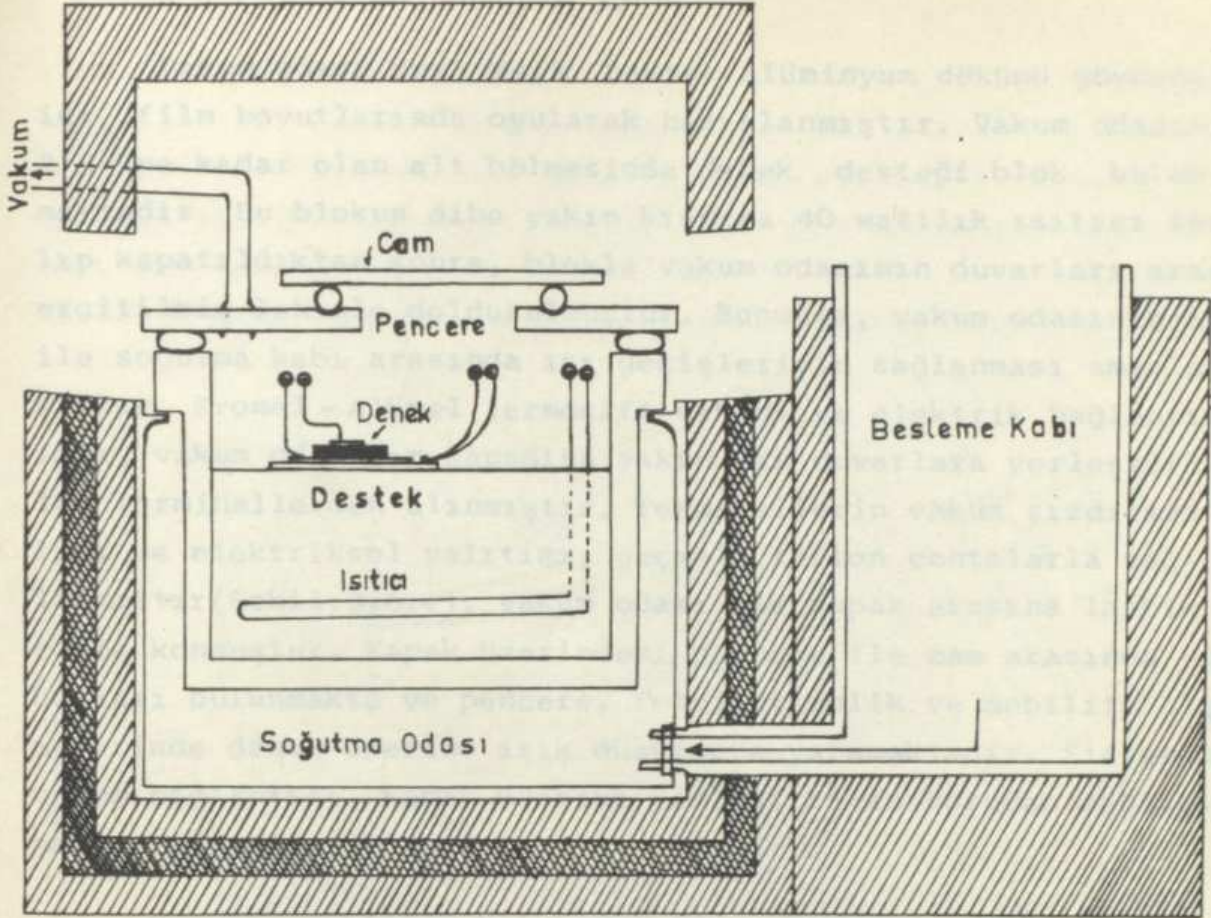
sıcaklık dereceleri istenen sıcaklık eşeline çevrilerek değerlendirilmektedir. Denek uçlarına uygulanan alan, regüle gerilim kaynağından sağlanmaktadır. Sistemin soğutulması ise, soğutma kabına konan soğutucu maddenin (sıvı azot, alkol+ karbondioksit karı vs) soğutma borusunun içindeki delik boyunca ilerleyip boruyu ve ucundaki denek tutucuyu soğutması şeklinde olmaktadır. Dış ortamla ısı alış-verişini ve soğutucu maddenin çabucak buharlaşmasını önlemek amacıyla, sistem stiro köpüğü ile kaplanarak dış ortamdan yalıtılmıştır. Sistem, Şekil:3.5 te şematik olarak çizilmiştir.

3.5.2. Kriyostat

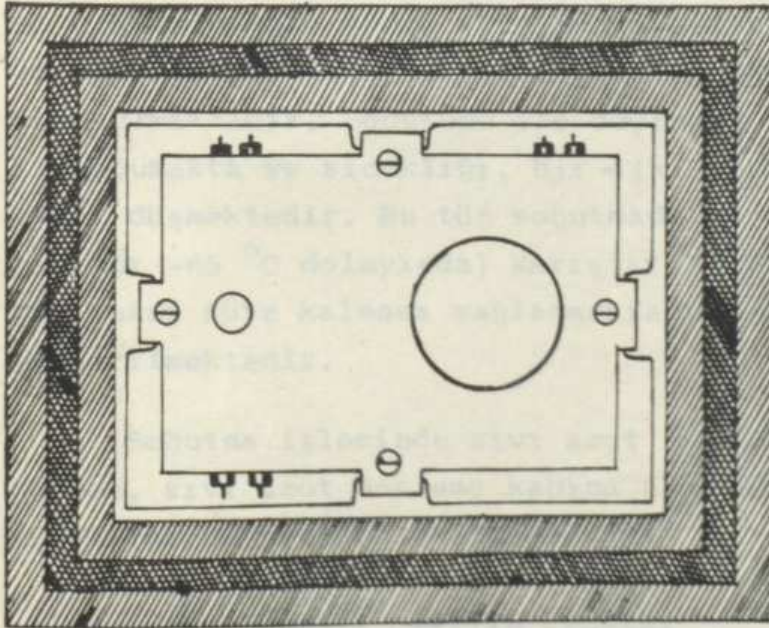
Deneysel çalışmanın ilerleyen evrelerinde, alçak sıcaklık bölgesindeki ölçmelerin, maddenin iç dünyası hakkında daha çok bilgiler verdiği görülmüştür. Kendi laboratuvar olanaklarımız içinde, tuz+buz karışımı yanında kullanabileceğimiz en iyi soğutucu maddenin karbondioksit (kuru buz) olması, soğuk parmak aygıtını kullanmada bazı güçlükler yaratmıştır. Bütün çabalarımıza karşın, sistemle dış ortam arasında halâ ısı geçişlerinin var olması ve soğutma borusunu dolduran soğutucu maddenin (soğutulmuş alkol) devirsiz kalması ve soğutma borusunun ucuyla denek tutucunun birbirinden uzakta bulunmaları dolayısı ile, bu soğutma sisteminde kuru buz kullanarak alçak sıcaklıklara (-40°C nin altına) inmek mümkün olmamıştır. Bu nedenle yeni bir ölçü aygıtının (kriyostat) yapımına gidilmiştir. Kriyostatın kesiti ve üstten görünüşü Şekil:3.6 da görülmektedir.

Kriyostat, esas olarak iki ana parçadan oluşmaktadır: Soğutma odası ve bunun içine girip çıkabilen vakumlu kutu.

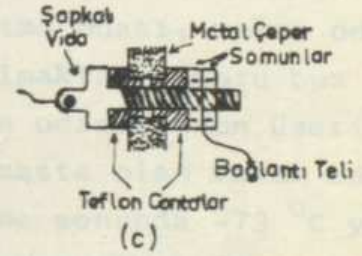
Soğutma odası, paslanmaz krom-nikel alaşımından yapılmış, üstü açık bir dikdörtgenler pirizmasıdır. Sıvı soğutucuların da kullanılacağı düşünülerek bu pirizma, bir boru ile besleme kabına bağlanmıştır. Isı geçişlerini önlemek için kutu ve besleme kabı, iç içe stiro köpüğü, cam yünü, tahta ve yine stiro köpüğü katları ile kuşatılarak dış ortamdan yalıtılmıştır.



(a)



(b)



(c)

- : Halka Conta
- : Lastik Conta
- ⊖ : Kapak Vidaları
- ▨ : Stiro Köpüğü katları
- : Tahta katı
- ⊙ : Terminal bağlantıları

Şekil:3.6. Kriyostat ölçü sistemi. (a): Kriyostadın kesiti;

(b): Üstten görünüşi; (c): Terminallerin yalıtımı.

Vakum odası ise, %4.5 bakır+ alüminyum dökümü gövdenin içi film boyutlarında oyularak hazırlanmıştır. Vakum odasının 2/3 üne kadar olan alt bölmesinde denek desteği blok bulunmaktadır. Bu bloğun dibe yakın kısmına 40 wattlık ısıtıcı sarılıp kapatıldıktan sonra, blokla vakum odasının duvarları arası ergitilmiş lehimle doldurulmuştur. Bununla, vakum odasının içi ile soğutma kabı arasında ısı geçişlerinin sağlanması amaçlanmıştır. Kromel - Alümel termocu çift çıkışı ve elektrik bağlantıları, vakum odasının kapağına yakın yan duvarlara yerleştirilen terminallerden alınmıştır. Terminallerin vakum sızdırmazlığı ve elektriksel yalıtımı, geçmeli teflon contalarla sağlanmıştır(Şekil:3.6.c). Vakum odası ile kapak arasına lastik conta konmuştur. Kapak üzerindeki pencere ile cam arasında "O" halkası bulunmakta ve pencere, fotoiletkenlik ve mobilite ölçmelerinde denek üzerine ışık düşürmeye yaramaktadır. Sistemin vakum bağlantısı, kapak üzerine yerleştirilen borudan sağlanmaktadır(Şekil:3.6).

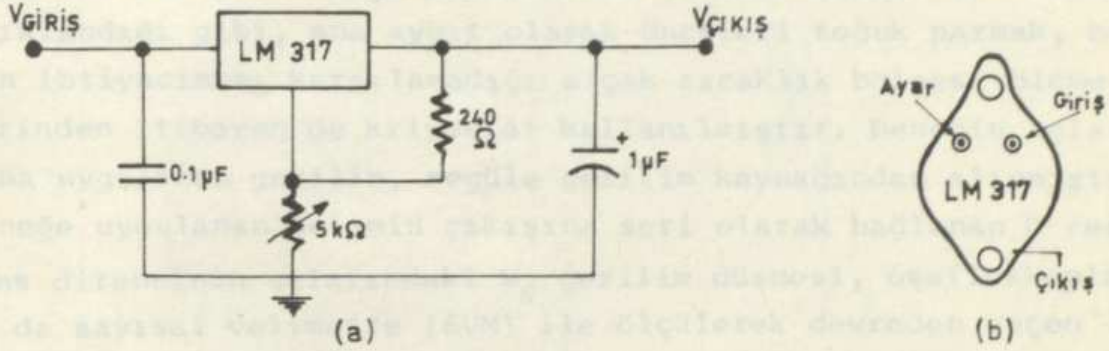
Yapısı açıklanan kriyostat ile soğutmada -78°C deki CO_2 karı (kuru buz) kullanıldığında, soğutma odası, vakum odası çıkarıldıktan sonra kuru buzla doldurulmakta ve kuru buz üstten bastırılarak sıkıştırılmakta, vakum odası bunun üzerine oturtulmaktadır. Soğutucu ile doğrudan temasta olan vakum odası soğumakta ve sıcaklığı, bir - iki besleme sonunda -73°C ye kadar düşmektedir. Bu tür soğutmada kuru buza alkol (donma sıcaklığı -85°C dolayında) karıştırılmakla sıcaklığın aynı noktada uzun süre kalması sağlanmaktadır. Alkol besleme kabından gönderilmektedir.

Soğutma işleminde sıvı azot (sıcaklığı -196°C) kullanılırken, sıvı azot besleme kabına azar azar dökülmekte, istenen sıcaklığa bu şekilde inilmektedir.

3.5.3. Regüle Gerilim Kaynağı

Deneyisel çalışmada kullanılmak üzere regüle gerilim kaynağı yapımına ihtiyaç duyulmuştur. Böyle bir kaynak, LM 723 regülatörünün kullanıldığı elektronik devre ile gerçekleştirilmiştir(Şekil:3.7). Bunun için 24 voltluk AC gerilimi bir AC akım köprüsünde DC gerilime çevrildikten ve 220 mikrofaradlık

kondansatörle filtre edildikten sonra regüle gerilim devresine verilmiştir. Devrenin regüle çıkış gerilimi 26 voltur. Bu miktarın yeterli olmaması dolayısı ile, bir aygıt, 3 ayrı regüle gerilim biriminin birleştirilmesi ile meydana getirilmiştir. İhtiyaca göre, ayrı kaynakların çıkışları seri bağlanarak 78 volta kadar değişen gerilimler elde edilmiştir.



Çıkış gerilim aralığı: 1.25 V - 26 V

Çıkış akımı : 1.5 A

Çıkış regülasyonu : 2 V

Şekil:3.7. a) Regüle gerilim kaynağı devre şeması;

b) LM 317 regülatörü.

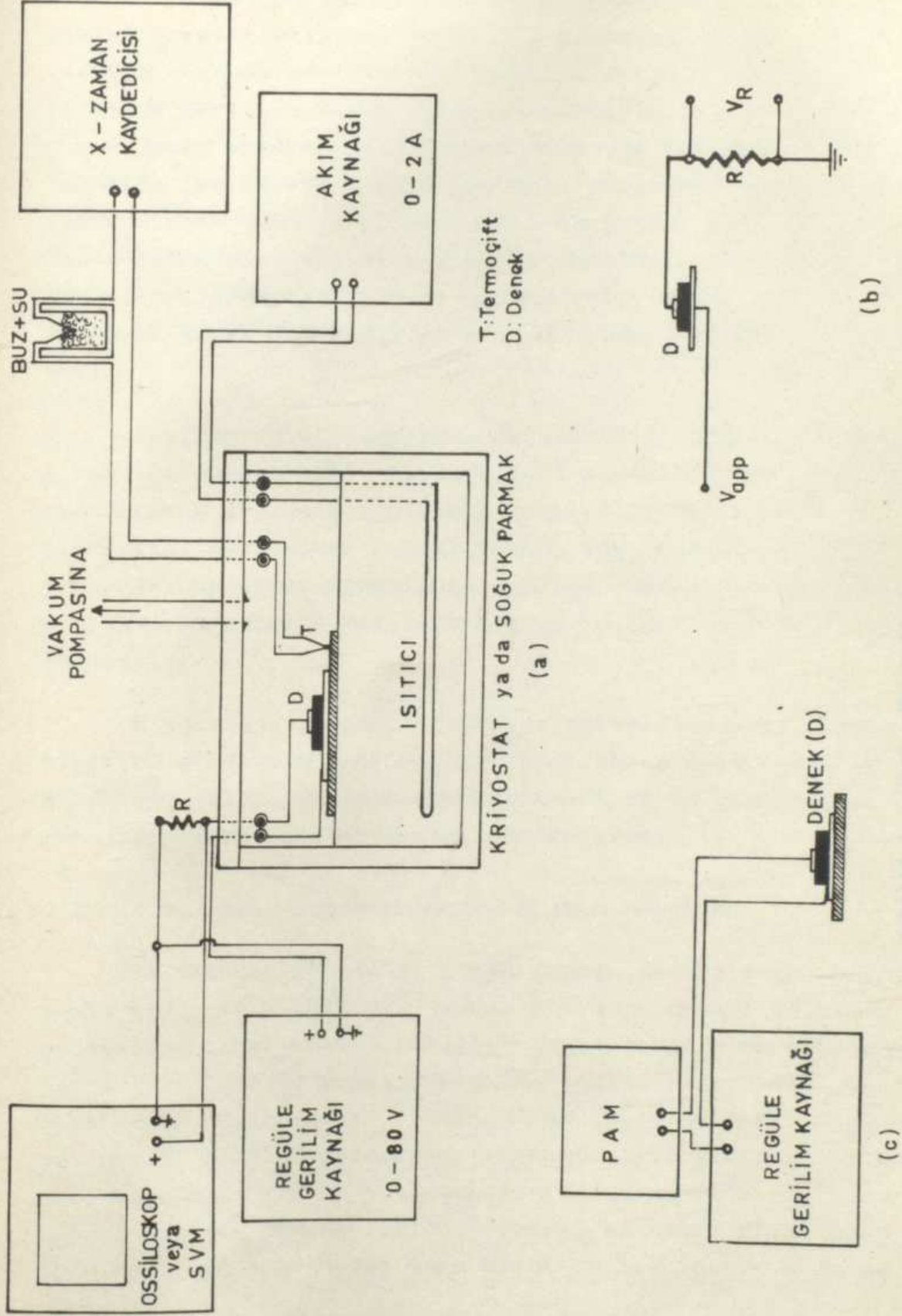
4. DENEYSEL ÇALIŞMA - II ve BULGULAR

4.1. ÖLÇÜ SİSTEMİ ve ÖLÇÜLERİN YAPILIŞI

Doğru akım (DA) iletkenliğini ölçmede kullanılan düzeneğin blok diyagramı Şekil:4.1 de gösterilmiştir. Bölüm 3 te açıklandığı gibi, ana aygıt olarak önceleri soğuk parmak, bunun ihtiyacımızı karşılamadığı alçak sıcaklık bölgesi ölçmelerinden itibaren de kriyostat kullanılmıştır. Deneğin uçlarına uygulanan gerilim, regüle gerilim kaynağından alınmıştır. Deneğe uygulanan gelimin çıkışına seri olarak bağlanan R referans direncinin uçlarındaki V_R gerilim düşmesi, osiloskopla ya da sayısal voltmetre (SVM) ile ölçülerek devreden geçen akım hesaplanmış, buradan deneğin direnci ve iletkenlik bulunmuştur. Ölçülerin güvenilirliği ve doğacak hataların ihmal edilebilir sınırlar içinde kalması bakımından, R referans direncinin, osiloskopun ya da SVM nin giriş impedansının 1/10 u ya da daha küçük olmasına dikkat edilmiştir.

Alçak sıcaklık bölgesinde denek direncinin çok büyümesi (10^9 ohm'dan daha büyük) ve alçak alan yaratmak düşüncesiyle deneğe düşük gerilim uygulamamız yüzünden, V_R gerilim farkının SVM ya da osiloskopun duyarlık bölgesinin dışında kaldığının görülmesi üzerine, Şekil:4.1.c de yarım devre şeması gösterilen pikoampermetre (PAM) ile denekten geçen akımı doğrudan ölçme yoluna gidilmiştir.

Alan etkisinin ölçülmesinde, daha çok hafızalı ve çift kanallı Tektronix 530-B osiloskopu kullanılmıştır. Bunun için deneğe V_{app} gerilimi uygulanmış, V_R gerilim düşmesi osiloskopun ekranından okunmuştur. Yarıiletken filmler aynı zamanda yarıyalıtkan malzeme özeliği de taşımaktadırlar. Bu nedenle, sandviç yapılı denekler düşük kapasiteli birer kondansatör gibi düşünülebilirler. Nitekim $10^2 - 10^3 \text{ V.cm}^{-1}$ alan bölgesinde bu etki kendisini daha çok göstermiştir. Daha yüksek alanlarda ise kapasitif etki önemsiz bir nicelik olmaya başla-



Şekil:4.1. Ölçü düzeneğinin blok diyagramı.

miştir. Bundan dolayı, alçak alan bölgesinde beliren kapasitif etkiyi önemsizleştirmek ve direnç etkisini üstün kılabilmek amacıyla, deneğe gerilim uyguladıktan sonra kısa bir süre beklemek ve gerilimi hemen kesmemek gerekmiştir. Bu sırada ortaya çıkan Joule ısınması yok denecek düzeyde kalmıştır. Yüksek alanlarda ise direnç etkisi çok daha baskındır ve Joule ısınmasının etkisi hemen görülmektedir. Bu yüzden gerilimin deneğe Joule ısınmasına meydan vermeyecek biçimde, kısa süreli atma (puls) şeklinde uygulanması gerekmiştir. Uygulanan atmalar yaklaşık 50 ms sürelidir ve elle dokunmak suretiyle sağlanmıştır.

İletkenliğin sıcaklıkla değişiminin incelenmesinde, oda sıcaklığı dolayındaki ve üzerindeki sıcaklıklarda, düşük alan uygulayarak çalışmak yeğlenmiş ve gerilim deneğe sürekli verilmiştir. Daha alçak sıcaklıklarda ise, deneğin sürekli soğutulması ve denek direncinin giderek büyümesi nedeniyle yukarıdaki sorunlarla karşılaşılma ve gerilim sürekli uygulanmıştır.

R referans direnci, yukarıda belirtilen akım okunmasına aracılık etmesinin yanında, denekten geçen akımı sınırlandırarak aşırı ^{akım} geçmesini, deneğin anahtarlanması ve bozulmasını önlemek gibi bir işlevi de yerine getirmiştir.

4.2. D.A İLETKENLİĞİNİN ALANLA DEĞİŞİMİ

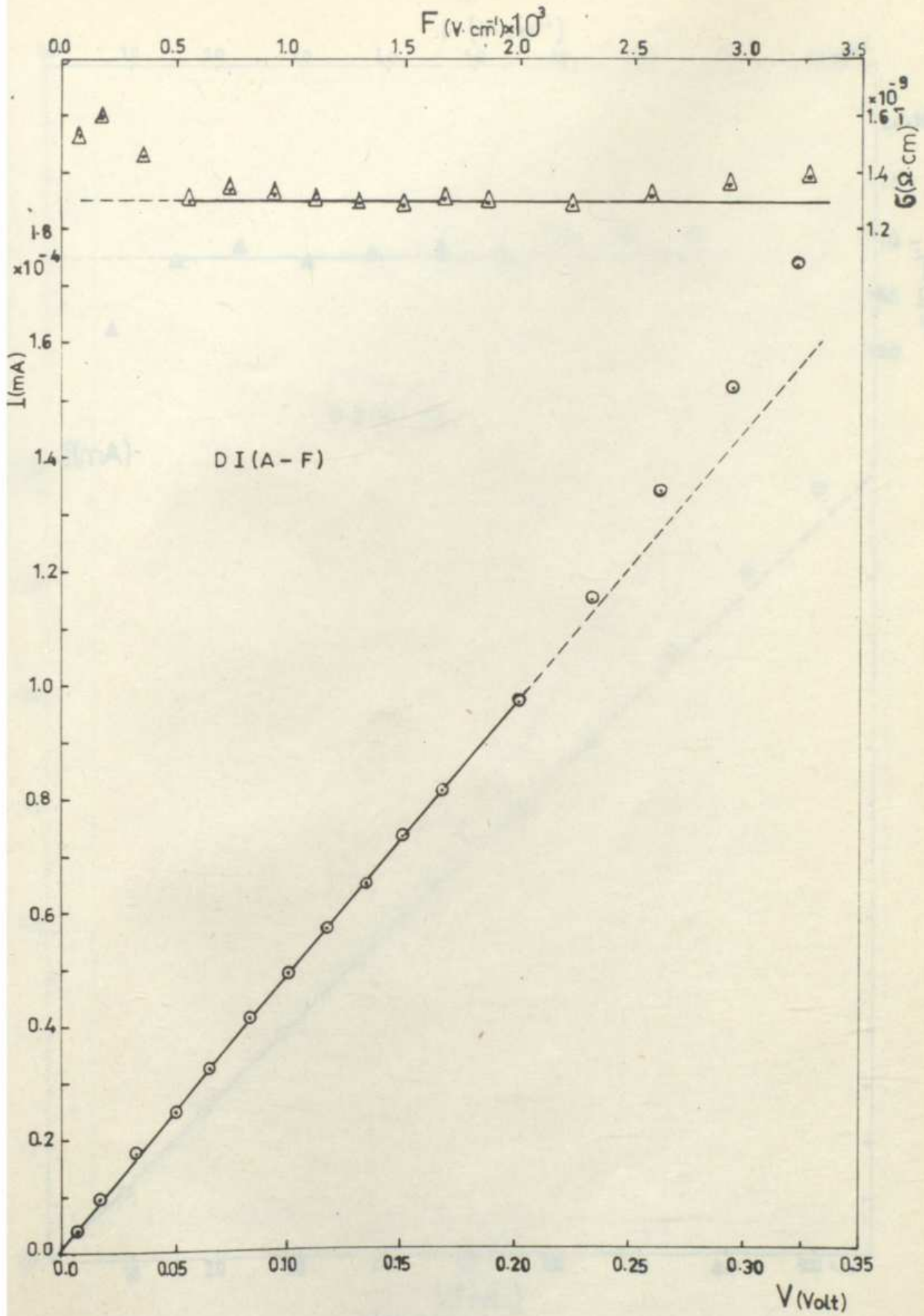
DA iletkenliğinin elektrik alanla değişiminin incelenmesi, maddenin elektronik yapısı hakkında önemli bilgiler vermektedir. Malzemenin yarıiletken özellikte olup olmadığı her şeyden önce bu yolla anlaşılmaktadır. Farklı alanlardaki iletkenlik davranışları farklı olmaktadır. Bu farklılıkların gözlemlendiği alan bölgelerinin tanımında ayrı yaklaşımlar vardır. Gelenekleşmiş denebilecek tanıma göre, 10^2 V.cm^{-1} ile 10^3 V.cm^{-1} nin ilk basamaklarını kapsayan alanlara alçak alan, 10^4 V.cm^{-1} den daha büyük olan alanlara ise yüksek alan denmektedir.

4.2.1. D.A İletkenliğinin Alçak Alanla Değişimi

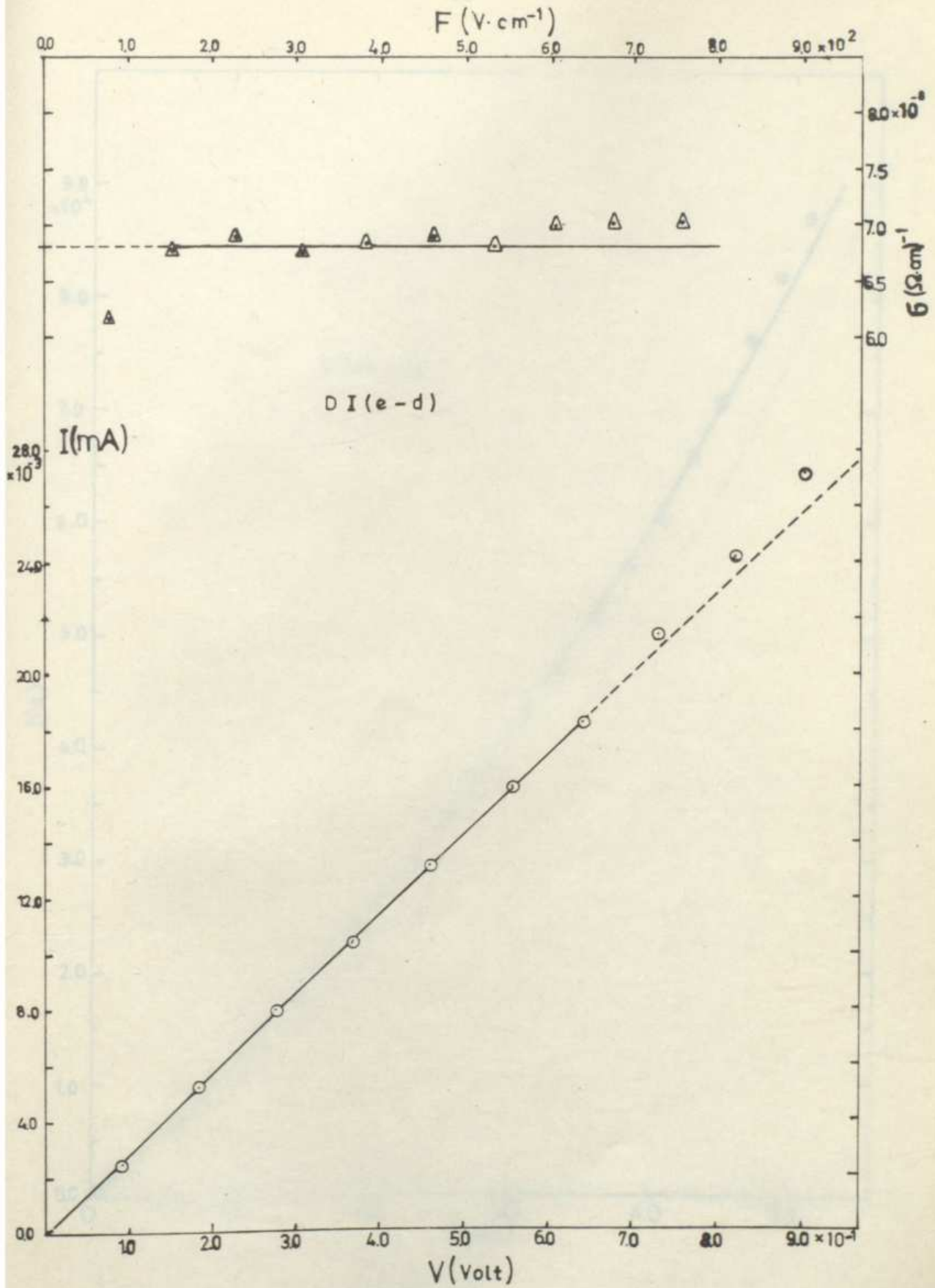
Alçak alan etkisi incelenirken 0.35 - 7 mikron arasında farklı kalınlıkta denekler kullanılmış ve bu deneklere 10^2 - 10^3 V.cm⁻¹ lik elektrik alanlar uygulanmıştır. Elde edilen verilere göre çizilen akım - gerilim karakteristikleri ve iletkenlik - alan grafikleri şekil:4.3 ve 4.4 te gösterilmiştir. Alçak alan bölgesinde akımın gerilimle doğrusal değişmesi, bu bölgede ohmik davranışın egemen olduğunu göstermektedir. İletkenlik - alan grafiklerinin incelenmesinden ise, bu bölgede iletkenliğin ya sabit kaldığı ya da meydana gelen değişimin hata sınırları içinde kaldığı ve önemsenmeyecek boyutta olduğu anlaşılmaktadır. Farklı sabit sıcaklık basamaklarında alınan ölçülerde hep aynı sonuçla karşılaşılmıştır. Bu da, 10^2 V.cm⁻¹ nin bütün basamakları ile 10^3 V.cm⁻¹ nin ilk yarısında Ohm yasasının geçerli olduğunu ifade etmektedir. Bu özellik, malzemenin yarıiletken karakteri hakkında ayırtedici nitelik taşımamaktadır.

4.2.2. D.A İletkenliğinin Yüksek Alanla Değişimi

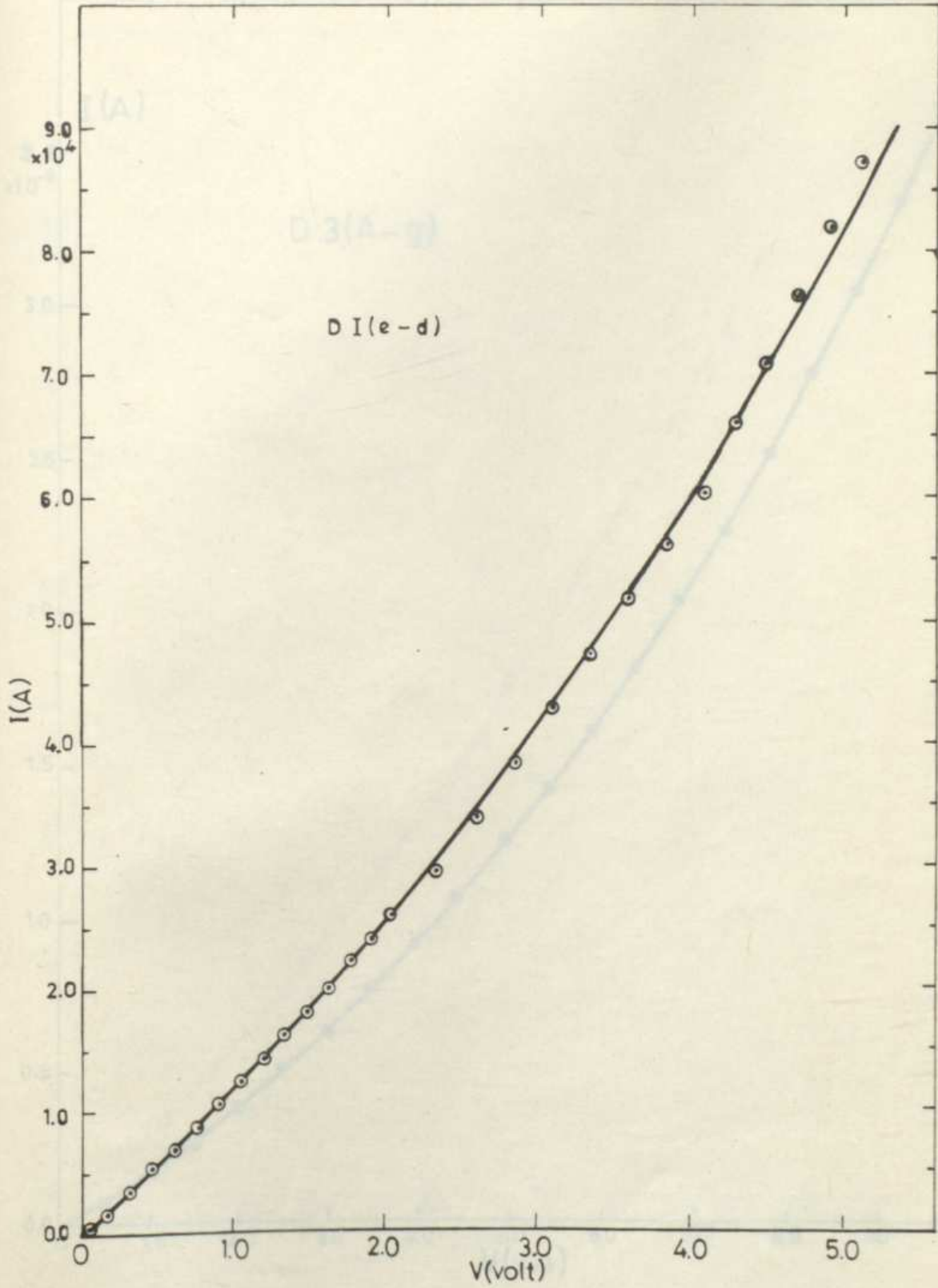
Alçak alan bölgesinde var olan ohmik davranış, bu bölgenin üzerine çıkıldıkça bozulmakta ve akım - gerilim karakteristiğinde üstel bir değişme gözlenmektedir. Aynı malzemenin (As₂₀Se₄₀Te₄₀) farklı denekleri için, alçak ve yüksek alanlardaki akım - gerilim karakteristikleri şekil:4.5; 4.6 ve 4.7. de verilmiştir. Aynı ölçümlerden alınan verilerle çizilen $\ln I = f(F^{1/2})$ grafikleri de şekil:4.8; 4.9 ve 4.10 da görülmektedir. Burada, yüksek alanın alt sınırına kadar şekilde görülen yuvarlaklık, ayrı denekler için 10^4 V.cm⁻¹ nin ilk basamaklarından itibaren kaybolmakta ve I'nın $F^{1/2}$ ile doğrusal değiştiği gözlenmektedir. Değişimin bu şekilde olması, anılan bölgede iletkenliğin Poole - Frenkel türü iletkenlik olduğunu göstermektedir. Hesaplanan Poole - Frenkel bitleri (β), sırasıyla 2.24×10^{-5} , 3.32×10^{-5} ve 3.55×10^{-5} eV/(V.m⁻¹) değerindedirler. Bu değerlerle başka araştırmacıların çeşitli amorf yarıiletkenlerde buldukları değerler ara-



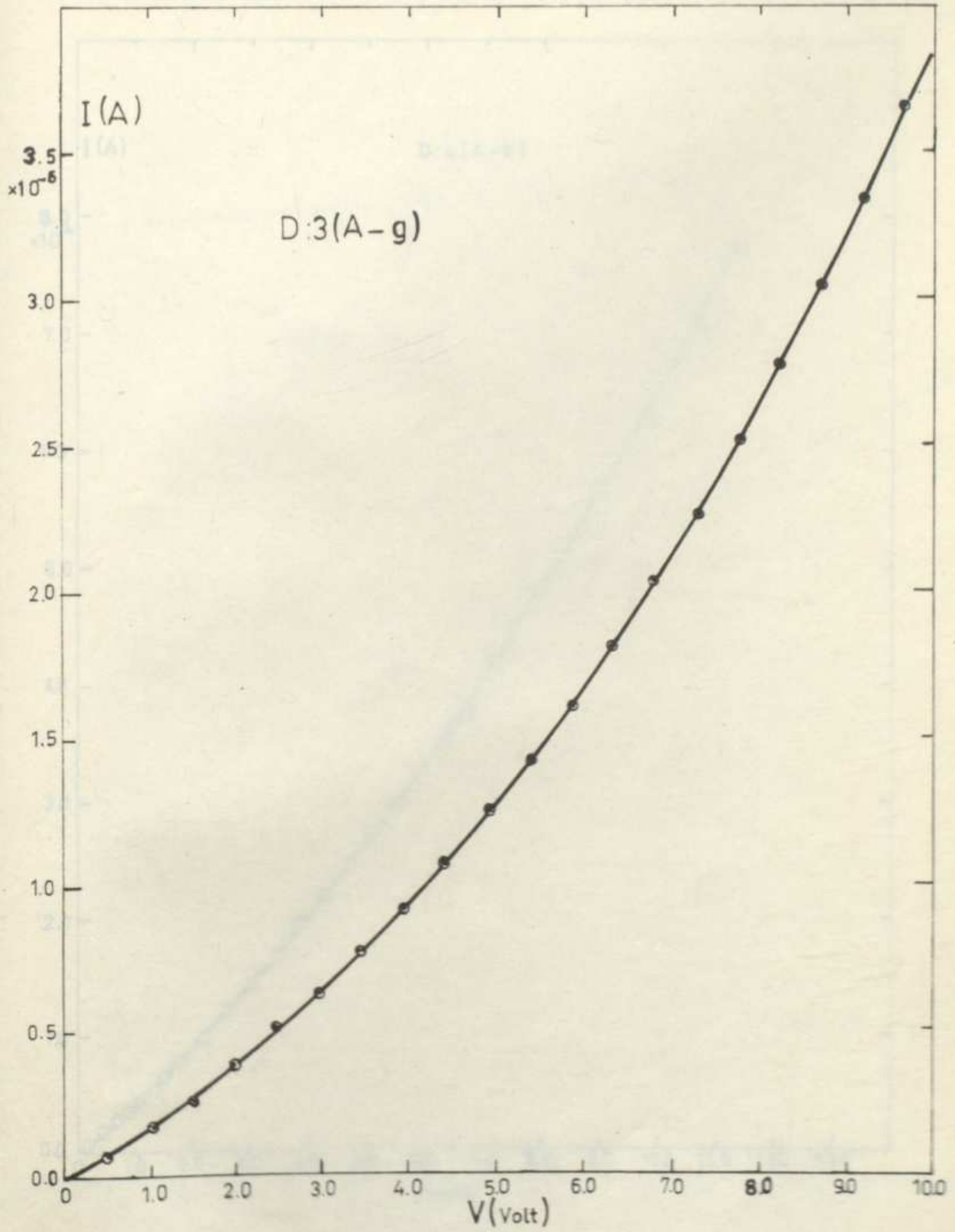
Şekil:4.3.



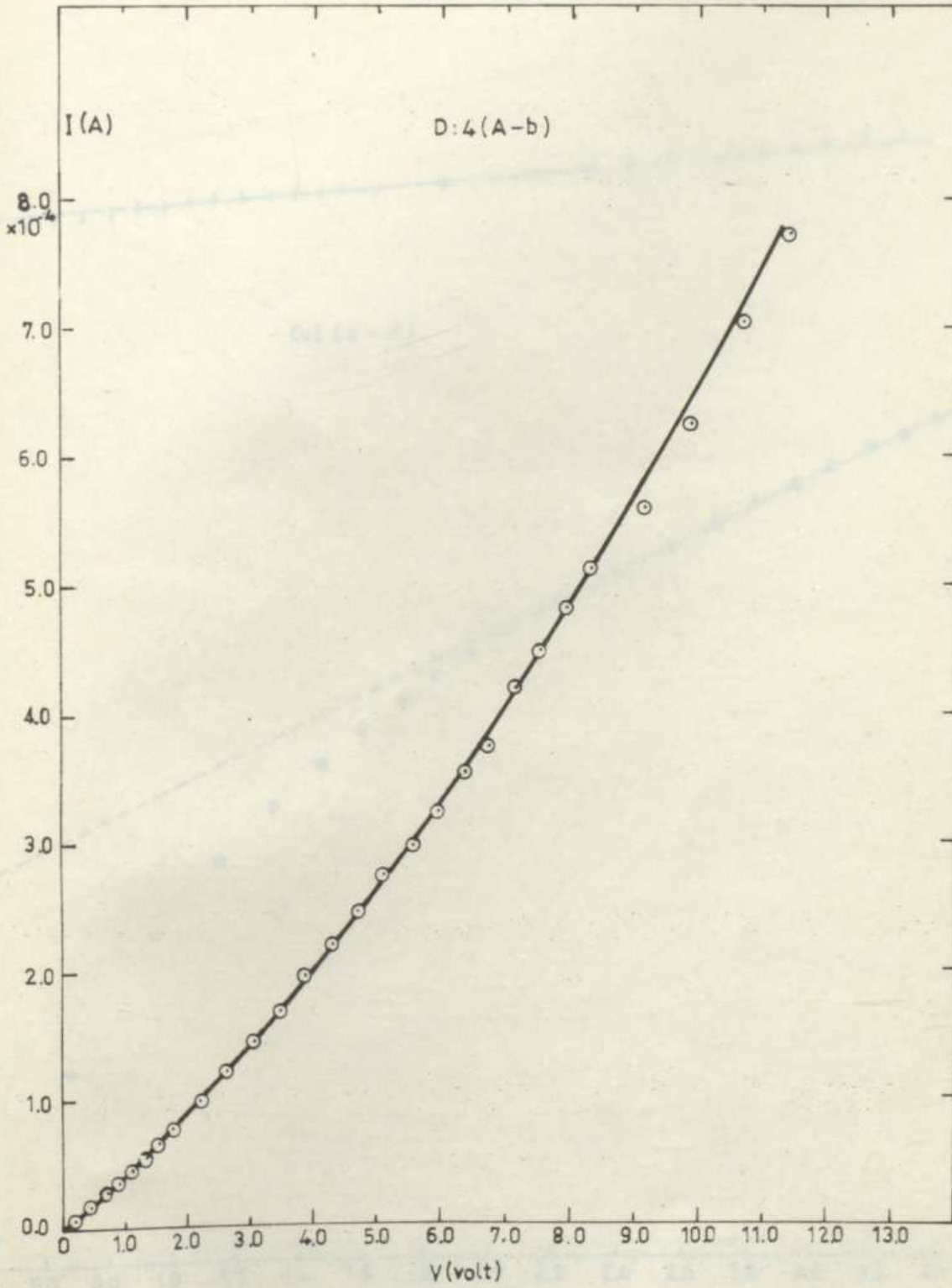
Şekil:4.4.



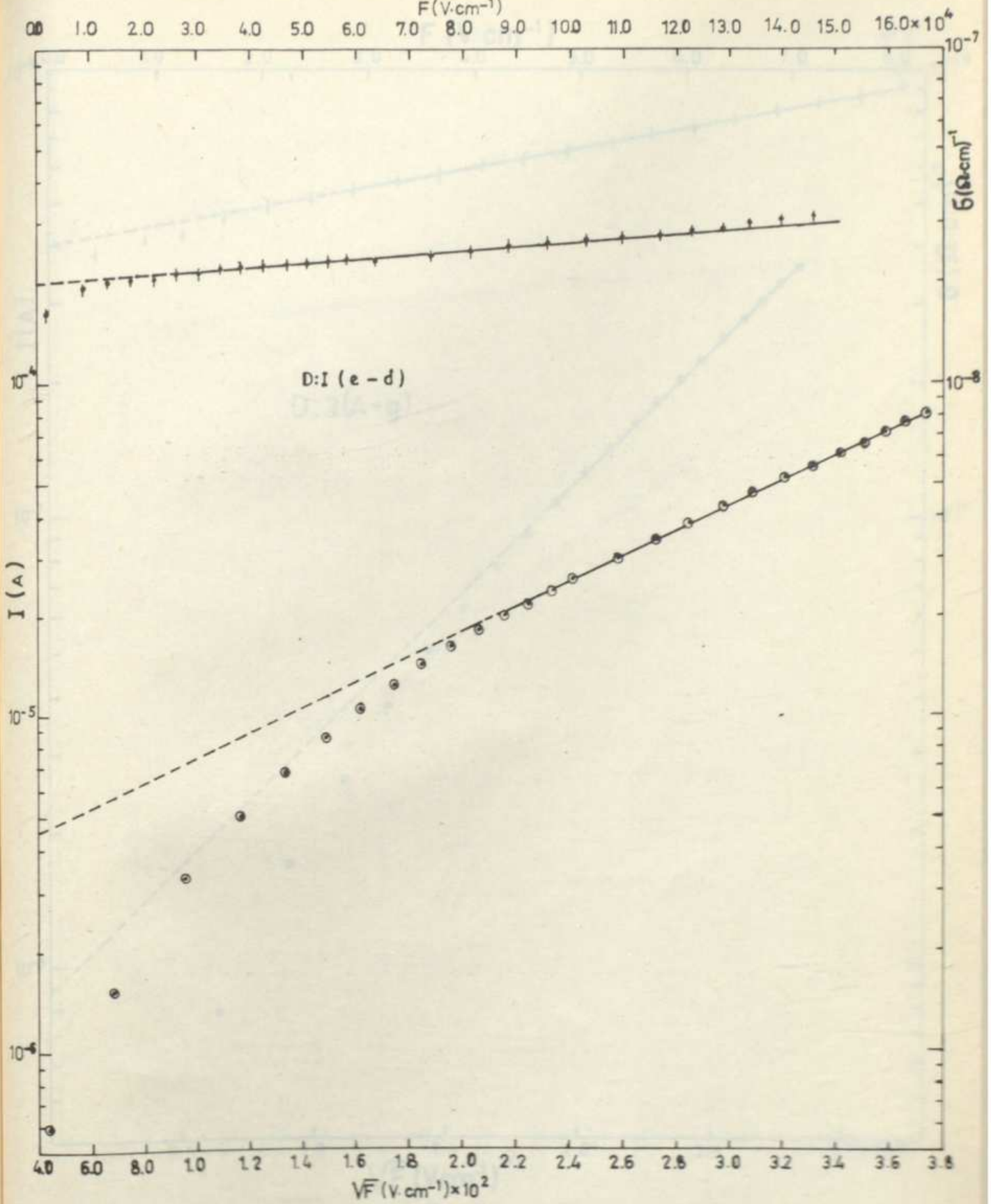
Şekil:4.5.



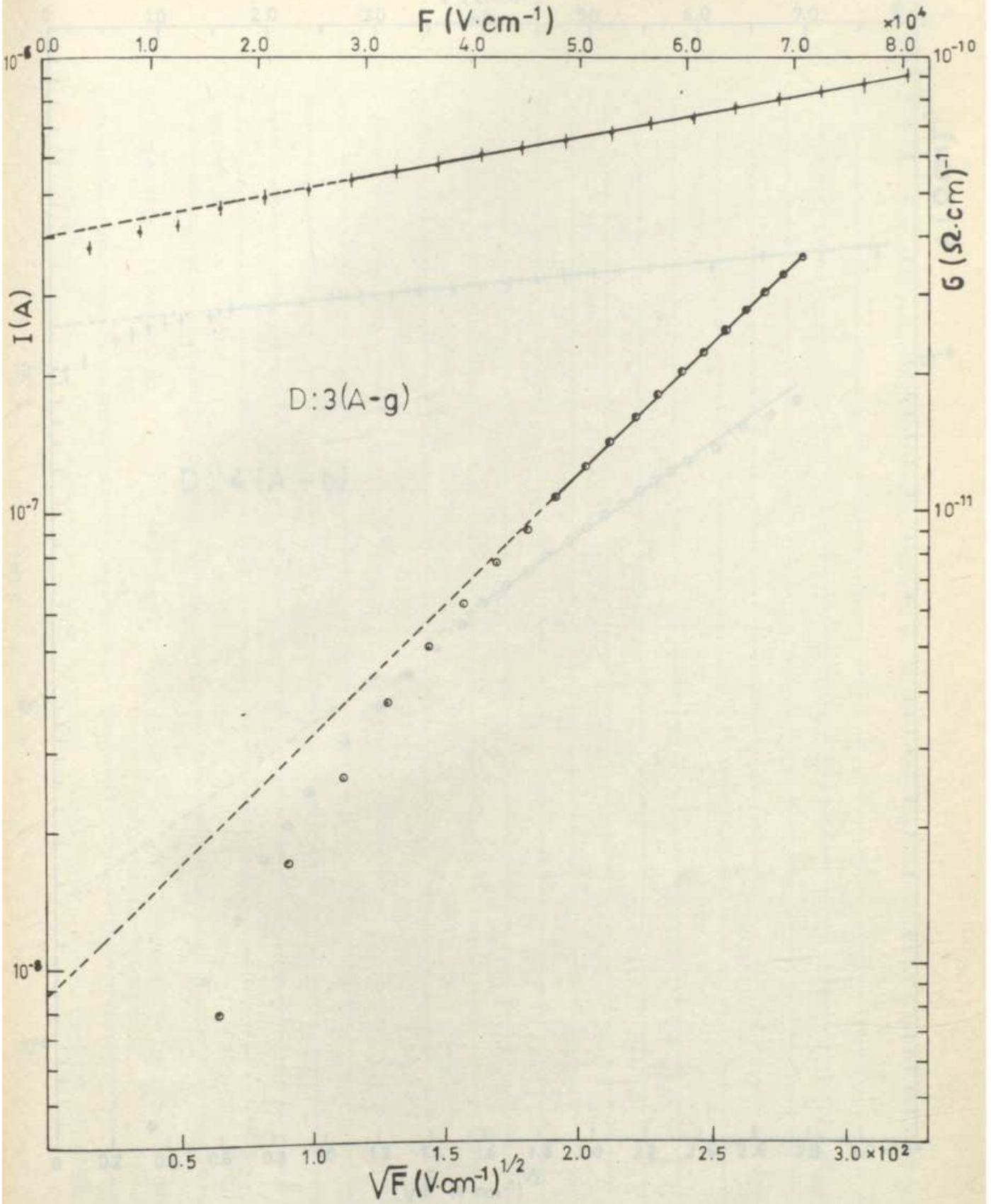
Şekil:4.6.



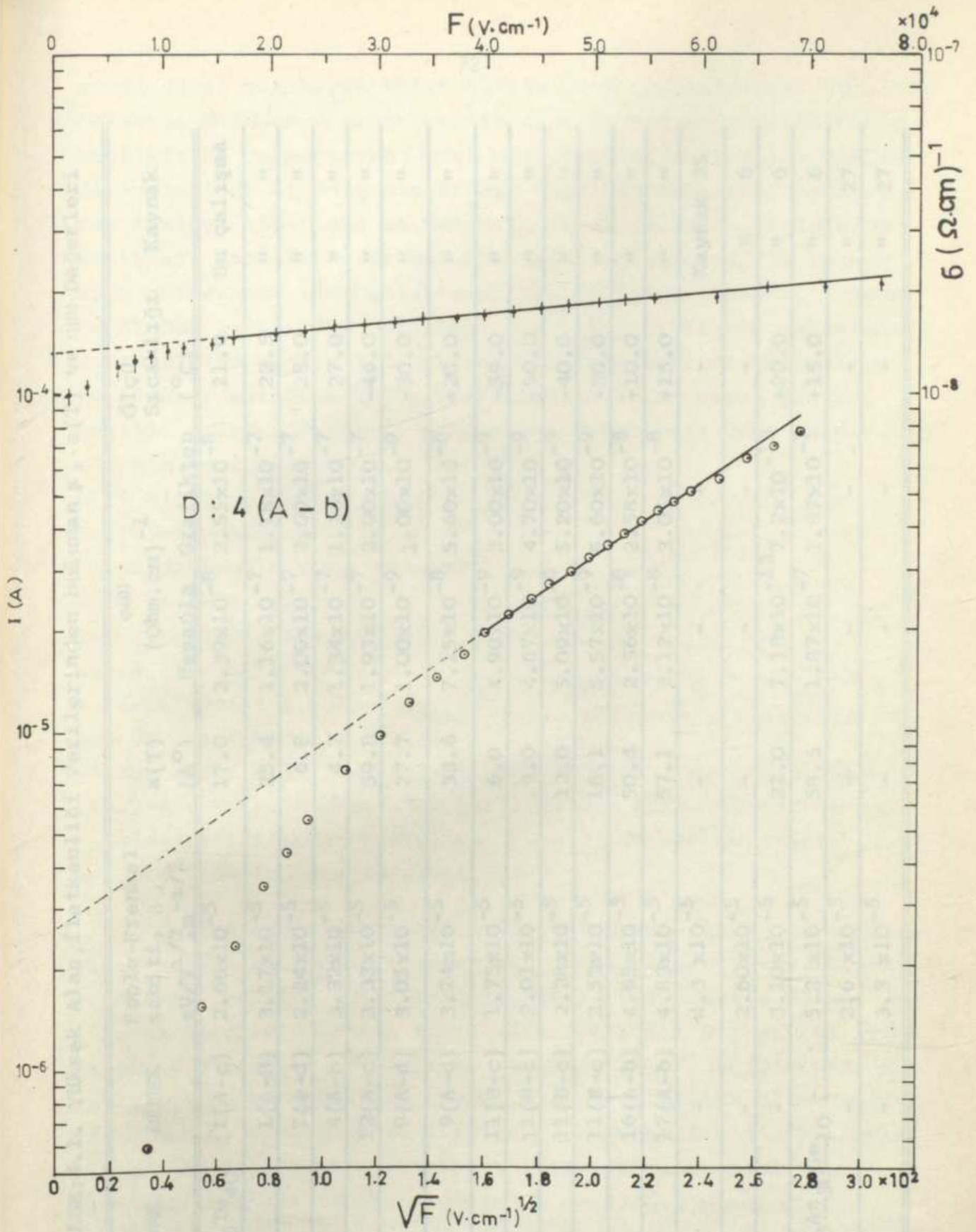
Şekil:4.7.

$F(\text{V}\cdot\text{cm}^{-1})$ 

Şekil:4.8.

$F (\text{V}\cdot\text{cm}^{-1})$ 

Şekil:4.10.

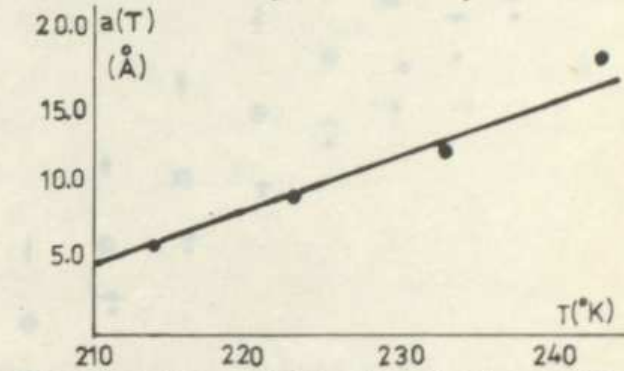


Şekil:4.9.

ÇİZELGE:4.1. Yüksek Alan İletkenliği Verilerinden bulunan β , $a(T)$ ve $\sigma(0)$ Değerleri

MALZEME	DENEK	Poole-Frenkel sabiti, β $eV/V^{1/2} \cdot m^{-1/2}$	$a(T)$ ($^{\circ}A$)	$\sigma(0)$ ($Ohm.cm$) ⁻¹	Hesapla Grafikten ($^{\circ}C$)	Ölçü Sıcaklığı	Kaynak
$As_{20}Se_{40}Te_{40}$	I(A-c)	2.66×10^{-5}	17.0	2.39×10^{-8}	2.55×10^{-8}	21.0	Bu çalışma
"	I(A-B)	3.17×10^{-5}	25.4	1.16×10^{-7}	1.18×10^{-7}	22.5	"
"	I(e-d)	2.24×10^{-5}	6.8	2.00×10^{-7}	2.00×10^{-7}	28.0	"
"	4(A-b)	3.32×10^{-5}	4.7	1.34×10^{-7}	1.36×10^{-7}	27.0	"
"	12(A-c)	3.33×10^{-5}	39.8	1.93×10^{-7}	2.00×10^{-7}	-46.0	"
"	9(A-d)	3.05×10^{-5}	27.7	1.00×10^{-9}	1.00×10^{-9}	-30.0	"
"	9(A-d)	3.74×10^{-5}	33.6	7.15×10^{-8}	5.60×10^{-8}	+20.0	"
"	11(B-c)	1.75×10^{-5}	6.0	4.90×10^{-9}	5.00×10^{-9}	-59.0	"
"	11(B-c)	2.01×10^{-5}	9.0	4.67×10^{-9}	4.70×10^{-9}	-50.0	"
"	11(B-c)	2.28×10^{-5}	12.0	5.09×10^{-9}	5.20×10^{-9}	-40.0	"
"	11(B-c)	2.53×10^{-5}	18.1	5.57×10^{-9}	5.60×10^{-9}	-30.0	"
"	16(A-b)	4.65×10^{-5}	50.4	2.56×10^{-8}	2.58×10^{-8}	+10.0	"
"	17(A-b)	4.83×10^{-5}	57.1	3.12×10^{-8}	3.05×10^{-8}	+15.0	"
As_2Se_3	-	4.3×10^{-5}	-	-	-	-	Kaynak 25
As_2Se_3	-	2.60×10^{-5}	-	-	-	-	" 6
As_2Se_3	-	3.10×10^{-5}	22.0	7.18×10^{-13}	7.2×10^{-13}	+20.0	" 6
$Si_{12}Te_{48}As_{30}Ge_{10}$	-	5.2×10^{-5}	58.5	1.87×10^{-7}	1.87×10^{-7}	+15.0	" 6
As_2Se_3	-	2.6×10^{-5}	-	-	-	-	" 27
As_2Se_3	-	3.3×10^{-5}	-	-	-	-	" 27

sında güzel bir bağdaşıklık olduğu göze çarpmaktadır. Aynı deneklerde bulunan β değerlerinin aynı üs basamağında kalmakla birlikte ön çarpanların farklılığı, ölçülerin farklı sıcaklık derecelerinde alınmış olmasından kaynaklanmaktadır. Aynı durum Atalay, Kolomiets ve Marshall - Owen'ın As_2Se_3 için elde ettikleri sabitlerde de bulunmaktadır (Çizelge:4.1). Yüksek alan bölgesinde iletkenliğin alanla değişimi Marshall, Owen ve Fisher tarafından önerilen (2.37.a) bağıntısına uymaktadır. Buradan elde edilen $a(T)$ parametrik değerlerinde deneklere ve ölçü sıcaklığına bağlı farklılıklar bulunmasına karşın, çeşitli araştırmacıların buldukları değerlerle uyum vardır. Nitekim aynı denekte $a(T)$ nin T ye bağlı değişimi yaklaşık olarak doğrusaldır ve $a(T)$ sıcaklık arttıkça artmaktadır (Şekil:4.11). $a(T)$ nin kullanılması ile bulunan ve grafikten elde

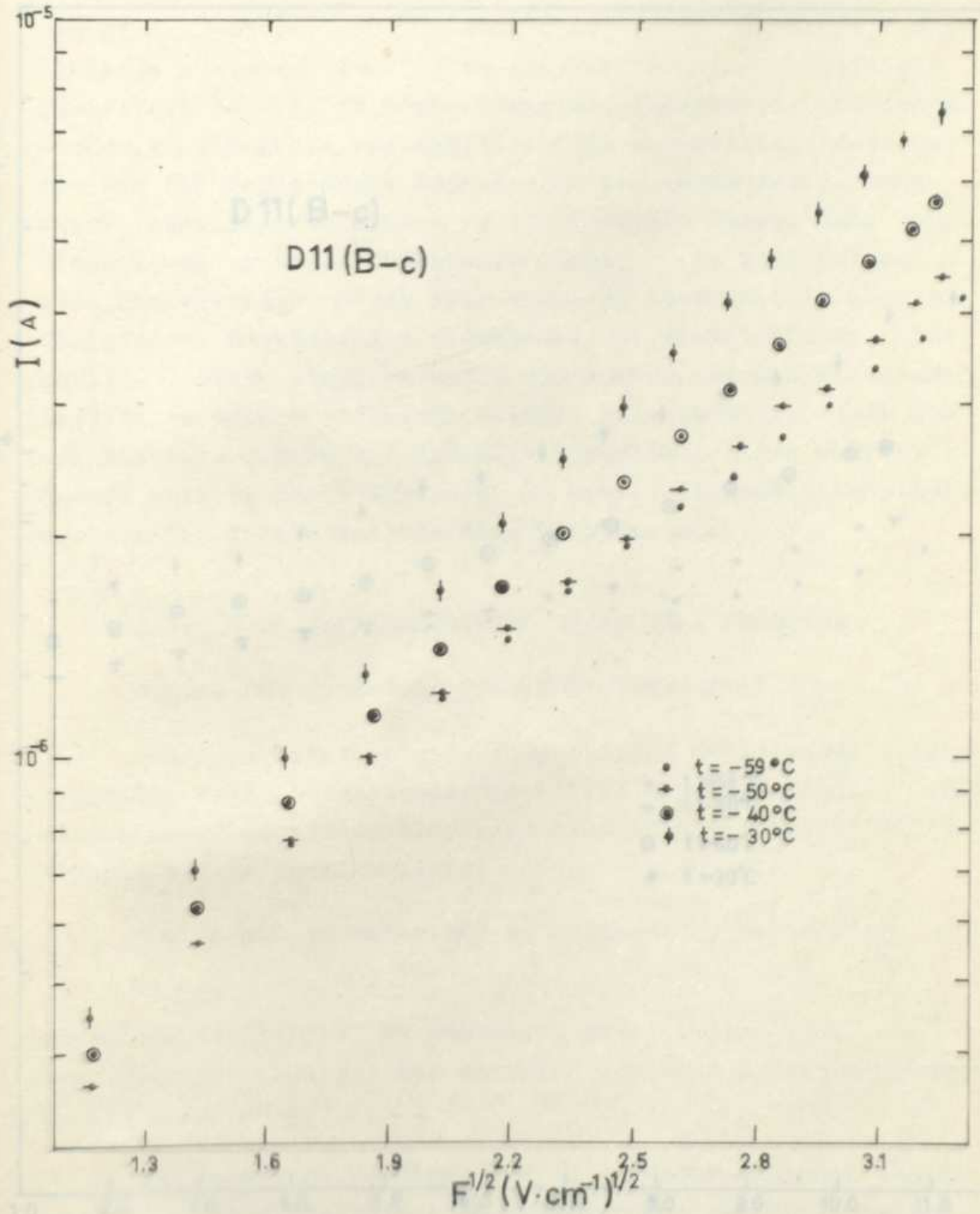


Şekil:4.11. $a(T)$ nin T ile değişimi

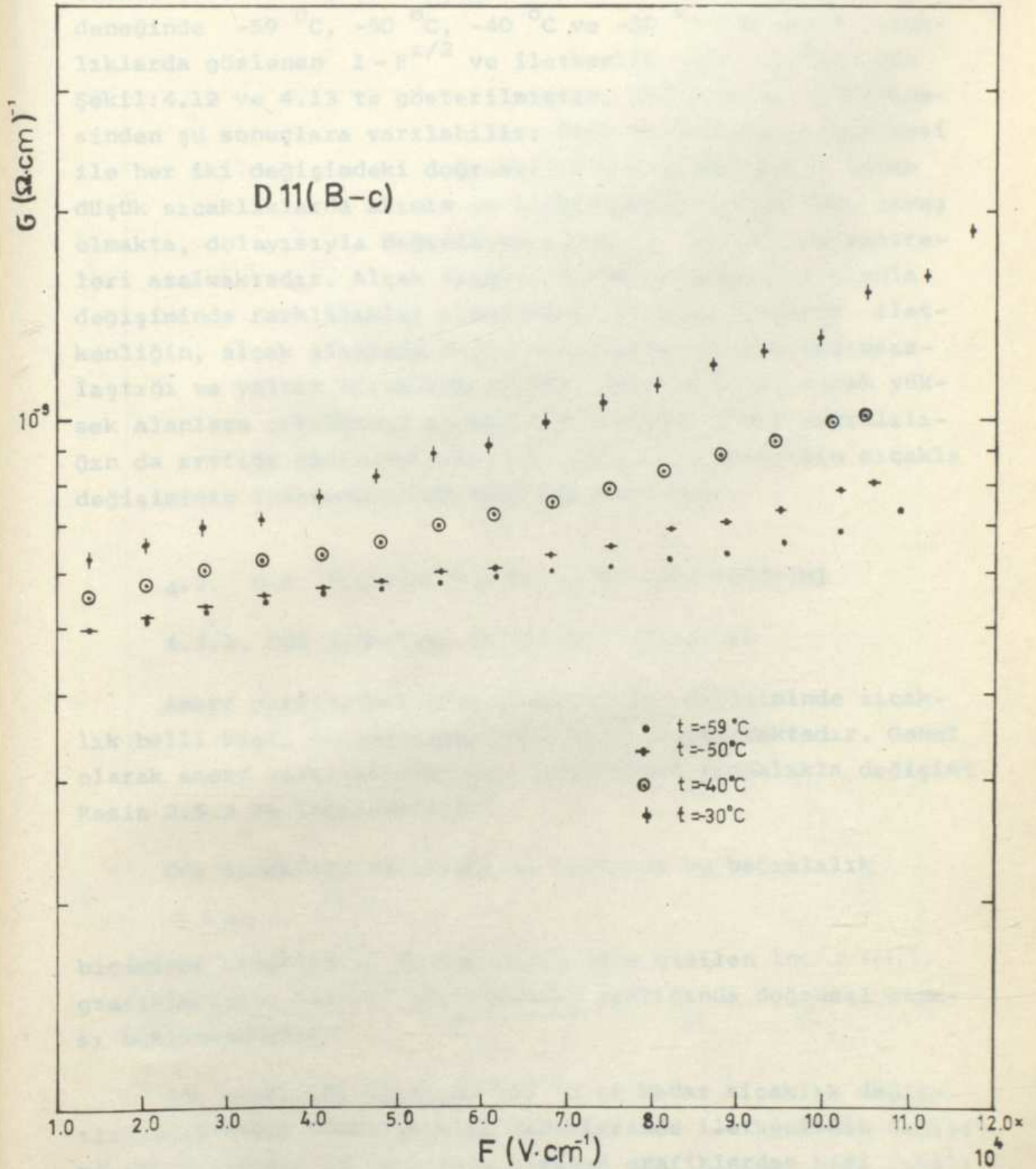
edilen sıfır alan iletkenliği $\sigma(0)$ değerlerinde hemen hemen çakışma vardır. Yüksek alan verilerinden çıkardığımız ve başka araştırmacılardan aldığımız β , $a(T)$ ve $\sigma(0)$ değerleri Çizelge:4.1 de topluca sunulmuştur.

Çalışmamızda karşılaştığımız bir durum dikkat çekicidir: Alana bağlı iletkenlik incelenirken, alanın sabit aralıklarla ve düzenli şekilde artırılmaması, başka bir deyişle deneğe uygulanan gerilimin önceki artış miktarlarından birkaç kat fazla ya da az olması, $I - F^{1/2}$ ya da iletkenlik - F değişiminde düzenliliği bozmaktadır. Bu yüzden iki - uç noktalık ölçme sağlıklı olmakta, bundan sonra düzelme görülmektedir. İletkenliğin sıcaklıkla değişiminin incelenmesi sırasında da aynı olayla karşılaşmıştır. Bu olgunun kökeninde uygulanan elektriksel alanla kavşaklardaki potansiyel engelleri etkileşmesinin bulunduğu inanılmaktadır. Alanın bir süre uygulanmasıyla, akım geçişinde ve iletkenliğin değişiminde gözlenen düzelme, bu engellerin yeterince alçaltıldığıının belirtisi sayılabilir.

İletkenliğin alanla değişimine ölçünün yapıldığı sabit sıcaklık basamağının etkisi de araştırılmıştır. Morgan ve Walley²⁹ tarafından $a - Ge$ da gözlenen bir durum buradaki in-



Şekil:4.12.



Şekil:4.13.

celememizle de doğrulanmıştır. Tipik olması bakımından 11(B-c) deneğinde -59°C , -50°C , -40°C ve -30°C lik sabit sıcaklıklarda gözlenen $I - F^{1/2}$ ve iletkenlik - alan değişimleri Şekil:4.12 ve 4.13 te gösterilmiştir. Grafiklerin irdelenmesinden şu sonuçlara varılabilir: Ölçü sıcaklığının değişmesi ile her iki değişimdeki doğrusallık bozulmamaktadır. Ancak düşük sıcaklıklarda akımın ve iletkenliğin artışı daha yavaş olmakta, dolayısıyla doğruların eğimi, B ve $a(T)$ parametreleri azalmaktadır. Alçak sıcaklıklarda iletkenliğin alanla değişiminde farklılıklar olmaktadır. Bu sıcaklıklarda iletkenliğin, alçak alanlara doğru gidildikçe alandan bağımsızlaştığı ve yalnız sıcaklığa bağımlı hale geldiği, ancak yüksek alanlara çıkıldıkça sıcaklıkla birlikte alana bağımlılığın da arttığı gözlenmektedir. Bu sonuç, iletkenliğin sıcakla değişiminin incelenmesinde önem kazanmaktadır.

4.3. D.A İLETKENLİĞİNİN SICAKLIKLA DEĞİŞİMİ

4.3.1. Oda Sıcaklığı Dolayında İletkenlik

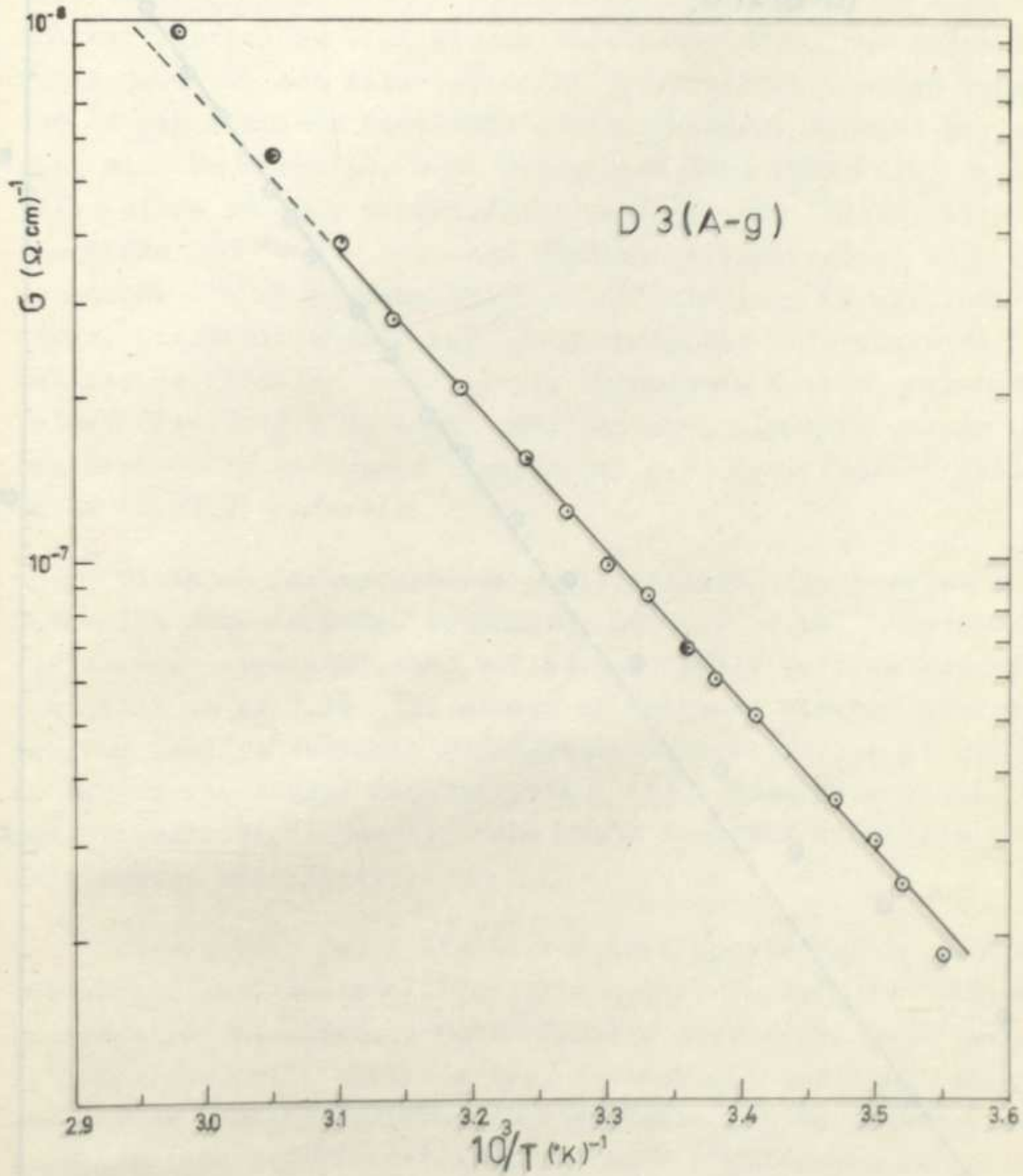
Amorf yarıiletkenlerde iletkenliğin değişiminde sıcaklık belli başlı parametrelerden birini oluşturmaktadır. Genel olarak amorf yarıiletkenlerde iletkenliğin sıcaklıkla değişimi Kesim 2.5.3 te incelenmiştir.

Oda sıcaklığı dolayında ve üzerinde bu bağımlılık

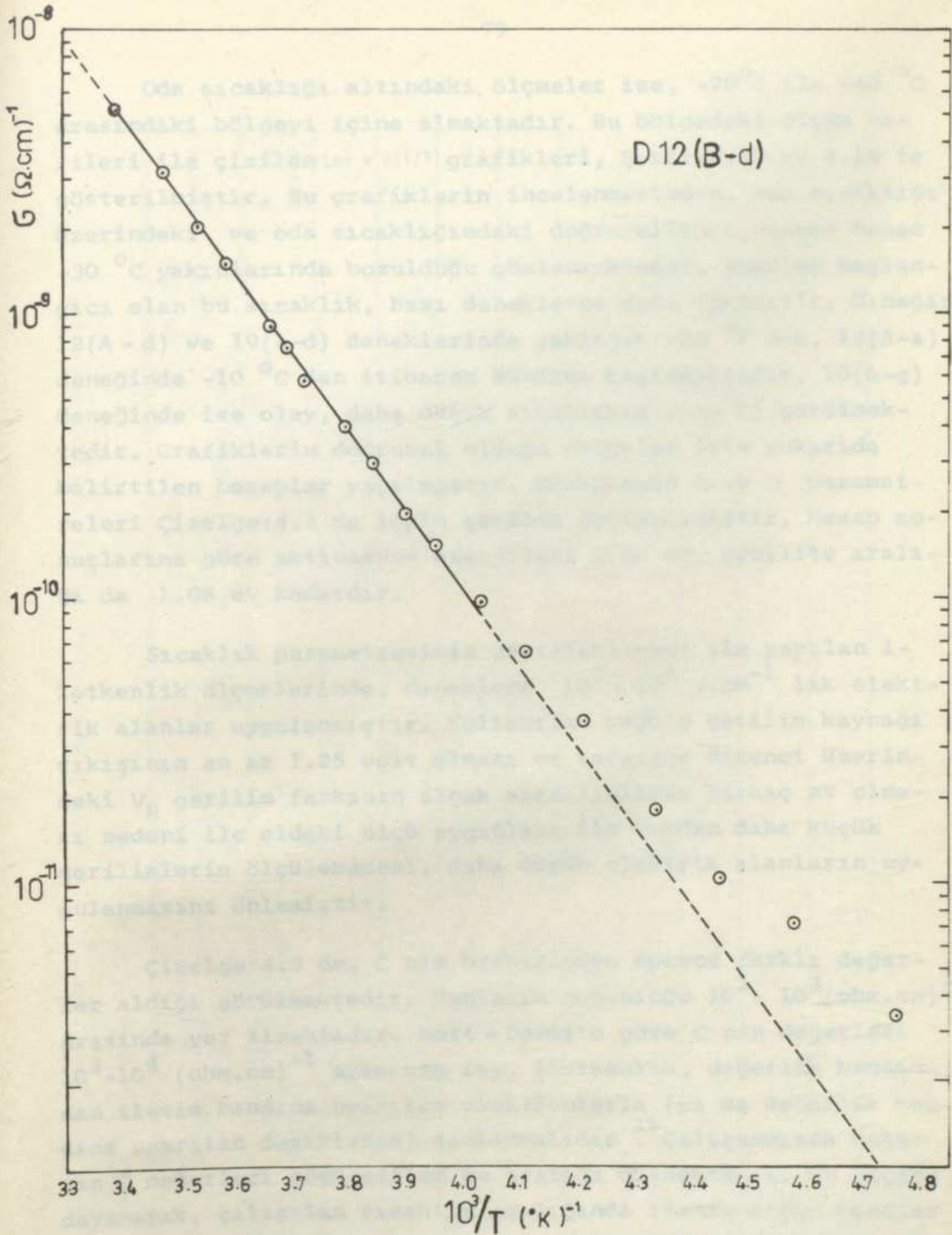
$$\sigma = C \exp \left(- \frac{E_C - E_F}{kT} \right)$$

biçiminde olmaktadır. Bu bağıntıya göre çizilen $\ln \sigma = f(1/T)$ grafiklerinin, belirli bir sıcaklık aralığında doğrusal olması beklenmektedir.

Oda sıcaklığı üzerinde 100°C ye kadar sıcaklık değiştirilerek sabit elektrik alan değerlerinde iletkenliğin değişimi gözlenmiştir. Bu verilerle çizilen grafiklerden biri Şekil: 4.12 de görülmektedir. $\ln \sigma = f(1/T)$ çiziminden elde edilen doğrunun eğimi ve $T = 0$ olması halinde σ_0 nın alacağı değer (C), programlanabilir HP-25 tipi Hawlet Packard hesap makinesi yardımı ile, en küçük kareler yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil:4.14.



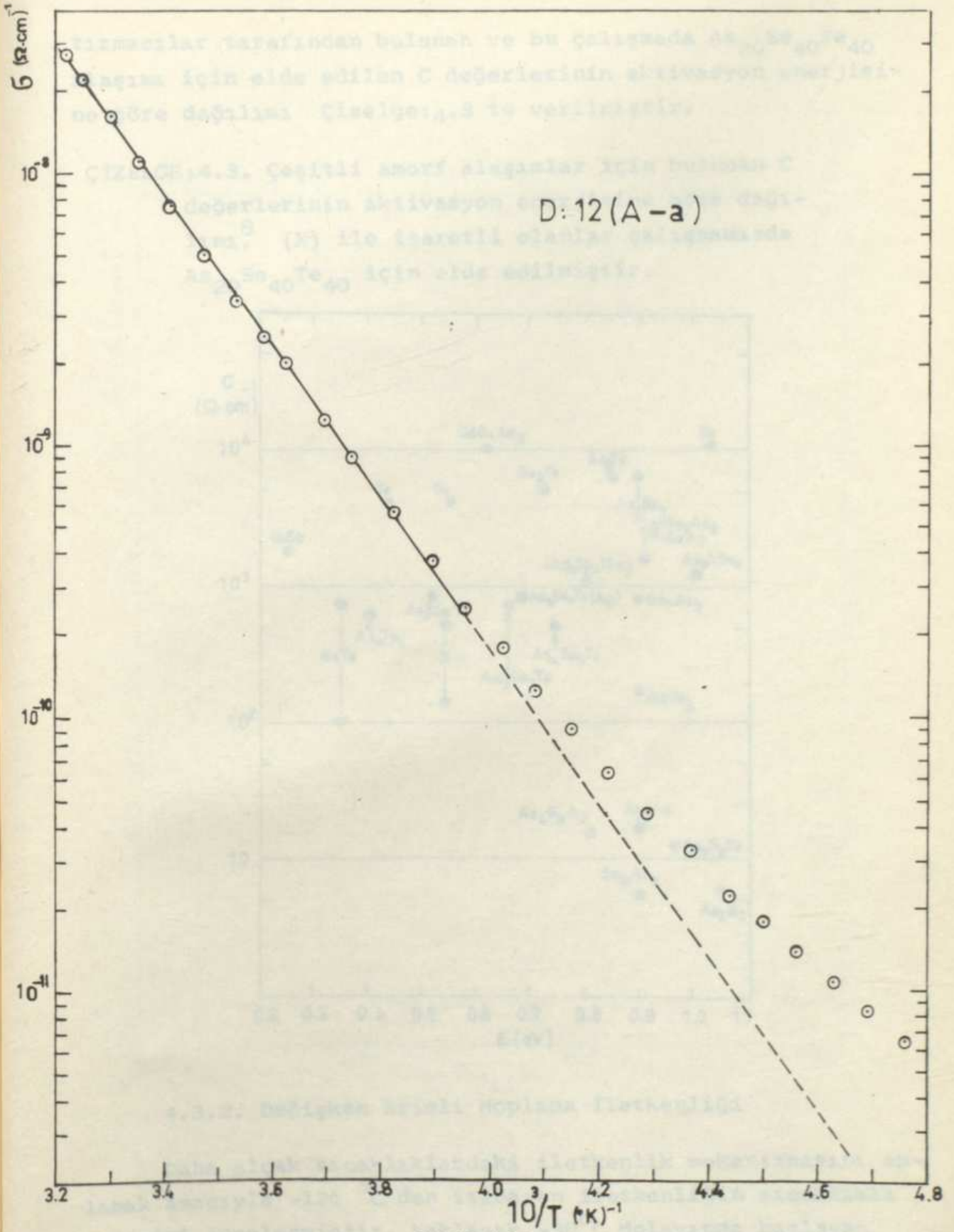
Şekil:4.15.

Oda sıcaklığı altındaki ölçmeler ise, -70°C ile $+40^{\circ}\text{C}$ arasındaki bölgeyi içine almaktadır. Bu bölgedeki ölçüm verileri ile çizilen $\ln \sigma = f(1/T)$ grafikleri, Şekil:4.13 ve 4.14 te gösterilmiştir. Bu grafiklerin incelenmesinden, oda sıcaklığı üzerindeki ve oda sıcaklığındaki doğrusallığın, hemen hemen -30°C yakınlarında bozulduğu gözlenmektedir. Bükülme başlangıcı olan bu sıcaklık, bazı deneklerde daha yüksektir. Örneğin 12(A-d) ve 19(A-d) deneklerinde yaklaşık -22°C den, 12(A-a) denesinde -10°C den itibaren bükülme başlamaktadır. 10(A-g) denesinde ise olay, daha düşük sıcaklıkta (-34°C) görülmektedir. Grafiklerin doğrusal olduğu bölgeler için yukarıda belirtilen hesaplar yapılmıştır. Hesaplanan C ve ΔE parametreleri Çizelge:4.2 de toplu şekilde gösterilmiştir. Hesap sonuçlarına göre aktivasyon enerjileri 0.54 eV, mobilite aralığı da 1.08 eV kadardır.

Sıcaklık parametresinin değiştirilmesi ile yapılan iletkenlik ölçmelerinde, deneklere $10^3 - 10^4 \text{ V.cm}^{-1}$ lik elektrik alanlar uygulanmıştır. Kullanılan regüle gerilim kaynağı çıkışının en az 1.25 volt olması ve referans direnci üzerindeki V_R gerilim farkının alçak sıcaklıklarda birkaç mV olması nedeni ile eldeki ölçü aygıtları ile bundan daha küçük gerilimlerin ölçülememesi, daha düşük elektrik alanların uygulanmasını önlemiştir.

Çizelge:4.2 de, C nin birbirinden epeyce farklı değerler aldığı görülmektedir. Bunların çoğunluğu $10^2 - 10^3 (\text{ohm.cm})^{-1}$ arasında yer almaktadır. Mott - Davis'e göre C nin değerleri $10^2 - 10^4 (\text{ohm.cm})^{-1}$ arasında ise, iletkenlik, değerlik bandından iletim bandına uyarılan elektronlarla (ya da değerlik bandına uyarılan deşiklerce) sağlanmalıdır³³. Çalışmamızda bulunan C değerleri sözü edilen bu aralığa düşmektedir. Bu ölçüte dayanarak, çalışılan sıcaklık aralığında iletkenliğin bandlar arasında taşıyıcıların geçişi ile sağlandığı söylenebilir. Ancak bir çok araştırmacı $\ln \sigma = \ln \sigma_0 \exp(-\frac{E_a}{kT})$ eşitliğindeki belirsizlikler yüzünden böyle bir ölçütün kullanılmasına kuşku ile bakmaktadırlar. Buna karşın, çeşitli halkojen alaşımlar başka araş-

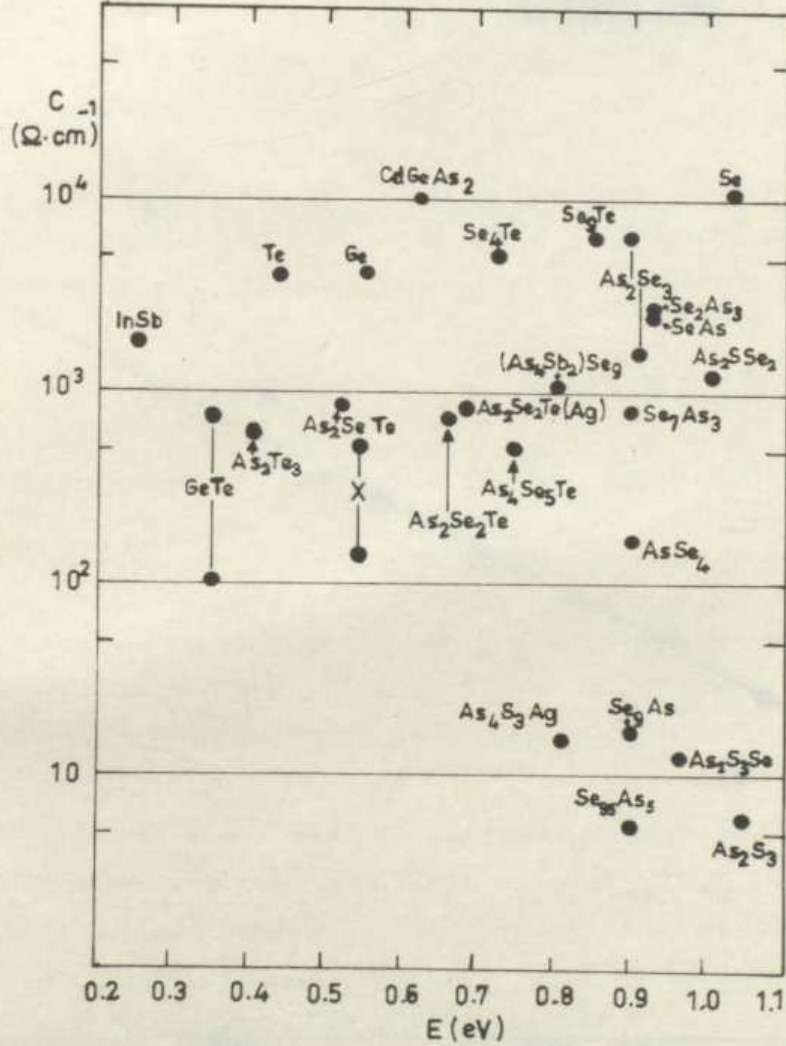
MALZEME	DENEK	Uygulanan Elekt. Alan F (V/cm)	Sıcaklık Aralığı (°C)	ΔE (eV)	Mobilite Aralığı E_y (eV)	C (Ohm.cm) ¹	Bükülme Sıcaklı. (°C)	Kaynak
As ₂₀ Se ₄₀ Te ₄₀	3(A-g)	1.40x10 ⁴	+8.3 +62.5	0.55	1.10	158	-	Bu Çalı- şıma
"	3(A-f)	4.17x10 ³	+7.5 +64.5	0.54	1.08	87	-	" "
"	9(A-b)	1.35x10 ⁴	-62.0 +30.0	0.54	1.08	112	-32	" "
"	9(A-c)	1.40x10 ⁴	-46.0 +30.0	0.54	1.08	103	-30	" "
"	9(A-d)	2.19x10 ⁴	-65.0 +19.5	0.53	1.06	-	-30	" "
"	10(A-g)	1.46x10 ⁴	19.5 100.0	0.54	1.08	148	-	" "
"	12(A-a)	1.40x10 ⁴	-71.7 +38.0	0.55	1.10	245	-10	" "
"	12(A-d)	7.01x10 ³	-45.5 +20.0	0.58	1.15	694	-22	" "
As ₄₀ Se ₄₀ Te ₂₀	-	-	-	0.50	1.00	-	-	Mott- (3) Davis
As ₂ SeTe ₂	-	-	-	0.65	1.30	-	-	" "
As ₄₀ Se ₄₀ Te ₂₀ Ge ₅	-	-	-	0.52	1.03	-	-	" "

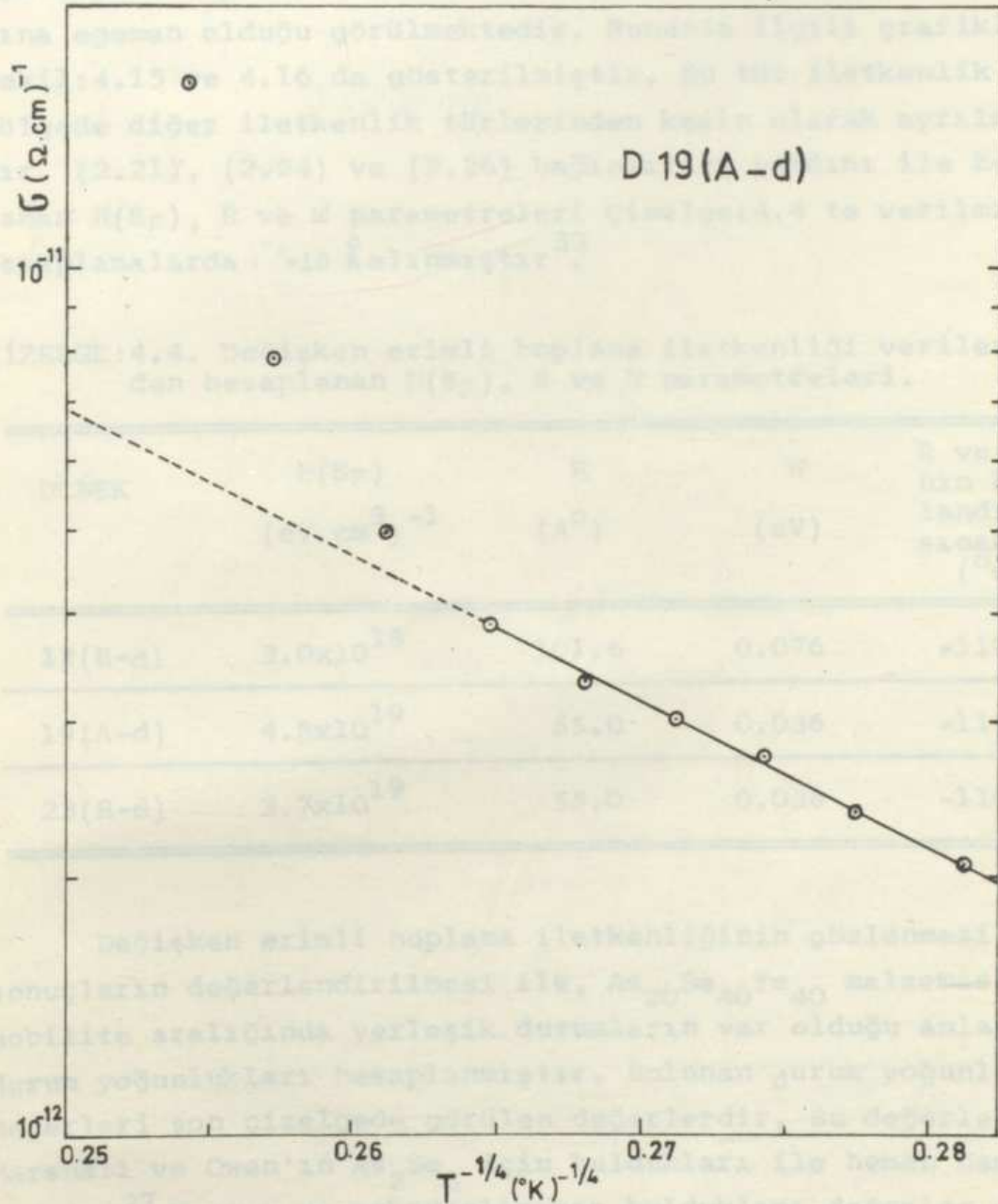


Şekil:4.16.

tirmacılar tarafından bulunan ve bu çalışmada $As_{20}Se_{40}Te_{40}$ alaşımı için elde edilen C değerlerinin aktivasyon enerjisi-ne göre dağılımı Çizelge:4.3 te verilmiştir.

ÇİZELGE:4.3. Çeşitli amorf alaşımlar için bulunan C değerlerinin aktivasyon enerjisine göre dağılımı.⁸ (X) ile işaretli olanlar çalışmamızda $As_{20}Se_{40}Te_{40}$ için elde edilmiştir.





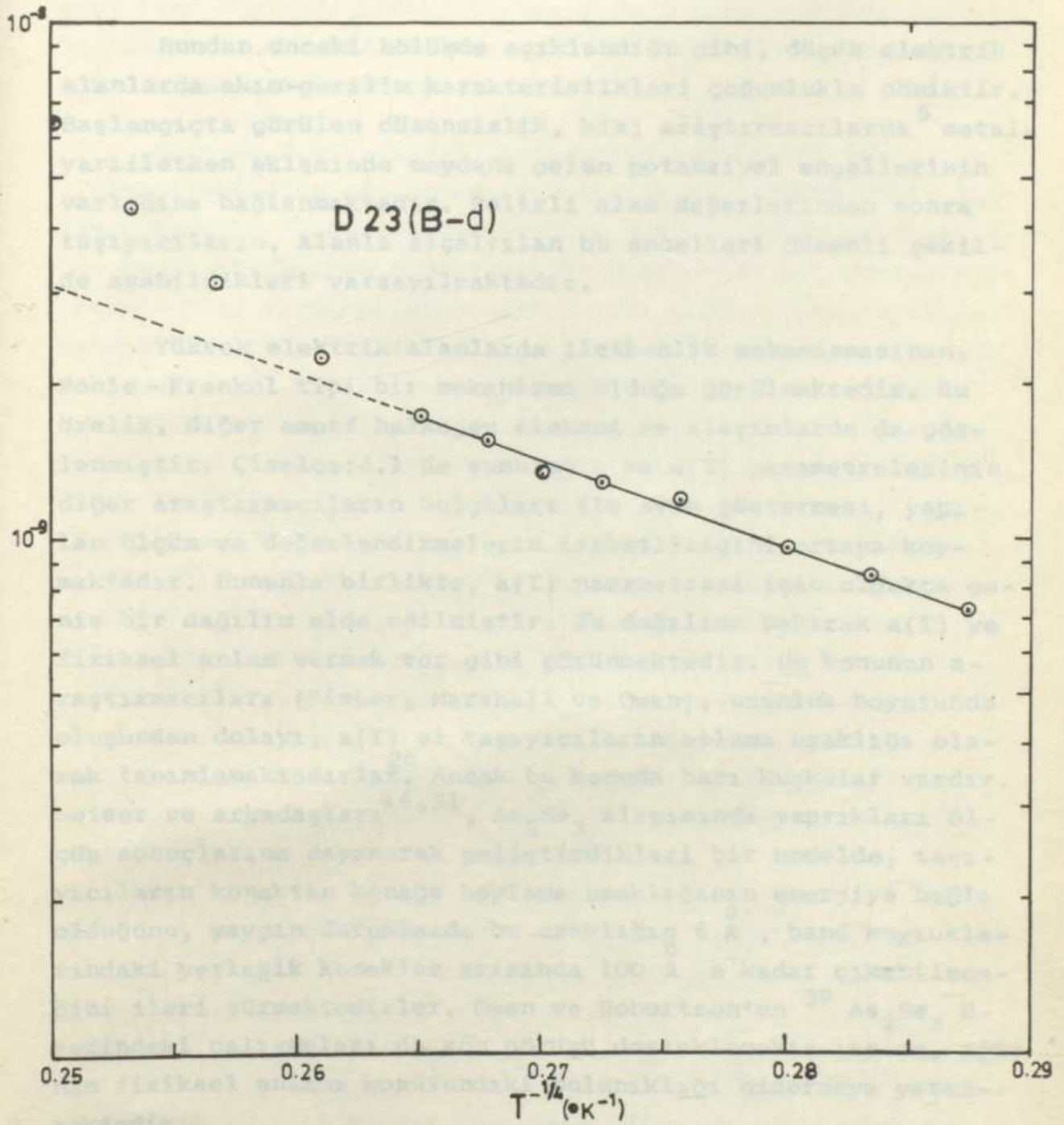
Şekil:4.17.

lığı yakınlarında $\ln \sigma = f\left(\frac{1}{T^{1/4}}\right)$ bağıntısına uygun değişerek yerini yeniden doğrusal değişmeye bırakmaktadır. 25 - 30 °C lik sınırlı bir aralık da olsa, bu bölgede iletkenliğin, Mott'un (1969) önerdiği (2.27) bağıntısına uygun olarak değiştiği ve değişken erimli hoplama türü iletkenliğin iletkenlik mekanizmasına egemen olduğu görülmektedir. Bununla ilgili grafikler Şekil:4.15 ve 4.16 da gösterilmiştir. Bu tür iletkenlik, bu bölgede diğer iletkenlik türlerinden kesin olarak ayrılmaktadır. (2.21), (2.24) ve (2.26) bağıntıları yardımı ile hesaplanan $N(E_F)$, R ve W parametreleri Çizelge:4.4 te verilmiştir. Hesaplamalarda $n^{-1} = 10^0$ alınmıştır³³.

ÇİZELGE:4.4. Değişken erimli hoplama iletkenliği verilerinden hesaplanan $N(E_F)$, R ve W parametreleri.

DENEK	$N(E_F)$ ($\text{eV} \cdot \text{cm}^3$) ⁻¹	R ($\text{\AA}^0$)	W (eV)	R ve W nın hesap landığı sıcaklık (°C)
12(B-d)	3.0×10^{18}	101.6	0.076	-110
19(A-d)	4.8×10^{19}	55.0	0.036	-110
23(B-d)	3.7×10^{19}	55.0	0.036	-110

Değişken erimli hoplama iletkenliğinin gözlenmesi ve sonuçların değerlendirilmesi ile, $\text{As}_{20}\text{Se}_{40}\text{Te}_{40}$ malzemesinin mobilite aralığında yerleşik durumların var olduğu anlaşılmış, durum yoğunlukları hesaplanmıştır. Bulunan durum yoğunluğu değerleri son çizelgede görülen değerlerdir. Bu değerler, Marshall ve Owen'ın As_2Se_3 için buldukları ile hemen hemen aynıdır.²⁷ Houser ve arkadaşlarının buldukları değerler daha küçüktür (As_2Te_3 için $10^{17} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-3}$ tür). Konu üzerinde az sayıda araştırma yapılmış olması, bulgularımızı daha çok araştırma sonucuyla karşılaştırmamız olanağını kısıtlamaktadır.



Şekil:4.18.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

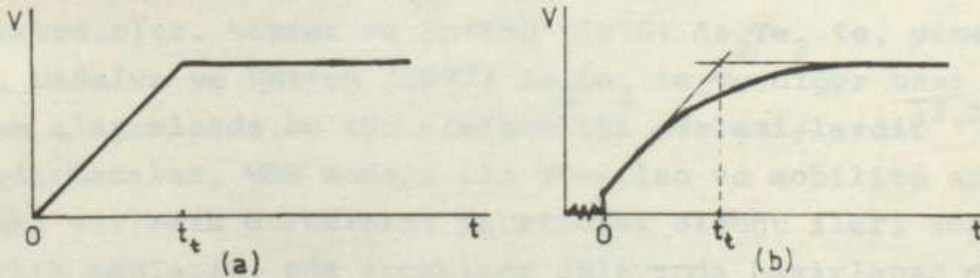
Bundan önceki bölümde açıklandığı gibi, düşük elektrik alanlarda akım-gerilim karakteristikleri çoğunlukla ohmiktir. Başlangıçta görülen düzensizlik, kimi araştırmacılarca⁵ metal-yarıiletken eklemünde meydana gelen potansiyel engellerinin varlığına bağlanmaktadır. Belirli alan değerlerinden sonra taşıyıcıların, alanla alçaltılan bu engelleri düzenli şekilde aşabildikleri varsayılmaktadır.

Yüksek elektrik alanlarda iletkenlik mekanizmasının, Poole - Frenkel tipi bir mekanizma olduğu görülmektedir. Bu özellik, diğer amorf halkojen element ve alaşımlarda da gözlenmiştir. Çizelge:4.1 de sunulan ρ ve $a(T)$ parametrelerinin diğer araştırmacıların bulguları ile uyum göstermesi, yapılan ölçüm ve değerlendirmelerin isabetliliğini ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, $a(T)$ parametresi için oldukça geniş bir dağılım elde edilmiştir. Bu dağılıma bakarak $a(T)$ ye fiziksel anlam vermek zor gibi görünmektedir. Bu konunun araştırmacıları (Fisher, Marshall ve Owen), uzunluk boyutunda oluşundan dolayı, $a(T)$ yi taşıyıcıların atlama uzaklığı olarak tanımlamaktadırlar.²⁶ Ancak bu konuda bazı kuşkular vardır. Weiser ve arkadaşları^{14,51}, As_2Se_3 alaşımında yaptıkları ölçüm sonuçlarına dayanarak geliştirdikleri bir modelde, taşıyıcıların konaktan konağa hoplama uzaklığının enerjiye bağlı olduğunu, yaygın durumlarda bu uzaklığın $6 \text{ \AA}$, band kuyruklarındaki yerleşik konaklar arasında $100 \text{ \AA}$ a kadar çıkabileceğini ileri sürmektedirler. Owen ve Robertson'un³⁹ As_2Se_3 üzerindeki çalışmaları da son görüşü desteklemekte ise de, $a(T)$ nin fiziksel anlamı konusundaki bulanıklığı gidermeye yetmemektedir.

Mott ve Davis, yaygın durumlarda mobilitenin (dolayısıyla iletkenliğin) alana kuvvetli şekilde bağımlılık göstermesinin beklenemeyeceğini ileri sürmektedirler³³. Oysa, çalışmamızda, özellikle yüksek elektrik alanlarda iletkenlikle alan arasında belirgin bir bağıllık vardır. Bu nedenle, oda sıcak-

lığı dolayında band iletimi iletkenliğe egemen olmasına karşın, band kuyruklarındaki yerleşik durumlara uyarılmış taşıyıcıların iletkenliğe katkısının hâlâ küçümsenemeyecek büyüklükte olduğu söylenebilir.

Mott ve Davis (1979), Poole - Frenkel mekanizmasının var oluşunu, mobilite aralığındaki kusur merkezlerinin belirtisi saymaktadırlar³⁴. Bu araştırmacılara göre, tuzaklarca kısıtlanan deşik sürüklenme mobilitelerinin gözlenmesi ile Poole - Frenkel türü iletkenliğin varlığı aynı nedene dayanmaktadır ve her iki olayın kökeninde bu kusur merkezlerinin etkinliği bulunmaktadır. Bu çalışmada, elektron ve deşik sürüklenme mobiliteleri, uçuş süresi tayini yöntemi ile ölçülmüş ve makul sayılabilecek sonuçlar bulunmuş olmasına karşın, teknik yetersizliklerin giderilememesi ve bundan doğan sonuçların büyük oranda belirsizlikler taşıdığından bilinmesi yüzünden bu sonuçlar değerlendirmeye katılmamıştır. Bununla birlikte, uçuş süresi ölçümünde gözlenen pulsun yuvarlaklığı (Şekil: 5.1.b), mobilitenin tuzak - kısıtlı olduğunun kanıtı sayılmıştır^{28,44}. İncelediğimiz $As_{20}Se_{40}Te_{40}$ alaşımında Poole - Frenkel mekanizmasının ve tuzak - kısıtlı deşik sürüklenme mobilitelerinin gözlenmiş olması dolayısıyla, E_v yakınlarında D^- kusurlarından kaynaklanan yerleşik durum dağılımı beklenmektedir.



Şekil:5.1. Uçuş süresi tayininde gözlenen pulsun şekli.
(a):İdeal (kusursuz) durum; (b): Tuzak - kısıtlı durum.

İletkenliğin sıcaklığa bağlı ölçümlerinden, mobilite aralığı için bulunan ≈ 1.08 eV luk değer, diğer amorf halkojen alaşımlar için bulunmuş başka değerlerle çok iyi bağdaşmaktadır. Hesapladığımız C değerlerinin, Mott ve Davis tarafından

band iletimi için ölçüt sayılan aralığa (10^2 - 10^3 ohm⁻¹ cm⁻³) düşmesi, incelediğimiz yarıiletkenlerde, oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda band iletiminin diğer iletkenlik türlerinden daha üstün şekilde var olduğu biçimindeki yargımızı kuvvetlendirmektedir.

-30 °C ile -90 °C arasında egemen iletkenlik türü saptanamamıştır. Bu, bir iletkenlik türünün başat olduğu bölgede diğer türlerin de etkin olarak var olması dolayısıyla iletkenlik mekanizmasının giriftlik kazanmasının sonucudur ve beklenen bir durumdur.

-90 °C yakınlarından itibaren Mott'un kuramsal temellerini attığı değişken erimli hoplama iletkenliği gözlenmiştir. Bu alçak sıcaklık bölgesindeki ölçüm sonuçlarından, mobilite aralığındaki yerleşik durumların yoğunluğu hesaplanmıştır. Bulunan değerler, kuramın öngördüğü değerlerdir. Üstelik bu değerler, başka araştırmacıların benzer malzemeler için uygulama olanağı bulamadığımız yöntemlerle buldukları değerlerle yakınlık göstermektedir.

Burada değişken erimli hoplama iletkenliği konusunu tartışmak gerekmektedir. Mott ve Davis, genel olarak amorf halkojenlerde değişken erimli gözlenmediğini ileri sürmektedirler. Gene de bu konuda tek tük çalışmanın var olduğunu söylemektedirler. Houser ve Hutton (1976) As₂Te₃ te, yine Houser, DiSalvo ve Hutton (1977) As₂Se₃ te ve diğer bazı halkojen alaşımlarda bu tür iletkenliği gözlemişlerdir^{17,16}. Bu araştırmacılar, MDS modeli ile önerilen ve mobilite aralığındaki yerleşik durumların yaratıcısı olduğu ileri sürülen sarkık bağların, oda sıcaklığı dolayında hazırlanan deneklerde bulunmayacağı ve bu nedenle bu deneklerde değişken erimli hoplama iletkenliğinin görülmeyeceği görüşündedirler. Bu gerekçeyle, araştırmalarını özel koşullarda, 77 °K de sputtering yöntemi ile hazırladıkları denekler üzerinde yapmışlar ve bu deneklerde değişken erimli hoplamayı saptamışlardır. Buradan $N(E_F) = 10^{17}$ ev⁻¹ cm⁻³ basamağında durum yoğunluğu hesaplamışlardır.

Görülüyor ki, amorf halkojenlerde değişken erimli hoplama iletkenliği konusunda çok az araştırma yapılmış ve araştırmalar sınırlı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Oysa Show, konu ile ilgili ilk çalışmada, As_2Se_3 te yeterince alçak sıcaklıklarda hoplama türü iletkenlik olabileceğini ileri sürmektedir²⁸. Başka bazı araştırmacılar, çeşitli halkojen element ve alaşımlarında yerleşik durumlar saptamışlar, bunların yerlerini ve yoğunluklarını hesaplamışlar ve uygun modelleri önermişlerdir^{28,40}. Houser ve arkadaşlarının bu malzemelerde olağan koşullarda sarkık bağ bulunmayacağı, dolayısıyla değişken erimli hoplama iletkenliğinin gözlenemeyeceği görüşü, bu bulgularla ve önerilen band modelleri ile çelişmektedir. Ya da MDS modelinin önerdiği biçimiyle sarkık bağlar, deneysel bulgulara karşın, yerleşikliğin kaynağını açıklamaya yetmemektedir. MDS modeline seçenek olarak geliştirilmiş olan KAF (Kastner- Adler- Fritzsche) grubunun VAP modelinde ise, yerleşikliğin kökeni, kusur merkezleri ile birlikte alaşımdaki ayrı bağ çeşidine ve bağların yoğunluğuna dayandırılmaktadır. Burada söz konusu olan kusur merkezleri, MDS modelindeki sarkık bağlardan farklıdır; herhangi bir nedenle kopmuş olan bağların, komşu zincirin atomları ile yeni bağlar kurmaları sonucunda ortaya çıkan ve atomun koordinasyonunda değerlik değişimine (2 koordinasyonlu bağ yapısından 3 ve 1 koordinasyonlu yeni bağ yapısının oluşması ile) yol açan merkezler olarak düşünülmektedir.²¹ Aslında iki model de henüz kesin şekilde doğrulanmış değildir ve deneysel sonuçların değerlendirilmesinde her iki modelin dikkate alınması ve tartışılması gerekmektedir.

Değişken erimli hoplama iletkenliğinin ilk kuramsal açıklamasını yapan Mott modeli, olayın yalnız sıcaklığa bağlı yönünü incelemektedir. Deneysel sonuçlar, değişken hoplama iletkenliğinin sıcaklıkla birlikte uygulanan elektrik alana

bağlılığını da ortaya koymaktadır. Mott modelindeki bu eksiklik, Apsley ve Hughes'in tüm amorfları kapsayacak şekilde geliştirdikleri başka bir kuramsal modelle giderilmeyi amaçlamaktadır⁴.

Bu yeni modele göre iki yerleşik konak arasındaki hoplama olasılığı, konakların uzaklığına ve enerjisine bağlıdır, Elektrik alanın uygulanması ile hoplamanın gerçekleşeceği yerleşik konağın enerjisi eFR kadar azalmakta, uygun enerjili taşıyıcılar bu engelleri atlayarak iletkenliğe katkıda bulunmaktadır. İletim olayı, ardışık hoplamaların sonucunda meydana gelmektedir.

Apsley - Hughes modelinde $\beta = \frac{F \cdot e}{2\alpha kT}$ olmak üzere, genel hoplama iletkenliği

$$\sigma(T, \beta) = \left(\frac{Ne^2 v_{ph}}{4\alpha^2} \right) q(T, \beta) \left(\frac{24\alpha^3}{N\pi k} \right)^{1/4} \exp \left[- \left(\frac{24\alpha^3}{N\pi k} \right)^{1/4} \left(\frac{2}{T(P+Q)} \right)^{1/4} \right]$$

biçiminde yazılmaktadır. Burada $N = N(E_F)$, $P = \frac{1+\beta/2}{1+\beta^2}$, $Q = 1 + \frac{3\beta}{2}$ dir. $\beta \ll 0.1$ alınması durumunda iletkenlik, küçük bir yaklaşıklıkla T ye bağlı olmakta ve Mott modeline indirgenmektedir.

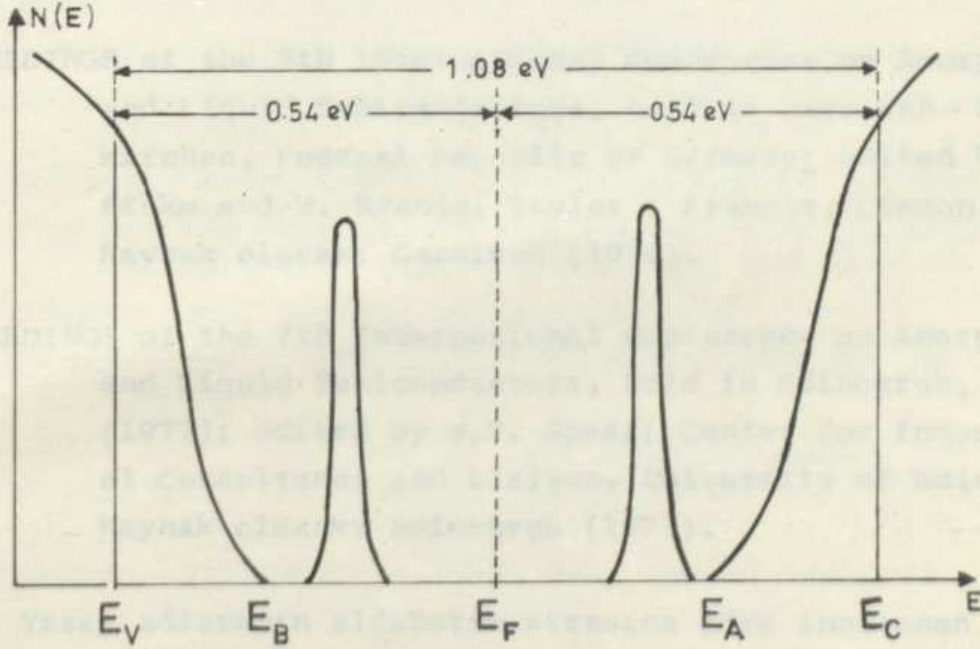
$\beta \gg 10$ için ise, $\sigma \propto F^{1/4}$ bağıntısı geçerli olmaktadır. Bu iki sınır değer arasında iletkenlik, F nin farklı kuvvetlerine göre alana ve sıcaklığa bağımlılık göstermektedir.

Apsley - Hughes modeli tetraedral yarıiletkenlere uygulanmış ve başarılı sonuçlar alınmıştır. Amorf halkojenlere uygulanması konusundaki tek çalışma, Houser ve arkadaşlarının çalışmasıdır. Buradan da olumlu sonuçlara ulaşılmıştır. $As_{20}Se_{40}Te_{40}$ alaşımında bu modelin geçerliliği tarafımızdan araştırılmaya çalışılmış, sistem yetersizliği ve daha alçak sıcaklıklarda uzun süre çalışılamamış olması dolayısıyla henüz somut sonuçlar elde edilememiştir. Değişken erimli hoplamanın gözleendiği amorf halkojenlere de bu modelin uygulanabileceği ve uygulamanın yaygınlaştırılması ile bütün amorfları kapsayan genel bir modelin oluşmasına katkıda bulunulabileceği kanaatindeyiz.

Elde edilen bulgularla incelediğimiz $As_{20}Se_{40}Te_{40}$ alaşımı için yarıniteliksel bir durum dağılımı ve band yapısı tasarlamak mümkündür. CFO grubunun önerdiği band modeli, mobilite aralığında ayrıca yerleşik durum öngörmemektedir, sadece band kuyruğu uzantılarının bu aralığın ortasında üst üste binerek yüklü merkezleri meydana getirdiği varsayımına dayanmaktadır. Bu model bulgularımızla desteklenmemektedir.

Band kuyruklarından ayrı yerleşik durumlar gözlediğimize göre, Şekil:2.11.b deki band modeli de gerçeği yansıtmamaktadır. Şekil:2.11.c deki band modeli, daha çok tetraedral yarıiletkenlerin durumuna uygun düşmektedir. İncelediğimiz alaşım için Şekil:2.11.d veya Şekil:2.12.b deki modellere benzer bir band şeması çizmek akla uygun gelmektedir. Ancak böyle bir modelin nicelik yönünden tamamlanması için sürüklenme mobilitesi, termoelektrik güç, fotoiletkenlik gibi diğer ölçü yöntemleriyle mobilite aralığının iyice taranması, yerleşik durumların (tuzakların) derinlik ve yoğunluklarının saptanması gerekmektedir.

Elde edilen bulgularla, $As_{20}Se_{40}Te_{40}$ için, şekildeki gibi bir band yapısı düşünülmektedir (Şekil:5.2).



Şekil:5.2. $As_{20}Se_{40}Te_{40}$ için düşünülen band şeması.

K A Y N A K Ç A

Yararlanılan bilimsel makalelerin birçoğu, uluslararası konferanslarda sunulmuş olan "paper"lardır. Bu makalelerin toplandığı "proceeding"ler aşağıda uzun tanımı ile verilmiş, kaynak gösterilirken, kısaltma amacıyla, konferansın yapıldığı yer adı ve makalenin yayın yılı belirtilmiştir. Bu "proceeding"ler şunlardır:

PROCEEDINGS of the 13th Session of the Scottish Universities Summer School in Physics, "Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors", held in Aberdeen, U.K (1972), edited by P.G. Le Comber and J. Mort; Academic Press, 1973. Kaynak olarak: Aberdeen (1973).

PROCEEDINGS of the 5th International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors, held at Garmisch-Partenkirchen, Federal Republic of Germany; edited by J. Stuke and W. Brenig; Taylor & Francis, London, 1974. Kaynak olarak: Garmisch (1974).

PROCEEDINGS of the 7th International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors, held in Edinburgh, U.K. (1977); edited by W.E. Spear; Center for Industrial Consultancy and Liaison, University of Edinburgh. Kaynak olarak: Edinburgh (1977).

Yazar adlarının alfabetik sırasına göre incelenen kaynaklar:

- 1) ADLER D.; Scientific American, May 1977, Vol:236, No:5.
- 2) ADLER D.; Edinburgh (1977), p:695.
- 3) AKPINAR S.; Katılmal Fiziğine Giriş, İ.Ü.F.F. Denel Fizik Kürsüsü.
- 4) APSLEY N. - HUGHES H.P.; Phil. Mag. (1975), 31, 1327.
- 5) ATALAY T.; Çağdaş Fizik (1982), sayı:13, sayfa:20.
- 6) ATALAY T.; DOĞA Bilim Dergisi: Temel Bilimler, 1982, Cilt:6, Sayı:3, Sayfa:11.

- 7) CUTLER M. - MOTT N.F.; Physical Review (1969), 181, 1336.
- 8) DAVIS E.A. - MOTT N.F.; Phil. Mag. (1970), 22, 903.
- 9) DAVIS E.A. - SHAW R.F.; J. non-Cryst. Solids (1970), 2, 406.
- 10) FAGEN E.A. - FRITZSCHE H.; J. non-Cryst. Solids (1970), 2, 170.
- 11) FISHER F.D. - MARSHALL J.M. - OWEN A.E.; Phil. Mag. (1976),
Vol:33, No:2, 261.
- 12) FRITZSCHE H.; Aberdeen (1973), p:55.
- 13) FRITZSCHE H.; Edinburgh (1977), p:3
- 14) GRANT A.J. - MOUSTAKAS T.D. - PENNEY T. - WEISER K.; Garmisch
(1974), p:326.
- 15) GRIGOROVICI R.; Aberdeen (1973), p:191.
- 16) HAUSER J.J. - HUTTON R.S.; Phys. Rev. Lett. (1976), 37, 868.
- 17) HAUSER J.J. - DISALVO F.J. - HUTTON R.S.; Phil. Mag. (1977),
35, 1557.
- 18) JOHNSHER A.K.; Aberdeen (1973), p:329.
- 19) KASTNER M.; Phys. Rev. Lett. (1972), 28, 355.
- 20) KASTNER M.; Edinburgh (1977), p:504.
- 21) KASTNER M.; J. non-Cryst. Solids (1978), 31, 223.
- 22) KASTNER M. - ADLER D. - FRITZSCHE H.; Phys. Rev. Lett. (1976),
37, 1501.
- 23) KASTNER M. - FRITZSCHE H.; Phil. Mag. (1978), 37, 199.
- 24) KITTEL C.; Introduction to Solid State Physics, 1968, 3th
Edition, John Wiley & Sons Inc., New York, U.S.A.
- 25) KOLOMIETS B.T.; Garmisch (1974), p:189.
- 26) MARSHALL J.M. - FISHER F.D. - OWEN A.E.; Garmisch (1974), p:
1305.
- 27) MARSHALL J.M. - OWEN A.E.; Phil. Mag. (1971), 24, 1281.
- 28) MARSHALL J.M. - OWEN A.E.; Phys. Stat. Sol. (a), (1972), 12,
181.
- 29) MORGAN M. - WALLEY P.A.; Phil. Mag. (1971), 23, 661.
- 30) MORT J.; Aberdeen (1973), p:493.
- 31) MOTT N.F.; Aberdeen (1973), p: 1.
- 32) MOTT N.F. - DAVIS E.A.; Electronic Processes in Non-Crystal-
line Materials, 1971, First Edition, Clarendon Press,
Oxford.
- 33) MOTT N.F. - DAVIS E.A.; Electronic Processes in Non-Crystal-
line Materials, 1979, Second Edition, Clarendon
Press, Oxford.
- 34) MOTT N.F. - DAVIS E.A. - STREET R.A.; Phil. Mag. (1977), 32, 961.
- 35) MOTT N.F. - STREET R.A.; Phil. Mag. (1977), 36, 33.

- 36) MUELLER R.- WOODS C.; J.non-Cryst. Solids (1972),7, 301.
- 37) OWEN A.E.; Aberdeen (1973), p:161.
- 38) OWEN A.E.- MARSHALL J.M.; Edinburgh (1977), p: 529.
- 39) OWEN A.E.- ROBERTSON J.M.; J. non-Cryst. Solids(1970),2,40.
- 40) OWEN A.E.- SPEAR W.E.; Electronic Properties and Localized States in Amorphous Semiconductors, 1976, University of Edinburgh (Edinburgh Üniversitesi Yıllık İç Raporu).
- 41) ÖKTÜ Ö.; Çağdaş Fizik, 1981, sayı:12, sayfa:27.
- 42) POLLAK M.- RIESS I.; J. Phys. C: Solid State Physics (1976), 9, 2339.
- 43) SPEAR W.E.; J. non-Cryst. Solids (1969), 1, 197.
- 44) SPEAR W.E.; Garmisch (1974), p:1
- 45) STREET R.A.; Edinburgh (1977), p: 509.
- 46) STREET R.A.- MOTT N.F.; Phys. Rev. Lett. (1975), 35, 1293.
- 47) TOLUNAY H.; Doktora Tezi (1980), H.Ü. Mezuniyet Sonrası Eğitim Fak. (Fizik Bölümü).
- 48) TURNBULL D.- POLK D.E.; J. non-Cryst. Solids (1972),8-10,19.
- 49) VANDERBILT D.- JOANNOPULOS J.D.; Phys. Rev. Lett (1982), 19, 823.
- 50) WEISER K.- GRANT A.J.- MOUSTAKAS T.D.; Garmisch (1974),p:335.
- 51) YALÇIN C.- BÜGET N.; Modern Fizik ve Atom Fiziği (1981), Millî Eğitim Basımevi, İstanbul.

Ö Z G E Ç M İ Ş

Bu çalışmayı yapan Ömer Karabulut, 1947 yılında Çorum'un İskilip ilçesine bağlı Kutluözü köyünde doğmuştur. İlkokulu Yavu Köyü İlkokulu'nda bitirdikten sonra, 1960 yılında Ankara - Atatürk İlköğretmen Okulu I. sınıfına parasız yatılı öğrenci olarak girmiştir. 1964 - 1965 öğretim yılı sonunda bu okulun Öğretmenler kurulu kararı ile Yüksek Öğretmen Okuluna seçilmiş, Lise son sınıf öğrenimini İzmir Yüksek Öğretmen Okulu Hazırlık Sınıfında tamamlamıştır. 1966 yılında kaydolduğu Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik - Matematik bölümünden 1970 yılında mezun olmuştur.

1971 yılı Mart ayından itibaren sırasıyla, Bingöl Lisesi, İstanbul 50. Yıl Avcılar İnsa Lisesi ve İstanbul - Bakırköy Bahçelievler Lisesi'nde Fizik Öğretmenliği yapmış, 31 Ağustos 1977 tarihinde Zonguldak Devlet Mimarlık ve Mühendislik Akademisi'ne Fizik Asistanı olarak atanmıştır. Bu okulun 1982 yılında Zonguldak Mühendislik Fakültesi adıyla Hacettepe Üniversitesi'ne bağlanmasını izleyen aylarda Araştırma Görevlisi statüsü ile görevine devam etmiş, 1982 yılı sonunda bu görevden ayrılmıştır.

Askerliğini 1975 yılı 4 aylık kısa döneminde Isparta 40. Piyade Er Eğitim Alayında tamamlamış, 31 Ekim 1977 tarihinde Yd. Sb. Asteğmen rütbesiyle terhis olmuştur.

Evli ve 2 çocuk babasıdır; yabancı dili İngilizce'dir.

Doktora konusu olan çalışma, Zonguldak D.M.M. Akademisi'nde iken başlayıp tamamladığı araştırmayı kapsamaktadır.

