



TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

SİLİSYUM TABANLI IŞIK YAYINLAYAN

YAPILARIN ÜRETİLMESİ

2001-191

PROJE NO: TBAG-1835 (199T071)

Temel Bilimler Araştırma Grubu

Basic Sciences Research Grant Committee

**SİLİSYUM TABANLI IŞIK YAYINLAYAN
YAPILARIN ÜRETİLMESİ**

2001-191

PROJE NO: TBAG-1835 (199T071)

Doç.Dr. İsmail Atılgan (Proje Yürütücüsü)
Prof.Dr. Bayram Katırcıoğlu
Orhan Özdemir
Barış Akaoğlu
Özcan Bazkır
Oben Sezer
Kıvanç Sel

TEMMUZ 2001
ANKARA

ÖNSÖZ

Bu proje, silisyum üstün elektronik özelliklerinin yanında oldukça cılız duran optik özellikleri ve uygulamaları iyileştirme/geliştirme doğrultusunda, daha önce el atılan bazı silisyum tabanlı alaşımlara ($a\text{-Si}$, $a\text{-SiO}_2$, $a\text{-SiN}_x$), hidrojenlenmiş amorf silisyum karbür ($a\text{-SiC}_x\text{:H}$) filmleri eklemeyi hedeflemiştir. Bu bağlamda, ışık yayınlayan yapılar üretilmiştir. Bu yapılarda onları oluşturan ince film malzemelerin davranışlarını ve özelliklerini çeşitli elektronik ve optik tekniklerle belirlenmesi gibi, yatay ve dikey geniş bir alana yayılmıştır. Hem eğitime hem üretime dönük beceri/süreç biriktiren, hem uluslararası düzeyi gözeten, hem ulusal öncelikleri göz önüne alan, hem kuramsal hem de uygulamaya dönük bu çalışma, görünürde iki yıllık bir süreyi kapsasa bile, aslında yirmi yıllık kesintisiz bir dönemde hiçbir maddi beklenti hedeflemeden ortaya konan bir özverinin ürünüdür.

Bu projenin sonuçlandırılmasında, TÜBİTAK-TBAG başta olmak üzere, katkısı olan tüm özel ve tüzel kişilere teşekkür ediyoruz.

PROJE TAKIMI-TEMMUZ 2001

ÖZ

ODTÜ Fizik bölümü Katihal Elektronik Laboratuvarları (KEL) bünyesinde üretilen, silisyum tabanlı ince filmler [SiO_2 , a-Si, a-SiN_x, gözenekli silisyum] ve ilgili yapılara [pn ve MS diyotlar, MOS kapasitör ve MOS transistörler, p-i-n ışık algılayıcılar ve ince film transistörler tetikleyicilerle (TFT), bunların oluşturduğu küçük ölçekli örgüler] bu çalışmayla hidrojenli amorf silisyum karbür (a-SiC_x:H) ince filmler ve bu filmlerden üretilen ışık yayınlayan p-i-n yapılar (a-SiC_x:H TFLED) eklenmiştir.

Eldeki plazma destekli kimyasal buhar biriktirme düzeneğinde (PECVD), çeşitli tabanlar üzerine (Kristal silisyum pullar, değişik türde cam levhalar) a-SiC_x:H filmler büyütülerek kızıl altı soğurma (FTIR), görünür bölge optik soğurma ve öz direnç ölçümleriyle hem yasak enerji, hem de yapısal düzen yönünden film büyütme koşulları belirlenmiştir. Arkasından n ve p türü kaplama süreçleri de düzenli bir biçimde ele alınarak başarılmıştır. Son olarak da p-i-n yapılar oluşturularak yayınlanan ışık kaydedilip, dalga boyu dağılımı çıkarılmıştır. Ayrıca, bu proje bütçesinden satın alınan elipsometre, filmlerin çözümlenmesinde yoğun biçimde kullanılmıştır.

ABSTRACT

To both silicon based thin films ($a\text{-SiO}_2$, $a\text{-SiN}_x$, porous silicon) and related devices (pn and MS diodes; MOS capacitors and MOS transistors; p-i-n like light sensors and relevant switching thin film transistors (TFT) together with the small scale, light sensing arrays produced in the Solid State Electronic Laboratory of the Physics Department at METU, hydrogenated amorphous carbide films ($a\text{-SiC}_x\text{:H}$) and the relevant p-i-n like light emitting devices ($a\text{-SiC}_x\text{:H}$ LED) are included within the frame of this work.

$a\text{-SiC}_x\text{:H}$ films were grown on various substrates (crystal silicon wafers, quartz and ordinary glasses) by using the plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) system at hand . The analysis of these films by electrical resistivity measurement and optical absorption both in the infrared (FTIR) and visible region, have determined the optimum growth conditions for both adequate gap value and structural quality. Subsequently the doping processes for both n and p-type conductivity have been achieved. At last the p-i-n structure has been produced as LED and the emitted light spectrum has been recorded. Among other things, the ellipsometer, supplied by this project, has been intensively used in the investigation of the $a\text{-SiC}_x\text{:H}$ films.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
ÖZ	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER	iv
BÖLÜM 1: HİDROJENLENMİŞ AMORF SİLİSYUM KARBÜR a-Si _{1-x} C _x :H'İN ÖZELLİKLERİ	
1.1. GİRİŞ	1
1.2. a-SiC'ÜN TEORİK ANALİZİ	2
1.2.1 SiC'ÜN KRİSTAL YAPISI	2
1.2.2 SiC'ÜN AMORF YAPISI	4
1.3 a-Si:H' UN TEORİK ANALİZİ	7
1.3.1 a-Si:H'UN YAPISI	7
1.3.2 a-Si:H'UN DURUM YOĞUNLUĞU DAĞILIMI	8
1.4 a-C'UN ÖZELLİKLERİ	12
1.4.1 a-C'UN YAPISI	12
1.4.2 a-C'UN DURUM YOĞUNLUĞU DAĞILIMI	15
1.4.3 OLEFİNİK VE AROMATİK YAPILARIN a-C'UN DURUM YOĞUNLUĞU DAĞILIMINA ETKİLERİ	17
1.5 a-C' DA OPTİK GEÇİŞLER	20
1.6 a-Si:H'DA OPTİK GEÇİŞLER	23
BÖLÜM 2: a-Si _{1-x} C _x :H FİLİMLERİN BİRİKTİRİLMESİ VE P-I-N YAPI ÜRETİMİ	
2.1 a-Si _{1-x} C _x :H FİLİMLERDEKİ PLAZMA ATMOSFERİ BAĞIMLILIĞI	31
2.1.1 PLAZMA REAKSİYONLARI	34
2.2 TABAN HAZIRLIĞI	38
2.2.1 TABAN TEMİZLİĞİ	39
2.3 İNDİYUM-KALAY-OKSİT (ITO) KAPLAMA	39
2.4 a-SiC:H FİLİMLERİN PECVD SİSTEMİYLE BÜYÜTÜLMESİ	43
2.5 METALLEME	46
2.6 AKIM-GERİLİM ÖLÇÜMLERİYLE ÜRETİLEN a-SiC:H FİLİMLERİN ELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ	48

BÖLÜM 3: HİDROJENLİ AMORF SİLİSYUM KARBÜR (a-Si _{1-x} C _x :H) FİLİMLERİN TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN KIZILALTI SPEKTROMETRE İLE İNCELENMESİ	
3.1 GİRİŞ	52
3.2 a-Si _{1-x} C _x :H FİLİMLERİN ÇÖZÜMLENMESİ	59
3.3 SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	59
BÖLÜM 4: HİDROJENLİ AMORF SİLİSYUM KARBÜR İNCE FİLİMLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN GEÇİRME VE ELİPSOMETRE YÖNTEMLERİYLE BELİRLENMESİ	
4.1 KUTUPLAŞMIŞ IŞIĞIN İNCE FİLİMLERDEN YANSIMASI VE GEÇMESİ	65
4.2.1 HAVA-TABAN SİSTEMİ	65
4.2.2 HAVA-TABAN SİSTEMİ İÇİN ELİPSOMETRE TEMELLERİ	67
4.3 HAVA-FİLM-TABAN SİSTEMİ	68
4.3.1 HAVA-FİLM-TABAN SİSTEMİ İÇİN ELİPSOMETRE TEMELLERİ	71
4.4 ELİPSOMETRE SİSTEMİ	76
4.4.1 ÖLÇÜM AŞAMALARI	80
4.5 ELİPSOMETRE ÖLÇÜMLERİ İLE OPTİK PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ	82
4.6 OPTİK PARAMETRELERİN GEÇİRME TEKNİĞİYLE BELİRLENMESİ	85
4.7 BÜYÜTÜLEN a-Si _{1-x} C _x :H FİLİMLERİN ÖZELLİKLERİ	86
BÖLÜM 5: P-İ-N YAPININ ÜRETİMİ, ELEKTRİK VE IŞIMA ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ	
5.1 GİRİŞ	94
5.1.1 P-İ-N DİYOT YAPISININ AKIM-GERİLİM ÖZELLİKLERİ	95
5.2 P-İ-N DİYOT ÜRETİMİ	97
5.2.1 AŞINDIRMA	98
5.3 ÜRETİLEN P-İ-N YAPININ ELEKTRİK ÖZELLİKLERİ	100
5.4 ÜRETİLEN P-İ-N YAPININ IŞIMA ÖZELLİKLERİ	103
SONUÇ	108
KAYNAKÇA	110
EK	112

BÖLÜM 1

HİDROJENLENMİŞ AMORF SİLİSYUM KARBÜR $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ IN ÖZELLİKLERİ

1.1. GİRİŞ:

Silisyum karbür (SiC) sürtünmeye, yüksek sıcaklığa ve paslanmaya dayanıklılığı dolayısıyla uzun zaman boyunca kullanılmıştır. SiC elektro-ışın ve foto-ışın özellikleri yüzünden de son 50 yıldır dikkatleri üzerine çekmiştir.

SiC, mikro ve optoelektronik yapılarda, yüksek sıcaklıklı ve yüksek radyasyonlu elektronikte, yüksek güçlü ve yüksek frekanslı aygıtlarda kullanılabilir. SiC'ün optoelektronik özellikleri, onun ışık diyotlarında (LED) ve mor ötesi (UV) dedektörlerde kullanılabilmesini sağlamıştır. Düşük sıcaklıklarda ve görünür bölgede elektro-ışın gözlemleyebilmek için enerji bant aralığı geniş maddelere ihtiyaç vardır. Amorf silisyum karbür ($a\text{-SiC:H}$) geniş ve ayarlanabilir yasak enerji aralığı ile bu tür uygulamalar için elverişli bir maddedir. Bunlara ek olarak $a\text{-SiC:H}$ piyasadaki görüntüleme uygulamaları için çok önemli olan ince ekranların üretilmesi için de uygundur.

$a\text{-SiC}$ 'ün yapısı optik ve elektrik özelliklerini belirler. Bunun için filmdeki katılan karbonun yoğunluğu çok önemlidir. Filmin yapısı, silisyum zengin bölgeden, karbon zengin bölgeye doğru değiştirildiğinde, yukarıda sözü edilen özellikler de değişir. Yapılmak istenen LED' in verimli ışınması bu özelliklerin hassas kontrolüyle sağlanabilir.

Bu raporda, $a\text{-SiC}$, kuramsal ve deneysel çözümlerle koşut olarak incelenecektir. Kuramsal çözümler, amorf silisyumun ($a\text{-Si}$) ve amorf karbonun ($a\text{-C}$) kendilerine özgü özellikleri göz önünde bulundurularak yapılacaktır. Sonra plazma ortamında (PECVD), değişik koşullarda $a\text{-SiC}$ filmlerinin elde edilmesi, bu filmlerin elektrik iletkenlik, kızıl ötesi (FTIR) ve UV-görünür bölge soğurma ve elipsometre teknikleriyle çözümlenmesi, p-i-n (p-türü/katkısız/n-türü) diyotların üretilmesi ve bu diyotların akım-gerilim davranışlarının ve ortaya çıkan ışığın enerji dağılımının belirlenmesi sunulacaktır.

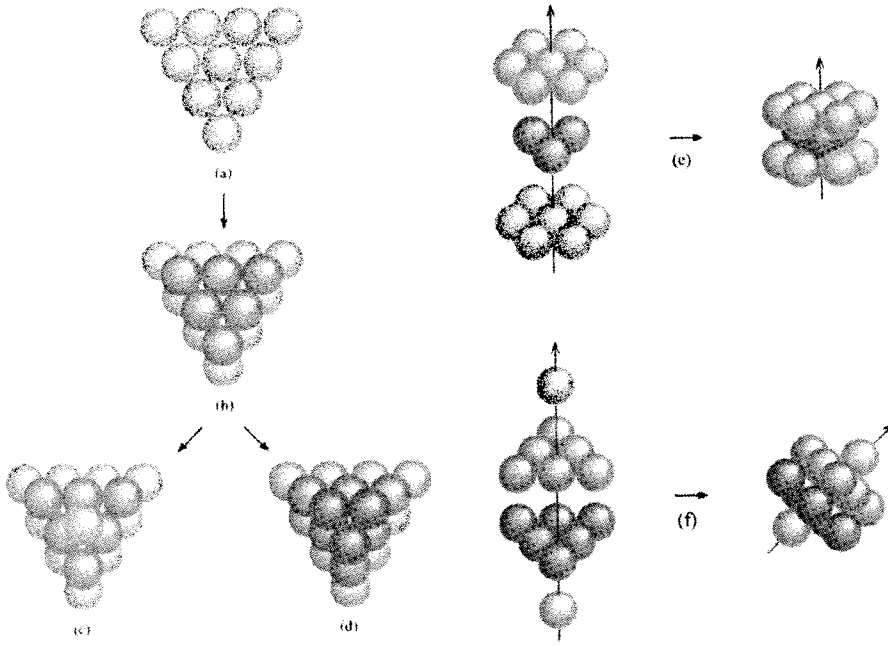
1.2 α -SiC' ÜN TEORİK ANALİZİ :

1.2.1 SiC' ÜN KRİSTAL YAPISI :

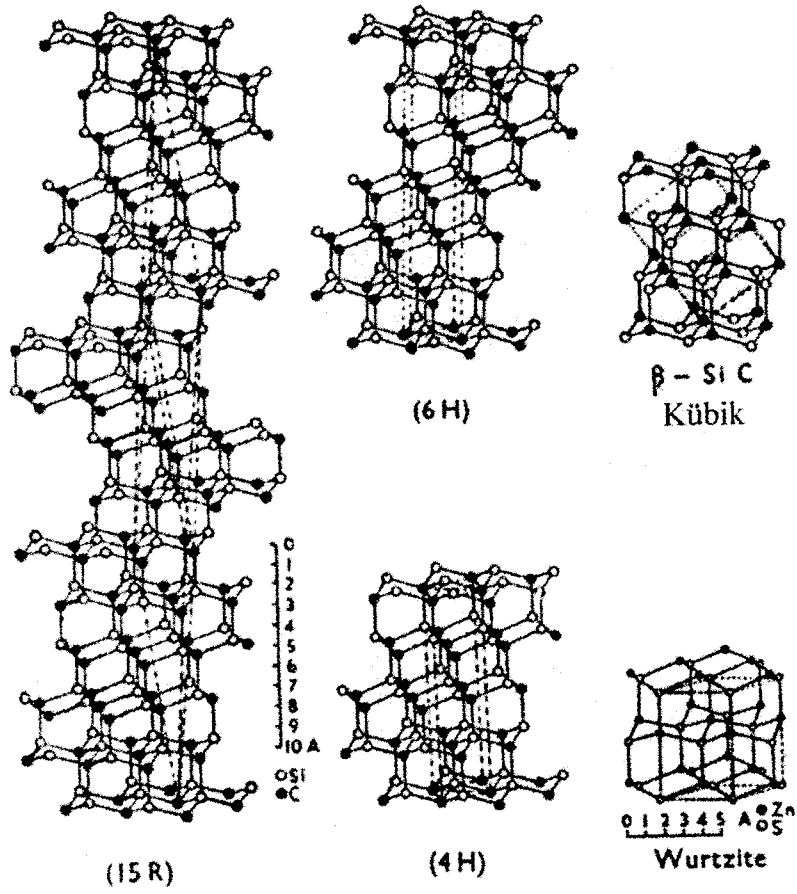
SiC' ün kristal yapısının göz önüne alınması, amorf yapısının anlaşılması için önemlidir. SiC dört temel kristal yapıya sahiptir: α -SiC 4h, α -SiC 6h, α -SiC 15R ve β -SiC 3c. Bu simgelerden 'sayılar', atom tabakalarının istiflenmesinde, birbirinden ayırdedilebilen sıraları, harfler ise kristal yapıyı simgeler (kübik için 'c', altıgen için 'h', 'rhombohedral' için 'R'). SiC' ün kübik yapısı β -SiC' dür ve 'zinc blende' (ZnS) ve elmasla aynı yapıdadır. İstifleme dizini ABCABCABC... şeklindedir ve her silisyum atomu uzayda elektronik bağla dört karbon atomuyla (tetrahedral) çevrelenmiştir. Aynı şekilde karbon atomları da silisyum atomlarıyla bağlanmıştır.

Bütün altıgen (ZnS 'wurtzite') ve 'rhombohedral' yapılar α -SiC şeklinde gösterilir. Bu yapıların içinde 'Wurtzite' 2h-SiC yasak enerji aralığı en geniş olanıdır. Wurtzite yapısında her birim hücrede iki anyon ve iki kation olmak üzere dört atom bulunmaktadır. Piyasada 4h-SiC, 6h-SiC ve 3c-SiC yapılarında SiC tabanlı aygıtlar üretilebilmektedir.

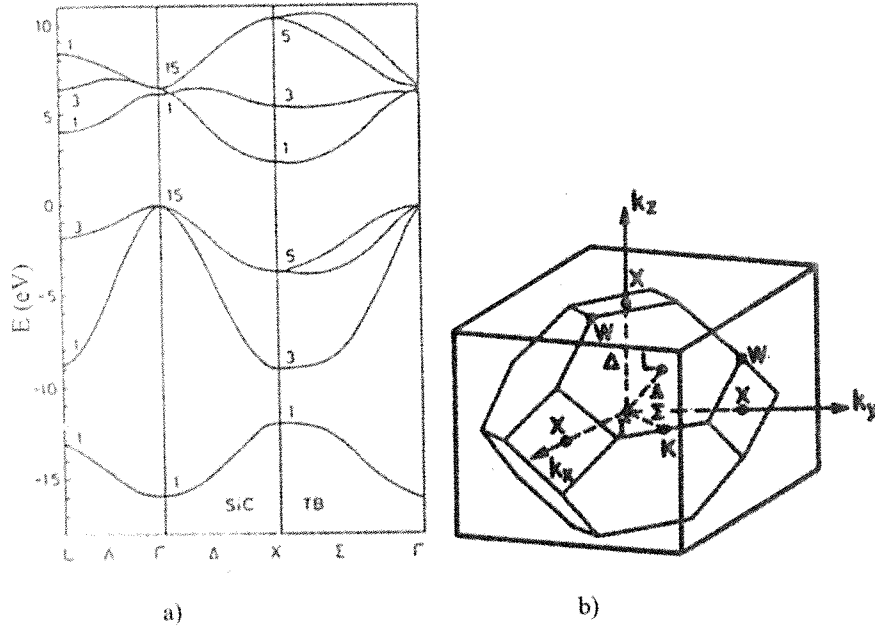
Şekil 1.1'de temel kristal yapılar gösterilmiştir. Yoğun istiflenmiş altıgen yapıda her küre altı küreyle temas halindedir (Şekil 1.1 a) ve ikinci tabakadaki küreler, birinci tabadaki kürelerin aralarındaki boşluklara oturur (Şekil 1.1 b). Altıgen yoğun istiflenmiş yapıda üçüncü tabakadaki her küre direk olarak birinci tabakadakinin üzerinde yer alır (Şekil 1.1 c). Kübik yoğun istiflenmiş yapısında ise üçüncü tabakadaki her küre, birinci tabakadaki boşluklara direk olarak karşılık gelen boşluklarda yer alır. 'Zinc blende' SiC ün enerji bant yapısı ve Brillouin bölge yönleri şekil 1.3'te verilmiştir.



Şekil 1.1 Yoğun istiflenmiş yapı.



Şekil 1.2 Kristal SiC'nin bazı temel yapıları.



Şekil 1.3 a) 'Zinc blende' SiC' ün sıkı bağ yöntemine göre enerji bant yapısı (Robertson,1992a). b) Brillouin bölgenin değişik yönleri.

1.2.2 SiC' ÜN AMORF YAPISI:

Kristal yapıdaki kusursuz düzen, amorf yapıda yerini düzensizliğe bırakır. Amorf yapıda kısa erimdeki düzenle, kristal yapıdaki düzen arasında büyük benzerlikler olmasına rağmen, amorf malzemeler kristale göre farklılıklar gösterirler.

Amorf yapıda bir atomun kendi bağlanma sayısını en uygun hale getirmek için benimseyebileceği kesin bir yer tanımlanamamaktadır. Amorf yapıdaki kusurlar kristal yapıdaki kusurlardan değişik bir biçimde incelenir. İdeal amorf ağı bütün bağların tamamlandığı sürekli rasgele yapıya sahiptir. Bir atomun herhangi bir bağ yapmamış, diğer bir deyişle serbest bağı, koordinasyon kusuru yaratır. Diğer tipteki kusurlar ise boşluklardır. Örneğin, a-SiC:H' deki hidrojenlenmiş bir boşluk amorf yapının geri kalan kısmına göre değişik bir yerel yapıya sahip olduğu için kesinlikle bir kusurdur. Yerel düzensizlikler ideal ağinkinden daha büyükse, bağlanma enerjileri büyük yerleşmiş durumlar meydana gelebilir.

a-SiC iki değişik atom, silisyum ve karbon içerir. Gerektiği hallerde hidrojen yapıya ilave edilebilir. Bu birbirinden değişik özelliklere sahip olan üç atom, a-SiC:H içindeki yoğunluklarına göre malzemenin özelliklerini değiştirmektedirler.

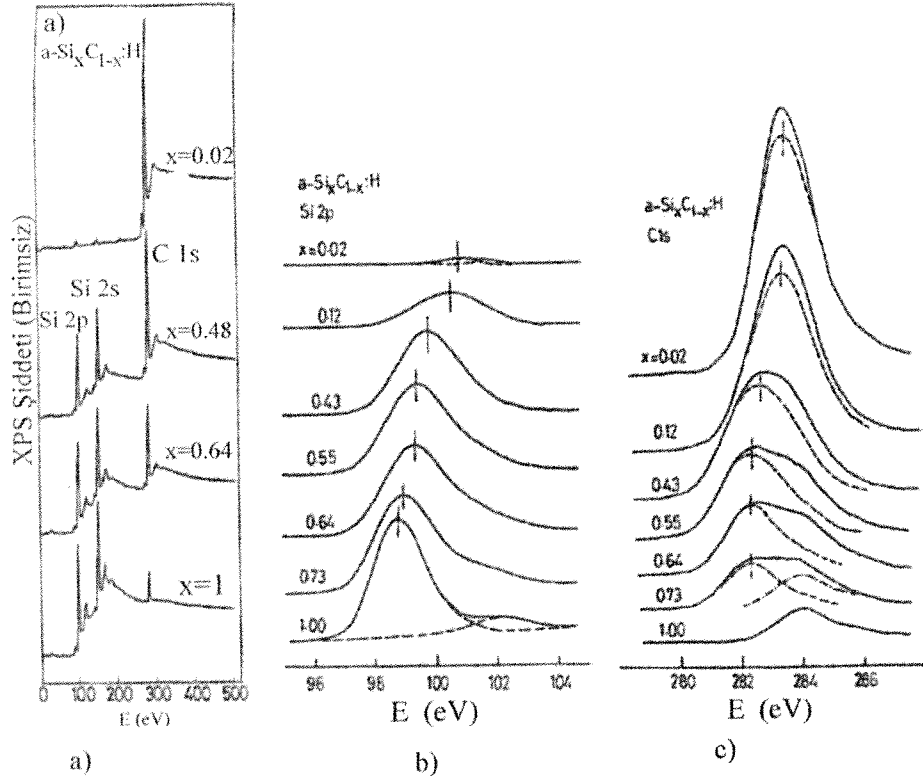
Bu atomların yoğunluklarının yanında, yapı içindeki dağılımlarının ne kadar homojen olduğu da önemlidir. Bu yüzden, yapı içindeki çeşitli atomların dağılımları karar verilmesi gereken önemli bir parametredir. X-ışını fotoelektron spektrumu (XPS) ve kızıl ötesi (IR) soğurma deneyleri bu tartışmanın deneysel kaynağıdır. $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ filmlerin reaktif çığlamadan (RS) çeşitli alaşım oranları x için tipik XPS örnekleri şekil 1.4 a' da gösterilmiştir (Katayama, 1981).

Şekilde görüldü gibi alaşım oranı ' x ' artarken 2p ve 2s düzeylerine karşılık gelen tepe yükseklikleri artmakta ve karbondan kaynaklanan tepe yüksekliği ise azalmaktadır. Tepe konumları ve yüksekliklerindeki değişimi x ' in fonksiyonu halinde incelemek için XPS spektrumu Si 2p ve C 1s enerji bölgelerinde şekil 1.4 b ve c' de gösterilmiştir. Şekil 1.4 b' de 99 eV civarındaki asıl tepeler RS $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ filmlerdeki Si 2p çekirdek seviyelerini ve 102 eV civarındaki küçük tepeler de aşındırmadan sonra yüzeyde oluşan oksitlenmiş silisyum atomlarının ince ($\sim 8 \text{ \AA}$) oksit tabakadaki Si 2p çekirdek seviyelerini belirtmektedir.

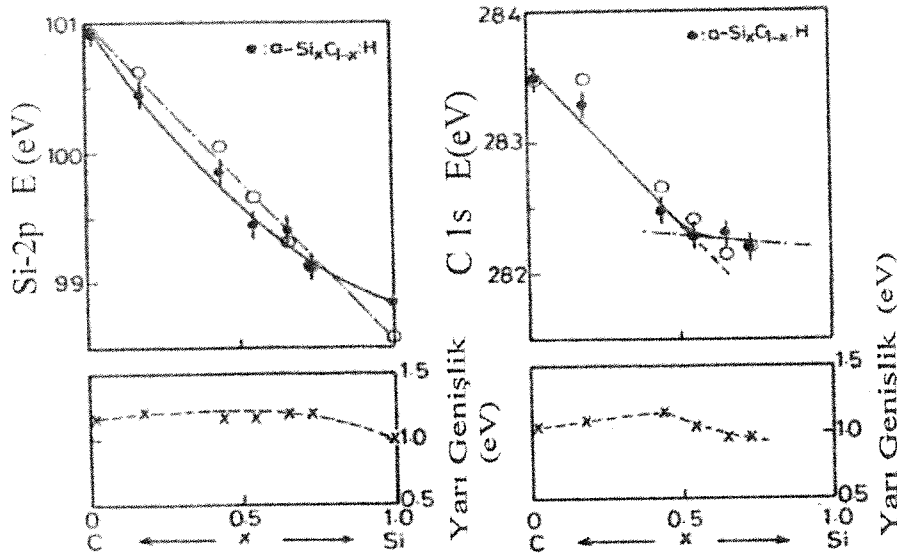
Şekil 1.4 b ve c' de 284 eV civarındaki tepeler çeşitli örnekler için aynıdır (Katayama, 1981). Hiç karbon ihtiva etmediği düşünülenlerde bile aynı kaldığı için, bu tepenin yüzeye yapışan karbon atomlarından kaynaklandığı varsayılmaktadır. Düşük enerji seviyesindeki tepe ise filmdeki C 1s çekirdek elektronlarına karşılık gelmektedir. Her tepenin tepe konumu ve yarı yükseklik genişliği bu tepelerin Gauss türünde ayrıştırılmasıyla bulunmuştur.

Şekil 1.5 a ve b' de RS $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ ' deki Si 2p ve C 1s elektronlarının bağlanma enerjileri, alaşım oranı x ' e karşılık çizilmiştir (Katayama, 1981). Si 2p düzeyinin bağlanma enerjisi $x=0.02$ olan örnek için (yani örnek $a\text{-C:H}$ ' a oldukça yakın) 101 eV civarında ve x arttıkça monoton olarak azalmakta ve $a\text{-Si:H}$ için 98.8 eV' a ulaşmaktadır. Tepenin yarı genişliği ΔE , alaşım oranı x ' in tüm değerleri için hemen hemen sabittir. Karbon' un elektronegatifliği silisyumdan büyüktür. Bu yüzden Si 2p'nin bağlanma enerjisi karbon miktarı azaldıkça monoton olarak azalmaktadır. Yarı yükseklik genişliklerinin sabit kalması, silisyum atomlarının filmde homojen olarak dağıldığını önermektedir. C 1s'in bağlanma enerjisi küçük x değerlerinde (yani karbon zengin bölgede), büyük x değerlerine göre (silisyum zengin bölge) daha hızlı azalmakta ve $x=0.5$ civarında küçük bir maksimumun olması iki bölgedeki karbon ortamının farklı olabileceğine işaret etmektedir. Şekil 1.5 a' da görüldüğü gibi Si 2p düzeylerinin bağlanma enerjisi x ' e bağlı olarak azalmakta fakat tepenin

yarı yükseklik genişliği nerdeyse sabit kalmaktadır. Bu gerçek özellikle $x < 0.5$ bölgesinde silisyum ve karbonun mikroskopik düzeyde homojen olarak karıştığını ifade etmektedir.



Şekil 1.4. RS $a-Si_xC_{1-x}H$ filmlerin XPS spektrumunun alaşım oranı x ile değişimi a) 0-500 eV, b) Si 2p enerji bölgesi, c) C 1s enerji bölgesi (Katayama, 1981).



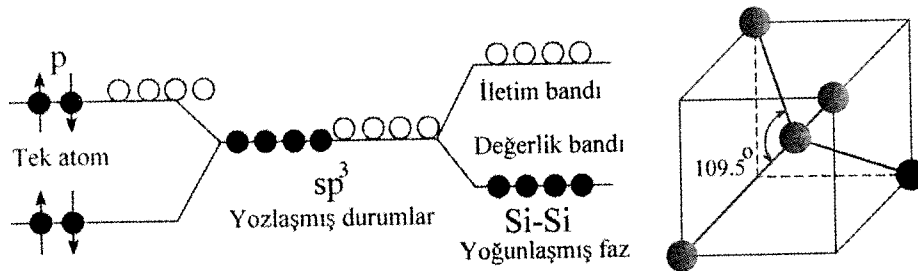
Şekil 1.5 a) Si 2p düzeyi ve b) C 1s düzeyinin alaşım oranı x' e göre bağlanma enerjileri ve yarı yükseklik genişliklerinin değişimi. Dolu ve boş yuvarlaklar sırasıyla, gözlemlenen bağlanma enerjisini ve 0 bağlanma enerjisinin 531.4 eV'a eşitlendiği düzeltilmiş bağlanma enerjisini temsil etmektedir (Katayama, 1981).

Atom yoğunluğu ve dağılımlarının a-SiC'ün özellikleri üzerindeki etkisi kaçınılmazdır. Bağlanma şekilleri atomların yapısını etkilemekle beraber $x=0$ 'dan (a-Si) $x=1$ 'e (a-C) hızlı bir şekilde değişir. Yukarıda belirtilen XPS analiziyle tutarlı olacak biçimde $x \approx 0.5$ 'in aşağısındaki ve yukarısındaki bölgeler birbirinden farklıdır. $x < 0.5$ için homonükleer Si-Si bağları ve heteronükleer Si-C bağları, $x \approx 0.5$ için Si-C heteronükleer bağları, son olarak da $x > 0.5$ için Si-C heteronükleer bağları ve çeşitli şekillerde C-C homonükleer bağları beklenmektedir. a-SiC $x < 0.5$ bölgesinde baskın olarak a-Si özelliğe sahiptir, fakat $x > 0.5$ bölgesinde a-C özelliği baskındır. Ara değerler ise, $x \approx 0.5$, bu iki bölgenin özelliklerinin ortaklaşa görülebileceği bölümdür. Sonuç olarak a-SiC'ün özelliklerini anlamak için hem a-Si' un hem de a-C' un özellikleri ayrı ayrı incelenmelidir.

1.3 a-Si:H'un TEORİK ANALİZİ:

1.3.1 a-Si:H'un YAPISI:

a-SiC'ün özellikleri silisyum zengin bölgede, bir başka deyişle karbon yoğunluğunun az olduğu durumda, a-Si'unkiyle oldukça benzerdir. Bunun sonucunda Si zengin bölgede $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ karakterizasyonu a-Si'un özellikleri incelenerek yapılabilir. Si, sp^3 hibritleşmeyi sağlayan dört değerlik elektronuna sahiptir.

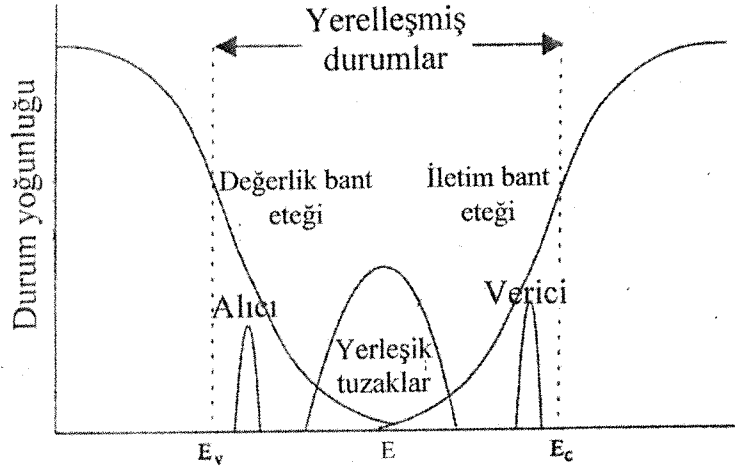


Şekil 1.6 Si sp^3 hibritleşme diyagramı

Sp^3 tipi hibritleşmiş Si zengin a-SiC, mikroskopik düzende β -SiC kristaline benzer biçimde σ bağlı ve atomlar arasında 109.5° lik açı olacak şekilde, dört bağlantılı (tetrahedral) yapıyı oluşturur.

1.3.2 a-Si:H' un DURUM YOĞUNLUĞU DAĞILIMI:

Amorfun düzensiz yapısı, maddenin enerji bant yapısını, optik ve elektrik özelliklerinin etkilemektedir. Amorf ve kristallerdeki kusurların farklılığı da bu maddelerin enerji bant aralığı yapılarını değiştirmektedir. Bu farklılıkların yanında, amorf silisyum ve karbon ayrıca incelenmesi gereken farklı enerji bant yapısı oluşumları gösterirler.



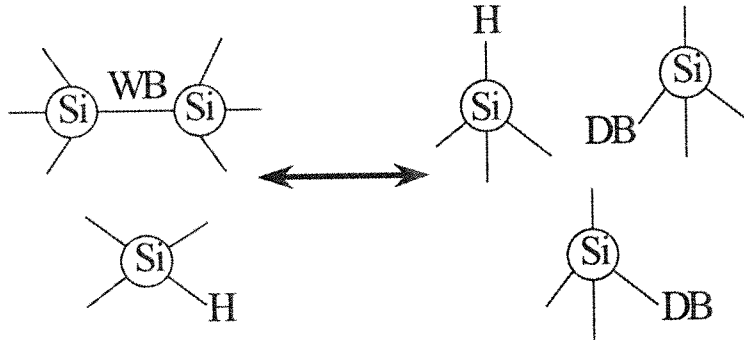
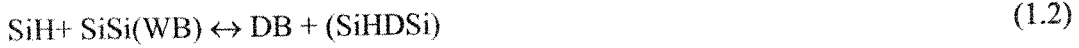
Şekil 1.7 Amorf yarı iletkenlerin durum yoğunluğu dağılımı diyagramı.

Kristal yapıların, dik sınırlı iletim ve değerlik bantları, amorf yapılarda etekli bantlara dönüşürler. Amorf malzemelerde, bağların uzunluklarında ve açılarındaki dağılımdan kaynaklanan yerleşmiş durumlar, iletim ve değerlik bantlarının arasını doldururlar. Atomlar, bağlarını rahatlatılmak için üç boyutta bağ açılarını ve uzunluklarını düzenler. Düzenlenmiş bağlar, zayıf bağlar (WB), yerleşmiş ve yaygın olarak ikiye ayrılırlar. Yerleşmiş durumdaki yüklü taşıyıcıların mobilitesi çok düşüktür. Yaygın durumlardakilerin ise görece olarak yüksektir. Bağlardaki bu tür gerilme, kırılma ve boşluklar gibi değişimler büyük yapısal bozuklukların oluşmasına sebep olur. Koordinasyon bozukluklarından kaynaklanan derin durumlar 'sarkık bağlar' (DB) diye isimlendirilir. Sarkık bağlar ve anormal bağlanmış bağlar, yasak enerji aralığında çok yüksek yoğunlukla derin durumların oluşmasını sağlar (Şekil 1.7). Fonksiyonel bir LED yapabilmek için yerleşmiş durumlar azaltılmalıdır. Bunun için hidrojen çok önemlidir. Hidrojen sarkık bağ yoğunluğunu azaltarak, yasak bant aralığını genişletir; çünkü hidrojenin elektronegativitesi silisyumunkinden daha fazladır.

Sarkık bağların yoğunluğu, filmdeki hidrojen yoğunluğuyla bağlantılıdır. Silisyum sarkık bağlarının yoğunluğu, zayıf ve sarkık bağların birbirine dönüştüğü kimyasal reaksiyonla kontrol edilir (Katircioğlu, 2001).



Bu reaksiyona ters düşen bir şekilde, elektron spin rezonans (ESR) deneyleri sarkık bağların birbirinden ayrı ve nötr olduğunu göstermiştir. Bu karşılığın giderilmesi için, kusur çiftlerinin birbirlerinden uzaklaştırılmaları gerekir. Kusurların düşük sıcaklıklardaki hareketleri göreceli olarak düşük hızlı olmasına rağmen, maddenin içinde difüzyon ile yayılabilen hareketli parçacıklar sayesinde kusurların birbirlerinden uzaklaşması mümkündür. Difüzyonla yayılabilen hidrojen atomu, kusurların taşınmasını sağlar. Yukarıdaki reaksiyon hidrojenle katılarak tekrar düzenlenirse, teori ile ESR deneyleri arasında bütünlük sağlanmış olur.



Şekil 1.8 Denklem 1.2'de verilen reaksiyonun şeması.

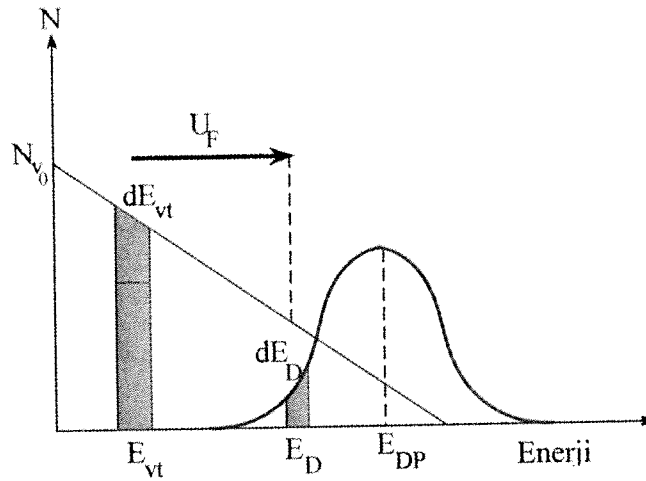
Hidrojenden arındırma deneyleri daha fazla hidrojenlemenin ve limitli hidrojenden arındırmanın zayıf ve sarkık bağları çok etkilemediğini ve hidrojenin çoğunlukla zayıf bağlara bağlandığını göstermiştir. Çift hidrojenli silisyum yapısı, Si-Si yapısından daha geniş yer kapladığından, muhtemelen çevre örgüdeki bağları zayıflatmaktadır. Bu oluşturduğu gerilme ile bir yandan yeni zayıf bağlar meydana getirirken, diğer yandan da zayıf bağları yok eden

bir mekanizma oluşturur. Sonuç olarak hidrojenlemenin başında zayıf bağlar yok edilir ve bant etek durum yoğunluğu daha keskinleşir, fakat yüksek hidrojen yoğunluklarında yeniden zayıf bağlar oluşmaya başlayarak bir denge durumuna erişilir.

Kusur yoğunlukları, kusur havuzu modeliyle formüle edilmiştir (Street, 1991, Sezer, 2001). Önceleri, basit olarak kusur yoğunluğu Gauss dağılımı olarak düşünülmüş ve durum yoğunluğu (DOS) denklem 1.4'teki gibi düzenlenmiştir.

$$P(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{E - E_{DP}}{2\sigma^2}\right) \quad (1.4)$$

$P(E)$ sarkık bağların istatistik dağılımını ve σ ise havuz genişliğini gösterir. Kusur havuzu yasak bant aralığındaki düzensizliğin ölçüsüdür. Bu modelde, durumlar sadece elektronlar tarafından doldurulmuştur ve sadece bir yük dağılımı vardır.



Şekil 1.10 Kusurların durum yoğunluğu, tek yük için Gauss dağılımı.

Bir nötr sarkık bağın oluşum enerjisi U_F :

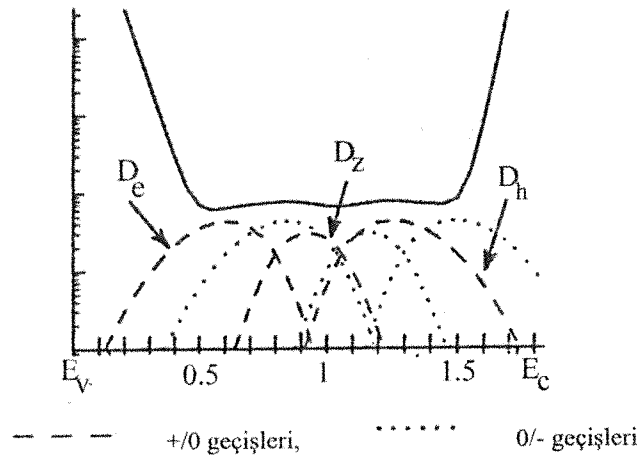
$$U_F = E_D - E_{vt} + \left(\sum (E'_{vB} - E_{vB}) + \Delta E_{ion} \right) \quad (1.5)$$

ile ifade edilir. Bir sarkık bağın zayıf bağa dönüşmesi, elektronun değerlik bandından (E_{vB}) ayrılarak, bağımsız durumda (E_D) yasak enerji aralığına geçmesine neden olur. Kırılan bağ

dışındaki değerlik bant enerjilerinin, bağın kırılmasından sonraki enerji (E_{VB}) ile kırılmadan önceki enerji (E_{VB}) arasındaki farkın toplamı multielektronik etki diye isimlendirilir. Sarkık bağlı ve sarkık bağımsız iyon çekirdeği etkileşimlerinin enerjilerindeki değişim ise iyonik gevşeme olarak isimlendirilir. Bunların toplamı değerlik bandındaki enerji değişimini verir. Multielektronik etki ve iyonik gevşeme göz ardı edilirse, kusurların oluşma enerjisi:

$$U_F = E_D - E_{v_i} \quad (1.6)$$

denkleminde indirgenmiş olur.



Şekil 1.11 Kusurların katılanmamış amorf için üç farklı yük dağılımında durum yoğunlukları.

Son zamanlarda bu modelden farklı olarak, sarkık bağların, Fermi enerjisinin konumuna göre üç farklı yük durumunda bulunabileceği görülmüştür (Şekil 1.11) (Street, 1991). Bu modelde filmin üretimi sırasında, tek Gauss dağılımlı kusur yoğunluğu yerine, pozitif (D_h), nötr (D_z) ve negatif (D_e) yük bileşimli üç değişik yük dağılımı oluşur ve U_F yerine kimyasal potansiyel (μ_D) kullanılır. E_D yerine, pozitif, negatif ve nötr yüklü sarkık bağların enerjilerinin toplamları ile sarkık bağların her bir yük durumunda olma olasılıklarının ($f^+(E_D)$, $f^0(E_D)$ ve $f^-(E_D)$) çarpımı olan ortalama enerji kullanılır.

$$\langle E_D \rangle = E_f f^+(E_D) + E_D f^0(E_D) + (2E_D - E_f + U) f^-(E_D) \quad (1.7)$$

$$S_e = -k \left[f^+ \ln f^+ + 2 \left(\frac{f^0}{2} \right) \ln \left(\frac{f^0}{2} \right) + f^- \ln f^- \right] \quad (1.8)$$

$$\mu_D = \langle E_D \rangle - TS_e \quad (1.9)$$

burada 'S_e' elektronun entropisi ve 'T' ise sıcaklıktır. Negatif sarkık bağ durumu için ekstra bir elektron E_r' ten (2E_D-E_r+U) toplam enerjisine çıkmalıdır. Eğer kusur pozitif yüklü ise f⁺ 1'e eşittir ve eğer negatif ise f⁻ 1'e eşittir. Nötr durum için f⁰ 1'e eşittir ve S_e 0'a eşittir.

$$S_e = -k \ln \left(\frac{1}{2} \right) \quad (1.10)$$

Bütün f değerlerinin toplamı 1'e eşit olmalıdır.

$$f^+ + f^- + f^0 = 1 \quad (1.11)$$

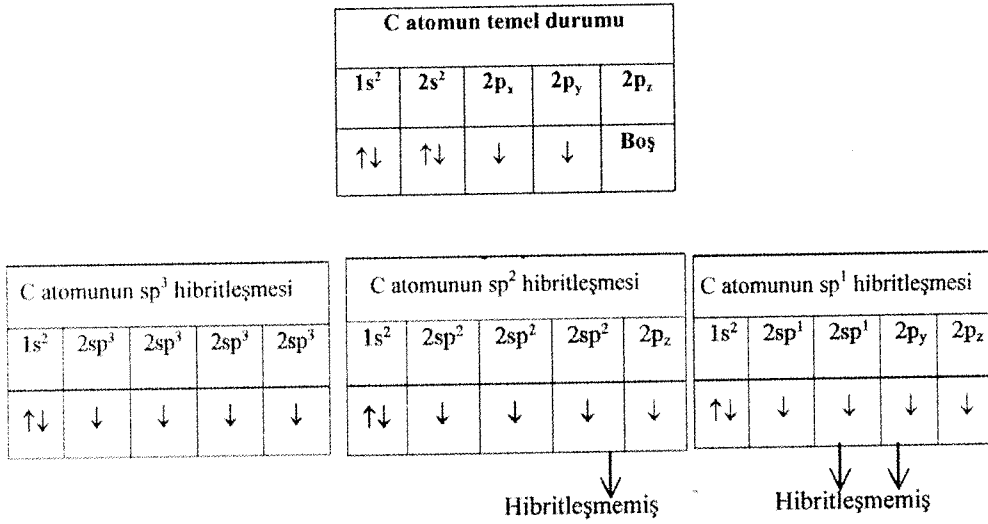
Bu üç dağılımdaki kusurlar eğer yeterli geçiş enerjisi sağlanırsa, birbirleri arasında geçiş yapabilirler. Fakat durum yoğunluğu oda sıcaklığında sabittir ve bu sıcaklıkta sadece durumların doluluğu değişebilir. Termal geçişleri (+/0 ve 0/- geçişleri) kullanan spektroskopik tekniklerde, her bir durum dağılımı D_h, D_z ve D_e (+/0) ve (0/-) geçiş enerjilerine (D_e^{+/0}, D_e^{0/-}, D_z^{+/0}, D_z^{0/-}, D_h^{+/0} ve D_h^{0/-}) ayrılmıştır.

1.4 a-C'un ÖZELLİKLERİ:

1.4.1 a-C' un YAPISI:

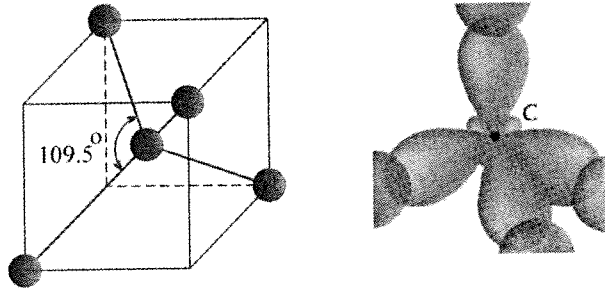
Karbon yoğun a-SiC daha önceden vurgulandığı gibi farklı özelliklere sahiptir ve a-SiC' un tam olarak anlaşılabilmesi için a-C'un özellikleri incelenmelidir (Robertson, 1992a, Robertson, 1992b, Robertson, 1986, Robertson, 1991, Robertson, 1987).

Karbon atomu sp¹, sp² ve sp³ hibritleşmelerini sağlayan dört tane değerlik elektronuna sahiptir.



Şekil 1.12 Karbon atomunun hibritleşmesi.

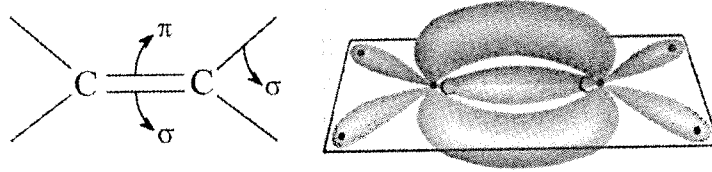
Karbonun sp³ hibritleşmesi, silisyumunkine benzer olarak tetrahedral yapıdadır (şekil 1.13). Tetrahedral yapıda, atomlar arasında 109° açı vardır ve her atom dört komşu atoma bağlanır. Değerlik bandı elektronları sp³ bağlarında (σ) yerleşmişlerdir. Bu elektronlardan dolayı tetrahedral yapı yalıtkan yada yarı iletkenidir.



Şekil 1.13 Sp³ hibritleşmesi yapmış karbon atomlarının tetrahedral yapısı.

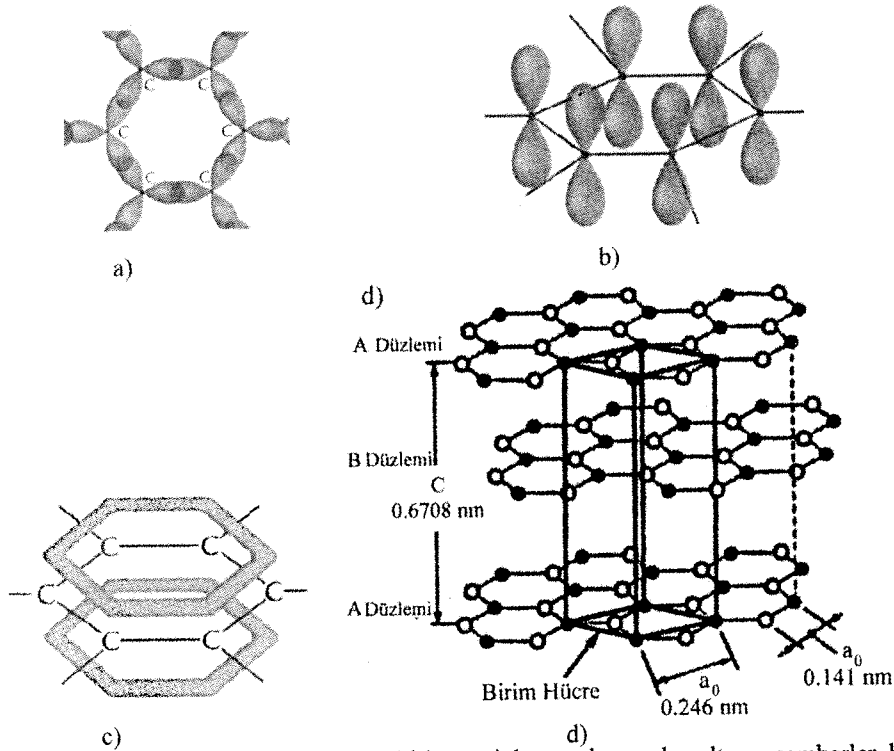
Sp² türü hibritleşmede atomlar üç komşu atoma bağlanarak şekil 1.12'de gösterildiği gibi düzlemsel (planar) yapıyı oluştururlar. Sp³ türü hibritleşmeden farklı olarak atomlar birbirleriyle 120°'lik açı yaparlar ve iki değişik bağ türüyle birbirlerine bağlanırlar. Bu bağlanmanın ilk çeşidi en yakın komşu atomları arasında oluşan ve amorf ağ yapısının iskeletini oluşturan σ türü bağlanmadır. σ türü bağlanma sp² ve sp³ türü hibritleşmede ortaktır. İkinci tür bağ, π bağı, ise hibritleşmemiş (serbest) veya yerleşmemiş p_z orbitallerinden

kaynaklanmaktadır. π orbitalleri sadece sp^2 ve sp^1 türü hibritleşmiş atomlarda bulunur. Etilen (C_2H_4) sp^2 türü hibritleşmiş karbon ve hidrojen atomlarından oluşmuş düzlemsel bir yapıdır.



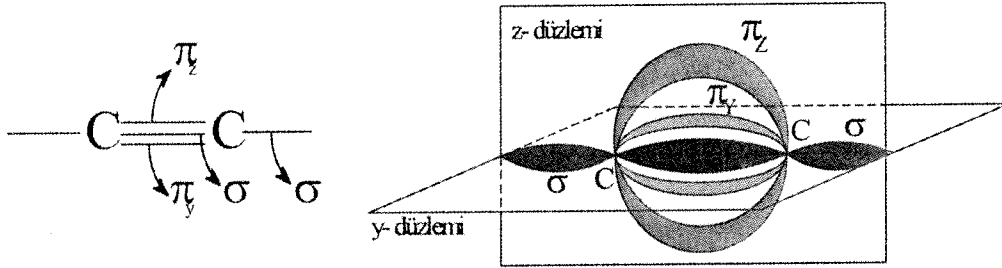
Şekil 1.14 Sp^2 türü hibritleşmiş karbon atomları σ ve π bağlarının yapısı

Düzlemsel sp^2 orbitalleri, hibritleşmemiş p_z orbitalleri arasındaki etkileşmelerin en uygun duruma gelebilmesi için altıgen halkaların oluşumu lehine hareket eder (şekil 1.15 a). Altıgen çemberlerdeki altı p_z orbitali birleşerek π bağlarını oluşturur (şekil 1.15 b). Bu altı elektron bütün olarak altıgen yapıya ait olur, bir başka deyişle π orbitallerinde yaygınlaşır. Altıgen halkalar sürekli biçimde birleşerek birbiri üzerine tekrarlama düzeni ABA olacak biçimde düzlemler oluştururlar (şekil 1.15 c). Altıgen halka düzlemleri birbirlerine π bağlı elektronlar arasındaki zayıf Vander Waals etkileşimiyle bağlanarak grafitik yapıyı oluştururlar (şekil 1.15 d).



Şekil 1.15 a) Üç sp^2 türü hibritleşmiş karbon' un birleşmesiyle meydana gelen altıgen çemberler, b) ve c) π bağlarının oluşması, d) grafitin yapısı.

sp^1 türü hibritleşmiş karbon atomları üçlü bağı doğrusal yapıyı oluşturur. İki karbon atomu birbirlerine bir σ ve iki π bağıyla bağlanır. π bağlarından biri z-düzleminde diğeri de y-düzlemindeyken, σ bağı bu düzlemlerin kesiti boyunca doğrusaldır (şekil 1.16). Asetilen (C_2H_6) doğrusal bağı yapıda, sp^1 türü hibritleşmiş karbon ve hidrojen atomlarına bir örnektir.

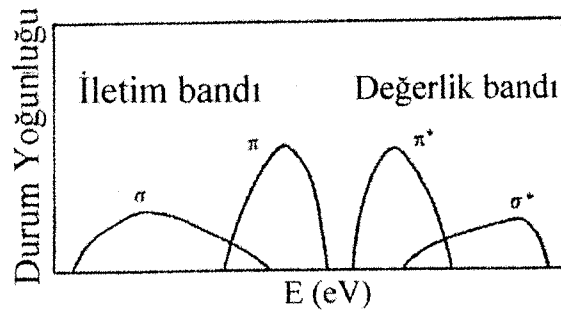


Şekil 1.16 sp^1 türü hibritleşmiş karbon atomlarının yapısı

Hibritleşme hem yapısal durumu hem de enerji bant yapısını etkiler. Diğer hibritleşme türleri arasından sp^2 türü hibritleşme, bağ yapısı açısından en güçlü olanıdır. Sonuç olarak, karbon için sp^2 hibritleşmesi sp^3 'den daha olasıdır. sp^1 türü hibritleşmiş yapılar ise en az kararlıdır çünkü iki zayıf π orbitalinin varlığı (π_z ve π_y) kararsızlığa yol açar.

1.4.2 a-C' un DURUM YOĞUNLUĞU DAĞILIMI:

sp^2 ve sp^1 türü hibritleşmiş a-C' un π durumları yasak enerji bant aralığı yapısını önemli ölçüde değiştirir. Yasak enerji aralığında, π durumları σ (dolu) ve σ^* (boş) durumları arasında yer alır. Bu nedenle, malzemenin elektronik ve optik özelliklerinde belirleyici olurlar.



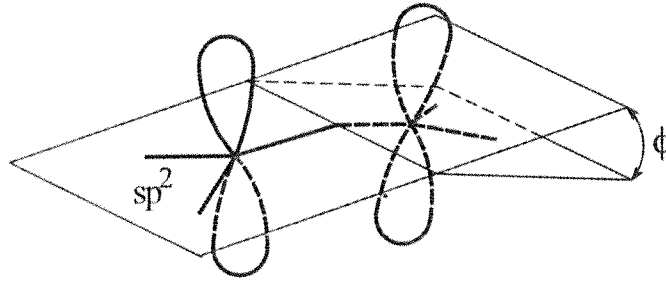
Şekil 1.17 Amorf karbon' un şematik elektronik bant yapısı

π durumlarının enerjisi Huckel modelle bulunabilir.

$$H = H_{\sigma} + H_{\pi} + H_{\sigma_{\pi}} \quad (1.12)$$

$$H_{\sigma_{\pi}} \approx 0 \quad (1.13)$$

Bu modelde, değerlik elektronlarının Hamiltonu (H) σ ve π durum enerjilerinin (H_{σ} ve H_{π}) birbirlerinden bağımsız ve bu durumların π ve σ düzlemlerinin bölgesel dik konfigürasyonları ile etkileşimlerinin minimize edilmesinden dolayı σ durumlarının π durumlarından ayrışması yani ($H_{\sigma_{\pi}}$) sıfır olması varsayılarak daha basit bir şekile getirilmiştir (şekil 1.18). Bunun ışığında eldeki problem, p_z orbitalleri sistemine indirgenmiş olur, bu da en yakın komşu etkileşim enerjilerinin hesaba katıldığı, tek elektron atomik orbital modelidir.



Şekil 1.18 Bir çift sp^2 molekülünün düzlemlerde birbirine göre konumu; ϕ burada dihedral açısını göstermektedir.

Sp^2 türü hibritleşmiş atomların oluşturdukları en basit topak bir çift bitişik π bağıdır (şekil 1.18). Bu topakta bir bağlayıcı (dolu) π ve bir itici (boş) π^* durumu mevcuttur.

$$E_b = -\beta \cos \phi \quad (1.14)$$

$$E_{ab} = +\beta \cos \phi \quad (1.15)$$

E_b ve E_{ab} sırasıyla π ve π^* durumları için bağlanma enerjileridir. Bitişik orbitallerin etkileşimlerinin maksimum ve toplam enerjinin minimum olması için, dihedral açısı sıfıra yaklaşmak ve orbitallerde kendilerini paralel olacak biçimde ayarlamak zorundadır. Bu

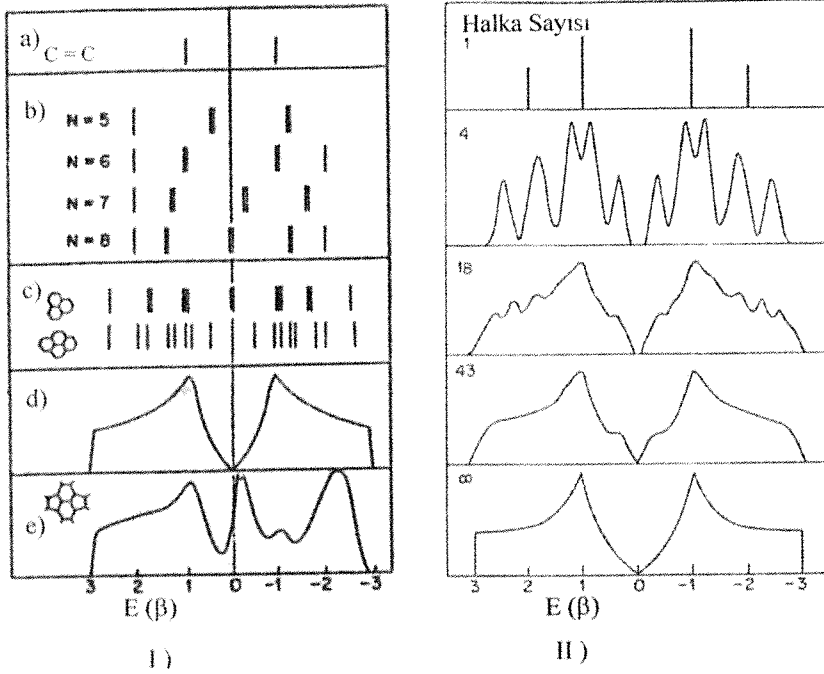
belirtilen şartlar hibrit karbon atomlarının kararlılığını anlamak için önemlidir. Sonuç olarak, yasak enerji aralığı en yüksek değerine ulaşarak daha kararlı bir yapı haline gelir.

1.4.3 OLEFİNİK VE AROMATİK YAPILARIN a-C' UN DURUM YOĞUNLUĞU DAĞILIMINA ETKİLERİ:

Olefinik yapı üç bağlı karbon atomlarının oluşturduğu doğrusal yapıdır. Aromatik yapı ise karbon atomlarının meydana getirdiği altıgen halka yapılarıdır. Genel olarak N tane köşesi olan düzenli tek ve düzlemsel halkalar için enerji özdeğerleri (E_n) (Robertson, 1986):

$$E_n = 2\beta \cos\left(\frac{2\pi n}{N}\right), n=1,2,\dots,N \quad (1.16)$$

Yukarıdaki denklemde $N=3$ ve $N=4$ durumları σ omurgasını yapısal olarak kararlı olabilmesi için çok fazla bozduğu için ihmal edilmiştir. Şekil 1.19 I' e göre E_n ' in tek sayılardaki çözümü yarı dolu seviyelerdir. Sadece $N=6$ da Fermi enerjinin ($E_F=0$) etrafında simetrik olarak dağılmış enerji seviyeleri yapıyı daha kararlı hale getirir. Olefinik yapı 6π elektronuna sahiptir ve bu oluşum için düğüm başına enerji $6\beta/6=\beta'$ ya eşittir. Aromatik yapıda düğüm başına enerji $8\beta/6=1.33\beta'$ 'dir. Bu değerler altıgen halkaların daha kararlı bir yapı oluşturduklarını göstermektedir. Dolayısıyla, altıgen halka bulunma ihtimali daha yüksektir ve yapı bu yönde eğilimlidir. 5 veya 7 kenarlı halkalar kararlı değildir. Topakların hacmi yeni halkaların eklenmesiyle arttıkça, π elektronlarının düğüm başına bağlanma enerjileri artar ve grafit gibi sonsuz sayıdaki altıgen halkaların oluşturduğu daha kararlı bir yapı meydana gelir. Sınırlı sayıdaki kenetlenmiş benzen halkalarının durum yoğunluğu dağılımı şekil 1.19 II' de verilmiştir. Halkaların sayısı 18'i geçtiği zaman durum yoğunluğu dağılımı yasak enerji aralığı olmayan grafitinkine dönüşür (şekil 1.20). Bu durum hacim etkisinin yasak enerji aralığının varlığına olan önemini göstermektedir. Optik aralığın olabilmesi için a-C film tümüyle sp^2 türünde bağlardan oluşmamalıdır, orta büyüklükteki sp^2 topakları sp^3 türü dokulu bölgelerin arasına gelişigüzel dağılmış bir biçimde olmalıdır.

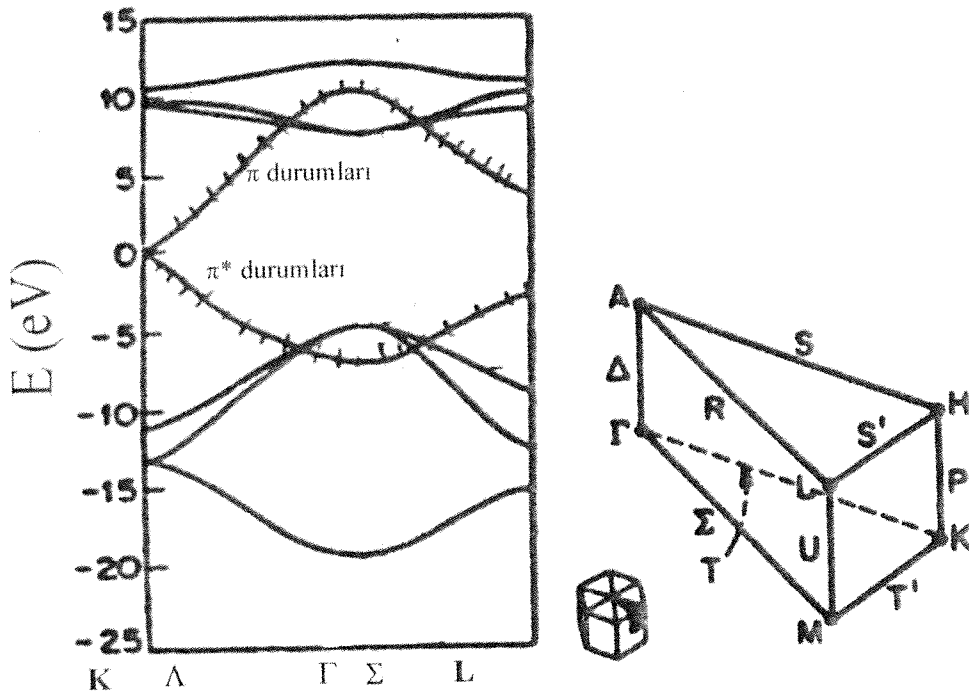


Şekil 1.19 I) π durum enerji dağılımları a) ethilen, b) düzlemsel çemberler $N=5-8$, c) üçlü kenetlenmiş çemberler ve dördü kenetlenmiş altıgen çemberler, d) tek grafit tabakası, e) iki beşgen ve iki yedigen çember içeren tabaka. II) kenetlenmiş altıgen çember topaklarının hacim artışına göre π bandı durum yoğunluğu (Robertson, 1986).

Aromatik adacık tipindeki yapı, yapının gerilme ve gevşemesinin bir sonucu olmalıdır. σ bağlı ağ yapısı tıpkı a-Si' unkiine benzer biçimde gerilmeyi rahatlatmak için gelişi güzel dağılmış sarkık bağlar yaratmaya eğilimi olabilir. Fakat, π bağları sp^2 ağını düzlemsel altıgen halkalar şeklinde güçlü bir biçimde tutar. σ ve π bağları arasındaki bu iki yarışan eğilimin sonucu olarak ve Phillips modelinin ışığı altında π bağ enerjisinin topaklardaki π orbitallerinin $\phi \approx 0$ olacak biçimde hizalanarak maksimum olacağı, ve belli bir boyuttan sonra gerilmeyi azaltmak için π türü bağlanmanın biteceği bununda topaklar arasında sp^3 dokulu bölgeleri baskın hale getireceği önerilebilir. Bu nedenle daha az enerji gerektirdiği için gerilmenin σ ' dan ziyade π bağlarının kırılmasıyla sağlandığı umulmaktadır. Bu gevşeme modeli a-Si' daki gibi rasgele biçimde yaratılan sarkık bağların gerilmeyi gevşettiği modelden temelden farklıdır.

a-C iki evreli yapı olarak düşünülebilir. Yapılan deneyler a-C' un 0.4-0.7 eV, a-C:H' da 1.6-2.7 eV arasında bir optik aralığa sahip olduğunu göstermektedir. Fakat grafitte $E_g = 0$ eV' dur (şekil 1.20). a-C:H' un enerji bant diyagramı (şekil 1.21 a) çeşitli büyüklükteki

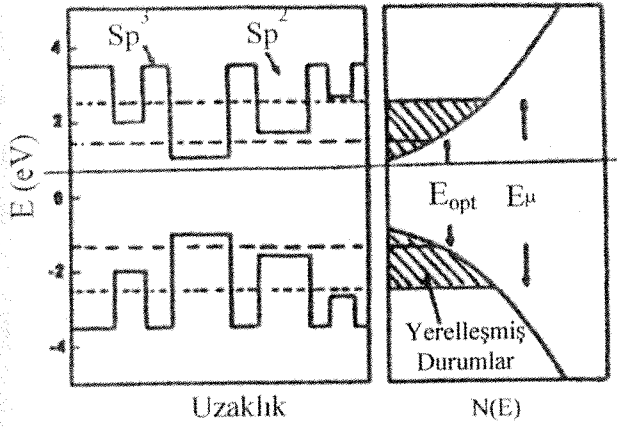
sp^2 benzeri topaklardan ötürü, az veya çok daha küçük enerji aralıkları içerir. Optik aralık ortalama topak hacmine bağlıdır. Şekil 1.22'de, a-C' un farklı sp^2 ve sp^3 yapıları için sıkı bağ yoluyla hesaplanmış elektronik durum yoğunlukları gösterilmiştir. Bu şekilde, π durumları içeren yapılarda, % 50'ye varan sp^3 bölgeleri olsa bile yasak enerji aralığı bulunmadığı gözlemlenmiştir. Dolayısıyla karmaşık yapı sp^2 bölgelerinin içinde yasak enerji aralığının açılması için yalnız sp^3 bölgelerinin bulunması yeterli değildir. Bunun olabilmesi için sp^2 bölgeleri karmaşık düzen yerine özel olarak ilişkilendirilmelidir. Daha düzenli yapılanmış orta büyüklükteki sp^2 adaları, tamamıyla karışık yapılanmış olanlara kıyasla daha fazla tercih edilir. Sonuç olarak π ve π^* durumları hem bant etek durumlarının dağılımını hem de yasak enerji aralığının genişliğini belirler, yasak enerji aralığının her iki yanından da uzakta olan σ durumlarının etkisi ise göz ardı edilebilir.



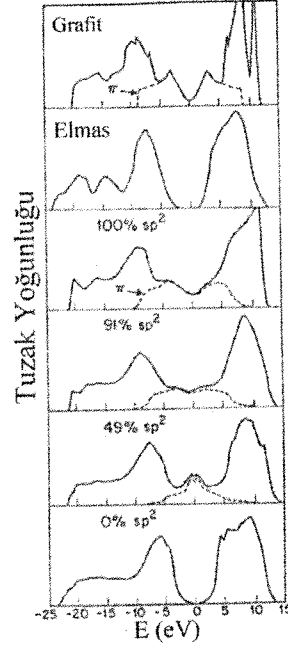
Şekil 1.20 Grafit ve elmasın farklı yönlerdeki enerji bant yapıları (Robertson, 1986)..

a-C' ün mobilite aralığı optik aralıktan daha geniştir. Mobilite aralığı π bağı topaklar arasındaki sp^3 sınır bölgelerinin aralığı ile belirlenir. Bu daha geniş aralıklar küçük aralıklı adacıklara hapis olmuş π -elektronlarının hareketlerine engel oluştururlar. Adalar arasındaki

elektrik iletimi çevredeki sp^3 bölgelerinden tünelleme ile gerçekleşir. Bu bölgelerin geniş olması mobilite aralıklarının da genişlemesini sağlar.



Şekil 1.21 Şematik olarak a-C:H'nin enerji bant yapısı.



Şekil 1.22 Tek bir grafit düzlemi, elmas ve dört farklı ağ için Beeman et al. modeliyle yerel durum yoğunlukları (Beeman, 1984).

1.4.4 a-C' da OPTİK GEÇİŞLER:

a-C' da üç temel optik geçiş bulunur:

- 1) Yerelden yerele ($\pi \rightarrow \pi^*$).
- 2) Yaygından yerele ($\sigma \rightarrow \pi^*$).
- Yerelden yaygına ($\pi \rightarrow \sigma^*$).
- 3) Yaygından yaygına ($\sigma \rightarrow \sigma^*$).

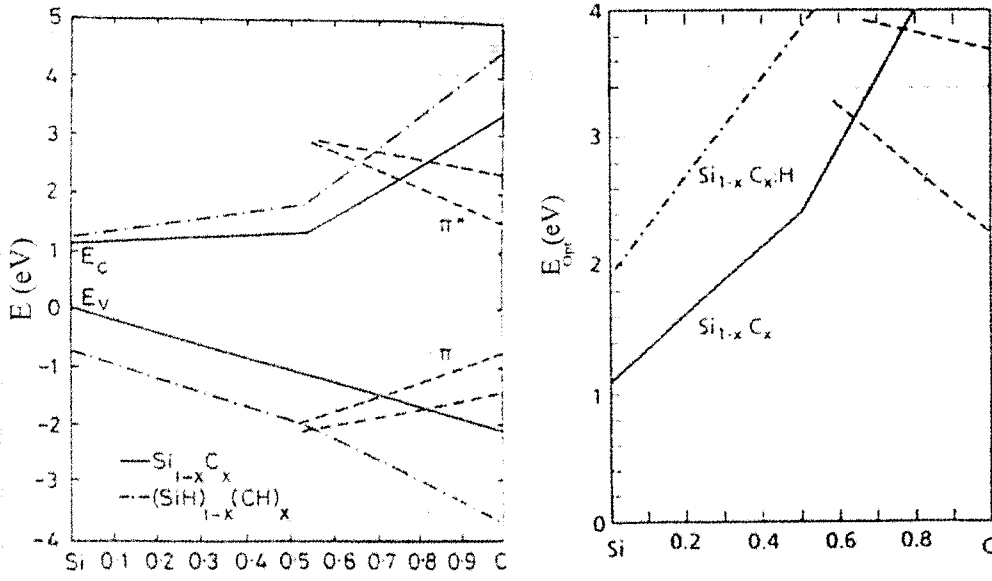
a-C yapısında yerelleşmiş π bağlarından kaynaklanan ilk ve son durumlar aynı bölgede buldukları için yerelden yerele geçişlerin olasılığı çok yüksektir. Yaygından yaygına ve yaygından yerele geçişlerin optik matris elemanları benzerdir. a-C' unkinin aksine a-Si' de ilk ve son durumlar genellikle birbirinden çok uzakta olması nedeniyle yerelden yerele geçişler oldukça azdır.

Hidrojenlemenin a-C' daki optik geçiş mekanizmaları üzerinde önemli etkileri vardır. Hidrojenleme a-C' daki sp^2 topaklarının hacimlerini azaltarak, sp^3 türü hibritleşmenin sp^2 ' ye göre artmasını sağlar. Topak hacimlerinin azalması bant aralığının büyümesine yol açarak görünür bölgede etkin ışık birleşmeleri destekleyebilir. Çünkü, optik olarak uyarılmış elektron-hol çiftleri sp^3 türü dokulu bölgelerin bir enerji engeli oluşturmaları nedeniyle aynı topak içinde kalabilirler ve etkili bir biçimde birleşerek ışımaya neden olabilirler. Hidrojenlemenin a-C üzerinde güçlü etkileri olmasına rağmen, π durumlarının etkileri hesaba katıldığı zaman, bant aralığı yapısına etkisi ihmal edilebilir. Hidrojenlemeyle yoğunluğu artan H-C (sp^3) ve H-C (sp^2) σ ve σ^* durumları E_F ' in her iki tarafında en az 2.5 eV uzaklıkta bulunurlar. σ ve σ^* durumları arasında yer alan π durumlarının etkisi baskındır.

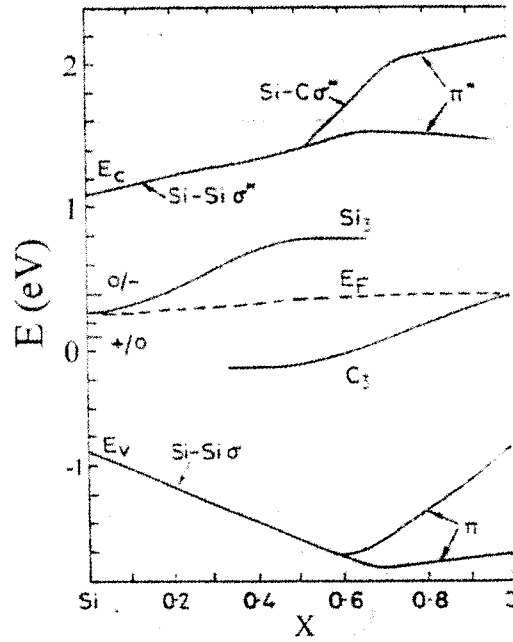
1.5 a-Si_{1-x}C_x' ün ENERJİ BANT YAPISI:

a-Si_{1-x}C_x' in özellikleri a-Si ve a-C' un özellikleri beraberce düşünülerek çok daha kolay ve düzgün bir biçimde anlaşılabilir. a-Si' un özellikleri $x < 0.5$ iken baskın hale gelir ve benzer biçimde $x > 0.5$ iken de a-C' un özellikleri yapıda baskın hale gelir. Karbon miktarı arttıkça dört bağlantılı (sp^3) a-Si yapının elektriksel özellikleri topaklı aromatik (sp^2) karbonunkine dönüşür.

Silisyum zengin bölgede Si-Si σ bağları bulunur. Filme düşük yoğunluklarda karbon eklenirse daha güçlü Si-C σ bağları oluşur ve bu da yasak enerji aralığının artmasına neden olur (şekil 1.22). Karbon atomları değerlik bandını iletim bandından daha fazla etkiler. Si-C σ bağları Si-Si σ bağlarına göre daha güçlü bağlandığı için değerlik bandı iletim bandına göre daha keskin bir şekilde dikleşir (Şekil 1.22). Karbon miktarı daha fazla olduğu zaman karbon atomları arasında π bağları oluşur. Yasak enerji aralığı $x \approx 0.6$ civarında en yüksek değerine ulaşır bu noktada σ ve π türü bant etekleri birbirlerini keserler (şekil 1.22 a). $x > 0.6$ olduğu zaman yasak enerji aralığı azalmaya başlar.



Şekil 1.22 a) Görsel kristal yaklaşımına (VCA) göre sp^3 bağlı $Si_{1-x}C_x$ ve $(SiH)_{1-x}(CH)_x$ bant kenarı enerjilerinin π bant kenarlarının şematik konumuyla beraber hesaplanmış bileşim değişimi (Robertson, 1992a).



Şekil 1.23. a-SiC'nin bant eteğinin değişimi ve kusur seviyeleri (Robertson, 1992a).

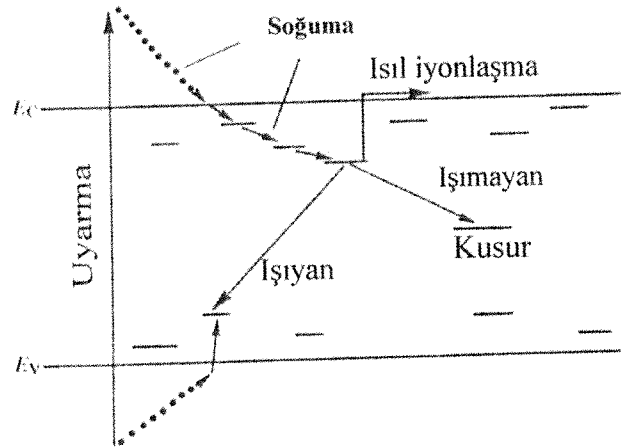
a-SiC'deki kusurlar, saf a-Si ve a-C'daki kusurların özelliklerinin senteziyle daha iyi anlaşılabilir. σ kusurları, tetrahedral olarak bağlanmış sp^3 türü SiC'de bulunur. Kusurlar, silisyum yoğun ve karbon yoğun bölgeler için Si_3 ve C_3 (Şekil 1.23) ile simgelenmiştir. Karbonun silisyumdan daha fazla elektronegatif olmasından dolayı C_3 kusurlarının enerjisi, Si_3 'ün kusurlarının enerjisinden daha düşüktür. Buna bağlı olarak Si_3 'ten C_3 'e yük transferi

Si_3^+ ve C_3^- olacak şekilde gerçekleşmektedir. π kusurları ise π bağlı tek-üyelî topaklarda ya da π bağlı topakların sınırında oluşur. Bu modeller kusur havuzu modeli ışığında tekrar gözden geçirilmelidir.

1.6 a-Si:H'da OPTİK GEÇİŞLER:

a-SiC:H'ün optik özellikleri de önemli ölçüde filmdeki karbon ve hidrojen yoğunluklarına bağlıdır. Yasak enerji aralığının en önemli iki parametresi olan optik enerji aralığı ve bant eteği, yapıdaki düzensizlik ve kusur yoğunluğunun artışıyla genişler. a-SiC:H filmlerindeki karbon yoğunluğunun artışı, yapıdaki bu düzensizlik ve kusur yoğunluğu artışıyla güçlendirir. Hidrojen, kusur yoğunluğunu belli bir seviyeye kadar düşürmekle beraber filme büyük oranlarda katıldığı zaman kusur yaratan bir kaynak olur.

Fotoişma, a-SiC:H'deki birleşme mekanizmalarını ve bu mekanizmalara katılan durumların enerjilerini analiz etmemizi sağlayan, deneysel bir analiz yöntemidir. İşma gözlemleyebilmek için, ışıyan geçişlerin yasak enerji aralığında gerçekleşmesi gerekir. Diğer taraftan, ışımayan birleşmelerle ilgili bilgi işma şiddetinden sağlanabilmektedir. İşma ölçümleri, yüksek sıcaklıklarda ışımayan geçişlerin artması nedeniyle genellikle oda sıcaklığında yapılmaktadır. Fakat oda sıcaklığında işma şiddeti düşük olduğu için ölçülmesi zordur.



Şekil 1.24. Işıyan ve ışımayan geçişleri gösteren diyagram

a-SiC:H' de birleşme süreci, çok daha hızlı olan soğuma sürecinin arkasından başlar (Street, 1991). Soğuma bant veya bant eteklerindeki durumlar arasındaki çeşitli esnek olmayan geçişleri kapsar. İlk olarak yaygın durumlardaki taşıyıcılar bir durumdan diğerine

saçılırken, fonon yayınlamak enerji kaybederler. Yerel durumlar arasındaki geçişler ya doğrudan tünellemeyle, ya da taşıyıcının mobilite eşiğinin ötesine uyarılarak başka bir yerel durum tarafından tekrar yakalandığı çoklu tutsaklama mekanizmasıyla olur.

Düşük sıcaklıklarda bant eteklerindeki soğuma, yerel durumlar arasındaki tünelleme ile olmaktadır. Düşük sıcaklık sadece düşük enerjili durumlara geçişlere izin verir. Tünelleme mekanizması sadece düşük sıcaklıklarda, elektron ve hollerin hareketsiz olduğu durumda başattır. Komşu bir bölgeye geçiş olasılığı daha sonra bahsedilecek olan ışılan geçişlerdeki örtüşme faktörü ile aynıdır (denklem 1.17).

Işıyan geçişler fotoışmanın kaynağını oluşturur. Enerji ekseninde ışılan, yukarıdaki bir durumdan aşağıdaki bir duruma $\hbar\omega$ kadar bir foton enerjisi yayınlayan geçişler için tanımlanan ışılan birleşme hızı P_{em} , Fermi altın kuralına göre aşağıdaki biçimde verilir:

$$P_{em} = (2\pi/\hbar) |M|^2 \delta(E_1 - E_0 + \hbar\omega) \quad (1.17)$$

Burada δ fonksiyonu enerjinin korunumunu gösterir, ve M geçiş matris elemanıdır.

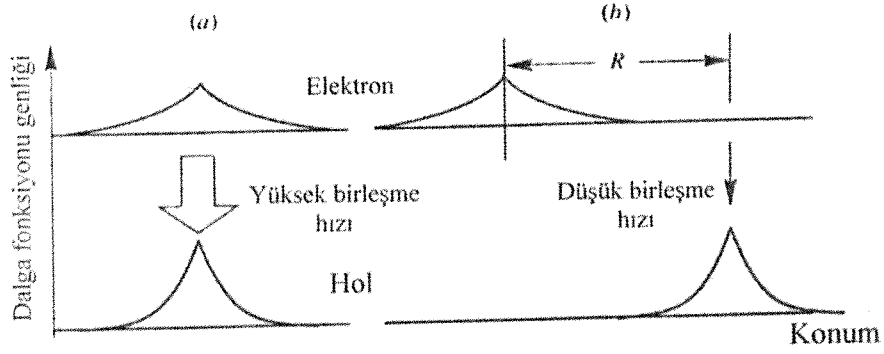
$$M = M_0 J(\phi_e, \phi_h) \quad (1.18)$$

J ise elektron ve hollerin dalga fonksiyonlarının örtüşme integralidir:

$$J \approx \int \exp\left(-\frac{r}{R_{0e}}\right) \exp\left(-\frac{R-r}{R_{0h}}\right) d^3r \approx \exp\left(-\frac{R}{R_{0e}}\right) \quad (1.19)$$

R_{0e} ve R_{0h} elektron ve holler için yerelleşme yarıçaplarıdır. İki değişik birleşme mümkündür. İlk tür birleşmede, elektron ve hol neredeyse tamamıyla uzaysal olarak örtüşürler ve birleşme ömrü 10^{-8} s mertebesindedir. Bu türde, birleşme hızı çok yüksektir ve π durumlarının tamamıyla örtüştüğü karbon zengin a-SiC:H' deki adacıklarda bu tür ışımaya daha da olasıdır. Coulomb etkileşmesiyle elektron ve holün birlikteliğinden oluşan eksiton veya yaygın bir durumla yerel bir durum arasındaki geçiş bu çeşit birleşmenin örnekleridir. Denklemde 1.19' da görüldüğü üzere dalgafonksiyonu, $r \gg R_{0e}$ için örtüşme integrali basitleşir. İkinci türde geçişler, uzaysal olarak birbirlerinden yerelleşme yarıçaplarından daha geniş R kadar bir

mesafeyle ayrılmış yerel elektron ve holler arasında gerçekleşir. $R \gg R_{0e}$ olan durumlar arasındaki geçiş düşük olasılığa sahip olduğu için ışınma ömrü uzundur. Bu birleşme mekanizmasına ışılan tünelleme denir ve her iki bant eteğinde yerel durumlar olduğu zaman meydana gelir. Bu ışınma türü silisyum zengin a-SiC:H için daha olasıdır.



Şekil 1.25. Tümüyle veya kısmen örtüşen dalga fonksiyonlarının diyagramı.

Fonon yardımcı geçişlerin en yüksek oranı en hızlı ışılan geçişlerden 10^4-10^5 kez daha büyüktür. Bu yüzden ışınma, taşıyıcıların çoğunluğunun soğumayla yeterince düşük enerjili durum yoğunluğuna ulaştığı ve burada fonon yardımcı geçişlerin komşu düğümlere zayıf örtüşmelerden dolayı daha çok saf dışı kaldığı durumda meydana gelir.

Işımayan geçişlerde, soğumada olduğu gibi uyarılma enerjisi fononlara dönüşür. Bir taşıyıcının enerjisini (E) tek fononla kaybetme hızı (Mott, 1979):

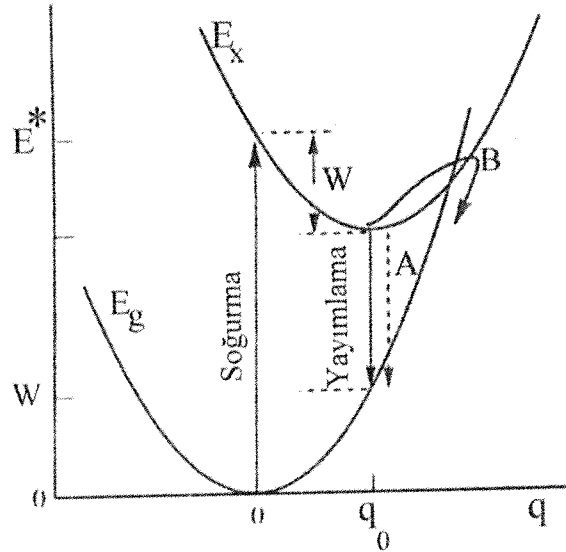
$$\frac{dE}{dt} = h\omega_0 P_{nr}(E) = h\omega_0^2 \left(\frac{2\pi B^2 N(E)}{Mv_s^2} \right) \quad (1.20)$$

ile verilir, bu eşitlikte $P_{nr}(E)$ ışılan geçiş hızı, B bozulma potansiyeli, N durum yoğunluğu, M atomik kütle ve v_s ise ses hızıdır. Bir fonon titreşimi sırasında kaybolan fonon enerjisi için ışılan geçiş hızının maksimumu yaklaşık $h\omega_0$ 'dir. Bu hız, mobilite sınırının ötesindeki elektron ve holler için beklenen bir değerdir.

Elektron-hol çiftinin birleşmesi yada taşıyıcıların derin tuzaklar tarafından yakalanması, bir fononun ortaya çıkaracağı enerjiden çok daha büyük bir enerji ortaya çıkartır. Çoklu fonon birleşmesi şekil 1.26'da A geçişi olarak gösterilmiştir. n tane fononun eşzamanlı yayılma olasılığı (Stoneham, 1977):

$$P_A = \omega_0 \exp\left(-\frac{\gamma(E_c - W)}{h\omega_0}\right) \quad (1.21)$$

bu eşitlikte γ elektron-fonon etkileşiminin kuvvetine bağlı ve 1 ile 2 değerleri arasında bir sabittir. Bu hız geçiş enerjisi arttığı oranda hızlı bir şekilde azalır. Fonon etkileşimi güçlü olunca alternatif bir birleşme mekanizması olasıdır (Şekil 1.26'da B). Bu mekanizmada taşıyıcı düşük enerji seviyesinin uyarılmış bir durumuna geçiş yaparak, fonon yayılmasıyla birlikte temel duruma geri döner.



Şekil 1.26. Güçlü fonon etkileşimi olan bir maddede optik soğurma ve birleşmenin şeması. A ve B fonon desteğiyle ışımaya geçişleri göstermektedir.

$$E_y(q) = Aq^2 \quad (1.22)$$

$$E_x(q) = E^* + Aq^2 - Bq \quad (1.23)$$

$$P_B = \omega_0 \exp\left(-\frac{W_x}{kT}\right) \quad (1.24)$$

$$W_x = W \left(\frac{E^*}{2W - 1} \right)^2 \quad (1.25)$$

Bariyer üzerinden, ısı destekli geçiş olasılığı düşük sıcaklıklarda azalır. Böylece çoklu fonon mekanizması diğer mekanizmalara oranla daha baskınlaşır. Elektron-hol etkileşimi

güçlendikçe, uyarılma enerjisi (W_x) azalır. Geçiş hızlarının uyarılma enerjisi ise elektron-hol etkileşmesi zayıfladıkça daha yüksek değerler alır. $\hbar\omega/2k$ 'den düşük değerler için sıcaklık bağımlılığı yoktur. Bunlara ek olarak kusurlar da, yoğunlukları 10^{17}cm^{-3} 'ü aştığında yada sıcaklık 100 K'den yüksek olduğunda birleşme yolları oluştururlar. Bu mekanizmada birleşme taşıyıcıların mobilitesine ve sıcaklığa bağlıdır.

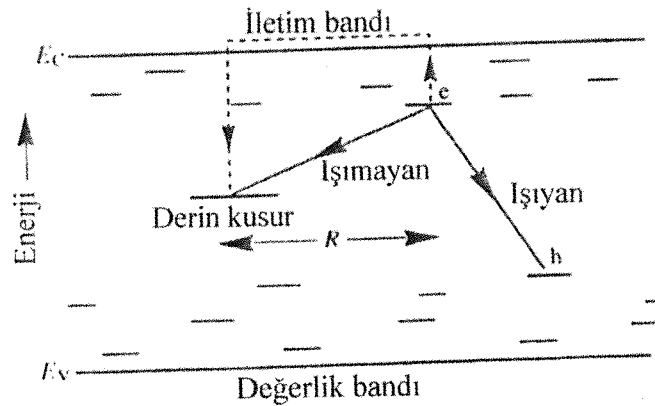
Düşük sıcaklıklarda ve kusur yoğunluğu 10^{17}cm^{-3} 'den büyük olduğunda ışıma şiddeti hızlı bir şekilde azalır ve 10^{18}cm^{-3} 'den büyük değerlerde ise gözlemlenemeyecek hale gelir. Çünkü bu şartlarda elektron ve holler bant eteklerinde tuzaklanmış, nispeten hareketsiz durumdadırlar ve geçişler sadece tünelleme ile gerçekleşebilmektedir. Elektronun tünelleme hızı:

$$P = \omega_0 \exp\left(-\frac{2R}{R_0}\right) \quad (1.26)$$

bu eşitlikte R_0 bant eteği elektronunun yerleşme yarı çapıdır. Birleşme süresi ise:

$$\tau_R = \tau_0 \exp\left(\frac{2R}{R_0}\right) \quad (1.27)$$

τ_0 yaklaşık 10^{-8} s'dir.



Şekil 1.27. Tünellemeyle veya bant kenarına ısıl uyarılma yolu ile gerçekleşen bant etekleri ışısyan birleşmesi ve bant kusur birleşmesi.

Kritik geçiş mesafesi, R_c , kusurun elektrona R_c ' den daha fazla yaklaşıp ışımayan tünellemenin ışılan birleşmeden daha olası olduğu durum olarak tanımlanmıştır.

$$R_c = \frac{1}{2} R_0 \ln(v_0 \tau) \quad (1.28)$$

Burada v_0 fonon frekansı ($\approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$) olarak alınmıştır.

Işıma verimliliği en yakın kusurdan R_c mesafesinden daha uzakta yaratılan elektron-hol çiftlerinin oranı olarak ifade edilmektedir. Rasgele dağılmış kusurlar için mesafelerin dağılımları en yakın komşu dağılım fonksiyonu $G(R)$ ile verilir;

$$G(R) = 4\pi R^2 N \exp\left(-\frac{4\pi R^3 N}{3}\right) \quad (1.29)$$

Işıma verimliliği, y_L ;

$$y_L = \int_{R_c}^{\infty} G(R) dR = \exp\left(-\frac{4\pi R_c^3 N}{3}\right) \quad (1.30)$$

Yüksek sıcaklıklarda (100 K'in üzerinde), kusur birleşme mekanizması tünelleme mekanizmasından, hareketli elektron veya holün bir kusur tarafından doğrudan yakalandığı mekanizmaya hızlı biçimde dönüşür. Yakalama hızı yakalama etkin kesit alanı σ' y tanımlar ve serbest taşıyıcı ömrü de:

$$\tau_F^{-1} = \sigma_c v_c N_D \quad (1.31)$$

olur. Bu eşitlikte v_c taşıyıcıların hızını belirtmektedir. Yakalama uzunluğu saçılma ortalama serbest yol alma mesafesinden büyük olduğu zaman, yakalama difüzyon ağırlıklıdır ve bu durumda taşıyıcının ömrü aşağıdaki şekilde verilir;

$$\tau_F^{-1} = 4\pi d N_D D \quad (1.32)$$

burada D difüzyon katsayısıdır. Yakalama uzunluğu daha küçükse bu kez difüzyonun yerine balistik hareket göz önüne alınmalıdır. Fakat bu durumlar arasında fazla bir fark bulunmamaktadır. Difüzyon katsayısı ile serbest taşıyıcı mobilitesi arasındaki bağıntı:

$$\mu_0 = \frac{eD}{kT} = \frac{ea_E v_c}{6kT} \quad (1.33)$$

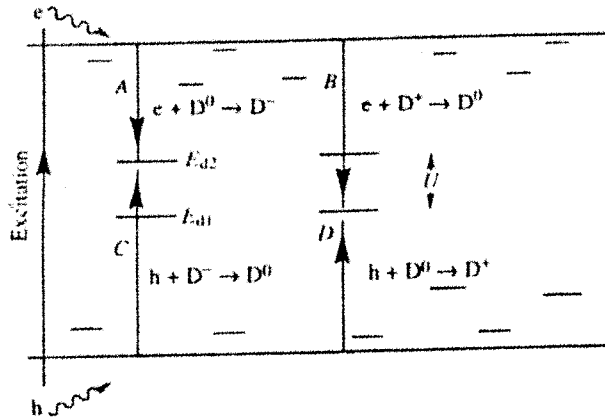
Burada a_E , taşıyıcıların saçılma ortalama serbest yol alma uzunluğudur.

$$\mu_0 \tau_f = \mu_D \tau \quad (1.34)$$

Bu iki denklemin birleştirilmesinden aşağıdaki eşitlikler elde edilir;

Balistik durumda:
$$\sigma_c = \left(\frac{ea_e}{6kT} \right) \frac{1}{\mu_D \tau N_D} \quad (1.35)$$

Difüzyon durumunda:
$$d = \left(\frac{e}{4\pi kT} \right) \frac{1}{\mu_D \tau N_D} \quad (1.36)$$



Şekil 1.28. Tuzaklar yolu ile birleşme. (Dolaylı birleşme)

Elektron ve hollerin sarkık bağ kusurlarına tuzaklandığı dört olası geçiş bulunmaktadır (şekil 1.28). Eğer kusurlar yüksüz ise elektron veya holleri yakalayabilirler. Dolayısıyla, değişen kusur yoğunluğuyla birlikte $(\mu_D \tau)_e$, $(\mu_D \tau)_h$ ' la orantılıdır. Eğer eldeki film katkılarırsa

ve kusurlar yüklü hale getirilirse, eksi yüklü kusurlar holleri yakalayabilir veya tam tersi olarak artı yüklü kusurlar elektronları yakalayabilirler.

Düşük sıcaklıklardaki tünelleme mekanizması ve yüksek sıcaklıklardaki taşıyıcıların kusurlar tarafından yakalanma mekanizması, orta sıcaklıklarda buluşurlar. Taşıyıcıların ısı uyarılma ile mobilite sınırına hareketi bant eteğindeki durumlar tarafından tekrar tuzaklanmalarıyla devam eder. Taşıyıcı bir kusurdan çok uzakta olduğu zaman, kusura tünelleme olasılığı çok düşüktür ama kusura yaklaştığı zaman bu olasılık üstel olarak artar. Kesit alanı bu yüzden, değişik düğümlerin her bir düğüm üzerinde geçen süreyle ağırlıklaştırılmış olasılıkları üzerinden yapılan toplama eşittir. Tünelleme mekanizmasının başat olduğu düşük sıcaklıklarda, taşıyıcı zamanın büyük çoğunluğunu tek bir bant eteği durumunda geçirirken, sıcaklık yükseldikçe ve taşıyıcı daha hareketli oldukça doğrudan yakalama işlemi baskın duruma gelir. Kusur birleşmesi bütünüyle olmasa da baskın biçimde ışımayan bir süreçtir.

BÖLÜM 2

A-Si_{1-x}C_x:H FİMLERİN BİRİKTİRİLMESİ VE P-I-N YAPI ÜRETİMİ

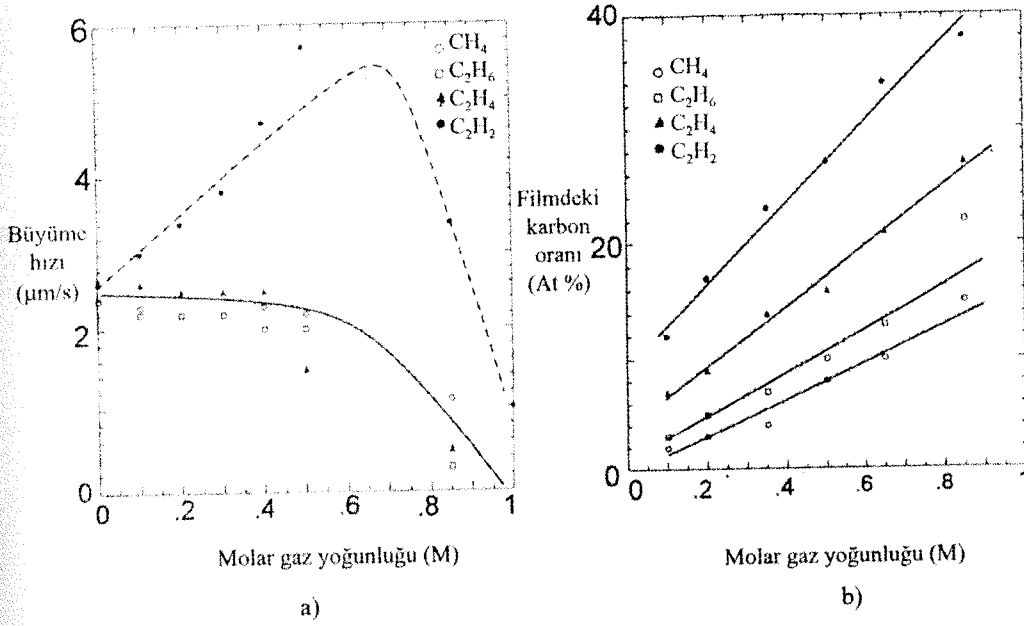
2.1 A-Si_{1-x}C_x:H FİMLERDEKİ PLAZMA ATMOSFERİ BAĞIMLILIĞI

Hidrojenlenmiş amorf silisyum karbür filmlerin hazırlığında kullanılan teknikler ve parametreler malzemenin istenilen özelliklerde oluşması için önemli bir rol oynamaktadır. a-SiC filmlerin oluşturulması için plazma destekli kimyasal buhar biriktirme sistemi (PECVD) kullanılmaktadır. PECVD’ de karbon kaynağı olan hidrokarbon gazları metan; (CH₄), etan (C₂H₆), etilen (C₂H₄) ve asetilen (C₂H₂)’ dir. Hidrokarbon gaz türünün değişikliği malzemenin optik yasak enerji aralığı, kırılma endisi v.b gibi özelliklerini değiştirebilmektedir. Molar gaz yoğunluğu SiH₄ ve hidrojenlenmiş karbon kaynağı gazının (C_xH_y) karışım oranına göre belirlenmektedir.

$$M = Q_{C_xH_y} / (Q_{C_xH_y} + Q_{SiH_4}) \quad (2.1)$$

burada $Q_{C_xH_y}$ ve Q_{SiH_4} ilgili gazların akış hızlarıdır. Değişik hidrokarbon kaynakları için büyütme oranları şekil 2.1 a’ da verilmiştir.

C₂H₂’ nin büyüme oranı diğer hidrokarbon gazlarına göre önemli ölçüde yüksek iken, diğer üç hidrokarbon gazı için hemen hemen aynıdır. a-C:H’ ın C₂H₆, C₂H₄ ve CH₄ kullanılarak çok uzun büyütme zamanları altında bile hazırlanamayacağı açıktır. Filmdeki karbon yoğunluğu, molar gaz yoğunluğunun fonksiyonu olarak şekil 2.1 b’de gösterilmiştir. Karbon yoğunluğu hidrokarbon gazlarındaki karbon miktarıyla doğru orantılıdır. Buna göre, asetilen yüksek karbon yoğunluğu elde etmek için en uygun kaynaktır. Diğer taraftan metan en az karbon miktarına sahip olmakla beraber, büyütülen filmde en az karbon yoğunluğunu sağlamaktadır. Aynı karbon yoğunluğu çeşitli hidrokarbon gazların uygun molar gaz yoğunlukları kullanılarak da elde edilebilir.

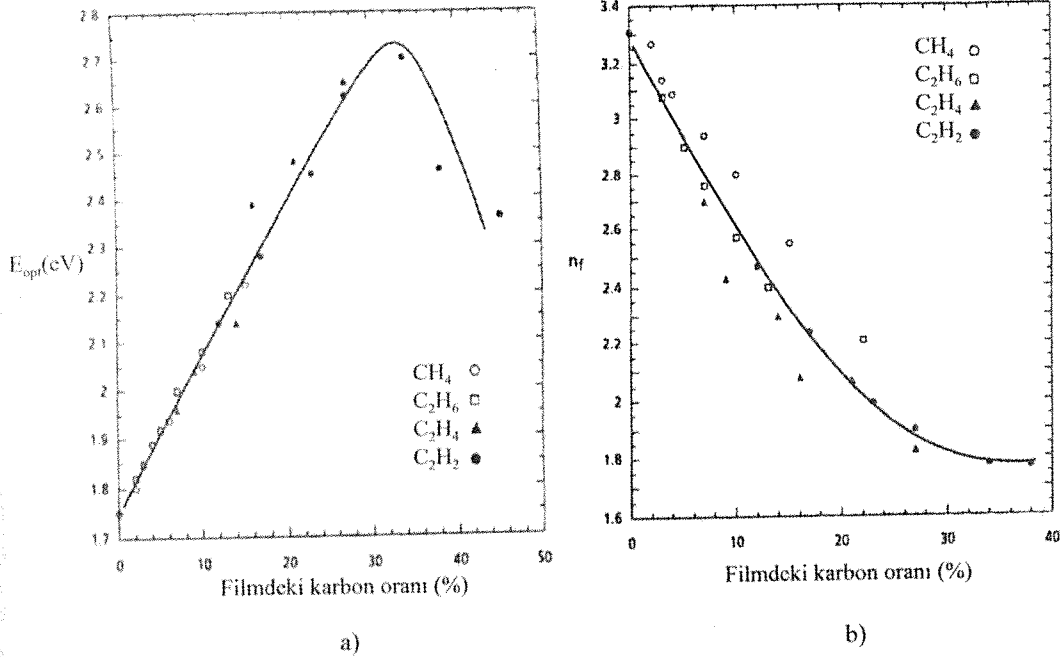


Şekil 2.1. a) a-SiC_x:H filmler için büyüme oranına karşılık molar gaz yoğunluğu (M), b) Karbon miktarına karşılık molar gaz yoğunluğu (Kuhman, 1989).

Büyüme oranı SiH₄ gazının akış hızıyla belirlenmektedir. CH₄' ün plazma tarafından ayrıştırılması zor olmayabilir fakat dörtlü (tetrahedral) bağları oluşturan karbon atomlarının filme katılması çok zor olacaktır ve bu işlem ancak silisyum atomlarının varlığıyla hızlandırılabilir.

Yasak enerji aralığı filmdeki karbon miktarına doğrudan bağlı olup hidrokarbon gazının çeşidinden bağımsızdır. Buna karşılık, optik yasak enerji aralığının yüksek olması için, yüksek karbon içerikli asetilen gibi hidrokarbon gazlarının kullanılması avantajlıdır. Şekil 2.1 b'ye göre metan veya etan gazı kullanarak filmde %20'lik karbon yoğunluğu elde etmek zor, hatta imkansızdır. Şekil 2.2 a'da a-SiC:H' ün optik yasak enerji aralığının enerji spektrumunun görünür bölgesinde istenilen değere ayarlanabileceği görülmektedir. Bu özellik LED üretiminde kullanılması için bu malzemeyi yeterli kılmaktadır.

Optik yasak enerji aralığında yapıldığı gibi kırılma endisinde de filmdeki karbon yoğunluğu ayarlanarak değiştirilebilir. Kırılma endisi hidrokarbon çeşidinden bağımsızdır; fakat 1.8' e yakın küçük bir kırılma endisi elde etme için, optik yasak enerji aralığında uygulanan yol izlenerek asetilen gibi yüksek miktarda karbon içeren gazlar kullanılmaktadır.



Şekil 2.2. a) a-SiC_x:H filmde optik yasak enerji aralığına karşılık karbon miktarı, b) Kırılma endisine karşılık karbon miktarı (Kuhman, 1989).

Hidrokarbon gazlarının filme karbon eklemesi yönünden verimi, her molekülün bir radikal türü yaratması için gereken enerji incelenerek anlaşılabilir. Plazmada metan molekülünden C-H radikalinin yaratılması 4.3 eV veya daha fazla bir enerji gerektirir (Kuhman, 1989). Etandaki iki karbon molekülünün filme karbon eklemesinde iki avantajı vardır. C-C bağları kırılması için nispeten daha az enerji gerektirir (3.6 eV veya daha fazla) ve bu kırılma iki metil radikal türü oluşturur. Doymamış iki gaz olan etilen ve asetilen gazlarında radikalın ortaya çıkması için ikili veya üçlü bağların kırılması daha da az enerji gerektirmektedir. Buna ilaveten, her radikalın iki potansiyel bağlanma bölgesi içermesi örnekteki reaksiyonun olma ihtimalini arttırmaktadır.

Tablo 2.1'nin sonuçları doymamış gazların özellikle C₂H₂'nin diğer doymuş iki gaza oranla yüksek derecede reaktif olduğunu göstermektedir. Sabit gaz yoğunluğunda filme, doymamış gazlar (etilen ve asetilen) kullanarak doymuş gazlara oranla daha fazla karbon eklenebilir. Bu nedenle daha kolay bulunabilen etilen gazı karbon kaynağı olarak kullanılmıştır. Fakat üretilen filmlerin yapısı çeşitlilik gösterdiğinden dolayı biriktirme işleminde kullanılan gazlar için plazma reaksiyonlarının gözden geçirilmesi zorunludur.

Tablo 2.1. Hidrokarbon gazlarının bağ enerjileri (Kuhman, 1989)

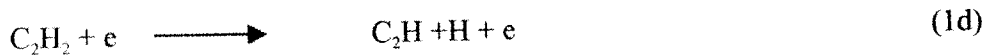
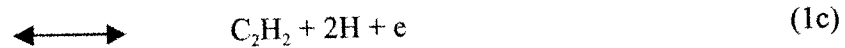
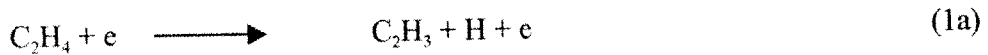
C kaynağı gazlar	Oluşan radikaller	Gerekli enerji
CH ₄	CH ₃	4.3 eV
C ₂ H ₆	2 CH ₃	3.6 eV
C ₂ H ₄	CH ₂ -CH ₂	2.7 eV
C ₂ H ₂	CH-CH ₂	1.8 eV

2.1.1. PLAZMA REAKSİYONLARI:

Gaz molekülleri plazma ortamına girince yüksek enerjili plazma parçacıklarıyla çarpışarak bazı elektron ve/veya atomlarını kaybederler. Açığa çıkan elektronlar ve yüklü atomlar elektrik sinyaliyle titreşebildiklerinden aslında plazma ortamının sürekliliğini sağlayan plazma parçacıklarını oluştururlar. Bunların içinde, parçalanmış moleküllerin (radikaller, iyonlar) enerjisi oldukça düşüktür, ancak gaz molekülleriyle yada birbirleriyle kimyasal tepkimeye girebilirler. Öteyandan, açığa çıkan elektronlar elektrik alan değişimine (radyo frekanslı sinyal, RF) uygun olarak hızlanabildiklerinden molekül bağlarını kırabilecek kadar (birkaç eV) enerji kazanırlar. Sonuçta hepsinin yoğunluğu aynı üs mertebesinde olduğu halde elektronların görece olarak çok hareketli olması, ortama giren moleküllerle ilk olarak elektron çarpışmasını baskın mekanizma olarak ortaya çıkarır. Bu çarpışmadan ortaya çıkan radikaller yada iyonlar ortama verilen gaz molekül çeşidine bağlıdır.

-Etilen Tepkimeleri:

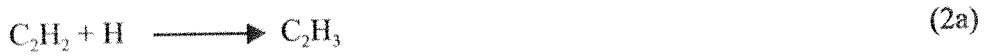
Etilen gazı için literatürde rapor edilen, öncelikle elektron çarpması sonucu oluşan radikaller aşağıdaki tepkimelerde verilmiştir (Kruangham, 1991, Inagaki, 1996, Catherine, 1979, Catherine, 1981, Dagel, 1996, Fujii, 1997):



Burada (1b) ve (1c) tepkimelerini oluşturan enerji yaklaşık aynıdır ve tersine çevrilebilir, dolayısıyla oluşum hızlarında aynı olduğu düşünülmektedir (Kobayashi, 1974a), ama

burada önemli olan olay sonuçta asetilen açığa çıkmasıdır ki böylece film biriktirilmesine doğrudan katkı sağlayabilecek tepkime (1d) ortamı hazırlanmış olur.

İkinci aşamada ise ortaya çıkan radikallerin (yükü yada yüksüz) ve etilen molekülünün H atomuyla kolayca tepkimeye girebilmesi, dahası H atomunun da diğer radikallere göre daha hareketli oluşu, aşağıda verilen tepkimelerin plazma bulutu içinde kolayca oluşmasını sağlayabilir:



Yukarıdaki (1a) tepkimesinde ortaya çıkan C_2H_3 radikali H atomuyla çarpışınca hemen tepkimeye (2b) girip asetilen ve H_2 radikali açığa çıkmasına sebep olarak asetilen oluşumunun ikincil önemli kaynağını oluşturur. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$ tepkimesi olasılığı ise tartışmalıdır; tepkime hızının 30 mTorr basınçta 10^{-14} dolayında düşük bir değerde olduğu halde, yüksek basınç limitinde ise 10^{-12} ye kadar yükseldiği belirlenmiştir (Dagel, 1996). Dolayısıyla aşağıda verildiği gibi daha fazla C atomu barındıran radikal oluşumunun önü açılmış olur.

Plazma ortamında çok atomlu radikallerin birbiriyle çarpışma olasılığı yukarıdakilere göre daha düşük olduğu halde ortaya çıkan CH_3 radikalinin hem tepkime hızı hemde yüzeye yapışma katsayısı düşük olduğu için yoğunluğu artar ve böylece aşağıdaki tepkimelerin olasılığı artar (Dagel, 1996):



Bu radikaller etilen yada asetilen molekülleriyle çarpışır (ki yüksek basınçlarda bu olasılık artar) tepkimeye girerek daha büyük radikaller oluşturabilirler (Kobayashi, 1974b). Böylece gaz halinde polimerleşme başlayarak plazma içinde toz zerrecikleri oluşabilir. Dahası oluşabilen zerrecikler büyütülen film üstüne yapışınca, film yapısında düzensizliğe sebep olurlar. Özellikle mikrodalga kaynak kullanan sistemlerde plazma yoğunluğu çok arttığı için,

radikallerdeki karbon oranı daha yüksek değerlere ulaşabilir (Fujii, 1997). Bu tipteki plazmada ilk ayrışma mekanizmaları (1) nolu tepkimelerdeki gibi olduğu halde, radikallerin kendi aralarındaki tepkimelerden ortaya çıkan ürünlerde bulunan karbon sayısı kolayca 3' ün üstüne çıkabilir. Aşağıda önemli birkaçı verilen bu tepkimeler (Fujii, 1997)'de verilmiştir.



Yukarıdaki tepkimelerde üstünde * olanlar molekülün iyon halidir. C_4H_3 ün iyonu dengesiz olduğundan bir hidrojenini kaybederek daha dengeli olan C_4H_2 molekülü oluşturabilir. Fakat plazma ortamında aşırı C_3H_4 yoğunluğu ölçülmesi, onun uzun ömürlü ara ürün olabileceğini göstermesi kadar bir diğer olası tepkime (4c) sonucu da olabilir. Ancak buradaki önemi asetilen radikalleriyle birleşerek, gaz ortamında aromatik halkalar oluşturabilmesidir (Dagel, 1996).

Elektrot üstüne yerleştirilen tabana ya da büyüyen film üstüne kadar ulaşip yüzeye yapışan dolayısıyla film biriktirme işlevinden sorumlu olan plazma ürünleri, ortamda bulunan yüksüz C_2H , C_2H_3 ve C_2H_5 radikalleridir. Bunlar film yüzeyinde tepkimeye girip bağ oluştururken bazı H atomlarını kaybederler. Fakat biriktirilen filmde önemli miktarda H atomu barındığı da bilinmektedir (Giorgis, 1997, Robertson, 1991, Koos, 1999). Dolayısıyla hidrojenli amorf karbon film büyümesini sağlayan bu tepkimeler tam olarak anlaşılammış olup araştırılmaya devam edilmektedir. Öteyandan, radikallerin yüzeye bağlanması aşamasındaki film yapısının grafit (yumuşak) özellikleri gösterdiği, bununla beraber film yüksek enerjili parçacıklara maruz bırakıldığında ise daha çok elmas (sert) özelliğinde olduğu ortaya çıkarılmıştır (Dagel, 1996).

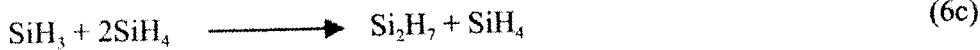
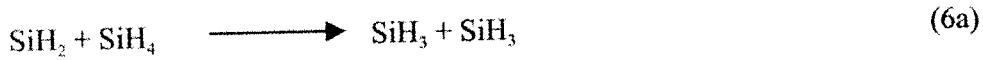
-Silan tepkimeleri:

Plazma ortamına silan (SiH_4) molekülleri verilince, bunların plazma elektronlarıyla çarpışması sonucu oluşan başlıca tepkimeler şunlardır (Turban, 1980, Street, 1991):

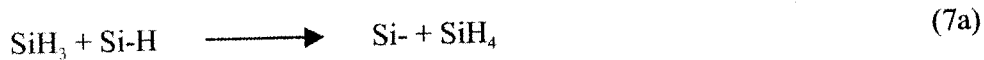


Buradaki en hızlı tepkime (5b) olduğu halde oluşan radikal (SiH_2) aşırı reaktif olduğundan diğer radikallerle kolayca tepkimeye girmesi, plazma ortamında daha az reaktif olan SiH_3 ' ün baskın olmasını sağlar. Plazma ortamında serbest Si atomları da oluşabilir (5c), fakat yoğunlukları çok az olduğundan film büyütme mekanizmasını pek etkileyemezler.

İkinci aşamada ise oluşan radikaller ortamdaki moleküller ve diğer radikallerle çarpışınca kimyasal tepkimeye girerler. Fakat silan yoğunluğu plazmada oluşan radikal yoğunluklarından çok fazla olduğu için radikallerin kendi aralarındaki tepkimelerden çok silan molekülleriyle tepkimeleri belirleyici olur (Street, 1991).



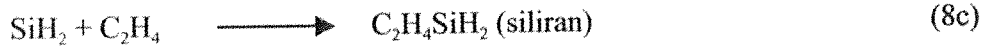
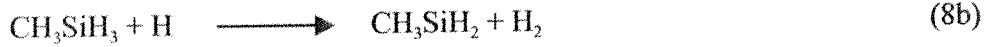
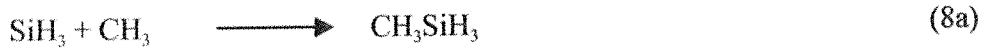
Son aşamada ise taban yüzeyine kadar gelip buraya yapışan radikaller büyüyen film ile tepkimeye girerek bağ oluştururlar. Hidrojenli amorf silisyum büyütülürken plazmada oluşan radikallerin hepsi film yüzeyine bağlanarak büyümeye katkıda bulunabildiği halde en yüksek yoğunluğa sahip SiH_3 radikalinin yüzeye bağlandığı büyüme mekanizmasının başat olduğu, hatta diğerlerinin fazla etkisinin olmadığı saptanmıştır (Street, 1991, Atılğan, 1993). Bu mekanizma ise şöyle tanımlanabilir.



Eğer SiH_3 radikali Si-H bağı üzerinden yapışmışsa, bağdaki H atomunu kopartarak gaz durumunda silan molekülü oluşturur ve film yüzeyinde sarkık bağ bırakır (7a). Eğer sarkık bağa yapışmışsa doğrudan Si-Si bağı oluşturarak silisyum film biriktirilmesine olanak tanır (7b).

-Etilen-Silan karışım tepkimeleri:

Plazma ortamına $\text{SiH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$ gönderilince yukarıda özetlenen tepkimelerin yanında, bu iki gazdan oluşan radikaller birbirleriyle de (çapraz) tepkimeye girerler (Catherine, 1981, Al-Rubaiey, 1994, Dieguez Campo, 1998, Jasinski, 1995). Başlıcaları:



Burada verilen (8a ve devamı olan 8b) tepkimeleri silan-metan karışımının plazmasında olduğu rapor edilmiştir (Catherine, 1981, Jasinski, 1995). Silan-etilen karışımında ise (8c) de verilen tepkime negatif enerji gerektirdiği için baskın olup silan molekülü olduğu görülmüştür (Al-Rubaiey, 1994). Buradan anlaşıldığı gibi, plazma ortamında biriktirilen filmlerde Si-C bağlarının yanında Si-Si ve C-C bağları da bulunur. Özellikle filmlerin yavaş enerji aralığını artırmak için C içeren gaz yoğunluğunun artırılması, karbon atomlarının aromatik halkalar oluşturmasıyla başlayan aynı zamanda filmlerin elektrik özelliklerini kötüleştirilen karbon adacıkları oluşmasına sebep olur.

2.2 TABAN HAZIRLIĞI:

Üretilen örneklerin niteliği çevrenin temizliğine bağlıdır. İyi örneklerin üretilebilmesi için temizleme reçetesi itinalı bir şekilde uygulanmalıdır. Üretimde kullanılan düzencek ile örneklerin ilk şekilleri uygun kimyasallarla temizlenmelidir.

Kristal silisyum pulları, dilimlenmiş adi ve kuvarz camlar elde edilen SiC örneklerin ilk formlarıdır. Silisyum pullar boron katkılanmış p-tipi, 12-18 Ω dirençli, 100 (Floating zone yöntemiyle büyütülmüş) doğrultusunda yönlendirilmiş ve 330 ± 15 μm kalınlıklı kristallerdir.