

T.C.
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ.

T. C.
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ
MERKEZ KÜTÜPHANESİ

YARIİLETKENLERDEKİ BOŞLUKLARIN ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Doç. Dr. Muhsin ZOR

Ömer ÖZBAŞ

T. C.
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ
MERKEZ KÜTÜPHANESİ

OCAK — 1987
ESKİŞEHİR

Anadolu Üniversitesi
Merkez Kütüphanesi

Ö N S Ö Z

Yarıiletkenlerdeki boşlukları konu alan bu çalışma, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde, Doç. Dr. Muhsin ZOR' un Danışmanlığında yürütülmüştür.

Çalışmalarımı yönlendirerek bana değerli vakitlerini ayıran Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Muhsin ZOR'a minnet ve şükranlarımı sunar saygılarımı arz ederim.

Ayrıca, bana her zaman çalışmalarımda destek olan eşim Sebahat'a, konuların daktilo edilmesinde yardımcı olan sayın Mehmet ÜNAL'a da en içten teşekkür ederim.

Ö Z E T

Katıların band teorisinin geliştirilmesi elektronik yapının anlaşılmasını kolaylaştırmış, bu alanda görülen bir çok bilinmeyi ortaya çıkarmıştır.

Boşluklar nokta kusurların en basiti olarak bilinir ve kristal örgüdeki bir atomun yerinden ayrılmasıyla oluşurlar. Saf kristalin uyduğu simetriye boşluk noktasıda uyacaktır. Boşluğun uyduğu simetri operasyonları tetrahedral nokta grubuyla ifade edilebilir. Bu guruba uyan kovalent materyaller A_1 ve T_2 modlarından oluşmaktadır.

Yarıiletkenlerde derin düzeyler sıkı bağ yaklaşımı ile incelenir. Boşluğun çevresindeki asılı orbitaller bu açıdan incelendiğinde s ve p hibridlerinin bandlara olan katkısı bulunabilir. Bu katkı uyarma enerjisi Δ ve en yakın iki komşunun etkileşme enerjisi β arasında $(1 - \Delta^2/\beta^2)$ ile verilir.

Boşluk bulunduğu bölgede durum yoğunluğunda bir azalma oluşturmaktadır. Bunun sonucunda entropi Boltzmann sabiti mertebesinde bir azalma göstermektedir.

Boşluklar enerji durumlarına göre yarıiletken bileşiklerde yarıiletkeneye bağlı olarak çeşitli enerji düzeylerinde bulunmaktadırlar. Bu düzeyler A_1 ve T_2 düzeyleri olmak üzere iki çeşittir. Bileşikte bir katyonun yerini terk etmesiyle oluşan boşluğun enerji düzeyi, valans bandın üst enerji durumunu sıfır referans olarak alırsak, A_1 düzeyleri $-0,19$ ile $-0,89$ eV, T_2 düzeyleri ise $-0,04$ ile $+0,46$ eV arasında bulunmaktadırlar. Eğer boşluk bir anyonun yerini terk etmesi ile oluşmuş ise A_1

düzeylei 0,1 ile 1,19 eV ve T_2 düzeylei 0,99 ile 2,08 eV arasındadır.

Bu boşlukların tip ve enerji düzeylelerine göre akseptör veya donör gibi davrandıkları gözlenmiştir.

S U M M A R Y

The development of the band theory of solids improved our understanding of the electronic structures of the materials and made known of the so many parameters.

Vacancies are known as the simplest point defects. They occur in the crystal lattice when an atom leaves its place in the lattice. These also obey the symmetry operation as the pure lattice. These symmetry operations can be expressed in terms of tetrahedral point groups. The covalent materials obeying this kind of group are composed of A_1 and T_2 modes.

The deep levels in semiconductors are explained with tight binding approximation. The contribution of the s and p hybrids to the bands can be found when the dangling orbitals are explained with this approximation. This contribution is given as $(1 - \Delta^2/\beta^2)$ where Δ is the promotion energy and β is the interaction energy between the two nearest neighbors.

Vacancy causes reduction in the density of states within its area. As a result of this, entropy shows some decrease of the order of Boltzmann constant.

Vacancy energy levels vary in energy depending on the type of the semiconductor materials. These levels are two types which are A_1 and T_2 levels. The energy levels of a cation vacancy with reference to the top of the valence band are in between -0,19 and -0,85 eV for the A_1 type levels and in between -0,04 and +0,46 eV for the T_2 type levels. On the other hand the anion vacancy levels are in between 0,1 and

1,19 eV for A, type levels and 0,99 and 2,08 eV for T₂ type levels.

The vacancies are observed to be acting as acceptors or donors according to their types and their energy levels.

İ Ç İ N D E K İ L E R

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	i
ÖZET	ii
SUMMARY	iv
İÇİNDEKİLER	vi
GİRİŞ	1
Boşlukların belirlenmesi	1
Boşlukların yük durumu	2
Kusurların simetrisi ve gurup teorisi	4
Hamiltoniyenin faktörizasyonu ve nokta guruplar...	4
BÖLÜM I	
1.1. Yarıiletkenlerde boşlukların gurup gösterimi.	7
1.2. Boşlukların kenarındaki statik bozulmalar....	11
BÖLÜM II	
YARIİLETKENLERDE DERİN DÜZEYLERİN BASİT TEORİSİ	
2.1. Giriş.....	13
2.2. Sıkı bağ yaklaşımının genel prensipleri.....	13
2.3. Kovalent bağlı katıların sp durumları için sıkı bağ yaklaşımı.....	14
2.4. Kovalent olarak bağlanmış lineer bir zincirde boşluk.....	17
2.5. Kovalent kristallerde boşluklar.....	19
2.6. Green fonksiyonu, Green operatörü ve durum yoğunluğu	22
2.7. Yarı sonsuz bir zincir için Green fonksiyonu ve boşluklara uygulanması	25
2.8. İzole bir sıkı bağa Green fonksiyonunun uygulanması	29
2.9. Çok elektron olayları ve boşluklar	34
BÖLÜM III	
BOŞLUĞUN TİTREŞİM ÖZELLİKLERİ VE ENTROPİ	
3.1. Lineer bir zincirde oluşan boşluğun titreşim özellikleri.....	38
3.2. Titreşim entropisi ve boşluk	41
3.3. Kovalent materyallerde boşluklar	44

BÖLÜM IV

BOŞLUKLARIN TERMODİNAMIĞI

4.1. Boşluğun formasyon entalpisi	49
4.2. Boşluğun farklı yük durumları arasındaki denge	52
4.3. Stokiyometrik bileşiklerde kusurların konsantrasyonu	55
4.4. Termal dengede boşluk çiftleri	58

BÖLÜM V

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Kusurların oluşum mekanizması	61
5.2. Boşlukların belirlenmesinde kullanılan teknikler	68
5.2.1. Magnetik rezonans nedir ?	68
5.2.2. Rezonans koşulu	68
5.3. Boşlukların optik özellikleri	70
5.4. Boşlukların yarıiletken bileşiklerin elektriksel iletkenliğine olan katkısı.....	71
KAYNAKLAR	75

G İ R İ Ő

Günümüzde yarıiletken teknolojisinin ürünleri insanoğlunun günlük hayatının bir parçası olmuş, daha mükemmeli, ekonomik olanı bulabilme gayretleri yoğunlaşmış, artık tek materyal değilde oluşturulan bileşikler incelenmeye başlanmıştır.

Yarıiletken bileşikler ikili, üçlü, dörtlü olabilir.

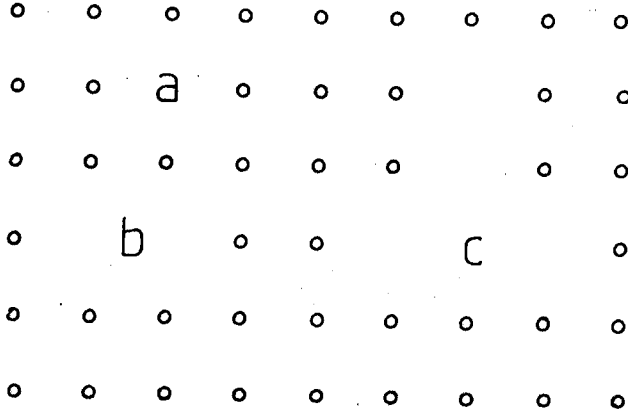
Bunların bileşim oranları değiştirilerek özellikleri birbirinden farklı materyal serisi elde edilebilmektedir.

Özellikle güneş pili yapımında verimi en fazla olan bileşiğin oranının ayarlanması uygulanacak teknolojinin hassasiyet ve inceliğini gözler önüne sermektedir.

Bu çalışma yarıiletkenlerde ve yarıiletken bileşiklerde boşlukların bulunmasının nasıl bir değişiklik oluşturacağı amaçlanmıştır. Önce boşlukların matematiksel bir modellenmesi yapılmıştır. Sonra bulunmaları halinde getireceği katkılar tartışılmıştır.

Boşlukların belirlenmesi : Kristallerde örgü noktaları belirli aralıklarla kendini tekrarlar. Bu periyodik durum kursesuz devam ederse kristale perfect kristal denir. Fakat pratikte her kristal kendi içerisinde bir çok kusur oluşturur . Bunların önemlilerinden birisi boşluklardır.

Boşluk kristalin örgü noktalarından birisindeki atomun herhangi bir şekilde oradan uzaklaşarak geride bıraktığı yerdir. Boşluk, bir yada birden fazla olabilir (Bak.Şek. 1).



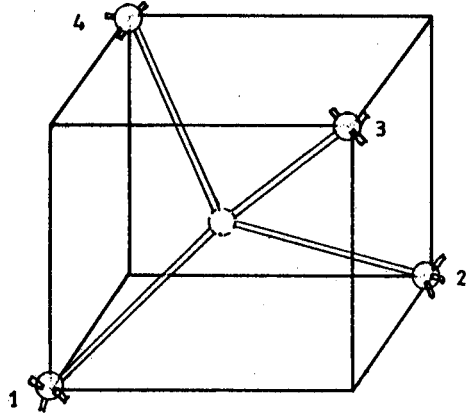
Şekil 1.

Şekil 1. Boşlukların şematik gösterimi; (a) boşluk (vacancy), (b) iki boşluk (divacancy), (c) beş boşluk (penta vacancy).

Kusurlar birbirleriyle birleşerek yeni formlar oluştururlar. Örneğin , bir boşluk ile bir self interstial (kristalin kendi atomundan birisinin araya girmesi) birbirinin komşuluğunda olunca buna Frenkel çifti denir. Örgüdeki bir atomun yerini terk ederek yüzeye yerleşmesi ise Schottky kusuru olarak bilinir.

Boşlukların yük durumu :

Şekil 2. de görüldüğü gibi 0 noktasındaki atom normal yeri orası iken ayrılmış olsun. Yerinde bir boşluk oluşmuştur. Boşluğun oluşumunda dört bağda kırılmıştır. Bunlara asılı bağ (dangling bond) adı verilir. Bu asılı bağlardaki elektron sayısına göre çeşitli isimler verilir.



Şekil 2.

V^0 (nötral boşluk) ; dört bağda da birer elektron vardır. Bunlar kendi aralarında yeni bağlar kurarak lokal şekil bozukluklarına (local distortion) neden olurlar.

V^+ (Pozitif boşluk) ; dört bağdaki birer elektrondan birinin yerinden ayrılmasıyla oluşur. İki bağdan birisi bir elektronu olduğu için zayıflamıştır. Lokal şekil bozukluğu V^0 durumundan farklıdır.

V^- (Negatif boşluk) ; bölgeye bir elektron gelmesiyle oluşur.

Asılı bağların kendi aralarında yeni bağlar oluşturmaları atomlararası yerdeğiştirmeye neden olur. Bu bağlar ise boşlukların yük durumlarına, yani asılı bağlardaki elektron sayılarına bağlıdır. Boşlukların komşularının küçük atomik yerdeğiştirmeleri lokal simetriyi, yani gevşeme (relaxation) yada lokal şekil bozukluklarını (distortion) hazırlar. Bu yer değiştirmelerin genliği ise yeni simetriye olduğu kadar bağlanma tipine, yani yük durumuna bağlıdır.

Kristal örgü içerisinde bulunan bir boşluk diğer atomları bulduğu nokta civarında gevşetir. Bu gevşeme önce birinci, sonra ikinci komşuları etkiler. Bunun sonucunda örgünün simetrisi değişmez. Eğer gevşeme bir şekil bozukluğuna sebep olmuşsa simetri azalmıştır. Şimdi ilk durumdakinin bir alt gurubuyla gösterilebilir. Hemen belirtmek gerekirken distorsiyonda boşluğun yük durumunun bir fonksiyonudur.

Kusurların simetrisi ve gurup teorisi :

Kristal örgüler genel olarak simetri özelliklerine sahiptir. Bunun anlamı ; örgü noktalarından birisine simetri operasyonları R (dönme, öteleme, nokta yansıma, düzlem yansıma gibi..) uygulandığında örgü noktaları eşdeğeri olan yerlere taşınır ve simetri bozulmaz. Örgülerdeki bu simetri kusurlara gurup teorisi uygulayarak kusurun tipini belirlemede çok faydalıdır. Gurup teorisi ile ilgili kısa bir açıklama yapalım .

Hamiltoniyenin faktörizasyonu :

Faktörizasyonun (kısımlara ayırma) temel prensibi Komütasyon operatörlerinin özelliklerinden gelir.

H Hamiltoniyenini Γ operatörü ile komütasyon yapalım. Matris formu altında operatörlerin bu ifadesi

$$(\Gamma H)_{ij} = (H\Gamma)_{ji} \quad (1)$$

ile verilir veya

$$\sum_k \Gamma_{ik} H_{kj} = \sum_k H_{ik} \Gamma_{kj} \quad (2)$$

şeklinde yazabiliriz. Γ operatörünün köşegen elemanlarını baz

olarak seçersek (2) denklemi

$$(\Gamma_{ii} - \Gamma_{jj}) H_{ij} = 0 \quad (3)$$

şekline indirgeni . Bunun anlamı; Γ_{ii} , Γ_{jj} 'den farklıysa $H_{ij} = 0$ olur. Bunu sistemin simetri özelliklerine bağlamak için mümkün olan R simetri operasyonlarını düşünelim. Bunlar bir grup oluşturur. Her operasyonu bir matris şeklinde $\Gamma(R)$ birleştirmek bize gurubun bir gösterimini sağlar. $\Gamma(R)$ matrisinin blok formuna nasıl konulabileceğine bakalım. $\Gamma(R)$ gösterimi uygun baz dönüşümleri yapılarak indirgenebilir. Bu yapılamadığı zaman gösterim indirgenemeyen hale gelmiştir.

$$\Gamma(R) = \begin{vmatrix} \Gamma^{(1)}(R) & 0 & 0 \\ 0 & \Gamma^{(2)}(R) & 0 \\ 0 & 0 & \Gamma^{(3)}(R) \end{vmatrix} \quad (4)$$

$\Gamma(R)$ ' nin bloklara ayrılmasını bulmak için gerekli olan teoremlerden birisi ortogonalite teoremidir.

$$\sum \Gamma_{\mu\nu}^{*(i)}(R) \Gamma_{\alpha\beta}^{(i)}(R) = \frac{h}{l_i} \delta_{ij} \delta_{\mu\alpha} \delta_{\nu\beta} \quad (5)$$

Burada h gurubun mertebesidir (R operatörlerinin toplam sayısı), l_i ; $\Gamma^{(i)}(R)$ matrisinin boyutudur. Bu teorem de şöyle ifade edilir.

$$\sum_i l_i = h \quad (6)$$

İndirgenemeyen bir gösterim onun izi (trace) ile ifade edilebilir.

$$\chi^{(i)}(R) = \text{Trace} [\Gamma^{(i)}(R)] \quad (7)$$

Ortogonalite teoremine Denk.(7)'yi uygularsak ;

$$\sum \chi^{*(i)}(\tau_k) \chi^{(j)}(\tau_k) N_k = h \delta_{ij} \quad (8)$$

elde ederiz. Burada ;

N_k : Sınıfdaki eleman sayısı

τ_k : N_k eleman ihtiva eden sınıfın k'ncisidir.

$\chi^{(i)}(\tau_k)$: τ_k 'ya ait bütün elemanlar için karakterin değeri.

Herhangi bir $\Gamma(R)$ gösterimin ayrılması şu denklemlerle elde edilebilir.

$$a_j = \frac{1}{h} \sum_k N_k \chi^{*(j)}(\tau_k) \chi(\tau_k) \quad (9)$$

Bu önemli bir denklemdir. Önce herhangi bir τ_k sınıfı için karakter hesaplanır. İkinci adım olarak Denk.(9)'dan a_j bulunur.

Bu denklemlerde ;

h : gurubdaki simetri operasyonlarının sayısı ,

N_k : k'nci sınıfdaki operasyon sayısı ,

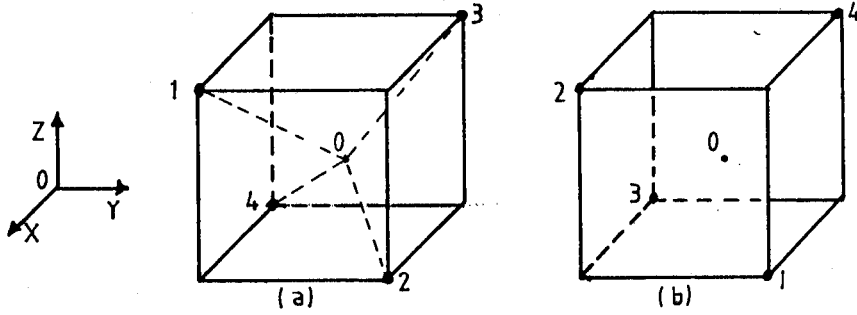
$\chi^{*(j)}(\tau_k)$: j'nci indirgenemeyen gösterim için karakter,

$\chi(\tau_k)$: İndirgenemeyen gösterimdeki karakterdir.

B Ö L Ü M I

1.1 Yarıiletkenlerde boşlukların grup gösterimi :

Şekil 3'de görüldüğü gibi 0 noktasındaki atom yerinden ayrılmış olsun. Boşluk ve çevresindeki dört atomun uyacağı grup gösterimine dikkat edelim.



Şekil 3.

Örgü simetri operasyonları altında değişmeden kalır ve tetrahedral nokta guruba uyar¹. Tetrahedral (T_d) nokta gurubun karakter tablosu aşağıdadır (Bak.Tablo 1.).

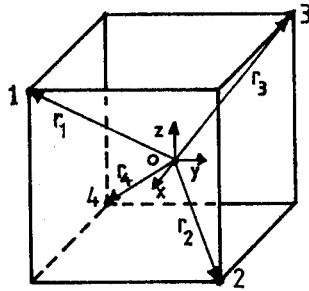
TABLO 1.

T_d		E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
$\frac{1}{\sqrt{3}}(x^2+y^2+z^2)$	A_1	1	1	1	1	1
	A_2	1	1	1	-1	-1
$\frac{1}{\sqrt{6}}(3z^2-r^2)$	E	2	-1	2	0	0
$\frac{1}{\sqrt{2}}(x^2-y^2)$						
R_x, R_y, R_z	T_1	3	0	-1	-1	1
$x, y, z,$	T_2	3	0	-1	1	-1

*: $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$, R_x, R_y, R_z sırasıyla x, y, z eksenlerine göre dönme operasyonlarıdır.

Sınıfları kısaca açıklayalım. E hiçbirşey yapmama operasyonudur. Bu durumda sistem değişmeden kalmıştır. C_3 , (111) eksenini etrafında $\mp \frac{2\pi}{3}$ derecelik açıyla üç kat dönerek 2π 'lik açıyı tamamlama işlemidir. Bu işlem kübün her köşesinden uygulanarak sekiz adet oluşturulur. C_2 , $O\vec{x}$, $O\vec{y}$, $O\vec{z}$ eksenleri etrafında iki kez π açısı kadar dönme işlemidir. Bu operasyon her üç eksenede uygulanır ve sayısı üç tanedir. σ_d işlemi kübün köşegenini üzerinde bulunduran yansıma düzlemidir. Altı düzlemde simetri bozulmaksızın yansıma yapılabilir. S_4 , herhangi bir eksene göre dönme, sonrada bu eksene dik bir düzlemden yansıma yapılması işlemidir. Bu durumda da simetriyi bozmadan altı işlem yapılabilir.

Sonuç olarak ; karakter tablosunun birinci satırını teşkil eden beş sınıf 24 elemandan oluşmuştur. İndirgenemeyen gösterim sayısı A_1 , A_2 , E, T_1 , T_2 olmak üzere beş tanedir. Bunların boyutları tablonun birinci sütununda verilmiştir. Her indirgenemeyen gösterimin izi (trace) onun karakterini verir ve boyutuna eşittir.



Şekil 4.

Şekil 4 ' de O noktasındaki boşluğun çevresinde merkezlenmiş dört tane eşdeğer ϕ_i ($i=1,2,3,4$) baz fonksiyonu düşünelim. Bu baz

fonksiyonları boşluğun H Hamiltoniyen'inin öz fonksiyonlarıdır.

T_d gurubundaki simetri operasyonlarını Şekil 4'e uygulayalım. İndirgenemeyen gösterimler için karakterleri bulacağız. E operasyonu hiçbirşey yapmama demektir. Bunu matris formunda yazalım.

$$E \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} \quad \chi(E)=4$$

Burada her dört fonksiyonda değişmeden kalmıştır. E 'nin izini 4 olarak buluruz. $\chi(C_3)$ karakterini hesaplamak için, mertebesi 3 olan dönme işlemlerinden birini düşünmek yeterlidir. 1 numaralı atomu orijine birleştiren eksen üzerinde bir dönme düşünelim. 0 değişmeden kalır, diğerleri değişmiştir.

$$C_3 \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} \quad \chi(C_3)=1$$

$$C_2 \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} \quad \chi(C_2)=0$$

$$g_d \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} \quad \chi(\sigma_d) = 2$$

$$S_4 \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} \quad \chi(S_4) = 0$$

Boşluğun en yakın komşularına uzanan baz fonksiyonları 4 x 4 boyutunda bir matris oluşturur. Elde ettiğimiz karakterler Tablo 2' de gösterilmiştir.

TABLO 2.

	E	$8C_3$	$3C_2$	6	6S
$\chi(\tau_k)$	4	1	0	2	0

İndirgenemeyen gösterimler içerisinde boşluk ve çevresinin uyduğu simetri türlerine bakalım. Denklem 9' dan

$$a_{A_1} = \frac{1}{24} (1 \times 2 \times 4) + (8 \times 1 \times 1) + (3 \times 1 \times 0) + (6 \times 1 \times 2) + (6 \times 1 \times 0) \frac{24}{24} = 1$$

Aynı şekilde diğerlerininide hesaplırsak ,

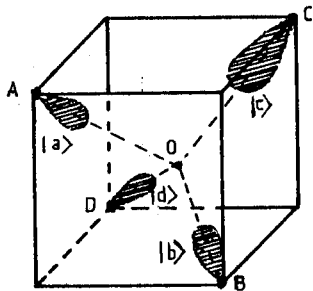
$$a_{A_2} = 0 , \quad a_E = 0 , \quad a_{T_1} = 0 , \quad a_{T_2} = 1$$

İndirgenemeyen gösterim türü, $\Gamma = A_1 + T_2$ bulunur.

Bu nötral boşluğun (V^0) taban durumu için elektronik seviyelerini gösterir. Γ , 4×4 ' lük Hamiltonien matrisi içerisinde 1×1 (A_1) ve 3×3 (T_2)'lük bloklara ayrılabilir.

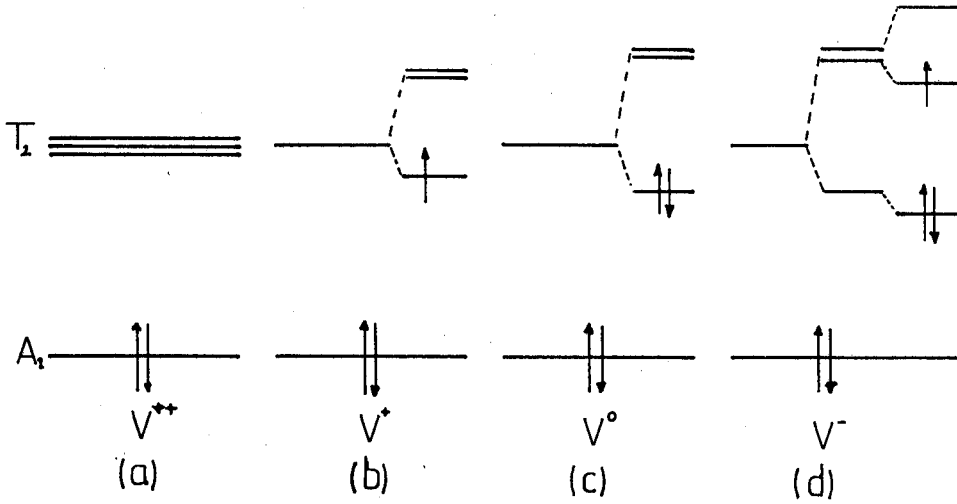
1.2 Boşlukların kenarındaki statik bozulmalar :

Kovalent yarıiletkenlerde boşluklar Jahn-Teller distorsiyonları adını verdiğimiz şekil bozukluklarına sebep olurlar. Bu bozukluklar boşlukların yük durumlarına göre şekillenirler. Şekil 5. boşlukların dört tane kırılmış bağla olan moleküler modelindeki lokal durumlarını göstermektedir.



Şekil 5.

Bir elektronun yerleşebileceği orbitallere göre Jahn - Teller distorsiyonlarını analiz edelim. Boşlukların yük durumları Şekil 6 'da görüldüğü gibidir.



Şekil 6

Dört asılı bağda n=4 tane elektron vardır. Bunların iki tanesi A, durumunda, diğer iki tanesinde T₂ durumlarında yerleşmiştir. V⁺⁺ durumunda n=2 tane elektron vardır. Bunların her ikisinde A, seviyesinde taban durumundadır. T₂ durumunda elektron bulunmaz. A, durumu en alt ve dejenere olmayan bir durumu gösterir. T₂ daha üst durumdur ve üç kat dejenereliği temsil eder. V⁺⁺ durumunda şekil bozukluğu olmaz.

V⁺ durumunda n=3 elektron vardır. Bunların iki tanesi yine A, taban durumunda bir tanesinde üç kat dejenere olan T₂ durumundadır. Bu durum Jahn-Teller distorsiyonlarına neden olur.

V⁰ haline bakacak olursak, bu durum V⁺ haline bir elektron eklenmesiyle oluşmuştur. Bu nötral boşluk sadece distorsiyonun büyüklüğünü artıracaktır. Çünkü T₂ durumunun en altında lokalize olmuş iki elektron vardır.

V⁻ hali, V⁰ haline bir elektron daha gelmesiyle elde edilmiş ve daha yukarıda iki kat dejenere bir seviye oluşmuştur.^{2,3}

B Ö L Ü M II

YARIİLETKENLERDE DERİN DÜZEYLERİN BASİT TEORİSİ

2.1 Giriş

Kusurların önemli karakteristiklerinden biriside enerji seviyelerinin, enerji aralığının derinliklerine yerleşmiş olmasıdır. Onlara karşılık gelen özfonksiyonlarda kusurdan uzaklaştıkça üstel olarak azalır.

Bu bölümde önce sıkı bağ yaklaşımının geçerli ve faydalı olduğu sınırları tartışacağız. Yarıiletkenlerde kovalent bağlanmış sp haline uygulanmasını göreceğiz. Ondan sonrada lineer bir zincir şeklinde bağlanmış sp halinde boşlukların direkt olarak incelenmesini göreceğiz.

İkinci bölümde ise daha genel bir hesaplama yöntemi olan Green fonksiyonu metodunu inceleyeceğiz.

2.2 Sıkı bağ yaklaşımının genel prensipleri :

Bu yaklaşımda elektronun potansiyel enerjisi toplam enerjisine yakın değerdedir. İzinli enerji bandı yasak enerji aralığına göre daralmış durumdadır. Komşu atomlarla olan etkileşmeler oldukça zayıf olacaktır. Çünkü, atomun çekirdeğine yakın olan elektronlarıyla ilgilimiz. Bu sebeple kristalin atomlarını birbirinden ayrılmış hali gibi ele alabiliriz. Komşu atomların elektronlarına ait dalga fonksiyonları birbirini çok az örtecek şekilde bir uzanım gösterirler. Özlü bir ifadeyle söylemek gerekirse; kristalin izinli enerji seviyeleri ve dalga fonksiyonları, izole edilmiş bir atomun enerji seviyeleri ve dalga fonksiyonlarına oldukça yakın bir değerdedir.⁴

Her elektron Schroedinger denkleminde uyacaktır.

$$H\Psi_k = \varepsilon_k\Psi_k \quad (10)$$

Burada ε_k, Ψ_k Özfonksiyonuna karşılık gelen k'nci enerji seviyesidir.

$$\Psi_k = \sum_{i,\alpha} a_{i\alpha}^k \chi_{i\alpha} \quad (11)$$

$\chi_{i\alpha}$, serbest atomun öz durumları ve i'inci atomun α 'nci öz durumunu belirtir. $a_{i\alpha}^k$ ise bir sabittir.

Denk.11. LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) metodu adını alır.

2.3 Kovalent bağlı katıların sp durumları için sıkı bağ yaklaşımı :

Periyodik cetvelin dördüncü grup elementleri değerlik bandında dört tane elektrona sahiptirler. Serbest atom konfigürasyonları s^2p^2 'dir. Kristalin i'inci atomunda bir s orbitali (χ_{is}) ve üç tanede p orbitali ($\chi_{ip_x}, \chi_{ip_y}, \chi_{ip_z}$) vardır.

Denklem 11. deki Ψ_k dalga fonksiyonunu bu notasyonu kullanarak şu şekilde yazabiliriz.

$$\Psi_k = \sum_i (a_{is}^k \chi_{is} + a_{ip_x}^k \chi_{ip_x} + a_{ip_y}^k \chi_{ip_y} + a_{ip_z}^k \chi_{ip_z}) \quad (12)$$

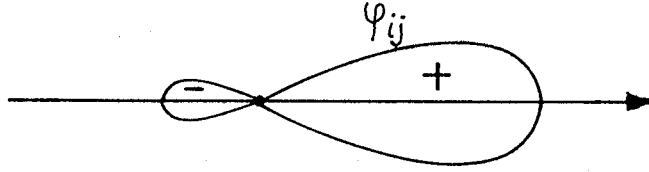
sp hibridlerinin yapısı p orbitallerinin açısal özellikleri üzerine kurulmuştur. $\chi_{ip_x}, \chi_{ip_y}, \chi_{ip_z}$, nin açısal kısımları $\hat{i} \cdot \underline{r}/r, \hat{j} \cdot \underline{r}/r, \hat{k} \cdot \underline{r}/r$ olarak yazılabilir. Burada $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$

sırasıyla $O\vec{x}$, $O\vec{y}$, $O\vec{z}$ eksenleri üzerindeki birim vektörlerdir.

Bir i atomu enyakın komşusu olan j atomuyla n tane eşdeğer banda sahip ve aralarında $\hat{i}j$ birim vektörü olduğunu düşünelim. n tane eşdeğer sp^n hibridleri şu form altında belirlenir (Bak. Şek. 7).

$$\varphi_{ij} = \frac{\chi_{is} + \lambda \chi_{ip_{ij}}}{\sqrt{1 + \lambda^2}} \quad (13)$$

Burada $\chi_{ip_{ij}}$, $\hat{i}j$ doğrultusundaki p orbitalidir. λ ise bir sabittir.



Şekil 7. sp hibrid orbitalinin açısal bağımlılığı.

Dördüncü grup elementlerde küb eksenleri boyunca yönelmiş $\hat{i}j$ birim vektörleri $(1\ 1\ 1)/\sqrt{3}$, $(1\ \bar{1}\ \bar{1})/\sqrt{3}$, $(\bar{1}\ 1\ \bar{1})/\sqrt{3}$ şeklindedir.

Bu doğrultularda φ_{ij} orbitalleri şu şekilde verilir.

$$\varphi_{i,III} = \frac{1}{2}(\chi_{is} + \chi_{ip_x} + \chi_{ip_y} + \chi_{ip_z})$$

$$\varphi_{i,III} = \frac{1}{2}(\chi_{is} + \chi_{ip_x} - \chi_{ip_y} - \chi_{ip_z})$$

$$\psi_{i,III} = \frac{1}{2}(\chi_{is} - \chi_{ip_x} + \chi_{ip_y} - \chi_{ip_z}) \quad (14)$$

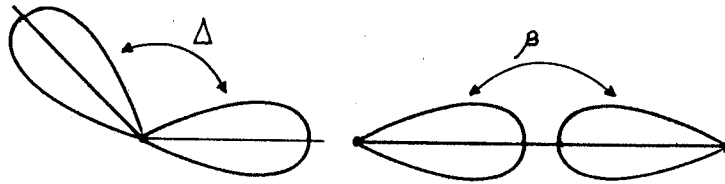
$$\psi_{i,III} = \frac{1}{2}(\chi_{is} - \chi_{ip_x} - \chi_{ip_y} + \chi_{ip_z})$$

sp^3 bazını kullanarak

$$E = \langle \psi_{i\alpha} | H | \psi_{i\beta} \rangle = \frac{E_s + 3E_p}{4}, \quad \alpha = \beta \quad (15)$$

$$\Delta = \langle \psi_{i\alpha} | H | \psi_{i\beta} \rangle = \frac{E_s - E_p}{4}, \quad \alpha \neq \beta$$

yazabiliriz. Birinci denklem sp^3 hibridinin ortalama enerjisidir. Bunu enerjilerin orijini olarak alabiliriz. İkinci denklem ise uyarma (promotion) enerjisidir. Yani, elektronu bir s durumundan, uyarılmış durum p ' ye çıkarabilmek için gerekli olan enerjidir. Bunu Δ ile göstereceğiz ve değeri negatiftir. Şekil 8 aynı atoma ait Δ ve birinci komşu atomlar arasındaki β hibrid orbitallerinin etkileşmesini göstermektedir.⁵



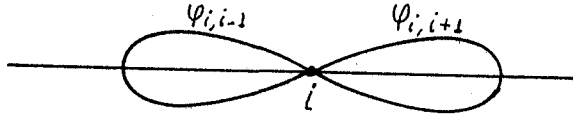
Şekil 8.

Sadece β etkileşmelerinin olduğu diğer etkileşmelerin sıfır olduğu modele " moleküler model " adı verilir.

Daha uzak komşularla olan etkileşmeleri ihmal etmezsek moleküler model geçerli değildir. Bu durumda bağ ve karşı bağ seviyeleri kendi aralarındaki çiftlenim sonucu genişleyecektir. Bu olaya genişleme (broadening) olayı adı verilir⁶. Genişleme olayı Pauli ilkesinin bir neticesidir.

2.4 Kovalent olarak bağlanmış lineer bir zincirde boşluk :

Özdeş atomlardan yapılmış ve atom başına iki değerlik elektronu bulunan lineer bir zincir şeklinde dizilmiş sistemi düşünelim. s ve p orbitalleri zincir doğrultusunda yönelmiş olsun. Zincire dik doğrultudaki p orbitalini dikkate almayalım.

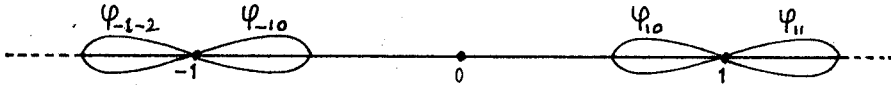


Şekil 9.

Şekil 9'da görüldüğü gibi sp hibridleri i'nci atomdan onun komşuları olan i+1 ve i-1'inci atomlara doğru yönelmişlerdir. Bu hibrid orbitalleri şu form altında verilir.

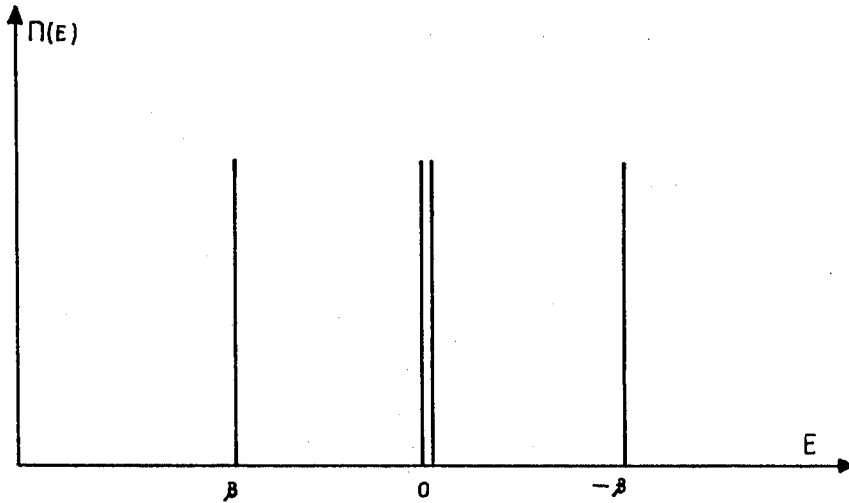
$$\psi_{i,i\pm 1} = \frac{\psi_{is} \pm \psi_{ipx}}{\sqrt{2}} \quad (16)$$

Şekil 9'daki i atomunun yerinden ayrıldığını düşünelim. Sistemimiz artık iki yarısansuz zincir problemine indirgenmiştir. Bunlardan sadece $i > 0$ halini inceleyerek sistem ikili dejeneredir diyebiliriz (Bak.Şek. 10) .



Şekil 10.

Sisteme moleküler model olarak, yani $\Delta/\beta \rightarrow 0$ limitinde bakalım. Bu durum sadece β etkileşmelerini içerir. sp orbitallerinin çiftlenim sonucu oluşturacağı set enerjileri bağlanma ve karşı bağlanmaya karşılık gelecektir. $E = 0$ enerjisinde bir öz durumu bulunan φ_{10} etkileşmeleri etkili olacaktır (Bak. Şek. 10). Çiftlenim (coupling) yapmış durumlar için enerjilerin orijini olarak ortalama sp durumu alınabilir. Boşluğun pertürbe ettiği sistem için durum yoğunluğu Şekil 11'deki gibidir.



Şekil 11. Moleküler modelde, içerisinde boşluk bulunan lineer bir zincire ait durum yoğunluğu.

$E=0$ daki seviye boşluğun lokalize durumuna karşılık gelir.

Bu durum ikikat dejeneredir ve onun öz durumları φ_{10} ve φ_{-10} dır. Bunlar kusursuz bir kristaldeki gibi bağ yapamazlar , sadece asılı bağ olarak kalırlar.

Δ etkileşmelerinide dikkate aldığımızda durum ne olacak? Problem $E=0$ enerjisinde tamamen simetrik bir görünüm arzeder. φ_{10} gibi bir orbitalin en yakın komşularınının bağ ve karşıbağ durumlarıyla olan etkileşmesi özdeş ve $\Delta/\sqrt{2}$ 'ye eşittir.

Yasak enerji aralığında bulunan bu derin düzeyin dalga fonksiyonuna bakalım. Dalga fonksiyonu boşluktan uzaklaştıkça üstel olarak azalacaktır . Onun normalize olmuş ifadesi şu formdadır.

$$\Psi = \sqrt{1 - \Delta^2/\beta^2} \sum_{i=0}^{\infty} \left(-\frac{\Delta}{\beta}\right)^i \varphi_{i+1,i} \quad (17)$$

Bu ifade $\Delta/\beta < 1$ için yakınsaktır. Asılı orbitalin bağlı durum dalga fonksiyonuna olan katkısı $1 - (\Delta^2/\beta^2)$ 'dir. Kristali kusursuz düşündüğümüzde her bandın $2|\Delta|$ genişliğinin ortalama aralık $2|\beta|$ 'ya oranlandığında değeri 1'e eşittir.

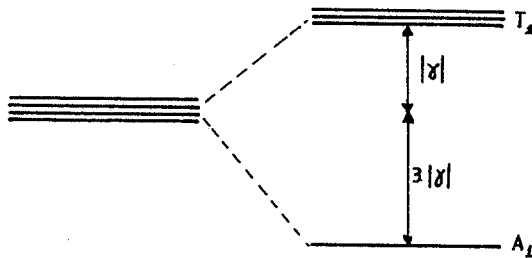
2.5 Kovalent kristallerde boşluklar :

Moleküler modeli artık dördüncü grup yarıiletkenlere uygulayabiliriz. φ_{10} ($i=1,2,3,4$) olarak gösterdiğimiz sp^3 hibridleri boşluğa doğru yönelmişlerdir (Bak.Şek.5) . $E=0$ enerjisinde dört tane asılı bağ var. Diğer bütün sp^3 hibridleri enerji - leri $+\beta$ olan bağları içine almaktadır. Böylece dörtkat dejenere bağ durumu elde ederiz. Boşluk çevresini böyle belirledikten sonra sadece Δ etkileşmelerini düşünelim. Bu halde asılı orbitalin bağlı durum dalga fonksiyonuna katkısı $(1 - 3\Delta^2/\beta^2)$ olacaktır .

Şunu söylemek mümkündür; boşluğun lokalize seviyelerinin mümkün olan ayırılmalarını elde etmek mümkün değildir. Bunun nedeni kullandığımız modelin asıllı orbital çiftleri arasındaki etkileşmeleri içermemesindedir. δ etkileşmeleri ikinci en yakın komşular arasındaki etkileşmedir. Dört sp^3 hibridinin 0 noktasındaki boşluğa etkileri eşittir. Bu durumda oluşacak A_1 ve T_2 modları şöyle olacaktır.

$$\begin{aligned}
 v &= (\varphi_{10} + \varphi_{20} + \varphi_{30} + \varphi_{40})/2 & A_1 \\
 t_x &= (\varphi_{10} + \varphi_{20} - \varphi_{30} - \varphi_{40})/2 \\
 t_y &= (-\varphi_{10} + \varphi_{20} + \varphi_{30} - \varphi_{40})/2 \\
 t_z &= (\varphi_{10} - \varphi_{20} + \varphi_{30} - \varphi_{40})/2 & T_2
 \end{aligned} \quad (18)$$

Burada v , tetrahedral nokta gurubun simetri operasyonları altında simetrik kalır, değişmez.



Şekil 12. etkileşmelerinden dolayı boşluklarla birleştirilmiş seviyelerin ayrılması.

Gurubun A, indirgenemeyen gösterimi ile temsil edilir. t_x, t_y, t_z ise T_2 gösterimine aittir. Daha aşağıda dejenere olmamış bir seviye, daha yukarıda da üçkat dejenere p durumlarını elde ederiz (Bak.Şek. 12).

Boşlukların asılı orbitallerden kurulmuş öz durumları geri kalan tüm kristalle de etkileşebilir. Bu durumda lokalize durumlar için dalga fonksiyonu

$$\Psi = a_b \chi_b + \sum_{\alpha} c_{\alpha} \varphi_{\alpha} \quad (19)$$

ile verilir. Burada χ_b , boşluğun bulunduğu molekülün öz durumlarından birisidir. φ_{α} ise, geri kalan kristalin öz durumlarını gösterir. a_b ve c_{α} birer sabittir.

Denklem 19'dan şu iki bağıntıyı yazabiliriz.

$$(E - E_b) a_b = \sum_{\alpha} V_{b\alpha} c_{\alpha} \quad (20)$$

$$(E - E_{\alpha}) c_{\alpha} = V_{\alpha b} a_b$$

Burada E_b ve E_{α} sırasıyla iki alt sistemin yani boşluk ve geride kalan kristalin özdeğerleridir. V ise kusurla onun çevresinin etkileşmesini içeren bir matristir.

Denklem 20'deki ikinci ifadeyi birinci ifadede yerine koyarsak çiftlenim durumundaki sistem için mümkün enerji seviyelerini elde ederiz.

$$E = E_b + \sum_{\alpha} \frac{|V_{b\alpha}|^2}{E - E_{\alpha}} \quad (21)$$

Bu seviye yasak enerji aralığının içerisinde yer alır.

2.6 Green fonksiyonu, Green operatörü ve durum yoğunluğu :

Önce Green operatörünün ne olduğunu görelim. \hat{L} gibi lineer bir operatör, herhangi bir $|x\rangle$ durum vektörüne etki etsin.

$$\hat{L}|x\rangle = |y\rangle \quad (22)$$

Denklemden görüldüğü gibi \hat{L} operatörü $|x\rangle$ durum vektörüne etki edince $|y\rangle$ gibi başka bir durum vektörü oluşturmaktadır. Bu denklemden $|x\rangle$ durum vektörünü çözelim.

$$|x\rangle = (\hat{L})^{-1} |y\rangle \quad (23)$$

Buradaki $(\hat{L})^{-1}$ operatörü, \hat{L} operatörüne karşılık gelen Green operatörüdür. Green operatörünün formu ;

$$\hat{G} = (\hat{L})^{-1} \quad (24)$$

şeklindedir. Zamandan bağımsız Schroedinger denklemi için , $(E - \hat{H})^{-1}$ ya karşılık gelen Green operatörü

$$\hat{G} = (E - \hat{H})^{-1} \quad (25)$$

formundadır⁷. Durum yoğunluğunu hesaplamada kullanacağımız Green operatörü ;

$$\hat{G} = (E - \hat{H} - i\eta)^{-1} \quad (26)$$

ile verilir.^{7.8.9} Burada η ; çok küçük pozitif bir sayıdır.

Kristalimizde bir kusur (boşluk) bulunsun, bu kusur kristalin Hamiltonien'ine V gibi pertürbe potansiyel eklememizi gerektirir. Kusursuz kristalimizin Hamiltonieni H_0 olsun. Pertürbe edilmiş kristalin Hamiltonien'ide

$$H=H_0+V \quad (27)$$

şeklinde olacaktır. Buna göre Schroedinger denklemini yazalım.

$$(E-H_0)\Psi=V\Psi \quad (28)$$

Denklem 28'in genel çözümü ;

$$\Psi = \Psi_0 + G_0 V \Psi \quad (29)$$

ile verilir. Burada; Ψ_0 sistemin pertürbe olmamış halinin dalga fonksiyonunu belirtir. $G_0 V \Psi$; lokalize olmuş bölgeden gelen katkıdır. Bu terim kusur bölgeden uzaklaştıkça üstel olarak azalacaktır.

Katıların elektronik yapılarına ait bilgiler elde edebilmek için $n(E)$ durum yoğunluğunun bilinmesi çok önemlidir. Green operatörü yardımıyla bunu belirlemeye çalışalım. Matematiksel olarak durum yoğunluğu

$$n(E) = \sum_k \delta(E-E_k) \quad (30)$$

şeklindedir. Burada E_k , k'nci öz durumlara karşılık gelen enerjidir. Denklem 26' daki Green operatörünün kullanılmasıyla elde edilen $n(E)$ 'nin son şekli şöyle verilir.

$$n(E) = \frac{1}{\pi} \frac{d}{dE} \text{Im} [\log \det(G)] \quad (31)$$

Denklem 31'deki pertürbe edilmiş sistemin $n(E)$ durum yoğunluğu, perfect kristalin durum yoğunluğu olan $n_0(E)$ 'den farklı olacaktır. Bu farkı $\delta n(E)$ ile gösterilir.

G : pertürbe sistemin,

G_0 : kusursuz kristalin Green operatörü (resolvent) olsun.

Durum yoğunluğundaki değişme ,

$$\delta n(E) = \frac{1}{\pi} \left[\text{Im} \frac{d}{dE} \log \frac{\det(G)}{\det(G_0)} \right] \quad (32)$$

formundadır. G_0 'ın G 'nin terimlerinde ifade edilen formu

$$G = G_0 + G_0 V G \quad (33)$$

ile verilir. Bu denklem Dyson eşitliği olarak bilinir. Bunu daha sonra kullanacağız.

$\delta(E)$ faz kayması şu ifade ile verilir¹⁰.

$$\delta(E) = -\tan^{-1} \frac{\text{Im}[\det(I - G_0 V)]}{\text{Re}[\det(I - G_0 V)]} \quad (34)$$

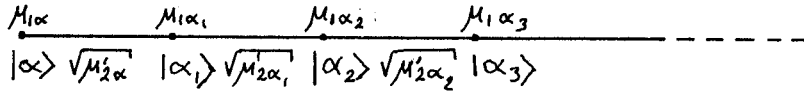
Burada Re , Reel kısmı gösterir. $\delta n(E)$ ise şöyle verilir.

$$\delta n(E) = \frac{1}{\pi} \frac{d\phi(E)}{dE} \quad (35)$$

Buna göre toplam faz kayması, basit olarak enerjisi E' den daha küçük durumların toplam sayısındaki değişimin π ile çarpımına eşittir.

2.7 Yarı sonsuz bir zincir için Green fonksiyonu ve boşluklara uygulanması :

Yarı sonsuz bir zincire karşılık gelen $\langle\langle G|\infty\rangle\rangle$ Green fonksiyonunu elde edelim (Bak.Şek. 13) .



Şekil 13. Yarı sonsuz lineer zincir.

Şekilden ,

$|\alpha\rangle, |\alpha_1\rangle, \dots$ durum vektörleri

$\mu_{1\alpha}, \mu_{1\alpha_1}, \dots$ değerlerinin genel formu ise şöyledir.

$$\mu_{n\alpha} = \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{n-1}} \langle\alpha|H|\alpha_1\rangle \langle\alpha_1|H|\alpha_2\rangle \dots \langle\alpha_{n-1}|H|\alpha\rangle \quad (36)$$

Durum yoğunluğunun bulunmasında önemli olan $\mu_{n\alpha}$ 'yı moment diye adlandıracağız. Yine şekilden $\sqrt{M_{2\alpha}}, \dots$ durum vektörü -

nün normalizasyon katsayısını belirtir.

$\langle \alpha | G | \alpha \rangle$ Green fonksiyonunu elde etmek için $|\alpha\rangle$ ve $\langle \alpha|$ arasındaki etkileşmelere (Bak.Şek.12) karşılık gelmek üzere H Hamiltonien'i ve G_1 Green operatörü belirleyelim. Dyson denkleminde (Bak.Denk.33) faydalanarak,

$$\langle \alpha | G | \alpha \rangle = \langle \alpha | G_1 | \alpha \rangle + \langle \alpha | G_1 | \alpha \rangle \sqrt{\mu'_{2\alpha}} \langle \alpha_1 | G | \alpha \rangle \quad (37)$$

yazabiliriz. Burada

$$\langle \alpha | G | \alpha \rangle = \langle \alpha_1 | G_1 | \alpha_1 \rangle \sqrt{\mu'_{2\alpha}} \langle \alpha | G | \alpha \rangle \quad (38)$$

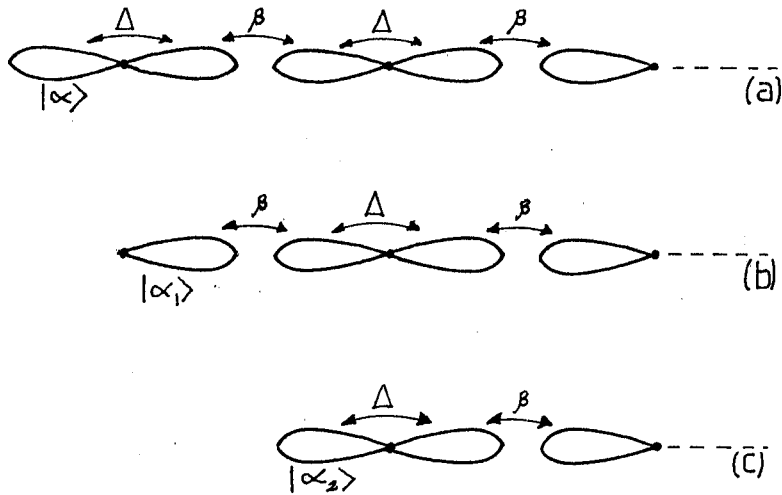
dir. $\langle \alpha | G | \alpha \rangle$ niceliği atomik enerjisi $\mu_{1\alpha}$ olan, izole edilmiş bir $|\alpha\rangle$ orbitaline karşılık gelen Green fonksiyonudur. Değeri $(E - \mu_{1\alpha})^{-1}$ 'e eşittir. Denklem 37'yi yeniden yazarsak

$$\langle \alpha | G | \alpha \rangle = \frac{1}{E - \mu_{1\alpha} - \mu'_{2\alpha} \langle \alpha_1 | G | \alpha_1 \rangle} \quad (39)$$

elde ederizki bu aradığımız Green fonksiyonudur. $\langle \alpha_1 | G | \alpha_1 \rangle$, α_1 ile başlayan yeni bir yarı sonsuz zincire karşılık gelir. Denklem 39' u genelleştirelim.

$$\langle \alpha_i | G_i | \alpha_i \rangle = (E - \mathcal{M}_{i, \alpha_i} - \mu'_{2\alpha_i} \langle \alpha_i | G_i | \alpha_i \rangle)^{-1} \quad (40)$$

Bunun ilginç bir uygulaması kovalent lineer zincirlerde bulunan boşluklar içindir. (Bak.Şek.14).



Şekil 14.

Burada ; $|\alpha\rangle$ asılı orbital,

Bütün $\mathcal{M}_{i, \alpha_i}$ ' ler sıfır,

$\sqrt{\mu'_{2\alpha_i}}$ ise $|\Delta|$ veya $|\beta|$ ' ya eşittir. Şekilde görülen yarısonsuz zincirin $|\alpha\rangle$ asılı orbitaline moment metodunu uygulayalım.

$$\langle \alpha | G | \alpha \rangle = \frac{1}{E - \Delta^2 \langle \alpha | G | \alpha \rangle} \quad (41)$$

Denklem 41'in elde edilmesiyle zincir Şek.14. b'ye dönüştü.

Paydadaki $\langle \alpha | G | \alpha \rangle$ içinde yazarsak;

$$\langle \alpha | G | \alpha \rangle = \frac{1}{E - \frac{\Delta^2}{E - \beta^2 \langle \alpha_2 | G_2 | \alpha_2 \rangle}} \quad (42)$$

elde ederiz. Bunun sonucunda Şekil 14 c'ye ulaşırız. Zincir artık(a)' daki ile aynıdır. Bu nedenle ,

$$\langle \alpha_2 | G_2 | \alpha_2 \rangle = \langle \alpha | G | \alpha \rangle \quad (43)$$

olur. Denklem 43'ü , Denklem 42' de yerine koyarsak,

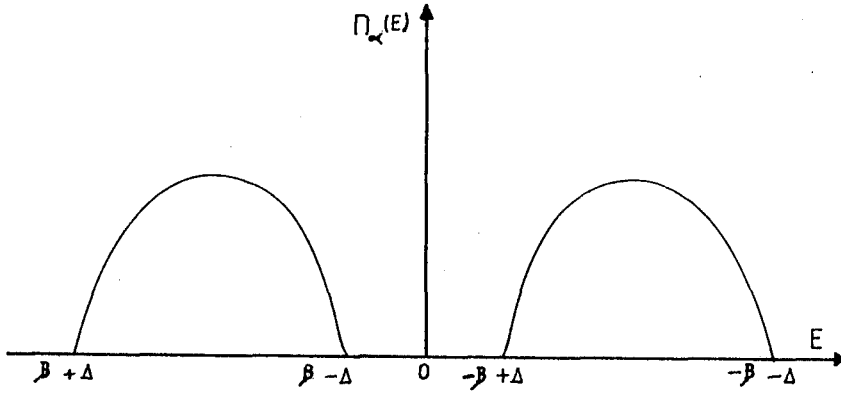
$$\langle \alpha | G | \alpha \rangle = \frac{E - \beta^2 \langle \alpha | G | \alpha \rangle}{E(E - \beta^2 \langle \alpha | G | \alpha \rangle) - \Delta^2} \quad (44)$$

ikinci dereceden bir denklem elde ederiz. Bunun çözümünde,

$$\langle \alpha | G | \alpha \rangle = \frac{1}{2\beta^2 E} [E + \beta^2 - \Delta \pm \sqrt{(E^2 + \beta^2 - \Delta^2)^2 - 4E^2\beta^2}] \quad (45)$$

şeklinde olacaktır. Bu çözümün sanal kısmının olabilmesi için E enerjisinin $\beta + \Delta < E < \beta - \Delta$ ve $-\beta + \Delta < E < -\beta - \Delta$ aralığında olması gerekir. Bunun içinde kovalent sistemlerde olduğu gibi $|\beta| > |\Delta|$ ve $\beta < 0$, $\Delta < 0$ olması şartıyla.

$\langle \alpha | G | \alpha \rangle$, yasak enerji aralığının tam ortasında $E=0$ için basit bir kutba sahip. Bu durumda Denklem 45'in (+) işaretli-sini seçmek uygundur. Bu delta fonksiyonunun ağırlığı $\langle \alpha | G | \alpha \rangle$ nın bu basit kutubdaki rezidüsüdür ve $1 - \Delta^2/\beta^2$ 'ye eşittir. Böylece asılı orbital üzerindeki durumların lokal yoğunluğunu $n_\alpha(E)$ çizelim.



Şekil 15. $E=0$ ' da lokalize bir durum olduğunu gösteriyor. Asılı orbitalin bağlı orbitale olan katkısı $1 - \Delta^2/\beta^2$ kadardır. Kalan Δ^2/β^2 katkısı her iki band arasında eşit olarak paylaşılmıştır.

2.8 İzole bir sıkı bağa Green fonksiyonunun uygulanması :

Bir tek boşluk halini inceleyeceğiz. Bu kusurun tam bir incelemesini elde edebilmek için Denklem 34'ü kullanacağız. Bunun içinde pertürbasyonu şu şekilde belirleriz. Simetrik baz olarak bir s ve üç tanede p orbitali olan bir atom alınır. Onun çevresindeki T_d simetrisinde, A_1 gösterimleri için χ_{os} ve T_2 gösterimleri içinde χ_{op_x} , χ_{op_y} , χ_{op_z} bazlarının oluştuğu dikkate alınır. Bu dört orbital simetrik operatörlerin uygulanmasıyla durumlarını korurlar. Dört tane atomik matris elemanı

olan hayali bir U pertürbasyonu belirleyelim.

$$\langle \chi_{oi} | H | \chi_{oj} \rangle = U \delta_{ij} \quad (46)$$

Bu denklem orijin olarak aldığımız bir noktaya yerleştirilmiş yabancı bir atoma karşılık gelir. Bu durumda $\det(I - G_0 V)$,

$$\det(I - G_0 V) = (1 - U \langle \chi_{os} | G_0 | \chi_{os} \rangle) (1 - U \langle \chi_{os} | G_0 | \chi_{os} \rangle)^3 \quad (47)$$

formunda olacaktır. Buradan bağlı- durum enerjileri ,

$$\langle \chi_{os} | G_0 | \chi_{os} \rangle = 1/U \quad (A_1)$$

(48)

$$\langle \chi_{op_x} | G_0 | \chi_{op_x} \rangle = 1/U \quad (T_2)$$

ile verilir. Bu durumda U 'nun değerini öyle seçmeliyiz ki Denklem 48 'i boşluk için kullanabilelim. Bunu ancak $U \rightarrow \infty$ limitinde elde edebiliriz. İlgilendiğimiz atomun atomik seviyeleri, geri kalan kristalin durumlarıyla daha fazla etkileşmeyecek, enerjisi sonsuz yükseklige ulaşacaktır.

Bu durumda boşluğun bağ durumları şöyle belirlenir.

$$\langle \chi_{os} | G_o | \chi_{os} \rangle = 0$$

(49)

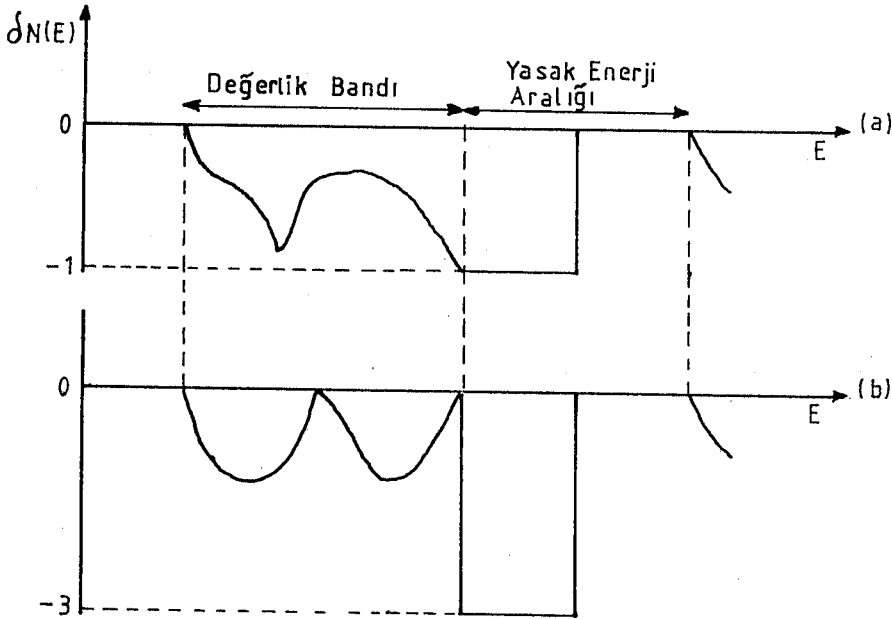
$$\langle \chi_{op_x} | G_o | \chi_{op_x} \rangle = 0$$

olarak belirlenir. Aynı şekilde $\delta N(E)$ 'yide hesaplayabiliriz (Bak.Denk.35). $\delta N(E)$, Enerjisi E ' den daha küçük olan durumların toplam sayısındaki değişmedir.

$$\delta N(E) = - \frac{1}{\pi} \left(\tan^{-1} \frac{\langle \chi_{os} | I_o | \chi_{os} \rangle}{\langle \chi_{os} | R_o | \chi_{os} \rangle} + 3 \tan^{-1} \frac{\langle \chi_{op} | I_o | \chi_{op} \rangle}{\langle \chi_{op} | R_o | \chi_{op} \rangle} \right)$$

(50)

Burada I_o ve R_o sırasıyla G_o ' in gerçel ve sanal kısımlarıdır. Boşlukların sıkı bağ uygulaması altında gösterdikleri bütün sonuçlar G 'nin iki atom arasındaki (intraatomic) matris elamanlarının bilinmesinden elde edilir. Bu elamanları hesaplamanın bir çok metodu var. Bunlardan birincisi sadece Δ ve β etkileşmelerini içerir¹¹. Bu halde $E=0$ enerjisinde dört kat dejenere lokalize durum bulunmuştur. Bu model, lokalize durumların ayrılmasını sağlayan ikinci komşularla ilgili γ etkileşmelerini içermez. Bundan dolayı model $\delta N(E)$ için gerekli bilgileri sağlayamaz. (Bak.Şek.16).



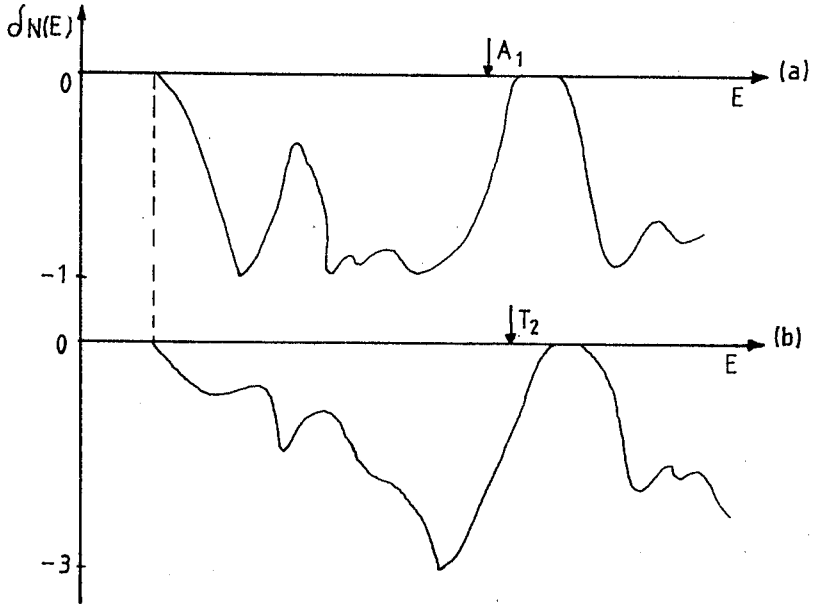
Şekil 16. Δ ve β etkileşmelerini içeren modelde boşluk oluşması neticesinde durum yoğunluğundaki değişme, E_g yasak enerji aralığını göstermektedir. a) s, b) p kısmı için.

Şekilde görüldüğü gibi s ve p durumları değerlik bandı içerisine taşmış, enerji aralığında lokalize olmuş dört bağla dengeye (compensate) ulaşılmıştır. Aynı durum iletim bandında da boşluğun durumlarına karşılık gelir.

Perfect kristalde atom sayısı N olsun. Değerlik bandı $2N - 4$ tane durum ihtiva eder. Bu durumlara $4N - 8$ tane elektron yerleştirilebilir. Nötral boşluk (V^0) hali için (bu durum nötral bir atomun yerinden ayrılmasıyla oluşur) sistem $4N - 4$ tane elektron içerir. Böylece lokalize seviyelere dört elektron daha koymalıyız ki değerlik bandı olabilsin.

Bu konuda daha iyi bir belirleme sıkı bağ hesaplamalarıyla yapılabilir.^{5,12} Bu durumda ikinci en yakın komşularla olan etkileşmelerde dikkate alınırsa lokalize durumların A_1 ve T_2

ayrılmalarında elde edilebilir. Silisyum için elde edilen sonuçlarda A_1 durumu değerlik bandının üst kısmından itibaren $-0,88$ eV daha içine düşer, T_2 durumları değerlik bandının üst kısmından itibaren $+0,12$ eV 'luk bir enerji değeriyle yasak enerji aralığının içine karşılık gelir (Bak. Şek.17).



Şekil 17. Bir boşluk tarafından oluşturulan durum yoğunluğundaki değişme. a) s kısmı b) p kısmı (Kaynak 12). A_1 , değerlik bandı içerisine düşse de iki elektron ihtiva eder. Diğer iki elektron ilede T_2 durumu yasak enerji aralığının içinde bulunur.

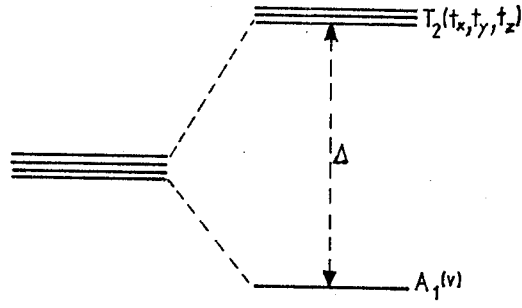
2.9 Çok elektron olayları ve boşluklar :

Daha önce dikkate almadığımız elektron - elektron etkileşmelerinin boşluklara etkisi olabilir mi ? Bu bölümde bu etkileri göreceğiz.

Şekil 3' de (Sayfa 7) gösterdiğimiz dört asıllı orbital halini düşünelim. Bu küçük molekül için Hamiltonien ,

$$H = \sum_{i=1}^n h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (51)$$

ile verilir. Burada h_i dört çekirdeğin alanında bulunan bir elektronun kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamına eşit olan bir operatöre eşdeğerdir. Bu potansiyel büyük ölçüde daha dışdaki elektronlardan oluşmuştur. İkinci terim ise sadece boşluk elektronlarının itme etkileşmelerini gösterir. $s p^3$ durumu gösteren bu dört asıllı orbital χ_{oi} ($i = 1, 2, 3, 4$) izole edilmiş bir alt sistem oluşturur. Bir molekül gibi düşünebileceğimiz bu alt sistem $n = 4 - q$ tane elektron taşır. Buradaki q boşluğun yük durumudur. Sadece $n = 3, 4, 5$, halini dikkate alalım. Bir elektron spin orbitalleriyle işe başlayalım. Sayıları sekiz tanedir ($\chi_{oi\uparrow}, \chi_{oi\downarrow}$, $i = 1, 2, 3, 4$). Buradaki (\uparrow, \downarrow) indisleri spinin yukarı yada aşağı yönelmelerini gösteren indislerdir. Bu sp^3 hibridleri i ' nci atomdan boşluk noktasına doğru uzanmışlardır. Bu hibridlerden dört tane simetrik kombinasyon elde edebiliriz (Bak.Şek.18)



Şekil 18.

$$v = \frac{1}{2\sqrt{1+3S}} (\chi_{10} + \chi_{20} + \chi_{30} + \chi_{40})$$

$$t_x = \frac{1}{2\sqrt{1-S}} (\chi_{10} + \chi_{20} - \chi_{30} - \chi_{40})$$

$$t_y = \frac{1}{2\sqrt{1-S}} (-\chi_{10} + \chi_{20} + \chi_{30} - \chi_{40})$$

$$t_z = \frac{1}{2\sqrt{1-S}} (\chi_{10} - \chi_{20} + \chi_{30} - \chi_{40})$$

Buradaki S , iki sp^3 hibridi arasındaki örtüşme (overlap) dir. (yani $\langle \chi_{i0} | \chi_{j0} \rangle$). Böylece bir elektron operatörlerinin matris elamanları

$$\langle v | h | v \rangle = \bar{E} - \frac{3\Delta}{4}$$

(52)

$$\langle t_\alpha | h | t_\alpha \rangle = \bar{E} + \frac{\Delta}{4}$$

şeklindedir. Görüldüğü gibi sadece ortalama enerji \bar{E} 'ye ve bir - elektron durumlarının Δ ayrılmasına bağlıdır.

Elektronlararası terim yardımıyla enerjiye bir orjin belirlememiz lazımdır. n elektronlu bir sistem için ortalama elektronlar arası itme, bütün seviyeler için ;

$$n \bar{E} + [n(n-1) / 2] \bar{J} \quad (53)$$

şeklinde olacaktır. Bu enerjiyi orijin olarak alabiliriz. Bütün uyarılmış seviye enerjileri sadece Δ ve U 'ya bağlıdır. Bu önemli basitleştirme bize Δ / U ile ölçülmüş bağıl olaylara (correlation effects) karşı sonuçların sistemli şekilde tartışılmasına imkan tanıyacaktır. J ve U Coulomb integralleridir. Bu integral, bir çekirdekle onun komşuluğundaki çekirdeğin $1s$ elektronu arasındaki Coulomb etkileşmesini gösterir. Δ / U elektron-elektron etkileşmelerinin bağıl tesirinin (relative strength) bir ölçüsünü verir.

Buna göre korrelasyon olaylarına $\Delta / U \rightarrow 0$ ve $\Delta / U \rightarrow \infty$ limitlerinde bakalım. $\Delta / U \rightarrow 0$ limiti korrelasyonun kuvveti olduğunu gösterir. Dört atom üzerine koyacağımız n tane elektronumuz olsun. Eğer Δ ihmal edilirse elektronlar farklı atomlar üzerinde enerjileri minimum olacak şekilde yerleşirler. Taban durum, farklı komşular üzerine yerleşmiş maksimum sayıda elektron çiftlerinden oluşmuştur. Bu taban durumların dejenereliği kuvvetlidir denir. Δ / U bu limitten yavaş yavaş artmaya başlarsa V^+ ve V^- için (V^0 hariç) taban durum çok katlı lineer ayrılmaya uğrar. Bunun nedeni asıllı bağlarda elektron

hole hoptamasının oluşmasındandır. V^0 halinde her asılı bağda bir elektron bulunduğundan bu hoptama m¼mk¼n değildir.

$\Delta / U \rightarrow \infty$, konfig¼rasyonları $v^2 t^{n-2}$, vt^{n-1} , t^n ve enerjileri sırasıyla $(n/4-2)\Delta$, $(n/4-1)\Delta$, $(n/4)\Delta$ olan bir elektron limitine karşılık gelir. Bu konfig¼rasyonlarda dejeneredir ve çok katlı ayrılmalara neden olur. Bu durumda da U tam sıfır olarak alınamaz. Sonuç olarak boşluğun en alt enerji durumları hem lokalize b¼lge elektronlarıyla etkileşmekte, hem de kristalin geri kalan elektronlarıyla etkileşmektedir.¹

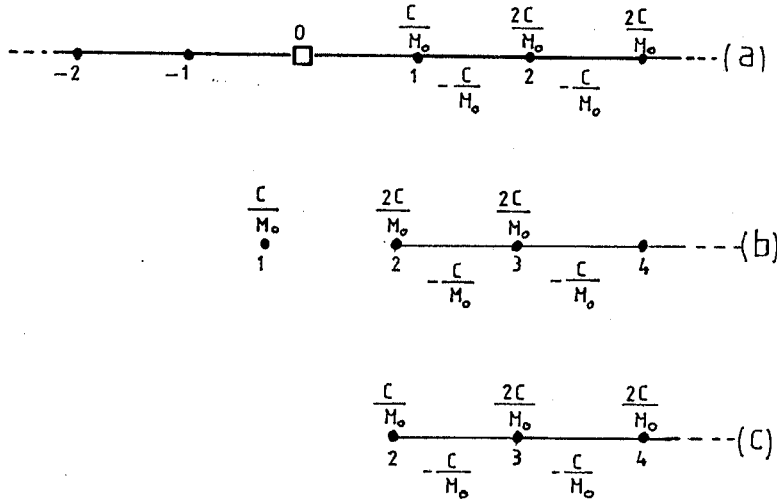
B Ö L Ü M III

BOŞLUĞUN TİTREŞİM ÖZELLİKLERİ VE ENTROPİ

Bir kristal örgüde boşluğun meydana gelmesi entropide k^* mertebesinde küçük bir artma meydana getirir. Göreceğimiz gibi bu artma titreşim frekansının azalmasına neden olan kırılmış bağlardan ileri gelir. Entropideki bu değişme boşluğun çevresinde oluşacak atomik yerdeğiştirmeler nedeniyle büyüyebilir. Bunun sonucunda kuvvet sabitleri entropide büyük bir değişiklik yapacak şekilde önemli ölçüde değişmiştir.

3.1 Linear bir zincirde oluşan boşluğun titreşim özellikleri:

Linear zincirin 0 noktasındaki atomun yerinden ayrılarak bir boşluk oluştuğunu düşünelim (Bak.Şek. 19).



Şekil 19.

Dyson denklemini hatırlayalım (Bak.Denk. 33).

$$G = g + g V G$$

Şekil 19 'da ; G_b : Sistemin pertürbe olmamış halinin Green operatörü, G_a ise , Şekilde (a'daki) Green operatörüdür. Pertürbasyon 1 ve 2 numaralı örgü noktalarını $-\frac{C}{M_0}$ kadar kü-

*Boltzmann sabiti $k = 8,617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$

çültecektir. Böylece $(Ga)_{11}$ (1 numaralı atoma ait)
Green operatörünü şöyle yazabiliriz.

$$(Ga)_{11} = (Gb)_{11} + (Gb)_{11} V_{12} (Ga)_{21} \quad (54)$$

$$(Ga)_{21} = (Gb)_{11} + V_{21} + (Ga)_{11} \quad (55)$$

bunun sonucunda $(Ga)_{11}$ ' in değeri,

$$(Ga)_{11} = \frac{(Gb)_{11}}{1 - (Gb)_{11} V_{12} (Gb)_{22} V_{21}} \quad (56)$$

$$(Ga)_{11} = \frac{1}{\omega^2 - \frac{C}{M_0} - \left(\frac{C}{M_0}\right)^2 (Gb)_{22}} \quad (57)$$

şeklini alır. Denklem 57 ' de $(Gb)_{22}$ terimi içinde aynı şekilde bir ifade yazabiliriz.

$$(Gb)_{22} = \frac{(Gc)_{22}}{1 - \frac{C}{M_0} (Gc)_{22}} \quad (58)$$

$(Ga)_{11}$ ve $(Gc)_{22}$ arasında yapılacak doğrudan bir karşılaştırma ikisinin fiziksel durumlarının özdeş olduğunu gösterir. Denk.58 'in Denk. 57 ' de yerine konulmasıyla.

$$(Ga)_{11} = \left[\omega^2 - \frac{C}{M_0} - \left(\frac{C}{M_0}\right)^2 \frac{(Ga)_{11}}{1 - \frac{C}{M_0} (Ga)_{11}} \right]^{-1} \quad (59)$$

elde edilir. Bu denklem ikinci mertebeden bir denklemdir.

Bunun çözümleri ise ω_m^2 'nin $4 C/M_0$ 'a eşit olduğu gerçeği kullanılarak

$$(Ga)_{11} = \frac{2}{\omega_m} \left(1 \pm \frac{1}{\omega} \sqrt{\omega^2 - \omega_m^2} \right) \quad (60)$$

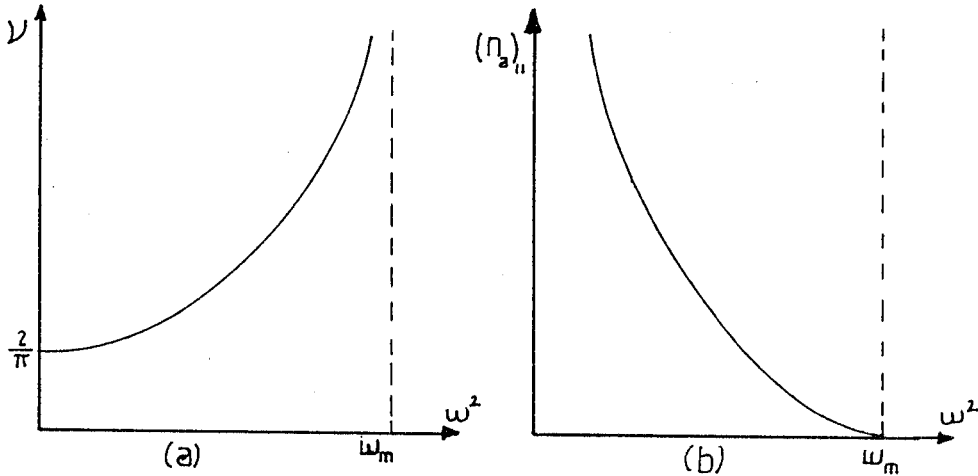
olarak bulunur. Bu $(Ga)_{11}$ operatöründen elde edilebilen durumların yoğunluğu şu şekilde verilir.

$$(n_a)_{11} = \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{1}{\omega^2} - \frac{1}{\omega_m^2}} \quad (61)$$

Bu boşluğun bulunmasından dolayı değişmiş olan durum yoğunluğudur. Kusursuz bir kristal için durum yoğunluğu şu şekilde verilir.

$$\nu(\omega) = \frac{2}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_m^2 - \omega^2}} \quad (62)$$

Denk. 61 ve 62 ' nin grafiklerini çizerek karşılaştıralım.



Şekil 20.

Burada d , dynamical matrisin köşegenidir.

$d^{-1} R$, ise köşegen olmayan R kısmını gösteriyor. Bu genel bilgilerden sonra boşluk için S_F formasyon entropisini hesaplayalım¹⁴.

Bunun fiziksel durumu kısaca şöyle açıklanabilir; Kristal örgüde normal yerinde bulunan bir atom, yerinden ayrılarak yüzey üzerinde bir bölgeye gelecektir. Bu durum sistemdeki atom sayısı N değişmediği halde hacimde bir sayı kadar artmaya eşdeğerdir. Bunlara göre Denklem (66)'daki ilk terim

$3 N (1 - \log \hbar / kT)$ boşluk oluşmasından dolayı S entropisindeki değişmeye bir katkı getirmez. Böylece S_F Einstein yaklaşımında dikkate alınarak şu şekilde yazılabilir.

$$S_F = - \frac{1}{2} \text{Trace} [\log d'] + \frac{1}{2} \text{Trace} [\log d] \quad (67)$$

veya

$$S_F \approx \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \log \frac{d_{i\alpha,i\alpha}}{d'_{i\alpha,i\alpha}} \quad (68)$$

Burada d ve d' sırasıyla pertürbe edilmiş ve pertürbe edilmemiş sistemlerin köşegen kısımlarıdır. Boşluğun oluşumunda dikkat etmeliyizki N tane atomu bulunan bir kristal, $N+1$ atomu ve bir boşluğu bulunan kristalle yer değiştirmiş oldu. İlk halden farklı olan şey sadece bir atomluk hacimdir. Böylece i üzerinden alınan toplama boşluk tarafından oluşturulan $i=0$ 'daki nokta katılmaz. Formasyon entropisi S_F 'a en yakın komşuların katkısı

$$\frac{S_F}{k} \approx \frac{3}{2} Z_0 \log \frac{Z_0}{Z_0-1} \quad (69)$$

ile verilir. Burada Z_0 ; kusursuz kristalde düzenleşim sayısıdır (Coordination number), Denklem 69'da sıfırdan itibaren Z_0 ifadesinden bağımsızdır. S_F değeri

$$S_F = 1,5 k \quad (70)$$

olur. Bu önemli sonuç S_F 'nin evrensel büyüklüğünü verir. Yani; $S_F = 1,5 k$ değeri kullanılan modele bağlı değildir.

Başka bir model kullanarak aynı sonuca ulaşabiliriz. En yakın komşular arasındaki kuvvet sabitlerini düşünelim.

$$D_{i\alpha, j\beta} = - \frac{C}{M} \frac{X_{ij}^\alpha X_{ij}^\beta}{R^2} \quad (71)$$

Burada X_{ij}^α : \hat{r}_{ij} birim vektörün α ' ncı bileşenidir. Buna göre ;

$$\frac{S_F}{k} \approx \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \log \frac{\sum_j |X_{ij}^\alpha|^2}{\sum_j |X_{ij}|^2 - |X_{oi}|^2} \quad (72)$$

0 noktasında bulunan boşluğun en yakın komşuları i ' dedir. i ' nin en yakın komşularını da j olarak düşünerek,

$|X_{oi}^\alpha|^2 / \sum_j |X_{ij}^\alpha|^2$ terimini seriye açarsak

$$\frac{S_F}{k} = \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \frac{|X_{oi}^\alpha|^2}{\sum_j |X_{ij}^\alpha|^2} = \frac{3}{2} \quad (73)$$

elde ederiz. Burada yine $S_F \approx 1,5 k$ 'dır.

3.3 Kovalent meteryallerde boşluklar :

Atomik yerdeğiştirmeler (gevşeme, distorsiyon) tarafından entropide meydana gelecek değişikliğe bakalım. Boşluğun oluşması atomik dizilişlerde bir gevşemeye neden olur. Yarıiletkenlerde bu gevşemenin genliği oldukça büyüktür.

Öz difüzyonda ΔS entropisinin değişimi iki terimden oluşur.

$$\Delta S = S_F + S_m \quad (74)$$

S_F : Boşluğun formasyon entropisine

S_m : Boşluğun göçüm (migration) entropisine bağlı terimdir.

a) Formasyon entropisi :

Kristalde herhangi bir atomun yerinden ayrılıp geride bıraktığı boşluğun çevresindeki kristalde bir gevşemeye neden olacağını biliyoruz. Bu durum örgü noktaları arasındaki kuvvet sabitlerinde de değişiklik yapacaktır. Örgüdeki gevşemeyi en yakın komşulara sınırlandırarak, kuvvet sabitlerinin boşluk yokken C_0 , boşluk oluşunca C_1 'e değiştiğini düşünelim.

Boşluk için, dinamik matrisin köşegen terimleri

$$d_{i\alpha, i\alpha} = 4 C_0/M \text{ ' den } d'_{i\alpha, i\alpha} = 3 C_1/M \text{ ' ye değişir (Azalır).}$$

İkinci en yakın komşular için köşegen terim,

$$d'_{i\alpha, i\alpha} = (3 C_0 + C_1) / M \quad (75)$$

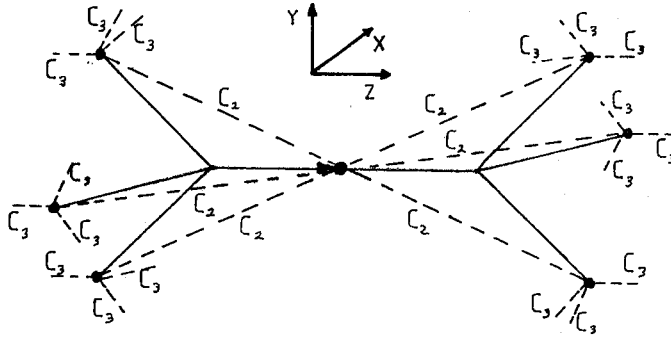
olur. Boşluğun formasyon entropisi son şekliyle şöyledir.

$$\Delta S_F = 6 \ln \frac{4}{3} + 6 \ln \frac{C_0}{C_1} + 18 \ln \left(\frac{4 C_0}{3C_0 - C_1} \right) + \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{3C_1}{4C_0} - 1 \right) + \frac{3}{2} \left(\frac{3C_0 + C_1}{4C_0} \right) - 1 \right] \quad (76)$$

Burada $\omega^2 = 4 C_0 / M$ dir.

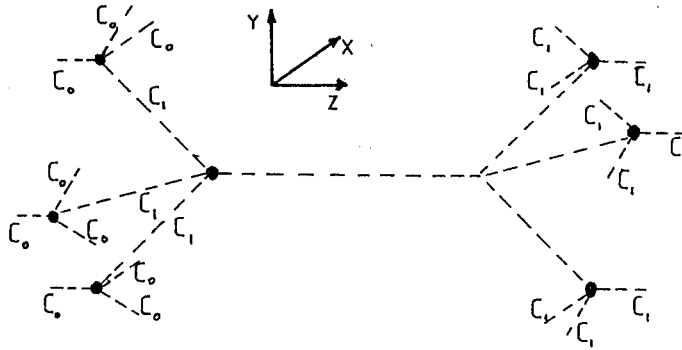
b) Göçüm (migration) entropisi .

S_m göçüm entropisi, boşluğun denge durumundaki hali ile, boşluğun eyer (saddle) konumu arasındaki farka karşılık gelir (Bak. Şek. 21).



Şekil 21.

Göçüm atomu z doğrultusunda hareket eder x ve y ona diktir. Eyer konumunda göçüm atomuyla altı komşusu arasındaki kuvvet sabitini önemsiz sayabiliriz. Şekilde bu sabitler C_2 olarak gösterilmiştir. Bu altı atomla kendilerine en yakın komşuları arasında ki kuvvet sabitleri C_1 olsun (Bak.Şek. 22).



Şekil 22. latiste oluşan bir boşluk çevresinde latisin konfigürasyonu. Boşluğun denge durumundayken ki hali.

Entropiye gelecek ΔS_m katkısı şu şekilde verilir!

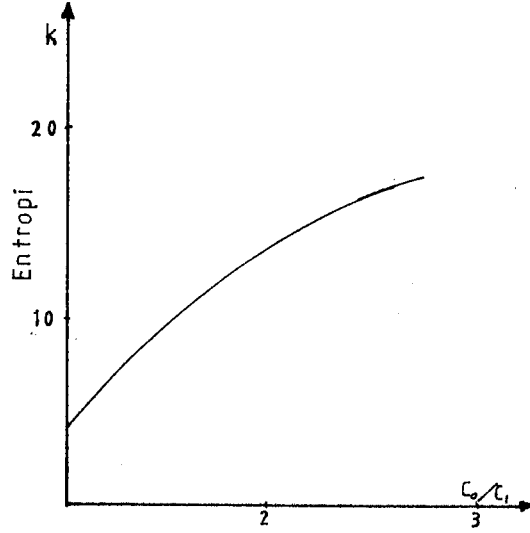
$$\begin{aligned} \frac{\Delta S_m}{k} = & \ln\left(\frac{C_1}{2C_2}\right) + \frac{9}{2} \ln\left(\frac{3C_1}{3C_1+C_2}\right) + \frac{9}{2} \ln\left(\frac{3C_0+C_1}{3C_1+C_2}\right) \\ & + \frac{27}{2} \ln\left(\frac{4C_0}{3C_0+C_1}\right) + \frac{1}{32} \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \left(\frac{10C_2}{C_0} + \frac{13C_1}{C_0} - 18\right) \end{aligned} \quad (77)$$

Bu ifade a) Yüksek sıcaklıklarda ; ΔS 'nin değeri beklediğimiz ($1k$ ile $5k$) değerinden daha büyüktür.

b) Alçak sıcaklıklarda, göçüm entropisi normal değerindedir. ΔS_0 terimi sıcaklığa bağlı olmasın, bunu ΔS teriminin yerinde düşünelim. C_2 kuvvet sabiti ortadan kalkacak C_0 ve C_1 kalacaktır. O zaman ΔS_0 şu formda verilir¹.

$$\begin{aligned} \frac{\Delta S_0}{k} = & 1,73 + \ln\left(\frac{C_1}{2C}\right) + \frac{63}{2} \ln\left(\frac{4C_0}{3C_0+C_1}\right) + 6 \ln\left(\frac{C_0}{C_1}\right) \\ & + \frac{9}{2} \ln\left(\frac{3C_0+C_1}{3C_1}\right) \end{aligned} \quad (78)$$

Bu niceliğin alt limiti, $\ln(C_1/2C_2)$ niceliği dikkate alın -
mayarak C_0/C_1 ' e karşı elde edilmiştir. ΔS_0 'ın C_0/C_1 ' e
göre grafiği şekil 22'de verilmiştir.



Şekil 23.

Bir boşluğun çevresindeki kuvvet sabitlerini belirlemek zordur. Bununla birlikte hesaplamalar gösteriyorki karbonda boşluğun çevresindeki ilk komşuları, atomlar arası uzaklığın yaklaşık % 10 'u kadar boşluk noktasına gevşeme göstermektedir.^{15,16}

$U(r)$: Atomlar arası uzaklığın fonksiyonu olarak bağ -
lanma enerjisini göstermek üzere, kuvvet sabitleri şu şekilde
verilir.

$$C = \frac{\partial^2 U}{\partial r^2}$$

Normal atomlar arası uzaklık için C_0 ve boşluk oluş -
masından dolayı C_1 % 10 azalmış değerdedir. Buradan C_0/C_1

oranı bulunabilir. Silisyum için bu değer $C_0/C_1 \cong 2$ olarak elde edilmiştir. Buna göre S_0 'ın alt sınırı $\Delta S_0 \cong 15$ k olarak bulunur. (Bak. Şek. 23) .

$C_0/C_1 = 2$ için ΔS 'deki sıcaklığa bağlı ΔS_T terimi

$$\frac{\Delta S_T}{k} = - 0,86 \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \quad (80)$$

olur. $\omega = \omega_m \sqrt{2}$ olarak (ω_m : Raman Frekansı) ve silisyum için $\hbar \omega_m \cong 0,06$ eV değerini koyarak ΔS_T yi elde edebiliriz.

$$\frac{\Delta S_T}{k} = \frac{-2.10}{T}$$

T : kelvin olarak ifade edilir. ΔS de 1 k 'lik bir değişme elde etmek için deneysel verilerin $1000/T \cong 2$ olması gerekir, yani $T = 500$ K . Bunu deneysel olarak elde etmek zor görünmektedir.

B Ö L Ü M IV

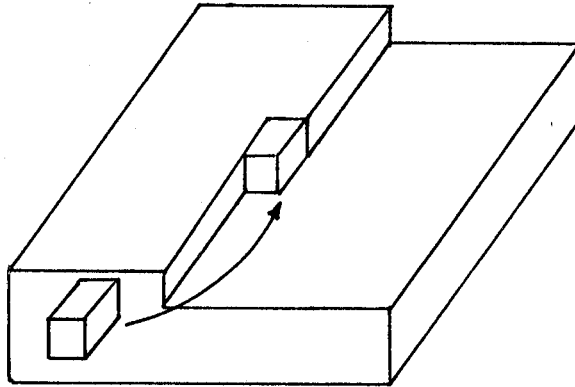
BOŞLUKLARIN TERMODİNAMIĞI

Bu bölüm, Termal dengede bulunan kovalent materyallerdeki intrinsic kusurların doğasını ve konsantrasyonunu içermektedir. Verilen bir sıcaklıkta, herhangi bir nokta kusurun konsantrasyonu onun oluşum serbest enerjisinin (Serbest entalpi) bir fonksiyondur.

4.1 Boşluğun formasyon entalpisi :

Şekil 24'de gördüğümüz gibi normal yerinde bulunan bir atom yüzeye gelerek yerleşebilir. Uygun bir mekanizma şöyle olabilir ;

Yüzeyde bulunan bir yapı taşı, geride bir boşluk bırakarak yeni bir örgü noktası oluşturur. Yüzeyde oluşmuş olan bu boşluğa içerdeki komşu bir yapı taşının atlaması ve bu atlamaların tekrarlanması ile, boşluk kristal içine doğru yürür . Buradan kristal yüzeyinin bir tür boşluk kaynağı olarak davranıldığı söylenebilir.



Şekil 24.

Boşluğun formasyon entalpisi H_F^b , sabit basınçta atomun normal örgü noktasından, yüzeye getirmek için gerekli olan enerjidir. Aynı şekilde bir aradaki atom (interstial) için formasyon entalpisi H_F^a , yüzeyden alınan bir atomun aradaki bir yere konulması için gerekli olan enerjidir. Böylece bir frenkel çiftinin (boşluk-araya girme) formasyon entalpisi $H_F^b - H_F^a$ toplamıdır. (Bunu boşlukla-araya girme arasında bir etkileşme yoksa yazabiliriz).

Boşluğun formasyon entalpisini klasik olarak hesaplayalım. Sistemi kuvvetli kovalent bağların süperpozisyonu olarak düşünelim. Bir atomu dört bağı kırılmış vaziyette yerinden alıp yüzeye koyalım. Yüzeydeki bu atom, iki bağı boş kalacak şekilde diğer iki bağla bağlanmıştır. Eğer ayrışma enerjisine (dissociation) D dersek

$$H_F^b = 2 D \quad (82)$$

olur. Bu bağ enerjisi uçunma (sublimation) enerjisi E_c 'den elde edilebilir. E_c ; yüzeydeki bir atomu iki bağını kırarak sonsuza götürmek için gerekli olan enerjidir.

$$E_c = 2 D - E_{sp} \quad (83)$$

E_{sp} ; elektronik konfigürasyonu s^2p^2 olan bir durumdaki elektronu sp^3 durumuna geçirmek için gerekli olan enerjidir.

TABLO 3.

	E_c	E_{sp}	D	H_F^b
Karbon	7,8	8	7,9	15,8
Silisyum	4,66	7,2	5,9	11,8
Germanyum	3,85	8,1	6	12

Tablo 3. E_c , E_{sp} , D ve boşluğun formasyon entalpisi H_F^b için enerji değerlerini göstermektedir (eV).

Boşluğun komşuluğundaki dört atomun asılı bağları kendi aralarında bir gevşeme ve distorsiyona neden olacak yeni bağlar kurabilirler.

$$H_F^b = 2 D - V_B + V_D$$

Burada V_B yeni bağlar teşekkül edince kazanılmış olan enerjisidir. V_D ise diğer bağların deformasyonu ile birleşen enerjidir. Bu iki enerji birbirinden bağımsızdır. Bu enerjilerin elde edilmesi atomlararası uzaklık r ' ye karşı bağ enerjisinin değişiminin bilinmesini gerektirir. Bu Morse potansiyelidir. İki atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanması için türetilmiş bir formu şu şekilde verilebilir. Burada α bir sabittir.

$$V(r) = D \left[e^{-2\alpha(r-a)} - 2 e^{-\alpha(r-a)} \right] \quad (85)$$

r ' nin atomlar arası uzaklığa eşit olduğu $r = a$ değerinde V_B ' nin minimum değeri $-D$ ' ye eşittir.

Nötral bir boşlukta asıllı bağlar ikişer ikişer çiftleşmiştir. $V_B \cong 2 D$ olur. H_F^b 'nin arkabağlarının deformasyonundan dolayı $H_F^b \cong V_D$ ' dir. Eğer V^+ pozitif boşluğu düşünürsek bunun iki asıllı bağı çift oluşturacak ve iki elektron ihtiva edecek, diğer asıllı iki bağının oluşturduğu çift ise sadece bir elektron ihtiva edecektir. Dolayısıyla V^+ 'nın enerjisi + 2 civarında bir zayıflık gösterecektir. Buna göre, $V_B \cong 1,5 D$, V_D önemsenmeyecek kadar değişmiştir.

Sonuç olarak Silisyum için ,

$$H_F^{V^+} \simeq 0,5 D + V_D \quad , \quad H_F^{V^+} \simeq 5 e V$$

4.2 Boşluğun farklı yük durumları arasındaki denge :

Yarıiletkenlerde boşluklar farklı yük durumları gösterirler. Örneğin ; Silisyumda boşluk için dört ayrı yük durumu belirlenmiştir. Bunlar V^- , V^0 , V^- ve V^{--} dir. Bunların termal dengelerdeki bağıl konsantrasyonları fermi seviyesinin konumuna bağlıdır. Elektronun kimyasal potansiyeli, yani Fermi-Dirac istatistiğinde Fermi seviyesi yükün nötral olma şartını gerektirir.



Pozitif boşluk (V^+), nötral boşluktan (V^0), bir elektron (e^-) iyonlaşmasıyla oluşur. Açıkça denebilir ki bu reaksiyon nötralliğini sabit tutar.(neutrality constraint) . V^+ ve \bar{e} ayrılmış çiftleri V^0 olarak dengede bulunacaklardır.G serbest

enerjisi n_0 ve n_+ ' nın bir fonksiyonu olsun. Burada n_0 ; nötral, n_+ ; ise pozitif boşlukların sayısıdır. Denge halindeyken serbest enerji G , n_0 ve n_+ ' ya göre minimum değerli olmalıdır.

$$dG = \frac{\partial G}{\partial n_0} dn_0 + \frac{\partial G}{\partial n_+} dn_+ = 0 \quad (87)$$

n_+ ve n_0 konsantrasyonları Denk. 86 ' ya göre şöyle yazılabilir.

$$dn_0 + dn_+ = 0 \quad (88)$$

ve

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_0} - \frac{\partial G}{\partial n_+} \right) dn_0 = 0 \quad (89)$$

dengede $dG = 0$ şartını kullanarak

$$\frac{\partial G}{\partial n_0} = \frac{\partial G}{\partial n_+} \quad (90)$$

kimyasal potansiyele eşdeğer bir ifade elde ederiz. Etkileşmeyen kusurlar için serbest enerjinin n_0 ' a göre değişimini şu ifade ile verilir.

$$\frac{\partial G}{\partial n} = G_F(V^0) + kT \log \frac{n_0}{N_0} \quad (91)$$

Burada $G_F (V^0)$; izole edilmiş V^0 için serbest enerjidir.

$$\frac{\partial G}{\partial n_+} = \frac{\partial G(V^+)}{\partial n_+} + \frac{\partial G(e^-)}{\partial n_+} \quad (92)$$

yani

$$\frac{\partial G}{\partial n_+} = G_F(V^+) + kT \log \frac{n_+}{N_+} + \mu e^- \quad (93)$$

Bu denklemlerde $G_F(V^0)$ ve $G_F(V^+)$ ifadeleri sırasıyla izole edilmiş boşluklar V^0 ve V^+ 'nin serbest enerjileridir. N_0 ve N_+ ise boşlukların mümkün olan sayılarını gösterir. Denklem 92 ; ayrılmış çiftlerin (V^+, e^-) serbest enerjileri her çiftin ayrı ayrı serbest enerjilerinin toplamına eşittir. $\partial G(e^-) / \partial n_+$ elektronun μe^- kimyasal potansiye - lini belirlemektedir. Denk. 89,90,91,92,93 ' den şu ifade yazılabilir.

$$\frac{n_+}{N_+} \frac{N_0}{n_0} = \exp \left[- \frac{G_F(V^+) - G_F(V^0) - E_F}{kT} \right] \quad (94)$$

$C(V^0)$ ve $C(V^+)$ boşluk konsantrasyonları atomik noktaların başına n_0 ve n_+ oranları olarak genellikle ifade edilebilirler.

$Z(V^0)$ ve $Z(V^+)$ ' yı iç dejenerelikler (İç çakışmalar) olarak adlandırırız Denklem 94 ' ü şöyle yazabiliriz.

$$\frac{C(V^+)}{C(V^0)} = \frac{Z(V^+)}{Z(V^0)} \exp \left[\frac{E_t(V^0) - E_F}{kT} \right] \quad (95)$$

Burada E_t , $G(V^0) - G(V^+)$ farkına eşittir. Yani V^0 ' ın serbest iyonlaşma enerjisinin negatifine eşittir. Bunlara simet-

rik bir durum V^0 ve V^- içinde yazılabilir.



ve

$$\frac{c(V^-)}{c(V^0)} = \frac{z(V^-)}{z(V^0)} \exp \left[- \frac{Et(V^-) - E_F}{kT} \right] \quad (97)$$

yazabiliriz. Denklem (95,96,97) Tamamiyle geneldir. Elektronun kimyasal potansiyelinin ve yüklü boşlukların $c(V^0)$ teriminden elde edilebilen konsantrasyonlarının bulunmasını sağlar,

4.3 Stokiyometrik bileşiklerde kusurların konsantrasyonu :

A ve B atomlarından oluşmuş bir materyal düşünelim. Örneğin ; II-VI veya III-V bileşikleri gibi. Herhangi bir sıcaklıkla bu iki ayrı madde kendi içerisinde belirli miktarda boşluk ve arayagirme (İnterstial) ihtiva eder. Bunlara ilave olarak diziliş boşlukları (antisite)' da bulunur. Biz bunu ihmal edelim. Bileşik stokiyometrik olduğundan ;

$$N_a - n_a^i + n_a^v = N_b - n_b^i - n_b^v \quad (98)$$

yani

$$n_a^v - n_a^i = n_b^v - n_b^i \quad (99)$$

Çünkü iki ayrı kristalde örgü sayısı eşittir.

$$N_a = N_b = N \quad (100)$$

n_a^v , n_a^i , n_b^v , n_b^i nicelikleri birbirinden bağımsızdır. Bunları daha önce yaptığımız gibi serbest enerjiyi minimize ederek elde edemeyiz.

O halde iki farklı kusur arasındaki dengeyi düşünelim. Herhangi bir (i, j) çifti için şu iki şartı yazabiliriz.

$$dn_i + dn_j = 0$$

$$dn_i - dn_j = 0$$

Her denge halinde G 'nin bir ekstremumunda olduğu kabul edilir. Yani ;

$$dG = \frac{\partial G}{\partial n_i} dn_i + \frac{\partial G}{\partial n_j} dn_j = 0$$

$$dG = dn_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \pm \frac{\partial G}{\partial n_j} \right) = 0$$

Buradan; G_i ve G_j serbest enerjileri göstermek üzere

$$\frac{n_i n_j}{N^2} = Z_i Z_j \exp \left(- \frac{G_i - G_j}{kT} \right) \quad (103)$$

Z_i ve Z_j her kusur çeşidinin dejenereliğini gösterir. Boşluk ve araya girme konsantrasyonunu hesaplayabilmemiz için elimizde Denk. 99 var ama bilinmeyen sayısı dört tanedir. Denk.103 tipinde üç denkleme daha ihtiyacımız var. Bu sistemin çözebilme için şu notasyonu kullanalım.

$$\frac{\bar{n}_a^v \bar{n}_b^v}{N^2} = K \quad ; \quad K = \exp \left(- \frac{G_a^v + G_b^v}{kT} \right)$$

$$\frac{\bar{n}_a^v \bar{n}_b^v}{N^2} = K_a \quad ; \quad K_a = Z \exp \left(- \frac{G_a^v + G_a^i}{kT} \right) \quad (104)$$

$$\frac{\bar{n}_b^v \bar{n}_b^i}{N^2} = K_b \quad ; \quad K_b = Z \exp \left(- \frac{G_b^v + G_b^i}{kT} \right)$$

Bunların hepside Denk.(103)'ün (+) işaretlisine karşılık gelir. Denk. 104 'deki çiftler her latisdeki Schottky ve Frenkel çiftleri olarak düşünülmüştür. Z yi normal örgü noktası başına araya girme noktalarına eşdeğer olarak düşünelim. Denk. 104' ü Denk. 99 'da yerine koyarak her birini konsantrasyonu şu şekilde verilir.

$$\frac{\bar{n}_a^v}{N} = \sqrt{KK'} \quad , \quad \frac{\bar{n}_b^v}{N} = \sqrt{\frac{K}{K'}} \quad (105)$$

$$\frac{\bar{n}_a^i}{N} = \frac{K_a}{\sqrt{KK'}} \quad , \quad \frac{\bar{n}_b^i}{N} = K_b \sqrt{\frac{K}{K'}}$$

burada $K' = \frac{K + K_a}{K + K_b}$ dir. Yukarıdaki durum ideal limitte, yani bileşiklerin stokiyometrik oranlarda (tam katlı) bileşmesi sonucunda elde edilebilir. Fakat Pratikte bunu ayarlamak çok zordur.

4.4 Termal dengede boşluk çiftleri :

Termal dengede bulunan kristallerde görülen kusurlar hangi türdendir ? şeklinde bir soru aklımıza gelebilir. Bunlar boşluklar, arayagirmeler, boşluk-arayagirme çiftleri, kompleks boşluklar [Buna örnek verirsek ; silisyumda boşluk hareket halindedir, bir oksijen atomu tarafından yakalanabilir ve V-O kompleksi (A merkezi) oluşur yada katkı atomusya (Örnek A') V- A' kompleksi (E merkezi oluşturabilir veya diğer iki boşluk tarafından tuzaklanarak ikiboşluk (divacany) oluşturabilir. Bunlara komplek boşluklar denir.] olabilir. bu kompleks boşlukların serbest enerjisi tek boşlukla yada boşluk- arayagirme çiftleriyle karşılaştırıldığında küçüktür. Bu sebeple onları dikkate almayabiliriz. Boşlukların ve arayagirmelerin konsantrasyonları sırasıyla şöyle verilir.

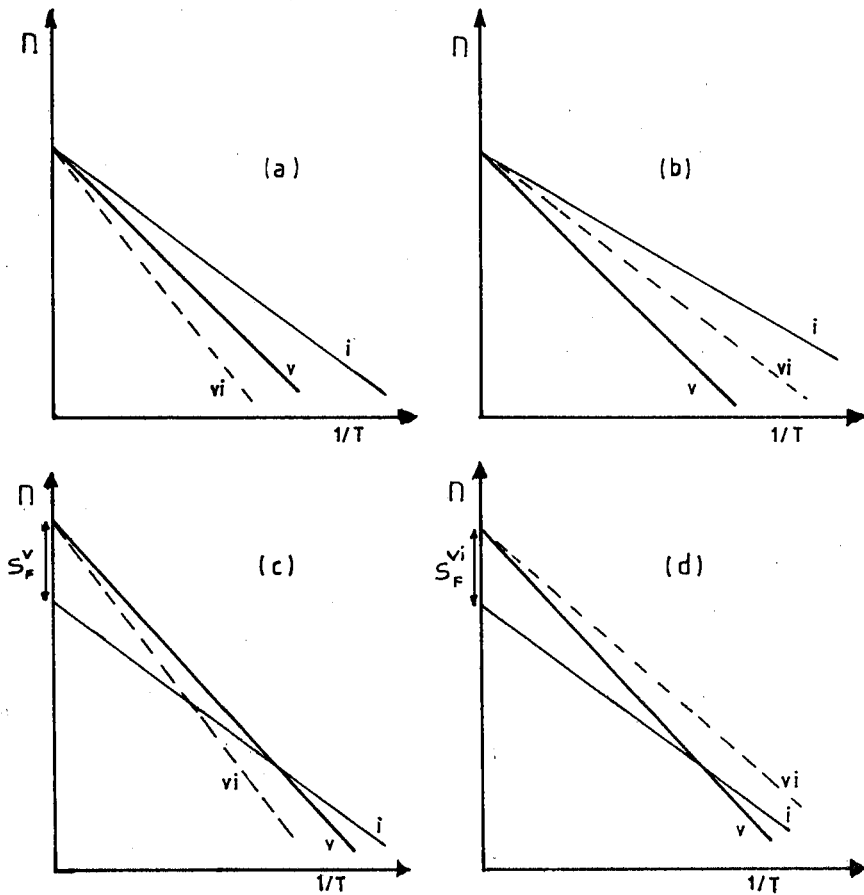
$$n_V = N \exp \left(\frac{S_F^V}{k} \right) \exp \left(- \frac{H_F^V}{kT} \right) \quad (106)$$

$$n_i = Z N \exp \left(\frac{S_F^i}{k} \right) \exp \left(- \frac{H_F^i}{kT} \right) \quad (107)$$

Bu bağıntılardaki Z kristalin normal örgü noktaları başına arayagirmelerin sayısını verir. Serbest enerji ; entalpi terimi H_F ile entropi terimi $- TS_F$ nin toplamı olarak verilir. Kusurların konsantrasyonu az olduğu zaman etkileşmelerini dikkate almayabiliriz. Üç tip kusur (boşluklar, araya girmeler, boşluk-arayagirme çiftleri) beraber buldukları zaman Denk.106-107'nin yanısıra n_{Vi} konsantrasyonunda şu şekilde verilir.

$$n_{vi} = \frac{nvni}{N} \exp \left(- \frac{\Delta S}{k} \right) \exp \left(\frac{\Delta H}{kT} \right) \quad (108)$$

n_i , n_v , n_{vi} konsantrasyonlarını karşılaştırabilmek için entalpi terimlerinin en azından büyüklüğünü bilmemiz gerekir. Z 'nin büyüklüğünü l olarak alalım. Konsantrasyon ifadelerindeki birinci üstel terimdeki entropilerin büyüklüklerini eşit olarak alalım. Şimdi $H_F^i < H_F^v$ halini düşünelim¹. (Bak.Şek. 25)



Şekil 25.

Şekil 25. a ' da görüldüğü gibi $\Delta H < H_F^V$ halinde arayagirme konsantrasyonu boşluk konsantrasyonundan daha baskın , b ' deki $\Delta H > H_F^V$ halinde de arayagirmelerin konsantrasyonu (vi) konsantrasyonundan daha baskındır. Eğer entropi terimi şiddetli bir değişim gösterirse bu sonuçlar tamamen değişebilir. Boşluğun entropisini arayagirmelerin entropisiyle karşılaştırdığımızda çok büyük olduğunu düşünelim. O zaman $S_F^{vi} \cong S_F^V + S_F^i$ alalım. Yani ΔS , $\Delta H < H_F^V$ için ihmal edilebilir. Yüksek sıcaklıklarda boşluk, düşük sıcaklıklarda arayagirme daha baskındır (Şek.25 c). $\Delta H > H_F^V$ içinde boşluk-arayagirme çiftleri daha baskındır (Şek.24.d).

B Ö L Ü M V

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yarıiletkenlere girmiş olan katkı atomları yada nokta kusurları ani soğutma, plastik deformasyon ve ışınlama yoluyla oluşturulabilir. Bunlardan sadece ışınlama yoluyla yapılan işlemlerde konsantrasyon, dağılım ve kusurların oluşum doğası kontrol edilebilmektedir. Kusurların konsantrasyonu ışınlama parçacıklarının bir fonksiyonudur. Işınlama parçacıkları elektronlar, nötronlar, iyonlar ve X ışınları olabilir.

5.1 Kusurların oluşum mekanizması

Yerdeğiştirme için toplam tesir kesiti

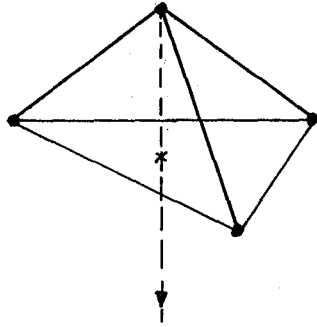
$$\sigma(E) = \int_{T_d}^{T_m} d\sigma(E, T) \quad (109)$$

Burada E gelen parçacığın toplam enerjisi, T ise kinetik enerjisidir. T_d , örgüdeki bir atomu yerinden ayırmak için gerekli olan minimum enerjidir ve atomik yerdeğiştirmeler için eşik(threshold) enerjisi adını alır. T_m ise gelen parçacık tarafından aktarılan maksimum enerjidir. $\sigma(E)$, toplam tesir kesittir. Bu reaksiyonun olasılığını belirler ve ölçüsünde alan ölçüsüdür. Işınlama sürecinde bir atom T_d yüksekliğindeki bir potansiyel kuyusundan çıkmak zorundadır. Atomun yer değiştirme olasılığına P dersek ;

$$\begin{aligned} P &= 1 & T &\gg T_d \\ P &= 0 & T &\ll T_d \end{aligned} \quad (110)$$

şartlarının yerine gelmesi lazımdır. T_d minimum enerjisi izotropiktir, yani yönden bağımsızdır ve katılarda ekseriya ~ 25 eV civarında bir enerjiye karşılık gelir. Çarpışmalarla boşluk - araya girme çiftlerinin oluşumu şu üç adımda gerçekleşmektedir.^{19,20}

Birincisi dört bağ kırılabilmesi için bağlanma enerjisi D' nin dört katına eşit bir E_1 enerjisi gereklidir. İkinci adımda yerinden ayrılan atom araya girme konumuna gelir. Bunun içinde E_2 enerjisi gereklidir. Son olarakta boşluğun çevresinde bir gevşeme oluşabilmesi için E_3 enerjisi gereklidir. Örneğin, karbon atomu ($\bar{1} \bar{1} \bar{1}$) doğrultusunda hareket ettirilirse (en kolay hareket doğrultusu budur) atom şeklinde - ki gibi üç en yakın komşunun oluşturduğu düzlemin ortasından geçer (Bak.Şek. 26) .



Şekil 26. Kovalent örgülerde $(\bar{1} \bar{1} \bar{1})$ doğrultusu .

Karbon örgüsünde araya girme yeterince kolaydır. Gevşeme enerjisi içinde $0,1$ eV gerekmektedir.²⁰ Bu E_2 ve E_3 enerjilerini küçüklüğü nedeniyle dikkate almazsak,

$$T_d \sim 4 D$$

(111)

$$T_d = 2 (E_c + E_p)$$

elde ederiz. Burada E_c ve E_p sırasıyla uçunum (Bak.Sayfa 50) ve uyarma (Bak.Sayfa 50) enerjisidir. Tablo 4 deneysel elde edilmiş T_d enerjilerini göstermektedir.

TABLO 4.

Materyal	T_d (eV)	Kaynak
Karbon	35 - 5	21
Silisyum	21	22
Germanyum	27,5	23
Ga As	7-11	24
Sb I_n	6,4-8,3	25
I_n As	6,7-8,3	26
Ga Sb	6,2-7,5	27

Işınlama ile elde edilen ve bir tek atlama ile rekombinasyon olacak boşluk ve araya girme çiftleri eşit sayıda oluşturulur. Boşluk (v) ve arayagirme (I) konsantirasyonu sırasıyla N_v ve N_I dersek şu bağıntıları elde ederiz.

$$\frac{dN_I}{dt} = \frac{dN_V}{dt} = -KN_I N_V, \quad N_V = N_I$$

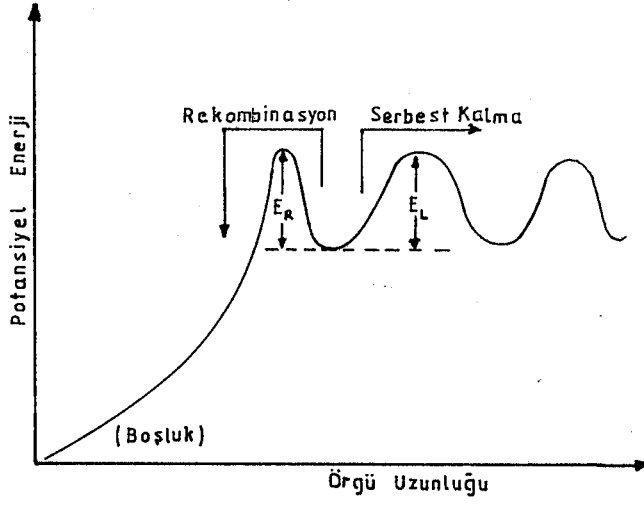
(112)

$$\frac{dN_V}{dt} = -KN_V^2$$

Burada K bir orantı sabitidir. Oluşturulmuş kusur konsantrasyonunun bilinmesi boşluk - arayagirme çiftlerinin davranışının anlaşılmasında önemlidir. Oluşum çiftleri çok alçak sıcaklıklarda da materyalin doğası ve sıcaklığına bağlı olarak hemen rekombinasyon yapabilir. Kusur giriş oranına ν_c ve gözlenenlerin oranına ν_o dersek, çiftlerin rekombinasyonla kaçma oranı bu iki nicelik karşılaştırılarak elde edilebilir. Örneğin silisyum için ν_c, ν_o ile karşılaştırıldığında küçüktür.

Çiftlerin görülebildiği, kararlı olduğu sıcaklıklar n tipi Germanyumda²⁸ $T \geq 65^\circ K$, p -tipi karbonda²⁹ $T \geq 280^\circ K$, n -tipi Ga As 'de ise³⁰ $T \geq 350^\circ K$ dir (Çünkü ν_c bu sıcaklıklarda ν_o 'a eşittir.). $T \leq 1,3^\circ K$ civarında yapılan ışınlamalarda boşluk- araya girme çiftleri gözlenememiştir.³¹ Çiftlerin kararlılığı katkılama konsantrasyonuna da bağlıdır. Örneğin, kararlılık p -tipi Germanyumda $\nu_o \sim \nu_c$ de olurken, n -tipi Germanyumda $\nu_c \ll \nu_o$ 'da olmaktadır.

Boşluk-arayagirme çiftlerinin kararlılığı bunların arasında oluşacak elastik ve Coulomb etkileşmelerine bağlıdır. Bunu Şekil 27'de gösterebiliriz.



Şekil 27.

Şekil 27'de E_R , araya girmenin boşluk sitesine ulaşabilmek için atlaması gereken engel ve E_L 'de boşluğu serbest bırakarak ondan uzaklaşması için atlaması gereken engeldir. Bu durumda rekombinasyondan kaçma olasılığı

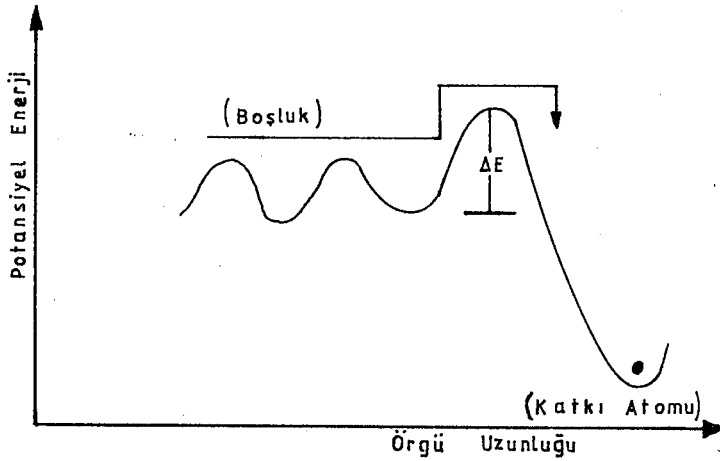
$$P = \frac{1}{1 + \lambda \exp[-(E_L - E_R)/kT]} \quad (113)$$

ile verilir. Burada λ , arayagirmenin serbest kalmasına neden olan atlamaların istatistiksel ağırlığıdır ($\lambda \sim 1$).

Deneysel verilerin ışığında silisyuma elektronlarla ışınlama yapıldığında giren kusurlar iki sınıfta değerlendirilebilir.³² Birincisinde ; kusurlar ışınlama sıcaklığından bağımsız ve katkı atomlarıyla birleşme yapmadan saf kusurları oluş-

tururlar.Örneğin, iki boşluk, beş boşluk, ... saçılan atoma aktarılan enerji yer değiştirme enerjisinden çok daha büyükse bu gerçekleşmektedir. Saf boşlukların büyük sayıda gerçekleştiği yüksek enerji 45 MeV civarlarındadır.³³ Bu değer en alt sınırı 300 keV ' tur.

İkincisinde; ışınlama sıcaklığa bağımlı olduğu zaman kusurlar katkı atomlarıyla birleşmiş olarak girerler. Kusur oluşumu ışınlama sıcaklığının tersine üstel olarak bağlıdır. Bu durumda kusurların giriş oranı 70- 80°K 'den daha yüksek sıcaklıklarda gözlenebilmektedir. Boşluklar bu sıcaklıklarda hareketlidir (Şekil 28) .



Şekil 28.

Şekil 28 'de ΔE aktifleşme enerjisi boşluk-katkı atomun kompleksi oluşturmak için boşluğun aşması gereken enerjidir. Böyle bir engel katkı atomunun doğasına ve boşluk-katkı atomu bağlı yük durumuna bağlı olarak Fermi enerji seviyesine bağlıdır . 70° K civarında hareketli olan boşluklar kompleks formasyon

oluşturmak için bir kaç kT mertebesinde olan ΔE engelini aşarak tuzaklanabilir. Örneğin boşlukların fosfor ve oksijenle yaptıkları komplekslerde $\Delta E \sim 50 \text{ meV}$ ' tur. Sıcaklık artarsa diğer katkı atomlarıyla da kompleksler oluşturulur ve ΔE büyür. 70° K ' den daha düşük sıcaklıklar için boşluklar hareketlidir, bu durumda araya girmeler hareketlidir. Boşluklarla rekombinasyon yaparak kararlı kusurları oluştururlar. Tablo 5 boşluğun türüne göre gözlenebilme sıcaklıklarını vermektedir (Kaynak 17.).

TABLO 5.

Kusur	. Yük durumu	. Gözlenen Sıcaklık(K)
Boşluk	2 —	70-20 170
	—	
	0	
	—	
	2-	
İki boşluk	—	570
	0	
	—	
A merkezi	—	620
V - O	0	
E merkezi		
V - B		260
V - Al		470
V - P		400
V - As		450
V - Sb		470
V - O		620
V - O		670

Tablo 5 ' de boşluk - Oksijen kompleksleri A merkezidir. Boşluk - katkı atomu kompleksleri E merkezi olarak bilinir.

5.2 Boşlukların belirlenmesinde kullanılan deneysel teknikler:

Yarıiletkenler nokta kusurlar bir elektron yakalayarak bünyelerinde çiftleşmemiş bir elektron bulundurlar. Bu Özellikten yararlanarak elektron Paramağnetik Rezonans (E P R) yada elektron Spin Rezonans (E S R) deneyleriyle kusurlar hakkında bilgi elde edebiliriz.

5.2.1 Mağnetik rezonans nedir ?

Hem açısal momentuma ve hemde mağnetik momente sahip olan sistemlerde görülen bir olay olarak bilinen mağnetik rezonans, gerçekte bir mağnetik sistemin üzerine uygulanan bir mağnetik, olanla bu sistemin sıfırdan farklı mağnetik momentinin etkileşmesinden doğan fiziksel olayları inceler. Rezonans hali bir dış etkenin sistemin doğal frekansı ile uyumlu olduğu haldir. Dış etken olarak elektromağnetik spektrumun mikrodalga enerji bölgesine düşen doğal frekanslı mağnetik rezonans EPR yada ESR adını alır.

5.2.2 Rezonans Koşulu :

Tek bir elektron sıfırdan farklı bir spine sahiptir. Bu sistem bir mağnetik alan içerisine konulursa aşağıdaki enerji değerlerinde ikili bir yarılmaya uğrar.

$$E_{\alpha\beta} = \pm \frac{1}{2} g \mu_b H_z \quad (114)$$

Denk. 114 genellikle elektron Zeeman enerji terimi olarak bilinir. Buradaki α ve β yarıлма düzeylerine ait indisleri, g ise elektronun spektroskopik yarıлма faktörünü göstermek-

tedir. Bir elektronun spektroskopik yarılma faktörü kuramsal olarak 2 ve deneysel olarak 2,0023 olarak belirlenmiştir. μ_b , Bohr magnetonu olarak bilinir. Bu atomların magnetik momentleri için bir ölçü birimidir. Değeri ise $\mu_b = 9,27 \times 10^{-24}$ erg/gauss olur. H_z ise Z doğrultusunda uygulanan magnetik alanı göstermektedir.

Bu şekilde iki ayrı yönelme gösteren elektronlardan taban enerji düzeyinde olanları üst enerji düzeyine çıkarmak için gerekli dış etkenin uyguladığı mikrodalga enerjisi

$$h\nu = g\mu_b H_z \quad (115)$$

olacak şekilde seçmek ve buna karşı gelecek enerji soğurmasını gözlemek E P R 'nin temel ilkesini oluşturmaktadır. Bu bağıntıya rezonans koşulu denir ve frekansla magnetik alanı birbirine lineer olarak bağlar. Burada ν 'ye rezonans frekansı, H 'yede rezonans alanı denir. Bu koşulu deneysel gerçekleştirmek için ya frekans sabit tutulur, magnetik alan değiştirilir, yada magnetik alan sabit tutulur frekans değiştirilir. Rezonans GH_z (Gigahertz) mertebesinde oluşturulur. E P R 'si alınacak katı materyal magnetik alan içindeki hazneye yerleştirilir. Klystron'dan gönderilen elektromagnetik enerjinin dedektörden akım olarak alınması lazımdır. Hazneye numune konmayınca bu mümkün değildir. Hazne içerisindeki spin sistemi rezonans durumunda enerji soğuracağı için dedektöre sıfırdan farklı bir sinyal ulaşır. E P R 'de spin sistemi tarafından soğrulan enerjiyi bir osiloskop üzerinde soğurma sinyali olarak göstermek yada bir kaydedici ile soğurma eğrisi çizdirmek mümkündür.³⁴

5.3 Boşlukların optik özellikleri :

Alkali metal klorürleri pozitif ve negatif yüklü atomlardan oluşmuş katıda elektriksel nötrülük sağlanmıştır. Pozitif değerli atomlar katyonik, negatif değerli atomlar anyonik özellik gösteriyor denir. Bunlar stokiometrik bileşiklerdir ve renk merkezi adı verilen bazı örgü hataları taşırlar. Renk merkezi görünür bölgede ışık soğuran bir noktasal örgü hatasıdır.

Boşluklar genellikle alkali halojenür kristallerini renklendiremezler, bunların soğurdukları dalga boyları ultraviyole bölgesinde bulunmaktadır. Renk merkezlerinin ilk önce gözlenmiş olanları F merkezleri adını alır. F merkezi, negatif iyon boşluğuna bağlı olan bir elektrondan oluşmuştur. Bir alkali kristal örgüsüne, bir alkali atomu katıldığında yerel elektriksel nötrülüğün sağlanması için bir tanede halojen boşluğu oluşmak zorundadır. Örneğin NaCl dikkate alırsak, Örgüde bir Na^+ iyonu yerine yerleşmiş olan alkali atomunun bir değerlik elektronu fazladır. Bu, atomdan ayrılarak kristal içinde serbest kalır. Böyle bir elektron üzerine, kristal örgüsünde bulunan anyon boşlukları izole pozitif bir yük gibi etki eder. Elektron bunlar tarafından yakalanarak elektron içeren bir anyon boşluğu oluşturulur. Anyon boşluğuna yakalanan elektron çevredeki 6 tane Na^+ iyonuna sıçramalar yapabilir. Bunun rezonans frekansı $6,4 \times 10^{14}$ Hz ve dalga boyu $4,7 \times 10^7$ metredir.

5.4 Boşlukların yarıiletken bileşiklerin elektriksel iletkenliğine olan katkısı :

Yarıiletken bileşiklerde periyodik cetvelin en az iki ayrı gurubundan atomlar vardır. Örneğin , III - V bileşiklerini ele alalım. Her iki guruptan atomun örgüde tam yerinde bulunması teorik kabul edilirse bile gerçekte bu mümkün değildir. Bileşik içerisinde bozukluklar ve nokta kusurlar bulunur. Normal örgü noktasını terk etmiş atomlar vardır. Yani boşluklar bulunmaktadır. Bu boşluklarda moleküler modeline göre, elektron dejenere olmayan A_1 ve üç kat dejenere T_2 durumlarında bulunabilir. Bu boşluklar III guruba ait atomun yerini terk etmesiyle oluşmuşsa katyon boşluğu, V guruba ait atomun yerini terk etmesiyle oluşmuşsa anyon boşluğu adını alır. Katı içerisinde birçok boşluk bulunmaktadır. bunların bir kısmı A_1 durumunda, bir kısmında T_2 durumundadır³⁶(Bak. Tablo 6).

TABLO 6.

	K A T Y O N			A N Y O N	
	E_g (eV)	A (eV)	T (eV)	A (eV)	T (eV)
AlP	2,52	-0,34	0,42	1,19	2,08
AlAs	2,23	-0,55	0,19	0,82	1,71
AlSb	1,69	-0,19	0,46	0,44	1,33
GaP	2,35	-0,36	0,40	1,10	2,00
GaAs	1,52	-0,73	0,01	0,57	1,47
GaSb	0,81	-0,46	0,19	0,10	1,00
InP	1,42	-0,67	0,09	1,07	1,91
InAs	0,42	-0,89	-0,15	0,69	1,53
InSb	0,24	0,69	-0,04	0,15	0,99

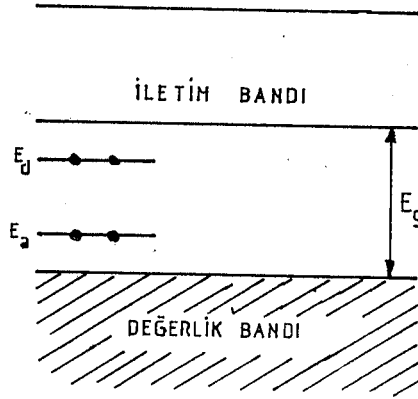
Tablo 6'da Eg bileşiklerin yasak enerji aralığını göstermektedir. Değerlik bandı sıfır noktası alındığında negatif değerler, değerlik bandının iç kısmına, pozitif düzeyler ise yasak enerji aralığının içine düşmektedir.

Stkiyometriden sapan bileşiklerde anyon ve katyon örgüsü bozuktur. Örneğin , PbS (galen) böyle bir özellik gösterir. PbS ' nin stkiyometrik bileşiminde bile bir miktar ($\sim 10^{-16}$) anyon ve katyon boşluğu bulunmaktadır. Anyon boşluğu oluşumunda bir kükürt iyonu iki elektronunu örgüde bırakarak kükürt atomu boşluğu oluşturur. Örgünün bu kısmında iki elektron fazladır ve kolayca verilebilir. İki tane fazla elektronu bulunan bu boşluk, iletim bandına yakın bir donör (verici) düzeyi oluşturur. Elektronlar buradan kolaylıkla iletim bandına geçerek çoğunluk taşıyıcıları oluşturabilirler.

Katyon boşluğu oluşumunda bir kurşun iyonu iki elektron olarak kurşun atomu şeklinde örgüden ayrılır. Geride iki elektronu noksan olan bir kurşun atomu boşluğu oluşur. Örgünün bu kısmında iki elektron nokсандır. Kolayca iki elektron alabilecek olan bu boşluk değerlik bandına yakın bir akseptör(alıcı) düzeyi oluşturur. Dolu olan değerlik bandından elektronların bu düzeye çıkması ile geride hole dediğimiz elektron delikleri oluştururlar. Böylece anyon ve katyon boşluklarının bulunması her iki halde de elektriksel iletkenliğe katkıda bulunabilmektedir.

Kristalde kurşun fazlalığının bulunmaması durumunda kükürt boşlukları sayısı ve dolayısıyla donör düzeyleri sayısı artar. Bu durumda kristal n - tipi (Çoğunluk taşıyıcısı elektronlar)

bir yarıiletken olur. Aksi halde p-tipi (çoğunluk taşıyıcısı delikler) bir yarıiletken olur (Bak.Şek. 29) .



Şekil 29. PbS 'nin band yapısını göstermektedir. Yasak enerji aralığı $E_g = 0,37$ eV , donör düzeyinin iyonlaşma enerjisi $E_D = 0,009$ eV, akseptör düzeyinin iyonlaşma enerjisi $E_A = 0,009$ eV 'tur. Şekilde E_C , iletim bandının alt düzeyini, E_V değerlik bandının üst düzeyini E_D ve E_A ' da sırasıyla donör ve akseptör boşluk düzeylerini göstermektedir.

Cu_2O 'da stokiometriye uymaz, bundan da metal eksikliği vardır. Bu ise katyon boşlukları ile sağlanır. Elektriksel nötrülüğün sağlanabilmesi için her bir katyon boşluğu başına Cu^{+2} iyonu oluşur. Cu^{+2} iyonları yasak enerji aralığı $E_g = 2,06$ eV olan Cu_2O ' de $E_A = 0,6$ eV olan akseptör düzeyleri oluştururlar. Bu nedenle Cu_2O p-tipi bir yarıiletken özelliği gösterir.

Stokiometriden sapan bileşiklerden NiO ' da katyon boşlukları ve Ni^{+3} iyonları vardır. Ni^{+3} iyonları akseptör düzeyi oluştururlar ZnO da metal fazlalığı, çinko ara atomları ile sağlanır. Çinko atomları $E_g = 3,3$ eV olan yasak enerji bandı

içerisinde $E_D = 0,052$ eV luk donör düzeyleri oluştururlar. Bu nedenle ZnO n- tipi bir yarıiletkenidir. Görüldüğü gibi yasak enerji aralığında bulunan boşluk düzeyleri elektriksel iletkenliğe, yasak enerji aralıkları büyük olmasına rağmen n- tipi yada p- tipi türünden katkıda bulunabilmektedir.³⁵

1. M.Lannoo, J.C.Bourgoin, "Point defects in Semicenductors I " , Springer series in Solid State Sciences, (Springer, Berlin, Hcidelberg, New York) (1981).
2. G.D. Watkins : J.Phys. Soc. , 18, 22 (1961)
3. G.D. Watkins : " Effet des Reyonnement sur les Semiconducteurs, " (Dorod, Paris) , (1964).
4. J.P.Mc Kelvey : " Solid State and Semiconductor Physics", Harper and Row , New York and Weatherhill, Tokyo (1966).
5. E.Kauffer, P.Pécheur, M.Gerl : J.Phys., 9,2319 (1976).
6. G.Leman, J.Friedel : J.Apple. Phys., 33,281 (1962) .
7. P.T.Landsberg ; Editor : "Solid State Thery " Wiley and Sons Limited, London (1969)
8. J.Collaway : J.Math.Phys., 5 , 783 (1964).
9. A.Messiah : Mécanique Quantique, Dunod,Paris (1960).
10. I.M.Lifshitz, L.N. Rosenzweig : Izv.Akad. Nouk. SSSR Ser.Fiz. 12, 667 (1984)
11. M.Lannoo : Ann.Phys., 3, 391 (1968);
M.Lannoo, P.Lenlart : J.Phys.Chem.Solids.,30,2409 (1968)
12. J.C.Slater : Quantum Theory of Molecules and Solids , 1, 285, McGraw- Hill, New York (1963).
13. M.Lannoo, J.C.Bourgoin : Solid State Commun., 32, 913 (1979).
14. A.Mainwood : J.Phys., 11 , 2703 (1978).
15. M.Astier, M.Pottier, J.C.Bourgoin, Phys.Rev. B 19, 5265 (1979).
16. R.A. Swalin, J.Phys. Chem. Solids., 18, 290 (1961)

17. J.Bourgoin, M.Lannoo, " Point defects in Semiconductors II " Springer Series in Solid State Sciences, (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1981) .
18. J.W.Corbett, "Solid State Physics" , Acedemic Press, New York, (1966).
19. W.Kohn, Phys. Rev., 94 , A 1409 (1954)
20. R.Bauerlein, "Radiation Damage in Solids " Acedemic, New York. 358 (1962)
21. J.C.Bourgoin, B.Massaraini, Phys.Rev., B 14 ,3960(1976)
22. J.W.Corbett, G.D.Watkins, Phys.Rev., 138, A 555 (1965)
23. R.A.Calcott, J.W.Mac Kay,Phys. Rev., 161, 698 (1967)
24. D.Pons, J.C. Bourgoin, J.Applied Phys., 51, 2038(1980)
25. F.H.Eisen, Phys.Rev., 135 A , 1394 (1964)
26. R.Baurlein, 2. Naturforsch, 14a , 1069 (1959)
27. K.Thommen, Phys. Rev., 174 , 938 (1968)
28. R.A.Collcott, J.W.Mac Kay, Phys. Rev., 161, 698 (1967)
29. B.Massarani, J.C. Bourgoin, Phys.Rev., B 14, 3682(1976)
30. D.Pons, P.Mooney, J.C.Bourgoin, J.Appl. Phys.51,2038(1980)
31. R.E. Mac Keihen, J.S.Koehler, "Radiation Effects in Semiconductors", Gordon, New York, 141 (1971)
32. B.L. Gregory, C.E. Barnes, "Radiation Effects in Semiconductors " Plenum, New York, 124 (1968)
33. F.L. Vook, Phys. Rev., 163, 790 (1967)
34. F.Apaydın, Çağdaş Fizik Dergisi, 8 , 24 (1979)
35. C.Şenvar, O.Alpaut, "Maddenin Üç Hali", Hacettepe,506 (1980)
36. W.Pontz, D.K. Ferry, Phys. Rev., 31 , 968 (1985)