

**PECVD-SİLİSYUM-ALTOKSİT (α -SiO_x:H, $x < 2$) İNCE
FİLMLERDE FOTOLÜMİNESANS İŞLEYİŞLERİ**

**PHOTOLUMINESCENCE MECHANISMS IN PECVD-
SILICON-SUBOXIDE (α -SiO_x:H, $x < 2$) THIN FILMS**

AKIN BACIOĞLU

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

FİZİK Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

DOKTORA TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2006

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'nda DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan

.....
Prof. Dr. Bayram KATIRCIOĞLU

Üye (Danışman)

.....
Prof. Dr. Özcan ÖKTÜ

Üye

.....
Prof. Dr. Hüseyin Zafer DURUSOY

Üye

.....
Prof. Dr. Recai ELLİALTIOĞLU

Üye (Eş Danışman)

.....
Doç. Dr. Alp Osman KODOLBAŞ

ONAY

Bu tez/...../..... tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ahmet R. ÖZDURAL
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

PECVD-SİLİSYUM-ALTOKSİT ($a\text{-SiO}_x\text{:H}$; $x<2$) İNCE FİLMLERDE FOTOLÜMİNESANS İŞLEYİŞLERİ

Akın Bacioğlu

ÖZ

İki farklı PECVD sisteminde üretilen, iki küme $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ ($x<2$) ince filmlerde görünür bölge fotolüminesans özelliği incelenmiştir. İki küme örneklerinin tamamı 200mTorr basıncındaki $\text{SiH}_4 + \text{CO}_2$ gaz karışımının RF plazmasının kristal silisyum ve Corning 7059 cam alttaşlar üzerine biriktirilmesi ile büyütülmüştür. Örneklerin içerdiği oksijen miktarı, Küme 1 örnekleri için CO_2 kısmi basınçlarının, Küme 2 için ise CO_2 akış hızlarının değiştirilmesi ile ayarlanmıştır. Küme 1 örnekleri, hazırlanırken; RF güç yoğunluğu 70mW/cm^2 , alttaş sıcaklığı 300°C 'de değişmez tutulmuş ve CO_2 kısmi basınç oranları 0,5-0,7 aralığında değiştirilmiştir. Küme 2 örnekleri ise, RF güç yoğunluğu 22mW/cm^2 , alttaş sıcaklığı 270°C koşullarında CO_2 akış hızı oranları 0-0,8 aralığında değiştirilerek hazırlanmıştır. Örneklerin içerdiği oksijen miktarları kazana akan CO_2 oranı ayarlanarak değiştirilmiştir.

$a\text{-SiO}_x\text{:H}$ ($x<2$) örneklerde iki farklı fotolüminesans bandına rastlanmıştır: 2,1eV bandı ve bant uzantıları arası yeniden birleşmelerden kaynaklanan fotolüminesans bandı.

Bant uzantıları arasında yeniden birleşme (BUYB) bandı sadece Küme 1 örneklerinde, yaklaşık 200K'den daha düşük sıcaklıklarda gözlenmiş ve artan sıcaklıkla söndüğü belirlenmiştir. Isıl sönümün azalma sıcaklıklarının (T_L) oksijen derişimi ile arttığı gözlenmiştir: Oksijen derişiminin $[\text{O}] = \%12\text{at.} - \%35\text{at.}$ aralığı için $T_L = 120\text{K} - 225\text{K}$ aralığında değişmektedir. BUYB bandının yarı genişliği ile Stokes kaymasının, sırasıyla, yaklaşık 0,1eV-0,45eV ile 280meV-430meV aralığında değiştiği hesaplanmıştır. Örneklerin içerdiği oksijen miktarı arttıkça, Urbach enerjisinin 60-170meV aralığında değiştiği bulunmuştur.

Küme 1 örneklerinde 2,1eV bandının sıcaklıkla etkinleşen bir yapıda olduğu görülmüş ve etkinleşme enerjilerinin, 10-50meV aralığında değiştiği hesaplanmıştır. Küme 2 örneklerinde ise sıcaklıkla etkinleşmenin zayıf olduğu görülmüştür: Yaklaşık 1meV. Sıcaklığa bağlı fotolüminesans ölçümleri için, sıcaklık, 20K-420K aralığında değiştirilmiştir.

Küme 1 örneklerinde tavlama ile fotolüminesansın değişiminin incelenebilmesi için 400, 600 ve 800°C sıcaklıklarda 30d tavlama deneyi yapılmıştır. Tavlama ile örneklerin Tauc enerji aralıkları 2,23-1,87eV aralığından 1,77-1,55eV aralığına kadar azalmıştır. Tavlama sonucunda, a-SiO_x:H örneklerde fotolüminesans şiddetinin önemli ölçüde azaldığı, bazı örneklerde tümüyle yitirildiği gözlenmiştir. Tavllanmış örneklerde fotolüminesans şiddetinin, çok düşük olmasına karşın, ölçüm sıcaklığına bağlılığı, 2,1eV bandının genel davranışı ile benzeşmektedir.

2,1eV bandının oluşumuna ilişkin olarak, silisyum ve oksijen yönünden zengin SiO₂ ve a-SiO_x:H yapıların oluşturduğu ayrık fazlar modeli önerilmiştir. Buna göre elektron-deşik çifti a-SiO_x:H faz içinde yaratılır. Yeniden birleşme ise SiO₂ örgüdeki oksijen yokluğu kusur türlerinden birisinde (olasılıkla E'_o merkezleri) gerçekleştiği düşünülmektedir.

Küme 2 örneklerinden birisi (SiO_x1) için, 50K-400K sıcaklık aralığında 50K adımlarla, uyarıcı ışık şiddetine bağlı fotolüminesans deneyleri yapılmıştır. Fotolüminesans şiddetinin, uyarıcı ışık şiddetinin bir kuvveti ile değiştiği bulunmuştur ($I_{PL} \propto L^\gamma$). Uyarıcı ışık şiddeti, şiddet azaltıcı filtrelerle 1,3-25mW/cm² aralığında değiştirilmiştir. γ 'nın sıcaklığa bağlı olarak 0,8-1,2 arasında değiştiği hesaplanmıştır.

İnce filmin alttaş ve vakum arayüzeyleri arasında oluşan Fabry-Perot mikrovuk etkisi ile fotolüminesans tayfının yeniden biçimlendiği gözlenmiştir. 1,5eV-2,5eV foton enerjisi aralığında, oluşan çınlama kiplerinin mertebelerinin $m = 8 - 13$ aralığında olduğu hesaplanmıştır. En yüksek şiddete sahip çınlama kipinin ($m = 11$), yaklaşık 2,1eV foton enerjisinde olduğu gözlenmiş ve çizgi yarı genişliği $\Delta\nu = 20\text{THz}$, niteliği ise $Q = 20$ olarak hesaplanmıştır.

$\lambda / 4$ ($\lambda_0 = 580\text{nm}$) optik kalınlıklı, farklı kırma indisli ($n_1=3,2$ ve $n_2=2,4$) katmanlardan oluşan iki çok (on ve yirmibeş çift) katlı dağıtılmış Bragg yansıtıcısı üretilmiştir. Yansımanın 0,9'un üzerine çıktığı bandın genişliği 0,13eV kadardır. Yansıma bandı merkez enerjisi ise; on katlı örnek için 1,9eV ve yirmibeş katlı örnek için 2eV olarak ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Fotolüminesans , a-SiO_x:H, hidrojenlendirilmiş amorf silisyum oksijen alaşımları, silisyum altoksitler, E' merkezleri, Fabry-Perot mikrovuk.

Danışman: Prof.Dr. Özcan Öktü, Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, Katı Hal Fiziği Anabilim Dalı.

Eş Danışman: Doç.Dr. Alp Osman Kodolbaş, Tübitak, Ulusal Metroloji Enstitüsü.

PHOTOLUMINESCENCE MECHANISMS IN PECVD-SILICON-SUBOXIDE ($a\text{-SiO}_x\text{:H}$, $x<2$) THIN FILMS

Akın Bacioğlu

ABSTRACT

The photoluminescence properties of two sets of $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ ($x<2$) thin films which were deposited in two different PECVD systems have been investigated. All of the samples of both sets were deposited using the plasma of $\text{SiH}_4 + \text{CO}_2$ gas mixture, on crystal silicon and Corning 7059 glass substrates with the total chamber pressure of 200mTorr. The oxygen concentration of the films was varied with changing the partial pressures of CO_2 for Set 1 samples and CO_2 flow rates for Set 2. The CO_2 partial pressures were varied for the samples of Set 1 within the range of 0.5-0.7, with keeping the RF power density at 70mW/cm^2 and the substrate temperature at 300°C unchanged. For the samples of Set 2, the RF power density of 22mW/cm^2 and the substrate temperature of 270°C were held unchanged and the CO_2 flow rate ratio was varied within 0-0.8.

Two photoluminescence bands were identified from the spectra of the $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ samples. One of them is the 2.1eV band and the other is the band originating from the radiative recombination between band tails (tail to tail recombination).

The tail to tail radiative recombination photoluminescence band was detected only for the samples of Set 1, below 200K. Increasing the temperature results in the thermal quenching of the tail to tail recombination. Thermal quenching temperature (T_L) increases from about 120K to 225K, when the oxygen concentration increases from 12%at. to 35%at. Half width of the tail to tail recombination band and the Stokes shift were found to change within the ranges of 0.1eV-0.45eV and of 280meV-430meV, respectively. Increasing the oxygen concentration from 0%at. to 58%at. changes the Urbach energy from about 60meV to 170meV.

The 2.1eV band observed for the samples of Set 1 was found to show thermally activated behavior with the activation energy ranging between 10 to 50meV.

Activation energies of about 1meV were calculated for Set 2 samples. The measurement temperature was changed between 20-420K, for these temperature dependent photoluminescence experiments.

To investigate the influence of the high temperature annealing on the photoluminescence behavior of Set 1 samples, annealing experiments were performed at 400, 600 and 800°C for 30 min. After annealing the Tauc gap of the samples was observed to decrease from the range of 2.23eV-1.87eV to 1.77eV-1.55. After annealing, it was observed that photoluminescence intensity measured from a-SiO_x:H samples deteriorated. Moreover, some of the films lost their photoluminescence signal completely. There were not any appreciable changes in the temperature dependence of the 2.1eV photoluminescence band.

To be able to explain the origin of the 2.1eV band, separation of phases model was proposed. According to this model, generation of the electron-hole pairs takes place in a-SiO_x:H phase. It is believed the recombination occurs in one of the oxygen vacancy defects (probably in E'₈ centers) of SiO₂ phase.

It was observed that the photoluminescence intensity increased with a power of excitation intensity ($I_{PL} \propto L^\gamma$). Excitation intensity was varied between 1.3-25mW/cm² with changing neutral density filters. γ was calculated to change between 0.8-1.2 depending on the measurement temperature.

With Fabry-Perot microcavity effect emerging from the multiple reflections between the interfaces of film-substrate and film-vacuum, the photoluminescence spectrum was observed to reshape. The orders of the resonance modes in the photoluminescence spectrum range of 1.5eV-2.5eV, were calculated to be in a range of $m = 8 - 13$. The peak energy of the most intense mode ($m=11$) was observed at 2.1eV and the half width and the quality factor of the microcavity were calculated as $\Delta\nu = 20\text{THz}$ and $Q = 20$, respectively.

Two multi-layered distributed Bragg reflectors (10 and 25 layer pairs) were fabricated with two different refractive indices ($n_1=3.2$ and $n_2=2.4$) of the layers with $\lambda/4$ ($\lambda_0 = 580\text{nm}$) optical thickness. The width of the reflection band for the

values of greater than 0.9, was calculated to be 0.13eV. The center of the reflection was found as 1.9eV for 10-layered and 2eV for 25-layered reflectors.

Keywords: Photoluminescence hydrogenated amorphous silicon oxygen alloys, silicon suboxides, E' centers, Fabry-Perot microcavity.

Advisor: Prof.Dr. Özcan Öktü, Hacettepe University, Department of Physics Engineering, Solid State Physics Section.

Co-advisor: Assoc.Prof.Dr. Alp Osman Kodolbaş, Tübitak, National Metrology Institute.

TEŞEKKÜR

Cefakeş ve çilekeş eşime;

Aileme;

Bilimsel olgunluğa erişebilmem için sergiledikleri değer biçilemez paylaşımları için hocalarım Prof.Dr. Özcan Öktü ve Doç.Dr. Alp Osman Kodolbaş'a;

Değerli düşünce, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşıırken, farklı bakış açılarıyla da görmeyi öğreten Prof.Dr. Bayram Katırcıoğlu'na;

İlgi, bilgi, paylaşım, destek ve cesaretlendirmeleriyle, yetişmez işleri yetiştir kıldırın arkadaşlarım Dr.Özlem Duyar, Bora Kalkan, Hasan Tuner, Mustafa Coşkun, Yasin Düven, Oya Ergeneci ve Aytaç Erkişi'ye;

Fourier dönüşümü kızılaltı ölçümleri için Prof.Dr.Cafer Topaçlı ve Mehmet Civan'a;

Mekanik atölyesi ve elektronik araştırma laboratuvarı çalışanlarına;

teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZ	i
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. HİDROJENLENDİRİLMİŞ AMORF SİLİSYUM OKSİJEN ALAŞIMLARININ ($a\text{-SiO}_x\text{:H}$; $x < 2$) FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ VE FOTOLÜMİNESANS	5
2.1. $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ Yapısal Özellikler	10
2.2. $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ Örneklerde Fotolüminesans	15
2.2.1 $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ yapı içinde yerleşmiş kusurlardan kaynaklanan fotolüminesans	15
2.2.1.1 E' merkezleri	15
2.2.1.2. Köprülenmemiş oksijen kusuru	20
2.2.1.3. 2,7-2,9eV fotolüminesans bandı	24
2.2.2. Bant uzantıları arası yeniden birleşme	26
2.2.2.1. Amorf silisyumda yeniden birleşme	26
2.2.2.2. Işımalı yeniden birleşme	27
2.2.2.3. Elektron-fonon çiftlenimi	30
2.2.2.4. Işımasız yeniden birleşme	34
2.2.2.5. Bant uzantıları arasında ışmalı yeniden birleşme (BUYB): Amorf silisyumda fotolüminesans	35
2.2.2.6. Fotolüminesansın ısıl sönümü	39
2.2.2.7. $a\text{-Si:H}$ 'de fotolüminesans şiddeti: Işımalı yeniden birleşme olasılığı hesabı	42
3. DENEYSEL AYRINTILAR	54
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	61
4.1. Örneklerin İçeriği Oksijen Miktarlarının Belirlenmesi	61
4.2. $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ Örneklerde Fotolüminesans	73
4.2.1. Küme 1 örneklerinde fotolüminesans	73
4.2.1.1. Bant uzantıları arası yeniden birleşme bandı	80
4.2.1.2. 2,1eV fotolüminesans bandı	88
4.2.1.3. Hazırlama sonrası tavlama	92
4.2.1.4. Tavlama örneklerinde fotolüminesans	97
4.2.2. Küme 2 örneklerinde fotolüminesans	102
4.2.3. 2,1eV bandının uyarıcı ışık şiddetine bağlılığı	108
4.2.4. Fotolüminesansın örnek kalınlığına bağlılığı	113
5. FABRY-PEROT (FP) MİKROKOVUK ETKİSİ	118
5.1. $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ Örneklerde FP Etkisi	119
5.2. $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ İle Çok Katmanlı Yapılarda Yansıma ve Fotolüminesans	129
6. SONUÇLAR	135
KAYNAKLAR	140
EK-1 Örtüşme İntegralinin Çözümü	148
ÖZGEÇMİŞ	151

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$a\text{-SiO}_x\text{:H}$	:Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum oksijen alaşımı
$\%[\text{O}]_{\text{at.}}$	:Yüzde atomik oksijen oranı
RF	:Radyo frekansı
KA	:Kızılaltı
FTIR	:Fourier dönüşümü kızılaltı
CPM	:Sabit fotoiletkenlik yöntemi
PL	:Fotoluminesans
CL	:Katodoluminesans
KOK	:Köprülenmemiş oksijen kusuru
BUYB	:Bant uzantıları yeniden birleşme bandı
$E_{\text{V0}}, E_{\text{C0}}$	:Değerlik ve iletkenlik bant kenarları sönüm enerjileri
$N_{\text{DB}}, N_{\text{IB}}$	:Değerlik ve iletkenlik bantları durum yoğunlukları
σ	:Yakalama etkin kesiti
R_{Yerel}	:Yerelleşme yarıçapı
ΔE_{Stokes}	:Stokes kayması
$P_{\text{Işmalı}}$	:Işmalı yeniden birleşme hızı
$P_{\text{Işmasız}}$	:Işmasız yeniden birleşme hızı
$\tau_{\text{Işmalı}}$	:Işmalı yeniden birleşme ömür süresi
v_L	:Işmalı yeniden birleşme kuantum verimliliği
T_L	:Işmalı yeniden birleşmenin ısı sönümünü belirleyen parametre
E_D	:Ayrılma enerjisi
$f(E)$	:Fermi-Dirac dağılım işlevi
E_F^0	:Fermi enerjisi
E_F^n, E_F^p	:Elektronlar ve deşikler için fermi enerjisi
r_0	:Bohr yarıçapı
τ_t^{-1}	:Tünelleme hızı
I_{PL}	:Fotoluminesans şiddeti
ΔE_{PL}	:Fotoluminesans bandı yarı genişliği
α	:Soğurma katsayısı
E_g^{Tauc}	:Tauc enerji aralığı
E_A^{PL}	:Fotoluminesans etkinleşme enerjisi
L	:Uyarıcı ışık şiddeti
γ	:Fotoluminesans şiddetinin L'ye bağıllığını belirleyen parametre
FP	:Fabry-Perot
m	:Arayüzeyler arası çoklu yansımaların yapıcı girişim koşulunu belirleyen tamsayı
Q	:FP mikrovuğunun niteliği
F	:FP mikrovuğunun çizgi inceliği
STB, δv	:Serbest tayfsal bölge
Δv	:Çizgi yarı genişliği

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Kristal ve amorf silisyum örgüleri.	5
Şekil 2.2 Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum bant yapısı.	6
Şekil 2.3 Plazma içindeki silil kökçesinin (SiH_3) yüzey difüzyonunun a-Si:H ince filmin oluşumuna etkisi (Matsuda v.d., 2003).	9
Şekil 2.4 Si-O-Si yapısı (Corbet v.d., 1964).	10
Şekil 2.5 a-SiO _x :H ince film oluşurken büyüyen film yüzeyi ile plazma içinde kökçeler arasındaki tepkimeler. Büyük yuvarlaklar Si atomlarını, ortanca yuvarlaklar O atomlarını ve küçük yuvarlaklar H atomlarını göstermektedir.	14
Şekil 2.6 Yüksüz oksijen yokluğu kusuru. Büyük yuvarlaklar Si, küçükler ise O atomunu betimlemektedir.	17
Şekil 2.7 Yüksüz oksijen yokluğunun bir deşik yakalaması ile E'_1 ya da E'_γ merkezinin oluşumu. Büyük yuvarlaklar Si, küçükler ise O atomunu betimlemektedir.	18
Şekil 2.8 Yüksüz oksijen yokluğunun bir deşik yakalaması ile E'_δ merkezinin oluşumu. Büyük yuvarlaklar Si, küçükler ise O atomunu betimlemektedir.	18
Şekil 2.9 α -kuartzda görülen E' kusurları. A: E'_4 kusuru; B:Yüksüz oksijen yokluğu kusuru; C: E'_1 kusuru (Sulimov v.d., 2002, Mysovsky v.d., 2004).	20
Şekil 2.10. a-SiO ₂ için modellenen E' merkezleri. A: Dimer türü E'_δ merkezi; B: İleri çıkıntılı-büzük dört bağlı Si (forward projected puckered) E'_γ merkezi; C: İleri çıkıntılı-büzülmemiş (forward projected un-puckered) E'_γ merkezi; D: Geriye çıkıntılı (backward projected puckered) E'_γ merkezi (Mukhopadhyay v.d., 2004).	20
Şekil 2.11 Munekuni v.d. (1990) tarafından önerilen bant yapısı modeli.	22
Şekil 2.12. SiO ₂ yapısında rastlanması olası kusurların taslak gösterimi. (Götze v.d., 2001).	24
Şekil 2.13 Tekli-Tekli ve Üçlü-Tekli geçişler modeli. S_0 ve S_1 , tekli durum taban ve uyarılmış düzeyleri, T_1 ise üçlü düzeydir. Dalgalı oklar ışımasız, düz oklar ise ışımalı geçişleri göstermektedir (Skuja, 1992).	25
Şekil 2.14 Amorf silisyumda elektron-deşik çiftinin önce derin tuzak düzeylerine doğru termalize olması ve ardından ışımalı ya da ışımasız yeniden birleşmesi (Street, 1991).	26
Şekil 2.15. Birbirine yakın (A) ve uzak (B) konumda bulunan elektron-deşik çiftinin dalga işlevlerinin birbiriyle örtüşmesi ile yeniden birleşme arasındaki ilişki (Street, 1991).	27
Şekil 2.16 Elektron-Fonon etkileşimini betimlemek amacıyla tanımlanan yapılandırma koordinatı-enerji gösterimi (Street, 1991).	30
Şekil 2.17 Elektron-Fonon çiftleniminin neden olduğu soğurma ve salma tayfları arasında gözlenen enerji kayması: Stokes Kayması (Street, 1991).	33
Şekil 2.18 Hidrojenlendirilmiş amorf silisyumda fotoluminesans şiddeti ve soğurma katsayısı tayfı (Street, 1991)	37
Şekil 2.19 Farklı miktarda azot içeren örneklerde fotoluminesans şiddetinin değişimi (Austin v.d., 1985).	38

Şekil 2.20 Farklı miktarda karbon içeren $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ örnekler için fotolüminesans şiddetinin sıcaklıkla değişimi. 1: İki farklı $a\text{-Si:H}$ örnek, 2,3,4,5: Sırasıyla, $\%[\text{C}]_{\text{at.}} = 3, 5, 10, 15$. Noktalı çizgiler ise doğrusal değişimi göstermektedir (Rerbal v.d., 2006).	41
Şekil 2.21 Amorf silisyumda mobilite aralığı yerelleşmiş durum yoğunluğu enerji değişimi.	42
Şekil 2.22 Bant uzantıları arası yeniden ışımalı birleşme. Kesikli çizgiler sözde Fermi enerjilerinin konumlarını göstermektedir.	45
Şekil 2.23 Eş. 2.82'den fotolüminesans şiddeti hesabında kullanılan iletkenlik ve değerlik bantları durum yoğunluğu ile, sırasıyla, elektronlar ve deşiklerin yoğunlukları (kırmızı çizgiler). (Metne bkz.)	47
Şekil 2.24 Eş. 2.82'den farklı sözde Fermi enerjileri (E_F^x) ve Urbach parametreleri için hesaplanan fotolüminesans şiddetleri. Dolu kareler farklı E_F^x 'ler için, içi boş şekiller farklı E_{V0} 'lar için hesaplanmıştır.	49
Şekil 2.25 Eş. 2.89'dan fotolüminesans şiddeti hesabında kullanılan iletkenlik ve değerlik bantları durum yoğunluğu ile, sırasıyla, elektronlar ve deşiklerin yoğunlukları (kırmızı çizgiler). (Metne bkz.)	51
Şekil 2.26 Eş. 2.89'dan farklı R_C 'ler ve Urbach parametreleri için hesaplanan fotolüminesans şiddetleri. Dolu kareler farklı R_C 'ler için, içi boş şekiller farklı E_{V0} 'lar için hesaplanmıştır.	52
Şekil 3.1 Küme 2 örneklerinin hazırlandığı PECVD deney düzeneği.	55
Şekil 3.2 Küme 1 örneklerinin tavlama sırasında kullanılan deney düzeneği.	58
Şekil 3.3 Fotolüminesans deney düzeneği.	59
Şekil 4.1 Birinci Küme Örneklerin FTIR verisinden hesaplanan kızılaltı soğurma tayfları	63
Şekil 4.2 İkinci Küme Örneklerin FTIR verisinden hesaplanan kızılaltı soğurma tayfları: $1000\text{-}1100\text{cm}^{-1}$ Si – O – Si bağı bakışimsız gerilme kipi.	64
Şekil 4.3. Küme 2 örnekleri hazırlanırken kullanılan CO_2 gazı akış hızı ile hesaplanan $\%[\text{O}]_{\text{at.}}$ 'nin değişimi.	65
Şekil 4.4. Örneklerin içerdiği oksijen miktarındaki artışla 980cm^{-1} soğurma tepesinin konumunun değişimi.	67
Şekil 4.5. Küme 1 ve Küme 2'deki örneklerin yasak enerji aralıklarının, içerdikleri oksijen derişimi ile değişimi.	68
Şekil 4.6 İkinci Küme Örneklerin FTIR verisinden hesaplanan kızılaltı soğurma tayfları: $2000\text{-}2100\text{cm}^{-1}$ Si – H bağı gerilme kipi.	69
Şekil 4.7 2160cm^{-1} ve 2000cm^{-1} soğurma tepelerinin altında kalan alanın, örneklerin içerdiği oksijen miktarı ile değişimi. Oklar değişimin izlenebilmesi içindir.	70
Şekil 4.8 2250cm^{-1} ve 2100cm^{-1} soğurma tepelerinin altında kalan alanın, örneklerin içerdiği oksijen miktarı ile değişimi. Oklar değişimin izlenebilmesi içindir.	71
Şekil 4.9 Si-H bağına ait soğurma tepelerinin konumlarının, örneklerin içerdiği oksijen miktarı ile değişimi. Oklar değişimin izlenebilmesi içindir.	72
Şekil 4.10. $a\text{SiO}_{13}$ ($[\text{O}] = \%53,3_{\text{at.}}$, $d=750\text{nm}$) örneğinin sıcaklığa bağlı fotolüminesans tayfları.	74
Şekil 4.11. $a\text{SiO}_{15}$ ($[\text{O}] = 12\%_{\text{at.}}$, $d=1875\text{nm}$) 20-400K aralığında fotolüminesans tayfları.	75
Şekil 4.12. $a\text{SiO}_{16}$ ($[\text{O}] = \%26,2_{\text{at.}}$, $d=1090\text{nm}$) 20-400K aralığında fotolüminesans tayfları.	76

Şekil 4.13. aSiO17 ([O]=%35,0at., d=850nm) 20-400K aralığında fotolüminesans tayfları.	76
Şekil 4.14. aSiO18 ([O]= %58,4at., d=1255nm) 20-420K aralığında fotolüminesans tayfları.	77
Şekil 4.15. İki fotolüminesans bandının tepe konumlarının E_g^{Tauc} ile değişimi. Kesikli çizgi eğim=1 doğrusudur. Ok ise değişimin izlenebilmesi içindir.	78
Şekil 4.16. aSiO15 (A) ve aSiO16 (B) örneklerinin 300K fotolüminesans ve soğurma katsayısı tayfları. Örneklerin yasak enerji aralıkları yatay eksenler üzerine işaretlenmiştir (Bacioğlu v.d., 2005c).	79
Şekil 4.17. Bant uzantıları arası yeniden birleşme fotolüminesans bandının şiddetinin sıcaklıkla değişimi.	80
Şekil 4.18. T_L 'nin Tauc enerji aralığına göre değişimi. İç şekilde, T_L 'nin [O] ile değişimi.	81
Şekil 4.19 aSiO13-aSiO18 örneklerinde ölçülen fotolüminesans verisinden hesaplanan Stokes kaymasının Tauc enerji aralığı değişimi.	83
Şekil 4.20 aSiO13-aSiO18 örneklerinde ölçülen fotolüminesans verisinden hesaplanan Stokes kaymasının [O] ile değişimi.	84
Şekil 4.21 a-SiO _x :H örneklerde, Stokes kaymasının Urbach enerjilerine göre değişimi.	86
Şekil 4.22 a-SiO _x :H örneklerde, bant uzantıları arasındaki yeniden birleşmeden oluşan 20K fotolüminesans bandının yarı genişliğinin, Urbach enerjilerine göre değişimi.	87
Şekil 4.23. aSiO13-aSiO18 (Küme1) örneklerinde 300K 'de gözlenen 2,1eV fotolüminesans bandının şiddetinin [O] ile değişimi. Ok izlenme kolaylığı için çizilmiştir.	88
Şekil 4.24 aSiO13-18 örneklerinde 2,1eV fotolüminesans şiddetinin 1/T ile değişimi. Kesikli çizgiler etkinleşme enerjisi için atanan işlevleri göstermektedir.	89
Şekil 4.25 aSiO13-18 örneklerinin fotolüminesans etkinleşme enerjilerinin [O] ile değişimi.	90
Şekil 4.26 aSiO13-18 örneklerinin fotolüminesans etkinleşme enerjilerinin E_g^{Tauc} ile değişimi.	90
Şekil 4.27. aSiO15 ([O]=%12at.) örneğinde ve tavlanan parçalarında 1000cm ⁻¹ ve civarında KA soğurma grafiği.	93
Şekil 4.28. aSiO13-17 örneklerinde tavlama ile oksijen derişimlerinin değişimi grafiği.	93
Şekil 4.29. Tavlama ile değişen oksijen derişimlerine karşılık başlangıç oksijen derişimleri grafiği.	94
Şekil 4.30. 1000cm ⁻¹ Si-O-Si titreşim kipine ait soğurma bandının tavlama sıcaklığı ile yüksek dalgasayılarına kayması.	96
Şekil 4.31. Tavlama adımlarıyla aSiO13-17 örneklerinin Tauc enerji aralıklarının değişimi. İç şekilde, kalınlığın tavlama ile değişimi.	96
Şekil 4.32. 400°C'de tavllanmış aSiO16 örneğinin fotolüminesans tayfının ölçüm sıcaklığı ile değişimi.	98
Şekil 4.33. 600°C'de tavllanmış aSiO16 örneğinin fotolüminesans tayfının ölçüm sıcaklığı ile değişimi.	98
Şekil 4.34. 800°C'de tavllanmış aSiO16 örneğinin fotolüminesans tayfının ölçüm sıcaklığı ile değişimi.	99

Şekil 4.35. aSiO ₁₆ örneğinin tavlanmış ve tavlanmamış parçalarında 2,1eV fotolüminesans bandının şiddetinin ölçüm sıcaklığı ile değişimi.	100
Şekil 4.36. aSiO ₁₆ örneğinin tavlanmış ve tavlanmamış parçalarında 2,1eV fotolüminesans bandının tepe konumunun ölçüm sıcaklığı ile değişimi grafiği.	101
Şekil 4.37. SiO _x 1 örneğine ait 12-400K aralığında yapılmış fotolüminesans deneyi verisi. İç şekilde kristal silisyumun pürüzlü yüzeyine büyütülmüş örneğin 300K fotolüminesans verisi.	102
Şekil 4.38. SiO _x 2-SiO _x 6 arası örnekler için 300K fotolüminesans tayfları.	103
Şekil 4.39. SiO _x 1-SiO _x 6 arası örnekler için 300K fotolüminesans şiddetlerinin oksijen derişimine bağlı değişimi.	105
Şekil 4.40. SiO _x 1-SiO _x 6 arası örnekler için 300K fotolüminesans şiddetlerinin 1000/T ile değişimi.	107
Şekil 4.41. SiO _x 1-SiO _x 6 arası örnekler için sıcaklığa bağlı fotolüminesans verisinden hesaplanan etkinleşme enerjilerinin yüzde oksijen derişimi ile değişimi.	107
Şekil 4.42. SiO _x 1 örneğinin 300K sıcaklıkta ve farklı uyarıcı ışık şiddetlerinde ölçülmüş fotolüminesans tayfları.	108
Şekil 4.43. Bir kaç farklı uyarıcı ışık şiddeti için, SiO _x 1 örneğinde fotolüminesans şiddetinin sıcaklıkla değişimi.	109
Şekil 4.44. Farklı sıcaklıklarda SiO _x 1 örneğinde fotolüminesans şiddetinin uyarıcı ışık şiddeti ile değişimi. Kesikli çizgiler atanan doğrusal işlev çizimlerini gösterir.	109
Şekil 4.45. SiO _x 1 örneği için yapılan uyarıcı ışık şiddetine bağlı fotolüminesans deneylerinden hesaplanan γ 'nın sıcaklıkla değişimi.	110
Şekil 4.46 (A) Kopuk bağ kusurları üzerinden ışımasız geçiş hızı (kesikli çizgi) ve 2,1eV yeniden birleşme hızının (sürekli çizgi) sıcaklıkla değişimi. (B) Işımalı yeniden birleşme verimi. (Kırmızı çizgiler siyah çizgilerden daha yüksek uyarıcı ışık şiddeti için çizilmiştir.)	112
Şekil 4.47. Örnek kalınlığının, örnek hazırlama deney süresi ile değişimi. Kesikli çizgi doğrusal değişim işlevini göstermektedir. Örnek hazırlama hızı 3,2Å/s hesaplanmıştır.	114
Şekil 4.48. Farklı kalınlıklarda hazırlanan özdeş örneklerde yasak enerji aralığının (E_g^{Tauc}) kalınlıkla değişimi.	115
Şekil 4.49. Farklı deney sürelerinde üretilmiş a-SiO _x :H örneklerde gözlenen 300K fotolüminesans tayfları ($r = 0,3$).	115
Şekil 4.50. Farklı deney sürelerinde üretilmiş a-SiO _x :H örneklerde gözlenen 300K fotolüminesans şiddetinin kalınlıkla değişimi.	116
Şekil 5.1 Basit optik çınlaç türleri: A. Düzlem ayna çınlaç, B. Küresel ayna çınlacı, C. Halka çınlaç, D. Optik lif çınlaç (Saleh ve Teich, 1991).	118
Şekil 5.2 Fabry-Perot girişimölçeri (Serpengüzel ve Kurt, 2003)	119
Şekil 5.3. İnce film ara yüzeylerinden gerçekleşen yansımalar.	120
Şekil 5.4. aSiO ₁₇ (d=852nm) örneğine ait 400K sıcaklığında alınmış fotolüminesans verisi. Çınlaç enerjilerini bulabilmek için atanan altı Gauss eğrisi kesikli çizgilerle ve Gauss eğrilerinin toplamı sürekli çizgiyle çizilmiştir.	121
Şekil 5.5. aSiO ₁₇ (d=852nm) örneğine ait fotolüminesans tayfının tepe ve çukur noktalarının zarf eğrisi yardımıyla bulunması. + işaretleri, zarf eğrilerinin fotolüminesans verisine teğet yaptığı konumları göstermektedir.	122

Şekil 5.6. aSiO ₁₇ örneğinin 300K fotoluminesans tayfı ile optik geçirgenlik ve yansıma verisi. Fabry-Perot mikrokavuk hesaplaması sonucunda bulunan mertebeler de grafik üzerinde gösterilmiştir.	124
Şekil 5.7. Fabry-Perot girişimölçeri için tanımlanan büyüklükler.	126
Şekil 5.8 İki farklı alttaş üzerine büyütülmüş SiO _x 12 örneğinin ($d \approx 100\text{nm}$), 300K fotoluminesans tayfları.	127
Şekil 5.9 İki farklı alttaş üzerine büyütülmüş SiO _x 13 örneğinin ($d=1769\text{nm}$), 300K fotoluminesans tayfları.	128
Şekil 5.10 Çok katlı Bragg yansıtıcısı taslak gösterimi.	129
Şekil 5.11 On katlı CKSiO _x 1 yansıtıcısının fotoluminesans tayfı (kareler). Çınlac enerjilerini bulabilmek için atanan altı Gauss eğrisi kesikli çizgilerle ve Gauss eğrilerinin toplamı sürekli çizgiyle çizilmiştir.	130
Şekil 5.12 CKSiO _x 1 örneğinin 45° açıyla ölçülmüş optik geçirgenlik ve yansıma ölçümleri.	131
Şekil 5.13 CKSiO _x 2 örneğinin 45° açıyla ölçülmüş optik geçirgenlik ve yansıma ölçümleri.	132
Şekil 5.14 CKSiO _x 1 örneğinin 45° açıyla ölçülmüş optik yansıma ve fotoluminesans tayfları.	133
Şekil 5.15 CKSiO _x 1 örneğinin 45° açıyla ölçülmüş optik yansıma ve fotoluminesans tayfları.	133

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 3.1 a-SiO _x :H örneklerin hazırlanmasında kullanılan deneysel koşullar.....	56
Çizelge 4.1 a-SiO _x :H örneklerde görülen bazı bağların çınlaç titreşim kipleri (Lucovsky v.d., 1983, Brandt v.d., 1992).....	62
Çizelge 4.2 Örneklerin gaz karışım oranlarına karşılık hesaplanan oksijen derişimleri, soğurma tepelerinin konumları ve Tauc yasak enerji aralıkları. ...	64
Çizelge 4.3 Küme 1 örneklerinin yasak enerji aralıkları ve Urbach enerjileri ile kusur yoğunlukları.	85
Çizelge 4.4. aSiO ₁₃₋₁₇ örneklerinin tavlama sonucunda, hesaplanan bazı niceliklerdeki değişimler.	97
Çizelge 4.5 Farklı kalınlıklarda hazırlanan örneklerin, hazırlanma süreleri, kalınlıkları ve Tauc enerji aralıkları.....	113
Çizelge 5.1 Gauss eğrileri ile bulunan fotolüminesans çınlaç mertebeleri.....	123
Çizelge 5.2. Zarf eğrileri ile bulunan fotolüminesans çınlaç mertebeleri.....	123
Çizelge 5.3 On katlı dağıtılmış Bragg yansıtıcısının fotolüminesans tayfından hesaplanan çınlama enerjileri ve çizgi yarı genişlikleri.	130

1. GİRİŞ

Tek kristal silisyum tabanlı güneş pilleri ve ışığa duyarlı aygıtların yapımında oldukça yaygın olarak kullanılmıştır. Kristal silisyumdan yapılan aygıtların, yüksek verimli olması ve teknolojisinin iyi bilinmesi üstünlüklerinin yanı sıra üretim işlemlerinin uzun ve zahmetli olması, üretilen aygıtların yüksek maliyetleri ve gereğinden çok daha kalın aygıtlar üretildiğinden gereksiz tüketime yol açması nedenleriyle, özellikle güneş pilleri (Carlson ve Wronski, 1976) ve ışık yayan diyotlu göstergelerin yapımında (Boonkosum v.d., 1996) ince film teknolojisi hız kazanmıştır. PECVD a-Si:H ince filmlerin yapımında çok az enerji tüketilmesi, yapılacak aygıtların geniş yüzeylere ve plastik gibi ucuz alttaşlar üzerine (Rath, 2003) büyütülebilmeleri nedenleriyle ilgi çekicidir.

Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum (a-Si:H), farklı yasak enerji aralıklı ve elektronik özelliklere sahip malzemeler üretilmesi amacıyla, karbon, azot ve oksijen gibi elementlerle alaşımlanabilmektedir (Street, 1991). Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum-oksijen alaşımları diğer alaşımlar içinde elektriksel özellikler bakımından ayrıcalıklıdır (Rossi v.d., 1996, Janotta v.d., 2002, Bacioğlu, 2002). Yasak enerji aralıkları 1,7-3,2eV arasında değiştirilebilir ve yüksek yasak enerji aralıklarına karşın elektriksel özellikleri, diğer alaşımlara kıyasla, fazla kayba uğramaz (Haga v.d., 1986, Janotta v.d., 2002, Bacioğlu v.d. 2003). Yüksek fotoiletkenliği nedeniyle güneş pillerinde üst pencere malzemesi olarak kullanılmaya adaydır (Matsumoto v.d., 1998).

a-SiO_x:H malzemelerin önemli özelliklerinden birisi de, görünür bölge oda sıcaklığı fotolüminesans özelliğidir (Street ve Knights, 1980, Carius v.d., 1981, Zacharias v.d., 1993, Zhu v.d., 1998). Fotolüminesans hazırlama koşullarına olduğu kadar, hazırlama sonrası tavlama da oldukça bağlı olduğu bir çok grup tarafından gözlenmiştir (Nakayama v.d., 1996, Zhu v.d., 1998, Wehrspohn v.d. 1999). Yayımlanan bir çok çalışmada, görünür bölge fotolüminesans tayfının farklı bantlardan oluştuğu bildirilmiştir: 1,9-2,0eV bandı (Kalceff ve Phillips, 1995, Kalceff 1998, Ma v.d., 1998), 2,1eV bandı (Zhu v.d., 1998, Wherspohn v.d., 1999, Muneke v.d, 1990), 2,7-2,9eV bandı (Zhu v.d., 1998, Wherspohn v.d. 1999).

Farklı grupların farklı foton enerjilerde fotolüminesans bandı gözleyerek olması, a-SiO_x:H örneklerde fotolüminesansın, farklı bantlardan oluşuyor olması ve bunların

dağılımının hazırlama koşullarına bağlılığı nedeniyledir. Her bir çalışma grubu, gözlediği fotolüminesans işleyişini açıklayabilmek için farklı öneriler yapmıştır. En çok başvurulan model ayırık fazlar modelidir (Lin v.d. 1993, Lucovsky, 1998). Ayırık fazlar modelinde oksijen zengini SiO_2 ile silisyum zengini a-Si:H yapılarının eşdağılmamış gruplaşmaların oluşturduğu bir yapı önerilir. Yapıya giren oksijen miktarı arttıkça, oksijen zengini bölgelerin boyutları artar ve silisyum zengini bölgeleri içine alır. Elektriksel özellikler a-Si:H adacıklar tarafından belirlenirken, optik özelliklerin belirlenmesinde oksijen zengini bölgelerin de etkisi olur (Lin v.d., 1993). Oksijen atomlarının a- SiO_xH yapıya gelişigüzel dağıldığını ileri süren bir diğer yaklaşım da yapılmıştır (Haga v.d., 1992). 1070°C gibi yüksek sıcaklıklarda tavlama ile, oksijen atomlarının, gelişigüzel dağılmış olsalar dahi, SiO_2 yapılar oluşturacak biçimde yapılandıkları ve bunun sonucunda, gözlenen fotolüminesansın düşük foton enerjilere doğru kaydığı, yarı genişliğininse oldukça keskinleştiği deneysel olarak gözlenmiştir. Bu gözlemler yüksek sıcaklıkta tavlama sonucunda oluşan kristal Si adacıkların varlığı ile ilişkilendirilmiştir (Ma v.d., 1998, Lucovsky, 1998).

Bunların yanında fotolüminesans işleyişini açıklayabilmek amacıyla başka modeller de önerilmiştir. Bu modeller genellikle, stokiyometrik SiO_2 yapısında da var olan noktasal kusurlar üzerine kurulmuştur. Munekuni v.d.,(1990), 1,9 ve 2eV bantlarının köprülenmemiş oksijen kusurundan kaynaklandığını ($\equiv \text{Si}-\text{O}^*$) ileri sürmektedir. En az iki farklı köprülenmemiş oksijen kusuru tipi vardır. Bunlar olası 1,9eV lüminesans merkezleri olarak davranırlar (Kalceff ve Phillips, 1995, Kalceff 1998, Munekuni v.d., 1990). $\equiv \text{Si}-\text{O}^*$ yapısı komşuluğunda, stokiyometrik SiO_2 'de de görülebilen silanol ($\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{H}$) yapısının yer alması, 1,9eV bandının 2eV'ye kaymasına neden olabileceği, Tamura v.d. (1994) tarafından ileri sürülmüştür.

Kanemitsu v.d., (2000), hidroflorik asit-etanol ($\text{HF}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) çözeltisinde elektrokimyasal yöntemle aşındırıp, okside ettiği a-Si:H örneklerde nano boyutlu kristal adacıklar oluştuğunu ve bunların 2,1eV foton enerjisi civarında fotolüminesans sergilediğini gözlemiştir. Stokiyometrik SiO_2 yapısında sık rastlanan kusurlardan birisi de oksijen yokluğu kusurudur ($\text{O}_3 \equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv \text{O}_3$). Oksijen yokluğu genel olarak E' merkezleri olarak adlandırılır. E' merkezlerinin farklı türleri vardır ve kristal ya da amorf SiO_2 yapılarında rastlanmasına göre, bu

türler, farklı adlarla adlandırılırlar (Edwards v.d., 2000, Nicklaw, 2003). SiO_2 içinde rastlanan E' merkezleri, yasak enerji aralığı içinde yerleşmiş enerji düzeyleri oluştururlar ve kuvvetli lüminesans merkezleridir (Nicklaw, 2003). SiO_2 'de görülen 2,1eV bandının varlığı termolüminesans (Rink v.d.,1993) ve katodolüminesans (Götze v.d, 2001, Götze v.d., 2005) deneylerinden elde edilen sonuçlar ile oksijen yokluğu kusurlarına (E' merkezleri) atfedilmiştir.

Kusur yoğunluğu az, iyi nitelikli $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ örneklerde gözlenen bir başka bant da, çıkış noktası üzerinde daha çok fikir birliğine varılan bir fotolüminesans bandıdır. Bu bandın konumu örnekten örneğe değişmesine karşın tepe konumu her örnek için yasak enerji aralığından daha küçük kalmaktadır. Bu bandın varlığı, standart a-Si:H örneklerde gözlenen fotolüminesans bandına benzer biçimde, bant uzantılar arasında ışımalı yeniden birleşmelere atfedilmiştir (Street ve Knights, 1980, Zhu v.d., 1998, Bacıoğlu v.d., 2005c).

$\text{a-SiO}_x\text{:H}$ ince filmlerde gözlenen fotolüminesans tayfı, film-alttaş ve film-vakum arayüzeylerinden çoklu yansımaya uğrar. Bunun sonucunda bazı dalga boylarında yapıcı, bazılarında ise yıkıcı girişim gerçekleşir (Fabry-Perot mikrovuk etkisi). Çoklu yansımaların etkisiyle fotolüminesans sinyali, belirli dalgaboylarında tepe veren saçaklar oluşacak biçimde yeniden biçimlenir (Serpengüzel ve Kurt, 2003). Serpengüzel ve Kurt (2003) $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ ve $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ ince filmlerde oluşan saçakları, Fabry-Perot mikrovuk etkisi çerçevesinde, incelemiştir.

Farklı kırma indislerine sahip dielektrik katmanların ardışık sırayla bir alttaş üzerine büyütülmesi ile oluşturulan çok katlı yapılar belli dalga boylarında oldukça büyük yansıma gösterirler. Bu yapılara dağıtılmış Bragg yansıtıcıları (distributed Bragg reflectors) denir. Yansıma, bir merkez dalgaboyu çevresinde açılan bir bant biçimindedir. Bandın genişliği katman sayısına bağlıdır. Bandın merkez dalgaboyu ise, katmanların optik kalınlıkları merkez dalgaboyunun dörtte biri olacak biçimde ayarlanması sonucunda belirlenir. Serpengüzel ve Kurt (2003) tarafından $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ ve $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ örnekler aracılığıyla dağıtılmış Bragg yansıtıcıları tasarlanmış ve özelliklerini belirlemiştir.

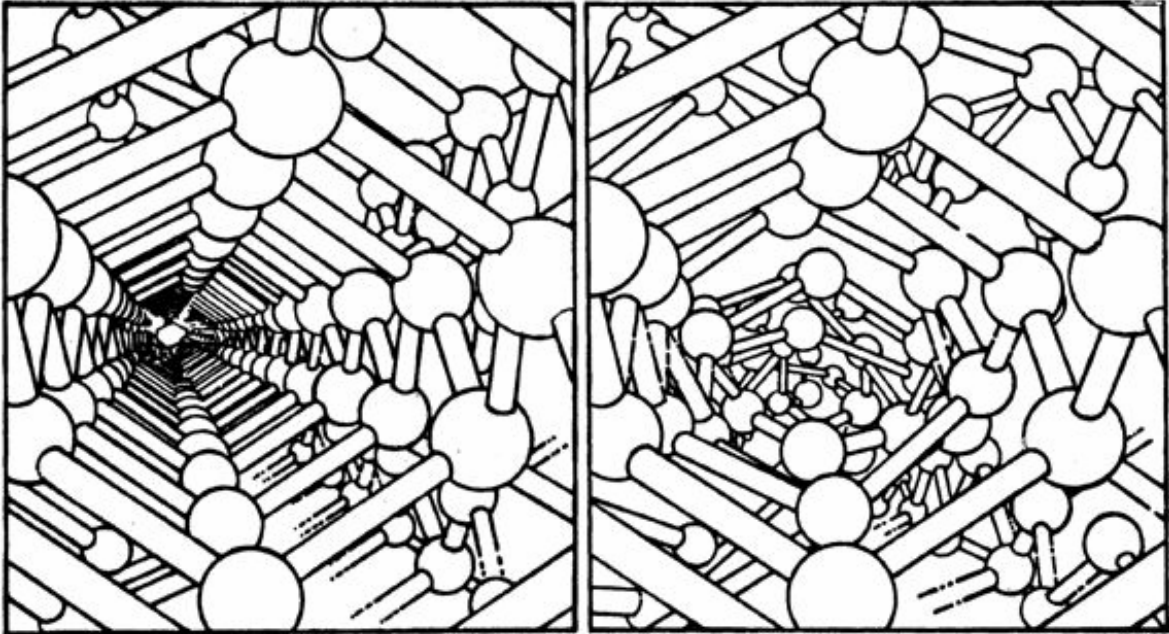
Bu tez çalışmasında, $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ örneklerde oda sıcaklığında gözlenen görünür bölge fotolüminesans işleyişinin açıklanması hedeflemiştir. Bu amaç doğrultusunda iki farklı PECVD dizgesinde $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ örnekler hazırlanmıştır.

Örneklerin oksijen ve hidrojen miktarlarının belirlenebilmesi için Fouriér dönüşümü kızılaltı tayfölcümü deneyleri kullanılmıştır. Bu örneklerde sıcaklığa ve uyarıcı ışık şiddetine bağlı fotolüminesans deneyleri yapılmıştır. Birinci küme $\alpha\text{-SiO}_x\text{:H}$ örneklerde tavlamanın fotolüminesansa etkisinin incelenmesi için örnek hazırlama sonrası tavlama deneyleri yapılmıştır. İkinci küme örneklerde ise örnek kalınlığının etkisi araştırılmıştır. Tamamlayıcı ölçüler olarak optik geçirgenlik ve (birinci küme örneklerde) sabit fotoakım yöntemi (CPM) kullanılmıştır. Gözlenen temel iki fotolüminesans bandının oluşumundan sorumlu olası yeniden birleşme merkezleri olarak ayırık fazlar modeli önerilmiş ve tartışma, deneysel veriye dayanarak, bu çerçevede yapılmıştır.

Bazı örneklerde fotolüminesans tayfının çoklu yansımalar nedeniyle yeniden biçimlenerek girişim saçakları sergilemesi, Fabry-Perot mikrovuk çınlama kipleri çerçevesinde değerlendirilmiş ve çınlama mertebeleri hesaplanmıştır. İnce filmin iki ara yüzeyi (film-alttaş ve film-vakum) arasındaki çoklu yansımaların girişim etkisinden yola çıkılarak, çok katlı dağıtılmış Bragg yansıtıcıları üretilmiştir. Çok katlı örneklerde optik yansıma ve geçirgenlik verisi ile, fotolüminesans verisi birbiriyle kıyaslanmıştır.

2. HİDROJENLENDİRİLMİŞ AMORF SİLİSYUM OKSİJEN ALAŞIMLARININ ($a\text{-SiO}_x\text{:H}$; $x < 2$) FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ VE FOTOLÜMİNESANS

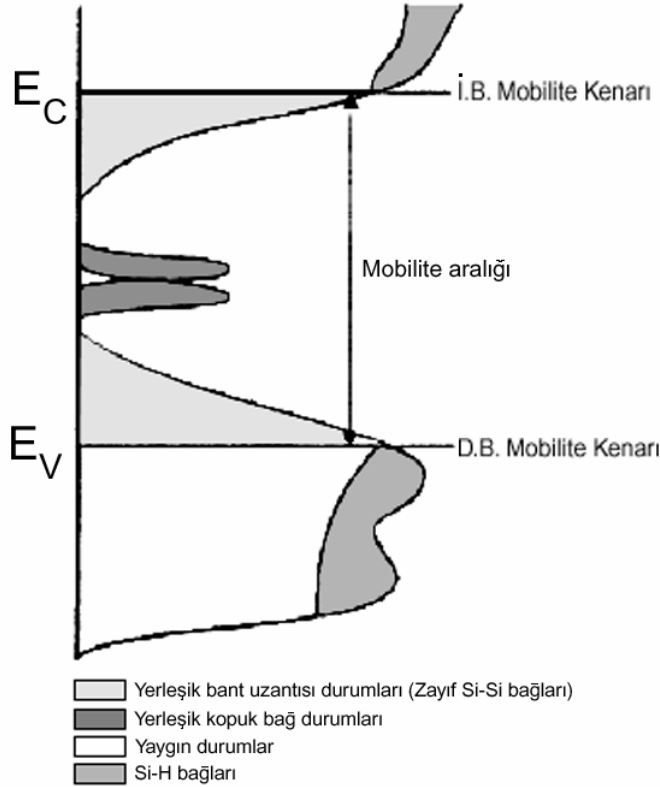
Amorf yapı tümüyle düzensiz bir bağlanma biçimi olmamasına karşın, örgü içindeki atomların komşularıyla yaptıkları bağlarının sayıları, uzunlukları ve bağ açıları, yapının bütününde aynı özelliği göstermez. Kısa erimde bağlanma biçimi, bir kaç komşu atom boyunca, kristal örgüyle benzeşen biçimde, korunur. Ancak daha uzak komşuluklarda bağ uzunlukları ve açıları farklılık göstermeye başlar. Amorf örgünün kısa erimli düzen göstermesi, kristallerle aralarındaki optoelektronik farklılıkların oluşmasındaki birincil kaynak noktasıdır (Street, 1991, Morigaki, 1999). Şekil 2.1’de kristal ve amorf örgü taslak çizimleri verilmiştir.



Şekil 2.1 Kristal ve amorf silisyum örgüleri.

Kısa erimli düzen, amorf yapının fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde en önemli sonuçları doğuran etkindir. Kristal karşılığıyla kıyaslandığında, bir komşu atomun bulunması gereken bir örgü konumunda bulunmaması ya da konumunda farklılık olması genel olarak kusur adıyla anılır. Kusurlar, bağ açılarında ve uzunluklarında farklılıklar biçiminde olabileceği gibi bir atomun stokiyometriye aykırı sayıda bağ yapması olarak da gerçekleşebilir. Kısa erimli düzenin varlığı, dalga işlevlerinin yerleştiği bölgelerde yük taşıyıcıların saçılmasına ve dolayısıyla mobilitelerinin düşmesine neden olur. Kusurlar nedeniyle, kristal içinde periyodik bir potansiyel enerji dağılımı yoktur. Potansiyel enerji dalgalanmaları ve örgünün belli bir yöneliminin olmaması doğrudan ya da dolaylı yasak enerji aralığı kavramlarının

ortadan kalkmasına neden olur. Kusurların varlığı, yasak enerji aralığında, dalga işlevleri yerelleşmiş örgü noktalarına ait enerji düzeylerinin oluşmasına yol açar. Uzun erimli düzensizliğin bir sonucu olarak, yaygın düzeylerdeki durum yoğunluğu keskince azalmak yerine, bant kenarlarına doğru daha yavaş bir biçimde azalır. Bant uzantılarının tanımlanması ile, amorf malzemeler için farklı bir yasak enerji tanımlaması yapmak gerekir. Yerelleşmiş enerji düzeylerindeki bir taşıyıcının mobilitesi ait dalga işlevleri yerelleşmiş özellik göstermesi nedeniyle, taşıyıcı mobiliteleri düşecektir. Yaygın düzeylerdeki taşıyıcı mobiliteleri ile yerelleşmiş düzeylerdeki taşıyıcı mobiliteleri arasındaki bir kaç merteye değişim mobilite kenarı tanımının yapılmasına olanak tanır. Değerlik ve iletkenlik bandı mobilite kenarları arasındaki bölgeye mobilite aralığı denir (Street, 1991).



Şekil 2.2 Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum bant yapısı.

Kısa erimli düzenin yapıya ilişkin bir sonucu da kopuk bağların oluşumudur. Amorf silisyumda dörtlü bağını (tetrahedral) tamamlayamamış bir silisyum atomunun sahip olduğu kopuk bağlar, üç farklı yük durumunda bulunabilirler: Tek bir elektron içeren yüksüz, D^0 , durumu, iki elektronu olan negatif yüklü, D^- durumu ve pozitif yüklü, D^+ , durumu. Kopuk bağlara ait yerelleşmiş enerji düzeyleri, mobilite

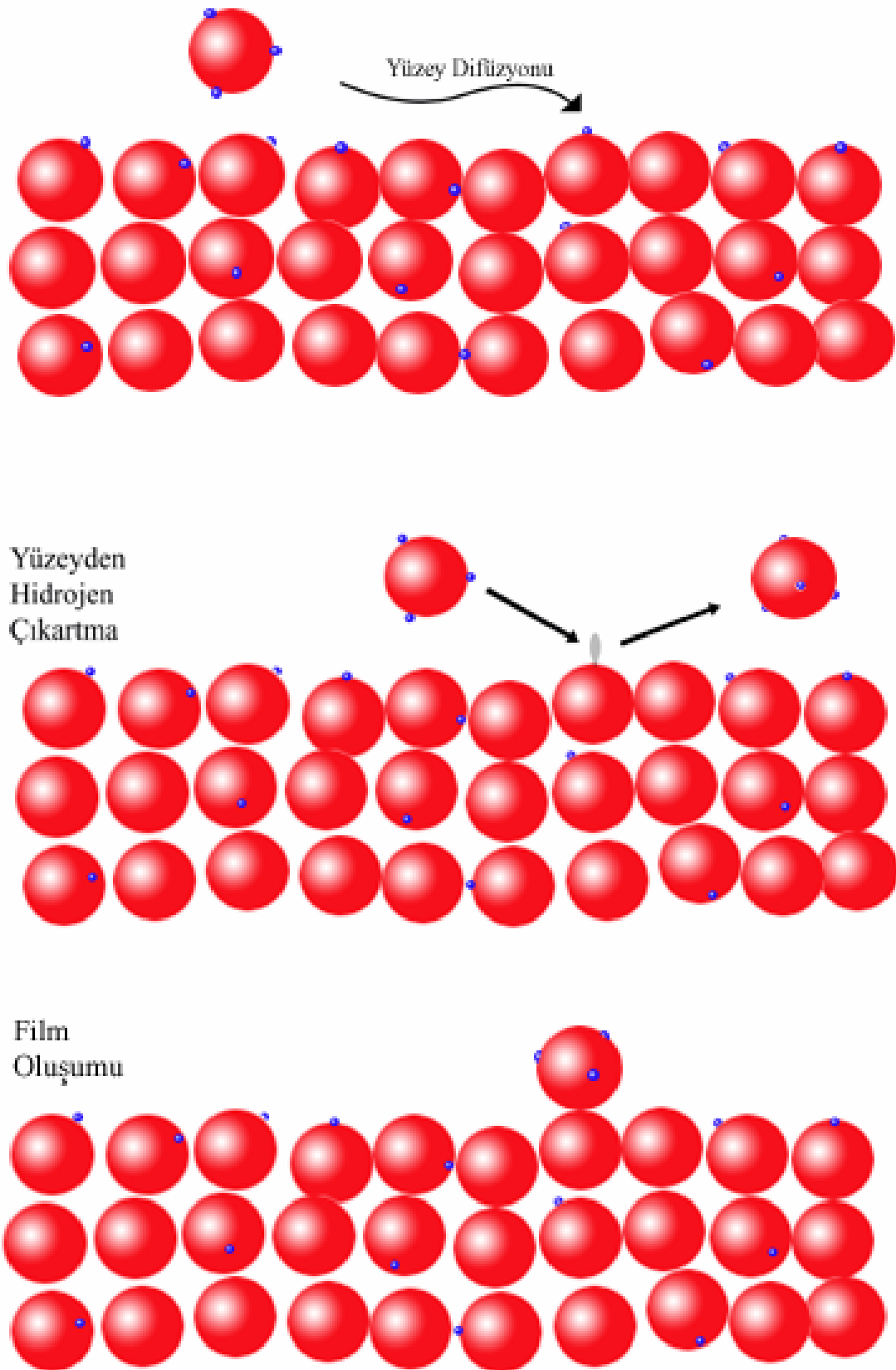
aralığının yaklaşık ortasında yer alır. Hidrojenlendirilmiş amorf silisyumda, hidrojen atomları, dörtlü bağına tamamlamamış silisyum atomlarına tutunarak, kopuk bağların doyurulması görevini üstlenir. Si-H bağına ait enerji düzeyleri yaygın düzeylerdedir (Street, 1991, Morigaki, 1999). Şekil 2.2.'de bir hidrojenlendirilmiş amorf silisyum örnek için bant yapısı çizilmiştir.

Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum, genellikle, silan (SiH_4) gazının radyo frekansı (RF) plazması yardımıyla bir alttaş üzerine ince film olarak büyütülür. Örneğin fiziksel özellikleri, hazırlama koşullarına sıkı sıkıya bağlıdır. Her örnek hazırlama dizgesinde nitelikli örneklerin hazırlanabilmesi için, alttaş sıcaklığı, kazan basıncı, gaz akış hızları ve RF gücü gibi örnek hazırlama deneysel koşullarının en uygun değerleri belirlenmelidir. SiH_4 gazının plazması, sığasal ya da indüktif radyo frekansı alanında oluşturulabilir. Plazma içinde gerçekleşen bir çok tepkime sonucunda, bir çok serbest kökçe oluşur. Temel kökçe türleri, silil (SiH_3), sililin (SiH_2) ve sililidin (SiH) olup, RF gücü ve kazan basıncına bağlı olarak bulunma olasılıkları değişir (Matsuda v.d., 2003). Temel kökçelerin plazma içinde birleşmeleri ile Si_nH_m türü zincir yapıları da oluşabilir. Plazmayı oluşturan bu türler içinde en sık rastlanan tür SiH_3 'tür. SiH_3 'ün yoğunluğu, $\approx 10^{12}\text{cm}^{-3}$ kadar olup diğer türlerden en az bir iki merteye daha fazladır. Kusur yoğunluğu az örneklerin üretilmesinde SiH_3 kökçelerinin sayısı etkindir. 350°C 'den daha düşük sıcaklıkta tutulan alttaş üzerinde büyümekte olan film yüzeyinin neredeyse tamamı H atomlarıyla kaplanmıştır. Yüzeyin hemen üzerinde gezinmekte olan bir SiH_3 kökçesi yüzeydeki H atomlarından birisini kopararak SiH_4 molekülünü oluşturarak yüzeyde bir kopuk bağ bırakarak ayrılır. Başka bir SiH_3 kökçesinin bu kopuk bağa tutunması ile filmin büyümesi devam eder (Ganguly ve Matsuda, 1993, Matsuda v.d., 2003). SiH_3 kökçelerinin büyüyen film yüzeyine katkısı Şekil 2.3'te çizilmiştir. SiH_3 kökçelerinin yüzey difüzyonu sıcaklıkla artar. 200°C 'den daha düşük sıcaklıklarda SiH_3 yüzey difüzyonu az olacağından kopuk bağlara tutunma olasılıkları da azalır. Bu kopuk bağlar büyüyen film içinde kalır ve örneğin kusur yoğunluğu artar. Sıcaklığın artırılması ile SiH_3 yüzey difüzyonu da artar. 250 - 300°C sıcaklık aralığında kopuk bağların oluşum hızını, SiH_3 kökçelerinin kopuk

bağ doyurma hızı karşılar ve düşük kusur yoğunluğuna sahip film oluşur. Daha da yüksek alttaş sıcaklıklarına çıkıldıkça, yeterli ısı enerjisi ulaşan H atomlarının yüzeyden kopması, kopuk bağ oluşum hızının artışına katkıda bulunur. Ancak SiH_3 kökçelerinin plazma içindeki sayısı ve yüksek yüzey difüzyonu bunu karşılamaya yetemeyeceğinden kopuk bağ yoğunluğu artış gösterir (Matsuda v.d., 2003).

RF gücünün artırılması ile plazma içindeki serbest elektron yoğunluğu da artar. Elektronların yaptığı çarpışmaların artması ile SiH_2 ve SiH türlerinin yoğunlukları da artar. Bu türler oldukça tepkin olduğundan ömürleri de kısadır. SiH_2 ve SiH türlerinin plazma içindeki sayılarının artması, film yüzeyindeki kopuk bağların sayılarının da artmasına neden olur (Matsuda v.d., 2003). Kısa ömürlü kökçeler plazma içindeki SiH_4 moleküllerine tutunarak, Si_2H_6 ve Si_3H_8 gibi, daha büyük moleküller oluştururlar. Büyük moleküllerin oluşumu film oluşum hızını artırır, ancak filmin niteliklerinin bozulmasına neden olurlar (Tagaki v.d. 1999). Kopuk bağ kusur yoğunluğunun artmasına karşılık, RF gücünün artırılması ile üretilen filmlerde bant uzantısı yerleşmiş durum yoğunluğu, önce hızla azalır ve daha sonra doyuma ulaşır (Bacioglu v.d., 2004).

Vakum kazanı içindeki gaz basıncının artması ise serbest kökçelerin ve SiH_4 moleküllerinin ortalama serbest yollarının azalmasına neden olur. Ortalama serbest yolları azalan türler daha fazla sayıda çarpışma yaparak SiH_2 ve SiH yoğunluğunu artırır. Sonuç olarak film büyüme hızı artar. Gaz basıncının yanında gaz akış hızı da önemlidir. Kazan içine sürekli giren taze gaz, SiH_2 ve SiH kökçe yoğunluğunun fazla artmasına izin vermez (Street, 1991).

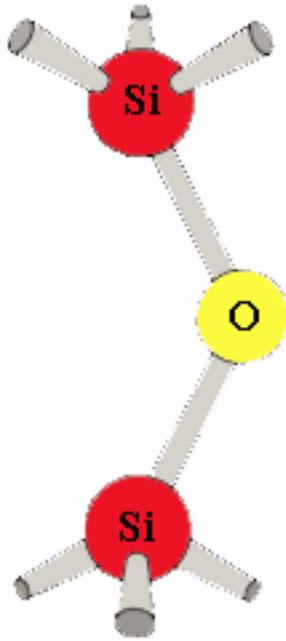


Şekil 2.3 Plazma içindeki silil kökçesinin (SiH_3) yüzey difüzyonunun a-Si:H ince filmin oluşumuna etkisi (Matsuda v.d., 2003).

2.1. a-SiO_x:H Yapısal Özellikler

Işığa duyarlı ve kristallere göre oldukça kolay üretilebilmeleri nedeniyle, hidrojenlendirilmiş amorf silisyum ve alaşımları yaygın araştırma konusu olmuştur. Bu amaçla üretilen alaşımlardan birisi de hidrojenlendirilmiş amorf silisyum-oksijen (a-SiO_x:H; x<2) alaşımlarıdır (altoksitler). Altoksitler, diğer amorf silisyum tabanlı alaşımlara (a-Si_{1-x}C_x:H, a-SiN_x:H) oranla daha yüksek fotoiletkenlik gösterirler. Diğer alaşımlarla kıyaslandığında, fotoiletkenlik, yüksek oksijen derişimlerinde bile korunmaktadır (Haga v.d., 1986, Rossi v.d., 1996, Janotta v.d.,2002, Bacioğlu, 2002, Bacioğlu v.d., 2005a). Yapıya giren oksijen miktarı ayarlanarak yasak enerji aralığının da ayarlanabilmesi mümkündür. Yasak enerji aralığının büyük olmasına karşın hâlen fotoiletkenliğinin olması güneş pillerinde pencere malzemesi olarak kullanılmasına olanak tanımıştır (Matsumoto v.d., 2001).

Amorf silisyum tabanlı malzemelerde yapıdaki kusurlar, malzemenin teknolojiye uygulanabilirliğinin önemli bir etkenidir. Altoksitlerde kopuk bağ kusur yoğunluğu yasak enerji aralığının artışına koşut olarak hızla artmaz. Bu özellik amorf silisyum yapıya giren oksijen atomunun, hidrojen atomuna benzer şekilde, kopuk bağ doyurucu özelliğine atfedilmektedir (Jiranapakul ve Shirafuji, 1987, Iftiqar, 1998, Bacioğlu v.d., 2005a).



Şekil 2.4 Si-O-Si yapısı (Corbet v.d., 1964).

Yapıya giren oksijenin iki silisyum atomu arasına yerleşerek, doğrusal olmayan bükük bir bağ yaptığını ilk olarak Corbett v.d. (1964) önermiştir. Şekil 2.4.'te Si-O-Si yapının çizimi verilmiştir.

Altoksitlerin üretilmesinde, silan (SiH_4) gazı ile oksijen atomu içeren diğer bir gazın radyo frekansı (RF) plazması kullanılarak (CO_2 , H_2O , O_2 v.b.) bir alttaş üzerine ince film şeklinde büyütülmesi en yaygın kullanılan yöntemdir. SiH_4 gazının RF plazması, film oluşumunda oldukça etkin rol oynayan kökçelerden oluşur: Silil (SiH_3), sililin (SiH_2), sililidin (SiH). İyi nitelikli bir hidrojenlendirilmiş amorf silisyum ince filmin büyütülmesinde genellikle bir kaç on mWatt/cm^2 mertebesinde RF güç yoğunluğu uygulanır (Street, 1991). Bu nedenle plazma içerisinde yoğunluğu en büyük olan kökçe silildir (SiH_3). SiH_3 , çok uzun ömür süresinin olması nedeniyle, iyi nitelikli filmin büyümesinde oldukça etkindir (Guizot v.d., 1991).

$\text{SiH}_4 + \text{CO}_2$ gaz karışımının plazmasında, SiH_4 parçalanır:



Ortaya çıkan H atomu, film büyüme işleyişinde etkin temel iki role sahiptir: Mobilitesi çok büyük olduğundan yüzeye bağlanan kökçelerin daha iyi yerleşmesine yardımcı olur ve hidrojenlendirilmiş amorf silisyumun iletkenliğini kontrol eden kopuk bağ kusurlarının doyurulmasını sağlar (Iftiqar, 1998). Öte yandan H atomu plazma içinde CO_2 'nin ve SiH_4 'ün de parçalanmasını sağlar:



CO_2 , RF'nin de etkisiyle parçalanabilir:



Ama, bu tepkime, sonucunda gerçekleşen ürünler oldukça tepkin olduklarından ve CO_2 oluşturacak biçimde yeniden birleşeceklerinden, tersinirdir. H atomları, Eş 2.2'de verilen tepkime yardımıyla hidroksil (OH^-) gruplarının sayısını artıracaktır.

Bu durumda Eş 2.4 ters tepkimesinin hızı azalır. a-SiO_x:H ince filmin büyümesi süresince, yapıya giren O atomları, OH⁻ grupları aracılığıyla olacağından, plazma içindeki H atomlarının sayısını artırıcı herhangi bir etken (basıncın azaltılması, H₂ ile seyreltme, RF gücünün artırılması v.b.) film büyüme hızını da artıracaktır (Iftiqar, 1998). OH⁻, Si-Si bağlarını kırabilecek kadar tepkin olduğundan, yüzeydeki Si atomlarına kolayca tutunabilir (Smith ve Yin 1991):



R ile gösterilen yüzeydeki Si atomunun yaptığı diğer bağları göstermektedir. Benzer biçimde atomik oksijenin Si-Si bağının kırabileceğinin kuramsal hesabı, Plans v.d. (1987) tarafından yapılmıştır. Si-OH yapısı büyüyen film içinde varlığını koruyabileceği gibi (Kawasaki v.d., 1997), H atomunun kopmasıyla (Si-O-Si) grubunun oluşmasına da katkıda bulunur. Si-OH, plazma içindeki tepkin türler (OH⁻, SiH₃) ile ya da H atomlarıyla tepkimeye girebilir. Olası tepkimeler aşağıda verilmiştir:

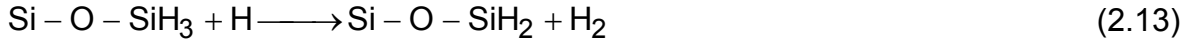
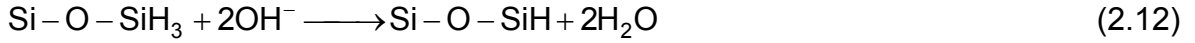


Bu tepkimeler sonucunda yüzeyde oluşan Si-O[•] yapıları, plazma içindeki tepkin türler ile Si-O-Si oluşturacak biçimde yeniden tepkimeye girerler:



Yüzeye tutunan SiH₃ ve SiH₂ kökçeleri hidrojen ve su salacak yeni tepkimelere uğrayabilecektir.

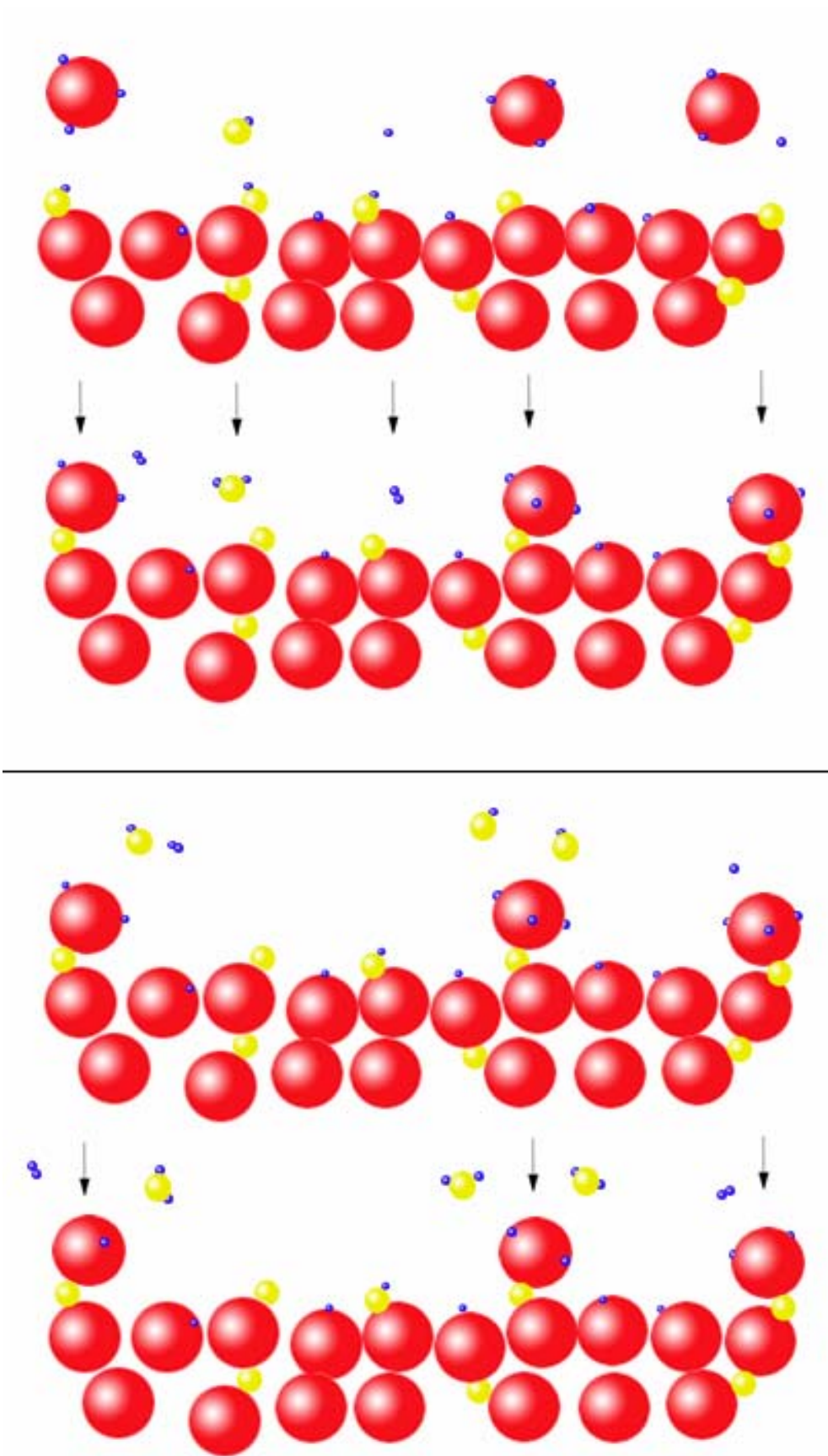




Bütün bu yüzey tepkimeleri sonucunda, oksijenin Si–O–Si yapı oluşturacak biçimde, a-SiO_x:H ince filmin oluşumuna katkıda bulunacaktır. Gerçekleşen olası tepkimeler Şekil 2.5'te özetlenmeye çalışılmıştır.

a-SiO_x:H örnekler üzerindeki çalışmaların hız kazanmasında önemli araştırmalardan birisi Philipp (1971) tarafından yapılmıştır. Yazar, kristal silisyum tabakaları doğrudan oksijene maruz bırakmıştır. Hazırladığı SiO_x (x=0, 1 ve 1,5) örneklerin soğurma tayflarını stokiometrik SiO₂ ile karşılaştırmıştır. a-SiO_x:H (x<2) yapısında Si–O–Si bağının yanında Si–Si bağları da oluşacaktır. Philipp, (1971), oksijenin yapıya katılması ile ilgili iki farklı model önermiştir: Birincisi, oksijen atomunun istatistiksel olarak gelişigüzel bağlanması; diğeri ise, Si–O₄ dörtlü bağlarının olduğu, stokiometrik SiO₂, ve Si–Si₄ dörtlü bağlarının olduğu ayrık fazlar modelidir. Ayrık fazlar, a-SiO_x:H ince filmlerde gözlenen fotoluminesans özeliğinin açıklanmasında sıkça başvurulan modellerin temeli olmuştur (Nakayama v.d., 1996, Lucovsky, 1998, Zhu v.d., 1998).

O atomu, Si–Si bağını kırıp iki Si atomunun arasına girerek, bükük Si–O–Si yapısını oluşturmayı tercih eder. Bu bağ açısı kuartz (SiO₂) için 145°'dir (Lin, 2000). Fakat amorf yapı içinde en çok karşılaşılan yapı kusuru bağ açılarının değişim göstermesidir. Bunun yanında, oksijenin amorf silisyum örgüye katılmasıyla, bir çok kusur da oluşur: Oksijen yokluğu, köprülenmemiş oksijen kusuru (KOK) (non-bridging oxygen hole center-NBOHC) v.b. (Munekuni v.d., 1990, Edwards v.d., 2000)



Şekil 2.5 a-SiO_x:H ince film oluşurken büyüyen film yüzeyi ile plazma içinde kökçeler arasındaki tepkimeler. Büyük yuvarlaklar Si atomlarını, ortanca yuvarlaklar O atomlarını ve küçük yuvarlaklar H atomlarını göstermektedir.

2.2. a-SiO_x:H Örneklerde Fotolüminesans

a-SiO_x:H örneklerde gözlenen fotolüminesansın açıklanabilmesi amacıyla bir çok deneysel ve kuramsal çalışma yapılmıştır (Zacharias v.d., 1993, Ma v.d. 1998, Zhu v.d., 1998, Wherspohn v.d., 1999). Bu çalışmalardan çıkan sonuçlarda birden fazla tayf bölgesinde fotolüminesans bantlarının gözleendiği ve bunları yaratan merkezlerin işleyişinin neler olabileceği hakkında farklı görüşler bildirilmiştir. Sözü edilen fotolüminesans bantları birbiriyle farklılık gösterse de her bir grup benzer tayf aralığını tanımlamaktadır. Görünür bölgede gözlenen fotolüminesans bantları 2,7eV-2,9eV foton enerji aralığında gözlenen mavi renkli (Zhu v.d., 1998, Sato v.d. 1995, Zhao v.d., 1994) ve 1,9eV-2,2eV aralığında gözlenen turuncu-kırmızı (Zhu v.d., 1998, Rink v.d., 1993, Kalceff ve Phillips, 1995, Kalceff ,1998) fotolüminesans bandıdır. Bunlarla birlikte daha düşük enerjilerde (1,7eV-1,8eV) gözlenen başka bir bant da KA fotolüminesans bandıdır (Street ve Knights, 1980, Zhu v.d., 1998).

Fotolüminesansın açıklanması için kullanılan en gözde kuramlardan birisi, SiO_x örgü içine dağılmış nano boyutlu kristal-Si adacıkların olabileceğidir. Bunun yanında, SiO_x:H'nin amorf yapısından dolayı oluşması kaçınılmaz olan yerelleşmiş kusurların da fotolüminesans merkezi olarak davranabileceği öngörülmektedir. Bir diğer yaklaşım ise, amorf silisyum benzeri, bant uzantıları arasında gerçekleşen e-d çifti yeniden-birleşmesidir. Ancak, fotolüminesans işleyişinin açıklanma yönelik kurgular hâlen devam etmekte olduğundan kesin bir sonuca ulaşılmış değildir.

Bir sonraki kesimde a-SiO_x:H örneklerde gözlenen fotolüminesansın açıklanması için kullanılan modellerden yaygın kabul görmüş olanları verilecektir.

2.2.1 a-SiO_x:H yapı içinde yerelleşmiş kusurlardan kaynaklanan fotolüminesans

2.2.1.1 E' merkezleri

Hangi yöntemle üretilirse üretilsin hem kristal hem de amorf yapılarda örgü içindeki kusurlar malzemenin elektriksel ve optik özelliklerin belirlenmesinde önemli etkenlerdendir. Noktasal kusurlarına ait dalga işlevleri, örgünün diğer kesimlerindeki farklılık göstereceğinden, yerelleşmiş olacaktır. Yerelleşmiş düzeyler, yerel potansiyel enerji değişimine de neden olacağından, yük taşıyıcılar için tuzak olarak davranırlar. Tuzakların malzeme içindeki yoğunluğu ve enerjice

konumları kadar, yüklerin o merkezde yakalanabilirliği de önemlidir. Bir yük taşıyıcının yerleşmiş bir merkezde yakalanmaları merkezin kesit büyüklüğüyle ilgili olmalıdır. Yüklerin göreceği etkin alan, yakalama etkin kesiti olarak adlandırılır (σ_p ya da σ_n). Basit bir yaklaşımla, merkezin küresel olduğu düşünülürse, yakalama etkin kesiti,

$$\sigma = \pi R_{\text{Merkez}}^2 \quad (2.14)$$

olarak yazılabilir (Nicklaw, 2003). Burada R_{Merkez} tuzak yarıçapını göstermektedir. Bir elektron ya da deşik tuzaklandığında enerjisini, eğer ışıma yapmazsa, örgüye aktaracaktır. Bir merkezin elektron yakalaması (negatif yüklenme), deşik yakalaması (pozitif yüklenme) sırasında, elektron ve deşiğin enerjilerindeki değişim, sırasıyla, ΔE_e ve ΔE_d ile gösterilsin. Bu iki enerji değişimi arasındaki fark, ΔE ,

$$\Delta E = \Delta E_e - \Delta E_d \quad (2.15)$$

olacaktır. Basit bir kuantum kuyusu modeli için, ΔE ,

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2mR_{\text{Merkez}}^2} \quad (2.16)$$

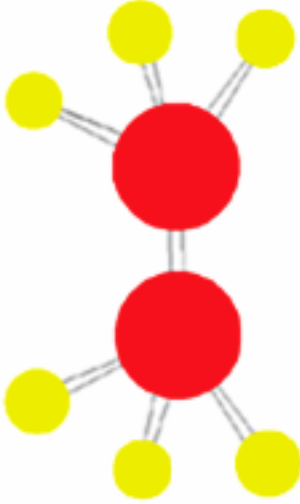
biçiminde verilebilir. Bu durumda yakalama etkin kesiti için basit bir formül, R_{Merkez} 'in Eş. 2.14. içine yazılmasıyla, türetilir:

$$\sigma_{\text{Merkez}} = \frac{\pi \hbar^2}{2m\Delta E} \quad (2.17)$$

Eğer tuzak merkezinin büyüklüğü biliniyorsa, Eş. 2.16 ve Eş. 2.17 ile, tuzağın enerjice konumu ve yakalama etkin kesiti kestirilebilir (Nicklaw, 2003).

Stokiyometrik SiO_2 yapısında O atomları iki silisyum atomunun arasına girerek bükük bir bağ yapar (Corbett v.d., 1964). Ancak Si – O – Si bağının kurulmadığı noktasal kristal kusurları vardır. Köprülenmemiş oksijen kusurunun (KOK) yanında en çok rastlanan kusurlardan birisi de oksijen yokluğu (oxygen vacancy)

kusurudur. Oksijen yokluğu $O_3 \equiv Si - O - Si \equiv O_3$ yapısındaki O atomunun olmaması, iki Si atomunun birbiriyle bağ yapması durumudur: $O_3 \equiv Si - Si \equiv O_3$. Bu yapı “yüksüz” oksijen yokluğu olarak tanımlanır ve ESR etkin değildir. Şekil 2.6’da yüksüz oksijen yokluğu kusuru modeli çizilmiştir.

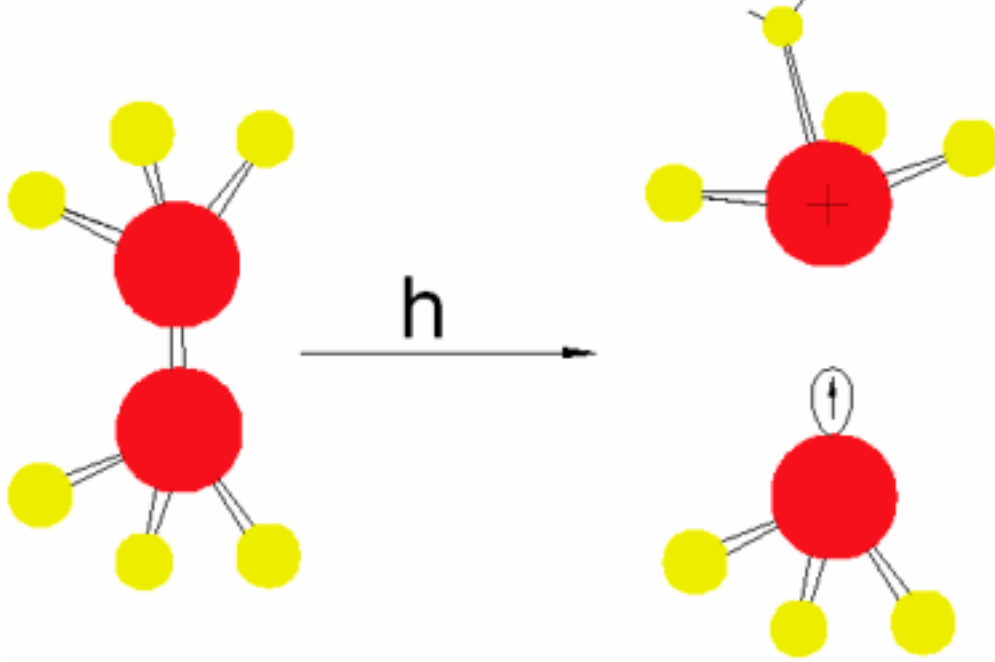


Şekil 2.6 Yüksüz oksijen yokluğu kusuru. Büyük yuvarlaklar Si, küçükler ise O atomunu betimlemektedir.

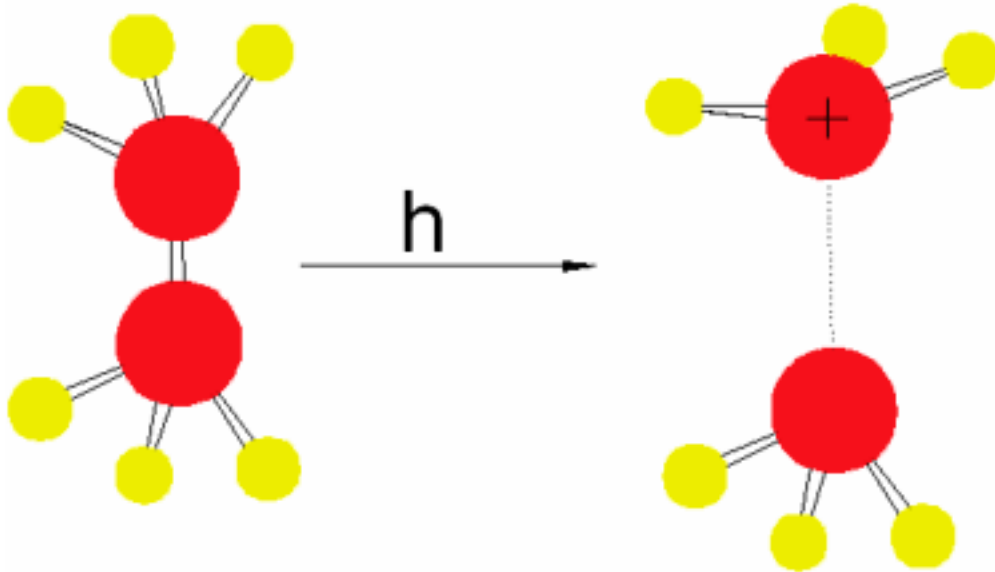
Yüksüz oksijen yokluğu kusuru, bir deşik yakalayarak pozitif yüklü hale gelebilir. Bu durumda ortaya çıkan yeni merkez paramanyetiktir ve Feigl v.d.(1974) tarafından (α -kuartz için) E'_1 olarak tanımlanmıştır. Yakalanan deşik Si atomlarından birisi tarafından tutulur. Çiftlenmemiş elektron ise diğer Si atomunda kalır. Deşiği yakalayan Si atomu bağlı olduğu O atomlarının bulunduğu düzlemde daha geride dördüncü (ve hatta beşinci (Nicklaw, 2003)) bir O atomu ile bağ yapabilir. Bu bağ, O atomunun Si atomlarıyla yaptığı üçüncü bir bağ da olabilir. E'_1 merkezinin α -SiO₂'deki karşılığı E'_γ ile tanımlanır. Oksijen yokluğu kusurunun bir deşik yakalayarak E'_1 (ve E'_γ) merkezi oluşturması Şekil 2.7.'de gösterilmiştir.

Bir başka E' türü, Griscom ve Friebele (1986) tarafından tanımlanan E'_δ merkezidir. Oksijen yokluğunu oluşturan Si atomlarından birisi tarafından bir deşik yakalanır. Kalan çiftlenmemiş elektron iki Si atomu tarafından ortak kullanılır. E'_δ pozitif yüklüdür. E'_δ oluşumu için önerilen tepkime modeli Şekil 2.8'de gösterilmiştir (Griscom ve Friebele, 1986, Chavez v.d.,1997). Yüksüz oksijen yokluğu için, Si – Si bağ uzunluğu, Skuja (1998) tarafından yaklaşık 2,6Å olarak

hesaplanmıştır. Sushko v.d. (2005) ise, bu bağ uzunluğunu 2,4Å olarak vermiştir. Si – Si bağ uzunluğu merkezin pozitif yüklenmesiyle 4Å'ya kadar uzayabilir (Nicklaw, 2003).



Şekil 2.7 Yüksüz oksijen yokluğunun bir deşik yakalaması ile E'_1 ya da E'_γ merkezinin oluşumu. Büyük yuvarlaklar Si, küçükler ise O atomunu betimlemektedir.

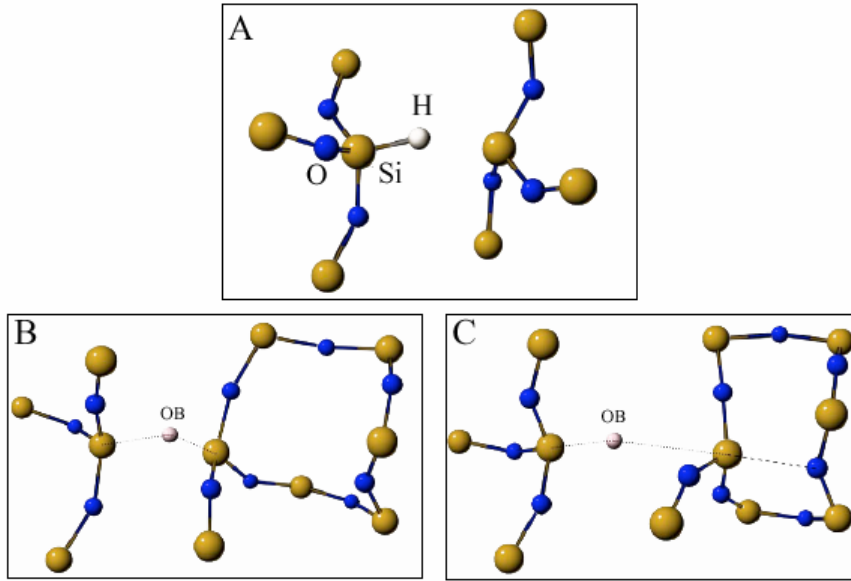


Şekil 2.8 Yüksüz oksijen yokluğunun bir deşik yakalaması ile E'_δ merkezinin oluşumu. Büyük yuvarlaklar Si, küçükler ise O atomunu betimlemektedir.

Bakışımli yapıya sahip yüksüz oksijen yokluğu merkezi bir deşik tuzakladığında (E'_8 merkezi), deşigi yakalayan Si atomu ile diğeri Si atomu arasında tek kalan elektron ortaklaşa kullanılır. Elektron veren Si atomu bağ yaptığı O atomlarının bulunduğu düzlemden daha geriye kaçarak diğeri Si atomuyla ortak elektron kullanmak yoluyla yaptığı bağın (Si – Si) uzunluğu artabilir. Si atomunun geriye kaçabilmesi, ancak yerel örgü yapısı izin veriyorsa desteklenebilir. Nicklaw (2003) Si – Si bağ uzunluğunun iki farklı durumu (2,5-3,0Å ve 3,0-3,2Å) ve yüksüz ve pozitif yüklü merkez (E'_8) durumlarında; bu merkeze elektron tuzaklanabilirliğini tartışmak amacıyla kuramsal hesaplamalar yapmıştır. Yüksüz (bakışımli durum) oksijen yokluğu için 2,5-3,0Å olan Si – Si bağı uzunluğunun pozitif yüklenmesiyle (deşik tuzaklanması) 3,0-4,0Å'ya uzayacaktır. Pozitif yüklü bu merkez değerlik bandının 0,5eV-1,0eV kadar üzerinde enerji düzeyleri oluşturacaktır. 2,5-3,0Å bağ uzunluğuna sahip yüksüz Si – Si yapısı elektron tuzaklama olasılığı, yakalama etkin kesiti de küçük olacağından, azdır. (Nicklaw, 2003). Bağ uzunluğu 3,0-3,2Å olan (ikinci değerlendirme) Si – Si bağının pozitif yüklenmesi durumunda bağ uzunluğu 4,0-4,4Å'ya kadar uzayabilir. 4,0-4,4Å bağ uzunluğuna sahip pozitif merkez değerlik bandından 1,9-2,1eV kadar yukarıda, kısmen daha derin, yerelleşmiş enerji düzeyleri oluşturacaktır. Yerel yapının bir sonucu olarak oluşan daha uzun Si – Si bağı içeren bu merkez elektron yakalayabilir. Çünkü yakalama etkin kesiti daha büyük olacaktır (Nicklaw, 2003). Sonuçta, bakışımli yapıya sahip yüksüz oksijen yokluğu kusurunun elektron tuzaklayabilmesi, Si – Si bağ uzunluğunu belirleyen yerel örgü yapısına bağlıdır. E'_γ kusuru deşik yakalayan Si atomunun yapacağı geri bağlanma sayısına bağlı olarak farklı adlandırılırlar: Dört geri bağlanma için $E'_{\gamma4}$, beş geri bağlanma için $E'_{\gamma5}$. Ancak E'_γ kusurlarının hepsi derin deşik tuzakları olarak davranırlar.

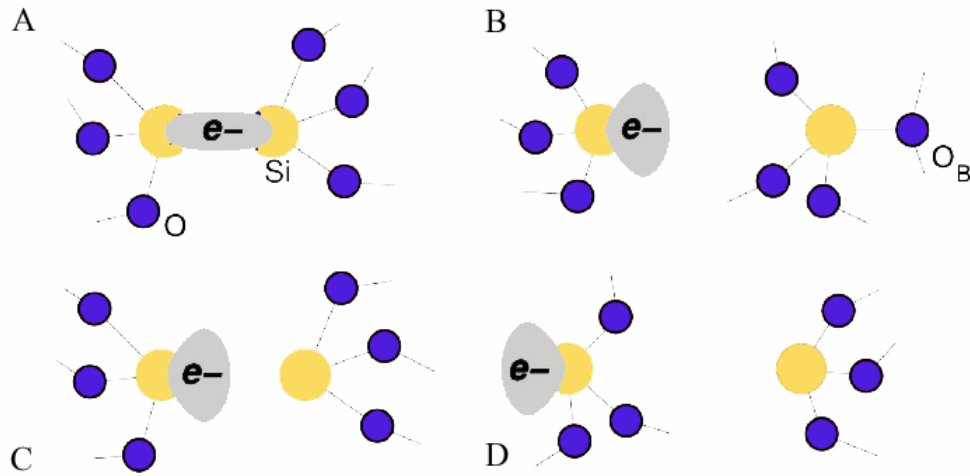
Noktasal kusurların oluşumunda hidrojen atomları da etkindir. Örgü içine giren H atomları bir elektron yakalayarak negatif yüklü duruma geçer ve bir Si atomuna tutunabilir. H atomu α -SiO₂ yapı içinde Si ya da O atomları ile de bağ yapabilir (Nicklaw, 2003).

α -kuartz için tanımlanan oksijen yokluğu için önerilen modellerden bazıları, Şekil 2.9'da özetlenmiştir (Edwards, 2000, Nicklaw, 2003).



Şekil 2.9 α -kuartzda görülen E' kusurları. A: E_4' kusuru; B: Yüksüz oksijen yokluğu kusuru; C: E_1' kusuru (Sulimov v.d., 2002, Mysovsky v.d., 2004)

Amorf SiO_2 tanımlanan oksijen yokluğu kusuru modellerinden bazıları Şekil 2.10.'da verilmiştir.



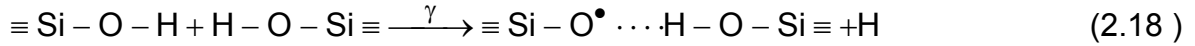
Şekil 2.10. a- SiO_2 için modellenen E' merkezleri. A: Dimer türü E_8' merkezi; B: İleri çıkıntılı-büzük dört bağlı Si (forward projected puckered) E_γ' merkezi; C: İleri çıkıntılı-büzülmemiş (forward projected un-puckered) E_γ' merkezi; D: Geriye çıkıntılı (backward projected puckered) E_γ' merkezi (Mukhopadhyay v.d., 2004).

2.2.1.2. Köprülenmemiş oksijen kusuru

a- $\text{SiO}_x\text{:H}$ örneklerde gözlenen önemli noktasal kusurlardan birisi de köprülenmemiş oksijen kusurudur (KOK) (Nonbridging oxygen center). KOK'lar bir değişik tuzak merkezi olduğundan, üç O atomuna bağlı Si atomuna bağlanmış ve

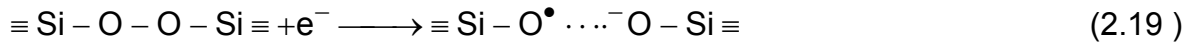
2p – π yörüngesinde deşik tuzaklanmış O atomu olarak tanımlanabilirler (Griscom, 1985, O'Reilly ve Robertson, 1983). KOK, yapının has kusuru olabileceği gibi farklı türde yapısal kusurların öncülük etmesiyle de oluşabilir. KOK'un komşu yapılardaki atomlarla etkileşmesi ile farklı türleri ve enerji değerleri oluşabilir. KOK oluşturabilecek öncüller ise; silanol (köprülenmemiş hidroksil) ($\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{H}$), köprülenmemiş hidrat ($\equiv \text{Si} - \text{H}$), ya da peroksi yapısı ($\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{O} - \text{Si} \equiv$) olabilir (Munekuni v.d., 1990, Kalceff ve Phillips, 1995, Kalceff, 1998, Skuja, 1998).

Munekuni v.d. (1990), yüksek saflıkta silika camları γ -ışınlarına maruz bırakarak köprülenmemiş oksijen kusuru (KOK) içeren örnekler hazırlamıştır. İki farklı KOK'un varlığı soğurma ve fotoluminesans deneyleriyle belirlenmiştir. Yüksek oranda OH^- grubu içeren örneklerde, OH^- yapıya sıkça rastlanan bağlanma biçimi olan $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{H}$ (1. tür KOK) grubuyla tutunur. Bu grubun soğurma enerjisi yaklaşık 2,1eV olarak bildirilmiştir (Munekuni v.d., 1990). Komşu iki $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{H}$ grubunun γ -ışınlarına maruz bırakılmasıyla bir H atomu serbest kalır:



Munekuni v.d (1990), tepkime sonucunda oluşan bu yapının 2eV civarında soğurma tepesi gösterdiği ileri sürmüştür.

Fazla OH^- grubu (dolayısıyla silanol, ($\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{H}$)) içermeyen örneklerde gözlenen, olası O bağlanma kusurlarından birisi de O atomunun peroksi ($\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{O} - \text{Si} \equiv$) biçiminde bağlanmasıdır. $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ grubu da aşağıda verilen tepkime ile diğer bir KOK türünü oluşturabilir.

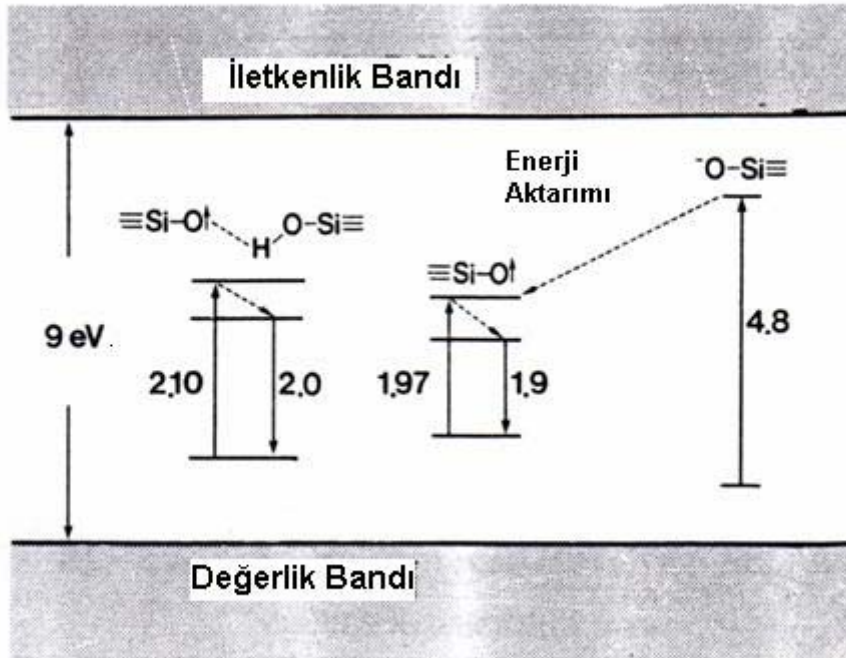


$\equiv \text{Si} - \text{O}^\bullet \cdots \text{O} - \text{Si} \equiv$ (2. tür) KOK'unun soğurma tepesi de yaklaşık 1,97eV olarak gözlenmiştir (Tohmon v.d., 1989). Eş 2.19'da verilen tepkime sonucunda ortaya çıkan $\equiv \text{Si} - \text{O}^-$ anyonu ise 4,8eV soğurma tepesinden sorumludur (Tohmon v.d., 1989, Munekuni v.d., 1990). Tohmon v.d. (1989), bu anyonun, 4,8eV soğurması sonucunda 1,9eV lüminesans tepesinden sorumlu olduğu sonucuna varmıştır.

Farklı türde KOK yapılarının soğurması sonucunda gösterdikleri fotolüminesans tayfları ise küçük farklar göstermektedir. $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{H}$ KOK'u 2eV'de, $\equiv \text{Si} - \text{O}^\bullet$ KOK'u ise 1,9eV'de fotolüminesans bandı vermektedir. $\equiv \text{Si} - \text{O}^-$ anyonu ise; 4,8eV ile yaratılan elektronu seçimli olarak $\equiv \text{Si} - \text{O}^\bullet$ KOK'una aktarır ve yeniden-birleşme bu merkez üzerinden gerçekleşir. (Tohmon v.d., 1989, Munekuni v.d., 1990). Şekil 2.11.'de Munekuni v.d.'nin (1990) önerdiği uyarılmaları ve yeniden-birleşmelerin gösterildiği enerji bant gösterimi çizilmiştir. $\equiv \text{Si} - \text{O}^\bullet$ yapısı Zhu v.d. (1998) tarafından da 2,1eV fotolüminesans merkezi olarak ele alınmıştır. Bu yapı sıcaklığın da etkisiyle kolayca oluşabilir:



Bu tepkime ısı enerjisiyle sağa doğru hızlanacaktır. Bu durumda 400°C sıcaklığa tavlanan örneklerde H salınmasının gözlenmesi $\equiv \text{Si} - \text{O}^\bullet$ sayısının arttığının bir kanıtı olmalıdır. Bu merkezler 2,1eV bandından sorumlu olduğu kabul edilirse yüksek tavlama sıcaklıklarından sonra 2,1eV fotolüminesans bandının sönmesini açıklamak oldukça zor olacaktır (Zhu v.d., 1998).



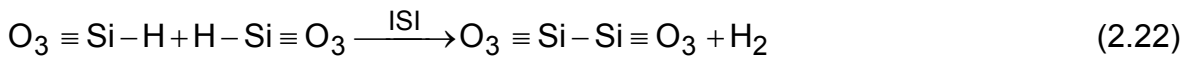
Şekil 2.11 Munekuni v.d. (1990) tarafından önerilen bant yapısı modeli.

Kalceff , (1998) hidrojen-oksijen alevi ile hidratlandırılmış ve hidratlandırılmamış, amorf ve kristal (dört farklı tür) SiO₂ örneklerde,elektronla ışınlama süresine bağlı katodoluminesans (CL) deneyleri yapmıştır. Bütün örneklerde 1,9eV foton enerjisinde CL bandı kaydetmiştir. Işınlama süresine bağlı olarak hidratlandırılmış SiO₂ örneklerde 1,9eV bandının şiddeti önce hızlıca artmış daha sonra da azalır ve sabit bir değerde kalmıştır. Hidratlandırılmamış SiO₂ örneklerde ise 1,9eV CL şiddeti sabit bir değere kadar artmış ve hiç azalmamıştır. Hidratlandırılmış örneklerde olması öngörülen tepkime, $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{H}$ öncülünün KOK oluşturmak üzere parçalandığı Eş 2.20. tepkimesidir. Hidratlandırılmamış SiO₂ örneklerde gözlenen 1,9eV CL bandı, gergin bir Si-O bağına sahip $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ yapısının öncül olarak davrandığı, KOK yapısından kaynaklanmaktadır (Kalceff ve Phillips, 1995, Kalceff, 1998):



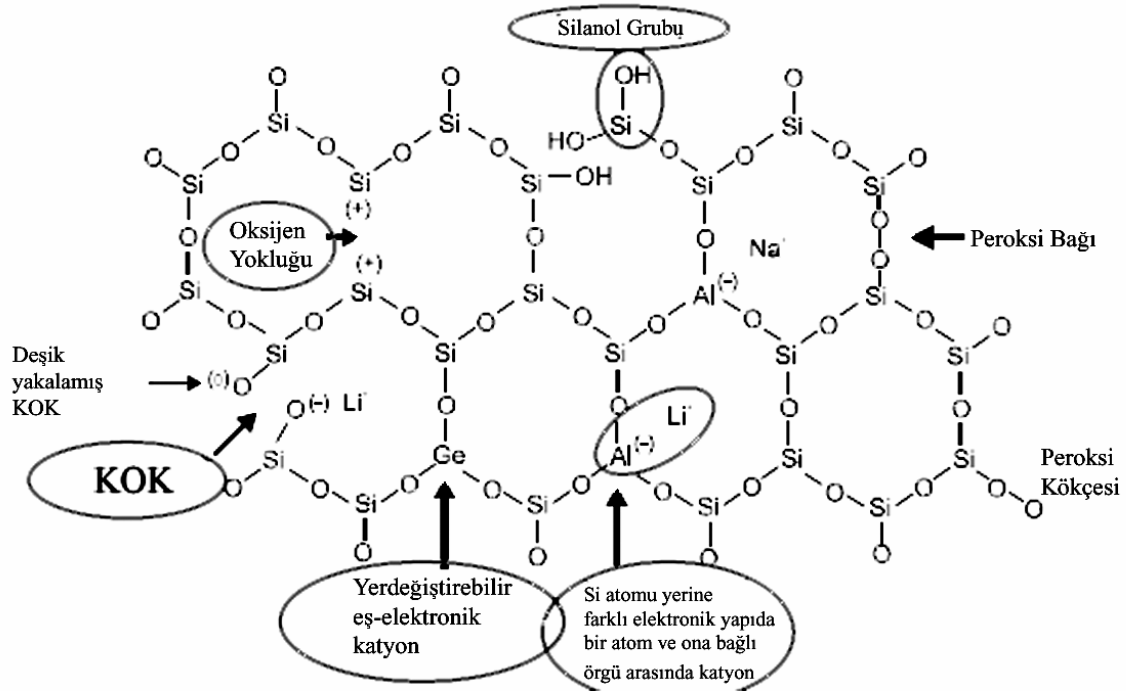
Hem $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{H}$ öncülünün hem de $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ öncülünün parçalanması ile oluşan $\equiv \text{Si}-\text{O}^\bullet$ yapısı CL tayfında yaklaşık 1,9eV foton enerjisinde tepe vermektedir (Kalceff ve Phillips, 1995, Kalceff, 1998). Bu sonuç KOK'un yerleşmiş doğasından kaynaklanmaktadır. KOK kusuru SiO₂ yasak enerji aralığı içinde yerleşmiş enerji düzeyi oluştururlar. Bu tuzaklarda yakalanan elektronların SiO₂ değerlik bandı kenarındaki bir deşikle yeniden birleşmesi sonucunda lüminesans gözlenir (O'Reilly ve Robertson, 1983). 1,9eV bandının oluşumundan sorumlu lüminesans merkezi KOK'tur (Kalceff ve Phillips, 1995, Kalceff, 1998).

Si atomlarınca zengin bir SiO_x yapı içinde yer alabilecek yapılardan birisi de O₃ $\equiv \text{Si}-\text{H}$ 'dir. Bu yapı, kendisine komşu bir başka benzeriyle, sıcaklığın da etkisiyle tepkimeye girebilir:



Salınan H ile ortaya çıkan bu bağ türü oksijen yokluğu (oxygen vacancy) kusuru olarak adlandırılır. Oksijen yokluğu kusurunun ortaya çıkışı hidrojenin salınma hızının ve difüzyon mobilitesinin, oksijenin kopuk bağ doyurmak için gerekli difüzyon hızından daha büyük olması ile mümkündür (Zhu v.d., 1998). Oksijen

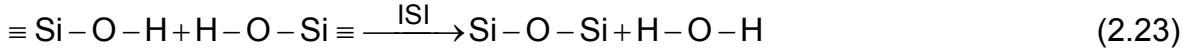
yokluğu kusuru oldukça kararsız yapıdadır. Tavlama sıcaklığının 400°C ve daha yüksek sıcaklıklara çıkılmasıyla, kararsız oksijen yokluğu kusuru, iki Si atomu arasındaki bağı kırarak bağlanan oksijen ile Si–O–Si grubuna dönüşecektir. Şekil 2.12’de SiO₂ yapısı içerisinde rastlanabilecek kusurlar gösterilmiştir.



Şekil 2.12. SiO₂ yapısında rastlanması olası kusurların taslak gösterimi. (Götze v.d., 2001).

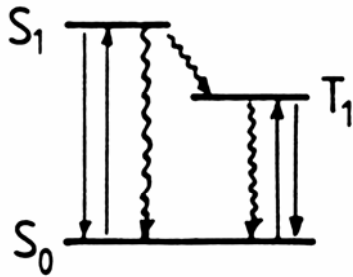
2.2.1.3. 2,7-2,9eV fotolüminesans bandı

Zhu v.d.(1998) ise gözlediği 2,9eV bandının varlığını $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{H}$ yapısı ile ilgili olabileceğini ileri sürmüştür. FTIR verisinden hesaplanan KA soğurma tepeleri; $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{H}$ yapısındaki O–H bağının bağ gerilmesine karşılık gelen soğurma tepesi dalgasayısının 3400cm⁻¹ ve O₃ $\equiv \text{Si}-\text{H}$ yapısının bağ bükülme dalgasayısı 875cm⁻¹ olarak verilmiştir. Örneklerde görülen 2,9eV bandının, tavlama adımları ile sönmesinin, KA tayfındaki 875cm⁻¹ ve 3400cm⁻¹ soğurma tepelerinin sönmesiyle koşutluk taşıdığı gerekçesiyle, bu bandın $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{H}$ yapısıyla ilişkili olabileceğini söylemiştir. Örneklerin 600°C’de tavlama sırasında (ısıtma hızına bağlı olarak daha düşük sıcaklıklarda da gözlenebilir) H₂ ve H₂O atımı deneyleri ile komşu iki $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{H}$ yapısının, aşağıda verilen tepkime ile, parçalanarak Si–O–Si oluşturduğunu kanıtlamıştır.



Tavlama ile Si – O – Si oluşumu ve hidrojen atımı stokiometrik SiO₂ oluşumu ile amorf yapı arasında bir geçiş evresidir (Lucovsky, 1998).

Tamura v.d. (1994), sonradan okside ettikleri nanokristal silisyumda yaklaşık 2,8eV'de (450nm) bir fotoluminesans bandı gözlediler. Bu gözlemi Si-O-H yapısına atfettiler. Skuja (1992), Si, Ge ve Sn katkılanmış SiO₂ ile fotoluminesans ve fotoluminesans uyarma (photoluminescence excitation- PLE) deneyleri yapmıştır. Si katkılı SiO₂ örneklerde 2,7eV ve 4,5eV foton enerjilerinde tepe veren iki fotoluminesans bandı gözlemiştir. PLE deneylerinin sonucunda ise, 2,7 ve 4,5eV salma bandı enerjileri için, yaklaşık 5eV foton enerjisinde bir soğurma tepesi gözlemlediler. Farklı foton enerjilerinde yaptıkları soğurma ve zaman çözünürlüklü fotoluminesans deneylerinin sonucunda; 5eV enerjisindeki soğurmaya karşılık 4-4,5eV civarında hızlı (~100ns) bir ışıma davranışı ve 3,7eV enerjisindeki soğurmaya karşılık ise 2,7-3,1eV civarında daha yavaş (10⁻⁶s'den 10²s'ye kadar) gerçekleşen oldukça yavaş bir ışıma davranışı ile karşılaştılar. Bu durumda sadece bir merkezin bu iki battan da sorumlu olacağını tanımladıkları, elektriksel olarak yüksüz iki katlı çakışık koordinatlı Si atomlarınca oluşturulmuş kusurlarda, tekli-tekli (singlet-singlet) ve üçlü-tekli (triplet-singlet) geçişlerin önerildiği bir model ileri sürdüler. Şekil 2.13.'te uyarılma ve ışımalı geçişlerinin basitleştirilmiş gösterimi çizilmiştir.



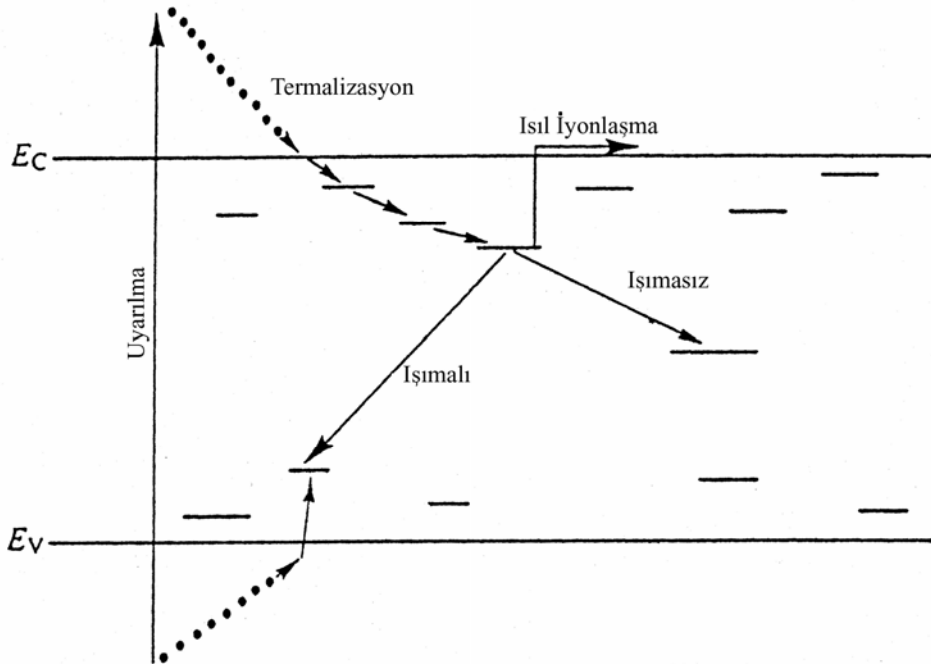
Şekil 2.13 Tekli-Tekli ve Üçlü-Tekli geçişler modeli. S₀ ve S₁, tekli durum taban ve uyarılmış düzeyleri, T₁ ise üçlü düzeydir. Dalgali oklar ışımasız, düz oklar ise ışımalı geçişleri göstermektedir (Skuja, 1992).

T₁'den S₀ düzeyine olan geçişler düşük foton enerjilerinde gözlenen yavaş geçişler olduğundan, bu geçişin hızını S₀ → S₁ uyarılmasından sonra S₁ → T₁ ışımasız geçişinin hızı belirleyecektir.

2.2.2. Bant uzantıları arası yeniden birleşme

2.2.2.1. Amorf silisyumda yeniden birleşme

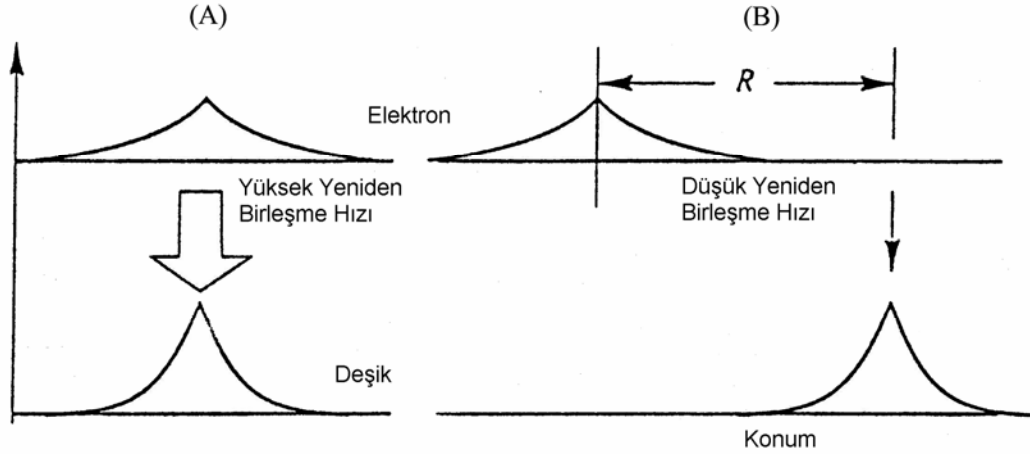
Kristal silisyumdan farklı olarak, amorf silisyumda yerleşmiş düzeylerin varlığı yeniden birleşmenin farklı işleyişlerle gerçekleşmesine neden olmaz. Ancak yerleşmiş bant uzantıları yeniden birleşmenin gerçekleşeceği yolun seçilmesinde, ömür sürelerinin değişmesi nedeniyle, etken olur. Işık ile uyarılma sonrasında yaratılan elektron-deşik çiftleri, amorf silisyum örneklerde iki farklı yoldan gerçekleşebilir: Işımalı ve ışımasız yeniden birleşme (Street, 1991). Uyarılma ile, iletkenlik bandı yaygın düzeylerine çıkan elektronlar ve değerlik bandı yaygın düzeylerine uyarılan deşikler yerleşmiş bant uzantılarına doğru enerjilerini yitirerek ilerler. Yük taşıyıcıların enerjilerini fononlara aktardıkları bu süreç termalizasyon denir ve çok hızlı gerçekleşen bir süreçtir. Yeniden birleşme ister ışımalı olsun isterse ışımasız, bant uzantılarına doğru termalizasyon mutlaka gerçekleşir. Elektron değerlik bandı uzantısının derinliklerine ilerledikçe hızı da yavaşlar. Buna karşın ışımalı geçiş ömür süresi, termalizasyonun gerçekleşme süresine oranla oldukça büyüktür. Elektron ve deşiğin yeniden birleşmesi bant uzantıları arasındaki geçişle oluyorsa ışımalı, tuzak düzeyleri üzerinden oluyorsa ışımasızdır (Street, 1991). Bu geçişler Şekil 2.14'te özetlenmeye çalışılmıştır.



Şekil 2.14 Amorf silisyumda elektron-deşik çiftinin önce derin tuzak düzeylerine doğru termalize olması ve ardından ışımalı ya da ışımasız yeniden birleşmesi (Street, 1991).

2.2.2.2. Işımalı yeniden birleşme

Elektron ve deşiklerin yeniden birleşmesi uzaydaki konumlarının birbiriyle uyumlu olup olmamasına oldukça bağlıdır. Birbirine uzak elektron-deşik çiftinin dalga işlevlerinin örtüşmesi zayıf, yakın olanlarıki ise kuvvetlidir. Dalga işlevlerinin zayıf ya da kuvvetli örtüşmesi Şekil 2.15'te gösterilmiştir.



Şekil 2.15. Birbirine yakın (A) ve uzak (B) konumda bulunan elektron-deşik çiftinin dalga işlevlerinin birbiriyle örtüşmesi ile yeniden birleşme arasındaki ilişki (Street, 1991).

Uyarılmış bir enerji düzeyi ile daha düşük enerjili başka düzey arasındaki ışımalı yeniden birleşme hızları Fermi altın kuralı ile verilir. Fermi altın kuralı, ışımalı geçiş sonucunda salınan fotonun enerjisi $\hbar\omega$ olmak üzere,

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 \delta(E_1 - E_u + \hbar\omega) \quad (2.24)$$

Burada M geçiş matrisidir elektron ve deşik dalga işlevlerinin örtüşmesiyle ilişkilidir.

$$M = M_0 J(\Phi_e, \Phi_d) \quad (2.25)$$

J ile verilen elektron ve deşik dalga işlevlerinin örtüşme integralidir. Bu durumda ışımalı geçiş hızı yeniden yazılırsa,

$$P = P_0 J^2 \quad (2.26)$$

P_0 , elektron ve deşik dalga işlevlerinin tam olarak örtüşmesi durumunda ışımalı geçiş hızını verecektir.

Yeniden birleşme elektron ve deşiklerin birbirlerine göre olan uzaysal konumlarına göre farklı sınıflandırılabilir. Dalga işlevleri birbiriyle iyi örtüşen, elektron ve deşik çiftine örnek olarak bir eksiton ya da yaygın düzeylerdeki elektron ile yerelleşmiş düzeylerdeki deşik alınabilir. Diğer bir durum da, birbirilerine olan uzaklıkların, elektron ve deşik yerelleşme yarıçapından çok daha büyük olmasıdır ($r \gg R_{Yerel}$). Bu durumda uzaysal konumları, birbirinden çok farklı olduğu için dalga işlevleri örtüşmeyen elektron-deşik çiftinin yeniden birleşmesinden söz edilebilir. Eğer birbirinden çok uzak elektron-deşik çifti varsa, dalga işlevi zarf eğrisi üssel azalan olmalıdır. İletkenlik bandında bir yerelleşmiş düzey düşünülürse, r uzaklığı göstermek üzere, zarf eğrisi:

$$\exp\left[-\frac{r}{R_{Yerel}^e}\right] \quad (2.27)$$

ile verilir. Dalga işlevi örtüşme integrali, J ,

$$J = \int \Psi_e^* \Psi_d d\tau \quad (2.28)$$

olarak yazılabilir. Elektron konumunu, r_e , deşik konumunu, r_d , göstermek üzere Eş. 2.28 kullanılırsa, örtüşme integrali,

$$J \approx \int \exp\left[-\frac{r_e}{R_{Yerel}^e}\right] \exp\left[-\frac{r_d}{R_{Yerel}^d}\right] d\tau \quad (2.29)$$

olarak hesaplanabilir (Thomas v.d., 1964). Eliptik koordinat dönüşümü yapılarak integral hesaplanabilir:

$$\mu = \frac{r_e + r_d}{R} \quad (2.30)$$

$$\nu = \frac{r_e - r_d}{R} \quad (2.31)$$

$$0 \leq \phi \leq 2\pi \quad (2.32)$$

Burada R, iki elektron ile deşik arasındaki uzaklığı göstermektedir. Bu durumda hacim elemanı, $d\tau$,

$$d\tau = \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi \quad (2.33)$$

Hesap kolaylığı için $R_{Yerel}^e \approx R_{Yerel}^d$ alınırsa,

$$J = \int \exp \left[-\frac{1}{R_{Yerel}^e} (r_e + r_d) \right] d\tau \quad (2.34)$$

bulunur. İntegral dönüşümü yapıldığında ise,

$$J = \iiint \exp \left[-\frac{1}{R_{Yerel}^e} R\mu \right] \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi \quad (2.35)$$

integralinin çözümü ise,

$$J = \pi R_{Yerel}^e \exp \left[-\frac{R}{R_{Yerel}^e} \right] \left[\left(R_{Yerel}^e \right)^2 + R_{Yerel}^e R + \frac{1}{3} R^2 \right] \quad (2.36)$$

Bu hesaplamanın ayrıntıları EK-1'de anlatılmıştır. Street (1991), örtüşme integralinin merkezlerden birisine yaklaştıkça birinin daha baskın olacağı ve elektron-deşik arası uzaklık ile üssel olarak azalacağını bildirmiştir:

$$J \approx \exp \left[-\frac{R}{R_{Yerel}^e} \right] \quad (2.37)$$

bulunur. Eş 2.26'da verilen anlatım kullanılarak ışımalı yeniden birleşme için geçiş olasılığı hesaplanabilir:

$$P = P_0 \exp \left[-\frac{2R}{R_{Yerel}^e} \right] \quad (2.38)$$

sırasında, atomların konumlarında bir değişim yaratmadığı kabul edilir. Böylelikle, elektronik geçiş sadece düşeyde olur (Fox, 2001). Born-Oppenheimer yaklaşımı ise; elektron kütlelerine göre oldukça büyük kütleyle sahip olan çekirdeğin konumundaki değişim öylesine azdır ki, toplam dalga işlevi, fonona ilişkin dalga işlevi ile diğer dalga işlevlerinin (elektron ve etkileşim) çarpımı biçiminde yazılabileceğini ileri sürer (Fox, 2001). Çözüm ise, önce taban enerji düzeyi için yapılır, daha sonra uyarılmış durumda çekirdek hareketi için geliştirilir. Bu durumda adiyabatik yaklaşım kullanılarak Hamiltonyen ikiye bölünerek Schrödinger denklemi yazılabilir, (Morigaki, 1999):

$$\{H_e(\vec{r}) + H_{e-f}(\vec{r}, \vec{Q})\} \Phi_n(\vec{r}, \vec{Q}) = E_n(\vec{Q}) \Phi_n(\vec{r}, \vec{Q}) \quad (2.40)$$

$$\{H_f(\vec{Q}) + E_n(\vec{Q})\} \Theta_{ns}(\vec{Q}) = W_{ns} \Theta_{ns}(\vec{Q}) \quad (2.41)$$

Toplam dalga işlevi ise,

$$\Psi_{ns}(\vec{r}, \vec{Q}) = \Phi_n(\vec{r}, \vec{Q}) \Theta_{ns}(\vec{Q}) \quad (2.42)$$

ile tanımlanmıştır. Fononlar için tanımlanan Schrödinger denkleminde yazılan, $E_n(\vec{Q})$, adiyabatik potansiyeldir. n altındisi elektronlar için, s altındisi ise fononlar için kuantum sayılarını temsil etmektedir. Elektron-fonon eklileşme Hamiltoniyeni,

$$H_{e-f}(\vec{r}, \vec{Q}) = A(\vec{r}) \vec{Q} \quad (2.43)$$

yazılabilir. Burada, $A(\vec{r})$ örgü şekil bozma potansiyelidir. Kolaylık için tek boyut kullanılırsa, elektron-fonon etkileşimi için taban enerji özdeğeri,

$$E_g = \frac{1}{2} M \Omega_0^2 Q^2 \quad (2.44)$$

bulunur. Uyarılmış durum için de enerji yazılabilir:

$$E_x = E_0 + \frac{1}{2} M \Omega_0^2 (Q - Q_0)^2 \quad (2.45)$$

$$Q_0 = A / (M \Omega_0^2) \quad (2.46)$$

$$E_0 = E^* - W \quad (2.47)$$

$$W = A^2 / (2M\Omega_0^2) \quad (2.48)$$

Şekil 2.16'da, E_x , Q_0 , E_0 ve W işaretlenmiştir. Uyarılmış düzeyin çukuru $Q=Q_0$ konumunda yer almaktadır. Soğurma katsayısı ve ışıma şiddeti hesaplanabilir.

$$\alpha(E) \propto \left\langle \sum_s \left| \int \Psi_{e,t}^* M \Psi_{g,s} dQ \right|^2 \delta(\Delta E_{eg} - E) \right\rangle_{ORT} \quad (2.49)$$

$$I(E) \propto \left\langle \sum_t \left| \int \Psi_{g,s}^* M \Psi_{e,t} dQ \right|^2 \delta(\Delta E_{eg} - E) \right\rangle_{ORT} \quad (2.50)$$

$\Psi_{g,s}$ ve $\Psi_{e,t}$ taban ve uyarılmış düzeydeki dalga işlevlerini göstermektedir. M ise geçiş matris elemanıdır. Düşük sıcaklıklarda, Ω_0 fonon frekansı olmak üzere, basit harmonik titreşicinin taban düzey dalga işlevi,

$$P_g(Q) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle Q^2 \rangle}} \exp \left[-\frac{Q^2}{2\langle Q^2 \rangle} \right] \quad (2.51)$$

olarak yazılır. Burada $\langle Q^2 \rangle$,

$$\langle Q^2 \rangle = \frac{\hbar}{2M\Omega_0} \coth \left[\frac{\hbar\Omega_0}{2kT} \right] \quad (2.52)$$

olarak kullanılmıştır. Taban düzey dalga işlevi, $P_g(Q)$ ve $\Delta E_{eg} = E_e(Q) - E_g(Q) = \Delta E(Q)$ kısaltması kullanılarak soğurma katsayısı hesaplanabilir:

$$\alpha(E) \propto \int |M(Q)|^2 P_g(Q) \delta(\Delta E(Q) - E) dQ \quad (2.53)$$

$$\alpha(\omega) \propto \exp \left[-\frac{(\hbar\omega - \Delta E)^2}{\sigma^2} \right] \quad (2.54)$$

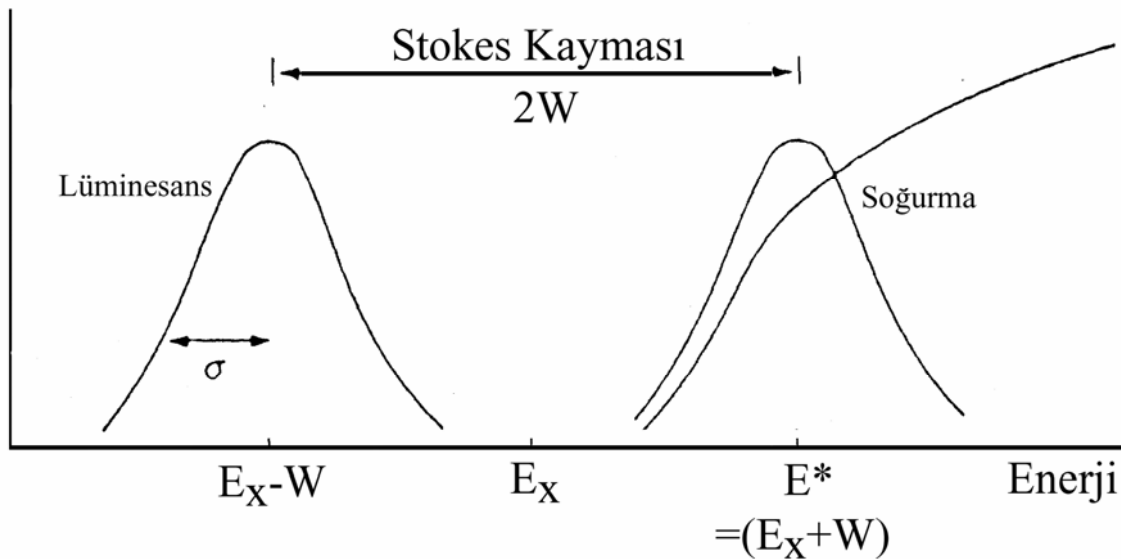
Burada,

$$\sigma^2 = 2(M\Omega_0^2 Q_0)^2 \langle Q^2 \rangle \quad (2.55)$$

kısaltması yapılmıştır. Benzer biçimde fotolüminesans ışıma şiddeti de hesaplanabilir:

$$I(\omega) \propto \exp \left[-\frac{(\hbar\omega - \Delta E + 2W)^2}{\sigma^2} \right] \quad (2.56)$$

Hesaplanan soğurma katsayısı ve fotolüminesans ışık şiddeti Gauss işlevi biçimindedir (Morigaki, 1999). Tepe enerjileri arasındaki fark $2W$ kadar olup Stokes kayması olarak adlandırılır. Elektron-fonon çiftlenimi kuvvetlendikçe Stokes kayması ($T^{1/2}$ ile orantılı olarak) ve çizgi genişliği artar (Street, 1991, Morigaki, 1999). Şekil 2.17’de soğurma ve foton salma çizgileri ile Stokes kayması gösterilmiştir.



Şekil 2.17 Elektron-Fonon çiftleniminin neden olduğu soğurma ve salma tayfları arasında gözlenen enerji kayması: Stokes Kayması (Street, 1991).

Deneyssel olarak Stokes kaymasını belirlemek kolay değildir. Soğurma tayfı banttı bantta olası uyarılma enerjileri süreklilik gösterir, dolayısı ile birleşik durum yoğunluğu sürekli artar. Bu nedenle soğurma katsayısı tayfı foton enerjisi ile sürekli artan bir yapı gösterir. Öte yandan, uyarılan yük taşıyıcılar termalizasyon ile sürekli enerji kaybederek bant uzantılarına kadar ilerlerler. Elektron-fonon

çiftlenimi yok sayılacak kadar küçük de olsa soğurma ile salma tayfları arasında mutlaka bir enerji farkı olacaktır (Street, 1991), (Bkz. Şekil 2.17).

2.2.2.4. Işımasız yeniden birleşme

Amorf silisyumda ışımasız yeniden birleşme, uyarılan yük taşıyıcıların fonon salarak enerjilerini yitirmesi ve bant uzantılarının içlerine kadar ilerlemesidir. Termalizasyon bir kaç değişik biçimde olabilir. Yaygın düzeylerdeki taşıyıcılar bir durumdan başka bir duruma geçerken enerjilerini fononlara aktarabilirler. Yerelleşmiş düzeylerdeki taşıyıcılar ise; tünelleme yoluyla yerelleşmiş düzeyler arasında geçiş yapabilirler ya da sıcaklık yeterli ise yeniden yaygın düzeylere uyarılır ve sonra bant uzantılarında tuzaklanabilirler (Street, 1991). E enerjisine uyarılan bir taşıyıcının, mobilite kenarının üzerinde, enerjisini tek bir fonona aktarma hızı,

$$\frac{dE}{dt} = \hbar\omega_0 P_{\text{ışımasız}}(E) = \hbar\omega_0^2 \left[\frac{2\pi A N(E)}{M v_s^2} \right] \quad (2.57)$$

olarak verilir (Mott ve Davis, 1979). Burada ω_0 , fonon frekansı, $N(E)$ durum yoğunluğu işlevi, M atom kütlesi, v_s ses hızı ve A örgü şekil bozulma potansiyelidir.

Yerelleşmiş düzeylerde ise termalizasyon, iki yerelleşmiş düzey arasında tünelleme yoluyla olacaktır. İki yerelleşmiş düzey arasındaki geçiş olasılığı, ışımalı geçiş olasılığı için bulunan üssel anlatıma benzer biçimde yazılabilir (Bkz. Eş.2.36):

$$P_{\text{ışımasız}} = \omega_0 \exp \left[-2 \frac{R}{R_{\text{Yerel}}} \right] \quad (2.58)$$

R_{Yerel} , yerelleşmenin yarıçapını verir. Yerelleşmiş düzeylerin toplam sayısı, N_t olmak üzere, iki yerelleşmiş durum arasındaki ortalama uzaklık yaklaşık $N_t^{-1/3}$ olarak kabul edilebilir. Bant uzantılarının üssel değişiminin,

$$N(E) = N_0 \exp \left[-\frac{E}{kT_0} \right] \quad (2.59)$$

olduğu kabul edilirse, yerelleşmiş düzeyler içinde tünelleme yoluyla tek bir fonona aktarılabilecek enerji aktarım hızı yazılabilir (Monroe, 1985):

$$\frac{dE}{dt} = kT_0 P_{ışmasız}(E) \exp \left\{ -2 \frac{\left[kT_0 N_0 \exp \left(-\frac{E}{kT_0} \right) \right]^{-1/3}}{R_0} \right\} \quad (2.60)$$

Termalizasyon, taşıyıcı yerelleşmiş düzeylerin derinlerine gittikçe yavaşlayacaktır. Uygulamada, yaklaşık $5kT_0$ değerine eşit enerjiden sonra termalizasyon durur (Street, 1991). Sıcaklığın artması ile bant uzantılarına termalize olan taşıyıcılar yeniden mobilite kenarının üzerine uyarılma olasılığı artar. Bant uzantılarında taşıyıcıların enerji aktarım hızı sıcaklığın bir işlevidir ve enerjiye bağlı olarak yazılabilir:

$$\frac{dE}{dt} = \omega_0 kT \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \quad (2.61)$$

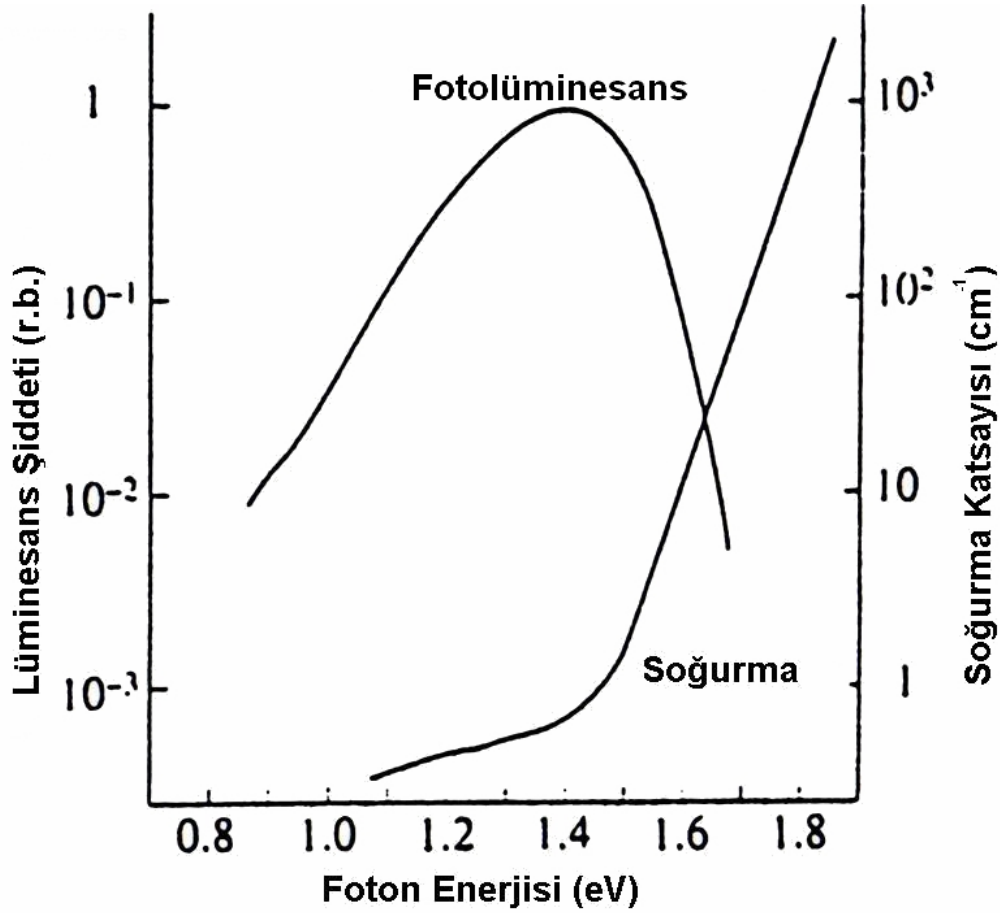
Çoklu tuzaklanmalara ilişkin enerji aktarım hızı bant uzantısının eğimini içermez. Elektronlar için çoklu tuzaklanma 50K ve deşikler için 200K'den daha yüksek sıcaklıklarda baskın olur. Çoklu tuzaklanmaların sayısı arttıkça derin bant uzantısı düzeylerine termalizasyon azalır. Fonon yardımcı geçişlerin hızı en hızlı ışımalı yeniden birleşme hızının yaklaşık 10^4 - 10^5 katına kadar çıkabilir. Bu nedenle ışımalı yeniden birleşmelerin olabilmesi için, taşıyıcıların çoğunluğunun yeniden ısıtılmasına yetemeyecek kadar düşük sıcaklıklara inilmelidir (Street, 1991).

2.2.2.5. Bant uzantıları arasında ışımalı yeniden birleşme (BUYB): Amorf silisyumda fotolüminesans

Taşıyıcıların termalizasyon hızlarının, ışımalı yeniden birleşme hızlarıyla kıyaslandığında, çok büyük olması nedeniyle, yeniden birleşmenin hemen öncesinde bant uzantılarına kadar gelerek enerjilerini fononlara aktarırlar. Yeniden birleşme, daha önce de tartışıldığı üzere, iki temel biçimde gerçekleşir: Bant uzantıları arasında gerçekleşen ışımalı ve kopuk bağ yerelleşmiş enerji düzeyleri üzerinden termalizasyon ile gerçekleşen ışımasız yeniden birleşme. Işımalı

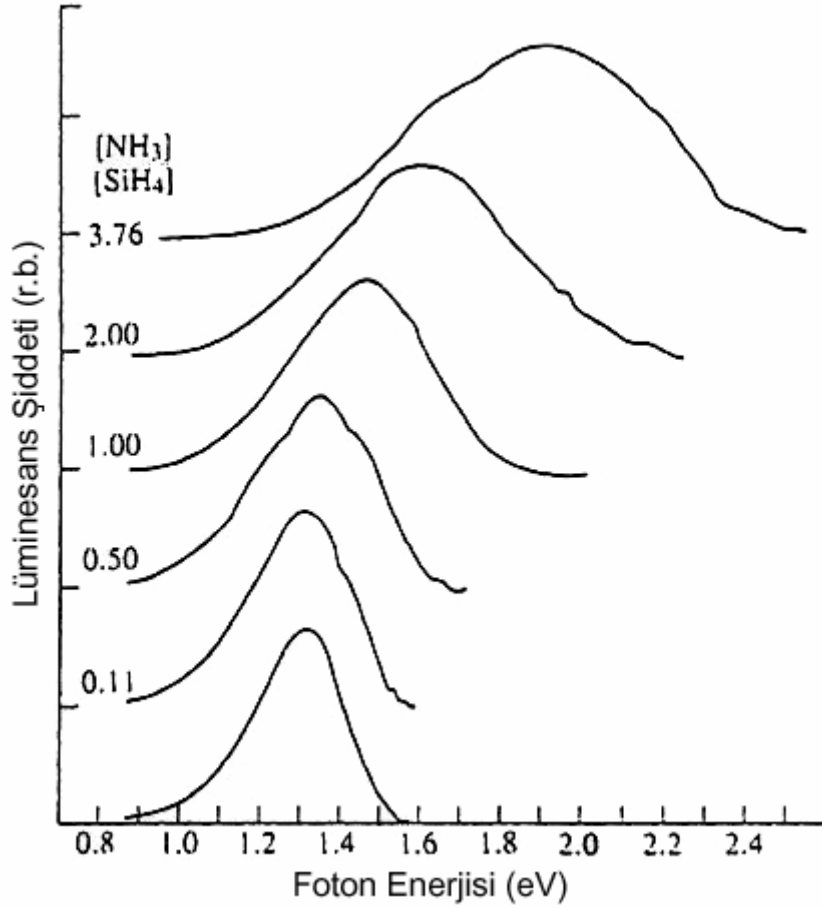
yeniden birleşmenin, hızı oldukça düşük olmasına karşın bant uzantıları durum yoğunluğunun oldukça büyük olması nedeniyle, gözlenmesi olanaklıdır. Buna karşılık, kopuk bağ kusur yoğunluğu, iyi nitelikli bir örnek için, oldukça düşük olmasına karşın, ışımasız yeniden birleşme hızı oldukça yüksektir. Bu iki yeniden birleşme işleyişinden hangisinin başat olacağı kararının verilmesinde sıcaklık önemli rol oynar. Düşük sıcaklıklarda, bant uzantılarına termalize olan taşıyıcıların mobilitesi oldukça küçük olduğundan, mobilite kenarının üzerine uyarılmak ya da diğer kusur düzeylerine termalize olmak yerine, yüksek olasılıkla ışımalı yeniden birleşirler. Sıcaklığın artması ile taşıyıcılar kusur düzeylerine termalize olabileceklerinden, ışımasız yeniden birleşme olasılığı artar. Bu nedenle, amorf silisyum için fotolüminesans deneyleri düşük sıcaklıklarda yapılmalıdır. Elektronlar için çoklu tuzaklanma işleyişinin başladığı sıcaklık değeri olan 50K'den daha düşük sıcaklıklara inilmesi fotolüminesans şiddetinin değişmez kalmasına neden olur (Street, 1991).

Amorf silisyumda gözlenen fotolüminesans tayfı, enerjice soğurma katsayısı tayfında Urbach kuyruğunun eteklerinde tepe veren, yayvan bir eğridir. Kopuk bağlar ışımasız yeniden birleşme olasılığını artırdığından, hidrojenlendirilmiş amorf silisyum örnekte ışımalı yeniden birleşme gözlenebilmesi için, örnek, kusur yoğunluğu mümkün olduğunca düşük, iyi nitelikli olmalıdır. Kusur yoğunluğunun artması fotolüminesans şiddetinin azalmasına neden olacaktır (Street, 1991). İyi nitelikli bir hidrojenlendirilmiş amorf silisyumda gözlenen fotolüminesans şiddeti ve soğurma katsayısının foton enerjisine bağlı değişimi Şekil 2.18'de verilmiştir. Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum için mobilite aralığı, 1,7eV-1,8eV olarak verilir (Street, 1991). Şekil 2.18'de görülen fotolüminesans tepe enerjisi ise yaklaşık 1,4eV'dedir. Fotolüminesans tepe enerjisinin, mobilite aralığından daha düşük enerjilerde bir değer alması, bant uzantılarına doğru termalize olan yük taşıyıcıların yeniden birleşmesinden ortaya çıkan bir sonuçtur.



Şekil 2.18 Hidrojenlendirilmiş amorf silisyumda fotolüminesans şiddeti ve soğurma katsayısı tayfı (Street, 1991)

Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum alaşımlarında da, bant uzantıları arasında gerçekleşen ışımalı yeniden birleşme gözlenmektedir. Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum-azot ($\text{a-SiN}_x\text{:H}$) alaşımlarında, örneklerin içerdikleri azot oranına bağlı olarak gözlenen fotolüminesans tayfları, Şekil 2.19'da verilmiştir (Austin v.d., 1985). Azot oranı arttıkça fotolüminesans tayfında, en belirgin olarak göze çarpan iki değişim, tepe enerjisinin de yüksek foton enerjilerine doğru kayması ve sinyalin yarı genişliğinin artmasıdır. $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ örneklerin yasak enerji aralığı, içerdikleri azot oranının artması ile artar (Austin v.d., 1985). Fotolüminesans tepe enerjisinin de, yüksek enerjilere kayması beklenmesine karşın, kayma oranı yasak enerji aralığındaki artışla aynı oranda artmaz (Street, 1991, Street, 1978). Sinyal yarı genişliğinin azot oranı ile artması, azot atomlarının yapıdaki düzensizliği artırması ve fonon enerjisi dağılımının genişlemesinden kaynaklanır (Street, 1978).



Şekil 2.19 Farklı miktarda azot içeren örneklerde fotolüminesans şiddetinin değişimi (Austin v.d., 1985).

a-Si:H örneklerde fotolüminesansın şiddeti, uyarıcı ışık şiddeti ile de ilgilidir. Yüksek şiddetle aydınlatma ile elektron-deşik üretim hızları da artar. Boş enerji düzeyleri dolmaya başlar, bu ise ışımasız yeniden birleşmelerin olasılığını artırır (Street, 1978). İkiz elektron-deşik çiftleri düşük sıcaklıklarda yaratılır ve bozunmadan kalabilir. Termalizasyon süresince elektron-deşik arası uzaklık, ikiz çift için, yaklaşık 5-10nm kadardır. Üretim hızının artmasıyla çiftlerin ortalama serbest yolları kısalacak, dalga işlevleri üst üste binmeye başlayacaktır. Çiftlerin farklı yük taşıyan elemanlarının çapraz yeniden birleşme olasılığı artar. Bundan sonra yeniden birleşme hızının uyarıcı ışık şiddetine bağlı olduğu başka bir evreye girilir. Uyarıcı ışık şiddetinin eşik değeri, elektron-deşik çift yoğunluğunu 10^{18}cm^{-3} yapacak kadar olmalıdır. 10^{18}cm^{-3} , ikiz çiftler arası ortalama uzaklığın 5nm olduğu yoğunluğa karşılık gelmektedir (Street, 1991).

2.2.2.6. Fotolüminesansın ısıt sönümü

Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum örneklerde ışımalı yeniden birleşme kuantum verimliliği, ışımasız yeniden birleşme hızının sıcaklıkla üssel etkinleşme gösteren bir yapıda olması nedeniyle, sıcaklığın oldukça kuvvetli bir işlevidir. Işımalı yeniden birleşme kuantum verimliliği, η_L ,

$$\eta_L = \frac{P_{\text{ışımalı}}}{P_{\text{ışımalı}} + P_{\text{ışımasız}}} \quad (2.62)$$

ile verilir. Yeniden birleşme ömür süresi, $\tau_{\text{ışımalı}}$ ise ışımalı ve ışımasız geçiş hızları cinsinden,

$$\tau_{\text{ışımalı}} = \frac{1}{P_{\text{ışımalı}} + P_{\text{ışımasız}}} \quad (2.63)$$

olarak tanımlanabilir (Street, 1991). Düşük sıcaklarda taşıyıcıların mobiliteleri, ışımasız yeniden birleşme merkezlerine ulaşmalarına engel olacak kadar az olacağından, yeniden birleşme bant uzantıları üzerinden ışımalı olur. Sıcaklığın yanında, elektron deşik çiftlerinin sayılarının ve dolayısıyla ortalama serbest yollarının belirlenmesinde etken olan uyarıcı ışık şiddeti ile a-Si:H örneğin doğal yapısal özelliği olan kopuk bağ kusur yoğunluğu da ışımalı yeniden birleşme işleyişinin ısıt baskılanmasında etkindir.

Eş. 2.62 ve 2.63'te sözü edilen geçiş hızları ($P_{\text{ışımalı}}$ ve $P_{\text{ışımasız}}$) arasında oldukça büyük bir fark vardır. Işımalı yeniden birleşme hızı ortalama, 10^3 s^{-1} iken, fonon yardımcı ışımasız geçişlerde bu sayı 10^{13} s^{-1} kadar büyük olabilmektedir (Street, 1991). Bu nedenle, hem ışımalı yeniden birleşme kuantum verimliliği, η_L , hem de ışımalı yeniden birleşme ömür süresinin, $\tau_{\text{ışımalı}}$, belirlenmesinde oldukça etkindir.

Işımalı yeniden birleşme kuantum verimliliği, taşıyıcıların mobilitelerinin ışımasız yeniden birleşme merkezlerine ulaşmaya yetecek bir değere ulaştığı sıcaklık değerinin hemen üzerinde azalma başlar ve sıcaklığın artmasıyla oldukça hızlı bir biçimde söner. Verim (η_L) ile sıcaklık arasında, Collins v.d. (1980) tarafından bir ilişki önerilmiştir:

$$\left[\frac{1}{v_L} - 1 \right]^{-1} = v_0 \exp\left(-\frac{T}{T_L}\right) \quad (2.64)$$

Burada T_L , ışımalı yeniden birleşmenin sönümünü belirleyen yerelleşmeyle ilgili bir parametredir (Collins, 1980). T_L ışımalı ve ışımasız yeniden birleşme hızlarının oranının bir yansımasıdır (Kanemitsu, 2002) ve büyüdükçe ısı sönüm hızı azalır (Sasaki, 2003). T_L , a-Si:H için 25K civarındadır (Street, 1991).

Eş 2.64'te verilen fotoluminesans verimliliği ile sıcaklık arasındaki ilişki Morigaki (1999) tarafından ısı etkinleşme ile tanımlanmıştır:

$$v_L = v_L^0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (2.65)$$

Burada verilen etkinleşme enerjilerinin, a-Si:H örnekler için, 180-260meV arasında gözlemlendiği belirtilmiştir (Morigaki, 1999).

Isıl sönüm, bant uzantılarındaki taşıyıcıların mobilite kenarının üzerine uyarılma hızının, ışımalı yeniden birleşme hızı ile kıyaslanabilir büyüklükte olduğu değerde başlayacaktır. Bant uzantılarının sığ düzeylerinde olan taşıyıcıların yaygın düzeylere uyarılabilirliğini belirleyen parametre ayrılma (demarcation) enerjisidir. Bağlanma enerjisi, ayrılma enerjisinden küçük ya da eşit olan taşıyıcılar uyarılabilirler. Ayrılma enerjisi, mobilite kenarından ölçülmek üzere,

$$E_D = kT \ln(\omega_0 \tau_R) \quad (2.66)$$

ile verilir. Burada, τ_R , ışımalı yeniden birleşme hızıdır. ω_0 ise kaçmaya girişim frekansı olup, en yüksek fonon frekansını temsil eder. Işımalı yeniden birleşme verimi, yeniden birleşme merkezleri olarak tanımlanan ayrılma enerjisinden daha derindeki yerelleşmiş düzeylerin sayısı ile orantılı olmalıdır. Bant uzantılarının üssel değiştiği düşünülürse, fotoluminesans verimi,

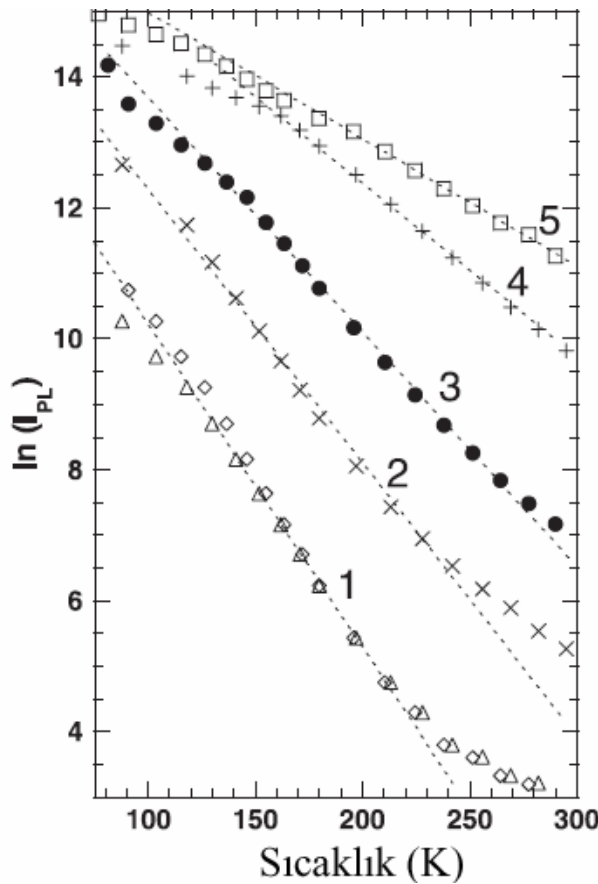
$$v_L = v_L^0 \exp\left(-\frac{E_D}{kT_0}\right) = v_L^0 \exp\left(-\frac{T}{T_0} \ln(\omega_0 \tau_R)\right) \quad (2.67)$$

olarak bulunur. Burada, T_0 , bant uzantısının üssel sönümünü tanımlayan niceliklerdir. Eş. 2.67’de verilen sıcaklığa üssel bağlı fotolüminesans verimi, Eş.2.64’te verilen verimin yüksek sıcaklık limitidir. T_L ile T_0 arasında ise,

$$T_L = \frac{T_0}{\ln(\omega_0 \tau_R)} \quad (2.68)$$

ile verilen bir ilişki vardır.

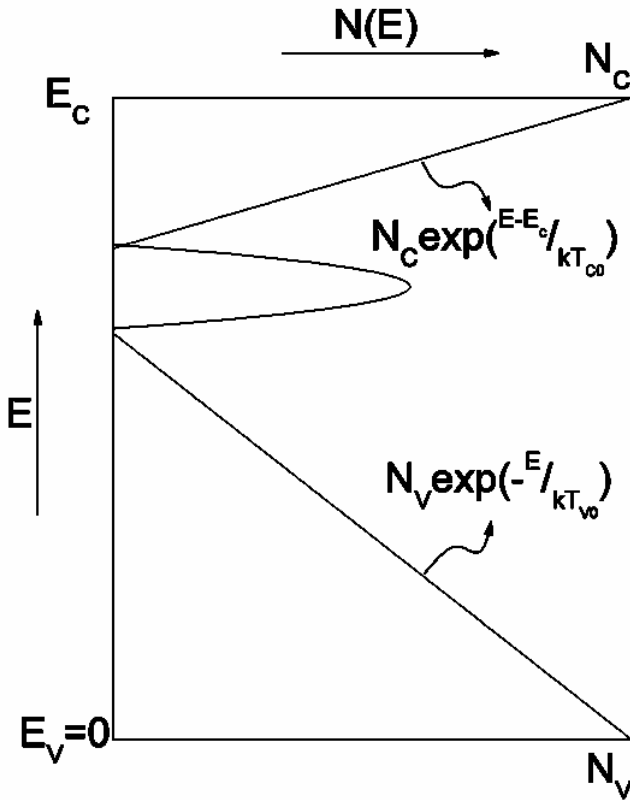
Alaşımlamayla hazırlanan amorf silisyum tabanlı örneklerde yasak enerji aralığındaki artışla beraber bant uzantıları da genişleyecektir. Bant uzantılarının genişlemesi, taşıyıcıların mobilitelerinin azalmasına neden olacaktır. Bu nedenle ısı sönümünün daha yavaş gerçekleşmesi beklenir. Buna koşut olarak T_L de artacaktır. Şekil 2.20’de farklı miktarda karbon içeren örneklerde fotolüminesansın sıcaklıkla sönümü verilmiştir.



Şekil 2.20 Farklı miktarda karbon içeren $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ örnekler için fotolüminesans şiddetinin sıcaklıkla değişimi. 1: İki farklı $a\text{-Si:H}$ örnek, 2,3,4,5: Sırasıyla, $\%[\text{C}]_{\text{at}} = 3, 5, 10, 15$. Noktalı çizgiler ise doğrusal değişimi göstermektedir (Rerbal v.d., 2006).

2.2.2.7. a-Si:H'de fotolüminesans şiddeti: ışımalı yeniden birleşme olasılığı hesabı

Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum malzemelerde, yapının kısa erimli düzende olması nedeniyle mobilite aralığında yerleşmiş enerji düzeyleri oluşur. Bant uzantıları yerleşmiş enerji düzeylerinin enerji ile üssel değiştiği kabul edilebilir (Street, 1991). Amorf silisyum için mobilite aralığı için durum yoğunluğu Şekil 2.21'de verildiği gibidir.



Şekil 2.21 Amorf silisyumda mobilite aralığı yerleşmiş durum yoğunluğu enerji değişimi.

İletkenlik bandı uzantısı durum yoğunluğu, $N_{IB}(E)$,

$$N_{IB}(E) = N_{C0} \exp\left(-\frac{E_C - E}{kT_{C0}}\right) \quad (2.69)$$

ve değerlik bandı uzantısı durum yoğunluğu, $N_{DB}(E)$,

$$N_{DB}(E) = N_{V0} \exp\left(-\frac{E}{kT_{V0}}\right) \quad (2.70)$$

ile verilsin. Tanımlanan bu denklemler yazılırken yapılan durum yoğunluğu ve enerji için sınır değerleri tanımlamaları, Şekil 2.21’de işaretlenmiştir. Kararlı durum aydınlatma altında, has Fermi enerjisi, E_F^0 ’ın üstünde kalan düzeylerdeki elektron dağılımı, enerjiye bağlı olarak,

$$N_{IB}(E) f(E) = N_{C0} \exp\left(-\frac{E_C - E}{kT_{C0}}\right) f(E) \quad (2.71)$$

ile, E_F^0 ’ın altında kalan düzeylerdeki deşik dağılımı ise,

$$N_{DB}(E) [1 - f(E)] = N_{V0} \exp\left(-\frac{E}{kT_{V0}}\right) [1 - f(E)] \quad (2.72)$$

ile verilir. Burada $f(E)$, elektronlar için Fermi-Dirac dağılım işlevidir. $[1 - f(E)]$ ise deşikler için dağılım işlevini göstermektedir.

Fermi-Dirac dağılım işlevi, ısıl denge durumunda, taşıyıcı yoğunluklarının hesaplanmasında kullanılır. Taşıyıcıların yoğunluklarının dağılımı Fermi enerjisinin konumunu belirler. Kararlı durum aydınlatma altında ise taşıyıcıların yoğunlukları artarak yeni bir denge oluşturur. Yeni dengenin kurulması sonucunda oluşan elektron ve deşik dağılımları, elektronlar ve deşikler için ayrı ayrı Fermi enerjilerinin tanımlanmasını gerektirir. Elektron ve deşiklerin dağılımının yeniden tanımlanması sonucunda ortaya çıkan yeni enerji düzeyleri sözde-Fermi enerjileridir. Sözde Fermi enerjisi sıcaklığa ve aydınlatma şiddetine bağlı olarak değişir.

Simmons ve Taylor (1971), yasak enerji aralığında gelişigüzel tuzak dağılımına sahip yarıiletkenlerde, Fermi-Dirac dağılımının bulunması ile ilgili bir çalışma yapmışlardır. E enerjisindeki tuzak düzeyinin dolu olma olasılığı,

$$f(E) = \frac{n' + e_p}{e_n + n' + e_p + p'} \quad (2.73)$$

ile verilir.

$$n' = v\sigma_n n \quad \text{ve} \quad p' = v\sigma_p p \quad (2.74)$$

kısaltmaları yapılmıştır. Burada; v , taşıyıcıların ısı hızı; e_n ve e_p , elektronlar ve deşikler tuzaklardan uyarılabilirliklerini; σ_n ve σ_p , elektron ve deşikler için tuzakların yakalama etkin kesitini; n ve p ise yaygın düzeylerdeki taşıyıcı yoğunluğunu göstermektedir.

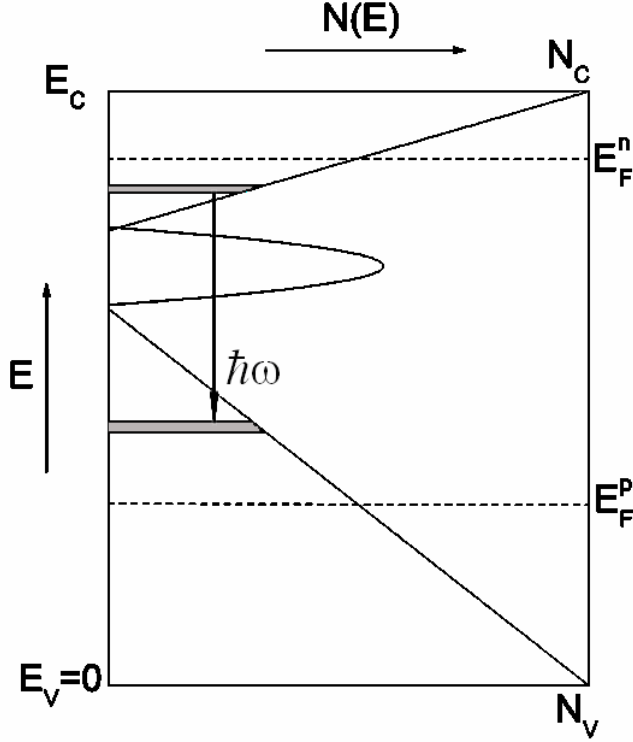
Işımalı yeniden birleşme olasılıklarının enerjiye bağlı değişimi, elektron ve deşikler için yazılan durum yoğunluğu anlatımları ve kararlı durum aydınlatma için hesaplanan Fermi-Dirac dağılım işlevi kullanılarak bulunabilir.

$$I_{PL} \propto \int_{E=0}^{\infty} N_{C0} \exp\left(-\frac{E_C - (E + \hbar\omega)}{kT_{C0}}\right) f(E + \hbar\omega) N_{V0} \exp\left(-\frac{E}{kT_{V0}}\right) [1 - f(E)] dE \quad (2.75)$$

Burada, E enerjisine sahip bir deşiğin bulunma olasılığı ile $E + \hbar\omega$ enerjisine sahip bir elektronun bulunma olasılığının çarpımlarının, $\hbar\omega$ enerjili bir fotonun salınma olasılığını vereceği düşünülmüştür. Tüm enerjiler üzerinden olasılıkların toplamı ise ışımalı yeniden birleşme olasılığının, başka bir deyişle fotoluminesans şiddetinin foton enerjisine bağlı değişimini verecektir. E enerjisi değerlik bandı mobilite kenarından ölçülmektedir. Şekil 2.22’de integral yazılırken düşünülen yeniden birleşme ve diğer parametreler gösterilmiştir.

Denge durumu Fermi enerjisi, E_F^0 ’ın altında ve üzerinde kalan bölgelerde, Fermi-Dirac dağılım işlevi bazı yaklaşımlarla farklı biçimde tanımlanabilir (Simmons ve Taylor, 1971). E_F^0 ’ın üzerindeki durumlar için Fermi-Dirac dağılım işlevi, E_F^n çevresinde yeniden biçimlenecektir. Elektronlar ve deşikler için yakalama etkin kesitlerinin oranının enerjiden bağımsız olduğu düşünülürse, ($R = \sigma_n(E)/\sigma_p(E) = dgmz$).

$$f(E) = \frac{Rn}{Rn + p} \left\{ 1 + \exp\left[\frac{E_t - E_F^n}{kT}\right] \right\}^{-1} \quad (2.76)$$



Şekil 2.22 Bant uzantıları arası yeniden ışımalı birleşme. Kesikli çizgiler sözde Fermi enerjilerinin konumlarını göstermektedir.

ile verilir. Elektronlar için tanımlı sözde Fermi enerjisi, E_F^n 'nin üzerinde elektronlar ısı enerjisinin yeterli olması nedeniyle çoğunlukla iletkenlik bandına yeniden uyarılabilirler ($e_n > n' + p'$). Bu düzeylerin elektronlar tarafından, çoğunlukla doldurulmamış olması nedeniyle Fermi-Dirac dağılımı, bu aralıkta, Boltzmann dağılımı ile anlatılabilir:

$$f(E) = \frac{Rn}{Rn + p} \exp\left(\frac{E_t - E_F^n}{kT}\right) \quad ; E_C \geq E \geq E_F^n \quad (2.77)$$

E_F^n 'nin altında ise enerji düzeylerin elektronlar tarafından doldurulma olasılığının, enerjiden neredeyse bağımsız olduğu düşünülebilir:

$$f(E) = \frac{Rn}{Rn + p} \quad ; E_F^n \geq E \geq E_F^0 \quad (2.78)$$

E_F^0 'ın altında kalan durumlar için Fermi-Dirac dağılım işlevi, E_F^p çevresinde yeniden biçimlenecektir. Bu durumda, E_F^0 'ın altında kalan durumlar için,deşikler tarafından doldurulma olasılığı hesaplanabilir:

$$1 - f(E) = \frac{p}{Rn + p} \left\{ 1 + \exp \left[- \frac{E_t - E_F^p}{kT} \right] \right\}^{-1} \quad (2.79)$$

E_F^p 'nin üzerinde, enerji düzeylerinin deşikler tarafından doldurulma olasılığı, enerjiden neredeyse bağımsızdır, ($e_p < n' + p'$):

$$1 - f(E) = \frac{p}{Rn + p} \quad ; E_F^p \leq E \leq E_F^0 \quad (2.80)$$

Deşikler için tanımlı sözde Fermi enerjisi, E_F^p 'nin altında kalan deşikler çoğunlukla değerlik bandına yeniden uyarılabileceklerinden ($e_p > n' + p'$), Fermi-Dirac dağılımı Boltzmann dağılımına yaklaştırılabilir (Simmons ve Taylor, 1971):

$$1 - f(E) = \frac{p}{Rn + p} \exp \left(\frac{E_F^p - E_t}{kT} \right) \quad ; E_v \leq E \leq E_F^p \quad (2.81)$$

Eş. 2.75.'te verilen integral, Eş.'ler 2.76 ve 2.79. kullanılarak yeniden düzenlenirse,

$$I_{PL} = A(\hbar\omega) \int_{E=0}^{\infty} \exp(\alpha E) \left\{ \frac{1}{1 + \exp[\beta(E + \hbar\omega - E_F^n)]} \right\} \left\{ \frac{1}{1 + \exp[-\beta(E - E_F^p)]} \right\} dE \quad (2.82)$$

yazılabilir. Burada,

$$A(\hbar\omega) = \exp \left(- \frac{E_C + \hbar\omega}{kT_{C0}} \right) \frac{Rnp}{(Rn + p)^2} \quad (2.83)$$

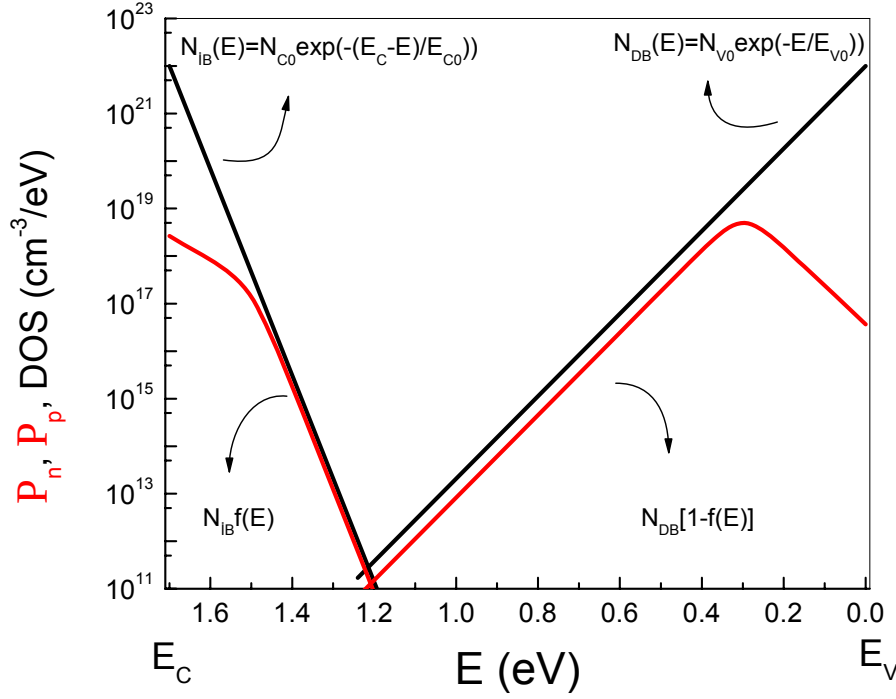
ile,

$$\alpha = \frac{1}{kT_{C0}} - \frac{1}{kT_{V0}} \quad \text{ve} \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad (2.84)$$

kısaltmaları yapılmıştır.

Şekil 2.23'te Eş. 2.82'nin hesaplanmasında kullanılan bant uzantıları yerleşmiş durum yoğunluğunun; iletkenlik ve değerlik bantları uzantılarının, sırasıyla, elektronlar ve deşikler tarafından dolu bulunma olasılığının enerjiye göre değişimi

izilmiştir. İletkenlik ve değerlik bantlarının, kararlı durum aydınlatma altında, elektronlar ve deşikler tarafından doldurulma olasılığı hesaplanırken, sönüm enerjileri, 20meV ve 50meV alınmıştır. Elektronlar için sözde Fermi enerjisi konumu, değerlik bandı mobilit  kenarına göre, 1,5eV ve deşikler için 0,3eV alınmıştır. Hesaplamalar 300K için yapılmıştır.



şekil 2.23 Eş. 2.82'den fotolüminesans şiddeti hesabında kullanılan iletkenlik ve değerlik bantları durum yoğunluğu ile, sırasıyla, elektronlar ve deşiklerin yoğunlukları (kırmızı çizgiler). (Metne bkz.)

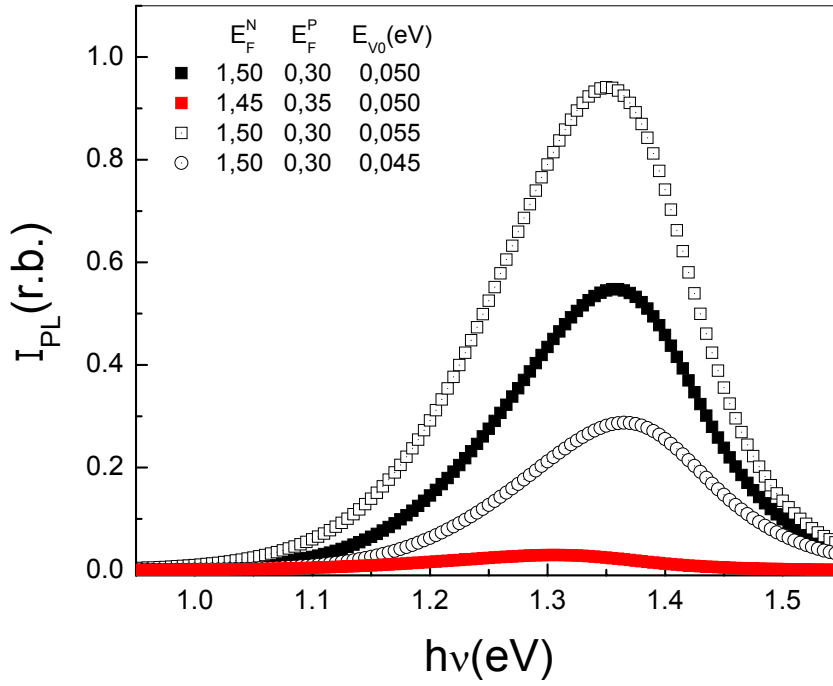
Sözde Fermi enerjileri arasında kalan bölgede, elektronlar ve deşiklerin bulunma olasılıkları enerjiden neredeyse bağımsız olduğundan, taşıyıcı yoğunlukları, bant uzantıları durum yoğunluklarının üssel azalmasını izler. Sözde Fermi enerjileri ile bant kenarları arasında kalan bölgelerde ise elektron ve deşik bulunma olasılıkları Maxwell-Boltzmann dağılımına benzer biçimde azalacağından, taşıyıcı yoğunlukları durum yoğunluğundan hızla ayrılır. Bant uzantılarının genişlikleri, bu bölgelerdeki taşıyıcı yoğunluklarının belirlenmesinde etkilidir. İletkenlik bandı değerlik bandından daha dar olduğundan, E_F^n 'nin üzerinde elektron yoğunluğu azalmak yerine artış hızı azalır. Değerlik bandının daha geniş olması ise E_F^p 'nin

altında deşik yoğunluğunun azalmasına neden olur. Şekil 2.23'te bu ayrım belirgindir.

Şekil 2.23'te enerjiye bağlı değişimleri çizilen işlevler kullanılarak, elektronlar ve deşiklerin bant uzantıları arasında ışımalı yeniden birleşme olasılıkları, Eş 2.82'de verilen integral uyarınca hesaplanmıştır. Şekil 2.24'te hesaplanan geçiş olasılıkları foton enerjisine göre değişimleri çizilmiştir. Işımalı geçiş olasılığı bant uzantıları sönüm enerjilerine oldukça kuvvetli bağlıdır. Bununla beraber aydınlatma ile yaratılan fazlalık elektron-deşik çiftlerinin belirlediği sözde Fermi enerjilerinin konumları da ışımalı geçiş olasılığının belirlenmesinde oldukça etkindir. Şekil 2.24'te iki farklı aydınlatma şiddetinin sonucunda, sözde Fermi enerji konumlarının değışeceği düşünülerek fotolüminesans şiddeti hesaplanmıştır. Sözde Fermi enerjilerinin birbirine yaklaşması ile (aydınlatma şiddetinin azaltılması), elektron-deşik doluluk oranlarının en büyük olduğu konumlar enerjice birbirine yaklaşır ve yoğunlukları azalır. Bu nedenle hem tepe konumu düşük enerjilere kayar hem de fotolüminesans şiddeti düşer. Bant uzantılarının genişlemesi de, durum yoğunluğunun artması nedeniyle, benzer biçimde fotolüminesans şiddetini artıracaktır. Ancak bant uzantılarının genişlemesi, aynı aydınlatma şiddeti için, taşıyıcıların daha derinlere termalize olabilmeleri nedeniyle sözde Fermi enerjilerinin bantlardan uzaklaşmasına neden olacağından, fotolüminesans tepe konumu hafifçe düşük enerjilere kayar.

Bant uzantıları arasında gerçekleşen fotolüminesansın şiddetinin hesap yoluyla bulunmasında farklı bir yöntem de, uzak çiftler yöntemidir (Boulitrop v.d., 1982, Boulitrop ve Dunstan, 1983, Dunstan ve Boulitrop, 1984). Bu modelde, fotolüminesans tayfı bant uzantılarının şekli ile ilişkilendirilir. Taşıyıcıların, termalizasyon süresince, bant uzantıları enerji düzeyleri arasında tünelleme hızları (τ_t^{-1}), iki düzey arasındaki uzaklığa (r) bağlıdır (Boulitrop ve Dunstan, 1983):

$$\tau_t \approx \omega_0^{-1} \exp\left(\frac{2r}{r_0}\right) \quad (2.85)$$



Şekil 2.24 Eş. 2.82'den farklı sözde Fermi enerjileri (E_F^x) ve Urbach parametreleri için hesaplanan fotoluminesans şiddetleri. Dolu kareler farklı E_F^x 'ler için, içi boş şekiller farklı E_{v0} 'lar için hesaplanmıştır.

Burada, r_0 , bant bir uzantısının Bohr yarıçapı ($r_0 \approx 1,0 - 1,2\text{nm}$) ve $\omega_0 \approx 10^{12}\text{Hz}$ 'dir (Tsang ve Street, 1979). Benzer biçimde, ışımalı yeniden birleşme ömür süresi, $\tau_{\text{ışımalı}}$,

$$\tau_{\text{ışımalı}} = \tau_0 \exp\left(\frac{2r}{r_0}\right) \quad (2.86)$$

ile bulunur. $\tau_0 = 10^{-8}\text{s}$ 'dir (Tsang ve Street, 1979). Termalizasyon yoluyla bant uzantılarının derinlerine kadar ilerleyen yük taşıyıcılarının, termalizasyon hızları azalacaktır. Bir süre sonra τ_t ile $\tau_{\text{ışımalı}}$ birbirleriyle kıyaslanabilir büyüklükte olurlar. Taşıyıcılardan birinin (elektron ya da deşik) ışımalı ve ışımasız (tünelleme ile termalizasyon) yeniden birleşme hızlarının birbirine eşit olduğu derin tuzaklardan birinde kritik uzaklık $r = R_C$ tanımı yapılabilir. Birbirine R_C yarıçaplı bir küre uzaklığında bulunan iki enerji düzeyini dolduran e-h çiftleri arasında ışımalı yeniden birleşme gözlenir (Boulitrop ve Dunstan, 1983). Bant uzantıları durum

yoğunluğunun üssel değiştiği ve R_C 'nin değişmez kaldığı kabul edilirse bant uzantılarından birindeki, elektron ya da deşikler tarafından doldurulmuş durumların yoğunluğu,

$$P_X(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{kT_{X0}}\right) \exp\left[-\xi_X \exp\left(-\frac{E}{kT_{X0}}\right)\right] \quad (2.87)$$

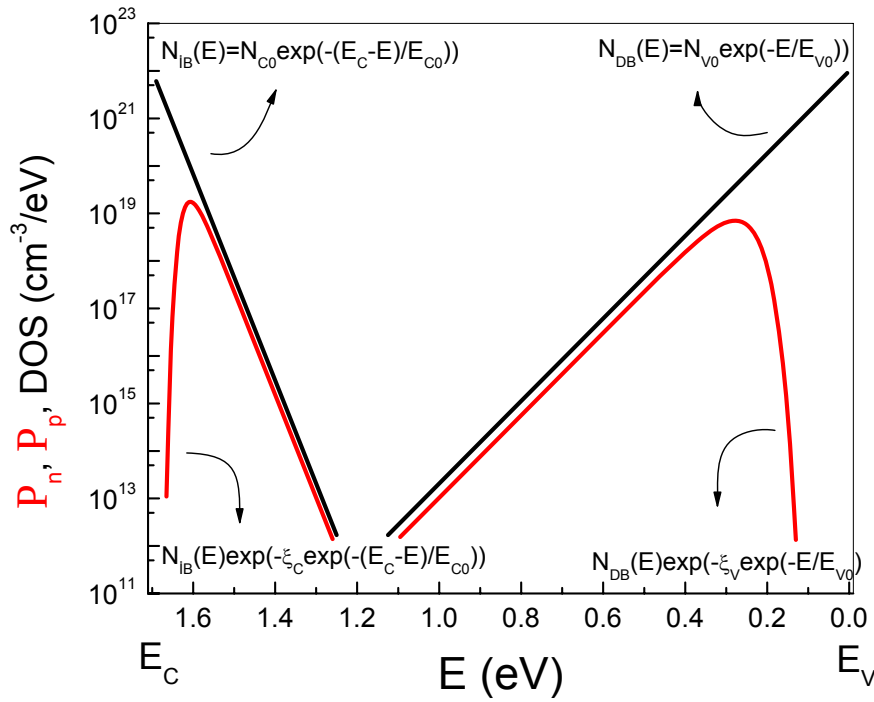
ile bulunur (Dunstan ve Boulitrop, 1984, Giorgis v.d., 2000). Bu anlatımda kullanılan x altindisi, olasılığın hem elektronlar hem de deşikler için benzer biçimde verilebileceğinden ötürü, değerlik ya da iletkenlik bantları genel gösterimi olarak kullanılmıştır. ξ_X ise,

$$\xi_X = \frac{4}{3} \pi R_C^3 N_{X0} kT_{X0} \quad (2.88)$$

kabul edilerek kısa yazılmıştır. Aralarında $\hbar\omega$ 'ya eşit enerji farkı bulunan iki karşıt bant uzantısı düzeyi arasında ışımalı yeniden birleşme olasılığı, olasılıkların çarpımına eşit olacaktır. Yeniden birleşme olasılıklarının toplamı ile enerjiye bağlı fotoluminesans tayfı bulunabilir:

$$I_{PL} \propto \int_{E=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(E_C - E) + \hbar\omega}{kT_{C0}}\right) \exp\left[-\xi_C \exp\left(-\frac{(E_C - E) + \hbar\omega}{kT_{C0}}\right)\right] \exp\left(-\frac{E}{kT_{V0}}\right) \exp\left[-\xi_V \exp\left(-\frac{E}{kT_{V0}}\right)\right] dE \quad (2.89)$$

Uzak çiftler yaklaşımına göre, Eş 2.87'de verilen yerleşmiş enerji düzeylerinin doluluk olasılığı kullanılarak, ışımalı yeniden birleşmeler için geçiş olasılığı sayısal olarak hesaplanabilir. Şekil 2.25'te, uzak çiftler yeniden birleşme olasılığının hesaplanmasında kullanılan bant uzantıları yerleşmiş durum yoğunluğunun ve elektronlar ve deşiklerin bant uzantılarını doluluk olasılığının enerjiye göre değişimi çizilmiştir. Kararlı durum aydınlatma altında, bant uzantıları dolulukları hesaplanırken, Şekil 2.23 ile kıyaslanabilirliği sağlamak için, sönüm enerjileri, 20meV ve 50meV alınmıştır. ξ_X 'in hesaplanmasında, elektron-deşik çiftlerinin uzaklığı, $R = 5 \times 10^{-7}$ cm alınmıştır. Hesaplamalarda kullanılan sıcaklık 300K'dir.

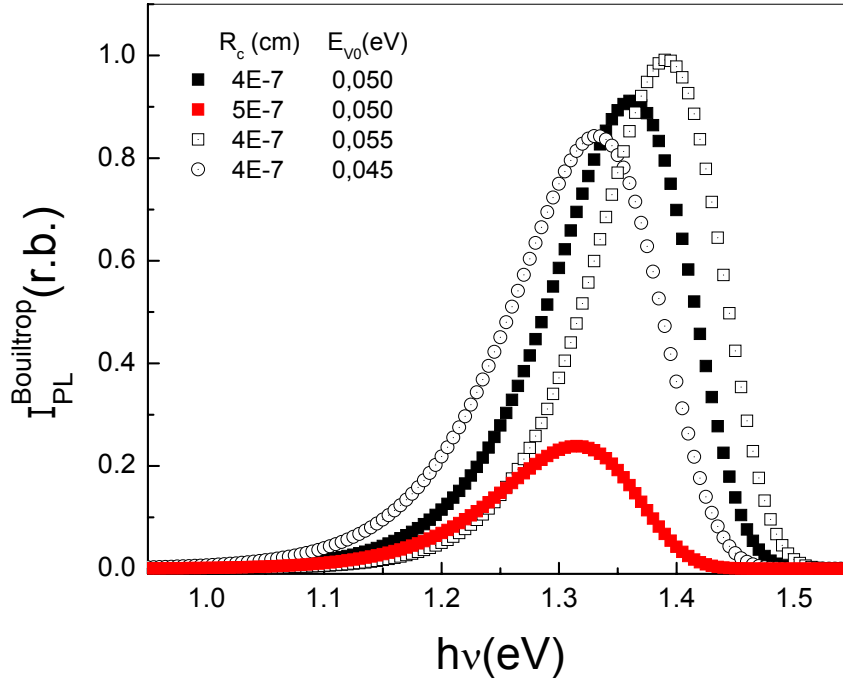


Şekil 2.25 Eş. 2.89'dan fotolüminesans şiddeti hesabında kullanılan iletkenlik ve değerlik bantları durum yoğunluğu ile, sırasıyla, elektronlar ve deşiklerin yoğunlukları (kırmızı çizgiler). (Metne bkz.)

Eş 2.89'da verilen ışımalı geçiş olasılığı integralinin hesaplanmasında Şekil 2.25'te çizilen işlevler kullanılmıştır. Hesaplanan geçiş olasılıklarının foton enerjisine göre değişimleri, Şekil 2.26'da, çizilmiştir. Eş 2.89'un integrantı çiftlerin uzaklığının (R_C) oldukça kuvvetli bir işlevidir. Bu nedenle, R_C 'deki küçük değişimler ışımalı geçiş olasılığında önemli değişimlere yol açar. R_C , aydınlatma altında yaratılan e-d çiftlerinin yoğunluğu ile belirlendiğinden, aydınlatma şiddetinin değiştirilmesi ile değeri değişir. Şekil 2.26'da iki farklı aydınlatma şiddetinin sonucunda, elektron deşik çiftlerinin arasındaki ortalama uzaklığın değişeceği göz önüne alınarak fotolüminesans şiddeti hesaplanmıştır. Ortalama çift uzaklığının azalması ile elektron ve deşik yoğunluklarının tepe yaptığı enerji değerleri (Bkz. Şekil 2.25) birbirinden enerjice uzaklaşır ve doluluk artar. Bu nedenle, ortalama uzaklığın azalması (aydınlatma şiddetinin artması), tepe konumunun yüksek enerjilere kaymasına ve fotolüminesans şiddetinin artmasına neden olur.

Bant uzantılarının sönüm enerjilerinin değişimi, Şekil 2.24 için yapılan açıklamaların koşutluğunda, fotolüminesans şiddetini değiştirir ve tepe konumu kayar. Ancak bant uzantılarının genişlemesinin, Eş 2.87'de verilen olasılık işlevinin

çiftler arası uzaklığa bağlılığı kadar belirleyici olmaması nedeniyle fotolüminesans şiddetindeki düşme Şekil 2.24'teki kadar büyük değildir.



Şekil 2.26 Eş. 2.89'dan farklı R_C 'ler ve Urbach parametreleri için hesaplanan fotolüminesans şiddetleri. Dolu kareler farklı R_C 'ler için, içi boş şekiller farklı E_{V0} 'lar için hesaplanmıştır.

Eş 2.83'den hesaplanıp Şekil 2.24'te çizilen fotolüminesans tayfların yarı genişlikleri, bant uzantılarının genişliklerinden bağımsız olarak, 0,2eV bulunmuştur. Buna karşın, uzak çiftler yönteminden hesaplanan fotolüminesans tayflarında, bant yarı genişliğinin daha az olduğu hesaplanmıştır: 0,13eV –0,15eV. Değerlik bandı genişliğine göre değişiminden, $\Delta E_{PL} \propto 2E_{V0}$ olarak, sayısal çözümlemeyle hesaplanmıştır. (ΔE_{PL} yarı genişliği göstermektedir.)

Deneyssel olarak benzer çalışmalar yapılarak, fotolüminesans tayfının yarı genişliği ile değerlik bandı uzantısı arasında ilişki kurulabilir (Giorgis v.d., 2000). Değerlik bandı kenarı, iletkenlik bandı kenarından daha geniş olduğu bilindiğinden, (Robertson, 1985), ΔE_{PL} Urbach parametresi cinsinden yazılabilir:

$$\Delta E_{PL} = \gamma E_{V0} \quad (2.90)$$

γ , R_C 'den bağımsız bir çarpandır ve değeri, Giorgis v.d.(2000) tarafından, a-SiN_x:H örnekler için 2,73 olarak hesaplanmıştır.

Stokes kayması da Eş 2.89 kullanılarak hesaplanabilir. E_{PL} , fotoluminesansın tepe enerjisi olmak üzere, Stokes kayması,

$$E_{04} - E_{PL} = E_{V0} \ln \left(\frac{4}{3} \pi R_C^3 N_C E_{V0} \right) \quad (2.91)$$

olarak bulunur. Stokiyometri-altı örneklerde (a-Si_{1-x}C_x:H için x<0,5) Stokes kayması E_{V0} ile doğrusal gitmektedir. Stokiyometriye yaklaştıkça Eş. 2.91'de verilen logaritmik çarpan nedeniyle doğrusallıktan sapar. Doğrusal artış bölgesi için, Stokes kaymasının, E_{V0} 'ı karşılama oranı; a-SiN_x:H örneklerde $5,23 \times 10^{-3}$, a-Si_{1-x}C_x:H örneklerde ise $3,95 \times 10^{-3}$ olarak hesaplanmıştır (Giorgis v.d., 2000).

3. DENEYSEL AYRINTILAR

Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum-oksijen alaşımları ince filmler, birisi kurulmuş diğeri kurulmakta olan, iki farklı plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) dizgesinde, iki küme olarak, hazırlanmıştır. İki dizge de benzer geometriye sahip olmasına karşın teknik donanımları ile bunlara bağlı kullanım özellikleri farklılık göstermektedir. Dizgelerde, örnekler, koştur iki elektrot arasına akıtılan $\text{SiH}_4 + \text{CO}_2$ gaz karışımının RF plazmasının, elektrotlardan birisinin üzerine tutturulmuş alttaşlar üzerine biriktirilmesi ile büyütülmüştür. Alttaşlar deney boyunca değişmez sıcaklıkta tutulmuştur. Toplam kazan basıncı ise iki küme örnek için de 200mTorr olarak seçilmiştir. İki dizge arasında, örnek hazırlama koşulları bakımından iki temel fark vardır: RF güç yoğunluğu ve gaz akış hızlarının ölçümü.

Birinci küme örneklerinde kullanılan RF güç yoğunluğu, bir bilim uzmanlığı tezi (Bacioğlu, 2002) çerçevesinde en uygun deneysel hazırlama koşullarının bulunması amacıyla yapılan çalışmalar ile $70\text{mW}/\text{cm}^2$ olarak belirlenmiş (Bacioğlu v.d., 2004) ve bu dizgede hazırlanan tüm örneklerde bu güç kullanılmıştır. Gaz akış hızları iğne vanalar yardımıyla ayarlanmaya çalışılmış ve gaz karışım oranları kısmi basınçlar üzerinden hesaplanmıştır. Bu kümenin oluşturulmasında kullanılan PECVD deney düzeneğinin ayrıntıları ve çizimi Bacioğlu, 2002 ve Ay, 2000 çalışmalarında verilmiştir. Küme 1 örneklerinin hazırlanmasında 300°C alttaş sıcaklığı ve 200mTorr toplam kazan basıncı, deneyler boyunca değişmez tutulmuştur.

İkinci küme örneklerinin üretiminde en uygun RF güç yoğunluğu örnek hazırlama koşulunun belirlenmesi amacıyla, bir kaç tane a-Si:H örnek hazırlanmıştır. Üretilen bu a-Si:H örneklerden en iyi niteliklere sahip olanın hazırlandığı deneysel koşullar, bu dizgede hazırlanacak a-SiO_x:H örnekler için temel alınmıştır. En uygun RF güç yoğunluğu $22\text{mW}/\text{cm}^2$ olarak belirlenmiştir. SiH_4 akış hızı, $a[\text{SiH}_4] = 10\text{sccm}$, toplam kazan basıncı 200mTorr ve alttaş sıcaklığı 270°C olarak ayarlanmıştır. Bu koşullarda hazırlanan örneğin kopuk bağ kusur yoğunluğu $N_D = 2,5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ve Urbach enerjisi $E_0 = 70\text{meV}$ olarak belirlenmiştir. Daha sonra a-SiO_x:H örneklerin büyütülmesinde kullanılacak bu en uygun deneysel koşulların belirlenmesi süresince hazırlanan örneğe aSiO0 adı verilmiştir. İkinci küme örneklerin hazırlandığı PECVD dizgesi Şekil 3.1.'de çizilmiştir.

a-SiO_x:H örneklerin büyütülmesinde yapıya katılan oksijen miktarları, kazan içine akıtılan CO₂ gazının SiH₄ gazına oranı ayarlanarak değiştirilmiştir. Birinci küme örneklerde kazan içindeki CO₂ gazının kısmi basıncı ($p[CO_2]$), ikinci küme için ise akış hızı ($a[CO_2]$) temel alınmıştır. Örneklerin hazırlanmasında kullanılan deneysel koşullar Çizelge 3.1.'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1 a-SiO_x:H örneklerin hazırlanmasında kullanılan deneysel koşullar.

Küme Adı	Örnek Adı	$\frac{CO_2 \text{ Akış Hızı}}{10 \text{ sccm}}$	$P_{RF} \text{ (mW / cm}^2\text{)}$	$T_{Altaş} \text{ (}^\circ\text{C)}$	$P_{Kazan} \text{ (mTorr)}$
KÜME 1	aSiO13	0,7 ¹	70	300	200
	aSiO15	0,6	70	300	200
	aSiO16	0,6	70	300	200
	aSiO17	0,5	70	300	200
	aSiO18	0,7	70	300	200
KÜME 2	SiOx0	0	22	270	200
	SiOx1	0,2	22	270	200
	SiOx2	0,1	22	270	200
	SiOx3	0,3	22	270	200
	SiOx4	0,4	22	270	200
	SiOx5	0,6	22	270	200
	SiOx6	0,8	22	270	200

Örnekler; Fourier dönüşümü kızılaltı tayf ölçümü (FTIR) ve fotoluminesans (PL) ölçümleri için has kristal silisyum üzerine, optik geçirgenlik, yansıma ve sabit fotoakım yöntemi (CPM) ölçümleri için Corning 7059 cam altaşlar üzerine büyütülmüştür. Cam altaşlar deney öncesinde NaOH ve HCl banyolarında bekletilerek temizlenmiştir.

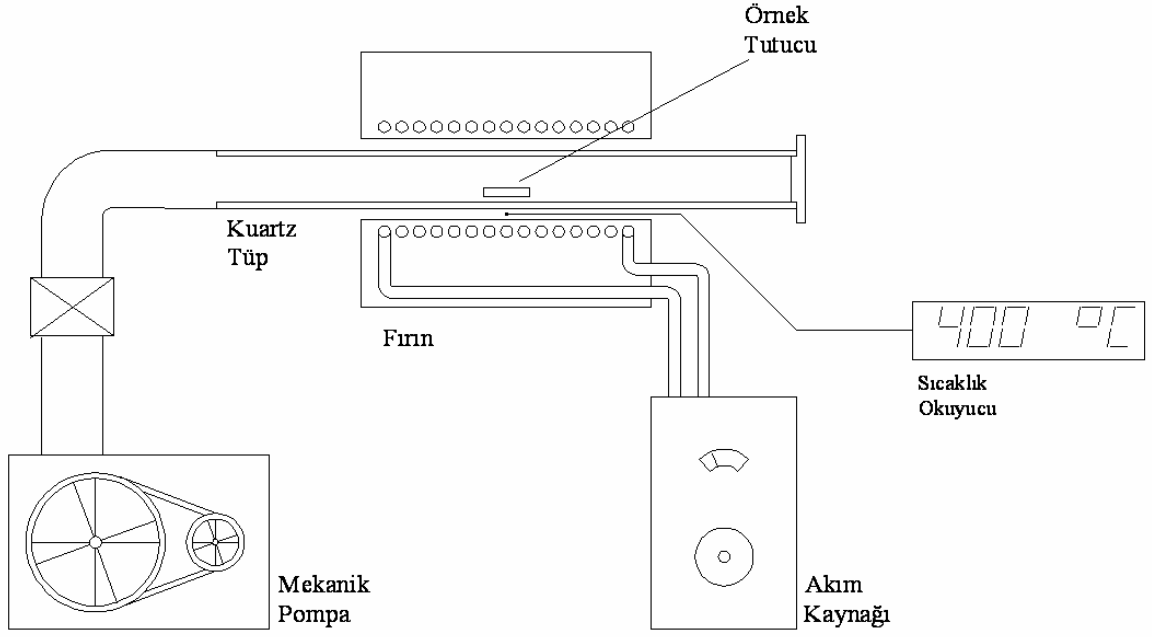
Örneklerin elektriksel ve optik bazı temel niteliklerinin belirlenebilmesi amacıyla, optik geçirgenlik ve sadece birinci kümedeki örneklerde CPM ölçümleri yapılmıştır. Optik geçirgenlik verisi kullanılarak ince filmlerin kalınlıkları, dalgaboyuna bağlı kırma indisi, Tauc enerji aralığı ve yüksek soğurma bölgesi için soğurma katsayısı tayfı hesaplanabilmektedir (Swanapoel, 1984). CPM ise fotoiletkenliğe dayalı ve bir ölçüm yöntemidir. İnce film kalınlığı ile soğurma katsayısı çarpımının 1'den küçük olduğu durum ($\alpha d < 1$) için soğurma katsayısı tayfı belirlenebilir. Optik

¹ Küme 1 için akış hızları kısmi basınçlar oranı olarak kullanılmıştır:
 $p[CO_2] / (p[CO_2] + p[SiH_4])$.

geçirgenlik ölçümünden hesaplanan soğurma katsayıları ile birleştirilerek geniş bir aralıkta soğurma katsayısı tayfı elde edilebilir (Vanecek v.d., 1981, Kocka v.d., 1988, Öktü v.d., 1997). CPM ve optik geçirgenlik deney düzenekleri ile ilgili deneysel ayrıntılar, bir bilim uzmanlığı tez çalışması (Bacioğlu, 2002) kapsamında açıklanmıştır.

Küme 1 örnekleri, daha önceden dörde kesilen kristal silisyum ve cam alttaşların üzerine büyütülmüştür. Böylece, aynı niteliklere sahip örnek parçaları elde edilmiştir. Dört parçadan üçü farklı sıcaklıklarda tavlama deneylerinde kullanılmıştır. $\alpha\text{-SiO}_2\text{:H}$ örneklerin yüksek sıcaklıklarda tavlanabilmesi amacıyla bir fırın tasarlanmıştır. Bu fırının çizimi Şekil 3.2’de verilmiştir. Örnek tutucuya yerleştirilerek kuartz borunun içine sürülen, kristal silisyum ve cam üzerine büyütülmüş örnekler, 400, 600 ve 800°C sıcaklıklarda 30d boyunca tavlansmıştır. Fırının sıcaklığı kuartz cam tüpün dışına yerleştirilmiş ısı çifti ile okunmuş ve istenilen sıcaklıkta sabit tutulabilmesi için akım kaynağından sürülen akım ayarlanmıştır. Fırının etkin çalışma gücü 1kW ve sürülebilir en büyük güç 800W olduğundan 800°C ‘den daha yüksek sıcaklıklarda tavlama deneyi yapılamamıştır. Fırının ısıtılmasına başlanmadan önce kuartz tüpün içi, mekanik pompa ile, 1mTorr basınç değerine kadar pompalanmıştır. Tavlama deneyleri vakum ortamında yapılmıştır.

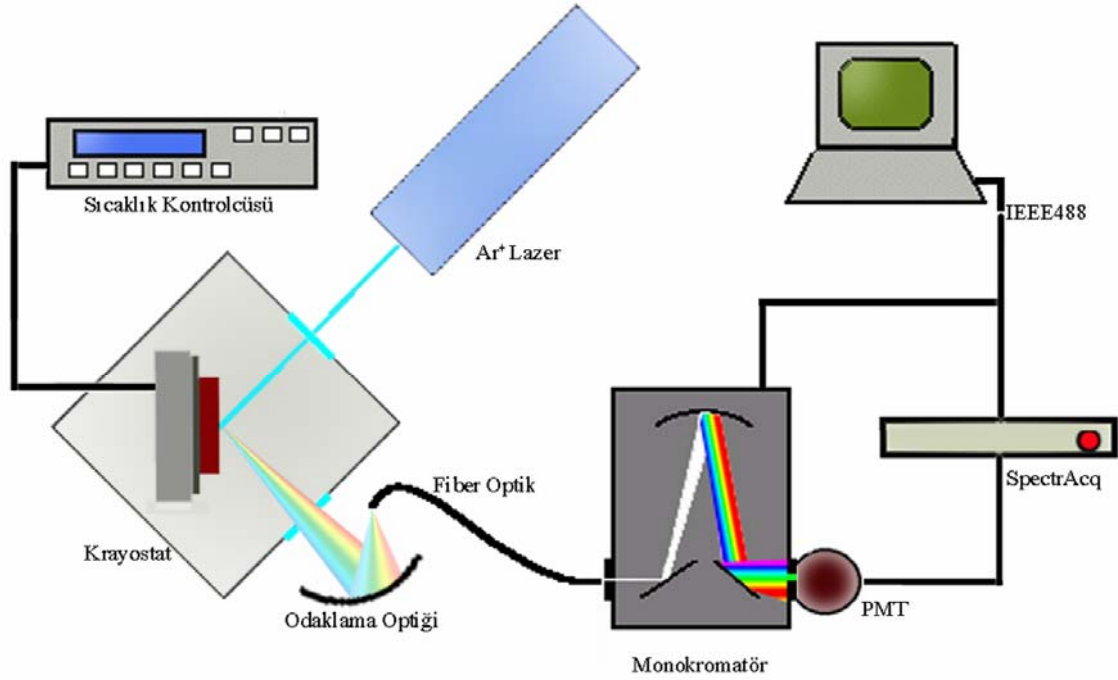
Tavlansmış ve tavlansmamış örneklerin içerdikleri oksijen ve hidrojen miktarlarının belirlenebilmesi amacıyla, kristal silisyum üzerine büyütülen örneklerde, FTIR ölçümleri yapılmıştır. Birinci küme örnekleri için, üniversitemizin Kimya Bölümü’nde bulunan Mattson 1000 kızılaltı tayfölçeri kullanılmıştır. Ölçümler, 400-4000 cm^{-1} dalgasayısı aralığında, 4 cm^{-1} dalgasayısı adımlarıyla 100’er kez alınarak yapılmıştır. İkinci küme örnekleri için ise bölümümüzde bulunan Perkin-Elmer Spectrum One kızılaltı tayfölçeri ile yine aynı dalgasayısı aralığında, FTIR tayfölçümü deneyleri yapılmıştır. Ölçümlerde üzerine örnek büyütülmemiş kristal silisyum ile artalan ölçümleri yapılmış, daha sonra bu artalan tayfına göre örneklerin kızılaltı tayfları ölçülmüştür.



Şekil 3.2 Küme 1 örneklerinin tavlama deney düzeneği.

Fotoluminesans deneylerinde kullanılan düzenek Şekil 3.3'te çizilmiştir. ARS-202N kapalı devre He soğutucu sistemi ile ölçüm sıcaklığı 20-400K aralığında ayarlanmıştır. Krayostatın örnek tutucusuna yerleştirilen örnekler, 488nm Melles Griot Ar^+ lazer ile, 45° geliş açısı geometrisinde uyarılmıştır. Fotoluminesans sinyali ise, yine yüzey normaline 45° açıyla yerleştirilen toplayıcı parabolik ayna ile bir optik lif girişine odaklanmış, oradan da optik lif ile, Jobin Yvon-Horiba Triax550 monokromatör girişine taşınmıştır. Monokromatörün çıkışına algıç olarak yerleştirilen Hamamatsu R2658P fotoçoğaltıcı ile fotoluminesans sinyali algılanmıştır. Fotoçoğaltıcı oda sıcaklığında tutulmuştur. Jobin Yvon-Horiba SpectraAcq2 sinyal okuma birimi ise foto çoğaltıcının anot ve daynotlarına gerekli yüksek gerilim farkını üretir ve oluşan örneksel anot akımını okuyarak, sayısal bilgiye çevirir ve IEEE488 iletişim yolu ile kişisel bilgisayara aktarır. Kişisel bilgisayar, bir bilgisayar programı (SpectraMax 3.2) aracılığıyla monokromatörü ve sinyal okuma birimini denetleyebilmektedir. Deney boyunca okunan dalgaboyuna karşılık fotoluminesans şiddeti verisi, bir kütüğe yazılır. Tüm fotoluminesans deneyleri için, monokromatörün giriş ve çıkış yarıkları 0,5mm olarak ayarlanmıştır. Fotoçoğaltıcıya uygulanan anot-katot yüksek gerilim farkı 1250V olarak seçilmiştir. Işık şiddetine bağlı fotoluminesans deneylerinde şiddet azaltan filtreler krayostat giriş penceresinin önüne yerleştirilerek kullanılmıştır. Dalgaboyu çözünürlüğü

0,5nm ve veri toplama süresi 1s/nm olarak ayarlanmış ve bütün örneklerde aynı tutularak fotoluminesans şiddetlerinin birbiriyle kıyaslanabilir olması sağlanmıştır.



Şekil 3.3 Fotoluminesans deney düzeneği.

Farklı kırma indisine ve aynı optik kalınlığa sahip dielektrik ince filmlerin ardışık sırayla bir alttaş üzerine büyütülmesiyle dağıtılmış Bragg yansıtıcıları yapılabilir (Serpengüzel ve Kurt, 2003). Bragg yansıtıcıları belli bir dalgaboyu aralığında 1'e yaklaşan yansıma tayfları sergilemektedir. Yansıma bandı, merkez dalgaboyu katmanların optik kalınlıkları ile ilişkilidir. Katman optik kalınlıkları, yansıma bandı merkez dalga boyunun dörtte biri olarak büyütülür (Saleh ve Teich, 1991).

Birisi on diğeri yirmibeş çift katman sayısına sahip iki adet çok katmanlı a-SiO_x:H örnek, yeni PECVD dizgesinde, hazırlanmıştır. Dalga boyuna bağlı kırma indisleri optik geçirgenlik deneylerinden hesaplanmış ikinci küme örneklerinden, $a[\text{CO}_2] = 0,3$ ve $a[\text{CO}_2] = 0,6$ akış hızı oranlarında hazırlananlar seçilmiş ve aynı hazırlama koşulları ($P_{\text{RF}} = 22\text{mW} / \text{cm}^2$, $T_{\text{Alttaş}} = 270^\circ\text{C}$, $P_{\text{Kazan}} = 200\text{mTorr}$) kullanılarak Bragg yansıtıcısı katmanları büyütülmüştür. Yansıma bandı merkezi 580nm olarak düşünülerek katman kalınlığı hesapları yapılmıştır. Tek katlı büyütülen örneklerin büyüme hızlarının deney boyunca değişmediği kabul

edilerek, her katmanın büyütölme hızları hesaplanmıştır. Çok katlı örneklerin hazırlanması süresince gaz akış hızları $a[\text{CO}_2] = 0,3$ ya da $a[\text{CO}_2] = 0,6$ olarak değişmez tutulup, her bir katmanın büyütölmesi için geçen süre bittiğinde RF gücü kesilerek plazma söndürölmüş ve diğer akış hızı ayarlanmadan önce kazan 1mTorr'a kadar pompalanmıştır. Belli bir süre akış hızı ve toplam basıncın dengeye gelmesi beklenmiş ve plazma tekrar aynı güçte çakılmıştır.

Hazırlanan çok katlı yansıtıcıların optik geçirgenlik ölçöleri 45° geliş açısı kullanılarak ölçölmüşdür. Yine 45° geliş açısında aynı kişisel bilgisayar programı ve deneysel düzenek kullanılarak optik yansıma deneyleri yapılmıştır. Optik yansıma ölçümünde artalan ölçümü için gümüş ayna kullanılmıştır. Bu örnekler için optik yansıma ve geçirgenlik ölçölmleri 500nm ile 1130nm arasında, 1mm adımlarla yapılmıştır.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum-oksijen alaşımlarında ($a\text{-SiO}_x\text{:H}$; $x < 2$) fotolüminesans özelliklerinin incelenmesi amacıyla, farklı miktarda oksijen içeren iki küme örnek hazırlanmıştır. İlki laboratuvarımızda kurulu bulunan PECVD dizgesinde, $\text{SiH}_4 + \text{CO}_2$ gaz karışımının plazmasını kullanarak cam ve kristal silisyum alttaşılar üzerine biriktirilmiştir. İkinci küme ise laboratuvarımızda kurulmakta olan PECVD dizgesinde, ayrıntıları 3.Bölüm’de açıklanan deneysel koşullar kullanılarak türdeş alttaşılar üzerine büyütülmüştür.

Örneklerin değerlendirilmesinde temel olarak Fourier dönüşümü kızılaltı (FTIR) tayfölçümü ve fotolüminesans tayfölçümü kullanılmıştır. FTIR ile örneklerin içerdiği oksijen miktarı belirlenebilmektedir. Bu bölümde, $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ örneklerde gözlenen fotolüminesans tayfının örneklerin içerdiği oksijen miktarı ile değişimi ve hazırlama sonrası değişik sıcaklıklarda tavlamanın fotolüminesansa etkisi incelenecektir. $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ ince filmlerin yasak enerji aralığı ve kalınlığının tavlama ile değişimi tartışılacaktır. Fotolüminesans tayfında gözlenen iki temel bandın şiddetinin ölçüm sıcaklığı ile değişimi gözlemi, literatürde gözlenen fotolüminesans tayflarının yapısı ile karşılaştırılacaktır. Fotolüminesansın oluşumundan sorumlu olası merkezler, iki bandın oluşumu açısından ele alınacak ve gözlenen fotolüminesans verisi açıklanmaya çalışılacaktır. Fotolüminesansın uyarıcı lazer şiddetine bağıllığı deneysel verisi ile tartışması da verilecektir. Ayrıca benzer örnek hazırlama koşullarında, farklı kalınlıklarda büyütülen $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ ince filmlerin kalınlığına bağlı olarak fotolüminesans şiddetinin değişimi incelenmiştir. Son olarak, kalınlıkla fotolüminesans şiddetinin değişimi, fotolüminesans işleyişinin açıklanması için kullanılacaktır.

4.1. Örneklerin İçeriği Oksijen Miktarlarının Belirlenmesi

Fourier dönüşümü kızılaltı (FTIR) tayfölçümü ile moleküler titreşim kipleri soğurma eğrileri kullanılarak yapı içindeki bağ yoğunlukları hakkında bilgi edinilebilir. $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ örneklerdeki oksijen ve hidrojen miktarları FTIR tayfölçeri ile belirlenebilmektedir (Lucovsky v.d., 1983). Bu yapıda var olması olası olan bazı bağ gerilme çınlaç kipi dalga sayıları, Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 a-SiO_x:H örneklerde görülen bazı bağların çınlaç titreşim kipleri (Lucovsky v.d., 1983, Brandt v.d., 1992).

k _{Tepe} (cm ⁻¹)	Titreşim Kipi
1040-1160	Si – O – Si bağ gerilme
2000	H – Si – (Si ₃) bağ gerilme
2030	H – Si – (Si ₂ O) bağ gerilme
2090	H – Si – (Si ₂ H) bağ gerilme
2160	H – Si – (HSiO) bağ gerilme
2250	H – Si – (O ₃) bağ gerilme
3420-3580	O – H bağ gerilme

Oksijen atomu, silisyum atomu ile yaptığı bileşiklerde iki silisyum atomu arasına girerek, doğrusal olmayan bükük bir bağ yapar. Bu bağ, stokiyometriye yakın SiO_x örneklerde, yaklaşık 1100cm⁻¹ dalgasayısında ($\lambda \cong 9\mu\text{m}$) bakışimsız titreşim çınlaç kipi gösterir (Corbett v.d., 1964). a-SiO_x:H örneklerdeki oksijen miktarlarının belirlenebilmesi amacıyla kristal silisyum üzerine büyütülen ince filmlerin Fourier Dönüşümü Kızılaltı (FTIR) tayfı kullanılmıştır. Oksijen atomu bileşik oluştururken iki değerlikli iyon olabildiğinden iki silisyum atomu ile bağ yapabilir: Si-O-Si grubu. Si-O-Si grubunun bağ gerilme titreşim kipi, kızılaltı tayfında yaklaşık 1000cm⁻¹ dalgasayısına karşılık gelen oldukça kuvvetli bir soğurma tepesi verir (Lucovsky, 1983). Bir çok grup tarafından (Ifiquar 1998, Lucovsky v.d., 1983, Tsu v.d.1989), bu eğri altında kalan alanın, bir kalibrasyon katsayısı ile çarpılarak yapıya giren oksijen miktarını verebileceği ileri sürülmüştür:

$$\%[\text{O}]_{\text{at.}} = A \int_{\sim 1000\text{cm}^{-1}} \alpha(k) dk \quad (4.1)$$

Burada A katsayısı 0,156 %/eVcm⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Lucovsky v.d., 1983).

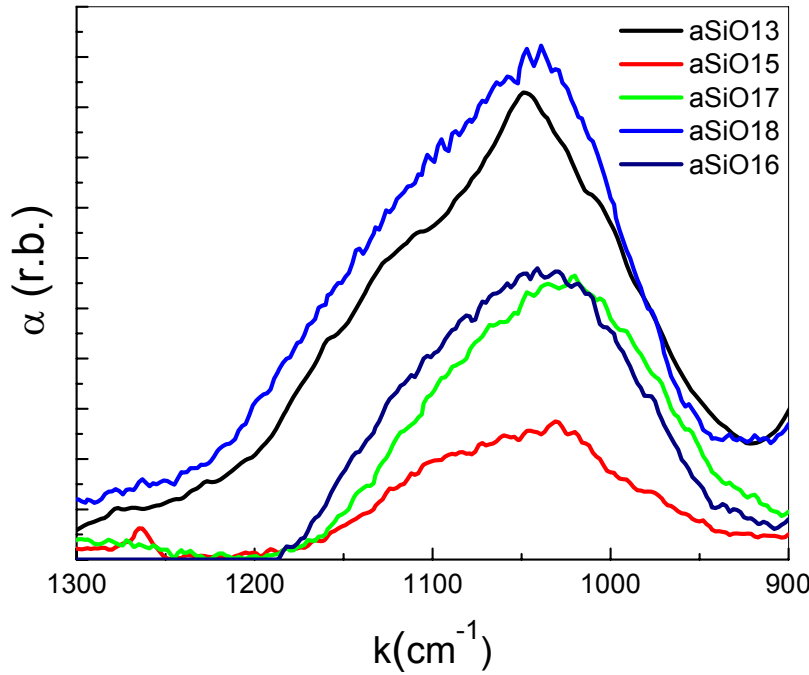
İki küme olarak hazırlanan a-SiO_x:H örneklerin FTIR tayflarından hesaplanan kızılaltı (KA) soğurma tayfları Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de verilmiştir. Düşük oksijen derişimleri için yaklaşık 1000cm⁻¹ dalgasayısında bakışımlı bir soğurma eğrisi vardır. Örneğin içerdiği oksijen miktarı arttıkça bu eğri daha yüksek enerjilere doğru bozulan bakışimsız bir yapı göstermektedir. Oksijen içeriğinin daha da artması ile yaklaşık 1100cm⁻¹ dalgasayısında ikinci bir tepenin varlığı daha belirgin bir biçimde ortaya çıkmaktadır (Bkz. Şekil 4.2., SiO_x6 örneği). Soğurma tepesinin

kaymasının asıl nedeni budur ve kayma miktarının oksijen oranı ile ölçeklendirilmesi ile de oksijen oranının bulunabileceği öne sürülmüştür (Tsu v.d., 1989). Tsu v.d. (1989), a-SiO_x:H yapısındaki oksijen miktarının bir göstergesi olan x sayısı ile KA soğurma tepe konumu arasında bir ilişki olduğunu göstermiştir:

$$k_{\text{Tepe}} = 965(\text{cm}^{-1}) + 50(\text{cm}^{-1})x \quad (4.2)$$

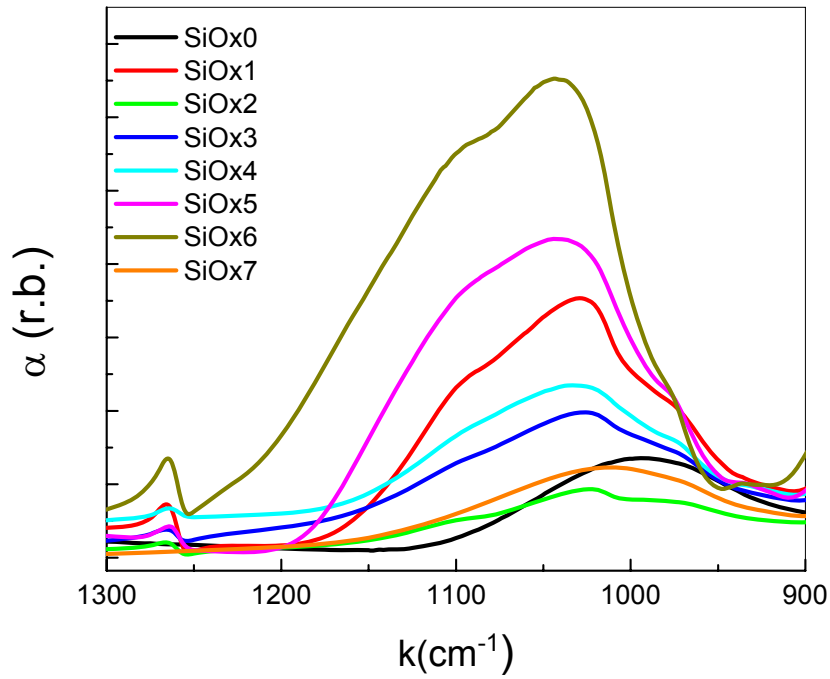
Benzer biçimde, Burchielli v.d., 2002, % [O] atomu ile yaklaşık 1000cm⁻¹ soğurma tepesinin konumu arasındaki ilişki ile a-SiO_x:H örneklerin içerdiği oksijen miktarının belirlenebileceğini belirtmiştir:

$$k_{\text{Tepe}} = 965(\text{cm}^{-1}) + 1,7(\text{cm}^{-1}/\% \text{at.}) [\text{O}] \quad (4.3)$$



Şekil 4.1 Birinci Küme Örneklerin FTIR verisinden hesaplanan kızılaltı soğurma tayfları

Eş. 4.1 kullanılarak örneklerin oksijen miktarları bulunmuş ve Çizelge4.2'ye yerleştirilmiştir.



Şekil 4.2 İkinci Küme Örneklerin FTIR verisinden hesaplanan kızılaltı soğurma tayfları: 1000-1100cm⁻¹ Si – O – Si bağı bakışimsız gerilme kipi.

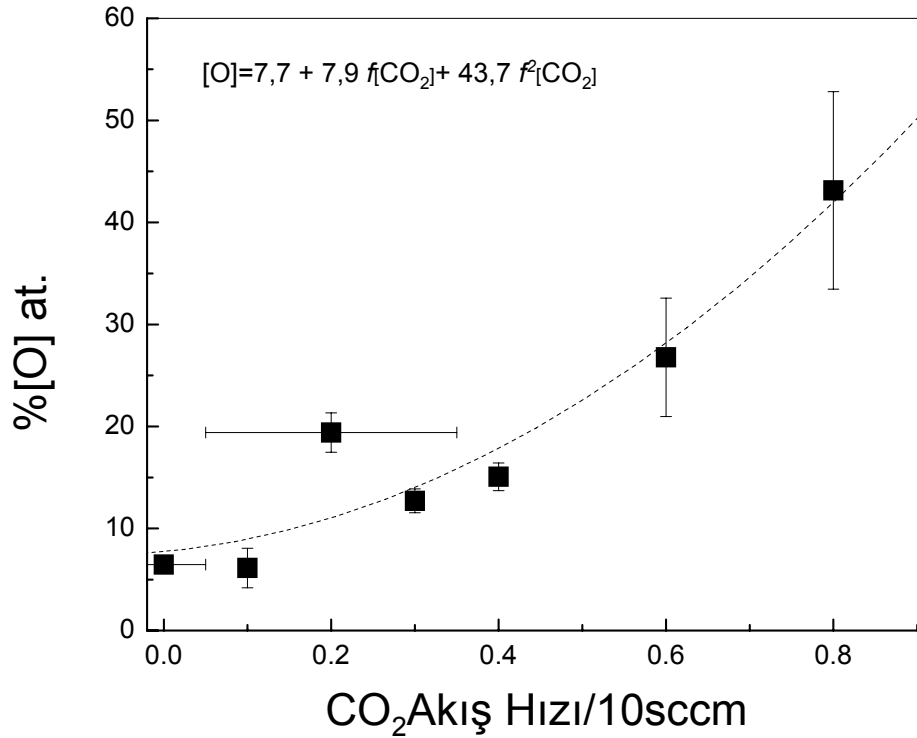
Çizelge 4.2 Örneklerin gaz karışım oranlarına karşılık hesaplanan oksijen derişimleri, soğurma tepelerinin konumları ve Tauc yasak enerji aralıkları.

Küme Adı	Örnek Adı	CO ₂ AkışHızı 10sccm	[O] (%at.)	Tepe Konumu (cm-1)	E _g ^{Tauc} (eV)
KÜME 1	aSiO13	0,7 ²	53	1049	2,21
	aSiO15	0,6	12	1031	1,87
	aSiO16	0,6	26	1041	2,18
	aSiO17	0,5	35	1020	2,06
	aSiO18	0,7	58	1039	2,46
KÜME 2	SiOx0	0	7	992	1,76
	SiOx1	0,2 ³	19	1028	2,16
	SiOx2	0,1	6	1024	1,78
	SiOx3	0,3	13	1027	1,87
	SiOx4	0,4	15	1033	1,99
	SiOx5	0,6	27	1044	2,19
	SiOx6	0,8	43	1043	2,44

² Küme 1 örnekleri hazırlanırken CO₂ akış hızı doğrudan ölçülememiştir. Sadece kısmi basınçların oranı ile öngörülmüştür.

³ SiOx1 örneği hazırlanırken CO₂ akış hızı oranı 0,2 olarak hesaplanmış olsa da, akış hızı ölçerlerin RF gücünden oldukça fazla etkilenmesi nedeniyle yapılan hata büyümüştür. Bu da hata hesabına yansımıştır.

Küme 2 için CO₂ akış hızı oranı ile hesaplanan %[O]at. arasındaki ilişki Şekil 4.3'te verilmiştir. PECVD dizgesinde bundan sonra yapılacak örnekler için yol gösterici olması için, grafikteki veriye ikinci dereceden bir polinom işlevi atanmıştır. Hesaplanan parametrelerle bulunan denklem Şekil 4.3. üzerinde yazılmıştır. Küme 1 için akış hızları doğrudan ölçülemeyip örnek içerisine girecek oksijen miktarının belirlenmesinde kısmi basınçların oranı ($(p[CO_2]/(p[CO_2] + p[SiH_4]))$) temel alındığından burada verilmemiştir.



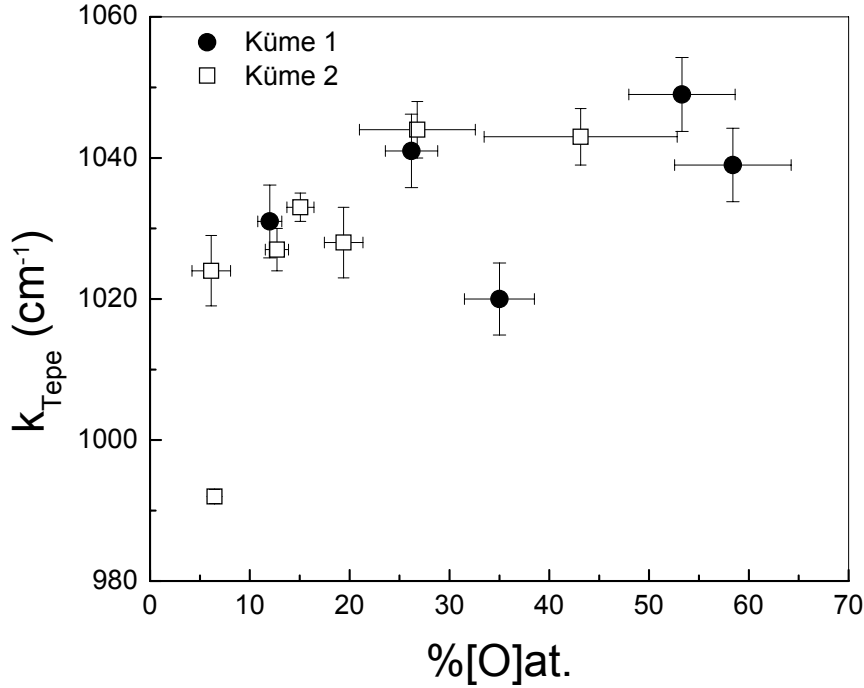
Şekil 4.3. Küme 2 örnekleri hazırlanırken kullanılan CO₂ gazı akış hızı ile hesaplanan %[O]at.'nin değişimi.

980cm⁻¹ soğurma bandının şiddeti, ...Si₃ – Si – O – Si – Si₃ ... yapısındaki Si – O bağlarının sayısı ile ilişkilidir. Yapı içine giren O atomları sayısı arttıkça aynı Si atomuna birden fazla O bağlanma olasılığı artacaktır (Si₂O – Si – O – Si – Si₃ , SiO₂ – Si – O – Si – Si₃ gibi). Kaba bir yaklaşımla, eğer oksijen atomlarının SiO_x yapı içerisine gelişigüzel dağıldığı düşünülürse bir Si atomunun yapabileceği dördü (tetrahedra) bağ çeşitlerinin bulunma olasılığı hesaplanabilir (Philipp, 1971). Buna göre %50at. oranda O içeren bir SiO_x örnek (x=1) içinde yaklaşık %6 kadar Si – O₄ dördü bağ ve %25 olasılıkla Si – (SiO₃) bağ kurulma olasılığı vardır. O

atomu oranı %60'a çıktığında (SiO_x ; $x=1,5$), $\text{Si}-\text{O}_4$ dörtlü bağının var olma olasılığı %32'lere çıkabilmektedir. O atomunun elektronseverliği Si'den daha büyük olduğundan (Iftiqar, 1998) $\text{Si}-\text{O}$ bağı $\text{Si}-\text{Si}$ bağından çok daha yüksek bir bağ enerjisine sahiptir (Philipp, 1971): $\text{Si}-\text{O}$ bağ enerjisi 88,2kcal/mol (3,82eV/Bağ) olmasına karşılık $\text{Si}-\text{Si}$ bağ enerjisi 42,2kcal/mol'dür (1,83eV/Bağ) (Shimura v.d., 1981). Shimura v.d., (1981) yapı içindeki $\text{Si}-\text{O}$ bağ sayısını artmasının komşu bağların da $\text{Si}-\text{O}$ olma olasılığını artıracaklarını belirtmiştir. Artan komşu $\text{Si}-\text{O}$ bağ sayısının $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ bakışsız titreşim kipini pertürbe edeceğini ve 1100cm^{-1} soğurma tepesinin daha düşük frekanslara kayacağını ileri sürmüşlerdir. O_2 atmosferinde tavladıkları kristal silisyum tabakaları örnek olarak kullandıkları çalışmada, ayrıca, tavlamanın örnek içinde $\text{Si}-\text{O}$ bağı ağırlıklı çökelmelere neden olduğunu belirlemişler ve bu gözlemi oksijenin yapı içerisinde gelişigüzel değil, $\text{Si}-\text{O}_4$ dörtlü bağların oluşturduğu ayrışık adacıklar kuracak şekilde dağıldığı yorumunu yapmışlardır. Öte yandan, yapı içindeki oksijen miktarının artması, 980cm^{-1} bandının daha yüksek dalgasayılarına kaymasına neden olacağı (Shimura v.d.'nin(1981) tersine) bir çok grup tarafından gözlenmiştir (Lucovsky v.d., 1983, Iftiqar 1998, Lin 2000). Oksijen derişimi ile 980cm^{-1} soğurma tepe konumunun değişimi Şekil 4.4'te verilmiştir. SiO_x örneğine istemli olarak oksijen katılmamasına karşın vakum dizgesindeki kaçaklardan dolayı, CO_2 akış hızı sıfır olan örnekte bile $[\text{O}]=\%6\text{at.}$ olarak hesaplanmıştır.

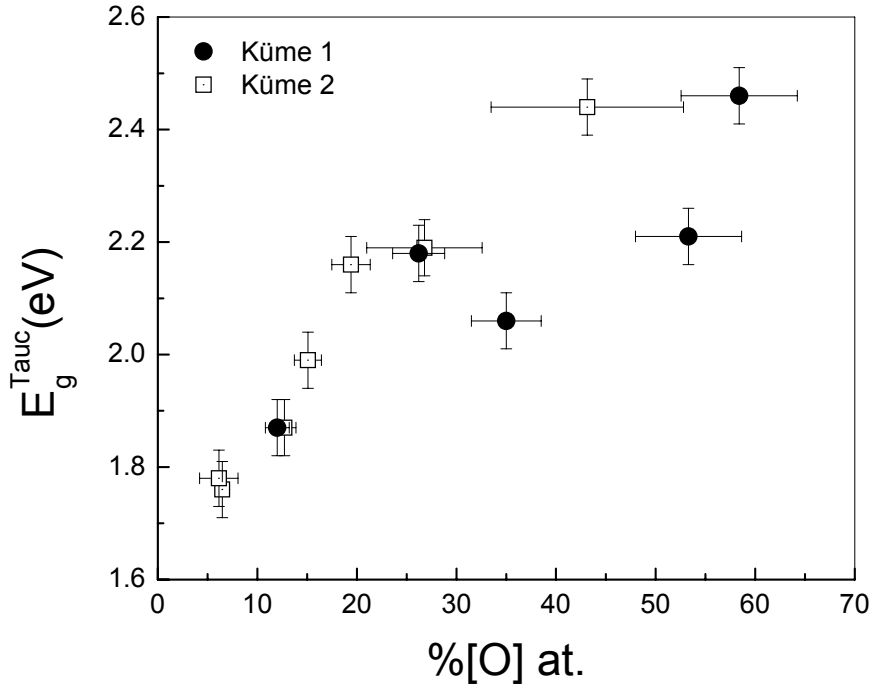
Philipp (1971), SiO_x ($x=1$) için optik soğurma katsayısının kristal silisyuma oranla yaklaşık yirmide birine azaldığını gözlemiştir. SiO_x ($x=1$) yapısında $\text{Si}-\text{Si}_4$ dörtlü bağının bulunma olasılığını ise (gelişigüzel dağılım olasılığı) yaklaşık %6 olarak hesaplamıştır. Bu durumda optik özelliklerinin bu iki bağın bulunma olasılıklarının oranı ile kontrol edilebileceğini ileri sürmüştür. $\text{Si}-\text{Si}_y\text{O}_{4-y}$ ($y=0..4$) dörtlüsünde y azaldıkça kurulan $\text{Si}-\text{O}$ bağlarının sayısı da artacaktır. Kristal SiO_2 'nin yasak enerji aralığı yaklaşık 8-9eV kadardır (Gautier-Soyer, 2000). $y=4$ durumunda yapı amorf silisyuma gidecektir ve yasak enerji aralığı 8eV'den daha düşük değerlere kayacaktır. Hidrojenlendirilmiş amorf silisyumda ise; hidrojen atomlarının derişimi yaklaşık %10-15at. olup (Tsu v.d.,1983), Si kopuk bağlarının doyurulmasında etkin rol oynarlar (Street, 1991). $\text{Si}-\text{H}$ bağının da $\text{Si}-\text{Si}$ bağından daha kuvvetli bir bağ olmasından dolayı $\alpha\text{-SiO}_x\text{:H}$ örneklerde $x=0$ durumunda yasak enerji aralığı $\alpha\text{-Si:H}$

için ön görülen değere ($\sim 1,7\text{eV}$) yaklaşacaktır (Street, 1991). Şekil 4.5'te oksijen derişimi ile optik geçirgenlik verisinden hesaplanan Tauc yasak enerji aralığının değışimi çizilmiştir.



Şekil 4.4. Örneklerin içediğı oksijen miktarındaki artışla 980cm^{-1} soğurma tepesinin konumunun değışimi.

Yapı içine giren oksijen atomları, $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ örneğın yasak enerji aralığının değışiminde temel etkindir. Si–O bağlarının hem Si–Si hem de Si–H bağlarına kıyasla daha kuvvetli olması yasak enerji aralığının artmasına neden olacaktır (Singh ve Davis, 1990). Bunun yanında, Si atomlarına geri-bağlı O atomları, Si–Si bağının bağlanma (bonding) ve karşıt bağlanma (anti-bonding) enerji farkının artmasına da neden olur (Lucovsky 1979, Umezu v.d., 1995). Tauc yasak enerji aralığının oksijen oranıyla artışı, $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ yapının içediğı oksijen miktarının bir göstergesi olarak ele alınabilir (Das ve Barua, 2000).



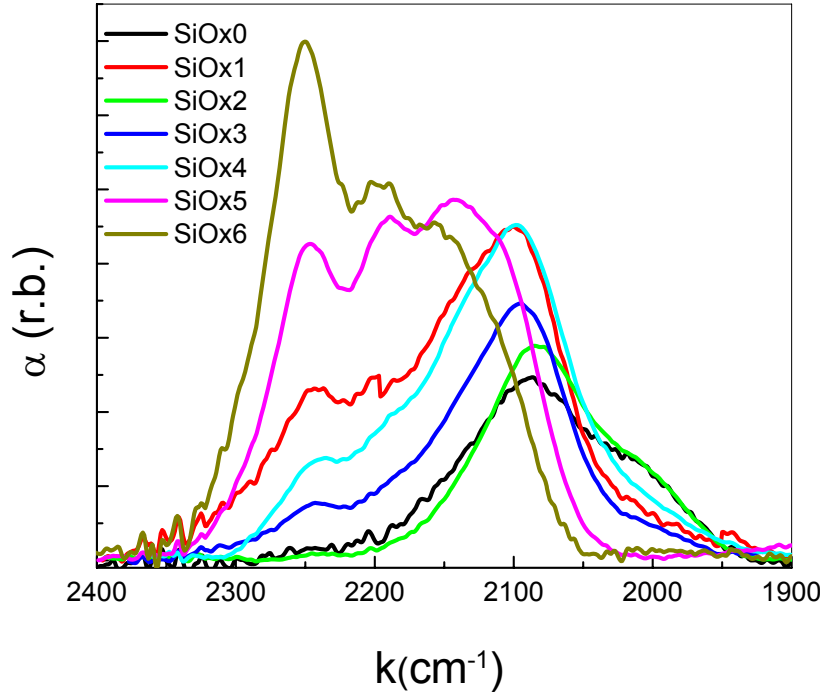
Şekil 4.5. Küme 1 ve Küme 2'deki örneklerin yasak enerji aralıklarının, içerdikleri oksijen derişimi ile değişimi.

İki farklı dizgede hazırlanan örneklerdeki, $E_g^{\text{Tauc}} - [\text{O}]$ değişimi davranışı (Şekil 4.5) birbirinden farklılık göstermektedir. Küme 2 örneklerinin Tauc enerji aralıkları, $[\text{O}]$ ile, Küme 1'e göre, daha yavaş artmaktadır. Aynı oranda oksijen içermesine karşın daha küçük Tauc enerji aralığının olması daha fazla sayıda, zayıf Si-Si bağlarının varlığı olabilir. Küme 1 örneklerinde, kurulmamış Si-Si bağı ($\equiv \text{Si} \cdots \text{Si} \equiv$), oksijen yokluğu kusurunun daha fazla olduğu anlamını taşımaktadır. Oksijen yokluğu türlerinin hepsi, Si-Si bağından, daha büyük enerjide düzeyler yaratacaktır (Nicklaw, 2003).

Yapıdaki oksijen miktarının bulunmasına benzer biçimde hidrojen derişimi de, $2000\text{-}2100\text{cm}^{-1}$ dalgasayısı aralığındaki KA soğurma tepesinin altında kalan alan kullanılarak hesaplanabilir:

$$\%[\text{H}]_{\text{at.}} = B \int_{\sim 2000\text{cm}^{-1}} \alpha(k) dk \quad (4.4)$$

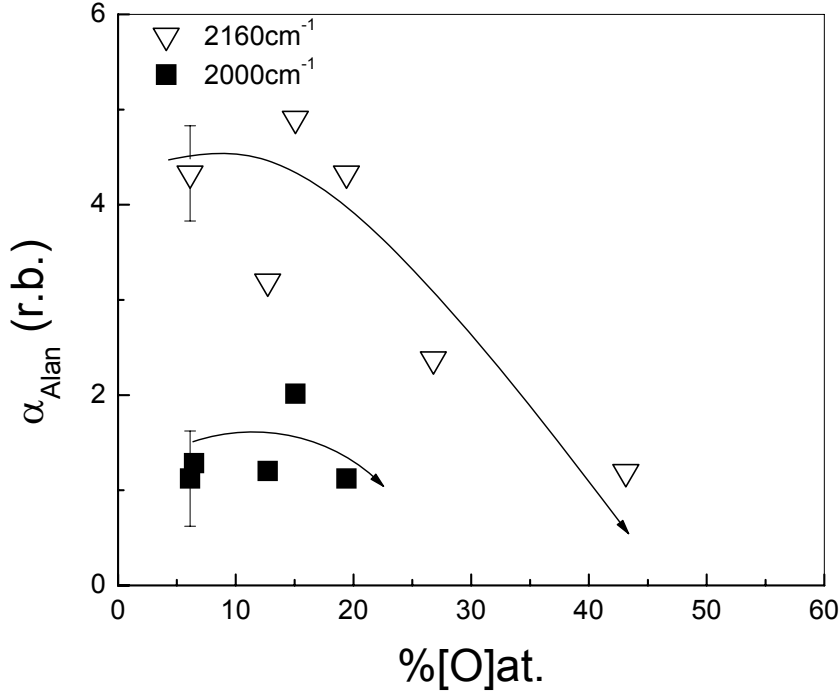
Eşitlikteki B katsayısı, $0,77\%/eVcm^{-1}$ olarak verilmiştir (Lucovsky v.d., 1983). Farklı miktarda oksijen içeren Küme 2 örneklerinin, Si – H bağına ait KA titreşimi kipi soğurma tayfı Şekil 4.6'da çizilmiştir.



Şekil 4.6 İkinci Küme Örneklerin FTIR verisinden hesaplanan kızılaltı soğurma tayfları: $2000-2100cm^{-1}$ Si – H bağı gerilme kipi.

Si – H (silisyum-monohidrat) bağının gerilme kipi yaklaşık $2005cm^{-1}$ dalgasayısında soğurma tepesi verir. Si – H₂ (silisyum-dihidrat) yapısında ise, bu bağın çınlaç titreşim kipi soğurma tepesi $2090cm^{-1}$ dalgasayısına doğru kayar. Oksijen atomlarının yapıya girmesiyle, geri-bağlı oksijen atomlarının etkisiyle (H – Si – Si₂O), Si – H bağının titreşim kipi $2030cm^{-1}$ dalgasayısına artar. Geri bağlanan oksijenin Si – H₂ titreşimine etkisi, (H₂ – Si – SiO), $2160cm^{-1}$ dalga sayısında yeni bir tepenin baş göstermesiyle anlaşılır (Das ve Barua, 2000). Oksijenin, SiOx0 ve SiOx2 örneklerinin, temel soğurma tepesi $2100cm^{-1}$ dalgasayısında olmasına karşın daha düşük dalga sayılarında (yaklaşık $2000cm^{-1}$) bir omuz olduğu gözlenmiştir. Omuz, düşük oksijen derişimlerinde daha belirginken oksijen miktarındaki artışla azalmaya; daha yüksek oksijen derişimlerine gidildikçe, geri bağlanmış oksijen atomlarının etkisiyle yerini $2030cm^{-1}$

tepesine vermeye başlar. Si–H₂ soğurma tepesi, oksijen katılmasıyla, 2090cm⁻¹-den 2160cm⁻¹'e doğru kaymaktadır (Das ve Barua, 2000).

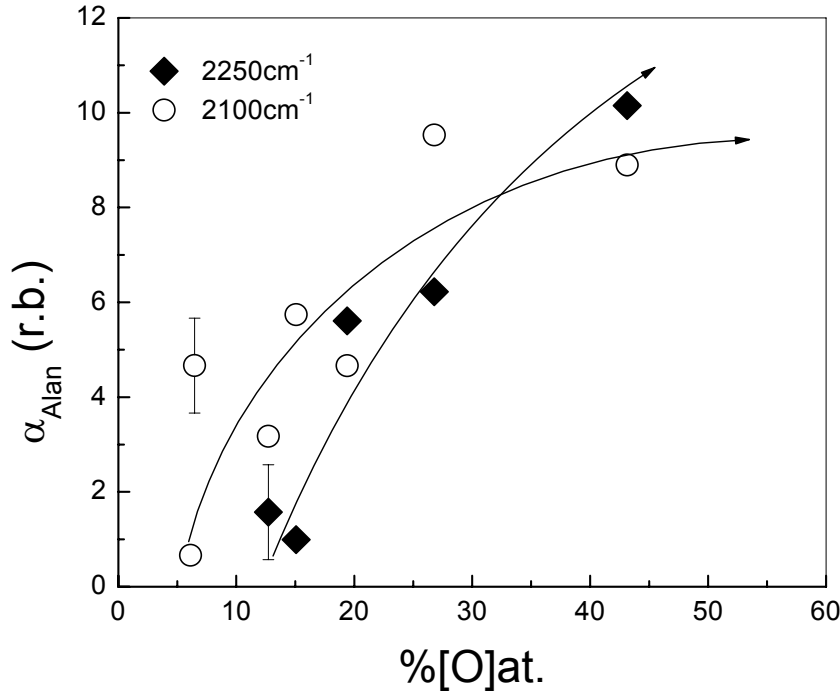


Şekil 4.7 2160cm⁻¹ ve 2000cm⁻¹ soğurma tepelerinin altında kalan alanın, örneklerin içerdiği oksijen miktarı ile değişimi. Oklar değişimin izlenebilmesi içindir.

Daha yüksek oksijen derişimlerine gidildikçe 2250cm⁻¹ dalgasayısında başka bir soğurma tepesi ortaya çıkar. Bu çınlaç kipi, üç tane oksijen atomuna geri bağlanmış Si–H bağının gerilme titreşim kipidir (Lucovsky v.d., 1983, Brandt v.d., 1992). Oksijen oranındaki artış ile, bir Si atomunun birden fazla sayıda O atomuyla bağ yapma olasılığı artar.

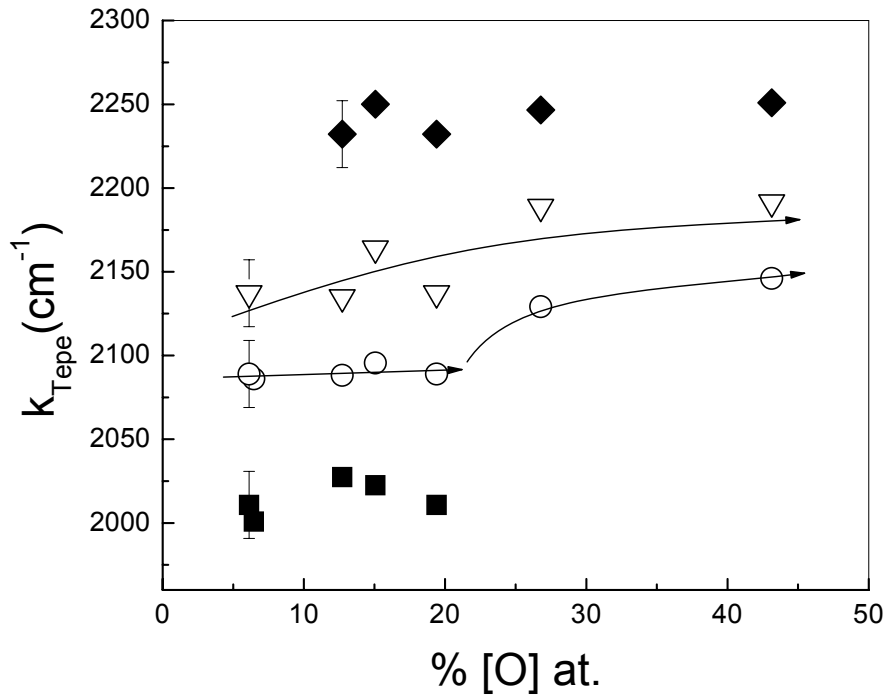
Şekil 4.7'de 2000cm⁻¹ ve 2160cm⁻¹ soğurma tepelerinin [O] ile değişimi görölmektedir. [O]<%20at. durumu için hata sınırları içinde değişmediği söylenebilir. Benzer gözlem, Lucovsky v.d.(1983) tarafından yapılmıştır. 2160cm⁻¹ tepesinin alanında, yaklaşık [O]<%20at. için belirgin bir değişim yoktur. Bu bandın oluşumunda Si–H₂ yapısındaki Si atomuna geri bağlı oksijen atomları etken olduğundan, oksijen oranının daha da artırılması ile Si atomunun yaptığı dörtlü bağların O atomları ile kurulma olasılığı artar; dolayısıyla Si–H₂ bağı kurulma

olasılığı azalır. Yaklaşık %30at. oranından daha yüksek oksijen derişimlerinde 2160cm^{-1} soğurmasının hızla azalmasının nedeni budur.



Şekil 4.8 2250cm^{-1} ve 2100cm^{-1} soğurma tepelerinin altında kalan alanın, örneklerin içerdği oksijen miktarı ile değişimi. Oklar değişimin izlenebilmesi içindir.

2250cm^{-1} ve 2100cm^{-1} dalgasayılarında gözlenen iki KA soğurma tepesinin [O] ile değişimi, Şekil 4.8.'de, çizilmiştir. 2250cm^{-1} tepesi, düşük oksijen derişimlerinde hiç gözlenmemiştir. Ancak $[\text{O}] > \%15\text{at.}$ olduğunda hızlı bir artışla ortaya çıkar. Yapıya katılan O atomlarının sayısı arttıkça, Si atomuna geri bağlanmış üç tane O atomunun olma olasılığı da artar. Bu yapıya ilişkin, Si-H bağının gerilme titreşim kipi soğurma tepesi altında kalan alan, [O] ile artar. 2100cm^{-1} soğurma tepesi ise Si-H₂ yapısındaki Si atomlarına geri bağlanmış O atomu sayısının artmasıyla ortaya çıkar. Düşük [O] için, 2100cm^{-1} soğurma tepesinin şiddeti de hızla artar. Ancak, ortalama oksijen derişimlerinden ($[\text{O}] > \%30\text{at.}$) sonra, artış doyuma döner. Şekil 4.8'den, veri sayısı ve dağılımı yetersiz olmasına karşın, yaklaşık $[\text{O}] = \%40\text{at.}$ oranında, H-Si yapısına geri bağlı üç O atomu bağlanma olasılığının, H₂-Si yapısına geri bağlı iki O atomu olma olasılığı birbirine eşit olduğu sonucu çıkarsanabilir.



Şekil 4.9 Si-H bağına ait soğurma tepelerinin konumlarının, örneklerin içerdiği oksijen miktarı ile değişimi. Oklar değişimin izlenebilmesi içindir.

Öte yandan, O atomunun, Si-H ve Si-H₂ bağlarına ait KA çınlaç kiplerini etkilemesi sonucunda tepe konumları yüksek dalgasayılarına kaymaktadır (Şekil 4.9). Düşük ve yüksek oksijen içeren örneklerde görülen iki soğurma tepesinin, 2000cm⁻¹ (H-Si-Si₃) ve 2250cm⁻¹ (H-Si-O₃) konumları hemen hemen hiç kaymamaktadır. Bu iki kip, iki uç şekillenim sınırını temsil ettiğinden soğurma tepesinin kayması beklenmemelidir. Düşük miktarda oksijen içeren örneklerde 2250cm⁻¹ tepesinin ve yüksek miktarda oksijen içeren örneklerde 2000cm⁻¹ tepesinin şiddetleri oldukça azdır. Ortalama oksijen içeren örneklerde ise bu iki tepenin şiddetleri artar ve azalır. Buna karşın H-Si ve H₂-Si bağlarının soğurma tepeleri geri bağlanan O atomu sayısının artışına bağlı olarak yüksek dalgasayılarına kayar. Kaymanın asıl nedeni ise, KA soğurma tayfını belirleyen ve birbiriyle çakışan çınlaç eğrilerinden birisinin şiddetinin azalırken diğerinin artması olarak yorumlanabilir.

Küme 1 örneklerde 2000cm⁻¹ dalgasayısı ve çevresinde, KA tayfı oldukça gürültülü gözlemlendiğinden benzer bir inceleme yapılamamıştır.

4.2. a-SiO_x:H Örneklerde Fotolüminesans

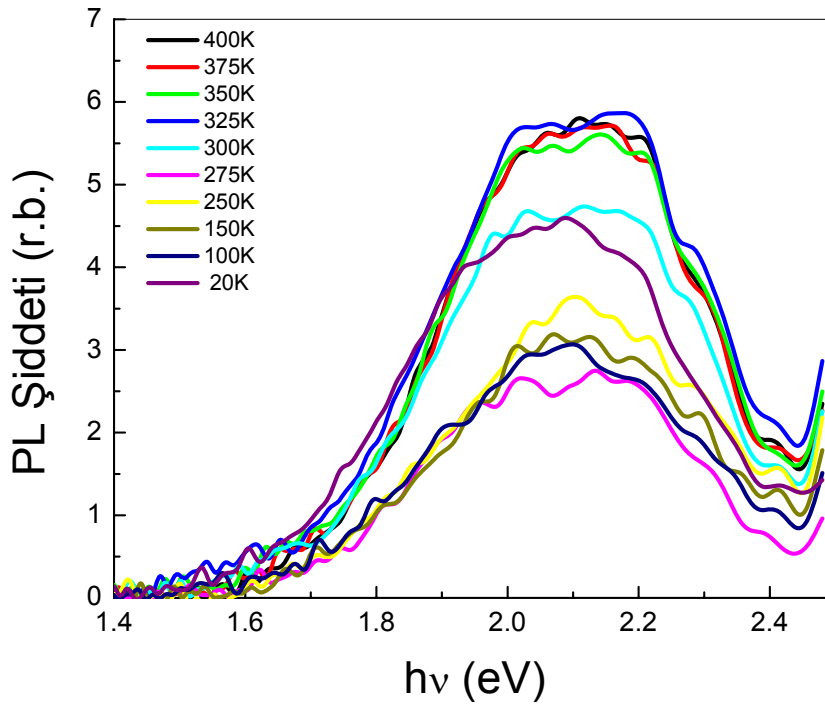
Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum-oksijen alaşımlarında fotolüminesans işleyişinin incelenbilmesi için farklı miktarda oksijen içeren iki örnek kümesi hazırlamıştır. Bu örneklerde fotolüminesans ölçüm sıcaklığının ve uyarıcı ışık şiddetinin işlevi olarak ölçülmüştür. Hazırlama sonrasında yapılan tavlamanın fotolüminesansa etkisi de incelenmiştir.

4.2.1. Küme 1 örneklerinde fotolüminesans

Küme 1'deki örnekler, kesilmiş alttaş parçaları üzerine büyütülmüş ve hazırlama sonrasında parçalar, 400, 600 ve 800°C'de 30d tavlammıştır. Hem tavlanan örnekler hem de tavlammamış örnekler için, 20-420K sıcaklık aralığında fotolüminesans deneyleri yapılmıştır. Şekil 4.10 ile Şekil 4.14 arasında sırasıyla aSiO₁₃, aSiO₁₅, aSiO₁₆, aSiO₁₇ ve aSiO₁₈ adlı örneklerin, tavlammamış parçalarından ölçülen fotolüminesans tayfları verilmiştir. a-SiO_x:H örneklerin, içerdiği oksijen derişiminin artması ile yasak enerji aralığının arttığı Şekil 4.5'te gösterilmişti. Bazılarının yasak enerji aralığı daha küçük olmasına karşın, örneklerin hepsi –içerdiği oksijen derişiminden bağımsız olarak- yaklaşık 2,1eV civarında tepe vermektedir. Küme 1 örneklerinde gözlenen ikinci fotolüminesans bandının tepe konumu örneğin yasak enerji aralığı ile değişmektedir. 2,1eV bandının yanında, tüm örneklerde düşük sıcaklıklarda görülen bu ikinci bandın enerjice belli bir konumu olmaması nedeniyle, bazı örneklerin 2,1eV fotolüminesans bandı ile çakışabilmektedir.

aSiO₁₃₋₁₈ örnekleri, farklı gaz akış hız oranlarında ($a[\text{CO}_2]/(a[\text{CO}_2] + a[\text{SiH}_4])$) hazırlanmaları nedeniyle birbirlerinden farklı miktarda oksijen içermektedir. Yapıya giren oksijen miktarının değiştirilebilmesi için $a[\text{CO}_2]$ ayarlanmış, toplam akış hızı değişmez tutulmak üzere $a[\text{SiH}_4]$ değiştirilmiştir. Oksijen miktarını artırmak için $a[\text{CO}_2]$ artırıldığında, a-SiO_x:H yapının kurulabilmesi için gerekli Si atomlarının sayısı, $a[\text{SiH}_4]$ akış hızı azaltıldığından, filmin daha hızlı büyümesinde yetersiz kalacaktır. Bu nedenle, diğer tüm koşulları aynı tutulmuş ve aynı sürede yapılmış örneklerde [O] arttıkça film kalınlıkları da azalmaktadır (Bacioğlu v.d., 2005a).

Farklı oksijen derişimlerine sahip örneklere ait fotolüminesans şiddetleri de farklılık gösterecektir. Buna ek olarak ince filmin kalınlığı da fotolüminesans sinyal biçimi üzerinde etkiye sahiptir: Örneğin kalınlığı ve kırma indisine bağlı olarak, film-vakum ve film-alttaş arayüzeyleri arasında çoklu yansımalar gerçekleşebilir. Çoklu yansımalarla uğrayan fotolüminesans tayfının belirli dalgaboylarında şiddeti artar bazılarında ise azalır. Çoklu yansımalar nedeniyle, çizilen bazı fotolüminesans tayflarında da görülebilen, eşaralıklı foton enerjilerinde şiddet saçakları oluşur⁴. Farklı kalınlık ve oksijen derişimine sahip a-SiO_x:H örneklerde, gerek fotolüminesans şiddeti ve gerek ince film içinde gerçekleşen çoklu yansımalar nedeniyle fotolüminesans tayfının yeniden biçimlenimi farklılık gösterecektir. Film kalınlığına bağlı yeniden biçimlenim, fotolüminesans tayfında çoklu yansımalar nedeniyle ortaya çıkan saçakların sayısını ve sıklığını değiştirir.



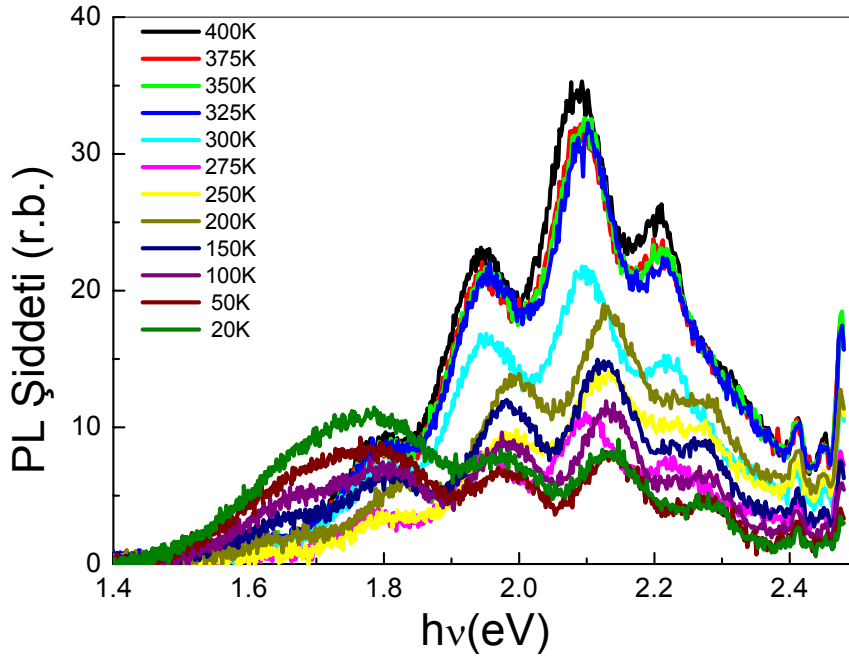
Şekil 4.10. aSiO13 ([O]= 53,3at., d=750nm) örneğinin sıcaklığa bağlı fotolüminesans tayfları.

53,3at. oksijen oranına sahip aSiO13 örneği, oda sıcaklığında, özelliiksiz bir 2,1eV bandı göstermektedir. Sıcaklığın düşürölmesi ile bu bandın sönümü

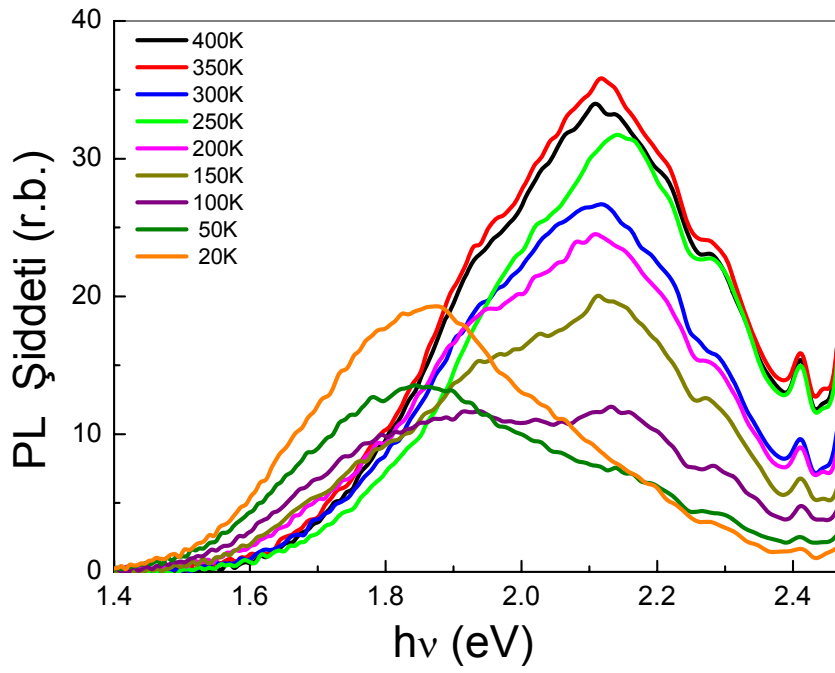
⁴ İnce filmin arayüzeyleri (film-vakum ve film-alttaş) arasında gerçekleşen çoklu yansımalar ile fotolüminesans tayfının yeniden biçimlenmesi, Fabry-Perot mikrovuk etkisi yaklaşımı ile 5. Bölüm'de ayrıntıyla incelenecektir.

yavaşlayarak durmuş ve 20K'de biraz daha düşük foton enerjisinde ve şiddet olarak 300K'dekine denk bir fotolüminesans tayfı vermiştir. Şiddetin sıcaklığa bağlılığının düşük ve yüksek sıcaklıklarda farklılık göstermesi, hemen hemen aynı foton enerjisinde konumlanmış iki bandın olabileceği anlamını taşımaktadır. Benzer gözlem aSiO18 örneği için de yapılmıştır (Şekil 4.14). aSiO18 için 200K'nin altındaki tüm sıcaklıklarda şiddet hiç değişmiyor gibi görünse de, düşük sıcaklıklarda görülen fotolüminesans bandının enerjice yaklaşık 2,1eV'de tepe yaptığı ve şiddetindeki artışın 2,1eV bandının şiddetindeki azalmayı karşıladığı gözlenmiştir.

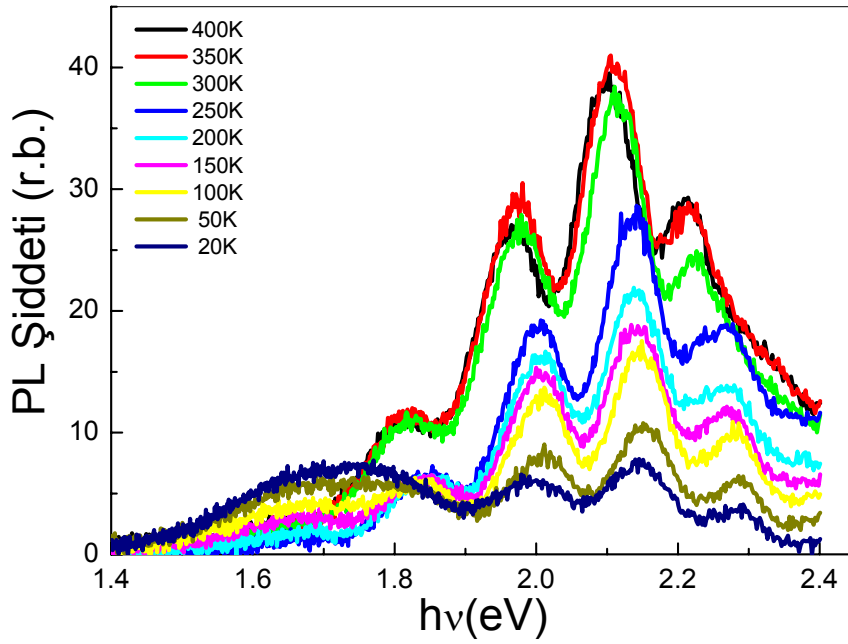
Daha düşük oksijen derişimine sahip diğer üç örnekte görülen bu ikinci bant daha düşük foton enerjilerinde tepe yapmaktadır. 20K sıcaklığında gözlenen en yüksek şiddet, 2,1eV bandının en büyük şiddetinin yarısından daha küçük kalmaktadır. Sıcaklık bağıllığı ise diğer örneklerdekiyle benzerlik taşımaktadır. Ancak 20K sıcaklığında bile 2,1eV bandı tamamıyla sönmüş değildir. Bu etki özellikle iki fotolüminesans bandının üst üste gelmediği örneklerde daha belirgindir.



Şekil 4.11. aSiO15 ([O]= 12%at. d=1875nm) 20-400K aralığında fotolüminesans tayfları.



Şekil 4.12. aSiO16 ([O]= %26,2at., d=1090nm) 20-400K aralığında fotolüminesans tayfları.

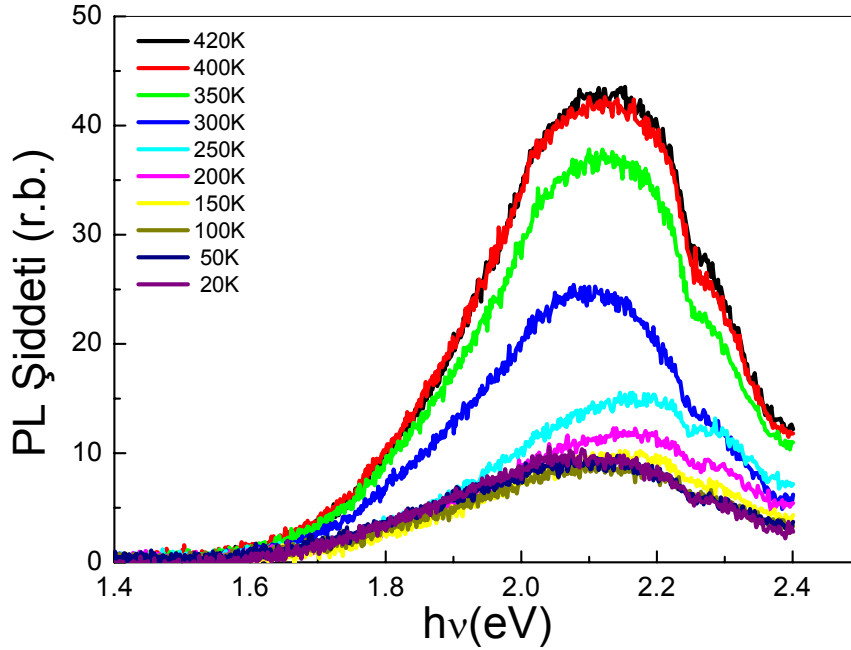


Şekil 4.13. aSiO17 ([O]=%35,0at., d=850nm) 20-400K aralığında fotolüminesans tayfları.

2,1eV bandı oksijen derişiminden bağımsız olarak tüm örneklerde görülmüştür. Hem fotolüminesans bandının tepe konumunun oksijen miktarından bağımsız

olması hem de yasak enerji aralığından daha yüksek foton enerjilerinde dahi fotolüminesans göstermesi (Bkz. Şekil 4.15), sinyalin iletkenlik ve değerlik bant uzantıları arasında gerçekleşen elektron-deşik (e-d) çifti ışımali yeniden birleşmesinden daha çok başka bir fotolüminesans işleyişinin olabileceği izlenimi vermektedir.

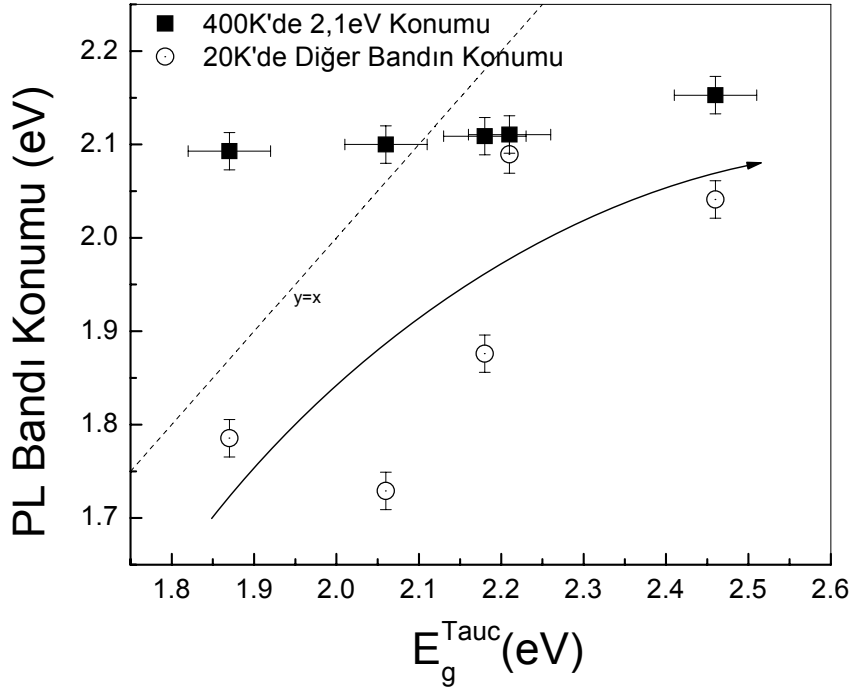
Sıcaklığın değişmesi ile birbirine zıt davranış gösteren fotolüminesans tayfları bütün örneklerde belirgindir. Yüksek sıcaklıklarda 2,1eV değerinde şiddetli fotolüminesans tepesi verirken sıcaklığın azalması ile bu bandın şiddeti de azalmaktadır. Yaklaşık 150K'nin altına inildiğinde 2,1eV bandı etkisini önemli ölçüde yitirmekte yeni bir fotolüminesans tepesi ortaya çıkmaktadır.



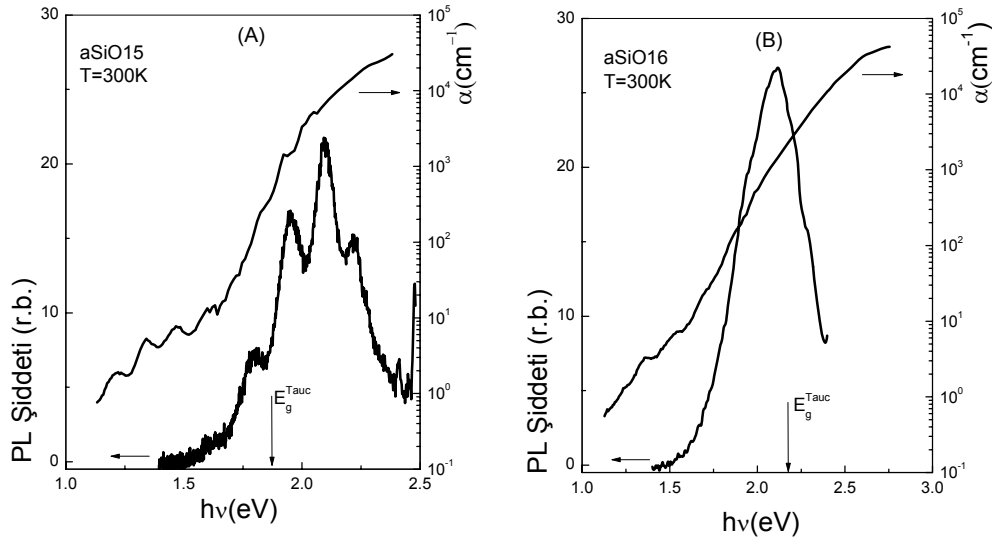
Şekil 4.14. aSiO18 ([O]= %58,4at., d=1255nm) 20-420K aralığında fotolüminesans tayfları.

Düşük sıcaklıklarda ortaya çıkan bu ikinci bandın enerjice konumu örnekten örneğe değişmekte, şiddeti ise azalan sıcaklıkla artmaktadır. Bu iki bandın şiddetlerinin en yüksek olduğu sıcaklıklarda –ki bu sıcaklıklar 2,1eV bandı için 400K, diğer bant için 20K alınmıştır- tepe konumu enerjilerinin, örneklerin yasak enerji aralıklarına bağlı değişimi Şekil 4.15'te gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, hazırlanan bütün a-SiO_x:H örneklerde, örneğin yasak enerji aralığından bağımsız

olarak, 2,1eV bandı çok az bir değişim göstermektedir: 0,1eV/eV. Bu değişimin nedeni örneklerin soğurma katsayısı tayflarının birbirinden farklılık göstermesi olabilir: Yasak enerji aralığı küçük olan örneklerde 2,1eV bandının konumu eğim=1 çizgisinin üzerinde kalır. Bu durumda 2,1eV'de örneğin soğurma katsayısı oldukça büyüktür. Daha büyük enerjilerde soğurma artar ve fotoluminesans sinyalinin de soğurulması beklenmelidir. Fakat, daha büyük yasak enerjili örneklerde, 2,1eV bandı eğim=1'in altında kalacağından soğurma katsayısı tayfı, fotoluminesans sinyalinin şeklini değiştirmeye yetecek kadar etkiye sahip değildir. Bu nedenle 2,1eV konumu değişmeden kalır. Bütünleyici olması için örneklerden iki tanesinin, 300K fotoluminesans ve soğurma katsayısı tayfları, Şekil 4.16.'de üst üste çizilmiştir.



Şekil 4.15. İki fotoluminesans bandının tepe konumlarının E_g^{Tauc} ile değişimi. Kesikli çizgi eğim=1 doğrusudur. Ok ise değişimin izlenebilmesi içindir.



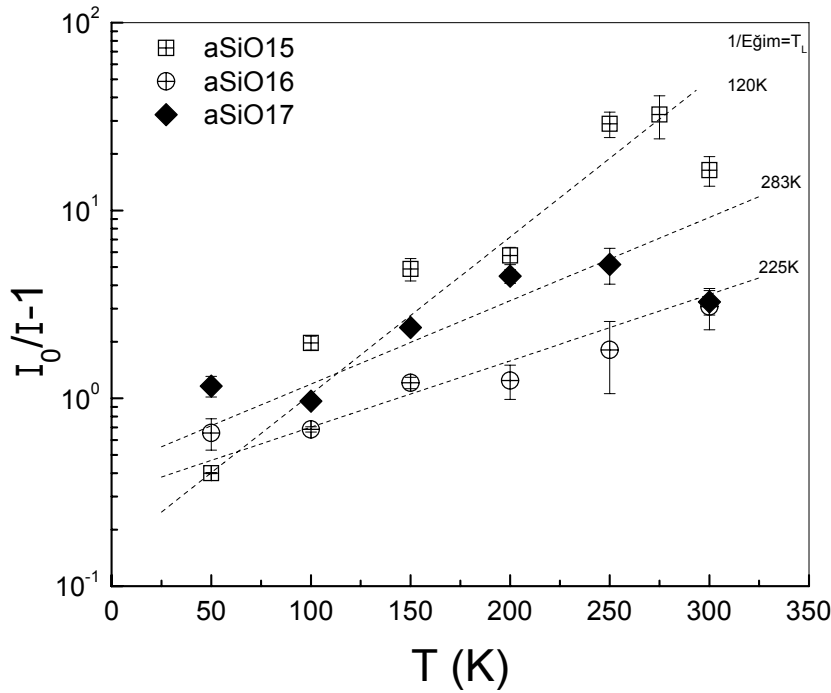
Şekil 4.16. aSiO15 (A) ve aSiO16 (B) örneklerinin 300K fotolüminesans ve soğurma katsayısı tayfları. Örneklerin yasak enerji aralıkları yatay eksenler üzerine işaretlenmiştir (Bacioğlu v.d., 2005c).

Burada optik soğurma katsayısı ölçümleri sabit fotoakım yöntemi (CPM) ve optik geçirgenlik verisinden hesaplanmıştır (Bacioğlu, 2002). Şekil 4.15'te içi boş yuvarlaklarla çizilen fotolüminesans bandı tepe konumları ise yasak enerji aralığının artışı izlemekte ve sürekli eğim=1 çizgisinin altında kalmaktadır. Hem bu gözlemler hem de ancak düşük sıcaklıklarda ortaya çıkıyor olması nedeniyle, bu bandın hidrojenlendirilmiş amorf silisyumda gözlenen fotolüminesans davranışıyla benzerlik taşıdığı sonucu çıkartılabilir (Street, 1991, Morigaki, 1999). Bu durumda, tepe konumu örnekten örneğe değişen bu fotolüminesans bandı, e-d çiftlerinin “bant uzantıları arasında yeniden birleşmesi” olabilir. Şekil 4.15'te bant uzantıları arası yeniden birleşme verisi 20K için hesaplanan tepe konumlarına aittir. 20K için yasak enerji aralığının artması gerekecektir. Yasak enerji aralığındaki sıcaklığa bağlı değişimi sözü edilen değişimlere oranla daha etkisiz kalacağından göz ardı edilmiştir. Öte yandan daha fazla oksijen içerdiklerinden, büyük yasak enerjili örneklerin bant uzantıları da daha geniş olacaktır (Bacioğlu, 2002). Yasak enerji aralığı arttıkça, yeniden birleşme daha derin tuzaklarda yakalanan taşıyıcılar arasında gerçekleşeceğinden, fotolüminesans bandının konumu yasak enerji aralığındaki artışa koşut artamaz, eğim=1 doğusundan uzaklaşır (Şekil 4.15).

Küme 1 örneklerinde gözlenen iki fotolüminesans bandının çıkış noktalarının ve sıcaklığa bağlı davranışının birbirinden farklılık göstermesi nedeniyle iki farklı alt başlık altında incelenecektir.

4.2.1.1. Bant uzantıları arası yeniden birleşme bandı

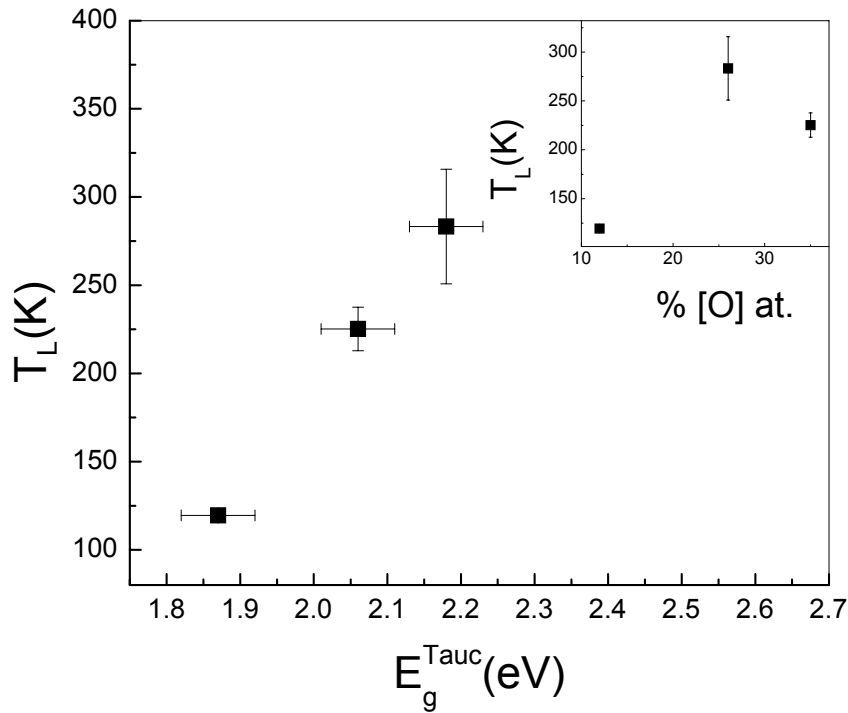
Bant uzantıları arası ışımalı yeniden birleşme bandının sıcaklığa bağlılığı Eş. 2.64'te verilen sıcaklık bağlılığı ile benzerliğinin tartışılması için üç farklı örnek için fotolüminesans şiddetlerinin sıcaklık bağlılığı, Şekil 4.17'de çizilmiştir. Bu grafik çizilirken 20K'deki PL şiddetinin en büyük olduğu kabul edilmiş ve I_0 olarak alınmıştır. Çizilen grafikten I^{-1} sıcaklığa üstel olarak bağlıdır denilebilir. Buradan, T_L değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.17. Bant uzantıları arası yeniden birleşme fotolüminesans bandının şiddetinin sıcaklıkla değişimi.

Hesaplanan T_L değerlerinin Şekil 4.18'de yasak enerji aralığına göre değişimleri, içşekilde ise [O]'ya göre değişimleri, üç örnek için çizilmiştir. Bazı örnekler için sözü edilen iki bant, yasak enerji aralıklarının içerdikleri oksijen derişimi ile değişimi nedeniyle, aynı enerji konumuna (2,1eV) rastlamaktadır. O nedenle, bu iki örneğe ait veri kullanılamamıştır. T_L ışımalı ve ışımasız yeniden birleşme

hızlarının oranının bir göstergesidir (Kanemitsu, 2002) ve büyüdükçe fotoluminesansın ısıtılma hızı azalır (Sasaki, 2003). T_L 'nin a-Si:H için değeri yaklaşık 25K'dir (Street, 1991). Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum karbon alaşımlarında ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$), yapıdaki karbon oranı arttıkça T_L yüksek sıcaklıklara doğru kayar (Street, 1991). $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ ince filmlerde de, artan oksijen oranı ile T_L 'nin yüksek sıcaklıklara kayması gözlemi, $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ örneklerdeki karbon artışına ilişkin gözlemle benzerdir.



Şekil 4.18. T_L 'nin Tauc enerji aralığına göre değişimi. İç şekilde, T_L 'nin [O] ile değişimi.

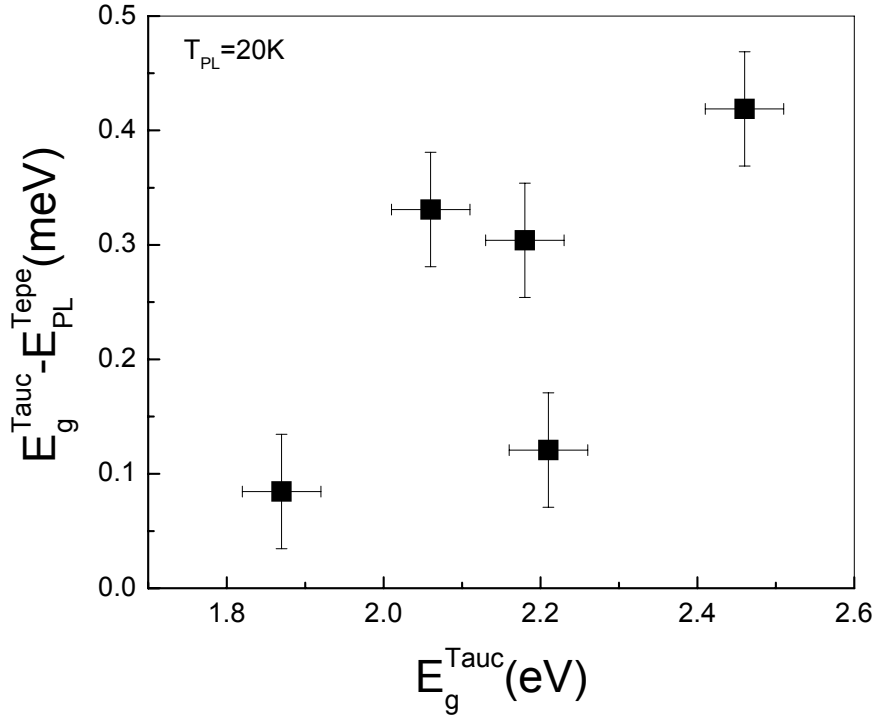
a-Si:H yapıya alaşım yapmak amacıyla eklenen elementler (O, C ya da N gibi; Ge gibi Si atomuna zayıf bağ yapan atomlar hariç) Si-Si bağına oranla daha kuvvetli bağlar yaparlar. Bunun sonucunda mobilite aralıkları a-Si:H'ninkine oranla daha büyüyecektir. Mobilite aralığının genişlemesine koşut olarak, bant uzantıları da genişleyecektir. Bant uzantılarının genişlemesi, taşıyıcıların sürüklenme mobilitelerinin azalmasına neden olur (Bacıoğlu 2002, Bacıoğlu v.d., 2005d). Bu nedenle, daha derinlere termalize olan taşıyıcıların ışımasız yeniden birleşme ömür süreleri artar. Işımasız yeniden birleşme hızının ısıtılı yeniden birleşme hızı ile kıyaslanabilir büyüklükte olması daha yüksek sıcaklıklarda fotoluminesans

gözlenmesine olanak tanır. Diğer bir deyişle fotolüminesansın ısıl sönümü durur. Şekil 4.18’de verilen $T_L - E_g^{Tauc}$ ve $T_L - \%[O]$ at. değişimlerinde T_L ’nin artışına, bant uzantıları arasındaki yeniden birleşme fotolüminesans bandının şiddeti üzerindeki ısıl sönümün etkisini yitirmesi gözle bakılabilir.

Şekil 4.15’te verilen, bant uzantıları arası ışımalı yeniden birleşme bandının tepe konumunun T_{auc} enerji aralığıyla değişimi grafiğinden yola çıkarak fotolüminesans tepe enerjisinin T_{auc} enerji aralığından ne kadar saptığı bulunabilir. Hesaplanan Stokes kayması enerjilerinin T_{auc} enerji aralığına göre değişimi Şekil 4.19’da çizilmiştir. Bant uzantıları arasındaki ışımalı birleşmenin en yüksek şiddetinin 20K’de ölçüldüğü göz önüne alınmış ve Stokes kayması hesaplanırken bu değerler kullanılmıştır. Öte yandan bantların ve bant uzantılarının sürekli dağılımı nedeniyle, soğurma sürekli enerji dağılımları arasında olacaktır. Bunun sonucunda Stokes kayması için Şekil 2.17’de verilen soğurma eğrisi tanımlanamaz (Street, 1991); yerine, düşük enerjilerde benzerlik taşıyan ancak $E^*(= E_0 + W)$ ’dan daha büyük enerjilerde artmaya devam eden bir soğurma tayfı tanımlanmalıdır. Soğurma tayfı CPM gibi başka bir deneysel ölçü ile bulunabilir (Bacıoğlu, 2002). Bu durumda, soğurma tepe enerjisi için tepe enerjisi tanımına karşılık, basit bir yaklaşımla, T_{auc} enerji aralığı alınabilir. Giorgis v.d. (2000) bu enerji değerini soğurma katsayısının 10^4 cm^{-1} ’e ulaştığı foton enerjisi olarak almıştır. Şekil 4.19’da çizilen Stokes kaymaları 300K’de yapılmış optik geçirgenlik deneyi verisinden hesaplanan T_{auc} enerjileri kullanılmıştır. 20K’de T_{auc} enerji aralığında gerçekleşecek artışın Stokes kaymasına getireceği değişimin çok az olması ve soğurma tepe enerjisinin T_{auc} enerjisi olarak alınmasında yapılan hata yanında yok sayılabileceği düşünülerek, Stokes kaymasının yasak enerji aralığı ile değişimi anlaşılması hedeflenmiştir. Stokes kaymasının $[O]$ ile değişimi Şekil 4.20’de çizilmiştir.

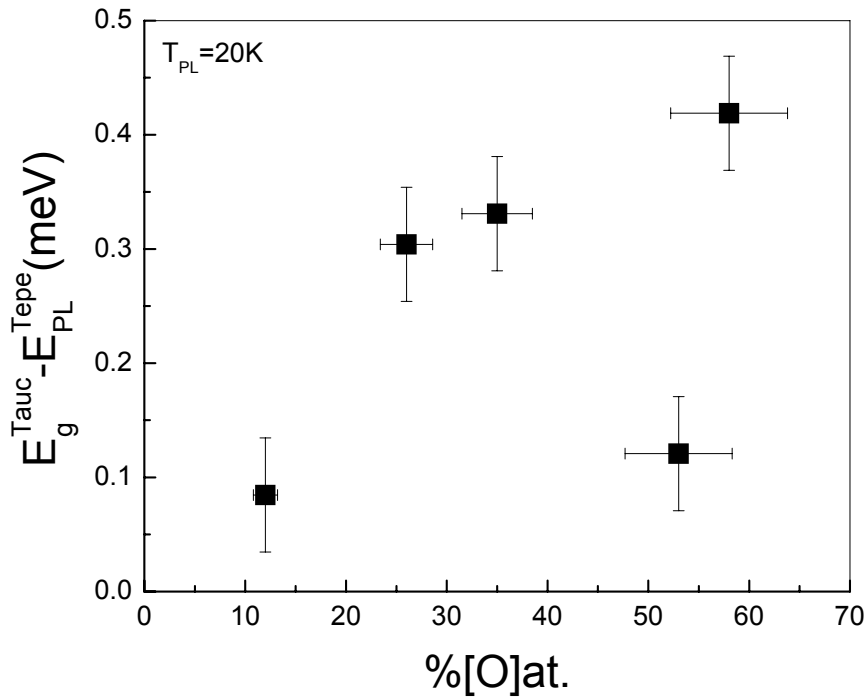
a-SiO_x:H örneklerin içerdiği oksijen oranı arttıkça, a-Si:H yapının kısa erimli düzenindeki bozulma da artacaktır. Düzensizliğin artması ile fonon enerji dağılımı aralığı ve dolayısıyla elektron-fonon etkileşmesi de artar. Stokes kaymasının asıl nedeni budur. Bir başka anlatım biçimiyle, yapıya giren oksijen atomları yerel bant uzantılarının genişlemesine neden olur. Işımalı yeniden birleşme bant uzantıları arasında gerçekleşecektir. Bant uzantılarına termalize olan yük taşıyıcılar derin

yerelleşmiş enerji düzeylerinde, ışımasız ömür sürelerinin uzaması nedeniyle, tuzaklanabilirler. Geçişler derin yerelleşmiş enerji düzeyleri arasında olacağından; bant uzantıları genişledikçe gözlenen fotolüminesans tepe enerjisi, mobilite enerji aralığı ile aynı oranda artmaz. Tauc enerji aralığıyla, fotolüminesans tepe enerjisi arasındaki farkı Stokes kaymasının bir göstergesidir.



Şekil 4.19 aSiO13-aSiO18 örneklerinde ölçülen fotolüminesans verisinden hesaplanan Stokes kaymasının Tauc enerji aralığı değişimi.

Şekil 4.19 ve 20'deki grafiklerde, değişim eğilimi hem Tauc enerji aralığıyla hem de oksijen derişimi ile artış yönünde olmasına karşın bir örneğe (aSiO13; $E_g^{Tauc} = 2,21\text{eV}$; $[O] = \%53\text{at.}$) ait Stokes kayması, genel değişime ters düşecek biçimde azdır. Bu örneğe ait fotolüminesans şiddetinin düşük ve gürültülü olması; bant uzantıları arası fotolüminesans tepe enerjisinin yaklaşık 2,1eV foton enerjisine rastlaması nedeniyle, Stokes kayması hesaplanırken bulunan hata aralığının (sadece bu örnek için) kestirilenden daha büyük olması gerektiği söylenebilir.



Şekil 4.20 aSiO13-aSiO18 örneklerinde ölçülen fotolüminesans verisinden hesaplanan Stokes kaymasının [O] ile değişimi.

Stokes kayması ile bant uzantılarının genişlemesi arasındaki ilişki de incelenmiş ve Şekil 4.21’de çizilmiştir. Değerlik bandı uzantısı, Urbach enerjisi değerleri CPM deneyleri verisinden hesaplanmıştır. CPM tayfindan hesaplanan Urbach enerjisinin, iletkenlik bandı uzantısının daha dar olması nedeniyle (Robertson, 1985), değerlik bandı sönüm enerjisini vereceği kabul edilmiştir. Giorgis v.d. (2000) tarafından Eş 2.89 ile tanımlanan $\Delta E_{\text{Stokes}} - E_{V0}$ ilişkisi, stokiometri-altı örnekler için, doğrusal alınabilir. Doğrusal işlev ataması ile bulunan E_{V0} ’ın ΔE_{Stokes} ’u karşılama oranı 2,02 olarak hesaplanmıştır. Bu oran, a-SiN_x:H örnekler için, 5,23 ve a-Si_{1-x}C_x:H için 3,95 olarak belirtilmiştir (Giorgis v.d., 2000).

Giorgis v.d., (2000), Stokes kaymasını fotolüminesans tepe enerjisinin, amorf yarıiletkenlerde bir yasak enerji aralığı yaklaşımı olan E_{04} ’ten farkı olarak hesaplamışlardır. E_{04} soğurma katsayısı tayfının 10^4cm^{-1} ’e ulaştığı foton enerjisine eşittir ve Tauc enerji aralığından biraz daha büyüktür (yaklaşık 0,3eV kadar). Her örneğin soğurma katsayısı tayfı 10^4cm^{-1} ’e ulaşmadığından, a-SiO_x:H örneklerin yasak enerji aralığı tanımı olarak Tauc kullanılmış ve Stokes kaymasının hesaplanmasında Tauc enerjisi kullanılmıştır. Çizelge 4.3.’te, örneklerin E_g^{Tauc} ve

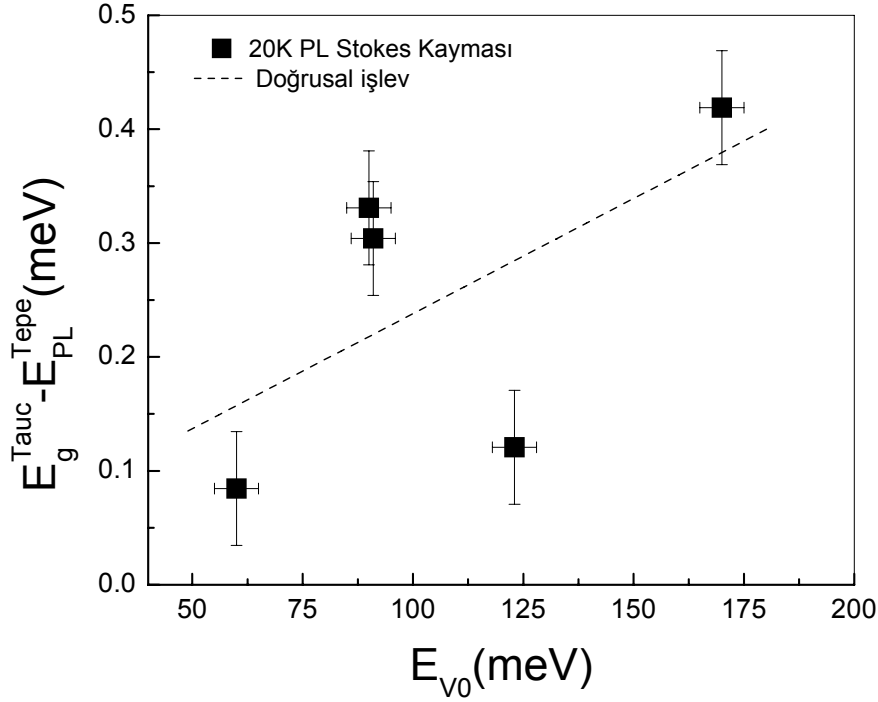
E_{04} yasak enerji aralıklarının ve CPM deneyinden hesaplanan Urbach enerjisi (E_{V0}) ve kusur yoğunluğu (N_D) verilmiştir.

Çizelge 4.3 Küme 1 örneklerinin yasak enerji aralıkları ve Urbach enerjileri ile kusur yoğunlukları.

Örnek Adı	%[O] at.	E_g^{Tauc} (eV)	E_{04} (eV)	E_{V0} (meV)	N_D ($\times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)
aSiO15	12	1,87	2,14	60	4
aSiO16	26	2,18	2,23	91	2
aSiO17	35	2,06	2,37	90	6
aSiO13	53	2,21	2,51	123	2
aSiO18	58	2,46	-	170	4

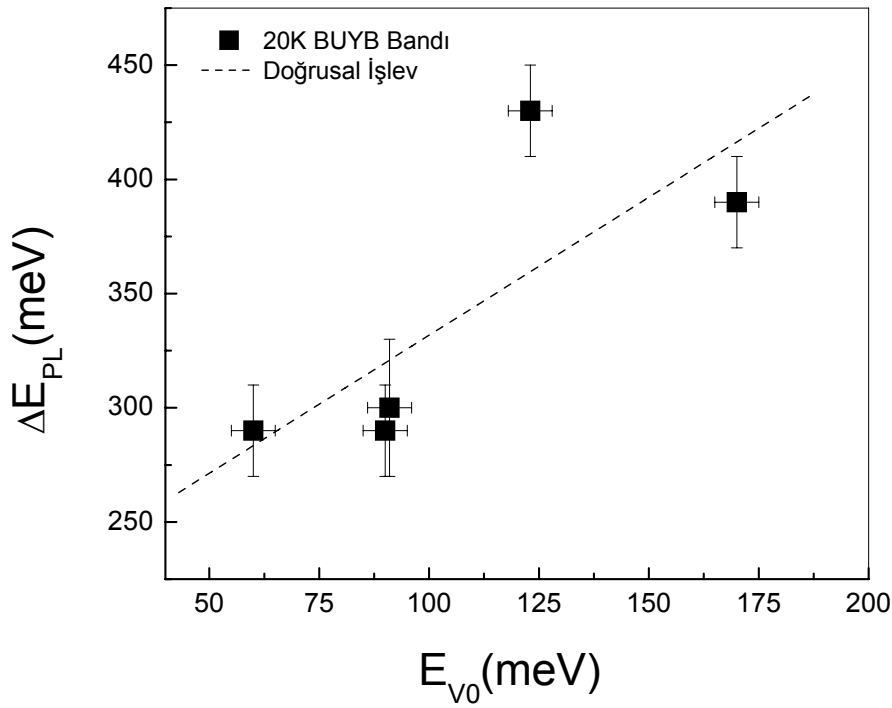
a-SiO_x:H örneklerin Stokes kayması, aynı Urbach enerjisine sahip diğer alaşımlara göre, E_{04} kullanılarak hesaplanmış olması durumunda dahi, daha azdır. E_{V0} 'a bağlı ΔE_{Stokes} artış hızı da yarı yarıya azdır. a-SiO_x:H malzemelerde kopuk bağ kusur yoğunluğu, Urbach enerjisinin artış hızıyla artmaz (Bacioğlu v.d., 2003), çünkü oksijen atomlarının, hidrojen gibi, kopuk bağ doyurma özelliği de vardır (Iftiqar, 1998). Yüksek oksijen derişimlerine sahip, geniş bant uzantılı a-SiO_x:H örneklerde fotoiletkenliğin varlığını koruyor olması ve fotoiletkenliğe dayalı bir ölçüm yöntemi olan CPM deneyi yapılabiliyor olması -ki Urbach enerjileri CPM ile bulunmuştur-, a-SiO_x:H örnekleri diğer a-Si:H alaşımlarından farklı kılar (Bacioğlu, 2002). Kusurlar fotolüminesansın sönümünde oldukça etkindir. Kusur yoğunluğu az olan a-SiO_x:H örneklerde bant uzantılarına doğru termalize olan taşıyıcıların kusurlar tarafından yakalanma olasılığı azalır. Bu durumda, toplam yeniden birleşme hızının belirlenmesinde, ışımalı yeniden birleşmelerin hızı daha etkindir. Yeniden birleşmelerin sayısının azalması ile sözde Fermi enerjilerinin mobilite kenarlarına, aynı alaşımlama oranına sahip diğer alaşımlara göre, daha yakın olmasını; bu ise Stokes kaymasının diğer alaşımlara göre daha küçük olmasına neden olur. Sonuçta, Stokes kayması elektron-fonon etkileşme enerji özdeğerinin daha küçük olması demek ise, a-SiO_x:H örneklerde elektronların örgüyle etkileşiminin daha zayıf olduğu ve O atomlarının derişiminin artması ile kısa erimli düzenin bozulmasına koşut olarak artmadığı söylenebilir. Stokes kaymasının hesaplanmasında stokiyometriye yakın örnekler için tanımlı E_g 2.91 ile, $\Delta E_{Stokes} - E_{V0}$ grafiğindeki değişime bir işlev atanabilirse elektron-deşik çiftleri

arasındaki ortalama uzaklık da kestirilebilir (Giorgis v.d., 2000). Ancak, veri sayısının yetersizliği ve verinin saçılması nedeniyle, benzer çalışma yapılamamıştır.



Şekil 4.21 a-SiO_x:H örneklerde, Stokes kaymasının Urbach enerjilerine göre değişimi.

Bant uzantıları arasındaki yeniden birleşmelerden oluşan fotolüminesans tayfının yarı genişliği bant uzantıları sönüm enerjilerine bağlıdır. Sözde Fermi enerjileri arasında kalan, dolu bant uzantıları düzeyleri arasındaki geçiş olasılığı fotolüminesans tayfının biçimini belirler. Şekil 2.24 ve 2.26'da kuramsal olarak bulunan fotolüminesans bandının, düşük enerjilere doğru uzayan bakışimsız yapıda olmasının nedeni, bant uzantılarının birbirinden farklı genişlikte olmasıdır. Deneysel fotolüminesans tayfında, 2,1eV bandıyla karışması nedeniyle, bakışimsız yapı ayırt edilememiştir. Ancak bu bant, yarı genişliğinin Urbach enerjisiyle değişimi bakış açısıyla da incelenmiştir. Şekil 4.22'de yarı genişliğin değişimi çizilmiştir. Bant uzantıları arası yeniden birleşme fotolüminesans bandının ölçülen şiddetinin 20K'de en büyük olması gerekçesiyle bu değerlendirme yapılırken 20K verisi kullanılmıştır.

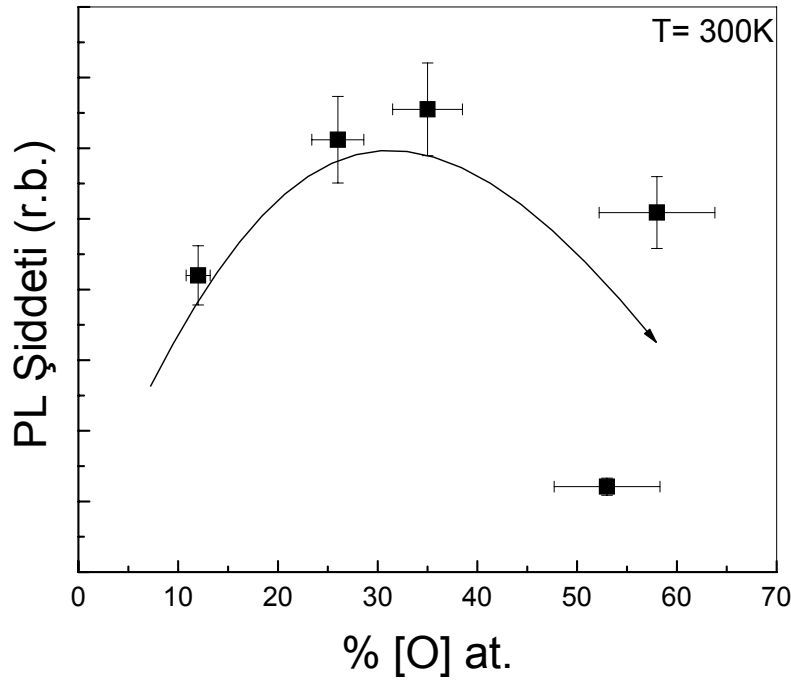


Şekil 4.22 a-SiO_x:H örneklerde, bant uzantıları arasındaki yeniden birleşmeden oluşan 20K fotolüminesans bandının yarı genişliğinin, Urbach enerjilerine göre değişimi.

a-SiO_x:H örneklerde yapıya giren oksijen atomlarının noktasal örgü düzensizliklerine neden olması, bant uzantılarının genişlemesine neden olur (Bacioğlu, 2002, Bacioğlu v.d., 2003). Bu gözlem diğer alaşımlarıyla benzerlik taşır (Street, 1991). Bant uzantılarının genişlemesi fotolüminesans bandının da yarı genişliğinin artmasına neden olur. a-SiO_x:H örneklerde 20K'de gözlenen fotolüminesans bandının yarı genişliği, beklendiği gibi, Urbach enerjisi ile koşut olarak artmıştır. Artma hızı, atanan doğrusal işlev sonucunda, 1,21 olarak hesaplanmıştır. Urbach enerjisinin sıfır olma durumu için ise $\Delta E_{PL} = 210\text{meV}$ olarak bulunmuştur. İyi nitelikte bir a-Si:H örneğin Urbach enerjisi 50meV mertebesinde olduğu düşünülürse, yarı genişlik yaklaşık 270meV olarak hesaplanabilir. $E_{V0} = 50\text{meV}$ alınarak fotolüminesans bandının yarı genişliği iki farklı yöntemle yaklaşık, 150-200meV olarak bulunmuştu (Bkz. Bölüm 2.3.3.7). Yarı genişliğin, Urbach enerjisiyle artış hızı, stokiyometri-altı a-SiN_x:H ve a-Si_{1-x}C_x:H örnekler için 2,73 olarak bildirilmiştir (Giorgis v.d., 2000).

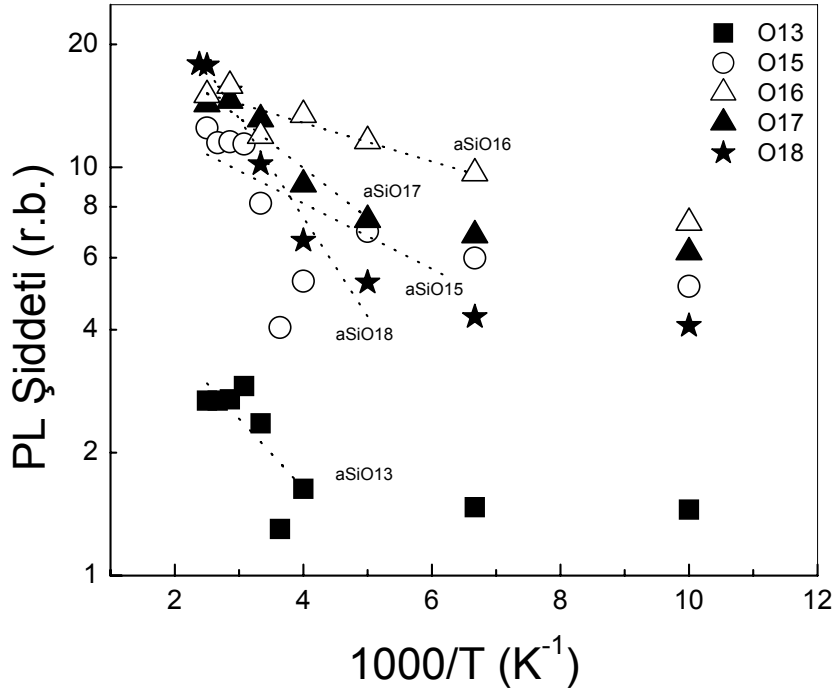
4.2.1.2. 2,1eV fotolüminesans bandı

2,1eV bandı, şiddetinin artan sıcaklıkla artan ve enerjice konumunun örneğin içerdiği oksijen derişiminden hemen hemen bağımsız olması (Şekil 4.15) nedeniyle farklı bir ışımalı yeniden birleşme işleyişi olduğu izlenimini vermektedir. Şekil 4.10 – Şekil 4.14. arasında çizilen fotolüminesans tayflarındaki 300K verisinin [O]’ya göre değişimi Şekil 4.23’te çizilmiştir. Bu grafikten, orta düzeyde oksijen içeren bir a-SiO_x:H ince filme ait 300K fotolüminesans şiddetinin görece olarak daha yüksek olacağı sonucu çıkartılabilir.



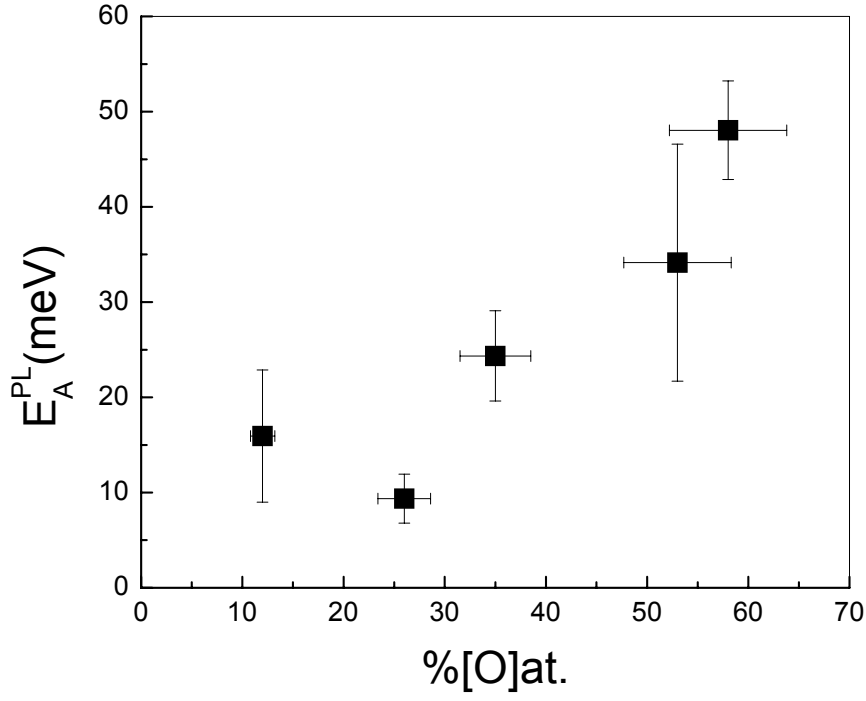
Şekil 4.23. aSiO₁₃-aSiO₁₈ (Küme1) örneklerinde 300K 'de gözlenen 2,1eV fotolüminesans bandının şiddetinin [O] ile değişimi. Ok izlenme kolaylığı için çizilmiştir.

2,1eV bandının, sıcaklıkla etkinleşme türü bir davranış gösterip göstermediğinin anlaşılması amacıyla, 1/T'ye karşılık fotolüminesans şiddetleri çizilmiştir (Şekil 4.24)

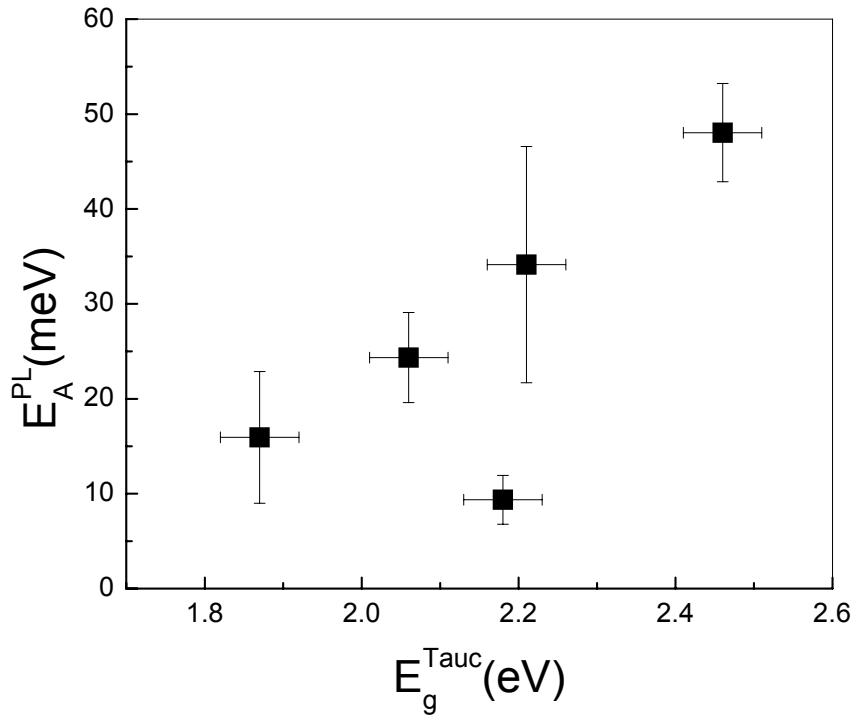


Şekil 4.24 aSiO13-18 örneklerinde 2,1eV fotolüminesans şiddetinin 1/T ile değişimi. Kesikli çizgiler etkinleşme enerjisi için atanan işlevleri göstermektedir.

Oda sıcaklığı çevresinde etkinleşme enerjileri (E_A^{PL}) hesaplanmıştır. Bazı örneklerin bant uzantıları arası yeniden birleşmelere ait fotolüminesans bantları 2,1eV ile çakışmaktadır. Bu nedenle, bu bandın 2,1eV bandı fotolüminesans şiddetine etkisini göz ardı edebilmek gerekçesiyle oda sıcaklığı temel alınmıştır. 2,1eV bandının sıcaklıkla etkinleşme enerjileri hesaplanmış ve [O] ile değişimi grafiği çizilmiştir (Şekil 4.25). Etkinleşme enerjisi yaklaşık [O]=%25at. için 10meV'in altında bir çukur göstermektedir. Yüksek oksijen derişimlerine gidildikçe 50meV'e kadar arttığı gözlenmiştir. Benzer biçimde etkileşme enerjileri Tauc enerji aralığı ile değişimi de Şekil 4.26'da çizilmiştir. Tauc enerji aralığının artması, 2,1eV fotolüminesans bandının şiddetindeki sıcaklığa bağlı artışın gerçekleşmesini zorlaştırmaktadır. Buradan, 2,1eV bandından sorumlu fotolüminesans merkezine ışımalı yeniden birleşecek taşıyıcıların aktarılması, düşük oksijen derişimlerinde daha kolay gerçekleşebileceği sonucu çıkartılabilir. Bu sonuçla düşük miktarda oksijen içeren örneklerde fotolüminesans şiddetinin en büyük olması beklenebilir. Ancak, bunun yanında, tüm örneklerdeki fotolüminesans merkezi yoğunluğu farklılık göstermelidir. 2,1eV bandı fotolüminesans şiddetini etkinleşme enerjisine bağlamak doğru değildir. Aynı zamanda küçük Tauc enerji aralığına sahip örneklerde şiddetin azalmasında bir başka etken de soğurmanın varlığıdır.



Şekil 4.25 aSiO13-18 örneklerinin fotolüminesans etkinleşme enerjilerinin [O] ile değişimi.



Şekil 4.26 aSiO13-18 örneklerinin fotolüminesans etkinleşme enerjilerinin E_g^{Tauc} ile değişimi.

2,1eV bandı, düşük enerjilere doğru uzayan bakışimsız yapıya sahip bir fotolüminesans eğrisidir. Bu gözlem, girişim saçağı göstermeyen örneklerin 200K'den yüksek sıcaklıklardaki tayfları incelenerek, daha belirgin bir biçimde doğrulanabilir. Bakışimsız yapı, fotolüminesans tayfının düşük enerji eteğinde gizlenmiş başka bir fotolüminesans tayfının varlığı ile mümkündür (Örneğin 1,9eV fotolüminesans bandı (Zhu v.d., 1998)). Saçaksız fotolüminesans gösteren örneklerde, birisi 2,1eV'de olmak üzere, iki Gauss işlevi atanmış ancak açık bir sonuca ulaşılamamıştır: İkinci fotolüminesans tepesi 1,8 ile 2,0eV arasında [O]'dan bağımsız bir konuma sahiptir. Örnek sayısındaki yetersizlik ve kesin bir enerji konumu belirlenememesi nedeniyle tezin geneli içinde sadece 2,1eV ve bant uzantıları arası yeniden birleşme bantlarına odaklanılmıştır.

2,1eV bandının sıcaklık ile etkinleşiyor olması, örneklerin yasak enerji aralığından bağımsız olarak, hep aynı enerjide tepe vermesi ve (her ne kadar düzenli bir bağlılık görülemese de) oksijen derişimi ile değişimi gözlemleri, bu bandın, taşıyıcıların bant uzantıları arasında yeniden birleşmesinden çok, başka bir lüminesans merkezinde yeniden birleşmenin gerçekleştiğinin izlerini taşımaktadır.

a-SiO₂ için tanımlanan bir oksijen yokluğu kusuru olan E'₈ merkezi, oksijen yokluğu kusurunu oluşturan Si-Si bağını oluşturan Si atomlarından birisi tarafından bir deşik yakalanması ile oluşur (Griscom ve Friebele 1986). Yüksüz durumunu deşik yakalayarak bozduğu için, E'₈ kusuru pozitif yüklüdür. Yüksüz oksijen kusurundaki Si-Si bağ uzunluğu yaklaşık 2,6Å kadardır. Deşik yakalanması ile Si atomları gevşer ve Si atomlarından birisi (değişti yakalayamayan), bağlı bulunduğu üç O atomuna doğru geri kaçar. Bu durumda Si-Si bağ uzunluğu 4Å'ya kadar büyüyebilir (Nicklaw, 2003). Pozitif yüklü E'₈ merkezi, a-SiO₂ değerlik bandından 2,1eV kadar bant içinde yerelleşmiş bir enerji düzeyi oluşturur (Nicklaw, 2003, Rink v.d.,1993). E'₈ pozitif yüklü merkez olması nedeniyle elektron tuzaklayabilir. Laboratuvarımızda hazırlanan örneklerin içerditi oksijen miktarı ve Tauc aralıkları birbirinden farklılık göstermesine karşın 2,1eV bandını konumun değişmemesi gözlemi ve a-SiO₂'de olası örgü kusurlarından birisi olan E'₈ merkezlerinden kaynaklanan lüminesansın yayınlanmış olması (Rink v.d., 1993, Götze v.d., 1999, Götze v.d.,2001), hidrojenlendirilmiş amorf silisyum-

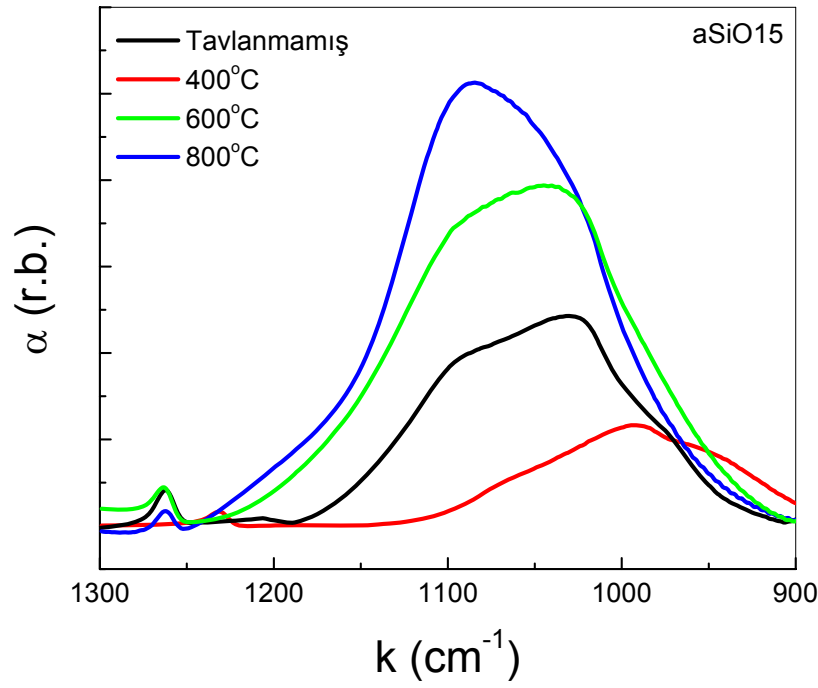
oksijen alaşımlarında iki fazlı yapının olabileceği sonucunu önermektedir: Ayrık fazlar modeli. Önerilen bu modele göre; E'_8 merkezleri ancak a-SiO₂ yapılar için tanımlı olduğundan, Si – O₄ dörtlü bağların kurulmuş olduğu a-SiO₂ adacıklar yapı içinde dağılmış olmalıdır.

Öte yandan a-SiO_x:H örneklerde elektriksel özellikler, örneğin içerdiği oksijen oranı ile hemen bozulmamaktadır (Bacioğlu, 2002, Bacioğlu v.d., 2003). Ayrık fazlar modeli eğer geçerliyse; elektriksel ve optik özellikler küçük Tauc enerji aralığına sahip a-Si:H ya da gelişigüzel dağılmış oksijen atomlarını içeren a-SiO_x:H tarafından belirlendiği söylenebilir. Buna göre a-SiO₂ adacıklar, a-SiO_x:H ya da a-Si:H örgü içerisine gelişigüzel dağılmış olmalıdır. 2,1eV bandının oluşumu ise; a-SiO₂ adacıklar içinde yer alan E'_8 merkezlerine ait yerelleşmiş enerji düzeylerine, a-SiO_x:H örgü içinden elektronların tünellemesi ve yeniden birleşmenin burada gerçekleşmesi biçiminde olabilir.

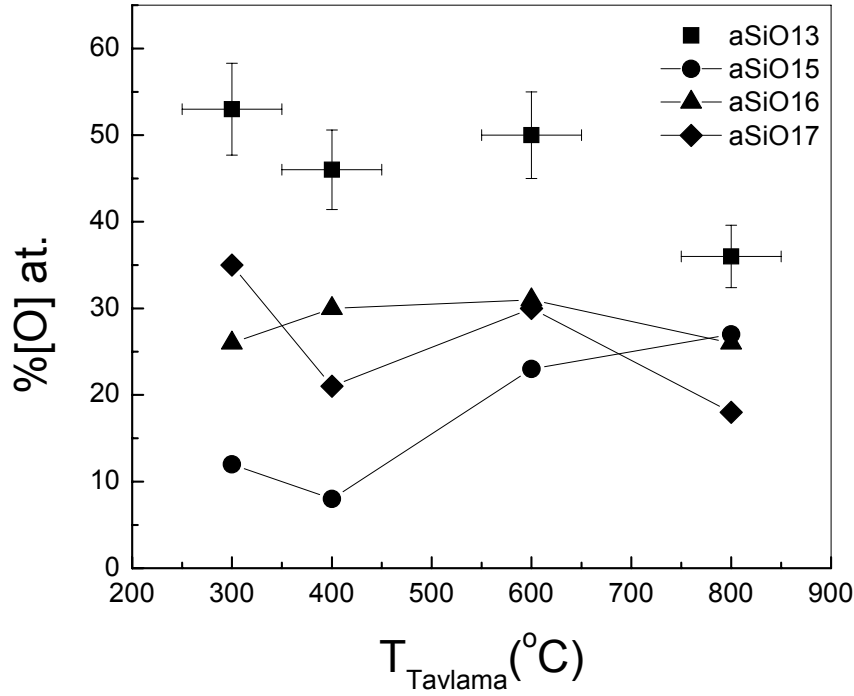
Ölçülen fotolüminesans tayflarında görülen ilginç bir özellik de ince filmin kalınlığına ve örneğin kırma indisine bağlı olarak yeniden biçimlenmesidir. Fotolüminesans sinyalinin üzerinde düzenli aralıklarla yayılmış, şiddet tepeleri ve çukurları oluşmaktadır. Fotolüminesans sinyalinin, ince filmin vakum ve alttaş arayüzeyleri arasındaki çoklu yansımaları ve girişimleri sonucunda oluştuğu düşünülen bu saçakların ayrıntılı tartışması bir sonraki bölümde yapılacaktır.

4.2.1.3 Hazırlama sonrası tavlama

Örneklerin hazırlama sonrası tavlama sürecinin fotolüminesans sinyaline etkisinin incelenmesi için, Küme 1 örneklerinden kesilen farklı parçalar 400, 600 ve 800°C sıcaklıklarda, 30d boyunca, vakum ortamında tavlama yapılmıştır. Tavlama işleminden sonra, yapıdaki oksijen miktarındaki değişimin belirlenebilmesi amacıyla FTIR; soğurma katsayısı ve Tauc yasak enerji aralığının belirlenebilmesi için optik geçirgenlik ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4.27'de aSiO15 ([O]=%12at.) örneğinde ve aynı örneğin tavlama sonrası parçalarında ölçülen FTIR verisinden elde edilen 1000cm⁻¹ dalgasayısı civarındaki soğurma eğrileri çizilmiştir. Şekil 4.28'de tavlama sıcaklığına bağlı olarak, hesaplanan oksijen derişimleri çizilmiştir. Tavlama sonucunda filmin alttaş yüzeyinden dökülmesi nedeniyle aSiO18 örneğine ait FTIR ve fotolüminesans verisi yoktur.

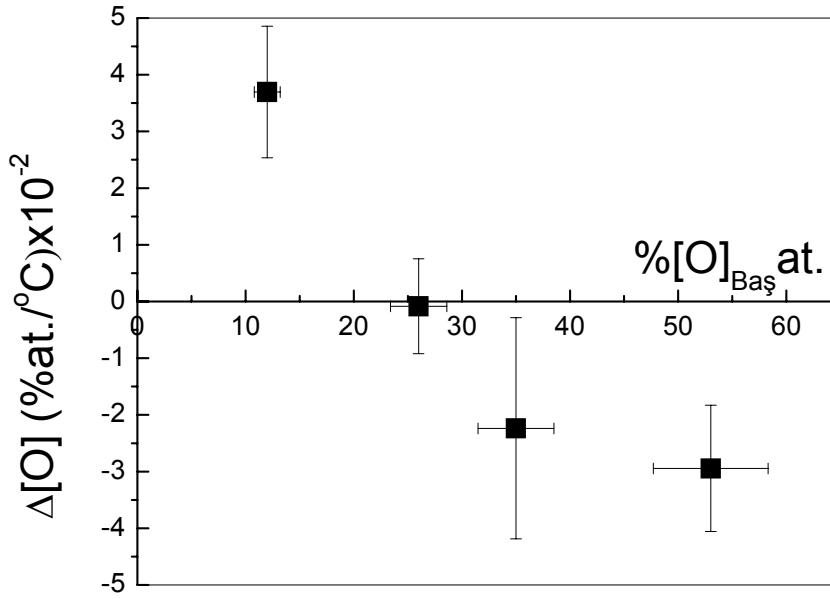


Şekil 4.27. aSiO15 ([O]=%12at.) örneğinde ve tavlanan parçalarında 1000cm⁻¹ ve civarında KA soğurma grafiği.



Şekil 4.28. aSiO13-17 örneklerinde tavlama ile oksijen derişimlerinin değışimi grafiği.

Artan tavlama sıcaklığı ile; örneklerin içerdiği başlangıç oksijen derişimlerine bağı olarak, oksijen derişimlerinin azalma ya da artma eğiliminde olduğu gözlenmiştir. Bu gözlemi nitelleştirmek için tavlama sıcaklığı ile oksijen derişimi değışimi verisine, doğrusal işlevler atanmıştır. Tavlama ile değışen oksijen derişimlerine ($\Delta[O](\%at./^{\circ}C)$)karşılık başlangıç oksijen derişimleri ($[O]_{Baş}$) grafiğı Şekil 4.29'da çizilmiştir.

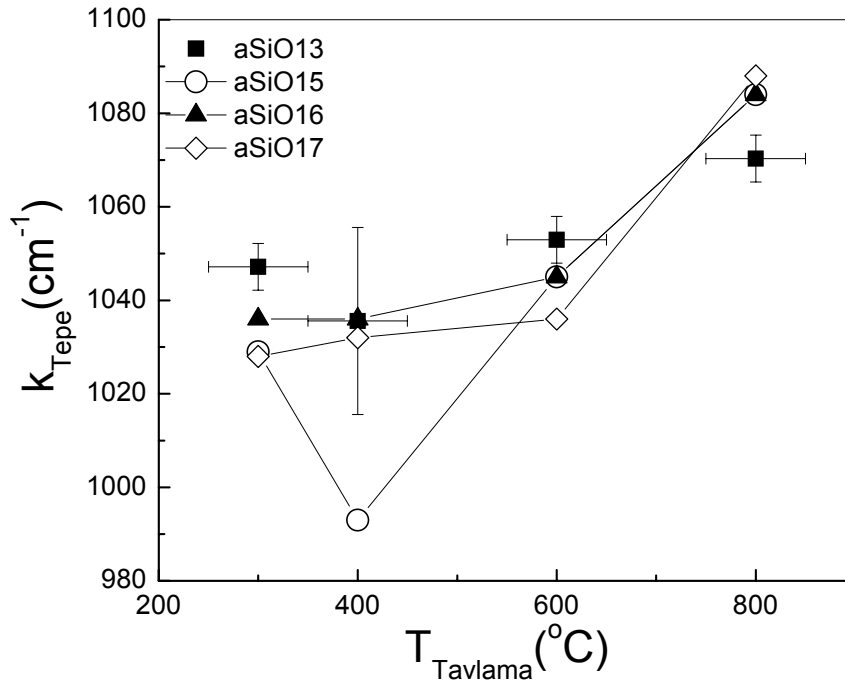


Şekil 4.29.Tavlama ile değışen oksijen derişimlerine karşılık başlangıç oksijen derişimleri grafiğı.

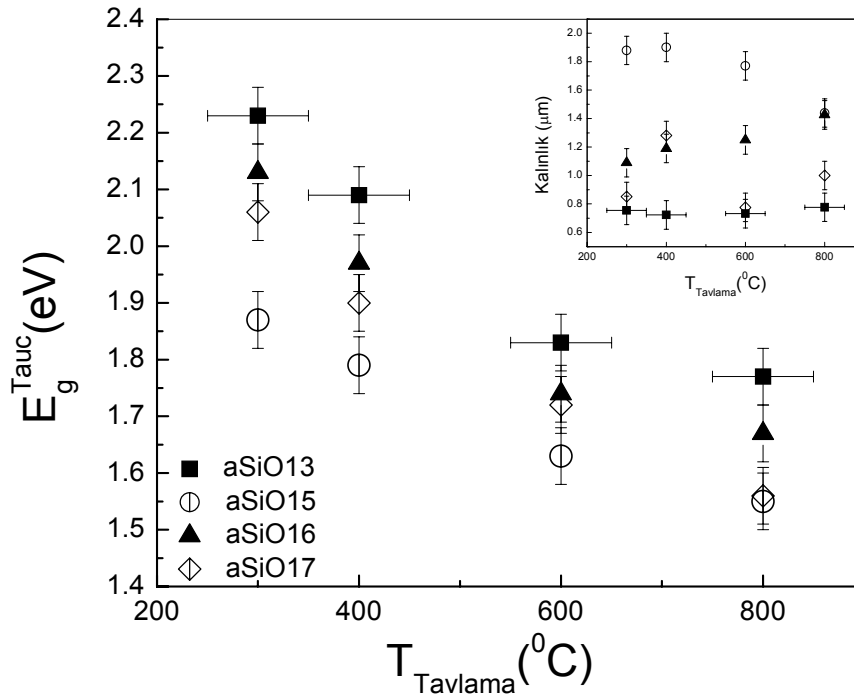
Tavlama sonucunda örneklerin içerdiği oksijen miktarındaki artış, SiO_4 dörütlü bağlanma yapısı yoğunluğunun arttığı anlamına gelmektedir. Kopuk bağı bir H atomu ile doyurulmuş bir O atomu komşuluğunda ($\equiv Si - O - H$; silanol) bulunan, kopuk bağına sahip bir Si atomu ($\equiv Si^{\bullet}$; E' merkezi), H atomunun yapıdan bir şekilde atılması ile $Si - O - Si$ yapısı kurmaya adaydır. Başka bir olasılık, bir KOK ($\equiv Si - O^{\bullet}$) komşuluğunda bulunan bir silisyum monohidrat ($\equiv Si - H$) da H atılması ile $Si - O - Si$ bağı kurabilir. H atımı ile bir çok diğere $Si - O - Si$ oluşumu yolu tasarlanabileceğı gibi, H atomu ile ilişkisi olmayan arakararlı yapılar da etkin olabilir ($\equiv Si - O^{\bullet} \cdots \cdots Si \equiv$ komşuluğı gibi). Sonuç olarak tavlama ile $Si - O - Si$ oluşturabilecek arakararlı komşuluklar, $1000cm^{-1}$ KA soğurma bandının şiddetinin artmasına neden olur. Düşük miktarda oksijen içeren örneklerde oksijen atomları

SiO_4 dörtlüsünü oluşturabilecek biçimde yeniden düzenlenmek için gerekli enerjiyi tavlama ile bulabilirler (Lucovsky, 1998). Si atomuna geri bağlı oksijen sayısı arttıkça Si – O – Si yapısına ait bakışimsız titreşim kipi 980cm^{-1} 'den 1100cm^{-1} 'e doğru kayar (Lucovsky, 1998, Mei v.d., 2004). Tavlanan örneklerde bu soğurma tepesinin konumunun yüksek dalgasayılarına kayması Şekil 4.30'da çizilmiştir. Özellikle 400°C tavlama adımından sonra kaymanın daha hızlı olması Si – O – Si yapısının oluşumunun, $\equiv\text{Si} - \text{O} - \text{H}$ öncülünün H atması ile gerçekleşmiş olabileceği kuramını kuvvetlendirir. Yapıya dışarıdan oksijen girmediği düşünülürse, soğurma tepesinin yüksek dalgasayılarına kayması, stokiometrik a- SiO_2 ve a-Si olmak üzere iki fazın oluştuğu anlamına gelebilir (Lucovsky, 1998). Bazı gruplar, 1000°C 'den daha yüksek sıcaklıklarda tavllanmış a- $\text{SiO}_x\text{:H}$ örneklerde, yakın kızılaltı bölgesinde şiddetli fotoluminesans tepesi gözlemişlerdir. Bu fotoluminesans gözlemi, tavlama ile ayırık fazların oluşması olarak yorumlamışlardır (Ma v.d., 1998, Lucovsky, 1998).

Şekil 4.31'de tavlama sıcaklığı ile yasak enerji aralığı değişimi; iç şekilde ise kalınlık değişimleri görülmektedir. Tavlamaya bağlı olarak yapıdan hidrojen atılmasıyla, atomlar daha kararlı bir biçimde yeni bağlar kurabilmeleri için yeterli ısı enerjiyi bulabilirler. Ayırık fazlar modeline göre a- SiO_2 ve a-Si yapılar birbirinden ayrılırlar. a-Si içinde Si-O bağına göre daha zayıf Si-Si bağları kurulur. Si-Si bağları daha küçük yasak enerji aralığına sahip olduğundan, örneğin Tauc aralığının belirlenmesinde etkindir. Bu nedenle tavlama sıcaklığı arttıkça, ayırık fazlar içindeki atomlar birbiriyle daha kararlı bağlar oluşturacağından Tauc aralığı da azalır. Tavlama ile daha yoğun bir yapı oluşması nedeniyle film kalınlığında da düşme beklenir, ancak , tavlama ile film kalınlığının değişimi hata sınırları içinde kalmıştır. Tavlama ile örneklerin ölçülen parametrelerindeki değişimler Çizelge 4.4'te özetlenmiştir.



Şekil 4.30. 1000cm⁻¹ Si-O-Si titreşim kipine ait soğurma bandının tavlama sıcaklığı ile yüksek dalgasayılara kayması.



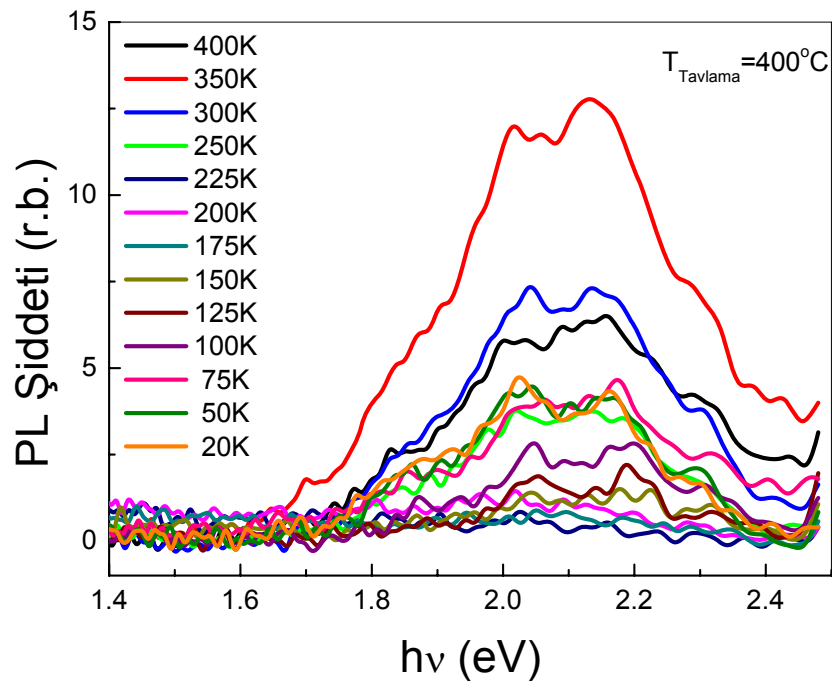
Şekil 4.31. Tavlama adımlarıyla aSiO13-17 örneklerinin Tauc enerji aralıklarının değişimi. İç şekilde, kalınlığın tavlama ile değişimi.

Çizelge 4.4. aSiO13-17 örneklerinin tavlama sonucunda, hesaplanan bazı niceliklerdeki değişimler.

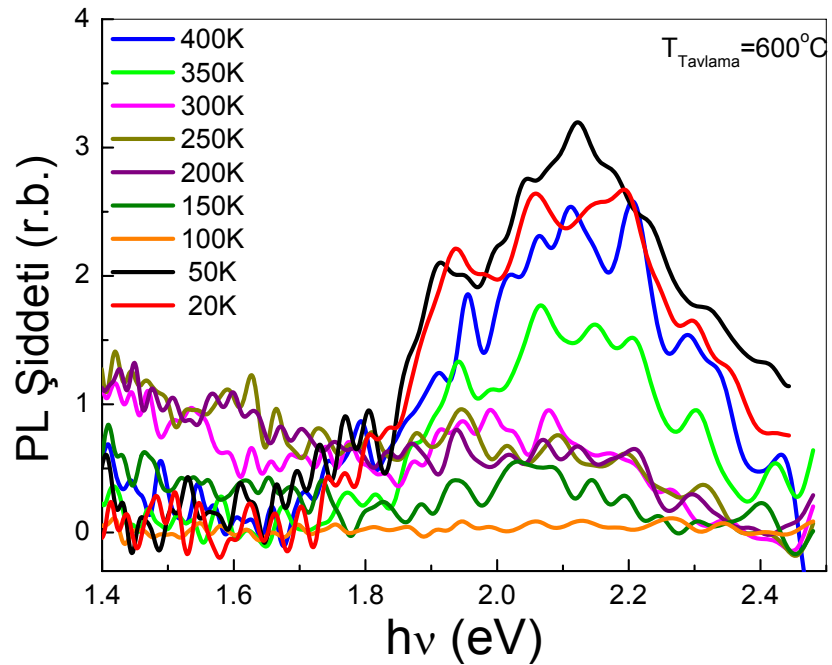
Örnek	Tavlama Sıcaklığı (°C)	Film Kalınlığı (nm)	E_g^{Tauc} (eV)	%[O]at.
aSiO13	Tavlansmamış	755	2,23	53
	400	723	2,09	46
	600	732	1,83	50
	800	777	1,77	36
aSiO15	Tavlansmamış	1879	1,87	12
	400	1900	1,79	8
	600	1770	1,63	23
	800	1439	1,55	27
aSiO16	Tavlansmamış	1090	2,13	26
	400	1190	1,97	30
	600	1250	1,74	31
	800	1426	1,67	26
aSiO17	Tavlansmamış	852	2,06	35
	400	1281	1,90	21
	600	776	1,72	30
	800	1000	1,56	18

4.2.1.4. Tavlansan örneklerde fotolüminesans

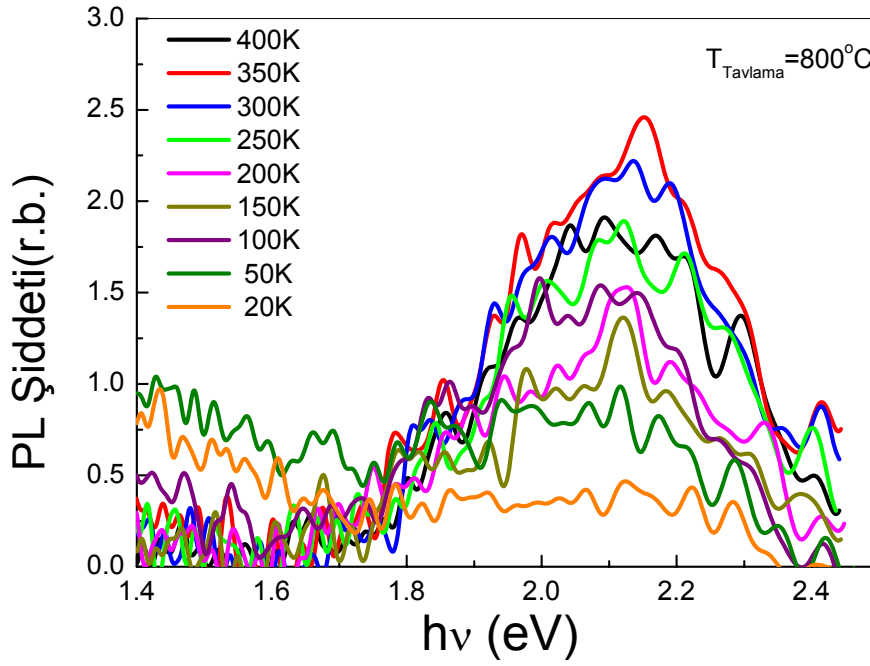
Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum-oksijen alaşımlarında, birçok grup tarafından, oda sıcaklığında fotolüminesans gözlenmiştir (Zacharias v.d. ,1993, Timofeev v.d., 1995, Ma v.d., 1998, Tong v.d., 1998, Zhu v.d., 1998). Örnek hazırlama sonrası tavlama işlemleri ile, gözlenen bu fotolüminesans sinyalinin daha verimli hale getirilmesine çalışılmıştır (Zhu v.d., 1998, Ma v.d., 1998). Bu amaç doğrultusunda ve a-SiO_x:H ince filmlerde gözlenen fotolüminesansın doğasının açıklamasına yardımcı olacağı düşüncesiyle, örnek hazırlama sonrası tavlama işlemleri uygulanmıştır. Tavlansma sonucunda bütün örneklerde fotolüminesans şiddetinin azaldığı, bazı örneklerde ise tamamıyla ölçülemez olduğu görülmüştür. Şekil 4.32-Şekil 4.34 arasında aSiO16 adlı örneğin, sırasıyla, 400, 600 ve 800°C’de tavlansmış parçalarında, ölçüm sıcaklığına bağlı fotolüminesans verisi çizilmiştir.



Şekil 4.32. 400°C'de tavllanmış aSiO16 örneğinin fotolüminesans tayfının ölçüm sıcaklığı ile değişimi.

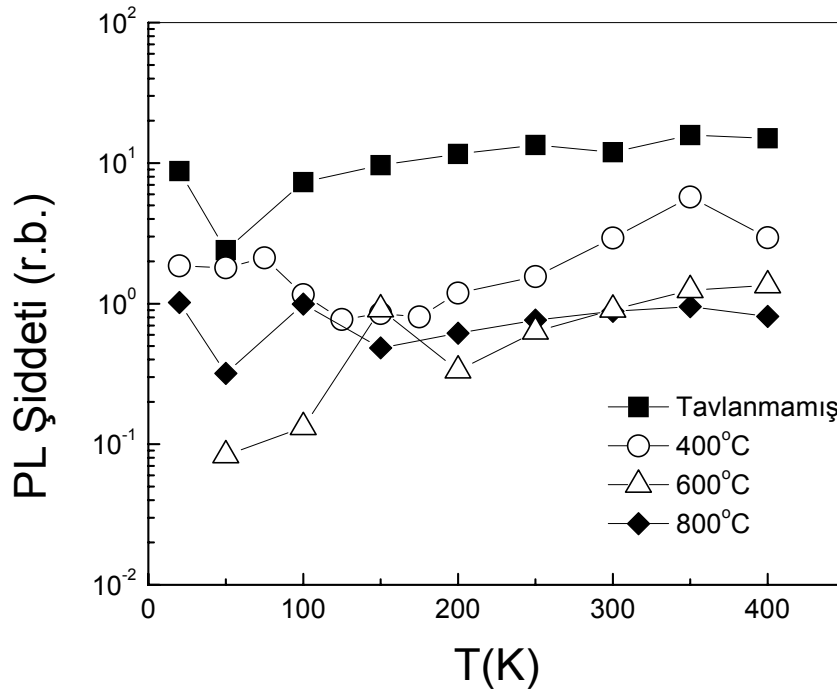


Şekil 4.33. 600°C'de tavllanmış aSiO16 örneğinin fotolüminesans tayfının ölçüm sıcaklığı ile değişimi.



Şekil 4.34. 800°C'de tavllanmış aSiO16 örneğinin fotolüminesans tayfının ölçüm sıcaklığı ile değişimi.

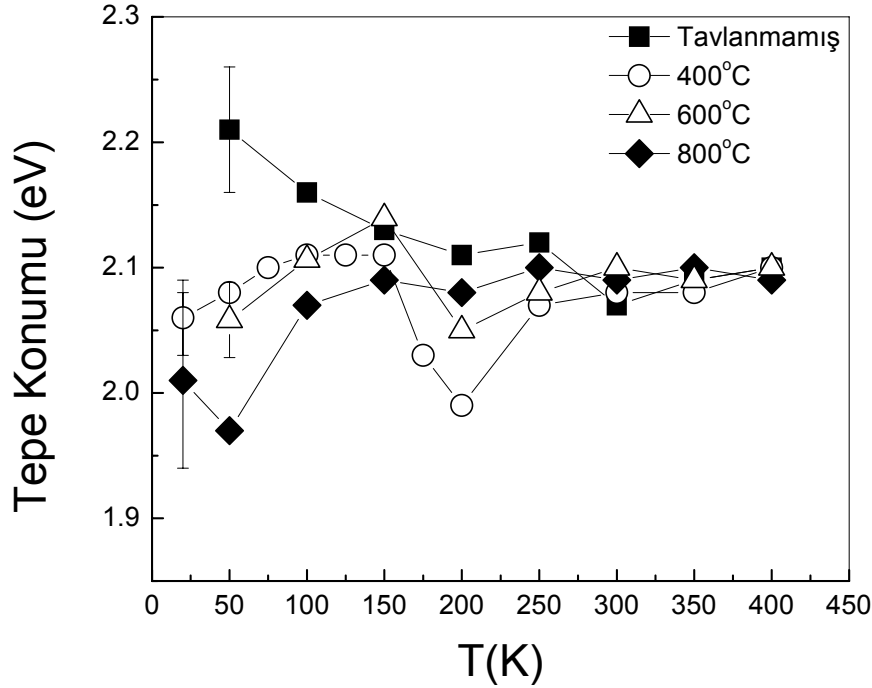
a-SiO₂'de rastlanan oksijen yokluğu kusurlarından en kararlı yapıda olanı, bakışımli ikiz yapıya sahip yüksüz E' merkezidir. Bir deşik tuzaklamış yüksüz oksijen yokluğu kusuru, E'₈ olarak tanımlanır. E'₈ merkezleri yüksüz oksijen yokluğu kusuru kadar kararlı değildir. Tavlama sonucunda, bir elektron yakalayarak yüksüz oksijen yokluğuna dönüşebilir (Nicklaw, 2003). Bunun yanında birbirine komşu iki O₃ ≡ Si – H yapısı da, tavlamanın etkisi ile hidrojen salarak O₃ ≡ Si – Si ≡ O₃ oksijen yokluğunu oluşturabilirler (Zhu v.d., 1998). Diğer oksijen yokluğu kusuru türlerinin yanında daha kararlı olmasına karşın, yüksüz E' merkezleri de 400°C sıcaklığın üzerine çıkılınca kararsız olabilmektedir. O atomu iki Si atomunun arasına, ≡ Si – Si ≡ bağını kırarak, girip Si – O – Si oluşturabilir. aSiO13-17 örneklerinde tavlama ile fotolüminesansın yitirilmesi; E'₈ merkezlerinin, yüksüz E' merkezlerine dönüşerek sayılarının azalması, H atımı ile yüksüz E' merkezlerinin oluşumu ve tavlamanın sürmesi ile E' merkezlerinin de Si – O – Si yapısını oluşturması sonuçlarıyla ilişkilendirilebilir.



Şekil 4.35. aSiO16 örneğinin tavllanmış ve tavlansmamış parçalarında 2,1eV fotolüminesans bandının şiddetinin ölçüm sıcaklığı ile değişimi.

Şekil 4.35'te aSiO16 örneğinden ve tavlanan parçalarından ölçülen fotolüminesansın şiddetinin, ölçüm sıcaklığına bağlı değişimi çizilmiştir. Özellikle 400°C'den daha yüksek sıcaklıklarda tavlanan örneklerde hidrojen atomlarının yapıdan atılmasına koşut olarak fotolüminesans sinyalinde şiddet neredeyse bir mertebe azalmıştır. Fotolüminesans şiddetindeki azalmanın olası bir nedeni de azalan yasak enerji aralığıdır. Tavlama ile yapıdan hidrojen atılması ayrık fazların oluşumuna katkıda bulunacaktır. SiO₄ dörtlü bağının zengin olduğu adacıkların yanında (Lucovsky, 1998), yeni kurulan zayıf Si-Si bağlarının oluşumu yasak enerji aralığının küçülmesinde etkin olacak ve dolayısıyla 2,1eV foton enerjisine karşılık gelen soğurma artacaktır. 600°C ve 800°C tavlama sıcaklıklarında fotolüminesansın şiddeti ve ölçüm sıcaklığıyla değişiminin birbiriyle benzerlik göstermesi, bu banttan sorumlu E_s' fotolüminesans merkezlerinin (sayılarının azalmasına karşın) hâlen var olduğunu, ama hidrojen atımı ile soğurmanın artışının fotolüminesans veriminin azalmasında etkin olacağını önerir. Şekil 4.36'da, aSiO16 örneğine ait 2,1eV bandının tepe konumunun tavllanmış ve tavlansmamış örneklerdeki değişimi verilmiştir. 2,1eV bandının tepe konumunun gerek tavlansmamış gerekse tavllanmış örneklerde, fotolüminesans sinyallerinin

oldukça gürültülü olduğu düşünülürse, hemen hemen hiç değişmediği söylenebilir. Tepe konumunun tavlama ile hiç kaymıyor olması nedeniyle fotolüminesansın aynı merkezden aynı işleyişle gerçekleştiği önerilebilir.

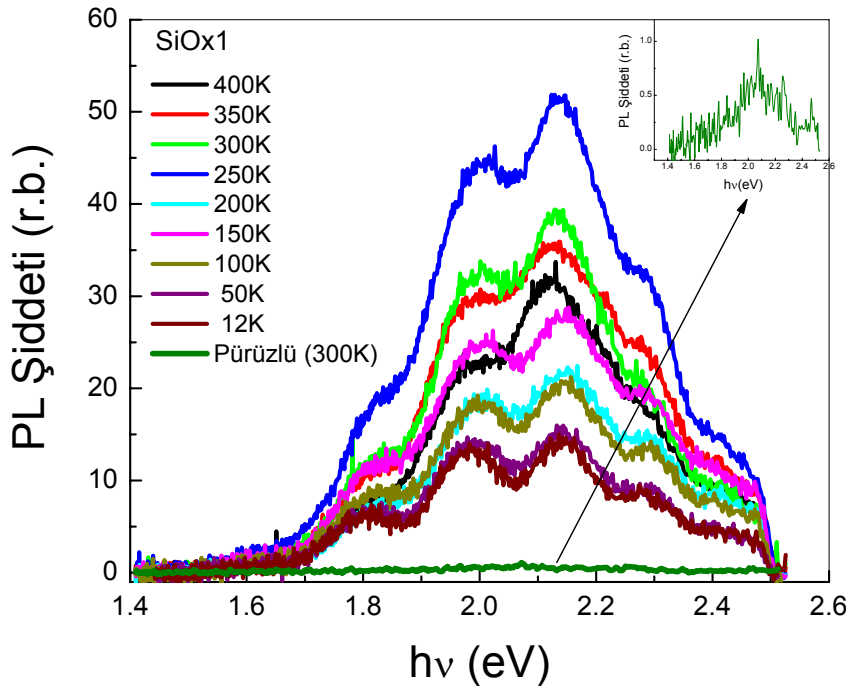


Şekil 4.36. aSiO16 örneğinin tavlánmış ve tavlánmamış parçalarında 2,1eV fotolüminesans bandının tepe konumunun ölçüm sıcaklığı ile değişimi grafiğı.

Ayrık fazlar modeline göre, tavlánan örneklerde Si–O₄ dörtlüsünün zengin olduğu adacıkların oluşması, a-Si bölgelerin de varlığını gerektirir. a-Si yapının varlığına ilişkin bir fotolüminesans bandı beklenebilir. 600 ve 800°C’de tavlánan örneklerde, oldukça gürültülü ham fotolüminesans sinyalinin yumuşatılmasından sonra düşük sıcaklıklarda ve yaklaşık 1,5eV foton enerjisinde bir artış olduğu söylenebilir. Ma v.d. (1998) 1170°C’ye tavládıkları a-SiO_x:H (x<2) örneklerinde yaklaşık 850nm’de (1,45eV) keskin bir fotolüminesans tepesinin oluşumunu, oda sıcaklığında gözlemişlerdir. Bu tepe 800°C’den daha yüksek tavlama sıcaklıklarında oluşmaya başlamaktadır. Laboratuvarımızda hazırlanan aSiO16 örneğini tavlama sıcaklığı en çok 800°C’de olabilmıştır. Aynı zamanda 1,5eV’deki fotolüminesans artışının ölçüm sıcaklığına düzensiz bağlı oluşu, sinyal gürültü oranının oldukça düşük olması gerekçeleriyle, yeni bir fotolüminesans tepesinin oluşumunu kanıtlayacak yeterli verinin olduğunu söylemek yanlış olur.

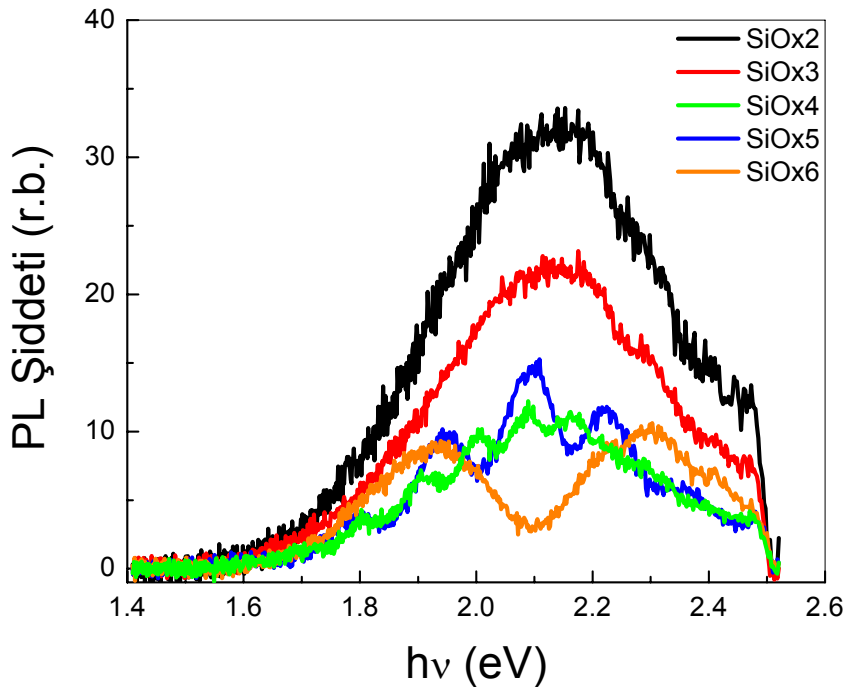
4.2.2. Küme 2 örneklerinde fotolüminesans

Küme 2'deki örneklerden hiçbirinde tavlama deneyleri yapılmamış ve 12-400K sıcaklıkları arasında fotolüminesans deneyleri yapılmıştır. Yalnız SiOx1 örneği için bazı sıcaklıklarda uyarıcı lazer şiddetine bağlı fotolüminesans deneyleri yapılmıştır. Şekil 4.37'de, SiOx1 örneğinin 12-400K sıcaklık aralığında yapılmış fotolüminesans deneyi tayfları verilmiştir. Bu örnekte de 2,1eV bandı oldukça şiddetli bir tepe yapmaktadır. Sıcaklığa bağlılığı ise daha önceki örneklerde görülen davranışa koşut biçimde olup, artmaktadır. Ancak düşük sıcaklıklarda bant uzantıları arası yeniden birleşme bandına rastlanmamıştır. Saf hidrojenlendirilmiş amorf silisyum (a-Si:H) örneklerde düşük sıcaklıklarda gözlenen fotolüminesansın, ancak kusur yoğunluğu düşük, iyi nitelikli örneklerde, ışımasız yeniden birleşme veriminin azalması nedeniyle gözlenebildiği bilinmektedir (Street, 1991). Buradan ışımasız yeniden birleşme hızının artmasına, dolayısıyla fotolüminesans veriminin azalmasına neden olan kopuk bağ kusur yoğunluğunun yeterince düşük tutulamadığı sonucu çıkartılabilir.



Şekil 4.37. SiOx1 örneğine ait 12-400K aralığında yapılmış fotolüminesans deneyi verisi. İç şekilde kristal silisyumun pürüzlü yüzeyine büyütülmüş örneğin 300K fotolüminesans verisi.

Fotolüminesans tayfında daha önce de sözü edilen saçakların, film-vakum ve film-alttaş arayüzeyleri arasındaki çoklu yansımalarla olabileceği önerilmiştir (Street, 1984, Timofeev v.d., 1995, Serpengüzel v.d., 1998). Çoklu yansımalar sonucunda oluşan fotolüminesans saçaklarının ayırt edilebilirliği, arayüzey pürüzlülüğüne sıkıca bağlıdır. Arayüzey pürüzlülüğünü artırarak –eğer çoklu yansımalarla kaynaklanıyorsa- saçakların yok olmasını sağlamak amacıyla örnek hazırlanırken bir parça kristal silisyumun pürüzlü yüzeyine de film büyütülmüştür. Ancak pürüzlülük, saçakların yok olmasına neden olduğu gibi, saçılmalar nedeniyle fotoçoğaltıcıya gelen foton miktarının önemli ölçüde azalmasına neden olmuştur. Şekil 4.37’deki iç şekilde kristal silisyum alttaşın pürüzlü yüzeyine, aynı deney sürecinde, büyütülmüş ince filmin fotolüminesans tayfı çizilmiştir. Veri toplama zamanı diğer tüm ölçümlerde 1s/nm’de tutulmuş, fotolüminesans sinyalinin gürültülerden kurtulabilmesi gerekçesiyle bu ölçümde 5s/nm’ye ayarlanmıştır. Saçılmalar nedeniyle fotolüminesans sinyalinin gürültü içinde neredeyse yok olmasına karşın genel davranış seçilebilmektedir.



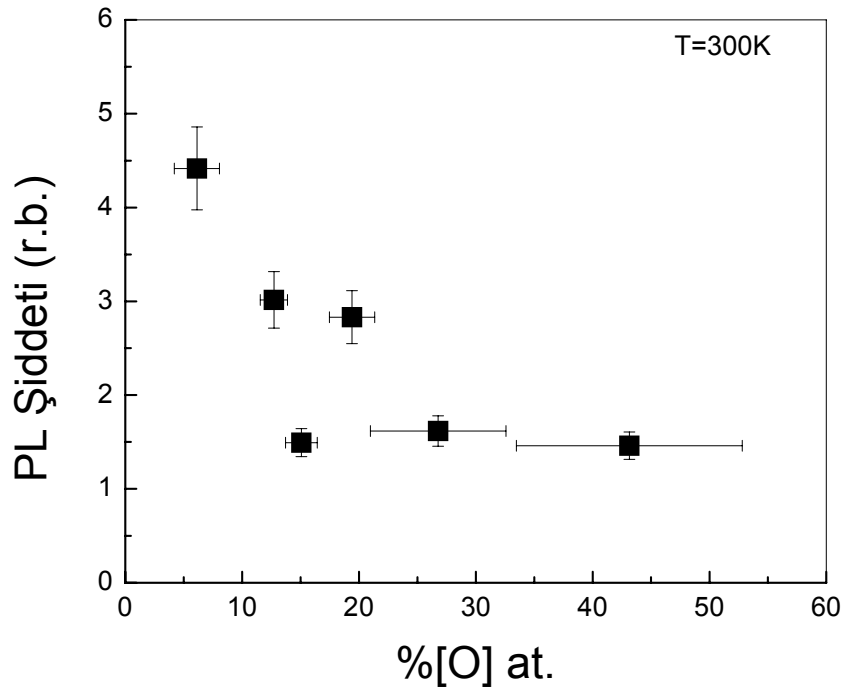
Şekil 4.38. SiOx2-SiOx6 arası örneklerle ait 300K fotolüminesans tayfları.

Farklı derişimlerde oksijen içeren diğer a-SiO_x:H ince filmlerde de sıcaklığa bağlı fotolüminesans şiddetinin değişimi benzerdir. Bu nedenle sadece 300K’de

yapılmış fotolüminesans deneylerinden elde edilen deneysel veri, karşılaştırılabilirliği için, aynı grafik üzerine çizilmiştir (Şekil 4.38).

Hazırlanan hiçbir örnekte bant uzantıları arasında gerçekleşen elektron-deşik yeniden birleşme fotolüminesans bandı –alçak sıcaklıklarda bile- gözlenememiş olsa da, içerdiği oksijen derişiminden bağımsız olarak, bütün örneklerde 2,1eV bandı vardır. Filmlerin büyütülmesi sırasında, örneğin içerdiği oksijen miktarını artırmak amacıyla, toplam basınç sabit tutulmak üzere, CO₂ akış hızı artırılıp, SiH₄ akış hızı azaltılmıştır. Bu nedenle, yüzde oksijen atomu sayısı (%[O] at.) artan örneklerde ince film büyüme hızı da azalır (Bacioğlu, 2002, Bacioğlu v.d., 2005a). Tüm örneklerin hazırlanma süreleri aynı tutulduğundan, eğer fotolüminesans ince filmin tümüne eş-yayılmış merkezlerden kaynaklanıyorsa, daha ince örneklerde fotolüminesans sinyal şiddetinin azalması beklenebilir. Ancak, yapıdaki oksijen miktarı değıştikçe farklı bir malzeme ortaya çıktığından, bu tartışma sadece aynı kalınlığa sahip farklı miktarda oksijen içeren örnekler için geçerli olabilir. Benzer deneysel koşullarda hazırlanmış örnekler için kalınlığa bağılı fotolüminesans incelemesi de yapılmış olup gözlemler ve sonuçlar daha sonraki bir kesimde tartışılacaktır.

Küme 2'deki örneklerin toplam fotolüminesans şiddetleri, 300K için [O]'ya bağılı olarak Şekil 4.39'da çizilmiştir. [O] arttıkça örnekten alınan fotolüminesans sinyal şiddeti azalmaktadır. Bu gözlem, Küme 1 için Şekil 4.23'te verilen, ortalama oksijen derişimi için -bağılı olarak- daha yüksek fotolüminesans şiddeti gösterdiği doğrultusunda çıkarsanan sonuçla uyumsuzdur. Bu sonuç a-SiO_x:H örneklerde gözlenen fotolüminesansın örnek hazırlama koşullarına bağılı olduğu biçiminde yorumlanabilir.



Şekil 4.39. SiOx1-SiOx6 arası örnekler için 300K fotolüminesans şiddetlerinin oksijen derişimine bağı değışimi.

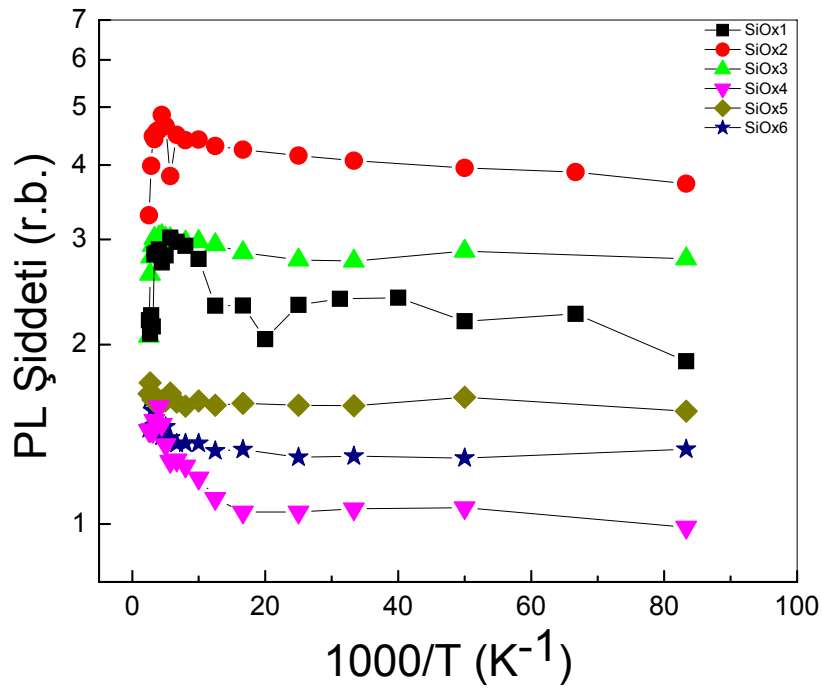
SiOx1-SiOx6 örneklerinin, sıcaklıkla fotolüminesans alan şiddetlerinin değışimi Şekil 4.40'ta çizilmiştir. 2,1eV bandı sıcaklıkla hafifçe etkinleşen bir davranış göstermektedir. 300K civarında, 2,1eV bandına ait etkinleşme enerjileri (E_A^{PL}) hesaplanmış ve [O]'ya göre değışimleri Şekil 4.41'de çizilmiştir. E_A^{PL} ile oksijen derişimi arasında bir kesin bir ilişki gözlenmemiştir. Bunun yanında, atanan üssel işlevden hesaplanan etkinleşme enerjileri 1-1,5meV arasında olup, Küme 1 için hesaplanan E_A^{PL} değışimlerine oranla oldukça küçük bulunmuştur. Öte yandan, etkinleşme enerjilerinin küçük olması 12K gibi çok düşük sıcaklıklarda bile 2,1eV bandının varlığını koruduğı anlamına gelmektedir.

Küme 2 örneklerinde bant uzantıları arası yeniden birleşmelere ait bir banda rastlanamamış olması kopuk bağı kusur yoğunluğunun oldukça fazla olması nedeniyle olabilir⁵. Kopuk bağı yerleşmiş enerji düzeyleri ışımasız yeniden birleşme merkezleri olup, a-Si:H örneklerde bant uzantıları arası yeniden birleşmenin ısı sönümüne neden olurlar (Street, 1991). Yüksek kusur

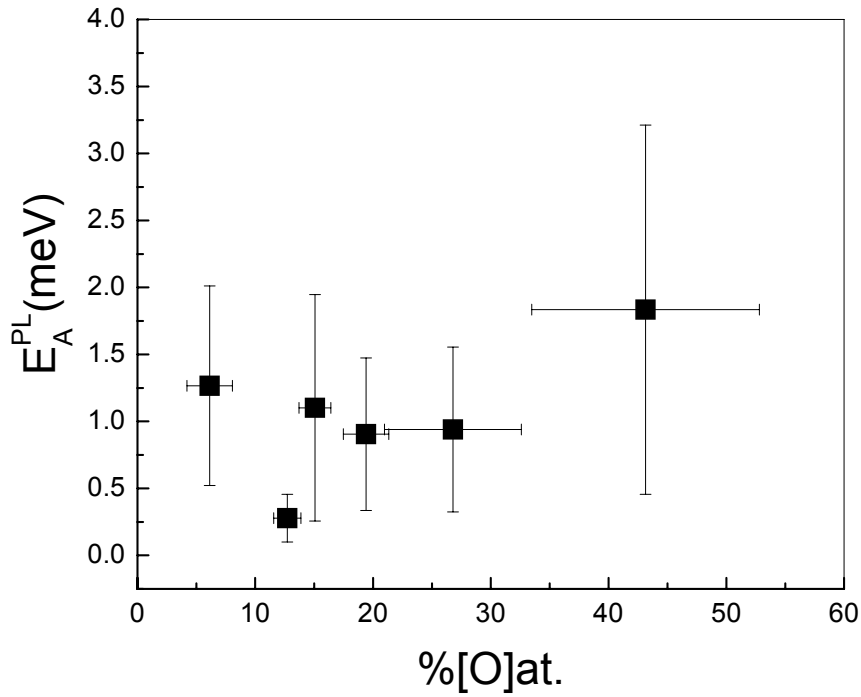
⁵ Bu örneklerde fotoiletkenliğin de oldukça küçük olması nedeniyle sabit fotoakım yöntemi (CPM) deneyi de yapılamamıştır.

yoğunluğuna sahip Küme 2 örneklerinde gerek yüksek sıcaklıklarda gerekse düşük sıcaklıklarda, sıcaklıkla çok az değişen fotolüminesans şiddetinin gözlenmesi ve genel olarak şiddetin de Küme 1'de gözlenenlere kıyasla düşük olması kopuk bağ kusurlarının 2,1eV bandının sönümünde de etkin olabileceği sonucunu doğurur. Eğer 2,1eV bandı, taşıyıcıların E'_8 merkezlerine tünellemesi ve yeniden birleşmenin burada gerçekleşmesinin sonucu ise yüksek sıcaklıklarda daha etkin olması beklenen tünelleme olasılığının (Monroe, 1985) artması beklenir. Kopuk bağ kusur yoğunluğunun artması komşu iki kopuk bağ arası uzaklığını azaltacaktır. Işımasız yeniden birleşmenin kaynağı olan derin tuzaklar üzerinden termalizasyon, özellikle yüksek sıcaklıklarda, oldukça hızlı ($10^{12}s^{-1}$, Street ,1991) gerçekleşen bir işlemdir. Bu durumda; yüksek sıcaklıklarda, E'_8 merkezlerine tünelleme olasılığı, taşıyıcıların hızla termalize olmaları nedeniyle baskılanır. Düşük sıcaklıklarda ise 2,1eV bandının şiddetinin, tünelleme olasılığının azalması nedeniyle, düşmesi, (Küme 1 örneklerinde de olduğu gibi) olağandır. Ancak, hazırlanacak farklı kopuk bağ kusur yoğunluğuna ve benzer oksijen derişimlerine sahip örneklerde iletkenlik ölçüleri ile çıkarılan sonuç desteklenmelidir. Bununla beraber 2,1eV bandının varlığını koruması, şiddetinin ise Küme 1 örneklerinde gözlenene benzer bir sıcaklık bağımlılığının gözlenmesi, fotolüminesans işleyişinin aynı merkezler üzerinden olduğunun kanıtıdır.

Küme 2 örneklerinde gözlenen 2,1eV bandı fotolüminesans şiddeti, bütünüyle farklı bir nedenle azalmış olma olasılığı da vardır: Tamamıyla farklı bir deney düzeneğinde, dizgeye özgü farklı hazırlama koşullarında büyütülen filmlerde oksijen yokluğu kusur yoğunluğunun da azalması olasıdır. Alttaş sıcaklığının yüksek tutulması ile Si kopuk bağlarını doyuran H atomlarının yapıdaki derişimini düşmesi, bir başka bakış açısıyla, önemli oksijen yokluğu öncüllerinden birisi olan (Nicklaw, 2003) silisyum monohidratların ($\equiv Si-H$) sayısının da azalması demektir.



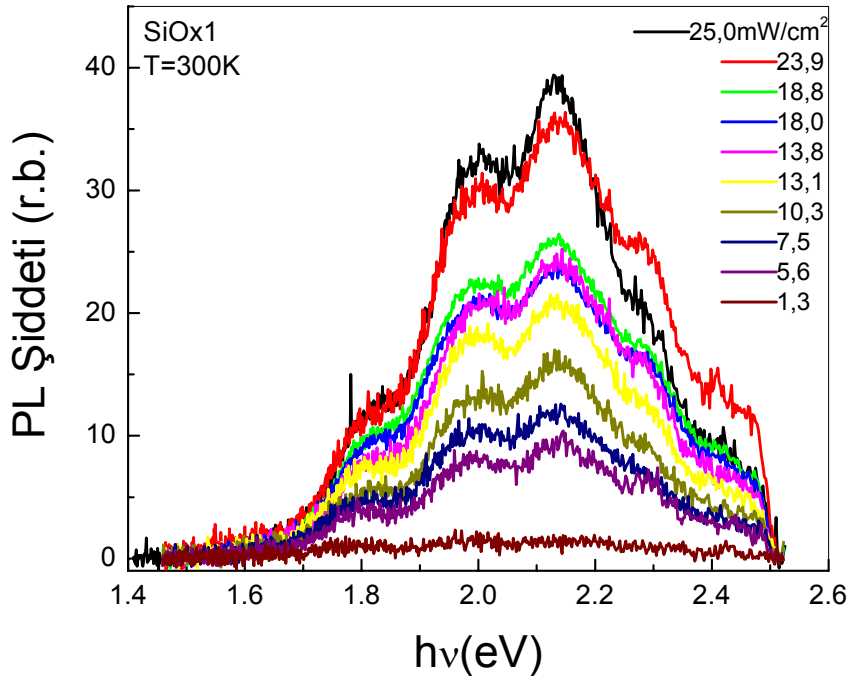
Şekil 4.40. SiOx1-SiOx6 arası örneklere ait fotolüminesans şiddetlerinin $1000/T$ ile değişimi.



Şekil 4.41. SiOx1-SiOx6 arası örneklere ait sıcaklığa bağlı fotolüminesans verisinden hesaplanan etkinleşme enerjilerinin yüzde oksijen derişimi ile değişimi.

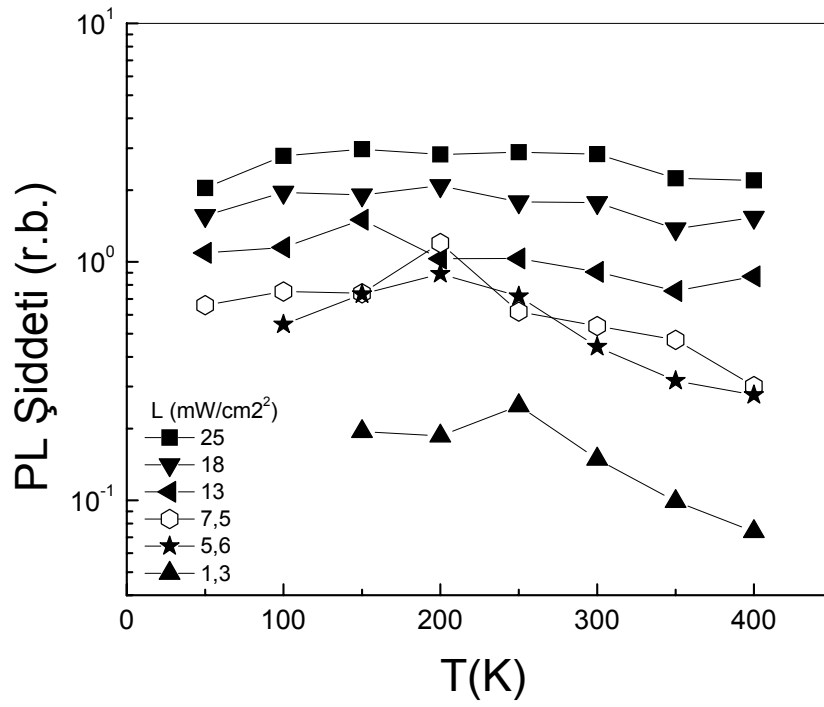
4.2.3. 2,1eV bandının uyarıcı ışık şiddetine bağlılığı

a-SiO_x:H örneklerde gözlenen 2,1eV bandının lazer şiddetinin değişimiyle davranışının incelenmesi için şiddet azaltıcı filtreler kullanarak, sadece SiO_x1 örneği için, bazı sıcaklıklarda fotolüminesans deneyleri yapılmıştır. Işık şiddeti 25mW/cm² ile 1,3mW/cm² arasında değiştirilmiştir. Şekil 4.42'de SiO_x1 örneğinin, farklı ışık şiddetleri için, 300K sıcaklığında yapılmış fotolüminesans deneyi verisi çizilmiştir.

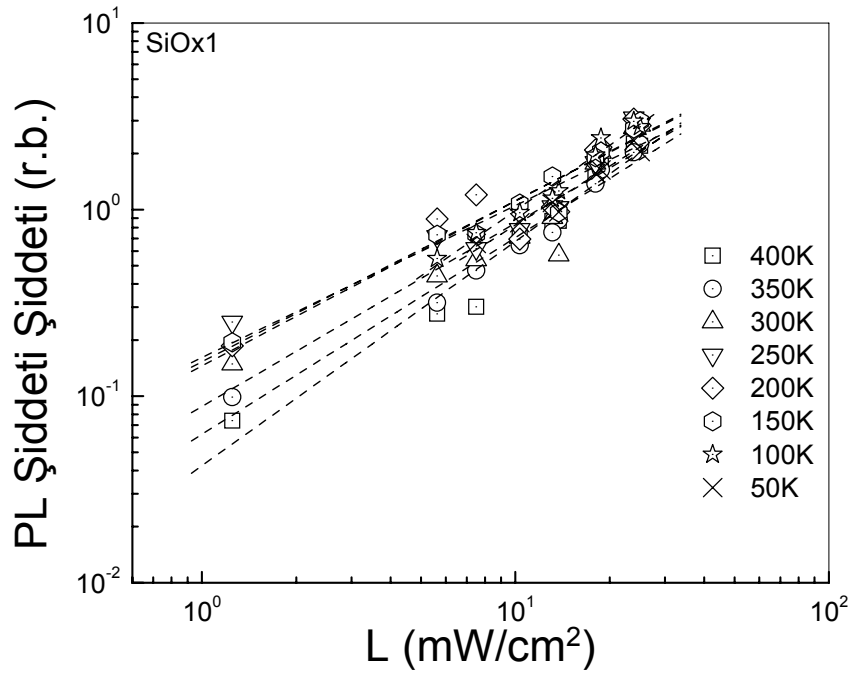


Şekil 4.42. SiO_x1 örneğinin 300K sıcaklıkta ve farklı uyarıcı ışık şiddetlerinde ölçülmüş fotolüminesans tayfları.

Fotolüminesans tayflarından elde edilen şiddet verisini sıcaklığa bağlı değişimi, farklı uyarıcı ışık şiddetleri için, Şekil 4.43'te çizilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda, uyarıcı ışık şiddeti azaltıldıkça, fotolüminesans şiddetinin sıcaklıkla sönüm hızı artmaktadır. Özellikle 200-250K'den daha yüksek sıcaklıklarda gözlenen bu etki uyarıcı ışık şiddetini artırılması ile neredeyse sıcaklıktan bağımsız bir duruma gelmektedir. Düşük sıcaklıklarda da benzer bir davranış vardır. Ancak yüksek sıcaklıklardaki kadar belirgin olmadığından, varlığının Şekil 4.43'ten anlaşılması zordur.

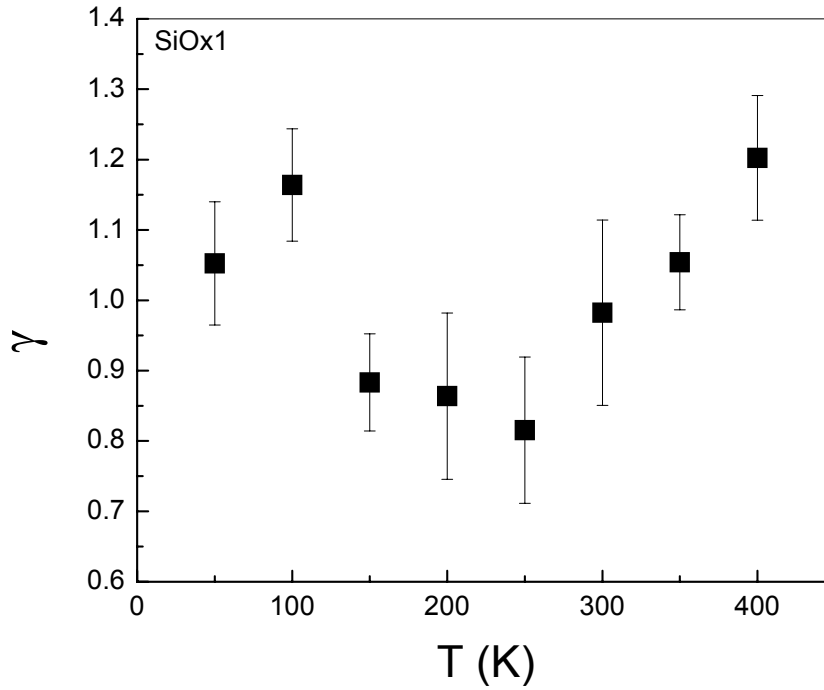


Şekil 4.43. Bir kaç farklı uyarıcı ışık şiddeti için, SiOx1 örneğinde fotolüminesans şiddetinin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.44. Farklı sıcaklıklarda SiOx1 örneğinde fotolüminesans şiddetinin uyarıcı ışık şiddeti ile değişimi. Kesikli çizgiler atanan doğrusal işlev çizimlerini gösterir.

Fotolüminesans şiddetinin uyarıcı ışık şiddetine (L) bağlı değişimi, farklı sıcaklıklar için, Şekil 4.44'te çizilmiştir. Fotolüminesans şiddetinin uyarıcı ışık şiddetinin kuvveti ile değiştiği ($I \propto L^\gamma$) düşünülerek atanan işlevlerden kuvvet değerleri (γ) hesaplanmıştır. γ 'nın sıcaklıkla değişimi Şekil 4.45'te verilmiştir. γ , 200-250K civarında 0,8'e kadar düşmektedir. Sıcaklığın artırılması ya da azaltılması ile 1,2'ye kadar artmaktadır.



Şekil 4.45. SiOx1 örneği için yapılan uyarıcı ışık şiddetine bağlı fotolüminesans deneylerinden hesaplanan γ 'nın sıcaklıkla değişimi.

I_{PL} 'nin, L 'ye bağıllığı, ortalama sıcaklıklar için altdoğrusal ve diğer sıcaklıklar için üstdoğrusal davranış göstermesi üzerine, taşıyıcıların kusurlar üzerinden ışımasız ve E'_8 merkezleri üzerinden ışımalı geçişler biçiminde düşünülerek, bir yorum yapılabilir. Termalizasyon ile bant uzantılarının derinliklerine ilerleyen taşıyıcılar hem enerjilerini yitirirken hem de enerji yitirme hızları azalır. Termalizasyon eğer bir tuzak düzeyine gerçekleşiyorsa yeniden birleşme ışımasız olur. İki tuzak düzeyi arasındaki geçiş hızları birbirileri arasındaki bağıl uzaysal konuma ve enerji farklarına bağlıdır.

Birbirinden E_{ij} enerji farkına sahip, dolu "i" düzeyi ile boş "j" enerji düzeyi arasındaki tünelleme hızı,

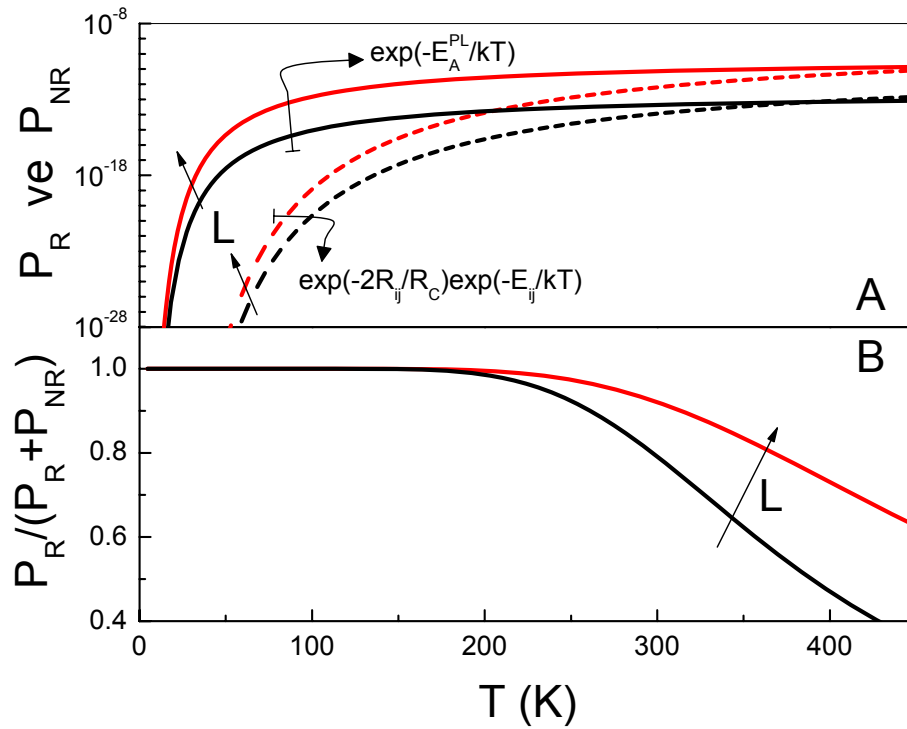
$$v_{ij} = v_0 \exp\left(-2 \frac{R_{ij}}{R_C}\right) \exp\left(-\frac{E_{ij}}{kT}\right) \quad (4.5)$$

olarak tanımlanır (Monroe, 1985). Burada R_{ij} , iki düzey arası uzaklık, R_C ise dalga işlevleri sönüm uzunluğudur. Sözü edilen iki düzey değerlik bant uzantısı düzeyi ve iletkenlik bant uzantısı düzeyi olabileceği gibi kusur düzeyleri de olabilir. Kusur yoğunluğu yüksek olan bir örnekte fotolüminesansın ısı sönümü, taşıyıcıların kusur düzeylerine tünellemesi ile olur (Street, 1984). Eş 4.5 ile verilen, v_{ij} işlevi, iki düzey arasındaki uzaklığın ve sıcaklığın oldukça kuvvetli bir fonksiyonudur. Uyarıcı ışık şiddeti artırıldığında serbest taşıyıcıların ortalama serbest yolları kısılır ve aynı zamanda kusur düzeylerine yakalanma olasılıkları da artar.

Öte yandan, Küme 1 örneklerinin gösterdiği sıcaklığa bağlı fotolüminesans şiddeti değişimi, sadece, 2,1eV bandının bir özelliği ise ve ısı sönümünden hiç etkilenmediği düşünülebilir. Benzer biçimde, Küme 2 örneklerinde 2,1eV bandının şiddetinin ısıl etkinleşen yapıda olduğunu ama ısı sönüme uğradığı düşünülebilir. Artan sıcaklıkla etkinleşen fotolüminesans şiddeti tanımı yapılabilir:

$$I_{PL} \propto \exp\left(-\frac{E_A^{PL}}{kT}\right) \quad (4.6)$$

Eğer Küme 2 örneklerinde fotolüminesans şiddetinin, Küme 1'dekilere kıyasla daha düşük olması, kusur yoğunluklarının fazla olması ile ısı sönümünün gerçekleşmesinin bir sonucu ise, ısı sönümünün etkisi görülmelidir. Eş. 4.5 ve Eş. 4.6 işlevlerinin sıcaklığa bağlı değişimi, farklı taşıyıcı yoğunlukları için, Şekil 4.46'da çizilmiştir. Bu grafik çizilirken iki farklı taşıyıcı yoğunluğu durumunda, ısımalı yeniden birleşme hızının ısımasız yeniden birleşme hızından daha fazla etkilendiği kabul edilmiştir. ısımasız yeniden birleşme için iki düzey arası uzaklığın yerleşmiş düzeyin büyüklüğüne oranı (R_{ij}/R_C), 24 ve 26 olarak alınmıştır. Enerji farkı (E_{ij}), 0,2eV ve ısımalı geçişler için etkinleşme enerjisi ise 50meV olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4.46 (A) Kopuk bağ kusurları üzerinden ışımasız geçiş hızı (kesikli çizgi) ve 2,1eV yeniden birleşme hızının (sürekli çizgi) sıcaklıkla değişimi. (B) Işımalı yeniden birleşme verimi. (Kırmızı çizgiler siyah çizgilerden daha yüksek uyarıcı ışık şiddeti için çizilmiştir.)

Farklı ışık şiddetlerinde üretilen foto-taşıyıcıların kusur düzeylerince yakalanma olasılığı da değişir. Eş. 4.5'te verilen ışımasız geçiş hızı ile Eş. 4.6'da verilen ışımalı geçiş olasılığı birbiriyle kıyaslanabilir bir değer alıyorsa ışımalı geçiş veriminin, belli bir sıcaklık değerinden sonra azalması beklenir (Şekil 4.43 ve 4.46B). Işık şiddeti artırılırsa sönmeye başlama sıcaklığı artar ve sönüm yavaşlar. Sönümün yavaşlama nedeni taşıyıcıların 2,1eV bandından sorumlu, E'_s merkezlerine geçiş hızının kusur düzeylerine geçiş hızından daha büyük olmasıdır. Uyarıcı ışık şiddetinin artırılması ile, E'_s merkezlerine geçiş hızı, serbest taşıyıcı yaratılma hızına koşut olarak artar. Yüksek sıcaklıklarda uyarıcı ışık şiddetine üst doğrusal bağlılığın nedeni budur. 200-250K gibi ortalama sıcaklıklarda, ısı sönüm hızının ışımalı yeniden birleşme hızı ile kıyaslanabilir büyüklüğe erişmesi ile taşıyıcıların bir kısmı termalizasyon ile yeniden birleşirler. Bu durumda ışık şiddetine altdoğrusal bağlılık başlar. Daha düşük sıcaklıklara gidildiğinde ise taşıyıcıların kusur düzeylerine tünelleme hızı oldukça azalır. Bu sıcaklıklarda uyarıcı ışık şiddetine bağlılığı, ısıyla etkinleşen ışımalı geçiş hızı belirler.

Sonuç olarak, yüksek ışık şiddetlerinde ısıtılmanın etkisi azalır, ancak düşük ışık şiddetlerinde, yüksek sıcaklık sınırında fotoluminesans şiddetinin, sıcaklıkla azaldığı gözlenmiştir. a-Si:H örneklerde; kopuk bağ kusur yoğunluğunun yüksek olması, ışımalı yeniden birleşmenin hızını artırdığı için bant uzantıları arası ışımalı yeniden birleşme hızını baskılamakta olduğu görülmüştü (Bkz. Bölüm 4.2.1). Düşük kusur yoğunluğuna sahip Küme 1 örneklerinde iki bant da gözlenmiş ve 2,1eV bandı ısıtılma etkinleşme enerjisi görece olarak oldukça büyük hesaplanmıştı. Küme 2 örneklerinde ise bant uzantıları arasındaki yeniden birleşmelere ait fotoluminesans bandı görülebilmiştir. Kopuk bağların yoğunluğunun fazla olması bant uzantıları arasında ışımalı geçiş hızını azaltmaktadır. Benzer biçimde, kopuk bağ kusurları 2,1eV bandının sönümünden de sorumludur. Isıtılma etkin 2,1eV bandının gözlenebilmesi için kopuk bağ kusur yoğunluğunun olabildiğince az tutulması gerekir.

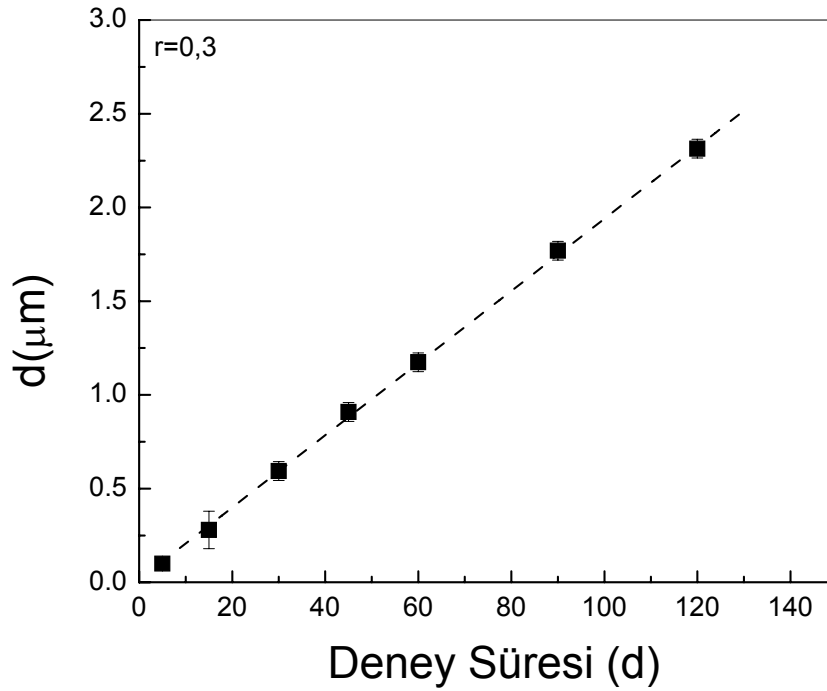
4.2.4. Fotoluminesansın örnek kalınlığına bağılılığı

a-SiO_x:H ince filmlerde fotoluminesansın örnek içerisine eş-yayılmış lüminesans merkezlerinden kaynaklanıp kaynaklanmadığını belirleyebilmek için özdeş hazırlama koşullarında (Bkz. 3.Bölüm) farklı sürelerde deney yapılarak değişik kalınlıklarda örnekler hazırlanmıştır. Bu amaçla, CO₂ akış hızı oranı r=0,3 olarak temel alınmış, diğer tüm örnek hazırlama deneysel koşulları değişmez tutulmuştur. Çizelge 4.5'te, bu örneklerin, üretilme zamanına karşılık kalınlıkları ve hesaplanan Tauc yasak enerji aralıkları tablolanmıştır.

Çizelge 4.5 Farklı kalınlıklarda hazırlanan örneklerin, hazırlanma süreleri, kalınlıkları ve Tauc enerji aralıkları.

Örnek	r _{CO₂}	Süre (d)	d(nm)	E _g ^{Tauc} (eV)
SiO _x 12	0,3	5	100 ⁶	-
SiO _x 10	0,3	15	280	1,97
SiO _x 8	0,3	30	594	2,01
SiO _x 11	0,3	45	909	1,97
SiO _x 9	0,3	60	1174	1,95
SiO _x 13	0,3	90	1769	1,95
SiO _x 3	0,3	120	2314	1,87

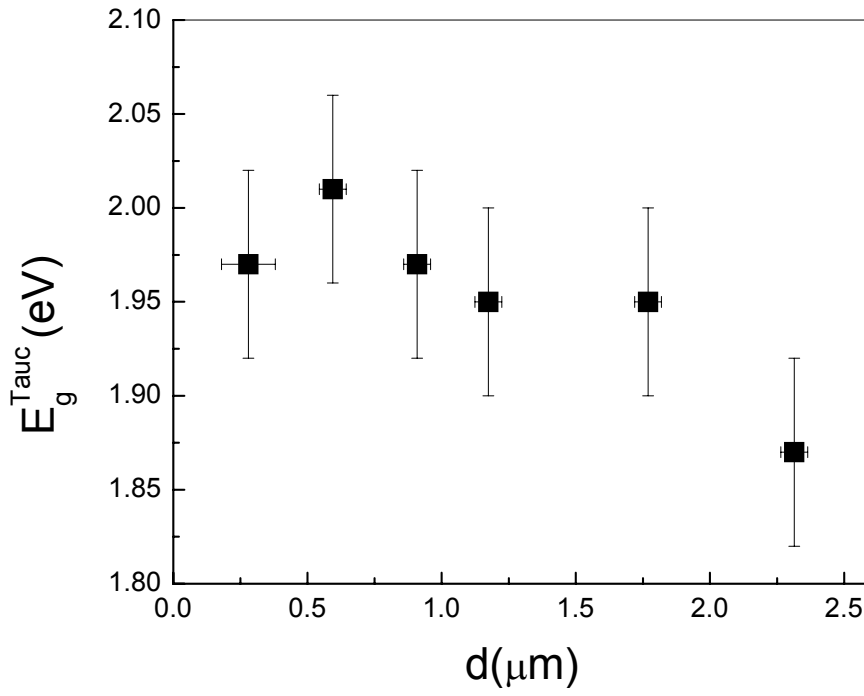
⁶ Film çok ince olduğundan kalınlığı hesaplanamamıştır. Film büyütme hızı kullanılarak kestirilmiştir.



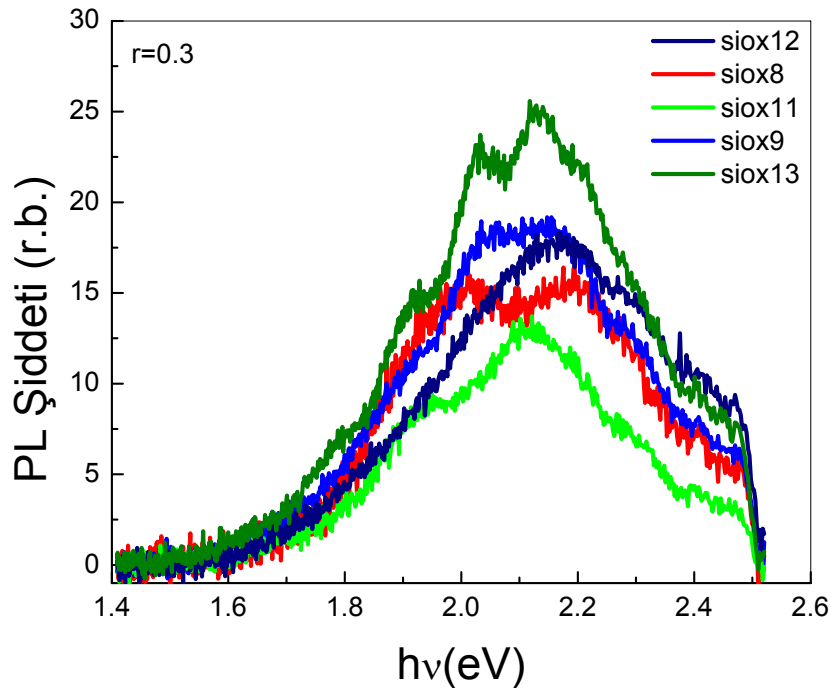
Şekil 4.47. Örnek kalınlığının, örnek hazırlama deney süresi ile değişimi. Kesikli çizgi doğrusal değişim işlevini göstermektedir. Örnek hazırlama hızı $3,2\text{\AA}/\text{s}$ hesaplanmıştır.

$r_{\text{CO}_2}=0,3$ tutularak hazırlanan örneklerin kalınlıklarının deney süresiyle değişimi Şekil 4.47’de çizilmiştir. Değişim zamanla doğrusal artmaktadır ve film büyüme hızı $3,2\text{\AA}/\text{s}$ olarak hesaplanmıştır.

Örneklerin kalınlığına bağlı olarak Tauc yasak enerji aralığındaki değişim Şekil 4.48’de çizilmiştir. Daha uzun sürede yapılan örneklerde yasak enerji aralığının bir miktar azalma eğiliminde olduğu söylenebilir. Örneklerin yüzey alanının hacmine oranı arttıkça yüzey etkilerinin artması beklenir. Yüzeyde oluşan kopuk bağların atmosferdeki oksijen ve azot ile doyurulması olasıdır. Gerek Si – O gerekse Si – N bağları Si – Si bağından daha kuvvetli bağlardır. Bu tip bağların sayısı, film kalınlığı azaldıkça, toplam Si – Si bağ sayısına oranı artacağından yasak enerji aralığını artırıcı etki yapacaktır. Ancak, hem yasak enerji aralığı hesaplanırken yapılan hata, hem de örnek yapılırken CO_2 akış hızı oranını değişmez tutan gaz akış hızı kontrolcüsünün RF gücünden etkilenmesi nedeniyle dalgalandığı düşünüldüğünde, yasak enerji aralığının azaldığı yönünde kesin bir sonuca varmak için yapılan deney sayısı yeterli değildir.

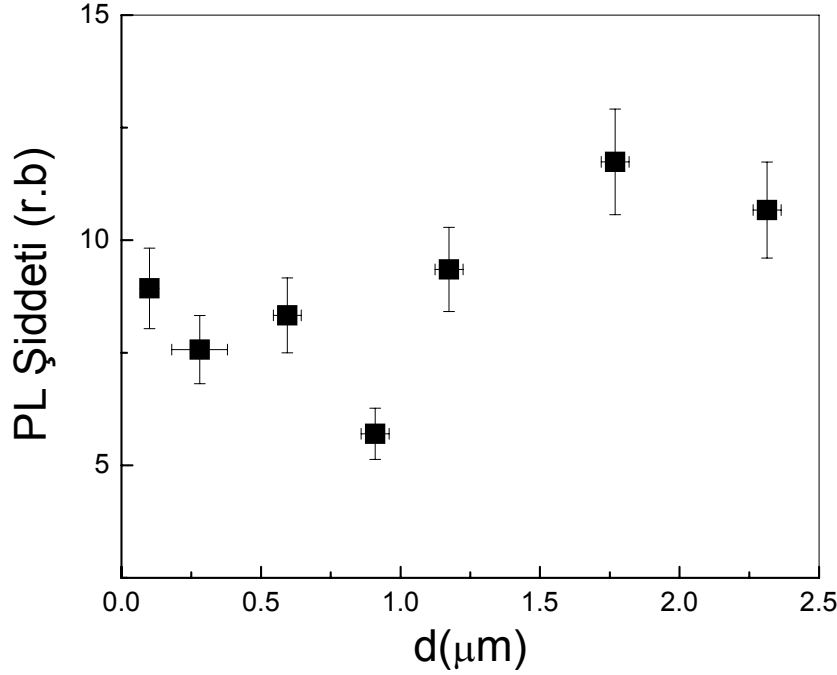


Şekil 4.48. Farklı kalınlıklarda hazırlanan özdeş örneklerde yasak enerji aralığının (E_g^{Tauc}) kalınlıkla değişimi.



Şekil 4.49. Farklı deney sürelerinde üretilmiş a-SiO_x:H örneklerde gözlenen 300K fotoluminesans tayfları ($r=0,3$).

Şekil 4.49 farklı kalınlıklarda üretilmiş a-SiO_x:H ince filmlerin 300K sıcaklığında yapılmış fotolüminesans deneyi verisini göstermektedir. İnce film kalınlığına bağlı olarak saçakların konum değiştirmesi ve birbiri içinde yok olması açıkça görülmektedir. Şekil 4.50’de, fotolüminesans alan şiddetlerinin örnek kalınlığına bağlı değişimi çizilmiştir.



Şekil 4.50. Farklı deney sürelerinde üretilmiş a-SiO_x:H örneklerde gözlenen 300K fotolüminesans şiddetinin kalınlıkla değişimi.

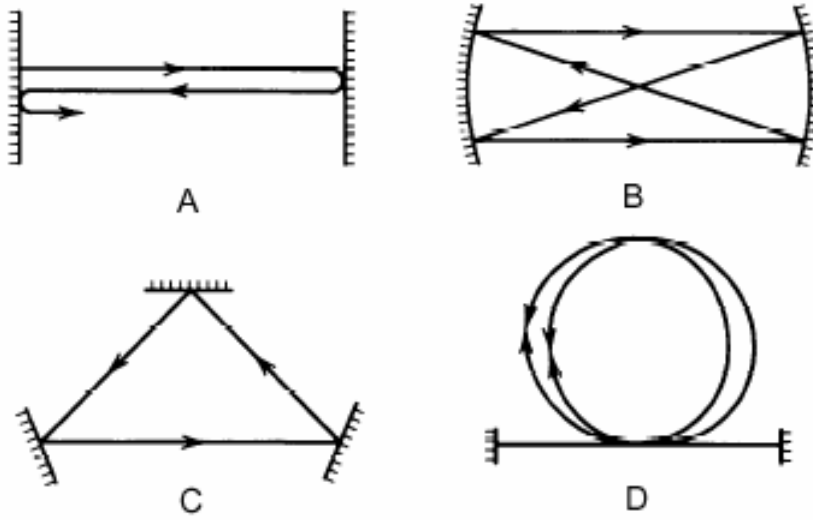
İnce film içerisine eş-yayılmış merkezlerin sayısı kalınlığın artması ile artacaktır. Bu durumda fotolüminesans sinyal şiddetinin de artmasının beklenmesi doğaldır. Ancak, örneklerin soğurması tamamen yok sayılamaz. Farklı kalınlıkta üretilen filmlerin tümünün yasak enerji aralıkları 2,1eV’den daha küçüktür. Başka bir deyişle 2,1eV foton enerjisi yüksek soğurma katsayılarına karşılık gelir. İnce film kalınlığının artması fotolüminesans sinyalinin örnek içerisinde kat edeceği yolun artmasına ve daha fazla soğurulmasına neden olacaktır. Fotolüminesans alan şiddetinin artışının film kalınlığındaki artışla aynı oranda olmaması bu nedenledir. Benzer biçimde uyarıcı lazer demetinin, kalın filmlerde örnek içine çok fazla girmesi beklenemez. Optik geçirgenlik deneyinden, SiO_x için hesaplanan, 488nm dalgaboyunda soğurma katsayısı yaklaşık 10⁴cm⁻¹ bulunmuştur. Bu durumda lazer şiddetinin 1/e’sine düşmesi için, örnek içinde yaklaşık 1µm yol kat etmelidir.

1 μ m'den daha kalın örneklerde fotolüminesansa daha derinlerden katkı gelmesi beklenmemelidir, fotolüminesans şiddeti doyuma gitmelidir.

Fotolüminesans tayfında gözlenen saçakların varlığı filmin iki arayüzeyi arasındaki çoklu yansımalara dayandırılacaksa, ince filmin kalınlığının etkisi yadsınamaz. Örneğin yüzeyindeki fotolüminesans şiddeti ile alttaş arayüzeyinden yansıyıp gelen ışığın şiddeti azalacaktır. Genlik farkı nedeniyle oluşacak fotolüminesans saçaklarının genliği de azalır. Saçakların oluşumunda ve ışığın saçılmasında, aynı zamanda arayüzey pürüzlülüğü de oldukça etkindir.

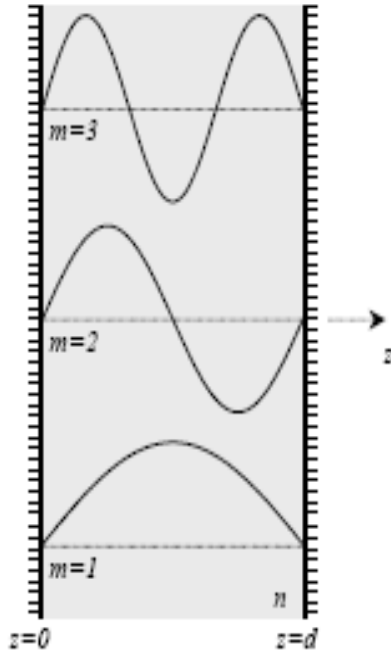
5. FABRY-PEROT (FP) MİKROKOVUK ETKİSİ

Belirli frekanstaki ışık dalgaları, uygun boyutlara sahip uzaysal ortamda çok az kayıpla hapsedilebilir. Işın depolandığı bu ortamlar optik çınlaçlar (rezonatörler) olarak adlandırılırlar. Optik çınlaçlar bir, iki ya da üç boyutta tasarlanabilirler. En basit bir boyutlu optik çınlaç, birbirine koştut bakan, çok az kayba sahip, iki aynadır. Bu doğrusal çınlaçların yanında, düzemsal çınlaçlar, halka çınlaçlar ya da optik lif çınlaçlar, uygun geometri kullanılarak tasarlanabilir. Basit optik çınlaç çeşitleri Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Geometrik koşulların uygunluğu için ışın optiği, çınlama kipleri için ise dalga optiği kullanılır (Saleh ve Teich, 1991).



Şekil 5.1 Basit optik çınlaç türleri: A. Düzlem ayna çınlaç, B. Küresel ayna çınlacı, C. Halka çınlaç, D. Optik lif çınlaç (Saleh ve Teich, 1991).

Şekil 5.1a'da verilen bir boyutlu çınlaç, Fabry-Perot girişimölçeri (etalon) olarak adlandırılır. Birbirine uzaklığı d olan iki koştut ayna yüzeylerinden sürekli yansıyan ışığın dalga boyunun yarısının tam katları d 'ye eşitse çınlama gerçekleşir. Çınlama az kayıplı iki yansıtıcı arayüzeye sahip bir dielektrik ortam içinde de gerçekleşir. Şekil 5.2'de bir, iki ve üç yarım dalgaboyunun d 'ye eşit olması durumlarının gösterildiği, Fabry-Perot çınlacı çizimi verilmiştir.



Şekil 5.2 Fabry-Perot girişimölçeri (Serpengüzel ve Kurt, 2003)

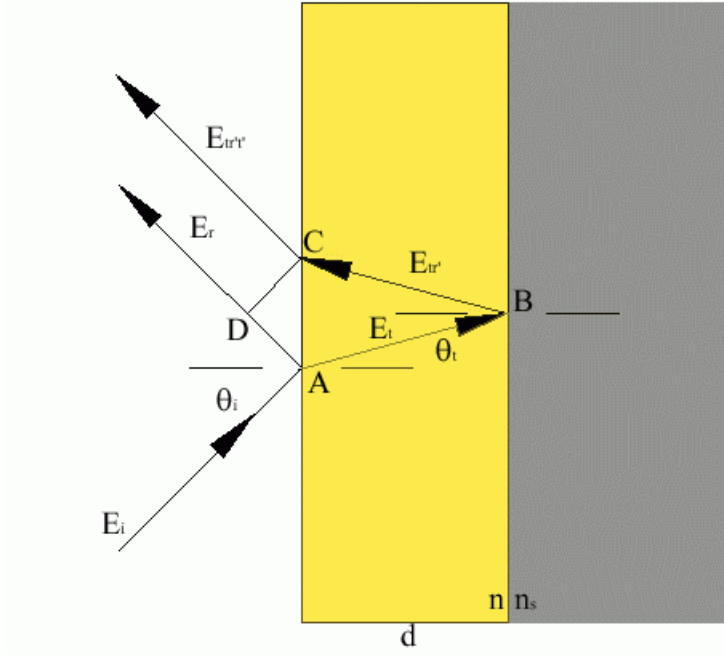
5.1. a-SiO_x:H Örneklerde FP Etkisi

Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum-oksijen alaşımı ince filmlerin fotoluminesans tayflarında gözlenen saçakların nedeninin belirlenmesi için FP mikrovuk etkisi incelenmiştir. FP etkisi, yansıtıcı bir alttaş üzerine büyütülmüş ince filmin, film-alttaş ve film-vakum arayüzelerindeki çoklu yansımaların yapıcı ya da yıkıcı girişimidir. Şekil 5.3'te vakum-ince film, ince film-alttaş ara yüzeylerinden gerçekleşen yansımaların şekilsel gösterimi verilmiştir. İki arayüzeyden yansıyan ışığın girişimi sonucunda fotoluminesans tayfında gözlenen saçaklar oluşmaktadır.

Arayüzeylerin yansıtıcı yüzey olarak davrandığı düşünülürse, birinci arayüzeyden yansıyan (E_r) ve filmin içinde kırınımaya uğrayıp yeniden birinci ortama çıkan (E_{tr}) dalgalar girişime uğrayacaktır. İki dalganın aldığı yollar birbirinden farklıdır. Buna göre optik yol farkı, Δ ,

$$\Delta = n(|AB| + |BC|) - |AD| \quad (5.1)$$

olacaktır.



Şekil 5.3. İnce film ara yüzeylerinden gerçekleşen yansımalar.

$$|AB| = |BC| = \frac{d}{\cos \theta_t} \quad (5.2)$$

ve,

$$|AD| = \frac{2d}{\cos \theta_t} \sin \theta_t \sin \theta_i \quad (5.3)$$

kullanılırsa, Δ ,

$$\Delta = 2nd \left[\frac{1 - \sin^2 \theta_t}{\cos \theta_t} \right] = 2nd \cos \theta_t \quad (5.4)$$

biçiminde yazılabilir. Alttaşı olarak c-Si kullanıldığından, iki arayüzeyden yansıma da π rad kadar faz farkı içerecektir. Bu durumda yapıcı ve yıkıcı girişim koşulları yazılabilir (Saleh ve Teich, 1991):

Yapıcı Girişim Koşulu	$2nd \cos \theta_t = m \lambda_m$	$m=1,2,3,\dots$	(5.5)
-----------------------	-----------------------------------	-----------------	-------

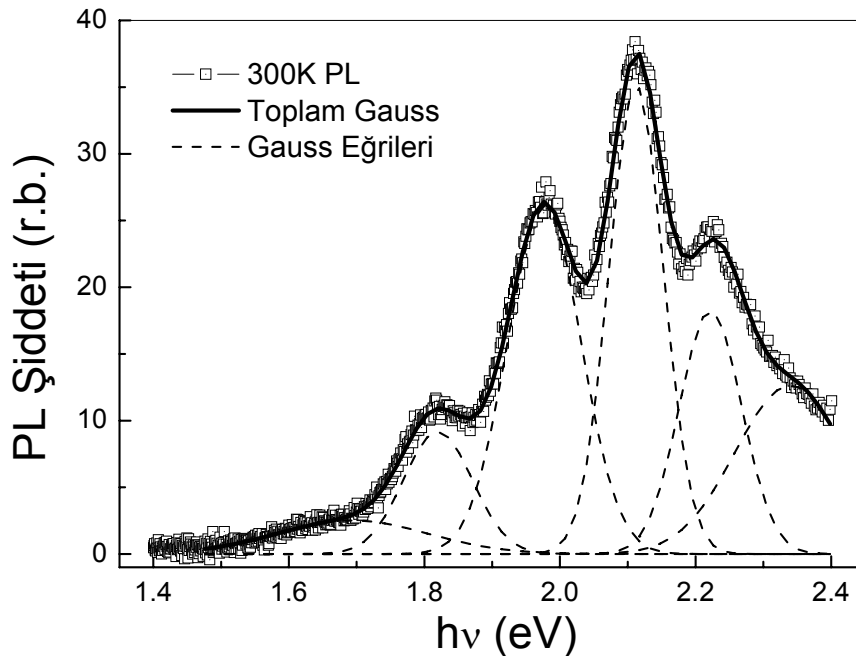
Yıkıcı Girişim Koşulu	$2nd \cos \theta_t = (m - \frac{1}{2}) \lambda_m$	$m=1,2,3,\dots$	(5.6)
-----------------------	---	-----------------	-------

Burada d film kalınlığını, n ise kırma indisini göstermektedir. m tam sayısı (ve λ 'nın alt indis) ise çınlaç mertebesini verir. Özel olarak laboratuvarımızda kurulu bulunan fotolüminesans deney düzeneğinde, lazer demetinin ve toplayıcı optiğin yüzey normaline yaptıkları açı 45° olarak ayarlanmıştır. Eş 5.5 ve 5.6'da geçen θ_t açısı kırma indisinin bir işlevidir. Bu durumda, bu eşitlikler 45° geliş ve algılama açısı için yeniden düzenlenebilir:

$$\text{Yapıcı Girişim Koşulu} \quad 2nd \cos \left[\text{Arc sin} \left(\frac{1}{n} \frac{\sqrt{2}}{2} \right) \right] = m\lambda_m \quad m=1,2,3... \quad (5.7)$$

$$\text{Yıkıcı Girişim Koşulu} \quad 2nd \cos \left[\text{Arc sin} \left(\frac{1}{n} \frac{\sqrt{2}}{2} \right) \right] = \left(m - \frac{1}{2} \right) \lambda_m \quad m=1,2,3... \quad (5.8)$$

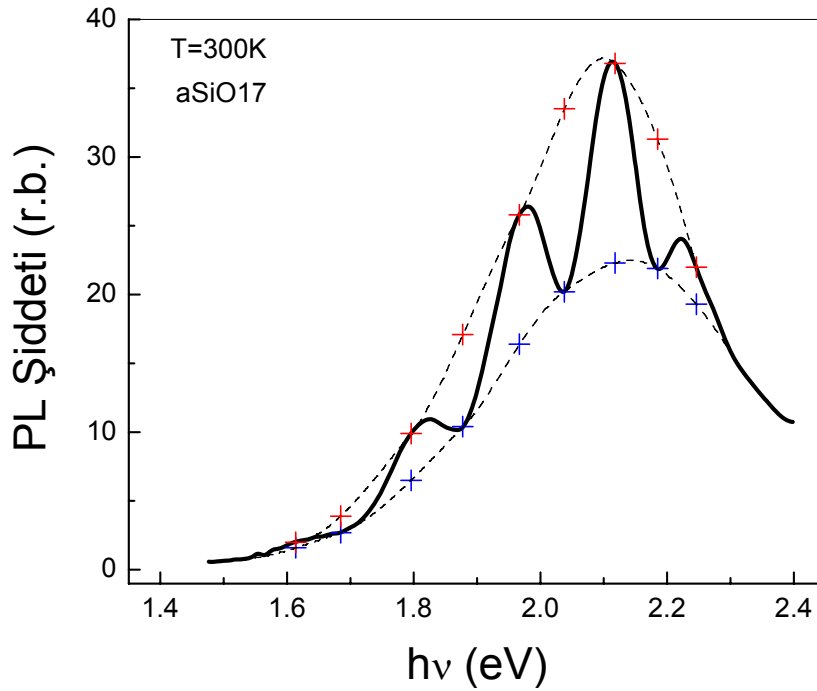
Kırma indisi büyük olan filmlerde, film içine giren ışık ışınının normale yaklaşmasına neden olur ($\theta_t \rightarrow 0^+$). Yüzeye dik okuma geometrisi ile çok fazla farklılık göstermez.



Şekil 5.4. aSiO17 ($d=852\text{nm}$) örneğine ait 400K sıcaklığında alınmış fotolüminesans verisi. Çınlaç enerjilerini bulabilmek için atanan altı Gauss eğrisi kesikli çizgilerle ve Gauss eğrilerinin toplamı sürekli çizgiyle çizilmiştir

a-SiO_x:H ince filminden gelen fotolüminesans sinyali, daha önce verilen saçaksız tayflardan da görülebileceği gibi, elektromanyetik tayfın görünür ve yakın kızılaltı bölgelerinin geniş bir bölümünü kaplayan yaygın bir sinyaldir. İnce film içindeki lüminesans merkezlerinden kaynaklanan fotolüminesans Eş 5.7 ve 5.8’de verilen yapıcı ve yıkıcı girişim koşullarının etkisiyle yeniden biçimlenecektir. Kırma indisi ve film kalınlığı girişim saçaklarının gözlenebilmesinde etkin rol oynayan iki önemli sınırlayıcıdır.

Yapıcı girişim saçaklarının çınlaç enerjilerinin belirlenebilmesi amacıyla, fotolüminesans sinyaline çoklu Gauss eğrileri atanmıştır. Şekil 5.4’te, aSiO17 örneğinin 400K sıcaklıkta yapılmış fotolüminesans deneyi verisi çizilmiştir. Atanan Gauss eğrileri ile Gauss eğrilerinin toplamı da aynı grafik üzerine çizilmiştir.



Şekil 5.5. aSiO17 (d=852nm) örneğine ait fotolüminesans tayfının tepe ve çukur noktalarının zarf eğrisi yardımıyla bulunması. + işaretleri, zarf eğrilerinin fotolüminesans verisine teğet yaptığı konumları göstermektedir.

Öte yandan, bulunan tepe foton enerjilerinin konumları bir başka yöntemle daha hesaplanarak doğruluğu sağlanmaya çalışılmıştır. Saçakların tepe ve çukur yaptığı noktalardan geçen zarf eğrileri, bir bilgisayar programı aracılığıyla çizilmiştir. Çizilen zarf eğrilerinin fotolüminesans verisine yaptığı teğet noktaları tepe ve çukur

konumları olarak alınmıştır. Şekil 5.5'te hesaplan teğet noktaları ve zarf eğrileri (kesikli çizgilerle) işaretlenmiştir.

İki farklı yöntemle bulunan tepe konumları ve yapıcı girişim koşulu (Eş 5.6) kullanılarak yapılan hesaplamalar Çizelge 5.1 ve 5.2'de özetlenmiştir. Hesaplama kullanılan dalgaboyuna bağlı kırma indisi değerleri optik geçirgenlik deneyi sonucunda hesaplanıp dalgaboyuna bağlı olarak ifade edilen bir işlev kullanılarak bulunmuştur.

Çizelge 5.1 Gauss eğrileri ile bulunan fotolüminesans çınlaç mertebeleri.

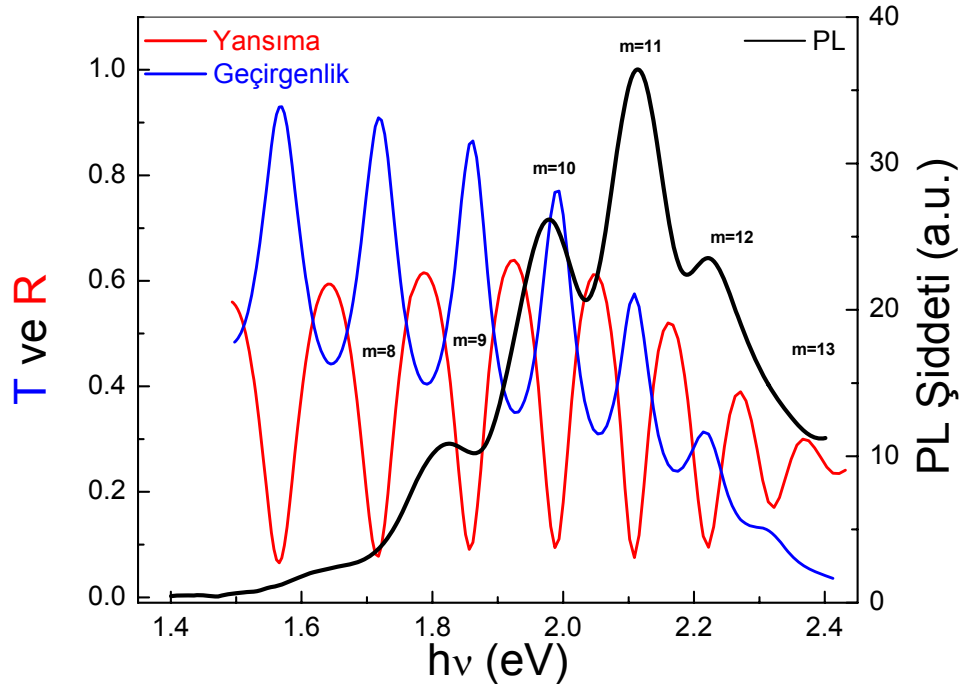
Mertebe	$h\nu$ (eV)	λ_m (nm)	n	m^*	m
İ	$1,69 \pm 0,01$	734 ± 4	3,46	$7,9 \pm 0,6$	8
i+1	$1,820 \pm 0,001$	$681,3 \pm 0,4$	3,59	$8,8 \pm 0,6$	9
i+2	$1,9767 \pm 0,0002$	$627,31 \pm 0,06$	3,75	$10,0 \pm 0,6$	10
i+3	$2,1123 \pm 0,0003$	$587,04 \pm 0,08$	3,90	$11,1 \pm 0,7$	11
i+4	$2,2221 \pm 0,0007$	$558,1 \pm 0,2$	4,03	$12,1 \pm 0,8$	12
i+5	$2,34 \pm 0,06$	530 ± 14	4,2	$13,3 \pm 2$	13

Çizelge 5.2. Zarf eğrileri ile bulunan fotolüminesans çınlaç mertebeleri.

Mertebe	$h\nu$ (eV)	λ_m (nm)	n	m^*	m
İ	$1,61 \pm 0,01$	769 ± 5	3,4	$7,4 \pm 0,2$	8
i+1	$1,79 \pm 0,01$	691 ± 3	3,6	$8,7 \pm 0,3$	9
i+2	$1,967 \pm 0,003$	631 ± 1	3,74	$9,9 \pm 0,1$	10
i+3	$2,118 \pm 0,003$	586 ± 1	3,91	$11,2 \pm 0,2$	11
i+4	$2,246 \pm 0,004$	552 ± 1	4,06	$12,2 \pm 0,3$	12

Çizelge 5.1. ve 5.2.'de hesaplanan m^* değerleri birbirini izleyen tamsayılarla yuvarlanabilmiştir. Zarf eğrileri yöntemiyle yapılan hesaplamada yapıcı girişim tepe dalga boylarının hesaplanmasında diğer yonteme oranla daha büyük çıkmasına karşın, bu hata m^* değerlerine aynı oranda yansımamıştır. Hem Gauss eğrileri hem de zarf eğrileri ile hesaplanan yapıcı girişim tepe enerjileri kullanılarak bulunan çınlama mertebeleri, fotolüminesans tayfında gözlenen saçakların Fabry-Perot mikrovuk etkisi ile oluştuğunu kanıtlamaktadır. İnce filmin arayüzeyleri arasındaki çoklu yansımalar, aynı zamanda optik geçirgenlik ve yansıma tayflarında da girişim saçaklarına neden olmaktadır. Karşılaştırma yapılabilmesi için optik geçirgenlik ve yansıma ile fotolüminesans tayfları Şekil 5.6'da üst üste aynı foton enerjisi eksenine çizilmiştir. Optik geçirgenlik ve yansıma verisindeki

saçakların, gelen ışığın ince filmde çoklu yansıması kullanılarak bazı optik parametreler bulunabilmektedir (Tomlin, 1968, Swanapoel 1983 ve Minkov, 1989). Optik geçirgenlik ölçümünden ve Fabry-Perot yöntemi kullanılarak fotoluminesans tayfından hesaplanan çınlaç mertebeleri birbiriyle uyum içindedir. Hesaplanan m tam sayıları Şekil 5.6'daki grafik üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 5.6. aSiO17 örneğinin 300K fotoluminesans tayfı ile optik geçirgenlik ve yansıma verisi. Fabry-Perot mikrovuk hesaplaması sonucunda bulunan mertebeler de grafik üzerinde gösterilmiştir.

Fabry-Perot girişimölçeri için yapılan önemli tanımlardan birisi “serbest tayfsal bölge” (STB) (Free Spectral Range-FSR) tanımıdır (Saleh ve Tech, 1991). STB, bir Fabry-Perot çınlacından ardışık bir frekansa geçmek için ışığın frekansındaki gerekli değişimdir. m’inci ve (m+1)’inci mertebeler için çınlaç koşulunu yazalım:

$$n d \cos \theta_t = m \frac{\lambda_m}{2} = (m+1) \frac{\lambda_{m+1}}{2} \quad (5.9)$$

Buradan ardışık iki çınlaç tepesi dalgaboyları arasındaki fark, $\delta\lambda$,

$$\delta\lambda = \frac{\lambda_m \lambda_{m+1}}{2nd \cos \theta_t} = \frac{\lambda_m \lambda_{m+1}}{2nd \cos \left[\text{Arc sin} \left(\frac{1}{n} \frac{\sqrt{2}}{2} \right) \right]} \quad (5.10)$$

İle bulunur. Burada ölçüm geometrisinin yüzey normaliyle 45° açı yaptığı hesaba katılarak açı bağımlılığı filmin kırma indisi bağımlılığına dönüştürülmüştür. Ardışık çınlaç frekansı farkı, $\delta\nu$, (STB),

$$\delta\nu = c \frac{\delta\lambda}{\lambda_m \lambda_{m+1}} \quad (5.11)$$

biçiminde, ya da kalınlık cinsinden,

$$\delta\nu = \frac{c}{2nd \cos \theta_t} = \frac{c}{2nd \cos \left[\text{Arc sin} \left(\frac{1}{n} \frac{\sqrt{2}}{2} \right) \right]} \quad (5.12)$$

yazılabilir.

Fabry-Perot girişimölçeri için ikinci önemli tanım da inceliktir (F, Finesse).

$$F = \frac{\delta\nu}{\Delta\nu} = \frac{1}{\Delta\nu} \frac{c}{2nd \cos \theta_t} \quad (5.13)$$

İncelik girişimölçerin çözünürlük kapasitesini gösterir. Burada $\Delta\nu$ ile gösterilen çınlaç çizgisi yarı genişliğidir. Çınlaç kipinin çizgi genişliği ne kadar az olursa ve/veya ardışık iki çizgi arası tayfsal uzaklık ne kadar fazla olursa incelik de o denli büyük olur.

Fabry-Perot mikrokovuğunun niteliği (Q) ise çizgi yarı genişliği ve çınlaç kipi tepe frekansına bağlıdır:

$$Q = \frac{\nu_m}{\Delta\nu} = \frac{1}{\Delta\nu} \frac{mc}{2nd \cos \theta_t} = mF \quad (5.14)$$

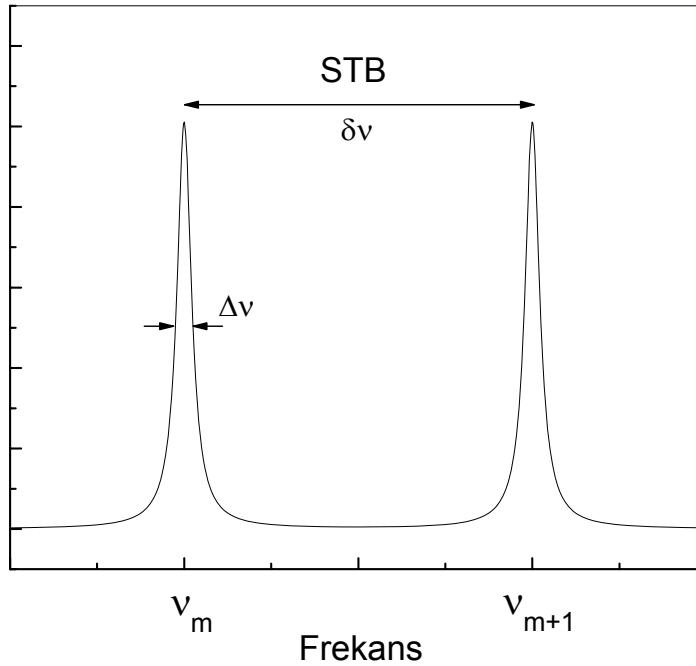
Nitelik, Q, çınlaç kipi inceliğine ve çizgi yarı genişliğine olduğu kadar, çınlaç mertebesine (m) de bağlıdır. Mertebenin artması ile Q doğru orantılı olarak artmalıdır. Aynı inceliğe sahip iki çınlaç kipinden mertebesi daha büyük olanın

Q'su daha büyük olacaktır. Yüksek frekanslarda gözlenen çınlaç kipi'nin Q'su, bu nedenle, büyüktür.

Niteliği etkileyen diğer bir özellik de, arayüzey yansıtıcılığıdır. İki arayüzeyin yansıtması R_1 ve R_2 olmak üzere, nitelik,

$$\frac{1}{Q} = \ln \frac{1}{R_1 R_2} \quad (5.15)$$

olarak da verilir (Serpengüzel ve Kurt, 2003). Ara yüzey yansımaları 1'e yaklaştıkça nitelik hızla artar. Arayüzey pürüzlülüğü yansıma katsayılarını olumsuz etkiler. Yüksek nitelikli, düşük kayıplı çınlaç için arayüzey yansımaları 1'e yakın olmalıdır. Çizgi inceliği yansımanın 1'e yaklaşması ile çok büyüyecektir. Şekil 5.7'de Fabry-Perot girişimölçeri için verilen tanımlamalar gösterilmiştir.



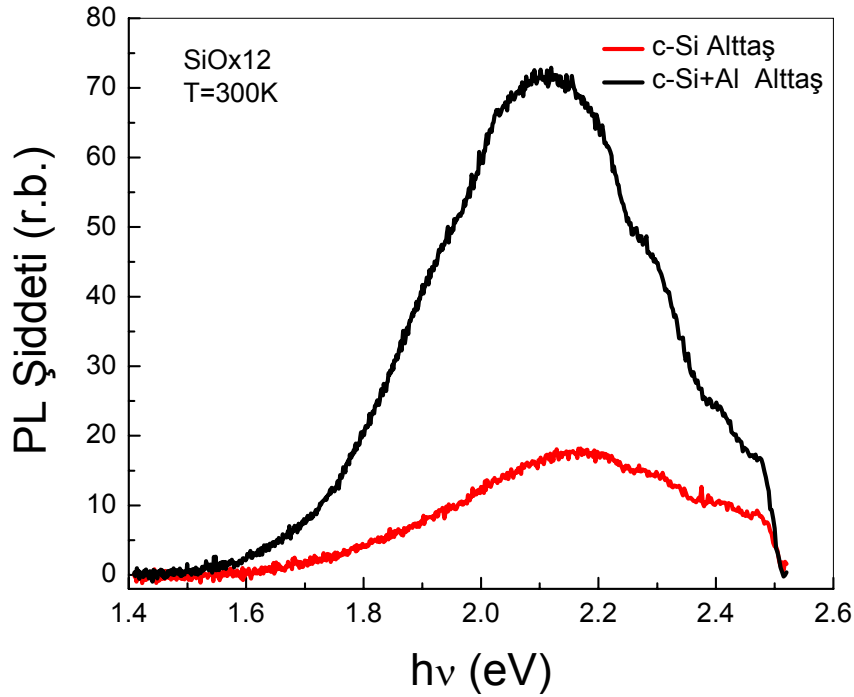
Şekil 5.7. Fabry-Perot girişimölçeri için tanımlanan büyüklükler.

aSiO₁₇ örneği için yaklaşık 2,1eV foton enerjisinde gösterdiği çınlaç kipi için serbest tayfsal bölge (δv) hesaplanabilir. $n(2,11\text{eV})=3,90$ ve $d=852\text{nm}$ olduğu hatırlanırsa $\delta v = 45,8\text{THz}$ olarak bulunur. Dalgaboyu ve enerji karşılığı ise, sırasıyla, 56nm ($m = 10$ ve $m = 11$ için) ve 0,19eV'dir. Deneysel olarak $m = 10$ ve $m = 11$ ile $m = 11$ ve $m = 12$ çınlaç kipleri aralarındaki enerjice fark, sırasıyla,

0,136eV ve 0,110eV olarak hesaplanır. Deneysel ve teorik olarak hesaplanan serbest taysal bölgeler arasındaki farka karşın sonuçlar aynı mertebededir.

Öte yandan incelik ve nitelik hesaplamaları da Eş 5.13 ve 5.14 kullanılarak yapılmıştır. 2,1eV çınlaç kipinin yarı genişliği yaklaşık 20THz(23nm) olarak hesaplanmıştır. İncelik ise $F=2,3$ olarak hesaplanmıştır. 2,1eV bandının mertebesi $m=11$ olarak bulunmuştur. m de kullanılarak nitelik, yaklaşık olarak $Q \approx 25$ bulunur.

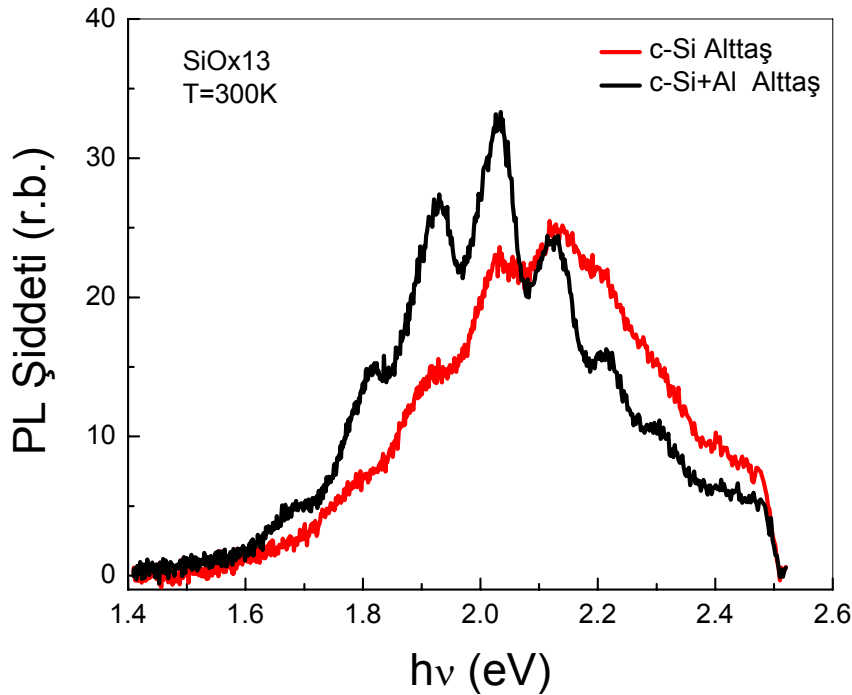
Serpengüzel ve Kurt (2003) a-SiN_x:H örnekler için 550nm-900nm aralığında girişim saçaklarından oluşan fotolüminesans tayfı gözlemiştir. Fabry-Perot hesaplamasıyla $Q = 20$ ve $\Delta\lambda = 35$ nm olarak hesaplamıştır. Bu sonuçlar a-SiO_x:H örneklerde bulunan sonuçlarla uyumludur.



Şekil 5.8 İki farklı alttaş üzerine büyütülmüş SiO_x12 örneğinin ($d \approx 100$ nm), 300K fotolüminesans tayfları.

Şekil 5.7’de verilen girişim ölçerle düşünsele yakın yansıtıcı arayüzeylerin varlığında olanaklıdır. a-SiO_x:H ince filmlerde gözlenen fotolüminesans tayfının saçaklanmasının geliştirilebilmesi amacıyla, üzerine alüminyum yansıtıcı

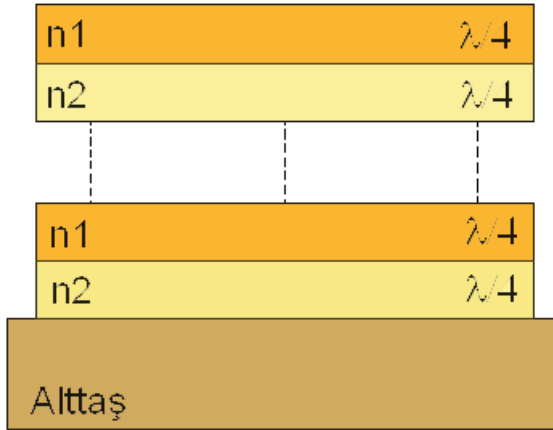
büyütülmüş alttaşlar üzerine örnekler hazırlanmıştır. Şekil 5.8’de SiOx12 örneğinin kristal silisyum (c-Si) ve alüminyum atılmış (c-Si+Al) alttaşlar üzerine büyütülmüş fotolüminesans tayfları verilmiştir. c-Si alttaş üzerine büyütülmüş örneğin fotolüminesans şiddeti, c-Si+Al üzerine büyütülenden neredeyse beş kat azdır. Bu c-Si alttaşın fotolüminesans sinyalini oldukça fazla soğurduğunun göstergesidir. Örnek kalınlığı, aynı film hazırlama koşullarındaki büyüme hızından (Şekil 4.48), yaklaşık 100nm olarak kestirilmiştir. O nedenle girişim saçaklarına rastlanmamıştır. c-Si ve c-Si+Al alttaşlar üzerine daha uzun sürede büyütülmüş SiOx13 ince filmin fotolüminesans tayfları Şekil 5.9’da verilmiştir. Yansıtıcı Al katmanının varlığına karşın şiddetteki artış SiOx12 örneğinde olduğu kadar değildir. Bununla beraber, girişim saçakları daha belirgin olarak görülmektedir. c-Si+Al alttaş üzerine büyütülmüş ince filmde gözlenen fotolüminesans tayfı hafifçe düşük enerjilere doğru kaymıştır. Bunun nedeni, Al yansıtıcıdan yansıyıp tüm örnek içinde ilerleyen fotolüminesans sinyalinin yüksek enerji bölgesinin düşük enerjilerden daha fazla soğurulmasıdır. Bunun sonucunda fotolüminesans sinyali kırmızıya kaymıştır.



Şekil 5.9 İki farklı alttaş üzerine büyütülmüş SiOx13 örneğinin (d=1769nm), 300K fotolüminesans tayfları.

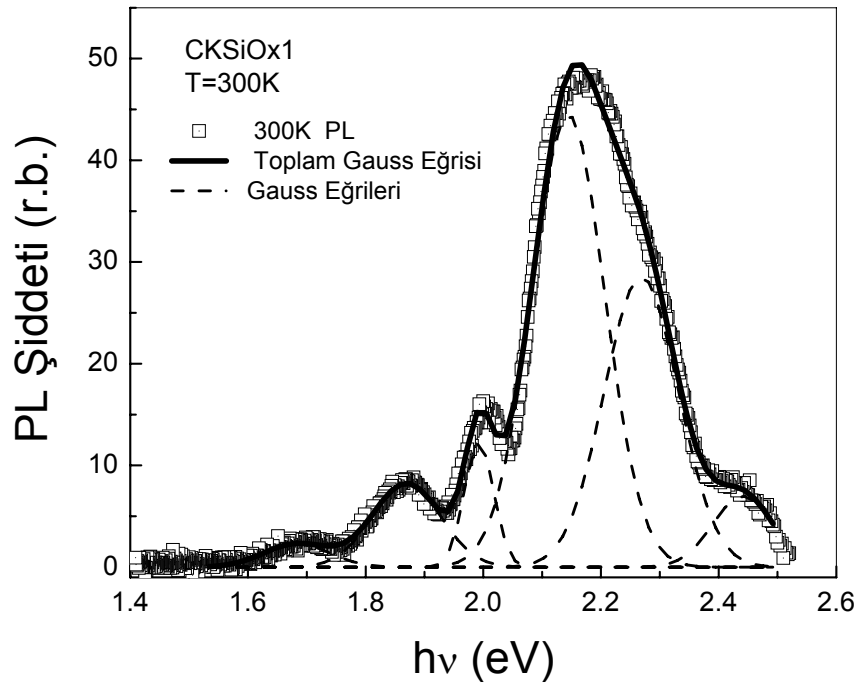
5.2. a-SiO_x:H İle Çok Katmanlı Yapılarda Yansımada ve Fotolüminesans

Farklı kırma indislerine sahip belli kalınlıkta ince filmlerin birbirinin ardısına bir alttaşı üzerine büyütüldüğü çok katlı yapılarda, belli dalga boyları için yansımanın 1'e yaklaştığı optik yansımada bantları oluşturulabilir (Serpengüzel ve Kurt, 2003). Çoklu yansımaların bazı dalga boylarında fotolüminesans sinyalinin yapıcı ve yıkıcı girişime uğramasını kullanarak farklı kırma indislerine sahip a-SiO_x:H ince filmlerden oluşan on ve yirmibeş çift katmanlı iki yansıtıcı üretilmiştir. İki farklı kırma indisi, filmlerin içerdikleri oksijen derişimleri değiştirilerek sağlanmaya çalışılmıştır. Daha önceden hazırlama koşullarına karşılık kırma indisi ve Tauc enerji aralığı hesaplanan örnekler ile aynı hazırlama koşullarında ince film katmanları alttaşı üzerine büyütülmüştür. Katman kalınlıkları, $r=0,3$ ve $r=0,6$ CO₂ akış hızı oranlarında hazırlanan ince filmlerin kırma indisleri, 580nm dalga boyu için kırma indisleri sırasıyla, 3,2 ve 2,4 olarak, optik geçirgenlik verisinden hesaplanmıştır. Kırma indisleri ve büyüme hızları kullanılarak, 580nm çok katlı yansıtıcı katman kalınlıkları hesaplanmıştır. Şekil 5.10'da çok katmanlı dağıtılmış Bragg yansıtıcısının taslak gösterimi çizilmiştir.



Şekil 5.10 Çok katlı Bragg yansıtıcısı taslak gösterimi.

Üretilen on katlı Bragg yansıtıcısından elde edilen fotolüminesans tayfı Şekil 5.11'de verilmiştir. 2,1eV civarında, fotolüminesans şiddeti, tek katlı örneklere göre, oldukça fazla artmıştır. 2,1eV bandı ve çevresinde yer alan saçakların konumlarının ve yarı genişliklerinin belirlenebilmesi için Gauss işlevleri atanmıştır. 2,1eV bandı için $Q \approx 17$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.11 On katlı CKSiOx1 yansıtıcısının fotolüminesans tayfı (kareler). Çınlaç enerjilerini bulabilmek için atanan altı Gauss eğrisi kesikli çizgilerle ve Gauss eğrilerinin toplamı sürekli çizgiyle çizilmiştir.

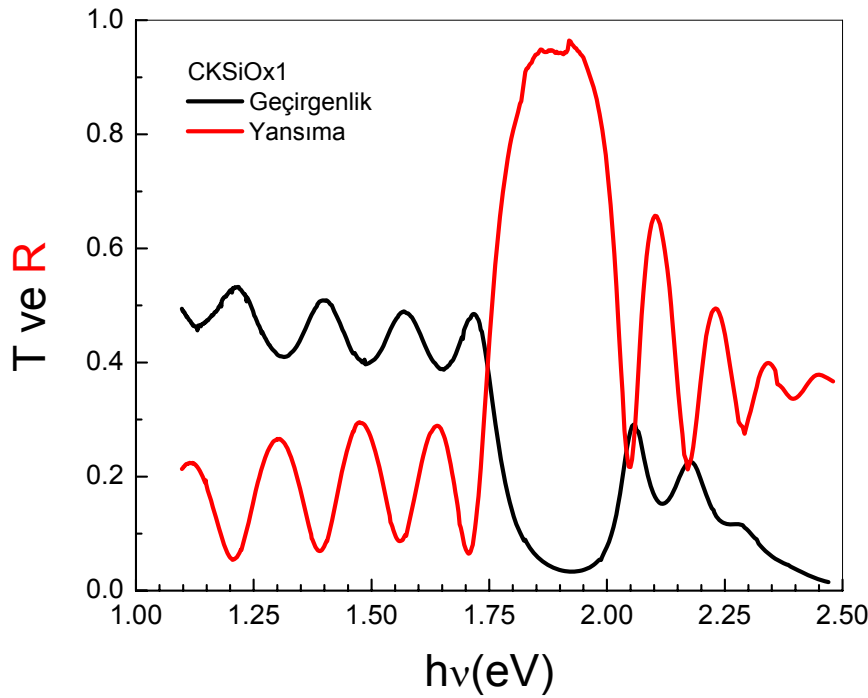
Çizelge 5.3 On katlı dağıtılmış Bragg yansıtıcısının fotolüminesans tayfından hesaplanan çınlama enerjileri ve çizgi yarı genişlikleri.

Mertebe	$(h\nu)_m(\text{eV})$	$(\Delta\nu)_m(\text{THz})$
İ	$1,683\pm0,005$	$26,6\pm2,4$
İ+1	$1,869\pm0,002$	$28,0\pm1,2$
İ+2	$1,993\pm0,007$	$12,0\pm1,0$
İ+3	$2,144\pm0,004$	$30,0\pm1,0$
İ+4	$2,269\pm0,006$	$30,5\pm2,2$
İ+5	$2,441\pm0,004$	$24,2\pm2,4$

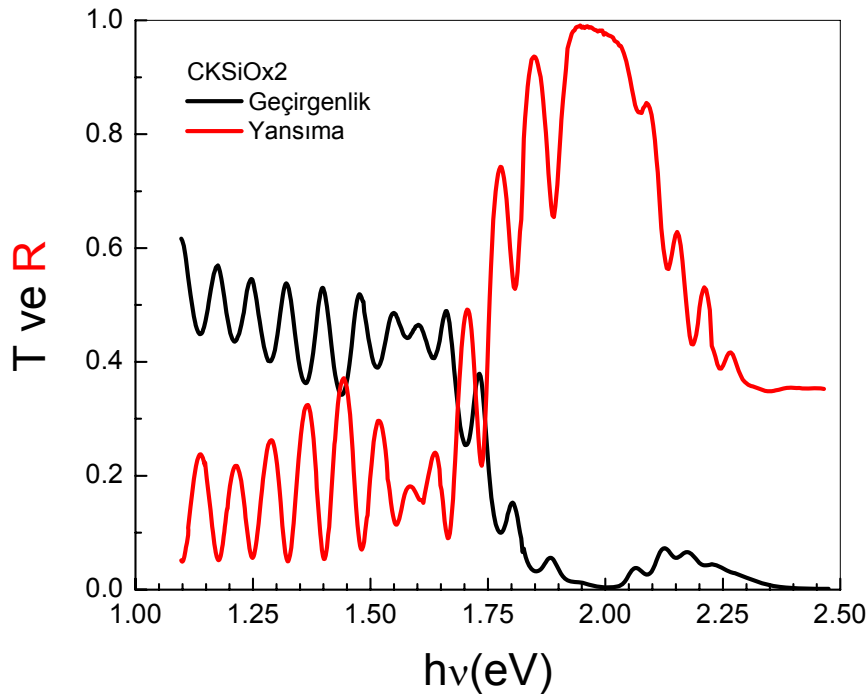
Dağıtılmış Bragg yansıtıcısındaki çift katman sayısını fotolüminesans tayfına etkisini inceleyebilmek için yirmibeş (çift) katlı yansıtıcı üretilmiştir (CKSiOx2 örneği). CKSiO2 örneğinin fotolüminesans tayfında, CKSiOx1’de gözlenenin tersine bir gelişme görülemedi.

Bragg yansıtıcılarının optik yansıma tayflarında oluşması beklenen yansıma bandının incelenmesi amacıyla optik geçirgenlik ve yansıma ölçümleri

yapılmıştır. CKSiOx1 ve CKSiOx2 örneklerinin 45° geliş açısıyla ölçülmüş optik geçirgenlik ve yansımaya ölçümleri, sırasıyla Şekil 5.12 ve 5.13'te verilmiştir. CKSiOx1 ve CKSiOx2 örneklerinin yansıtma katsayısının 0,90'a ulaştığı enerji aralığı yaklaşık 0,13eV kadardır. Yirmibeş katlı CKSiOx2 için daha genişlemesi beklenmelidir. Ancak, katman kalınlıkları film büyüme hızlarından hesaplandığı için, bazı katmanlar tam olarak $\lambda/4$ kalınlığında büyütülememiş olabilir. Yansımaya tayfında 1,88eV ve 1,81eV'de görülen iki yerel çukur, yansımaya bandının genel davranışına uymadığı için katman kalınlıkları ile ilgili yapılan çıkarsamanın doğru olma olasılığı artmaktadır. İki örnek için de yansımaya bandının 2,1eV'de (580nm) oluşması için hesaplama yapılmıştı. Ancak yansımaya bantlarının daha düşük enerjilerde oluşmaya başlaması, $\lambda/4$ katmanlarının öngörülenden daha kalın büyütüldüğü anlamını taşımaktadır.

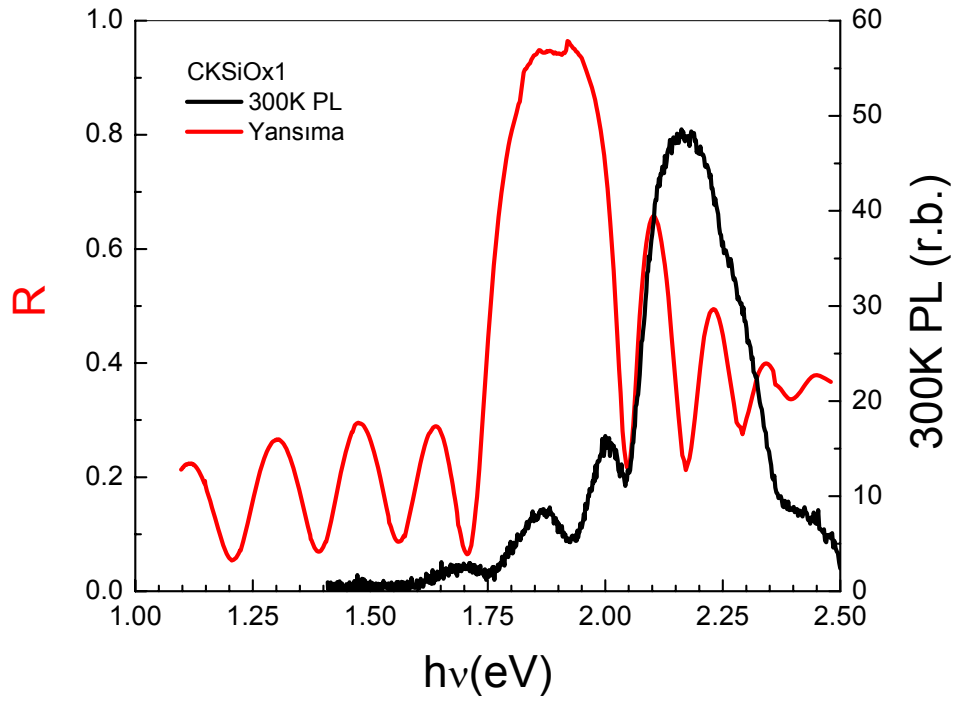


Şekil 5.12 CKSiOx1 örneğinin 45° açıyla ölçülmüş optik geçirgenlik ve yansımaya ölçümleri.

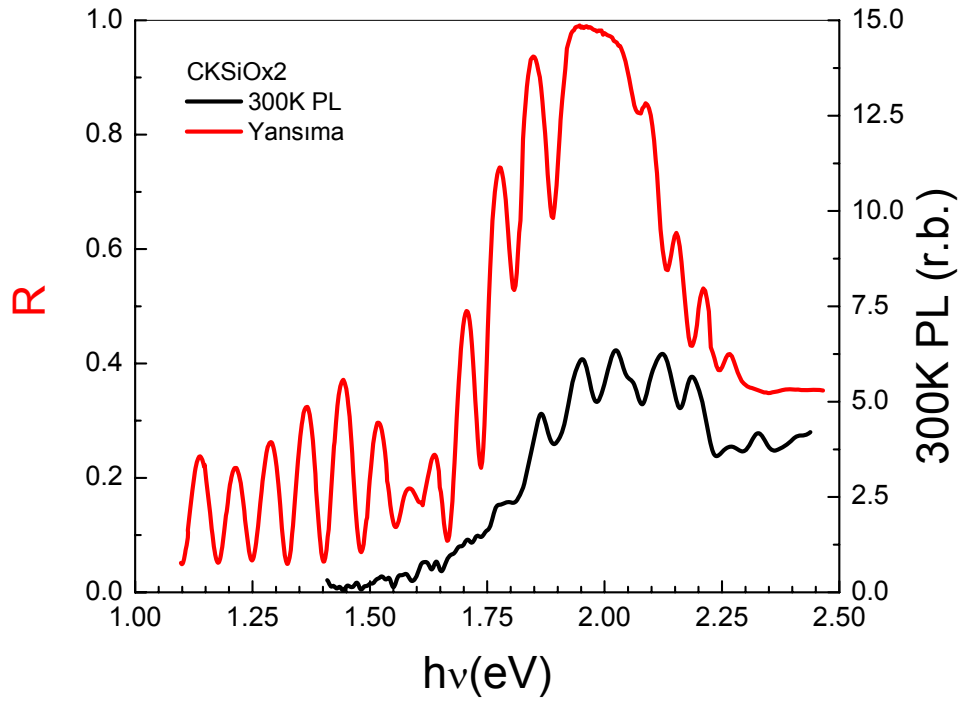


Şekil 5.13 CKSiOx2 örneğinin 45° açıyla ölçülmüş optik geçirgenlik ve yansımaya ölçümleri.

Yansımaya ile fotolüminesans tayfları arasındaki ilişkinin incelenebilmesi için Şekil 5.14 ve 5.15'te, CKSiOx1 ve CKSiOx2'nin fotolüminesans ve yansımaya tayfları karşılaştırmalı olarak çizilmiştir. CKSiOx1 örneğinin fotolüminesans tayfının tepe yaptığı foton enerjisinde (~2,1eV), yansımaya tayfı yerel çukurlar sergilemektedir. Yansımaya tayfı ile fotolüminesans saçaklarının ters evrede olduğu, aSiO17 örneği için Şekil 5.6.'da çizilen tayflardan çıkarsanabilir. Bazı frekanslardaki ışık dalgalarının örnekten yansımalarının az olması – soğurmalar bu frekans aralığında yok sayılırsa- optik geçirgenliğinin arttığının göstergesidir. Geçirgenliğin artması ile katmanlar içinde oluşan fotolüminesans sinyalinin, geçişe izinli frekanslarda, fotoçoğaltıcıya gelmesine olanak tanır. CKSiOx1 örneğinin yansımaya badının hemen yanındaki yerel çukurlarla aynı foton enerjilerinde fotolüminesans tepeleri gözlenmesinin nedeni budur. Yansımaya'nın 0,9'un üzerine çıktığı bandta ise fotolüminesans sinyali arayüzeylerde sürekli yansıyarak soğurulur. Fotolüminesans şiddetinin 2,1eV'den daha düşük foton enerjilerinde çok azalması çoklu yansımalar nedeniyledir.



Şekil 5.14 CKSiOx1 örneğinin 45° açıyla ölçülmüş optik yansıma ve fotoluminesans tayfları.



Şekil 5.15 CKSiOx1 örneğinin 45° açıyla ölçülmüş optik yansıma ve fotoluminesans tayfları.

CKSiOx2 örneğinde ise genişleyen yansıma bandının içinde, $\lambda/4$ katmanlarının kalınlıklarının tam olarak ayarlanamaması nedeniyle oluşan yerel çukurlar, fotolüminesans şiddetinin küçük tepeler yapmasına neden olmuştur. Yansıma bandının, tek katlı örneklerde gözlenen fotolüminesansın tepe yaptığı 2,1eV foton enerjisini de içerecek biçimde genişlemesi nedeniyle, fotolüminesans şiddeti önemli ölçüde azalmıştır. Ancak, hem CKSiOx1 hem de CKSiOx2 örneğinin üretiminde fotolüminesans etkin olan a-SiO_x:H katmanlardan oluşturulmuş olması nedeniyle fotolüminesans tamamıyla sönmemiştir. Aynı zamanda soğurmaya da tamamıyla yok saymak doğru değildir. Üst katmanlarda oluşan fotolüminesans şiddeti ile, daha alt katmanlarda oluşan şiddetin birbirinden farklı olması yıkıcı girişimin tam anlamıyla gerçekleşmesine izin vermez; üst katmanlardan gelen fotolüminesans etkisi daha baskın olur.

6. SONUÇLAR

a-SiO_x:H örneklerde fotoluminesans işleyişinin açıklanabilmesi amacıyla, iki farklı PECVD dizgesinde ince filmler hazırlanmıştır. Birinci kümedeki örnekler; uygun hazırlama koşulları başka çalışmalarca (Bacioğlu, 2002, Bacioğlu v.d., 2004) belirlenmiş bir PECVD dizgesinde; gaz karışım oranlarının ayarlanmasında kısmi basınçlar temel alınarak; $p[\text{CO}_2] = 0,5 - 0,7$ kısmi basınç oranı aralığında üretilmiştir. İkinci küme örnekler ise, laboratuvarımızda kurulmakta bulunan PECVD dizgesinde hazırlanmıştır. Gaz karışım oranı olarak, akış hızları kullanılmış ve $a[\text{CO}_2] = 0 - 0,8$ aralığında ayarlanarak örneklerin içerdiği oksijen miktarı değiştirilmiştir.

Örneklerin içerdiği oksijen miktarı FTIR tayfölçümü aracılığıyla, Si – O – Si bakışsız bağ gerilmesinin yaklaşık 1000cm^{-1} dalgasısında gözlenen soğurma bandından hesaplanmıştır. Küme 1'deki örneklerin oksijen derişimleri $[\text{O}] = \%12\text{at.}$ ile $\%58\text{at.}$ arasında; Küme 2'dekilerin ise $[\text{O}] = \%6\text{at.}$ ile $\%43\text{at.}$ arasında değiştiği bulunmuştur. Küme 2 için CO₂ akış hızına karşılık oksijen derişimleri bir polinom atamasıyla ölçeklendirilmiştir: $\%[\text{O}]\text{at.} = 7,7 + 7,9a[\text{CO}_2] + 43,7a^2[\text{CO}_2]$. İki küme örneklerinde de yapıya giren oksijen atomlarının derişiminin artmasının, silisyum atomuna geri bağlı oksijen atomlarının oranının artması nedeniyle, Si – O – Si kızılaltı soğurma tepesinin $\sim 990\text{cm}^{-1}$ 'den $\sim 1050\text{cm}^{-1}$ 'e kaymasına neden olduğu görülmüştür. $\sim 2000\text{cm}^{-1}$ dalgasısında kızılaltı soğurma tepesi gösteren Si – H bağ gerilme titreşim kipi, Si atomuna bağlı H atomu sayısı (Si – H, silisyummonohidrat ve Si – H₂, silisyumdihidrat) ile Si atomuna geri bağlanmış O atomlarının sayısının artmasıyla yüksek dalga sayılarına kayar. Bu kayma $\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 'den $\sim 2250\text{cm}^{-1}$ dalgasayılara kadar gerçekleşmiştir. Oksijen oranının $\%30\text{at.}$ değerinden daha düşük derişimlerinde, Si – H ve Si – H₂ derişiminin yüksek olduğu ve oksijen derişimi artırıldıkça azaldıkları gözlenmiştir. Bu sonuç, H atomlarının kopuk bağ doyurma görevini, O atomlarının iki Si atomu arasına girerek yerine getirdiği yönünde değerlendirilmiştir. $[\text{O}]$ 'nin artmasıyla kurulacak Si – O bağlarının yoğunluğunun artması, Tauc enerji aralığını, iyi nitelikte bir a – Si : H örnek için öngörülen değer aralığı olan 1,7-1,8eV'den, daha

yüksek enerjilere kaymıştır. Küme 1 için $[O] = \%58at.$ ve Küme 2 için $[O] = \%43at.$ olan örneklerin Tauc enerji aralıkları 2,5eV kadardır.

İki küme örnekte de, sıcaklığa ve uyarıcı ışık şiddetine bağlı, fotolüminesans ölçümleri yapılmış, gözlenen sinyalin oluşumunun altında yatan işleyişler tartışılmıştır. Ölçümlerde 20K-420K sıcaklık aralığı ve $1,3mW/cm^2$ - $25mW/cm^2$ uyarıcı ışık şiddeti aralığı kullanılmıştır. İki temel fotolüminesans bandının varlığı belirlenmiştir. Bunlardan birincisi, örneğin Tauc enerji aralığından bağımsız olarak 2,1eV foton enerjisinde gözlenen ve artan sıcaklıkla şiddeti artan fotolüminesans bandıdır. Diğeri ise ancak düşük sıcaklıklarda gözlenebilen ve artan sıcaklıkla azalan şiddeti olan fotolüminesans bandıdır. Bu ikinci bandın konumu örneğin Tauc enerji aralığına bağlı değişen ve her zaman Tauc aralığından daha düşük enerjilerde belirlemektedir. Bu iki fotolüminesans bandının birbirlerinden farklı sıcaklık ve tepe enerji konumu değişimi davranışları ayrık fazlar modeli çerçevesinde tartışılmıştır.

Yalnız Küme 1 örneklerinde gözlenen ve konumu Tauc enerji aralığına bağımlı fotolüminesans bandı, bant uzantıları arasında gerçekleşen ışımalı yeniden birleşmelere atfedilmiştir. Düşük sıcaklıklarda gözlenen ve artan sıcaklıkla sönüme uğrayan bu bandın, sıcaklığa bağlı şiddet değişimlerinden sönüm sıcaklıkları (T_L) hesaplanmıştır. Örneklerin içerdiği oksijen derişimlerine bağlı olarak ısı sönüm azalma sıcaklığı (T_L) incelenmiştir. Street (1991) tarafından, T_L 'nin, a-Si:H örnekler için 25K civarında olduğunu ve a-Si_{1-x}C_x:H örneklerde x'in artmasıyla arttığı belirtilmiştir. Benzer gözlem a-SiO_x:H örneklerde de yapılmış ve T_L 'lerin oksijen derişimi ile 120K'den 225K'ye arttığı hesaplanmıştır. Isıl sönümün nedeni olarak kopuk bağ kusur düzeyleri düşünülmüş ve şiddetteki sıcaklıkla değişim bu çerçevede tartışılmıştır. 20K 'de ölçülen en yüksek bant uzantıları yeniden birleşme bandı (BUYB) fotolüminesans şiddeti kullanılarak Stokes kaymaları da hesaplanmıştır. a-SiO_x:H örnekler için hesaplanan Stokes kaymasının, a-SiN_x:H ve a-Si_{1-x}C_x:H örneklerde açıklanandan (Giorgis v.d., 2000) daha küçük olduğu ve artan x ile diğer alaşımlardan daha yavaş arttığı görülmüş ve bunun daha zayıf elektron-fonon etkileşmesinden kaynaklanabileceği yorumu yapılmıştır. Hesaplanan Stokes enerjileri oksijen derişimi bağlı olarak yaklaşık 0,1eV'den 0,45eV'ye kadar artmaktadır. Stokes kaymasındaki oksijen derişimine bağlı artış,

bant uzantılarının genişlemesi nedeniyle ortaya çıktığından Urbach enerjileri ile Stokes kayması arasında bir ilişki kurulmaya çalışılmıştır. Urbach enerjisinin Stokes kaymasını karşılama oranı 2,02 olarak bulunmuştur. Bir a-Si:H örnek için BUYB fotolüminesans bandının kuramsal yarı genişliği 150-200meV olarak hesaplanmıştır. Bu değer bant uzantılarının genişlemesine koştur olarak artacaktır. a-SiO_x:H örneklerde bant uzantıları, artan oksijen derişimi ile artacağından, BUYB bandı yarı genişliği de artar. Atanan doğrusal işlev ile yarı genişliğin, Urbach enerjisiyle artış hızı 1,21 olarak bulunmuştur. Aynı işlevin başka bir sonucu da Urbach enerjisi 50meV olan bir örneğin, öngörülen yarı genişliği 210meV'dir. Küme 2 örneklerinde BUYB bandı gözlenemediğinden benzer çalışma yapılamamıştır.

Küme 1 örnekleri için 2,1eV bandının fotolüminesans şiddetinin ısı etkileneşen yapıda olduğı görülmüştür. Düşük oksijen derişimlerinde 10meV olarak ölçülen etkileneşme enerjileri, yüksek oksijen derişimlerine gidildikçe 50meV'ye kadar artmıştır. Küme 2 örneklerde ise fotolüminesansın ısı etkileneşme enerjileri 1-2meV olarak hesaplanmıştır. Tavlama Küme 1 örneklerinde ise fotolüminesans şiddetinin tavlama sıcaklığı ile giderek azaldığı gözlenmiştir. Tavlama ile Tauc enerji aralığının da azalması; tavlama sonucunda yapıdan atılan H atomları nedeniyle Si-H bağı sayısının azalması ve Si-H bağlarının yerini daha zayıf Si-Si bağlarına bırakması biçiminde yorumlanmıştır. Farklı miktarda oksijen içeren örneklerin Tauc enerji aralıkları, 2,23-1,87eV aralığından 1,77-1,55eV aralığına kadar azalmıştır. Gözlenen 2,1eV bandının tavlama ile yok olması nedeniyle, ara-kararlı oksijen yokluğu kusurlarının bu banttan sorumlu olabileceğı düşünölmüştür. Stokiyometrik SiO₂ yapısında bir oksijen yokluğu kusuru olarak tanımlanan E'₈ merkezleri 2,1eV fotolüminesans bandının oluşumundan sorumlu lüminesans merkezi olarak önerilmiştir. Bu modele göre a-SiO_x:H fazın yanında stokiyometrik SiO₂ fazı da oluşur. a-SiO_x:H değerklik bandından, iletkenlik bandına uyarılan elektronlar, iletkenlik bant uzantısına termalize olurlar ve bir fonon yardımıyla SiO₂ faz içindeki E'₈ merkezlerine ulaşrlar. Işımalı yeniden birleşme burada gerçekleşir. Küme 2 örneklerinde etkileneşme enerjilerinin ve fotolüminesans şiddetlerinin küçük olması ile BUYB bandının gözlenememesi nedeniyle; BUYB bandının sönümünde olduğı kadar, 2,1eV bandının veriminde de kopuk bağ kusur düzeylerinin etken olduğı tartışması yapılmıştır.

Yalnız Küme 2 örneklerinden birisi için uyarıcı ışık şiddetine bağlı fotolüminesans deneyi yapılmıştır. Fotolüminesans şiddetinin uyarıcı ışık şiddetinin bir kuvveti (γ) ile arttığı bulunmuştur. Fotolüminesans şiddetinin, düşük uyarma şiddetlerinde 200K-250K'nin üzerinde azaldığı bulunmuştur. γ 'nın sıcaklığa bağlı olarak 0,8-1,2 arasında değerler alabildiği bulunmuş ve sıcaklığa bağlı değişimi ısıl sönüm çerçevesinde tartışılmıştır.

Örnek kalınlığına bağlı olarak fotolüminesans ölçümlerinden, fotolüminesans şiddetinin, beş kat artan kalınlığa karşılık, yaklaşık %50 kadarlık bir şiddet artışı belirlenmiştir. Bu gözlem, örneğe eş yayılmış fotolüminesans merkezleri ve örneğin soğurması çerçevesinde değerlendirilmiştir. Aynı hazırlama koşullarında farklı sürelerde hazırlanmış örneklerde; kalınlığın artmasıyla fotolüminesans şiddetinin de arttığı, ancak bu artışın daha kalın örneklerde giriciliğin azalması nedeniyle kalınlıktan bağımsız olmaya bağladığı tartışması yapılmıştır.

a-SiO_x:H örneklerin fotolüminesans tayflarında gözlenen saçaklanmalar, ince filmin iki arayüzeyinden çoklu yansımalar sonucunda fotolüminesans sinyalinin girişiminden olduğu düşünülmüştür. Bu bakış açısıyla, aSiO₁₇ örneğinin (d=852nm) örneğinin fotolüminesans tayfında görülen saçaklar, Fabry-Perot çınlacı hesaplamalarıyla değerlendirilmiştir. Saçakların tepe enerjileri iki farklı yöntemle belirlenmiş, bu tepe enerjilerinin film kalınlığı ve kırma indisine bağlı çınlama kipleri olduğu sonucuna varılmıştır. Yaklaşık 1,5-2,5eV aralığında gözlenen fotolüminesans tayfının belli foton enerjilerinde oluşan yapıcı girişim çınlama kip mertebelerinin $m = 8 - 13$ aralığında olduğu görülmüştür. Tek katlı bu örneğin 2,1eV civarında ($m=11$) görülen çınlaç kipinin çizgi genişliği $\Delta\nu = 20\text{THz}$ ($\lambda \approx 23\text{nm}$), niteliği ise $Q = 20$ olarak hesaplanmıştır. Farklı kalınlığa sahip iki örnek, kristal silisyum ve cam alttaşların yanında, üzerine alüminyum buharlaştırılmış kristal silisyum üzerine de büyütülmüştür. Bu örneklerde gözlenen fotolüminesansın, örnek kalınlığı ve yansıtıcı arka yüzey etkisiyle değişmesi incelenmiştir.

Farklı kırma indislerine sahip, $\lambda/4$ optik kalınlıklı katmanlardan oluşan iki çok (on ve yirmibeş) katlı örnek (dağıtılmış Bragg yansıtıcısı) hazırlanmıştır. Yansıma bandı dalgaboyu 580nm (2,13eV) için hesaplanmıştır. On katlı yansıtıcı için yansıma bandı yaklaşık 1,9eV'de, yirmibeş katlı örneğin ise yansıma bandının

yaklaşık 2eV’de oluştuğu gözlenmiştir. Yirmibeş katlı örnekte ölçülen yansıma bandının on katlı olan örneğe göre daha geniş olması beklenirken, örnek hazırlanırken bazı katman kalınlılarında yapılmış olabilecek hatalar nedeniyle, yansıma bandı içinde yerel yansıma çukurlarının oluşması bandın daha dar görünmesine neden olmaktadır. Üretilen Bragg yansıtıcılarının fotolüminesans, optik geçirgenlik ve optik yansıma tayfları, çoklu yansımaların fotolüminesans tayfına etkisi çerçevesinde değerlendirilmiştir. Tek katlı ya da çok katmanlı örneklerde ölçülen optik yansıma tayflarında, yansımanın tepe ve çukur yaptığı foton enerjilerinde fotolüminesans tayfında oluşan yeni biçimlenmeler karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

KAYNAKLAR

- Austin, I. G., Jackson, W. A., Searle, T. M., Bhat, P. K. ve Gibson, R. A, 1985, Photoluminescence properties of a-SiN_x: H alloys, Phil. Mag. B **52**, 271-288.
- Ay, İ., 2000, Hidrojenlendirilmiş amorf silisyum-azot alaşımı ince filmlerin optik ve elektronik özellikleri, Bilim Uzmanlığı Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 75s.
- Bacioğlu, A ., 2002, Hidrojenlendirilmiş Amorf Silisyum-Oksijen (a-SiO_x:H x<1) Alaşımlarının Elektronik ve Optik Özellikleri, Bilim Uzmanlığı Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 72s.
- Bacioğlu, A ., Kodolbaş. A.O. ve Öktü, Ö., 2003, Electrical and optical properties of glow-discharge a-SiO_x:H (x<2) , J.Mat.Sci.:Mat.in Electronics., **14**, 737-738.
- Bacioğlu, A ., Kodolbaş. A.O. ve Öktü, Ö., 2004, Optimisation of the RF power density to obtain good quality hydrogenated amorphous silicon films in a home-made glow discharge system, Optical Materials, **25**, 335-339.
- Bacioğlu, A ., Kodolbaş. A.O. ve Öktü, Ö., 2005, Deposition of highly photoconductive wide band gap a-SiO_x:H thin films at a high temperature without H₂-dilution, Sol.En.Mat. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **89**, 49-59.
- Bacioğlu, A ., Kodolbaş. A.O. ve Öktü, Ö., 2005, Photoluminescence of hydrogenated amorphous silicon suboxides, J. of Optoelec. and Adv. Mat., **7**, No. **1**, 499 – 502.
- Bacioğlu, A ., Kodolbaş. A.O. ve Öktü, Ö., 2005, Observation of photoluminescence and microcavity effect in hydrogenated amorphous silicon oxide thin films (a-SiO_x:H), 23. Türk Fizik Derneği Kongresi, 13-16 Eylül 2005, Muğla, Türkiye, [CD-ROM].
- Bacioğlu, A., Kodolbaş, A.O., Main, C., Reynolds, S. ve Öktü, Ö., 2005, Determination of density of band-gap states of hydrogenated amorphous silicon suboxide thin films, 23. Türk Fizik Derneği Kongresi, 13-16 Eylül 2005, Muğla, Türkiye, [CD-ROM].
- Boonkosum, W., Kruangam, D., Ratwises, B., Sujairidchai, T., Panyakeow, S., Fujikake, S. ve Sakai, H., 1996, Amorphous SiO:H thin film visible LED, J.Non-Cryst.Solids, **198-200**,1226-1229.
- Boulitrop, F., Dunstan, D.J. ve Chenas-Paule, A., 1982, New model of the temperature dependence of the 1.4eV emission band of amorphous silicon, Phys.Rev.Lett.**25(12)**, 7860-7862.
- Brandt, M.S., Fuchs, H.D., Stutzmann M., Weber, J. ve Cardona M., 1992, The origin of luminescence from porous silicon : a new interpretation, Sol.Stat.Comm. **81-4**, 307-312.

- Burchielli, M., Conte, G., Fameli, G., Felici, C., Rossi, M.C., Rubino, A., Salvatori, S. ve Villani, F., 2002, Functional properties of silicon nanocrystals in oxygen-rich amorphous matrices formed by laser irradiation of substoichiometric silicon oxides, *Mat.Sci. and Eng.C* **19**,175–179.
- Boulitrop, F. ve Dunstan, D.J., 1983, Phonon interactions in the tail states of a-Si:H, *Phys.Rev.***28(10)**, 5923-5929.
- Carius, R., Fischer, R., Holzenkampfer, E. ve Stuke J., 1981, PL in the amorphous system SiO_x,*J.Appl.Phys.* **52(6)**, 4241-4243.
- Carlson, D.E. ve Wronski, C.R., 1976, *Appl. Phys.Lett.*, **28**, 671.
- Chavez, J. R., Karna, S. P., Pineda, A. C., Pugh, R. D., Shedd, W. M. ve Oldham, T. R., 1997, Microscopic Structure of the E_{0d} Center in Amorphous SiO₂: A First Principles Quantum Mechanical Investigation, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, **44**, No. 6, 1799–1803.
- Collins, R.W., Paesler,M.A. ve Paul, W.,1980, The temperature dependence of photoluminescence in a-Si: H alloys, *Sol. Stat. Comm.*, **34(10)**, 833-836.
- Corbett, J.W., McDonald, R.S. ve Watkins, G.D., 1964, The configuration and diffusion of isolated oxygen in silicon and germanium, *J.Phys.Chem.Solids*, **25**, 873-879.
- Das, D. ve Barua, A.K., 2000, Properties of a-SiO:H films prepared by RF glow discharge, *Sol. En. Mat. & Sol. Cells* **60** (2000) 167-179.
- Dunstan, D.J. ve Boulitrop, F., 1984, Pholuminescence in hydrogenated amorphous silicon, *Phys.Rev.***30(10)**, 5945-5957.
- Edwards, A.H., Fowler, W.B. ve Robertson, J., 2000, Theory of electronic and structural properties of point defects inSiO₂. Structure and imperfections in amorphous and crystalline silicon dioxide. Devine, R.A.B., Duraud, J.-P. ve Dooryh  e, E. (eds.), Wiley, Sussex. pp. 253-291.
- Feigl, F.J., Fowler, W.B. ve Yip, K.L., 1974, Oxygen Vacancy Model for the E' Center in SiO₂, *Sol.Stat.Comm.*, **14**, 225–229.
- Fox, M., 2001, *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, Oxford, 305p.
- Ganguly, G. ve Matsuda, A., 1993, Defect formation during growth of hydrogenated amorphous silicon, *Phys. Rev. B* **47**, 3661-3670.
- Gautier-Soyer, M., 2000, Electron energy loss structures of SiO₂,. Devine, R.A.B., Duraud, J.-P. ve Dooryh  e, E. (eds.), Wiley, Sussex. pp. 227-249.
- Giorgis, F., Mandracci, P., Dal Negro, L., Mazzoleni, C. ve Pavesi, L., 2000, Optical absorption and luminescence properties of wide-band gap amorphous silicon based alloys, *J.Non-Cryst.Solids*, **266-269**, 588-592.

- Götze, J., Plötze, M., Fuchs, H. ve Habermann, D., 1999, Defect structure and luminescence behaviour of agate-results of electron paramagnetic resonance (EPR) and cathodoluminescence (CL) studies, *Mineralogical Magazine*, **63**, 149-163.
- Götze, J., Plötze, M. ve Habermann, D., 2001, Origin, spectral characteristics and practical applications of the cathodoluminescence (CL) of quartz- a review, *Mineralogy and Petrology* **71**, 225-250.
- Götze, J., Plötze, M. ve Trautmann, T., 2005, Structure and luminescence characteristics of quartz from pegmatites, *American Mineralogist*, **90**, 13-21.
- Griscom, D.L., 1985, Defect structure of glasses : Some outstanding questions in regard to vitreous silica , *J.Non-Cryst. Solids* **73(1-3)**, 51-77.
- Griscom, D. L. ve. Friebele, E. J, 1986, Fundamental Radiation-Induced Defect Centers in Synthetic Fused Silicas: Atomic Chlorine, Delocalized E' Centers and Triplet State", *Phys.Rev. B*, **34**, 7524–7533.
- Guizot J.L., Nomoto K. ve Matsuda, A., 1991, Surface reactions during the a-Si:H growth in the diode and triode glow-discharge reactors, *Surf.Sci.* **244**, 22-38.
- Haga, K., Yamamoto, K., Kumano, M. ve Watanabe, H., 1986, Wide optical gap a-Si:O:H Film Prepared from SiH₄-CO₂ Gas Mixture, *Japan.J.Appl.Phys.* **25-1**(1986)L-39-L41.
- Haga, K., Murakami, A., Adachi, K., Kumano, M. ve Watanabe, H., 1992, Properties of photosensor with amorphous Si:H/SiO_x:H double layer structure, *Japan.J.Appl. Phys.*, **31(1)**, 925-931.
- Iftiqar, S.M., 1998, "The roles of deposition pressure and rf power in opto-electronic properties of a-SiO:H films", *J.Phys.D:Appl.Phys.***31**, 1630-1641.
- Janotta, A., Janssen, R., Schmidt, M., Graf, T., Görgens, L., Hammerl, C., Schreiber, S., Dollinger, G., Bergmaier, A., Stritzker, B. ve Stutzmann, M. 2002, Dependence of the doping efficiency on material composition in n-type a-SiO_x:H,*J.Non-Cryst.Solids* 299–302 (2002) 579–584.
- Jiranapakul ,K. ve Shirafuji, J., 1987, Electron Transport in Oxygenated Amorphous Hydrogenated Silicon Prepared by Reactive Sputtering, *Japan. J. Appl. Phys.*, **26**, 517-523.
- Kalceff, M.A.S. ve Phillips, M.R., 1995, Cathodoluminescence microcharacterization of the defect structure of quartz, *Phys.Rev.B*, **52, No.5**, 3122-3134.
- Kalceff, M.A.S., 1998, Cathodoluminescence microcharacterization of the defect structure of irradiated hydrated and anhydrous fused silicon dioxide, *Phys.Rev.B*, **57, No.10**, 5674-5683.

- Kanemitsu Y., Fukunishi, Y., Iiboshi, M., Okamoto, S. ve Kushida T., 2000, Visible luminescence from Si/SiO₂ quantum wells and dots: confinement and localization of excitons, *Physica E*, **7**, 456-460.
- Kanemitsu, Y., 2002, Efficient light emission from crystalline and amorphous silicon nanostructures, *J.Lumin.*, **100**, 209-217.
- Kawasaki, H., Ohkura, H., Fukuzawa, T., Shiratani, M, Watanabe, Y., Yamamoto, Y., Suganuma, S., Hori, H. Ve Goto, T., 1997, “ Roles of SiH₃ and SiH₂ radicals in partial growth in RF silane plasmas, Japan. J. Appl. Phys. **36**, 4985-4988.
- Kocka J., Vanecek, M. ve Triska, A., 1988, Energy and density of gap states in a-Si:H, amorphous silicon and related materials, Fritzsche, H. (Editör), World scientific publishing co., 297-327.
- Lin, C-H., Lee, S-C. ve Chen, Y-F., 1993, Strong room temperature PL of hydrogenated amorphous silicon oxide and its correlation to porous silicon, *Appl.Phys. Lett.* **63**, 902-904.
- Lin, S-Y., 2000, The vibrational local modes of the metastable threefold coordinated oxygen in hydrogenated amorphous silicon oxide, *J.Non-Cryst.Solids*, **266-269**, 850-853.
- Lucovsky, G., 1979, Chemical effects on the frequencies of Si-H vibrations in amorphous solids Chemical effects on the frequencies of Si-H vibrations in amorphous solids, *Solid State. Commun.* **29**, 571.
- Lucovsky, G., Yang, J., Chao, S.S., Tyler, J.E. ve Czubytyj, W., 1983, Oxygen bonding environments in glow-discharge-deposited amorphous silicon-hydrogen alloy films, *Phys.Rev. B*, **28 (6)**, 3225-3233.
- Lucovsky, G., 1998, Atomic structure and thermal stability of silicon suboxides in bulk thin films and in transition regions at Si-SiO interfaces, *J.Non-Cryst. Solids* **227-230**, 1-14.
- Ma, Z.-X., Liao, X.-B., Cheng W.-C, He J., Yue, G.-Z., Wang, Y.-Q., Diao, H.-W. ve Kong, G.-L., 1998, A Study of Strong Photoluminescence of SiO_x:H Films, *Phys. Stat. Sol. (b)* **206**, 851-858.
- Matsuda, A, Takai, M., Nishimoto, T. ve Kondo, K., 2003, Control of plasma chemistry for preparing highly stabilized amorphous silicon at high growth rate, *Sol. En. Mat. &Sol. Cells* **78**, 3-26.
- Matsumoto, Y., Melendez, F. ve Asomoza, R., 1998, Plasma CVD deposited p-type SiO_x wide bandgap material for solar cells, *Sol.En.Mat&Sol.Cells* **52** (1998) 251-260.

- Matsumoto, Y., Melendez, F. ve Asomoza, R., 2001, Performance of p-type silicon-oxide windows in amorphous silicon solar cell, *Solar. En. Mat. & Solar Cells*, **66**, 163-170.
- Mei, J.-X., Xu, J., Ma, Z.-Y., Zhu-Da, Sui, Y.-P., Li, W., Li, X., R., Y.-J., Huang, X.-F. ve Chen, K.-J., 2004, Structural evolution of a-Si:H/SiO₂ multilayers upon step by step thermal annealing, *Chinese Phys.*, **13(8)**, 1365-1369.
- Minkov, D.,A., 1989, Calculation of the optical constants of a thin layer upon a transparent substrate, *J. Phys.D:Appl.Phys.* **22**, 1157-1161.
- Monroe, D., 1985, Hopping in exponential band tails, *Phys.Rev.Lett.*, **54(2)**,146-149.
- Morigaki, K., 1999, *Physics of Semiconductors*, Imperial College Press, London, 418p.
- Mott, N.F. ve Davis, E.A., 1979, *Electronic processes in Non-crystalline Materials*, 2nd Edition, Oxford University Press, Oxford, 604p.
- Mukhopadhyay, S., Sushko, P.V., Edwards, A.H. ve Shluger, A.L., 2004, Calculation of relative concentrations of E' centers in amorphous silica, *J.Non-Cryst. Solids*, 345&346, 703-709.
- Munekuni, S., Yamanaka, T., Shimogaichi, Y., Nagasawa, K., Hama, Y., 1990, Varius types of nonbridging oxygen hole center in high-purity silica glass, *J.Appl.Phys.*, **68(3)**, 1212-1217.
- Mysovsky, Sushko, Mukhopadhyay, Edwards, Shluger, *PRB*, **69**, 085202, (2004)
- Nakayama, Y. Uecha, M. ve Ikeda, T., 1996, PL from Si chainlike structures in a-SiO_x:H films, *J.Non Cryst.Solids* **198-200**, 915-918.
- Nicklaw, C.J., 2003, Multi-level modeling of total ionizing dose in a-SiO₂: first principles to circuits, *Doktora tezi*, The Faculty Of The Graduate School Of Vanderbilt University, 163s.
- O'Reilly, E. P. ve Robertson, J., 1983, Theory of defects in vitreous silicon dioxide, *Phys. Rev. B* **27**, 3780-3795.
- Öktü, Ö., Kodolbaş, A.O., Güngör, T. ve Tolunay, H., 1997, a-Si:H ve a-Si_{1-x}C_x:H alaşımlarının elektronik ve optik karakterizasyonu, *Tübiek proje raporu*, No: TBAG-1266, Ankara.
- Plans, J., Diaz, G., Martinez, E. ve Yndurain, F., 1987, Theoretical study of oxygen in silicon: Breaking of the Si-Si bond, *Phys.Rev.B*, **35(2)**, 788-791.
- Phillipp, H.R., 1971, Optical properties of on-cystalline Si, SiO, SiO_x and SiO₂, *J.Phys.Chem.Solids*, **25**, 1935-1945.

- Rath, J.K., 2003, Low temperature polycrystalline silicon: a review on deposition, physical properties and solar cell applications, Sol. En. Mat. & Sol. Cells **76**, 431–487.
- Rerbal., K., Solomon, I., Chazalviel, J.-N. ve Ozanam, F., 2006, Temperature dependence of photoluminescence in amorphous Si_{1-x}C_x:H films, Eur.Phys.J. B, **51**, 61-64.
- Rink, W.J., Rendell, H., Marseglia, E.A., Luff, B.J. ve Townsend, P.D., 1993, Thermoluminescence spectra of igneous quartz and hydrothermal vein quartz, Phys. and Chem. of Minerals, **20**, 353-361.
- Robertson, J., 1985, Theory of defects in amorphous semiconductors, J. Non-Cryst. Solids, **77-78**, 37-46.
- Rossi, M.C., Brandt, M.S. ve Stutzmann, M. 1996, Optical and electrical properties of a-SiO_x with visible room temperature PL, Applied Surface Science **102**(1996)323-326.
- Rudra, J. K and Fowler, W. B., 1987, Oxygen Vacancy and the E₁' Center in Crystalline SiO₂", Phys.Rev.B, **35**, 8223–8229.
- Saleh, B. E. A. ve Teich, M. C., 1991, Fundamentals of photonics, John Wiley & Sons Inc., A.B.D., 966p.
- Sato, S., Ono, H., Nozaki, S. ve Morisaki, H., 1995, Photoluminescence study on oxygen-containing silicon nanostructures, Nanostructured Materials, **5**, 589.
- Sasaki, A., Okanishi, R., Shibakawa, S., Liu, X.-Q., Wang, X.-L. ve Ogura, M., 2003, Luminescence enhancement and carrier kinetics of disordered quantum-wire superlattices, Physica E **17**, 177 – 179.
- Serpengüzel, A., Aydınli, A. ve Bek, A., 1998, Alteration of spontaneous emission in hydrogenated amorphous silicon nitride microcavities, J.Non-Cryst. Solids., **227-230**, 1142-1145.
- Serpengüzel, A. ve Kurt, A., 2003 , Silisyum tabanlı malzemeler ve mikroaygıtlar, TBAG-1952, 85s.
- Singh, A. ve Davis, E.A., 1990, The a-SiO_x:H_y thin film system I, structural study by IR spectroscopy, J. Non-Cryst.Solids **122**, 223-232.
- Skuja, L., 1992, Isoelectronic series of twofold coordinated Si, Ge and Sn doped atoms in glassy SiO₂: a luminescence study, J.Non-Cryst.Solids, **149**, 77-95.
- Skuja, L., 1998, Section 1. Defect Studies in Vitreous Silica and Related Materials: Optically Active Oxygen-Deficiency-Related Centers in Amorphous Silicon Dioxide, J.Non-Cryst.Solids, **239**, 16–48.

- Smith, F.W. ve Yin, Z., 1991, Free energy model for bonding in a-SiO_x:H si alloys, J. Non-Cryst. Solids, **137&138**, 871-874.
- Street, R.A. ve Knights, J.C., Luminescence in plasma-deposited Si-O alloys, Phil. Mag. B **42**(1980)551-560.
- Street, R.A., 1984, Luminescence in a-Si:H, Semiconductors and Semimetals, Volume **21**, Part B, Academic Press Inc., Orlando, Volume Editor. Pankove, J., 197-243.
- Street, R.A., 1991, Hydrogenated amorphous silicon, Cambridge University Press, Cambridge 417p.
- Sulimov, V., Sushko, P.V. Edwards, Shluger, Stoneham, PRB, **66**, 024108 (2002)
- Swanapoel, R., 1983, Determination of the thickness an optical constants of amorphous silicon, J Phys. E: Sci. Ins., **16**, 1214-1222.
- Tagaki T., Hayashi, R., Ganguly, G., Kondo, M. ve Matsuda A., 1999, Gas-phase diagnosis and high-rate growth of stable a-Si:H, Thin Solid Films, **345**, 75-79.
- Tamura, H., Ruckshloss, M., Wirschem, T. ve Veprek, S., 1994, Origin of green blue luminescence from nanocrystalline silicon, Appl.Phys.Lett., **65(12)**, 1537-1539.
- Thomas, D.G., Hopfield, J.J. ve Augustyniak, W.M., 1965, Kinetics of Radiative Recombination at Randomly Distributed Donors and Acceptors, Phys.Rev.B **140**, A202-A220.
- Timofeev, F.N., Aydınli, A., Ellialtıoğlu, R., Türkoğlu, K., Güre, M., Mikhailov, V.N. ve Lavrova, G.A., 1995, Visible luminescence from SiO_x films grown by low temperature plasma enhanced chemical vapor deposition, Sol.Stat.Comm., **95(7)**, 443-447.
- Tohmon, R., Shimogaichi, Y., Mizuno, H., Ohki, Y., Nagasawa, K. ve Hama, Y., 1989, 2.7eV luminescence in as-manufactured high purity silica glass, Phys.Rev.Lett.**62**, 1388-1391.
- Tomlin, S.G., 1968, Optical reflection and transmission formulae for thin films, Brit.J.Appl.Phys. (J.Phys.D), **1**, 1667-1671.
- Tong, S., Liu,X.-N., Gao, T., Yin, H., Chen, Y.-J. ve Bao, X.-M., 1998, Intense violet photoluminescence at room temperature in as-deposited a-Si:H:O films, J.Non-Cryst.Solids **227-230**, 498-502.
- Tsang, C. ve Street, R.A.,1979, Recombination in plasma-deposited amorphous Si:H. Luminescence decay, Phys. Rev.B **19**, 3027-3040.
- Tsu, D.V., Lucovsky, G. ve Davidson, B.N., 1989, Effects of the nearest neighbors d the alloy matrix on SiH stretching vibrations in the amorphous SiO_r:H (0<r<2) alloy system, Phys.Rev.B **40(3)**, 1795-1805.

- Umezu, I., Miyamoto, K., Sakamoto, N. ve Maeda, K., 1995, Optical bond gap and Tauc gap in a-SiO_x:H and a-SiN_x:H Films, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 1753-1758.
- Vanecek, M.J., Kocka, J., Stuchlik, J. ve Triska, A., 1981, Direct measurement of the gap states and band tail absorption by constant photocurrent method in amorphous silicon, Sol. State. Comm., **39**, 1199.
- Wehrspohn, R.B., Zhu, M. ve Godet, C., 1999, Visible photoluminescence and its mechanisms from a-SiO_x : H films with different stoichiometry, J. Luminescence **80**, 449–453.
- Zacharias, M., Freistedt, H., Stolze, F., Drüsedau, T.P., Rosenbauer, M., Stutzmann, M., 1993, Properties of sputtered a-SiO_x:H alloys with a visible luminescence, J.Non-Cryst.Solids **164-6**, 1089-1092.
- Zhao, X., Schoenfeld, O., Komuro, S., Aoyagi, Y. ve Sugano, T., 1994, Quantum confinement in nanometer-sized silicon crystallites, Phys. Rev. B, **50 (24)**, 18654-18657.
- Zhu, M., Han, Y., Wehrspohn, R.B., Godet, C., Etemadi, R. ve Ballutaud, R.D., 1998, The origin of visible PL from SiO_x thin films prepared by dual-plasma chemical vapor deposition, J.Appl.Phys.**83-10**, 5386-5893.

EK-1 Örtüşme İntegralinin Çözümü

$$J = \int \exp\left[-\frac{r_e}{R_1}\right] \exp\left[-\frac{r_d}{R_2}\right] d\tau \quad (\text{Ek1.1})$$

Burada $R_1 \approx R_2 \approx R_e = \frac{1}{\alpha}$ alınırsa,

$$J = \int \exp[-\alpha(r_e + r_d)] d\tau \quad (\text{Ek1.2})$$

yazılır. Burada eliptik geometri kullanılarak, değişken değıştirmesi yapalım:

$$\mu = \frac{r_e + r_d}{R} \quad (\text{Ek1.3})$$

$$\nu = \frac{r_e - r_d}{R} \quad (\text{Ek1.4})$$

ve,

$$0 \leq \phi \leq 2\pi \quad (\text{Ek1.5})$$

olmak üzere,

$$d\tau = \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi \quad (\text{Ek1.6})$$

yazılır. Bu durumda integralin yeni biçimi,

$$J = \int \exp[-\alpha\mu R] \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi \quad (\text{Ek1.7})$$

olur.

$$J = \frac{R^3}{8} \int_{\mu=1}^{\infty} \int_{\nu=-1}^1 \int_{\phi=0}^{2\pi} \exp[-\alpha\mu R] (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi \quad (\text{Ek1.8})$$

$$J = 2\pi \frac{R^3}{8} \left\{ \int_{\mu=1}^{\infty} \int_{\nu=-1}^1 \exp[-\alpha\mu R] \mu^2 d\mu d\nu - \int_{\mu=1}^{\infty} \int_{\nu=-1}^1 \exp[-\alpha\mu R] \nu^2 d\mu d\nu \right\} \quad (\text{Ek1.9})$$

$$J = \pi \frac{R^3}{4} \left\{ 2 \int_1^{\infty} \exp[-\alpha\mu R] \mu^2 d\mu - 2 \frac{1}{3} \int_1^{\infty} \exp[-\alpha\mu R] d\mu \right\} \quad (\text{Ek1.10})$$

$$J = \pi \frac{R^3}{2} \left\{ K_1 - \frac{1}{3} K_2 \right\} \quad (\text{Ek1.11})$$

olsun. Burada K_1 ve K_2 ,

$$K_1 = \int_1^{\infty} \exp[-\alpha\mu R] \mu^2 d\mu \quad (\text{Ek1.12})$$

ve

$$K_2 = \int_1^{\infty} \exp[-\alpha\mu R] d\mu \quad (\text{Ek1.13})$$

olarak kısaltılmıştır. K_1 ve K_2 'yi ayrı ayrı çözebiliriz:

$$K_1 = -\frac{1}{\alpha R} \exp[-\alpha\mu R] \mu^2 \Big|_1^{\infty} + 2 \frac{1}{\alpha R} \int_1^{\infty} \exp[-\alpha\mu R] \mu d\mu \quad (\text{Ek1.14})$$

$$K_1 = \left[\lim_{\mu \rightarrow \infty} \left(-\frac{\exp[-\alpha\mu R] \mu^2}{\alpha R} \right) + \frac{\exp[-\alpha R]}{\alpha R} \right] + 2 \frac{1}{\alpha R} \int_1^{\infty} \exp[-\alpha\mu R] \mu d\mu \quad (\text{Ek1.15})$$

$$K_1 = \frac{\exp[-\alpha R]}{\alpha R} + \frac{2}{\alpha R} \left\{ -\mu \frac{\exp[-\alpha\mu R]}{\alpha R} \Big|_1^{\infty} + \frac{1}{\alpha R} \int_1^{\infty} \exp[-\alpha\mu R] d\mu \right\} \quad (\text{Ek1.16})$$

$$K_1 = \frac{\exp[-\alpha R]}{\alpha R} + \frac{2}{(\alpha R)^2} \exp[-\alpha R] + \frac{2}{(\alpha R)^3} \exp[-\alpha R] \quad (\text{Ek1.17})$$

$$K_1 = \frac{\exp[-\alpha R]}{\alpha R} \left\{ 1 + \frac{2}{(\alpha R)} + \frac{2}{(\alpha R)^2} \right\} \quad (\text{Ek1.18})$$

Öte yandan, K_2 'nin çözümü de benzer biçimde yapılabilir:

$$K_2 = \int_1^{\infty} \exp[-\alpha\mu R] d\mu = -\frac{1}{\alpha R} \exp[-\alpha\mu R] \Big|_1^{\infty} \quad (\text{Ek1.19})$$

$$K_2 = \frac{1}{\alpha R} \exp[-\alpha R] \quad (\text{Ek1.20})$$

Bu durumda örtüşme integrali yeniden düzenlenebilir:

$$J = \pi \frac{R^3}{2} \left\{ \frac{\exp[-\alpha R]}{\alpha R} \left\{ 1 + \frac{2}{(\alpha R)} + \frac{2}{(\alpha R)^2} \right\} - \frac{1}{3} \frac{1}{\alpha R} \exp[-\alpha R] \right\} \quad (\text{Ek1.21})$$

$$J = \pi \frac{R^2}{2\alpha} \exp[-\alpha R] \left\{ \frac{2}{3} + \frac{2}{(\alpha R)} + \frac{2}{(\alpha R)^2} \right\} \quad (\text{Ek1.22})$$

$$\alpha = \frac{1}{R_e} \text{ olduğundan;}$$

$$J = \pi R_e \exp\left[-\frac{R}{R_e}\right] \left\{ R_e^2 + R_e R + \frac{1}{3} R^2 \right\} \quad (\text{Ek1.23})$$

bulunur.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : AKIN BACIOĞLU

Doğum Yeri : ANKARA

Doğum Yılı : 1978

Medeni Hali : EVLİ

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise :1991-1994 İBN-İ SİNA LİSESİ

Lisans :1996-2000 H.Ü. MÜHENDİSLİK FAK. FİZİK MÜH BÖLÜMÜ

Yüksek Lisans :2000-2002 H.Ü. MÜHENDİSLİK FAK. FİZİK MÜH BÖLÜMÜ

Yabancı Dil :İNGİLİZCE

İş Tecrübesi :2000- H.Ü. MÜHENDİSLİK FAK. FİZİK MÜH BÖLÜMÜ