

130

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KALIN FİLM SİSTEMLERİNDE ELEKTRİKSEL İLETİM

H. İbrahim ADIGÜZEL

T.C. İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ



03418201

ty QC 1989 .A235

Adıgüzel, H. İbrahim

Kalın film sistemlerinde elektriksel iletim

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

MALATYA

1989

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

"Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne"

İş bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik
Anabilim dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

Başkan

Doç. Dr. Bülent ULUĞ

Üye

Doç. Dr. Rahmi YAĞBASAN

Üye

Yrd. Doç. Dr. Nezihe ÇALIŞKAN

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim
üyelerine ait olduğunu onaylarım.

..../..../1989

Prof. Dr. A. Nihat BOZCUK

Enstitü Müdürü



ÖZET

Bu çalışmada, kesikli yapıya sahip iletken/yalıtkan parçacık karışımlarının elektriksel iletkenliği ve buna etki eden faktörler incelenmiştir. İki farklı boyutta Fe parçacıkları ve tek tip cam parçacıklar kullanılarak iletken parçacık büyüklüğünün ve dış basıncın karışım eğrisi üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, kritik hacim oranının, iletken parçacıkların boyutunun küçülmesi ve dış basıncın artması ile düşük hacim oranlarına kaydığını göstermiştir.

Toz karışımlara ısı işlem uygulayarak elde edilen film numunelerin dirençleri, sıcaklığın fonksiyonu olarak 120-300 K arasında incelenmiştir. Film numunelerin aktivasyon terimlerinin artan iletken parçacık hacim oranı ve sıcaklık ile azaldığı ve ilgilenilen sıcaklık aralığında termal enerjiden küçük olduğu sonucu bulunmuştur. Kesikli sistemlerin elektriksel iletim mekanizmaları için literatürde önerilen çeşitli modeller deneysel sonuçlar ışığında tartışılmış ve termal aktiveli modellerin bu sistemler için geçerli olamayacağı vurgulanmıştır.

ABSTRACT

In this work, electrical conductivity and the factors that influence the electrical conductivity of the mixtures of conducting and insulating particles with discontinuous structure have been investigated. The influence of the conducting particle size and the external pressure, on the blending curve has been investigated for iron particles with two different dimensions and glass particles of one type. The results of the experiments show that the ratio of critical volume shifts to smaller values as the size of the conducting particles decrease and the external pressure increase.

Resistivities of the film samples obtained by thermal treatment of powder mixtures are studied as a function of temperature between 120-300 K. It has been found that the activation terms of the film samples decrease as the temperature and the volume ratio of the conducting particles increase and they are smaller than thermal energy within the temperature range of interest. Various models proposed in the literature for the mechanism of electrical conductance of discontinuous systems are discussed in the light of the experimental results and it has been pointed out that models based on thermal activation can not apply to these systems.

TEŐEKKÜR

Çalıőmam boyunca yakın ilgi ve desteğini bir an bile eksiltmeyen, yerinde ve zamanında yaptığı uyarılarla yol gsterek bana gç ve moral veren sayın hocam Doç.Dr. Blent ULUĞ'a en iten teőekkrlerimi sunarım.

DeneySEL düzeneğin kurulmasında yaptığı yardımlar için araőtırma görevlisi arkadaőım Selçuk ATALAY'a, tezin yazımında yardımcı olan Kimya Bölümü araőtırma görevlisi arkadaőım Hikmet SAYILIKAN'a ve teze giren őekillerin çiziminde yardımcı olan ęretmen arkadaőım Levent AKSOY'a teőekkür ederim.

Çalıőmam boyunca, manevi açıdan destek gördüğüm sevgili aileme teőekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
1.GİRİŞ	1
1.1. Giriş	1
1.2. Kesikli Sistemlerin Hazırlanış Yöntemleri	2
1.2.1. Kalın Film Sistemlerinin Hazırlanış Yöntemleri	2
1.2.2.İnce Film Hazırlama Yöntemleri	6
1.3. Kesikli Sistemlerin Özellikleri ve Uygulama Alanları	7
2. KESİKLİ SİSTEMLERİN YAPISAL VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ	10
2.1. Giriş	10
2.2. Kesikli Sistemlerin Yapısal ve Elektriksel Özellikleri	10
2.3. Kesikli Sistemlerde İletim	12
2.4. Kesikli Sistemlerin Elektriksel İletim Mekanizması	19
3.DENEYSEL YÖNTEMLER	24
3.1 Giriş	24
3.2. Numunelerin Hazırlanışı	24
3.2.1. Toz Numunelerin Hazırlanması	25
3.2.2. Film Numunelerinin Hazırlanması	26
3.3. Ölçüm Teknikleri	27
3.3.1. Toz Numunelerin Direnç Ölçümleri	27
3.3.2. Film Numunelerin Elektriksel İletkenlik Ölçümleri	29

	Sayfa
4.DENEYSEL VERİLER VE TARTIŞMA	32
4.1. Giriş	32
4.2. Parçacık Boyut Dağılımının Etkisi	32
4.3. Elektriksel İletkenliğin Sıcaklıkla Değişimi	36
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	41
6. KAYNAKLAR	43

1. GİRİŞ

1.1. Giriş

Elektronik devrelerde kapasite ve güvenilirliği arttırabilmek amacıyla monolitik ve hibrid integrasyon tekniklerine gereksinme duyulmaktadır. Monolitik integrasyon tekniğinde devre bir bütün olarak bir yarıiletken kristali üzerine (örneğin; Si, Ge) değişik işlem aşamalarından geçirilerek oluşturulmaktadır (1). Hibrid integrasyon tekniğinde ise aktif devre elemanları gerçekleştirilememekle birlikte, bağlantı hatları ve pasif devre elemanları (örneğin; sığa, direnç, bobin) yapılabilmektedir (2,3). Monolitik ve hibrid integrasyon teknikleri birbirini tamamlayıcı teknikler olup, bunların kullanılması ile daha ucuz ve daha güvenilir devreler, gerçekleştirilebilmektedir.

Hibrid integrasyon kalın ve ince film teknikleri ile geliştirilebilmektedir. Her iki hibrid integrasyon tekniğinin avantajlı olduğu noktalar bulunmakta ise de; ucuzluğu, güvenilirliği ve kolaylığı açısından kalın film hibrid teknolojisi hızla yaygınlaşmakta ve ince film teknolojisinin yerini almaktadır (4).

Kalın film sistemleri tek fazlı sistemler olmayıp, yalıtkan ve iletken fazın karışımlarıdır ve yapısal olarak kesikli (discontinuous) sistemlerdir. Kendileri gibi kesikli yapıya sahip çok ince metal filmleri (4) ile benzer yapısal ve elektriksel özelliklere sahiptirler.

Bu bölümde, kesikli sistemlerin hazırlanış yöntemleri (Bölüm-1.2.) ve özellikleri (Bölüm-1.3.) üzerinde kısaca durulduktan sonra bu sistemlerin fiziğindeki problemler vurgulanacaktır.

1.2. Kesikli Sistemlerin Hazırlanış Yöntemleri

Bölüm-1.1.'de belirtildiği gibi kesikli sistemler homojen olmayan bir yapıya sahip olup, iletken ve yalıtkan iki fazın karışımından oluşmaktadır. Kalın film sistemleri (kalınlıkları 10-20 μ m.) ve ince metal filmleri (kalınlıkları $\approx 200 \text{ \AA}$) kesikli sistemlerin bilinen iki örneğidir. Bu bölümde kalın ve çok ince filmlerin hazırlanış yöntemleri üzerinde kısaca durulacaktır.

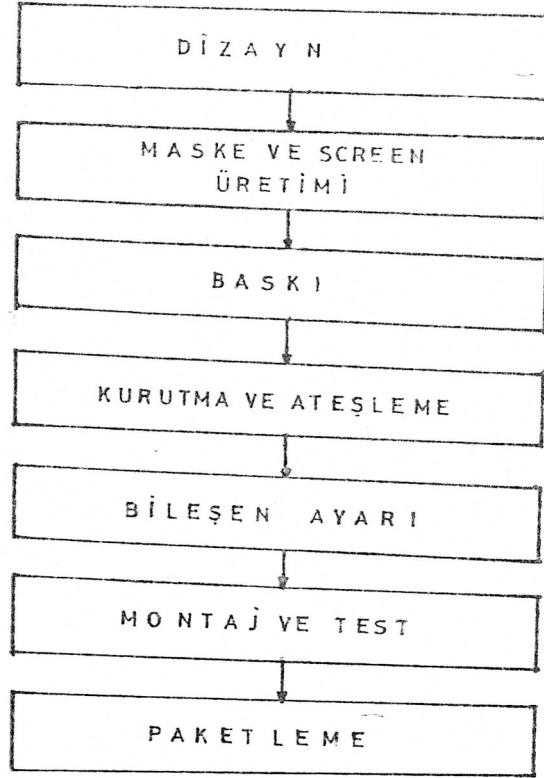
1.2.1. Kalın Film Sistemlerinin Hazırlanış Yöntemleri

Kalın film sistemleri, kalın film boyalarının screen baskı, püskürtme ve boyama gibi değişik tekniklerle substrate üzerine istenilen şekillerde uygulanmasıyla elde edilmektedir.

Temel kalın film hazırlama yöntemi olan screen baskı yöntemindeki adımlar şekil-1.1.'de gösterilmiştir.

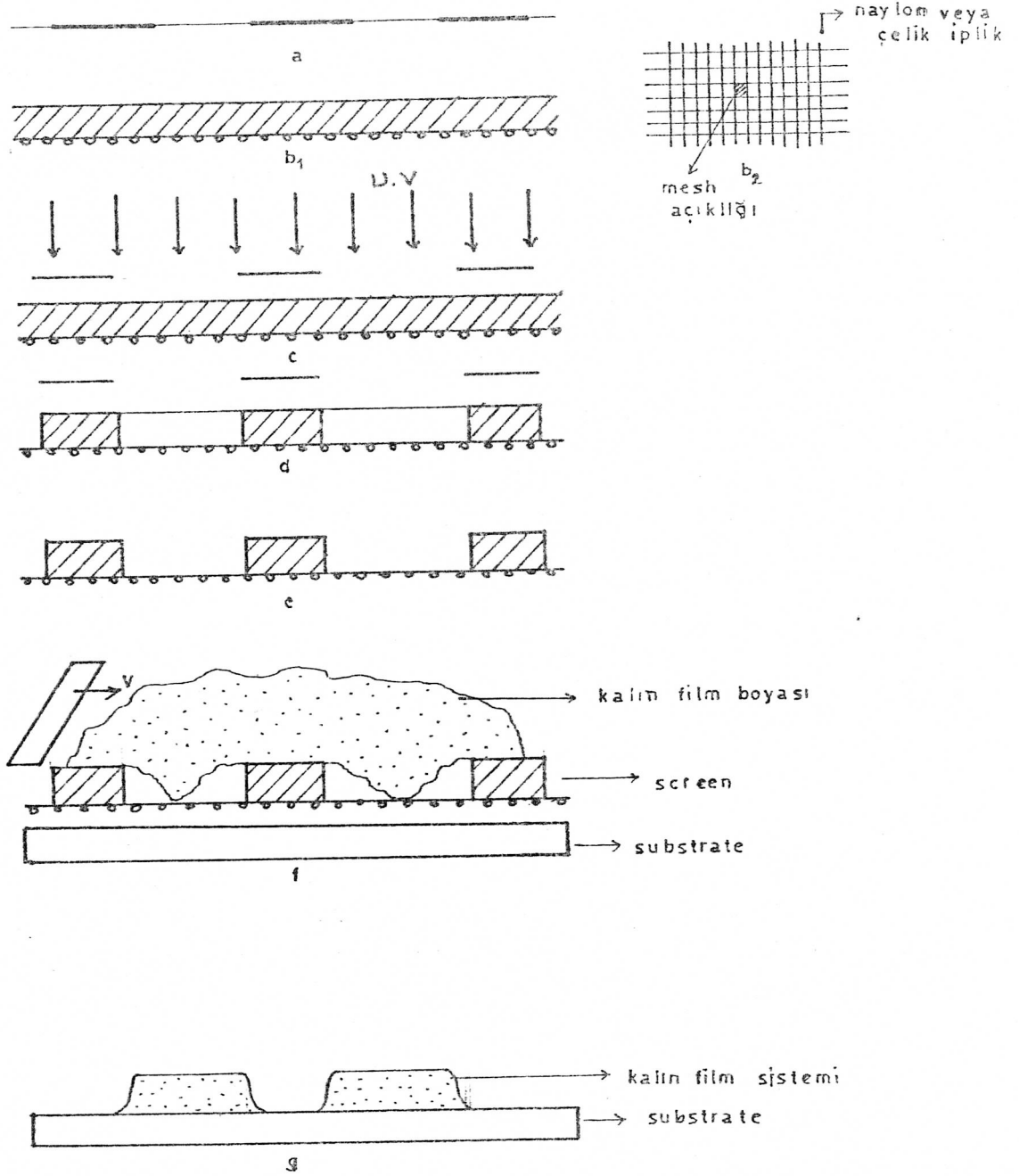
Kalın filmler oluşturulurken önce devre elemanlarının geometrisi ile substrate boyutu tespit edilmekte ve substrate düzenlemesi yapılmaktadır. Basılacak her bir iletken, direnç ve yalıtkan tabakalar için ayrı ayrı maskeler yapılarak fotografik yöntemle bunların screenleri oluşturulur (Şekil-1.2.).

Baskı işlemi, kalın film boyasının substrate'den 1.5-2.0 mm. yukarıda duran screen üzerinden bastırılarak screen açıklıklarından substrate üzerine geçirilmesi şeklindedir (Şekil-1.2f.). Baskı işleminin tamamlanmasından sonra substrate önce 80-120 $^{\circ}$ C arasında ısıtılarak düşük buharlaşma sıcaklığına sahip uçucu maddeler filmden uzaklaştırılır. Daha sonra mevcut ağır organik maddelerin yanarak yapıdan uzaklaşması ve rigid bir film eldesi için belirli sıcaklık profilinde hareketli fırınlarda ateşlenir. (Şekil-1.3.).

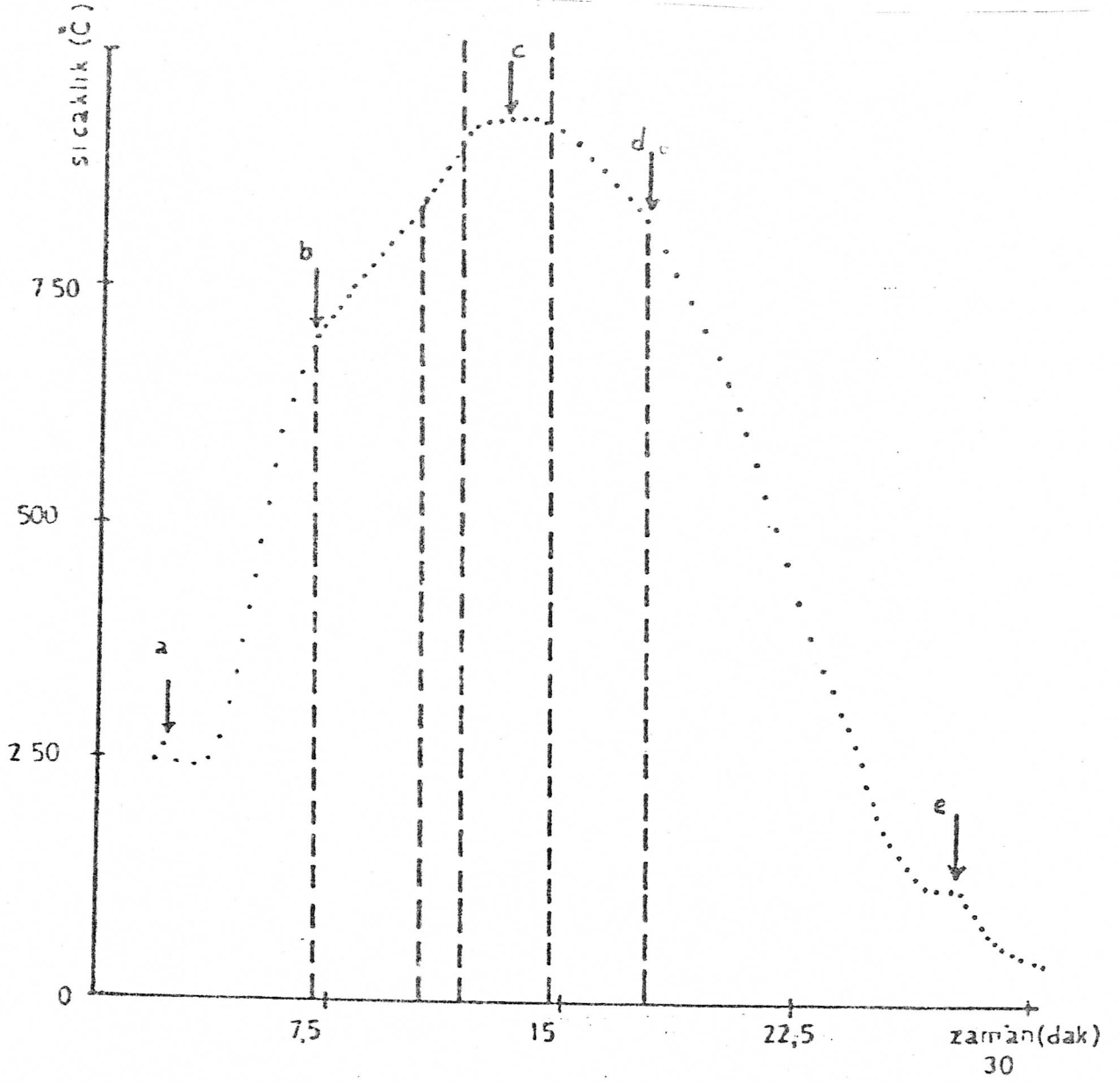


Şekil-1.1. Kalın filmlerin screen baskı yöntemiyle hazırlanışlarında işlem aşamaları.

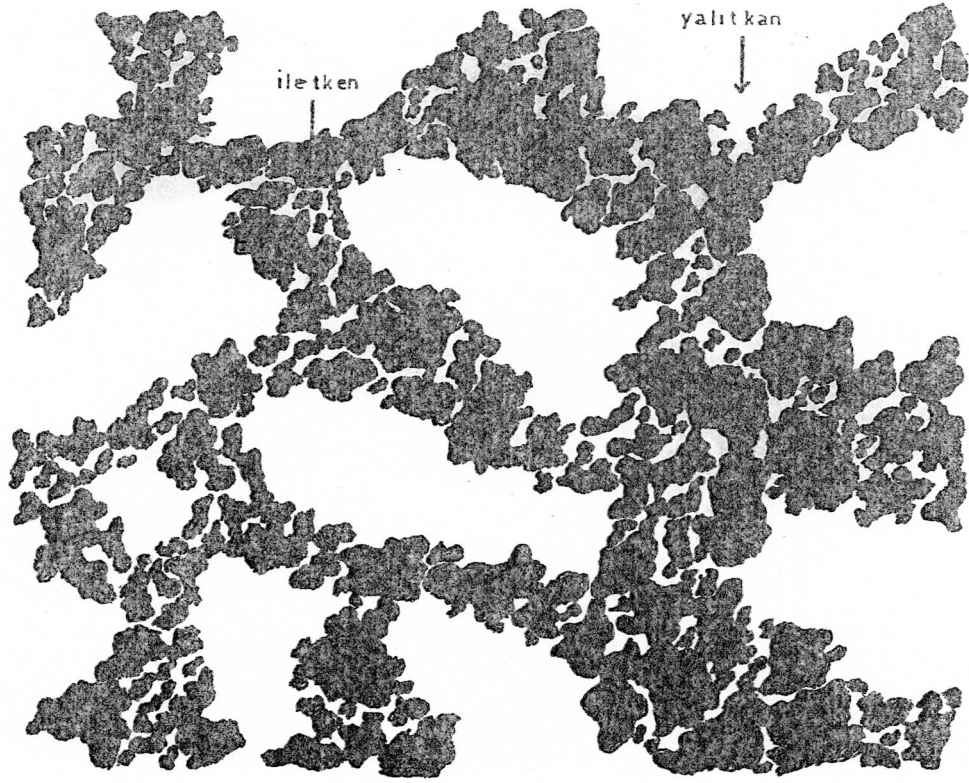
Ateşlemeden sonra elde edilen yapı şekil-1.4.'de gösterildiği gibi sadece yalıtkan ve iletken karışımından oluşmaktadır. Direnç ve sığa değerleri daha sonra çeşitli yöntemler ile (5) film geometrisi değiştirilerek istenilen değerlere ayarlanabilmektedir.



Şekil-1.2. Kalın film teknolojisinde screen hazırlanması ve baskı yönteminin şematik açıklaması. a) Maske. b₁) Screen'in kesit görünümü. b₂) Screen'in mesh açıklığının görünümü. c,d,e) Screen hazırlama aşamaları. f,g) Substrate üzerinde kalın film sisteminin baskı yöntemiyle elde edilme aşamaları.



Şekil-1.3. Kalın filmlerin ateşlenmesinde kullanılan tipik bir sıcaklık profili ve filmin geçirdiği değişik evreler. a) Numunenin fırın içerisine girişi. b) Organik maddelerin yanarak filmden uzaklaştırıldığı bölge. c) Yalıtkan fazın eriyerek iletken parçacıkları kavradığı bölge. d) Yalıtkan fazın katılaşma bölgesi. e) Soğutma ve tavlama bölgesi.

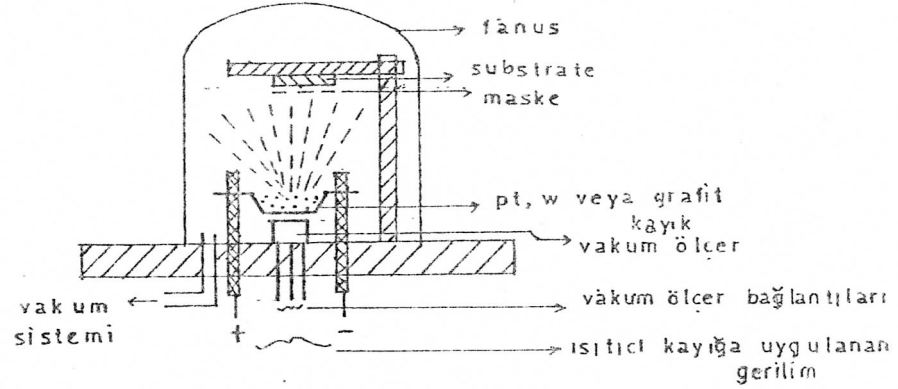


Şekil-1.4. Cermet kalın film sistemlerinin şematik temsili.

1.2.2. İnce Film Hazırlama Yöntemleri

İnce filmler ilgilenilen maddelerin substrate üzerine vakum altında buharlaştırılarak veya sputtering yöntemi ile toplanmasıyla elde edilmektedir.

Buharlaştırma yönteminde madde vakum altında ($\leq 10^{-7}$ torr) ısıtılarak buharlaştırılmakta ve atomlar üst taraftaki bir substrate üzerinde toplanmaktadır (Şekil-1.5.).



Şekil-1.5. Buharlaştırma yöntemiyle ince film hazırlamada kullanılan sistemin şematik gösterimi.

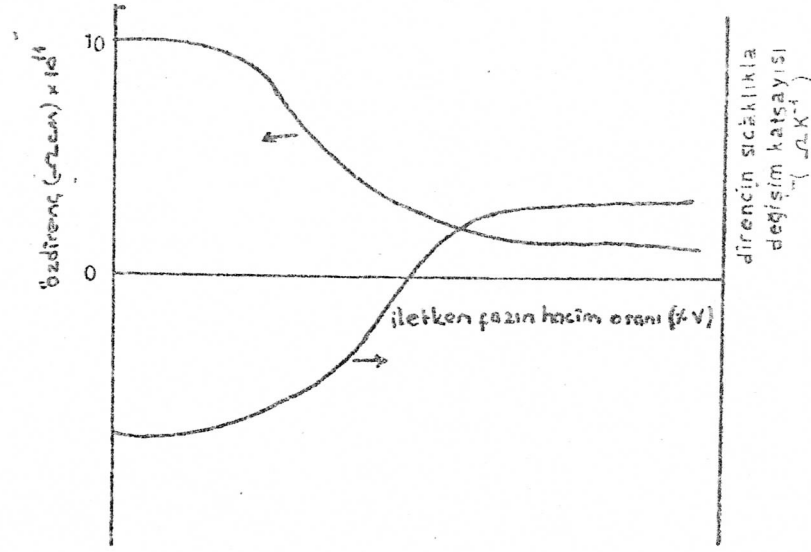
Substrate üzerindeki madde birikiminin istenilen geometride olması daha önce hazırlanarak substrate üzerine yerleştirilen metalik bir maske ile sağlanmakta, film kalınlığı ise kalınlık monitörü ile belirlenmektedir.

Film kalınlığı ve özelliklerine, maddenin buharlaştırılma hızı, substrate'in kayığa olan uzaklığı, substrate sıcaklığı ve vakum kalitesi gibi etmenler etkili olmaktadır (6).

Sputtering yöntemiyle ince film eldesi, buharlaştırma yöntemiyle benzerlik göstermekle birlikte, sputtering yönteminde madde yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edilerek hedef maddesinden atom ve atom grupları koparılmaktadır (7). Film kalitesi ve kalınlığına etki eden faktörler; vakum kalitesi, madde substrate mesafesi ve substrate'in sıcaklığının yanında elektronların enerjileri olmaktadır (7).

1.3. Kesikli Sistemlerin Özellikleri ve Uygulama Alanları

Kesikli sistemlerin elektriksel iletkenlikleri 10^{11} Ω cm.'den, 10^{-3} Ω cm.'ye, direncin sıcaklıkla değişim katsayısı ise, pozitiften negatife kadar (Şekil-1.6.) iletken ve yalıtkan fazların oranları değiştirilerek değiştirilebilmektedir.



Şekil-1.6. Kesikli sistemlerin öz direncinin ve direncinin sıcaklıkla değişim katsayılarının iletken fazın hacim oranı ile değişimi.

Bu iki özellik yanında elemanların değerlerinin ayarlanabilir olması yüksek voltaj kapasiteleri ve frekans uyumları (1), kesikli sistemlerin elektronik sanayinde uygulamaya göre özellikleri değişebilen pasif devreleri sağlayabilmesi sonucunu doğurmaktadır. Bunun yanında minyatürize edilmeye elverişli olmaları da büyük bir avantaj sağlamaktadır. Bu nedenlerden, gittikçe artan bir şekilde elektronik sanayinde kullanılmaktadır (1,3).

Bu tür klasik sayılabilecek uygulama alanlarının yanında basınç sensörleri (2), iyon seçici elektrod (2) ve transistör yapımında da (2,8) kullanılmaya başlanmışlardır.

Kesikli sistemlerin bu teknolojik önemine karşın elektriksel iletim mekanizmaları maxwell'den bu yana (9) çalışılmasına rağmen yeteri kadar aydınlatılamamıştır. Her ne kadar deneme yanılma yöntemiyle kesikli sistemler bu günkü özellikler ve teknolojik uygulamalara sahip olacak şekilde geliştirilmiş ise de, daha da geliştirilmeleri ve olası uygulamalarının ortaya çıkarılmaları tamamen iletim mekanizmalarının aydınlatılmaları ile mümkün olabilecektir.

Elektron mikroskopisi ve x-ışınları tekniklerinin geliştirilmesi ve yaygın kullanımıyla kesikli sistemlerin mikroyapıları aydınlanmaya başlamıştır. Bu sayede, mikroyapı ile elektriksel iletkenlik arasında sıkı bir ilişki olduğunun anlaşılmasına karşılık, bu ilişki kantitatif olarak hala açıklanamamıştır.

Bundan sonraki bölümde (Bölüm-2) kesikli sistemlerin fiziğindeki bu özellikler açıklanarak tartışılacaktır.

2. KESİKLİ SİSTEMLERİN YAPISAL VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

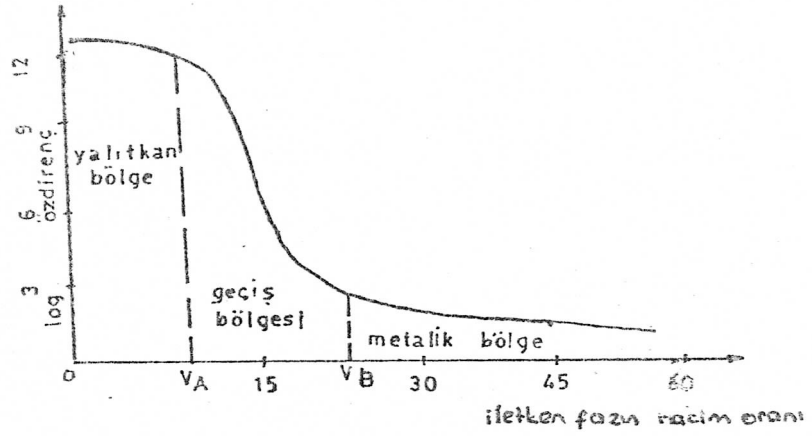
2.1. Giriş

Bu bölümde, önce kesikli sistemlerin yapısal ve elektriksel özellikleri açıklanarak incelenecektir (Bölüm-2.2.). Kesikli sistemlerde elektriksel iletim üzerine olan tüm modeller, mikroyapıya ve iki temel faz arasındaki etkileşmeye dayalı olduğundan bölüm-2.3.'de mikroyapı ile sistemin direnci arasındaki ilişkiye farklı teorik yaklaşımlar ele alınacaktır. Bölüm-2.4.'de ise bu sistemler için önerilen elektriksel iletim mekanizmaları sınıflandırılarak tartışılacaktır.

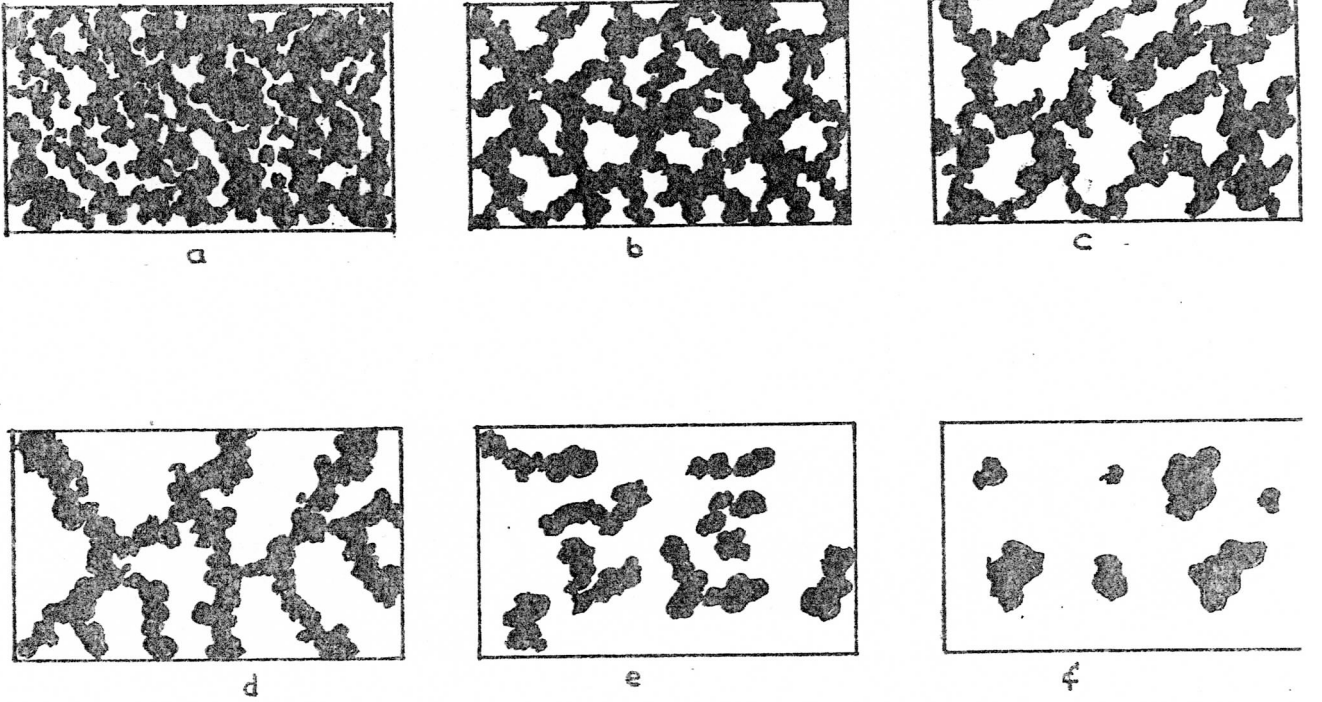
2.2. Kesikli Sistemlerin Yapısal ve Elektriksel Özellikleri

Bölüm-1'de açıklandığı gibi değişik hazırlama yöntemleri mevcut olmasına karşılık kesikli sistemler benzer yapısal özellikler göstermektedirler. Bu sistemlerin yapısal özelliklerine etkileyen en önemli faktör yalıtkan ve iletken fazın relatif oranı olup; bu oranın değiştirilmesi ile tamamen iletken bir ortamdan yalıtkan ortama geçilebilmektedir.

Kesikli sistemlerin mikroyapıları, elektriksel özelliklerinin yapıdaki değişimlere paralel olması nedeniyle ayrı bir önem taşımaktadır. Bu paralellığı şekil-2.1.'de verilen tipik bir direnç-iletken fazın hacim oranı (V_1) grafiği ile şekil-2.2.'de şematik olarak gösterilen yapının iletken fazın hacim oranına bağımlılığını karşılaştırarak görmek mümkündür.



Şekil-2.1. Kesikli sistemlerin direncinin iletken fazın hacim oranı ile değişimi.



Şekil-2.2. Kesikli sistemlerin mikroyapılarının iletken fazın hacim oranı ile değişimi, iletken fazın hacim oranı a'dan f'ye gidildikçe azalmaktadır.

Şekil-2.1.'de belirtilen bölgelerdeki yapısal değişimler şu şekilde özetlenebilir.

1. **Metalik Bölge:** Şekil-2.2. a ve b'de şematik olarak temsil edildiği gibi bu bölgede iletken parçacıklar ve dolayısıyla iletken konsantrasyonu oldukça fazladır. Sinterleşme nedeniyle iletken parçacıkların çoğu birbirleriyle temas halindedir ve iletken kanallar oluşmuştur. Bu yüzden, sistemin özdirenci iletken fazın özdirencine yaklaşmakta ve direncin sıcaklık ve elektriksel alanla değişimi de metalik bir özellik göstermektedir.

2. **Geçiş Bölgesi:** Bu bölgede, iletken parçacıklar, yalıtkanın yüzey gerilmesinin büyük olması ve sinterleşme sonucu bir araya toplanarak kümeler oluşturmaktadır (Şekil-2.2. c ve d). İletken fazın hacim oranı düştükçe (Şekil-2.1.'de V_B 'den V_A 'ya doğru) kümeler arasındaki bağlantılar azalmakta ve iletken fazın hacim oranındaki azalma ile film özdirenci V_A hacim oranına kadar artış göstermektedir. Geçiş bölgesinde film özdirenci iletken fazın hacim oranı değişimi ile bir dönüm noktası göstermektedir. Bu bölgede elektriksel iletkenlik iletken kanallar ya da iletken parçacıklar arasındaki yalıtkan tabakalarda oluşan yük transfer mekanizmaları ile sağlanmaktadır (10). Direncin sıcaklıkla değişim katsayısı ise, V_1 'deki azalma ile pozitif bir değerden negatif bir değere kadar değişebilmektedir.

3. **Yalıtkan Bölge:** Şekil-2.2. e ve f'de şematik olarak temsil edildiği gibi bu bölgede filmin yapısı metalik bölgede görülen yapı ile tamamen zıttır. Bu bölgede, sürekli bir yalıtkan içerisinde rastgele dağılmış iletken parçacıklar bulunmaktadır. Az sayıdaki iletken parçacıklar ancak birkaç izole edilmiş kümeler oluşturmaktadırlar. Bunun sonucunda sistem elektriksel olarak yalıtkan fazın özelliklerini göstermektedir. Sistemin iletkenliği çok düşük olup; direncin sıcaklıkla değişim katsayısı büyük bir negatif değere sahiptir.

2.3. Kesikli Sistemlerde İletim

Kesikli sistemlerde iletken fazın hacim oranı ile iletkenlik arasındaki ilişkiyi (Şekil-2.1.) açıklayabilmek için değişik modeller ortaya konulmuştur. Bu modeller iki grupta toplanabilir; bunlardan birincisi, istatistiksel

modeller, diğeri ise; percolation modellerdir.

İstatistiksel modeller, kesikli sistemlerin iletkenliğı ile iletken parçacıkların yanyana gelerek bir elektroddan diğesine iletken bir zincir kurulma olasılığı arasında ilişki kurar (11). Bu ilişki, ρ_0 sabit bir öz direnç ve $P_i(V_i)$ ise; böyle bir zincirin kurulma olasılığı olmak üzere genel olarak;

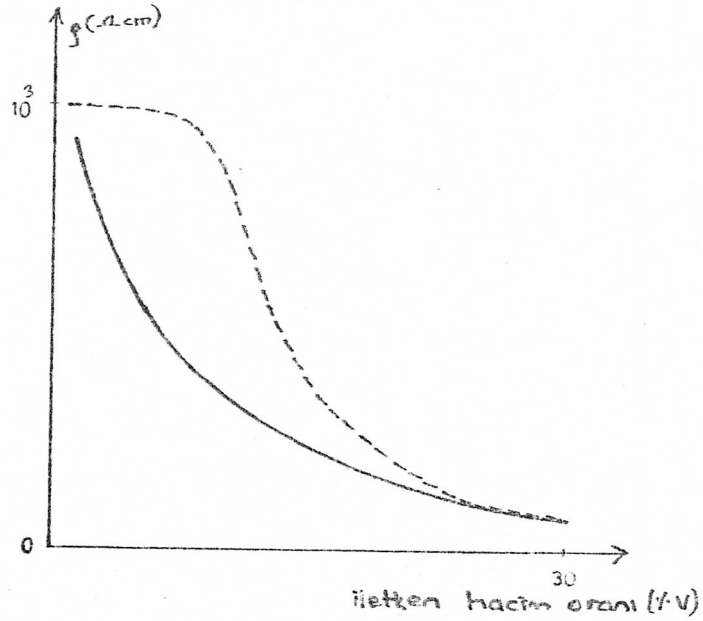
$$\rho(V_i) = \rho_0 / P_i(V_i) \quad \text{Eş-2.1}$$

şeklindedir. Burada V_i iletken parçacıkların film içerisindeki hacim oranı olup; iletken hacminin (V_m) film hacmine (V) oranı ($V_i = V_m/V$), $\rho(V_i)$ ise sistemin öz direncidir. ρ_0 Kullanılan iletken parçacıkların öz dirençlerinden ($10^{-6} \Omega \text{ cm.}$), 10^3 mertebesinde büyük olup; parçacıkların kontak dirençlerini de içermektedir (11).

Eş-2.1.'deki $P_i(V_i)$ olasılığının açık ifadesi kullanılan istatistiksel yaklaşıma bağlı olmakla birlikte, iletken parçacıkların hacim oranının azalması ile azalmaktadır. Eş-2.1.'in vermiş olduğu fonksiyonel bağımlılık şekil-2.3.'de deneysel verilerle birlikte gösterilmiştir. Görüldüğü gibi bu modeller ancak yüksek iletken parçacık hacim oranlarında deneysel verilerle uyum göstermekte, küçük hacim oranlarında ise büyük sapma olmaktadır. Bu durum, ρ_0 'ın Eş-2.1.'de sabit olarak ele alınması ve iletken parçacık zincirinin ancak yüksek hacim oranlarında görülmelerinden (bak. bölüm 2.2.) kaynaklanabilir.

Eş-2.1.'de sadece ρ_0 sıcaklığın bir fonksiyonu olup; istatistiksel modeller, kesikli sistemlerin sıcaklıkla metalik bir değişim gösterdiğini öngörmektedirler. Kesikli sistemlerin, ancak yüksek iletken hacim oranlarında sıcaklıkla metalik bir değişimi (Bölüm-2.2.) düşünülecek olursa, bu modeller kesikli sistemleri ancak şekil-2.1.'de gösterilen metalik bölgede temsil edebilirler.

Şekil-2.3. ve Eş-2.1.'den görülebileceği gibi, deneysel verilere Eş-2.1.'deki gibi bir fonksiyon uydurularak, yüksek iletken parçacık hacim oranlarında, parçacıklar arasındaki kontak dirençlerinin bulunması mümkündür.



Şekil-2.3. Kesikli sistemlerin öz direncinin, iletken parçacık hacim oranına göre değişimi. Eş-2.1. ile verilen istatistiksel modellerin sonucu düz çizgi ile gösterilmiştir (Kaynak (11) 'den alınmıştır.).

İkinci kategoriye ise, percolation modelleri girmektedir. Percolation problemi ilk olarak Broadbent ve Hammersley tarafından 1957 yılında kömürlü gaz maskelerinde zehirli gazların tutulmasını incelemek için ortaya atılmıştır (12,13). Katıhal fiziğinde ise, özellikle metal-yalıtkan geçişlerinin ve amorf yarıiletkenlerin çeşitli özelliklerinin açıklanmasında büyük bir uygulama alanı bulmuştur (13).

Percolation modeller, bir ortamda, bir akışkanın ortamın bir ucundan diğer ucuna ortamın hangi durumunda ve nasıl geçeceğini inceleyen geometrik modellerdir. Sözü edilen ortam, incelenen fiziksel problemin niteliğine göre; orman, direnç, kristal yapı, insan toplulukları, sıkıştırılmış bir toz vs. ve akışkan ise, ağaç hastalıkları, elektronlar, salgın hastalıklar gaz vs. olabilmektedir. (14).

Percolation problemlerin temelini örgü noktaları (site) ve site'ler arasındaki bağlar oluşturmaktadır. Bu nedenle percolation teoride site ve bağ (bond) olmak üzere iki temel problem bulunmaktadır (9,12).

Percolation teori, sonsuz bir sisteme uygulandığında, herbir örgü noktasının doldurulma olasılığı P ve kritik olasılık P_c olmak üzere, $P \gg P_c$

için sistemde, bir uçtan diğerine iletimin sağlandığı yalnız bir tek sonsuz büyüklükte küme öngörmektedir. Sonlu bir sistem için ise, P_c olasılığında sistemin bir yanından diğerine iletimi sağlayan büyük bir küme yanında küçük küçük başka kümelerin de olacağı düşünülmektedir.

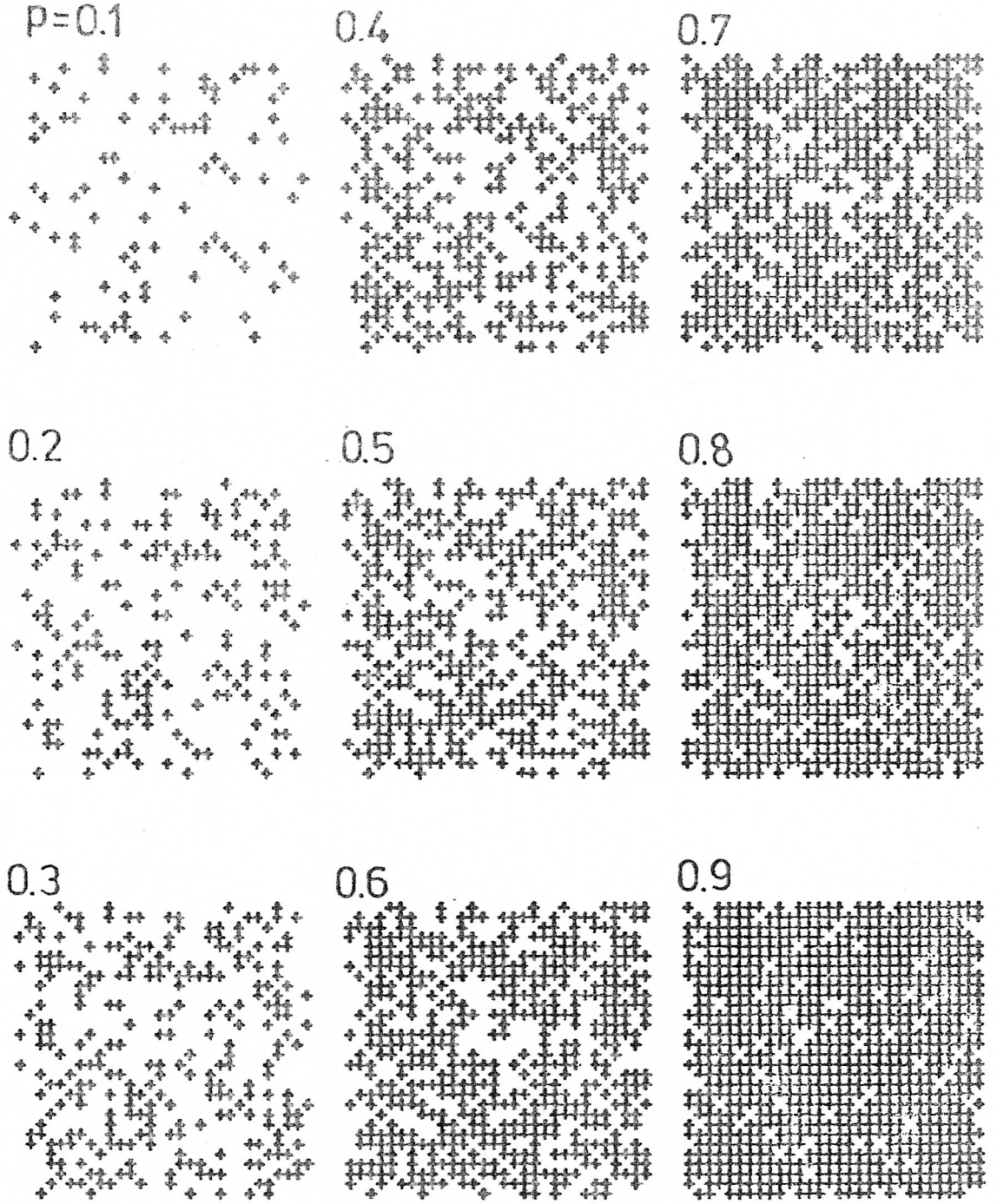
Percolation teorisinin öngördüğü iletken bağlantının oluşumunu açıklamak için ele alınan örgüde, örgü noktalarının teker teker rastgele iletken parçacıklar ile işgal edilmesini göz önüne alalım (Şekil-2.4.). Bu işlem sırasında birbirine en yakın iki örgü noktası işgal edilmiş ise bu iki örgü noktasının temasta olduğu kabul edilecektir.

Doldurma işlemi yeni başladığında, P (doldurulan örgü noktalarının sayısı/toplam örgü noktalarının sayısı) küçüktür ve sistemde iletken faz izole edilmiş bir şekilde bulunmaktadır (Şekil-2.4. $P=0.1$). P büyüdükçe (Şekil-2.4. $P=0.2, 0.3$) sistemde önce izole halde bulunan iletken parçacıkların sayısı artmakta daha sonra ise izole parçacıkların sayısı azalarak ikili, üçlü vs. gruplar ortaya çıkmaktadır. P 'nin daha da artması ile (Şekil-2.4.'de $P=0.4,0.5,0.6$) küçük elemanlı gruplar birbirleriyle birleşerek daha büyük elemanlı yeni grupların oluşumunu sağlamaktadır. $P=P_c$ 'de ise (Şekil-2.4.'de $P=0.7$) sistemin bir ucundan diğer ucuna uzanan büyük bir küme ilk kez ortaya çıkmaktadır. $P>P_c$ için (Şekil-2.4.'de $P=0.8,0.9$) bu küme yeni katılımlarla büyüyerek tüm ortamı doldurmaya başlamaktadır.

Sistemde bir uçtan diğer uca iletimi sağlayan tek bir kümenin ortaya çıkışının percolation teorisinde sonsuz bir sistem için çok ani olduğu ($P=P_c$ 'de) öngörülmekte ise de, sonlu bir sistem için bu oluşumun ani olmayıp, daha yavaş bir geçiş gösterdiği düşünülmektedir (14).

Şekil-2.4.'de percolation düşüncesinden hareket edilerek ortaya çıkan yapılar ile şekil-2.2.'de iletken fazın hacim oranına bağlı olarak kesikli sistemlerin yapılarındaki değişim arasındaki ilişki ilginçtir.

Site problem, doldurulan ya da boş kalan site miktarı ile ilgilidir. Herbir site'in doldurulma olasılığı P , boş kalma olasılığı ise $1-P$ olarak tanımlanmaktadır. Kritik site percolation olasılığı P_c^S sonsuz bir kümede iletimin sağlanabilmesi için yeterli en küçük P olasılığı olarak tanımlanmıştır. P_c^S olasılığı, çeşitli örgüler için bilgisayar hesaplamalarından bulunmaktadır (9).



Şekil-2.4. 30x30 boyutundaki kare örgünün $P=0.1-0.9$ değerindeki görünümü. Örgü noktaları rastgele seçilmiş ve işgal edilen örgü noktaları + işareti ile, işgal edilmeyen örgü noktaları ise, boş olarak gösterilmiştir. Bir uçtan diğerine uzanan iletimin sağlandığı bağlantı ilk kez $P=0.7$ 'de görülmektedir (Kaynak (16)' den alınmıştır.).

percolationda P_c^b ile verilmektedir ve genelde Monte-Karlo teknikleri kullanılarak hesaplanmaktadır (12). P_c^b örgü tipine ve boyutuna bağlı olup, genel olarak 2 ve 3 boyutta,

$$ZP_c^b = D/D-1 \quad \text{Eş-2.3.}$$

empirik bağıntısına uymaktadır (9). Burada Z örgünün koordinasyon sayısını, D ise, örgü boyutunu göstermektedir.

Percolation teoriye göre filmlerin özdirenç ifadesi,

$$\rho = \rho_0(P-P_c)^{-\mu} \quad \text{Eş-2.4.}$$

şeklinde, iletken fazı V_i hacim oranına bağlayan ifade ise,

$$\sigma = \sigma_0(V_i - V_c)^{\beta} \quad \text{Eş-2.5.}$$

şeklinde verilmektedir. Bu ifadelerde ρ_0 , sabit özdirenci, σ_0 ise, sabit iletkenliği göstermektedir μ ve β değeri ise, sırasıyla özdirenç ve iletkenlik için kritik percolation değerleridirler. Kritik μ ve β değeri, percolation problemine ve örgü boyutuna bağlıdır (Tablo-2.1.).

Percolation modeller; kritik olasılık, kümelerin boyutu ve biçimi, bağlantının uzunluğu gibi parametrelerle ilgilenmekte ve bunları P percolation olasılığının bir fonksiyonu olarak vermektedirler (14). Fakat bu modeller, yük taşıyıcılarının cinsleri ve bir yerden diğerine nasıl hareket ettikleri konusunda, bir başka deyişle, sistemde hakim olan elektriksel iletim mekanizmaları hakkında hiçbirşey söylememektedirler.

2.4. Kesikli Sistemlerin Elektriksel İletim Mekanizmaları

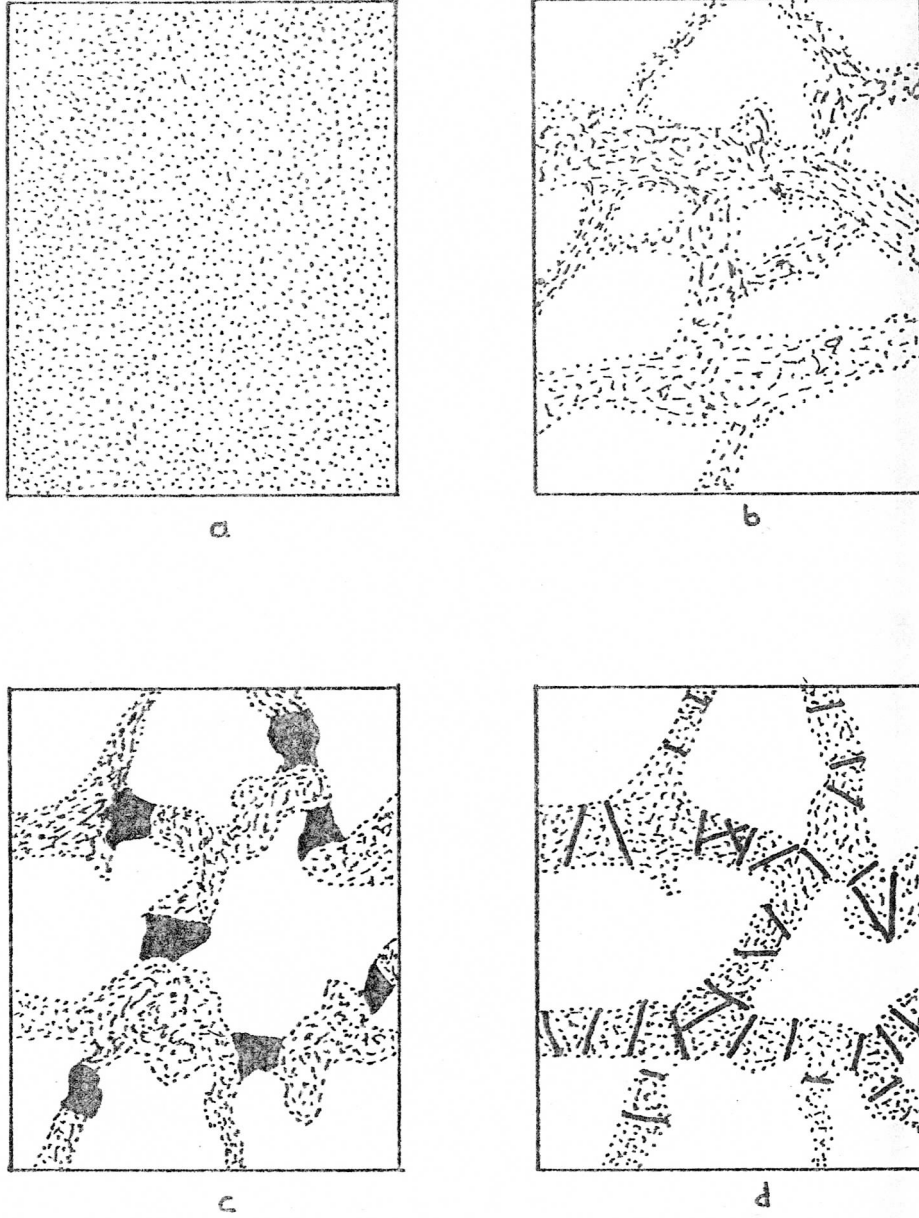
Kesikli sistemlerin elektriksel iletim mekanizmaları çok uzun süredir üzerinde çalışılan bir konu olmasına karşılık hala tam olarak anlaşılama-
mıştır. Bu konuda ileri sürülen modeller, katıhal fiziğinde bilinen hemen hemen tüm iletim mekanizmalarını içermektedir. Dolayısıyla bu modeller ele alınmak yerine öngördükleri yapısal benzerliklere göre dört ayrı gruba ayrılarak tartışılacaktır.

Birinci grup modeller, iletken fazın yalıtkan faz içerisine homojen bir biçimde dağıldığını varsaymaktadır. Bu yeniden yapılanma, ateşlenme sırasında bir kimyasal reaksiyon veya difüzyon yoluyla olabilir. Dolayısıyla, ortaya çıkan yeni yapının tamamen homojen olması bu modellerin en belirgin ortak yapısal özellikleridir ve şekil-2.5a'da şematik olarak gösterilmiştir.

Bu grup modeller, yalıtkan faz içerisinde bir çeşit safsızlık iletkenliği öngörmekte ve en belli başlıları hopping (10) ve dar bandda iletim (10) modelleridir.

Direncin elektriksel alana olan bağımlılığı hopping mekanizmaların ileri sürdüğü (11) $\propto \sinh(mF)$ fonksiyonel bağımlılıktan farklı olmaktadır. Hopping modeller yüksek sıcaklık bölgesindeki aktivasyon terimindeki artış eğilimini kalitatif olarak açıklayabiliyor görünüyor ise de, sıcaklık azalması ile (özellikle 150 K altında) aktivasyon enerjisinin azalacağını ileri sürmektedir (16). Gerçekte, kalın filmlerde aktivasyon enerjisi ve bunun sonucunda öz direnç artmaktadır (16). Bu yüzden hopping modeller öz direncin sıcaklık bağımlılığını verememektedir.

Bu durum hopping mekanizmalardan farklı yük transfer mekanizmalarını gerektirmiştir. Bu mekanizmalarda, safsızlık atomları yalıtkanın yasak enerji aralığında fermi yüzeyi yakınlarında dar bir band oluşturmaktadır (19). Düşük sıcaklıklarda elektron transferi gerçekleşmemekte, yüksek sıcaklıklarda ise; elektronlar aktive edilerek fermi seviyesine geçebilmektedir. Düşük sıcaklıklarda elektron transferi için bu mekanizmalarda yüksek elektriksel alanlara gereksinme duyulmaktadır.



Şekil-2.5. Kesikli sistemler için önerilen elektriksel iletim modellerinin öngördükleri mikroyapılara göre sınıflandırılışı (Kaynak (10)'den alınmıştır). a) Homojen modeller. b) Homojen kanal modelleri. c) Tünelleme olmayan engel modelleri. d) Tünelleme modelleri.

Homojen modellerde film yapısı homojen olarak ele alındığından iletkenliğin iletken fazın hacim oranı ile değişiminin hemen hemen doğru orantılı olması gerekmektedir (10). Kesikli sistemler ise homojen olmayan bir yapıya sahip olup (Bölüm-2.2.), verdikleri iletkenlik eğrisi şekil-2.2.'deki gibidir.

İkinci kategori homojen kanal modelleri içermektedir. Şekil-2.5b'den de görülebileceği gibi çok yüksek dirence sahip (10^6-10^{15} Ω m.) yalıtkan faz içerisinde iletken parçacıklar iletken kanallar oluşturmaktadır. Homojen komyozisyonda olan bu iletken kanallar ısı işlem sırasında sinterlenme sonucu parçacık-parçacığa doğrudan veya rastgele kontaklar sonucu oluşmaktadır (13).

Böylece akım iletken kanallar boyunca akmaktadır. Kanalların direnç ve elektriksel karakteristikleri iletken öz direnci, kanal genişliği ve iletken ve yalıtkanın termal genleşme katsayısı ile değişmektedir (20).

İletken ve yalıtkanın termal genleşme farkından dolayı öz direnç sıcaklık değişimiyle artabilir, azalabilir ya da aynı kalabilir. Kalın film sistemlerinin oda sıcaklığı civarında öz dirençleri minimumdur. Bu durum termal genleşme katsayılarının bir dönüm noktası göstermelerini gerektirir. Halbuki, kalın film materyallerinde (cam ve metal parçacıkları) yumuşama noktası altında ($200^\circ\text{C}-300^\circ\text{C}$) termal genleşme katsayılarında bir dönüm noktası görülmemektedir.

Bölüm-2.2. ve 2.3.'de ifade edildiği gibi iletken fazın hacim oranı belirli bir değerden düşük olduğunda sistemde iletken kanalların varlığından bahsedilememekte, iletken parçacıklar sistemde izole gruplar halinde bulunmaktadır. Bu nedenden, bu grup modellerin en çok metalik bölgede (Şekil-2.1.) geçerli olması beklenmektedir.

Ayrıca bu modellerde direncin elektriksel alan bağımlılığının ohmik olması, sıcaklık bağımlılığının da joule ısısından kaynaklanması beklenir ki; bu da ancak metalik bölgedeki deneysel sonuçlarla uyusmaktadır.

Üçüncü kategorideki tünelleme olmayan engel modellerinde iletken kanallar homojen olmayıp basit potansiyel engeli gibi davranan yalıtkan bölgeler tarafından arasına kesilmiştir (Şekil 2.5c.). Engel kalınlığı fazla olduğundan (μ m. mertebesinde) elektronik iletim tünelleme olmayan engel mekanizmaları ile sağlanmaktadır (10). Bu grup, termoyonik emis-

yon, space-charge-limited modellerini içermektedir.

Bu gruba giren modellerin hepsinde aktivasyon enerjisi birkaç ev mertebesinde (10,16). Deneysel sonuçlar ise kesikli sistemlerin aktivasyon terimlerinin geçiş bölgesinde artmasına karşılık ancak birkaç ev civarında olduğunu göstermektedir (21). Aktivasyon teriminin geçiş bölgesinde artış göstermesi ve bölüm-2.2.'de ele alınan yapısal özelliklerden bu grup modellerin yalıtkan bölgede (Şekil-2.1.'de $V_i < V_A$) veya geçiş bölgesinin bu bölgeye yakın kısımlarında (Şekil-2.1.'de $V_i \geq V_A$) geçerli olabileceği düşünülebilir.

Ayrıca, termioyonik emisyonun elektriksel alan bağımlılığı olmayıp, Poole-Frenkel ve space-charge-limited iletkenliği ise yüksek alanlara kuvvetli bağımlılık göstermektedirler (10). Kalın film dirençleri ise, bunların tersine düşük elektriksel alanlarda büyük değişiklikler göstermektedir. Bu nedenle kalın film dirençlerinin elektriksel alana olan bağımlılığı kalitatif olarak bu mekanizmalarda verilen sonuçlardan farklıdır.

Son grup modeller ise, şekil-2.5d.'de şematik olarak temsil edilen tünelleme modellerini içermektedir. Tünelleme olmayan engel modellerde olduğu gibi bu gruptaki modellerde de iletken parçacıklar yalıtkan engellerle ayrılmışlardır. Fakat bu engeller çok incedir (20-30 Å.) ve engellerden yük geçişi tünelleme veya rezonans tünelleme mekanizmaları ile kontrol edilmektedir (22). Burada önemli olan parametreler; potansiyel engelinin yüksekliği, genişliği ve elektronun enerjisidir.

Termal uyarılmış tünelleme olayında elektronların komşu iki iletken parçacık arasındaki yalıtkan tabakayı kuantum mekaniksel tünelleme olayı ile geçtiği düşünülmektedir. Tünel olayı aslında sıcaklığa bağlı olmamakla birlikte termal uyarılmış tünelleme modelinde bir elektronun bir metal parçacığından diğer bir metal parçacığına gidebilmesi için yenmesi gereken elektrostatik çekim kuvvetine karşı gerekli enerjinin termal yoldan sağlandığı kabul edilmektedir (23). Bu enerji metal parçacığının yarıçapı r olmak üzere, kabaca,

$$\Delta E \approx e^2/r$$

Eş-2.6.

ile verilmekte ve aktivasyon terimini oluşturmaktadır. Termal uyarılmış tünelleme modeli, direncin elektriksel alana olan bağımlılığını elektrostatik enerjinin elektriksel alana bağımlılığı ile açıklanmaktadır.

Metal parçacıklar arasındaki yalıtkan engelin inceliği ve bölüm-2.2.-'de ele alınan film yapısı göz önüne alındığı zaman bu modellerin şekil-2.1.'de geçiş ve metalik bölge sınırlarında ($V_i \approx V_B$) geçerli olabileceği düşünülebilir. Rezonans tünelleme modellerinde ise, engel biraz daha kalın olabildiğinden (100-200 Å) bu modellerin de yine geçiş ve metalik bölge sınırlarında, fakat tünelleme modeline göre biraz daha düşük iletken parçacık hacim oranlarında geçerli olacağı düşünülmektedir.

Homojen, tünelleme olmayan engel ve tünelleme modellerinden termal aktıveli olanların karşılaştıkları en önemli sorun, kalın film sistemlerinde aktivasyon teriminin yüksek sıcaklık bölgelerinde ($T > 150$ K) termal enerjiden (KT) küçük olmasıdır. İnce film sistemlerinde ve bu modellerin önerildikleri orjinal sistemlerde, örneğin; yarıiletkenler ve amorf yarıiletkenlerde ise böyle bir sorunla karşılaşılmamaktadır.

3. DENEYSEL YÖNTEMLER

3.1. Giriş

Bu bölümde numunelerin hazırlanışlarında ve ölçüm almada kullanılan düzenek ve teknikler açıklanarak tartışılacaktır.

Çalışmalarda toz ve film olmak üzere iki farklı yapıda numuneler kullanılmıştır. Toz numuneler yalıtkan/iletken karışımlarının percolatif özelliklerinin incelenmesinde, film numuneler ise, elektriksel iletkenlik ölçümlerinde kullanılmıştır. Bu numunelerin hazırlanışlarında izlenen yöntemler sırası ile bölüm-3.2.1. ve 3.2.2.'de açıklanmaktadır.

Bölüm-3.3.'de ise, ölçüm teknikleri üzerinde durulacaktır. Toz numuneler ile yapılan deneyler ve ölçümler, film numuneler ile yapılan deneylerden nitelik olarak farklı olduğundan izlenen yöntemler ayrı ayrı sırası ile bölüm-3.3.1. ve 3.3.2.'de açıklanarak tartışılacaktır.

3.2. Numunelerin Hazırlanışı

Gerek toz, gerekse film numuneler demir (Eisen reist, Art 3815, $\sim 10 \mu\text{m}$. ; Eisen, reist, Art 3800, $\sim 150 \mu\text{m}$.) ve cam tozlarının (Ballotini Glass spheres, typ S3000S3, $\sim 10 \mu\text{m}$.) belirli hacim oranlarında karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Hacim belirlemesi hassas olarak ağırlık üzerinden yapılabildiğinden öncelikle kullanılan toz numunelerin yoğunlukları standart piknometrik yöntemle belirlenmiştir (24). Bu belirlemeler sırasında parçacıklar arasında kalan hava kabarcıkları piknometreyi ultrasonik banyoya bir süre daldırarak giderilmiştir. Herbir toz numune için bu şekilde üç ayrı ölçüm yapılarak ortalaması alınmış ve sonuçlar tablo-3.1.'de verilmiştir.

Tablo-3.1. Fe ve cam tozlarının piknometrik yöntemle belirlenmiş yoğunluk ölçüm sonuçları.

TOZ NUMUNE	ORT. YOĞUNLUK (gr/cm ³)
~10 μ m boyutundaki Fe tozları	7.86 \pm 0.02
~150 μ m boyutundaki Fe tozları	7.86 \pm 0.02
Cam tozu (~10 μ m)	2.45 \pm 0.02

3.2.1 Toz Numunelerin Hazırlanması

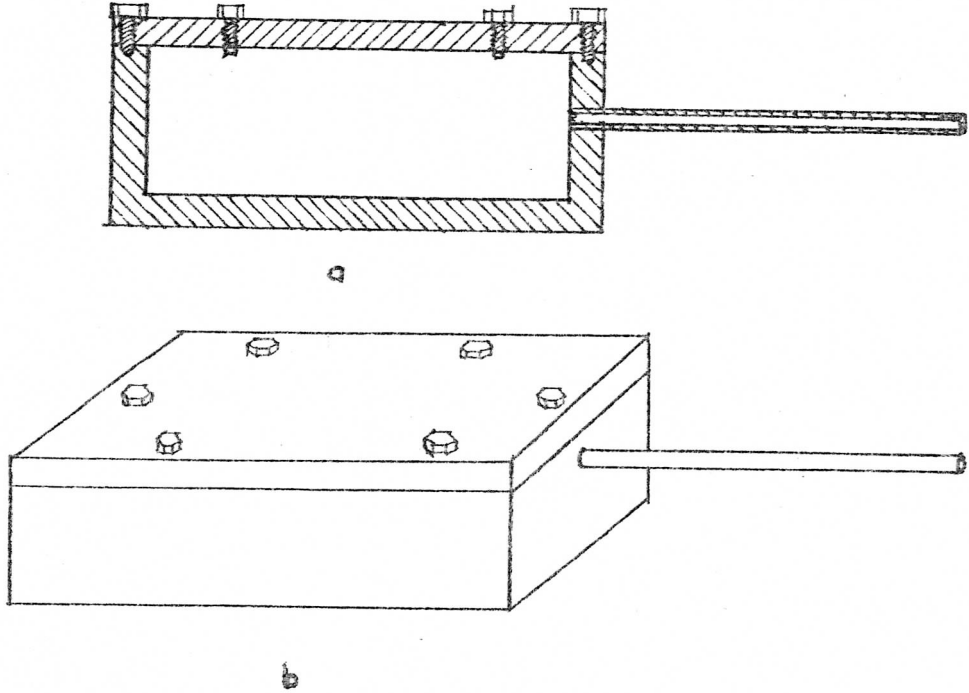
Demir parçacıklarının boyutları farklı olacak şekilde iki grup toz numune hazırlanmıştır. Bunlardan birincisi tanecik boyutları ~10 μ m.'den küçük demir tozu ile cam tozunun, diğeri ise; ~150 μ m. parçacık boyutuna sahip demir tozu ile cam tozunun belirli hacim oranlarında karıştırılması ile elde edilen karışımlardır.

Her iki grup numuneler demir tozunun hacim oranı %5'den, %80'e kadar %5 aralıklarla artacak şekilde aynı şartlar altında hazırlanmıştır. Hazırlanan toz numuneler havanın nem ve oksijeninden korunmak üzere desikatörde saklanmıştır.

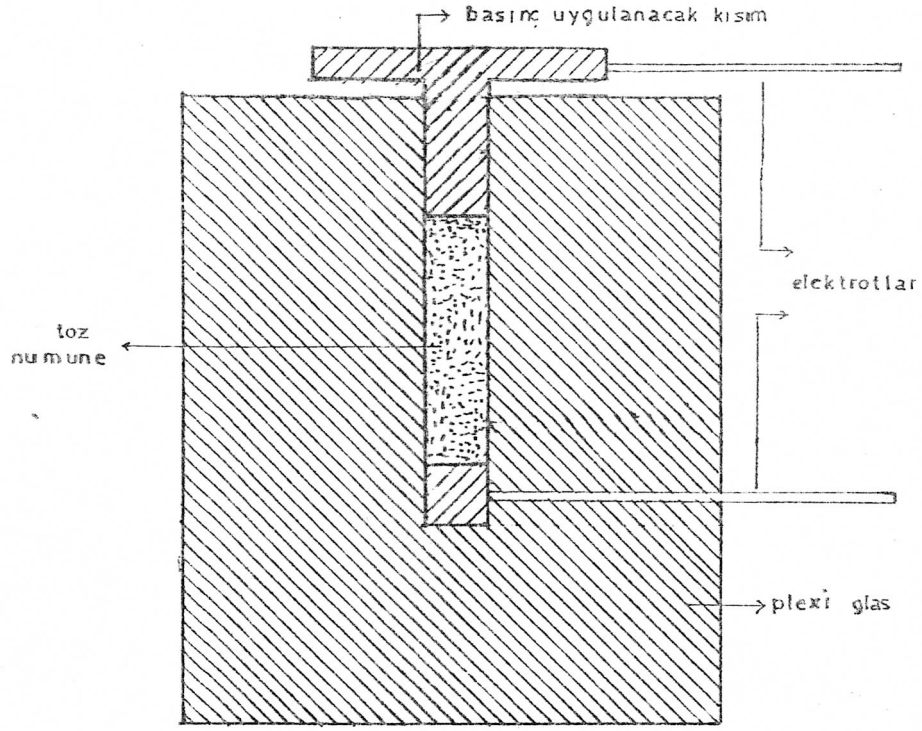
3.2.2. Film Numunelerinin Hazırlanması

Bölüm-3.2.1.'de hazırlanışları açıklanan toz numuneler daha sonra iki kenarına kalın film iletken boyası (Electroscience, 9565 Ag/Pd) ile elektrodlar oluşturulmuş alumina kalıplar (Kyocera, KA-1516) içerisine preslenerek konulmuş ve şekil-1.3.'deki profile göre ateşlenerek film numuneler oluşturulmuştur.

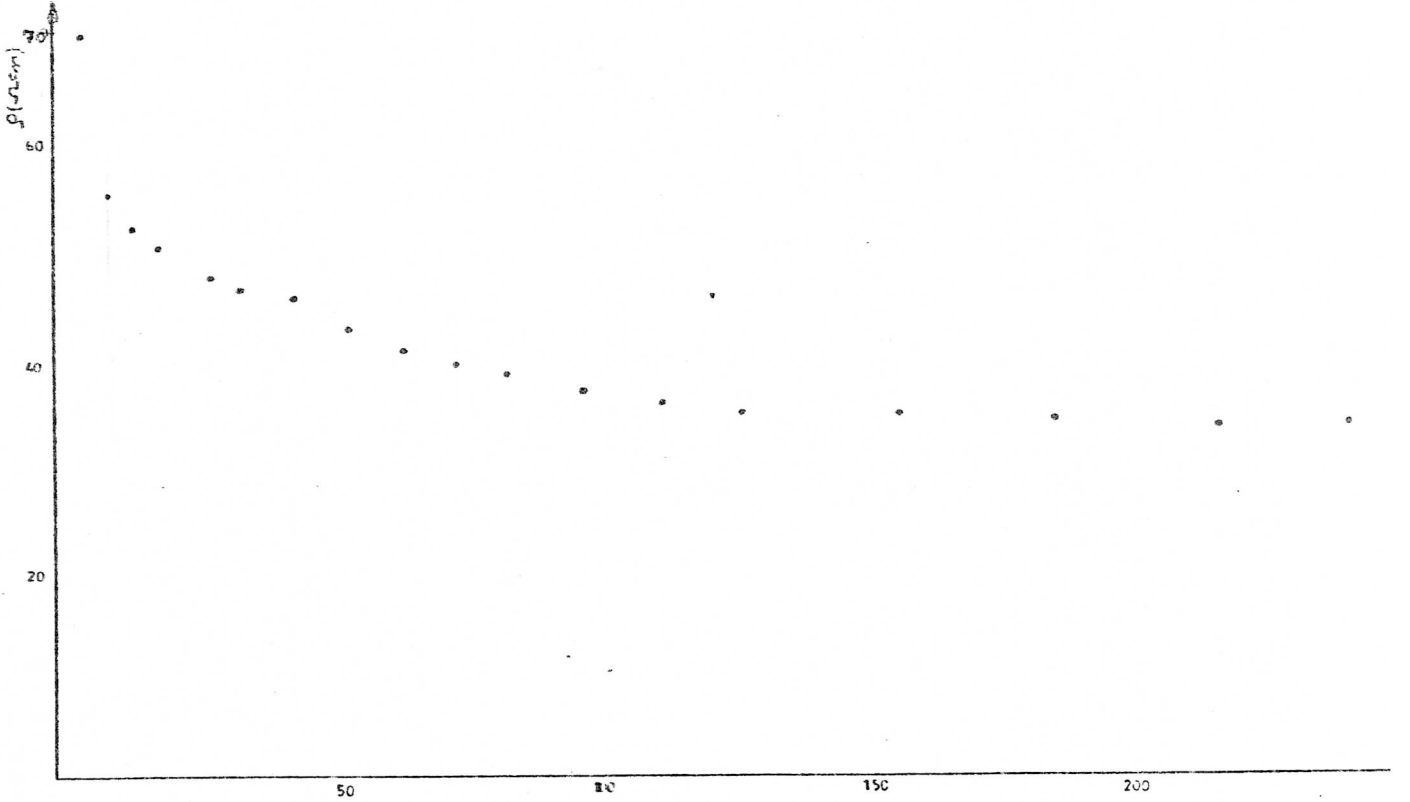
Her toz numune grubundan, bir dizide 16 tane olacak şekilde üçer dizi, toplam 96 tane film numune hazırlanmıştır. Bu numuneler, demir tozlarının oksitlenmesini önlemek amacıyla şekil-3.1.'de verilen kapalı ortamda vakum yaratıldıktan sonra oluşturulan azot atmosferinde ateşlenmiştir. Demir oranı düşük olan numunelerin yüzeyinde ($V_i < \%30$) bir bombeleşme, demir oranı yüksek numunelerde ise, tam tersine alumine kalıptan çıkacak şekilde kenarlardan dışa doğru bir eğilme oluşmuştur.



Şekil-3.1. Toz numunelerin ateşlenmesinde azot ortamının yaratıldığı metal kutucuk. a) Kesit görünümü b) Perspektif görünümü.



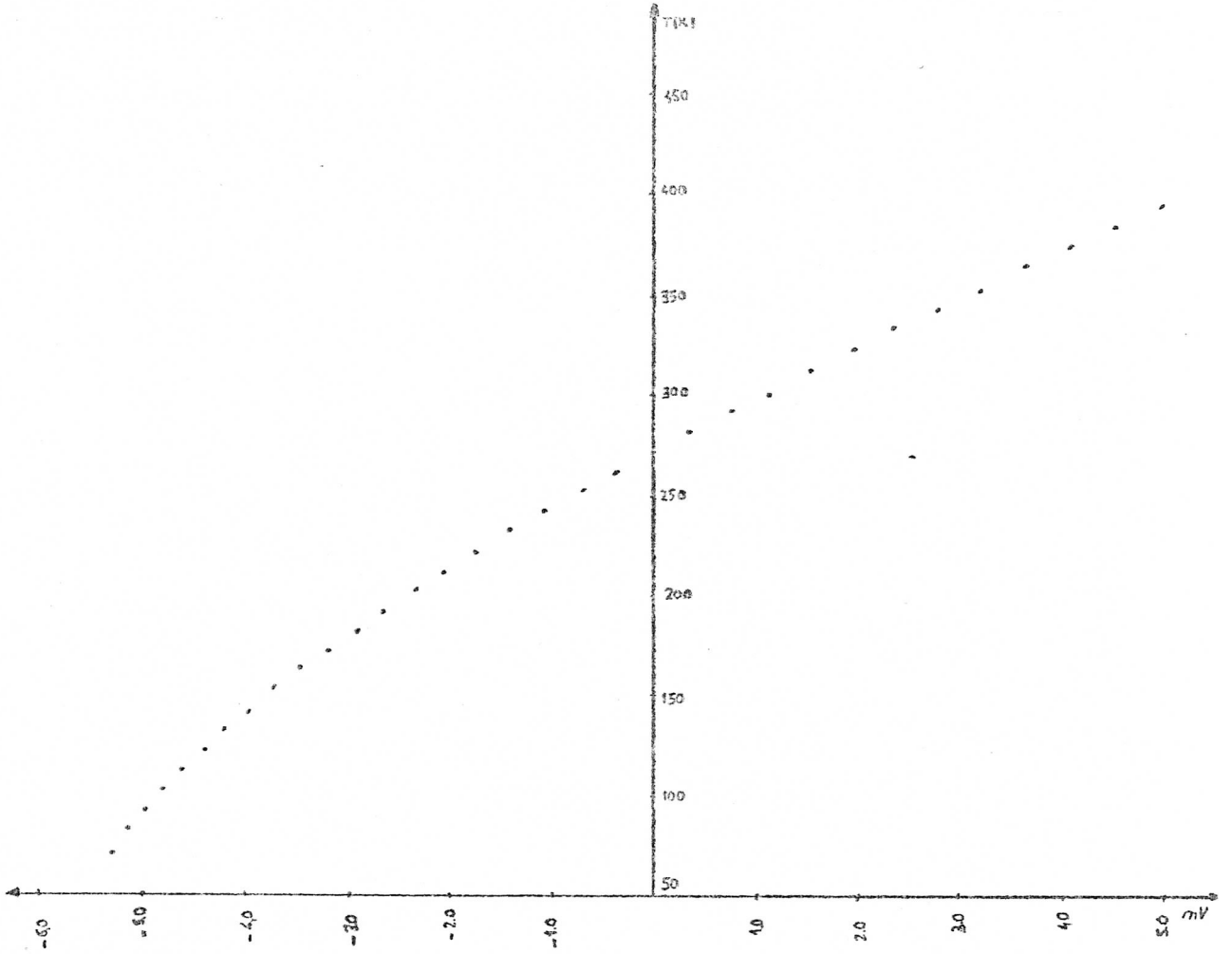
Şekil-3.2. Toz numunelerin direnç ölçümlerinin yapıldığı sistem.



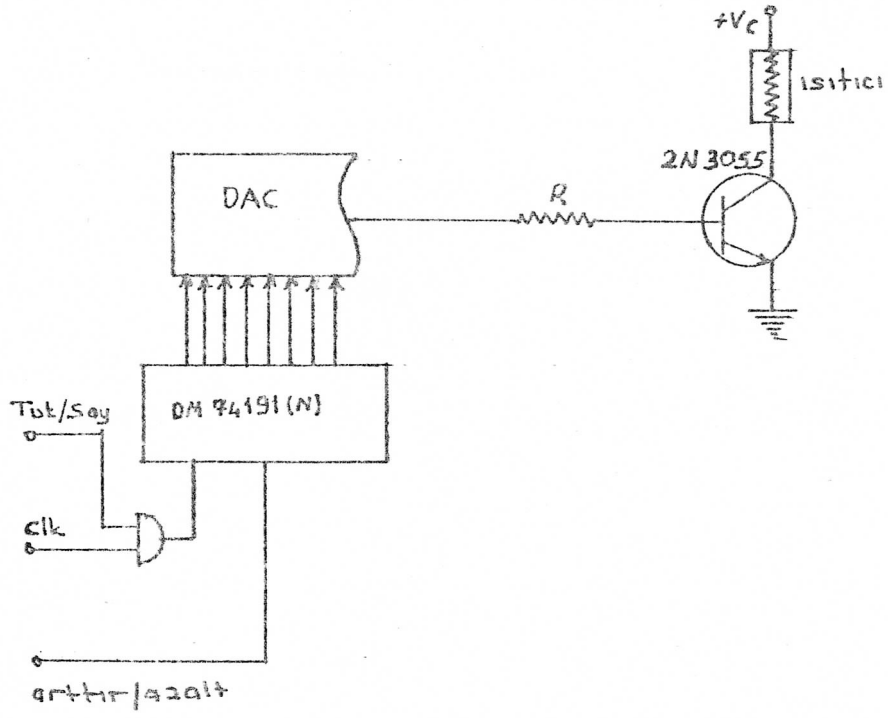
Şekil-3.3. Basınç etkisiyle toz numunelerin direncinin zamanla değişimi.

ve gerektiğinde soğuk parmağı ısıtarak numunelerin sıcaklığının arttırılmasını sağlayan ısıtıcıdan oluşmaktadır.

Elektronik kısım ise; numunelerin direncini ölçmede kullanılan direnç ölçer, numuneye bağlı şekil-3.5.'de gerilim sıcaklık grafiği verilen (Cu/konstantan, type T, RS Comp. Ltd.'den temin edilmiştir.) Termoçift yardımıyla numunenin sıcaklığının voltmetre (Thurlby 1905 a intelligent DMM) ve numunenin sıcaklığını kontrol edebilmek için ısıtıcının bağlandığı şekil-3.6.'da blok devre diyagramı verilen sıcaklık kontrol biriminden oluşmuştur.



Şekil-3.5. Numune sıcaklığının ölçülmesinde kullanılan termoçiftin gerilim-sıcaklık eğrisi.



Şekil-3.6. Sıcaklık kontrol biriminin blok devre şeması.

Şekil-3.4.'de verilen düzenek ile vakum odasında vakum yaratıldıktan sonra numune sıcaklığının minimuma inmesi beklenmiş ve ölçümler numune sıcaklığı yükselirken alınmıştır. Sistemde, önlenemeyen çeşitli termal kaçaklar nedeniyle inilebilen en düşük sıcaklık 120 K olmuştur.

4. DENEYSEL VERİLER VE TARTIŞMA

4.1. Giriş

Bu bölümde, elde edilen deneysel sonuçlar sınıflandırılarak verilecek ve literatür verileriyle karşılaştırılarak tartışılacaktır.

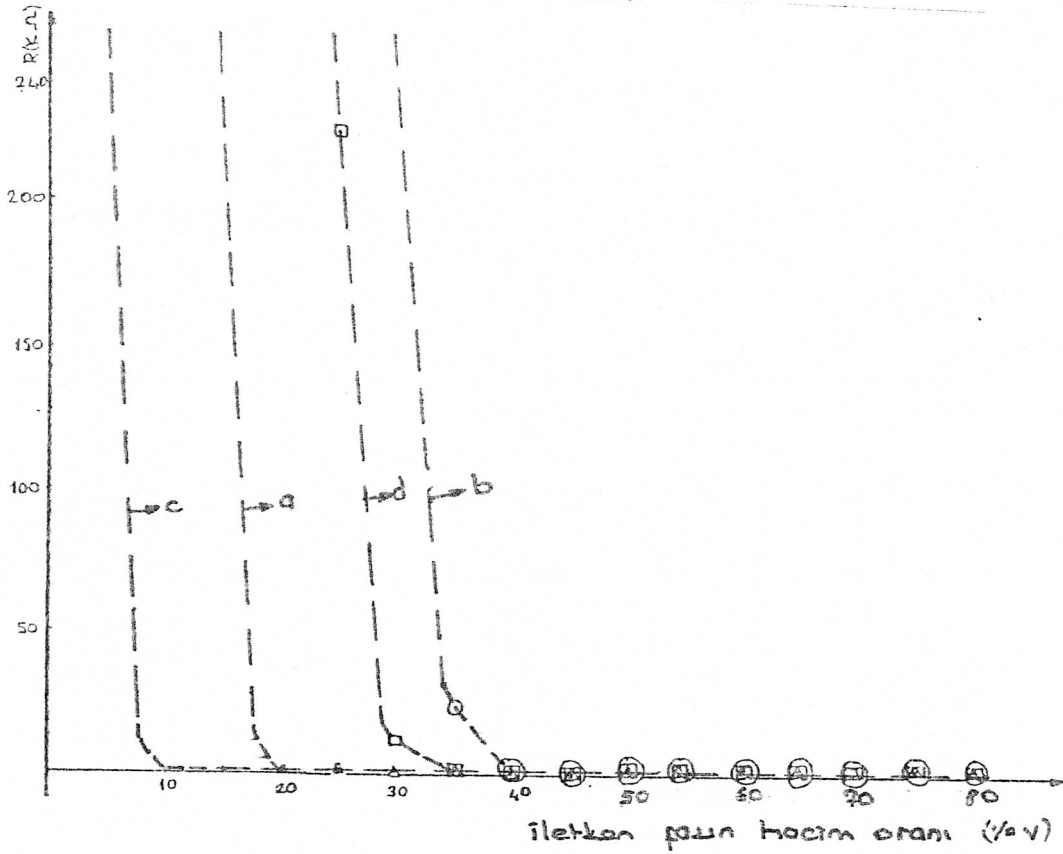
Bölüm-4.2.'de iletken-yalıtkan toz karışımlarının dirençlerinin iletken parçacık hacim oranı ile ilişkisi incelenecek ve dış basıncın bu ilişkiye etkisi tartışılacaktır.

Bölüm-4.3.'de ise toz karışımlara ısı işlem uygulayarak elde edilen sistemlerin direncinin sıcaklıkla değişimleri verilerek önerilen çeşitli elektriksel iletim mekanizmaları bu deneysel sonuçlar ışığında tartışılacaktır.

4.2. Parçacık Boyut Dağılımının Etkisi

Bölüm-3.2.1.'de açıklandığı gibi hazırlanan toz numunelerin ortalama karışım eğrileri şekil-4.1.'de verilmiştir. Beklenildiği gibi, karışımların direnci azalan iletken parçacık hacim oranı ile artmaktadır. Düşük hacim oranlarında direnç değerlerinin çok yüksek olmasından dolayı ölçüm alınamamıştır. Nitekim bu bölgede; karışımların öz dirençlerinin yalıtkan faz olan cam'ın öz direncine yakın bir değerde olması ($\sim 10^{11}-10^{12} \Omega \text{ cm}$) beklenmektedir (Bölüm-2.2.).

Aynı toz karışımlarının Bölüm-3.2.2.'de belirtildiği gibi ısı işleme tabi tutulmasıyla elde edilen film numunelerin dirençlerinin iletken parçacık hacim oranıyla değişimleri de şekil-4.1.'de verilmiştir.



Şekil-4.1. Fe ve cam parçacık karışımlarının direncinin, Fe parçacıkların hacim oranı ile değişimi. a) $\sim 10 \mu\text{m}$. büyüklüğündeki Fe cam parçacıkların toz karışımı. b) $\sim 150 \mu\text{m}$. büyüklüğündeki Fe ve cam parçacıkların toz karışımı. c) a'da belirtilen toz karışımlarının ısıtılardan sonraki durumu. d) b'de belirtilen toz karışımlarının ısıtılardan sonraki durumu.

Film numunelerin üst yüzeylerindeki Fe parçacıkların hafifçe oksitlendiği görülmüş ise de; oksitlenmenin içeriye kadar etkin olmadığı gözlenmiştir. Metal oksitlerinin yalıtkan özellik göstermeleri nedeniyle numunelerdeki Fe parçacıklarının tamamen oksitlenmesi durumunda aynı iletken parçacık hacim oranına sahip toz numunelere göre film numunelerin daha yüksek direnç göstermeleri beklenirdi. Fakat bunun tam tersine film numuneler daha düşük direnç göstermekte; bu ise, oksitlenmenin sadece yüzeyde olduğu düşüncesini kuvvetlendirmektedir.

Şekil-4.1.'de toz ve film numunelerde, direncin artış gösterdiği iletken parçacık hacim oranı (kritik hacim oranı) parçacık boyutunun $150 \mu\text{m}$.'den $10 \mu\text{m}$.'ye düşmesi ile ortalama %10'luk bir azalma göstermektedir. Her iki karışımda da kullanılan yalıtkan fazın aynı olması nedeniyle, kritik hacim oranındaki bu azalma, iletken parçacık boyutu ile parçacıkların birbirine değme olasılıklarının ters orantılı olduğunu göstermektedir. Nitekim, aynı hacim oranında küçük Fe parçacıklarının, sayısı büyük olanına göre daha fazla olacağından bunların birbirine değme olasılıklarının da daha fazla olması beklenmektedir.

Parçacıklar arasındaki değme olasılığının iletken parçacıkların şekillerinin bozulması ile arttığı belirtilmiştir (11). Fakat mikroskopik incelemelerde, kullanılan iletken parçacıkların boyutlarının farklı olmasının dışında şekillerinde belirgin bir farklılık gözlenmemiştir.

Polimer tipi kesikli sistemlerde, iletken parçacıkların boyut dağılımının kritik hacim oranı üzerinde etkili olduğu, iletken parçacıkların boyut dağılımlarındaki artma ile kritik hacim oranının azaldığı belirtilmiştir (16). Polimer tipi kesikli sistemlerde, toz karışımlarında olduğu gibi, iletken parçacıkların cam parçacıklarıyla belirlenen sınırlar içerisinde kalmasını gerektirecek bir yapısal sınırlama mevcut değildir ve iletken parçacıklar yalıtkan polimer matris içerisinde homojen dağılım göstermektedirler (Şekil-4.2a.). Toz karışımlarında ise iletken parçacıklar, yalıtkan parçacıklar tarafından kenarlara itilerek iletken kanal oluşumuna katkıda bulunmaktadır (Şekil-4.2b.). Fakat, bu durumun ancak yalıtkan parçacık

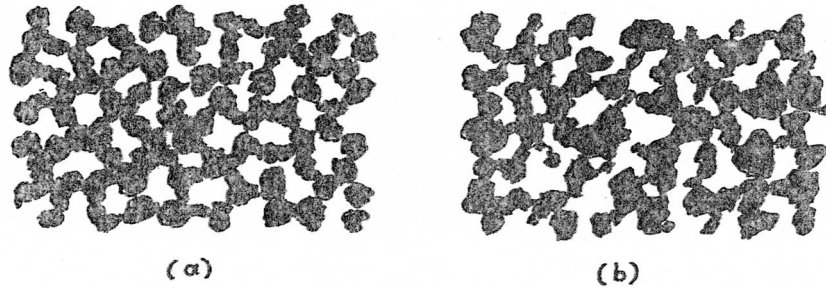


Şekil-4.2. a) Polimer kesikli sistemlerde yapının şematik görünümü. b) Cam parçacık boyutunun metal parçacıklardan büyük olduğu durumda toz karışımlardaki yapının şematik görünümü.

boyutunun iletken parçacıkların boyutlarına eşit veya büyük olduğu zaman etkili olması beklenebilir. Deneyleerde kullanılan Fe tozlarının bir serisinin ($>10 \mu\text{m}$.) cam tozları ile yaklaşık aynı büyüklükte, diğerinin ise ($\sim 150 \mu\text{m}$.) cam tozlarından çok daha büyük olması nedeniyle kritik hacim oranındaki kaymayı, bu nedenle bağlamak mümkün değildir.

Film numunelerin kritik hacim oranlarında, toz numunelere göre %10'luk bir azalma görülmektedir (Şekil-1.4.). Benzer değişimler, toz karışımlara uygulanan dış basıncın arttırılmasıyla da gözlenmekte ve bu durum parçacıkların daha sıkı paketlenerek iletken parçacıklar arasındaki değme direncinin azalmasına bağlanmaktadır (16).

Isıl işlem sırasında cam parçacıklarının eriyerek Fe parçacıkların arasına girmesi ve bunları sararak kırılğan sert bir yapı oluşturması beklenir. Nitekim Fe parçacıkları azaldıkça film numunelerin çok daha katı ve homojen bir yapıya sahip oldukları görülmüştür. Fakat cam parçacıklarının viskozitelerinin yüksek olması nedeniyle, tamamen akışkan bir sıvı gibi davranmaması ve dolayısıyla, film yapısının polimer tipi sistemlerde olduğu gibi homojen hale gelmesi de beklenmemektedir. Ancak Fe, cam parçacıklardan büyük olduğu filmlerde böyle bir yapıya yaklaşım beklenebilir (Şekil-4.3b.). Camın yüzey geriliminin büyük olmasın-



Şekil-4.3. Kesikli sistemlerin (Fe/cam) yapısının şematik gösterimi. (cam parçacıkları $\sim 10 \mu\text{m}$ boyutundadır.) a) $\sim 10 \mu\text{m}$ Fe/cam karışımı. b) $\sim 150 \mu\text{m}$ Fe/cam karışımı.

dan dolayı demir parçacıklarının yeniden yapılanmaya gitmeleri ve birbirlerine daha sıkı paketlenerek değme dirençlerini azaltmaları mümkün olabilmektedir. Bu durum uygulanan dış basıncın toz numunelerdeki etkisine benzerdir. Toz numunelerde, cam tozlarını benzer deformasyona uğratabilecek basıncın büyüklüğü ve bunun uygulanabilirliği göz önüne alınacak olursa, şekil-4.1.'de toz karışımlarına göre, film numunelerin kritik hacim oranlarındaki kayma, basınç etkisiyle kritik hacim arasında oluşacak kaymaların üst limiti olarak görülebilir. Nitekim şekil-4.1.'den elde edilen kritik hacim oranları ısı etki ile parçacıkların daha sıkı paketlenmelerini ortaya koymaktadır. Tablo-2.1.'de (Bölüm-2.3.) verilen percolation sonuçları örgünün koordinasyon sayısındaki artış ile kritik hacim oranının azalacağını göstermektedir.

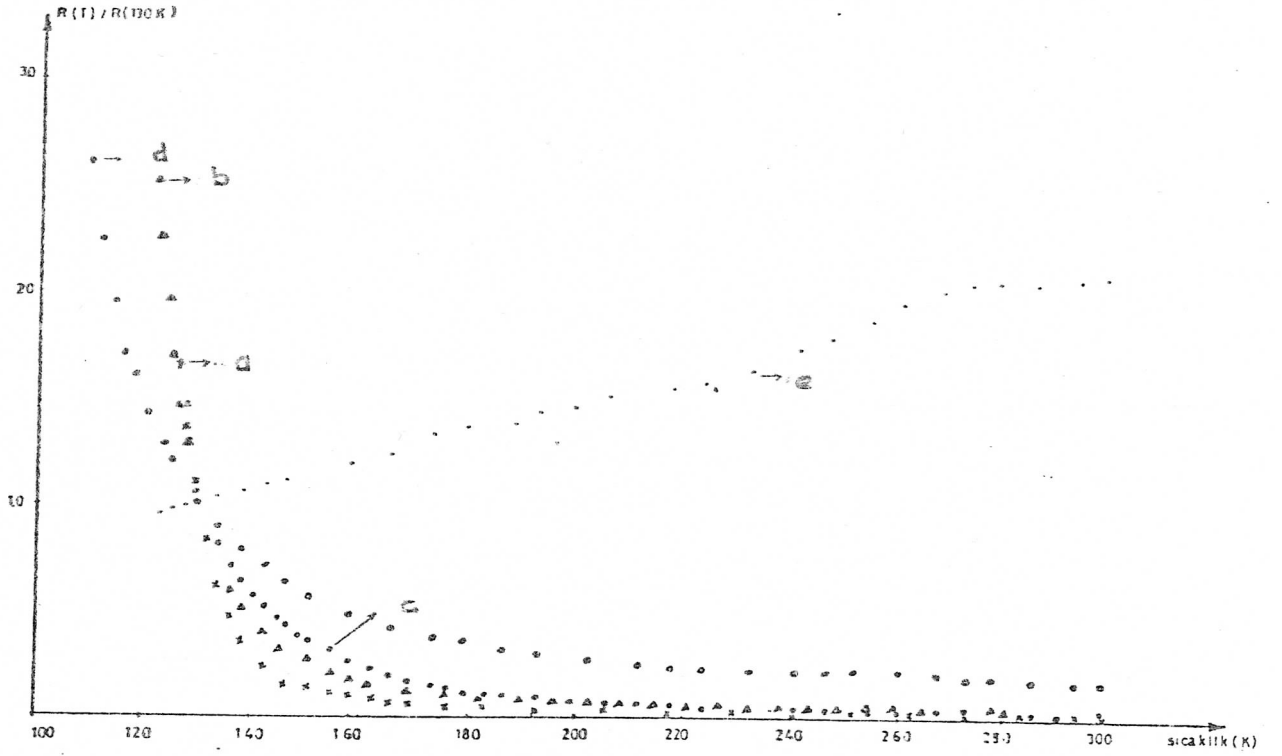
4.3. Elektriksel İletkenliğin Sıcaklıkla Değişimi

Bu bölümde, film numunelerin elektriksel iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimleri ile ilgili deneysel veriler sunularak, tartışılacaktır.

Bölüm-3.2.2.'de açıkladığı gibi hazırlanan film numunelerin dirençleri bölüm-3.3.2.'de belirtildiği şekilde $\approx 120-300$ K arasında ölçülmüştür. Deneysel veriler, değişik iletken parçacık hacim oranına sahip numunelerdeki farklılıklarını daha net görülebilmesi amacıyla 130 K' deki direnç değerlerine göre normalize edilerek şekil-4.5.'de verilmiştir.

Şekil-4.5.'den görülebileceği gibi, ≈ 150 μm . boyutundaki %25'lik Fe tozlarından hazırlanan numune hariç diğerlerinin dirençleri artan sıcaklıkla azalmakta ve yarıiletken gibi davranmaktadır. Bu özelliklerinin daha net görülebilmesi için şekil-4.5.'deki numunelerin logaritmik dirençleri $1/T$ 'nin fonksiyonu olarak çizilerek şekil-4.6.'da verilmiştir. Aynı şekil üzerinde, belirli noktadaki teğetlerin eğimlerinden hesaplanan aktivasyon terimleri de gösterilmiştir.

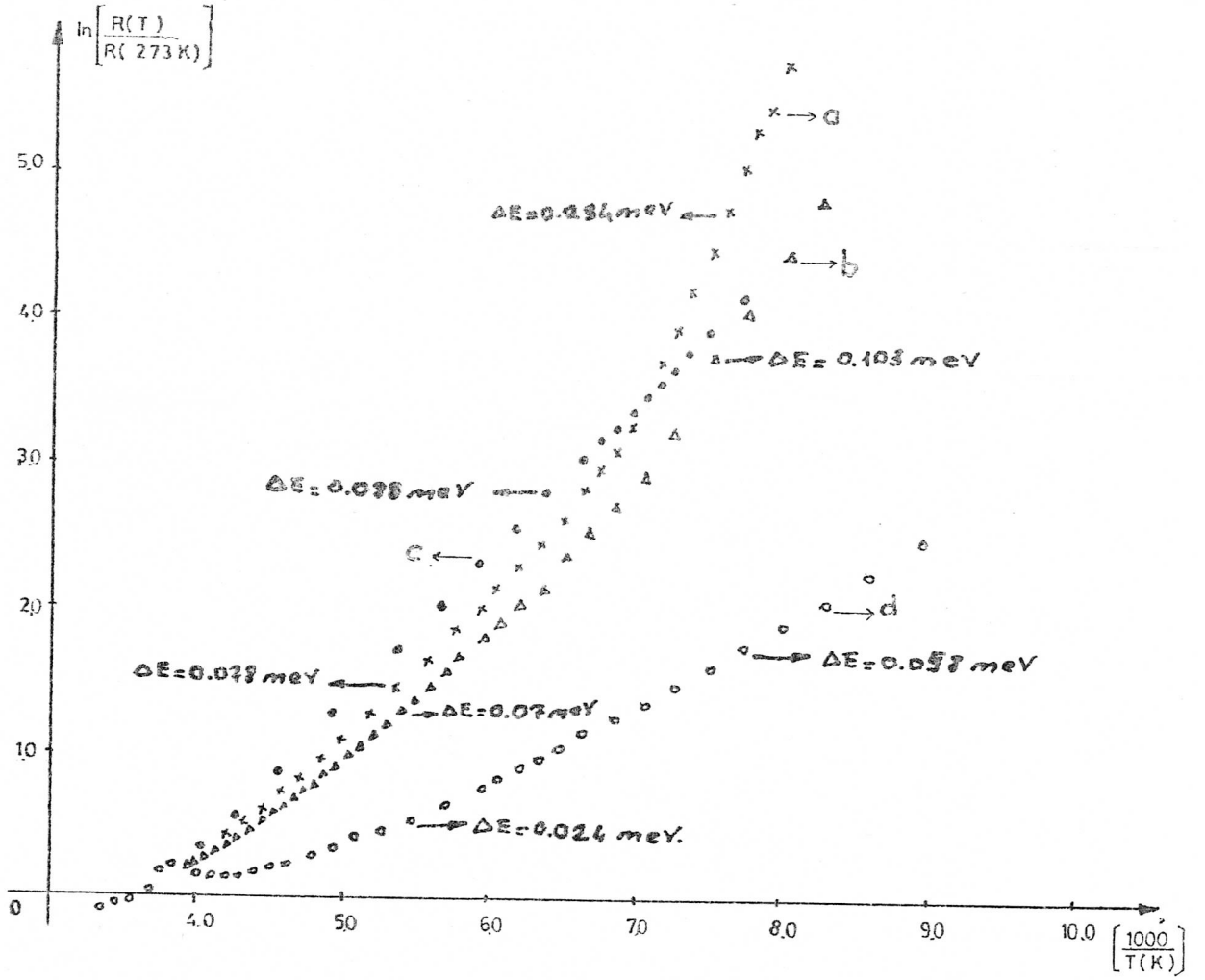
Şekil-4.5.'de ≈ 150 μm . boyutundaki demir parçacıklardan hazırlanan film numunelerde (Şekil-4.5.'de c ve e) Fe parçacıklarının hacim oranının artması ile yarıiletken özelliklerden metalik özelliklere geçiş gözlenmiştir.



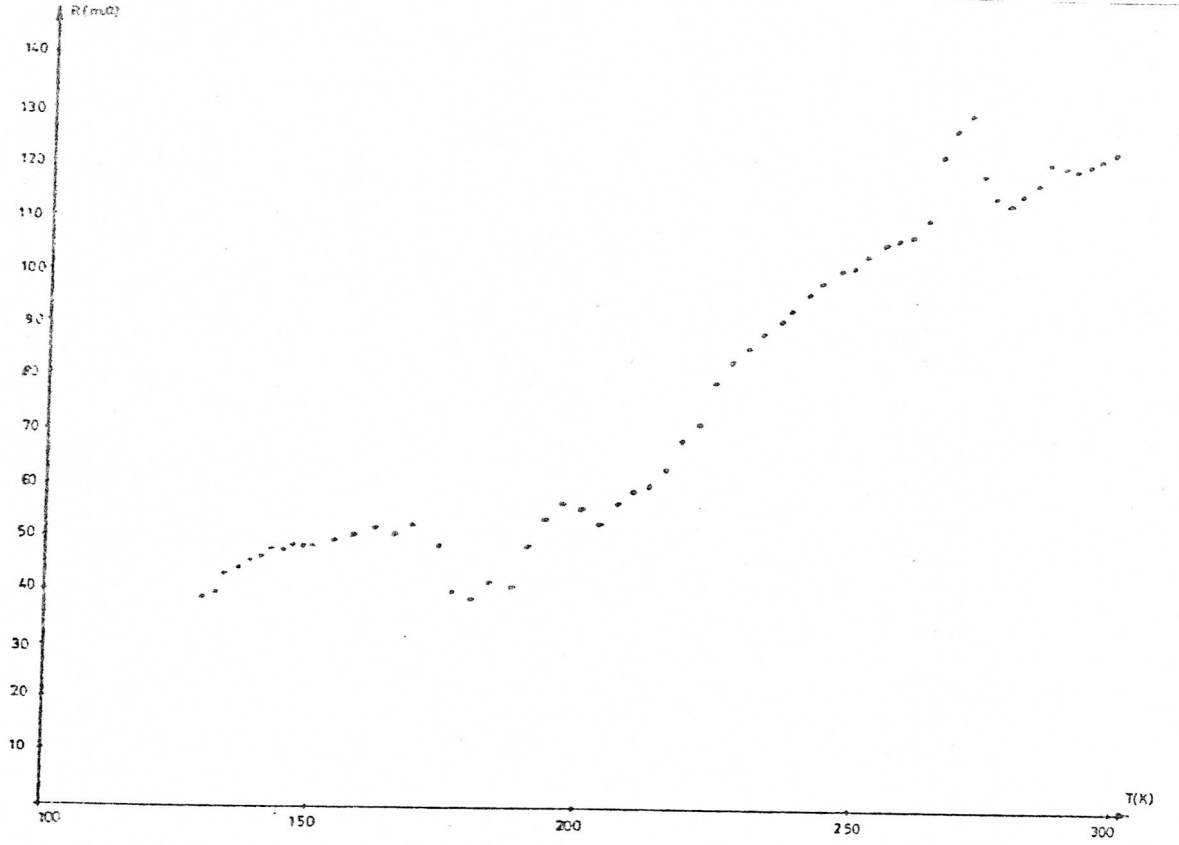
Şekil-4.5. Film numunelerin dirençlerinin sıcaklıkla değişimi. Demir parçacıkların hacim oranı; a) %10 (10 μ m.) b) %15 (10 μ m.) c) %20 (150 μ m.) d) %25 (10 μ m.) e) %25 (150 μ m.)

10 μ m. boyutundaki Fe parçacıklarıyla hazırlanan numunelerde, Fe parçacıklarının hacim oranının artması ile metalik özellik göstermekle birlikte, elektrodların kontak dirençlerinin film direncine eşit veya büyük olmasından dolayı güvenilir ölçümler alınamamıştır (Şekil-4.7.). Bu nedenlerden, 10 μ m. boyutundaki Fe parçacıkları ile hazırlanan yüksek Fe hacim oranına sahip numuneler tartışmalarda göz önüne alınmamıştır.

Şekil-4.5.'de sıcaklıkla değişimleri incelenen numunelerin şekil-4.1.'-de verilen (Bölüm-4.2.) karışım eğrileri üzerindeki konumlarına bakılacak



Şekil-4.6. Film numunelerinin normalize logaritmik dirençlerinin $1/T$ ile değişimi. Eğrilere belirli noktalarındaki teğetlerin eğiminden hesaplanan aktivasyon terimleri işaretlenerek gösterilmiştir. Fe parçacıkların hacim oranı a) %10 ($\sim 10 \mu\text{m}$). b) %15 ($\sim 10 \mu\text{m}$). c) %20 ($\sim 150 \mu\text{m}$). d) %25 ($\sim 10 \mu\text{m}$).



Şekil-4.7. $\sim 10 \mu\text{m}$. boyutundaki Fe parçacıklarla hazırlanan yüksek hacim oranına sahip (%40) numunenin direncinin sıcaklıkla değişimi.

olursa, kritik hacim oranından daha yüksek hacim oranına sahip numuneler metalik, daha düşük hacim oranına sahip numuneler ise, yarıiletken özelliği göstermektedirler. Ayrıca, numunelerin iletken parçacık hacim oranları azaldıkça sıcaklıkla daha büyük değişimler göstermekte, bir başka deyişle, yarıiletken özelliklerinde artış gözlenmektedir. Bu durum, şekil-4.6.'da verilen aktivasyon terimlerinden de açıkça gözlenmekte ve literatür değerleri ile (10) uyusmaktadır.

Bölüm-2.4.'de incelenen elektriksel iletim mekanizmalarının birçoğunda, örneğin; engel modelleri, homojen modeller, direncin sıcaklığa bağımlılığını;

$$R(T) \propto e^{-\Delta E/kT}$$

Eş-4.1.

şeklinde verilmektedir (10). Burada K ve T bilinen fiziksel anlamlara sahip olup, ΔE ise, aktivasyon enerjisi olarak bilinmekte ve ele alınan modele göre birkaç eV'dan meV'a kadar değişmektedir. Eş-4.1.'den görülebileceği gibi, $\ln(R(T))$ 'nin $1/T$ 'ye göre grafiği bir çok modelde bir doğru olup, eğimi ise, Eş-4.1.'den $m = -\Delta E/k$ 'dır. Şekil-4.6.'dan görüleceği gibi, logaritmik direnç- $1/T$ çizimlerinde ancak birtek numune (Şekil-4.6c.) tam bir doğru olup, diğer numuneler ise, Eş-4.1.'e uymamaktadırlar.

Bölüm-2.4.'de ele alınan mekanizmaları birbirlerinden ayıran önemli bir başka özellik de Eş-4.1.'deki ΔE enerji teriminin büyüklüğüdür. Kalın engel modellerinin hepsinde (Bölüm-2.4.) bu terim birkaç eV mertebesinde (25), homojen modellerde ise, safsızlık iletkenliği ve hopping mekanizmalarında, birkaç yüz meV'dur. Şekil-4.6.'da verilen değerler ise, μeV mertebesinde olup, bu modellerin hiçbirisi ile mertebe olarak uyuşmamaktadır.

Tünelleme modellerinde ise (25), aktivasyon terimi parçacık boyutuna bağlı olup (Eş-2.6.) μeV mertebesinde küçük ve elde edilen deneysel sonuçlarla uyuşmamaktadır.

Ayrıca, Fe parçacıklarının hacim oranlarındaki artış ile aktivasyon terimlerinde gözlenen azalış (Şekil-4.6.), Eş-4.1.'de izole parçacıkların yarıçapı yerine, birbirlerine değen parçacıkların oluşturdukları kümelerin ortalama yarıçaplarının alınması halinde bu modeller ile açıklanabilmektedir. Nitekim, kesikli sistemlerde iletken parçacık hacim oranı arttıkça ortalama küme büyüklüğü artmakta (26), kritik bir hacim oranında ise, küme büyüklüğü sonsuz olmaktadır (Bölüm-2.2. ve 2.3.).

Tünelleme modelleri her ne kadar tek bir aktivasyon terimi ile ifade ediliyorsa da, kesikli sistemlerin yapısı (Bölüm-2.2.) göz önüne alınacak olursa, aktivasyon teriminin sıcaklıkla artması beklenebilir. Bu beklenti, modellerin önerdikleri yapı ile de (Bölüm-2.4.) desteklenmektedir. Bu modellerde, elektriksel iletim arasına çok ince yalıtkan tabakalar ile kesilmiş iletken kanallar boyunca olmaktadır. Sıcaklık azaldıkça git-tikçe daha büyük yarıçaptaki parçacıklar termal aktiviye olacaklarından iletkenlik azalacaktır. Dolayısıyla, iletken kanallar boyuncaki parçacık

boyutları önem kazanmaktadır ve iletkenlikteki azalma beklenenden çok daha büyük olabilmektedir. Bu durumda da, şekil-4.6.'da gözleendiği gibi sabit bir aktivasyon terimi gözlenmeyebilir. Fakat kullanılan $\approx 10 \mu\text{m}$. ve $\approx 150 \mu\text{m}$. boyutlarındaki Fe parçacıkları için aktivasyon terimi Eş-2.6.'dan sabit bulunmaktadır.

Tünelleme modellerinin, termal aktiveli diğer modeller gibi, karşılaştıkları en büyük problem şekil-4.6.'da belirtilen tüm aktivasyon terimlerinin KT termal enerjiden çok küçük olmasıdır. 120 K 'deki termal enerji bile ($\approx 10 \text{ meV}$) numunelerin aktivasyon terimlerinden büyüktür. Dolayısıyla, termal uyarımlı herhangi bir mekanizma için ortamın termal enerjisi, yük transferi için gerekli enerjiden daha fazla olup, parçacıkların hemen hemen hepsi iletme katılmış durumdadır ve ilave bir enerji harcamaya gerek kalmamaktadır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tartışmalar ışığında, kesikli sistemler için önerilen modellerin hiçbirisinin deneysel verileri tam olarak açıklamadığı görülmektedir.

İletim mekanizması olarak, kesikli sistemlerin elektriksel iletkenliğinin açıklanabilmesi için iletkenliğin sıcaklıkla değişimi yanında, elektriksel alanla değişimi, geniş bir sıcaklık aralığında yük taşıyıcılarının konsantrasyonunun ve mobilitelerinin ölçülmesi faydalı olacaktır.

Termal aktiveli modeller yerine sistemin percolatif özellikleri gözönüne alınarak iletken kanal modeli ile ki, şekil-4.5.'de $\approx 150 \mu\text{m}$. boyutunda Fe parçacıklar ile hazırlanan numunenin metalik iletkenliğe sahip olması bu kanalların varlığını göstermektedir, yalıtkan ve iletken fazlar arasındaki termal etkileşme sonucunda değme dirençlerinde oluşabilecek değişimlerin film direncine etkisi üzerinde durulması faydalı olacaktır.

Bu sistemlerde, tek bir iletim mekanizması tüm iletken parçacık hacim oranlarında geçerli olmayıp, iletim mekanizmasının iletken parçacık hacim oranı ile değişmesi beklenmektedir.

Karışım eğrisine ve dolayısıyla kritik hacim oranına etki eden faktörlerin çeşitlilik göstermesi nedeniyle çalışmalarda, kullanılan yalıtkan ve iletken fazların özelliklerinin tam olarak belirlenmesi de faydalı olacaktır.

KAYNAKLAR

- 1.) FORLAN, F., "The relative merits of thin film and thick film technology", Thin Solid Films. 36, (1976).
- 2.) LARY, J.R., ROSENBERG, R.M. ve UHLER, R.O., "Hybrid and manufacturing technology", IEEE Transactions on components. vol chemt-3, no 2, (1980).
- 3.) HILSON, D.G. ve JHONSON, D.G., "New materials for low cost thick film circuits", Electronics Component Conference, (1977).
- 4.) HILL, R.M. ve COUTTS, T.J., "Charge transfer in discontinuous thin and cermet films", Thin Solid Films. 36, (1976).
- 5.) COUNTS, W.E., "Resisto stability and power dissigation", Solid State Technology. october, (1977).
- 6.) JANDA, M. ve KUBOVY, A., "Growth of vacuum-deposited tellurium films on glass substrate and some of their transport properties" Phys. Stat. Sol. 35, (1976).
- 7.) MARINKOVIC, Z. ve ROY, R., "Influence of deposition conditions and substrate structure on the structure of sputtered tellurium films", Thin Solid Films. 24 (1974).
- 8.) SIHVONEN, Y.T., PARKER, S.G. ve BOYD, D.R., "Printable insulated-gate field-effect transistors", Journal of the Electrochemical Society. vol.14, (1967).
- 9.) COUTTS, T.J., "Percolation conduction in mixed insulator-conductor systems", Thin Solid Films. 38, (1976).
- 10.) PIKE, G.E. ve SEAGER, C.H., "Electrical properties and conduction mechanisms of Ru-Based thick film (Cermet) resistors", J. Appl. Physc. 48, (1977).
- 11.) KUSY, A., "On the structure and conduction mechanism of thick resistive films", Thin Solid Films. 37, (1976).

- 12.) ESSAM, J.W., "Percolation theory", Rep. Prog. Phys. 43, (1980).
- 13.) STAUFFER, D., "Scaling theory of percolation clusters", Physics Reports. 54, (1979).
- 14.) KIRKPATRICK, S., "Percolation and conduction", Reviews of Modern Physics. october, (1973).
- 15.) SCHER, H. ve ZALLEN, R., "Critical density in percolation processes", J. Chem. Phys. 20, (1971).
- 16.) ULUĞ, B., "Electrical conduction processes in thick film systems", Doktora Tezi, Edinburgh, (1982).
- 17.) JONSCHER, A.K., "Energy losses in hopping conduction at high fields", J. Phys. C: Solid State Phys. vol.4,(1971).
- 18.) HILL, R.M. ve COUTTS, T.J., "Charge transfer in discontinuous thin and cermet films" Thin Solid Films. 42, (1977).
- 19.) HILL, R.M., "Charge transport in band tails", Thin Solid Films. 51, (1978).
- 20.) KAHAN, G.J., "Equivalent circuit for conductivity-temperature characteristics of the PdO/Ag-Pd Glaze resistor", IBM J. Res. Develop. july, (1971).
- 21.) ROBERTSON, J., "Conduction processes in high value thick film resistors", Electrocomponent science and technology. vol.4, (1977).
- 22.) ABELES, B., SHENG, P., COUTTS, M.D. ve ARIE, Y., "structural and electrical properties of granular metal films", Adv. Physics. 24, (1975).
- 23.) NEUGEBAUER, C.A. ve WEBB, M.B., "Electrical conduction mechanism in ultrathin, evaporated metal films", J. Apply. Phys. 33, (1962).
- 24.) WILSON, J.M., "Experiments in physical chemistry", Permagon Press. page 3,5, (1978).
- 25.) HILL, R.M., "Electrical conduction in ultrathin metal films", Proc. Roy. Soc. A,309, (1969).

26.) ULUĞ, B., "2 ve 3 boyutlu bazı örgülerde parçacık kümelerinin bilgisayar modellemesi ile incelenmesi", Fizik Kongresi, (1986).