

**NANOYAPILI SnO₂ FİMLERİNİN
SOL JEL DALDIRARAK KAPLAMA METODU İLE
ELDE EDİLMESİ VE OPTİK ÖZELLİKLERİ**

Kadir Cemil ATAR

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Temmuz-2013

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1109F142**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Kadir Cemil Atar'ın “Nanoyapılı SnO₂ Filmlerinin Sol Jel Daldırarak Kaplama Metodu İle Elde Edilmesi ve Optik Özellikleri” başlıklı **Fizik** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 14.06.2013 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Müjdat ÇAĞLAR
Üye	: Doç. Dr. Murat ERDEM
Üye	: Doç. Dr. Saliha ILICAN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NANOYAPILI SnO₂ FİLMLERİNİN SOL JEL DALDIRARAK KAPLAMA METODU İLE ELDE EDİLMESİ VE OPTİK ÖZELLİKLERİ

Kadir Cemil ATAR

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Müjdat ÇAĞLAR

2013, 82 sayfa

Bu çalışmada, katkısız ve In katkılı SnO₂ filmleri sol jel daldırarak kaplama yöntemi kullanılarak borofloat cam alttaşlar üzerinde elde edilmiştir. Katkısız SnO₂ filmleri kristal kalitesi açısından en uygun sıcaklığı elde etmek için 400 ve 600°C depolama sıcaklıkları arasında elde edilmiştir. In katkılı SnO₂ filmleri ise 600°C’de elde edilmiştir. SnO₂ filmlerinin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özelliklerine sıcaklık ve In katkısının etkisi araştırılmıştır. X-ışını kırınım desenlerinden filmlerin polikristal ve tetragonal yapıda olduğu belirlenmiş ve bazı yapısal parametreleri (tanecik boyutu, örgü sabiti ve yapılanma katsayısı) hesaplanmıştır. Filmlerin yüzey morfolojisi alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile incelenmiştir. Filmlerin bileşimsel analizi enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi (EDS) ile doğrulanmıştır. Optik absorpsiyon yöntemi kullanılarak SnO₂ filmlerinin yasak enerji aralıkları belirlenmiştir. Filmlerin doğrudan bant geçişli olduğu ve yasak enerji aralıklarının 3,61–3,88 eV arasında değiştiği bulunmuştur. Artan In katkısı ile yasak enerji aralığı değeri azalmıştır. Van der Pauw yöntemi kullanılarak filmlerin yüzey dirençleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: SnO₂, In katkılı SnO₂, Sol Jel Daldırarak Kaplama, FESEM, X-ışını kırınımı, Van der Pauw

ABSTRACT**Master of Science Thesis****THE OPTICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED SnO₂ FILMS
DEPOSITED BY SOL GEL DIP COATING METHOD****Kadir Cemil ATAR****Anadolu University****Graduate School of Sciences****Departments of Physics****Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Müjdat ÇAĞLAR****2013, 82 pages**

In this work, undoped and In doped SnO₂ films were fabricated by sol-gel method through dip-coating on borofloat glass substrates. The undoped SnO₂ films were deposited in air between 400 and 600°C to get optimum deposition temperature in terms of crystal quality and hence In-doped SnO₂ films were deposited in air at 600°C. The effect of both deposition temperature and In content on structural, morphological, optical and electrical properties was investigated. X-ray diffraction patterns of the films show that the films are polycrystalline and hexagonal in structure. Structural parameters such as grain size, lattice parameters and texture coefficients were calculated. Surface morphology was investigated by a field emission scanning electron microscope (FESEM). The compositional analysis of the films was confirmed by energy dispersive X-ray spectrometer (EDS). The optical band gaps of the SnO₂ films were determined by using the analysis of optical absorption spectra. Films have the direct transition and the optical band gaps of the films are found to be between 3.61 and 3.88 eV. The optical band gap tended to decrease with increasing In content. The Van der Pauw method was used to measure the sheet resistance of the films.

Keywords: SnO₂, In doped SnO₂, Sol Gel Dip-Coating, FESEM, X-ray diffraction, Van der Pauw

TEŞEKKÜR

Çalışmam sırasında bana yol gösteren, desteklerini esirgemeyen, bilimsel katkılarını benimle paylaşan ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Doç. Dr. Müjdat ÇAĞLAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her aşamasında yardım ve desteklerini gördüğüm Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyeleri Doç. Dr. Yasemin ÇAĞLAR ve Doç. Dr. Saliha ILICAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarında bana yardımcı olan, laboratuvar aşamalarını öğrenmemde büyük katkısı olan Arş. Gör. Seval AKSOY'a bitmeyen sabrı ve yardımları için en içten teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatımın her aşamasında bana destek olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili aileme çok teşekkür ederim.

Kadir Cemil ATAR

Haziran 2013

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Yarıiletken İnce Filmler	1
1.3. Yarıiletken İnce Filmlerin Sınıflandırılması	3
1.4. SnO ₂ 'in Özellikleri.....	4
1.5. Amaç	9
2. KATKISIZ VE In KATKILI SnO₂ FİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ	11
2.1. Giriş.....	11
2.2. Sol Jel Yöntemi	11
2.2.1 Daldırarak kaplama yöntemi	14
2.3. Katkisız ve In Katkılı SnO ₂ Filmlerinin Elde Edilmesi	17
2.3.1 Çözeltilerin hazırlanması.....	17
2.3.2 Deneyin yapılışı	18
2.4 Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları.....	19
3. KATKISIZ ve In KATKILI SnO₂ FİMLERİNİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ	21
3.1. Giriş.....	21
3.2. X-Işını Kırınımı.....	22
3.3. Katkisız ve In Katkılı SnO ₂ Filmlerinin X-Işını Kırınım Desenleri	25
4. KATKISIZ ve In KATKILI SnO₂ FİMLERİNİN TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU GÖRÜNTÜLERİ	34



4.1. Giriş.....	34
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	35
4.2.1. Demet numune etkileşimi	36
4.3. SnO ₂ Filmlerinin FESEM Görüntüleri ve EDS Analiz Sonuçları	39
5. KATKISIZ ve In KATKILI SnO₂ FİMLERİNİN	
TEMEL ABSORPSİYON SPEKTRUMLARI	43
5.1. Giriş.....	43
5.2. Temel Absorpsiyon Olayı	44
5.2.1. Doğrudan bant geçişi.....	45
5.2.2. Dolaylı bant geçişi.....	47
5.3. Katkısız ve In Katkılı SnO ₂ Filmlerinin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları.....	49
5.4. Elde Edilen Yarıiletken Filmlerin Bazı Optik Özellikleri	54
6. KATKISIZ ve In KATKILI SnO₂ FİMLERİNİN ELEKTRİKSEL	
ÖZELLİKLERİ	63
6.1. Giriş.....	63
6.2. Yarıiletken Malzemelerin Elektriksel Özellikleri	63
6.3. Probe Yöntemleri İle Özdirenç Ölçülmesi	65
6.4. Katkısız ve In Katkılı SnO ₂ Filmlerinin Yüzey Direnci Ölçümleri	69
6.5. Hot Probe Yöntemi İle İletkenlik Tipinin Belirlenmesi.....	72
7. TARTIŞMA VE SONUÇ	73
KAYNAKLAR	76

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

1.1. SnO ₂ 'nin kristal yapısı	5
2.1. Sol jel yöntemi ile film kaplamanın şematik gösterimi	13
2.2. Daldırarak kaplama işlem basamakları	15
2.3. Sol jel daldırarak kaplama düzeneği	16
2.4. Daldırma kaplama yöntemi ile kaplama sırasındaki jelleşme süreci	16
3.1. Materyale gelen ışının izlediği yol	22
3.2. Kristale gelen x-ışının izlediği yollar	23
3.3. X-ışınlarının kristal tarafından kırınımına uğraması	24
3.4. Kırınım açısı	24
3.5. Farklı sıcaklıklarda elde edilen katkısız SnO ₂ filmlerinin x-ışını kırınım desenleri	27
3.6. 600°C'de elde edilen katkısız ve In katkılı SnO ₂ filmlerinin x-ışını kırınım desenleri	28
3.7. Elde edilen SnO ₂ filmlerinin tanecik boyutunun (a) depolama sıcaklığı ve (b) % In miktarı ile değişimi	30
3.8. Elde edilen SnO ₂ filmlerinin (110), (101), (200) ve (211) düzlemlerinin TC değerlerinin (a) depolama sıcaklığı ve (b) % In miktarı ile değişimi	32
4.1. Zeiss Ultraplus alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM)	35
4.2. Taramalı elektron mikroskobunun şematik yapısı	36
4.3. Elektron demeti ile numune etkileşimi	37
4.4. Farklı sıcaklıklarda elde edilmiş katkısız SnO ₂ filmlerinin FESEM görüntüleri	40
4.5. 600°C de elde edilmiş katkısız ve In katkılı SnO ₂ filmlerinin FESEM görüntüleri	41
4.6. 600°C de elde edilmiş katkısız ve In katkılı SnO ₂ filmlerinin EDS spektrumları	42
5.1. Bir yarıiletkenin temel absorpsiyon spektrumu	44
5.2. Yarıiletkenin doğrudan bant geçişinin şematik gösterimi	46
5.3. Yarıiletkenin dolaylı bant geçişinin şematik gösterimi	48

5.4. Bir yarıiletkende absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden, yasak enerji aralığının belirlenmesi	49
5.5. Farklı sıcaklıklarda elde edilen SnO ₂ filmlerinin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h \nu)^2$ 'nin $(h \nu)$ 'ye göre değişimi	52
5.6. 600°C sıcaklıkta elde edilen katkısız ve In katkılı SnO ₂ filmlerinin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h \nu)^2$ 'nin $(h \nu)$ 'ye göre değişimi	53
5.7. Işığın materyale dik gelmesi durumunda soğurulma, geçirilme ve yansımaya süreci	56
5.8. 600°C sıcaklıkta elde edilen katkısız ve In katkılı SnO ₂ filmlerinin oda sıcaklığında (a) dalga boyuna karşı geçirgenlik ve (b) dalga boyuna karşı yansımaya grafikleri	60
5.9. 600°C sıcaklıkta elde edilen katkısız ve In katkılı SnO ₂ filmlerinin oda sıcaklığında (a) dalga boyuna karşı kırılma indislerinin ve (b) dalga boyuna karşı sönüm katsayılarının grafikleri	61
5.10. 600°C sıcaklıkta elde edilen katkısız ve In katkılı SnO ₂ filmlerinin oda sıcaklığında (a) dalga boyuna karşı dielektrik sabitlerinin reel kısmının ve (b) dalga boyuna karşı dielektrik sabitlerinin imajiner kısmının değişimi	62
6.1. İki uçlu yöntemle öz direnç ölçme devresi	65
6.2. Dört-üç yöntemiyle öz direnç ölçme devresi	66
6.3. Van der Pauw yöntemiyle öz direnç ölçümünde kontakların yerleştirilmesi	67
6.4. $f(R'_1 / R'_2)$ düzeltme fonksiyonunun grafiği	68
6.5. Van der Pauw yöntemiyle öz direnç ölçümlerinde kullanılan örneklerin geometrik formları.....	69
6.6. Elde edilen SnO ₂ filmlerinin yüzey dirençlerinin (a) depolama sıcaklığı ve (b) % In miktarı ile değişimi	71

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

2.1. SnO ₂ filmlerinin elde edilme parametreleri ve kodları	19
2.2. Elde edilen katkısız ve In katkılı SnO ₂ filmlerinin kalınlıkları.....	20
3.1. Elde edilen katkısız ve In katkılı SnO ₂ filmlerinin örgü parametreleri.....	33
4.1. SEM ile materyalden elde edilen salınımlar ve sağladıkları bilgi.....	38
5.1. Farklı sıcaklıklarda elde edilen katkısız ve In katkılı SnO ₂ filmlerinin yasak enerji aralıkları (E_g).....	54

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

\AA	: Angström
A	: Absorbans
a	: Kristalografik örgü parametresi
b	: Kristalografik örgü parametresi
c	: Kristalografik örgü parametresi
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat derece
c	: Işık hızı
D	: Kristalin tanecik boyutu
d_{hkl}	: Kristal düzlemleri arası mesafe
e	: Elektronun yükü
\vec{E}	: Elektrik alan
E_f	: Son durum enerji seviyesi
E_g	: Yasak enerji aralığı
E_i	: İlk durum enerji seviyesi
E_p	: Fonon enerjisi
eV	: Elektron volt
h	: Planck sabiti
I	: Akım
$I_{(hkl)}$: (hkl) düzleminin ölçülen şiddeti
$I_{0(hkl)}$: (hkl) düzleminin standart şiddeti
I'	: Materyalden geçen elektromagnetik dalganın şiddeti
I_0	: Materyale gelen elektromagnetik dalganın şiddeti
J	: Akım yoğunluğu
k	: Sönüm katsayısı
\vec{k}	: Dalga vektörü
m_e	: Elektronun etkin kütlesi
m_h	: Holün etkin kütlesi
N	: Kırınım piki sayısı
n	: Kırılma indisi

n	: İletim bandındaki elektron yoğunluğu
p	: Valans bandındaki hol yoğunluğu
q	: Elektron yükü
R'	: Direnç
R	: Yansıma
s	: Alttaş yüzey alanı
T	: Geçirgenlik
$TC_{(hkl)}$: Yapılanma katsayısı
t_f	: Film kalınlığı
v_e	: Elektronun sürüklenme hızı
v_h	: Holün sürüklenme hızı
V	: Uygulanan voltaj
ϵ	: Dielektrik sabiti
ϵ_1	: Dielektrik sabitinin reel kısmı
ϵ_2	: Dielektrik sabitinin imajiner kısmı
λ	: X-ışını dalga boyu
λ_g	: Gelen fotonun dalga boyu
μ	: Mobilite
β	: Yarı pik genişliği
α	: Lineer absorpsiyon katsayısı
ν	: Frekans
θ	: Bragg kırılma açısı
σ	: İletkenlik
ρ	: Özdirenç
ρ_f	: Film yoğunluğu
Δm	: Kütle farkı
Δa	: Örgü parametreleri farkı
Δc	: Örgü parametreleri farkı

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. Giriş

Günümüzde teknolojinin ilerlemesi ile birlikte malzemelerden istenen özellikler de artmaktadır. Birçok malzemede bulunun özelliklerin bir arada tek bir malzemede bulunması, günümüz teknolojisinde o malzemenin kullanılabilirliği için büyük bir avantajdır. Teknolojik uygulamalarda yarıiletkenlerin önemi oldukça büyüktür. Yarıiletkenlerin elektronikte kullanılması, katıhal fiziğinin 20. yüzyıl teknolojisine getirdiği belki de en büyük katkıdır. Son yıllarda çeşitli yöntemlerle elde edilen yarıiletken filmler, katıların yapısı ve fiziksel özellikleri arasındaki ilişkinin araştırılmasına büyük katkı sağlamıştır.

Günlük yaşantımızda hemen hemen her alanda kullandığımız yarıiletken aygıtlar içerisinde önemli bir yere sahip olan ince filmlerin elektriksel, optik ve yapısal analizlerinin yapılması bilimsel açıdan son derece önemlidir. Yarıiletkenler endüstri, uzay araçları ve tıp gibi birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır. Yarıiletken malzemelerin fotodiyot, transistör, lazer, sensör, güneş pili, optik ulaşım sistemleri ve askeri savunma tekniğinde kullanımı yaygındır. Buna paralel olarak yarıiletken ince filmler ile ilgili çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.

1.2. Yarıiletken İnce Filmler

Günümüzde yarıiletken ince film teknolojisinin en büyük uygulama alanı yarıiletken sanayidir. Transistörler, entegre devreleri (IC), ışık yayan diyotlar (LED), ekranlar, lazerler bu teknoloji ile yapılmaktadır. Güneş pilleri ve gece görüş dürbünleri gibi optik aygıtlar ve araçlar da bu teknolojinin ürünleridir. Optik ve manyetik kayıt cihazları, fiziksel ve kimyasal aşınmaya dirençli sert ve dekoratif kaplamalar da ince film teknolojisinin en yaygın kullanım alanları arasındadır.

Özellikle son yıllarda teknolojik ve bilimsel araştırmalarda önemli bir yer tutan yarıiletken ince film bilimi bütün dünya çapında temel bir araştırma alanı olarak gelişmiştir. İnce filmler, farklı üretim yöntemleri kullanılarak kaplanacak malzemenin atomlarının ya da moleküllerinin, bir alttaş üzerine ince bir tabaka halinde oluşturulan ve kalınlıkları tipik olarak 1 µm civarında olan yarıiletken malzemelerdir. Kullanılan alttaşın temizliği, fiziksel ve kimyasal yapısı filmin alttaşa tutunma derecesini önemli ölçüde etkileyen parametrelerdir.

Yarıiletken ince film teknolojisinin üstünlükleri aşağıda sıralanmaktadır:

- Hacimli malzemelerde olmayan ölçüde saf malzeme eldesi,
- Atomik büyütme dolayısıyla filme özgü malzeme özelliklerinin eldesi ve bu özelliklerin kontrol edilebilmesi,
- Küçük geometrilerin üç boyutta oluşturulabilir olması ve homojenliğin kontrol edilebilir olması,
- Ardışık işlemlere imkân vermesi, böylece çok katlı ve çok değişik özelliklerde film elde edilebilmesi,
- Kalınlık, kristal yönlenmesi ve çok katlı yapılardan kaynaklanan kuantum boyut etkileri ve diğer boyut etkilerinin kontrol edilebilmesi,
- Kaliteli malzemedenden tasarruf sağlanması,
- Hızlı, kolay kullanılabilir, endüstriyel ve ekonomik bir yöntem olmasıdır.

Yarıiletken filmler, geniş yüzeyli olarak üretilebildikleri için teknolojik anlamda önemli bir yere sahiptirler. Bununla birlikte bu filmlerin büyük tane sınırlarına ve üretim yöntemlerinden kaynaklanan kusurlara sahip olması gibi dezavantajları da vardır. Yarıiletken cihazlarda kullanılan filmler uygun kalınlık, bileşim ve yüzeyde pürüzsüzlük gibi bazı özelliklere sahip olmalıdır.

Yarıiletkenler ince filmlerin elektriksel iletim özellikleri, kristalografik kusurlara ve kimyasal özelliklerindeki küçük değişimlere karşı oldukça hassastırlar.

Son yıllarda birçok araştırmacının çalışmaları SnO₂, In₂O₃, ZnO ve CdO gibi metaloksit filmleri üzerine yoğunlaşmaya başlamıştır. Bunun ana nedeni, bu filmlerin fotovoltajik güneş pilleri, gaz sensörleri, saydam elektrotlar ve diğer

optoelektronik aygıtlar gibi önemli potansiyel uygulamalarının bulunmasıdır (Yakuphanoglu ve ark., 2010). SnO_2 , In_2O_3 , ZnO ve CdO ' in ince filmleri geçirgen iletken oksit (TCO) olarak modern optoelektronik ve fotovoltaik cihazlarda umut vadetmektedir. TCO filmler doğalarında bulunan mükemmel elektriksel iletkenlik ve optik geçirgenlik karakteristikleri ile dikkat çekerler. SnO_2 , In_2O_3 ve indiyum kalay oksit (ITO) bu uygulamalar için yaygın olarak kullanılmaktadır (Cağlar ve ark., 2009).

TCO filmler fotovoltaik güneş pilleri, düz panel göstergeler ve optoelektronik elemanların gelecekteki tasarım ve yapılarında önemli rol oynayacaktır. Hemen hemen tüm TCO filmler geniş bant aralıklarına ve spektral olarak seçici karakteristiklere sahiptirler. TCO filmler bu aygıtlarda hem pencere malzemesi hem de iletken kontak tabakası olarak kullanılabilirler. TCO kaplamaların optik ve elektriksel özellikleri, işlem parametrelerine çok duyarlıdır. Ayrıca film bileşimine, yapısına, kristalleşme seviyesine, kusur yoğunluğuna, yüzey pürüzlülüğüne ve katkı miktarına da bağlıdır. Daha önce de belirtildiği gibi ITO şu anda en yaygın kullanılan TCO filmlerden birisidir (Kelly ve ark., 2003).

1.3. Yarıiletken İnce Filmlerin Sınıflandırılması

Yarıiletken ince filmler elde edilmiş metotlarına ve kullanılan materyallere göre üç temel grupta toplanmaktadırlar. Bu gruplar;

- Homoepitaksiyel filmler, tek kristal film üzerine aynı materyalden tekrar büyütme ile oluşturulur.
- Heteroepitaksiyel filmler, farklı materyallerden yapılmış tek kristal altaş üzerine aynı kristalden film büyütmedir.
- Polikristal filmler, genellikle amorf altaşlar (cam, kuartz) üzerine film oluşturmazdır (Rudden ve Wilson 1980).

Homoepitaksiyel ve heteroepitaksiyel filmler ileri teknolojinin kullanımı ile elde edilen maliyeti yüksek filmlerdir. Bilimsel çalışmalarda bu yüzden daha düşük maliyetle ve pratik olarak elde edilen polikristal filmler tercih edilmektedir.

Polikristal filmler; büyük yüzeyli cam, seramik ve mika gibi yalıtkan tabanlar üzerinde büyütülebilen, optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle güneş pili, yarıiletken dedektör, gaz sensörleri gibi birçok uygulama alanı olan basit ve farklı yöntemlerle elde edilen yarıiletken materyallerdir.

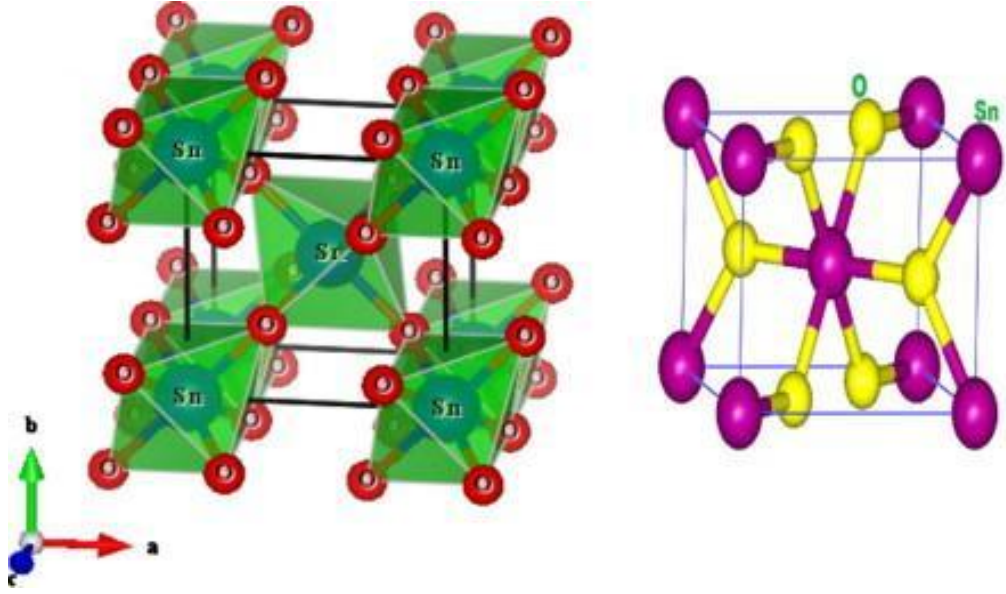
1.4. SnO₂'in Özellikleri

Kalay (Sn), atom numarası 50, atom ağırlığı 118,70 g/mol olup IV. grup elementlerindedir. Değerlik sayısı +2 veya +4 dür. Beyaz kalay kristalleri hacim merkezli tetragonal yapıda, gri kalay kristalleri kübik yapıdadır. Kalay zehirli değildir ve oldukça yumuşaktır. Oksijen, kalayla SnO₂ yapısını oluşturarak, bir alttaş üzerinde çok ince bir geçirgen tabaka şeklinde oluşturulabilir. SnO₂;



kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi ile kolay bir şekilde elde edilebilir. SnO₂ filmleri saydam, katkılıandığında elektriksel iletkenliği yüksek, kimyasal etkenlere karşı dayanıklı, çeşitli cam yüzeylere iyi yapışan güçlü mekanik özelliklere sahip bir malzemedir.

SnO₂ IV-VI grup bileşiği olup, oda sıcaklığında geniş bir yasak enerji aralığına (E_g~ 3,6-4 eV) sahip doğrudan bant geçişli ve n-tipi bir yarıiletken malzemedir (Madelung, 1996; Briand et al., 1998; Lin and Wu, 1996; Amanullah 1998). Tetragonal yapıda oluşan SnO₂ bileşiğinin örgü (lattice) parametreleri $a = b = 4,737 \text{ \AA}$ ve $c = 3,186 \text{ \AA}$ dur (Madelung, 1996, Yubero 1998, Amanullah 1998, Pianaro 1998). Şekil 1.1'de SnO₂'nin kristal yapısı gösterilmektedir.



Şekil 1.1. SnO₂'nin kristal yapısı (Varshney ve Verma, 2013)

Kalay atomu düzgün oktahedranların köşelerindeki 6 oksijen atomunun merkezindedir. Her oksijen atomu eşkenar üçgenin köşelerindeki 3 kalay atomu tarafından çevrelenmiştir.

SnO₂ geniş bant aralığına sahip olan n-tipi bir yarı iletken olmasının yanısıra birçok iyi özelliği de bir arada bulundurur. Yüksek optik geçirgenlik, düşük elektriksel direnç, kızılötesi ışınlar için yüksek yansıtıcılık, yüksek mekanik sertlik ve iyi çevresel kararlılık en belirgin özelliklerindedir (Mol, 2003).

SnO₂ ince filmlerin birçok farklı yöntemle üretilebilmesi bu malzeme üzerinde birçok çalışma yapılmasını yaygınlaştırmıştır. Ayrıca SnO₂'ye farklı elementlerin katılanmasıyla yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinde önemli derecelerde değişim meydana geldiğinden kullanım alanı daha da artarak devam etmektedir. Ulaşılabilir literatürdeki farklı yöntemler ile elde edilen SnO₂ filmleri ile ilgili yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir:

Ji ve ark. (2003) yaptıkları çalışmada sol jel daldırarak kaplama yöntemi ile p tipi geçirgen SnO₂ filmleri elde etmişlerdir. Akseptör katkı maddesi olarak In kullanmışlardır. Filmleri, kuvars camlar üzerine 16mm/dk daldırma/geri çekme hızında elde etmişlerdir. Elde edilen filmleri x-ışını kırınımı, Hall etkisi ölçümü

ve UV ölçümleri ile karakterize etmişlerdir. Filmler iki farklı şekilde depolanmıştır. Birincisinde farklı sıcaklıklarda ve aynı In/Sn atomik katkı oranında (%0,1), ikincisinde ise aynı sıcaklıkta (525°C) fakat farklı 0,01, 0,03, 0,05, 0,10, 0,20 ve 0,40 In/Sn atomik katkı oranlarında elde etmişlerdir. Birinci işlemler sonunda elde edilen tüm filmlerin (101) yönelimli büyüdüğü görülmektedir. 425°C ve 450°C elde edilen filmler n-tipi iletim; 500°C ve üzerinde elde edilen filmler ise p-tipi iletim göstermiştir. Farklı katkı miktarlarında elde edilen filmlerde; In/Sn katkı oranı $\leq 0,2$ olan filmler p-tipi iletim, In/Sn katkı oranı $\geq 0,4$ olan filmler ise n-tipi iletim göstermiştir.

Carvalho ve ark. (2012) yaptıkları çalışmada sol jel daldırarak kaplama yöntemi ile cam, kuvars ve silisyum alttaşlar üzerine SnO₂ ince filmler elde etmişlerdir. Filmlerin kristal yapısını ve tercihli yönelimlerini belirlemek için x-ışını kırınım yöntemi kullanılmıştır. Farklı alttaşlar üzerine elde edilen bütün filmler (211) düzleminde tercihli yönelim göstermişlerdir. Scherrer eşitliği kullanılarak SnO₂ kristallerinin ortalama tanecik boyutu hesaplanmış ve en düşük tanecik boyutu cam alttaşlar üzerine elde edilen filmlerde, en büyük tanecik boyutu ise kuvars alttaşlar üzerine elde edilen filmlerde görülmüştür.

Bhatnagar ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada katkısız ve In katkılı SnO₂ ince filmleri sol jel döndürerek kaplama yöntemi ile float cam alttaşlar üzerine farklı katkı konsantrasyonlarında (%5 ve %10) elde edilmişlerdir. Filmler 4000rpm döndürme hızında 40s süresince 10 kat kaplanmıştır. 10. kat sonunda ise 500°C'de 6 saat tavlansmıştır. In katkısının SnO₂ filmlerinin üzerindeki etkilerini araştırmak için XRD, TEM ve AFM çalışmaları yapmışlardır. Yapılan çalışmada tetragonal rutil SnO₂ kristal yapıya (JCPDS Kart no: 041-1445) ait pikler görülmektedir. Filmlerin x-ışını kırınım desenleri incelendiğinde, In katkı miktarı arttıkça kırınım piklerinin küçük açılara doğru kaydığı görülmüştür. Ayrıca SnO₂ filmlerinin artan In miktarı ile yarı pik genişliklerinin (FWHM) de arttığı görülmektedir. Bu sonuç, yapıya In girmesi ile birlikte kristal boyutunun azalmasından kaynaklanmaktadır. Örgü parametreleri de artan In katkı miktarı ile birlikte artış göstermiştir. Aynı büyütmadaki TEM görüntüleri incelendiğinde, artan In katkı miktarı ile birlikte azalan kristal tanecik boyutu net bir şekilde

görülmektedir. Filmlerin dirençleri artan In miktarı ile birlikte artış göstermiştir. Bunlarla birlikte In katkısının, filmlerin düşük sıcaklıkta NO₂ gazına karşı sensör tepkisini ve seçiciliğini geliştirdiği gözlenmiştir. NO₂ gazına karşı en yüksek sensör tepkisi ve seçiciliği 150°C'de elde edilen %10 In katkılı filmlerde gözlenmiştir.

Manoj ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada, spreylendirme yöntemi ile elde edilmiş In katkılı SnO₂ filmlerinin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerini incelemiştir. Tercihli yönelimlerin ve elektro-optik özelliklerin In katkısına karşı oldukça hassas olduğunu rapor etmişlerdir. X-ışını kırınım deseni sonuçları, filmlerin polikristal tetragonal yapısını doğrulamıştır. Katkısız ve %5 e kadar atomik oranda katkılı filmler (200) tercihli yönelimi göstermiştir. Katkı oranı %10 olduğu zaman ise tercihli yönelim (110) a değişmiştir ve (200) düzlemine ait pikte azalma olmuştur. Artan In miktarı ile birlikte tanecik boyutu azalmıştır ve bu sonuçlar SEM görüntüleri ile de doğrulanmıştır. Bunun sebebinin artan In miktarı ile yeni kristal yapının oluşmaya başlaması olduğu belirtilmiştir. Filmlerin geçirgenliği %2 In katkı miktarına kadar artmış, daha büyük katkı miktarlarında azalmıştır. Yasak enerji aralığı düşük katkı miktarlarında 3,58 eV'dan 3,66 eV'a yavaşça artmıştır, fakat yüksek katkı miktarlarında ise 3,46 eV'a kadar azalmıştır. Artan In miktarı ile filmlerin direnci de belirgin bir artış göstermiştir.

Cheng ve ark. (2011) atomik katman kaplama yöntemi ile depolama sıcaklığının SnO₂ ince filmlerinin elde edilmesindeki etkisi üzerine bir çalışma yapmışlardır. Büyüme hızı, kristallik seviyesi, öz direnç, taşıyıcı konsantrasyonu gibi özelliklerin analizi için silisyum ve cam alttaşlar üzerine SnO₂ filmlerini elde etmişlerdir. Elipsometri ölçümleri SnO₂'nin büyüme hızının artan sıcaklıkla birlikte arttığını göstermiştir. X-ışını kırınım deseni sonuçları, filmlerin tetragonal yapısını göstermektedir. Artan depolama sıcaklığı ile SnO₂'nin krisalleşmesi de artmıştır. Filmlerin tanecik boyutları (110) düzlemine ait piklere göre hesaplanmıştır ve artan depolama sıcaklığı ile birlikte tanecik boyutu da artmıştır. Bu sonuç yüzey görüntüleri incelendiğinde de net bir şekilde görülmektedir. Yüzey direnç ölçümleri dört nokta uç yöntemiyle yapılmıştır. SnO₂ filmlerinin

öz dirençlerinin 300-400°C arasında artan sıcaklıkla birlikte arttığı gözlenmiştir, fakat 450°C’de öz direnç azalmıştır.

Ji ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada, spreysel piroliz yöntemi ile In katkılı p-tipi iletken SnO₂ filmleri elde etmişlerdir. Filmler iki farklı şekilde depolanmıştır. Birincisinde farklı depolama sıcaklıklarında (400, 500, 600, 700 ve 800°C) aynı In/Sn oranında elde edilmiştir. İkincisinde ise farklı In/Sn katkı oranlarında (0, 0,10, 0,20, 0,30 ve 0,40) fakat aynı 700°C depolama sıcaklığında elde edilmiştir. In/Sn oranı 0,2 olup farklı sıcaklıklarda elde edilen filmlerin x-ışını kırınım desenleri incelendiğinde bütün filmlerin aynı (101) tercihli yöneliminde büyüdüğü ve artan sıcaklıkla pik şiddetlerinin arttığı görülmüştür. İndiyum oksit piklerine rastlanmamıştır. Farklı In/Sn oranlarında fakat aynı 700°C depolama sıcaklığında elde edilen filmlerin x-ışını kırınım desenleri incelendiğinde ise, In/Sn<0,4 olan filmlerde tetragonal yapı gözlenmiştir. In/Sn oranı 0,4 olduğunda ise indiyum oksitinin kübik yapısı ve kalay oksitinin tetragonal yapısının bir arada olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmada iletkenlik tipi de katkı oranı ile değişiklik göstermiştir. Katkısız filmler n-tipi, düşük katkı konsantrasyonlarında elde edilen filmler (In/Sn=0,1 ve 0,2) p-tipi ve yüksek katkı konsantrasyonlarında elde edilen filmler (In/Sn=0,3 ve 0,4) ise n-tipi iletkenlik göstermiştir.

Salehi ve Gholizade (2003) yaptıkları çalışmada, SnO₂ gaz sensörlerinin duyarlılığının In katkısına bağlılığını araştırmışlardır. Bunun için, katkısız ve In katkılı SnO₂ gaz sensörleri kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile elde edilmiştir. Filmlerin kristalografik yapısındaki değişimleri incelemek için x-ışını kırınım yöntemi kullanılmıştır. X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde polikristal yapı görülmektedir ve katkısız filmler (110) düzleminde tercihli yönelime sahiptir. In katkı miktarı arttıkça (110) pikinin şiddeti azalmaya başlamıştır. Bunun sebebi tanecik boyutunun azalması olarak belirtilmiştir. Yüksek katkı miktarlarında indiyuma ait pikler ortaya çıkmaktadır ve şiddeti artmaktadır. Ayrıca SEM ile morfolojik özellikleri araştırılmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde katkı miktarı arttığında filmlerin gözenekliliği de artmaktadır.

Benouis ve ark. (2011) nanoyapılı In katkılı SnO₂ filmlerin elde edilmesi ve karakterizasyonları hakkında araştırma yapmışlardır. Filmleri cam alttaşlar üzerine ultrasonik spreyle piroliz yöntemi ile elde etmişlerdir. SnO₂ filmlerinin optik, yapısal, elektriksel ve morfolojik özelliklerini incelemişlerdir. X-ışını kırınım desenlerinden filmlerin polikristal yapıda olduğu ve tetragonal SnO₂'ye ait pikler görülmektedir. SnO₂ filmleri (200) düzlemi boyunca tercihli yönelime sahiptir. In katkı miktarı %4'e kadar arttığında (200) pikinin şiddeti de artmaktadır, fakat daha yüksek katkı miktarlarında azalmaktadır. Artan katkı miktarı ile birlikte kristalin tanecik boyutunun azaldığını belirtmişlerdir. In katkı miktarının artması ile birlikte filmlerin yasak enerji aralığı 4,06 eV'dan 4,11 eV'a artış göstermiştir.

Patil ve ark. (2003) yaptıkları çalışmada spreyle piroliz yöntemi ile katkısız SnO₂ ince filmlerini amorf cam alttaşlar üzerine elde etmişlerdir. Filmler 300–500°C aralığında değişen alttaş sıcaklıklarında 50°C aralıklarla depolanmıştır. Alttaş sıcaklığının yapısal, elektriksel ve optik özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. X-ışını kırınım desenlerinden tüm filmlerin (100) düzlemi boyunca tercihli yönelim gösterdiği ve filmlerin polikristal yapıda olduğu gözlenmiştir. artan sıcaklıkla birlikte tanecik boyutu da artış göstermiştir. En düşük özdirenci 450°C'de depolanan film göstermiştir ve sonuç olarak bütün numuneler arasında en yüksek n-tipi iletkenliğe sahip olan film olduğunu belirtmişlerdir. Elde edilen filmlerin yasak enerji aralıklarının 3,62eV ile 3,87 eV arasında değiştiği gözlenmiştir. 630 nm'deki optik geçirgenlik alttaş sıcaklığının artışıyla % 73'den % 85'e artış göstermiştir.

1.5. Amaç

Bu çalışmadaki amacımız, ekonomik ve pratik bir yöntem olan sol jel daldırarak kaplama yöntemi kullanılarak katkısız ve farklı oranlarda In katkılı SnO₂ yarıiletken filmlerini elde ederek bu filmlerin bazı optik, yapısal ve elektriksel özelliklerini incelemektir. Çalışmamızın amacı doğrultusunda, ilk olarak SnO₂ yarıiletken filmleri, daldırarak kaplama yöntemi ile 400-600°C

depolama sıcaklıklarında elde edilmiş ve daha sonra kristallenmenin en iyi olduğu sıcaklık olan 600°C depolama sıcaklığında, %0,1, %0,5, %1, %3, %5, %7 ve %10 oranlarında In katkılanarak, In katkılı SnO₂ filmleri elde edilmiştir. İkinci olarak elde edilen tüm filmlerin x-ışını kırınım desenlerine bakılarak kristal yapıları incelenmiştir. Daha sonra bu filmlerin oda sıcaklığındaki optik absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak yasak enerji aralıkları, geçirgenlikleri, kırılma indisleri, sönüm katsayıları, dielektrik sabitleri, yansımaya katsayıları hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Hot probe yöntemi ile iletkenlik tipi ve Van der Pauw yöntemi kullanılarak da yüzey direnç ölçümleri yapılmıştır.

2. KATKISIZ VE In KATKILI SnO₂ FİLMLERİNİN ELDE EDİLMESİ

2.1. Giriş

Yarıiletken ince filmlerin üretiminde kullanılan birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları; kimyasal buhar depolama (CVD) fiziksel buhar depolama (PVD), sol jel, magnetron saçtırma, vakumda buharlaştırma olarak verilebilir. Bu yöntemler arasında sol jel yöntemi; cam, seramik, metal ve plastik alttaşların kaplanarak yüzey özelliklerini iyileştirmek ve yeni özellikler kazandırmak (optik, elektronik, kimyasal ve mekanik gibi) amacıyla uygulanan bir kaplama yöntemidir. Sol, bir alt tabaka üzerine; döndürme, püskürtme ve daldırarak kaplama yöntemleri ile kaplanır. Sıcaklık uygulanması ve kurutma işlemi sonucu solün yoğun jel haline geçmesi ile ince filmler elde edilir.

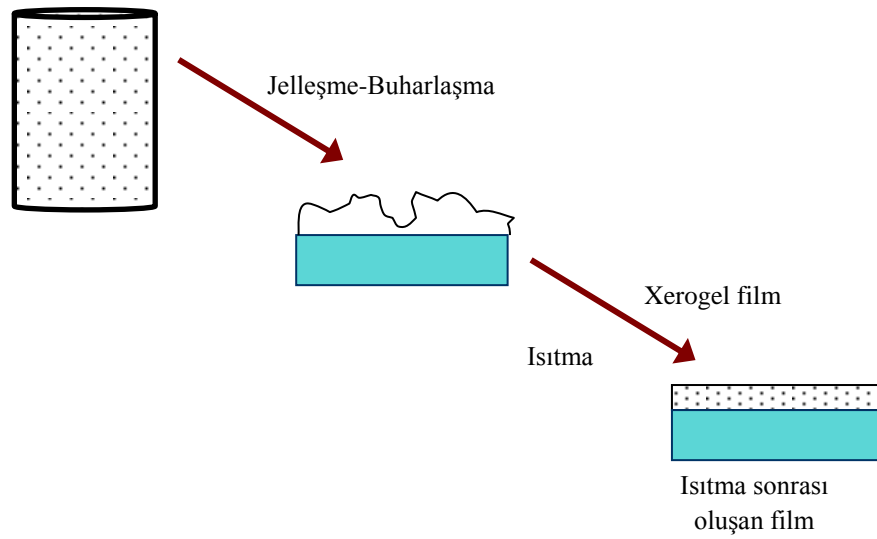
2.2. Sol Jel Yöntemi

Sol jel teknolojisi, çözelti formundan yola çıkılarak farklı uygulama alanlarına yönelik olarak seramik, cam ve kompozit malzemeler üretim yöntemine verilen genel isimdir. Sol jel yöntemi başlangıç malzemesi olarak çözelti (sol) ve bu sol 'un jelleştirilmesi ve çözücülerin uzaklaştırılması esasına dayanır. Sol; sıvı içerisinde kolloidal katı taneciklerinin kararlı bir süspansiyonudur. Kolloidal katı tanecikleri ise gözle görülemeyecek kadar küçük (~1-1000 nm) boyutlara sahip taneciklerdir. Jeller ise mikron boyutunda birbirine bağlı olan ve gözeneklere sahip viskoelastik maddelerdir. Sol içerisinde yerçekimi kuvveti, moleküller arası Van der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisine göre ihmal edilebilir düzeyde olduğundan solü meydana getiren tanecikler dibe çökmezler.

Sol jel yönteminde genel olarak metal alkoksit, su ve alkol içeren çözeltiler kullanılmaktadır. Ayrıca çözeltinin reaksiyon hızlarını ayarlamak üzere bir miktar baz veya asit katalizörü kullanılır. Bu yöntemde kullanılan metal alkoksit çözeltileri genel olarak M(OR)_x formülüyle gösterilir. M; kaplanacak malzemeyi,

R; CH₃ (metil), C₂H₅ (etil) gibi alkil grubunu, x; metalin değerine göre değişen değerliğini (valans durumunu) gösterir. Metal alkoksitlerin, içerdikleri yüksek elektro negatif OR grubu sebebiyle, reaksiyona katılımları yüksektir. Metal alkoksiti çözmek için alkol kullanılır. Çözücü, alkoksitin özelliğine göre seçilir. Bir alkil (R) ya da başka bir moleküle OH grubu ekleyerek oluşturulan moleküllerdir. Örneğin; metil alkol (CH₃OH; metanol), etil alkol (C₂H₅OH; etanol), propil alkol (C₃H₇OH; propanol), butil alkol (C₄H₉OH; butanol) gibi. Alkoller, sol jel yönteminde genelde başlangıç malzemesi olarak kullanılır ve metal oksitler ile tepkimeye girerler.

Reaksiyonun devamında moleküller makroskobik boyutlara ulaştığında jel oluşur. Jel, koloidal parçacıkların çöktürülmesiyle elde edilen ve bol miktarda su içeren çökeleklerdir ve katı ve sıvı fazlar arasındaki ara fazdır. Jeli oluşturan moleküller birbirine zayıf veya kuvvetli bağlarla bağlanarak, aralarındaki boşluklarda sıvı bulunan iskelet şeklinde dokular oluştururlar. Jel oluşumunun en önemli adımı, bu jelin çatlak oluşumuna imkân vermeden kurutulmasıdır. Bunun için de çok yavaş kurutma yapılarak, meydana gelecek gerilmeler giderilebilir. Jellerde kurutma, çözücünün (alkol, su) fazlalığının giderilmesi anlamına gelmektedir. Kurutmada jel büzülür ve meydana gelen katı yüksek miktarda gözeneklilik içerir. Bu katıya “xerogel” denir. Böylece homojen filmler elde edilmiş olur. Bu yöntemle yapılan kaplamanın şematik gösterimi Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Sol jel yöntemi ile film kaplamanın şematik gösterimi (Şener, 2006)

Sol jel yönteminin diğer yöntemlere göre bazı avantajları vardır. Bunlar aşağıda sıralanmıştır.

- Sol jel süreci düşük sıcaklıkta yapılan bir prosestir. Camların, yarıiletkenlerin kaplanması bu yöntemle mümkündür.
- Kaplanan filmin mikro yapısının (boşluk hacmi, boşluklu yapının boyutu, yüzey alanı) kolaylıkla kontrol edilmesine olanak tanır.
- Çeşitli katkı elementlerinin kullanılmasıyla fiziksel, optik veya elektriksel özellikleri değiştirilmiş malzeme elde edilebilir.
- Yöntemin kimyasal yönü kolayca kontrol edilebilir.
- Yöntemin kullanılması için gerekli cihazlar ucuzdur ve uygulaması kolay bir yöntemdir.
- Her türlü geometriye sahip malzemelere uygulanabilir.
- Kullanılan kimyasal maddeler zararsız olduğu sürece yöntem zararsızdır.

Bu yöntemin dezavantajları ise;

- Hammaddelerin maliyeti yüksek olabilir.
- İşlem sırasında malzeme kaybı fazladır.
- Elde edilen film üzerinde karbon çökeltisi kalabilir.

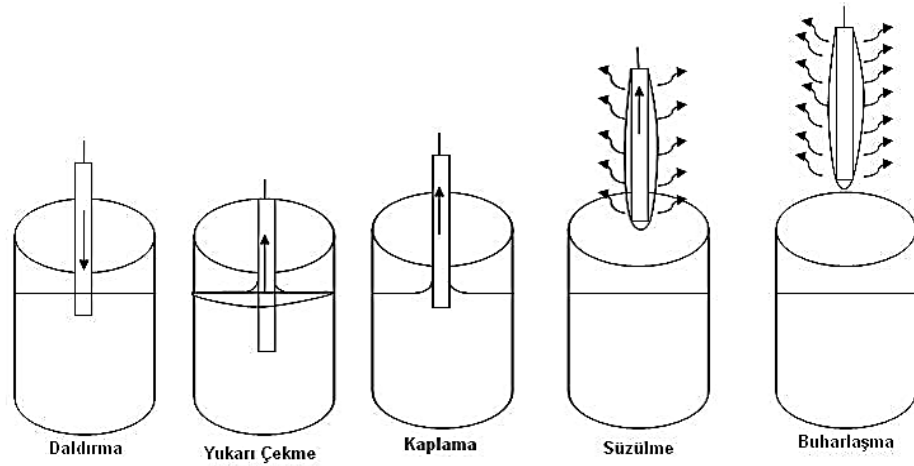
- İşlem süresi uzundur.
- Kurutma sırasında yüzey üzerinde büzülmeler oluşabilir.

Sol jel yönteminin uygulamaya yönelik başlıca kullanıldığı alanlar ise aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Kamera lensleri, kamera aynaları, filtreler, TV kameraları
- Yüksek reflektif kaplamalar, kompakt diskler, optik data diskleri, optik okuyucular
- Alarm cihazları için iletken kaplamalar
- DVD, CD ROM, vb. diskler
- Kimyasal veya ısı koruyucu katmanlar
- Antireflektif veya reflektif kaplamalar
- Elektronik ve manyetik malzemelerin üretimi
- Mikro devre üretimi

2.2.1. Daldırarak kaplama yöntemi

Daldırarak kaplama yöntemi, kaplama yapılacak olan alttaşın hazırlanan çözelti içine belirli bir hızla daldırılıp ve yine aynı hızla geri çekilmesi esasına dayanır. Bu yöntem sol jel ile kaplama yöntemlerinin en önemlilerinden birisidir. Genel olarak saydam iletken tabakaların üretiminde kullanılır. Daldırarak kaplama yöntemi Şekil 2.2'deki gibi beş aşamada gerçekleşmektedir. Bu aşamalar; daldırma, yukarı çekme, kaplama, süzülme ve buharlaşmadır. Daldırma işlemi genellikle birkaç kez tekrarlanarak daha kalın bir film elde edilir.



Şekil 2.2. Daldırarak kaplama işlem basamakları

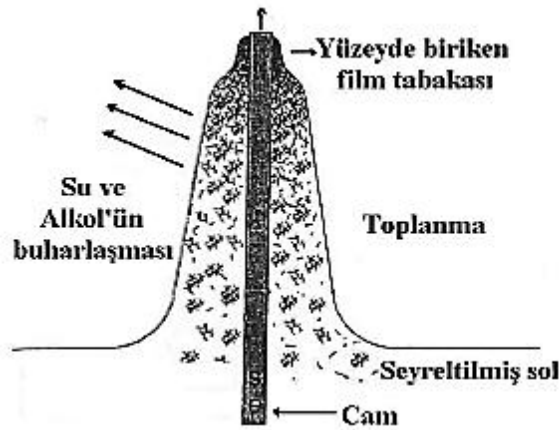
Daldırma aşamasında alttaş sabit bir hızla sol'un içerisine daldırılır ve yukarı çekme aşamasında, daldırıldığı hızla (10-107 mm/dk) beklenmeden yukarı çekilir. Kaplama aşamasında, alttaşın sol ile temasa giren kısımları kaplanmış olur. Daldırarak kaplama düzeneği Şekil 2.3.'te gösterilmektedir. Alkol gibi uçucu çözücüler kullanıldığında süzülme aşamasına gerek yoktur. Çözelti içine giren alttaş ile çevrede bulunan akışkan arasında mekanik bir sınır tabakası oluşur. Alttaş çekilirken oluşan bu tabakada iki yönlü akış gözlenir. Bu sayede alt tabaka ve dış tabaka olmak üzere iki adet tabaka oluşur. Alttaşa yakın mesafedeki tabaka alttaş ile birlikte yukarı doğru hareket ederken, daha dış kısımlarda bulunan tabaka çözeltiliye dönme eğilimi gösterir. Sonuçta elde edilen film tabakasının kalınlığı, yukarı ve aşağı doğru hareket eden tabakalara bağlı olarak değişir. Alttaş üzerindeki katmana başlıca altı kuvvet etki etmektedir. Bu kuvvetler;

- Viskozite nedeniyle hareketli taşıyıcının yukarıya doğru çekme kuvveti,
- Yerçekimi kuvveti,
- Yüzey gerilimi kuvveti,
- Kaplama bölgesine gelen sıvının sınır tabakasının eylemsizlik kuvveti,
- Yüzey gerilim gradyanı,
- Kopma basıncı (Jeffrey Brinker ve ark. 1990; Gürbüz, 2007).



Şekil 2.3. Sol jel daldırarak kaplama düzeneği

Şekil 2.4’te daldırarak kaplama yöntemi ile yapılan kaplama süresince çözücünün sistemden uzaklaşmasıyla oluşan jelleşme prosesi gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Daldırarak kaplama yöntemi ile kaplama sırasındaki jelleşme süreci

Daldırarak kaplama yönteminin avantajlarını incelediğimizde; düzgün bir kaplama elde edilmesi, alttaşın daldırma ve yukarı çekme hızının ayarlanmasıyla kaplama kalınlığının kolayca kontrol edilebilmesi, çok katlı kaplama yapılabilmesi ve tek bir işlemle numunenin her iki yüzünün de kaplanabilmesi,

kaplanacak cismin geometrisi ne olursa olsun aynı özellikte kaplama elde edilebilmesi sayılabilir. Bu yöntemin dezavantajlarından bahsedecek olursak; işlem sırasında taşıyıcının her iki tarafı kaplandığından sadece bir tarafına kaplama yapmak istendiğinde diğer yüze maskeleyme yapmak gereklidir. En büyük dezavantajlarından biri ise altaş üzerine kaplanan film tabakasının kalınlıklarının farklılıklar göstermesidir. Yani altaşın üst kısımlarında oluşan filmler daha ince iken, alt kısımlara doğru gidildikçe kalınlığın arttığı gözlenebilmektedir (Jeffrey Brinker ve ark. 1990; Gürbüz, 2007).

2.3. Katkısız ve In Katkılı SnO₂ Filmlerinin Elde Edilmesi

2.3.1. Çözeltilerin hazırlanması

Katkısız ve In katkılı SnO₂ filmlerini elde etmek için Sn kaynağı olarak molekül ağırlığı 225,63 g/mol olan %99 saflıkta SnCl₂.2H₂O tuzu kullanılmıştır.

0,5 M konsantrasyonunda 10 ml'lik SnO₂ çözeltisi hazırlamak için 1,12815 g SnCl₂.2H₂O tuzu kullanılmıştır. 10 ml'lik balon jöje içine belirtilen miktarda tuz konulmuş ve üzerine sabitleyici olarak 300µl etanolamine eklenmiştir. Daha sonra, toplam çözelti miktarı 10 ml'ye tamamlanacak şekilde 2-metoksietanol eklenmiştir. 24 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılan çözelti son olarak 125 mm'lik süzgeç kâğıdından süzölmüş ve bu sayede istenmeyen kalıntılardan arınan homojen çözelti elde edilmiştir. Aynı molaritede farklı depolama sıcaklıklarında (400°C, 450°C, 500°C, 550°C ve 600°C) elde edilen her bir SnO₂ filmi için bu işlemler aynı şekilde tekrar edilmiştir.

In katkılı SnO₂ filmlerini elde etmek için In kaynağı olarak, molekül ağırlığı 221,18 g/mol olan InCl₃ tuzu kullanılmıştır. 0,5 M konsantrasyonunda SnO₂ çözeltisi hazırlanmıştır. 24 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılan çözelti son olarak 125 mm'lik süzgeç kâğıdından süzölmüş ve homojen bir çözelti elde edilmiştir. Hazırlanan çözelti 5 er ml'lik beherlere bölünmüş ve katkı aşamasına geçilmiştir. %0,1, %0,5, %1, %3, %5, %7 ve %10 atomik katkı oranlarını sağlamak için gerekli hesaplamalar yapılmıştır.

Hesaplamalar sonucunda belirlenen miktarlarda katkı maddesi hassas terazide tartılarak önceden elde edilen çözeltiye karıştırılarak In katkısı yapılmıştır ve çözelti deneye hazır hale getirilmiştir.

2.3.2. Deneyin yapılışı

İnce filmleri elde ederken kullanılan alttaşların temiz olması, filmin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri açısından çok önemlidir. Çünkü kullanılan alttaştaki kirlilik deneysel çalışmanın sonunda istenilen sonuçlara ulaşılmasını engelleyebilmektedir. Katkısız ve In katkılı SnO₂ filmlerini elde etmek için, 15x15 mm² ebatlarında düzgün olarak kesilmiş olan 1 mm kalınlığında borofloat cam alttaşlar kullanılmıştır. Bu camlar kaplama yapılmadan önce ultrasonik banyoda sırasıyla aseton, propanol ve deiyonize su ile temizlenmiştir. Son olarak da nitrojen gazı ile kurutulmuş temiz ortamda muhafaza edilmiştir. Cam alttaşların kütleleri kaplama işleminden önce tartılmıştır.

Daldırarak kaplama yönteminde kendi olanaklarımızla yaptığımız cihaz kullanılmıştır. Önceden temizlenmiş olan borofloat cam alttaşlar, daldırarak kaplama cihazının ucundaki tutacağa yerleştirilip 8 mm/dk hızında çözeltiye daldırılmış ve aynı hızda geri çekilmiştir. Kaplanan borofloat cam alttaşlar çözeltiden çıktıktan sonra cihazın tutacağından özel penslerle, el değmeden alınmış ve 200°C'deki fırında 10 dakika kurutulmuştur. Fırından alınan camlar soğumaya bırakılmıştır ve böylece kaplama işleminin 1. katı gerçekleşmiştir. Alttaş üzerine yapılan bu işlemler her kat için aynı şekilde tekrarlanarak kaplama 10 kat olarak tamamlanmıştır. Katkısız filmler 10. kat sonunda 400°C, 450°C, 500°C, 550°C ve 600°C'de 45 dakika fırında bekletilerek, kaplama işlemi tamamlanmıştır. In katkılı filmler içinde deneyler aynı şekilde yapılmıştır. Fakat In katkılı filmlerin depolama sıcaklığı kristalleşmenin en iyi olduğu 600°C sıcaklığında 45 dakika yapılmıştır. Kaplama işlemlerinden sonra tartılan alttaşlar temiz ortamda muhafaza edilmiştir.

Elde edilen SnO₂ filmlerine verilen kodlar Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. SnO₂ filmlerinin elde edilme parametreleri ve kodları

Filmlerin Kodları	Depolama Sıcaklığı (°C)	% In Katkı Miktarı
SnO ₂ - 400°C	400	Katkısız
SnO ₂ - 450°C	450	Katkısız
SnO ₂ - 500°C	500	Katkısız
SnO ₂ - 550°C	550	Katkısız
SnO ₂ - 600°C	600	Katkısız
SnO ₂ : In 0.1%	600	%0.1
SnO ₂ : In 0.5%	600	%0.5
SnO ₂ : In 1%	600	% 1
SnO ₂ : In 3%	600	% 3
SnO ₂ : In 5%	600	% 5
SnO ₂ : In 7%	600	% 7
SnO ₂ : In 10%	600	% 10

2.4. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları

Borofloat cam alttaşlar üzerine daldırarak kaplama yöntemi ile elde edilen katkısız ve In katkılı SnO₂ filmlerinin kalınlıkları tartım yöntemi ile bulunmuştur. Tartım işlemi 1µg hassasiyetli METTER TOLEDO MX5 model mikro balans terazi ile yapılmıştır. İlk olarak film kaplaması yapılmadan önce temizlenmiş olan alttaşlar tartılmıştır. Kaplama yapıldıktan sonra ise alttaşlar tekrar tartılmıştır. İki tartı arasındaki kütle farkı, cam alttaş üzerinde oluşan filmin kütlesini vermektedir. Filmlerin kalınlıkları;

$$t_f = \frac{\Delta m}{s\rho_f} \quad (2.1)$$

formülü ile hesaplanmıştır. Burada Δm , kütle farkını; ρ_f , filmin yoğunluğunu; s ise alttaşın yüzey alanını göstermektedir.

Film kalınlıkları hesaplanırken gerekli olan film yoğunluk değeri 6,95 g/cm³ olarak alınmıştır. Bu değer SnO₂ kristalinin yoğunluk değeridir. In katkılı SnO₂ filmlerinde ise In katkısının film yoğunluğuna etkisi ihmal edilerek SnO₂ ile

aynı film yoğunluk değeri alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Elde edilen filmlerin kalınlıkları Çizelge 2.2’de verilmektedir. Elde edilen katkısız ve In katkılı SnO₂ filmlerinin kalınlıkları 315-603 nm arasında değişmektedir. Elde edilen kalınlık değerlerine göre, katkısız ince filmlerin In katkılı SnO₂ filmlerine göre daha kalın olduğu görülmektedir.

Çizelge 2.2. Elde edilen katkısız ve In katkılı SnO₂ filmlerinin kalınlıkları

Filmler	Kalınlık (nm)
SnO ₂ - 400°C	344
SnO ₂ - 450°C	558
SnO ₂ - 500°C	603
SnO ₂ - 550°C	352
SnO ₂ - 600°C	429
SnO ₂ : In 0.1%	321
SnO ₂ : In 0.5%	315
SnO ₂ : In 1%	417
SnO ₂ : In 3%	361
SnO ₂ : In 5%	408
SnO ₂ : In 7%	326
SnO ₂ : In 10%	331

3. KATKISIZ ve In KATKILI SnO₂ FİMLERİNİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ

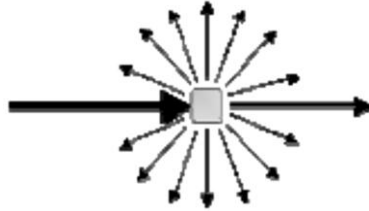
3.1. Giriş

X-ışını kırınım yöntemi kristal malzemelerin karakterizasyonu için kullanılan çok önemli bir yöntemdir. X-ışınları radyo, kırmızı altı, görünür, morötesi gibi elektromanyetik dalgalardır. Katılara gönderilen x-ışınlarının dalga boyu, katılardaki atomlar arası mesafelerle kıyaslanabilir büyüklükte tipik olarak 1Å 'dur. Dalga boylarının kristal içindeki boşluklarla aynı boyutta olması kristal hakkında bilgi edinmeyi kolaylaştırmaktadır. Böylece malzemenin hangi kristal dizilişe sahip olduğu, kristal yönelimleri, ortalama tanecik büyüklükleri, aralarındaki boşluklar, kristal kusurları gibi bilgilere ulaşılabilir. Bu yüzden malzemelerin karakterizasyonunda en fazla kullanılan yöntem x-ışını kırınım desenleri yöntemidir (Durlu, 1996; Blakemore, 1985).

X-ışınlarını 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen vakumda metal hedefleri elektronlarla bombardıman ederken keşfetmiştir. Sahip olduğu özellikler tam olarak bilinmediği için bu elektromagnetik dalgalar “x-ışınları” olarak isimlendirilmiştir. İleriki zamanlarda x-ışınlarının saydam olmayan cisimlerden kolaylıkla geçtikleri, fotoğraf plakalarında iz bıraktıkları, elektrik ve manyetik alandan etkilenmedikleri bulunmuştur. 1912 yılında Alman fizikçi Max Von Laue tarafından x-ışınlarının kristaller tarafından kırınıma uğradığının belirlenmesi ile, hem materyal hem de x-ışınları hakkında bilgiler sağlanmıştır (Cullity, 1996). Laue, x-ışınlarının dalga boylarının kristaldeki iki komşu atom arasındaki uzaklıkla kıyaslanabileceğini, bu nedenle de x-ışınlarının kristaller tarafından kırınıma uğratılmasının mümkün olabileceğini düşünmüş ve bunu ispatlamak için deneyler yapmıştır. Yapılan deneyler sonucunda x-ışınlarının kristal tarafından kırınıma uğratıldığı ve fotoğraf plağı üzerinde lekeler bıraktığını gözlemlemiştir.

3.2. X-Işını Kırınımı

Bir materyali incelemek istediğimizde kristal yapısını analiz etmek için x-ışınlarının kırınımından yararlanılmaktadır. Dalga boyları çok küçük ($0,1-100 \text{ \AA}$) olan x-ışınları aynı zamanda enerjileri ve gericilikleri çok yüksek olan elektromanyetik dalgalar. Bir x-ışınının enerjisi, dalga boyu ile ters orantılıdır ve enerjisi $E=hc/\lambda$ kadardır. Bir x-ışını olayında Şekil 3.1’de gösterildiği gibi ışın ya asıl yönü boyunca ilerleyecek ya da materyaldeki atomların elektronları tarafından saçılmaya uğrayacaktır.



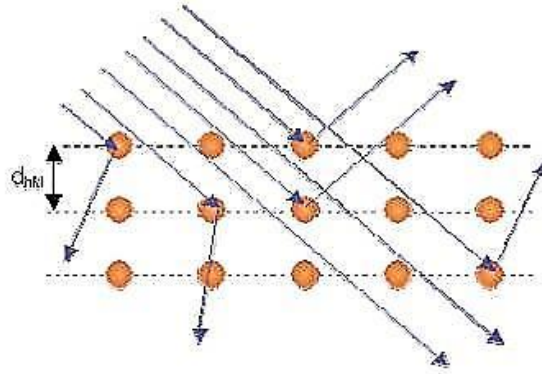
Şekil 3.1. Materyale gelen ışının izlediği yol

X-ışınlarının kristalde kırınıma uğraması için belirli geometrik şartların gerçekleşmesi lazımdır. Bir kristal üzerine x-ışını düşürüldüğü zaman, kristaldeki atomlara ait elektronlar aynı frekansta titreşmeye zorlanırlar. Böylece, kristaldeki elektronlar, her yönde aynı dalga boyunda ışın yayarlar. Kristaldeki her atomun bütün elektronları, x-ışınının saçılmasına katkıda bulunurlar ve küresel dalga şeklinde aynı faz ile aynı frekansta ışına yaparlar. Aynı frekansta ışına yapan bu örgü noktalarındaki atomlar birer kaynak gibi davranırlar. Bu ışınlar bazı yönlerde birbirlerini kuvvetlendirirken bazı yönlerde ise zayıflatırlar. Yani, bu ışınlar yapıcı ve yıkıcı girişim yaparlar. Girişim ile kuvvetlenmiş ışınlar, fotoğraf filmi üzerinde desen oluştururlar.

X-ışını kırınım ile filmlerin kimyasal bileşim, amorflik, tek kristal veya polikristal durum, kalınlık, kristal yapı bozuklukları, kristalografik yönelim, örgü

parametreleri, tanecik boyutu, kalınlık gibi birçok özellik incelenebilmektedir (Thangaraju, 2002).

Şekil 3.2'deki gibi paralel düzlemler arasındaki mesafe d_{hkl} olan basit bir kristal yapı düşünülürse, kristalden x-ışını saçılması gelişigüzel doğrultularda olacaktır.

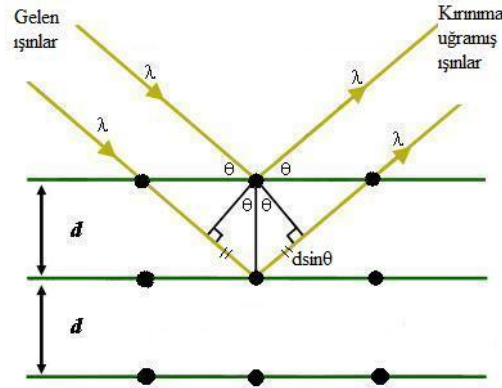


Şekil 3.2. Kristale gelen x-ışının izlediği yollar

Kristal yapılar için x-ışını kırınımı Bragg Yasası ile açıklanır. Bu yasaya göre, kristaldeki d aralıklı paralel örgü düzlemlerine θ açısıyla gelen ve dalga boyu λ olan monokromatik x-ışınları örgü düzlemlerine çarpıp saçıldıklarında, komşu iki düzlem arasındaki yol farkı $2d\sin\theta$ olur (Şekil 3.3). Bragg yasası aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$n_1\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.1)$$

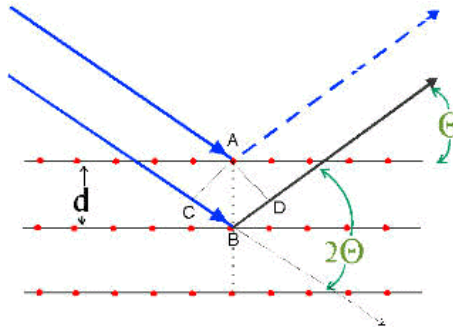
Burada d_{hkl} düzlemler arası mesafe, n_1 1, 2, 3... değerlerini alabilen bir tam sayı, λ gelen ışının dalga boyunu ifade etmektedir. Bragg yansıması sadece $n_1\lambda \leq 2d_{hkl}$ dalga boyu şartı sağlandığı zaman meydana gelir. Buna Bragg Kırınım Yasası denir. Bu koşulu sağlamak için görünür ışığın dalga boyu ile mümkün olmadığından x-ışınları kullanılmaktadır. X-ışınları kristalografisinde $n_1=1$ alınır. Çünkü kırınıma uğrayan ışının şiddeti hızla azalır. Yol farkı, ancak gelen ışının bazı açılarda dalga boyunun tam katları olur. Bu açıya Bragg açısı denir.



Şekil 3.3. X-ışınlarının kristal tarafından kırınımına uğraması

Bragg yasasında iki nokta gözden kaçırılmamalıdır.

- i. Gelen demet, yansıtıcı düzlemin normaline ve kırınım demeti her zaman aynı düzlemedir.
- ii. Kırınım demeti ile gelen demet arasındaki açı daima 2θ 'dır (Şekil 3.4). Bu açı kırınım açısı olarak adlandırılır (Cullity, 1996).



Şekil 3.4. Kırınım açısı

Deneyel olarak Bragg yasasından iki şekilde yararlanılabilir. λ dalga boyu bilinen x-ışını kullanılarak, θ açısının ölçülüp, kristal düzlemlerinin d_{hkl} mesafesi belirlenebilir. Diğer taraftan d_{hkl} düzlemler arası mesafesi bilinen kristal kullanılarak λ dalga boyu belirlenir (Cullity, 1996).

Numuneler x-ışınları kırınımı yardımı ile üç değişik yöntem kullanılarak incelenir. Bunlardan birincisi olan Laue yönteminde, gelen x-ışınlarının dalga boyu değiştirilir. Gelen ışınların açısı sabit tutulur ve kırınım desenleri incelenir.

İkinci olan döner kristal yönteminde, gelen x-ışınlarının dalga boyu sabit tutulur, numuneye geliş açısı değiştirilir ve oluşan kırınım desenleri incelenir. Üçüncü yöntem olan toz yönteminde ise numune çok ince toz haline getirilir. Gelen x-ışınlarının dalga boyları sabit tutulur ve numuneye düştüğü açı incelenir.

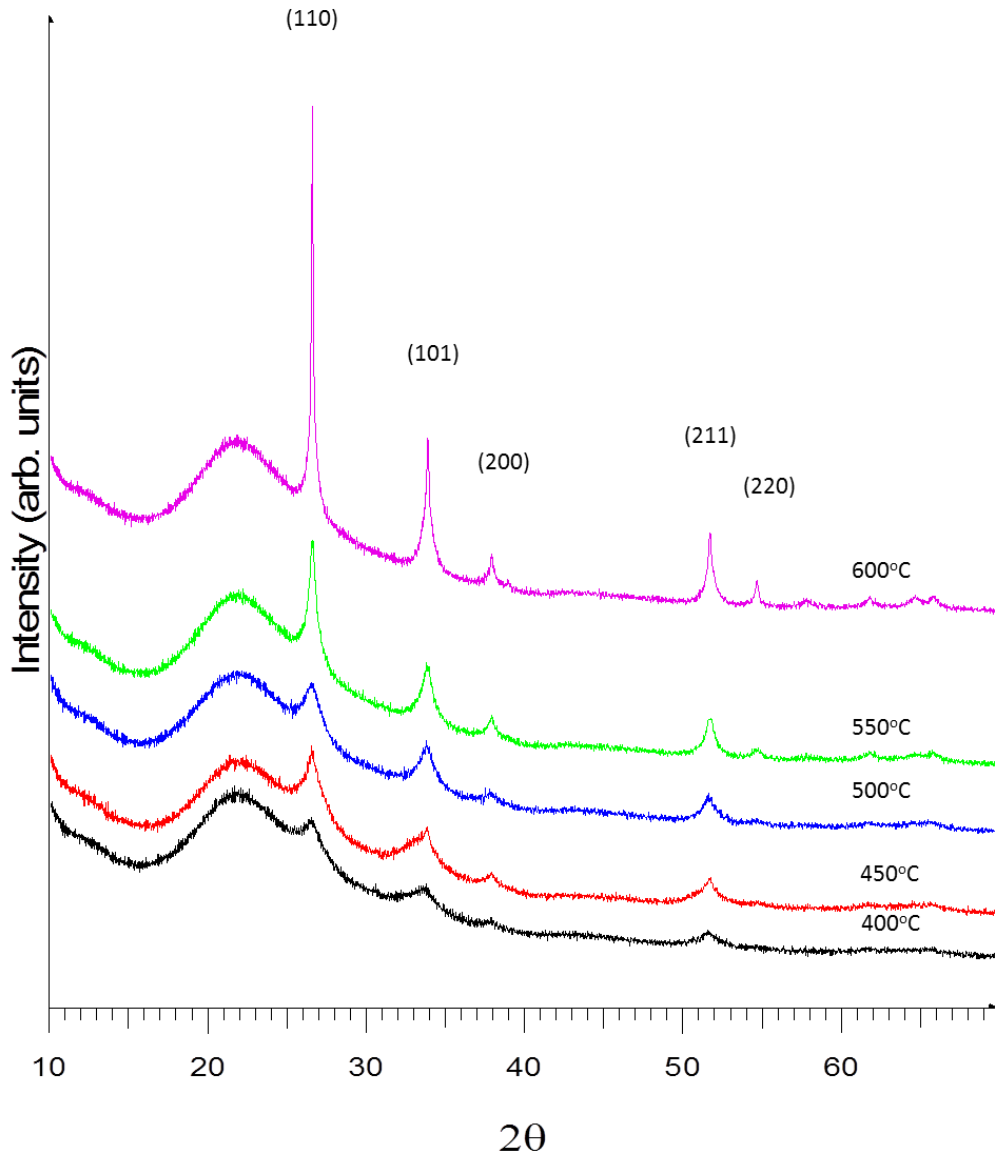
3.3. Katkısız ve In Katkılı SnO₂ Filmlerinin X-Işını Kırınım Desenleri

Katkısız ve In katkılı SnO₂ filmlerinin x-ışını kırınım desenleri, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesinde bulunan, Bruker D8 Advance x-ışını kırınım cihazında $\lambda=1,54059 \text{ \AA}$ dalga boylu CuK _{α} ışını kullanılarak oda sıcaklığında $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ sınır değerlerinde incelenmiştir.

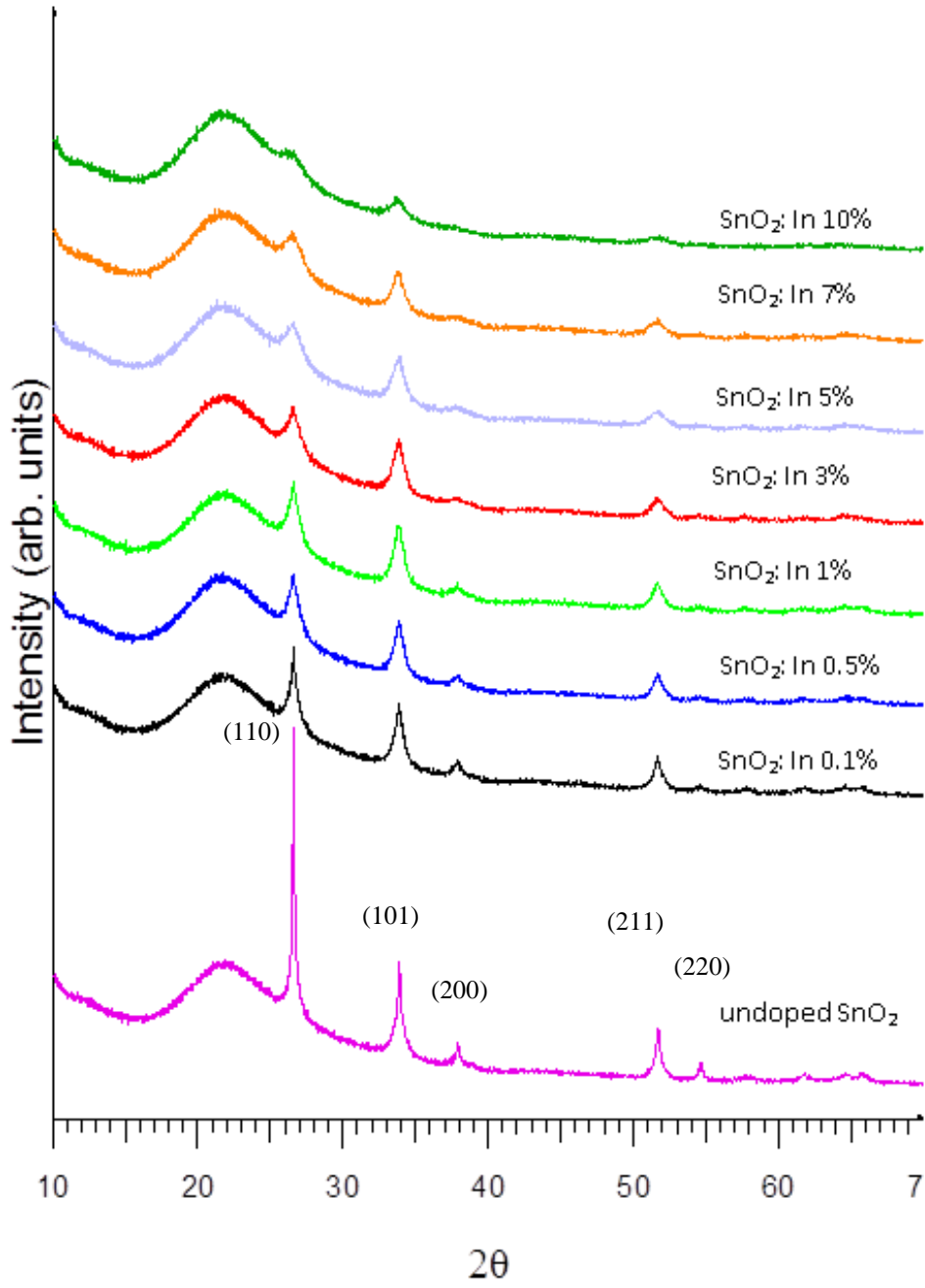
Elde edilen filmlerin x-ışını kırınım desenleri incelendiğinde pik şiddetleri ve genişlikleri filmler arasındaki farklılıkları ortaya çıkarmaktadır. Şiddetleri büyük ve genişlikleri dar olan pikler kristalleşmenin iyi, şiddetleri küçük ve genişlikleri büyük olan pikler ise kristalleşmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir. Yapılan bu çalışmada elde edilen katkısız ve In katkılı SnO₂ filmlerinin kırınım desenlerinde, piklerin üzerinde ilgili düzlemlerin miller indisleri belirtilmiştir.

Şekil 3.5'te 400°C, 450°C, 500°C, 550°C ve 600°C olmak üzere farklı depolama sıcaklıklarında elde edilmiş katkısız SnO₂ filmlerinin x-ışını kırınım desenleri görülmektedir. Elde edilen kırınım deseninde farklı şiddet ve genişliklere sahip çeşitli pikler gözlenmektedir. Bütün filmler aynı molaritede (0,5M) çözeltiler kullanılarak, aynı daldırma hızında (8 mm/dk) elde edilmiştir. Tek fark depolama sıcaklığındadır. Filmlerin x-ışını kırınım deseni analizine göre pikler incelendiğinde (110), (101), (200), (211) ve (220) düzlemlerinde polikristal yapıda olduğu belirlenmiştir. Ve tetragonal rutil SnO₂ kristal yapıya (JCPDS Kart no: 041-1445) ait pikler görülmektedir. Farklı depolama sıcaklıklarına göre filmlerin x-ışını kırınım desenleri incelendiğinde sıcaklık değişiminin pik şiddetini etkilediği görülmektedir. Tüm filmlerin tercihli yönelimi (110) düzleminde-dir. 600°C depolama sıcaklığında elde edilen SnO₂ filminin şiddetinin büyük ve pik genişliğinin diğerlerine göre daha dar olması, bu sıcaklıkta kristallenmenin iyi olduğu anlamına gelmektedir (Caglar ve Atar, 2012).

600°C depolama sıcaklığında elde edilen SnO₂ filminin şiddetinin büyük ve pik genişliğinin diğerlerine göre daha dar olması, bu sıcaklıkta kristalleşmenin iyi olduğu anlamına gelmektedir. Ve bu yüzden In katkılı diğer filmler 600°C depolama sıcaklığında elde edilmiştir. Şekil 3.6'da 600°C'de elde edilmiş katkısız ve In katkılı SnO₂ filmlerinin x-ışını kırınım desenleri görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi filmler polikristal yapıdadır ve tetragonal rutil SnO₂ kristal yapıya (JCPDS Kart no: 041-1445) ait pikler görülmektedir. Artan In katkı miktarı ile filmlerin kristal yapısında belirgin bir bozulma gözlenmektedir. X-ışını kırınım desenlerinde indiyum oksit pikleri görülmemektedir. Artan In miktarı ile (110) pikinin şiddeti giderek azalmaktadır ve yarı pik genişliği de artmaktadır. Yani kristâl yapı indiyumun örgü içerisine girmesi nedeniyle bozulmaya meyillidir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde Al, Zn ve Co gibi farklı elementlerle katkılı SnO₂ filmleri benzer davranışlar sergilemektedir. Ahmed ve ark. (2006) sol jel daldırarak kaplama yöntemi ile elde edilmiş SnO₂:Al ince filmlerin elektriksel ve optik özelliklerine Al katkı miktarının etkisi üzerine çalışma yapmışlardır. Filmde artan Al yüzdesi ile birlikte, SnO₂'nin kristalliğinin azaldığını gözlemlemişlerdir. Bu sonucu SEM sonuçları ile de doğrulamışlardır. Vijayalakshmi ve ark. (2008) spreylendirme yöntemi ile elde edilmiş Zn katkılı SnO₂ ince filmlerin yapısal ve optik özellikleri üzerine çalışma yapmışlardır. XRD desenlerinden katkısız SnO₂ filmlerin kristal yapılarının Zn katkılı olanlardan daha iyi olduğunu gözlemlemişlerdir. Fang ve ark. (2008) hidrotermal yöntemle sentezlenmiş Co katkılı SnO₂ nanopartiküllerin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine araştırma yapmışlardır. Co katkılı SnO₂ nanopartikülleri ile katkısız SnO₂'yi karşılaştırdıklarında, SnO₂ piklerinin şiddetlerinde meydana gelen azalmaya bağlı olarak, kristal oluşumunun da azaldığını rapor etmişlerdir (Caglar ve Atar, 2012).



Şekil 3.5. Farklı sıcaklıklarda elde edilen katkısız SnO₂ filmlerinin x-ışını kırınım desenleri (Cağlar ve Atar, 2012)

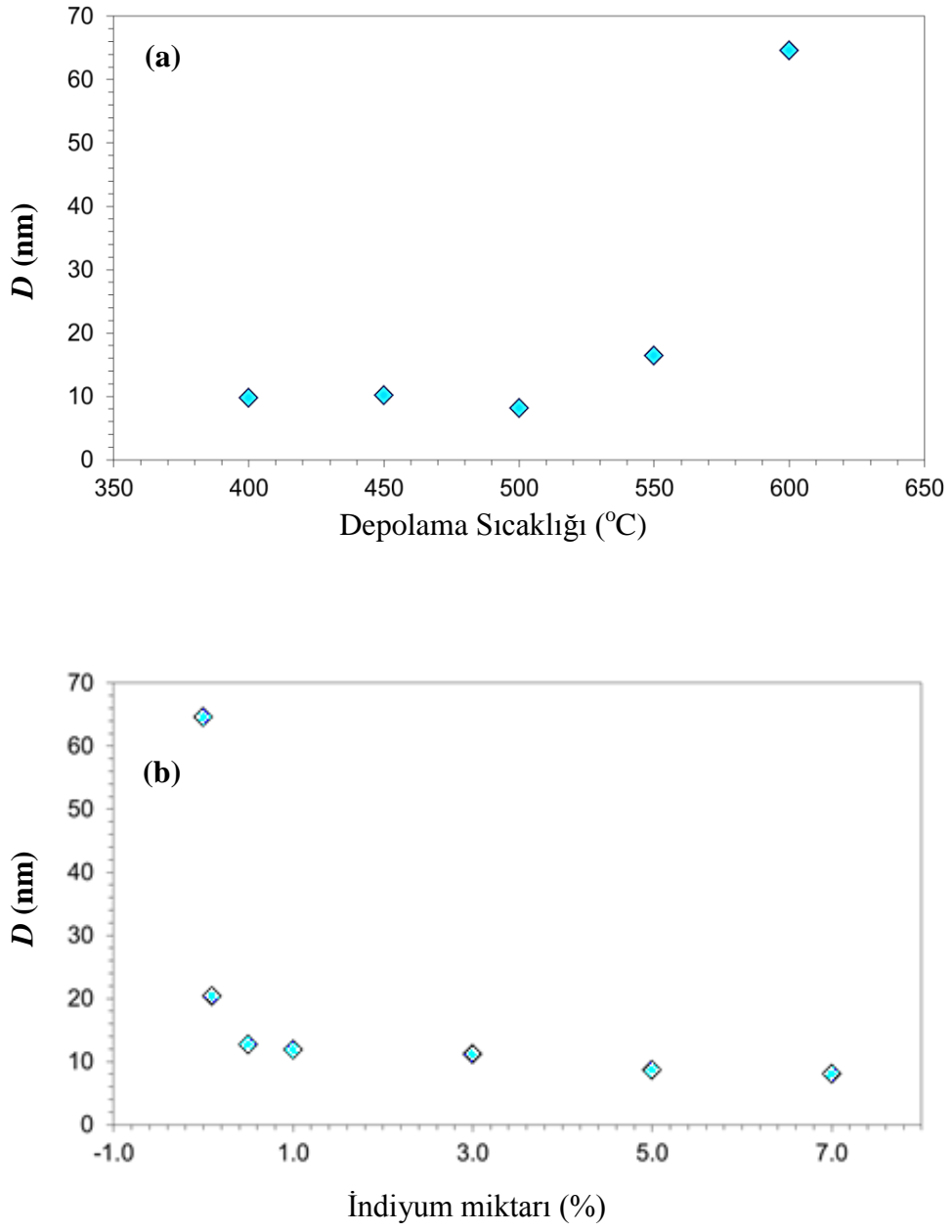


Şekil 3.6. 600°C’de elde edilen katkısız ve In katkılı SnO₂ filmlerinin x-ışını kırınım desenleri (Cağlar ve Atar, 2012)

Filmlerin kristalleşme seviyelerini öğrenmek için tercihli yönelimleri kullanılarak tanecik boyutları hesaplanmıştır. Elde edilen katkısız ve In katkılı SnO₂ filmlerinin (110) tercihli yönelimli pikleri kullanılarak tanecik boyutları aşağıda verilen Scherrer eşitliği ile hesaplanır (Cullity ve Stock, 2001).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

Burada D , kristalin tanecik boyutu; k , sabit bir değer (0,9); λ , gönderilen x-ışınının dalga boyu; β , yarı pik genişliği (FWHM) ve θ , pikin maksimum değerine karşılık gelen açığı gösterir. Denklem (3.2)'de verilen Scherrer formülü ile hesaplanan kristal tanecik boyutlarının sıcaklık ve In katkı miktarı ile değişimi Şekil 3.7.a ve b'de gösterilmiştir. Şekil 3.7.a'yı incelediğimizde filmlerin depolama sıcaklığı artışı ile birlikte tanecik boyutunun da arttığı görülmektedir. En büyük tanecik boyutu 62 nm ile 600°C'de elde edilen SnO₂ filminde görülmektedir. Sıcaklık artışına bağlı olarak kırınım pikinin şiddetindeki ve tanecik boyutundaki artış SnO₂ filmlerinin kristal kalitesinin arttığını doğrulamaktadır. Tanecik boyutundaki bu artış FESEM sonuçları ile de doğrulanmaktadır. Bu sonuç iki şekilde açıklanabilmektedir. İlk olarak sıcaklık artışı atomların mobilitesini yani hareket kabiliyetlerini artırmaktadır ve bu sayede atomlar daha yüksek enerjili konumlara ulaşabilmektedirler. İkinci olarak ise sıcaklık artışı ile birlikte SnO₂ filmlerindeki dislokasyonlar ve boşluklar gibi kristalografik kusurların yoğunluğu hızla azalmaktadır. In katkı miktarının kristallerin tanecik boyutuna etkisi Şekil 3.7.b'de gösterilmiştir. Filmlerin In katkı miktarının artışı ile birlikte tanecik boyutunun azaldığı görülmektedir. Bu sonuç filmin kristal kalitesinin bozulduğunu göstermektedir. Bunun sebebi; katkı maddesi ile kalay iyonları arasındaki boyut farkının, gerilmelerin oluşumuna sebep olması ve yüksek katkı konsantrasyonlarında hem Sn iyonları ile yer değiştiren In iyonlarının, hem de örgü içerisinde ara durumlara sıkışan In atomlarının kristal yapıda meydana getirdikleri kusurlardır. Tanecik boyutundaki bu azalma FESEM sonuçları ile de doğrulanmaktadır (Caglar ve Atar, 2012).



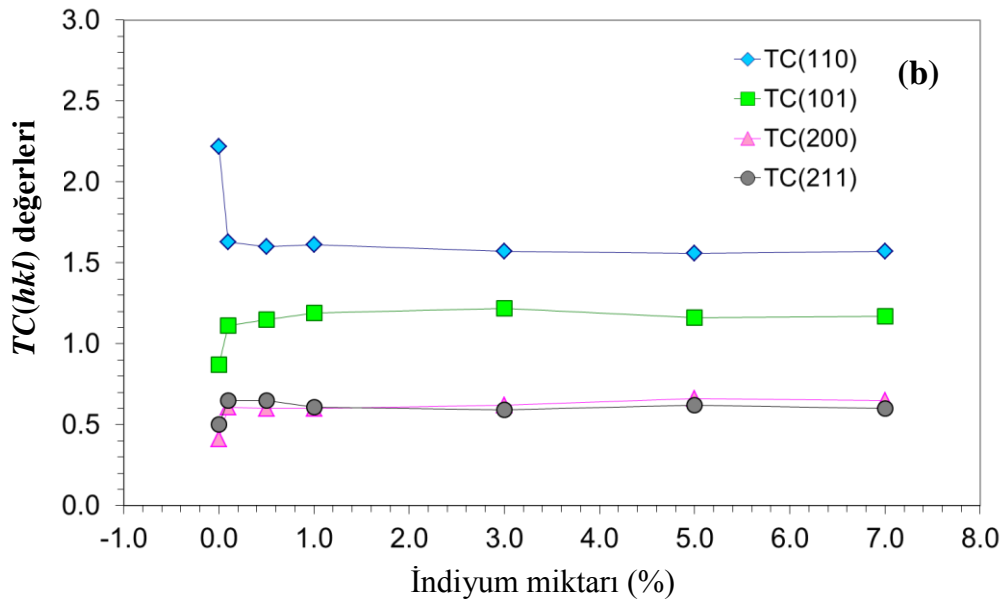
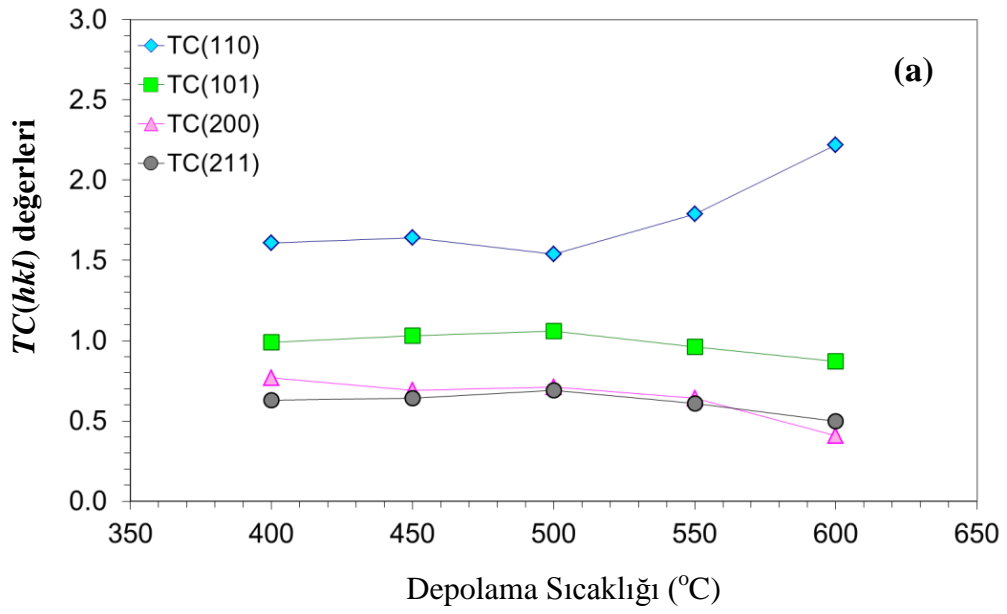
Şekil 3.7. Elde edilen SnO₂ filmlerinin tanecik boyutunun (a) depolama sıcaklığı ve (b) % In miktarı ile değişimi (Cağlar ve Atar, 2012)

Kristalin tercihli yönelimini belirlemek için yapılanma katsayısı TC (texture coefficient) kullanılır. TC ; tercihli yönelimin hangi düzlemde olduğu hakkında bilgi verir. Yapılanma katsayısı $TC(hkl)$,

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum_N I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (3.3)$$

denklemini yardımıyla hesaplanır. Burada $I(hkl)$, (hkl) düzleminin ölçülen şiddeti, $I_0(hkl)$, JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) kartlarındaki (hkl) düzleminin standart şiddeti ve N , kırınım piklerinin sayısıdır (Moon ve ark. 2000; Nasser ve ark. 1988; Kaneko ve ark. 2001). Hesaplanan TC değeri, filmin maksimum tercihli yöneliminin değerini verir. Tercihli yönelimdeki artış düzlemdeki taneciklerin sayısındaki artış ile ilgilidir. Elde edilen filmlerin TC değerleri, Denklem (3.3)'ten hesaplanmıştır. Dört ana kırınım piki (110), (101), (200) ve (211) için hesaplanan TC değerlerinin depolama sıcaklığı ve In katkı miktarı ile değişimi Şekil 3.8a ve b'de verilmiştir. En yüksek TC değeri 600°C depolama sıcaklığında elde edilen katkısız SnO₂ filmi için (110) düzleminde. Şekil 3.8a'da SnO₂ filmlerinin yapılanmasının artan sıcaklıkla birlikte (110) düzlemi boyunca arttığı görülmektedir. Şekil 3.8.b'ye bakacak olursak, SnO₂ filmlerinin yapılanmasının artan In miktarı ile birlikte (110) düzleminde azaldığı görülmektedir. Diğer düzlemlerin yapılanmasının ise arttığı görülmektedir.

Bütün filmler (110) tercihli yönelimine sahiptir ve her bir film için en yüksek TC değerleri (110) yönelimine aittir. Depolama sıcaklığı arttırıldığında, $TC(110)$ değeri artıp, diğer $TC(101)$, $TC(200)$ ve $TC(211)$ değerleri azalmıştır. Ve $TC(110)$ maksimum değerine 600°C'de ulaşmıştır. Yapıya In'un girmesi ile birlikte $TC(110)$ değerinde azalma ve diğer TC değerlerinde ise artış gözlenmiştir. Fakat bu artış $TC(101)$, $TC(200)$ ve $TC(211)$ değerlerinde çok büyük bir değişime neden olmamıştır (Cağlar ve Atar, 2012).



Şekil 3.8. Elde edilen SnO₂ filmlerinin (110), (101), (200) ve (211) düzlemlerinin TC değerlerinin (a) depolama sıcaklığı ve (b) % In miktarı ile değişimi (Cağlar ve Atar, 2012)

Tetragonal yapı için örgü sabitleri (a ve c) ise aşağıdaki denklemden hesaplanmıştır (Cullity ve Stock, 2001);

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.4)$$

Hesaplanan a ve c değerleri Çizelge 3.1.'de verilmiştir. a_{110} ve c_{200} değerleri (110) ve (200) XRD piklerinden, $c_{101-110}$ ve $c_{101-200}$ değerleri ise (101), (110) ve (200) XRD piklerinden hesaplanmıştır. Literatürde tetragonal SnO₂ için örgü sabitleri $a = 4,7382 \text{ \AA}$ ve $c = 3,1871 \text{ \AA}$ dir. Denklem (3.4)'ten hesaplanan örgü sabiti değerleri, SnO₂ ye ait JCPDS kartındaki (kart no:041–1445) değerler ile uyum içindedir. In katkılı SnO₂ filmlerin örgü sabitleri, katkısız SnO₂ filmlerinkinden daha büyüktür. Bu sonuç Sn⁴⁺ ile In³⁺ un yer değiştirmesini gösterir. Çünkü In³⁺ atomlarının boyutu (0,84 \AA) Sn⁴⁺ atomlarınıninkinden (0,71 \AA) daha büyüktür. Bu nedenle, bu sonuç kalay iyonları ile indiyum iyonlarının yer değiştirmesine bağlanabilir ve SnO₂'nin büyümesinin bastırıldığını gösterir (Cağlar ve Atar, 2012).

Çizelge 3.1. Elde edilen katkısız ve In katkılı SnO₂ filmlerinin örgü parametreleri (Cağlar ve Atar, 2012)

Film	a_{110}	a_{200}	Δa	$c_{101-110}$	$c_{101-200}$	Δc
SnO ₂ : 400°C	4,7571	4,7517	0,0054	3,2147	3,2164	-0,0017
SnO ₂ : 450°C	4,7493	4,7496	-0,0003	3,1944	3,1943	0,0001
SnO ₂ : 500°C	4,7546	4,7572	-0,0026	3,1934	3,1926	0,0008
SnO ₂ : 550°C	4,7438	4,7472	-0,0034	3,1909	3,1898	0,0011
SnO ₂ : 600°C	4,7436	4,7445	-0,0009	3,1888	3,1885	0,0003
SnO ₂ : In 0,1%	4,7471	4,7475	-0,0004	3,1886	3,1885	0,0001
SnO ₂ : In 0,5%	4,7485	4,7538	-0,0053	3,1889	3,1873	0,0016
SnO ₂ : In 1%	4,7478	4,7470	0,0008	3,1924	3,1927	-0,0003
SnO ₂ : In 3%	4,7513	4,7530	-0,0017	3,1928	3,1922	0,0006
SnO ₂ : In 5%	4,7583	4,7552	0,0031	3,1925	3,1934	-0,0009
SnO ₂ : In 7%	4,7607	4,7386	0,0221	3,1949	3,2017	-0,0068
SnO ₂ : In 10%	4,8051	—	—	3,1901	—	—

4. KATKISIZ ve In KATKILI SnO₂ FİMLERİNİN TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU GÖRÜNTÜLERİ

4.1. Giriş

Malzemelerin fiziksel özellikleri incelenirken, yapısal ve yüzeysel özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu yüzden malzemelerin analizinde kullanılmak üzere pek çok inceleme yöntemi geliştirilmiştir.

E. Ruska ve M. Kroll tarafından 1931 yılında ilk elektron mikroskobu icat edilmiş ve o zamandan beri birçok elektron mikroskobu geliştirilmiştir. Geliştirilen mikroskoplar arasında en önemlilerinden biri taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM)'dur. SEM yüksek enerjili elektronların malzeme yüzeyi ile etkileşmesi sonucu oluşan elektriksel ve optik sinyalleri kullanarak yüksek çözünürlükte görüntü elde edilen bir mikroskoptur. Yüksek büyütme, yüksek derinliğine ayırma gücü, yüksek çözünürlük ile üç boyutlu görüntü elde etmemizi olanaklı kılar.

Bu çalışmada üretilen katkısız ve In katkılı SnO₂ filmlerin yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinmek için ZEISS Ultraplus model, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM) kullanılmıştır (Şekil 4.1).



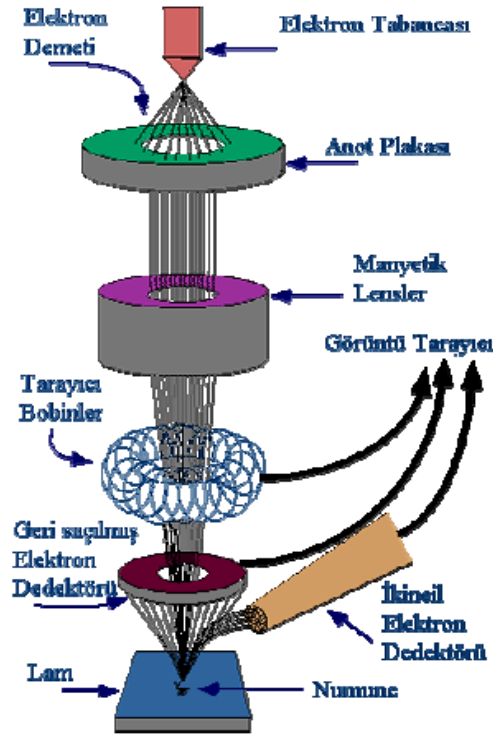
Şekil 4.1. Zeiss Ultraplus alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM)

4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması ve bu elektron demetiyle numune yüzeyinin taranması prensibiyle çalışır. Bu sırada elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkiler uygun algılayıcılarda toplanır ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılır. Son olarak bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilir (Gül, 2002; Bilgen,2008).

Taramalı elektron mikroskobu optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Şekil 4.2). Optik kolon; elektron kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot tabakası, demeti toplamak ve yönlendirmekte kullanılan objektif mercekler, demet çapını sınırlandırmakta kullanılan açıklıklar ve numune yüzeyini taraması için demeti uygun şekilde saptıran tarama bobinlerinden oluşur. Optik kolonun alt kısmında numune hücresi bulunmaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik

kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışmaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

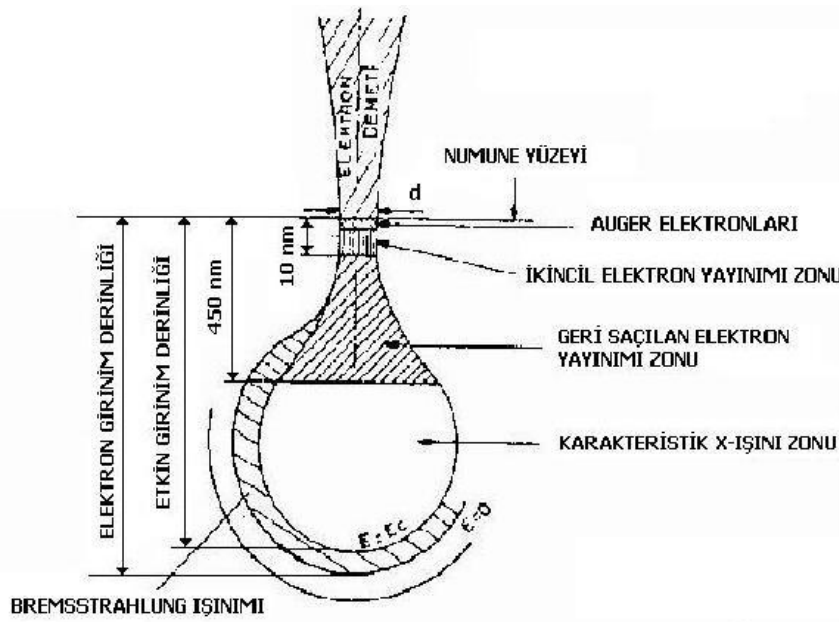


Şekil 4.2. Taramalı elektron mikroskobunun şematik yapısı

4.2.1. Demet numune etkileşimi

Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim sonuçları Şekil 4.3' te şematik olarak gösterilmektedir. Bu girişim hacmi su damlası görünümü olarak tanımlanır. Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine

doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (seconder electrons) olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır.



Şekil 4.3. Elektron demeti ile numune etkileşimi

Ayrıca numune atomları ile elektron demeti arasında inelastik girişimler sonucu numunede karakteristik x-ışınları ve sürekli ışımlar da meydana gelmektedir. Karakteristik ışımlar, dalga boyu veya enerji dağılımlı x-ışını analitik sistemlerde değerlendirildiğinde, numunenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi vermektedir.

Numune üzerine odaklanan elektron demeti, numune atomları ile ayrıca elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu girişimlerde demet elektronları, numune atomlarının çekirdeğinin çekim kuvveti ile saptırılarak numune yüzeyinden geri saçılmaktadır. Bu elektronlar geri saçılmış (back scattered) elektronlar olarak

tanımlanır. Geri saçılmış elektron miktarı, numunenin atom numarasıyla orantılıdır. Bu nedenle geri saçılmış elektron görüntüsü özellikle çok fazlı sistemlerde atom numarası farkına dayanan kontrast içerir. Geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlara göre numune yüzeyinin daha derin bölgesinden geldiği için görüntünün ayırım gücü düşüktür (Anonim, 2013).

SEM’de gönderilen elektron demetinin örneğe çarpmasının ardından birçok foton ve elektron salınımı gerçekleşir. Bunlar Çizelge 4.1’deki gibi sıralanabilir:

Çizelge 4.1. SEM ile materyalden elde edilen salınımlar ve sağladıkları bilgi (Bilgen, 2008)

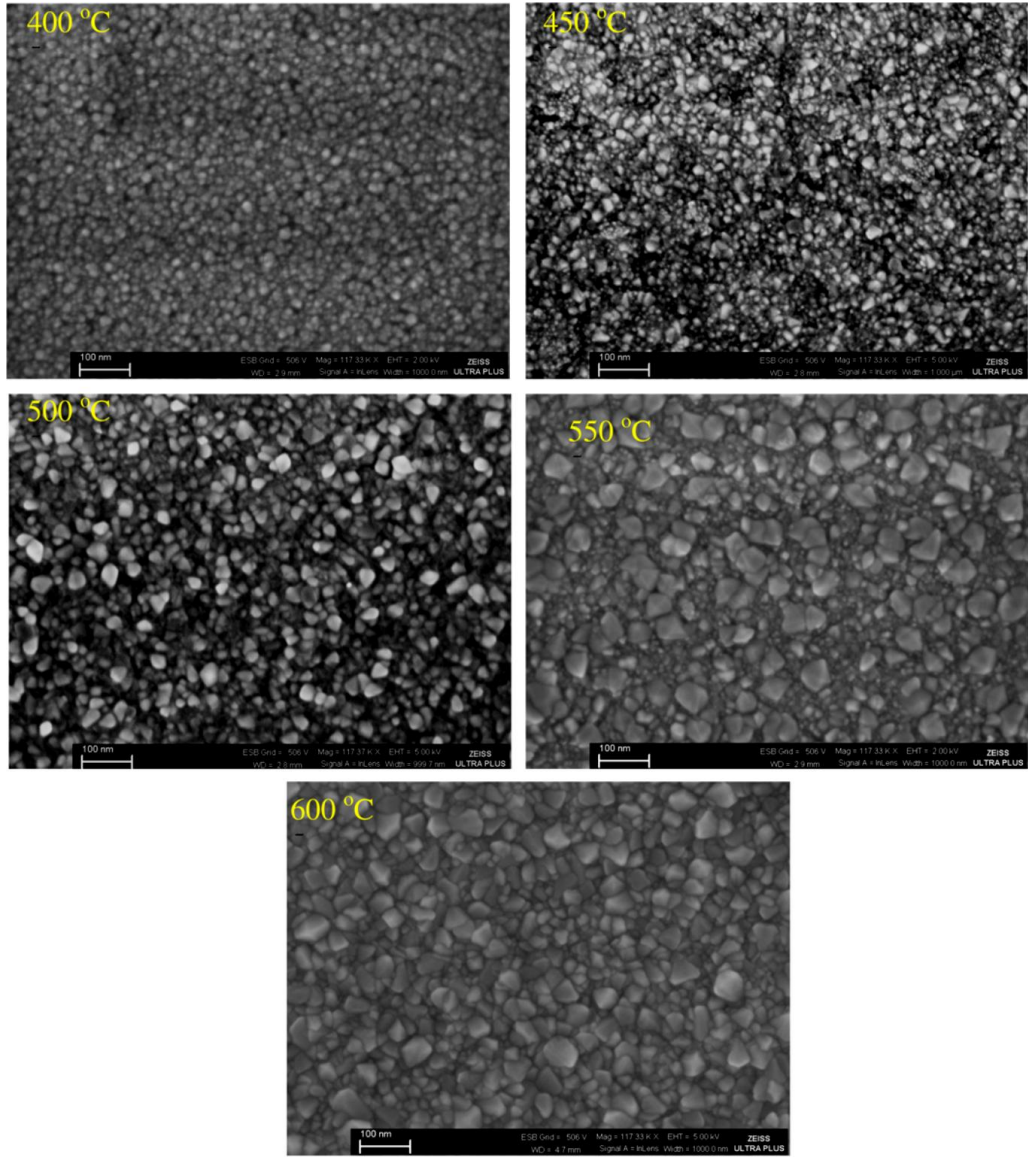
Salınım	Sağladığı Bilgi
X-Işınları	Örneğin bütün hacmindeki atomik kompozisyon hakkında bilgi verir
Auger Elektronlar	Yüzeydeki atomik kompozisyon hakkında bilgi verir
Birincil Geri Saçılan Elektronlar	Atom numarası ve topolojik bilgi sağlar
Katot Işıması	Elektriksel bilgi sağlar
İkincil Elektronlar	Topolojik bilgi sağlar
Örnek Akımı	Elektriksel bilgi sağlar

SEM’ de elde edilen yüzey görüntülerinde seçilen bir bölge için elemental analiz enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi (EDS) kullanılarak yapılır. Numunenin yüzeyine yüksek enerjili elektronlar çarptığında bu çarpışmalardan dolayı, numune yüzeyinden bazı elektronlar kopar. Eğer bu elektronlar içteki (çekirdeğe yakın) orbitallerden koparılmışlarsa, atomlar kararlılıklarını kaybederler. Tekrar kararlı hale gelebilmek için dış orbitallerdeki elektronlar iç orbitallerdeki boşlukları doldururlar. Dış orbitallerdeki elektronların enerjileri iç orbitallerdeki elektronların enerjilerinden daha yüksek olduğu için, dış orbital elektronları iç orbitalleri doldururken belli bir miktar enerji kaybetmek zorundadırlar. Bu kaybedilen enerji x-ışını şeklinde ortaya çıkar. Ortaya çıkan x-ışınlarının enerjisi ve dalga boyu sadece atomla ilgili olmayıp, o atomun alışverişte bulunan orbitalleri ile ilgili karakteristik bir özelliktir. Bu şekilde malzemenin hem yüzey

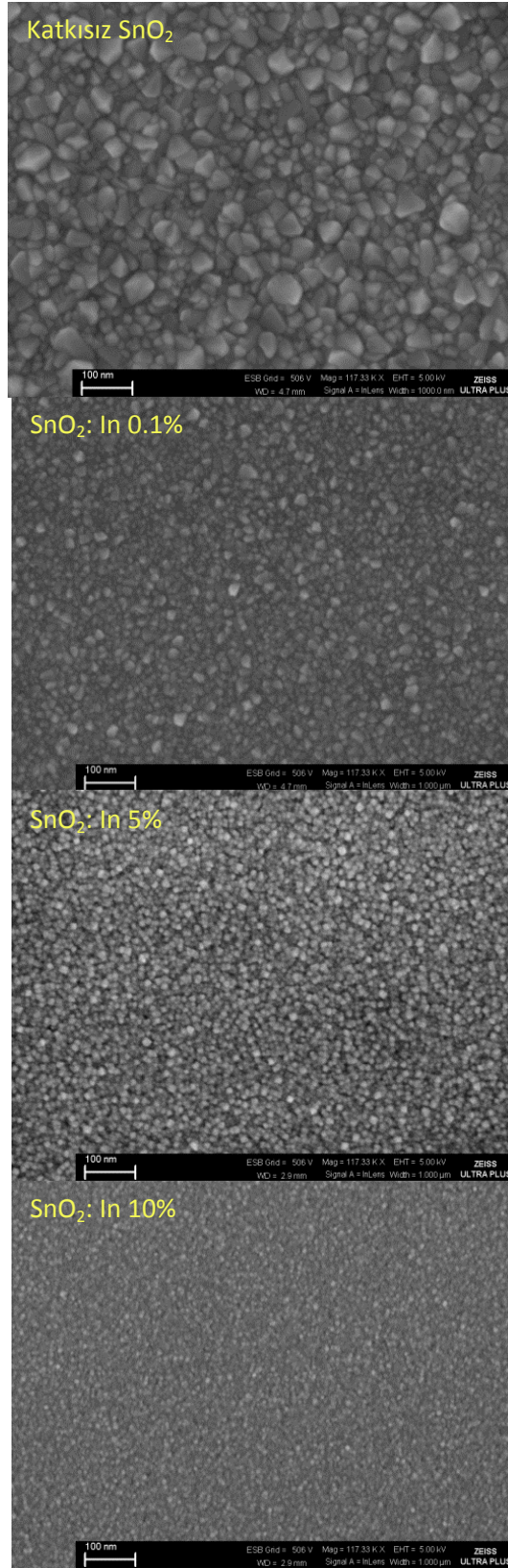
görüntüsü elde edilebilir hem de elemental analizi yapılabilir. EDS mikroanaliz sistemi x-ışınlarını toplayan, onları enerjilerine göre sınıflandıran, grafiklerini çizen ve bu enerji dağılımındaki piklerin hangi elementlere ait olduklarını belirleyen bir sistemdir (Goldstein ve Yakowitz, 1975).

4.3. SnO₂ Filmlerinin FESEM Görüntüleri ve EDS Analiz Sonuçları

Şekil 4.4'te farklı depolama sıcaklıklarında elde edilen SnO₂ filmlerinin aynı büyütmelelerdeki FESEM görüntüleri yer almaktadır. Görüntüleri incelediğimizde gözeneksiz, düzgün, pürüzsüz ve küçük taneli mikro yapı açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca sıcaklık artışı ile birlikte artan tanecik boyutu da net bir şekilde görülmektedir. SEM görüntülerinden düşük sıcaklıkta elde edilmiş olan filmlerin küçük taneciklere sahip olduğunu (10-20 nm), yüksek sıcaklıklarda elde edilmiş filmlerin ise taneciklerinin daha da büyüdüğü ve tanecik boyutunun arttığı (30-60 nm) görülebilmektedir. Sıcaklık artışı ile birlikte taneciklerin yüzeye daha iyi tutunmasından dolayı tetragonal yapının daha iyi oluştuğu net bir şekilde görülebilmektedir. Bu sonuçlar XRD sonuçları ile de uyumludur. Şekil 4.5'te aynı depolama sıcaklığında katkısız ve farklı In katkı oranlarında (%0,1, %5 ve %10) elde edilen SnO₂ filmlerinin aynı büyütmelelerdeki FESEM görüntüleri yer almaktadır. SnO₂ filmlerindeki In katkı miktarının artışı, filmlerin kristal boyutunda azalmaya neden olmuştur. In katkı miktarı artması ile kristal boyutu azalırken, aynı zamanda daha yoğun ve pürüzsüz bir yüzeyin elde edildiği görülmektedir. Kristal boyutundaki azalma XRD sonuçları ile de doğrulanmaktadır (Caglar ve Atar, 2012).

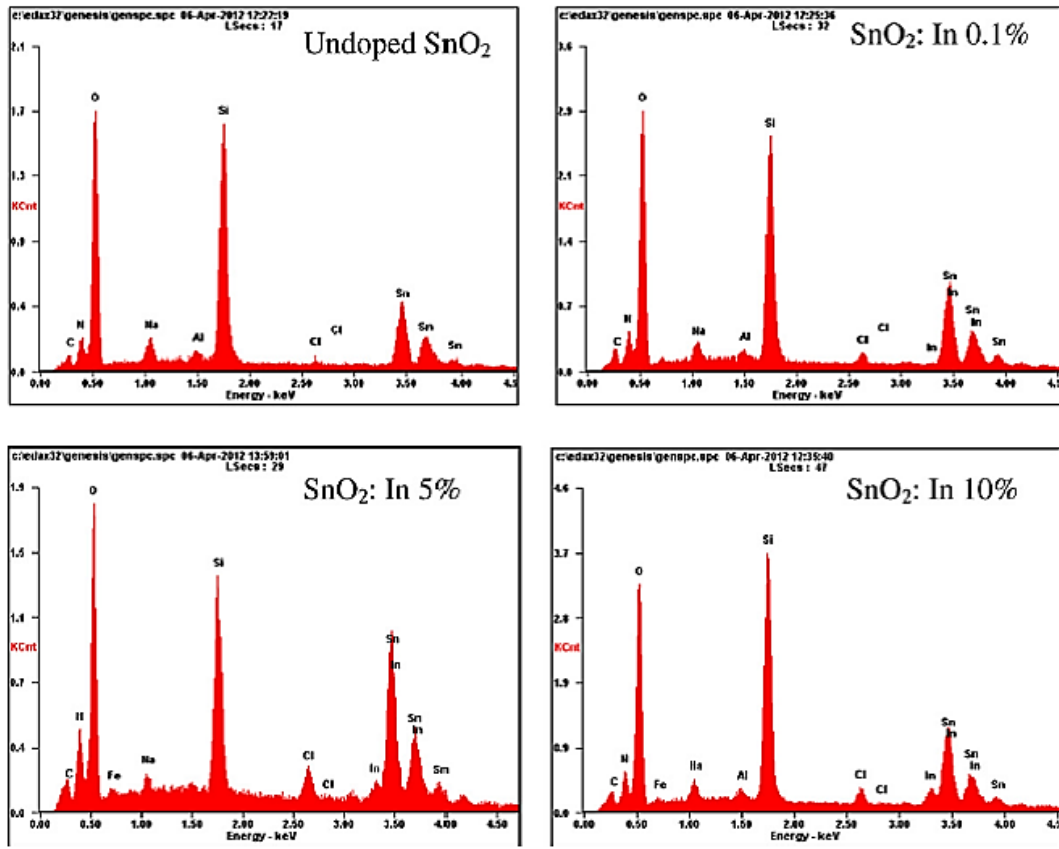


Şekil 4.4. Farklı sıcaklıklarda elde edilmiş katkısız SnO₂ filmlerinin FESEM görüntüleri (Çağlar ve Atar, 2012)



Şekil 4.5. 600°C de elde edilmiş katkısız ve In katkılı SnO₂ filmlerinin FESEM görüntüleri (Çaglar ve Atar, 2012)

Filmlerin elemental bileşimi EDS analizi ile doğrulanmıştır. Elde edilen In katkılı SnO₂ filmlerinin EDS spektrumları Şekil 4.6'da verilmiştir. Sn ve O elementlerinin varlığı bu spektrumlardan görülebilir. Spektrumda gözlemlenen Si, Na, Cl vb. diğer elementlerin borofloat alttaştan geldiği düşünülmektedir. Şekil 4.6'da görülen In piki, SnO₂ filmindeki In varlığını doğrulamaktadır. Bu spektrumlar sayesinde beklenen elementlerin elde edilen filmlerdeki varlığı tespit edilebilmektedir (Cağlar ve Atar, 2012).



Şekil 4.6. 600°C de elde edilmiş katkısız ve In katkılı SnO₂ filmlerinin EDS spektrumları (Cağlar ve Atar, 2012)

5. KATKISIZ ve In KATKILI SnO₂ FİMLERİNİN TEMEL ABSORPSİYON SPEKTRUMLARI

5.1. Giriş

Bir yarıiletken üzerine foton gönderildiğinde; atomların elektronları ile fotonların etkileşmesi sonucu soğurma (absorpsiyon), geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi bazı optik olaylar meydana gelir (Askeland, 1998). Işık bir madde ile karşılaştığında maddeyi geçebilir, madde üzerine dik gelmiyorsa kırılabilir, yansiyabilir, saçılabilir veya absorplanabilir (Skoog ve ark. 1998). Bir kristal düzlemine gelen elektromanyetik dalganın kristalde bulunan elektriksel yüklerle etkileşmesi sonucu enerji kaybına uğraması “absorpsiyon” olarak adlandırılır.

Yarıiletkenlerin bant yapılarını belirlemek için kullanılan en yaygın ve basit yöntem optik absorpsiyon yöntemidir. Yarıiletkende absorpsiyon olayı dört şekilde olur. Birincisi, valans bandında bulunan bir elektronun bir fotonu absorplayarak iletim bandına geçmesi ile oluşan absorpsiyon olayıdır. Buna temel absorpsiyon denir. İkincisi, yasak enerji aralığında bulunan eksitonların fotonlar tarafından uyarılarak iletim bandına geçmesi olayı, üçüncüsü valans bandındaki holler ile iletkenlik bandındaki serbest elektronların fotonlar tarafından uyarılarak daha yüksek enerjili durumlara yükselmesi ve dördüncüsü de katkı atomlarının fotonlar tarafından uyarılması olayıdır (Rudden ve Wilson, 1980).

Bir yarıiletkenin geçirgenliği, absorbansı, absorpsiyon katsayısı, yansıma katsayısı, kırılma indisi ve dielektrik sabiti gibi bazı optik parametreleri hakkında absorpsiyon spektrumuna bakılarak bilgi edinilebilir. Kalınlığı x olan bir materyal üzerine elektromagnetik dalga etki ettiğinde, absorpsiyon;

$$I=I_0e^{-\alpha x} \quad (5.1)$$

Bağıntısı ile verilmektedir. Burada;

I_0 , materyale gelen elektromagnetik dalganın şiddeti

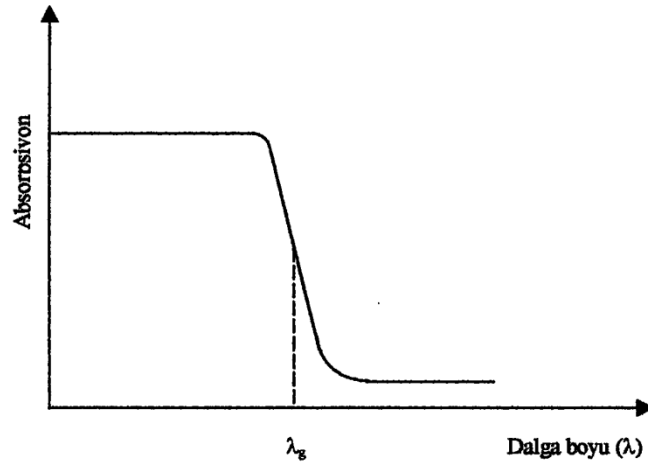
I , x kalınlıklı materyalden geçen elektromagnetik dalganın şiddeti

α , lineer absorpsiyon katsayısı

olarak tanımlanır. Denklem 5.1'den de anlaşıldığı üzere lineer absorpsiyon katsayısı α , gelen elektromagnetik dalganın dalga boyuna ve materyalin yapısına bağlıdır. Lineer absorpsiyon katsayısı büyüdükçe materyali geçen ışın şiddeti de o derece azalacaktır. Absorpsiyon, materyalin kalınlığı ve absorpsiyon katsayısı ile doğru orantılıdır.

5.2. Temel Absorpsiyon Olayı

Temel absorpsiyon olayı, yarıiletken üzerine gelen fotonların valans bandındaki elektronlar tarafından soğurulması ile valans bandındaki bu elektronların uyarılarak iletim bandına geçmeleri sonucu meydana gelir. Bu olayda, yasak enerji aralığındaki enerjiye denk enerjili ışınlarda yarıiletken çok hızlı absorpsiyon yapar (Altıokka, 2003).



Şekil 5.1. Bir yarıiletkente temel absorpsiyon spektrumu

Şekil 5.1'de yarıiletkenin absorpsiyonu şematik olarak gösterilmiştir. Yarıiletkenler düşük frekans ve büyük dalga boylu ışınları absorplamazlar. Çünkü

yüksek dalga boylu ışınların enerjileri düşüktür ve valans bandındaki elektronların iletim bandına geçmeleri için gerekli olan enerjiyi sağlayamazlar. Burada; λ_g değeri gelen ışının absorplanabilmesi için gerekli dalga boyu sınırıdır. λ_g değerinden büyük ışınlarda yani düşük enerjili ışınlarda yarıiletken absorplama yapamamıştır. Gelen ışının dalga boyu λ_g değerine ulaştığında yarıiletkenin absorpsiyonu keskin bir şekilde artmış ve absorpsiyon belli bir değere ulaştıktan sonra o değerde sabit kalmıştır. λ_g değerinden düşük dalga boylarında yani gittikçe artan enerjili ışınlarda absorpsiyon artmaz ve sabit kalır. Çünkü bu değerden sonra absorpsiyonun artması için gelen fotonun sayısının artması gerekmektedir. Enerji artışı foton sayısını arttıramayacağı için absorpsiyon sabit kalır.

Absorpsiyon olayında, yarıiletken malzeme üzerine gelen bir foton enerjisi, yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya daha büyük olduğunda, yarıiletkenin değerlik bandındaki bir elektron bu fotonu soğurur ve elektron değerlik bandından iletim bandına geçer. Bu geçişin ardından elektron ardında bir hol bırakır ve böylece elektron-hol çifti oluşturulur. Temel absorpsiyon olayında frekansı ν olan bir fotonun enerjisi $h\nu$ olmak üzere ($h\nu \geq E_g$);

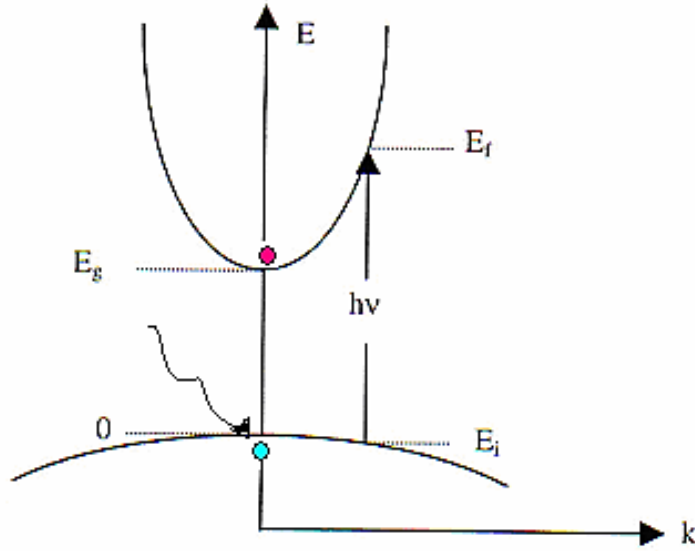
$$E_g \leq \frac{hc}{\lambda_g} \quad (5.2)$$

şeklinde verilir. Burada λ_g , fotonun dalga boyunu; E_g , yarıiletkenin yasak enerji aralığını; h , Planck sabitini ve c ise ışık hızını ifade etmektedir. Bu dalga boyu değerinden daha küçük dalga boylu fotonlar yarıiletken tarafından soğurulurken, daha büyük dalga boylu fotonlar soğrulmadan geçerler (Bedeaux, 2001; Mott, 1971). Yani küçük dalga boylarında kuvvetli bir soğurucu, büyük dalga boylarında hemen hemen geçirgen özellik gösterir. Bu iki bölgeyi ayıran sınır temel absorpsiyon sınırı olarak adlandırılır. Yarıiletkenlere temel absorpsiyon sınırında doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki tür geçiş olayı vardır.

5.2.1. Doğrudan bant geçişi

Doğrudan bant yapılı yarıiletkenlerde, yarıiletkenin valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu enerji-momentum uzayında aynı \vec{k}

(dalga vektörü) değerinde ise ($\Delta\vec{k} = 0$) geçişler doğrudan olmaktadır. Şekil 5.2' de bu geçiş görülmektedir. Bu durumda valans bandındaki elektron, \vec{k} değerinde değişiklik olmadan bir foton soğurur ve aldığı enerjiyle iletim bandına atlar.



Şekil 5.2. Yarıiletkende doğrudan bant geçişinin şematik gösterimi

Valans bandından iletim bandına olan doğrudan bant geçişi Şekil 5.2'de görülmektedir. Şekle göre E_i yarıiletkende ilk durum enerji seviyesini; E_f yarıiletkende son durum enerji seviyesini göstermektedir. E_i ile E_f arasındaki bağıntı ise,

$$E_f = h\nu - E_i \quad (5.3)$$

ile verilmektedir.

Parabolik bantlarda,

$$E_f - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (5.4)$$

ve

$$E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (5.5)$$

ile verilir. Burada m_e^* elektronun etkin kütlelerini; m_h^* holün etkin kütlelerini göstermektedir. Denklem (5.4) ve denklem (5.5)'i denklem (5.3)'te yerine yazarsak,

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (5.6)$$

bağıntısı elde edilir. Doğrudan geçişlerde eksiton oluşumu veya elektron-hol etkileşimi dikkate alınmazsa absorpsiyon katsayısı α , gelen fotonun enerjisine,

$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^n \quad (5.7)$$

ifadesi ile bağlıdır. Burada A^* sabiti,

$$A^* \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{nch^2 m_e^*} \quad (5.8)$$

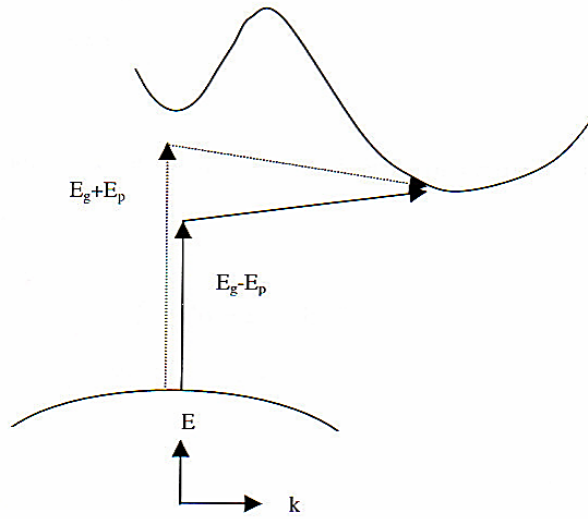
bağıntısı ile verilir. Doğrudan bant geçişinde α ile $h\nu$ arasındaki bağıntı,

$$ch\nu \approx (h\nu - E_g)^n \quad (5.9)$$

ile verilir. Burada n , 1/2 (izinli geçiş) veya 3/2 (yasaklı geçiş) değerlerini alabilen bir sabittir. Ayrıca (5.9)'da $ch\nu$ 'yü sıfır yapan değer yarıiletkenin yasak enerji aralığını vermektedir (Pankove 1971; Mott ve Davis 1971).

5.2.2. Dolaylı bant geçişi

Dolaylı bant geçişlerinde iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı \vec{k} değerine karşı gelmiyorlarsa bu geçişlere dolaylı bant geçişi denir. Şekil 5.3'te bu geçiş gösterilmektedir. Bu tür geçişler foton absorpsiyonunun yanı sıra fonon absorplanması veya fonon yaratılmasıyla gerçekleşmektedir. Bunun nedeni ise elektron geçişi sırasında oluşan hol ve elektronun k değerleri birbirinden farklı olmasıdır.



Şekil 5.3. Yarıiletkende dolaylı bant geçişinin şematik gösterimi

Doğrudan geçişlerde enerji korunur fakat momentum korunumu için bir fononun emisyonu veya absorpsiyonu gereklidir. Bu iki geçiş,

$$h\nu = E_f - E_i + E_p \quad (\text{Fononun emisyonu durumunda}) \quad (5.10)$$

$$h\nu = E_f - E_i - E_p \quad (\text{Fononun absorpsiyonu durumunda}) \quad (5.11)$$

bağıntıları ile verilir. Burada E_p , fonon enerjisidir.

Fonon absorpsiyonlu geçiş için absorpsiyon katsayısı $h\nu > (E_g - E_p)$ için,

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^n}{\exp\left[\frac{E_p}{kT}\right] - 1} \quad (5.12)$$

ile verilir. Fonon emisyonlu geçiş için absorpsiyon katsayısı $h\nu > (E_g + E_p)$ için,

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^n}{1 - \exp\left[-\frac{E_p}{kT}\right]} \quad (5.13)$$

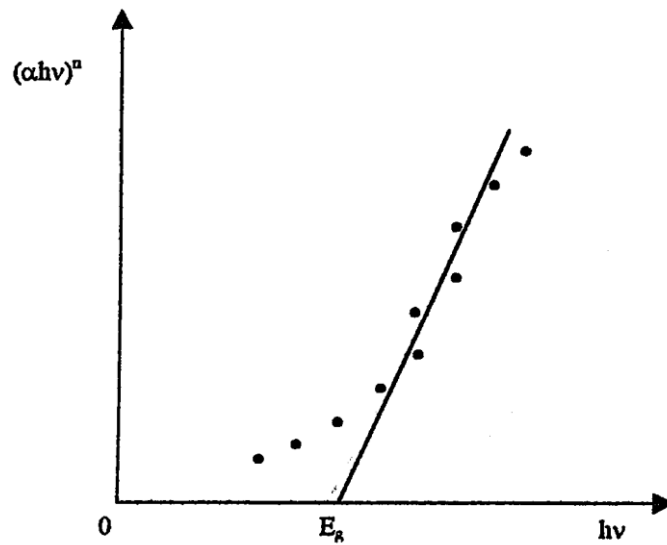
ile verilir. Hem fonon emisyonu hem de fonon absorpsiyonu olduğu zaman α ile ν arasındaki bağıntı,

$$\alpha h\nu \approx \frac{(h\nu - E_g + E_p)^n}{\exp\left[\frac{E_p}{kT}\right] - 1} + \frac{(h\nu - E_g - E_p)^n}{1 - \exp\left[-\frac{E_p}{kT}\right]} \quad (5.14)$$

ile verilir. Burada n , dolaylı bant geçişli bir yarıiletken için 2 (izinli geçiş) veya 3 (yasaklı geçiş) değerlerini alabilen bir sabiti göstermektedir (Pankove, 1971; Mott ve Davis, 1971).

5.3. Katkısız ve In Katkılı SnO₂ Filmlerinin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları

Yarıiletken malzemelerin optik ölçüm sonuçlarından biri de yasak enerji aralığının belirlenebilmesidir. Katkısız ve In katkılı SnO₂ filmlerinin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinde optik absorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem kullanılarak $(\alpha h\nu)^n$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişim grafiği çizilir (Şekil 5.4).



Şekil 5.4. Bir yarıiletkenin absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden, yasak enerji aralığının belirlenmesi

Bu grafiğin lineer kısmının doğrultusunun, $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^n = 0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri yarıiletkenin yasak enerji aralığı değerini vermektedir. n değeri 2 ise materyal doğrudan bant aralığına sahip, n değeri $\frac{1}{2}$ ise materyal dolaylı bant aralığına sahiptir.

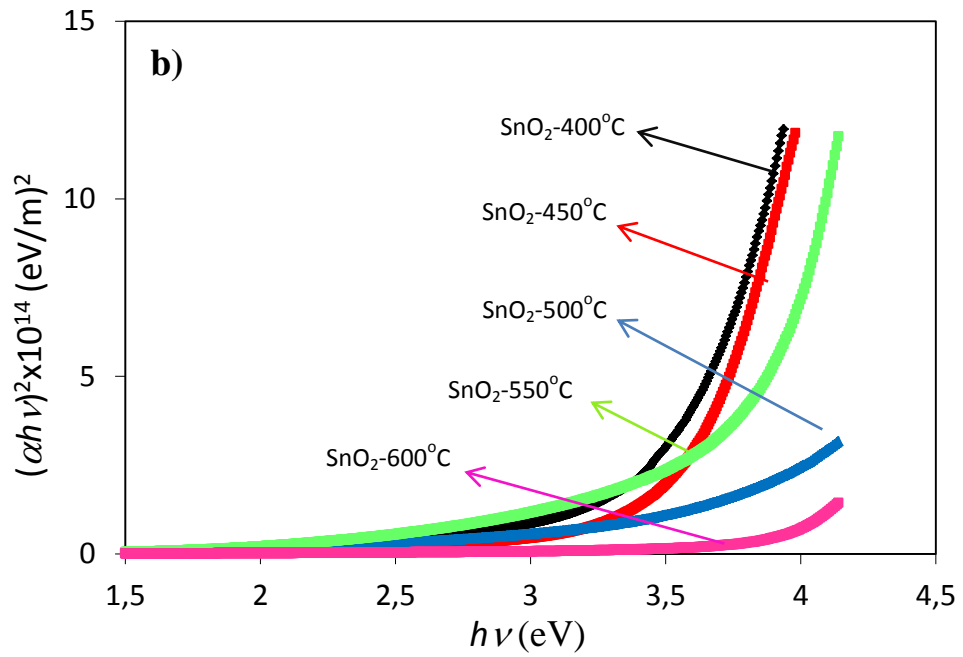
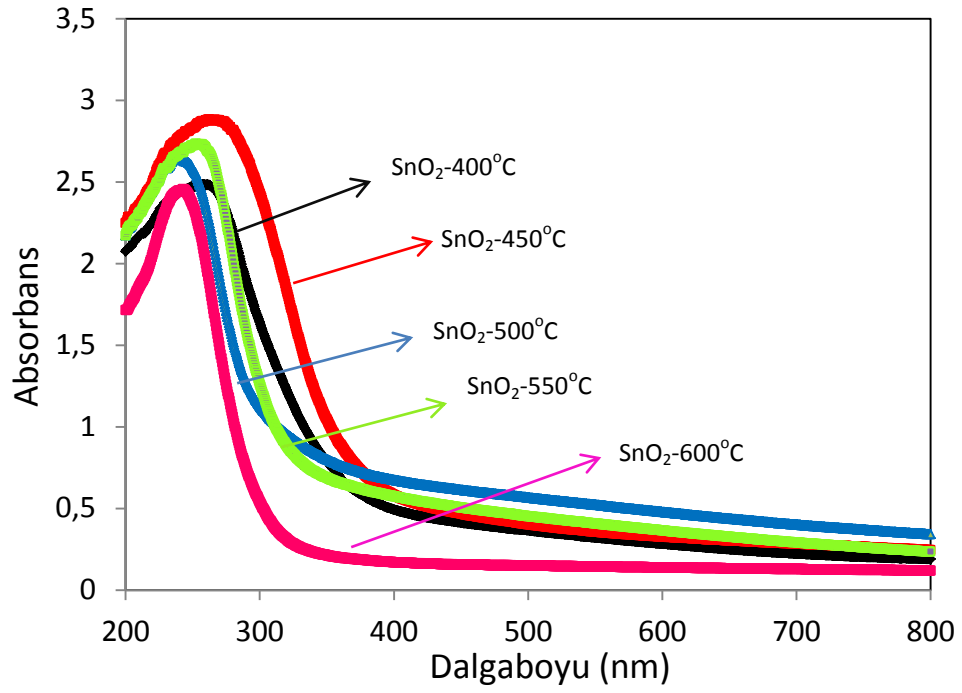
Daldırarak kaplama yöntemi ile elde edilen filmlerin oda sıcaklığındaki absorpsiyon spektrumları 200-900 nm arasında tarama bölgesinde Shimadzu UV-2450 UV-VIS spektrofotometre cihazı ile elde edilmiştir.

Elde edilen katkısız ve In katkılı SnO₂ filmlerinin oda sıcaklığında elde edilen absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak ve Denklem 5.9 kullanılarak $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $(h\nu)$ 'ye karşı grafikleri çizilmiştir. Doğrudan bant geçişlerinin gözlemlendiği bölgelerde bir doğru elde edileceğinden bu doğrunun $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2=0$ 'da kestiği noktanın $((h\nu-E_g)=0$ ve $h\nu=E_g$) enerji değerinden o yarıiletkenin yasak enerji aralığı tayin edilmiştir. Elde edilen filmlerin doğrudan bant geçişli oldukları ve yasak enerji aralıklarının 3,61-3,88 eV arasında değiştiği belirlenmiştir.

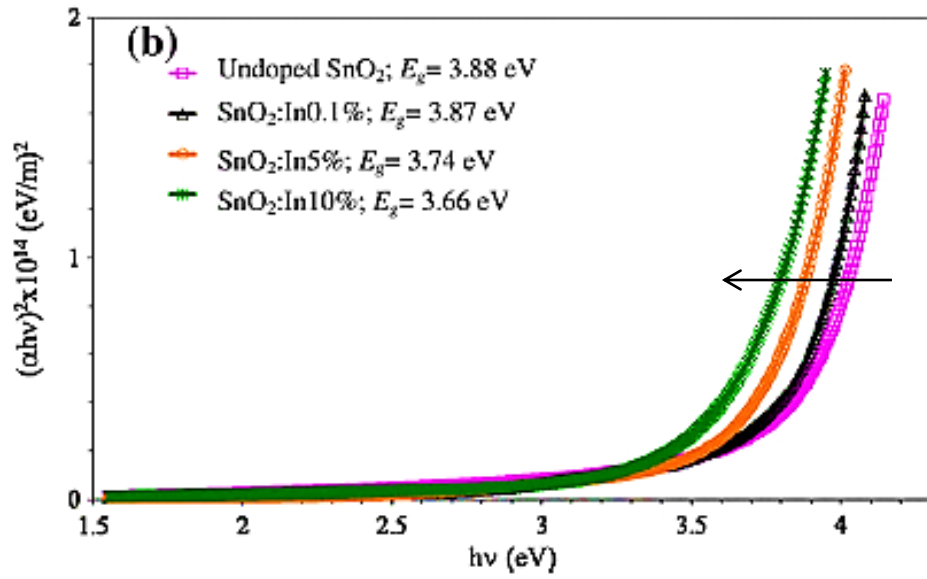
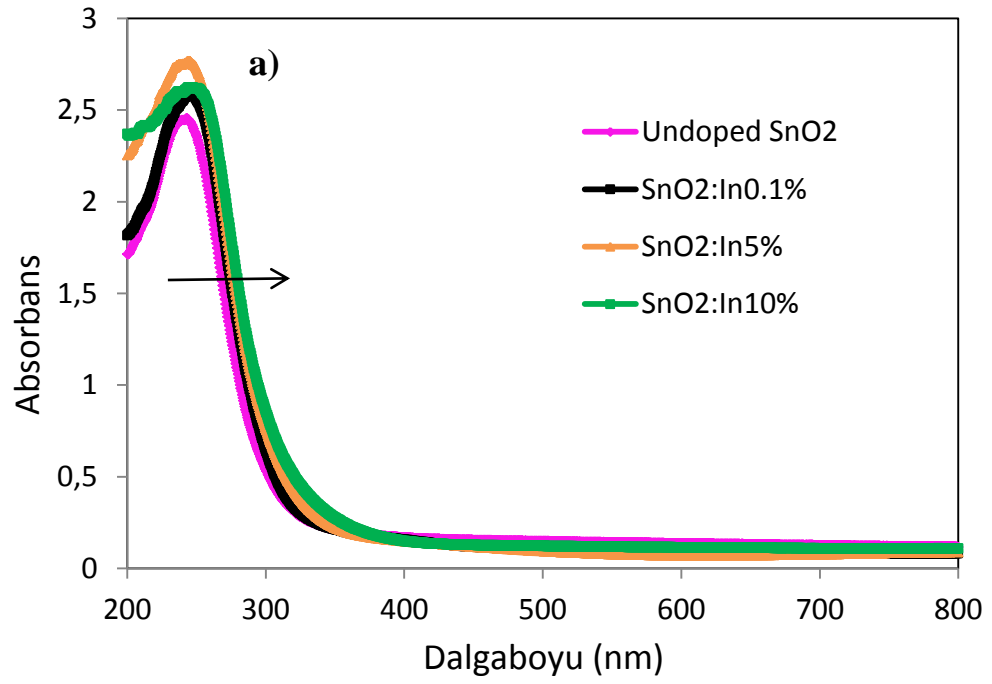
Şekil 5.5'te 400-600°C arasında farklı depolama sıcaklıklarında elde edilen katkısız SnO₂ filmlerinin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumları (a) ve $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişimleri (b) görülmektedir. Şekil 5.5a'da verilen absorpsiyon spektrumlarına göre artan depolama sıcaklığı ile birlikte absorpsiyon sınırı enerjisi de artış göstermiştir ve absorpsiyon sınırı düşük dalga boyuna doğru kaymıştır. Filmlerin temel absorpsiyon kenarı valans bandından iletim bandına doğru elektron geçişlerine karşılık gelir ve bu değer filmlerin yasak enerji aralığını hesaplamak için kullanılabilir. Şekil 5.5b'de $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $(h\nu)$ 'ye karşı grafikleri verilmiştir. Farklı depolama sıcaklıklarında elde edilen katkısız SnO₂ filmleri için sıcaklık arttıkça yasak enerji aralığı değerleri de 3,61 eV değerinden 3,88 eV değerine artmıştır.

Şekil 5.6a'da 600°C sıcaklıkta elde edilen katkısız ve In katkılı SnO₂ filmlerinin temel absorpsiyon spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlara göre artan In miktarı ile absorpsiyon sınırı enerjisi azalmıştır ve absorpsiyon sınırı yüksek dalga boyuna doğru kaymıştır. Şekil 5.6b $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $(h\nu)$ 'ye karşı grafiklerini göstermektedir. Bu grafiklerden hesaplanan E_g değerleri Şekil 5.6b'de verilmiştir. Katkısız SnO₂ filmi için optik bant aralığı 3,88 eV olarak bulunmuştur ve önceden yapılan çalışmalarda belirtilen değerler ile uyum içerisindedir. Şekil 5.6b'de görüldüğü gibi SnO₂ filmlerinin E_g değerleri In katkısı ile azalmaktadır. Bu durum artan In miktarı ile absorpsiyon bant kenarının 3,88 eV' dan 3,66 eV' a değiştiğini göstermektedir. Daralan bant aralığı enerjisi büyük olasılıkla SnO₂'nin yapısında In kirliliklerinin oluşmasındandır ve bu sebeple düşük emisyon enerjisi ile yeni rekombinasyon merkezleri oluşmaktadır. Pan ve ark. (2009); Vijayalakshmi ve

ark. (2008) ve Fang ve ark. (2008) yaptıkları çalışmalarda, SnO₂'ye katkılanan farklı katkı maddeleri ile E_g nin kırmızıya kaydığını rapor etmişlerdir. Katkı maddeleri, özellikle yüksek konsantrasyonlarda, kalay oksit bant aralığı içinde safsızlık bant seviyelerine neden olabilmektedir. Ortaya çıkan bant aralığı daralması kırmızıya kayma ile sonuçlanabilir.



Şekil 5.5. Farklı sıcaklıklarda elde edilen SnO₂ filmlerinin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $(h\nu)$ 'ye göre değişimi



Şekil 5.6. 600°C sıcaklıkta elde edilen katkısız ve In katkılı SnO₂ filmlerinin oda sıcaklığında (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $(h\nu)$ 'ye göre değişimi (Cağlar ve Atar, 2012).

Elde edilen katkısız ve In katkılı SnO₂ filmlerinin 3,61 eV ile 3,88 eV arasında değişen yasak enerji aralıkları Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Farklı sıcaklıklarda elde edilen katkısız ve In katkılı SnO₂ filmlerinin yasak enerji aralıkları (E_g)

Filmler	Depolama Sıcaklığı (°C)	E_g (eV)
SnO ₂	400 °C	3,61
SnO ₂	450 °C	3,63
SnO ₂	500 °C	3,78
SnO ₂	550 °C	3,83
SnO ₂	600 °C	3,88
%0,1 In katkılı SnO ₂	600 °C	3,87
%5 In katkılı SnO ₂	600 °C	3,74
%10 In katkılı SnO ₂	600 °C	3,66

Çizelge 5.1’de de görüldüğü gibi, filmlerin yasak enerji aralığı değerlerine bakıldığında, katkısız filmlerde sıcaklık arttığında yasak enerji aralığı değerinin de arttığı görülmüştür. Ayrıca indiyum katkı oranının artırılmasının yasak enerji aralığı değerlerini düşürdüğü görülmüştür. Bu sonuçlar daha önceden yapılan SnO₂ filmleri ve benzer çalışmalarla uyum içindedir (Çetinörgü, 2007; Soitah ve ark., 2010; Bagheri ve ark., 2009; Pan ve ark., 2009; Vijayalakshmi ve ark., 2008; Fang ve ark., 2008).

5.4. Elde Edilen Yarıiletken Filmlerin Bazı Optik Özellikleri

Üzerine ışın gönderilen bir yarıiletkenin fotonlarla etkileşmesi sonucu kırılma, yansıma, absorpsiyon ve geçirme gibi birçok optik olay meydana gelir.

Yarıiletken üzerine gönderilen fotonun enerjisi yasak enerji aralığına denk veya daha büyük ise elektron fotonun enerjisini alarak ya doğrudan ya da dolaylı

olarak valans bandından iletim bandına geçer. Bu olay yarıiletkenlerde absorpsiyon olarak adlandırılır (Kittel, 1996). Malzemenin absorpsiyon katsayısı

$$\alpha = 2.303 \frac{\log(\frac{1}{T})}{x} \quad (5.15)$$

eşitliği ile verilir. Burada T , geçirgenliği; x , yarıiletken malzemenin kalınlığını ifade etmektedir (Natsume ve Sakata, 2002; Al-Ani ve ark., 1999).

Malzeme üzerine gönderilen fotonun enerjisi elektronu iletim bandına çıkaramayacak kadar az ise, malzeme fotonu soğuramaz ve malzeme foton için saydam davranır. Bu olaya ışını geçirme denir. Bir fotonun soğrulması veya geçirilmesi fotonun enerjisine, yarıiletkenin yasak enerji aralığına ve atomların veya molekül gruplarının dizilişine bağlıdır.

Geçirgenlik, numuneyi geçen ışının şiddetinin numuneye gelen ışının şiddetine oranı olarak tanımlanır ve

$$T = I / I_0 \quad (5.16)$$

eşitliği ile verilir. Geçirgenlik ve absorpsiyon (A) arasındaki ilişki ise

$$A = -\log T \quad (5.17)$$

eşitliği ile verilir (Skoog ve ark., 1998). Numunenin absorpsiyon spektrumundan

$$T = 10^{-A} \quad (5.18)$$

eşitliği ile geçirgenlik bulunabilir ve dalga boyuna karşı grafiği çizilebilir.

Malzeme ile fotonun bir etkileşmesi de yansımadır. Yansıma malzeme yüzeyinden yansıyan ışının şiddetinin malzeme yüzeyine gelen ışının şiddetine oranı olarak tanımlanır ve R ile gösterilir. Malzeme yüzeyi düz ve gelen fotonların enerjisi yasak enerji aralığından düşükse gelen fotonların bir kısmı yüzeyden yansıtılır. Malzeme üzerine gönderilen ışının, soğurulma, geçirilme ve yansıtılma süreci Şekil 5.7'de gösterilmiştir.

Şekil 5.7'den de görüldüğü gibi malzemeyi geçen ışının şiddeti

$I = (1-R)^2 I_0 e^{-\alpha x}$ ile gösterilmiştir.

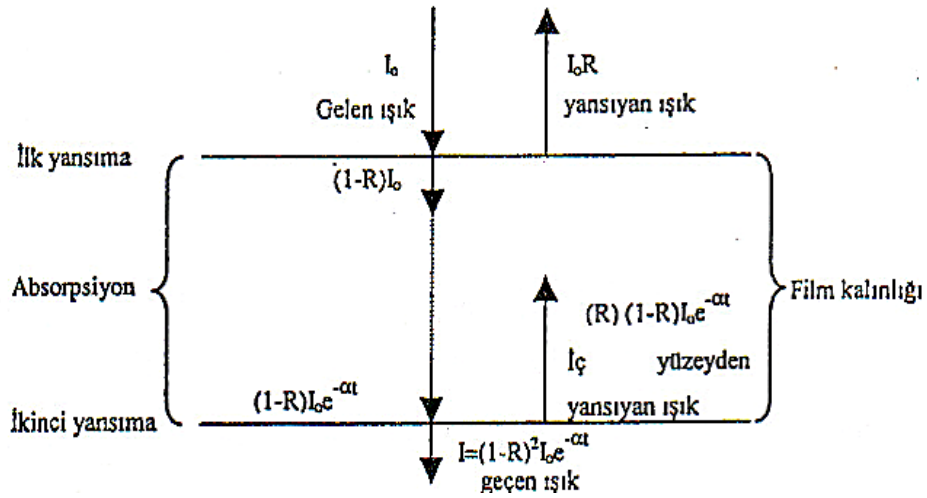
Geçirgenlik, absorbans ve yansımaya katsayısı arasındaki bağıntı ise

$$T = (1-R)^2 e^{-4} \quad (5.19)$$

denklemleri ile verilir (El-Zahed, 2001; Gürbulak, 2001). Denklem (5.19)' dan faydalanılarak

$$R = 1 - \sqrt{10^{-A} e^A} \quad (5.20)$$

denklemleri elde edilir.



Şekil 5.7. Işının materyale dik gelmesi durumunda soğurulma, geçirilme ve yansımaya süreci

Bu denklem bize absorbans ölçümünden faydalanılarak yansımaya katsayısının bulunma olasılığını verir.

Absorbans katsayısının yansımaya katsayısı R ve geçirgenlik katsayısı T 'ye bağımlılığı

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right) \quad (5.21)$$

eşitliği ile verilir (Al-Ani ve ark., 1999; Hernandez ve ark., 2002).

Yarıiletken malzeme üzerine düşürülen ışığın malzeme ile yaptığı etkileşimlerden biri de kırılmadır. Kırılma olayı ışığın yarıiletken malzemeye dik

geldiği durumlarda malzemenin içine geçerken yön değiştirmesidir. Yarıiletken bir malzeme için kompleks kırılma indisi (n) olmak üzere,

$$n = n_0 - ik \quad (5.22)$$

eşitliği ile verilir. Burada n_0 ; kırılma indisinin gerçel kısmı

$$n_0 = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (5.23)$$

olup kırılma indisini vermektedir.

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (5.24)$$

eşitliği ise kırılma indisinin sanal kısmı olup sönüm katsayısı olarak ifade edilir (El-Zahed ve ark., 2003 ; Al-Ani ve ark., 1999; Benramdane ve ark., 2003).

Yarıiletken malzemenin kırılma indisi dalga boyunun bir fonksiyonudur. Yüksek kırılma indisine sahip yarıiletken malzemeler daha fazla yansıtma özelliğine sahip olurlar. Atom numarası arttığında elektron sayısı da artacağından ve kutuplaşma çoğalacağından fotonlar daha fazla etkilenir ve daha fazla kırılmaya uğrarlar. Bu nedenle yarıiletken malzemenin kırılma indisi ve dielektrik sabiti arasında bir ilişki vardır.

Bir malzeme için kompleks dielektrik sabiti ε olmak üzere;

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (5.25)$$

eşitliği ile verilir. Yarıiletken bir malzemede yapılan optik ölçümler sonucunda yansıma katsayısı R , kırılma indisi n ve sönüm katsayısı k doğrudan ölçülebilirken dielektrik sabiti ε doğrudan ölçülemez. Dielektrik sabiti ve kırılma indisi arasında

$$n = \sqrt{\varepsilon} \quad (5.26)$$

ilişkisi bulunmaktadır (Kittel, 1996; Durlu, 1996). Dielektrik sabitinin gerçel kısmı,

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (5.27)$$

ve sanal kısmı,

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (5.28)$$

denklemleri ile verilmektedir (Kittel, 1996; Benramdane ve ark., 2003).

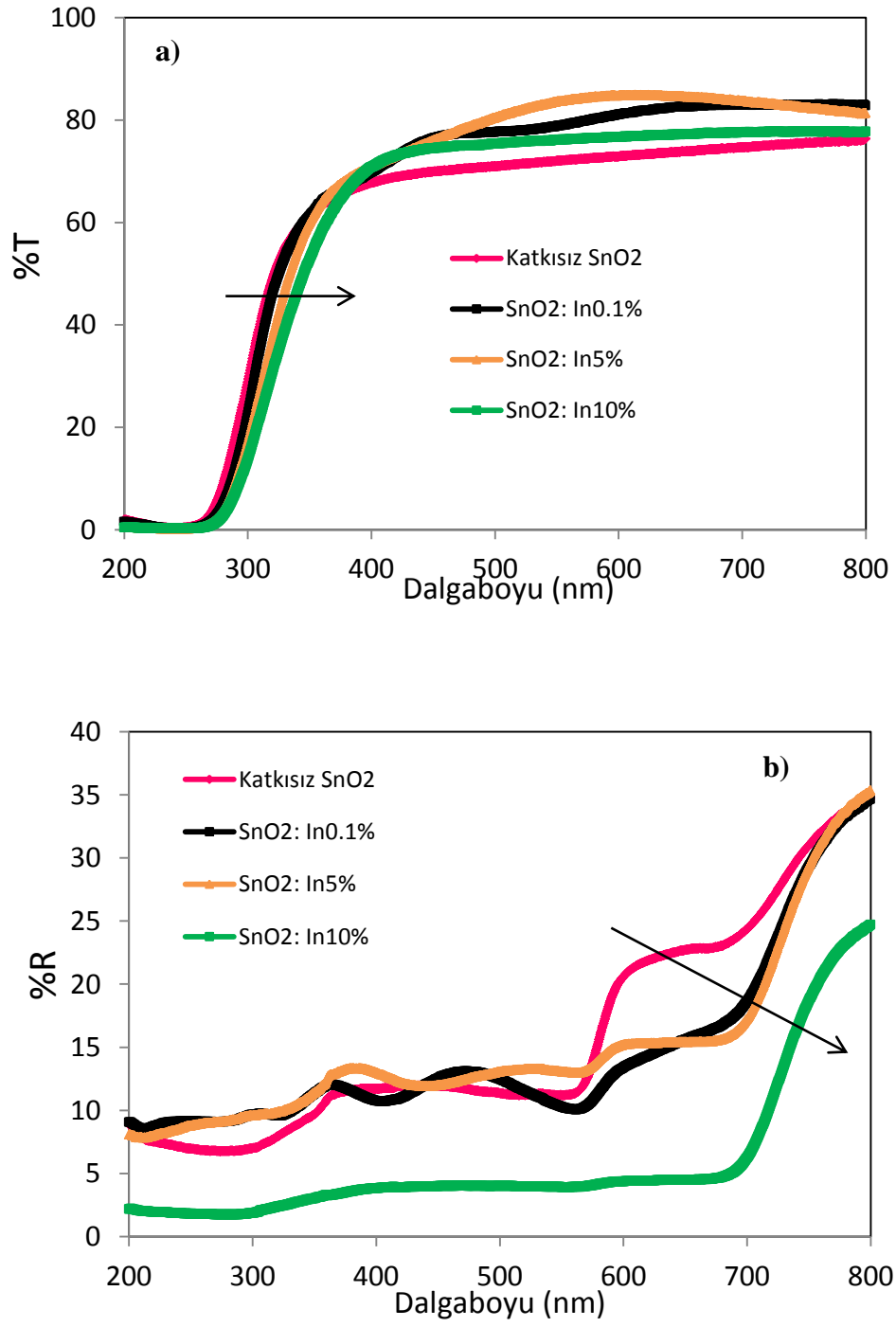
Yapılan birçok deney ve araştırmada yarıiletken bir malzemede optik absorpsiyon olayı sonucunda yarıiletkenin yasak enerji aralığında düzgün ve çok hızlı bir artış gözlenmektedir. Fakat çoğu materyallerde optik absorpsiyon spektrumu normal olması gereken sınırın yakınlığında başlar. Bunun nedeni ise bant sarkmalarıdır. Bant kıyısında gözlenen sarkmalar kristal veya amorf yapıların hepsinde gözlenir. Bu sarkmaların oluşmasında etkili olan sebepler; statik gerilme, bozukluklar ve dinamik bir etkisi olan sıcaklık değişimidir. Herhangi bir yarıiletkende, kristalde veya amorf yapıda oluşan bant sarkmaları enerji bant aralığının daralmalarına ve buna bağlı olarak da absorplanmanın artmasına neden olur (Kodolbaş, 2003).

Şekil 5.8a'da elde edilen katkısız ve In katkılı SnO₂ yarıiletken filmlerinin oda sıcaklığındaki geçirgenlik spektrumları verilmiştir. Foton enerjilerinin yasak enerji aralığına denk veya daha fazla olduğu durumda materyalin daha fazla absorplama yaptığı görülmektedir. Artan In katkı miktarı ile absorplama sınırlarının uzun dalga boylarına kaydığı görülmektedir. Filmlerin ortalama geçirgenlik değerleri katkısız film için %72, %0,1 In katkılı film için %76, %5 In katkılı film için %76 ve %10 In katkılı film için ise %74 olarak bulunmuştur. Şekil 5.8b'de elde edilen katkısız ve In katkılı SnO₂ yarıiletken ince filmlerinin oda sıcaklığındaki yansımaya spektrumları verilmiştir. Artan In miktarı ile birlikte ortalama yansımaya değerleri de azalmıştır Bunun nedeninin azalan film kalınlığı ve tanecik boyutunun olduğu düşünülmektedir.

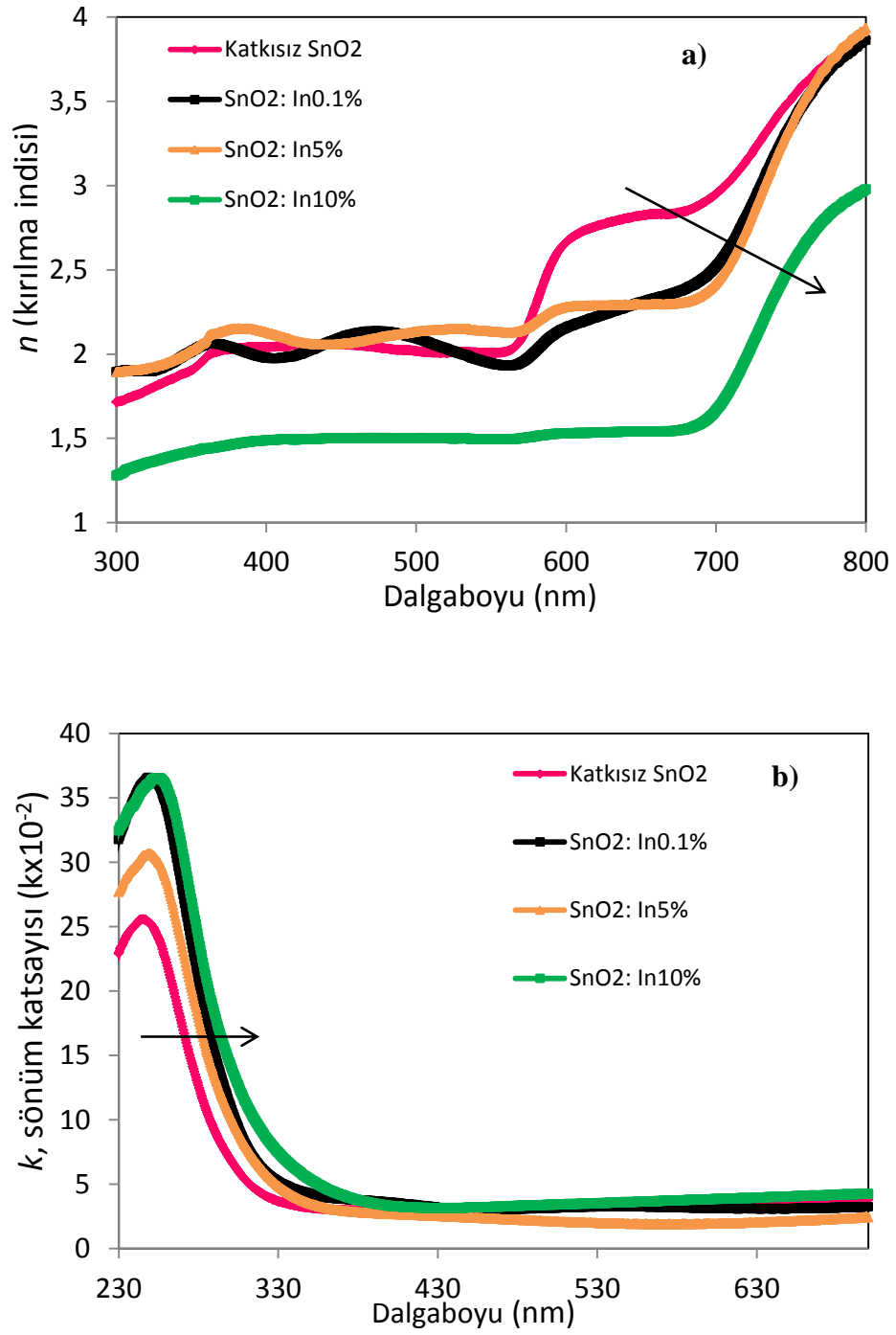
Şekil 5.9a'da elde edilen katkısız ve In katkılı SnO₂ yarıiletken filmlerinin oda sıcaklığındaki kırılma indislerinin (n) ve Şekil 5.9b'de sönüm katsayılarının (k) dalga boyu ile değişimi verilmektedir. Kırılma indisi ve sönüm katsayısının artan dalga boyu ile değiştiği görülmektedir. Kırılma indisi değerlerinin büyük dalga boylarında daha yüksek olduğu ve artan In katkı miktarı ile ortalama değerinin azaldığı görülmektedir. Görünür bölgede sönüm katsayılarında çok

fazla değişiklik olmamıştır. Fakat küçük dalga boylarında artan In katkı miktarı ile sönüm katsayısı değerlerinin arttığı görülmektedir.

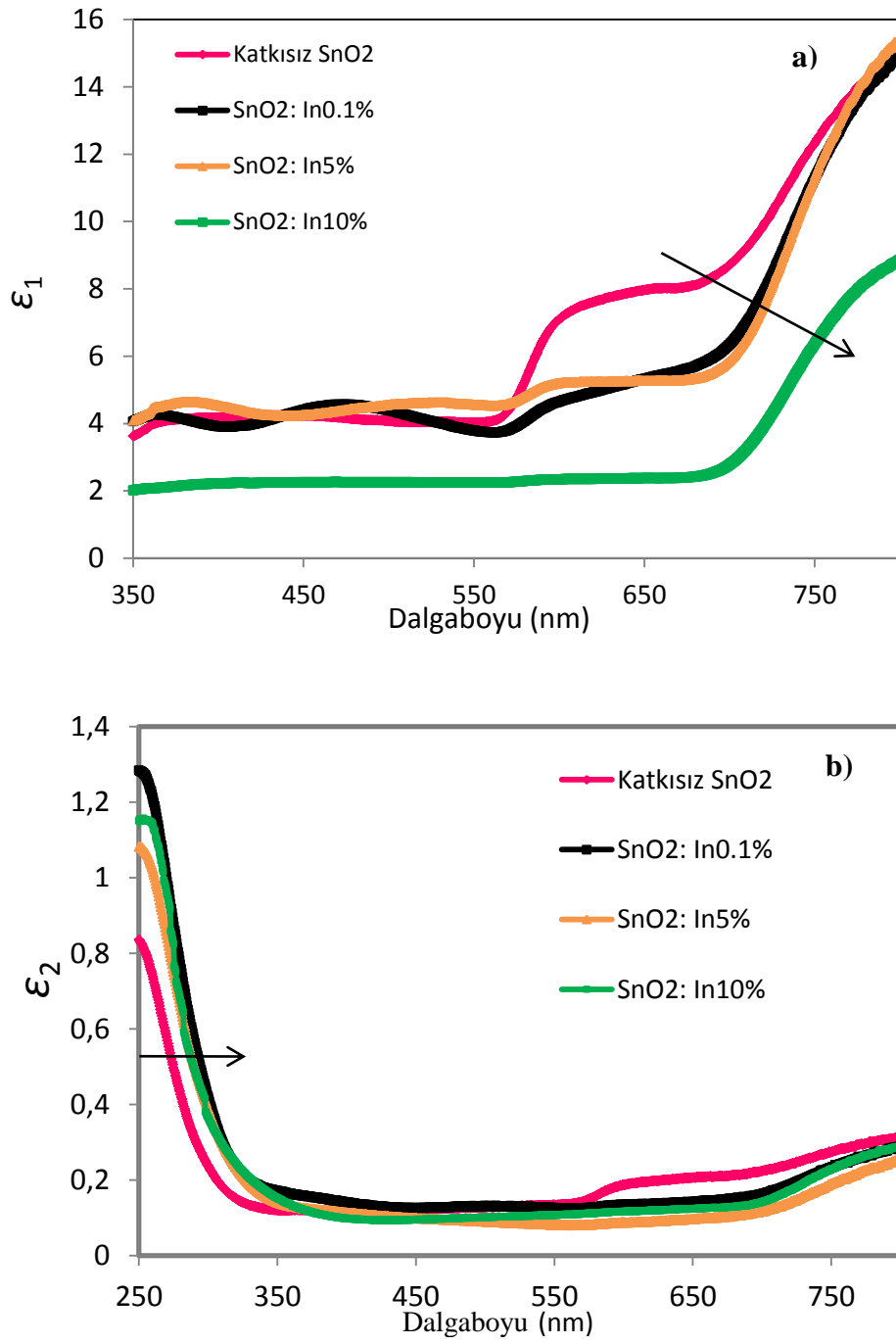
Şekil 5.10a'da elde edilen katkısız ve In katkılı SnO₂ yarıiletken filmlerinin oda sıcaklığındaki dielektrik sabitinin reel kısmının (ϵ_1) ve Şekil 5.10b'de dielektrik sabitinin imajiner kısmının (ϵ_2) dalga boyu ile değişimi verilmektedir. Dielektrik sabiti materyalin kırılma indisine bağlı bir niceliktir ve yalıtkanlığın bir ölçütüdür. Kırılmanın artan dalga boyuna göre hızlı artışı aynı şekilde dielektrik sabitlerinin de artışına neden olmaktadır. Şekil 5.10a'da dielektrik sabitinin reel kısmının büyük dalga boylarına doğru gidildikçe arttığı görülmektedir. Ayrıca artan In katkı miktarı ile ortalama değeri azalmaktadır. Şekil 5.10b'de dielektrik sabitinin imajiner kısmının ortalama değerinin artan In katkı miktarı ile küçük dalga boylarına doğru arttığı görülmektedir.



Şekil 5.8. 600°C sıcaklıkta elde edilen katkısız ve In katkılı SnO₂ filmlerinin oda sıcaklığında (a) dalga boyuna karşı geçirgenlik ve (b) dalga boyuna karşı yansımaya grafikleri



Şekil 5.9. 600°C sıcaklıkta elde edilen katkısız ve In katkılı SnO₂ filmlerinin oda sıcaklığında (a) dalga boyuna karşı kırılma indislerinin ve (b) dalga boyuna karşı sönmüm katsayılarının grafikleri



Şekil 5.10. 600°C sıcaklıkta elde edilen katkısız ve In katkılı SnO₂ filmlerinin oda sıcaklığında (a) dalga boyuna karşı dielektrik sabitlerinin reel kısmının ve (b) dalga boyuna karşı dielektrik sabitlerinin imajiner kısmının değişimi

6. KATKISIZ ve In KATKILI SnO₂ FİLMLERİNİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

6.1. Giriş

Herhangi bir malzemenin özdirenci ve elektriksel iletkenliği o malzemeye has olan özelliklerindedir. Elektriksel uygulamalarda kullanılan malzemelerin özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde incelenmesi ve belirlenmesi gerekmektedir. Örneğin, fotovoltaik güneş pillerinde kullanılan yarıiletken malzemelerin düşük elektriksel özdirence ve yüksek optik geçirgenliğe sahip olmaları aranan en önemli özellikleridir.

Yarıiletkenlerin en önemli özelliği, yasak enerji aralığına sahip olması ve içlerine katılan uygun miktarlarda atomlarla elektriksel iletkenliklerinin önemli ölçüde değiştirilebilmesidir. Metallerin aksine, yarıiletkenler sıcak bir ortamda, soğukta olduklarından daha iletkenlerdir. Metallerde olduğu gibi, yarıiletkenlerin iletkenlikleri elektronların yer değiştirmeleri nedeniyledir. Bununla beraber sıcaklık yükseldiği zaman özdirencin küçülmesi, yarıiletkenleri metallerden ayıran bir özelliktir.

6.2. Yarıiletken Malzemelerin Elektriksel Özellikleri

Yarıiletkenlerin en önemli özelliklerinden birisi de elektriksel iletkenliktir. Yarıiletkenlerde elektrik akımına hem elektronlar hem de holler katkıda bulunurlar. Bir yarıiletkene \vec{E} elektrik alanı uygulandığında elektronlar ve holler zıt yönde hareket ederler. Holler elektrik alanla aynı yönde hareket ederlerken, elektronlar elektrik alanın tersi yönde hareket ederler.

Direnç ile özdirenç arasındaki eşitlik;

$$R' = \rho \frac{l}{A} \quad (6.1)$$

ile verilir. Burada ρ öz direnç, l malzeme uzunluğu ve A malzemenin akıma dik yöndeki kesit alanıdır. Direnç bağıntısı ohm yasasında yerine konulursa;

$$\frac{V}{l} = \frac{l}{A} \rho \quad (6.2)$$

ifadesini elde ederiz. Eşitliğin sol tarafı elektrik alan; sağ taraftaki ilk kesirli terim de akım yoğunluğu demektir. Buna göre eşitlik yazıldığında;

$$\vec{E} = \rho \vec{J} \quad (6.3)$$

denklemini elde edilir. Bu eşitlikte ρ öz dirençtir. Öz direncin tersi iletkenlik ve aşağıdaki gibi gösterilir;

$$\sigma = \rho^{-1} \quad (6.4)$$

burada σ iletkenlik ve birimi $(\text{ohm.m})^{-1}$ dir. (6.4) eşitliği yeniden düzenlenirse ohm yasası;

$$\vec{E} = \sigma \vec{J} \quad (6.5)$$

şeklinde ifade edilir. Elektronların ve hollerin oluşturduğu akım yoğunluğu, kendi yükleriyle hızlarının çarpımına eşittir. \vec{E} elektrik alanı uygulanan bir yarıiletkende elektronların ve hollerin oluşturduğu toplam akım yoğunluğu \vec{J} ,

$$\vec{J} = \vec{J}_e + \vec{J}_h = -en\vec{V}_e + ep\vec{V}_h \quad (6.6)$$

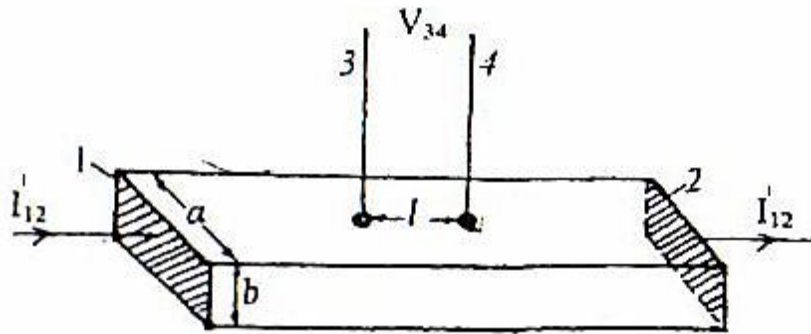
bağıntısı ile verilir. Burada; $en\vec{V}_e$ sırasıyla; elektron yükünü, yoğunluğunu ve sürüklenme hızını; $ep\vec{V}_h$ sırasıyla hol yükünü, yoğunluğunu ve sürüklenme hızını göstermektedir. Bir yarıiletken elektrik alan uygulandığında, elektronların ve hollerin sürüklenme hızları, elektrik alan büyüklüğü ile orantılıdır ve bu orantı sabiti mobilite olarak adlandırılır. Mobilite, birim elektrik alan başına yükü parçacıkların hızıdır. \vec{E} elektrik alanı uygulanan bir yarıiletkende, elektronların ve hollerin toplam mobiliteleri μ ,

$$\mu = \mu_e + \mu_h = \frac{v_e}{E} + \frac{v_h}{E} \quad (6.7)$$

bağıntısı ile verilir. Mobilite yarıiletkenin cinsine, saflığına ve sıcaklığa bağlıdır (Omar,1975).

6.3. Probe Yöntemleri İle Özdirenç Ölçülmesi

Yarıiletken malzemelerin özdirenç ölçümleri için en çok iki uçlu, dört uçlu ve Van der Pauw yöntemleri kullanılmaktadır. Örnekten akım geçerken, belirli bir bölgede elektriksel potansiyel fark ölçümleri bu yöntemlerin temelidir. İki uçlu yöntem ölçümleri için örneklerin şekli tam belirli olmalıdır. Dört uçlu ve Van der Pauw yöntemlerinde kullanılan örneklerin şekli serbest olabilir. İki uçlu yöntemde kullanılan düzgün dikdörtgen geometrik şeklinde ve sabit kesit alana sahip olmalıdır. Örneğin iki karşı kenar yüzeylerinde kullanılan 1 ve 2 omik kontaklar bulunmaktadır (Şekil 6.1).



Şekil 6.1. İki uçlu yöntemle özdirenç ölçme devresi

Gerilim ölçümleri ($V_{3,4}$) için, akım çizgileri üzerine, 3 ve 4 küçük alanlı, birbirinden l uzaklıkta omik kontaklar yapılmaktadır.

Homojen olan örnekte özdirenç değeri şu şekilde verilir.

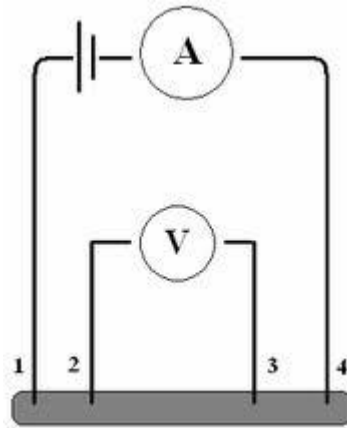
$$\rho = \frac{A V_{3,4}}{l I'_{12}} \quad (6.8)$$

Burada I'_{12} , 1 ve 2 kontaklarından geçen sabit akım, $V_{3,4}$, 3 ve 4 kontakları (uçları) arası oluşan gerilim, $A=ab$ akımın yönüne dik olan örneğin kesit alanı, l ise, 3 ve 4 gerilim uçları arası uzaklıktır.

Akımın birimi [A], gerilim birimi [V], örnek boyutlarının birimi [cm] olduğunda, (6.2) formülü ile hesaplanan öz direnç birimi [Ohm.cm] dir.

Dört uçlu yöntem, yarıiletkenlerin öz direnç ölçümlerinde en çok kullanılan yöntemdir. Örnek şeklinin düzgünlüğüne ve kontakların tam omikliğine bu yöntemde gerek bulunmamaktadır. Dört uçlu yöntemi kullanmak için, örneğin en az bir yüzeyi düzlemsel olmalı ve bu yüzeyin geometrik boyutları, kontaklar sisteminin boyutlarından daha büyük olmalıdır.

Bu ölçümlerde küçük alanlı dört kontak, örneğin düzlemsel yüzeyinde yerleşmektedir (Şekil 6.2).



Şekil 6.2. Dört-uç yöntemiyle öz direnç ölçme devresi

İki dış (1 ve 4) kontaktan akım (I'_{14}) geçirilir ve iki iç (2 ve 3) kontak arasında gerilim (V_{23}) ölçülür. Birbirinden eşit uzaklıkta (l) yerleşen dört kontak sistemi kullanıldığında, örneğin öz direnci,

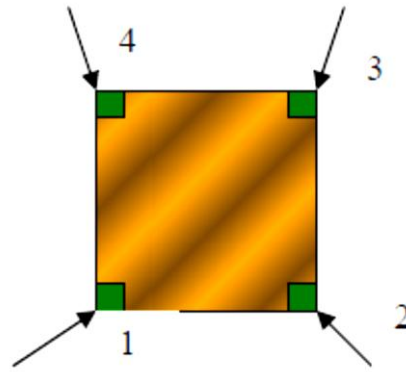
$$\rho = 2\pi l \frac{V_{2,3}}{I'_{14}} \quad (6.9)$$

formülü ile hesaplanabilir. Dört uçlu yöntemle öz direnç ölçümleri için kullanılan elektrik devresi çok basittir (Şekil 6.2). Akım 1 ile 4 kontaklarından geçirilmektedir ve 2 ile 3 kontaklarının arasındaki gerilim yüksek iç dirençli ($R' > 10^8$ Ohm) voltmetre ile ölçülmektedir. Ölçümler, örneğin ısınmaması için, düşük akımlarda (μA -mA) gerçekleştirilmektedir.

Van der Pauw yöntemi, serbest formlu düzlemsel plaka şeklindeki örneklerin öz direnç ölçümlerinde geniş olarak kullanılmaktadır. Bu ölçümler için, örnek kenarının dört noktasında omik kontaklar yapılır (Şekil 6.3).

Önce 1 ve 4 kontaklarından akım (I_{14}) geçirilir, 2 ve 3 kontakları arasındaki gerilim farkı (V_{23}) ölçülür ve aşağıdaki formülle direnç (R'_1) hesaplanır.

$$R'_1 = \frac{V_{23}}{I'_{14}} \quad (6.10)$$



Şekil 6.3. Van der Pauw yöntemiyle öz direnç ölçümünde kontakların yerleştirilmesi

Daha sonra, 1 ve 2 kontaklarında akım (I_{12}) geçirilir, 3 ve 4 kontakları arasındaki gerilim farkı (V_{34}) ölçülür ve R'_2 direnci

$$R'_2 = \frac{V_{34}}{I'_{12}} \quad (6.11)$$

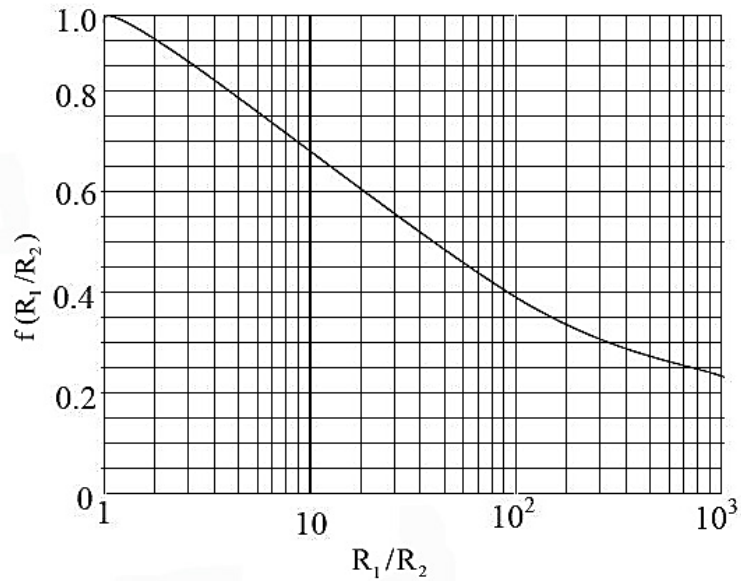
eşitliğinden bulunur.

Van der Pauw yönteminin teorisine göre, direncin bu iki değeri ve örneğin öz direnci arasındaki ilişki

$$\rho = \frac{\pi x}{\ln 2} \frac{R'_1 + R'_2}{2} f\left(\frac{R'_1}{R'_2}\right) \quad (6.12)$$

ile verilir. Burada x , örneğin kalınlığı; $f(R'_1/R'_2)$ düzeltme fonksiyonudur.

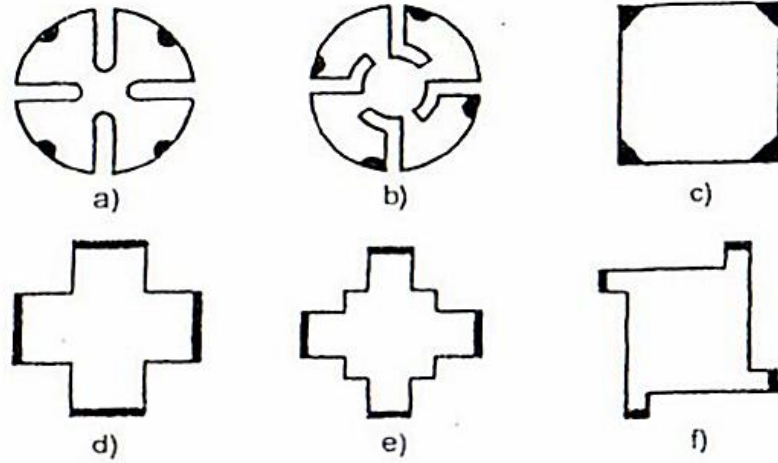
R'_1 ve R'_2 dirençlerinin oranı ile bağlı olan düzeltme fonksiyonunun grafiği Şekil 6.4'de gösterilmektedir.



Şekil 6.4. $f(R'_1/R'_2)$ düzeltme fonksiyonunun grafiği

(R'_1/R'_2) oranının birden çok az (\pm %10) farklı olduğu durumda, bu yöntemle örneklerin öz direnci yüksek doğrulukla ölçülmektedir. Kontakların alanı büyüktür ve örneğin kenar yüzeyinden düzlem yüzeyine yayıldığı durumda, öz direnç ölçüm hataları artmaktadır. Bu hataların sebeplerini ortadan kaldırmak

veya azaltmak için, özel geometrik formüllü örnekler (Şekil 6.5) kullanılmaktadır (Caferov 1998).



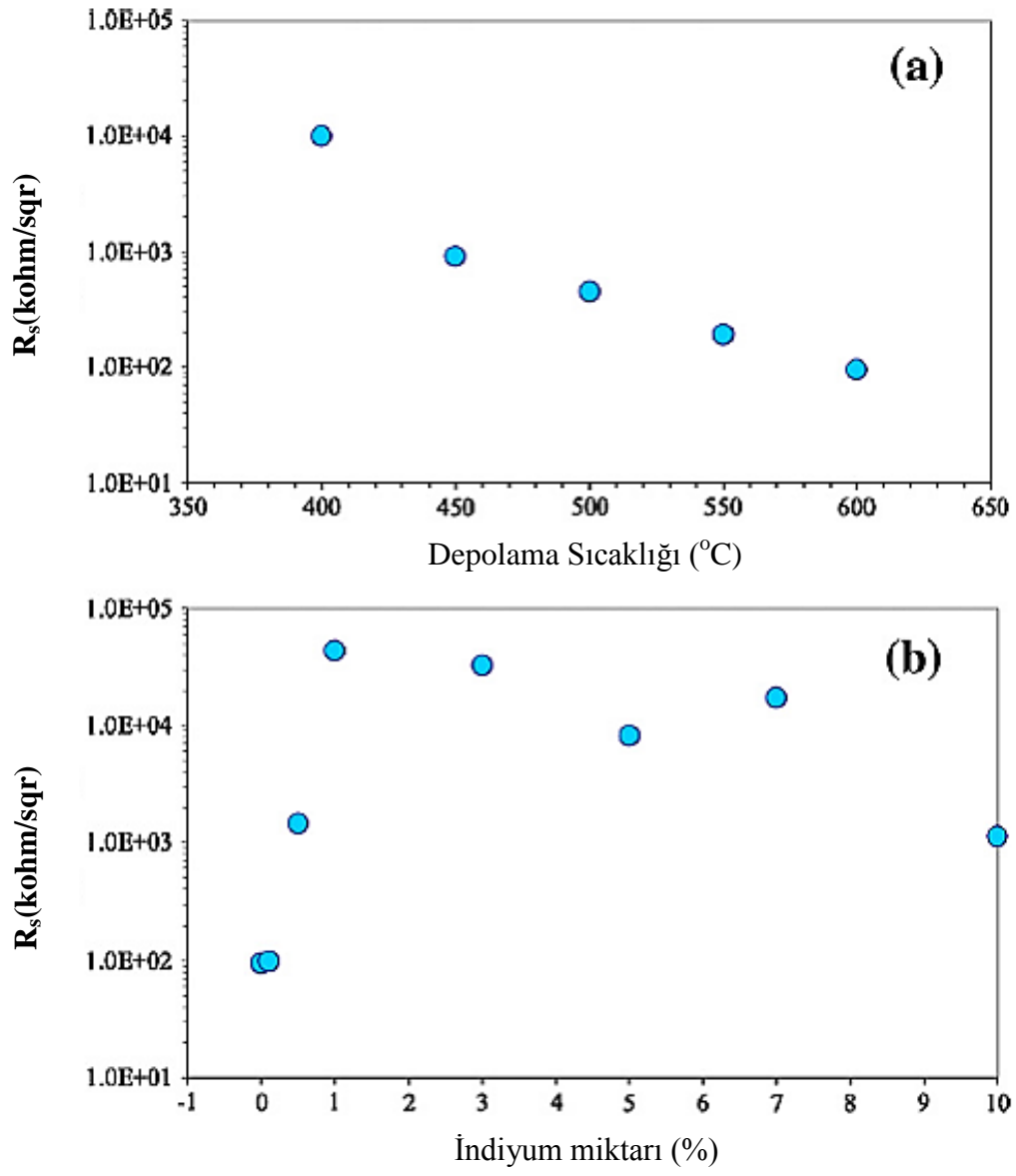
Şekil 6.5. Van der Pauw yöntemiyle öz direnç ölçümlerinde kullanılan örneklerin geometrik formları

6.4. Katkısız ve In Katkılı SnO₂ Filmlerinin Yüzey Direnci Ölçümleri

Filmlerin yüzey direncini ölçmek için Van der Pauw yöntemi kullanılmıştır. Yüzey direncinin depolama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak değişimi Şekil 6.6.a'da verilmiştir. Yüzey direnci artan sıcaklıkla birlikte 9,8 Mohm/sq 'den 94 kohm/sq'e azalmaktadır. Taşıyıcıların yük taşıyıcı yoğunluğu ve mobilitesi malzemenin direncinin belirlenmesinde rol oynayan çok önemli parametrelerdir. Ayrıca taşıyıcı konsantrasyonu kristalin tanecik boyutu ile de orantılıdır (Kulkarni ve ark.,1999; Hur ve ark., 2004). Dolayısıyla, depolama sıcaklığının artması ile filmlerinin yüzey direncinin azalması kristalin tanecik boyutunun artmasından kaynaklanmaktadır. Yarıiletkenin kristal yapısı elektriksel direncini doğrudan etkilemektedir. Bu çalışmada; depolama sıcaklığının SnO₂ filmlerinin kristal yapısı üzerinde önemli bir etkisi vardır. Bu yüzden yüzey

direncini de oldukça etkilemektedir. En düşük yüzey direnci ve en iyi kristal kalitesi 600°C’de elde edilen filmlerde gözlenmiştir.

Şekil 6.6.b’de In katkı miktarına bağlı olarak, filmlerin yüzey direnç değişimleri yer almaktadır. Şekil 6.6.b’de görüldüğü gibi, filmlerin yüzey direnci ilk başta artmaktadır ve artan In miktarı ile birlikte azalma eğilimi göstermektedir. In/Sn katkı oranı %1 olduğunda yüzey direncinde keskin bir artış olmuştur. Çünkü katkı oranı %1 e çıktığında filmlerin p-tipi iletkenlik davranışı başlamaktadır. Bunun sebebi Sn⁺⁴ iyonlarının In⁺³ iyonları ile yer değiştirmesi sonucu yük taşıyıcılarının azalmasıdır. Ayrıca, katkı işleminin yapıda bozukluklara ve bazı saçılma merkezlerine neden olması In katkılı SnO₂ filmlerinin yüzey direncinin artışı ile sonuçlanmıştır. Yüksek In katkı miktarlarında ise filmlerin yüzey dirençlerinde azalma gözlenmektedir. Bunun sebebi artan In katkı miktarı ile hol konsantrasyonunun artmasına bağlanabilir. In katkı miktarının artması ile SnO₂ filmlerinin kristal yapısında önemli bir bozulma gözlenmiştir. Bu yüzden, In katkı miktarına bağlı olarak kristal yapının bozulması, filmlerin yüzey dirençlerini de olumsuz olarak etkilemiştir (Cağlar ve Atar, 2012).



Şekil 6.6. Elde edilen SnO_2 filmlerinin yüzey dirençlerinin (a) depolama sıcaklığı ve (b) % In miktarı ile değişimi (Caglar ve Atar, 2012)

6.5. Hot Probe Yöntemi ile İletkenlik Tipinin Belirlenmesi

SnO_2 n-tipi bir iletkenliğe sahiptir. SnO_2 filmlerinde Sn; Sn^{2+} ve Sn^{4+} değerliklerinde olmak üzere iki olası durumda bulunabilir. İndiyum dahil edilmesi durumunda, Sn^{4+} iyonlarının yerini In^{3+} iyonlarının alması akseptör etkisi yaratır ve p-tipi bir iletkenliğe dönüşmesi ile sonuçlanabilir.

Elektriksel iletkenlik tipinin belirlenmesinde hot probe (sıcak uç) ölçümlerinden yararlanılmıştır. Hot probe yönteminde malzeme üzerine iki uç yerleştirilir. Bunlardan birisi ısıtılan sıcak uç, diğeri ise soğuk uçtur. Yarıiletkenin ısınan bölgesindeki serbest yükler, sahip oldukları termal hızla soğuk bölgelere hareket ederler. İki uç arasında oluşan potansiyel farkının işaretine göre iletkenlik tip belirlenir. Uçlara bir voltmetre bağlanacak olursa ve pozitif uç ısıtılırsa, oluşan potansiyel farkın işareti pozitif ise malzeme n-tipi, negatif ise p-tipi elektriksel iletkenliğe sahiptir. Yöntemin uygulanması sonucunda katkısızlar, %0,1 ve %0,5 In katkılı SnO_2 filmleri n-tipi iletkenlik göstermiştir. Diğerk katkı oranlarındaki (%1, %3, %5, %7 ve %10) SnO_2 filmleri ise p-tipi iletkenlik göstermiştir.

7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, sol jel daldırarak kaplama yöntemi kullanılarak borofloat cam alttaşlar üzerine katkısız ve In katkılı SnO₂ filmleri elde edilmiştir. Depolama sıcaklığı ve In miktarının SnO₂ filmlerinin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Depolama sıcaklığı ve In katkısı filmlerin kristal kalitesi, tanecik boyutu, yüzey direnci ve absorpsiyon bant kenarı gibi bazı fiziksel özellikleri üzerinde önemli rol oynamaktadır.

Daldırarak kaplama yöntemini tercih etmemizin sebebi hem ekonomik hem de basit bir yöntem olmasıdır. Bunun yanı sıra daldırarak kaplama yöntemi polikristal filmler elde etmek için ideal bir yöntemdir.

Katkısız SnO₂ filmleri borofloat cam alttaşlar üzerine farklı depolama sıcaklıklarında (400°C, 450°C, 500°C, 550°C ve 600°C) elde edilmiştir. En iyi film oluşumunun 600°C sıcaklıkta olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle In katkılı SnO₂ filmleri 600°C sıcaklıkta elde edilmiştir ve sırasıyla %0,1, %0,5, %1, %3, %5, %7 ve %10 In/Sn katkı oranlarında atomik In katkısı yapılmıştır.

SnO₂ filmlerinin x-ışını kırınım desenleri incelenerek, elde edilen filmlerin polikristal ve tetragonal yapıda oldukları belirlenmiştir. x-ışını kırınım desenleri incelendiğinde katkısız filmler için sıcaklık değişiminin, katkılı filmler için ise In katkı miktarının pik şiddetini etkilediği görülmektedir. Sıcaklık artışı ile birlikte (110) düzleminin pik şiddeti de artmıştır. Daha yoğun ve keskin kırınım pikleri, kristal kalitesinin de arttığını göstermektedir. Katkı miktarı elde edilen filmlerin yapısında önemli bir etkiye sahiptir. SnO₂ filmlerine In katkısı ile birlikte filmlerin kristal yapısında belirgin bir bozulma gözlenmektedir. Artan In miktarı ile (110) pikinin şiddeti giderek azalmaktadır. Kristal kalitesi ve tanecik boyutu artan depolama sıcaklığı ile artarken, In katkısı ile kristal kalitesi ve tanecik boyutunda herhangi bir gelişme gözlenmemiştir. Filmlerin x-ışını kırınım desenlerinden yararlanılarak yapılanma katsayıları, örgü sabitleri ve tanecik boyutları hesaplanmıştır. En büyük yapılanma katsayısı değeri 600°C'de elde edilen katkısız filmde bulunmuştur. Hesaplanan örgü sabiti değerleri SnO₂ filminin literatürdeki örgü sabiti değerleri ile uyumlu çıkmıştır. Tanecik boyutu değerleri sıcaklıkla birlikte artmıştır, fakat artan In katkı miktarı ile azalmıştır.

SnO₂ filmlerinin kalınlıkları tartım yöntemi ile bulunmuştur ve kalınlıklarının 315-603 nm arasında olduğu saptanmıştır. Elde edilen kalınlık değerlerine göre, katkısız filmlerin In katkılı SnO₂ filmlerine göre daha kalın olduğu görülmektedir. Elde edilen filmlerin, hot probe yöntemi ile iletkenlik tipi belirlenmiştir ve sonuç olarak %1'den fazla In katkılı filmlerin p-tipi iletim özelliği gösterdikleri belirlenmiştir.

Elde edilen filmlerin geçirgenlik, yansımaya ve absorpsiyon spektrumları kullanılarak geçirgenlikleri, kırılma indisleri, yansımaya katsayıları, sönüm katsayıları, dielektrik sabitleri gibi optik özellikleri hesaplanmıştır. Filmlerin ortalama geçirgenlik değerlerinin %72 ile %76 arasında değiştiği görülmektedir. Bununla birlikte artan In miktarı ile ortalama yansımaya değerleri azalmıştır. Bunun nedeninin azalan film kalınlığı ve tanecik boyutunun olduğu düşünülmektedir. SnO₂ filmlerinin kırılma indisi ve sönüm katsayısının artan dalga boyu ile değiştiği görülmektedir. Kırılma indisi değerlerinin büyük dalga boylarında daha yüksek olduğu ve artan In katkı miktarı ile ortalama değerinin azaldığı görülmektedir. Görünür bölgede sönüm katsayılarında çok fazla değişiklik olmamıştır. Fakat küçük dalga boylarında artan In katkı miktarı ile sönüm katsayısı değerlerinin arttığı görülmektedir. Kırılmanın artan dalga boyuna göre hızlı artışı aynı şekilde dielektrik sabitlerinin de artışına neden olmuştur. Artan In katkı miktarı ile dielektrik sabitinin reel kısmının ortalama değeri azalmaktadır. Dielektrik sabitinin imajiner kısmının küçük dalga boylarına doğru arttığı görülmektedir.

Katkısız ve In katkılı SnO₂ filmlerinin oda sıcaklığında elde edilen absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri çizilmiş ve filmlerin doğrudan bant geçişli oldukları belirlenmiştir. Bu grafiklerden yararlanılarak elde edilen katkısız ve In katkılı SnO₂ filmlerinin yasak enerji aralıkları 3,61-3,88 eV arasında hesaplanmıştır. Artan In katkı miktarı ile yasak enerji aralığı 3,88 ev'dan 3,66 eV'a azalmıştır. Bu sonuçlar literatürdeki değerler ile uyum içindedir.

SnO₂ filmlerinin FESEM ile yüzey morfolojileri incelenmiş ve EDS ile de elemental analizleri yapılmıştır. FESEM görüntülerinden, sıcaklık artışı ile birlikte artan tanecik boyutu ve taneciklerin yüzeye daha iyi tutunmasından dolayı

tetragonal yapının daha iyi olduğu net bir şekilde görülmüştür. Katkılı filmlerin görüntüleri incelendiğinde ise, In katkı miktarı artması ile kristal boyutu azalırken, aynı zamanda daha yoğun ve pürüzsüz bir yüzeyin elde edildiği görülmüştür. EDS elemental analizleri sonucunda, Sn ve O elementlerinin varlığı doğrulanmıştır. Ayrıca yapı içerisine katılan In miktarının ve varlığının tespiti de yapılmıştır.

SnO_2 filmlerinin yüzey dirençlerini ölçmek için Van der Pauw yöntemi kullanılmıştır. Yüzey direncinin artan sıcaklıkla birlikte 9,8 Mohm/sq 'den 94 kohm/sq'e azaldığı görülmüştür. Depolama sıcaklığının artması ile filmlerinin yüzey direncinin azalması, kristalin tanecik boyutunun artmasından kaynaklanmaktadır. In katkı miktarına bağlı olarak filmlerin yüzey direnci ilk başta artmıştır ve daha sonra artan In miktarı ile birlikte azalma eğilimi göstermiştir.

KAYNAKLAR

- Ahmed, Sk.F., Khan, S., Ghosh, P.K., Mitra, M.K. ve Chattopadhyay, K.K. (2006), “Effect of Al doping on the conductivity type inversion and electro-optical properties of SnO₂ thin films synthesized by sol-gel technique,” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **39**, 241–247.
- Al-Ani, S.K.J., AL-Ramadın, Y., Ahmad, M.S., Zıhlif, A.M., Volpe, M., Malneonico, M., Martuscelli, E. ve Ragosta, G. (1999), “The optical properties polymethylmethacrylate polymer dispersed liquid crystals,” *Polimer Testing*, **18**, 611-619.
- Altıokka, B. (2003), *Spray Pyrolysis Yöntemi ile Elde Edilen Zn İlaveli CuInS₂ Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Amanullah, F.M., Pratap, K.J. ve Babu, V.H. (1998), “Compositional analysis and depth profile studies on undoped and doped tin oxide films prepared by spray technique,” *Materials Science and Engineering B*, **52**, 93-98.
- Anonim (2013), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).
<http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm>
- Askeland, D.R. (1998), *Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri*, (Çev.M. Erdogan), Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
- Aybek, A.Ş. (1996), *Zn(In₂S₃)S Yarıiletken Filmlerin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

- Bagheri-Mohagheghi, M.M., Shahtahmasebi, N., Alinejad, M.R., Youssefi, A. ve Shokooh-Saremi, M. (2009), “Fe-doped SnO₂ transparent semi-conducting thin films deposited by spray pyrolysis technique: Thermoelectric and p-type conductivity properties,” *Solid State Sciences*, **11**, 233–239.
- Bedeaux, D. ve Vlieger, J. (2001), *Optical Properties of Surfaces*, World Scientific Publishing, USA.
- Benouis, C.E., Benhaliliba, M., Yakuphanoglu, F., Silver, A.T., Aida, M.S. ve Juarez, A. S. (2011), “Physical properties of ultrasonic sprayed nanosized indium doped SnO₂ films,” *Synthetic Metals*, **161**, 1509–1516.
- Benramdane, N., Murad, W.A., Misho, R.H., Ziane, M. ve Kebbab, Z., (2003), “A chemical method for the preparation of thin films of CdO and ZnO,” *Materials Chemistry and Physics*, **48**, 119-123.
- Bhatnagar, M.C., Kaur, J. ve Kumar, R. (2007), “ Effect of indium-doped SnO₂ nanoparticles on NO₂ gas sensing properties,” *Sensors and Actuators B*, **126**, 478–484.
- Bilgen, Y. (2008), *Sol–Gel Yöntemiyle Üretilen Nanokristal ZnO:Ga İnce Filmlerinin Optik ve Mikroyapısal Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Blakemore, J.S. (1985), *Solid State Physics*, Cambridge University Pres., Cambridge.
- Briand, D., Labeau, M., Currie, J.F. ve Delabouglise, D. (1998), “Pd-doped SnO₂ thin films deposited by assisted ultrasonic spraying CVD for gas sensing: selectivity and effect of annealing,” *Sensors and Actuators B*, **48**, 395-402.

- Caferov, T. (1998), *Yarıiletken Fiziği*, Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi, İstanbul.
- Caglar, M. ve Atar, K. (2012), “Effect of both deposition temperature and indium doping on the properties of sol–gel dip–coated SnO₂ films,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **96**, 882-888.
- Caglar, Y., Caglar, M., Ilican, S. ve Aksoy, S. (2009), “Effect of heat treatment on physical properties of CdO films deposited by sol–gel method,” *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**, 5191-5195.
- Carvalho, D.H.Q., Schiavon, M.A., Raposo, M.T., de Paivaa, R., Alves, J.L.A. ve Paniago, R.M. (2012), “Synthesis and characterization of SnO₂ thin films prepared by dip-coating method,” *Physics Procedia*, **28**, 22–27.
- Cheng, H.E., Tian, D.C. ve Huang, K.C. (2012), “Properties of SnO₂ Films Grown by Atomic Layer Deposition,” *Procedia Engineering*, **36**, 510 – 515.
- Cullity, B.D. (1996), *X-Işınları Difraksiyonu*, (Çev. A.SÜMER), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Cullity, B.D. ve Stock, S.R. (2001), *Elements of X-Ray Diffraction*, Prentice Hall, Upper Saddle River, US.
- Çetinörgü, E. (2007), “Characteristics of filtered vacuum arc deposited ZnO SnO₂ thin films on room temperature substrates,” *Optics Communications*, **280**, 114-119.
- Durlu, T.N. (1996), *Katıhal Fiziğine Giriş*, Bilim Yayınları, Ankara.
- El-Zahed, H. (2001), “The effect of γ -doses on the optical band gap of AgInSe₂ films,” *Journal of Physics and Chemistry of Solid.*, **62**, 641-646.

- El-Zahed, A., El-Korashy, A. ve Rahem, M.A., (2003), “Effect of heat treatment on some of the optical parameters of $\text{Cu}_9\text{Ge}_{11}\text{T}_{80}$ films,” *Vacuum*, **68**, 19-27.
- Fang, L.M., Zu, X.T., Li, Z.J., Zhu, S., Liu, C.M., Wang, L.M. ve Gao, F. (2008), “Microstructure and luminescence properties of Co-doped SnO_2 nanoparticles synthesized by hydrothermal method,” *Journal of Material Science Materials in Electronics*, **19**, 868–874.
- Goldstein, J.I. ve Yakowitz, H. (1975), *Practical scanning electron microscopy*, Plenum Press, New York.
- Gül, A. (2002), *ZnO İnce Filmlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Gürbulak, B. (2001), “The optical investigation of $\text{TlGa}_{0,999}\text{Pr}_{0,001}\text{Se}_2$ and TlGaSe_2 single crystals,” *Physica B*, **293**, 289-296.
- Gürbüz, M. (2007), *Elektrosprey Yöntemiyle Nano Boyutlu Yarıiletken Metaloksitlerin Sensör Amaçlı Kaplanması*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Eskişehir.
- Hernandez, J.G., Gorley, P.M., Horles, P.P., Vartsabyuk, O.M. ve Vorobiev, Y.V. (2002), “X-Ray kinetic and optical properties of thin CuInS_2 films,” *Thin Solid Films*, **403**, 471-475.
- Jeffrey Brinker, C. ve Sherer, G.W. (1990), *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Sol-Gel Science, Academic Press.
- Ji, Z., He, Z., Song, Y., Liu, K. Ve Ye, Z. (2003), “Fabrication and characterization of indium-doped p-type SnO_2 thin films,” *Journal of Crystal Growth*, **259**, 282–285.
- Ji, Z., Zhao, L., He, Z., Zhou, Q. ve Chen, C. (2006), “Transparent p-type conducting indium-doped SnO_2 thin films deposited by spray Pyrolysis,” *Materials Letters*, **60**, 1387–1389.



- Kaneko, S., Yagi, I., Murakami, K. ve Okuya, M. (2001), "Thermal decomposition of di-n-butyltin (IV) diacetate as a precursor for the Spray pyrolysis deposition of oriented SnO₂ thin films," *Solid State Ionics*, **141-142**, 463-470.
- Kelly, P.J., Zhou, Y. Ve Postill, A. (2003), "A novel technique for the deposition of aluminium-doped zinc oxide films," *Thin Solid Films*, **426**, 111-116.
- Kittel, C., (1996), *Katıl Fiziğine Giriş*, (Çev. B. KARAOĞLU), Güven, İstanbul.
- Kodolbaş, A.O. (2003), "Empirical calibration of the optical gap in a-Si_{1-x}C_x:H(x<0.20) alloys," *Materials Science Engineering B*, **98**, 161-166.
- Lin Y.J. ve Wu, C.J. (1996), "The properties of antimony-doped tin oxide thin films from the sol-gel process," *Surface and Coatings Technology*, **88**, 239-247.
- Madelung, O. (1996), *Semiconductors-Basic Data*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany.
- Manoj, P.K., Joseph, B., Vaidyan, V.K. ve Amma D.S.D. (2007), "Preparation and characterization of indium-doped tin oxide thin films," *Ceramics International*, **33**, 273-278.
- Mol, A. M. B. V., (2003), *Chemical Vapour Deposition of Tin Oxide Thin Films*, Doktora Tezi, Eindhoven Üniversitesi, Hollanda.
- Moon, W.S., Whoo, S.I. ve Park, S.B., (2000), "Preparation and characterization of lead zirconate titanate thin films by liquid source misted chemical deposition," *Thin Solid Films*, **359**, 77-81.
- Mott, N.F. ve Davis, E.A. (1971), *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, London.

- Nasser, S.A., Afify, H.H., El-Hakim, S.A. ve Zayed, M.K. (1998), “Structural and physical properties of sprayed copper-zinc oxide films,” *Thin Solid Films*, **315**, 327-335.
- Natsume, Y. ve Sakata, H. (2002), “Electrical and optical properties of zinc oxide films post-annealing in H₂ after fabrication by sol-gel process,” *Materials Chemistry and Physics*, **78**, 170-1765.
- Pan, S.S., Zhang, Y.X., Teng, X.M., Li, G.H. ve Li, L. (2008), “Optical properties of nitrogen-doped SnO₂ films: Effect of the electronegativity on refractive index and band gap,” *Journal of Applied Physiology*, 103, 093103.
- Pankove, J.I. (1971), *Optical Processes in Semiconductors*, Princeton Press., New Jersey.
- Patil, P.S., Kavar, R.K., Seth, T., Amalnerkar, D.P., Chigare, P.S., (2003), “Effect of substrate temperature on structural, electrical and optical properties of sprayed tin oxide (SnO₂) thin films,” *Ceramics International*, **29**, 725–734.
- Rudden M.N. ve Wilson J. (1980), *Elements of Solid State Physics*, School of Physics, Newcastle Upon Tyne Polytechnic.
- Salehi, A. ve Gholizade M. (2003), “Gas-sensing properties of indium doped SnO₂ thin films with variations in indium concentration,” *Sensors and Actuators B*, **89**, 173-179.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A. (1998), *Enstrümental Analiz İlkeleri*, (Çev.E.Kılıç, F.Köseoğlu, H.Yılmaz), Bilim yayınları, Ankara.
- Soitah, T.N., Yang ve C. Sun, L. (2010), “Structural, optical and electrical properties of Fe-doped SnO₂ fabricated by sol-gel dip coating technique,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, **13**, 125–131.

- Şener, D. (2006), *Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlanan Metal Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal Ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Thanganaju, B. (2002), “Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ thin films from SnCl₂ precursor,” *Thin Solid Films*, **402**, 71-78.
- Varshney, D. ve Verma, K. (2013), “Effect of stirring time on size and dielectric properties of SnO₂ nanoparticles prepared by co-precipitation method,” *Journal of Molecular Structure*, **1034**, 216-222.
- Vijayalakshmi, S., Venkataraj, S., Subramanian, M. ve Jayavel, R. (2008), “Physical properties of zinc doped tin oxide films prepared by spray pyrolysis technique,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, **41**, 035505.
- Yakuphanoglu, F., Caglar, M., Caglar ve Y., Ilican, S. (2010), “Electrical characterization of nanocluster n-CdO/p-Si heterojunction diode,” *Journal of Alloys and Compounds*, **506**, 188-193.