

**SNO₂ FİMLERİNİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ
ÜZERİNE TABAN SICAKLIĞININ ETKİSİ**

Meltem DEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

AĞUSTOS-2005

**THE EFFECT OF SUBSTRATE TEMPERATURE ON SOME PHYSICAL
PROPERTIES OF SnO₂ FILMS**

Meltem DEMİR

MASTER OF SCIENCE THESIS

DEPARTMENT OF PHYSICS

AUGUST-2005

SNO₂ FİLMLERİNİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ
ÜZERİNE TABAN SICAKLIĞININ ETKİSİ

Meltem DEMİR

Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalı
Katıhal Fiziği Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Ferhunde ATAY

Ağustos-2005

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Meltem DEMİR 'in Yüksek Lisans tezi olarak hazırladığı “SNO₂ Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Taban Sıcaklığının Etkisi” başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, 18.07.2005 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Osmangazi Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye :	(Danışman)
Üye :	
Üye :	

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

SnO₂ filmleri ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile 200, 250, 300 ve 350±5 °C taban sıcaklıklarında elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin bazı elektriksel ve optik özellikleri, kristal sistemleri ve yüzey morfolojileri incelenmiş ve mikroanalizleri yapılmıştır. Filmlerin kalınlıklarının 1.66–4.00 µm arasında değiştiği ve artan taban sıcaklığına bağlı olarak kalınlıkların azaldığı belirlenmiştir. XRD desenlerinden tüm filmlerin polikristal yapıda oldukları belirlenmiştir. Filmlerin tercihli yönelimleri için yarı pik genişlikleri ve tane boyutları hesaplanmış ve taban sıcaklığının artmasıyla kristalleşme seviyelerinin arttığı belirlenmiştir. SEM görüntülerinden filmlerin yüzeylerinin homojen dağılıma sahip olup olmadıkları ve taban sıcaklığının artmasıyla homojenliğin arttığı gözlenmiştir. EDS mikroanalizlerinden Sn ve O elementlerinin katı içerisinde var olduğu tespit edilmiştir. Tüm filmler için geçirgenlik spektrumlarından faydalanarak yansıma ve lineer soğurma katsayıları hesaplanmış ve bu parametrelerin dalgaboyuna bağlı olarak değişimleri incelenmiştir. Filmlerin yasak enerji aralıklarının 3.1–3.7 eV arasında değiştiği belirlenmiştir. Filmlerin iletim mekanizmalarını incelemek amacıyla elde edilen I-V karakteristiklerinden filmlerin ohmik özellik gösterdikleri tespit edilmiştir. Filmlerin karanlıkta iletkenliklerinin $5.40 \times 10^{-1} - 2.24 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ arasında değiştiği görülmüştür. Filmlerin iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı değişimlerinden düşük ve yüksek sıcaklık bölgeleri için donör ve donör gibi davranan tuzakların enerjilerinin sırasıyla 0.28–2.10 meV ve 0.049–0.082 eV arasında değiştiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: SnO₂ filmleri, Ultrasonik kimyasal püskürtme, Elektrik ve optik özellikler, XRD, SEM-EDS.

SUMMARY

SnO₂ films were deposited at 200, 250, 300 ve 350±5 °C substrate temperature by ultrasonic spray pyrolysis technique. It was seen from the XRD patterns that all films have polycrystalline structure. For preferential orientations of the films, half peak widths and grain sizes were calculated. Whether the surface of the films are homogenous or not was investigated using SEM photographs and was found that with the increase of substrate temperature homogeneity was increased. It was determined from EDS microanalyses of the films that Sn and O elements were present in solid films. Using transmission spectra, reflection and linear absorbtion coefficients of the films were calculated. The variations of these parameters depending on the wavelength were investigated. It was determined that forbidden energy gaps varied between 3.1-3.7 eV. The conductivity of the films in dark were found between 5.40×10^{-1} - 2.24×10^{-3} ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹. I-V characteristics were used in order to determine the conductivity mechanisms of the films and it was found that all films have ohmic structure. Using the variations of electrical conductivities with temperature, the energies of donors and traps like donor were calculated between 0.28–2.10 meV ve 0.049–0.082 eV for low and high temperature regions, respectively.

Keywords: SnO₂ films, Ultrasonic spray pyrolysis, electrical and optical properties, XRD, SEM-EDS.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde büyük katkısı olan, bilgi birikimi ve tecrübelerinden yaralandığım saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. Ferhunde ATAY' a en içten teőekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince yardımını esirgemeyerek, değerli zamanlarını bana ayıran Arş. Gör. Dr. Vildan BİLGİN ve Arş. Gör. İdris AKYÜZ 'e teőekkürlerimi sunarım.

ğrenim yaşamının her aşamasında, bana emeği geçen tüm hocalarıma ve bugünlere ulaşmamda en büyük çabayı sarf eden aileme sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen, Murat TEKECİ 'ye en içten teőekkürlerimi sunarım.

Meltem DEMİR

Ağustos - 2005

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. Yarıiletkenler	1
1.2.1. Yarıiletkenlerin Kristal Yapısı	2
1.2.2. Yarıiletken Tipleri	4
1.3. Yarıiletken ince filmler.....	5
1.4. Kalay oksit filmleri.....	7
1.5. Amaç.....	9
2. SnO₂ FİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ	10
2.1. Giriş	10
2.2. Kimyasal Püskürtme Tekniği	10
2.3. SnO ₂ Filmlerinin Elde Edilmesi	14
3. SnO₂ FİMLERİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ	16
3.1. Giriş	16
3.2. SnO ₂ Filmlerinin X-Işını Kırınım Desenleri	18
4. SnO₂ FİMLERİNİN YÜZEY MORFOLOJİLERİ	26
4.1. Giriş	26
4.2. SnO ₂ Filmlerinin SEM Fotoğrafları ve EDS Mikroanalizleri	27

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5. SnO₂ FİMLERİNİN OPTİK ÖZELLİKLERİ	40
5.1. Giriş	40
5.2. Yarıiletkenlerin optik özellikleri	40
5.3. SnO ₂ Filmlerinin Optik Özellikleri	44
5.4. SnO ₂ Filmlerinin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi.....	49
6. SnO₂ FİMLERİNİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ	54
6.1. Giriş	54
6.2. Yarıiletken Malzemelerin Elektriksel Özellikleri	54
6.3. SnO ₂ Filmlerinin İletim Mekanizmaları ve I-V Karakteristikleri...	60
6.4. SnO ₂ Filmlerinin Elektriksel İletkenliklerinin Sıcaklığa Bağımlılığı	64
7. TARTIŞMA VE SONUÇ	70
7.1. Tartışma	70
7.2. Sonuç	74
KAYNAKLAR	76

ÖZGEÇMİŞ

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

1.1. Has yarıiletkenin iletim ve valans bantları (a) 0 K'de (b) 300 K'de .	3
2.1. Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğinin şematik diyagramı	12
2.2. Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğinin fotoğrafı.....	13
3.1. M1 filmlerinin x-ışını kırınım deseni	19
3.2. M2 filmlerinin x-ışını kırınım deseni	21
3.3. M3 filmlerinin x-ışını kırınım deseni	22
3.4. M4 filmlerinin x-ışını kırınım deseni	23
3.5. Taban sıcaklığına göre tane büyüklüklerinin ve yarı pik genişliklerinin değişimi	25
4.1. (a) M1 filmlerinin 5000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları	28
4.1. (b) M1 filmlerinin 10000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları	29
4.2. M1 filmlerinin EDS spektrumu	30
4.3. (a) M2 filmlerinin 5000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları	31
4.3. (b) M2 filmlerinin 10000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları	32
4.4. M2 filmlerinin EDS spektrumu	33
4.5. (a) M3 filmlerinin 5000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları	34
4.5. (b) M3 filmlerinin 10000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları	34
4.6. M3 filmlerinin EDS spektrumu	35
4.7. (a) M4 filmlerinin 5000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları	36
4.7. (b) M4 filmlerinin 10000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları	37
4.8. M4 filmlerinin EDS spektrumu	38
5.1. SnO ₂ filmlerinin yüzde geçirgenliklerinin dalgaboyuna göre değişimi	45
5.2. SnO ₂ filmlerinin yüzde yansımalarının dalgaboyuna göre değişimi ..	46
5.3. SnO ₂ filmlerinin lineer soğurma katsayısı değerlerinin dalgaboyuna göre değişimi	48
5.4. M1 filmleri için $(\alpha hv)^2 \sim hv$ değişim grafiği	50
5.5. M2 filmleri için $(\alpha hv)^2 \sim hv$ değişim grafiği	51

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

	<u>Sayfa</u>
5.6. M3 filmleri için $(\alpha hv)^2 \sim hv$ değişim grafiği.....	51
5.7. M4 filmleri için $(\alpha hv)^2 \sim hv$ değişim grafiği.....	52
6.1. (a) Sığ, (b) derin tuzaklı SCL iletimi için I-V karakteristiği	56
6.2. (a) Taşıyıcı konsantrasyonunun sıcaklığın tersine göre değişiminin şematik gösterimi, (b) yük geçişleri	57
6.3. İletkenliğin sıcaklığın tersine göre değişiminin şematik gösterimi....	59
6.4. M1 filmlerinin I-V karakteristiği	60
6.5. M2 filmlerinin I-V karakteristiği	61
6.6. M3 filmlerinin I-V karakteristiği	62
6.7. M4 filmlerinin I-V karakteristiği	63
6.8. M1 filmleri için $\ln \sigma$ 'nın $10^3/T$ 'ye karşı değişim grafiği	65
6.9. M2 filmleri için $\ln \sigma$ 'nın $10^3/T$ 'ye karşı değişim grafiği	66
6.10. M3 filmleri için $\ln \sigma$ 'nın $10^3/T$ 'ye karşı değişim grafiği	67
6.11. M4 filmleri için $\ln \sigma$ 'nın $10^3/T$ 'ye karşı değişim grafiği	68

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

3.1. M1 filmlerinin kırınım desenlerinden elde edilen bazı veriler	20
3.2. M2 filmlerinin kırınım desenlerinden elde edilen bazı veriler	21
3.3. M3 filmlerinin kırınım desenlerinden elde edilen bazı veriler	22
3.4. M4 filmlerinin kırınım desenlerinden elde edilen bazı veriler	24
3.5. SnO ₂ filmlerinin tercihli yönelimleri ve örgü sabitleri	24
3.6. SnO ₂ filmlerinin yarı pik genişlikleri ve tane büyüklükleri	25
4.1. M1 filmlerinin EDS mikroanaliz sonuçları.....	30
4.2. M2 filmlerinin EDS mikroanaliz sonuçları.....	33
4.3. M3 filmlerinin EDS mikroanaliz sonuçları.....	35
4.4. M4 filmlerinin EDS mikroanaliz sonuçları.....	38
5.1. SnO ₂ filmlerinin farklı dalgaboyları için elde edilen yüzde geçirgenlikleri.	45
5.2. SnO ₂ filmlerinin farklı dalgaboyları için elde edilen yüzde yansımaları	47
5.3. SnO ₂ filmlerinin farklı dalgaboyları için elde edilen lineer soğurma katsayısı değerleri.....	48
5.4. SnO ₂ filmlerinin 550 nm için bazı optik özellikleri	49
5.5. SnO ₂ filmlerinin direkt bant aralığı enerji değerleri	52
6.1. Taban sıcaklığının elektriksel özdirenç ve iletkenliğe etkisi	64
6.2. SnO ₂ filmlerinin E _a ve E _t değerleri.....	69

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

E_c	: İletim bandının alt sınırı
E_v	: Valans bandının üst sınırı
E_g	: Yasak enerji aralığı
SIO	: Saydam iletken oksit
ITO	: İndiyum kalay oksit
Å	: Angstrong
Ω	: Ohm
UKP	: Ultrasonik Kimyasal Püskürtme
rf	: Radyo frekansı
M1	: 200 ± 5 °C taban sıcaklığında üretilen SnO ₂ filmleri
M2	: 250 ± 5 °C taban sıcaklığında üretilen SnO ₂ filmleri
M3	: 300 ± 5 °C taban sıcaklığında üretilen SnO ₂ filmleri
M4	: 350 ± 5 °C taban sıcaklığında üretilen SnO ₂ filmleri
M	: Molar
XRD	: X-ışını kırınım deseni
n	: Dalga sayısı
λ	: Dalgaboyu
d	: Düzlemler arası uzaklık
θ	: Bragg açısı
2θ	: Kırınım açısı
B	: Maksimum şiddetli pikin radyan olarak yarı pik genişliği
t	: Kristal tanesinin çap olarak boyutu
(hkl)	: Miller indisleri
°	: Derece
I/I ₀	: Geçen ışığın şiddetinin gelen ışığın şiddetine oranı
ASTM	: American Society for Testing Materials
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
EDS	: Enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi
UV	: Mor ötesi
α	: Lineer soğurma katsayısı
A	: Absorbansı
d	: Filmin kalınlığını
hν	: Gelen fotonun enerjisi
E _{eks}	: Eksitonun bağlanma enerjisidir
T	: Geçirgenlik
R	: Yansıma
n ₀	: Kırılma indisi
eV	: Elektron volt
E _{gd}	: Direkt bant aralığı enerji değeri
E _{gi}	: İndirekt bant aralığı enerji değeri
I-V	: Akım-voltaj karakteristiği
ρ	: Özdirenc
l	: Her bir kontakın uzunluğu
d.l	: Malzemenin kesit alanı
L	: İki kontak arasındaki uzaklığı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

- SCL : Space charge limited
V_{TFL} : Tuzakların tamamen dolduğu voltaj
V_{tr} : Geçiş voltajı
T_t : Tükenme sıcaklığı
E_a : Safsızlık atomlarının aktivasyon enerjisini
E_t : Donör gibi davranan tuzakların enerjisi

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. Giriş

Günümüzde yarıiletken malzemeler elektronik endüstrisinde oldukça önemli bir yere sahiptir. Yarıiletkenlerin elektronikte kullanılması katı hal fiziğinin 20. yüzyıl teknolojisine getirdiği belki de en büyük katkıdır. Önceleri pek çok elektronik devre vakum tüp teknolojisi kullanılarak yapılmasına rağmen, son 50–60 yıldan fazla bir süredir yarıiletken teknolojisinin gelişmesiyle daha küçük, daha hızlı ve daha sağlam elektronik devreler yapılmaktadır.

Teknolojik alandaki hızlı gelişmeler ve sanayileşme enerji alanında problemler yaşanmasına sebep olmuş ve böylece yeni ve alternatif enerji kaynaklarının kullanılması gündeme gelmiştir. Bu durum temiz ve tükenmeyen bir enerji kaynağı olan güneş enerjisinden yararlanmayı gündeme getirmiş ve güneş pilleri üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Buna paralel olarak yarıiletken ince film araştırmaları da yoğunlaşmıştır.

1.2. Yarıiletkenler

Günümüzde en çok kullanılan yarıiletkenler periyodik cetvelde dördüncü grupta bulunan Si ve Ge elementleridir. Ayrıca yarıiletken materyaller III- V grup bileşiklerinden ve II-VI grup bileşikleriyle bunların üçlü, dördü ve son zamanlarda da beşli bileşiklerinden oluşmaktadır.

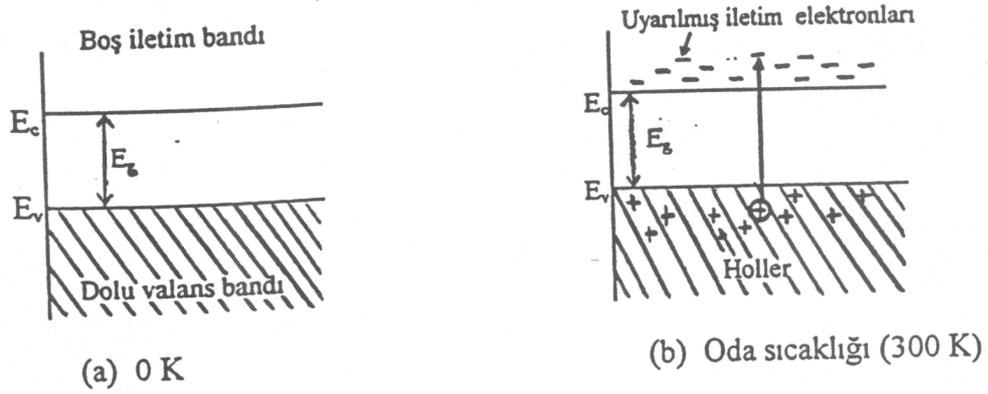
Yarıiletkenler metaller ile yalıtkanlar arasındaki bölgede yer alırlar. Mutlak sıfırda bir yarıiletken yalıtkan gibi davranır. Yarıiletkenler oda sıcaklığında genellikle 10^{-2} ile 10^9 Ω .cm aralığında elektriksel özdirence sahiptirler. Yarıiletkenlerin özdirenci iyi iletkenler (10^{-6} Ω .cm) ve iyi yalıtkanlar (10^{14} - 10^{22} Ω .cm) arasında yer alır.

1.2.1 Yarıiletkenlerin Kristal Yapısı

Katıyı oluşturan atomlar üç boyutlu uzayda belirli doğrultularda periyodik olarak dizilerek kristal yapıyı oluştururlar. Her katıda elektronlar bulunmaktadır. Kristaldeki bu elektronlar, dalga şeklinde elektron yörüngelerinin bulunamadığı enerji bölgeleri ile ayrılmış enerji bantlarında bulunabilirler. Dalga şeklinde elektron yörüngelerinin bulunamadığı bölgeler yani yasaklanmış bölgeler enerji aralıkları veya bant aralıkları olarak bilinirler. Eğer kristal, enerji bantlarının her birinin dolu veya boş olmasına izin veriyorsa, bu kristal yalıtkan olarak davranır. Yalıtkanlarda elektronlar elektrik alan içerisinde hareket edemezler. Şayet bir veya daha fazla bant kısmen dolu ise kristal metal olarak davranır. Eğer bütün bantlar biraz dolu veya biraz boş olan bir veya iki bantın dışında tamamiyle dolu ise kristal yarıiletken veya yarı metal olur (Kittel, 1976).

Yarıiletkenlerin enerji-bant yapısı 0 K' de tamamen dolu olan valans bandının, tamamen boş olan iletim bandından yasak enerji aralığı ile ayrılması sonucu oluşur. Bu bant yapısı Şekil 1.1.(a) 'da şematik olarak gösterilmektedir. Bu şekilde iletim bandının alt sınırı E_c , valans bandının üst sınırı ise E_v ile gösterilmektedir.

Mutlak sıfırda bir yarıiletken yalıtkan gibi davranır. Yüksek sıcaklıklarda valans bandındaki elektronlar yeterli miktarda ısı enerji kazanarak uyarılırlar ve valans bandından bu elektronlar sökülürler. Sökülen elektronlar yasak bant üzerindeki boş iletim bandına geçerler. İletim bandına geçen bu elektronlara iletim elektronu denir. Bu durumda valans bandında oluşan boş durumlar pozitif taşıyıcı gibi davranırlar ve bu boşluklara hol adı verilir. Hollerin ve iletim elektronlarının sayısı sıcaklık artarken artmakta ve bu durum Şekil 1.1.(b)' de görülmektedir (McKelvey. 1966).



Şekil 1.1. (a) 0 K' de (b) 300 K' de has yarıiletkenin iletim ve valans bantları (McKelvey. 1966).

Bir yarıiletkende akım geçişi, yarıiletken malzemeye sıcaklık, elektrik alan, aydınlatma gibi dış etkilerin uygulanması ile oluşur. Örneğin dış etki olarak elektrik alan uygulandığında yasak enerji aralığı aşıldığında, iletim bandında serbest elektronların ve valans bandında serbest hollerin oluşmasından dolayı bir akım geçişi meydana gelir. Eğer enerji aralığı birkaç eV veya daha fazla ise, bunu aşmak için çok yüksek alanlar gerekir (Onaran, 1993).

Örgünün ısıl uyarılması ile de valans bandından bir elektron iletim bandına geçer. Bu şekilde iletim bandında serbest elektron oluşur. Hem serbest elektronlar hem de holler hareketlidir ve serbest elektronun kristal içerisinde serbestçe gezmesi sonucunda iletim gerçekleşmiş olur. Hole yakın olan kovalent bağ çiftindeki bir elektronun oluşan boşluğu çok rahat doldurmasından dolayı hol de hareketli olarak düşünülebilir. Aslında hareket eden elektronlardır fakat hollerin hareketini takip etmek daha kolaydır. Bu hol hareketi örgünün ısıl uyarılması nedeniyle oluşur. Serbest elektronlar ve holler, elektrik alanına tepki olarak da hareket ederler ve kristalden geçen makroskopik akım akışına sebep olurlar. İletim bandındaki serbest elektronlar elektrik alanla ters yönde ve valans bandındaki serbest holler elektrik alanla aynı yönde hareket ederler.

Periyodik tablonun 4. grubunda bulunan Ge ve Si gibi yarıiletkenler kovalent yarıiletkenlerdir ve elmas yapıya benzer bir kristal yapıya sahiptirler. Bu yarıiletken elementlere ek olarak değişik yarıiletken bileşikler de vardır. Bu bileşiklerden biri III- V yarıiletkenleridir. Bu yarıiletken bileşikleri, periyodik tablonun III. ve V. gruplarındaki elementlerin oluşturduğu sülfürlü çinko (zincblende) yapıya sahip kristalleri içerirler. Böyle bileşiklerde bağlanma kovalenttir. Bazı yarıiletken kristaller kuvvetli iyonik karaktere sahip olan II ve VI gruplarındaki elementlerden oluşturulur. Bunlar, polar yarıiletkenler olarak bilinirler (Ashcroft and Mermin, 1976). III- V grup yarıiletkenlerine GaAs, GaSb ve InSb gibi yarıiletken bileşikler, II-VI grup yarıiletkenlerine ise ZnS, CdS, CdTe ve CdSe gibi ikili bileşikler örnek olarak verilebilir.

1.2.2. Yarıiletken Tipleri

Yarıiletkenler katkılama durumlarına göre katkısız (has) yarıiletkenler ve katkılı yarıiletkenler olmak üzere iki gruba ayrılırlar. 0 K' den büyük sıcaklıklarda valans bandından iletim bandına geçen her elektrona karşılık, valans bandında bir hol oluşur. İletim bandındaki elektronların yoğunluğu ile valans bandındaki hollerin yoğunluğu sırası ile n_0 ve p_0 ile gösterilir. Eğer yarıiletken katkısız bir yarıiletken ise n_0 ve p_0 yoğunlukları eşit olmalıdır (Blakemore, 1985).

Yarıiletkenlerin elektriksel özelliklerini değiştirmek amacıyla, yarıiletken kristalini oluşturan atomların bazılarının yerine farklı atomlar yerleştirilir. Bu şekilde oluşan yarıiletkene de katkılı yarıiletken adı verilir.

Periyodik tablonun dördüncü grubunda bulunan silisyum yarıiletkenini ele alalım. Silisyum kristali elmas yapıya sahiptir. Her bir silisyum atomu dört tane yakın komşu atomlar ile kuşatılır. Eğer fosfor, arsenik gibi beşinci grup elementlerinin çok küçük bir miktarı kristal içerisine sokulursa, örgü bu durumdan önemli bir şekilde etkilenir (Hart-Davis, 1975). Grup beş atomu beş valans elektronundan dördünü kovalent bağda kullanır. Beşinci elektron ise zayıf olarak bağlı olduğu için kolayca iyonlaşır. Dolayısıyla bu elektron kristal içerisinde

serbestçe dolaşır. Böylece silisyum kristalinin içerisinde elektron eksikliği olmaksızın her katkı atomu için bir serbest elektron ortaya çıkar. Kristal içerisinde eksi yük taşıyıcıları artı yük taşıyıcılarından oldukça fazla olduğundan eksi yük baskındır. Bu nedenle bu tip yarıiletkenlere n-tipi yarıiletken denir. Her katkı atomu kristale bir elektron verdiği için katkı atomlarına verici (donör) atomlar denir.

Eğer üçüncü grup elementlerinden bor elementi silisyum içerisine katkılanırsa, her bor atomu dört silisyum atomuyla kovalent bağ oluşturur. Bor üç valans elektronuna sahip olduğu için bağlardan yalnızca üç tanesi tamamlanır. Her katkı atomu için kristalde bir boşluk oluşur. Bu şekilde elde edilen boşluklar yani artı yük taşıyıcıları çoğunlukta olduğundan bu tip yarıiletkenlere de p-tipi yarıiletken denir ve katkı atomlarına da alıcı (akseptör) atomlar adı verilir.

1.3. Yarıiletken İnce Filmler

İnce filmler, farklı üretim teknikleri kullanılarak kaplanacak malzemenin taban üzerine çok ince bir tabaka halinde çöktürülmesi ile elde edilen malzemelerdir. Üretim sırasında kaplanacak malzemenin atomlarının ya da moleküllerinin, taban üzerine dizilmesi ile ince bir tabaka halinde oluşturulan ince filmlerin kalınlıkları tipik olarak 1 µm civarındadır. Kullanılan tabanın temizliği, fiziksel ve kimyasal yapısı filmin tabana tutunma derecesini önemli ölçüde etkileyen parametrelerdir (Bilgin, 2003).

Günümüz teknolojik ve bilimsel araştırmalarında önemli bir yer tutan yarıiletken ince filmler üzerine yapılan çalışmalar, 1940'lı yıllardan günümüze kadar devam etmiştir. Yüzyıllar önce soy metallerin ince filmleri cam ve seramikler üzerinde dekorasyon olarak kullanılmıştır (Zor, 1982).

İnce filmlerin üretilmesinde taban olarak mikroskop camı, seramik, metal ve grafit gibi malzemeler kullanılabilir (Kittle, 1996). Yarıiletken filmler vakumda buharlaştırma, kimyasal buhar çöktürme, epitaksiyel, rf sputtering ve

kimyasal püskürtme gibi farklı tekniklerle çöktürülebilir (Sze, 1981; Krishnakumar et.al., 1987). Bu teknikler arasında kimyasal püskürtme tekniği basit ve ekonomik bir teknik olarak bilinir. Bu belirgin özelliklerinden dolayı kimyasal püskürtme tekniği ile yarıiletken filmlerin elde edilmesi akademik çalışmalarda sıkça kullanılmaktadır.

İnce filmler, geniş yüzeyli olarak üretilebildikleri için teknolojik alanda önemli yere sahiptirler. Bununla birlikte bu filmlerin büyük tane sınırlarına ve üretim tekniklerinden kaynaklanan kusurlara sahip olması gibi dezavantajları da mevcuttur. Yarıiletken cihazlarda kullanılan filmler uygun kalınlık, bileşim ve pürüzsüzlük gibi önemli bazı özelliklere sahip olmalıdır (Atay, 2002).

Yarıiletken ince filmler tek kristal ve polikristal olarak ikiye ayrılırlar ve her ikisi de özellikle yarıiletken ince film güneş pillerinin üretiminde kullanılmaktadır. Polikristal güneş pillerinin tek kristal güneş pillerine göre daha kolay üretilebilmesi ve düşük maliyetli olması gibi avantajlarının yanı sıra daha düşük verimliliğe ve uzun süre kararsızlığa sahip olması gibi dezavantajları da bulunmaktadır.

Son yıllarda hızla artan yaygın kullanım alanlarına sahip saydam iletken oksit (SİO) yarıiletken filmleri üretilmeye başlanmıştır. SİO filmleri düşük elektriksel özdirence, görünür bölgede yüksek geçirgenliğe sahip ve özellikle güneş pillerinde kullanım için uygun bant aralıklı yarıiletken malzemelerden meydana gelir. SİO filmleri uygun elektro-optik özellikleri sebebiyle güneş pilleri, elektrolüminesans devreler, sıvı kristal ekranları, detektörler ve gaz sensörleri gibi opto-elektronik devrelerde yaygın kullanım alanları bulmaktadır. SİO olarak çok sık tercih edilen kalay oksit (SnO_2), indiyum oksit (In_2O_3) ve indiyum kalay oksit (ITO) filmleri gibi yüksek geçirgenlik ve iletkenlik gösteren, düşük sıcaklıklarda ve sabit tabanlar üzerinde homojen kalınlığa sahip alternatif filmler üretmek amacı ile yapılan çalışmalar ZnO ve CdO gibi filmleri gündeme getirmiştir (Streetman, 1980).

1.4. Kalay Oksit Filmleri

SnO₂ filmleri IV-VI grup bileşigi olup, oda sıcaklığında geniş bir yasak enerji aralığına ($E_g \sim 3.6-4$ eV) sahip direkt bant geçişli ve n-tipi bir yarıiletken malzemedir (Madelung, 1996; Briand et.al., 1998; Lin and Wu, 1996; Amanullah et.al., 1998). SnO₂ bileşigi tetragonal kristal sistemine sahiptir ve örgü sabitleri $a=4.737 \text{ \AA}$ ve $c=3.186 \text{ \AA}$ dur (Madelung, 1996; Yubero et.al., 1998; Amanullah et.al., 1998; Pianaro et.al., 1998).

SnO₂ filmleri; $10^{-2}-10^{-4} \text{ \Omega.cm}$ mertebesinde düşük elektriksel özdirence, görünür bölgede %70-85 civarında optiksel geçirgenliğe, yüksek kimyasal, termal ve mekanik kararlılığa sahiptirler (Racheva and Critchlow, 1997; Laurent et.al., 1997; Terrier et.al., 1997; Rajpure et.al., 2000; Zhou et al., 2001). SnO₂ kimyasal olarak kararlı, mekanik olarak sert, sağlam ve yüksek sıcaklığa dayanıklı bir malzemedir (Thangaraju, 2002; Beshkov et.al., 1995; Li and Hua, 1997; Brousseau et.al., 1997; Matsui et.al., 2000). SnO₂ filmlerinin bu özelliklerinin yanı sıra, çeşitli tabanlara iyi tutunması ve olumsuz çevre etkilerine karşı dirençli olması da onu pek çok uygulama alanında kullanışlı kılmaktadır (Beshkov et.al., 1995; Afify et.al., 1991, Krishnakumar et.al.,1987).

SnO₂ filmlerinin hazırlanmasında termal buharlaştırma, sputtering, kimyasal buhar çöktürme, sol-gel oluşumu, kimyasal püskürtme ve hidrotermal gibi farklı teknikler kullanılmaktadır (Thanganaju, 2002). Bu farklı teknikler değişik optik ve elektriksel özelliklere sahip tabakalara yol açar ki bunlar kalay oksit filmlerinde donör vazifesi gören oksijen boşluklarının kritik etkisine sebep olur (Patil et.al., 2003). Prensipite fiziksel metotlar ; örneğin sputtering ve termal buharlaştırma, SnO fazlarının yanında stokiometrik olmayan kalay oksit elde edilmesine sebep olur (Isidorsson et.al., 1996; Stjerna et.al., 1994). Fiziksel teknikler kullanılarak elde edilen SnO₂ filmlerinde özdirenç genellikle $6.6 \times 10^{-3}-2.5 \times 10^{-3} \text{ \Omega.cm}$ arasında değişmektedir (Stjerna et.al., 1994). Bununla beraber kimyasal püskürtme gibi kimyasal teknikler, güçlü stokiometrik olmayan kalay oksit filmlerinin oluşmasına yol açar ve bu durum nispeten daha düşük dirençli

filmlerin elde edilmesine sebep olur (Patil et.al., 2003; Vasu and Subrahmanyam, 1990). Kimyasal teknikler kullanılarak elde edilen SnO₂ filmlerinde elektriksel özdirenç genellikle 1.45×10^{-3} - 0.45×10^{-3} Ω.cm aralığında değişmektedir. Bu özdirenç değerleri fiziksel metotlarla çöktürülen filmlerinkinden daha düşüktür. Bu nedenle kimyasal püskürtme metodu ile çöktürülen SnO₂ filmleri oksijen eksiklikleri için daha kolay bir hedeftir (Patil et.al., 2003).

Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda kimyasal püskürtme tekniği ile SnO₂ filmlerinin elde edilmesinde, genellikle taban sıcaklığı yaklaşık olarak 350-600 °C aralığında seçilmiş ve başlangıç püskürtme çözeltisi olarak genellikle SnCl₄ ve SnCl₂ tuzlarının sulu çözeltileri kullanılmıştır (Krishnakumar et.al., 1987; Huang et.al., 1999; Thangaraju, 2002; Gordillo et.al., 1994).

Çöktürülen SnO₂ filmlerinin fiziksel, yapısal ve kimyasal özellikleri; kullanılan tekniğe, deneysel parametrelere ve hava, oksijen, argon, vakum, hidrojen gibi çeşitli ortamlarda tavlama ya da tavlama işlemine bağlı olarak değişir (Park and Mackenzie, 1995). Farklı elementlerin katkılanması ile SnO₂ filmlerinin özdirençlerinin düştüğü ve optiksel geçirgenliklerinin arttığı bilinmektedir (Zhou et.al., 2001; Lin and Wu, 1996). Çeşitli devre uygulamalarında istenilen özellikte kaliteli filmler elde etmek için SnO₂' e katkı maddesi olarak çok sık tercih edilen elementler F, Sb ve In' dur (Terrier et.al., 1995; Lin and Wu, 1996; Thangaraju, 2002). Sb katkılanarak, 10^{-3} - 10^{-4} Ω.cm mertebesinde düşük özdirenç ve %80-85 civarında yüksek geçirgenliğe sahip SnO₂ filmleri elde edilmiştir (Terrier et.al., 1997; Rajpure et.al., 2000). Katkısız SnO₂ filmlerinin özdirenci 2.8×10^{-3} Ω.cm ve geçirgenliği %70-75 iken, F katkılı SnO₂ filmlerinin özdirenci 3.10^{-4} Ω.cm ve geçirgenliği %85 civarında bulunmuştur (Zhou et al., 2001).

Kalay oksit filmleri optik teknolojisinde kullanılan bir materyaldir (Isidorsson et.al., 1996). Bu filmler saydam iletkenler, güneş pilleri için optik pencereler, denge dirençleri, dokunmatik anahtarlar, dijital görüntüleme, LED' ler, elektrokromik görüntüleme, ECD' ler gibi birçok farklı yerde başarıyla kullanılırlar (Chopra et.al.,1983; Granqvist C.G.,1995; Stjerna et.al.,1994). Aynı

zamanda elektrolüminesans devrelerde, yüksek kararlılıklı rezistörlerin hazırlanmasında, güneş pillerinde ve fotovoltaik eklemlerde anti yansıtıcı kaplamalar ve saydam üst kontaklar olarak da kullanılırlar (Vasu and Subrahmanyam, 1990; Zhou at al., 2001; Rajpure et.al., 2000; Lin and Wu, 1996; Beshkov et.al., 1995). Ayrıca SnO₂ filmleri sıvı kristal ekranlarda saydam elektrot olarak, güneş enerjisinin foto termal ve fotovoltaik dönüşümlerinde, uzak infrared dedektörlerinde, gaz sensörlerinde yüksek duyarlılığa sahip yarıiletken malzemeler olarak kullanılırlar (Li and Hua, 1997; Nancheva et.al., 1997; Yubero et.al., 1998; Laurent et.al., 1997; Wong and Man, 1996; Park and Mackenzie, 1995; Ray et.al., 1997).

1.5. Amaç

Günümüz teknolojisinin gelişmesinde önemli yer tutan ve yaygın olarak kullanılan transistör, diyot, fotovoltaik güneş pili ve dedektörlerin temel taşı olan oluşturan yarıiletken malzemelerin hem ekonomik hem de kolay bir üretim tekniği ile elde edilmesi ve özelliklerinin incelenmesi oldukça önemlidir. Bu teknolojik uygulamalarda uygun opto-elektronik özelliklerinden dolayı dikkat çeken ve yaygın olarak kullanım alanı bulan yarıiletken ince filmlere örnek olarak SİO' lar verilebilir. Bu çalışmada SİO grubuna ait olan SnO₂ filmleri ekonomik ve kolay bir teknik olan Ultrasonik Kimyasal Püskürtme (UKP) tekniği ile elde edilmiş ve filmlerin elektrik, optik, yapısal ve yüzeysel özellikleri üzerine taban sıcaklığının (200–350 °C) etkisi incelenerek, fotovoltaik güneş pillerinde kullanılabilirlikleri araştırılmıştır.

2. SnO₂ FİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ

2.1. Giriş

SnO₂ filmleri ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği (UKP) kullanılarak 200, 250, 300 ve 350 ± 5 °C taban sıcaklıklarında önceden ısıtılmış cam tabanlar üzerine SnCl₂.2H₂O tuzunun sulu çözeltisinden oluşan toplam 125 ml' lik başlangıç püskürtme çözeltisinin ~5 ml/dk akış hızı ile ~25 dk püskürtülmesi sonucu elde edilmiştir.

2.2. Kimyasal Püskürtme Tekniği

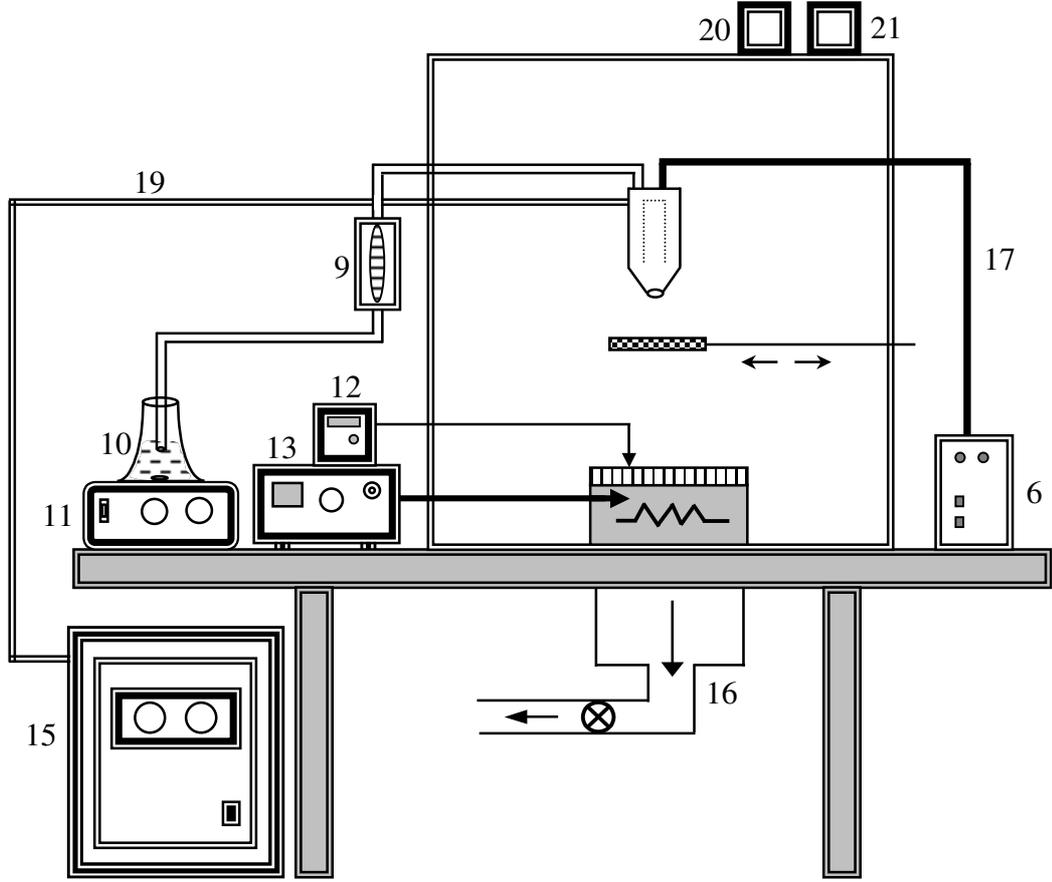
Yarıiletkenlerin elektronik endüstrisinde kullanılmaya başlanmasıyla birlikte, bu malzemelerin üretilmesi ile ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Yarıiletken malzemelerin elde edilmesinde vakumda buharlaştırma, rf sputtering, kimyasal buhar çöktürme, elektro çöktürme ve kimyasal püskürtme gibi farklı teknikler kullanılmaktadır (Choy and Su, 2001). Kimyasal püskürtme tekniği, çöktürülecek malzemenin elementlerini içeren tuzların farklı konsantrasyonlarda hazırlanan sulu çözeltilerinden elde edilen başlangıç püskürtme çözeltisinin taşıyıcı gaz olarak kullanılan azot gazı veya hava yardımıyla atomize edilerek ısıtılmış tabanlar üzerine belli bir süre püskürtülmesi işlemidir. Kimyasal püskürtme tekniği (spray pyrolysis), çözelti püskürtme veya sıcak püskürtme yöntemi olarak da bilinen bir yöntemdir (Pamplin, 1979).

Kimyasal püskürtme tekniğinde yaygın olarak silisyumlu ve metalik tabanlar kullanılmaktadır. Silisyumlu tabanlar yalıtkan oldukları için yarıiletken tabakayı çöktürmeden önce kontağı sağlayacak saydam ve iletken tabakanın bu cam tabakalar üzerine çöktürülmesi gerekmektedir. Metalik tabanlar ise alüminyum, titanyum ve tungsten gibi metaller ile kaplanmış çelikten yapılmışlardır (Fang et al., 1987). Bu iki tip tabanın dışında payreks camlar, seramik, plastik ve polimer tabanlar da kullanılmaktadır (Sze, 1981).

Çöktürülen malzemelerin özellikleri püskürtme şartlarının uygun bir şekilde ayarlanması ile kontrol edilebilir ve değiştirilebilir. Püskürtme parametrelerindeki değişimler çöktürülen filmlerin özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Bundan dolayı standart püskürtme şartları dikkatli bir şekilde önceden ayarlanmalıdır (Afify et al., 1991; Chynoweth et al., 1980). Kimyasal püskürtme tekniğinde püskürtme çözeltisinin konsantrasyonu ve miktarı, taban sıcaklığı, püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe, kullanılan katkı elementinin cinsi ve miktarı, püskürtme hızı ve zamanı, taşıyıcı gaz ve tabanın cinsi gibi deneysel parametreler elde edilen yarıiletken malzemelerin fiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir (Krishnakumar et al., 1987). Bu deneysel parametrelerin değiştirilmesi ile yarıiletken malzemelerin kalınlığı, yasak enerji aralığı gibi fiziksel özellikleri değiştirilebilir (Afify et al., 1991; Pamplin, 1979).

Kimyasal püskürtme tekniği basit olması, ekonomik aletler içermesi, kısa sürede malzeme üretimine imkan sağlaması, enerji tüketiminin az olması, farklı atom katkılanmasının basit olması ve vakum gerektirmemesi gibi avantajları sebebiyle yarıiletken malzemelerin elde edilmesinde yaygın olarak tercih edilmektedir ve bu teknikle elde edilen filmler polikristal yapıda olmaktadır (Goyal et.al., 1992; Paraguay et aL., 1999; Thangaraju, 2002).

Kimyasal püskürtme tekniği ultrasonik püskürtme başlıklı bir parça eklenerek geliştirilebilir. Bu durumda teknik ultrasonik kimyasal püskürtme (UKP) tekniği olarak adlandırılır. Bu çalışmada SnO₂ filmlerini üretmek için UKP tekniği kullanılmıştır. Bu tekniğin şematik diyagramı ve fotoğrafı Şekil 2.1. ve Şekil 2.2.' de verilmektedir.



Şekil 2.1. UKP tekniğinin şematik diyagramı.

Bu şematik diyagramda (1) püskürtme odacığı, (2) ultrasonik püskürtme başlığı, (3) hareketli tava (4) cam tabanlar (5) gömme rezistanslı bronz blok, (6) osilatör, (7) 1. termoçift, (8) 2. termoçift, (9) akış hızı ölçer (10) çözelti kabı, (11) ısıtıcılı magnetik karıştırıcı, (12) yüzey sıcaklık göstergesi, (13) gömme rezistanslı bronz bloğun ısı kontrol edici düzeneği, (14) masa, (15) azot tüpü, (16) fan, (17) osilatör kablosu, (18) çözelti akış hortumu, (19) hava hortumu, (20) ac ampermetreyi ve (21) ac voltmetreyi göstermektedir.



Şekil 2.2. UKP tekniğinin fotoğrafı.

Kimyasal püskürtme tekniğinin en önemli parçalarından biri payreks camdan veya paslanmaz çelikten yapılan püskürtme başlığıdır. Bu parça üretilen filmlerin fiziksel özelliklerini önemli derecede etkiler. Ultrasonik püskürtme başlığı kullanılmasının en büyük avantajı üretilen filmlerin yüzeylerinin daha homojen olmasıdır (Bilgin, 2003).

Püskürtme hızı, 1–20 ml/dk'lık ölçüm aralığına sahip bir akış hızı ölçer yardımı ile ölçülmektedir. Püskürtme hızının yüksek olması taban sıcaklığının kontrolünü zorlaştırmakta ve düşük olması ise atomize edilmiş damlacıkların tabana daha geç ulaşmalarına veya tabana ulaşmadan buharlaşmalarına neden olmaktadır. Püskürtme hızının yüksek olması püskürtme süresinin kısalmasına ve film kalınlığının artmasına, düşük olması ise püskürtme süresinin uzamasına ve film kalınlığının azalmasına yol açmaktadır.

Taban sıcaklığı otomatik olarak gömme rezistanslı bronz bloklu elektrik ısıtıcısı (5000–6000 watt) ile sağlanmaktadır ve demir-konstantan termoçift ile kontrol edilmektedir. UKP tekniğinde taban sıcaklığının sabit bir değerde tutulması çok zordur ve belirlenen taban sıcaklığından ± 5 °C gibi bir sapma olmaktadır. Püskürtme esnasında taban sıcaklığı püskürtme ve kullanılan taşıyıcı gazın etkisiyle düşmektedir. Bundan dolayı istenen sıcaklıkta film üretebilmek için püskürtme yapılmadan önce taban daha yüksek sıcaklıkta ısıtılmalıdır. Taban sıcaklığının düşük veya yüksek olması filmlerin tabana tutunmasını, kalınlıklarını ve dolayısıyla fiziksel özelliklerini önemli derecede etkiler. Düşük taban sıcaklığı filmlerin kalın olmasına ve yüksek taban sıcaklığı ise filmlerin daha ince olmasına sebep olur. Taban sıcaklığı, termoçiftin çıkışına dijital gösterge bağlanarak direkt olarak okunmaktadır. Termoçift ile taban arasına çok az miktarda indiyum konularak ısıl iletim sağlanmaktadır (Köse, 1993).

Kimyasal püskürtme tekniğinde cam tabanlar yerleştirmek için (15x15x2 cm ebatlarında) gömme rezistanslı bronz blok kullanılmaktadır. Zamanla bu bloklar üzerinde oksit tabakaları oluştuğu için sert fırçalarla temizlenmelidir.

Kimyasal püskürtme tekniğinde filmlerin fiziksel özelliklerini etkileyen bir başka parametre de taban ile püskürtme başlığı arasındaki uzaklıktır. Bu uzaklık genellikle 35–40 cm arasında seçilmektedir.

2.3. SnO₂ Filmlerinin Elde Edilmesi

SnO₂ filmleri UKP tekniği kullanılarak 200, 250, 300 ve 350 ± 5 °C taban sıcaklığında mikroskop cam tabanlar (Objekttrager, 1×1 cm²) üzerine ~5 ml/dk akış hızında ~25 dk süreyle püskürtülerek elde edilmiş ve filmler sırasıyla M1, M2, M3 ve M4 olarak adlandırılmıştır.

SnO₂ filmlerinin üretilmesinde, Sn kaynağı olarak kalay diklorür [SnCl₂.2H₂O, Merck, %99] kimyasal tuzunun sulu çözeltisi (0.05 M) kullanılmıştır. Başlangıç püskürtme çözeltisi toplam 125 ml olacak şekilde

hazırlanmış ve tüm filmler için püskürtme çözeltisi miktarı sabit tutulmuştur. Püskürtme çözeltisi; oluşabilecek tortulanmaları önlemek amacıyla, hem püskürtme işleminden önce hem de püskürtme işlemi esnasında manyetik karıştırıcı ile sürekli olarak karıştırılmıştır.

Deneyde taşıyıcı gaz olarak 0.2 kg/cm^2 basınçlı azot gazı kullanılmıştır. Taban olarak kullanılan mikroskop camları ve püskürtme başlığı arası mesafe ~35 cm olarak sabitlemiş ve tüm filmler aynı mesafeden püskürtülmüştür. Püskürtme hızı, akış hızı ölçer yardımıyla 5 ml/dk olacak şekilde deney esnasında kontrol edilmiştir.

Taban sıcaklıkları elektrik ısıtıcısı ile sağlanmış ve demir-konstantan termocift yardımı ile sıcaklık göstergesinden direkt olarak gözlenmiştir.

Filmlerin üretimi tamamlandıktan sonra filmler püskürtme odacığı içerisinde kendi kendine 8–10 saat soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan filmler saklama kapları içerisinde ölçümler için saklanmıştır.

Tüm filmler hava ortamında elde edilmiştir. Deney süresince filmlerin fiziksel özelliklerini etkileyen çözelti konsantrasyonu, püskürtme hızı ve zamanı, püskürtülen toplam çözelti miktarı, püskürtme başlığı-taban arasındaki mesafe ve soğuma süresi gibi deney parametrelerinin sabit tutulmasına özen gösterilmiş ve sadece taban sıcaklığı değiştirilerek filmlerin üretimi yapılmıştır.

Filmlerin kalınlıkları Elcometer 345 Digital Coating Thickness Gouge cihazı ile ölçülmüştür. M1, M2, M3 ve M4 filmlerinin kalınlıkları sırası ile $4 \mu\text{m}$, $3.57 \mu\text{m}$, $2 \mu\text{m}$, $1.66 \mu\text{m}$ olarak bulunmuştur. Film kalınlıklarının artan taban sıcaklığı ile azaldığı görülmüştür. Artan taban sıcaklığına bağlı olarak tabana ulaşmadan önce atomize edilen parçacıkların buharlaşmasından dolayı filmlerin kalınlıklarının azaldığını düşünmekteyiz.

3. SnO₂ FİMLERİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ

3.1. Giriş

Bir malzemenin atomik yapısını görüntülemek, yüksek çözünürlüğe sahip çeşitli elektron mikroskopları kullanılarak mümkündür. Fakat bilinmeyen yapıları belirlemek veya yapısal parametreleri tayin etmek için kırınım desenlerini kullanmak gerekir. Katıların kristal yapılarını incelemek için en çok kullanılan kırınım tekniği x-ışını kırınımıdır (Goldstein et al., 1992).

Katıların kristal yapıları x-ışını kırınım desenleri (XRD) kullanılarak incelenir. X-ışınları 0.1–100 Å aralığındaki dalgalılarına sahip yüksek enerjili elektromagnetik dalgalarıdır. X-ışınlarının dalgalı boyları kristal katılarda atomlar arasındaki mesafe ile kıyaslanabilir mertebede olduğu için, kristal yapıların incelenmesinde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Blakemore, 1969).

Polikristal malzemelerin incelenmesinde yaygın olarak toz metodu kullanılır (Smith, 1990). Bu yöntemde, incelenen kristal toz haline getirilir ve monokromatik x-ışınları demeti içine konur. Tozun her zerresi gelen demete göre keyfi şekilde yönelmiş küçük bir kristal gibi davranır. Katı malzeme üzerine gönderilen x-ışını demeti, Bragg kanununa ($n\lambda=2d\sin\theta$) göre belirli açılarda kırınımına uğrar (Askeland, 1998). Modern x-ışını cihazlarında, kırınımına uğrayan ışının kırınım açısını ve şiddetini ölçecek ışınım sayıcılar bulunur. Böylece kırınım açısının (2θ), kırınımına uğrayan ışının şiddetine göre değişimini veren kırınım deseni elde edilir (Smith, 1990).

X-ışını kırınımı ile filmlerin kalınlık, kimyasal bileşim, amorflik, tek kristal ya da polikristal durum, kristal yapı bozuklukları, kristal içerisinde bulunabilecek katkı atomları, kristalografik yönelim, örgü parametreleri, tane boyutu ve benzeri pek çok özellik incelenebilmektedir (Thangaraju, 2002).

Bir malzeme için yapılan basit kimyasal analiz ancak malzeme içerisinde var olan elementlerin hangileri olduğu hakkında bilgi verebilir. Halbuki x-ışını kırınımı ile malzemenin içinde bulunan kimyasal bileşenlerin cinsi ve bu bileşenlerin malzeme içinde hangi fazda buldukları belirlenerek nitel analiz yapılabilir. Aynı zamanda nicel analiz de mümkündür. Çünkü malzeme içinde var olan bileşenlerin sahip olduğu piklerin şiddeti, bu bileşenin malzeme içindeki oranına bağlıdır. Bu şekilde bilinmeyen bir malzeme, kırınım deseni ve ASTM (American Society for Testing Materials) kartları kullanılarak tayin edilebilir. XRD ile kimyasal analizde kullanılacak bilinmeyen malzeme zarar görmez ve küçük bir parçası bu analiz için yeterlidir. Bir cismin toz deseni o cismin karakteristik bir özelliğidir. (Cullity, 1966; Goldstein et al., 1992).

Desen üzerindeki piklerin şiddetlerine, yarı pik genişliklerine ve zemin (background) şiddetine bakılarak malzemenin kristalleşmesi hakkında bilgi edinilebilir. İyi bir kristalleşme seviyesine sahip malzemenin XRD deseni, şiddeti minimum olan bir zemin üzerinde bulunan yüksek şiddetli ve yarı pik genişlikleri dar olan piklere sahiptir. Eğer zemin şiddeti yüksek, yarı pik genişlikleri geniş ve pik şiddetleri düşük ise kristalleşme seviyesinin kötü olduğu söylenebilir. Desen üzerinde zemin şiddetinin yüksek olması düşük şiddete sahip pikleri görüntülenemeyecek hale getirir (Cullity, 1966).

Pek çok katı malzemenin mikroyapıları, birçok taneden meydana gelir. Tane, içerisinde atom dizilimlerinin özdeş olduğu malzemenin bir kısmıdır. Buna karşın atomların yönelimi veya kristal yapısı, her komşu tane için farklıdır (Askeland, 1998). Tanelerin büyüklüklerinin ve yönelimlerinin; malzemenin elektriksel, optiksel ve yapısal özellikleri üzerinde önemli etkileri vardır. Tane sınırları, aynı kristal yapısı içinde fakat değişik doğrultulardaki kristal bölgeleri birbirinden ayıran ve atomların düzgün yerleşmediği yüzeysel kusurlardır. Tane boyutunun küçülmesi tane sayısının ve tane sınırlarının artmasına sebep olur. Bu durumda, herhangi bir çizgisel kusur, bir tane sınırı ile karşılaşmadan önce kısa bir mesafe hareket eder. Böylece malzemenin sertliği ve dayanımı artar (Askeland, 1998; Onaran, 1993).

Polikristal yapılar birden fazla faz içerebilir. Bu durumda polikristal yapının özelliği doğal olarak her fazın tek başına sahip olduğu özelliğe ve bu fazların polikristal yapı içinde bulunuş şekline bağlı olacaktır. Her fazın tanelerinin boyutu, mükemmelliği ve yönü diğer fazlardaki tanelerinkinden farklıdır (Onaran, 1993).

Ticari metallerde ve alaşımlarda karşılaşılan tane büyüklükleri 10^{-1} - 10^{-4} cm aralığındadır. Bu sınırlar oldukça uç değerleri gösterir. Tipik değerler ise 10^{-2} - 10^{-3} cm aralığında kalırlar (Cullity, 1966; Onaran, 1993).

Kristal tanelerinden birinin boyutu 10^{-5} cm' den daha küçük olursa, genellikle zerre terimi kullanılır. Bu büyüklükteki kristaller Debye halkalarının genişlemesine sebep olur. Scherrer formülü ile genişleme miktarı,

$$B = \frac{0,9\lambda}{t \cdot \cos\theta} \quad (3.1)$$

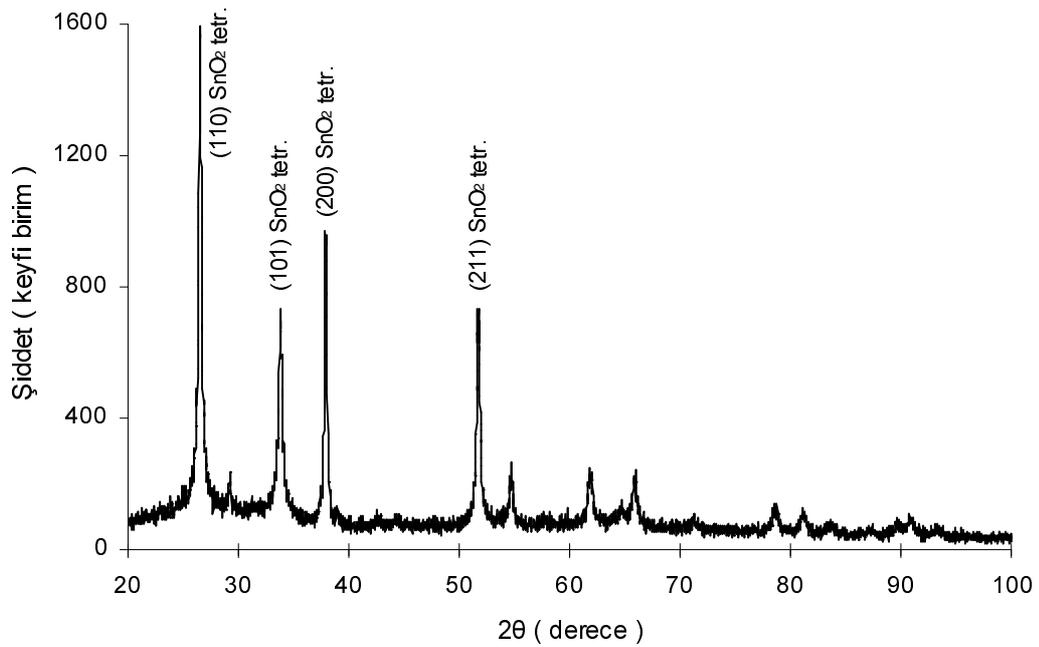
ile verilir. Burada B maksimum şiddetli pikin radyan olarak yarı pik genişliği, t kristal tanesinin çap olarak boyutu, θ Bragg açısı ve λ kullanılan ışının dalgaboyudur. B genişliği tane boyutunun etkisiyle meydana gelen genişlemeyi gösterir (Afify et al., 1991; Onaran, 1992).

3.2. SnO₂ Filmlerinin X-ışını Kırınım Desenleri

M1, M2, M3 ve M4 filmlerinin XRD desenleri Rikagu X-Ray Diffractometer cihazında $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ dalgaboylu CuK _{α} ışını kullanılarak toz metodu ile $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ aralığında alınmıştır.

M1 filmlerinin XRD deseni Şekil 3.1.'de verilmektedir. Elde edilen kırınım deseninde farklı şiddet ve genişliklere sahip çeşitli pikler gözlenmiştir. Bu piklerin kırınım açısı (2θ), düzlemler arası uzaklığı (d), miller indisleri (hkl), kristal sistemleri ve şiddet oranları Çizelge 3.1.'de verilmektedir. Bu çizelgeden

de görüldüğü gibi $2\theta=26.54^\circ$ de görülen pik diğer piklere göre daha keskin, şiddeti en büyük ve yarı pik genişliği dar olan bir pik olduğu için, filmlerin tercihli yönelimi bu pik için belirlenen (110) doğrultusundadır. $2\theta=33.82^\circ$, 37.90° ve 51.70° de keskin, şiddetli ve yarı pik genişlikleri dar olan pikler de belirgin bir şekilde göze çarpmaktadır. Diğer pikler ise bu piklere göre ihmal edilecek kadar düşük şiddetlere sahiplerdir. Buna rağmen genel olarak kırınım deseninde görülen tüm pikler keskin şiddetli ve yarı pik genişlikleri dar olan piklerdir. Yapılan incelemelere göre M1 filmlerinin dört farklı belirgin yönelim gösterdiği ve bu yönelimlerde kristalleşme düzeyinin iyi olduğu sonucuna varılmıştır. Şekil 3.1.'deki desen üzerinde görülen piklerin tetragonal yapıdaki SnO_2 filmlerine ait olduğu ve polikristal yapıya sahip oldukları belirlenmiştir.



Şekil 3.1. M1 filmlerinin x-ışını kırınım deseni.

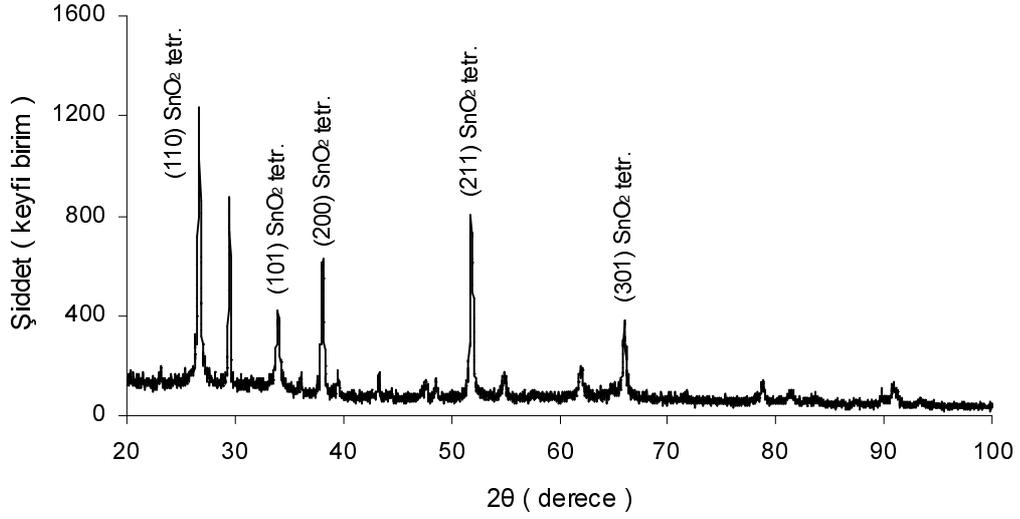
M1 filmlerinin (110) doğrultusundaki tercihli yönelimi için örgü sabitleri $a = b = 4.7460 \text{ \AA}$, $c = 3.1878 \text{ \AA}$, birim hücrenin hacmi $71.8 (\text{ \AA})^3$, yarı pik genişliği $B = 2.897 \times 10^{-3}$ radyan ve tane boyutu $t = 559 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur.

Çizelge 3.1. M1 filmlerinin kırınım desenlerinden elde edilen bazı veriler.

2θ (°)	d (Å)	(hkl)	Kristal Sistemi	I/I ₀ Oranı
26.54	3.3559	(110)	Tetragonal SnO ₂	100
33.82	2.6483	(101)	Tetragonal SnO ₂	40
37.90	2.3720	(200)	Tetragonal SnO ₂	64
51.70	1.7667	(211)	Tetragonal SnO ₂	48

M2 filmlerinin XRD deseni Şekil 3.2.' de görüldüğü gibidir. Elde edilen kırınım deseninde farklı şiddet ve genişliklere sahip çeşitli piklere ait veriler Çizelge 3.2.' de verilmektedir. $2\theta=26.68^\circ$ de görülen pik en şiddetli pik olduğundan, filmlerin tercihli yöneliminin bu pik için belirlenen (110) doğrultusunda olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca $2\theta=33.92^\circ$, 38.06° , 51.82° , 65.98° de şiddetli ve yarı pik genişlikleri dar pikler mevcuttur ve diğer pikler ise düşük şiddetlere sahiplerdir. Şekil 3.1. ve 3.2.'de verilen desenler incelendiğinde $2\theta = 30.02^\circ$ de görülen ve yapısı belirlenemeyen pik ile (211) doğrultusundaki pikin şiddetleri artarken, diğer tüm yönelimlerdeki şiddetlerin azaldığı görülmüştür. Ayrıca taban sıcaklığındaki artış d ve 2θ değerlerinde bir kaymaya da sebep olmaktadır. Bu durum taban sıcaklığının arttırılmasının yönelimleri etkilediğini ortaya koymaktadır. Bununla beraber M1 ve M2 filmlerinin her ikisi için de aynı tercihli yönelimin gözlenmesi, taban sıcaklığındaki artışın henüz tercihli yönelimin doğrultusunu değiştirecek seviyede olmadığını göstermektedir. Şekil 3.2.' den filmlerin polikristal yapıda ve kristal sistemlerinin tetragonal yapıda SnO₂ olduğu belirlenmiştir.

M2 filmlerinin (110) doğrultusundaki tercihli yönelimi için örgü sabitleri $a=b= 4.7214 \text{ \AA}$, $c= 3.2197 \text{ \AA}$, birim hücrenin hacmi $71.7 (\text{ \AA})^3$, yarı pik genişliği $B= 2.435 \times 10^{-3}$ radyan ve tane boyutu $t = 666 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 3.2. M2 filmlerinin x-ışını kırınım deseni.

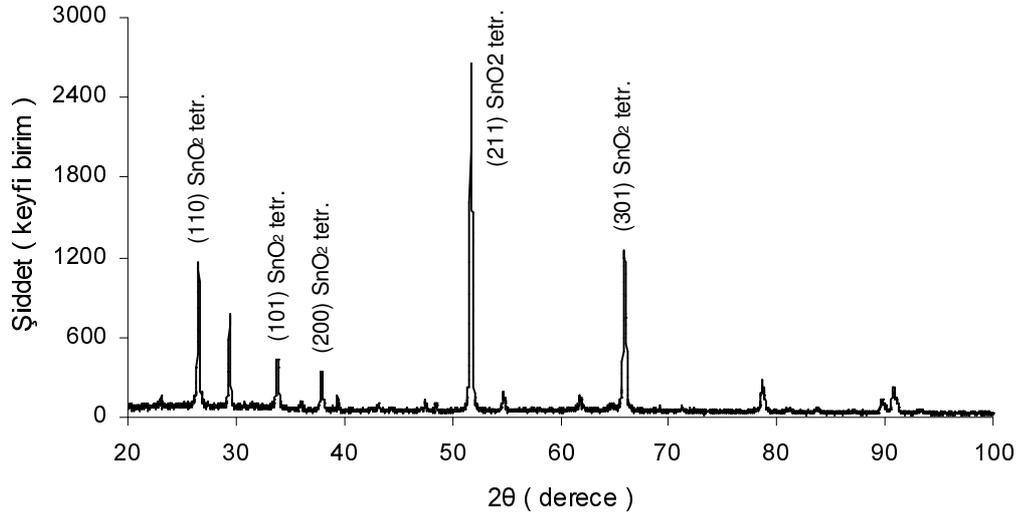
Çizelge 3.2. M2 filmlerinin kırınım desenlerinden elde edilen bazı veriler.

2θ (°)	d (Å)	(hkl)	Kristal Sistemi	I/I ₀ Oranı
26.68	3.3385	(110)	Tetragonal SnO ₂	100
33.92	2.6407	(101)	Tetragonal SnO ₂	28
38.06	2.3624	(200)	Tetragonal SnO ₂	55
51.82	1.7629	(211)	Tetragonal SnO ₂	78
65.98	1.4147	(301)	Tetragonal SnO ₂	30

M3 filmlerinin XRD deseni Şekil 3.3.'de görüldüğü gibidir. Elde edilen kırınım deseninde farklı şiddet ve genişliklere sahip çeşitli piklere ait veriler Çizelge 3.3.'de verilmektedir. $2\theta=51.70^\circ$ de görülen pik en şiddetli piktir ve bu pik için belirlenen (211) doğrultusu filmlerin tercihli yönelimidir. Buradan da açıkça anlaşılacağı gibi taban sıcaklığının arttırılması SnO₂ filmlerinin tercihli yönelimini değiştirmektedir. $2\theta=26.54^\circ$, 33.82° , 27.90° , 65.90° de şiddetli ve yarı pik genişlikleri dar pikler mevcuttur ve diğer pikler ise düşük şiddetlere sahiplerdir. Ayrıca $2\theta=29.40^\circ$ de M2 filmlerinde olduğu gibi tanımlanamayan bir oluşumun gerçekleştiği gözlenmiştir. Şekil 3.1., 3.2. ve 3.3.' de verilen desenler incelendiğinde, SnO₂ filmlerinin kırınım desenlerinde 2θ değerlerinde küçük bir

kayma olduğu ve bu değerlere karşılık gelen piklerin şiddet ve yarı pik genişliklerinde değişimler olduğu gözlenmiştir. Bu piklerdeki en bariz değişimin M3 filmi için tercihli yönelim doğrultusu olan (211) doğrultusundaki pikin şiddetinde gözlenmiştir. Bu da taban sıcaklığının artmasının bu doğrultudaki yönelime katkı sağladığı sonucunu ortaya koymaktadır. Şekil 3.3.'deki desen üzerinde görülen piklerin tetragonal yapıdaki SnO₂ filmlerine ait olduğu ve filmlerin polikristal yapıda oluştuğu belirlenmiştir.

M3 filmlerinin (211) doğrultusundaki tercihli yönelimi için örgü sabitleri $a=b= 4.7458 \text{ \AA}$, $c= 3.1875 \text{ \AA}$, birim hücrenin hacmi $71.8 (\text{ \AA})^3$, yarı pik genişliği $B= 1.658 \times 10^{-3}$ radyan ve tane boyutu $t= 1413 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur.



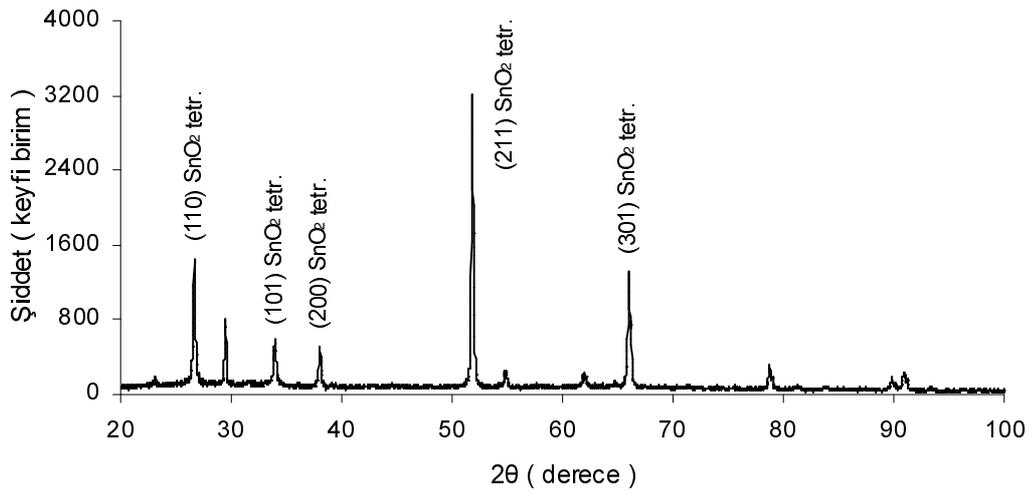
Şekil 3.3. M3 filmlerinin x-ışını kırınım deseni.

Çizelge 3.3. M3 filmlerinin kırınım desenlerinden elde edilen bazı veriler.

2θ (°)	d (Å)	(hkl)	Kristal Sistemi	I/I ₀ Oranı
26.54	3.3358	(110)	Tetragonal SnO ₂	44
33.82	2.6482	(101)	Tetragonal SnO ₂	17
37.90	2.3720	(200)	Tetragonal SnO ₂	13
51.70	1.7666	(211)	Tetragonal SnO ₂	100
65.90	1.4162	(301)	Tetragonal SnO ₂	47

M4 filmlerinin XRD deseni Şekil 3.4.' de görüldüğü gibidir. Kırınım deseninde farklı şiddet ve genişliklere sahip piklere ait veriler Çizelge 3.4.' de verilmektedir. $2\theta=51.82^\circ$ de görülen pik en şiddetli piktir ve filmlerin tercihli yöneliminin bu pik için belirlenen (211) doğrultusunda olduğu belirlenmiştir. $2\theta=26.66^\circ, 33.94^\circ, 38.19^\circ, 51.82^\circ, 66.01^\circ$ de şiddetli ve yarı pik genişlikleri dar pikler mevcuttur ve diğer pikler ise düşük şiddetlere sahiplerdir. Ayrıca $2\theta=29.46^\circ$ de Şekil 3.2. ve Şekil 3.3. 'de görüldüğü gibi belirlenemeyen bir oluşumun gerçekleştiği görülmüştür. XRD desenleri incelendiğinde M3 ve M4 filmlerinin tercihli yönelimini gösteren (211) doğrultusundaki pikin şiddetinde belirgin artış gözlenmiştir. Buradan da anlaşılacağı gibi taban sıcaklığının artırılmasının, SnO₂ filmlerinin tercihli yönelimini (211) doğrultusu yönünde değiştirdiği sonucuna ulaşılmıştır. Genel olarak taban sıcaklığı attıkça filmlerin kristalleşme düzeylerinin iyileştiği belirlenmiştir. Şekil 3.4.' deki desen üzerinde görülen piklerin tetragonal yapıdaki SnO₂ filmlerine ait olduğu belirlenmiştir.

M4 filmlerinin (211) doğrultusundaki tercihli yönelimi için örgü sabitleri $a=b= 4.7249 \text{ \AA}$, $c= 3.1970 \text{ \AA}$, birim hücrenin hacmi $71.4 (\text{ \AA})^3$, yarı pik genişliği $B= 1.580 \times 10^{-3}$ radyan ve tane boyutu $t= 1479 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 3.4. M4 filmlerinin x-ışını kırınım deseni.

Çizelge 3.4. M4 filmlerinin kırınım desenlerinden elde edilen bazı veriler.

2θ (°)	d (Å)	(hkl)	Kristal Sistemi	I/I₀ Oranı
26.66	3.3410	(110)	Tetragonal SnO ₂	44
33.94	2.6392	(101)	Tetragonal SnO ₂	19
38.19	2.3649	(200)	Tetragonal SnO ₂	16
51.82	1.7628	(211)	Tetragonal SnO ₂	100
66.01	1.4143	(301)	Tetragonal SnO ₂	42

Çizelge 3.5.' de elde edilen tüm filmler için tercihli yönelimlere göre hesaplanan örgü sabitleri ve ASTM kartlarındaki değerler verilmektedir. Bu çizelgeden iki değer uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir.

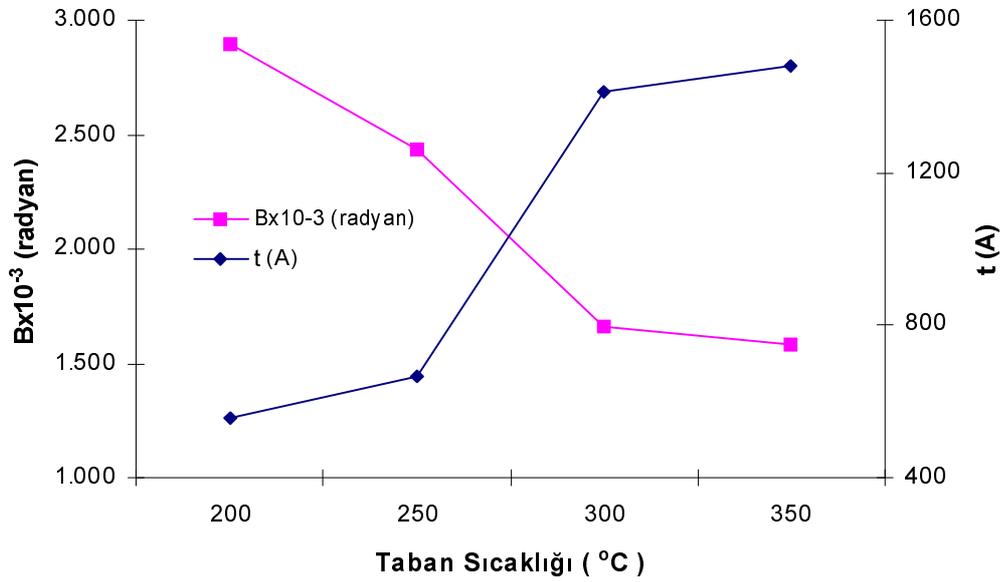
Çizelge 3.5. SnO₂ filmlerinin tercihli yönelimleri ve örgü sabitleri.

Materyal	Tercihli Yönelim	HESAPLANAN			ASTM		
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
M1	(110)	4.7460	4.7460	3.1878	4.7382	4.7382	3.1871
M2	(110)	4.7214	4.7214	3.2197	4.7382	4.7382	3.1871
M3	(211)	4.7458	4.7458	3.1875	4.7382	4.7382	3.1871
M4	(211)	4.7249	4.7249	3.1970	4.7382	4.7382	3.1871

SnO₂ filmlerinin tercihli yönelimleri için hesaplanan yarı pik genişlikleri ve tane boyutları Çizelge 3.6.' da verilmektedir. Bu çizelgeden görüldüğü gibi taban sıcaklığı arttırıldıkça, tercihli yönelimlerin yarı pik genişliği azalmakta ve tane boyutları ise artmaktadır. Bu durum Şekil 3.5.' de verilen taban sıcaklığına göre tane boyutlarının ve yarı pik genişliklerinin değişim grafiklerinden de açıkça görülmektedir. Yarı pik genişliklerinin azalması aynı zamanda kristalleşme düzeyinin arttığının da bir göstergesidir.

Çizelge 3.6. SnO₂ filmlerinin yarı pik genişlikleri ve tane boyutları.

MATERYAL	Bx10 ⁻³ (radyan)	t (Å)
M1	2.897	559
M2	2.435	666
M3	1.658	1413
M4	1.580	1479



Şekil 3.5. Taban sıcaklığına göre tane boyutlarının ve yarı pik genişliklerinin değişimi.

4. SnO₂ FİMLERİNİN YÜZEY MORFOLOJİLERİ

4.1. Giriş

Malzemelerin fiziksel özellikleri incelenirken, yüzeysel ve yapısal özelliklerinin bilinmesi önemlidir. Bu amaçla malzeme analizinde kullanılmak üzere pek çok inceleme tekniği geliştirilmiştir. Bu tekniklere örnek olarak XRD, IR, NMR, UV, SEM ve TEM verilebilir.

Malzemelerin yapıları, makroskobik ve mikroskobik tekniklerle incelenir. Makroskobik inceleme optik mikroskop gibi düşük büyütme cihazlarıyla yapılır ve kısmen malzemelerin yapıları hakkında bilgi edinilebilir. Mikroskobik inceleme ise yüksek ayırt etme gücüne sahip elektron mikroskopları kullanılarak yapılır ve malzemenin yüzey özellikleri hakkında ayrıntılı bilgi edinilebilir.

Günümüz teknolojisinde mikroyapılı malzemeleri görüntülemek, analiz etmek ve açıklamak için kullanılan aletlerden biri olan SEM (taramalı elektron mikroskobu), katı nesnelere mikroyapısal özelliklerinin belirlenmesi ve yüzey durumlarının incelenmesinde kullanılan çok yönlü bir aygıttır. Bu mikroskop 1963 yılından beri kullanılmaktadır.

SEM' in kullanışlı olmasının nedeni hacimsel nesnelere incelenmesinde elde edilen yüksek çözünürlüktür. SEM' in diğer bir avantajı ise malzeme yüzeyi incelendiğinden malzemenin kalınlığının önemli olmamasıdır (Atay, 2002).

SEM' de elde edilen yüzey görüntülerinde seçilen bir bölge için elemental analiz veya mikroanaliz, enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi (EDS) kullanılarak yapılır. SEM/EDS sistemi ile karakteristik x-ışınları analiz edilir. Bu şekilde hem malzemenin yüzey görüntüsü elde edilebilir hem de elemental analizi yapılabilir. Malzeme SEM' in elektron ışını ile bombardıman edildiğinde, elektronlar malzeme yüzeyini kapsayan atomlardan koparılır. Oluşan elektron boşluğu daha yüksek kabuktaki bir elektron ile doldurulur ve x-ışını iki elektron

arasındaki enerji farkını dengelemek için salınır. EDS x-ışını dedektörü enerjilerine göre salınan x-ışınlarının sayısını ölçer. X-ışınının enerjisi x-ışınını salan elementin karakteristiğidir. Dedekte edilen x-ışınlarının bağıl sayılarına göre bir enerji spektrumu elde edilir ve malzeme de var olan elementlerin nicel ve nitel analizleri için değerlendirilir. 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 and Yakowitz, 1975).

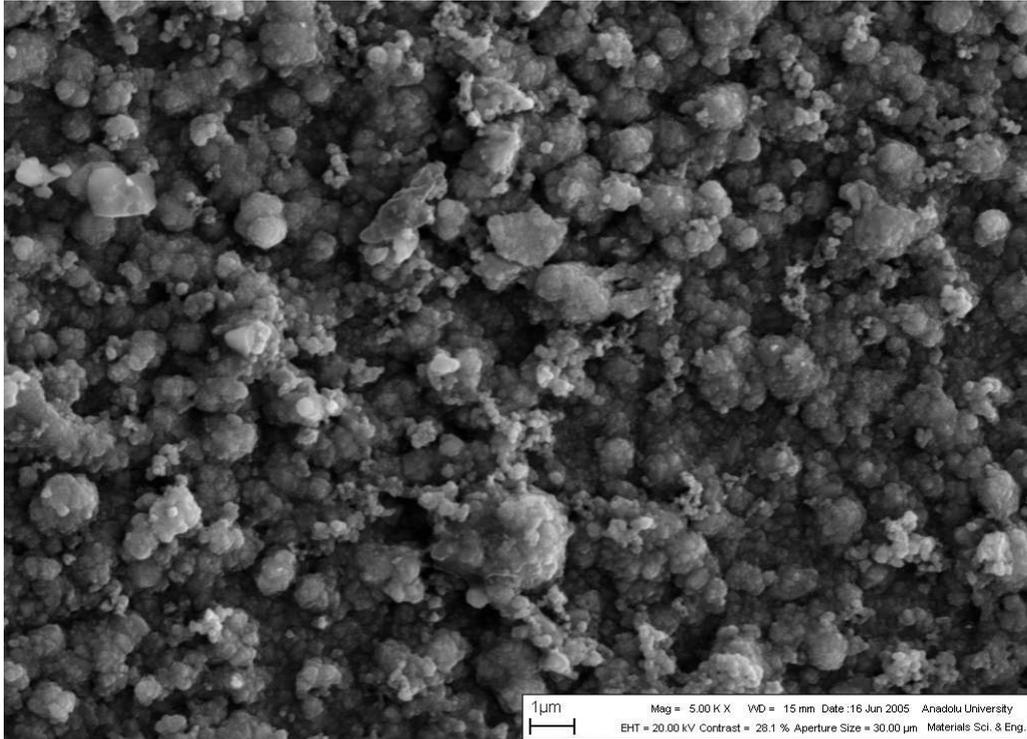
SEM' de sağlıklı bir görüntü elde etmek için elektron demetinin malzeme yüzeyini düzgün bir şekilde taraması gerekir. Malzeme yüzeyinde oluşabilecek elektrostatik alanlar elektronları saptırarak düzgün taramayı ve algılamayı önlerler. Bu alanlar, gelen elektron sayısı ile çeşitli biçimlerde malzemeden ayrılan elektron sayısı arasında fark olduğunda, biriken yük ile meydana gelir. Bu farklılaşmaya da malzeme yüzeyinin iletken olmaması veya iletken yüzeylerde bulunan iletken olmayan bölgeler ile toz, kir gibi maddeler neden olmaktadır (Bilgin, 2003). Bundan dolayı, SEM' de incelenecek malzemelerin her şeyden önce vakumda buharlaşmayan, katı halde temiz ve iletken yüzeyli olması gerekir.

4.2. SnO₂ Filmlerinin SEM Fotoğrafları ve EDS Mikroanalizleri

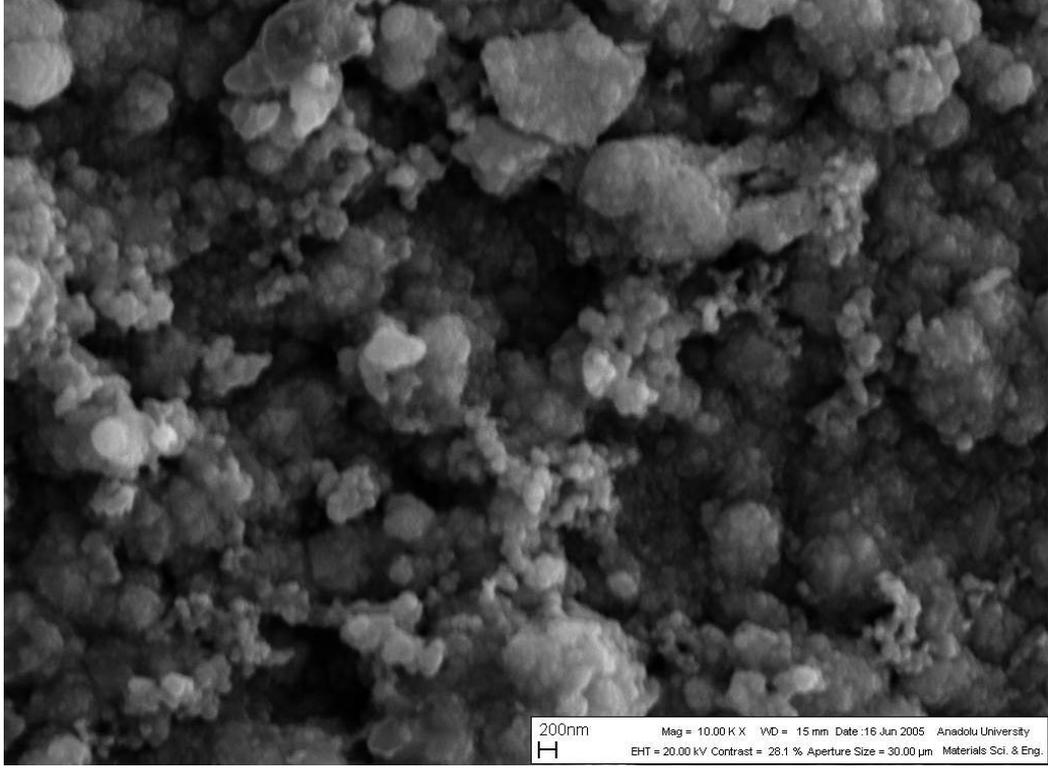
Tüm filmlerin yüzey fotoğrafları ve EDS mikroanalizleri Zeiss Supra 50VP cihazında alınmıştır. Filmlerin SEM görüntülerinin daha net alınabilmesi için yüzeylerine altın kaplama yapılmıştır. Burada amacımız üretilen SnO₂ filmlerinin yüzeylerini SEM ile ve mikroanalizlerini EDS ile inceleyerek, taban sıcaklığına bağlı olarak filmlerin yüzeylerinde ne gibi değişikliklerin olduğunu görmektir.

M1 filmlerinin 5000 ve 10000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri sırası ile Şekil 4.1.(a) ve Şekil 4.1.(b) 'de verilmektedir. Şekil 4.1.(a) incelendiğinde, filmlerin yüzeylerinin tam olarak homojen bir dağılıma sahip olmadığı, yüzey

üzerinde farklı büyüklükte değişik yapıların oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.1.(b)' den oluşumun yüzeyde dağınık şekilde gerçekleştiği belirlenmiştir. Yüzeyde görülen yuvarlak beyaz yapıların parçacıkların yüzey üzerinde küçük tortular şeklinde yığılmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz. Taban sıcaklığının çok düşük olmasından dolayı taneciklerin yüzeye yeterince tutunamaması ve buna bağlı olarak film oluşumunun iyi gerçekleşemediğini düşünmekteyiz.

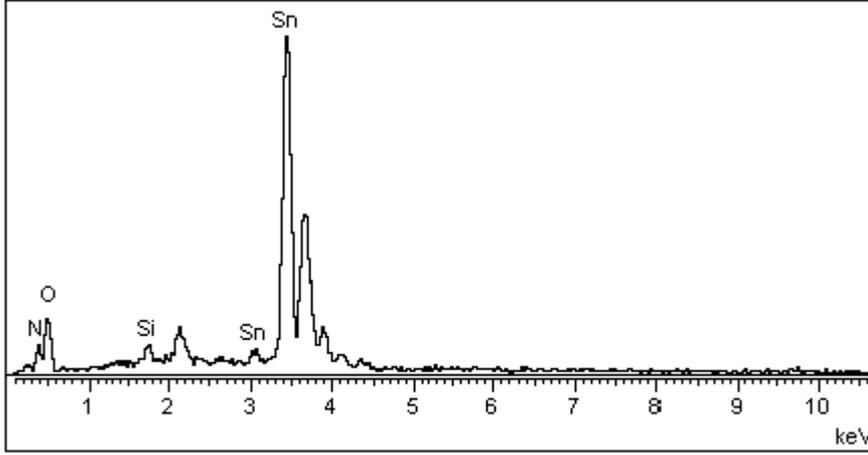


Şekil 4.1.(a) M1 filmlerinin 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü.



Şekil 4.1.(b) M1 filmlerinin 10000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü.

M1 filmlerinin elemental analizinin yapılması için alınan EDS spektrumu Şekil 4.2.' de ve bu spektruma ait veriler Çizelge 4.1.' de verilmektedir. Şekil 4.2. ve Çizelge 4.1. incelendiğinde, Sn ve O elementlerinin beklenildiği gibi katı filmin yapısında var olduğu ve atom yüzdeleri incelendiğinde bir Sn atomuna karşılık iki O atomunun bulunduğu yani yapının stokiyometrik olduğu görülmektedir. Bu çizelgeden filmin yapısında Sn ve O haricinde ayrıca taban camından kaynaklandığını düşündüğümüz Si ve N elementlerinin de olduğu görülmektedir.

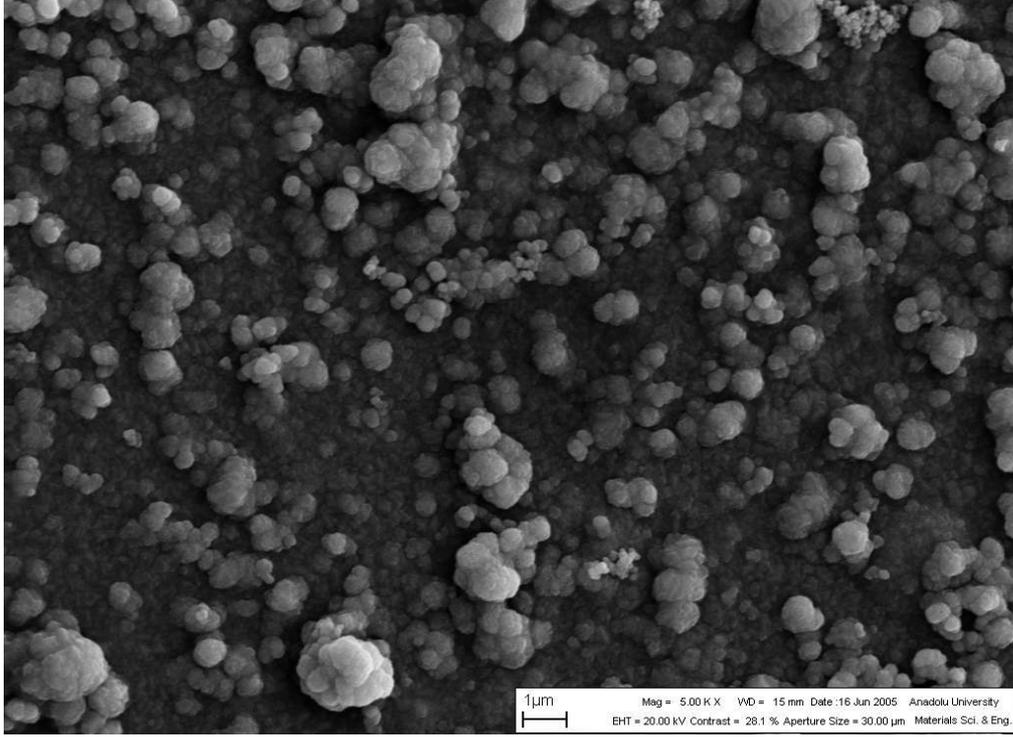


Şekil 4.2. M1 filmlerinin EDS spektrumu.

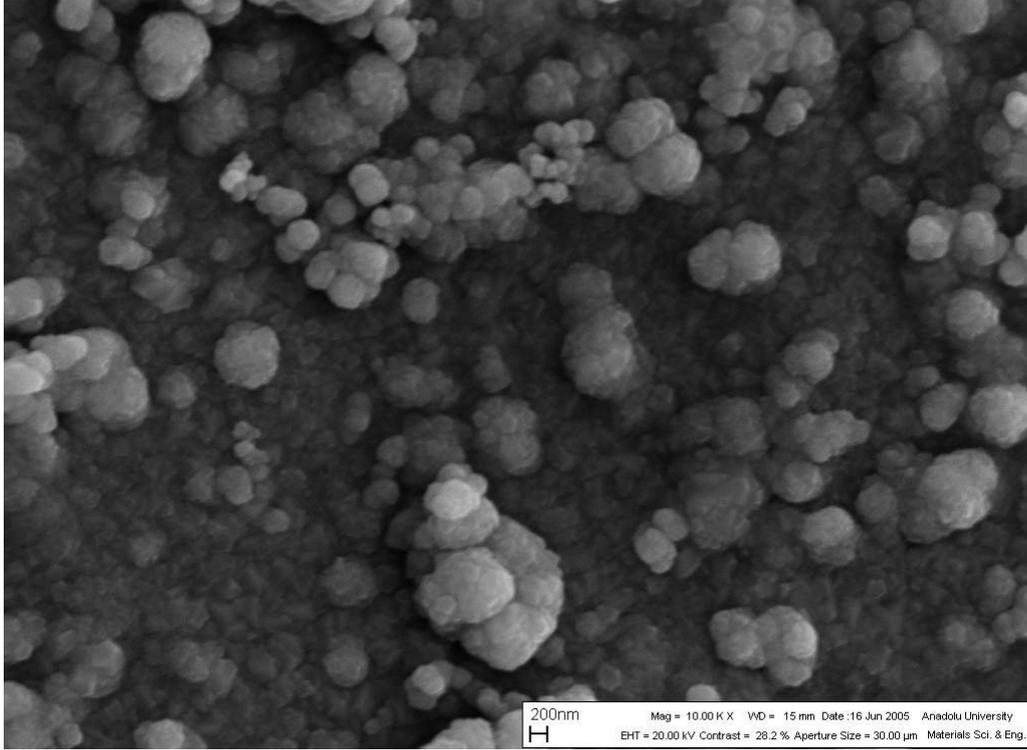
Çizelge 4.1. M1 filmlerinin EDS mikroanaliz sonuçları.

Element	Elemental Ağ. %	Atom %
Si K	1.18	2.03
Sn L	76.78	31.30
O	22.04	60.67
Toplam	100.00	100.00

M2 filmlerinin 5000 ve 10000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri Şekil 4.3.(a) ve Şekil 4.3.(b)' de verilmektedir. Şekil 4.3.(a) incelendiğinde, filmlerin yüzeylerinin M1 filmlerinin yüzeylerine nazaran daha homojen dağılıma sahip olduğu, yüzey üzerinde farklı büyüklükte oluşan değişik yapıların sayısında azalma olduğu görülmektedir. Şekil 4.3.(b) incelendiğinde, artan taban sıcaklığı ile M1 malzemesinde görülen yüzeydeki dağınık oluşumun azaldığı yani dağılımın tüm film yüzeyi üzerine düzgün olmaya başladığı görülmüştür. Ayrıca yüzey üzerinde küçük tortular şeklinde yığılmalardan kaynaklandığını düşündüğümüz yuvarlak beyaz yapıların sayısının azaldığı görülmüştür. Taban sıcaklığındaki artışın yüzey morfolojisini belirgin şekilde değiştirdiği ve parçacıkların yüzeye daha iyi tutunmasından dolayı film oluşumunun daha iyi gerçekleştiğini düşünmekteyiz.



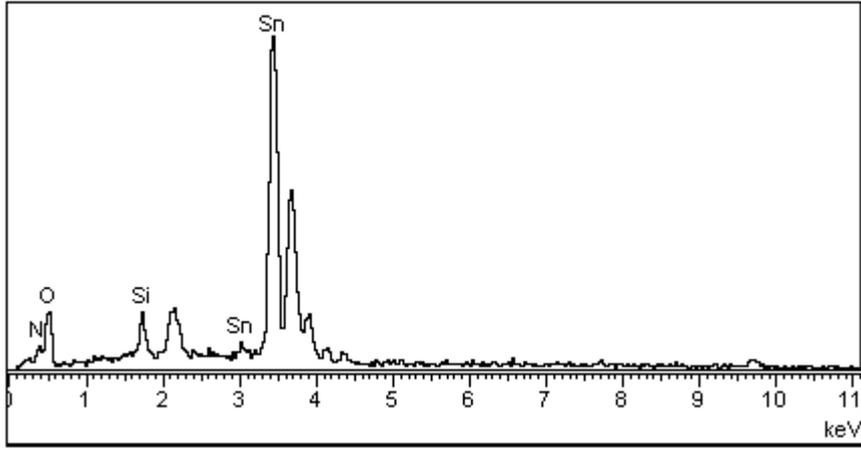
Şekil 4.3.(a) M2 filmlerinin 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü.



Şekil 4.3.(b) M2 filmlerinin 10000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü.

M2 filmlerinin EDS spektrumu Şekil 4.4.' de ve bu spektruma ait veriler Çizelge 4.2.' de verilmektedir. Şekil 4.4. ve Çizelge 4.2. incelendiğinde, Sn ve O

elementlerinin beklenildiği gibi katı filmin yapısında var olduğu ve atom yüzdelere bakıldığında yapının yaklaşık stokiyometrik olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Sn ve O haricinde taban camından kaynaklandığını düşündüğümüz Si ve N elementlerinin de mevcut olduğu görülmektedir.



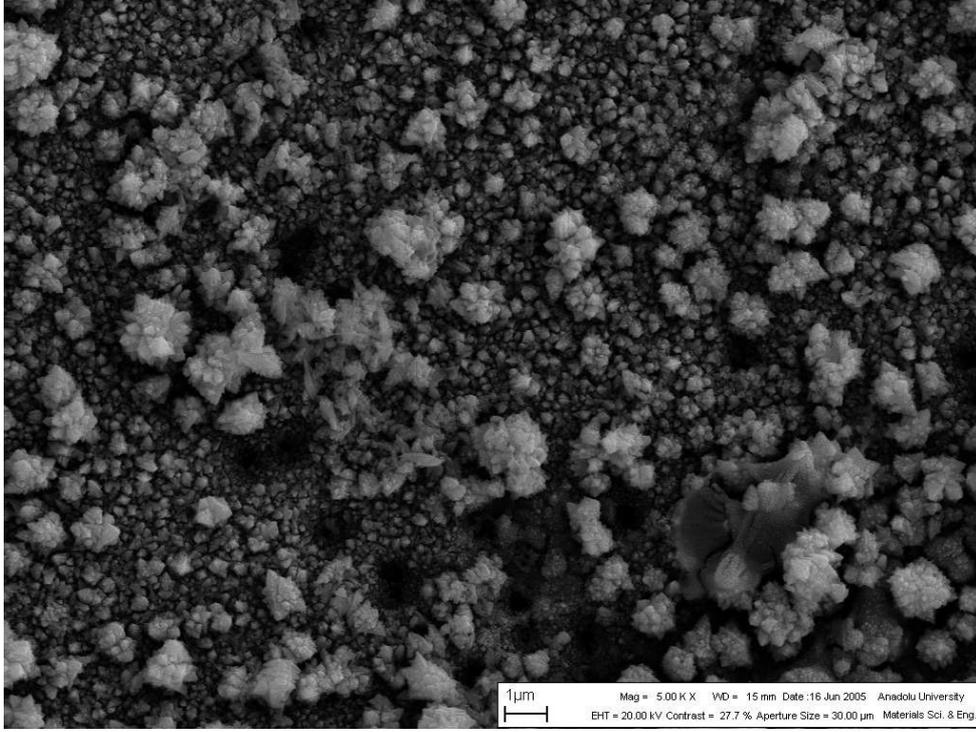
Şekil 4.4. M2 filmlerinin EDS spektrumu.

Çizelge 4.2. M2 filmlerinin EDS mikroanaliz sonuçları.

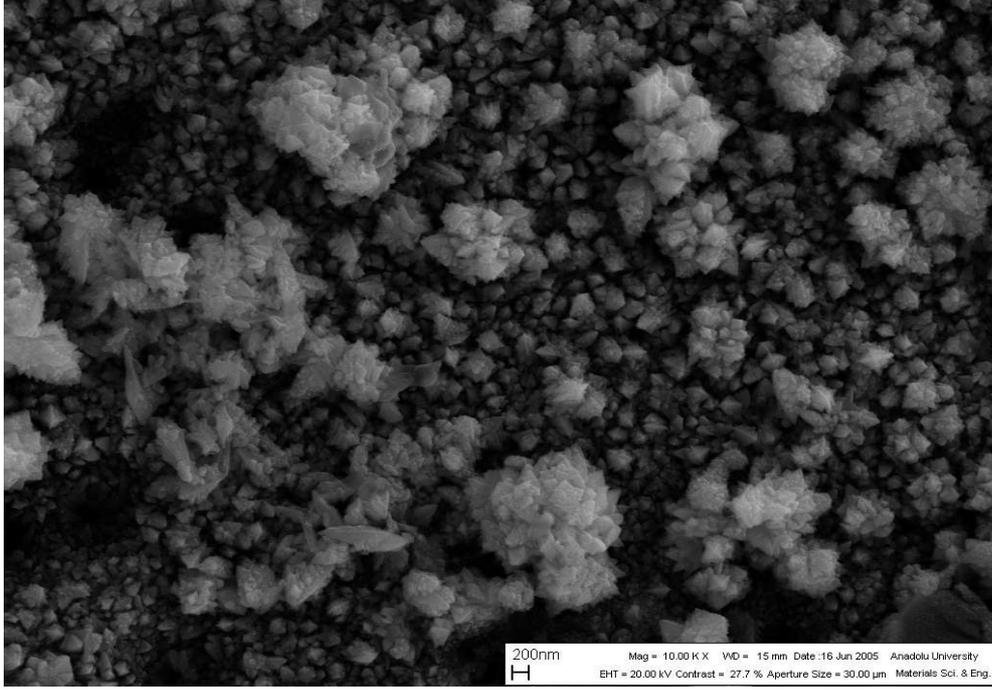
Element	Elemental Ağ. %	Atom %
Si K	2.66	4.38
Sn L	74.28	28.95
O	23.06	66.67
Toplam	100.00	100.00

M3 filmlerinin 5000 ve 10000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri Şekil 4.5.(a) ve Şekil 4.5.(b)' de verilmektedir. Şekil 4.5.(a)' dan filmlerin yüzeylerindeki homojen dağılımın arttığı ve yüzey üzerinde oluşan yığılmaların yerini daha iyi ve küçük taneli oluşumlara bırakmaya başladığı görülmektedir. Bu durum Şekil 4.5.(b)' de daha net bir şekilde göze çarpmaktadır. Buna göre

taneciklerin yüzeye daha iyi ve sıkı tutunduğunu ve doğal olarak film oluşumunun daha iyi olduğunu düşünmekteyiz. Yani taban sıcaklığının artışının filmlerin yüzeyel özellikleri üzerinde olumlu etki yaptığı belirlenmiştir.

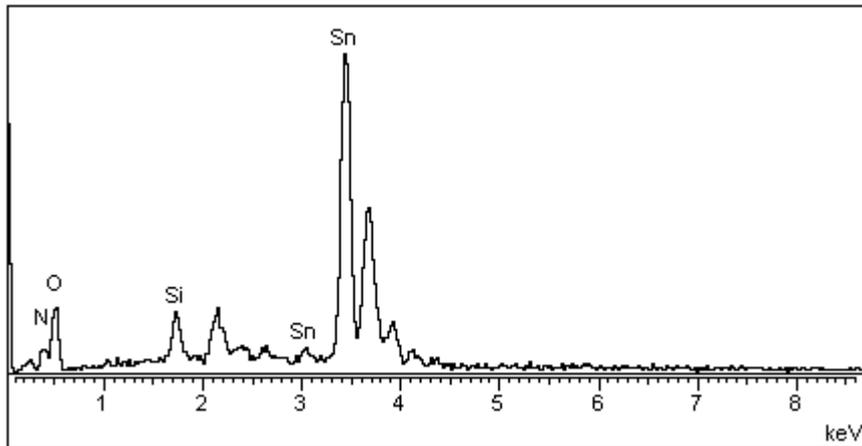


Şekil 4.5.(a) M3 filmlerinin 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü.



Şekil 4.5.(b) M3 filmlerinin 10000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü.

M3 filmlerinin EDS spektrumu Şekil 4.6.'da ve bu spektruma ait veriler Çizelge 4.3.' de verilmektedir. Şekil 4.6. ve Çizelge 4.3. incelendiğinde, Sn ve O elementlerinin beklenildiği gibi katı filmin yapısında var olduğu ve bileşimin stokiometrik olduğu görülmektedir. Bu çizelgeden filmin yapısında Sn ve O haricinde ayrıca taban camından kaynaklandığını düşündüğümüz Si ve N elementlerinin de olduğu görülmektedir.

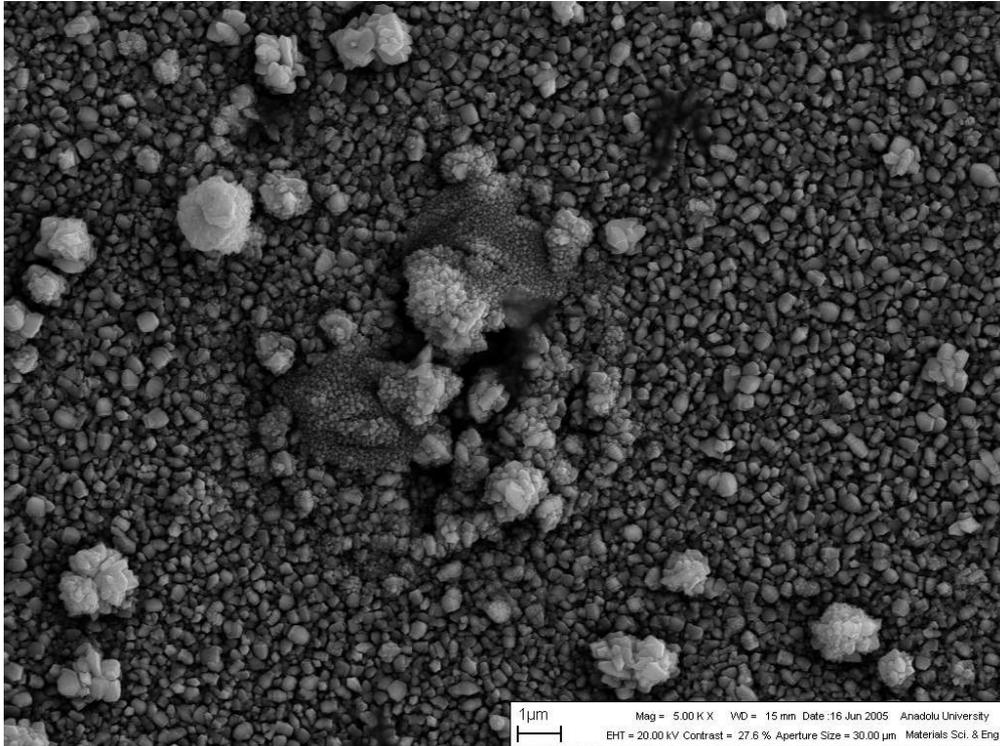


Şekil 4.6. M3 filmlerinin EDS spektrumu.

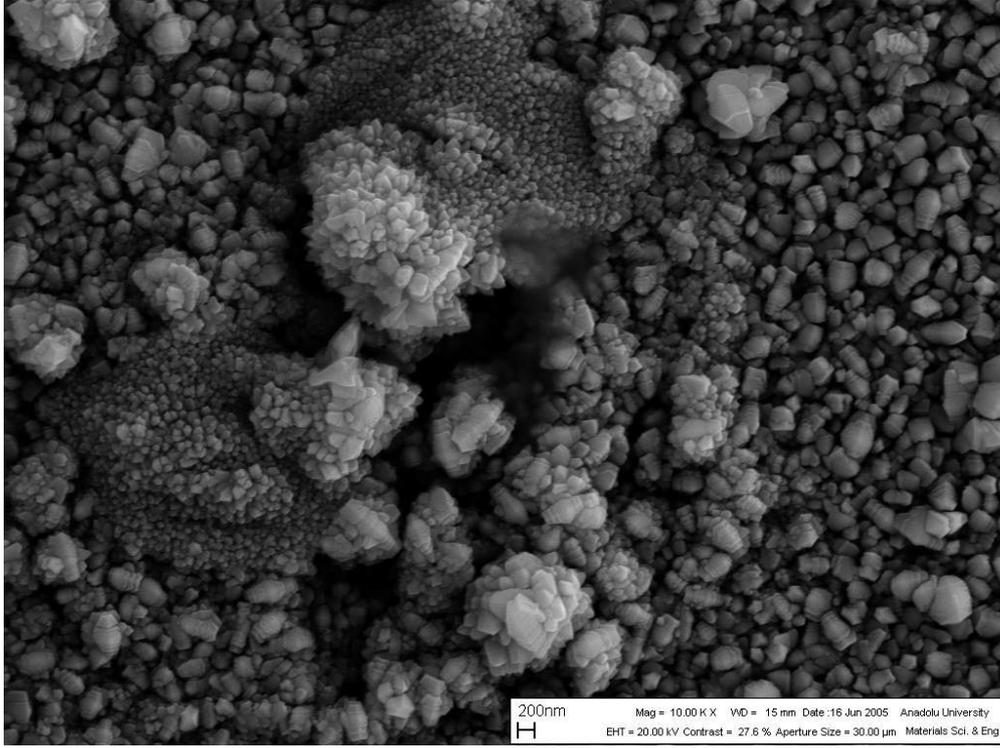
Çizelge 4.3. M3 filmlerinin EDS mikroanaliz sonuçları.

Element	Elemental Ağ. %	Atom %
Si K	3.12	5.07
Sn L	73.50	28.26
O	23.37	66.67
Toplam	100.00	100.00

M4 filmlerinin 5000 ve 10000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri sırası ile Şekil 4.7.(a) ve Şekil 4.7.(b)' de verilmektedir. Şekil 4.7.(a) incelendiğinde filmlerin yüzeylerindeki homojenliğin arttığı ve yüzey üzerinde küçük taneli yapının gerçekleştiği görülmektedir. Şekil 4.7.(b)' den film oluşumunun nispeten homojen şekilde ve önceki filmlere göre çok daha geniş bölgelerde gerçekleştiği görülmüştür. Taban sıcaklığındaki artışın yüzey morfolojisini belirgin şekilde değiştirdiği ve taneciklerin yüzeye daha iyi tutunmasından dolayı film oluşumunun daha iyi, sıkı ve daha geniş yüzeyde gerçekleştiği görülmüştür.

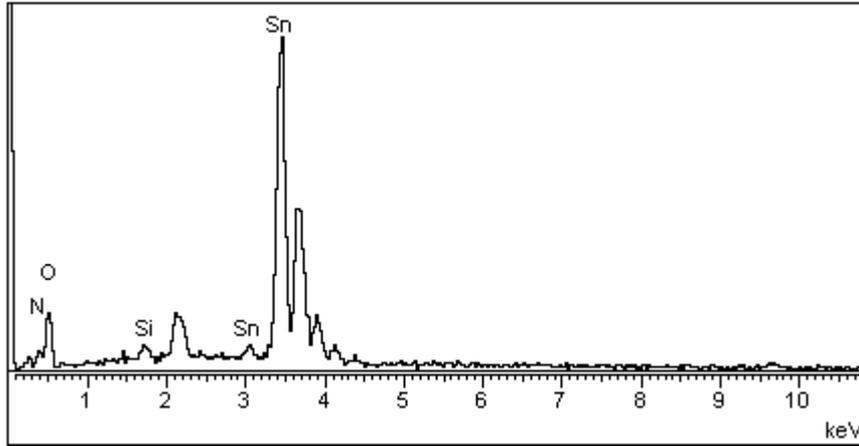


Şekil 4.7.(a) M4 filmlerinin 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü.



Şekil 4.7. (b) M4 filmlerinin 10000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü.

M4 filmlerinin elemental analizinin yapılması için alınan EDS spektrumu Şekil 4.8.' de ve bu spektruma ait veriler Çizelge 4.4.'de verilmektedir. Şekil 4.8. ve Çizelge 4.4. incelendiğinde, Sn ve O elementlerinin beklenildiği gibi katı filmin yapısında var olduğu ve atom yüzdelere bakıldığında yapının stokiyometrik olduğu görülmektedir. Bu çizelgeden filmin yapısında Si ve N elementlerinin de olduğu görülmektedir.



Şekil 4.8. M4 filmlerinin EDS spektrum

Çizelge 4.4. M4 filmlerinin EDS mikroanaliz sonuçları.

Element	Elemental Ağ. %	Atom %
Si K	0.73	1.28
Sn L	77.53	32.05
O	21.74	66.67
Toplam	100.00	100.00

SEM görüntülerinin incelenmesi sonucunda elde edilen filmlerin yüzeylerindeki homojenliğin taban sıcaklığının artmasıyla arttığı fakat genel olarak özellikle düşük sıcaklıklarda filmler için belirli bir geometriye sahip olmayan farklı büyüklüklerdeki gelişigüzel dağılımın söz konusu olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca taban sıcaklığının artmasına bağlı olarak filmlerin yüzeylerinde dağınık olan oluşumun daha iyi ve küçük taneli oluşumlara gittiği görülmüştür. Bu durum, taban sıcaklığının artması ile tabana tutunmanın kuvvetlendiği sonucuna ulaşmamızı sağlar. Bununla birlikte homojen olmayan dağılımın UKP tekniğinden kaynaklandığını söyleyebiliriz. Bu teknik kullanılarak tam olarak homojen dağılımlı filmler üretmek oldukça zordur. Elde edilen filmlerin fiziksel, yapısal ve yüzeysel özellikleri deney parametreleri ile doğrudan ilişkilidir. Filmlerin üretimi esnasında bu parametrelerin dışarıdan kontrolünün zor olması, filmlerin yüzeyinde homojen bir dağılım elde edemememizin sebepleri arasındadır. EDS spektrumları ve bunlardan elde edilen atom yüzdeleri sonuçları göz önüne alındığında, bileşimin hemen hemen stokiyometrik olduğu ve her bir film için Sn ve O elementlerinin yaklaşık olarak aynı oran ve miktarda bulunduğu tespit edilmiştir.

5. SnO₂ FİMLERİNİN OPTİK ÖZELLİKLERİ

5.1. Giriş

Günümüzde optoelektronik devrelerin kullanımı ve teknolojisi geliştikçe, yarıiletken malzemelerin optik özelliklerinin incelenmesi giderek önem kazanmaktadır. Optoelektronik devrelerin çalışma prensibi, yarıiletkenin elektronları ile malzeme üzerine gönderilen fotonların etkileşerek yarıiletken içerisinde serbest yük taşıyıcıları oluşturması işlemine dayanmaktadır. Bu yüzden, elektronların fotonlar ile etkileşmesini incelemek, yarıiletkenlerin pratikte uygulanması ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi açısından önem kazanmaktadır (Singh, 1995).

5.2. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri

Bir yarıiletken üzerine foton gönderildiğinde; atomların elektronları ile fotonların etkileşmesi sonucu; soğurma, geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi pek çok optik olay meydana gelir (Askeland, 1998).

Yarıiletken malzeme üzerine gönderilen bir foton, yarıiletkenin yasak enerji aralığına (E_g) eşit veya daha büyük bir enerjiye sahipse, bu durumda valans bandındaki bir elektron uyarılarak iletim bandına geçer ve bu olay soğurma olarak adlandırılır (Streetman, 1980). Lineer soğurma katsayısı α ,

$$\alpha = \frac{A}{d} \quad (5.1)$$

ifadesi kullanılarak bulunur. Burada A absorbansı ve d filmin kalınlığını göstermektedir. α , malzemenin yoğunluğuna, gelen ışığın dalgaboyuna ve malzemenin yasak enerji aralığına bağlı olarak değişir (Park and Mackenzie, 1995; Smith, 1990).

Yarıiletkenlerde dört çeşit soğrulma olayı meydana gelir. Bunlar temel soğrulma olayı, eksitonlar tarafından soğrulması, serbest yük taşıyıcıları tarafından soğrulması ve katkı atomları tarafından soğrulmasıdır.

Temel soğrulma olayı, yarıiletken üzerine gelen fotonların valans bandındaki elektronlar tarafından soğrulması ile valans bandındaki bu elektronların sökülerek iletim bandına geçmeleri sonucu meydana gelir. Bu durumun gerçekleşebilmesi için yarıiletken üzerine gelen fotonun enerjisinin yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya daha büyük olması gerekir. Yani;

$$h\nu \geq E_g \quad (5.2)$$

olmalıdır. Burada $h\nu$ fotonun enerjisi ve E_g ' de yarıiletkenin yasak enerji aralığıdır.

Yarıiletkenlerde ikinci soğrulma olayı eksitonlar tarafından soğrulmadır. Yarıiletkenlerde bağlı bir elektronla hol birbirlerini Coulomb kuvvetiyle çekerler ve birbirlerinin etrafında dönerler. Eksitonlar tarafından soğrulma için,

$$h\nu \geq E_g - E_{eks} \quad (5.3)$$

şartının sağlanması gerekir. Burada E_{eks} eksitonun bağlanma enerjisidir.

Yarıiletkenlerde üçüncü soğrulma olayı serbest yük taşıyıcıları tarafından soğrulmasıdır. Gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya ondan küçük ise, bu foton valans bandındaki bir hol ya da iletim bandındaki bir elektron tarafından soğrulur ve serbest yük taşıyıcılarının aynı bant içerisinde daha yüksek enerji seviyelerine uyarılmalarını sağlar. Bu olay serbest yük taşıyıcıları tarafından soğrulma olarak bilinir.

Dördüncü soğrulma olayı ise katkı atomları tarafından soğrulmasıdır. Katkılı yarıiletkenlerde meydana gelen bu olayda, yarıiletkene gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığından küçük olduğu için valans bandındaki bir elektron iletim bandına çıkamaz. Gelen foton katkılı yarıiletkenin tipine göre donör ve akseptör atomları tarafından soğrulur.

Malzeme üzerine gönderilen fotonlar, bir elektronu daha yüksek bir enerji seviyesine uyararak için yeterli enerjiye sahip değillerse, soğrulma yerine geçirilirler ve malzeme saydam olarak davranır. Geçirgenlik, geçen ışık şiddetinin gelen ışık şiddetine oranı olarak tanımlanır ve T ile temsil edilir (Pankove, 1971). Malzeme ile fotonların etkileşmesi sonucu meydana gelen diğer bir optik olay da yansımadır. Yansıma, malzeme yüzeyinden yansıyan ışık şiddetinin gelen ışık şiddetine oranı olarak tanımlanır ve R ile temsil edilir. Malzemenin yüzeyi düzgünse ve gelen fotonlar düşük bir enerjiye sahipse, fotonların bir kısmı malzeme yüzeyinden yansıtılır (Askeland, 1998). Malzemenin yansıma değeri R,

$$R = 1 - \sqrt{Te^A} \quad (5.4.)$$

ifadesinden bulunur. Burada T geçirgenliği ve A absorbanı göstermektedir. A değerini hesaplamak için,

$$T = 10^{-A} \quad (5.5.)$$

ifadesi kullanılır (Özsan, et.al., 1996).

Yarıiletken malzemelerin optik ölçüm sonuçlarından faydalanılarak belirlenen diğer bir parametresi de yasak enerji aralığıdır. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığının direkt olarak belirlenmesinde belki de en basit yöntem temel soğurma spektrumundan faydalanarak optik metodu kullanmaktır. Enerjisi bilinen bir foton tarafından elektronun valans bandından iletim bandına uyarılması olarak bilinen ve soğurmanın keskin bir artış gösterdiği bölge temel soğurma bölgesi olarak tanımlanır. Temel soğrulma sınırında yarıiletkenlerde direkt bant geçişi ve

indirekt bant geçişi olmak üzere iki tür geçiş olayı meydana gelebilir (Mott and Davis, 1971). Direkt bant yapılı yarıiletkenlerde valans bandının üst sınırı ile iletim bandının alt sınırı enerji momentum uzayında aynı k değerindedir. Bu geçişte valans bandındaki bir elektronun iletim bandına geçebilmesi için, enerjisi yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığına eşit ya da daha büyük olan bir fotonu soğurması gerekir. CdS, ZnS ve GaAs gibi malzemeler direkt bant yapısına sahip malzemelerdir. İndirekt bant yapılı yarıiletkenlerde ise valans bandının üst sınırı ile iletim bandının alt sınırı enerji-momentum uzayında aynı k değerinde değildir. Bu geçişte valans bandındaki bir elektronun iletim bandına geçebilmesi için, bir fononun absorplanması veya salınması gerekir (Smith, 1990; Kittel, 1976).

Direkt bant geçişte soğurma katsayısı α ile gelen fotonun enerjisi $h\nu$ arasındaki bağıntı;

$$n_0\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^n \quad (5.6)$$

ile verilir. Burada n_0 kırılma indisidir ve direkt bant geçişli bir yarıiletken için geçişin izinli veya izinsiz olmasına bağılı olarak $n=1/2$ veya $3/2$ ' dir (Mott and Davis, 1971; Sze, 1981).

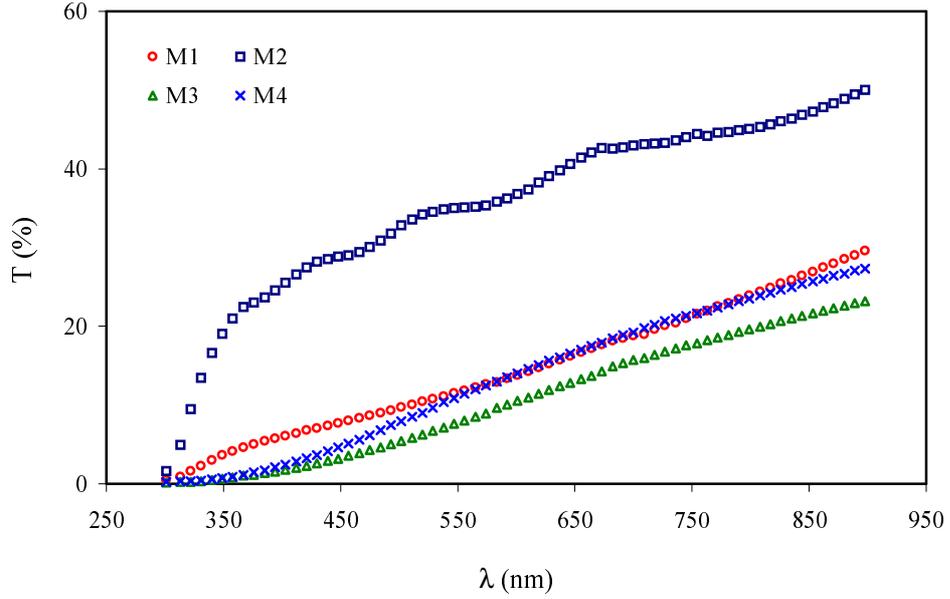
Yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinde kullanılan optik metot aynı zamanda optik geçişler hakkında da bilgi verir. Bu metotta yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığı, temel soğurma spektrumu kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değışim grafiğinden belirlenir. Bu değışimin lineer kısmının doğrultusunun $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2=0$ ' da kestiğı noktanın enerji değıeri, yarıiletkenin yasak enerji aralığını vermektedir (Paraguay et al. 1999; Nag, 1980).

5.3. SnO₂ Filmlerinin Optik Özellikleri

Farklı taban sıcaklıklarında üretilen SnO₂ filmlerinin geçirgenlik spektrumları 200–900 nm ölçüm aralıklı Unicam 2-UV Spektrofotometre cihazı (double-beam) kullanılarak alınmıştır. SnO₂ filmlerinin geçirgenlik spektrumları kullanılarak yansımaya katsayıları (R) ve lineer soğurma katsayıları (α) hesaplanmıştır. Ayrıca SnO₂ filmlerinin optik özelliklerinin taban sıcaklığına bağlı olarak değişimini incelemek amacıyla geçirgenlik, yansımaya ve lineer soğurma katsayısının dalgaboyuna göre değişim grafikleri çizilmiştir. Tüm filmlerin yasak enerji aralıkları optik metot kullanılarak hesaplanmıştır.

SnO₂ filmlerinin yüzde geçirgenliklerinin dalgaboyuna göre değişim grafikleri Şekil 5.1.' de ve bu grafiklere ait veriler Çizelge 5.1.' de verilmektedir. Şekil 5.1. ve Çizelge 5.1. incelendiğinde, SnO₂ filmlerinin geçirgenlik değerlerinin düşük olduğu görülmektedir. SnO₂ filmlerinin görünür bölgede yüksek geçirgenliğe (%70-80) sahip bir malzeme olduğu bilinmektedir (Rajpure et.al., 2000; Zhou at al., 2001). SnO₂ filmlerinin geçirgenlik değerlerinin beklenenden çok daha düşük çıkmasının sebebinin, elde edilen SnO₂ filmlerinin kalınlıklarının büyük olmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Çünkü bir malzemenin kalınlığı arttıkça o malzemenin geçirgenliği azalmaktadır. M2 filmlerinde gözlenen, diğer filmlere göre nispeten yüksek geçirgenliğin malzemenin kristal yapısından kaynaklandığını düşünmekteyiz. XRD incelemelerinden görüldüğü gibi M2 filmlerinin özellikle M3 ve M4 filmlerinkine göre düşük kristalleşme seviyesi sebebiyle oluşabilecek boşluk şeklindeki kusurların geçirgenliği arttırdığı söylenebilir. Ayrıca SEM görüntülerinden açıkça görüldüğü gibi M3 ve M4 filmleri daha iyi oluşuma sahiptirler. Bu filmlerde daha sıkı paketlenen tanelerin soğurmaya arttırdığını ve bu durumun da geçirgenliğin düşük olmasına neden olduğunu düşünmekteyiz. M1 ve M2 filmlerinin optik geçirgenliklerindeki keskin azalma yaklaşık 350 nm civarında gözlenmesine rağmen, M3 ve M4 filmleri için geçirgenlikteki azalış yaklaşık 500 nm'den itibaren M1 ve M2 'deki değişime göre daha yavaş bir

şekilde olmaktadır. M2 filminde 380 nm' den büyük dalgalarda bulunan geçirgenlik değerlerinin diğer filmlerinkinden farklı olarak basamaklı bir şekilde değişiminin, malzeme içerisinde bulunan farklı enerjilerdeki tuzak seviyelerinin artan enerji ile sıralı bir şekilde absorplama olayına katılmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz.

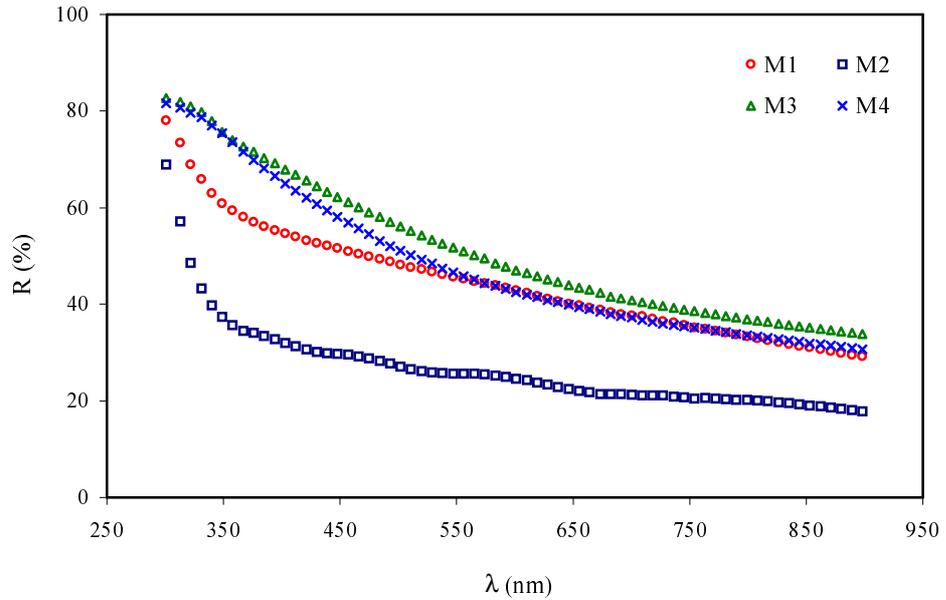


Şekil 5.1. SnO₂ filmlerinin yüzde geçirgenliklerinin dalgalıya göre değişimi.

Çizelge 5.1. SnO₂ filmlerinin farklı dalgalıya için yüzde geçirgenlikleri.

λ (nm)	M1	M2	M3	M4
300	0.47	1.60	0.20	0.25
400	6.11	25.55	1.80	2.45
500	9.73	32.81	5.45	7.95
600	13.81	36.81	10.54	14.06
700	18.78	42.95	15.70	19.20
800	23.89	45.10	19.62	23.50
900	29.57	50.04	23.21	27.34

SnO₂ filmlerinin yüzde yansımalarının dalgaboyuna göre değişim grafikleri Şekil 5.2.' de ve bu grafiklere ait veriler Çizelge 5.2.' de verilmektedir. Şekil 5.2. ve Çizelge 5.2. incelendiğinde, SnO₂ filmlerinin yansımaya değerlerinin yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durumun dejenere bir yarıiletken olan SnO₂ filmlerinin serbest elektron konsantrasyonunun yüksek olmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz. M2 filmleri diğer filmlere göre daha düşük yansımaya değerine sahiptir. Bu durumun M2 filmlerinin yüksek geçirgenliğe sahip olmasından ve kristal yapısından kaynaklandığını söyleyebiliriz. M3 ve M4 filmlerinin yüzde yansımaya değerleri M1 ve M2' ye göre yüksektir. SEM incelemelerinden de belirlendiği gibi bu iki filmin yüzeylerinin daha düzgün olması ve daha sıkı bağlı ince taneciklerin bulunmasından dolayı malzemenin yansıtıcılık özelliğinin arttığını düşünmekteyiz. Şekil 5.2.' den tüm filmler için daha kısa dalga boylarında yansımının arttığı görülmektedir. Kısa dalgaboylarında gelen ışığın enerjisi artacak ve malzeme elektronları ile daha fazla etkileşecektir. Bu durum kırılmanın artmasına sebep olur ve bilindiği üzere yüksek kırıcı özelliğe sahip malzemeler aynı zamanda yüksek yansıtıcılığa da sahiptirler.

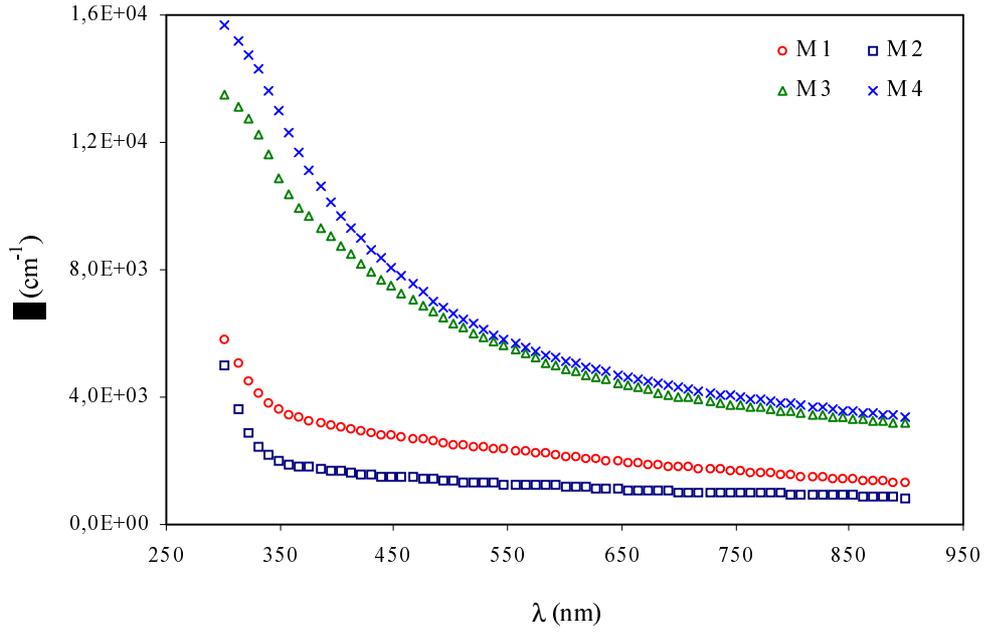


Şekil 5.2. SnO₂ filmlerinin yüzde yansımalarının dalgaboyuna göre değişimi.

Çizelge 5.2. SnO₂ filmlerinin farklı dalgaboyları için yüzde yansımaları.

λ (nm)	M1	M2	M3	M4
300	78	69	83	82
400	55	32	68	65
500	48	27	56	51
600	43	25	47	43
700	38	21	41	37
800	33	20	37	34
900	29	18	34	31

SnO₂ filmlerinin lineer soğurma katsayısının dalgaboyuna göre değişim grafikleri Şekil 5.3.' de ve bu grafiklere ait veriler Çizelge 5.3.' de verilmektedir. M1 ve M2 filmlerinin 350–900 nm dalgaboyu aralığında düşük soğurmaya sahip oldukları ve bu filmler için soğurma değerlerindeki keskin artışın yaklaşık olarak 350 nm' den daha kısa dalgaboylarında gerçekleştiği görülmüştür. M3 ve M4 filmleri için ise 500–900 nm dalgaboyu aralığında düşük soğurmaya sahip oldukları ve bu filmler için soğurma değerlerindeki belirgin artışın yaklaşık olarak 500 nm' den daha kısa dalgaboylarında gerçekleştiği görülmüştür. M1 ve M2 filmlerinin temel soğurma kenarının yaklaşık 300–340 nm arasında olduğu ve M3 ve M4 filmlerinin temel soğurma kenarlarının daha yüksek dalgaboylarına kaydığı belirlenmiştir. Bu durum açık bir şekilde M3 ve M4 filmlerinin yasak enerji aralıklarının azaldığının bir göstergesidir. M3 ve M4 filmlerinin M1 ve M2 filmlerine göre lineer soğurma katsayılarındaki artışın bu filmlerin kristalleşme seviyelerinin daha iyi olmasından ve diğer iki filme göre tabana iyi tutunmuş sıkı bir yapıya sahip olmalarından kaynaklandığını düşünmekteyiz.



Şekil 5.3. SnO₂ filmlerinin lineer soğurma katsayısının dalgaboyuna göre değişimi.

Çizelge 5.3. SnO₂ filmlerinin farklı dalgaboyları için lineer soğurma katsayıları.

λ (nm)	M1	M2	M3	M4
300	5820	5030	13494	15675
400	3034	1660	8724	9704
500	2530	1360	6318	6624
600	2149	1220	4886	5133
700	1816	1030	4021	4318
800	1555	969	3537	3789
900	1323	842	3172	3393

Tüm filmlerin 550 nm dalgaboyu için geçirgenlik, yansımaya ve lineer soğurma katsayısı değerleri Çizelge 5.4.' de verilmektedir. Bu çizelge incelendiğinde, M2 filmlerinin en iyi geçirgenliğe, en düşük absorplama ve yansımaya özelliğine sahip oldukları belirlenmiştir. Bu durumun M2 filmlerinin kristalleşme seviyelerinin özellikle M3 ve M4 'e göre kötü olmasından ve yapıda

boşluk şeklinde kusurların oluşmasından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Böylece gönderilen ışık ile malzeme atomlarının etkileşme olasılıklarının azaldığını ve dolayısıyla ışığı geçirme özelliklerinin daha iyi olduğunu söyleyebiliriz. Geçirgenliğin yüksek olması ise filmin absorplama özelliğinin düşük olmasını gerektirir. Çünkü bir malzeme aynı anda hem yüksek geçirme hem de yüksek soğurma özelliğine sahip olamaz.

Çizelge 5.4. SnO₂ filmlerinin 550 nm için bazı optik özellikleri.

$\lambda=550 \text{ nm}$	M1	M2	M3	M4
% T	12	35	8	11
% R	46	26	52	47
$\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	2348	1280	5599	5799

5.4. SnO₂ Filmlerinin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi

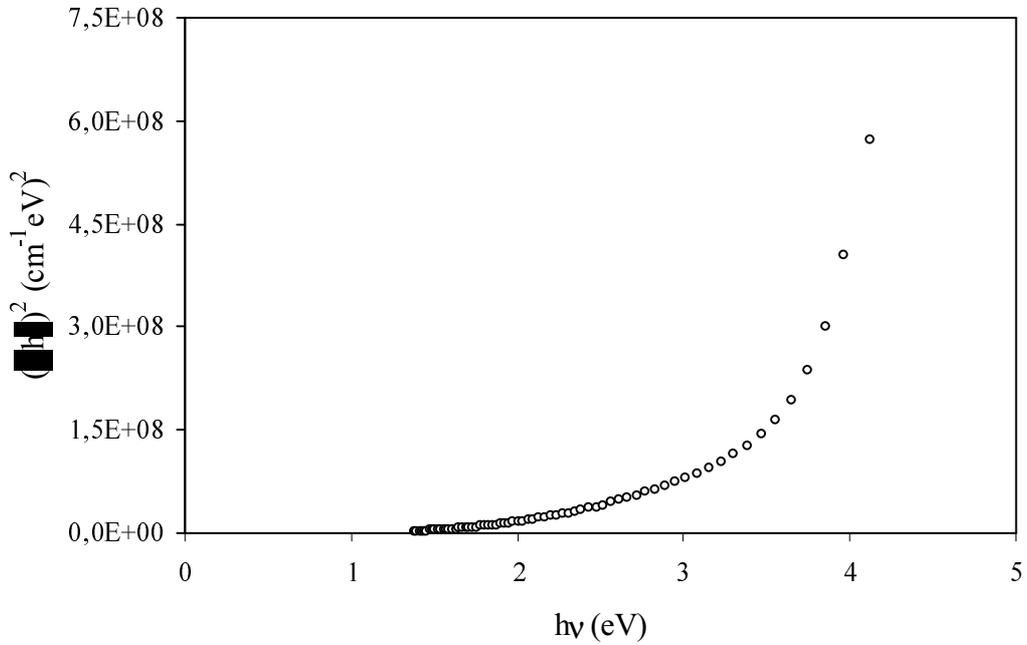
SnO₂ filmlerinin yasak enerji aralıklarını belirlemek için optik metot kullanılmıştır. Bunun için her bir filmin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerin lineer kısımlarının doğrultularının $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2=0$ ' da kestiği noktanın enerji değerleri filmlerin yasak enerji aralıkları olarak belirlenmiştir.

M1 filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiği Şekil 5.4.' de verilmektedir. Bu şekil incelendiğinde M1 filmleri için lineer soğurma katsayısının 1.38–3.50 eV enerji aralığında yavaş bir şekilde arttığı ve 3.50 eV değerinden sonra hızlı bir şekilde artmaya başladığı (temel soğurma bölgesi) görülmektedir. Grafikten $h\nu$ eksenini kesen doğrunun bu eksen kestiği noktaya karşılık gelen enerji değeri 3.6 eV olarak bulunmuştur. Bu enerji değeri M1 filmlerinin yasak enerji aralığını vermektedir.

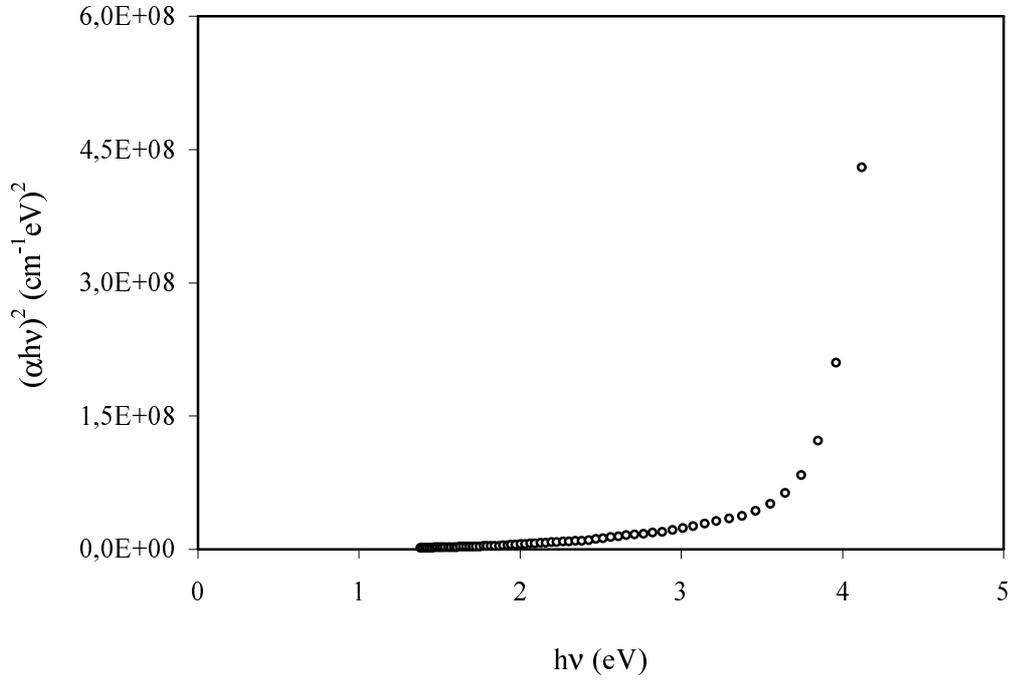
M2 filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiği Şekil 5.5.' de verilmektedir. Şekil 5.5. incelendiğinde M2 filmleri için lineer soğurma katsayısının 1.38–3.65 eV enerji aralığında yavaş bir şekilde arttığı ve daha sonra hızlı artışı görüldüğü temel soğurma bölgesinin geldiği görülmektedir. Bu grafik kullanılarak M2 filmlerinin yasak enerji aralığı 3.7 eV olarak bulunmuştur.

M3 filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiği Şekil 5.6.' da verilmektedir. Şekil 5.6. incelendiğinde M3 filmleri için lineer soğurma katsayısının 1.38–2.88 eV enerji aralığında yavaş bir şekilde arttığı ve 2.88 eV enerji değerinden sonra hızlı bir şekilde artmaya başladığı görülmektedir. M3 filmlerinin yasak enerji aralığı 3.2 eV olarak bulunmuştur.

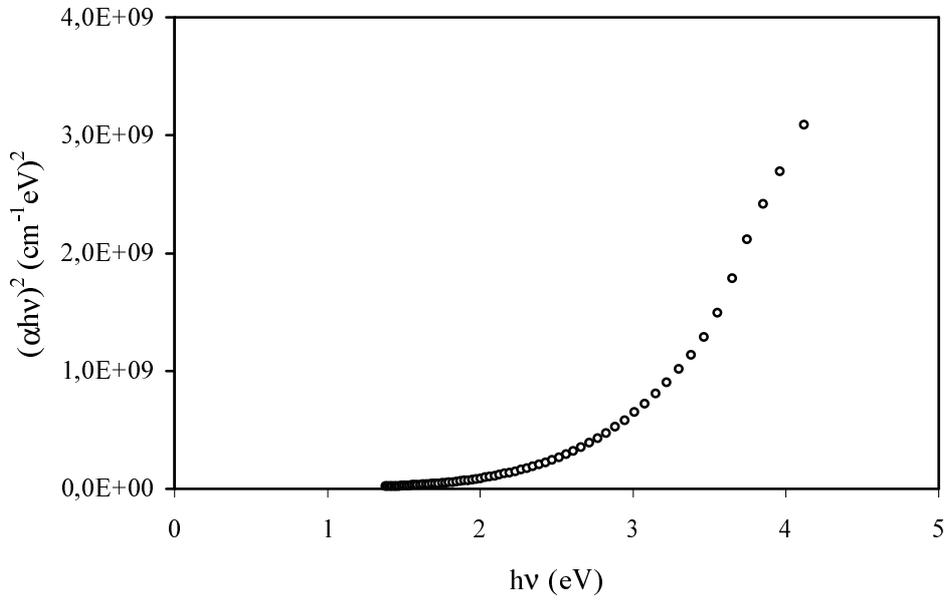
M4 filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiği Şekil 5.7.' de verilmektedir. Şekil 5.7. incelendiğinde M4 filmleri için lineer soğurma katsayısının 1.38–2.88 eV enerji aralığında yavaş bir şekilde arttığı ve daha sonra lineer soğurma katsayısının hızlı bir şekilde arttığı temel soğurma bölgesi görülmektedir. M4 filmlerinin yasak enerji aralığı 3.1 eV olarak bulunmuştur.



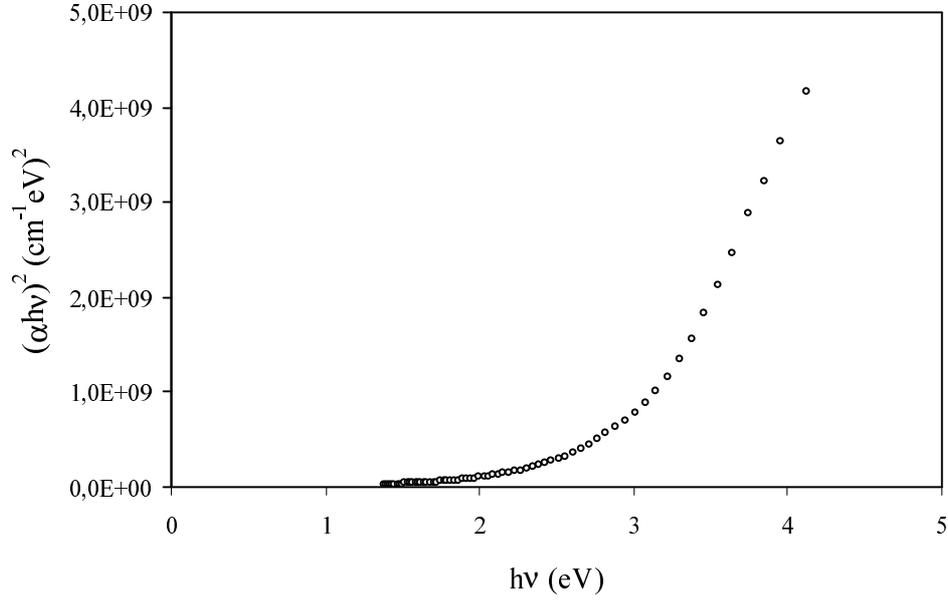
Şekil 5.4. M1 filmleri için $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiği.



Şekil 5.5. M2 filmleri için $(\alpha hv)^2 \sim hv$ değişim grafiği.



Şekil 5.6. M3 filmleri için $(\alpha hv)^2 \sim hv$ değişim grafiği.



Şekil 5.7. M4 filmleri için $(\alpha hv)^2 \sim hv$ değişim grafiği.

SnO₂ filmleri için hesaplanan direkt bant aralığı enerji değerleri (E_{gd}) Çizelge 5.5.' de verilmektedir. Bu çizelge incelendiğinde M3 ve M4 filmlerinin direkt bant aralıklarının azaldığı görülmektedir. Buna göre taban sıcaklığının filmlerin bant aralığı üzerinde önemli bir değişime neden olduğu söylenebilir.

Çizelge 5.5. SnO₂ filmlerinin direkt bant aralığı enerji değerleri.

Malzeme	E_{gd} (eV)
M1	3.6
M2	3.7
M3	3.2
M4	3.1

SnO₂ filmlerinin direkt bant yasak enerji aralığı değerinin 3.4-4.0 eV civarında değiştiği bilinmektedir (Lin and Wu, 1996; Amanullah et.al., 1998). Bu çalışmada M3 ve M4 filmlerinin yasak enerji aralıkları literatür ile uyumlu

değildir. M3 ve M4 filmleri için temel soğurma kenarının daha büyük dalgaboylarına kaymasının; yani yasak enerji aralığının azalmasının, artan taban sıcaklığı ile donör olarak davranan araya sıkışmış Sn ve/veya oksijen boşluklarının konsantrasyonunun artmasından ve buna bağlı olarak donör bandının genişleyerek iletim bandına çok yaklaşması ve belkide iletim bandı içerisine girmesinden kaynaklandığını düşünmekteyiz. Çünkü dejenere yarıiletkenlerde yüksek donör konsantrasyonlarında iletim bandı ile donör bandının çakışması durumunda yasak enerji aralığının küçüldüğü bilinmektedir. Örneğin 10^{19} cm^{-3} mertebesinde katkı seviyesine sahip Ge' un yasak enerji aralığının 0.7 eV' dan 0.5 eV' a düştüğü görülmüştür (Polyakov, 1985).

Filmlerin direkt bant yapılarının incelenmesi sonucunda artan taban sıcaklığı ile malzemelerin bant yapılarında önemli bir değişim olduğu belirlenmiştir.

6. SnO₂ FİMLERİNİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

6.1. Giriş

Bir malzemenin elektriksel iletkenliği ve özdirenci o malzemenin karakteristik bir özelliğidir. Pek çok elektrik ve elektronik uygulamaları için, malzemenin bu karakteristiklerinin detaylı bir şekilde incelenmesi ve belirlenmesi gerekir. Örneğin; fotovoltaiik güneş pillerinde kullanılan yarıiletken malzemelerin düşük elektriksel özdirence ve yüksek optiksel geçirgenliğe sahip olmaları aranan en önemli özellikleridir (Askeland, 1988).

6.2. Yarıiletken Malzemelerin Elektriksel Özellikleri

Bir yarıiletken malzemenin elektriksel özelliklerini belirleyen iletkenlik ve özdirenç uygulanan elektrik alan (voltaj), sıcaklık, aydınlatma gibi dış etkilere bağılı olarak değiştirilebilmektedir. Bu dış etkiler yarıiletkenin tipine göre izinli dolu bantlardan iletim bandına elektronların geçişine neden olur ve böylece iletkenliğe katkı sağlayan serbest yük oluşumu sağlanır.

Yarıiletkenlerin elektriksel özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak için incelenen malzemenin akım-voltaj (I-V) karakteristiğinden yararlanılır. Malzemenin akım-voltaj değerlerini elde edebilmek için metal-yarıiletken-metal kontaklar oluşturmak gerekmektedir. Kontak malzemesi olarak farklı iş fonksiyonuna sahip metaller kullanılmaktadır. İki metal kontağa sahip yarıiletken malzeme için, ampermetre ve güç kaynağından oluşan basit bir elektrik devresi kullanılarak kontaklar arasına uygulanan voltaja karşılık akım değerleri ölçülür. Bu ölçümlerin alınmasında genellikle iki uç, Van der Pauw ve dört nokta uç gibi deneysel teknikler kullanılmaktadır. İki uç tekniği genelde yüksek özdirence sahip yarıiletkenlerin özdirençlerinin veya iletkenliklerinin ölçülmesinde kullanılmaktadır. Bu teknikte düşük voltajlar ile çalışmak daha sağlıklı sonuçlar verir (Atay, 2002). İki uç tekniği kullanılarak malzemenin ρ özdirenç değeri;

$$\rho = \frac{(\Delta V)}{(\Delta I)} \times \frac{dI}{L} \quad (6.1)$$

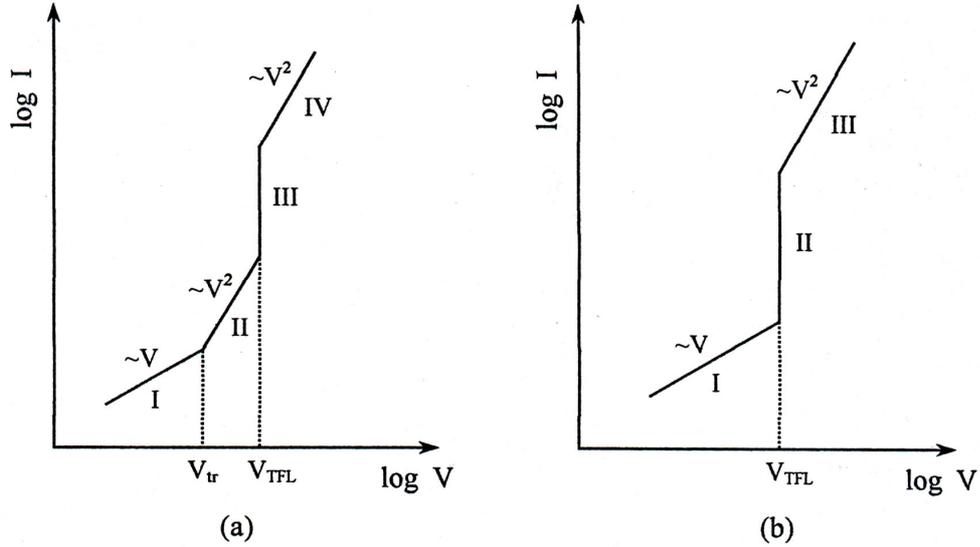
ifadesinden hesaplanabilir. Burada ΔV ve ΔI sırasıyla voltaj ve akım değişimlerini, d malzemenin kalınlığını, l her bir kontakın uzunluğunu, $\omega.l$ malzemenin kesit alanını ve L ise iki kontak arasındaki uzaklığı göstermektedir.

Oluşturulan metal-yarıiletken-metal kontaklar yardımıyla elde edilen I-V karakteristiklerinden yararlanarak; yarıiletkenin ohmik ya da space charge limited (SCL) gibi iletim özelliklerinden hangisine sahip olduğu belirlenebilir. SCL akımı, ohmik kontak özelliğindeki metal-yarıiletken-metal yapılarında gözlenmektedir. SCL akımının oluşabilmesi için yarıiletkene yeteri kadar taşıyıcının gönderilmesi gerekir. Kontak bölgesine bir elektrik alan uygulandığında, uygulanan elektrik alanın büyüklüğüne bağlı olarak akümülyasyon bölgesinden yeteri kadar elektron malzeme içerisine uzay yüküyle sınırlandırılmış bir akım şeklinde enjekte edilir. Bu akım SCL akımı olarak tanımlanır (Aybek, 1996).

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı içerisinde kristal yapısında bulunan kusurlar ve safsızlıklardan kaynaklanan tuzak olarak davranan enerji seviyeleri bulunur. Bu tuzaklar Fermi enerji seviyelerinin üstünde ise sığ tuzak, Fermi enerji seviyesinde veya altında ise derin tuzak olarak adlandırılırlar. Sığ ve derin tuzaklar söz konusu olduğunda SCL iletimi farklı davranış sergiler. Bir yarıiletkenin I-V karakteristiği $I \propto V^m$ ifadesine bağlı olarak; $m \sim 1$ ise ohmik iletim, $m \sim 2$ ise SCL iletim özelliği gösterir. Sığ ve derin tuzaklı SCL iletimi için I-V karakteristikleri sırasıyla Şekil 6.1.(a) ve (b)'de verilmiştir. Şekil 6.1.(a) 'da I. bölgede serbest yük taşıyıcıları kristal içerisine enjekte edilen yük taşıyıcılarına oranla daha fazladır ve bu bölgede ohmik iletim baskındır. II. bölgede ise voltaj arttırıldığında kristal içerisine enjekte edilen yük taşıyıcılarının sayısı kristal içerisindeki serbest yük taşıyıcıların sayısından daha fazla olur. Bu bölgede tuzaklar etkilidir ve serbest taşıyıcılar boş tuzaklar tarafından yakalanır. Bu bölgede akım $\sim V^2$ ile değişir ve ölçülen en yüksek akım değeri tuzakların

tamamen dolduğu V_{TFL} voltajında gözlenir. I. bölgeden II. bölgeye geçiş voltajı V_{tr} ile gösterilir. III. bölgede V_{TFL} voltajından itibaren tuzakların tamamen dolmasından kaynaklı en küçük voltaj aralığında akımda keskin bir artış meydana gelmektedir. IV. bölgede ise akım trap-free square yasasına uyar ve Fermi enerji seviyesi tuzak seviyesine yaklaşır.

Derin tuzaklı SCL iletimi için I-V karakteristiği ise Şekil 6.1. (b) 'de görüldüğü şekildedir. Bu durumda ohmik bölgeden (I) sonra, tuzakların tamamen dolu olduğu TFL bölgesi (II) gelir. Tuzakların dolması sonucunda Fermi enerji seviyesi iletim bandına yaklaşır ve akım trap-free square (III) yasasına uyar (Lampert and Mark, 1970; Kao and Hwang, 1979)



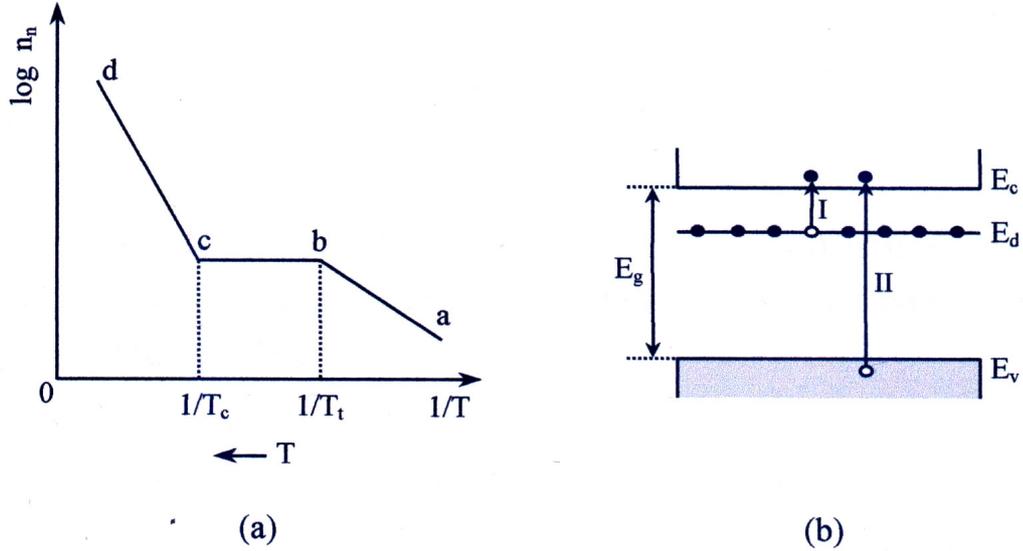
Şekil 6.1. (a) Sığ, (b) derin tuzaklı SCL iletimi için I-V karakteristiği.

Bir malzemenin elektriksel iletkenliğini etkileyen diğer bir faktör de sıcaklığa göre değişimini incelemektir. Bunun için öncelikle serbest yük taşıyıcı konsantrasyonunun ve mobilitenin sıcaklığa nasıl bağlı olduğunun bilinmesi gerekir. Yarıiletkenlerde sadece mutlak sıfırdan yüksek sıcaklıklarda serbest yük taşıyıcıları oluşur ve elektriksel iletkenlik söz konusu olur.

Has yarıiletkenlerde, serbest elektron ve hol konsantrasyonu birbirine eşittir. Serbest yük taşıyıcılarının konsantrasyonu sıcaklığa bağlıdır ve ısıl örgü

titreşimlerinin enerjisi, valans bandından iletim bandına bir elektronun geçmesi için yeteri derecede yüksektir. Serbest yük taşıyıcı konsantrasyonu, daha yüksek sıcaklıklarda eksponansiyel olarak hızlı bir şekilde artar. Yarıiletkenin yasak enerji aralığının belirlenmesi için, yük taşıyıcı konsantrasyonunun sıcaklığın tersine göre çizilen değişim grafiğinin eğiminden faydalanılır (Polyakov, 1985; Bar-Lev, 1993).

Katkılı yarıiletkenler için de serbest yük taşıyıcı konsantrasyonu sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Şekil 6.2.(a) ve (b)' de n-tipi bir yarıiletken için, sırasıyla taşıyıcı konsantrasyonunun sıcaklığın tersine göre değişiminin şematik gösterimi ve yük geçişleri verilmektedir (Polyakov, 1985).



Şekil 6.2. (a) Taşıyıcı konsantrasyonunun sıcaklığın tersine göre değişiminin şematik gösterimi, (b) yük geçişleri.

Mutlak sıfır sıcaklığına yakın değerlerde, katkılı yarıiletkenin iletim bandında hiçbir yük taşıyıcısı yoktur. n-tipi yarıiletkende sıcaklık arttırılmaya başlandığında, iletim elektronları has iletimi meydana getiren elektronlardan daha önce oluşur. Çünkü donör seviyesinden iletim bandına bir elektronun çıkması için gereken enerji valans bandından iletim bandına bir elektronun çıkması için gerekli enerjiden daha küçüktür. Donör seviyesinden iletim bandına bir elektronun geçişi, Şekil 6.2.(b)' de I ile gösterilmiştir. Sıcaklık daha fazla arttırıldığı zaman; iletim

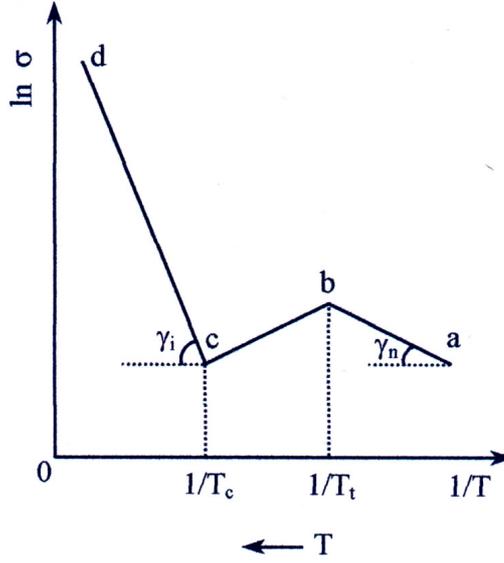
bandına çıkan safsızlık elektronlarının sayısı artarken, donör seviyelerinde bulunan elektronların sayısı azalır ve safsızlık seviyesi tükenmeye başlar. Tükenme sıcaklığı olarak tanımlanan belli bir T_i sıcaklığında, donör seviyesindeki hemen hemen bütün elektronlar iletim bandına geçerler ve bu durum Şekil 6.2.(a)' da ab bölgesi ile temsil edilmektedir. Tükenme sıcaklığından daha büyük bir sıcaklık aralığında ise serbest elektronların sayısı hemen hemen sabit olur ve bu durum Şekil 6.2.(a)' da bc bölgesi ile gösterilmektedir. Bu durum, safsızlık seviyelerinin tamamen tükenmesinden ve ısı örgü titreşimlerinin enerjisinin valans elektronlarını uyarmak için yeterli olmamasından kaynaklanmaktadır. Sıcaklık artışı devam ettiğinde; Şekil 6.2. (b)' de II ile gösterildiği gibi, valans bandından iletim bandına çok sayıda elektron geçişi olacaktır. Bu durumda, katkı atomlarının taşıyıcı yoğunluğunda bir artış olmayacağından iletim bu bölgede yarıiletkenin yapısal özelliği olan has iletkenlik şeklinde olur. T_c sıcaklığı, yüksek katkılı veya geniş yasak enerji aralıklı yarıiletkenlerde daha büyük olmaktadır (Polyakov, 1985; Streetman, 1980; Shur, 1996).

Bir yarıiletkenin elektriksel iletkenliği, yüksek sıcaklıklarda ve düşük sıcaklıklarda sırasıyla yasak enerji aralığına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak ifade edilen iki terimden oluşur ve

$$\sigma_{top} = \sigma_{oi} \exp(-E_g/2k_B T) + \sigma_{oe} \exp(-E_a/k_B T) \quad (6.2)$$

denklemleri ile ifade edilir. Burada σ_{oi} ve σ_{oe} sıcaklığa zayıf olarak bağlı sabitleri, E_g yarıiletkenin yasak enerji aralığını ve E_a ise safsızlık atomlarının aktivasyon enerjisini göstermektedir. Burada birinci terim yüksek sıcaklıklarda baskın olan has iletkenliği ve ikincisi ise düşük sıcaklıklarda baskın olan katkılı iletkenliği göstermektedir. Sıcaklığa bağlı olarak herhangi bir terim ihmal edildiğinde, bu eşitlik hem E_g hem de E_a 'nın belirlenmesi için kullanılır (Rudden and Wilson,1980). Şekil 6.3' de iletkenliğin sıcaklığın tersine göre değişim grafiği şematik olarak verilmektedir. Grafiğin ab ve cd bölgelerinin eğimleri (γ_n ve γ_i) kullanılarak, sırasıyla safsızlık atomlarının aktivasyon enerjisi ve yarıiletkenin

yasak enerji aralığı hesaplanabilir (Omar, 1975; Matore, 1971).



Şekil 6.3. İletkenliğin sıcaklığın tersine göre değişiminin şematik gösterimi.

Şekil 6.3' deki bc bölgesinde, sıcaklık artırılmasına rağmen iletkenlik azalmaktadır. Bu bölge hemen hemen bütün safsızlık atomlarının iyonlaşmış olduğunu ve ısı titreşim enerjisinin has iletkenliği oluşturmak için yeterli olmadığını gösterir. Tükenme bölgesi olarak adlandırılan bu bölgede artan sıcaklığa bağlı olarak taşıyıcı konsantrasyonu hemen hemen sabit kalmaktadır. Fakat ısı örgü titreşimlerinden dolayı mobilite azaldığı için, buna bağlı olarak iletkenlik de azalmaktadır (Polyakov, 1985; Rudden and Wilson, 1980).

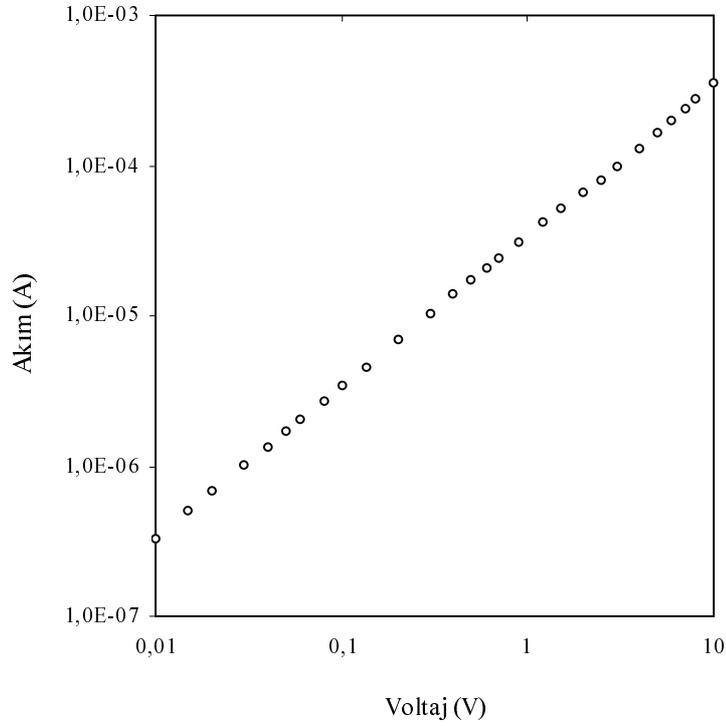
6.3. SnO₂ Filmlerinin İletim Mekanizmaları ve I-V Karakteristikleri

SnO₂ filmlerinin uygulanan voltaja bağlı olarak iletim mekanizmalarının incelenmesi için SnO₂ filmleri üzerine platin uçlar bastırılarak kontaklar oluşturulmuş ve oda sıcaklığında vakumda I-V ölçümleri Keithley 6487 Picoammeter/Voltage Source cihazı kullanılarak karanlıkta alınmıştır. Elde edilen filmlere 0.01-10 V aralığında voltaj değerleri uygulanmıştır. Bu filmler için elde edilen ölçüm sonuçlarından faydalanılarak her bir malzemenin logaritmik skalada I-V karakteristikleri çizilmiştir. Bu karakteristiklerden SnO₂ filmlerinin hangi tip

iletim mekanizmalarına sahip oldukları incelenmiştir. 0.01-10 V aralığında uygulanan voltaj değerlerine karşılık elde edilen ölçüm sonuçları kullanılarak SnO₂ filmlerinin iletkenlik ve öz direnç değerleri hesaplanmıştır.

M1 filmlerinin I-V karakteristiği Şekil 6.4. 'de görülmektedir. Bu grafik incelendiğinde, 0.01 V ile 10 V arasında akımın uygulanan voltajla $I \sim V^{0.85}$ şeklinde değiştiği ve bu voltaj aralığında ohmik iletimin etkin olduğu görülmektedir. Buna göre serbest taşıyıcılar malzeme içerisine enjekte edilen taşıyıcılardan daha fazladır. Böylece akımı serbest yükler oluşturmakta ve enjekte edilen yüklerin katkısı daha az olmaktadır. Bu filmler için tuzakların varlığını gösteren SCL iletim bölgesi gözlenememiştir. Buradan, M1 filmleri için ohmik iletimin etkin olduğu sonucuna varılmıştır.

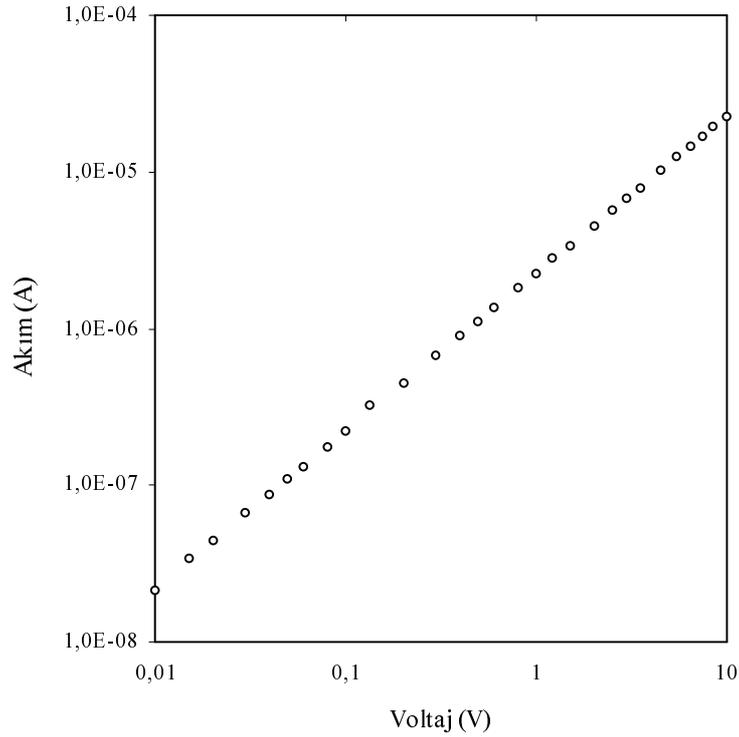
M1 filmlerinin öz direnç ve iletkenlik değerleri Eşitlik 6.1. kullanılarak sırasıyla 1.85 $\Omega \cdot \text{cm}$ ve $5.40 \times 10^{-1} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 6.4. M1 filmlerinin I-V karakteristiği.

M2 filmlerinin I-V karakteristiği Şekil 6.5.' de verilmektedir. Bu grafikten M2 filmlerinin içerisinde geçen akımın uygulanan voltaja bağlı olarak 0.01 V ile 10 V arasında $I \sim V^{0.88}$ şeklinde değiştiği ve bu voltaj aralığında ohmik iletimin etkin olduğu görülmektedir. Buna göre serbest taşıyıcıların malzeme içerisine enjekte edilen taşıyıcılardan daha fazla olduğu sonucuna varılabilir. Böylece akımı serbest yükler oluşturmakta ve enjekte edilen yüklerin akıma katkısı daha az olmaktadır. Bu filmler için de tuzakların varlığını gösteren SCL iletim bölgesi gözlenememiştir. Buradan, M2 filmleri için ohmik iletimin etkin olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

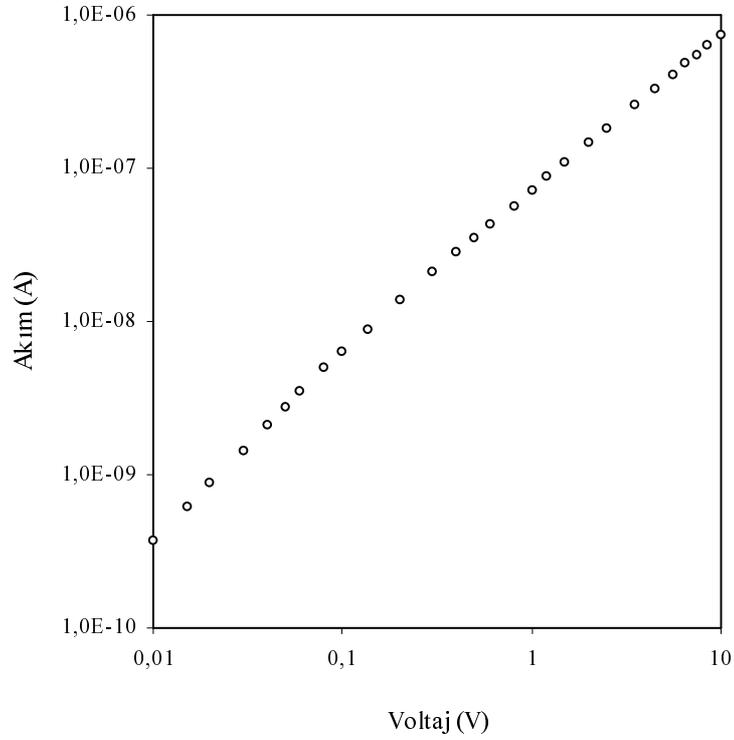
Karanlıkta 0.01–10 V aralığında uygulanan voltaj değerlerine karşılık elde edilen ölçüm sonuçlarından M2 filmlerinin öz direnç ve iletkenlik değerleri sırasıyla $2.62 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ ve $3.82 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 6.5. M2 filmlerinin I-V karakteristiği.

M3 filmlerinin I-V karakteristiği Şekil 6.6.' da görülmektedir. Bu grafik incelendiğinde, 0.01 V ile 10 V arasında akımın uygulanan voltajla $I \sim V^{0.94}$ şeklinde değiştiği ve bu voltaj aralığında ohmik iletimin etkin olduğu belirlenmiştir. Buna göre serbest taşıyıcıların malzeme içerisine enjekte edilen taşıyıcılardan daha fazla olduğu söylenebilir. Bu filmler için de SCL iletim bölgesi gözlenemediği için tuzakların varlığı hakkında bilgi edinilememiştir.

M3 filmlerinin özdirenç ve iletkenlik değerleri sırasıyla $4.46 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ ve $2.24 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ olarak bulunmuştur.

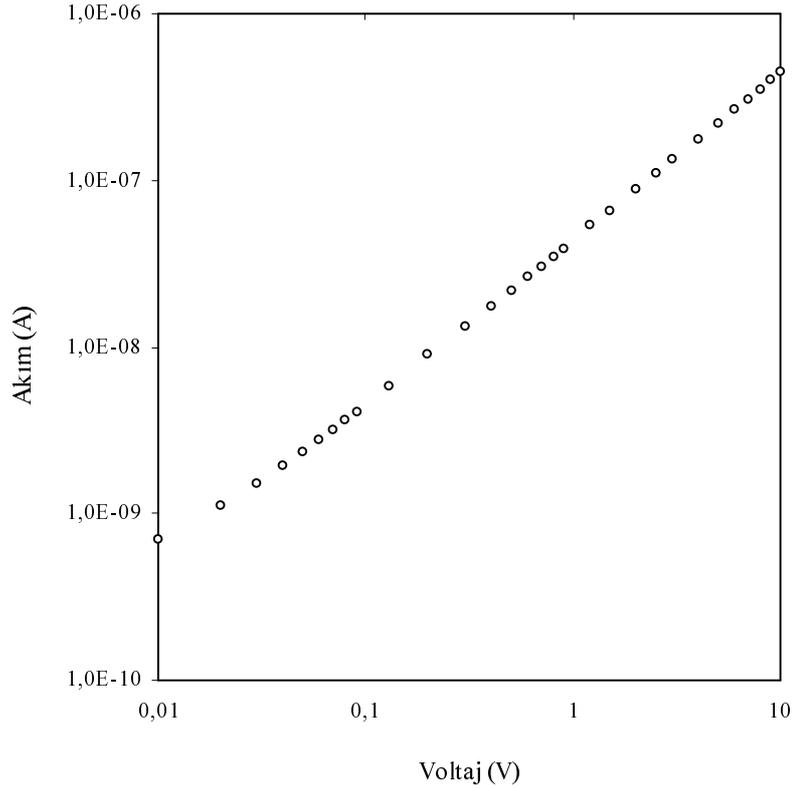


Şekil 6.6. M3 filmlerinin I-V karakteristiği.

M4 filmlerinin I-V karakteristiği Şekil 6.7.' de görülmektedir. Bu grafik incelendiğinde, 0.01 V ile 10 V arasında akımın uygulanan voltajla $I \sim V^{0.89}$ şeklinde değiştiği ve bu voltaj aralığında ohmik iletimin etkin olduğu görülmektedir. Serbest taşıyıcıların malzeme içerisine enjekte edilen taşıyıcılardan daha fazla olduğu söylenebilir. Böylece akımı baskın olarak serbest yüklerin

oluşturduğu belirlenmiştir. Bu filmler için de SCL iletim bölgesi gözlenemediği için tuzakların varlığı hakkında bilgi edinilememiştir.

M4 filmlerinin özdirenç ve iletkenlik değerleri sırasıyla $6.21 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ ve $1.61 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 6.7. M4 filmlerinin I-V karakteristiği.

Tüm filmler için hesaplanan özdirenç ve iletkenlik değerleri Çizelge 6.1.'de verilmiştir. Çizelge 6.1. incelendiğinde taban sıcaklığının etkisiyle iletkenliğin azaldığı görülmektedir. Filmlerin yapısal ve yüzeysel özelliklerinin incelenmesi sonucunda artan taban sıcaklığına bağlı olarak kristalleşme seviyesinin arttığı ve filmlerin sıkı tutunmuş küçük taneli bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Bu durumun dejenere bir yarıiletken olan SnO₂ filmlerinin taşıyıcı yoğunluğunu arttırdığını düşünmekteyiz. Ancak yapıda çok sayıda iletim elektronu bulunmasından dolayı elektronların çarpışma süreleri ve mobiliteleri azalır. Buna göre iyileşen yapısal ve yüzeysel özelliklere rağmen iletkenliğin azalması, tıpkı

metallerde olduğu gibi, serbest elektronların mobilitelerinin azalmasına bağlanabilir.

Çizelge 6.1. SnO₂ filmlerinin elektriksel iletkenlik ve özdirenç değerleri.

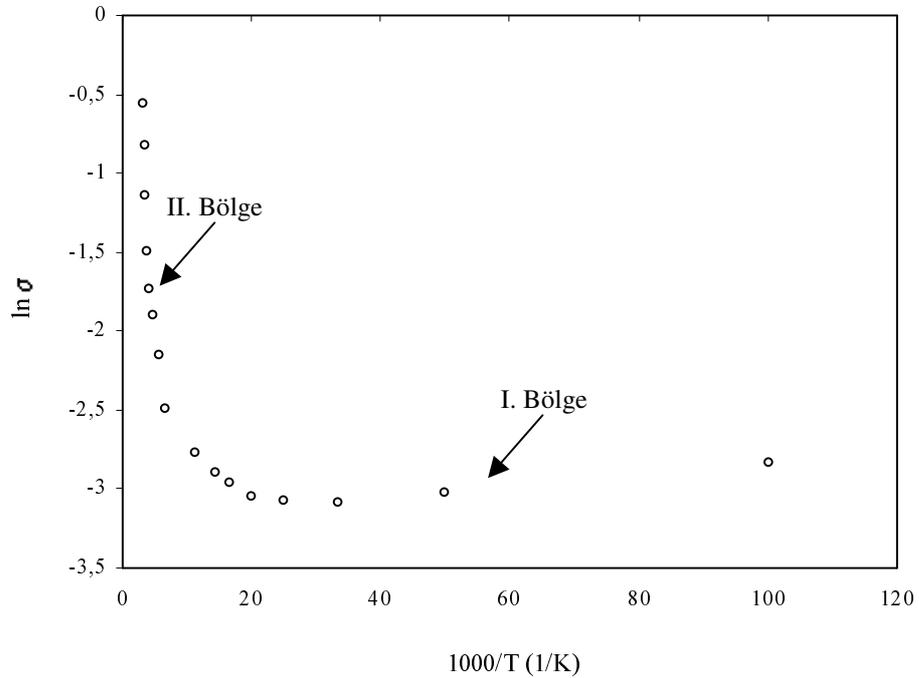
Malzeme	σ ($\Omega.cm$) ⁻¹	ρ ($\Omega.cm$)
M1	5.40×10^{-1}	1.85
M2	3.82×10^{-2}	2.62×10^1
M3	2.24×10^{-3}	4.46×10^2
M4	$1,61 \times 10^{-3}$	6.21×10^2

6.4. SnO₂ Filmlerinin Elektriksel İletkenliklerinin Sıcaklığa Bağımlılığı

SnO₂ filmlerinin sıcaklığa göre akım değerleri karanlıkta V=10 V 'luk sabit bir potansiyel fark altında 10-320 K aralığında sıcaklık değerleri uygulanarak alınmıştır. Tüm filmlerin sıcaklıkla akım değerlerinin ölçülmesinde Lake Shore 332 Temperature Controller ve Keithley 6487 Picoammeter/Voltage Source cihazları kullanılmıştır. Tüm filmler için $\ln\sigma \sim 1000/T$ değişim grafikleri çizilmiş ve karanlıkta aktivasyon enerjileri ile donör gibi davranan tuzakların enerjileri hesaplanmıştır.

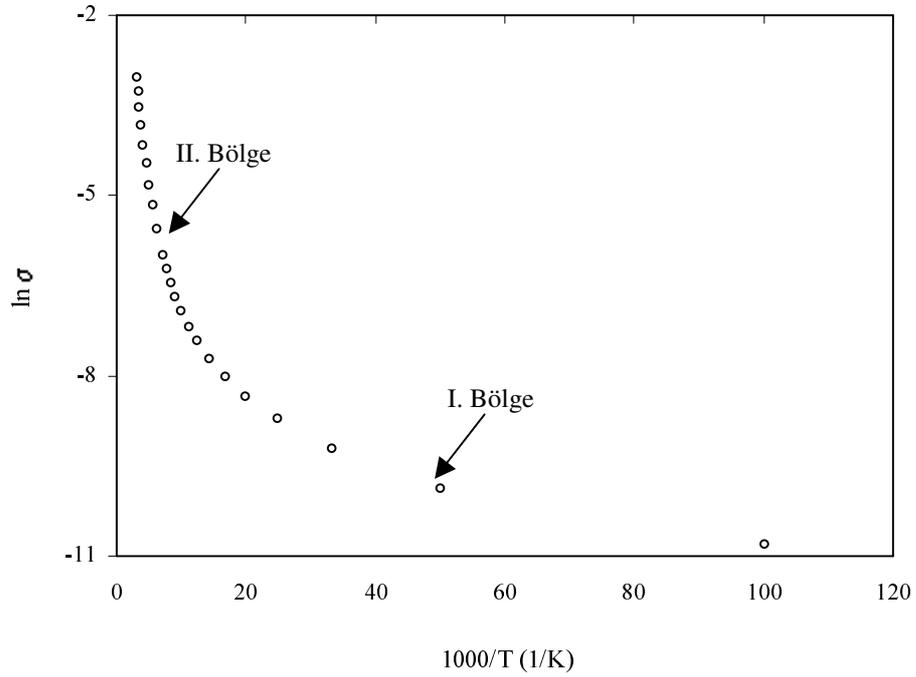
M1 filmlerinin $\ln\sigma \sim 1000/T$ değişim grafikleri Şekil 6.8.' de verilmektedir. Bu grafikten görüldüğü gibi tüm sıcaklık aralığı I. bölge (10–50 K), ve II. bölge (50–320 K) olmak üzere iki farklı bölgeye ayrılarak incelenmiştir. I. bölgede artan sıcaklığa rağmen iletkenlik değerlerinde çok küçük bir azalışın olduğu görülmektedir. Bu bölgenin, 10K sıcaklığından önce muhtemelen iletim bandının hemen altında bulunduğunu düşündüğümüz donör olarak davranan araya sıkışmış Sn atomları ve/veya oksijen boşluklarından kaynaklanan bir iletimin başladığını ve 10K sıcaklığından itibaren 50K' e kadar sıcaklık arttırıldıkça donör etkisi yaratan bu durumların tükendiğini gösterdiğini düşünmekteyiz. Ancak I. bölgede termal titreşimlerin enerjisinin yasak enerji aralığının daha derin

seviyelerinde bulunan donör gibi davranan tuzakların iyonlaşmasını sağlamak için yeterli olmadığını söyleyebiliriz. Böylece taşıyıcı konsantrasyonu artan sıcaklık ile birlikte hemen hemen sabit kalacaktır. Tükenme bölgesinde iletkenliğin sıcaklığa bağımlılığı taşıyıcı mobilitesinin sıcaklığa bağımlılığı ile belirlenir. Termal örgü titreşimleri tarafından saçılma tükenme bölgesinde temel iletim mekanizmasıdır. Bu mekanizmaya göre taşıyıcı konsantrasyonu değişmeksizin termal örgü titreşimlerinden dolayı mobilite ve iletkenlik azalmaktadır. Böylece artan sıcaklığa rağmen iletkenlikteki küçük bir azalış mobilitedeki küçük bir azalma ile açıklanabilir. 50K' den daha yüksek sıcaklıklarda yani II. bölgede ise iletkenlik değerlerinde keskin bir artışın olduğu görülmüştür. Bu artışın yasak enerji aralığına dağılmış donör gibi davranan tuzakların iyonlaşmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz. Grafiğin II. bölgesinin eğimi yüksek sıcaklık bölgesi için donör gibi davranan tuzakların enerjisini verir. Grafikten elde edilen bu eğim değeri kullanılarak, yüksek sıcaklık bölgesi için donör gibi davranan tuzakların enerjisi 0.049 eV olarak bulunmuştur.



Şekil 6.8. M1 filmlerinin $\ln\sigma \sim 1000/T$ değişim grafikleri.

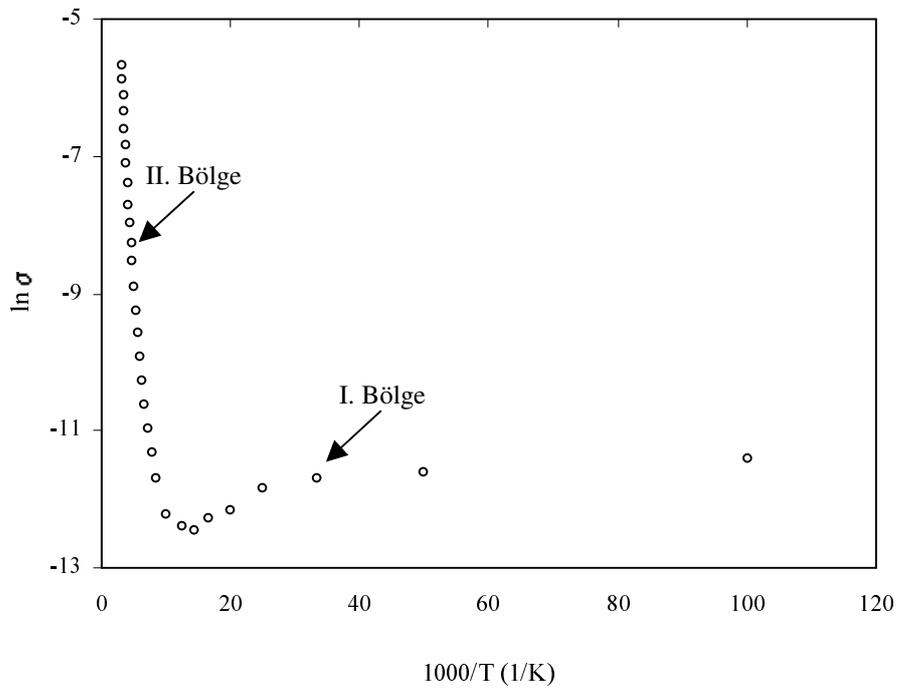
M2 filmlerinin $\ln\sigma \sim 1000/T$ değişim grafikleri Şekil 6.9. 'da görüldüğü gibidir. Bu grafikten görüldüğü gibi tüm sıcaklık aralığı iki bölgeye ayrılarak incelenmiştir. I. bölgede düşük sıcaklıklardan yüksek sıcaklıklara gidildikçe iletkenlik değerlerinde artışın olduğu gözlenmektedir. II. bölgede ise artan sıcaklıkla birlikte iletkenlikteki artış daha belirgindir. I. ve II. bölgelerin eğimlerinden M2 filmlerinin aktivasyon enerjisi 2.10 meV ve donör gibi davranan tuzakların enerjisi 0.057 eV olarak bulunmuştur.



Şekil 6.9. M2 filmlerinin $\ln\sigma \sim 1000/T$ değişim grafikleri.

M3 filmlerinin $\ln\sigma \sim 1000/T$ değişim grafikleri Şekil 6.10. 'da verilmektedir. Tüm sıcaklık aralığı I. bölge (10–70 K) ve II. bölge (70–320 K) olmak üzere iki farklı bölgeye ayrılarak incelenmiştir. M3 filmleri için I. bölgede gözlenen iletkenliğin artan sıcaklıkla azalışı M1 filmlerinkine benzer bir davranış sergilemektedir. Ancak Şekil 6.10.' dan açıkça görüldüğü gibi 30-70 K sıcaklık aralığında M1 filmlerinden farklı bir özellik göstermektedir. M3 filmlerinde bu sıcaklık aralığında sıcaklıktaki artışa rağmen iletkenliğin belirgin bir şekilde azaldığı göze çarpmaktadır. I. bölgede, düşük sıcaklıklarda donör

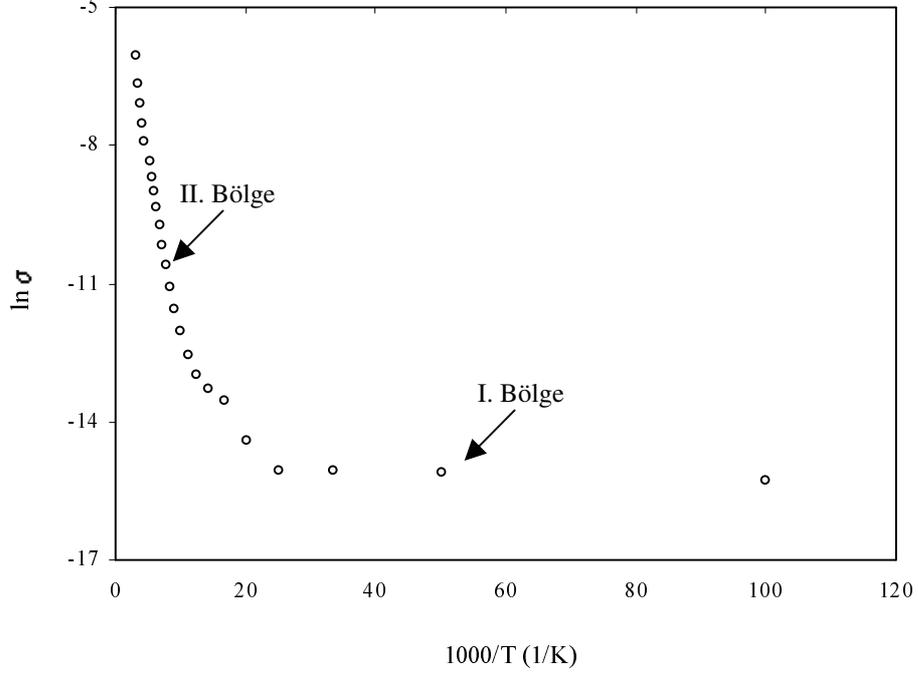
olarak davranan araya sıkışmış Sn atomlarının ve/veya oksijen boşluklarının iyonlaştığını ve termal titreşimlerin enerjisinin donör gibi davranan tuzakları iyonlaştırmak için yeterli olmadığını düşünmekteyiz. Tükenme bölgesinde temel iletim mekanizması termal örgü titreşimleri tarafından saçılma olduğu için, taşıyıcıların mobilitesi azalmakta ve buna bağlı olarak da iletkenlikleri azalmaktadır. Böylece artan sıcaklığa rağmen iletkenliğin azalması taşıyıcıların mobilitelerinin azalmasından açıklanabilir. 70K' den daha yüksek sıcaklıklarda ise sıcaklık arttıkça iletkenlik değerlerinde belirgin bir artışın olduğu görülmektedir. Bu artışın donör gibi davranan tuzakların iyonlaşmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz. II. bölgenin eğiminden donör gibi davranan tuzakların enerjisi 0.082 eV olarak bulunmuştur.



Şekil 6.10. M3 filmlerinin $\ln\sigma \sim 1000/T$ değişim grafikleri.

M4 filmlerinin $\ln\sigma \sim 1000/T$ değişim grafikleri Şekil 6.11. 'de verilmektedir. Bu grafikten görüldüğü gibi I. bölgede sıcaklık arttıkça iletkenlik yavaş bir şekilde artarken, II. bölgede iletkenlikteki artış belirgin bir şekilde olmaktadır. I. ve II. bölgelerin eğimlerinden M4 filmlerinin aktivasyon enerjisi ve

donör gibi davranan tuzakların enerjisi sırası ile 0.28 meV ve 0.063 eV olarak bulunmuştur.



Şekil 6.11. M4 filmlerinin $\ln \sigma \sim 1000/T$ değişim grafiği.

$\ln \sigma \sim 1000/T$ değişim grafiklerinin incelenmesi sonucunda dejenere yarıiletken olan SnO_2 filmlerinin genişlemiş donör bantlarına sahip olabileceğini ve donör olarak davranan araya sıkışmış Sn atomlarının ve/veya oksijen boşluklarının konsantrasyonuna bağlı olarak bu donör bantlarının yasak enerji aralığı içerisindeki konumlarının değişebileceğini düşünmekteyiz.

Tüm filmler için hesaplanan aktivasyon enerjisi (E_a) ve donör gibi davranan tuzakların enerjisi (E_t) Çizelge 6.2.' de verilmektedir. Bu çizelge incelendiğinde M4 filmlerinin aktivasyon enerjilerinin M2 filmlerinkine göre küçük olduğu görülmektedir. Bu durumun M4 filmlerinde donör olarak davranan araya sıkışmış Sn atomlarının ve/veya oksijen boşluklarının konsantrasyonunun M2 filmlerinkine göre daha yüksek olmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Yani donör konsantrasyonunun yüksek olması durumunda bant içine donör seviyelerinin genişlemesi donör bandını iletim bandına daha çok yaklaştıracaktır.

için, donörlerin aktivasyon enerjisinde bir azalış olduğunu söyleyebiliriz. Çizelge 6.2.' de verilen E_t değerleri incelendiğinde artan taban sıcaklığına bağlı olarak düzenli bir artış ya da azalışın olmadığı belirlenmiştir. Buradan çıkartılabilecek diğer bir sonuç, taban sıcaklığının etkisiyle donör gibi davranan tuzakların hem sayısının hem de yasak enerji aralığı içerisinde dağılımının değiştiğidir.

Çizelge 6.2. SnO₂ filmlerinin E_a ve E_t değerleri.

Malzeme	E_a (meV)	E_t (eV)
M1	-	0.049
M2	2.10	0.057
M3	-	0.082
M4	0.28	0.063

SnO₂ filmlerinin elektriksel iletkenlik türleri Solomon marka 40 Watt' ılık havaya ve CEM DT-830B dijital multimetre kullanılarak sıcak uç tekniği ile n-tipi olarak belirlenmiştir.

7. TARTIŞMA VE SONUÇ

7.1. Tartışma

Bu çalışmada SnO₂ filmleri UKP tekniği ile 200, 250, 300 ve 350±5 °C taban sıcaklıklarında mikroskop cam tabanlar üzerine ~5 ml/dk püskürtme hızında ~25 dk püskürtülerek elde edilmiş ve filmler sırasıyla M1, M2, M3 ve M4 olarak adlandırılmıştır. Elde edilen SnO₂ filmlerinin elektrik ve optik özellikleri, kristal yapıları, yüzey morfolojileri ve mikroanalizleri üzerine artan taban sıcaklığının etkisi incelenmiştir.

SnO₂ filmlerinin kalınlıklarının 4.00–1.66 µm arasında değiştiği ve taban sıcaklığı arttırıldıkça kalınlıklarının azaldığı belirlenmiştir.

M1, M2, M3 ve M4 filmlerinin yapısal özelliklerini incelemek amacıyla XRD desenleri $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ dalgaboylu CuK _{α} ışını kullanılarak toz metodu ile $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ aralığında alınmıştır. Bu desenlerin incelenmesi sonucunda tüm filmlerin tetragonal ve polikristal yapıda oldukları belirlenmiştir. XRD desenlerinde en şiddetli ve en keskin pikler belirlenerek her bir filmin tercihli yönelimleri belirlenmiştir. Buna göre M1 ile M2 filmlerinin tercihli yönelimlerinin (110) doğrultusunda ve M3 ile M4 filmlerinin tercihli yönelimlerinin (211) doğrultusunda olduğu belirlenmiştir. Böylece taban sıcaklığının artması ile filmlerin tercihli yönelimlerinin değiştiği gözlenmiştir. Artan taban sıcaklığı ile birlikte hem pik şiddetlerinin arttığı hem de yarı pik genişliklerinin azaldığı tespit edilmiştir. Tüm filmlerin tercihli yönelimleri için radyan olarak yarı pik genişlikleri ölçülmüş ve Scherrer formülü kullanılarak tane büyüklükleri hesaplanmıştır. Bu değerler incelendiğinde taban sıcaklığı arttırıldıkça, tercihli yönelimlerin yarı pik genişliklerinin azaldığı ve tane boyutlarının ise arttığı görülmüştür. Buna bağlı olarak kristalleşme düzeyinin arttığı belirlenmiştir. Buradan artan taban sıcaklığına bağlı olarak filmlerin kristalleşme düzeyinin iyileştiği ve taban sıcaklığının filmlerin yapısal özellikleri üzerine olumlu bir etki yaptığı görülmüştür.

Tüm SnO₂ filmlerinin SEM ile yüzey morfolojileri incelenmiş ve EDS ile de mikroanalizleri yapılmıştır. SEM görüntülerinin incelenmesi sonucunda elde edilen filmlerin yüzeylerindeki homojenliğin taban sıcaklığının artmasıyla nispeten arttığı fakat genel olarak özellikle düşük sıcaklıklarda filmler için belirli bir geometriye sahip olmayan farklı büyüklüklerdeki gelişigüzel dağılımın söz konusu olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca taban sıcaklığının artmasına bağlı olarak filmlerin küçük taneli sıkı bir yapıya sahip oldukları gözlenmiştir. Bu durum, taban sıcaklığının artması ile tabana tutunmanın kuvvetlendiği sonucuna ulaşmamızı sağlamıştır.

EDS mikroanalizleri sonucunda, başlangıç püskürtme çözeltisi içinde bulunan Sn ve O elementlerinin beklenildiği gibi katı filmlerin yapısında var olduğu ve atom yüzdeleri incelendiğinde yapıda bir Sn atomuna karşılık iki O atomu bulunduğu için bileşiğin stokiometrik olduğu belirlenmiştir. Ayrıca filmlerin yapısında Sn ve O haricinde taban olarak kullanılan mikroskop camından geldiğini düşündüğümüz Si ve N elementlerinin de olduğu görülmüştür.

Tüm filmlerin optik özelliklerini incelemek amacıyla geçirgenlik, yansıma ve lineer soğurma katsayılarının dalga boyuna göre değişim grafikleri çizilmiştir. Filmlerinin geçirgenlik spektrumlarından görünür bölgedeki geçirgenlik değerlerinin düşük olduğu belirlenmiştir. SnO₂ filmlerinin düşük geçirgenlik değerlerinin elde edilen filmlerin kalın olmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Üretim parametreleri değiştirilerek daha ince filmler elde edildiğinde filmlerin geçirgenlik değerlerinin arttırılabileceği inancındayız. M2 filmlerinde gözlenen, diğer filmlere göre yüksek geçirgenliğin malzemenin kristal yapısından kaynaklandığını söyleyebiliriz. Bu filmlerin düşük kristalleşme seviyesine sahip olmaları sebebiyle oluşan boşlukların geçirgenliği arttırdığını düşünmekteyiz. Bununla beraber, SEM incelemelerinden açıkça görüldüğü gibi M3 ve M4 filmleri daha iyi oluşumlara sahiptirler. Bu malzemelerde daha sıkı paketlenen tanelerin absorpsiyonu arttırdığını ve bu durumun da geçirgenliğin düşük olmasına neden olduğunu düşünmekteyiz.

SnO₂ filmlerinin yüzde yansımalarının dalgaboyuna göre değişim grafikleri incelendiğinde, SnO₂ filmlerinin görünür bölgedeki yansımalarının yüksek olduğu belirlenmiştir. M2 filmleri diğer filmlere göre yüksek geçirgenliğe sahip olduğu için, bu filmlerin daha düşük yansıma değerine sahip olduğu görülmüştür. M3 ve M4 filmlerinin yüzde yansıma değerlerinde ise önemli bir değişimin olmadığı gözlenmiştir. Bu filmlerin yüzeylerinin daha düzgün olması ve yapılarında iyi paketlenmiş tanelerin oluşmasından dolayı M2 filmlerine göre yansıtırlık özelliklerinin arttığı belirlenmiştir. Tüm filmler için kısa dalga boylarında yansımanın arttığı görülmüştür.

SnO₂ filmlerinin lineer soğurma katsayısının dalgaboyuna göre değişim grafikleri incelendiğinde, M1 ve M2 filmlerinin 350-900 nm dalgaboyu aralığında düşük soğurmaya sahip oldukları ve bu filmler için soğurma değerlerindeki keskin artışın yaklaşık olarak 350 nm' den daha kısa dalgaboylarında gerekleştiiği görülmüştür. M3 ve M4 filmlerinin ise 500–900 nm dalgaboyu aralığında düşük soğurmaya sahip oldukları ve bu filmler için soğurma değerlerindeki artışın yaklaşık olarak 550 nm' den daha kısa dalgaboylarında M1 ve M2' ye göre yavaş bir şekilde gerekleştiiği görülmüştür. M1 ve M2 filmlerinin temel soğurma kenarının 300–340 nm arasında olduğu ve taban sıcaklığı arttıkça filmlerin temel soğurma kenarlarının daha yüksek dalgaboylarına kaydığı görülmüştür.

SnO₂ filmlerinin optik özelliklerinin incelenmesi sonucunda, M2 filmlerinin en iyi geçirgenliğe, en düşük absorplama ve yansıma özelliğine sahip oldukları belirlenmiştir. M2 filmlerinin özellikle M3 ve M4 filmlerine göre daha düşük kristalleşme seviyesine sahip olmalarından dolayı yapıda boşlukların oluşabileceğini ve böylece gönderilen ışık ile malzeme atomlarının etkileşme olasılıklarının azalmasından dolayı ışığı geçirme özelliklerinin daha iyi olduğunu düşünmekteyiz.

Tüm filmlerin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiklerinden direkt bant yapısına sahip oldukları belirlenmiştir. Filmlerin yasak enerji aralıkları optik metot kullanılarak 3.1–3.7 eV arasında bulunmuş ve M3 ile M4 filmlerinin enerji aralıklarının M1 ile

M2' ye göre azaldığı belirlenmiştir. Bu durumun artan taban sıcaklığı ile donör olarak davranan araya sıkışmış Sn ve/veya oksijen boşluklarının konsantrasyonunun artmasından ve buna bağlı olarak donör bandının genişleyerek iletim bandına çok yaklaşması ve belkide iletim bandı içerisine girmesinden kaynaklandığını düşünmekteyiz.

Tüm filmlerin logaritmik skalada çizilen I-V karakteristikleri incelenerek, 0.01 V ile 10 V arasında akımın uygulanan voltajla $m \sim 1$ ile değiştiği ve bu voltaj aralığında tüm filmler için ohmik iletimin etkin olduğu görülmüştür. Buna göre serbest taşıyıcıların malzeme içerisine enjekte edilen taşıyıcılardan daha fazla olduğu söylenebilir. Bütün filmler için SCL iletim bölgesi gözlenemediğinden tuzakların varlığı hakkında bilgi edinilememiştir.

SnO₂ filmlerinin oda sıcaklığında elektriksel iletkenlik ve özdirenç değerleri iki-uç metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Filmlerin iletkenlik değerlerinin $5.40 \times 10^{-1} - 2.24 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ arasında değiştiği ve artan taban sıcaklığı ile iletkenliklerinin azaldığı belirlenmiştir. XRD desenlerinin ve SEM görüntülerinin incelenmesi sonucunda, filmlerin yapısal ve yüzeysel özelliklerinin artan taban sıcaklığına bağlı olarak iyileştiği görülmüştür. SnO₂ filmleri zaten dejenere malzemelerdir ve kristalleşme seviyesinin ve yüzeysel özelliklerinin iyileşmesi ile SnO₂ filmlerinin serbest taşıyıcı yoğunluğunun daha da artabileceğini düşünmekteyiz. Böylece yapıda çok sayıda iletim elektronu bulunacağı için elektronların çarpışma sürelerinin ve mobilitelerinin azaldığını söyleyebiliriz. Buna göre artan taban sıcaklığı ile iletkenlikteki azalış mobilitenin azalması ile açıklanabilir.

SnO₂ filmlerinin sıcaklığa göre akım değerleri karanlıkta sabit $V=10$ V' luk potansiyel fark altında 10-320 K aralığında sıcaklıklar uygulanarak ölçülmüştür. Her bir filmin $\ln \sigma \sim 1000/T$ değişim grafikleri kullanılarak aktivasyon enerjileri ve donör gibi davranan tuzakların enerjileri hesaplanmıştır. Filmlerin aktivasyon enerjilerinin ve donör gibi davranan tuzakların enerjilerinin sırasıyla 0.28–2.10 meV ve 0.049–0.082 eV arasında değiştiği görülmüştür. Ayrıca

$\ln\sigma \sim 1000/T$ değişim grafiklerinin incelenmesi sonucunda tüm filmlerin genişlemiş donör bantlarına sahip olduğu ve donör olarak davranan araya sıkışmış Sn atomlarının ve/veya oksijen boşluklarının konsantrasyonuna bağlı olarak bu donör bantlarının genişleme miktarının ve yasak enerji aralığı içerisindeki konumlarının değiştii belirlenmiştir. Buradan taban sıcaklığının etkisiyle araya sıkışmış Sn atomlarının ve/veya oksijen boşluklarının ve donör gibi davranan tuzakların hem sayısının hem de yasak enerji aralığı içerisinde dağılımının değiştii sonucuna varılmıştır.

7.2. Sonuç

Bu çalışmada, UKP tekniği ile farklı taban sıcaklıklarında elde edilen SnO₂ filmlerinin elektrik, optik, yapısal ve yüzeysel özelliklerinin taban sıcaklığına bağlı olarak önemli değişiklikler gösterdiği belirlenmiştir.

Elde edilen SnO₂ filmlerinin optiksel geçirgenliklerinin literatüre göre düşük olduğu belirlenmiştir. Düşük molariteye sahip çözelti kullanılması, taban sıcaklığının daha yüksek seçilmesi, püskürtme süresi ve akış hızının uygun değerde belirlenmesi şeklinde film üretim parametrelerinin değiştirilmesi ile daha ince filmler üretilebilir ve dolayısıyla geçirgenlik değerleri arttırılabilir.

Bu çalışmada filmleri çöktürmek için taban olarak mikroskop camları kullanılmıştır. Mikroskop camların yerine Si, kuartz gibi tabanların kullanılması halinde filmlerin fiziksel özelliklerinin daha iyi olacağını ve böylece daha kaliteli filmlerin elde edilebileceğini düşünmekteyiz.

Elektrik ölçümleri alınırken iki uç metodu yerine dört uç metodunun kullanılması ve kontaklar oluşturulurken sandviç metodunun uygulanması halinde ölçümlerin daha sağlıklı alınabileceği inancındayız.

Bu çalışmada 200-350 °C aralığında seçilen taban sıcaklıkları arasında, 250 °C de elde edilen SnO₂ (M2) filmlerinin yüksek geçirgenliğe ve iletkenliğe

sahip olmalarından dolayı fotovoltaik güneş pillerinde pencere materyali olarak kullanılabilceğini söyleyebiliriz. Ancak yapısal ve yüzeysel özellikler açısından en olumlu etkinin görüldüğü 350 °C taban sıcaklığında elde edilen SnO₂ (M4) filmlerinin uygun deney parametreleri seçilerek ve katkılama yapılarak iletkenlik ve geçirgenlik değerlerinin arttırılması durumunda, bu filmlerin M2 filmlerine göre fotovoltaik uygulamalarda verimliliği arttıracağını düşünmekteyiz.

KAYNAKLAR

- Afify, H.H., Momtaz, R.S., Badawy, W.A. and Nasser, S.A., 1991, Some physical properties of fluorine-doped SnO₂ films prepared by spray pyrolysis, Journal of Materials in Electronics, 2, 4045.
- Amanullah, F.M., Pratap, K.J. and 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.
- Ashcroft, N.W. and Mermin, N.D., 1976, Solid state physics, Philadelphia Saunders Collage, p. 826.
- Askeland, D.R., 1998, Malzeme bilimi ve mühendislik malzemeleri, (Çev.M. Erdogan), Cut 2, Nobel Yayın Dağıtım Ltd. Şti., Ankara, 712 s.
- Atay, F., 2002, Cd_{1-x}Ni_xS filmlerinin elektriksel, optiksel, yapısal ve yüzeysel özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 145 s. (Yayınlanmamış)
- Aybek, A.S., 1996, Zn(In₂S₃)S yarıiletken filmlerinin bazı fiziksel özellikleri, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 102 s. (Yayınlanmamış)
- Bar-Lev, A., 1993, Semiconductor and electronic devices, Prentice Hall International Ltd., New York, 469 p.
- Beshkov, G., Kolentsov, K., Yourukova, L., Rachkova, A. and Mateeva, D., 1995, Influence of rapid thermal annealing on the properties of SnO₂ thin films, Materials Science and Engineering B, 30, 1-5.

KAYNAKLAR (devam)

- Bilgin, V., 2003, ZnO filmlerinin elektrik, optik, yapısal ve yüzeysel özellikleri üzerine kalay katkısının etkisi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 165 s. (Yayınlanmamış)
- Blakemore, J.S., 1969, Solid state physics, W.B. Saunders Company, USA, 391 p.
- Blakemore, J.S., 1985, Solid state physics, 2 nd ed., Cambridge: Cambridge University Press, p. 506.
- Briand, D., Labeau, M., Currie, J.F. and 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.
- Brousseau, J.L., Bourque, H., Tessier, A. and Leblanc, R.M., 1997, Electrical properties and topography of SnO₂ thin films prepared by reactive sputtering, Applied Surface Science, 108, 35 1-358.
- Chopra, K.L., Major, S., Pandya, D.K., 1983, Thin Solid Films ,102, p.1.
- Choy, K. L. and Su, B., 2001, Growth behavior and microstructure of CdS thin films deposited by an electrostatic spray assisted vapor deposition (ESAVD) process, Thin Solid Films, 388, 9-14.
- Chynoweth, T. A. and Bube, R. H., 1980, Electrical transport in ZnCdS films deposited by spray pyrolysis, Journal of Applied Physics, 51, 1844-1846.
- Cullity, B.D., 1966, X-ışınlarının difraksiyonu, (Çev. A. Sümer), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 546 s.

KAYNAKLAR (devam)

- Fang, P. H., Wu, X. and Kinnier, J. H., 1987, Metallic glass substrates for thin film solar cells, *Solar Cells*, 22,159-161.
- Goldstein, J.I. and Yakowitz, H., 1975, *Practical scanning electron microscopy*, Plenum Press, New York, 582 p.
- Goldstein, J.I., Romig, A.D., Newbury, D.E., Lyman, C.E., Echlin, P., Fiori, C., Joy D.C. and Lifshin B., 1992, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, Plenum Press, New York and London, 820 p.
- Gordillo, G., Moreno, L.C., de la Cruz, W. and Teheran P., 1994, Preparation and characterization of SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis from SnCl₂ and SnCl₄ precursors, *Thin Solid Films*, 252, 6 1-66.
- Goyal, D.J., Agashe, C., Takwale, M.G., Marethe, B.R. and Bhide, V.G., 1992, Development of transparent and conductive ZnO films by spray pyrolysis, *Journal of Materials Science*, 27, 47054708.
- Granqvist, C.G., 1995, *Handbook of Inorganic Electronic Materials*, Elsevier Publication, The Netherlands.
- Hart-Davis, A., 1975, *Solids an introduction*, McGraw-Hill Book Company (UK) Limited Maidenhead Berkshire England, p. 182.
- Huang, H., Kelder, E.M., Chen, L. and Schoonman, J., 1999, Preparation and structure of silicon doped tin oxide composites using an advanced ultrasonic spray method, *Solid State Ionics*, 120, 205-210.
- Isidorsson, J. and Granqvist, C.G., 1996, *Solar Energy Mater.Solar Cells*, 44, p.375.

KAYNAKLAR (devam)

- Kao, K.C. and Hwang, W., 1979, Electrical transport in solids, International Series in the Science of the Solid State, Pergamon Press, Cut 14, 663 p.
- Kittel, C., 1976, Introduction to solid state physics, 5 nd ed., New York J. Wiley, 608 s.
- Kittel, C., 1996, Katihal fiziğine giriş, (Çev. B. Karaoğlu), Bilgi Tek Yayıncılık, İstanbul, 434 s.
- Köse, S., 1993, Spray-pyrolysis metodu ile elde edilen $Cd_{1-x}Zn_xS$ filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 112 s. (Yayınlanmamış)
- Krishnakumar, R., Subramanian, V., Ramprakash, Y. and Akshmanan, A.S.I., 1987, Thin film preparation by spray pyrolysis for solar cells, Mater. Chem. and Phys. Switzerland, Vol. 16, No:5-6, pp. 385-395.
- Lampert, M.A., and Mark, P., 1970, Current injection in solids, Academic Press, USA, 347 p.
- Laurent, J.M., Smith, A., Smith, D.S., Bonnet, J.P. and Clemente, R.R., 1997, Morphology and physical properties of SnO_2 -based thin films deposited by the pyrosol process from dibutyltin diacetate, Thin Solid Films, 292, 145-149.
- Li, C. and Hua, B., 1997, Preparation of nanocrystalline SnO_2 thin film coated Al_2O_3 ultrafine particles by fluidized chemical vapor deposition, Thin Solid Films, 310, 238-243.

KAYNAKLAR (devam)

- Lin Y.J. and 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, 313 p.
- Matare, H.F., 1971, *Defects electronics in semiconductors*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 639 p.
- Matsui, Y., Yamaffioto, Y. and Takeda, S., 2000, Stability in electrical properties of ultra thin tin oxide films, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 621.
- McKelvey, J.P., 1966, *Solid state and semiconductor physics*, A Harper International Edition New York, 512 p.
- Mott, N.F. and Davis, E.A., 1971, *Electronic processes in non-crystalline materials*, Clarendon Press, London, 438 p.
- Nag, B.R., 1980, *Electron transport in compound semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 461 p.
- Nancheva, N., Docheva, P., Hadjijska, P., Misheva, M., Djourellov, N. and Elenkov, D., 1997, Investigation of the effect of oxygen and substrate bias on the defect structure of sputter-deposited SnO_x films, *Scripta Materialia*, 37, 1957-1962.
- Omar, M.A., 1975, *Elementary solid state physics: Principles and Applications*, Addison-Wesley Publishing Company, USA, 669 p.

KAYNAKLAR (devam)

- Onaran, K., 1993, Malzeme Bilimi, 4. bs., İstanbul Bilim Teknik Yayınevi, 368 s.
- Ozsan, M.E., Johnson, D.R., Sadeghi, M., Sivapathasundaram, D., Goodlet, G., Furlong, M.J., Peter, L.M. and Shingleton, A.A., 1996, Optical and electrical characterization of CdS thin films, Journal of Materials Science Materials in Electronics, Vol. 7, pp. 119-125.
- Pamplin, B., 1979, The first conference on spray pyrolysis of semiconducting materials, Prog. Crystal Growth Charact., 1, 389-390.
- Pankove, J.I., 1971, Optical process in semiconductors, Solid State Physical Electronics Series, Prentice-Hall, N.J., 422 p.
- Paraguay D, F., Estrada L, W., Acosta N, D.R., Andrade, E. and Yoshida, M.M., 1999, Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, Thin Solid Films, 350, 192-202.
- Park, S.S. and Mackenzie, J.D., 1995, Sol-gel-derived tin oxide thin films, Thin Solid Films, 258, 268-273.
- Patil, P.S., Kawar, 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.
- Pianaro, S.A., Bueno, P.R., Olivi, P., Longo, E. and Varela, J.A., 1998, Electrical properties of the SnO₂-based varistor, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 9, 159-165.
- Polyakov, A.M., 1985, Semiconductors made simple, Mir Publishers Moscow, Russian, 240 p.

KAYNAKLAR (devam)

- Racheva, T.M., and Cnitchlow, G.W., 1997, SnO₂ thin films prepared by the sol-gel process, Thin Solid Films, 292, 299-302.
- Rajpure, K.Y., Kusumade, M.N., Spallart, M.N.N. and Bhosale, C.H., 2000, Effect of Sb doping on properties of conductive spray deposited SnO₂ thin films, Materials Chemistry and Physics, 64, 184-188.
- Ray S.C., Karanjai, M.K. and Dasgupta, D., 1997, Preparation and study of doped and undoped tin dioxide films by the open air chemical vapour deposition technique, Thin Solid Films, 307,221-227.
- Rudden, M.N. and Wilson, J., 1980, Elements of solid state physics, John Wiley & Sons Ltd., Great Britain, 186 p.
- Shur, M., 1996, Introduction to electronic devices, John Wiley & Sons, Inc., New York, 577 p.
- Smith, W.F., 1990, Principles of materials science and engineering, McGraw-Hill, Inc., USA, 864 p.
- Singh, J., 1995, Semiconductor optoelectronics, McGraw-Hill, Inc., USA, 725 p.
- Stjerna, B., Olsson, E., Granqvist, 1994, C.G., J.Appl.Phys., 76, p.3797.
- Streetman, B.G., 1980, Solid state electronic devices, Second Edition, Prentice-Hall, Inc., 07632, 461 p.
- Sze, S.M., 1981, Physics of semiconductor devices, 2 nd ed, New York: J. Wiley, 868 p.

KAYNAKLAR (devam)

- 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, 7 1-78.
- Terrier, C., Chatelon, J.P. and Roger, J.A., 1997, Electrical and optical properties of Sb:SnO₂ thin films obtained by the sol-gel method, Thin Solid Films, 295, 95-100.
- Vasu, V. and Subrahmanyam, A., 1990, Electrical and optical properties of sprayed SnO₂ films: dependence on the oxidizing agent in the starting material, Thin Solid Films, 193-194, 973-980
- Wong T.K.S. and Man, W.K., 1996, Scanning probe microscopy and tunnelling measurements of polycrystalline tin oxide films, Thin Solid Films, 287, 45-50.
- Yubero, F., Jimenez, V.M. and Elipe, A.R.G., 1998, Optical properties and electronic transitions of SnO₂ thin films by reflection electron energy loss spectroscopy, Surface Science, 400, 116-126.
- Zhou, Z.B., Cui, R.Q., Pang, Q.J., Wang, Y.D., Meng, F.Y., Sun, T.T., Ding, Z.M. and Yu, X.B., 2001, Preparation of indium tin oxide films and doped tin oxide films by an ultrasonic spray CVD process, Applied Surface Science, 172, 245-245.
- Zor, M., 1982, Spray-pyrolysis ile elde edilen AgInS₂ bileşiminin bazı fiziksel özellikleri, Doçentlik tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 66 s. (Yayınlanmamış)

ÖZGEÇMİŞ

17.01.1979 tarihinde İstanbul’ da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Hatay ‘da tamamladı. 2003 yılında Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği bölümünden mezun oldu. 2003 yılında Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik ABD Katıhal Fiziği Bilim Dalında yüksek lisans ve eş zamanlı olarak Osmangazi Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Ortaöğretim Alan Öğretmenliği tezsiz yüksek lisans programlarına başladı ve 2004 yılının ağustos ayında bu programı bitirdi. Halen Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik ABD Katıhal Fiziği Bilim Dalında yüksek lisans programına devam etmektedir ve İstanbul Adli Tıp Kurumu Teknik Hizmetler biriminde fizik mühendisi olarak çalışmaktadır.