

**SPRAY PYROLYSİS VE SPİN COATING
METOTLARIYLA ELDE EDİLEN SnO₂:Sb:F İNCE
FİMLERİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Adem KOÇYİĞİT

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Katıhal Fiziği Bilim Dalı

Prof. Dr. Bahattin DÜZGÜN

2014

Her Hakkı Saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**SPRAY PYROLYSİS VE SPİN COATING METOTLARIYLA
ELDE EDİLEN $\text{SnO}_2\text{:Sb:F}$ İNCE FİMLERİN BAZI
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Adem KOÇYİĞİT

**FİZİK ANABİLİM DALI
Katıhal Fiziği Bilim Dalı**

**ERZURUM
2014**

Her hakkı saklıdır



**T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



TEZ ONAY FORMU

**SPRAY PYROLYSIS VE SPİN COATING METOTLARIYLA ELDE
EDİLEN $\text{SnO}_2\text{:Sb:F}$ İNCE FİLMLEİN BAZI FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Prof. Dr. Bahattin DÜZGÜN danışmanlığında, Adem KOÇYİĞİT tarafından hazırlanan bu çalışma, 23/06/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı - **Katıhal Fiziği Bilim Dalı**'nda Doktora tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ömer Faruk BAKKALOĞLU

İmza :

Üye : Prof. Dr. Abdulmecit TÜRÜT

İmza :

Üye : Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

İmza :

Üye : Prof. Dr. Bahattin DÜZGÜN

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Erdal SÖNMEZ

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 03.07.2014 tarih ve ... 27 ... / ... 828 ... nolu kararı ile onaylanmıştır.


Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 2011/218

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

SPRAY PYROLYSİS VE SPİN COATING METOTLARIYLA ELDE EDİLEN $\text{SnO}_2\text{:Sb:F}$ İNCE FİLMLERİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Adem KOÇYİĞİT

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Katıhal Fiziği Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bahattin DÜZGÜN

%30 F ve %4 Sb katkılı kalay oksit ince filmleri ($\text{SnO}_2\text{:Sb:F}$), hem spray pyrolysis (püskürtme) metoduyla hem de spin coating (dönel kaplama) metoduyla elde edilmiş, püskürtme metoduyla yapılan deneylerde püskürtme mesafesi etkisi, dönel kaplama metoduyla yapılan deneylerde kaplama sayısının etkisi araştırılmıştır. Püskürtme metoduyla büyütülen filmlerin XRD ölçümlerinden tüm filmlerin tercihli yönelimlerinin (200) düzleminde ve tetragonal yapıda olduğu görülmüş, ancak filmlerde ortorombik yapılar da rastlanmıştır. Dönel kaplama metoduyla elde edilen filmlerin XRD ölçümlerinden kaplama sayısı ile genelde artan kristalleşmeyle birlikte, sadece ortorombik (021) tercihli düzlemi ortaya çıkmıştır. UV-Vis spektrometresi ölçümlerinde, püskürtme metodunda %85 civarında optik geçirgenlik ve 3,60 eV civarında bant aralığı enerjisi değerleri, dönel kaplama metodunda ise %95 civarında optik geçirgenlik ve 3,80 eV civarında bant aralığı enerjisi değerleri elde edilmiştir. FTIR ölçümlerinde, her iki metotla elde edilen filmler için, SnO_2 'nin çeşitli bağ titreşimlerine rastlanmıştır, PL ölçümlerinden her iki metotla elde edilen filmlerde çeşitli bant geçişleri ve kusurların varlığı saptanmıştır. Elektron mikroskop ve AFM analizlerinden filmlerin, püskürtme metodunda artan püskürtme mesafesiyle, dönel kaplama metodunda ise artan kaplama sayısı ile giderek homojenleştiği ve tekdüze haline geldiği görülmüştür. Püskürtme metoduyla elde edilen filmlerin elektrik ölçümlerinden tabaka direncinin püskürtme mesafesine bağlı olarak $13,2 \Omega / \square$ 'e kadar azaldığı ve mobilitenin ise $34,75 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ olduğu görülmüştür.

2014, 172 sayfa

Anahtar Kelimeler: Kalay oksit ince film, Çifte katkı, Spray pyrolysis, Spin coating

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

INVESTIGATION OF SOME PHYSICAL PROPERTIES OF $\text{SnO}_2\text{:Sb:F}$ THIN FILMS OBTAINED BY SPIN COATING AND SPRAY PYROLYSIS METHODS

Adem KOÇYİĞİT

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics
Solid State Physics Science Department

Supervisor: Prof. Dr. Bahattin DÜZGÜN

30% F ve 4% Sb doped tin oxide thin films ($\text{SnO}_2\text{:Sb:F}$) were deposited with both spray pyrolysis and spin coating methods. Spray effect were studied for spray pyrolysis method and coating number effect were examined for spin coating method. XRD measurements of films were deposited by spray method, preferential orientations of all films have (200) plane and the tetragonal crystal structure that was seen all the films, but also orthorhombic crystal structures had been found in films. XRD measurements of thin films were obtained by spin coating method; generally, crystallization increased when the number of coatings were increased, (021) orthorhombic preferred orientation have been found and other plane peaks have not been obtained. UV-Vis spectrometer measurements results show that about 85% optical transmittance and about 3,60 eV band gap energy were obtained by spray pyrolysis method and also about 95% optical transmittance and about 3,80 eV band gap energy were obtained by spin coating method. The various bond vibrations of SnO_2 was found at FTIR measurements of the films were obtained by two methods. PL measurements of the films were obtained by two methods indicated that films have various band transitions and defects. The electron microscope and AFM analysis show that when spray distance for spray pyrolysis and coating number for spin coating method are increased, homogeneity and uniformity of films are increase. Furthermore, it was seen that sheet resistance decreased till $13,2 \Omega / \square$ by changing spray distance and mobility were $34,75 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ in the electrical measurements of the films that were obtained by spray pyrolysis method.

2014, 172 pages

Keywords: Tin oxide thin film, Doubly doped, Spin coating, Spray pyrolysis

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım boyunca karşılaştığım zorlukların aşılmasında bana yol gösteren, her türlü destek ve imkânı sağlayan, ayrıca her zaman değerli bilgilerinden yararlandığım, saygı değer danışman hocam Sayın Prof Dr. Bahattin DÜZGÜN’e en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tez izleme komitesinde bulunan ve bu çalışmaya katkıda bulunan değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. A. Mecit TÜRÜT ve Sayın Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL’a teşekkür ederim.

Kazım Karbekir Eğitim Fakültesi OFMA-Fizik Eğitimi bölümü ve Fen Fakültesi Fizik Bölümü öğretim elemanlarına, özellikle deneylerimin yapılması ve tezimin hazırlanmasında büyük katkıları olan Sayın Arş. Gör. Demet TATAR’a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca destekleri dolayısıyla Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAP) yetkililerine teşekkür ederim.

Akademik çalışmalarım süresince maddi ve manevi destekleriyle daima yanımda bulunan ve bugün bulunduğum yerde olmamda çok katkıları olan aileme şükranlarımı sunarım.

Adem KOÇYİĞİT

Mayıs 2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Niçin İnce Film?	2
1.2. Geçirgen İletken Oksit (TCO) İnce Filmler	3
1.3. Kaynak Özetleri.....	4
2. KURAMSAL TEMELLER.....	15
2.1. Katılar.....	15
2.1.1. Atomik dizilişlerine göre katılar.....	16
2.1.2. Elektrik iletimine göre katılar.....	17
2.1.3. İletkenler.....	21
2.1.4. Yalıtkanlar	22
2.1.5. Yarıiletkenler	24
2.1.5.a. Elde edilişlerine göre yarıiletkenler	25
2.1.5.b. Periyodik tabloda yarıiletkenler	29
2.1.5.c. Yarıiletkenlerde elektriksel iletkenliğin sıcaklık ile değişimi	34
2.2. Deneylerde Kullanılan Ana Kimyasal Malzemeler ve Özellikleri.....	36
2.2.1. Kalay elementi (Sn).....	36
2.2.2. Kalay oksit (SnO ₂).....	38
2.2.3. Antimon (Sb).....	41
2.2.4. Flor (F)	41
2.3. Yarıiletken İnce Filmler	42
2.3.1. Yarıiletken ince filmlerin oluşumu.....	42
2.3.2. İnce film teknolojisi ve önemi	45
2.3.3. Yarıiletken ince filmlerin yapısal özellikleri.....	47
2.3.4. Kalay oksit filmlerin bazı teknolojik uygulamaları.....	48

2.3.4.a. Gaz sensörleri	49
2.3.4.b. Lityum iyon piller.....	51
2.3.4.c. Güneş pilleri	52
2.3.4.d. Mimari camlar (kızıl ötesi yansıtıcı olarak)	54
2.3.4.e. Uçak camları (ısıtıcı elaman olarak).....	55
2.4. İnce Film Büyütme Teknikleri	55
2.4.1. Fiziksel buhar depolama (physical vapour deposition-PVD).....	58
2.4.2. Kimyasal buhar depolama (CVD).....	59
2.4.3. Elektrosprey kaplama yöntemi.....	60
2.4.4. Spray pyrolysis (püskürtme) yöntemi	61
2.4.5. Kimyasal banyo depolama	65
2.4.6. Sputtering (sıçratma) kaplama yöntemi	66
2.4.7. Sol-jel kaplama tekniği (SCM).....	67
2.4.8. Moleküler demet epitaksi (molar beam epitaxy, MBE)	70
2.4.9. Pulsalı filtreli katodik vakum ark depolama (PFCVAD)	71
2.4.10. Atmalı lazer depolama (pulsed laser deposition-PLD)	72
2.4.11. İyon demet depolama	73
2.4.12. Langmuir-blodgett tekniği (organik ince film yapımı)	74
2.4.13. Elektrokimyasal çökeltme yöntemi	75
2.4.14. Elektroforez kaplama yöntemi	76
2.4.15. Sıralı iyonik tabaka adsorbsiyon ve reaksiyonu tekniği (SILAR).....	77
2.5. Bazı Ölçüm Cihazlarının Tanıtımı	78
2.5.1. Elektron mikroskobu	78
2.5.2. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	80
2.5.3. X-Işınları difraktometresi	81
2.5.4. Hall ölçüm sistemi.....	83
2.5.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	85
2.5.6. Ultraviyole (UV-Vis) görünür bölge spektroskopisi.....	86
2.5.7. Fotoluminesans spektroskopisi.....	86
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	88
3.1. Püskürtme (Spray Pyrolysis) Yöntemi	88
3.2. Dönel Kaplama Yöntemi.....	89

3.3. Deneylerde Kullanılan Sarf Malzemeler	91
3.4. Cam Altlıkların Hazırlanması	91
3.5. Çözeltilerin Hazırlanması ve Deneylerin Yapılışları	92
3.5.1. Püskürtme yönteminde çözeltinin hazırlanışı ve deneylerin yapılışı	92
3.5.2. Dönel kaplama yönteminde çözeltinin hazırlanması ve deneylerin yapılışı	93
3.6. X-Işını Kırınımı Ölçümleri.....	94
3.7. Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümleri	95
3.8. Atomik Kuvvet Mikroskobu Ölçümleri (AFM).....	95
3.9. Ultraviyole Spektroskopisi Ölçümleri.....	95
3.10. Fotolüminesans Ölçümleri (PL)	96
3.11. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre ölçümleri (FTIR).....	96
3.12. Elektrik-Hall Ölçümleri.....	96
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	97
4.1. Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilen Filmler	97
4.1.1. XRD ölçümleri	98
4.1.2. UV-Vis spektroskopisi ölçümleri	106
4.1.3. Fotolüminesans ölçümleri	112
4.1.4. FTIR ölçümleri	115
4.1.5. Elektron mikroskop görüntüleri	116
4.1.6. AFM analizleri	119
4.1.7. Elektrik ölçümleri.....	125
4.2. Dönel Kaplama Yöntemiyle Elde Edilen Filmler	127
4.2.1. XRD ölçümleri	128
4.2.2. UV-Vis spektrometresi ölçümleri	133
4.2.3. Fotolüminesans ölçümleri	137
4.2.4. FTIR ölçümleri	141
4.2.5. Elektron mikroskobu ölçümleri.....	142
4.2.6. AFM analizleri	145
4.2.7. Elektrik ölçümleri.....	150
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	152
5.1. Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilen Filmler	152
5.2. Dönel Kaplama Yöntemiyle Elde Edilen Filmler	155

5.3. Püskürtme ve Dönel Kaplama Yöntemleri İle Elde Edilen Kristaller İçin	
Ulaşılan Sonuçların Bir Arada Özetlenmesi	157
5.4. Öneriler.....	163
KAYNAKLAR	164
ÖZGEÇMİŞ	173

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
AFTO	Antimon ve Flor Katkılı Kalay Oksit
AlO₃	Aliminyum Hidroksit
As	Arsenik
ATO	Antimon Katkılı Kalay Oksit
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
Cd	Kadmiyum
cm	Santimetre
D	Ortalama Tane Büyüklüğü
d	İki Kristal Düzlemi Arası Uzaklık
DC	Doğru Akım
E	Elektrik Alan
e	Elektronun Yüğü
E_g	Yasak Enerji Bant Aralığı
E_k	Katkı Atomlarının Enerji Seviyesi
ESP	Elektrostatik Spray Pyrolysis
eV	Elektron Volt
F	Flor
FTIR	Fouier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
FTO	Flor Katkılı Kalay Oksit
FWHM	Maksimum Yükseklikteki Yarı Pik Genişliği
Ga	Galyum
Ge	Germanyum
GaAs	Galyum Arsenik
HF	Hidrojen Florür
I	Akım
ICDD	Kırımın Dataları için Uluslararası Merkez
ITO	İndiyum Kalay Oksit
J	Akım Yoğunluğu
K	Kelvin

LB	Langmuir-Blodgett
LED	Işık Yayan Diyot
MBE	Moleküler Demet Epitaksi
Mg	Magnezyum
N	Azot
n	Taşıyıcı Konsantrasyonu
NaCl	Sodyum Klorür
NH₄F	Amonyum Florür
nm	Nanometre
O	Oksijen
PL	Fotoluminesans
PLD	Atmalı Lazer Depolama
PFCVAD	Palslı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme
RF	Radyo Frekans
RMS	Ortalama Yüzey Pürüzlülük (Root Mean Sequare)
R	Kızılötesi Yansıtıcılık
R_{sh}	Yüzey Direnci
Sb	Antimon
SbCl₃	Antimon Klorür
SCM	Sol-Jel Kaplama Metodu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SILAR	Sıralı İyonik Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyonu
Sn	Kalay
SnCl₂.2H₂O	Kalay Klorit Dihidrat
SnCl₄.5H₂O	Kalay Klorit Pentahidrat
SnO₂	Kalay Oksit
Si	Silisyum
T	Optik Geçirgenlik
T_c	Kritik Sıcaklık
TCO	Geçirgen ve İletken Oksit
TO	Kalay Oksit

TFT	İnce film transistör
UV	Ultraviyole
XPS	X-ışınları Fotoelektron Spektroskopi
XRD	X-Işınları Kırınımı
Å	Angstrom
α	Soğurma Katsayısı
β	Maksimum Pikin Yarı Genişlik Değerinin Radyan Cinsinden Değeri
Cl⁻	Klor İyonu
Na⁺	Sodyum İyonu
Sin θ	Kırınım Açısının Sinüsü
λ	Dalga Boyu
V_H	Hall potansiyeli
°C	Santigrat Derece
ρ	Özdirenç
p₀	Boşluk Konsantrasyonu
σ	İletkenlik
Ω	Direnç Birimi (ohm)
$\Omega/\square$	Birim Alandaki Direnç (cm ²)
μ	Mobilite
n₀	Elektron Konsantrasyonu
φ	Kalite Faktörü
δ	Dislokasyon Yoğunluğu
μ_e	Serbest Elektronun Mobilitesi
μ_p	Boşluğunun Mobilitesi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Kristal ve amorf yapılı maddelerin fiziksel görünümü.....	16
Şekil 2.2. Kristal ve amorf yapıda örgü dizilimleri	17
Şekil 2.3. Elmasın bant diyagramı ($E_g\text{-Ge}=0,67\text{ eV}$ $E_g\text{-Si}=1,14\text{ eV}$)	19
Şekil 2.4. Birbirine yaklaşan atomlarda enerji bantlarının oluşumu.....	20
Şekil 2.5. Katı cisimlerin bant teorisine sınıflandırılması.....	21
Şekil 2.6. a) Kısmen elektronlarla dolmuş valans bandı b) Tamamen elektronlarla dolmuş 3s-valans bandı ve serbest 3p-bandının kısmen üst üste gelmesi	22
Şekil 2.7. a) yalıtkanın, b) yarıiletkenin enerji bant diyagramı c) Yasak enerji aralığı E_g 'nin bantlar arasındaki gösterimi.....	23
Şekil 2.8. Bir yarıiletkenin a) $T = 0\text{ K}$ 'de b) $T > 0\text{ K}$ 'de şematik enerji-bant diyagramı	24
Şekil 2.9. Si saf yarıiletkeninin a) $T=0\text{ K}$ b) $T=298\text{ K}$ 'de iki boyutlu kristal yapısı	26
Şekil 2.10. Si saf yarıiletkeninde dış potansiyelle boşluk-elektron çifti oluşumu	27
Şekil 2.11. n-tipi Yarıiletken, As Katkılanmış Si Kristali	28
Şekil 2.12. p-tipi Yarıiletken, Ga Katkılanmış Si Kristali	29
Şekil 2.13. Yarıiletkenlerin malzemelere göre sınıflandırılması	30
Şekil 2.14. Periyodik tabloda yarıiletkenler.....	30
Şekil 2.15. IV. Grup elemental yarıiletkenin bağ oluşumu	31
Şekil 2.16. Grup III-V yarıiletken bileşiklerinin bağ yapısı	32
Şekil 2.17. Grup II-VI Yarıiletken bileşiklerinin bağ yapısı	33
Şekil 2.18. Bir elektrik alanda elektron ve boşlukların sürüklenişi	35
Şekil 2.19. Yarıiletkenlerde elektriksel iletkenliğin sıcaklığın tersine göre ($1/T$) değişimi	36
Şekil 2.20. Kalay kristalinin katı hali	37
Şekil 2.21. Kalay oksitin kristal yapısı	39
Şekil 2.22. İnce film büyütme işlemleri a) adacık büyüme b) tabaka büyüme c) karışık büyüme	44
Şekil 2.23. Kalay oksidin gaz algılama mekanizması	50
Şekil 2.24. Tipik bir lityum iyon pil hücresinin şematik olarak gösterimi	52
Şekil 2.25. Tek kristalden yapılmış bir güneş pili	53

Şekil 2.26. p-n eklem diyotu.....	53
Şekil 2.27. CdTe güneş pili.....	54
Şekil 2.28. Fiziksel buhar depolama deney düzeneği	58
Şekil 2.29. Kimyasal buhar biriktirme sisteminin şematik gösterimi.....	60
Şekil 2.30. Elektrosprey kaplama yöntemi deney düzeneği	61
Şekil 2.31. Kimyasal püskürtme yönteminin şematik gösterimi	62
Şekil 2.32. Püskürtme başlığı.....	63
Şekil 2.33. Spreyden çıkan çeşitli boyuttaki damlacıkların altlığa ulaşması.....	64
Şekil 2.34. Kimyasal banyo depolama düzeneği	65
Şekil 2.35. Sıçratma kaplama teknikleri için temel mekanizma.....	66
Şekil 2.36. DC sıçratma yönteminin şematik diyagramı	67
Şekil 2.37. Sol-jel teknolojileri ve ürünleri.....	68
Şekil 2.38. Döndürme metodunun temsili resmi	69
Şekil 2.39. Bir MBE düzeneğinin temsili gösterimi.	71
Şekil 2.40. Palslı filtreli katodik vakum ark depolama sistemi.....	72
Şekil 2.41. PLD büyütme sisteminin temsili gösterimi	73
Şekil 2.42. İyon demet depolama sistemi	74
Şekil 2.43. Langmuir-Blodgett film üretim yöntemi	75
Şekil 2.44. Bakır sülfat banyosunda bakır ile bir metalin elektrokimyasal kaplanması.....	76
Şekil 2.45. Elektroforez yönteminin deneysel düzeneği.....	76
Şekil 2.46. SILAR tekniği ile büyütülen bir InSe ince filminin oluşum şeması.....	77
Şekil 2.47. Elektron mikroskobu	78
Şekil 2.48. SEM'in şematik yapısı.....	79
Şekil 2.49. Cisimlerin elektron mikroskop görüntüleri	80
Şekil 2.50. Atomik kuvvet mikroskobu	81
Şekil 2.51. X-ışınları difraktometresi	82
Şekil 2.52. Hall olayının gösterimi	83
Şekil 2.53. Hall ölçüm cihazı.....	84
Şekil 2.54. FTIR spektrometresinin görüntüsü	85
Şekil 2.55. UV-vis spektrometresi	86
Şekil 2.56. PL sisteminin çalışma prensibi	87

Şekil 3.1. Püskürtme (Spray Pyrolysis) sisteminin deney düzeneği.....	88
Şekil 3.2. Dönel kaplama sisteminin resmi.....	90
Şekil 4.1. Püskürtme yöntemiyle 25 cm püskürtme mesafesinde elde edilen ince filmin X-ışınları kırınım deseni	98
Şekil 4.2. Püskürtme yöntemiyle 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen ince filmin X-ışınları kırınım deseni	99
Şekil 4.3. Püskürtme yöntemiyle 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen ince filmin X-ışınları kırınım deseni	100
Şekil 4.4. Püskürtme yöntemiyle 40 cm püskürtme mesafesinde elde edilen ince filmin X-ışınları kırınım deseni	101
Şekil 4.5. Püskürtme yöntemiyle 45 cm püskürtme mesafesinde elde edilen ince filmin X-ışınları kırınım deseni	102
Şekil 4.6. Tüm püskürtme mesafeleri için XRD kırınım desenleri	103
Şekil 4.7. Farklı püskürtme mesafelerinde elde edilen filmlerin bant aralığı enerjilerinin çizimleri	106
Şekil 4.8. 25 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin optik geçirgenliği	108
Şekil 4.9. 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin optik geçirgenliği	108
Şekil 4.10. 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin optik geçirgenliği	109
Şekil 4.11. 40 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin optik geçirgenliği	109
Şekil 4.12. 45 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin optik geçirgenliği	110
Şekil 4.13. Püskürtme metoduyla elde edilen tüm filmlerin optik geçirgenlikleri	110
Şekil 4.14. 25 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin PL grafiği	112
Şekil 4.15. 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin PL grafiği	112
Şekil 4.16. 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin PL grafiği	113
Şekil 4.17. 40 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin PL grafiği	113
Şekil 4.18. 45 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin PL grafiği	114
Şekil 4.19. Püskürtme yöntemiyle elde edilen filmlerin PL grafikleri	114
Şekil 4.20. Püskürtme yöntemiyle elde edilen filmlerin FTIR ölçümleri.....	115
Şekil 4.21. 25 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin elektron mikroskop görüntüsü.....	117
Şekil 4.22. 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin elektron mikroskop görüntüsü.....	117

Şekil 4.23. 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin elektron mikroskop görüntüsü.....	118
Şekil 4.24. 40 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin elektron mikroskop görüntüsü.....	118
Şekil 4.25. 45 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin elektron mikroskop görüntüsü.....	119
Şekil 4.26. Püskürtme yöntemiyle 25 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin a) iki boyutlu b) üç boyutlu AFM görüntüleri c) çizgisel yükselti diyagramı.....	120
Şekil 4.27. Püskürtme yöntemiyle 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin a) iki boyutlu b) üç boyutlu AFM görüntüleri c) çizgisel yükselti diyagramı.....	121
Şekil 4.28. Püskürtme yöntemiyle 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin a) iki boyutlu b) üç boyutlu AFM görüntüleri c) çizgisel yükselti diyagramı.....	122
Şekil 4.29. Püskürtme yöntemiyle 40 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin a) iki boyutlu b) üç boyutlu AFM görüntüleri c) çizgisel yükselti diyagramı.....	123
Şekil 4.30. Püskürtme yöntemiyle 45 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin a) iki boyutlu b) üç boyutlu AFM görüntüleri c) çizgisel yükselti diyagramı.....	124
Şekil 4.31. Mobilite ve taşıyıcı konsantrasyonun püskürtme mesafesiyle değişimi.....	126
Şekil 4.32. Özdirenç ve tabaka direncinin püskürtme mesafesiyle değişimi.....	126
Şekil 4.33. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 2 kez kaplanmış filmin X-ışınları kırınım deseni.....	128
Şekil 4.34. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 4 kez kaplanmış filmin X-ışınları kırınım deseni.....	129
Şekil 4.35. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 6 kez kaplanmış filmin X-ışınları kırınım deseni.....	130
Şekil 4.36. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 8 kez kaplanmış filmin X-ışınları kırınım deseni.....	131

Şekil 4.37. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 10 kez kaplanmış filmin X-ışınları kırınım deseni.....	131
Şekil 4.38. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen tüm $\text{SnO}_2\text{:Sb:F}$ filmlerinin X-ışınları kırınım desenleri.....	132
Şekil 4.39. Dönel kaplama yöntemiyle alınan 2 kez kaplanmış filmin optik geçirgenliği.....	134
Şekil 4.40. Dönel kaplama yöntemiyle alınan 4 kez kaplanmış filmin optik geçirgenliği.....	134
Şekil 4.41. Dönel kaplama yöntemiyle alınan 6 kez kaplanmış filmin optik geçirgenliği.....	135
Şekil 4.42. Dönel kaplama yöntemiyle alınan 8 kez kaplanmış filmin optik geçirgenliği.....	135
Şekil 4.43. Dönel kaplama yöntemiyle alınan 10 kez kaplanmış filmin optik geçirgenliği.....	136
Şekil 4.44. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen tüm filmlerin optik geçirgenlikleri.....	136
Şekil 4.45. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen tüm filmlerin bant aralığı grafikleri	137
Şekil 4.46. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 2 kez kaplanmış filmin PL grafiği	138
Şekil 4.47. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 4 kez kaplanmış filmin PL grafiği	138
Şekil 4.48. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 6 kez kaplanmış filmin PL grafiği	139
Şekil 4.49. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 8 kez kaplanmış filmin PL grafiği	139
Şekil 4.50. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 10 kez kaplanmış filmin PL grafiği	140
Şekil 4.51. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen tüm filmlerin PL grafikleri.....	140
Şekil 4.52. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen tüm filmlerin FTIR grafikleri.....	141
Şekil 4.53. Dönel kaplama yöntemiyle 2 kez kaplanmış filmin elektron mikroskop görüntüsü.....	143

Şekil 4.54. Dönel kaplama yöntemiyle 4 kez kaplanmış filmin elektron mikroskop görüntüsü.....	143
Şekil 4.55. Dönel kaplama yöntemiyle 6 kez kaplanmış filmin elektron mikroskop görüntüsü.....	144
Şekil 4.56. Dönel kaplama yöntemiyle 8 kez kaplanmış filmin elektron mikroskop görüntüsü.....	144
Şekil 4.57. Dönel kaplama yöntemiyle 10 kez kaplanmış filmin elektron mikroskop görüntüsü.....	145
Şekil 4.58. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 2 kez kaplanmış filmin a) iki boyutlu b) üç boyutlu AFM görüntüleri c) çizgisel yükselti diyagramı.....	146
Şekil 4.59. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 4 kez kaplanmış filmin a) iki boyutlu b) üç boyutlu AFM görüntüleri c) çizgisel yükselti diyagramı.....	147
Şekil 4.60. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 6 kez kaplanmış filmin a) iki boyutlu b) üç boyutlu AFM görüntüleri c) çizgisel yükselti diyagramı.....	148
Şekil 4.61. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 8 kez kaplanmış filmin a) iki boyutlu b) üç boyutlu AFM görüntüleri c) çizgisel yükselti diyagramı.....	149
Şekil 4.62. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 10 kez kaplı filmin a) iki boyutlu b) üç boyutlu AFM görüntüleri c) çizgisel yükselti diyagramı.....	150
Şekil 5.1 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen film ile 8 kez kaplı filmin XRD ölçümlerinin bir arada gösterimi	158
Şekil 5.2. 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen film ile 8 kez kaplı filmin optik geçirgenlik grafiklerinin birlikte gösterimi	159
Şekil 5.3 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen film ile 8 kez kaplı filmin PL grafikleri	160
Şekil 5.4 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen film ile 8 kez kaplı filmin FTIR grafikleri	160
Şekil 5.5 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen film ile 8 kez kaplı filmin SEM görüntüleri	161
Şekil 5.6 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen film ile 8 kez kaplı filmin iki boyutlu AFM görüntüleri	162

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Grup II-VI Yarıiletken Bileşikleri	34
Çizelge 2.2. Kalay oksitin temel özellikleri.....	38
Çizelge 2.3. İnce Film Elde Etme Metotları	57
Çizelge 4.1. Püskürtme sisteminin deney parametreleri ve elde edilen filmlerin renkleri	97
Çizelge 4.2. Püskürtme yöntemiyle elde edilen filmlerin yapısal parametrelerinin püskürtme mesafesine bağlı olarak değişimi	104
Çizelge 4.3. Çifte katkılı kalay oksit ince filmlerin hesaplanan bazı optik özellikleri .	111
Çizelge 4.4. Spray pyrolysis metoduyla elde edilen filmlerin elektriksel özellikleri ...	125
Çizelge 4.5. Dönel kaplama yönteminde değişen ve sabit tutulan parametreler	127
Çizelge 4.6. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen filmlerin yapısal parametreleri ...	133

1. GİRİŞ

Yarıiletkenler ve onları temel alan aletlerle modern hayatın her yerinde karşılaşılmalıdır. Örneğin; televizyonlardan güneş pillerine, cep telefonlarından gaz sensörlerine kadar insanoğlunun kullandığı aletlerde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Yarıiletkenlerin her geçen gün genişleyen dünyası yarıiletken temelli aletlerin teknolojik gelişmesine katkıda bulunmaktadır (Güneri 2009a).

Şüphesiz ki yarıiletken filmler, yarıiletken teknolojisi içerisinde önemli derecede yer tutmaktadır. Özellikle yarıiletken ince film teknolojisinin çok geniş bir kullanım alanı vardır. İnce film teknolojisi hem en eski sanatlardan biri hem de en yeni teknolojilerden biri olarak kabul edilir. İnce filmler antik çağlarda dekorasyon ve koruma amaçlı kullanılmış olup (Ohring 1992), günümüzde önemli teknolojilerin temelini oluşturmakta ve her geçen gün yapılan çalışmalarla hayatımızın ayrılmaz bir parçası haline gelmektedirler.

İnce film, genellikle kalınlığı 1 μm ' nin altında olan malzemelere verilen addır. Bir katı materyal, alt taban olarak isimlendirilen bir katı destek üzerine ince bir tabaka olarak yerleştirildiğinde ince film elde edildiği söylenir. Alt taban üzerine ince film, ya bir fiziksel süreçle direkt olarak, ya da kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyon yoluyla bireysel atomik, moleküler veya iyonik türlerin kontrol edilmiş yoğunlaşmasıyla elde edilir (Chopra and Kaur 1983).

İnce filmler, çeşitli özellikleri dikkate alınarak farklı teknolojik uygulamalarda kullanılırlar. İnce filmlerin yapısal, optik ve elektrik özellikleri, endüstri, bilim ve teknolojik uygulamaların her alanında büyük bir önem arz etmektedir. Elektriksel özellikleri sayesinde yarıiletken cihazlarda, yalıtım ve iletim kaplamalarında, optiksel özelliklerinden dolayı yansıtıcı ve yansıtıcı olmayan kaplamalarda, girişim filtrelerinde, manyetik özelliklerinden dolayı hafıza disklerinde ve bunlar gibi daha birçok uygulamada ince filmler kullanılmaktadır (Horzum 2005). Özellikle ince filmler

elektronikte ayrı bir öneme sahiptir. İnce filmlerin boyutlarının diğer malzemelere oranla çok daha küçük olmasından dolayı elektronik devre tasarımlarında büyük kolaylık sağlarlar (Hasançebi 2006). İnce film teknolojisinde en büyük adımlar entegre devrelerde kullanılan minyatür elemanların hızlı gelişmesini sağlamak için atılmıştır. Son zamanlarda ise elde edilmesi daha kolay olduğu için polikristal yarıiletken ince filmleri temel alan aletler teknolojik uygulamalarda öne geçmiştir. İnce film güneş pilleri, aktif aletler ve optik araçlar, mevcut endüstriyel uygulamalarda polikristal ince filmlerin kullanıldığı ilk örneklerdir. İnce film tabanlı aletlerin hayatımıza sağladığı kolaylıklar fark edildikçe, araştırmacılar tarafından ince film oluşturulabilecek elementler üzerine çalışmalar artarak devam etmektedir.

1.1. Niçin İnce Film?

Günümüzde ince filmler, yukarıda bahsedildiği gibi, yarıiletken aygıtların yapımında, manyetik kayıt ve algılama sistemlerinde, optik kaplamalarda ve dekoratif işlerde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Kaplama yöntemlerindeki farklılıklar ve kaplama sırasındaki çeşitli işlemler sonucu hacimli malzemede bulunmayan birçok özellik bu malzemelerin ince filmlerinde oluşturulabilir (Kılınç 2006). İnce filmlerli malzemelerde olup hacimli malzemelerde olmayan şu özellikler vardır:

- Klasik laboratuvar şartlarında elde edilemeyecek ölçüde temizliğin oluşturulması
- Yine klasik laboratuvar şartlarında elde edilemeyecek seviyede küçük geometrilerin üç boyutta oluşumunun sağlanması
- Atomik büyüme işleminden kaynaklanan filme özgü malzeme özellikleri
- Kalınlık, kristal yönlenmesi ve çok katlı yapılardan kaynaklanan kuantum boyut etkileri ve diğer boyut etkilerinin ortaya çıkması

Yukarıda sayılan nedenlerden dolayı ince film teknolojisi çalışmaları hızla devam etmektedir. Bunun yanı sıra ince film kaplama işleminin temel sorunu, pin boşluğu içermeyen tabakaların oluşması ve çoğunlukla kalın filmlerin ekonomik olmayan bir şekilde elde edilmesi ve üzerinde eşit kalınlıkta tabaka yapılacak altlığın sert olmasıdır.

1.2. Geçirgen İletken Oksit (TCO) İnce Filmler

Elektriksel olarak iletken, optiksel olarak geçirgen oksit (TCO) filmler, görünür bölgede yüksek optiksel geçirgenlikleri, iyi elektriksel iletim ve yüksek kızılötesi yansıtıcılık, büyük taşıyıcı mobilitesi ve iyi mekanik sağlamlığa sahip olma gibi özelliklerinden dolayı oldukça ilgi çekmektedirler ve yine bu özelliklerinden dolayı teknolojik uygulamalarda sıkça kullanılmaktadırlar. Işık yayan ve ışık tetikleyici yarıiletken cihazlarda, detektörlerde, düz panel monitörlerde, güneş hücrelerinde, akıllı pencerelerde, antistatik kaplamalarda, sodyum lambalarında, gaz sensörlerinde ve varistorlar gibi daha birçok farklı uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. TCO filmlerin önemi, son yıllarda konu üzerinde çokça araştırma yapan bilim adamları ve endüstriyel alan uygulayıcıları tarafından ortaya konmaktadır.

İndiyum, kalay, çinko elementlerinin oksitleri ve bu elementlerin katkılı oksit kaplamaları TCO sınıfı içerisinde yer alır. Bu TCO'lar içinde en ucuz ve kolay olarak elde edilen katkılı ve katkısız SnO_2 filmlerdir. Katkısız sitokiyometrik SnO_2 filmler, düşük taşıyıcı yoğunluğu ve mobilitelerinden dolayı yüksek elektriksel özdirenç sahiptirler. Bu sorunun çözümü için kalaya farklı elementler katkılanarak sitokiyometrik olmayan katkılı ince filmler hazırlanır ve böylece yüksek elektriksel özdirenç ortadan kaldırılır. Örneğin florun katkılanmasıyla, flor katkılı kalay oksit (FTO), antimonun katkılanmasıyla, antimon katkılı kalay oksit (ATO), flor ve antimonunun birlikte katkılanmasıyla, flor ve antimon katkılı kalay oksit (AFTO) filmleri elde edilebilir.

TCO filmler, spray pyrolysis (püskürtme) (Serin *et al.* 2006), sputtering (saçtırma) (Sreemany and Sen 2006), kimyasal buhar biriktirme (Min and Jeong 2013), moleküler demet epitaksi (Rosental *et al.* 2013), kimyasal depolama (Martinez and Avellaneda 2012), sol-jel spin coating (Biswas *et al.* 2006) (dönel kaplama) gibi değişik ince film büyütme teknikleri ile üretilmektedirler. Literatüre bakıldığında spray pyrolysis yöntemi ile üretilen SnO_2 filmler üzerindeki araştırmaların çokça rapor edildiği göze çarpmaktadır. Kimyasal püskürtme olarak bilinen spray pyrolysis yöntemi kolay ve ucuz bir yöntem olması hasebiyle çokça tercih edilen bir yöntemdir. Aynı zamanda spin

coating metodu olarak bilinen döndürme metodu da kolay üretim ve daha pürüzsüz bir film yüzeyi elde etme gibi çeşitli avantajlara sahiptir. Bundan dolayıdır ki bu çalışmada, hem spray pyrolysis yöntemi, hem de spin coating yöntemi kullanılarak antimon ve flor katkılı kalay oksit ince filmleri elde edilmiş ve elde edilen filmler çeşitli ölçüm cihazlarıyla karakterize edilerek, ulaşılan sonuçlar bir arada özetlenmiştir.

1.3. Kaynak Özetleri

Literatür tarama çalışmalarında kalay oksit ince filmler konusuyla ilgili yayınlar incelenmiş olup, hem püskürtme, hem de dönel kaplama metodu kullanılarak elde edilen filmlere yönelik yayınlardan bazıları kullanılan yöntemle bağlı olarak aşağıda özetlenmiştir.

Püskürtme tekniği, ilk olarak 1940 yıllarında geçirgen oksit filmlerin hazırlanması için ortaya atılmış olup, bu tekniği ilk uygulayanlar Chamberlin ve arkadaşları olmuştur. Chamberlin and Skarman (1966)'ın yapmış oldukları bir çalışmalarında, CdS (Kadmiyum sülfür) filmlerinin üretiminde püskürtme tekniği kullanılmış ve bu filmlerin bazı fiziksel özellikleri karakterizasyon teknikleriyle incelenmiştir.

Zaouk *et al.* (2000)'ın yapmış oldukları çalışmalarında, SnO₂ ince filmleri, yeniden düzenlenmiş bir püskürtme tekniği olan elektrostatik spray pyrolysis (ESP) metoduyla hazırlanmıştır. Filmlerin elektriksel ve optik özellikleri üzerine flor katkı konsantrasyonu, altlık sıcaklığı, püskürtme mesafesi gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Püskürtme mesafesi ve altlık sıcaklığı gibi parametrelerin, flor katkılı SnO₂ ince filmlerinin kaliteli sonucu için son derece önemli olduğu vurgulanmıştır. 550°C altlık sıcaklığında, 6 cm püskürtme mesafesinde ve başlangıç çözeltisinde %80 HF kullanılarak, $9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ öz dirence ve görünür bölgede %85 optik geçirgenliğe sahip filmler elde edilmiştir. Bu sonuçlardan, elektrostatik spray pyrolysis metodunun daha kolay, daha ucuz ve daha verimli bir metot olduğu sonucuna varılmıştır. Artan püskürtme mesafesinin, damlacıkların düşme şekillerini etkilemede son derece önemli olduğu vurgulanmıştır.

Thangaraju (2002)'nin yayınlanan bir makalesinde, SnCl_2 ön maddesi kullanılarak hazırlanan ve yüksek derecede iletkenlik özelliği taşıyan SnO_2 'ye, 400°C 'de flor (F), 350°C 'de antimon (Sb) ve 375°C 'de F+Sb katkılanarak, püskürtme metoduyla filmler elde edilmiş ve elde edilen filmlerin yapısal, optik ve elektrik özellikleri incelenmiştir. Hazırlanan filmlerin yapısal analizlerinden, tetragonal yapılı polikristal yapıya sahip oldukları, latis parametrelerinin eklenen katkı malzemesinin miktarına bağlı olmadığı, tercihli yönelim olarak (200) doğrultusunda yöneldikleri ve tanecik boyutlarının ise 200 Å ve 650 Å arasında değiştiği tespit edilmiştir. Elektrik ölçümlerinden flor katkılanmış ince filmlerin, Sb ve (F+Sb) katkılanmış örneklerinden daha düşük tabaka direncine sahip olduğu görülmüştür. Bu olaydaki baskın mekanizmanın iyon kirlilik saçılması olduğu makalede vurgulanmış olup, optik ölçümlerinden, en iyi saydamlık değerinin yine flor katkılanmasıyla (FTO filmlerde) başarıldığı sonucuna varılmıştır.

Elangovan *et al.* (2004a)'ın yayınlanan bir makalelerinde, püskürtme yöntemiyle farklı altlıklara büyütülen SnO_2 ince filmlerinin fiziksel özellikleri incelenmiştir. Çalışmada, optik cam, corning 7059, pyrex ve fused quartz gibi değişik altlıklar kullanılmıştır. Diğer altlıklarda büyütülen filmlere kıyasla, optik camda büyütülen filmlerin daha iyi elektriksel özellikler gösterdikleri ortaya çıkmıştır. Daha sonra katkısız, flor katkılı ve antimon katkılı kalay oksit ince filmleri optik cam altlıklara büyütülmüştür. Flor katkılama, filmlerin hem optik ve hem de elektrik özelliklerini daha iyi hale getirirken, antimon katkılama filmlerin sadece elektrik özelliklerini iyileştirmiş, optik geçirgenliği azaltmıştır. Katkısız filmlerde (211) boyunca olan tercihli yönelim, katkılı filmlerde yerini (200) tercihli yönelimine bırakmıştır. Yönelimin değişimi SEM fotoğraflarında da kendini göstermiştir. Minimum tabaka direncinin, FTO filmler için $1,8 \Omega/\square$ ve ATO filmler için $2,2 \Omega/\square$ olduğu tespit edilmiştir. Bu değerlerin literatürdeki en düşük değerler olduğu vurgulanmıştır. Flor katkılama, optik geçirgenliği %42'den %85'e kadar arttırdığı, antimon katkılama, optik geçirgenliği %20'ye kadar düşürdüğü gözlemlenmiştir.

Elangovan *et al.* (2004b) tarafından yayınlanan diğer bir makalede; taban sıcaklığının fonksiyonu olarak 350°C ve 400°C taban sıcaklıklarında, el yapımı püskürtme

yöntemiyle, SnCl_2 ön maddesinden hazırlanan SnO_2 ince filmleri elde edilmiştir. Ağırlıkça %1'den %4'e kadar katkı oranlarında antimon katkılanarak ve antimon katkılanmadan elde edilen SnO_2 ince filmlerin fiziksel özellikleri ele alınmıştır. Filmlerin XRD analizlerinden, antimon katkılanmış SnO_2 ince filmlerin (200) tercihli yönelimi boyunca büyümesine karşın, katkılanmamış SnO_2 ince filmlerinin tercihli yönelimlerinin (211) şeklinde olduğu görülmüştür. SEM görüntüleri, %1 seviyesinden daha fazla antimon katkılı kalay oksit filmlerinin yüzeylerinin daha küçük taneciklerden ibaret olduğunu, daha az antimon katkılanmasıyla elde edilen filmlerin yüzeylerinde ise daha büyük taneciklerin var olduğunu göstermiştir. Elektrik-hall ölçümlerinden taşıyıcı konsantrasyonunun her iki taban sıcaklığında (350°C ve 400°C) da artan Sb katkı oranıyla arttığı görülmüştür. Ayrıca antimon katkılı filmler için tabaka direncinin, önceden elde edilen filmler içinde en düşük tabaka direnç değerine sahip olduğuna ve değerinin $2,17 \Omega/\square$ olduğuna değinilmiştir.

Serin *et al.* (2006)'un yayınlanan bir makalelerinde püskürtme metodu kullanılarak hazırlanan SnO_2 ince filmlerin elektrik, optik ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Çözelti ağırlıkça %32,21 etil alkol, %40,35 deiyonize su ve %27,44 kalay kloritten oluşmuştur. Kalay klorit ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (99,9999 saflıkta) dikey, el yapımı pyrex kabın içine doldurularak kullanılmıştır. Filmler, 50°C aralıklarla 300 - 500°C aralığındaki sıcaklığa sahip altlıklara, taban sıcaklığına bağlı olarak büyütülmüşlerdir. X-ışınları kırınım çalışmaları, kristal tane boyutunun ve tercihli yönelimin altlık sıcaklığına son derece bağlı olduğunu göstermiştir. Ayrıca bu çalışmalar filmlerin 300°C 'de amorf yapıda, diğer sıcaklıklarda polikristal yapıda olduğunu belirtmiştir. Kızılötesi ve görünür bölge spektroskopi çalışmalarıyla 630 cm^{-1} dalga sayısı civarında SnO_2 'nin esneme modu özelliğine ve güçlü bir titreşim bandına sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Görünür bölgede, optik geçirgenliğin, artan sıcaklığa bağlı olarak %75–95 değerleri arasında değiştiği tespit edilmiştir. Filmin en iyi optik ve elektrik kalite sergilediği sıcaklığın, 400°C taban sıcaklığı olduğu sonucuna varılmıştır.

Biswas *et al.* (2006)'ın yapmış oldukları çalışmalarında, F katkılı SnO_2 filmlerinin sulu çözeltisi, SnCl_4 ve NH_4F 'den spin coating metoduyla elde edilmiştir. Dengeleyici olan

polivinil alkol, malzemenin cama daha iyi yapışmasını sağlamak amacıyla çözeltiliye ilave edilmiştir. Daha sonra bu çözelti, hem daldırma metoduyla, hem döndürme metoduyla farklı kalınlıktaki (200 nm'den 600 nm'ye) kaplama tabakalarını elde etmek amacıyla kullanılmıştır. Filmler elde edildikten sonra havada kurutulup, 450°C'de tavlansmıştır. Elde edilen filmlerin, SnO₂'nin tetragonal örgülü kristal yapısına sahip olduğu görülmüştür. Optik geçirgenliğin, döndürme metoduyla elde edilen filmlerde nispeten daha yüksek olduğu anlaşılmıştır. SEM fotoğraflarından polivinil alkol katkılamının, flor iyonlarının filmleri dağlamasını minimuma indirdiği gözlemlenmiş, daldırma metoduyla elde edilen filmlerin yüzeyi, döndürme metoduyla elde edilen filmlerden daha az gözenekli olduğu görülmüştür. Daldırma metoduyla elde edilen filmlerin kırılma indeksi 1,650-1,803 aralığında değişirken, döndürme metodunda 1,670-1,823 aralığında değiştiği bulunmuştur. Tabaka direnci döndürme metoduyla yapılan numunelerde 3,3-1300 kΩ/□ aralığında iken, daldırma metoduyla yapılan numunelerde 1,4-2500 kΩ/□ aralığında olduğu görülmüştür.

Kasar *et al.* (2008)'ın yapmış oldukları çalışmalarında, püskürtme metoduyla, farklı taban sıcaklıklarında SnO₂ ince filmleri elde edilmiştir. Çözeltinin konsantrasyonu 2M ve miktarı 20 ml olacak şekilde sabit tutulmak kaydıyla, büyütme sıcaklığının, diğer altlık sıcaklıkları arasında, 450°C'de optimum olduğu sonucuna varılmıştır. X-ışınları kırınım ölçümleri, filmlerin polikristal ve primitif tetragonal yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca altlık sıcaklığına bağlı olarak elde edilen filmlerin latis parametreleri, tanecik büyüklüğü, mikro zorlanma ve dislokasyon (çizgisel kusur) yoğunluğu da XRD'den hesaplanmıştır. En düşük tabaka direnci ve en yüksek optik geçirgenlik (%86) 450°C altlık sıcaklığında elde edilmiş, elektrik ölçümlerinden taşıyıcı yoğunluğunun, $8,81 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ve öz direncin, $1,15 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ olduğu görülmüştür. Bu çalışmada elde edilen filmlerin karakterizasyonlarından, teknolojiye gaz sensörü olarak kullanılabilmeleri açısından iyi birer film oldukları vurgulanmıştır.

Dua *et al.* (2008)'ın yapmış oldukları çalışmada; antimon katkılı kalay oksit filmleri, Sn:Sb atomik oranı sırasıyla 90:10, 70:30, 50:50, 30:70 şeklinde değiştirilerek sol-gel dönel kaplama metoduyla silika camlar üzerine büyütülmüştür. Nanoyapılı yüzeylerin

%10 ve %30 Sb katkılı filmlerden elde edildiği ve nanoküme büyüklüğünün antimon miktarına bağlı olduğu SEM fotoğraflarından gözlemlenmiştir. Ayrıca SnO_2 'nin kasiterit fazının düşük Sb katkısında ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Filmlerin UV ölçümlerinden, ultraviyole bölgede absorbands özelliğine sahip oldukları saptanmıştır. Absorbans değerleri yardımıyla filmlerin direkt bant aralığı enerji değerlerinin 3,73 - 5,20 eV arasında değiştiği, indirek bant aralığı enerji değerlerinin 2,54-3,46 eV arasında değiştiği, bant aralığı enerjilerinin %Sb katkı oranının artmasıyla arttığı gözlemlenmiştir. Elektriksel özdirenç değerlerinin $1,19 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 'den $155,59 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 'e değiştiği görülmüştür. Minimum özdirencin, %30 Sb katkısında elde edildiği gözlemlenmiştir. Görünür bölgede optik geçirgenlik değerlerinin ise %80–97 aralığında değiştiği saptanmıştır.

Moholkar *et al.* (2009)'ın yayınlanan makalelerinde, cam altlıklar üzerine katkısız ve NH_4F maddesinin değişik ağırlık oranları ile farklı konsantrasyonlarda flor katkılı kalay oksit filmleri, püskürtme yöntemi kullanılarak elde edilmiş ve karakterizasyonları sağlanmıştır. Burada diğer parametreler (altlık sıcaklığı, püskürtme hızı, gaz basıncı, toplam sprej miktarı) sabit tutulmuştur. Film kalınlığının flor katkı oranıyla, 800 nm'den 1572 nm'ye arttığı görülmüştür. XRD ölçümlerinden FTO filmlerin tetragonal yapılı ve (200) düzlemi boyunca yöneldiği, tanecik boyutunun katkısız SnO_2 filmlerde 45 nm iken, flor katkılı filmlerde 66 nm olduğu tespit edilmiştir. SEM ve AFM çalışmaları, FTO yüzeylerinin nanoparçacıklardan oluştuğunu göstermiştir. Elektrik ölçümlerinden filmlerin n-tip elektrik iletkenliği gösterdiği anlaşılmıştır. Katkısız filmlerde optik geçirgenlik %65 iken, ağırlıkça %20 F konsantrasyonunda elde edilen filmler için optik geçirgenliğin %85,6'ya yükseldiği ve minimum özdirenç değerinin ise $3,8 \times 10^{-4} \Omega$ değerine düştüğü görülmüştür.

Ravichandran *et al.* (2009a) tarafından yayınlanan bir çalışmada; basit ve düşük maliyetli püskürtme (sprej) tekniği kullanılarak büyütülen çifte katkılı (Sb ve F) nanokristal yapıya sahip kalay oksit filmlerinin güneş pili uygulamaları için uygunluğuna bakılmıştır. Ön madde olarak SnCl_2 'nin sulu çözeltisinden faydalanılarak antimon ve flor katkılı kalay oksit ($\text{SnO}_2\text{:Sb:F}$) ince filmlerin üretilmesi sağlanmıştır.

Yapısal çalışmalar, katkılanmamış filmlerin tanecik büyüklüğünün 32 nm, çifte katkılı film durumunda ise 71 nm olduğunu ve tercihli yönelimin (200) olduğunu göstermiştir. AFM resimleriyle, filmlerin homojen ve tekdüze bir yapıya sahip oldukları görülmüştür. Görünür bölgeye karşı gelen optik geçirgenlik değeri %76 iken, optik bant aralığı enerjisi 3,55 eV değerinde olduğu saptanmıştır. Tabaka direnci (ağırlıkça antimon %2 flor ise %40 seviyesinde katkıldığında) çifte katkılı ince filmler için minimum değerin $4,74 \Omega/\square$ olduğu tespit edilmiştir. Bu değerin, püskürtme tekniğinin değişik versiyonları kullanılarak elde edilen katkılı kalay oksit ince filmleri için pek çok araştırmacı tarafından rapor edilenlerden daha küçük olduğu vurgulanmıştır. Basit bir teknikle üretilen bu filmlerin, uygun sprej türdeşleriyle karşılaştırıldığında, arzu edildiği gibi daha düşük olan $1,36 \times 10^{-2} (\Omega/\square)^{-1}$ 'lik öz direnç değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu yüzden bu basit ve pahalı olmayan püskürtme tekniği, optoelektronik aygıtlar için saydam elektrotlara ve saydam iletken (TCO) güneş pili tabakalarının kütle imalatı için uygun püskürtme metotlarına ekonomik bir alternatif olarak düşünülebileceği vurgulanmıştır. Geniş optik bant aralığı, iyi görünür bölge saydamlığı ve kızılötesi bölgede iyi oranda yansıtma kapasitesine sahip olma, çifte katkılanmış olan bu filmlerin, düşük maliyetli saydam iletken güneş pili tabakaları için arzu edilen bir aday olduğunu ortaya koymuştur.

Babar *et al.* (2010)'ın yayınlarında, püskürtme metodu kullanılarak, SnO_2 ince filmleri ile farklı Sb katkı oranına sahip $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ ince filmleri elde edilmiştir. Filmlerin (211) ve (112) düzlemleri boyunca tercihli yönelime sahip, tetragonal örgülü polikristal yapıda oldukları tespit edilmiştir. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi ölçümleri (XPS), filmlerin oksijence eksik olduğunu ve SnO_2 filmlerindeki Sb konsantrasyonunun başlangıç çözeltisinden daha az olduğunu ortaya çıkarmıştır. Elektron mikroskop ölçümlerinden, filmlerin tek düze olduğu ve yüzey morfolojilerinin, Sb'nin katkılanmasıyla iğne uçlu şekillerden, çok yüzlü şekillere değiştiği görülmüştür. PL ölçümlerinden şiddetli mor ve nispeten zayıf kırmızı yayınlamalar görülmüştür. PL spektrumundaki piklerin nedeni, oksijen boşluklarının birleşik etkisi, kalay çatlakları veya sarkan bağlar, tek yüklü oksijen boşlukları, oksijen çatlakları ve kristal kusurlarına atfedilmiştir. Optik ölçümlerinden, direk optik bant aralığı, dejenere yarıiletken özelliği

gösteren Sb konsantrasyonu ile 3,55 eV'dan, 3,60 eV'a arttığı gözlemlenmiştir. Elektriksel ölçümlerinden, en uygun elektriksel özelliklerin, %2 oranında Sb katkılanmış film için elde edildiği ve öz direnç değerinin $1,22 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, taşıyıcı yoğunluğunun $5,19 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ve mobilitenin $9,83 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olduğu görülmüştür. Bu filmlerin fiziko-kimyasal özelliklerinin, çeşitli antimon seviyelerinde, çok amaçlı ince film aletleri için olası aday olduklarını göstermiştir.

Arıvazhagan and Rajesh (2010)'ın yapmış oldukları çalışmada, SnO_2 ince filmleri, dönel kaplama tekniği ile farklı dönme hızlarında döndürülerek ve sonrasında farklı sıcaklıklarda tavlansarak elde edilmiştir. Dönme hızı olarak 1000 rpm ve 2500 rpm denenmiş, 2500 rpm'de elde edilen filmlerin elektron mikroskop görüntülerinden daha pürüzsüz oldukları görülmüştür. 300°C , 350°C ve 400°C tavlama sıcaklıklarında elde edilen filmlerin yapısal ölçümlerinden, tercihli yönelimlerin (101) olduğu ve tavlama sıcaklığıyla değişmediği gözlemlenmiştir. Tanecik boyutunun 350°C 'deki filmler için daha büyük olduğu görülmüştür. Optik ölçümlerden filmlerin bant aralığı enerjilerinin farklı taban sıcaklıkları için 2,1 eV ile 2,4 eV arasında değiştiği görülmüştür.

Tatar and Düzgün (2012)'ün yayınlanan bir çalışmalarında SnO_2 filmlere flor katkılanmış ve değişik katkılama oranlarının filmin yapısal, elektrik ve optik özellikleri üzerindeki etkisi, püskürtme yoluyla, altlık sıcaklığı 440°C 'de ve püskürtme mesafesi 40 cm'de sabit tutularak incelenmiştir. Filmlerin polikristal bir yapıya sahip olduğu ve tercihli yönelimlerinin flor katkı oranıyla sürekli değiştiği gözlemlenmiştir. Film kalınlığının artan flor katkı oranıyla 280 nm'den 1545 nm'ye, tanecik büyüklüğünün 17,45 nm'den 33,22 nm'ye değiştiği görülmüştür. AFM çalışmaları, filmlerin nanokristal parçacıklardan oluştuğunu ortaya koymuştur. Elektrik ölçümleri, filmlerin dejenere ve n-tip olduğunu göstermiştir. Optik ölçümler, %25 flor katkılama oranında optik geçirgenliğin, %91,8'e kadar çıktığını ortaya çıkarmıştır.

Turgut *et al.* (2012)'in yayınlanan bir çalışmalarında, farklı püskürtme mesafelerinde, püskürtme yoluyla elde edilen SnO_2 ince filmlerin fiziksel, elektrik ve optik özellikleri incelenmiştir. Hazırlanan çözelti, 400°C sıcaklığa sahip altlıklara, farklı

püskürtme mesafelerinde püskürtülmüştür. XRD ölçümlerinden filmlerin (301) tercihli yönelime ve tetragonal yapıya sahip oldukları tespit edilmiştir. Tanecik boyutunun püskürtme mesafesine bağlı olarak 23,78 nm ile 29,74 nm arasında değiştiği görülmüştür. Elektrik ölçümlerinden, 40 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmlerin tabaka direncinin minimum ve değerinin $3,23 \Omega/\square$ olduğu saptanmıştır. Optik ölçümlerine göre, elde edilen filmler arasında en iyi optik geçirgenliğin 40 cm püskürtme mesafesinde elde edildiği ve değerinin %59,55 olduğu bulunmuştur.

Jeng (2012)'in yayınlanan bir makalesinde SnO_2 filmler, hem Sb katkılı, hem katkısız olarak dönel kaplama metoduyla elde edilmiştir. Farklı Sb katkılı SnO_2 filmlerin, O_2 ve N_2 gaz atmosferinde tavlamanmadan önce ve sonra malzeme özellikleri incelenmiştir. SnO_2 filmlerin O_2 veya N_2 gazları altında tavllanmasıyla, öz direncin artan tavlama sıcaklığına bağlı olarak azaldığı görülmüş, bu durum artan sıcaklıkla kristalliğin artması ve kusur sayılarının azalmasına bağlanmıştır. SnO_2 filmlerin XRD piklerinin şiddetleri, artan tavlama sıcaklığıyla hem O_2 hem de N_2 ortamında arttığı saptanmış ve SEM fotoğraflarından yüzeyde, filmler tavlandıktan sonra küçük tomurcuklar ve bazı boşluklar olduğu görülmüştür. $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ filmlerinde ise, O_2 ortamında tavlanan filmlerin N_2 ortamında tavlananlara göre daha büyük öz dirence sahip olduğu, filmlerin yüzey yapılarının tavlandıktan sonra pek değişmediği tespit edilmiştir. N_2 atmosferinde tavlanan $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ filmlerin yüzeylerinde kusurlar gözlenmemiştir. $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ filmlerinin XRD ölçümlerindeki pik şiddetlerinin, O_2 ile tavlanan filmlerin N_2 ile tavlanan filmlere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Yüksek sıcaklıkta tavlanan katkılı ve katkısız filmlerin kimyasal bağ durumları ve Hall mobilitelerinin tavlama atmosferine bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir.

Tatar *et al.* (2013a)'ın yayınlanan bir çalışmada; $\text{SnO}_2\text{:F}$ filmleri $360\text{--}520^\circ\text{C}$ aralığında 40°C 'lik artışlarla sıcaklığı değişen cam altlıklara $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve NH_4F 'den oluşan sulu metanol çözeltisinden faydalanılarak spray pyrolysis yöntemiyle büyütülmüştür. XRD çalışmaları, filmlerin doğada nanokristal yapılardan oluştuğunu ve yapıların tercihli yönelimlerinin artan sıcaklıkla (110), (200) ve (211) düzlemlerine değiştiklerini göstermiştir. Film kalınlığı, artan sıcaklıkla 305 nm'den 204 nm'ye,

tanecik boyutu da 20,94 nm'den 33,09 nm'ye değişmiştir. AFM alışmaları, FTO filmlerin yüzeylerinde nanokristallerin var olduğunu ortaya koymuştur. Elektrik lmleri, filmlerin dejenere ve n-tip iletkenlik sergilediklerini ortaya çıkarmış ve minimum tabaka direncinin $9.03 \Omega/\square$ olduğunu ve 800 nm'de maksimum $558,1 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ kalite faktörüne sahip oldukları grlmştir. Filmlerin görünür bölgedeki ortalama optik geçirgenliklerinin (800 nm'de) oldukça yüksek ve %80,664 olduğu, ancak 520°C sıcaklıkta hazırlanan filmlerin optik geçirgenliğinin %92,78 olduğu gözlemlenmiştir. Bu değerin daha önce literatürde 520°C sıcaklık için verilenler arasındaki en yüksek değer olduğu ve özdirencinde rapor edilenlerden daha düşük olduğu vurgulanmıştır. Alınan sonuçlar, filmlerin yapı ve özelliklerinin altlık sıcaklığından etkilendiğini gstemiştir.

Tatar *et al.* (2013b)'ın diğer bir yayınlarında, Katkısız, ağırlıkça %20 F katkılı ve %2 Sb katkılı kalay oksit filmleri 410°C altlık sıcaklığındaki cam altlıklara spray pyrolysis metoduyla büyütülmüş ve bu filmlerin yapısal, elektrik ve optik özellikleri araştırılmıştır. XRD ölçümlerinden katkısız ve Sb katkılı kalay oksit filmlerin tercihli yönelimlerinin (110) yönünde olduğu, F katkılı filmin tercihli yöneliminin (200) düzlemi boyunca olduğu grlmştir. Filmlerin, kalay oksidin kasiterit tetragonal rutile yapısında olduğu, Sb ve F katkılamaıyla kristalliklerinin arttığı gözlemlenmiştir. AFM analizlerinden elde edilen RMS değerlerinin katkısız kalay oksit filmde 22.52 nm iken, F ve Sb katkılı katkılı filmler için sırasıyla 15.52 nm ve 15.56 nm'ye düştüğü ve tüm filmlerin yüzeylerinde nanokristal parçacıkların oluştuğu tespit edilmiştir. Filmlerin elektrik özellikleri van der Pauw tekniğiyle ölçülmüş olup n-tip elektrik iletkenliğine sahip oldukları görülmüş, Sb ve F katkılamanın elektrik iletkenliği arttırdığı saptanmıştır. Optik ölçümlerinden katkısız kalay oksit filmin %52.46 olan optik geçirgenliği F katkılı film için %77.39'a Sb katkılı film için ise %69.56'ya yükselmiştir.

Turgut *et al.* (2013)'ın yayınlanan bir çalışmalarında; $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ ince filmleri 520°C sıcaklığa sahip cam altlıklara spray pyrolysis yöntemiyle bytlmştir. Antimon katkılamanın (%1- %4) filmlerin elektrik, yapısal ve optik özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. XRD alışmaları, filmlerin doğada polikristal olduklarını ve tanecik boyutunun değişen katkı oranıyla 28.19 nm'den 33,59 nm'ye değiştiğini ortaya

çıkarmıştır. AFM çalışmaları filmlerin yüzeylerinde nanokristal yapıların olduğunu göstermiş ve elektrik ölçümlerinden filmlerin dejenere olup n-tip bir iletkenlik sergilediği bulunmuştur. $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ filmlerinin değişen katkı oranıyla $0,17 \Omega/\square$ minimum tabaka direncine ve $135 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ maksimum kalite faktörüne (550 nm dalga boyunda) sahip oldukları gözlemlenmiştir. Bu tabaka direnci %2 antimon katkılı kalay oksit filmleri için $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ön maddesinden elde edilenler içinde en düşük değer olduğu vurgulanmıştır. Elde edilen sonuçlar, filmlerin yapısı ve özelliklerinin antimon katkı oranından etkilendiğini ortaya çıkarmıştır.

Kocyiğit *et al.* (2013) tarafından yayınlanan bir çalışmada; $\text{SnO}_2\text{:Sb:F}$ ince filmleri $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ön maddesinin propanollü çözeltisinden yararlanılarak cam altlıklar üzerine ev yapımı spray pyrolysis yöntemiyle büyütülmüştür. Cam altlıkların sıcaklığı deney boyunca 350°C sıcaklıkta sabit tutulup değişen püskürtme mesafesinin (25, 30, 35, 40 ve 45) filmlerin yapısal, elektrik ve optik özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. XRD analizlerinden filmlerin doğada kristal yapıda oldukları ve tetragonal (200) tercihli yöneliminde büyüdükleri görülmüş ve filmlerde ortorombik yapılara da rastlanmıştır. SEM fotoğraflarından filmlerin homojen ve düzgün dağılımlı olduğu görülmüştür. Optik ölçümlerinden filmlerin, oldukça yüksek ve %85 civarında optik geçirgenlik değerlerine ulaştığı ve yaklaşık 4,3 eV civarında bant aralığı enerjilerine sahip oldukları gözlemlenmiştir. Filmlerin elektrik ölçümlerinden dejenere ve n-tip iletkenlik sergiledikleri vurgulanmıştır.

Battal *et al.* (2014) tarafından yayınlanan bir çalışmalarında; $\text{SnO}_2\text{:Sb:F}$ ince filmleri farklı döndürme hızları ve tabaka sayılarında cam altlıklar üzerine spin coating yöntemiyle büyütülmüştür. XRD çalışmaları, filmlerin ortorombik örgülü tek kristal yapı sergilediklerini ve sadece (021) düzleminde büyüdüklerini göstermiştir. Bu filmlerin ortorombik yapıları tek kristallerine literatürde nadiren rastlandığına değinilmiştir. Tercihli yönelimin şiddeti, değişen kaplama sayısı ve kaplama hızıyla değişmiş, ancak yönelimi değişmemiştir. Dahası 6 kat tabakalı filmlerin pik şiddetleri 5 katlı filmlerden daha fazla olduğu görülmüştür. Optik geçirgenlik değerleri, daha önce rapor edilen değerlere oranla daha yüksek olup %90-95 civarında olduğu

vurgulanmıştır. Bu çalışmalarla birlikte kalay oksit gibi zayıf yayımını olan bir inorganik materyalin fotolüminesans kuantum verimi de alınmış ama çok küçük bir değere sahip olduğu bulunmuştur. Alınan sonuçlar, filmlerin yapı ve özelliklerinin farklı dönme hızı ve tabaka sayısından oldukça etkilendiğini ortaya çıkarmıştır.

Literatür tarama çalışmalarından da görüldüğü gibi SnO_2 , $\text{SnO}_2\text{:F}$, $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ ve $\text{SnO}_2\text{:Sb:F}$ filmleri, ilginç optik, elektrik, yapısal özelliklere ve birçok farklı uygulama alanına sahip olmasından dolayı çokça araştırılmıştır. Bu çalışmada da antimon ve flor katkılı kalay oksit filmleri ($\text{SnO}_2\text{:Sb:F}$) hem püskürtme metoduyla hem dönel kaplama metoduyla elde edilmiş ve elde edilen filmlerin karakterizasyonu sağlanmıştır. Püskürtme metodunda ele alınan parametre püskürtme mesafesi iken, dönel kaplama metodunda tabaka sayısıdır. Antimon ve florla katkılanmış kalay oksit filmleri üzerine olan bu çalışma sonuçlarına göre, iki yöntem arasında avantaj ve dezavantaj nokasında genel bir kıyaslama yapılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

Katıhal fiziği, adından da anlaşıldığı üzere maddenin katı hali ile ilgilenen bir bilim dalıdır. Bu bilim dalının amacı, katı maddelerin yapısını çok iyi bir şekilde ortaya koymak ve bu sonuçların yararlı teknolojilerde kullanılmasına yardımcı olmaktır. Son yıllarda katıhal fiziği bilim dalının yarıiletkenler, süperiletkenler ve polimer yapıların üzerine yoğunlaştığı göze çarpmaktadır. Özellikle yarıiletken ince filmlerin teknolojik uygulamalardaki yeri son derece önem arz etmektedir. Bu yüzden, bu başlık altında; katılar, iletkenlik, yalıtkanlık, yarıiletkenlik, ince filmler ve ince film elde etme yöntemleri ile ince film analiz cihazları hakkında bilgilere yer verilmiştir.

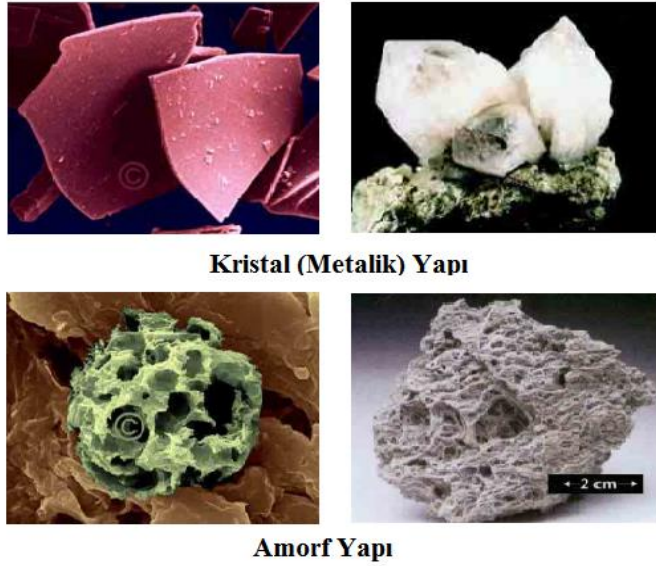
2.1. Katılar

Periyodik tablodaki bütün elementler, bu elementlerden oluşan bileşikler ve bunların katı, sıvı ve gaz olan her bileşikler atomlar, iyonlar veya moleküllerden meydana gelmişlerdir. Madde süreksizdir, ancak atomların, iyonların ve moleküllerin boyutları yaklaşık olarak 1Å mertebesinde olduğu için madde bize sürekliymiş gibi gözükür. Bir madde fazına göre, yani atomların diziliş biçimine göre katı, sıvı, gaz ve plazma hali olarak sınıflandırılır. Maddelerin farklı halleri, maddelerin farklı hacim ve şekle sahip olma özellikleri ile birbirinden ayrılabilir. Bir gaz bulunduğu kabın hacmine ve şekline göre şekil alırken, bir sıvı sabit hacim, fakat içinde bulunduğu kabın şekline göre, bir katı ise kabın hacminden ve şeklinden bağımsız olarak bulunur (Aydoğan 2011).

Maddenin fazları içinde en düzenli yapıya sahip maddenin katı halidir. Burada atomlar diğer faz hallerine nispeten daha düzenli bir yapı sergilerler. Atomlar, bu katı faz halinde çeşitli simetrilere uygun olarak düzenlenmiş durumdadırlar. Katılar, kendi aralarında atomik düzenlerine göre; kristal yapı ve amorf yapı olarak, elektrik iletimlerine göre; iletken, yarıiletken ve yalıtkan olarak sınıflandırılırlar. Bu sınıflamalar, katı maddelerin daha iyi tanınması ve ayırt edilmesini sağlar. Aşağıda katıların sınıflandırılması ve bu sınıfların bazı özellikleriyle alakalı bilgiler sunulmuştur.

2.1.1. Atomik dizilişlerine göre katılar

Kristal yapılı maddeler, her yönelimde aynı görünüme sahip atom veya atom gruplarından oluşan düzgün yapılardır. İki boyutta beş, üç boyutta on dört adet kristal örgüsü vardır ve bunların dışına çıkılamaz. Yani tüm kristaller bu bilinen yapılara bir düzen içinde uyarlar. Kristal yapılarla ilgilenen bilim dalı kristalografi'dir. Kristalografi; cisimlerin yapılarını anlama ve çözme bilim dalıdır (Düzgün 2010a).

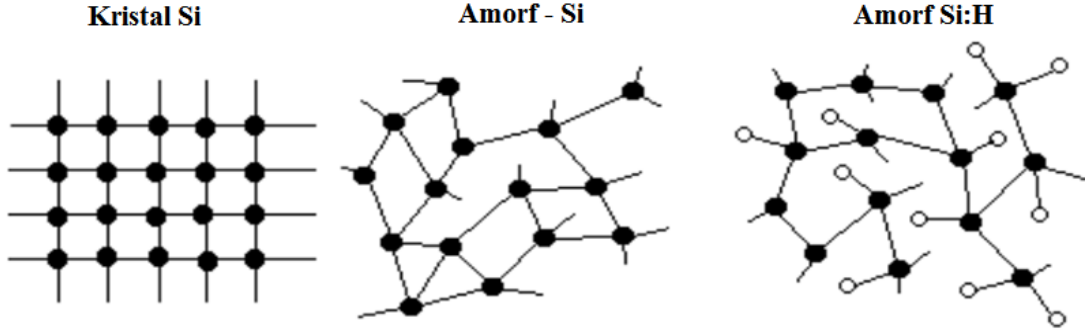


Şekil 2.1. Kristal ve amorf yapılı maddelerin fiziksel görünümü (Ün 2007)

Amorf yapılı maddeler ise, kristal yapı gibi düzgün bir diziliş göstermeyen maddeleri kapsar. Burada atomlar ve atom grupları tekdüze bir dizilişten ziyade, rastgele bir diziliş gösterirler. Yani burada atomlar kararlı bir kristal yapısı sergilemekten uzaktırlar. Kullandığımız cam ve bazı plastikler amorf yapıdadır ve kolayca şekilden şekle sokulabilirler ve günlük hayatta çokça kullanılırlar.

Şekil 2.1’de kristal ve amorf yapılı katı maddelerin fiziksel şekilleri görülmektedir. Şekilden anlaşıldığı üzere, kristal yapılı malzemelerin içinde boşluklar ya da biçimsizlikler gözükmezken, amorf yapılı malzemelerin içerisinde boşluklar ve

yapısında biçimsizlikler görülmektedir. Şekil 2.2’de silisyuma ait kristal ve amorf yapının örgü dizilimleri iki boyutlu olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Kristal ve amorf yapıda örgü dizilimleri (Yapıcı ve Aslantaş 2008)

2.1.2. Elektrik iletimine göre katılar

Katılar, elektrik iletkenliklerine göre üç gruba ayrılırlar. Bunlar iletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlardır. Bu kavramları açıklamadan önce elektriksel sınıflandırmanın temeli addedilen, katılarda bant oluşumu kavramı ele alınmalıdır.

Bant teorisi, bir katıdaki elektronların davranışını izah edebilmek için ortaya atılmış bir teoridir, elektriksel direnç ve optik absorpsiyon (soğurma) gibi birçok olayı açıklamada büyük yarar sağlar (Aydoğan 2011). Bu teoriye göre, katıda, elektronlar tarafından doldurulacak olan sürekli enerji bantları ve elektronların bulunamayacağı enerji aralıkları bulunur. Katılardaki enerji bantları, birçok atomun bir araya gelmesi sonucu oluşur. Birbirlerinden sonsuz uzaklıkta bulunan atomlar bağımsızdırlar ve her bir atomun kendine ait bir enerji seviyesi vardır. Bu enerji seviyelerindeki elektronlar, Pauli dışarlama ilkesine göre dizilirler.

Serbest haldeki atomlar, kristali oluşturmak için birbirlerine yaklaştığında, en dış yörüngelerden başlayarak elektronların dalga fonksiyonları üst üste biner. Elektronlar aynı anda iki atoma birden ait olurlar. Böyle bir durum Pauli dışarlama ilkesine aykırı olduğundan elektronların kuantum durumlarının birbirlerinden farklı olması gerekir. Bu

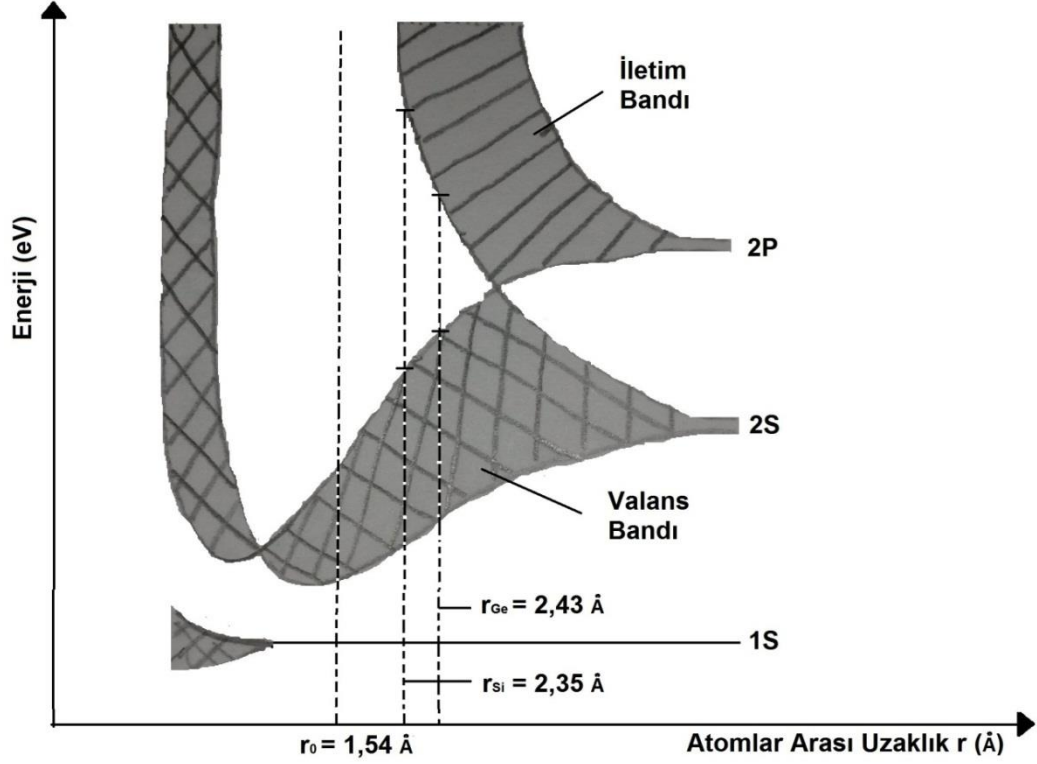
yüzden başlangıçta bağımsız olan atomların elektron enerji seviyeleri, birbirlerine yaklaştığında yarılmalara uğrarlar. Yarılmış olan enerji seviyeleri arasındaki fark 10^{-19} eV civarındadır. Bu uzaklığın çok küçük olması nedeniyle, yarılmış olan seviyelerin oluşturduğu enerji aralığı sürekli bir yapı olarak kabul edilir ve enerji bandı adını alır. Bu şekilde meydana gelen oluşum bant oluşumu olarak nitelendirilir (Düzgün 2008).

Elektron durumlarının enerji dağılımı, atomlar arası uzaklığa bağlıdır. Elektronların dalga fonksiyonlarının kuvvetli etkileşimleri sonucu, dış yörüngelere ait enerji bantları, iç yörüngelerdeki enerji bantlarından daha geniştir. Çünkü iç yörüngelerdeki elektronlar komşu atomlardan daha az etkilenmektedirler. Yarılmadan sonra dış bantlar üst üste binebilir. Genellikle dış bantlarda kuantum durumları ya boş ya da kısmen doludur. Bantlar oluşuktan sonra, bantlar arasındaki elektron geçişleri Pauli dışarlama ilkesine göre başlar ve istatistiksel denge kuruluncaya kadar devam eder. Böylece alt bantlar üst banttaki elektronlarla doldurulur. Dolu banda, değerlik (valans bandı), üstteki boş banda ise iletkenlik (iletim bandı) adı verilir. İletim ve valans bandı arasında elektronların bulunmadığı enerji aralığına, yasak enerji aralığı (E_g) denir (Karakız 2008).

E_g yasak enerji aralığının oluşumu elmas örneği ile de izah edilebilir. Yüksek şebeke simetrisi ve kuvvetli bağa sahip olan elmasın elektron düzeni $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklinde olup iyi bir iletken görüntüsü vermektedir, fakat elmasın kristal yapısındaki yüksek simetri ve kuvvetli kovalent bağlar her iki seviyede birer bant yerine birbirinden ayrı birkaç banda ayrılmıştır. Yalnız P bandına bakılacak olursa bunun düşük enerjili olan kısmında iki elektron bulunur. Yani burası doludur. Diğer P-parçası tamamen boştur. r_0 mesafesinde (r_0 denge uzaklığı) iki kısmi bant arasında takriben 6–7 eV'luk bir yasak bölge oluşmuştur. Bu durum, karbonun elmas şeklinde kristalleştiğinde yalıtkan özellik taşıdığını göstermektedir. Elmasın bu yalıtkanlık özelliği, şebeke sabitinin 1,54 Å gibi çok küçük bir değerde olması (Akpınar 1966; Anonymous 2014a), yani çok sıkı bir yapıda olmasının aşikar bir sonucudur (Şekil 2.3).

r_0 denge uzaklığı daha büyük olan silisyum (Si) ve germanyumun (Ge) kristal yapıları elmasinkine benzer, fakat denge uzaklığı elmasinkinden daha büyük olması; sıcaklığın

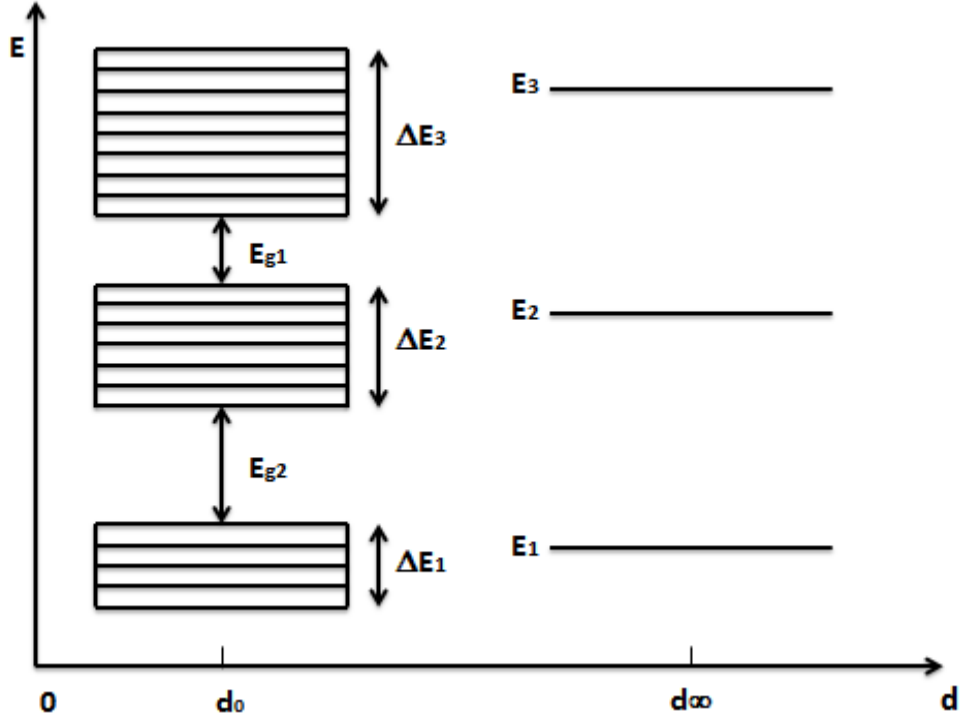
çok düşük olmadığı durumlarda, Şekil 2.3'te görüldüğü gibi, Si ve Ge'a bir miktar elektronik iletkenlik kazandırır (Düzgün 2008).



Şekil 2.3. Elmasın bant diyagramı ($E_g\text{-Ge}=0,67\text{ eV}$ $E_g\text{-Si}=1,14\text{ eV}$ (Düzgün 2008))

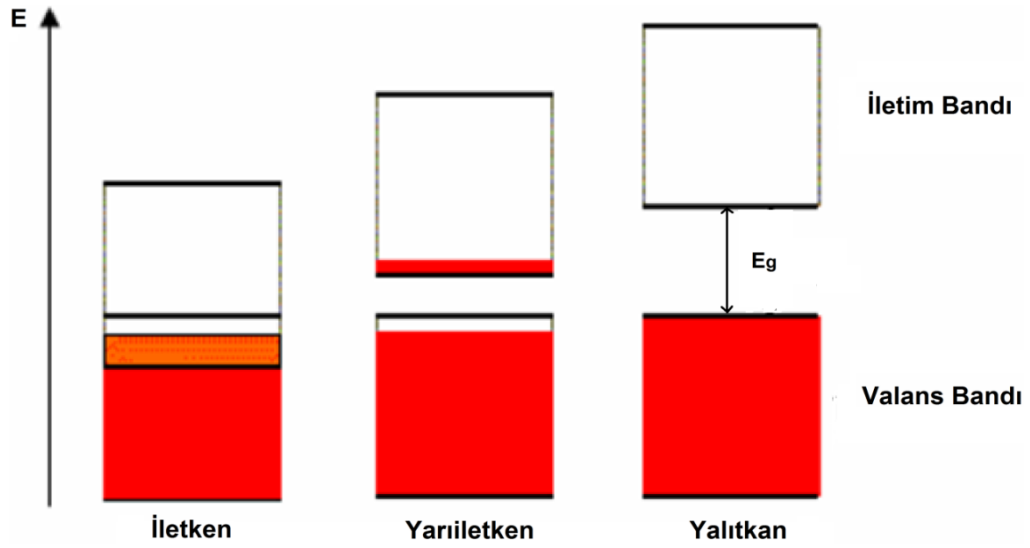
Bant teorisini daha iyi anlayabilmek için ikiden fazla atomun birbirinin enerji düzeylerini nasıl etkilediğine bakmak gerekir. Çünkü katı cisimler, çok sayılı atomlardan oluşmaktadır (N). Bu nedenle kristal meydana geldiğinde, çok sayılı atomlar birbirlerine yaklaşırken atomların ayrık enerji düzeyleri yerine, enerji bantları meydana gelmektedir. Her enerji bandı uygun atomların enerji düzeylerinden oluşmaktadır. Neticede, d_0 atomlar arası uzaklığına sahip olan kristalin enerji bant diyagramı sırasıyla izin verilmiş ve yasak bantlardan oluşmaktadır. Enerji arttıkça, enerji bandının genişliği (ΔE) artmakta ve yasak bantların genişliği azalmaktadır. Mutlak sıfırda valans bandı elektronlarla tam dolmuştur. Halbuki iletim bandı kısmen dolmuş veya tam boştur. Elektronların sınırlı sayısına göre, katılarda yalnız bir kaç alt enerji bantları elektronlarla dolmuş olur. Şekil 2.4'te enerji bant diyagramının atomlar arası mesafeye bağlı grafiği verilmiştir. Burada atomlar birbirine yaklaştığında, atomların enerji düzeylerinden enerji

bantlarının nasıl oluştuğu gösterilmiştir (Mansur 2007).



Şekil 2.4. Birbirine yaklaşan atomlarda enerji bantlarının oluşumu (Caferov 2000)

Bant teorisi anlaşıldıktan sonra artık yalıtkanlar, iletkenler ve yarıiletkenler tanımlanabilir. Şekil 2.5 bant teorisinin, maddeleri elektriksel özelliklerine göre nasıl sınıflandırdığını göstermektedir. Valans bandı tamamen dolu ve iletim bandı tamamen boş ise böyle katılara yalıtkan katılar adı verilir. Yalıtkanlarda yasak enerji aralığı geniştir ve oda sıcaklığında elektronların, valans bandından iletim bandına geçmeleri imkansızdır. Bu nedenle yalıtkan materyallerin elektriği iletmediği söylenir. Valans ve iletim bantları üst üste binen, yani yasak enerji aralığı olmayan katılara iletkenler denir. İletken materyaller elektriği iyi iletirler. Yarıiletkenlerin ise yasak enerji aralığı öyle bir değere sahiptir ki, ısıtılma ile erime noktalarının altındaki sıcaklıklarda bile elektriksel iletkenlik özelliği gösterirler (Yacobi 2002). Aşağıda iletkenler, yalıtkanlar ve yarıiletkenler hakkında ayrıntılı bilgilere yer verilmiştir.



Şekil 2.5. Katı cisimlerin bant teorisine sınıflandırılması (Luo 2006)

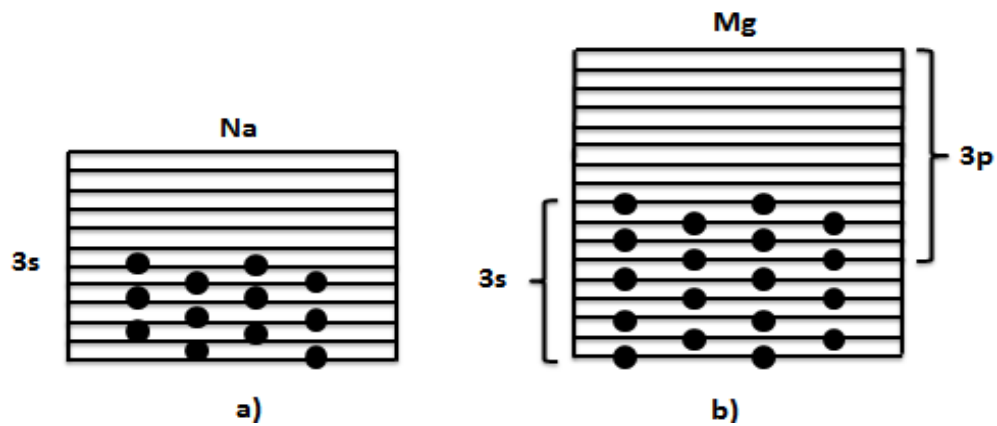
2.1.3. İletkenler

İletkenler, elektrik akımını ileten malzemelerdir ve iletim bantları serbest elektronlarla doludur. İletken malzemelerin, atomik dizilime göre iki çeşidinden bahsetmek mümkündür:

➤ Valans bandı kısmen elektronlarla dolu olan iletkenlerdir ki, bu şekilde valans bant, alkali metallerde (Li, Na, K, Rb, Cs) ve has maden metallerde (Cu, Ag, Au) mevcuttur. Örnek olarak, sodyum atomunun on bir elektronu atom kabuklarında $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ şeklinde dağılmaktadır. Kristal oluştuğu zaman, atom düzeyleri bantlara ayrılır ve 1s, 2s, 2p bantları elektronlarla dolmuş haldedir. Atomların 3s düzeylerinden oluşmuş sodyumun valans bandı N tane elektronla kısmen (yarısı) işgal olmuştur ve 3s bandın üst düzeyleri boştur (Şekil 2.6a). Bu tür kristallere bir dış elektrik alan uygulandığında elektronlar valans bandındaki serbest üst düzeylere hareket edebilir ve böylece kristalden elektrik akımı geçebilir (Mansur 2007).

➤ Elektronlarla tam dolmuş valans bandı, serbest bantlarla kısmen üst üste gelen iletkenlerdir ki bu tür malzemelerde elektronlar valans bandından, serbest bandın boş

düzeylerine geçebilir ve böylece elektrik akımı oluşabilir. Periyodik cetvelin 2. grup elementleri bu tür iletkenler gurubuna dahildir. Örneğin, Mg'un kabuklarında on iki elektronun dağılımı şu şekildedir: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Magnezyumun 3s (elektronla dolmuş) valans bandı ve üst 3p (boş) iletim bandı üst üste gelirler (Şekil 2.6b). Bu nedenle, 3s bandındaki elektronlar kolayca 3p bandındaki boş düzeylere geçebilir ve bu bantlarda elektronlar yük taşıyıcıları olarak rol oynarlar (Mansur 2007).

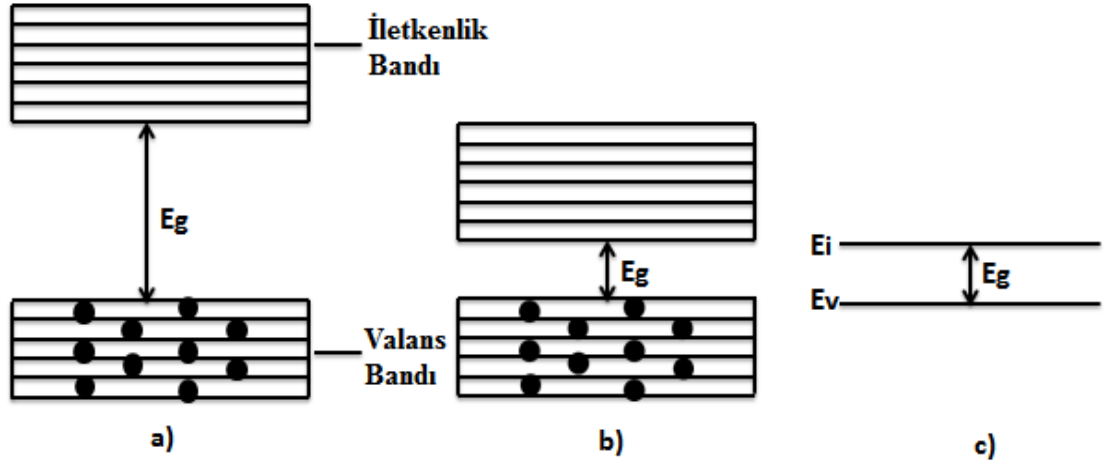


Şekil 2.6. a) Kısmen elektronlarla dolmuş valans bandı **b)** Tamamen elektronlarla dolmuş 3s-valans bandı ve serbest 3p-bandının kısmen üst üste gelmesi (Caferov 2000)

Yukarıda gösterilen iki tür bant yapısına sahip malzemeler metaller veya iletkenler olarak tanımlanır. Özetle, metallerde ya elektronlarla tam dolmuş bandın üstüne kısmen elektronlarla dolmuş bant gelmekte veya tam dolmuş (valans) bant, üstündeki boş bantla kısmen üst üste gelmektedir (Ulutaş 2009).

2.1.4. Yalıtkanlar

Katılarda valans bandın üstünde iletim bandı yerleşmektedir, fakat yalıtkanlarda valans ve iletim bantlarının arasında geniş bir yasak bant vardır (Şekil 2.7a). Yalıtkanlarda yasak bandın genişliği büyüktür ($E_g > 4$ eV) ve valans bandının enerji durumları valans elektronlarının sayısına eşittir. Yarıiletkenlerde bu bant bazı şartlar altında aşılabilir kadar daha küçüktür (Şekil 2.7b). Yalıtkanlarda dış elektrik alan elektrik akımı oluşturmaz, zira elektronlar tam dolmuş valans bandında hareket edemezler.



Şekil 2.7. a) yalıtkanın, **b)** yarıiletkenin enerji bant diyagramı **c)**Yasak enerji aralığı E_g 'nin bantlar arasındaki gösterimi (Caferov 2000)

Yalıtkanlara örnek olarak NaCl kristali verilebilir. NaCl kristali oluştuğu zaman, Na atomunun bir valans elektronu Cl atomuna geçer. Pozitif yüklü Na^+ iyonu ve negatif yüklü Cl^- iyonu meydana gelir. Na^+ ve Cl^- iyonlarının meydana gelmesi aşağıdaki gibidir;

Atomlar: **Na** = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ve **Cl** = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

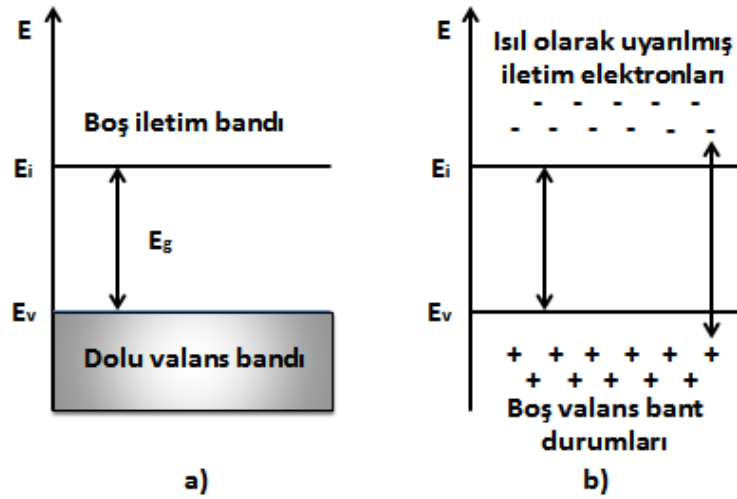
NaCl kristali $\rightarrow \text{Na}^+ (1s^2 2s^2 2p^6) + \text{Cl}^- (1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6)$

Kristaldeki Cl^- iyonunun 3p durumunda 6 tane elektronu vardır. Ve bu durum denklenmiş enerji durumuna uyar. 3p bandındaki tüm enerji durumları elektronlarla işgal edilmişlerdir ve bu bant NaCl kristalinin valans bandıdır. Na^+ iyonun ise 3s durumunda elektronu yoktur. Bu durumda boş 3s bandı oluşur. Bu bant iletim bandı olarak tanımlanır. NaCl gibi iyonik kristalde, valans ve iletim bantları arası genişlik büyük olup ($E_g > 5 \text{ eV}$) dış elektrik alan etkisiyle, elektronu valans bandından iletim bandına geçirmek mümkün değildir. Sonuç olarak, dış elektrik alanı NaCl yalıtkan kristalinde yönlendirilmiş elektron hareketi (elektrik akımı) oluşturmaz. Elmas (C) ve oksitler (AlO_3 , MgO , CoO , SiO_2) yalıtkanlar grubuna girerler. Bunlar arasında elmasın yasak bant genişliği 5,2 eV, AlO_3 'ün 7 eV'dur (Mansur 2007).

2.1.5. Yarıiletkenler

Yarıiletkenlerin bant diyagramı ($T=0$ 'da), yalıtkanların bant diyagramına benzer. Aralarındaki fark, sadece onların yasak bant genişlikleridir. Yarıiletkenlerin yasak bant genişlikleri daha küçüktür ($E_g=0,1-4,5$ eV) (Mansur 2007). Yarıiletkenlerin elektrik iletkenliği, iletkenlerle yalıtkanlar arasındadır. Yarıiletkenlerde iletkenliğin anlaşılması sıcaklığa son derece bağlı olduğundan, sıcaklıkla beraber ele alınmalıdır.

0 K'deki bir yarıiletkende iletim bandı boştur, ancak yüksek sıcaklıklarda bir kısım elektronlar yeterince ısısal enerjiyle atomlar arası bağı kopartıp iletim bandına geçiş yaparlar ve iletim bandında serbest bir şekilde hareket ederler (Colinge and Colinge 2002). Yani sıcaklık arttıkça valans bandındaki elektronların, iletim bandına ısıl olarak uyarılmaları sonucunda, iletim bandındaki elektronlar ile valans bandındaki elektronlar tarafından geride bırakılan yüklü boşluklar iletkenliğe katkıda bulunurlar (Şekil 2.8) (Van Zeghbroeck 2004).



Şekil 2.8. Bir yarıiletkenin a) $T = 0$ K'de b) $T > 0$ K'de şematik enerji-bant diyagramı

Bu durum şöyle izah edebilir; İletim bandına geçen elektronlar, valans bandında hol adı verilen boşluklar bırakırlar. Holler valans bandında boş kuantum durumları meydana getirirler. Bu boş kuantum durumları valans bandındaki başka elektronlar tarafından

doldurulurlar ve bu elektronlar geldikleri yerlerde yeni holler oluştururlar. Holler ile elektronlar yer değiştirmiş olurlar. Böylece valans bandında holler hareket etmiş olurlar. Bu durumda valans bandındaki holler ile iletim bandındaki elektronlar serbest taşıyıcı gibi hareket ederek ilettime katkı sağlarlar.

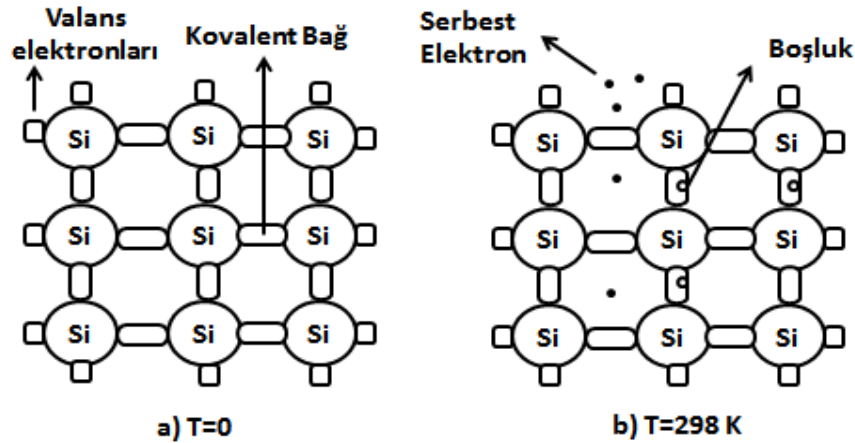
2.1.5.a. Elde edilişlerine göre yarıiletkenler

Genellikle yarıiletkenlerin elektriksel ve optiksel özellikleri, kimyasal bileşimi ve kristalografik yapısı ile alakalıdır. Kimyasal bileşim ve kristalografik yapı yarıiletkenin özellikleri üzerinde önemli etkisi olan elektronik bant yapısını tayin eder. Yarıiletkenlerde elektriksel iletim, iletim bandındaki elektronlar ve valans bandındaki boşluklar ile sağlandığı yukarıda vurgulanmıştır. İletim bandındaki elektron yoğunluğu (n_o konsantrasyonlu), valans bandındaki boşluk yoğunluğuna (p_o konsantrasyonlu) eşit ise; böyle yarıiletkenlere öz (asal, intrinsic) yarıiletkenler denir (Yacobi 2002). Bu durum, asal iletkenlik sıcaklık bölgesi (T_c) üzerinde meydana gelir. Esasen periyodik cetvelde verilen elementlerin bazı özellikleri itibariyle asal olduğu kabul edilir. Ancak bu elementler, asal iletkenlik sıcaklık bölgesi altında katkılı davranış gösterirler. Bir de katkılı yarıiletkenler vardır ki, dışarıdan katkı söz konusudur. Bunlar; n-tipi ve p-tipi yarıiletkenlerdir (Düzgün 2008).

a. Öz (asal, intrinsic) yarıiletkenler

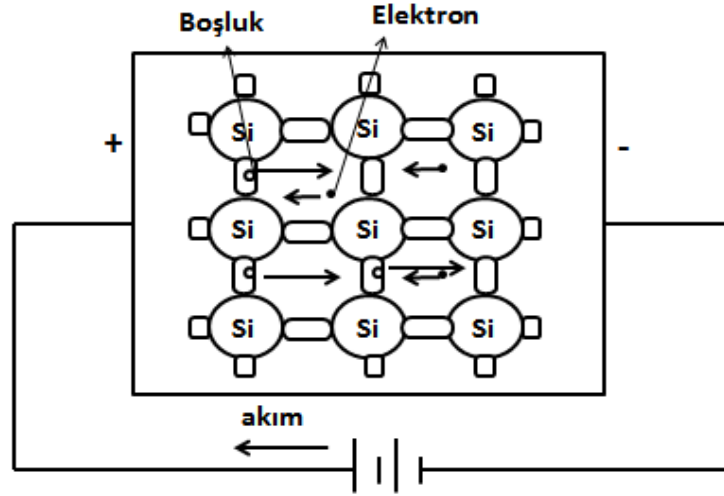
Bir saf yarıiletkende valans elektronları, bir metalin valans elektronları gibi rastgele hareket edemezler. Yarıiletkenin valans elektronları, komşu iyonlarla sıkı bir şekilde bağlıdırlar. Örnek olarak, silisyumun 14 elektronu çekirdek etrafına dağılmış vaziyettedir. Ancak en dış kabuktaki durum düşünöldüğünde, her atomun 4 valans elektronu vardır, yani her atom 4 değerliklidir. Her valans elektronu en yakın dört komşu silisyum atomu ile ortaklaşa kullanılması sonucu, komşu atomlar arasında bağlayıcı bir kuvvet oluşur. Her atomu komşusuna bağlayan bu elektron çifti kovalent bağdır. Valans elektronları, bir atomu yanındaki bir başka atoma bağladıklarından çekirdeklerine oldukça sıkı bir şekilde bağlıdırlar (Yacobi 2002).

Safsızlık veya kusur içermeyen bir saf yarıiletken (örneğin Si) 0 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda ısısal olarak uyarılmış elektronlar, valans bandından iletim bandına geçerler. Geride valans bandında elektronların bıraktığı elektriksel olarak pozitif yüklü boşluklar (hol) kalır. İletimi, iletim bandındaki elektronlar ve değerlik bandındaki boşluklar birlikte gerçekleştirirler. Oda sıcaklığında kovalent bağı koparmak için gerekli enerji yasak bant aralığı enerjisi kadardır. Aşağıda bu durum silisyum için çizilmiştir. 0 K'de Si yarıiletkeninin kristal yapısı içinde, serbest taşıyıcı bulunmadığından bir yalıtkan özelliği mevcuttur (Şekil 2.9 a), ancak oda sıcaklığında kristalin kazandığı ısı enerjisi sebebi ile bazı kovalent bağlar kopar ve iletim mümkün olur. Elektron, yerinden ayrılarak kristal içinde rastgele dolaşan bir serbest elektron haline gelir (Şekil 2.9) (Çolak 2010).



Şekil 2.9. Si saf yarıiletkeninin a) T=0 K b) T=298 K'de iki boyutlu kristal yapısı

Ayrıca boşluklar (hol), elektrik akımının taşınması bakımından serbest elektronlarınkine yakın bir etkinliğe sahip olduklarından önemlidir. Komşu atomdaki bir valans elektronu kolaylıkla kovalent bağdan ayrılarak bir boşluğu doldurabilir. Bir kovalent bağdan ayrılarak bir boşluğu dolduran elektron kendi yerinde bir boşluk bırakır. Böylece boşluk, elektrona ters yönde hareket eder. Herhangi bir yönde bir boşluğun ilerlemesi ters yönde negatif bir yükün ilerlemesine eşdeğerdedir. Böylece boşluk bir elektron yüküne eşit bir pozitif yük olarak düşünülebilir (Yacobi 2002). Şekil 2.10'da bir yarıiletken de iletimin nasıl gerçekleştiği gösterilmiştir. Burada kovalent bağlar kırıldıktan sonra elektron ve boşluk çiftinin hareketi tasvir edilmiştir.



Şekil 2.10. Si saf yarıiletkeninde dış potansiyelle boşluk-elektron çifti oluşumu

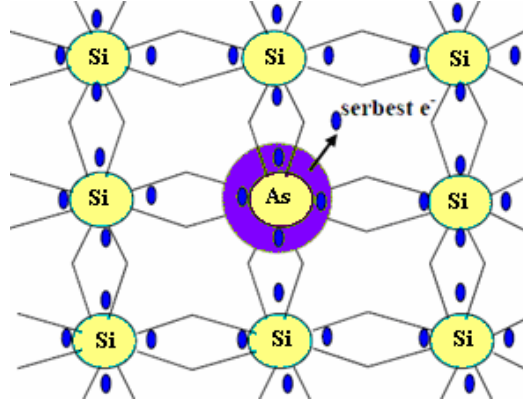
Özetle, Saf yarıiletkende hem elektronlar hem de boşluklar akıma katkıda bulunurlar. Kristal örgüsünden ayrılıp iletkenlik bandına çıkan elektronlar malzeme içinde hareket ederler. Buna ek olarak, diğer elektronlar da örgü pozisyonları arasında hopping (sıçrama) şeklinde elektronlar tarafından boşalan yerleri doldurarak hareket ederler. Elektronlara ters yönde gerçekleşen bu harekete “boşluk iletimi” denir (Karabay 2006).

b. Katkılı (asal olmayan, extrinsic) yarıiletkenler

Yarıiletkenlerin önemli özelliklerinden biri de içerisine katkılanan uygun katkı atomları ile elektriksel özelliklerinin büyük ölçüde değişim göstermesidir. Bir yarıiletkene uygun katkı atomları katkılандığında, çoğunluk taşıyıcıları ya elektronlar, ya da boşluklar olur. Burada yarıiletkene katkılanan atomlara “safsızlık (impurity) atomları” denir. Katkılama oranı, arzu edilen özelliğe ve kullanım alanına bağlı olarak değişir. Yarıiletken kristale katkılanan safsızlık atomları ya elektron verici (donör) ya da elektron alıcı (akseptör) olarak görev yaparlar. Yarıiletkenler, katkılama işlemi sonucunda ya n-tipi veya da p-tipi özellik gösterirler (Sze 1981).

Bir yarıiletken kristal, donör (verici) atomlarıyla katkılanırsa, çoğunluk taşıyıcıları elektronlar olur. Böyle yarıiletkenlere **n-tipi yarıiletkenler** denir. Örneğin periyodik

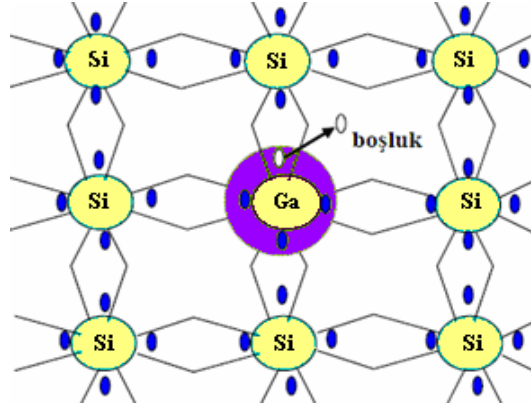
tablonun IV. Grup elementlerinden olan Si veya Ge kristaline belirli yöntemlerle V. Grup elementlerinden (As, P, Sb, N) herhangi birisinin 10^{-6} konsantrasyonda katkılanması ile n-tipi yarıiletkenler elde edilir (Van Zeghbroeck 2004).



Şekil 2.11. n-tipi Yarıiletken, As Katkılanmış Si Kristali (Çolak 2010)

Katkılama işlemi şöyledir; yarıiletken endüstrisinde kullanılan %99,9999999 mertebesinde saflıktaki Si kristaline bir As atomu ilave edilirse, bu As atomu ile bir Si atomu yer değiştirir ve kristaldeki komşu Si atomlarıyla dört elektron paylaşarak dört bağ oluşturur (Şekil 2.11). As atomunun beşinci elektronu bağ yapmaz, ancak As atomuna çok zayıf bir elektriksel kuvvetle bağlıdır. Bu beşinci elektronu, bağlı olduğu atomundan koparmak için gerekli olan enerji Ge için 0,01 eV, Si için 0,05 eV mertebesinde dir. As atomunun yapıya girmesiyle Si kristali fazla bir elektron kazanmıştır. Bu nedenle As atomu, elektron verici (donör) atomdur. Bu beşinci elektron iletkenlik bandındadır ve kristal içinde serbest halde hareket ederek elektriksel iletkenliğe katkıda bulunur (Pierret 1988).

Bir yarıiletken kristal, akseptör (alıcı) atomlarıyla katkılanırsa, çoğunluk taşıyıcıları boşluklar olur. Böyle yarıiletkenlere **p-tipi yarıiletkenler** denir. Periyodik tablonun IV. Grup elementlerinden olan Si veya Ge kristaline, belirli yöntemlerle III. grup elementlerinden (In, Ga, Al, B) herhangi birisinin 10^{-6} konsantrasyonda katkılanması ile p-tipi yarıiletkenler elde edilir (Şekil 2.12) (Van Zeghbroeck 2004).

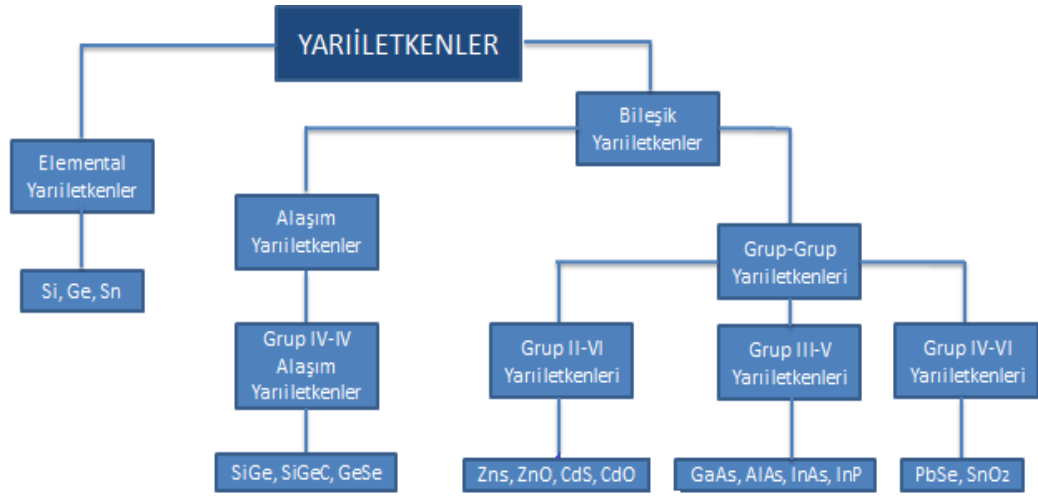


Şekil 2.12. p-tipi Yarıiletken, Ga Katkılanmış Si Kristali (Çolak 2010)

Katkılama işlemi şöyle gerçekleşir; Si kristaline bir Ga atomu ilave edildiğinde bir Si atomu ile yer değiştirir ve neticede bir elektron eksikliği meydana gelir. Ga atomu, Si atomlarıyla dördüncü bağı oluşturmak için kolaylıkla bir elektron yakalayabilir ve bu şekilde negatif yüklü Ga atomu oluşur. Bu durum kristalde değerlik bandına yakın bir hol oluşmasına sebep olur. Bu boşluk bir başka bağdan kapılan bir elektron tarafından doldurulur ve boşluk bu elektronun yerine geçer. Böylece boşluk kristal içerisinde hareket eder, ancak buna karşılık iletim bandına bir elektron çıkmaz. Boşluğun hareketi sayesinde iletkenlik sağlanmış olur. Burada Ga atomu akseptör görevi yapmaktadır (Pierret 1988).

2.1.5.b. Periyodik tabloda yarıiletkenler

Yarıiletkenler, özelliklerine ve uygulama alanlarına göre değişik şekillerde sınıflandırılabilirler. Örneğin elektronik bant yapılarına, periyodik tablodaki yerlerine, kristal yapılarına veya elektriksel özelliklerine göre sınıflandırmalar yapmak mümkündür. Elde edilişlerine ve elektriksel özelliklerine göre yukarıda sınıflandırılan yarıiletkenler, burada element ve bileşikler bazında iki ana grupta toplanarak sınıflandırılmaktadır. Şekil 2.13'te bu sınıflandırma gösterilmiştir.



Şekil 2.13. Yariiletkenlerin malzemelere göre sınıflandırılması (Çolak 2010)

Yariiletkenlerin elemental ve bileşik yariiletkenler olarak diğer bir gruplandırma biçimi, Şekil 2.14'te periyodik tablonun bir kesitiyle de gösterilmiştir. Elemental yariiletkenler yalnızca periyodik tablonun IV. grup elementlerini kapsarken, bileşik yariiletkenler ayrı gruplardaki elementlerin birleşiklerinden meydana gelir. Aşağıda bu yariiletken çeşitlerinden bahsedilecektir.

Elemental Yariiletkenler		IV-VI Yariiletkenleri (SnO ₂)				
		III	IV	V	VI	VII
		B	C	N	O	F
I	II	Al	Si	P	S	Cl
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At

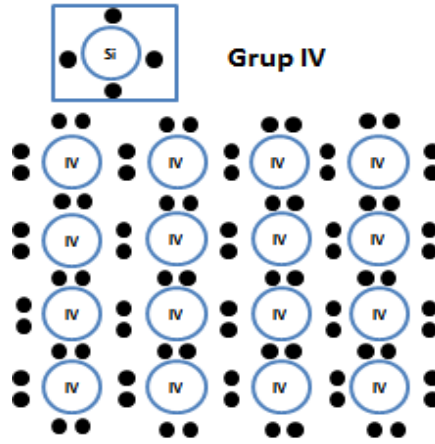
III-V Yariiletkenleri

II-VI Yariiletkenleri

Şekil 2.14. Periyodik tabloda yariiletkenler (Sarı 2008)

a. Elemental (IV. grup) yarıiletkenler

Elemental yarıiletkenler periyodik tablonun 4. Grup elementlerinin (Si, Ge, C ve Sn...) sadece tek atomik yapısından oluşan kristallerden ibarettir. Silisyum bunlara örnektir, yaygın olarak en çok kullanılan yarıiletken maddedir ve aynı zamanda dünyada en bol bulunan elementtir. Şekil 2.15, grup IV-IV atomları arasındaki kovalent bağları göstermektedir. Her bir atomun 4 valans elektronu diğerinin 4 valans elektronuyla bağ yapar. Böylelikle her bir atomun dış yörüngesinde 8 elektron olur (Tewksbury 1995).



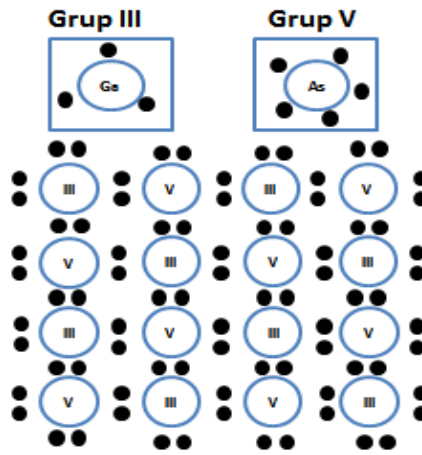
Şekil 2.15. IV. Grup elemental yarıiletkenin bağ oluşumu

Ayrıca bu gruptaki yarıiletkenler, sadece tek tip 4. Grup elementlerinin biriyle elde edildiği gibi aynı zamanda iki veya daha fazla 4. grup elementinden de elde edilebilir. Örneğin silikon karbit (SiC) yüksek sıcaklık uygulamaları için araştırılmaktadır (Tewksbury 1995).

b. Grup III-V yarıiletken bileşikleri

III-V yarıiletkenleri, optoelektronik uygulamalar için oldukça önemlidir ve gittikçe de önem kazanmaktadır. Ayrıca, bu yarıiletkenler, özellikle kablosuz haberleşme alanındaki elektronik uygulamalarda, silikon yarıiletkenlerden daha yüksek hıza sahip

olduğundan, büyük bir potansiyeli haizdir. III-V yarıiletkenleri, III. grup elementlerinden bir A elementi ile V. grup elementlerinden bir B elementinin üzerinde temellenir. Her III. grup atomu, V. grup atomlarıyla 4 bağ ve her V. grup elementleri, III. grup elementleriyle 4 bağ yapar. Bağlar, her atomun 8 valans elektronu olacak şekilde paylaşılır. Bağların büyük kısmı kovalenttir, fakat valans yüklerinin V. grup atomlarından III. grup atomlarına değişimi, kristali iyonik bağa doğru kaydırır (Tewksbury 1995). Şekil 2.16'da III-V grubu yarıiletkenlerinden GaAs'ın atomlarının bağ yapısı iki boyutlu olarak gösterilmiştir.

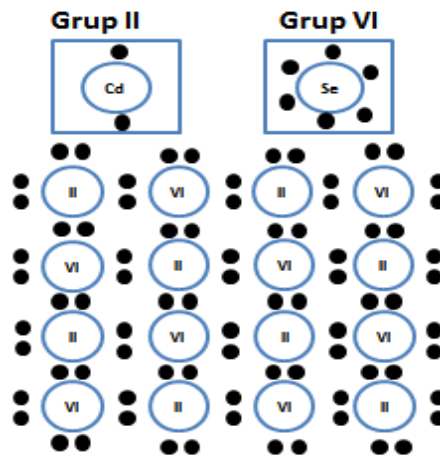


Şekil 2.16. Grup III-V yarıiletken bileşiklerinin bağ yapısı

GaAs, III-V yarıiletkenlerinin en yaygın bilinen örneğidir. GaAs hem yüksek hız elektroniğinde hem de optoelektronik devrelerde kullanılır. Optoelektronikte, çeşitli yeni aygıt yapılarını başarmak ve yeni optik dalga boyları kurmak için üçlü ve dördü III-V yarıiletkenlerinin avantajları kullanılmaktadır. Üçlü ve dördü III-V yarıiletkenlerinin bant aralığı ayarlanabilir olmasından dolayı gelen ışığı seçen, istenilen dalga boylarına izin verebilen optoelektronik aygıtlar tasarlanabilmektedir. Tek elementli yarıiletkenlerde stokiometri çok önemli olmamasına karşın, III-V yarıiletken kristalin büyümesi boyunca çok iyi stokiometri kontrolü gerekir. Örneğin her Ga atomu, Ga atomu üzerine gelmelidir yoksa tersinde kusurlar meydana gelir. Bu ve bunun gibi diğer sebeplerden dolayı, yüksek kalitede III-V yarıiletken kristallerini büyütme, Si gibi elemental kristalleri büyütmeğe daha zordur (Tewksbury 1995).

c. Grup II-VI yarıiletken bileşikler

Kimyasal formülü AB olan bir yarıiletken bileşikte A iki valanslı, B altı valanslı ise bu bileşiğe II-VI bileşiği denir (Şekil 2.17). Periyodik cetvelin II. grup elementleri olan Zn, Cd, Hg ve VI. grup elementleri olan O, S, Se ve Te ile 12 adet ikili bileşik oluştururlar ki bu bileşikler Çizelge 2.1’de verilmiştir. Ayrıca bu elementlerle üçlü, dörtlü hatta beşli bileşikler de oluşturmak mümkündür. Bu bileşiklerde bağlanma iyonik veya kovalent olabilir. Bu gruba ait materyaller, iki önemli sebepten dolayı ilgi çekmektedir. Birincisi; gelişmiş optoelektronik aletlerin yapımı için son derece uygun olmaları, ikincisi ise; elde edilmelerinde kullanılan hızlı ve kolay tekniklerin mevcut olmasıdır. II-VI bileşik yarıiletkenleri, geniş yasak enerji aralığından dolayı elektromanyetik dalga spektrumunun mavi ve morötesi bölgesinde LED yapımı için uygun malzemer olarak kabul edilmektedirler (Tewksbury 1995).



Şekil 2.17. Grup II-VI Yarıiletken bileşiklerinin bağ yapısı

Yasak enerji aralığı 1,8 - 4 eV arasında olan bu bileşikler, kızılötesi dedektörler, güneş pilleri, lazer yapımı ve çeşitli diyotlar gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar. II-VI yarıiletkenlerinin ucuz ve daha basit yöntemlerle elde edilmeleri, film haline getirilebilmeleri ve tek kristal olarak büyütülebilmeleri, bu bileşiklere olan ilgiyi daha da artırmaktadır. Bu yarıiletkenlerin değişik oranlarda büyütülmeleri ve istenilen yasak enerji aralığına sahip bileşikler olarak elde edilmeleri mümkündür (Tewksbury 1995).

Çizelge 2.1. Grup II-VI Yarıiletken Bileşikleri (Çolak 2010)

Grup VI A→				
Grup II B↓	O	S	Se	Te
Zn	ZnO	ZnS	ZnSe	ZnTe
Cd	CdO	CdS	CdSe	CdTe
Hg	HgO	HgS	HgSe	HgTe

II-VI bileşikleri, kübik (sphalerite), hekzagonal (würtzit) ya da kaya tuzu (sodyum klorür) yapısında kristalleşir, fakat çoğu würtzit kristal yapısına sahiptir. Würtzit kristal yapısının birim hücresi dört atom içermekte olup bunların ikisi anyon diğer ikisi katyondur (Grzanka *et al.* 2006).

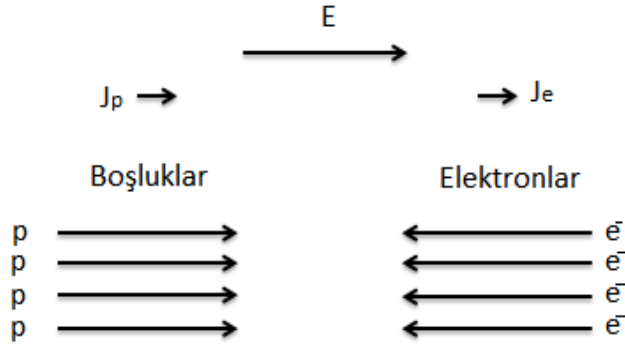
d. Grup IV-VI yarıiletken bileşikleri

Genelde IV. grup elementlerden Pb ve Sn ile VI. grup elementleri olan S, Se, Te ve O'nun yaptığı bileşikler, IV-VI yarıiletken bileşikler olarak adlandırılır. Yasak enerji aralıkları 0,40 eV'dan daha küçük olan PbS, PbSe ve PbTe yarıiletken filmleri epitaksiyel büyüme ile IR dedektörlerde, IR fotoğraflarda ve termoelektrik jeneratörlerde kullanılırlar. Kalaylı bileşiklerden SnO₂ ve SnS filmleri ise en yaygın olarak kullanılanlardır. Atmosferik ortamda kimyasal olarak kararlı oksit filmlerden biri olan SnO₂ materyali, güneş pillerinde pencere materyali olarak kullanıldığı gibi, aşağıda verildiği üzere daha birçok alanda yaygın olarak kullanılır (Korkmaz 1994).

2.1.5.c. Yarıiletkenlerde elektriksel iletkenliğin sıcaklık ile değişimi

Elektriksel iletkenliğin anlaşılması yarıiletkenlerde önemli bir husustur. Yarıiletkenlerde elektronlar ve boşlukların her ikisi birden elektriksel iletkenliğe katkıda bulunurlar. Yarıiletkenlerde her elektron-boşluk çiftinin meydana gelmesi iki tane yük taşıyıcısının ortaya çıkması demektir. Bunlardan biri hareket yeteneği μ_e olan negatif yüklü bir taşıyıcı (serbest elektron), diğeri de hareket yeteneği μ_p olan pozitif yüklü bir taşıyıcı

(boşluk)'tur. Bu tanecikler E elektriksel alanın etkisi altında, aynı doğrultuda fakat ters yönde hareket ederler. Bunların yükleri de birbirinin tersi olduğundan, iletecekleri akımlar aynı yönde olur. Bu durum Şekil 2.18'de gösterilmiştir (Burada E, elektrik alanını, J akım yoğunluğunu göstermektedir).



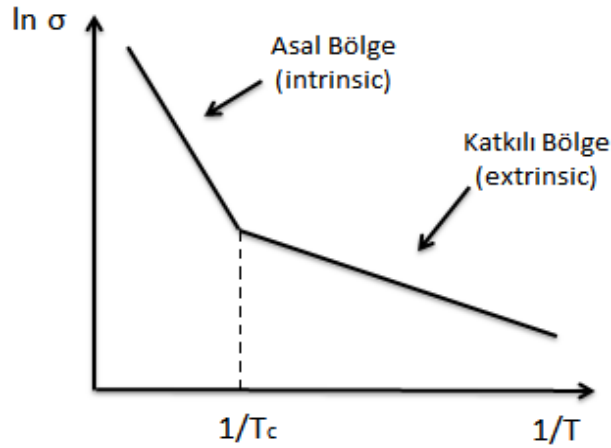
Şekil 2.18. Bir elektrik alanda elektron ve boşlukların sürüklenişi (Çolak 2010)

Yarıiletkenlerde iletkenliğin sıcaklığın tersine göre değişimi Şekil 2.19'da gösterilmiştir. Bu şekil, sıcaklığa bağlı olarak incelenirse iki durum ile karşılaşılır:

a) Oda sıcaklığından düşük sıcaklıklarda katkı atomları hemen iyonlaşır. Bu durumda elektronlar, donör enerji seviyesinden iletim bandına veya valans bandından akseptör enerji seviyelerine geçerler. Bu nedenle elektriksel iletkenlikteki artış, katkı atomlarından kaynaklanmaktadır ve düşük sıcaklıklardan kritik sıcaklığa (T_c) kadar olan bu bölge katkılı (extrinsic) bölge olarak adlandırılır. Sıcaklığın daha da artmasıyla donör enerji seviyelerindeki elektronlar tükenebilirler veya akseptör enerji seviyeleri elektrona doyabilirler. Bu durumda elektriksel iletkenlikte durgunluk dönemi başlar. Yani elektriksel iletkenlik sıcaklığa karşı duyarsızlaşır. Bu sıcaklık kritik sıcaklık veya T_c sıcaklığı olarak adlandırılır.

b) T_c kritik sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda ise, katkı atomları tamamen iyonlaşır, elektronlar yeterli ısı enerjisi nedeniyle valans bandından iletim bandına geçerler. Bu nedenle elektriksel iletkenlik, iletim bandına geçen elektronlar ve bu elektronların valans bandında bıraktıkları boşluklarla sağlanır. T_c sıcaklığından yüksek

sıcaklıklardaki bu bölgeye öz (intrinsic) bölge adı verilir. Ayrıca grafikten iki bölgenin eğimleri bulunarak asal (öz) yarıiletkenler için E_g , katkılı yarıiletkenler için E_k (katkı atomlarının enerji seviyesi) hesaplanabilir (Yacobi 2002).



Şekil 2.19. Yarıiletkenlerde elektriksel iletkenliğin sıcaklığın tersine göre ($1/T$) değişimi (Çolak 2010)

2.2. Deneylerde Kullanılan Ana Kimyasal Malzemeler ve Özellikleri

Deneylerin yapılmasında kullanılan ana kimyasal malzemeler ve bazı özellikleri aşağıda verilmiştir. Bu malzemeler; kalay oksit (SnO_2), antimon (Sb) ve flordur (F). Deneylerde kullanılan bu malzemeler her biri bir elementle bileşik oluşturmuş durumdadır. SnO_2 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'dan, Sb elementi SbCl_3 bileşiğinden, F elementi NH_4F bileşiğinden elde edilmiştir. Kalay oksidin anlaşılması için evvela onun oksitlenmemiş hali olan kalaydan bahsedilecek, daha sonra kalay okside ve akabinde Sb ve F'ye geçilecektir.

2.2.1. Kalay elementi (Sn)

Kalay, eski zamanlardan beri bilinen bir elementtir. Milattan önce 2000 yıllarında orta doğuda kalayın, sınırlı da olsa kullanıldığı bilinmektedir. O tarihlerde kullanılan kalayın kaynağı, İran ve Kafkasya olduğu tahmin edilmektedir. O zamanlar ve sonrasında kullanıldığı gibi günümüzde de kalay birçok alanda kullanılmaktadır.

Kalay, periyodik cetvelin atom numarası 50 olan elementidir. Simgesi Sn olup, Latince *stannum*'dan gelir. Kalay elementi, periyodik tabloda C, Si, Ge ve Pb elementleri ile birlikte 4. grupta yer alır. Kalay, esasen SnO_2 (kalay oksit) ve $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (*stannit*) madeninde bulunur. Gümüş beyaz renkli, yumuşak, işlenebilir (dövülebilir) ve sünek bir metaldir. Yumuşak olması sebebiyle kolayca tel ve levha haline getirilebilir. Oda sıcaklığında dövülebilir olmasına karşın ısıtıldığında kırılmanlaşır. Kuvvetli asitlerden, alkali metallerden ve asit tuzlarından etkilenir. Havada ısıtıldığında SnO_2 meydana gelir. Klor ve oksijenle birleşerek seyreltik asitlerden hidrojeni uzaklaştırma görevi görür. Metalik kalaya, 100°C 'den yüksek sıcaklıklarda halojenler ve hidrojen sülfür etki eder. Kalayın 10 adet kararlı ve doğada bulunan, 21 adet ise yapay ve radyoaktif izotopu vardır. Kalay, kovalent ve metalik bağ arasında bir sınır elementi olup normal basınç altında iki allotropik forma sahiptir. $286,2\text{ K}$ 'in altında elmas yapıda olup gri görünümlüdür ki bu kalay, $\alpha\text{-Sn}$ olarak adlandırılır. Bu sıcaklığın üstünde ise, beyaz (gümüşümsü) görünümlü ve tetragonal yapıdadır ki $\beta\text{-Sn}$ olarak adlandırılır. Bu iki forma ilave olarak 434 K - $504,97\text{ K}$ arasında bir γ formunun olduğuna inanılmaktadır (Düzgün 1985). Aşağıda kalay elementinin katı formu verilmiştir.



Şekil 2.20. Kalay kristalinin katı hali

Özelliklerinden yukarıda bahsedilen kalay; gıda sektöründen otomotiv sektörüne, hediyelik eşya yapımından tümleşik (entegre) devrelere kadar uzanan birçok alanda karşımıza çıkmaktadır. Örneğin; parlak, yumuşak ve kolayca işlenebilir olması nedeniyle, dekoratif ve hediyelik eşya yapımında çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Havada kolaylıkla okside olmaması ve yüksek korozyon direncine sahip olması

sebebiyle, diğer metallerin (korozyondan korumak amacıyla) kaplamasında kullanılır. Diğer taraftan zehirli olmamasından dolayı, yiyeceklerin saklanma ve depolanma sürecinde ve elektronik sektöründe (özellikle entegre devrelerde kullanılan elemanların birleştirilmesinde ki bu lehimlemedir) geniş bir kullanıma sahiptir. Yüksek aşınma direnci ve yağlayıcı özelliğinden dolayı hareket halindeki tüm parçalarda sürtünmeden kaynaklanan problemleri azaltmak amacıyla yatak malzemesi olarak da kullanılır.

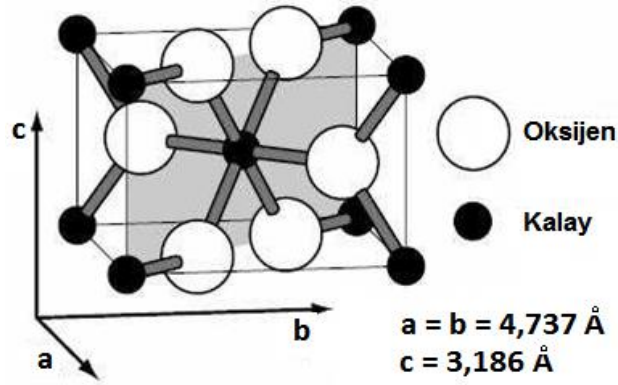
2.2.2. Kalay oksit (SnO_2)

Kalay oksit (TO), formülü SnO_2 olan inorganik bir bileşiktir. Kalay oksitin mineral formu *kasiterit* diye isimlendirilir, bu kalayın ana madeni olarak kabul edilir ve kalayın kimyasında bulunan en önemli ham maddedir. Ayrıca bu ham madde renksiz ve diamanyetik katı bir amfoterdir (bazen asit, bazen baz gibi davranır). Kalay oksit, madde olarak kokusuz ve toz haldedir (Kuhlmann 2004). Yüksek kimyasal ve mekanik dayanıklılığa sahip, saydam bir malzemedir. Çizelge 2.2’de SnO_2 ’nin temel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.2. Kalay oksitin temel özellikleri

Kalay oksitin bazı özellikleri	
Moleküler formülü	SnO_2
Moleküler ağırlık	150,71 g/mol
Yoğunluğu	6,95 g/cm ³
Erime noktası	1630 °C
Kaynama noktası	1800 °C-1900 °C
Kristal yapısı	Tetragonal(rutile)
Bant aralığı	3,5-4,2 eV
Görünümü	Beyaz ya da gri
Mineral ismi	Cassiterite
Latis parametreleri (nm)	a= b= 0,474 c= 0,319
Kırılma indisi (n)	2,006

SnO_2 , geniş bant aralığına sahip n-tipi bir yarıiletkenidir. Tetragonal rutil yapıda olan kalay oksidin kafes yapısı, 2 kalay ve 4 oksijen atomu içermektedir. Kalay atomu düzgün oktahedranların köşelerindeki 6 oksijen atomunun merkezindedir. Her oksijen atomu eşkenar üçgenin köşelerindeki 3 kalay atomu tarafından çevrelenmiştir (Mol 2003). O-O mesafesi 4,6646 Å ve O-Sn mesafesi 3,7662 Å dur. Latis parametreleri $a=b=4,738$ Å ve $c=3,187$ Å dur. Şekil 2.21’de, kalay oksidin kafes yapısı gösterilmiştir (Sinner-Hettenbach 2000).



Şekil 2.21. Kalay oksit kristal yapısı (Sinner-Hettenbach 2000)

Tamamen stokiyometrik kalay oksit yalıtkandır, ancak kafes yapısının mükemmel olmayışı ve oksijen boşluklarının bulunmasından dolayı iletkenlik özelliği kazanabilir. Kalay oksit iletkenliği, mükemmel olmayan kafes yapısından dolayı çeşitli elementlerin katkılanmasıyla artırılabilir (yarıiletken özelliği). Bu katkılanan elementler In, Nb, Sb, F gibi elementlerdir (Alaf 2007).

Kalay oksit, düşük maliyeti ve atmosferik şartlara karşı uygunluğundan dolayı çokça tercih edilen bir materyaldir. Yüksek optik geçirgenlik, düşük elektiksel öz direnç, kızılötesi ışınlar için yüksek yansıtıcılık, yüksek mekanik sertlik ve iyi çevresel kararlılık en belirgin özelliklerindendir. Kalay oksit (özellikle film formunda elde edildiğinde), elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki yüksek optik geçirgenliğe sahiptir. Bunun nedeni, 3,0–4,5 eV gibi geniş bir bant aralığı enerjilerinin mevcut olmasından kaynaklanmaktadır. Geçirgenlik, serbest elektronların

absorbsiyonundan dolayı, taşıyıcıların artmasıyla birlikte azalır. Yaklaşık 8 mikron dalga boyu üzerinde ise kalay oksit, yüksek miktarda yansıtıcıdır. Bu yüksek kızılötesi yansıtıcılık iletkenlik bandındaki foton ve elektronların etkileşimiyle ilgilidir ve bu da kaplamanın direkt olarak iletkenliğini etkiler. Özetle; Kalay oksit, optik geçirgenliği yaklaşık %90 civarında olan, kızıl ötesi yansıtıcılığı %90'nın üzerine çıkan ve yüksek iletkenliğe sahip bir malzemedir (Mol 2003).

İyi optik geçirgenlik ve yüksek elektriksel iletkenliği ile bilim ve teknolojiye geniş bir uygulama alanına, özellikle de optoelektronik uygulamalar için önemli bir bileşen olma özelliğine sahiptir. Bu özelliğinden dolayı elektronikte ve optiksel olarak aktif olan bölgedeki fotonları engellemeksizin yapılmaya gereksinim duyulan elektriksel kontaklarda kullanılır. Ayrıca elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesinde yüksek oranda gelen elektromanyetik radyasyonu yansıtma özelliğine sahip olmasından dolayı, iletkenlik bandında serbest halde bulunan elektronlar ve gelen elektromanyetik dalganın etkileşimi açısından son derece önem arz etmektedir. Kalay oksit, bu özellikleriyle araştırılmaya ve farklı teknolojilerde kullanılmaya layık bir malzeme olarak kendini ortaya koymaktadır. Bu yüzden, eskiden beri çoğu araştırmacının ilgi odağı olmuştur. Daha kapsamlı olarak SnO_2 'nin kullanım alanları aşağıdaki gibi verilebilir;

- Li iyon piller
- Gaz sensörleri
- Güneş hücreleri
- Mimari camlar (kızıl ötesi yansıtıcı olarak)
- Uçak camları (ısıtıcı elaman olarak)
- Elektroluminesans ışık ve göstergeleri (geçirgen elektrot olarak)
- Cam konteynırlar (koruyucu ve aşınma dirençli kaplama olarak)

Kalay oksit, kimyasal kararlılığı ve yarıiletken özelliğinden dolayı gaz sensörleri eldesinde tercih edilir. Geçirgen ve iletken özelliğinden dolayı ise amorf Si güneş hücrelerinde, flor katkılanmış kalay oksit, sıklıkla üst elektrot olarak kullanılır. Uçak pencerelerinde kullanılmasının nedeni ise pencerenin üzerine uygulanan ince kalay

oksit filmi buhar veya buzu buharlaştırarak uzaklaştırma görevi görmesidir (Alaf 2007).

2.2.3. Antimon (Sb)

Antimon, atom ağırlığı 121,76 g, atom numarası 51 olan, 630°C'de eriyen, 1380°C'de kaynayan, çekiçle işlenemeyen, mavimsi beyaz renkte ve Sb simgesiyle gösterilen bir elementtir. Doğada, mineraller halinde bulunan ve çok eskiden beri bilinen antimonun yoğunluğu 4,6 g/cm³'tür. Periyodik cetvelde 5A grubunda yer alır. En çok bilinen ve en kararlı olan antimon, kristal halinde olup kırılgan, gümüş rengindedir. Bu çalışmada, SbCl₃'ten elde edilen antimon, yapısı katkılanmaya müsait olan kalay okside, fiziksel özelliklerini değiştirmek amacıyla katkı maddesi olarak ilave edilmek için kullanılmıştır. Böylece Sb atomlarının katkılanmasıyla latisteki bazı Sn⁺⁴ iyonlarıyla yaklaşık aynı iyonik çapa sahip Sb⁺⁵ iyonlarının yer değiştirilmesi sağlanmakta ve elektriksel özellikler bu sayede değiştirilebilmektedir (Ravichandran *et al.* 2009a; Ravichandran *et al.* 2009b).

2.2.4. Flor (F)

Flor, atom numarası 9, atom ağırlığı 19 g/mol ve yoğunluğu 1,265 g/cm³ olan, kokusu ozonu andıran, kahverengimsi sarı renge sahip olan halojenler grubunun ilk elementidir. En önemli minerali fluorit veya florspati denilen CaF₂'dir. Florun saf olarak eldesi, 1/2 oranında sıcak, erimiş KF (potasyum flor) ve HF (hidrojen flor) bileşiklerinin elektrolizi ile gerçekleşir. Flor, en reaktif element olup O₂ ve asal gazlar dâhil tüm elementlerle tepkimeye girer. Fazla reaktif olmasının nedeni F-F bağının kolay kopmasıdır. Sadece -1 oksidasyon sayısına sahiptir, yani tek bağ yapabilir. Fakat ortaklanmamış elektronları sayesinde metallerle köprülü bileşikler yapabilir (Anonim 2013a). Kalay okside flor katkılanarak elde edilen ince filmler (FTO), florun iyi özelliklerinden dolayı genelde güneş pillerinde üst elektrot olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada da NH₄F bileşiğinden elde edilen flor, antimonla birlikte, kalay okside katkı maddesi olarak, katkılı ince filmler elde etmek amacıyla kullanılmıştır. Yine burada florun

katkılanmasıyla F^{-1} iyonlarıyla yaklaşık aynı yarıçapa sahip O^{-2} iyonlarıyla değiştirilerek kalay oksidin fiziksel özellikleri değiştirilebilmektedir (Ravichandran *et al.* 2009a; Ravichandran *et al.* 2009b).

2.3. Yarıiletken İnce Filmler

Günümüzde katıhal fiziğinin en fazla araştırılan konuları arasında ince film teknolojisi ve bu ince filmlerin karakterizasyonu gelmektedir. İnce filmler; detektörler, güneş pilleri, optiksel kütüphane bellekleri, görüntülü aletlerde, ekran gibi her türlü elektronik devre ve aygıtlarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu aygıt ve sistemlerin daha verimli çalışması için bilimsel çalışmalar tüm hızıyla devam etmektedir. Bu çalışma ile bu tür çalışmalara katkı sağlamak amaçlanmaktadır.

2.3.1. Yarıiletken ince filmlerin oluşumu

İnce filmler, altlık olarak katı bir malzeme üzerine atomik, moleküler ya da iyonik türlerin yoğunlaştırılmasının kontrol edilerek, hem doğrudan bir fiziksel işlemle, hem de bir kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyonlarla oluşturulur. Yalnız başına atomik, moleküler ya da iyonik durumlar, hem buharlaştırma hem de sıvı formunda oluşturulabilirler. İnce filmler oluşurken, bunu oluşturan maddelerin özellikleri ile ince filmler elde edildikten sonraki özellikleri arasında sapmalar görülür. İnce filmlerin oluşumu, çekirdek büyütme işlemi şeklinde gerçekleşir. Genel olarak çeşitli deneylerle ve teorik çalışmalarla elde edilen büyütme işlemlerinde meydana gelen olaylar, yapılmaya çalışılan işlemler aşağıdaki gibi sıralanabilir;

❖ Altlık ile etkileşecek olan madde, hız bileşenlerini altlığa yaklaştıkça normale düşürür (çarpışma enerjisinin çok yüksek olmaması sağlanır) ve bu maddeler fiziksel olarak altlık yüzeyinde soğutulurlar.

❖ Soğurulmuş materyaller, başlangıçta altlık ile ısısal dengede değildirler ve altlığın yüzeyine doğru hareket ederler. Bu işlem sırasında birçoğu birbirleriyle etkileşime girer. Bu düzenlenme daha büyük kümeleri oluşturur.

❖ Kümeler ya da çekirdek olarak isimlendirilen düzenlenme, termodinamik olarak kararlı değildir ve depolama parametrelerine bağlı olarak bir zaman sonra yüzeyden ayrılma eğilimindedir. Şayet katkılama parametrelerine bağlı olarak böyle bir küme yüzeyden ayrılmaya başlamadan soğurulmuş türler ile çarpışma yaparsa, kümenin büyüklüğü artmaya başlar. Belirli bir kritik büyüklüğe ulaştıktan sonra küme termodinamik olarak kararlı olmaya başlar. Kararlı, kimyasal olarak soğurulmuş kritik büyüklüklü çekirdek oluşumunu içeren bu basamağın ismi, çekirdek evresi olarak adlandırılır.

❖ Kritik çekirdek, çekirdek doyma yoğunluğuna ulaşınca sayısı kadar, büyüklüğü bakımından da büyür. Çekirdek yoğunluğu ve ortalama çekirdek büyüklüğü; türlere etki eden enerji, etkinin oranı, soğurma aktivasyon enerjisi, ayrılma, ısısal difüzyon, sıcaklık ve altyapının kimyasal doğası gibi parametrelere bağlıdır. Bir çekirdek, hem altlık yüzeyine paralel olarak soğurulmuş türlerin difüzyonuyla büyütüldüğü gibi hem de altlığa dik olarak direk çarpışan türlerin etkileşmesi ile de büyütülür. Buna rağmen, genellikle bu evredeki yanal (paralel) büyüme oranı dik olan büyümeden daha yüksektir. Bu büyütülmüş çekirdekler adalar olarak adlandırılır.

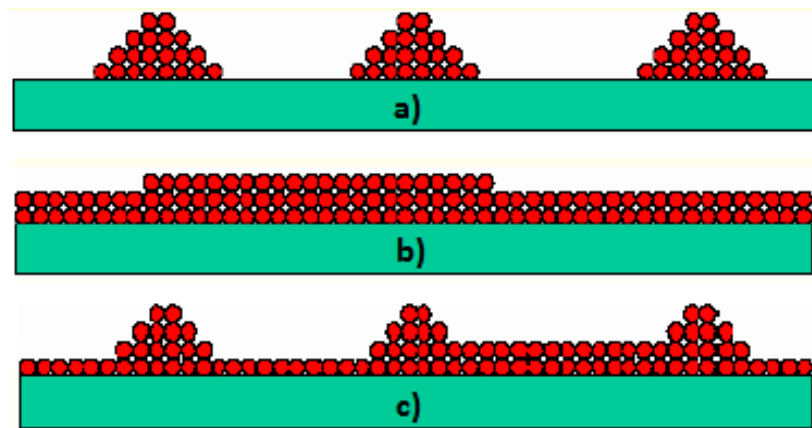
❖ Film oluşumu için bundan sonraki evre birleşme evresidir. Bu evre, küçük adaların birbirleriyle yüzey alanını küçültmek üzere birleşmeye çalıştıkları evredir. Büyük adaları oluşturma eğilimi "topluluk" olarak adlandırılır ve topluluk soğurulmuş türlerin yüzeydeki mobilitesini iyileştirir. Örnek olarak altlık sıcaklığını artırarak bu iyileştirme sağlanabilir. Bazı durumlarda yeni çekirdeğin oluşumu, bir birleşme sonucu temiz bir alanda meydana gelebilir.

❖ Daha büyük adalar, kaplanmamış altlıkların delikleriyle ve kanalların ayrılmasıyla birlikte büyür. Bu evredeki filmlerin yapısı tümüyle sürekli film deliklerinin ve

kanalların doldurulması şartıyla sürekli olmayan ada tiplerinden gözenekli ağ tiplerine kadar değişir (Tek 2011).

Özetle, ince filmlerin altlık üzerinde çekirdeklenme ve büyüme işlemi, yoğunlaştırma, atomik tepkime, iyonik ve moleküler şekillerdeki büyüme işlemlerine bağlıdır. Böyle bir maddenin yapısal, kimyasal, metalürjik ve fiziksel özellikleri birçok büyüme parametresine ve film kalınlığına güçlü bir şekilde bağlıdır. Basit olarak düşük maliyetinden dolayı kalın film teknikleri, ince film teknolojisine göre oldukça cazip edicidir. Ancak, atomik boyutta meydana gelen rastgele çekirdeklenme ve büyüme işlemi ince filmlere yeni ve egzotik özellikler kazandırmaktadır. Bu özellikler birçok büyütme parametresi değiştirilerek kolayca kontrol edilebilir, yeniden üretilebilir.

İnce film büyütme; altlık yüzeyinin termodinamik parametrelerine, başlangıçtaki çekirdeğe ve büyütme evrelerine bağlı olarak adacık (island) tipi, tabaka (layer) tipi, karışık (Stranski-Krastanov) tip olarak üç grupta sınıflandırılabilir (Chopra and Kaur 1983). Bu evreler, Şekil 2.22’de gösterilmiş, atomların büyüme esnasında nasıl dizildiği resmedilmiştir. Hemen hemen bütün pratik durumlarda, büyütme işlemi, ada oluşumunu meydana getirerek ortaya çıkmaktadır.



Şekil 2.22. İnce film büyütme işlemleri a) adacık büyüme b) tabaka büyüme c) karışık büyüme (Karaağaç 2010)

Özel durumların dışında kristalografik düzenlenim ve farklı adaların topografiksel

ayrıntıları rastgele dağıtılmıştır. Böylece büyütme esnasında adaların birbirine temas etmesi, geometriksel şekillenimlerin ve kristalografik düzenlenmelerin yanlış eşleşmesinden dolayı tane sınırları, çeşitli nokta ve çizgi bozuklukları oluşur. Eğer taneler rastgele düzenlenirlerse, bir halka tipi kırınım örneği gösterir ve buna polikristal denir. Ancak, eğer tane genişliği 20 Å'dan küçükse, bu filmlerin kırınım desenleri halo tipi (ışık halkası) olan çok fazla düzensiz yani amorf (kristal olmayan) yapıya benzer. Eğer farklı adaların düzenlenmeleri uygun tek kristalli altlık üzerinde özel katkılama içererek aynen devam ediyorsa, bu filmin bir tek kristali içermeyeceğine dikkat edilmelidir. Bunun yanında tek kristal filmini oluşturan taneler birbirlerine paralel olarak yerleşirler ve birbirlerine düşük açılı tane sınırlarıyla bağlanırlar. Bu filmlerin kırınım desenleri tek kristalin kırınım deseniyle benzerdir ve epitaksiyel/tek-kristal film olarak adlandırılır (Akaltun 2006).

Tane sınırları yanında, epitaksiyel filmlerde ayrılma hattı, istifleme hatası, mikro çiftler ve çift sınırlar, çoklu-yer alan sınırlar (multiple-positioning boundaries) ve nokta hatalarının toplamından oluşmuş önemsiz hatalar (örneğin ayrılma halkaları, istifleme hatası, tetrahedral ve küçük nokta hataları) gibi diğer yapısal bozukluklar mevcuttur. İstifleme hatası ve çift sınırlar gibi çeşitli bozukluklar aşağı yukarı polikristallerde de oluşmaktadır. İnce filmde boşlukların artmasına neden olabilecek diğer mekanizmalar aşağıda sıralanmıştır;

- Altlık - film yapısının uygun olmaması
- İnce filmin doğasında olan büyük gerilimler
- Filmin altlık yüzeyine kadar boşlukların devam etmesi (Akaltun 2006)

2.3.2. İnce film teknolojisi ve önemi

Yüzyıllar önce soy metallerin ince filmlerinin cam ve seramik üzerine dekorasyon olarak kullanılmış olması, 1940'lı yıllardan itibaren yarıiletken ince film teknolojisi üzerine olan ilginin günümüzde de popüler olmasını sağlamıştır. Özellikle son yıllarda teknolojik ve bilimsel araştırmalarda önemli bir yer tutan yarıiletken ince filmler,

bütün dünya çapında temel bir araştırma alanı olarak gelişmektedir (Bilgin 2003).

Kaplamanın önemi ve endüstri için yeni malzemelerin sentezi, ince film işleme teknolojisinde büyük ve önemli bir artışa neden olmaktadır. Şu anda bu gelişmeler, mikroelektronik, optik ve nanoteknolojideki bilimsel ve teknolojik patlamalarla büyük bir alanda ilerlemektedir. Kalınlığı 1 ile 10 μm arasında değişen kalınlılardaki filmler için yapı ve işlem teknolojisi çok sayıdaki üretim alanı için önemlidir. Bu üretim alanları, ısıya dayanıklı malzeme kaplama işlemleri ve korumalı giyimler, malzemelerin ömür süresinin artırılması, atmosfer basıncına ve ısıya karşı malzemelerin korunması, güneş pilleri, optik ve elektronik devreler, bilgisayarlarda hafıza bölümleri gibi alanlardır (Eckertova 1986).

Çağımızda, ince film malzemelerindeki ve gereçlerindeki hızlı değişim; yeni işlemlerin, malzemelerin ve teknolojilerin gelişimi için yeni fırsatlar oluşturmaktadır. Bu yüzden, çeşitli uygulamalardaki ince film performans ve mikro yapısı ile ilgili temel fiziksel ve kimyasal özelliklerin önceden bilinen özelliklerini geliştirmek ve bu alandaki ilerlemeyi artırmak için birçok deney yapılmış ve model sistemler geliştirilmiştir. Bu model sistemler, çekirdeklenme ve gelişim işlemleri, katı hal reaksiyonları, ince film sistemleri ve faz sınırlarının ısısal ve mekanik durağanlıkları gibi alanların araştırılmasını içerir. Deneysel ve teorik incelemelerin birleştirilmiş sonuçları, yeni ince film sistemlerinin geliştirilmesi ile mikro yapı ve performanslarının şekillendirilmesinde bir ön koşuldur (Feist *et al.* 1969).

Son yıllarda ise nanometre büyüklüğünde özellikle ince film formatında yarıiletken yapıda malzeme üretimi kayda değer ilerlemelere sahne olmuştur. Güneş pilleri, süper kapasitörler, fotovoltaiik araçlar ve elektrokromik pencerelerde kullanılan materyalin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kontrolünün sağlanabilirliği yarıiletken ince film ve teknolojisini içeren çalışmalara olan ilgiyi artıran nedenlerden biridir. İnce film formatında nanokristal yarıiletken materyaller, bu materyallerle yapılan malzeme ve araçların karakteristik özelliklerinin artırılmasına imkân verir. Bu tip malzemelerde, materyali oluşturan parçacık sayısının artmasından dolayı katı yapıdan moleküler

yapıya doğru aşamalı bir geçiş gözlenir. Bir yarıiletkenin nanokristal büyüklüğü, yarıiletkenin bant yapısını etkilediği için, yarıiletkeni oluşturan parçacıkların yeterince küçük olması yük taşıyıcılarının kuantum sınırında bulunmasını ve bant yapılarının kesikli enerji seviyelerine ayrışmasına neden olur (Pejova and Grozdanov 2005). Nanometre büyüklüğündeki yarıiletken malzemelerin özelliklerinden biri de, yarıiletkenin sahip olduğu değerlik bandı değerinin artarken, yarıiletkenin nanokristal yarıçapının azalmasıdır.

Özetle, yarıiletken ince film malzemelerinin fotodiyot, transistör, lazer, sensör, güneş pili, gösterim cihazları, optik ulaşım sistemleri, manyetik film, mikroelektronik aygıt, girişim filtresi ve askeri savunma teknikleri gibi birçok alanda uygulamaları vardır. Günlük yaşantımızda hemen hemen her alanda kullandığımız yarıiletken aygıtlar içerisinde önemli bir yere sahip olan ince filmlerin elektriksel, optiksel ve yapısal analizlerinin yapılması bilimsel açıdan son derece önem arz etmektedir.

2.3.3. Yarıiletken ince filmlerin yapısal özellikleri

Yarıiletken ince filmler, yapısal mükemmellik derecelerinin azalmasına bağlı olarak üç ana gruba ayrılırlar. Bunlar; a) Tek katlı (homoepitaksiyel) olarak adlandırılan aynı materyalin tek kristal tabanı üzerine çöktürülen tek kristal filmler, b) Çok katlı (heteroepitaksiyel) olarak adlandırılan farklı materyalin tek kristali üzerine büyütülen tek kristal filmler, c) Cam, kuartz gibi amorf tabanların üzerine çöktürülen polikristal filmlerdir. Polikristal filmler, büyük yüzeyli metal, cam, seramik, grafit gibi tabanlar üzerinde büyütülebilen, elektrik ve optik özelliklerinden dolayı güneş pili, yarıiletken fotodedektörler, diyotlar gibi birçok uygulama alanı olan, basit ve değişik yöntemlerle elde edilebilen yarıiletken malzemelerdir (Sze 1981).

Elde edilen filmlerin kristal yapılarına gelince, genel olarak yarıiletken malzemeler, dört temel kristal yapıdan birisine sahiptirler. Bu kristal yapılar; i) Kübik elmas yapı (Ge ve Si), ii) Çinko blende (sphalerite) yapı (InSb, GaAs, ZnS), iii) Wurtzite yapı (CdS, ZnS), ve iv) Kaya tuzu (NaCl) yapı (PbS, PbTe). Bu kristal yapıların elde

edilmesinde birçok etkenin söz konusu olması mümkündür. Bu etkenlere altlık sıcaklığı, çözelti fazı ve buharlaşma hızı örnek verilebilir. Yukarıda belirtilen i) ve iii) gruplarındaki malzemelerde oldukça yüksek kovalent bağ karakteri gözlenir. Bu karakter, filmlerin oldukça yüksek katılıkta, yüksek kırılgenlıkta ve kristal yüzeylerinin temizken bile kompleks yüzey yapısına sahip olmasına sebep olur. Buhar fazından, ısıtılmamış altlık üzerine yoğunlaşma olması durumunda elmas ve çinko blende tipi yarıiletkenler veya diğer şekilsiz yapılar oluşur. Şekilsiz fazın kararlı olduğu sıcaklık, erime noktasıyla ilgilidir. Bazı filmlerde bu sıcaklık, filmdeki kirlilik seviyesi ile oluşum oranına bağlı olabilmektedir. Malzemenin kristalleştiği yüksek sıcaklıklarda, film güçlü dokuya sahiptir. Bu dokuların nedeni tam bilinmemekte, çekirdeklenme veya filmin gelişimi esnasında oluştuğu düşünülmektedir. Oluşum sıcaklığının veya buhar doygunluğunun değiştirilmesi, film yapısındaki atom sayısını değiştirerek, kristal yapı geometrisinde değişime sebep olmaktadır (Kılınç 2006).

2.3.4. Kalay oksit filmlerin bazı teknolojik uygulamaları

Yukarıda bahsedildiği üzere yarıiletken filmlerin teknolojiye birçok kullanım alanı vardır. Ancak burada konu SnO_2 olduğundan daha çok kalay oksit ince filmler üzerinde durulacaktır. Görünür bölgede yüksek iletkenlik ve yüksek geçirgenlik, kızıl ötesi bölgede yüksek yansıtıcılık, yüksek mekanik sertlik ve iyi çevresel kararlılık kalay oksidin en belirgin özelliklerindendir. Kalay oksidin bu özelliklerinden dolayı pek çok kullanım alanı mevcuttur. Bu kullanım alanları; gaz sensörleri, varistörler, güneş hücreleri için saydam elektrotlar, cam ergitme elektrotları ve optoelektronik cihazlar gibi alanlardır. Özellikle saydam iletken (TCO) olarak görünür bölgede geçirgen olmaları ve aynı zamanda kızılötesi bölgede yüksek miktarda yansıtıcı olmaları enerji dönüşüm materyali olarak kullanılmalarını oldukça yaygınlaştırmaktadır. Örneğin; Güneş pillerinde, yüksek optik geçirgenliği, geniş bant aralığı enerjisi ve iyi elektriksel iletkenliği ile üst elektrot malzemesi olarak tercih edilmektedir. SnO_2 kaplı mimari camlar, görünür ışığın geçmesini sağlarken, iklim şartlarına bağlı olarak binanın içinde ya da dışında ısıyı muhafaza etmeyi sağlarlar. Smart camlar olarak adlandırılan daha bol içerikli mimari camlar, bir voltaj uygulanarak geçirgenliği ve renkleri değiştirebilen

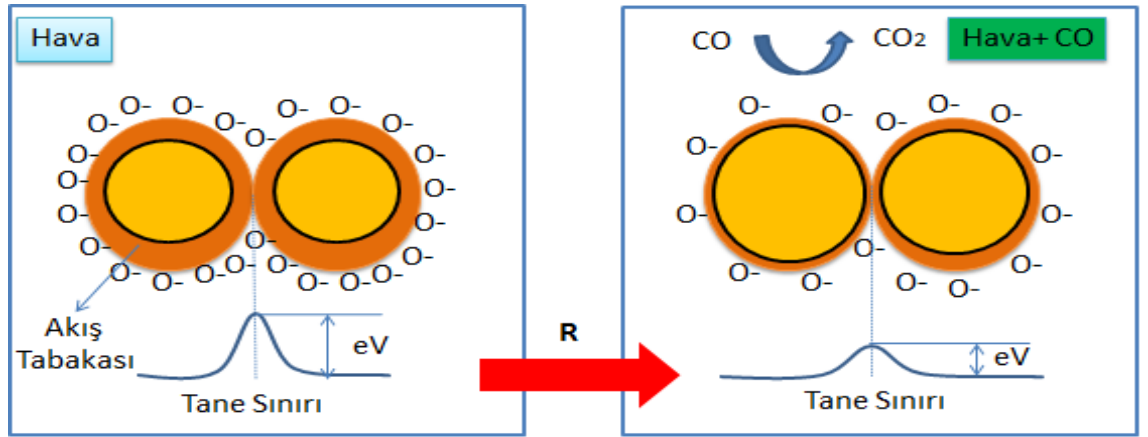
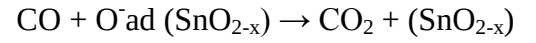
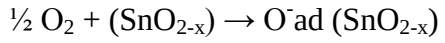
elektrokromik filmlere elektriksel kontak yapılan TCO'lara dayanır. SnO_2 'nin bazı kullanım alanları aşağıda verilmiştir.

2.3.4.a. Gaz sensörleri

Gaz sensörleri ortamdaki zararlı gazları tespit etmek için kullanılan ve yarıiletken malzemeden yapılan aygıtlardır. Gaz sensörleri, yarıiletken metal oksitlerin film şeklinde bir altlık üzerine çöktürülmesi sonucu elde edilir ve farklı kalınlıklarda üretilebilirler (Sberveglieri 1992). Gaz sensörü uygulamalarında ince ya da kalın film formunda kullanılan sensörler oldukça etkin olarak çalışmaktadır. Bu sensörler, küçük boyutlu olma, kolay üretilebilme, düşük maliyetli olma, hafif olma ve düşük güç tüketimi yapma gibi avantajlara sahiptirler. Bu özellikleri elde etmek için birçok yarıiletken, metal oksit (SnO_2 ve ZnO gibi) gaz sensörü üretiminde kullanılmaktadır (Soliman Selim 2000). Bu avantajların yanı sıra yarıiletken metal oksitlerden elde edilen gaz sensörlerinden beklenen özellikler ise, yüksek hassasiyet, düşük çalışma sıcaklığı, yüksek kararlılık, tekrarlanabilirlik ve seçicilik, gazlara karşı hızlı reaksiyon ve hızlı olarak ilk haline dönme ve kararlı ölçüm için düşük dirençtir.

Gaz sensörlerinin çalışma prensibi, ortamdaki gaz miktarına göre yüzeydeki taşıyıcı elektron miktarının değişmesi ve sonucunda elektriksel direnç değişiminin ölçülmesi şeklinde ifade edilmektedir (Korotcenkov and Cho 2012). Bu durum ise yarıiletken oksit ve çevresindeki oksit ya da redükleyici atmosfer ile kimyasal ya da elektronik etkileşimin sonucu oluşturulan değişimin tespiti şeklindedir. Belirtilen etkileşim sonucunda yarıiletken yüzeyinde elektriksel dirençte değişiklik meydana gelir ve ortamdaki gaz tespit edilmiş olur. Çalışma prensibi SnO_2 gaz sensörü için Şekil 2.23'te verilmiş olup yüzeydeki elektriksel direncinin nasıl değiştiği temsil edilmiştir. SnO_2 gaz sensörleri genelde yüksek sıcaklıklarda (400°C gibi) çalışmaktadır. Sensör bu sıcaklığa ısıtıldığında oksijen olmaksızın serbest elektronlar SnO_2 'in tane sınırlarında kolayca hareket ederler. Temiz havada ise oksijen, sahip olduğu elektron afinitesinden dolayı serbest elektronları tutar ve SnO_2 partikülleri üzerinde tane sınırlarında potansiyel bir bariyer oluşturur. Bu potansiyel bariyer elektronların akışını sınırlandırır ve elektriksel

direnci artırır. Eğer sensör CO gibi redükleyici gaza maruz kalırsa, kalay oksit yüzeyinde adsorplanır (yüzeye tutunma) ve CO yüzeyde oksidasyona maruz kalarak CO₂ oluşumuna neden olur. Bunun sonucunda yüzeyde oksijen miktarı azalır. Yüzeyde meydana gelen bu oluşumlardan dolayı potansiyel bariyer azalır ve elektronların daha kolay akmasına neden olur. Böylece elektriksel direnç azalır. Bu direnç değişimi ile sensörün algılama karakteristiği belirlenmektedir. SnO₂ tanesi üzerinde gerçekleşen CO ve oksijen arasındaki reaksiyon aşağıdaki gibidir (Gürbüz 2007).



Şekil 2.23. Kalay oksidin gaz algılama mekanizması

Yarıiletken SnO₂ esaslı gaz sensörleri yanıcı, zehirli ve havayı kirletici gazları ortaya çıkarmada oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kalay oksitin, gaz sensörü uygulamalarında sensörün seçiciliğini, hassasiyetini ve tekrar üretilebilirliğini etkileyen parametreler vardır. Bunlar kristal boyutu, yüzey alanı ve mikro yapıdır. Kalay oksitin tane boyutunun azalması ve yüzey alanının artmasıyla gaz sensörünün hassasiyeti artmaktadır. Bu taneler yaklaşık 2-50 nm yarıçaplarında pora sahip olup porlar mezopor olarak adlandırılmaktadır (Gürbüz 2007).

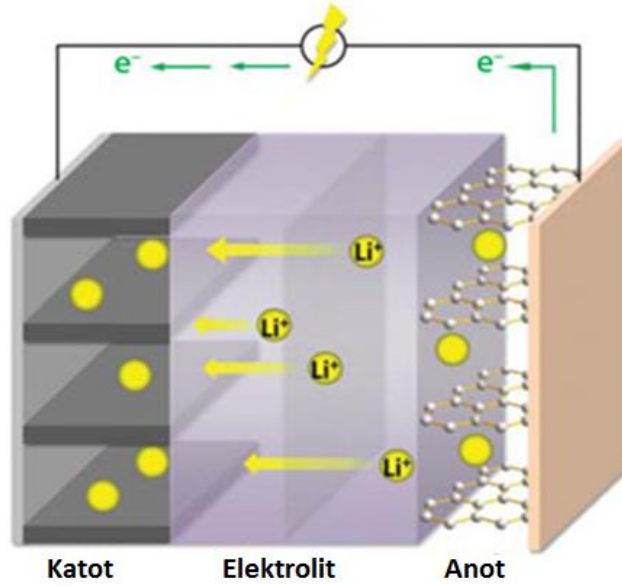
2.3.4.b. Lityum iyon piller

Piller, enerjiyi elektrokimyasal formda biriktiren hücreler olup, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürebilen ve enerji ihtiyacı olan birçok cihazda kullanılan materyallerdir. İki temel tip pil vardır.

Birincil Piller: Bu tür pillerde elektrokimyasal reaksiyon dönüşümlü değildir. Tamamen boşaldıktan sonra tekrar kullanılamaz. Bu nedenle tek kullanımda yüksek enerji yoğunluğu isteyen uygulamalarda tercih edilirler.

İkincil Piller: Elektrokimyasal reaksiyonun dönüşümlü olduğu bu tip piller boşaldıktan sonra tekrar akım vermek suretiyle yeniden şarj edilebilirler. İkincil bir pil türü olan lityum iyon pil ailesi ismini metal anot olan lityumdan almıştır (Alaf 2007).

Temel bir lityum iyon pili bir pozitif elektrottan (anot), bir negatif elektrottan (katot), çözülmüş tuzlar içeren bir elektrolitten (çözelti) ve iki elektrotu birbirinden ayıran bir separatörden meydana gelmektedir. Lityum iyonları, elektrotlar arasında sürekli olarak bir geliş ve gidiş sağlarlar. Tipik bir lityum iyon pil hücresinin şematik gösterimi Şekil 2.24'te verilmiştir. Deşarj süreci boyunca lityum iyonları katottan ayrılarak elektrolit yoluyla separatörden geçer ve anot malzemesi ile bileşik oluştururlar. Benzer şekilde katottan serbest hale geçen elektronlar ise dış bir devre yoluyla anot malzemesi tarafından tutulurlar. Bunun tam tersi durumunda ise şarj süreci meydana gelir. Döngüler esnasında yüksek etkinlik ve uzun çevrim ömrü elde edebilmek için anotta bulunan lityum iyonlarının katot malzemesine herhangi bir zarar vermeden ya da kristal yapıda bir değişiklik gerçekleştirilmeden geçmesi oldukça önemli bir husustur. Bir lityum iyon pil sisteminin tasarımında çok yüksek bir çalışma voltajı elde edebilmek için doğru elektrot çiftlerinin ve elektrolitin seçilmesi büyük önem taşımaktadır (Alaf 2007).



Şekil 2.24. Tipik bir lityum iyon pil hücresinin şematik olarak gösterimi (Anonymous 2013a)

Yarıiletken metal oksitler, lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Fakat çokça tercih edilen kalay oksittir. Lityum iyon pillerde SnO_2 'nin tercih edilmesinin sebebi; geleneksel karbon anot malzemesinin aksine SnO_2 'nin iki kat daha fazla Li^+ iyonu depo edebilmesidir. Bu durum pillerin şarj-depolama kapasitesinde önemli bir artış sağlamaktadır. Bundan dolayıdır ki SnO_2 'nin Li-iyon pil teknolojisinde anot malzemesi olarak kullanımı oldukça önem arz etmektedir (Alaf 2007).

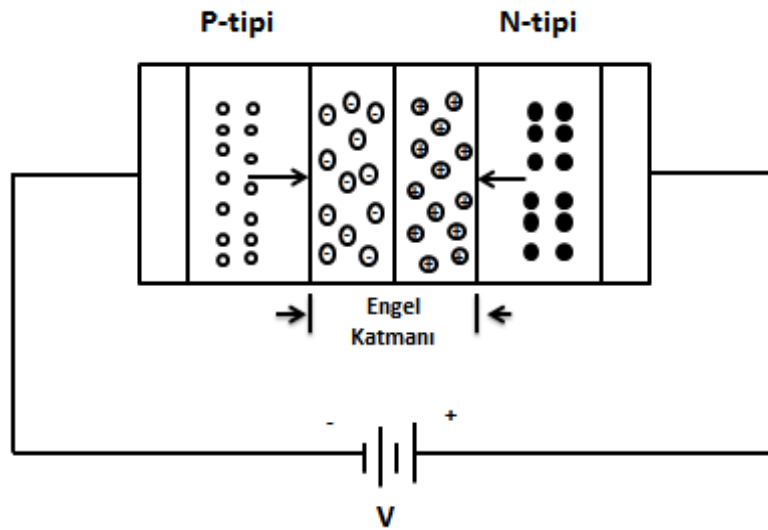
2.3.4.c. Güneş pilleri

Bir güneş pili, güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine çeviren bir p-n eklem diyotudur. Yüksek verime sahip güneş pilleri, ilk kez 1954 yılında difüze edilmiş bir silisyum p-n eklemi kullanılarak geliştirilmiştir. Yarıiletken bir diyot olarak çalışan güneş hücresi, güneş ışığının taşıdığı enerjiyi iç fotoelektrik reaksiyondan faydalanarak doğrudan elektrik enerjisine dönüştürür. Şekil 2.25'teki resim tek kristalden yapılmış bir güneş pilini göstermektedir.



Şekil 2.25. Tek kristalden yapılmış bir güneş pili (Anonymous 2011a)

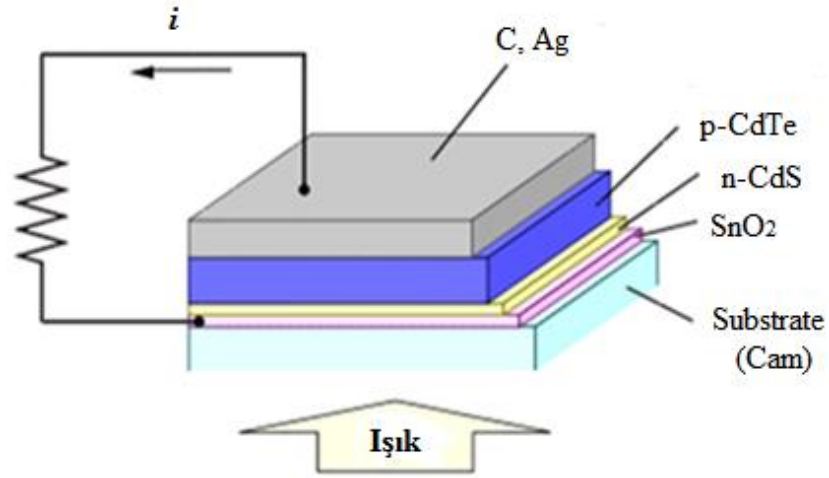
p-n eklem diyotu, yarıiletken materyallerden n-tipi ve p-tipi yarıiletkenlerin birleşmesiyle elde edilirler. Serbest yük taşıyıcısı olarak n-tipi yarıiletkende donör atomlarının fazlalık elektronları, p-tipi yarıiletkende ise alıcı atomlarının elektron eksliğinden kaynaklanan boşluklar vardır. Bu yeni denge hali bir p-n eklemi olarak adlandırılır. Şekil 2.26'da bir p-n eklemi gösterilmiştir. p-n eklemleri elektron akışının sadece bir yönlü akmasına müsaade ederler. Yani p'den n'ye geçmeleri yönünde kuvvet uygularken, ters yöndeki geçişlere izin vermezler. Bundan dolayıdır ki p-n eklemi bir diyot görevi görür.



Şekil 2.26. p-n eklem diyotu

p-n eklemünde akım üretilmesi, p-n eklemine ışığın düşmesiyle enerji kazanan elektronların eklemenden geçerek devreye güç sağlamasıyla gerçekleşir. Elektronların bu hareketi sayesinde devrede akım meydana gelmiş olur. Yani, yarıiletken tarafından emilen ışık akısının fotonları, yarıiletken parçanın iki tarafında ayrı ayrı toplanan elektron-boşluk çiftlerini oluşturur. Bunun sonucunda, eklemün aydınlanan yüzüyle ve buraya düşen ışığın yoğunluğuyla orantılı bir elektrik akımı meydana gelir. Bu geçen akım, atmosfer ve güneş ışığının geliş açısı gibi çeşitli etkenlere bağlıdır (Şafak 1989).

Kalay oksit ince filmleri ise güneş pillerinde pencere materyali olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Şekil 2.27’de CdTe (Kadmiyum telür) güneş hücresinin temel yapısı görülmektedir. Burada SnO_2 ’nin üst elektrot olarak kullanıldığı görülmektedir. Saydam iletken kalay oksitler, güneş hücrelerinin verimi için son derece önemlidir. Daha kaliteli saydam iletken kalay oksit malzemeler üretilerek güneş hücrelerinin verimini arttırmak yönündeki çalışmalar hızla devam etmektedir (Wang *et al.* 2014).



Şekil 2.27. CdTe güneş pili (Anonymous 2011b)

2.3.4.d. Mimari camlar (kızıl ötesi yansıtıcı olarak)

Camın optik özellikleri; cam kalınlığı, katman sayısı, rengi, tekstürü, yüzeyine uygulanan kaplama malzemeleri ve güneş ışınımının geliş açısı (θ) ile değiştirilebilmekte ve istenen dalga boylarındaki ışınımı geçirip, istenmeyen dalga

boylarındaki ışıınımı dışarıda bırakabilecek malzeme türleri üretilebilmektedir (Ayçam ve Utkutuğ 1999). İşte mimari camların çalışma mantığı budur. Mimari camlar elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesindeki ışığı güçlü bir şekilde yansıtırlar.

Camdan içeriye alınan ışıınım, üzerine düştüğü yüzeylerde soğurulduğu oranda ısı enerjisine dönüştürülerek bir kısmı malzeme içinde depolanmakta, bir kısmı konveksiyon ve uzun dalga kızılötesi ışıma yolu ile çevreye yayılmaktadır. Hemen hemen bütün mimari camlar 120°C'nin altındaki sıcaklıklardaki yüzeyler tarafından yapılan uzun dalga kızılötesi ışımaya karşı geçirimsiz olup, bu özellikleri çeşitli film kaplamalar ile daha da geliştirilebilmektedir. Camların bu özelliği, sera etkisi oluşturarak güneşten gelen ışıınımlardan özellikle görülebilir alan ve kısa dalga kızılötesi ışıınım tarafından taşınan enerjinin ısı enerjisi olarak mekanlarda yakalanması ve yığılmasını sağlamaktadır. Şeffaf yüzeyler uzun dalga kızılötesi ışıma geçirgenliklerine bağlı olarak, ışıma yolu ile kendisinden daha sıcak yüzeylerden ısı kazanabilir, ya da kendisinden daha soğuk yüzeylere ısı kaybedebilir (Ayçam ve Utkutuğ 1999). Kalay oksit kaplamalar ise kızıl ötesi bölgede iyi bir yansıtıcı olmaları ve görünür bölgede iyi bir geçirgen olmalarıyla mimari camlar açısından son derece önem arz etmektedir.

2.3.4.e. Uçak camları (ısıtıcı elaman olarak)

Uçak pencerelerinde kullanılmasının nedeni; pencerenin üzerine uygulanan ince kalay oksit filmlerin buzları buharlaştırarak uzaklaştırmasının sağlanmasıdır. Bu sayede yükseklerde uçan uçak camlarının -50 ve -60°C civarındaki sıcaklıklarda buz tutması engellenmiş olur (Alaf 2007).

2.4. İnce Film Büyütme Teknikleri

Günümüz teknolojisinin temelinde önemli bir yer tutan yarıiletken ince filmler, çoğunlukla depolama yoluyla elde edilirler ve ileri teknolojik uygulamalarda çokça ve faydalı şekillerde kullanılırlar. İnce filmlerin elde etme metotları da filmlerin kullanılacakları alanlara göre son derece önemlidir. Mühendislikte ve endüstride temel

elektronik cihazlarda kullanılacak olan yarıiletken filmlerin kaliteli ve kullanıldıkları cihazların performansları yüksek olmalıdır. Bu ise direkt olarak filmlerin elde edilmesinde kullanılan metotlarla ilgilidir.

İnce filmlerin üretimi için kullanılan teknikleri iki ana başlık altında incelemek mümkündür. Bunlardan birincisi fiziksel teknikler, ikincisi ise kimyasal tekniklerdir. Fiziksel tekniklerde filmi oluşturacak malzeme, bir hedef kaynaktan taban malzeme yüzeyine doğru direkt olarak hareket eder. Bu metot, metal filmler gibi tek bileşenli filmlerin üretiminde yaygın bir şekilde kullanılır. Fiziksel tekniklerin altında, hem buharlaştırma hem de bir etki işlemiyle gaz halinde çökeltmenin yapıldığı vakum buharlaştırma ve püskürtme yöntemleri gibi yöntemler sayılabilir. Kimyasal reaksiyonları içeren kimyasal tekniklerde ise, çoğunlukla bileşenler taban malzemenin yüzeyinde veya çevresinde bir reaksiyona maruz kalmaktadır. İnce filmlerin oluşumunda kullanılan kimyasal teknikler ise kendi içinde, gaz fazı ve çözelti fazı olmak üzere ikiye ayrılır. Kimyasal metotların altında geleneksel kimyasal buhar çökeltmesi (CVD) ve geliştirilmiş kimyasal plazma buhar çökeltmesi gibi gaz fazı kimyasal işlemler arasında sayılabilir. Sıvı faz kimyasal teknikler; elektrodpozisyon, kimyasal banyo çökeltmesi, elektrotsuz çökeltme, anodizasyon, piroliz püskürtme (spray pyrolysis) gibi yöntemleri içine alır. İnce film depolama teknikleri genel olarak; buharlaştırma gibi sadece fiziksel, gaz ve sıvı faz kimyasal işlemler gibi sadece kimyasal olabildiği gibi, elektriksel deşarj ve reaktif söktürme gibi, hem fiziksel hem kimyasal işlemlerin bileşiminden de oluşabilir (Bozdoğan 2009).

Yukarıda bahsesildiği gibi oluşturulan ince filmin mikroyapısı ve dolayısıyla fiziksel özelliklerinin üzerinde çökeltme yöntemlerinin etkisi büyüktür. Bahsedilecek bu yöntemlerin her biri farklı özelliklere sahip olup, birinin getirdiği sınırlamalar diğerinde bulunmaz. Bu nedenle aygıt üretiminde istenilen özellikte film üretebilmek için uygun depolama tekniği göz önünde bulundurulmalıdır. Depolama tekniklerinin tamamında, üretilen filmlerin kararlılığı ve tekrarlanabilirliği ve homojen bir tabaka elde edilmesi oldukça önemlidir. Bu kaplama yöntemlerinin bazıları Çizelge 2.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. İnce Film Elde Etme Metotları (Gürbüz 2007)

Fiziksel Kaplama Metotları	Kimyasal Kaplama Metotları
• Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) - Reaktif Buharlaştırma - Aktif Reaktif Buharlaştırma - İyon Kaplama (Ion Plating) • Sputter (Sıçratma) Yöntemi	• Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) - Thermal CVD - Plazma CVD - Foto CVD • Sol – Jel - Santrifüjle Kaplama (Spin Coating) - Daldırma Yöntemi (Dip Coating) - Akma (Flow) Yöntemi - Elek Baskı (Screen Printing) Yöntemi - Elektrosprey (Electrospraying) Yöntemi • Spray Pyrolysis

Genel olarak bu büyütme işlemleri (ince film kaplama yöntemleri) üç basamakta gerçekleştirilir:

- a)** Kaplaması yapılacak olan malzemenin sentezi (Atomik, moleküler veya iyonik numunelerin oluşturulması)
- b)** Bu numunelerin bir ortamdan geçirilmesi (Kaplanacak malzeme kaynağından altlık üzerine olan kütle transferi)
- c)** Altlık üzerinde çekirdeklenme ve büyüme (Bir alt tabaka üzerine bu numunelerin toplanması)

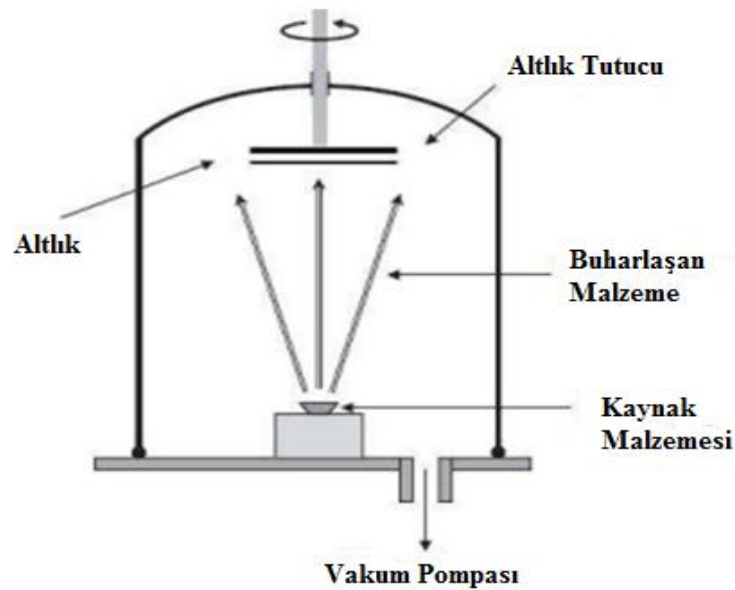
Bu adımlar takip edilecek sürece bağlı olarak birbirinden bağımsız gerçekleşebileceği gibi, birbirini izleyen adımlar şeklinde de gerçekleşebilir. Her bir adımın birbirinden bağımsız olarak gerçekleştiği süreçler esneklik ve kaplama malzemesi özelliklerinin ayarlanması açısından daha avantajlıdır. Kaplama tekniğinin seçiminde belirleyici rol oynayan en önemli parametreler, sistem maliyeti ve kaplama malzemesinden beklenen performanstır (Gürbüz 2007).

Büyütme tekniği, istenen yapı ve ihtiyaçlara göre belirlenmektedir. Çökeltilecek numunelerin elde ediliş yöntemlerine (vakum içerisinde atomik/moleküler çökeltme

işlemleri, atmosfer basıncı yakınındaki taşıyıcı bir gaz veya sıvıdan atomik/moleküler çökeltme işlemleri ve özel büyütme teknikleri) bağlı olarak çökeltme metotlarını sınıflandırmak mümkündür. Aşağıda bazı ince film elde etme yöntemleri verilmiştir.

2.4.1. Fiziksel buhar depolama (physical vapour deposition-PVD)

Fiziksel buhar biriktirme (çöktürme) yöntemi; katı bir kaynaktan çıkan, kaplaması yapılacak olan bir veya birden çok bileşenin, ısı enerjisi yardımıyla önce gaz fazına dönüştürülüp, daha sonra altlık üzerine uygulandığı kaplama tekniğidir. Gerekli olan gaz fazını elde etmek için, kaynağın vakum altında hem yeterli bir sıcaklığın üzerinde tutulması hem de buharlaşma için gerekli olan enerjiyi verecek bir destek sıcaklığının sağlanması gerekmektedir. Malzeme bir kroze içinde ısıtılarak gaz fazı elde edilebildiği gibi elektron bombardımanı veya lazer ışını ile de istenilen gaz fazı oluşturulabilir. PVD tekniğinin en önemli özelliği, fiziksel yardımla buharın kaynaktan altlığa geçmesidir. Aslında bu, oluşturulan bir vakum ortamındaki gaz moleküllerinin ortalama serbest yolunun büyüklüğünün, depolama haznesinin boyutundan ve kaynak-altlık uzaklığından daha büyük olmasıyla başılır. Böyle düşük basınç ortam şartları altında molekül hazneleri olarak malzemenin kaynaktan altlığa geçişi gerçekleşir (Şekil 2.28).



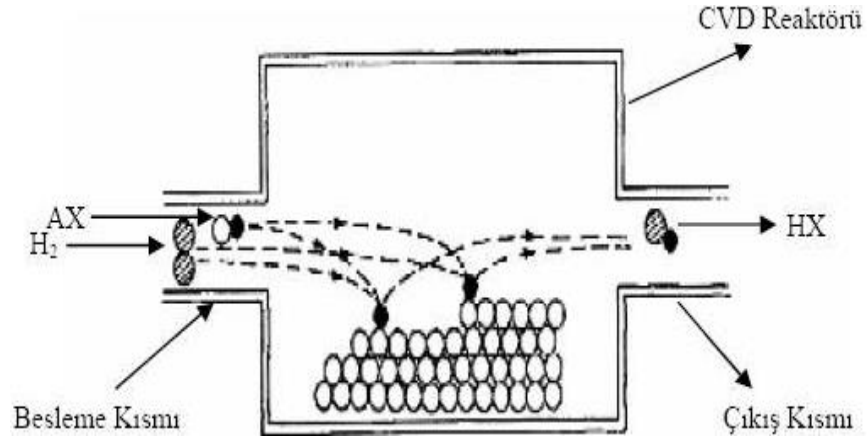
Şekil 2.28. Fiziksel buhar depolama deney düzeneği (Stenier 2004)

Vakum altında stabilizesini koruyabilen her türlü malzemenin biriktirilmesi bu yöntemle yapılabilmektedir. Bu yöntemler elde edilen kaplamaların uygulama alanı çok geniştir. Dekoratif uygulamalardan çeşitli mühendislik uygulamalarına, kimyasal, nükleer, mikroelektronik ve diğer ilgili endüstri alanlarına varana kadar birçok yerde kullanılır. Bu yöntemin kullanımı, modern teknolojinin talepleri doğrultusunda hızlı bir şekilde artmaktadır. Yüksek sıcaklık mukavemeti, darbe direnci, spesifik optik, elektrik veya manyetik özellikler, aşınma direnci, kompleks şekilli parçaların kaplanabilmesi, biyolojik uyum ve fiyat gibi birçok özelliklerin bir arada istenmesinden dolayı PVD tekniklerinin kullanımı sürekli artış göstermektedir (Jarligo *et al.* 2014).

2.4.2. Kimyasal buhar depolama (CVD)

Kimyasal buhar depolama (CVD) tekniği temelde, alt tabakanın bir veya birkaç buharlaştırılmış bileşik veya reaktif gaza maruz bırakılması yöntemidir. Bu gaz veya bileşiklerden bazıları veya tümü çökeltilmesi istenen malzemenin elemanlarını içerir. Biriktirilmesi istenen malzeme altlık üzerine kimyasal buhar olarak biriktirilir. Bu buhar altlık üzerinde kimyasal olarak parçalanarak film tabakası oluşturulur. Reaksiyon sonucu çıkan, istenmeyen ürünler buhar olarak sistemden uzaklaştırılır (Şafak 1989).

Kimyasal buhar depolama (CVD) metodunda kullanılan başlangıç malzemelerinin çoğu elektron, foton veya ısı etkileriyle daha reaktif parçacıklara ayrılabilen halojenler, hidratlar, metal-organikler, hidrokarbonlar ve amonyak bileşikleri gibi yüksek moleküler ağırlığa sahip gazlar veya uçucu sıvılardır. Bu parçacıklar seramik malzemenin ikincil bileşeniyle kolaylıkla reaksiyona girebilirler ve katı ürünü oluşturabilirler (Gürbüz 2007). Şekil 2.29'da CVD kaplamanın şekli görülmektedir. Kimyasal buhar birikim işlemi, kullanılan güç kaynağına göre termal, plazma ve foto CVD gibi alt başlıklar altında toplanabilir.

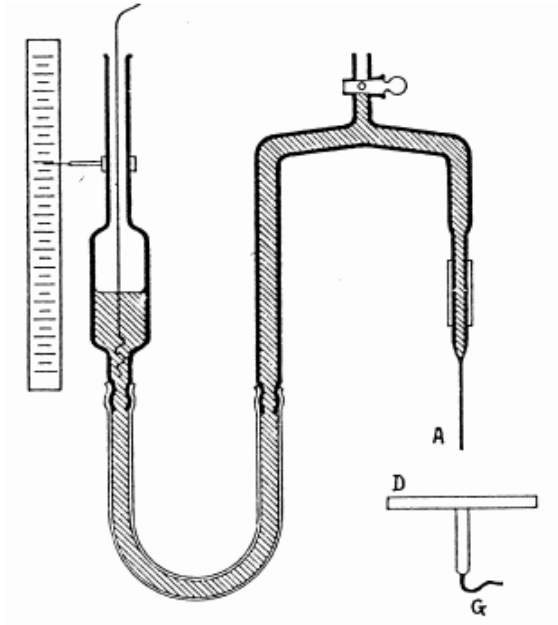


Şekil 2.29. Kimyasal buhar biriktirme sisteminin şematik gösterimi (Bunshah 2001)

Birçok açıdan bu yöntem buharlaştırma ve püskürtme gibi fiziksel çökeltme tekniklerine de oldukça benzemektedir. Çünkü her iki tip yöntemde de çökeltme işlemi bir buhar fazından oluşturulmaktadır. Fakat kimyasal buhar çökeltme ile fiziksel çökeltme yöntemleri arasındaki en açık farklılık; bu teknikte film oluşturma işleminin, kimyasal bir reaksiyondan yararlanarak gerçekleştirilmesi ve fiziksel çökeltme tekniklerinde olan gaz moleküllerinin ortalama serbest yolunun çökeltme odası boyutları ile karşılaştırılabilir mertebede veya daha büyük olması gibi bir takım sınırlamaların bulunmamasıdır (Şafak 1989).

2.4.3. Elektrosprey kaplama yöntemi

Elektrosprey yöntemi, süspansiyon halindeki çözeltiden koloidal (sıvı sol) nanopartiküllerin direk olarak numune yüzeyine damlacıklar halinde püskürtülmesi işlemidir. Elektrosprey yöntemi diğer kaplama teknikleriyle kıyaslandığında; istenilen ince film tabakanın oluşumu, atmosfer koşullarında çalışabilme, homojen yapı gibi birçok önemli avantaja sahiptir. Şekil 2.30'da bu sistemin düzeneği gösterilmiştir. Burada A püskürtmenin yapıldığı iğne ucu, D numunenin bulunduğu disk ve G topraklama kısmını göstermektedir. John Zeleny tarafından ilk olarak kurulan bu düzende yüksek voltaj atındaki sıvı moleküllerinin iğne ucunda deşarj olarak püskürtülmesi sonucu topraklanan disk üzerindeki numuneye kaplanması temeline dayanmaktadır (Atay 2008).



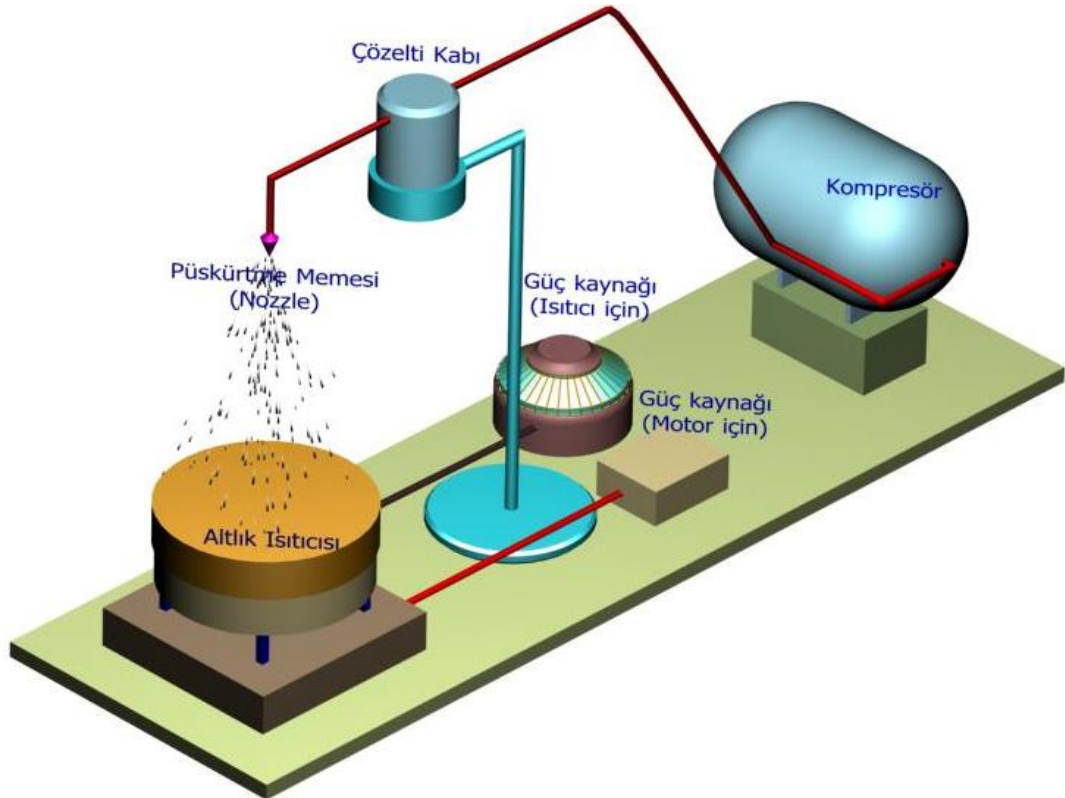
Şekil 2.30. Elektrosprey kaplama yöntemi deney düzeneği (Atay 2008)

Maliyet, zaman tasarrufu, düzgün yapıda ve homojen kalınlıkta kaplama elde etmek gibi etkenler göz önüne alındığında özellikle homojen ve ince kaplamaların üretiminde elektrosprey yöntemi karşımıza çıkmaktadır. Günümüzde kullanılan elektrosprey üniteleri temelde John Zenely tarafından geliştirilen sisteme oldukça benzerdir, çalışma prensipleri aynı iken bazı değişimlerle gelişimi sağlanmıştır (Neagu *et al.* 2006).

2.4.4. Spray pyrolysis (püskürtme) yöntemi

Spray pyrolysis yöntemi, kimyasal püskürtme veya sıcak püskürtme yöntemi olarak da bilinen bir yöntemdir. Bu yöntemde, elde edilecek ince film için hazırlanan uygun çözeltiler, ısıtılmış tabakalar üzerine basınçlı azot gazı veya hava yardımıyla bernoulli prensibine uygun şekilde atomize edilerek püskürtülür. Sıcak taban üzerine gelen püskürtülmüş tanecikler, altlık yüzeyine çözeltinin buharlaşmasıyla yapışır. Yapışmayan tanecikler ise gaz olarak ortamdan uzaklaşır. Sonuçta yüzeyde film elde edilmiş olur. Genelde elde edilen filmler polikristal yapıya sahip olmaktadır. Bu yöntem, basit ve ekonomik bir yöntem olması nedeniyle çokça tercih edilmekte ve yöntemle olan ilgi her geçen gün daha da artmaktadır. Özellikle yarıiletken tabakaların çöktürülmesindeki başarılı kullanımı ile önem kazanmaktadır. Spray pyrolysis yöntemi

ile film elde etmenin diğer yöntemlere göre bazı dezavantajları olmasına karşın; ekonomik ve kolay bir yöntem olmasının yanında elde edilecek filmlerin çözelti olarak hazırlanıp püskürtülmesiyle, çözeltiye istenen miktarda katkı yaparak filmin fiziksel özelliklerini değiştirebilmek gibi avantajlara sahiptir (Ilıcan vd 2005).

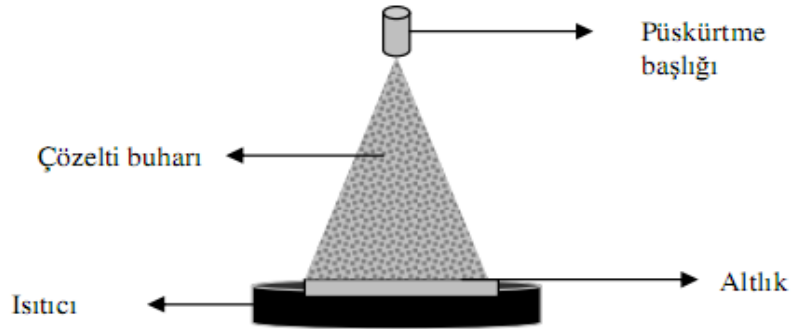


Şekil 2.31. Kimyasal püskürtme yönteminin şematik gösterimi (Tomakin 2008)

Tipik bir püskürtme sistemi; atomizer, püskürtme başlığı, başlangıç çözeltisi, altlık ısıtıcısı ve sıcaklık ayarlayıcıdan oluşmaktadır (Şekil 2.31). Püskürtme tekniğinde genellikle şu atomizerler kullanılmaktadır;

- Sıvının hava akımına maruz bırakıldığı hava püskürtme sistemi (air blast),
- Ultrasonik frekanslarla daha iyi atomizasyon için gerekli olan kısa dalga boyları üreten ultrasonik nebulazatör,
- Sıvının yüksek elektrik alanına maruz bırakıldığı durgun elektrikli sistem (Balkenende *et al.* 1996)

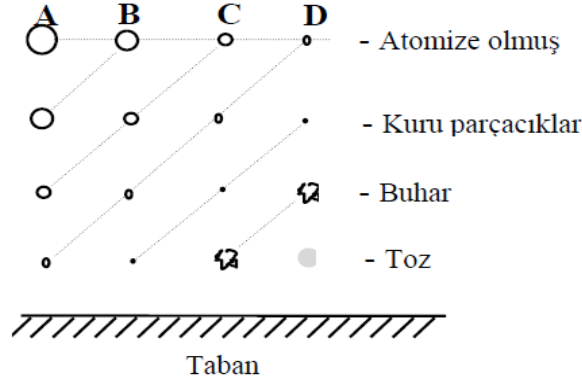
Şekil 2.32’de bir püskürtme başlığı şematik olarak gösterilmiştir (Kılınç 2006).



Şekil 2.32. Püskürtme başlığı (Kılınç 2006)

Film elde etme işleminin kontrol edilebilir olması için sprej aygıtı havasız bir ortamda tutulmalı ve kaplamanın yapılacağı altlık sıcaklığı istenilen oranlarda ayarlanmalıdır. Ancak havasız ortam olmasa da film oluşumu yine de dikkatli kontrollerle sağlanabilir. Oluşturulan kaplamanın yapısı ve özellikleri altlık sıcaklığı, püskürtme mesafesi, püskürtme basıncı, sprej hızı, sprej yoluyla püskürtülen parçacıkların büyüklüğü ve sprejin püskürtme deseni, sprej başlığının geometrisi gibi birçok parametreden etkilenmektedir (Turgut *et al.* 2013). Örneğin; alt tabaka yüzey sıcaklığı; filmin yüzeyinin pürüzlenmesini, çatlamasını, parçalanmasını ve kristalleşmesi gibi özelliklerini etkilerken, film oluşumu için kullanılan başlangıç çözeltisi; filmin yapısını, saflığını ve uygulama alanını doğrudan etkiler.

Püskürtme mesafesinde son derece önemlidir ve çözelti damlacıklarının boyutlarını önemli derecede etkiler (Turgut *et al.* 2013). Çözelti damlacıkları film oluşturacak tabana yaklaştığı zaman tamamen buharlaşmış olması ideal taşınmadır. Damlacıklar tabana ulaşmadan önce tamamen buharlaşarak heterojen bir reaksiyon meydana getirir. Bu heterojen reaksiyon olayı, yüzeyde oluşan reaksiyon moleküllerinin tabana difüzyonu, yüzeyde bir veya birden çok molekülün absorbe ve desorbe olması, molekülün örgü içerisinde birleşmesi, tabana ulaşan bazı moleküllerin yüzeyden uzaklaşması gibi fiziksel ve kimyasal olayları içerir. Bu yüzden püskürtme mesafesi iyi ayarlanmalıdır. Aşağıdaki Şekil 2.33’te farklı damlacık boyutları için altlıkta filmlerin oluşma süreçleri tanımlanmıştır.



Şekil 2.33. Spreyden çıkan çeşitli boyuttaki damlacıkların altlığa ulaşması (Irmak 2006)

A sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutları oldukça büyüktür. Bu durumda damlacıkların çevresinden absorpladığı ısı, tabana ulaşmaya kadar buharlaşmasına yeterli olmayacaktır. Damlacık tabana çarptığında kuru bir çökelti bırakarak tamamen buharlaşır ve filmi oluşturacak kimyasal reaksiyon oluşmaz. Damlacığın taban üzerinde belirli bir yere buharlaşması sonucu tabanın sıcaklığı düşer. Böylece yüzeyi pürüzlü ve kötü bir film oluşur ve iletim önemli derecede azalır.

B sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutu A sürecindekilere göre daha küçüktür ve damlacık tabana ulaşmadan içerisindeki su buharlaşır ve tabana ulaşan damlacıkların bazıları da yoğunlaşır. Damlacıkların buharlaşması için gerekli ısı azdır. Bu süreçte oluşan filmlerin yüzeylerinde delik ve çatlaklar oluşur.

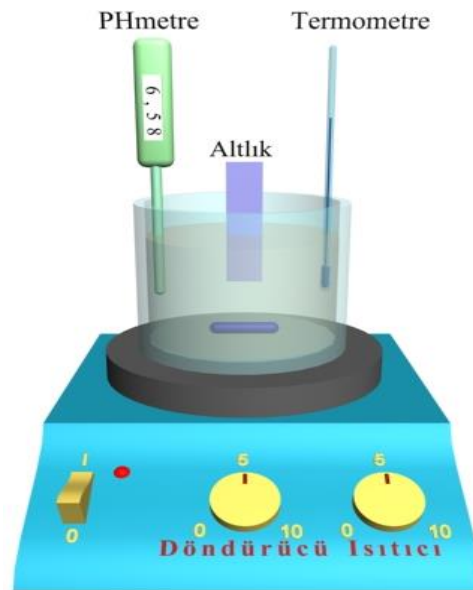
C sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutları A ve B sürecindekilere göre daha küçüktür. En uygun filmler bu süreçte elde edilir (Turgut *et al.* 2013). Damlacıklar tabana ulaşmadan önce tamamen buharlaşarak heterojen bir reaksiyon meydana getirir. Bu durum ise uygun püskürtme mesafesi ve dolayısıyla atomizasyonla elde edilir.

D sürecinde, damlacıkların boyutları öyle küçüktür ki damlacık tabandan uzakta tabana ulaşmadan erir ve buharlaşırlar. Kimyasal reaksiyon buhar fazında meydana gelir. Bu homojen bir reaksiyondur. Çünkü bütün reaksiyon ve ürün molekülleri buhar fazındadır. Moleküller tabana toz halinde tutunurlar. Moleküller tabana toz halinde tutunduğundan film oluşumunu bozarlar ve bu süreçte de iyi bir film oluşamaz.

Bu süreçlerin hepsinde de polikristal film elde edilir, ancak en ideal film C sürecinde oluşmaktadır. Bir deneyde C durumu için kesin olarak koşullardan emin olmak mümkün değildir. Burada homojen reaksiyondan heterojen reaksiyona geçiş vardır. Damlacıkların çoğu yüksek bir depozisyon verimine erişmek için C durumuna maruz kalmalıdır (Irmak 2006).

2.4.5. Kimyasal banyo depolama

Kimyasal banyo depolama yöntemi, kabaca uygun stokiyometriye sahip sulu çözeltisi hazırlanan kimyasal maddeler kullanılarak, uygun sıcaklıkta ve uygun altlıklar üzerinde film elde etme yöntemi olarak tanımlanabilir. Bu yöntem ilk kez 1869'da tanımlanmış ve birçok yarıiletken maddenin ince film olarak üretilmesinde kullanılmıştır. Bu yöntemde altlık, hazırlanan kimyasal banyo içine daldırılır ve film elde edilir. Film üretmek için vakumlu ortama ihtiyaç yoktur. Bu yöntemde çözeltinin pH'ı önemli rol oynar ve film oluşumu sırasında çözeltinin pH'ı ve sıcaklığı aynı tutulmak zorundadır. Ayrıca bazı filmler için çözeltinin karıştırılma hızı da film oluşumunu etkilemektedir. Bu yöntem, özellikle bazı sülfütlü ve selenitli filmlerin üretilmesinde başarılı bir şekilde kullanılır (Hodes 2002). Bu yöntemin temsili düzeneği Şekil 2.34'te gösterilmiştir.

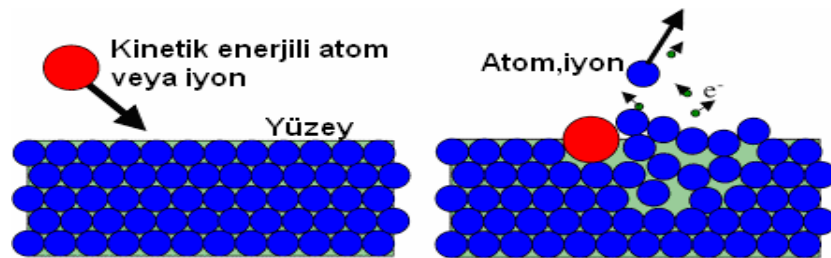


Şekil 2.34. Kimyasal banyo depolama düzeneği (Tomakin 2008)

Kimyasal banyo depolama metodu, ince film ve nano materyalleri katkılar için en ucuz metotlardan biridir. Çünkü bu metot ile pahalı malzemelere gerek olmadan katkılama yapılabilmekte ve büyük alan hacim işlemi ile ölçeklendirilebilmektedir. Bu teknik diğer film hazırlama teknikleri ile kıyaslandığında, karmaşık aletlerin kullanılmaması, basit ve kolayca taşınabilir olması, düşük altlık sıcaklıklarına sahip olması, çok az madde israfı olması, büyük yüzey alanlarının ve karmaşık şekle sahip maddelerin kaplanması gibi avantajlara sahiptir. Buna karşılık kimyasal banyo yönteminde reaksiyon kinetiklerinin izahı çok karmaşık ve çok zordur ve film üretimi sırasında zehirli veya patlayıcı gazlar oluşabilir.

2.4.6. Sputtering (sıçratma) kaplama yöntemi

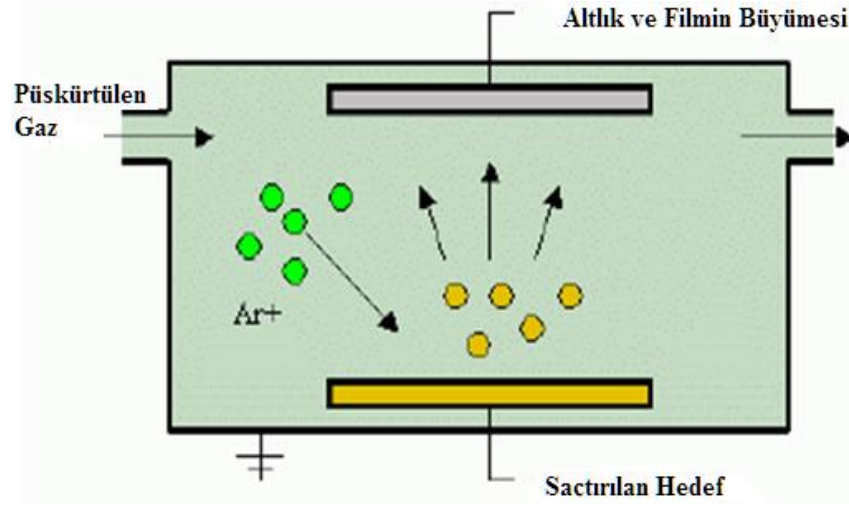
Sputtering işlemi, bir hedef malzemenin yüzey atomlarının, iyonize olmuş gaz atomları (genellikle nötr bir gaz) tarafından kopartılarak fırlatılması ve bu fırlatılan atomların, ince bir tabaka ile kaplanması istenen taban malzeme üzerine transferi olayıdır. Buhar numuneleri, buharlaştırılacak malzeme yüzeyinin (hedef malzeme) yüksek enerjili ve reaktif olmayan iyonlar ile bombardımanı sonucu atom veya moleküllerin fırlatılmasıyla elde edilir. Sputtering olarak adlandırılan bu fırlatma işlemi, yüzeye çarpan iyonlar ile hedef malzeme yüzeyinin atomları arasında momentum aktarımının bir sonucudur. Sıçratma yöntemlerinin hepsinde kinetik enerjili parçacıklar ile yüzey atomları arasındaki momentum transferi söz konusudur. Şekil 2.35'te basitçe sıçratma mekanizması görülmektedir.



Şekil 2.35. Sıçratma kaplama teknikleri için temel mekanizma (Çalışkan 2009)

Fırlatılan atomlar, bir alt tabaka üzerinde yoğunlaştırılarak istenen ince film yapı

oluşturulur. Bu yöntemde, basıncı 0,1 Pa'dan 10 Pa'a kadar olan soy gaz atmosferinde, DC (Doğru akım) veya RF (radyo frekans) güç kaynağı yardımı ile plazma üretilir. Genel olarak argon veya azot gazı kullanılır. Biriktirmesi yapılacak malzeme RF jeneratörüne veya DC güç kaynağının negatifine bağlanır. DC güç kaynağı ile elde edilmiş bir sıçratma sistemi Şekil 2.36'da verilmiştir.



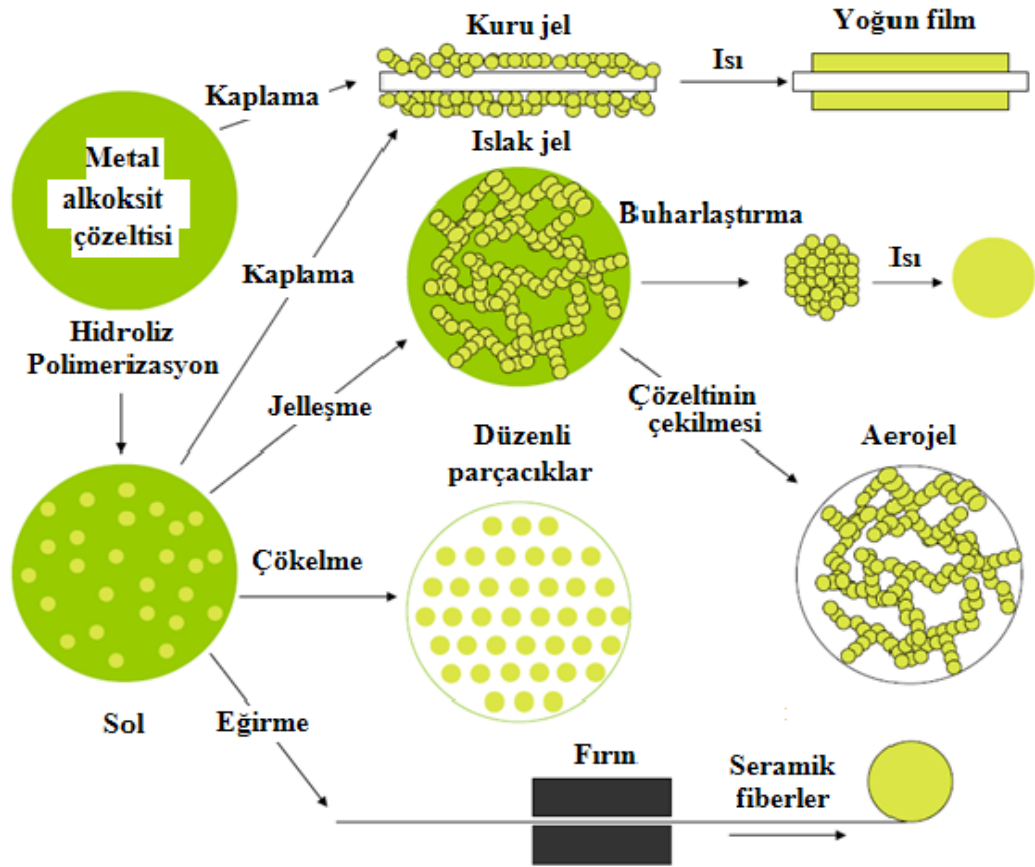
Şekil 2.36. DC sıçratma yönteminin şematik diyagramı (Karaağaç 2010)

Fırlatılan atom sayısı gelen iyon sayısı ile orantılı olduğundan bu yöntem, film çökeltme hızı üzerinde oldukça basit ve hassas bir kontrol mekanizmasına sahiptir. Bu yöntemin bir eksikliği, enerji açısından verimsiz olması ve enerjinin çoğunun ısıya dönüşerek yüksek çökeltme hızları için ciddi bir sınırlama oluşturmasıdır. Hedef-altık sisteminin geometrisine ve iyon geçiş yoluna (tarzına) bağlı olarak çok çeşitli sıçratma (sputtering) şekilleri vardır (Alfonso *et al.* 2012). Parlamalı boşalımla sıçratma, iyon-hazne sıçratma, diyot deşarj (boşalma) sıçratma, magnetron sıçratma, iyon demet sıçratma, iyon kaplama (plating) ve reaktif sıçratma bunlardan bazılarıdır.

2.4.7. Sol-jel kaplama tekniği (SCM)

Sol, katı maddelerin sıvı süspansiyonu içindeki haline verilen isimdir. Katı maddeler, sıvılar içinde dağılmış olarak dururlarsa bu sisteme sol denir. Moleküller arası Van Der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi yerçekimi kuvvetine oranla daha fazladır.

Bu nedenle solü oluşturan malzemeler dibe çökmez. Eğer molekül çözelti içinde genişleyerek büyük bir boyuta ulaşırsa bu maddeye jel denir. Kısacası sol-jel işlemi cam/seramik malzemelerin elde edilmesi için kullanılan bir yöntemdir.

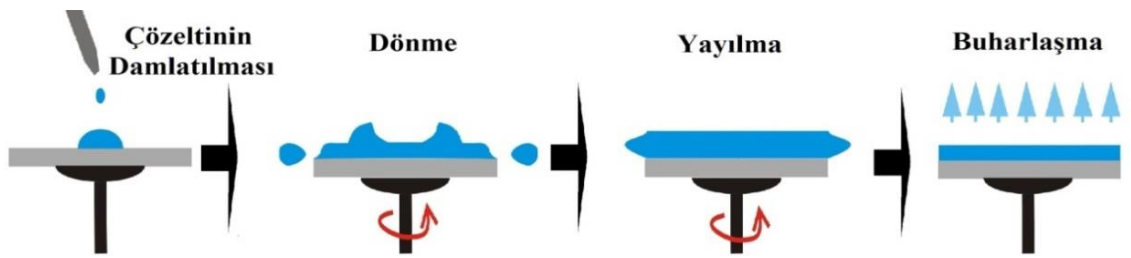


Şekil 2.37. Sol-jel teknolojileri ve ürünleri (Akçay 2011)

Yöntem, sıvı fazdan (kolloidal “sol”) katı faza (“jel”) geçiş işlemlerinden oluşur. Bu işlem ile oldukça değişik özelliklere sahip malzemeler üretilebilir. Dünyanın en hafif maddeleri, yansıma engelli silikon güneş pilleri, yarı yansımali güneş pilleri, ultraviyole ışın filtreleri, süperiletken film yapımı, pirinç ve demir metallerinde oksidasyon direnci, nemden koruma amaçlı optik camlar ve güçlendirilmiş normal camlar ve tok seramikler bu yöntem kullanılarak üretilebilmektedir. Şekil 2.37’de sol-jel yönteminin işlemleri ve bazı ürünleri görülmektedir.

SCM ile oluşturulan ince filmlerin özellikleri, film kalınlığına, elde ediliş şekli ve şartlarına bağlıdır. Sol-jel tekniği ile kaplama yapılacak altlıklar kimyasal olarak temizlendikten sonra hidroliz olabilen metal bileşik içine daldırılırlar. Numuneler atmosferde hidroliz olur, yoğunlaşır ve uygulanan ısı işlem ile numunelerin tam olarak yoğunlaşması sağlanır. Bu yöntemde oluşabilecek en büyük problem anizotropik büzülmedir. Bunu engellemek için yanal yüzeyin yapışma (adhezyon) yolu ile genişletilmesi gerekmektedir. SCM ile birçok kaplama şekli vardır. Bunlar; Daldırarak kaplama, döndürerek kaplama, püskürterek kaplama, akış kaplama, laminar kaplama, merdane kaplama ve baskı kaplamadır (Evcin 2006). Bu çalışmada döndürerek kaplama işlemi uygulandığından, aşağıda döndürerek kaplama yöntemi ile ilgili bilgilere yer verilmiştir.

Döndürerek kaplamada (spin coating) birkaç damla solüsyon taban üzerine damlatılır. Taban 3000–4000 rpm’e varan hızlarda döndürülür. Taban dönerken solüsyon tabakaya yayılır ve çözücü buharlaşmaya başlar. Çözücünün büyük bir kısmı buharlaştıktan sonra ince film elde edilir. Film tabanında kalan çözücü buharlaştırmak için düşük sıcaklıklarda ($\sim 100\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$) ısıtılır. Bu işlem birkaç kez tekrar edilir. Elde edilen film, kalan organikleri buharlaştırmak maksadıyla yüksek sıcaklıklarda ($\sim 300\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$) tavlânır. Döndürerek kaplama yönteminin temsili resmi Şekil 2.38’de verilmiştir.



Şekil 2.38. Döndürme metodunun temsili resmi (Anonymous 2013b)

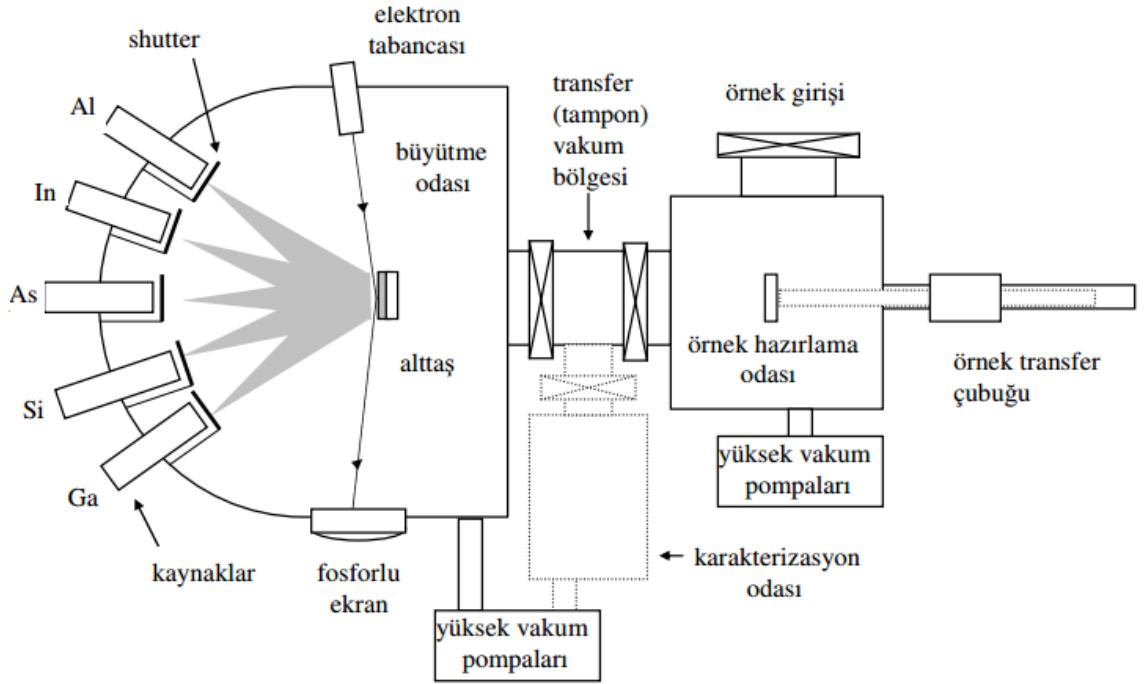
Merkezi hızlandırma fazla çözeltinin uzaklaştırılmasına ve kalan çözeltinin ise altlık yüzeyine ince film şeklinde yayılmasına neden olur. Nihai film kalınlığı ve diğer özellikler, çözelti özellikleri (viskozitesine, kuruma hızına, katı oranına ve yüzey gerilimleri) ile devir ve hızlandırma gibi işlem şartlarına bağlıdır (Evcin 2006).

Çözeltinin dağıtılmasına gelince bunda dinamik ve statik dağıtım şeklinde adlandırılan iki yaygın yöntem vardır. Statik dağıtım, çözelti damlasını altlığın merkezine veya merkezine yakın bölgeye damlatılmasıdır. Altlığın boyutlarına ve çözelti viskozitesine bağlı olarak gerekli çözelti miktarı 1-10 mikron arasında değişir. Yüksek viskozitelere veya büyük altlıklarda yüksek dönme hızlarında altlığın yüzeyini tamamen kaplaması için daha fazla çözelti damlatılması gerekir. Dinamik dağıtım ise, altlık düşük hızlarda dönerken çözeltinin damlatılmasıdır. Bu yöntemde yaklaşık 500 dev/dak dönüş hızları kullanılır. Bu hızlar sıvının tüm altlık boyunca dağılmasını ve daha az çözelti kullanılmasını sağlar. Altlık veya çözelti zayıf ıslatma özelliğine sahip olduğunda avantaj sağlar ve filmde boşluk oluşmasını engeller (Evcin 2006).

2.4.8. Moleküler demet epitaksi (molar beam epitaxy, MBE)

Yöntem, yüksek kaliteli tek kat tabakaların üretelebildiği bir tekniktir ve çok yüksek vakum gerektirir. İsminden de anlaşıldığı gibi bir yüksek vakum sistemi içinde kontrollü olarak her bir nokta kaynaktan ortaya çıkan bir veya daha fazla atomik ya da molekül demetlerinin yönlendirilmesiyle epitaksiyel (tabaka) filmlerin büyütülme işlemini içerir. Epitaksi, kelime anlamı ile üzerinde büyütülme yapılan altlığın kristal yapısını ve yönelimini koruyacak şekilde gerçekleştirilen ince film büyütme işlemini ifade eder (Tarımcı ve Sarı 2006).

MBE tekniği ile genellikle III-V, II-VI türü yarıiletkenler olarak bilinen GaAs, GaN, GaAlAs, InP gibi tek kristal ince filmler ve bu filmlerin değişik katmanlarının üst üste büyütülmesiyle kuantum kuyu lazerler, süper örgülü yapılar, optik dalga kılavuzları, optoelektronik devre elemanları, modülatörler gibi karmaşık heteroyapıların üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Bunların yanı sıra yüzey özelliklerinin incelenmesi için değişik türden metal filmleri ve manyetik bileşikler de bu teknikle büyütme mümkündür (Tarımcı ve Sarı 2006). Şekil 2.39 bu sistemin deneysel düzeneğini göstermektedir. MBE'nin dez avantajı çok yüksek enerji, yüksek vakum ve iyi kontrol gerektirmesidir.



Şekil 2.39. Bir MBE düzeneğinin temsili gösterimi (Tarımcı ve Sarı 2006).

2.4.9. Palslı filtreli katodik vakum ark depolama (PFCVAD)

Palslı filtreli katodik vakum ark depolama yöntemi, ince film depolama yöntemleri içinde plazma yardımcı işlemlerden oluşan bir fiziksel buhar depolama tekniğidir. Sistemde elektriksel deşarj sonucunda yüksek miktarda iyon oluşur ve bunlar katodu bombardıman etmek ve atomu sökmek için kullanılır. Malzeme yüzeyindeki atomlar, hızlanmış iyonlarla çarpışarak kazandığı enerji ve momentumla yüzeyi terk ederler. Pozitif ve negatif iyonlardan oluşan plazma, öteki yöntemlerdeki değişik fiziksel ve kimyasal işlemlerle aktive edilen gaz ve enerjili iyonik parçacıklarla yer değiştirir (Özdemir 2006).

Plazma, elektriksel olarak nötral olan ve rastgele doğrultularda birlikte hareket eden hemen hemen eşit pozitif ve negatif yüklü parçacıklar topluluğudur. Yüksek derecede iletkenlikle karakterize edilmektedir. Plazmayı kullanmaya iten sebeplerden biri birçok uygulamadaki düşük sıcaklık gereksinimidir. Plazma yardımcı işlemler sayesinde oldukça düşük alt taban sıcaklıklarında film üretimi sağlanmaktadır. Diğer birçok

işlemede ise plazmanın rolü, reaksiyonların aktivasyonunun arttırılmasıdır. Bu durum bileşik filmlerin depolanmasını ve büyüme kinetiklerinin değiştirilmesini sağlar. Böylece yapı ve morfoloji üzerinde de bir etki sağlanmış olur (Özdemir 2006).

PFCVAD işlemi diğer iyonla kaplama işlemlerine göre daha yüksek iyonizasyon ve parçacık enerjisine sahiptir. Katodik ark işlemi değişik metallerin, bileşik filmlerin ve diğer alaşım filmlerin farklı aşınma direnci, korozyon direnci ve dekoratif uygulamaları için kullanılır (Özdemir 2006). Şekil 2.40'da PFCVAD sistemi verilmiştir.



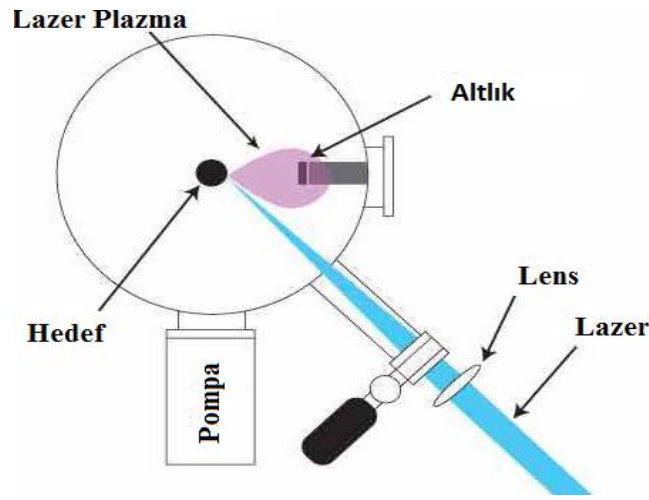
Şekil 2.40. Pulsalı filtreli katodik vakum ark depolama sistemi (Özbayraktar 2006)

2.4.10. Atmalı lazer depolama (pulsed laser deposition-PLD)

Atmalı lazer depolama yöntemi (PLD), yüksek enerjili lazer ışın demetlerinin, içerisinde hedef materyal bulunan vakum odasına doğru odaklandığı ve sonuçta materyalin katkılандığı bir ince film depolama tekniğidir. Bu materyal tabana ince film olarak, katkılanan hedeften buharlaştırılır. Bu işlem yaygın olarak kullanılan oksijen gibi bir gazın hazır olduğu ortamda (katkılanacak oksijenler çökeltilen filme tam olarak yerleştiği zaman) veya yüksek vakum ortamında meydana gelebilir.

Temel kurulumu diğer pek çok depolama tekniği ile aynı olmasına rağmen, lazer-hedef fiziksel etkileşim olayı ve film büyütme işlemi oldukça karışıktır. Lazer ışığı ile hedef materyalin eritilme süreci, yüksek enerjili iyonlar, elektronlar ve bunun yanı sıra

nötronlara sahip olan plazma durumunun ortaya çıkmasından dolayı karmaşıktır. Lazer ışın demeti hedefe vurunca, enerji ilk olarak elektronik uyarıma çevrilir ve daha sonra ısı, kimyasal buharlaşma, erime ve plazma ile sonuçlanan mekanik enerjiye dönüşür. Kaynaktan çıkan pulslar, sıcak alt yüzeyi katkılama öncesi atom, molekül, elektron, iyon, küme, parçacık ve erimiş kürecikler gibi pek çok enerjik türleri kapsayan tıy formunda vakum çevresinde büyür (Karabey 2011). PLD sisteminin deneysel düzeneği Şekil 2.41’de verilmiştir.

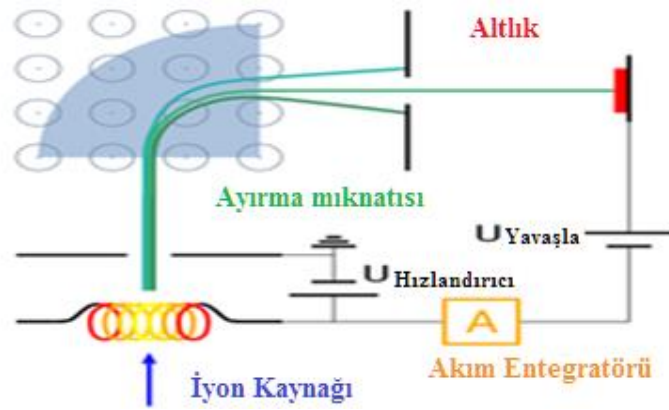


Şekil 2.41. PLD büyütme sisteminin temsili gösterimi (Karabey 2011)

2.4.11. İyon demet depolama

Yöntem, katot olarak seçilen bir alt tabaka üzerine malzemenin ısısal buharlaştırılması ve bir boşalmadan veya iyon kaynağından elde edilen pozitif iyonlarla bombardıman edilmesi işlemidir (Şafak 1989). Bombardıman işlemi, filmlerin dayanıklı ve uyumlu olmasını sağlar. İyon demet depolama aygıtları, iyon kaynağı, katkılama hedefi ve iyon optiğinden ibarettir. İsteğe bağılı olarak bir kütle analizörü sisteme dâhil edilebilir. İyon kaynağı içindeki gaz, buharlaşmış katı veya bir sıvı formdaki kaynak materyal iyonlama için kullanılır. İyonlar hızlandırılır, yüksek voltaj veya manyetik alanla yönleri değiştirilerek hedefe odaklanırlar. Katkılama enerjisini tanımlamak için tabanda uygun yavaşlama gerçekleştirilir. Düşük enerji durumunda moleküler iyon demetleri bozulmamış olarak katkılanır. Yüksek depolama enerjisinde ise atomik iyonlar madde

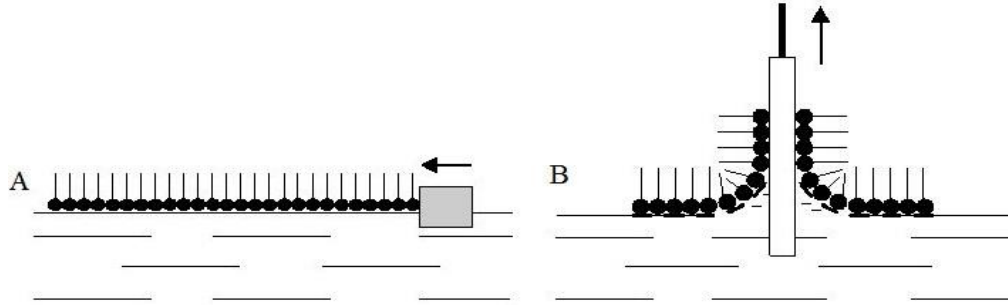
içine girerken moleküler iyonlar parçalanır. Radyo frekans kuadrupoller gibi iyon optikleri, iyon demet depolama tekniğinde kirliliği önlemek için depolama sırasındaki iyon türlerini seçmede ve onları tek tek sıralamada kullanılırlar. Özellikle organik materyallerde bu işlem sık sık kütle spektrometresi tarafından izlenir. Materyali katkılama miktarının ölçüsü olan iyon demet akışı katkılama sürecinde izlenebilir. Şekil 2.42’de iyon demet depolama sisteminin deneysel düzeneği verilmiştir.



Şekil 2.42. İyon demet depolama sistemi (Anonymous 2011c)

2.4.12. Langmuir-blodgett tekniği (organik ince film yapımı)

Langmuir-Blodgett (LB) tekniği ile ince film üretimi, su yüzeyi üzerinde yüzen organik moleküllerin katı bir yüzey üzerine transfer edilmesi ilkesine dayanır. Bu şekilde üretilen ince filmlere LB ince filmleri, üretim tekniğine de LB ince film tekniği adı verilir (Açıkbaş 2006). Nanoteknolojide geniş uygulama alanına sahip olan LB ince film tekniği, kalınlığı nanometre mertebesinde olan organik ince filmlerin üretiminde kullanılmaktadır. LB filmlerinin kalınlıklarının tek tabakalı düzeyde olması, tek veya çoklu tabakalara sahip olabilmesi, kolay kontrol edilebilir yapısı sebepleriyle bu alana yönelim hız kazanmıştır. LB ince film tekniği ile üretilen filmler fizik, kimya, biyoloji, malzeme mühendisliği ve sensör uygulamalarında kullanılmaktadır (Açıkbaş 2006). Özellikle organik yarıiletkenlerin kullanıldığı ince film transistörlerinin (TFT) geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar bu yöntemin önemini daha da arttırmaktadır. Şekil 2.43’te bu yöntem resmedilmiştir.

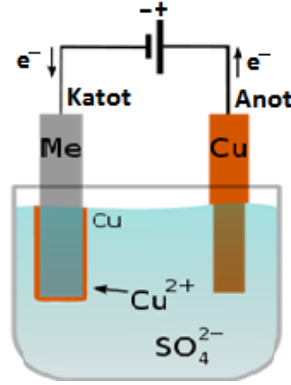


Şekil 2.43. Langmuir-Blodgett film üretim yöntemi (Cabaj and soloduchko 2013)

2.4.13. Elektrokimyasal çökeltme yöntemi

Herhangi bir malzemenin, bir elektrot üzerine (örneğin alt tabaka olarak seçilen bir malzeme üzerine) elektroliz yardımıyla çökertilmesi işlemi elektroçökeltme olarak adlandırılır. Bu yöntemde kaplı yüzey şu şekilde oluşmaktadır; metal bir elektrot aynı metalin iyonlarını içeren bir çözelti içerisine daldırılarak dinamik bir denge kurulur. Dış gerilimin yokluğunda elektrot ile elektrolit arasındaki sonuç gerilim farkıyla elektrot belirli bir yük kazanır ve zıt yüklü iyonlar ile su moleküllerini çekerek, elektrot/elektrolit ara yüzeyinde tutar. Bu şekilde bir çift tabaka oluşur. İçteki tabaka, belirli şekilde yönelmiş su dipolleri ile işgal edilir ve dış kısım, elektrot ile zıt yüklü iyonlardan meydana gelir. Çökeltme sırasında (bir dış gerilim uygulandığında) iyonlar elektrot yüzeyine ulaşırlar. Bu yüzey üzerinde su molekülleri veya değişik komplekslerle oluşan kısımları bırakırlar (Şafak 1989).

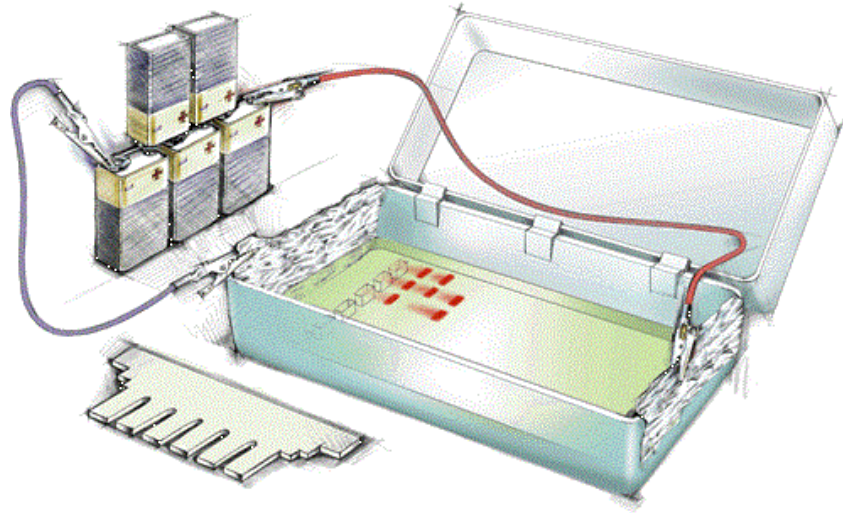
Elektroçökeltme işlemi gerek metal ve alaşımlarının gerekse yarıiletkenlerin hazırlanmasında düşük maliyetli olduğundan dolayı geniş şekilde kullanılmaktadır. Elektrokimyasal depolama yöntemi bakır, altın ve nikel gibi metal ince filmleri üretmek için uygundur. Filmlerin kalınlığı 1 μm ile 100 μm arasında değişmektedir. Büyütme işlemi ekstra elektrik potansiyeli kullanıldığı zaman iyi bir şekilde kontrol edilebilmektedir. Yöntemle ilgili deneysel düzenek Şekil 2.44'te verilmiştir.



Şekil 2.44. Bakır sülfat banyosunda bakır ile bir metalin elektrokimyasal kaplanması

2.4.14. Elektroforez kaplama yöntemi

Yöntem, bir sıvı ortam içerisinde asılı duran elektriksel olarak yüklü parçacıkların bir elektrot üzerine çökeltilmesidir. Elektroforez tekniği, hem iletken hem de yalıtkanların hazırlanmasında oldukça kullanışlı ve uygun bir yöntemdir. Şekil 2.45'te sistemin deneysel düzeneği verilmiştir.



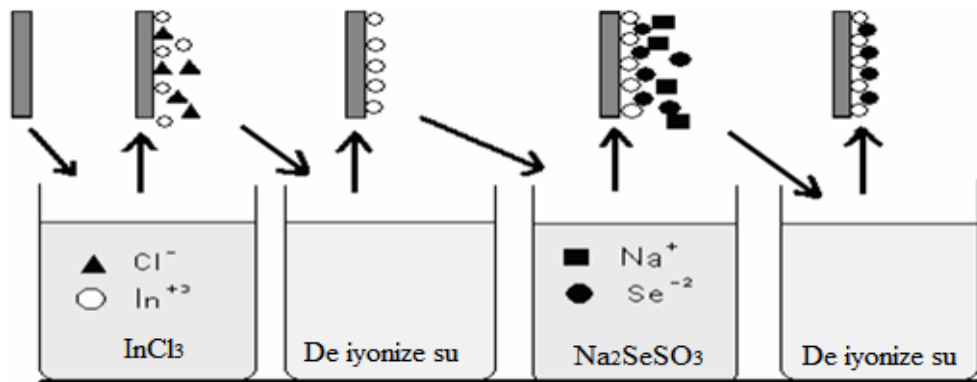
Şekil 2.45. Elektroforez yönteminin deneysel düzeneği (Anonymous 2014b)

Bu yöntemle çökeltile filmler genellikle uyumlu olmadığından sıkı, sağlam ve mekanik olarak daha güçlü yüzey kaplamaları oluşturmak için ikinci bir çökeltme işlemine ihtiyaç vardır. Bu ikincil işlem; genellikle basınçla sıkıştırma, film içerisindeki

parçacıkları sinterleme ve ısısal işlemlerden oluşur. Sıvı ortam içerisinde asılı duran koloidal parçacıklar, ya daha büyük parçacıkların koloidal büyüklükler halinde (10-5000 Å) parçalanması ile veya daha küçük parçacıkların (genellikle iyon veya moleküllerin) birleştirilerek daha büyük parçacıklar oluşturulması ile elde edilir. Sıvı ortam olarak (sulu çözeltiler) aseton veya metil, etil ve propil alkol gibi organik çözücüler kullanılır (Şafak 1989).

2.4.15. Sıralı iyonik tabaka adsorbsiyon ve reaksiyonu tekniği (SILAR)

SILAR yöntemi temel olarak, çözeltideki iyonların adsorpsiyon (yüzeye tutunma) ve reaksiyonu ve her bir daldırma işlemi sonrasında çözeltideki homojen çökelmeden kaçınmak için deiyonize su ile durulama işleminden ibarettir. Taban malzeme üzerinde bir maddeyi diğer madde üzerinde biriktirme işlemi SILAR yönteminin temel yapıtaşıdır ve adsorpsiyon olarak bilinir. Adsorpsiyon, taban malzemenin yüzeyi ile iyonlar arasında gerçekleşen bir ekzotermik yüzey işlemidir ve çözeltideki iyonlarla taban malzemenin yüzeyi arasındaki çekici kuvvetlerden kaynaklanır. Çözeltinin sıcaklığı, basıncı, altlık malzemenin doğası ve yüzey alanı, çözeltinin konsantrasyonu gibi etkilere adsorpsiyon işlemini etkiler. İki heterojen fazın birbirleriyle kontak haline getirilmesi sonucunda, adsorpsiyon olayının gerçekleşmesi beklenebilir. (Astam 2010). SILAR yönteminin deneysel şekli Şekil 2.46’da verilmiştir.



Şekil 2.46. SILAR tekniği ile büyütülen bir InSe ince filminin oluşum şeması (Astam 2006)

SILAR metodu ucuz, basit ve geniş bir aralıkta çökeltme yapmak için elverişlidir. Reaksiyon oda sıcaklığında veya oda sıcaklığı civarındaki sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinden yalıtkan, yarıiletken, metal ve sıcaklığa duyarlı (polyester gibi) çeşitli taban malzemeler bu yöntemde kullanılabilir (Astam 2010).

2.5. Bazı Ölçüm Cihazlarının Tanıtımı

Farklı ince film büyütme yöntemleriyle elde edilen filmlerin karakterizasyonu için çeşitli analiz cihazları kullanılmaktadır. Aşağıda, bu çalışmada karakterizasyon işlemlerinde kullanılan cihazlar ve çalışma sistemleri hakkında bilgilere yer verilmiştir.

2.5.1. Elektron mikroskobu

Elektron mikroskobu, genel olarak cisimden saçılan elektronların görüntülenmesi esası üzerine kuruludur. Maddeyle etkileşen elektronların dalgaboyu bu görüntülemenin nanometre boyutlarında yapılmasına olanak sağlar. Bu tip mikroskoplar, elektron enerjisine ve ölçüm aletinin çalışma moduna göre, geçirimli elektron mikroskobu, taramalı elektron mikroskobu, düşük enerjili elektron mikroskobu gibi farklı sınıflara ayrılmaktadır (Çakmak 2011). Şekil 2.47’de bir elektron mikroskobu görülmektedir.



Şekil 2.47. Elektron mikroskobu (Anonim 2011)

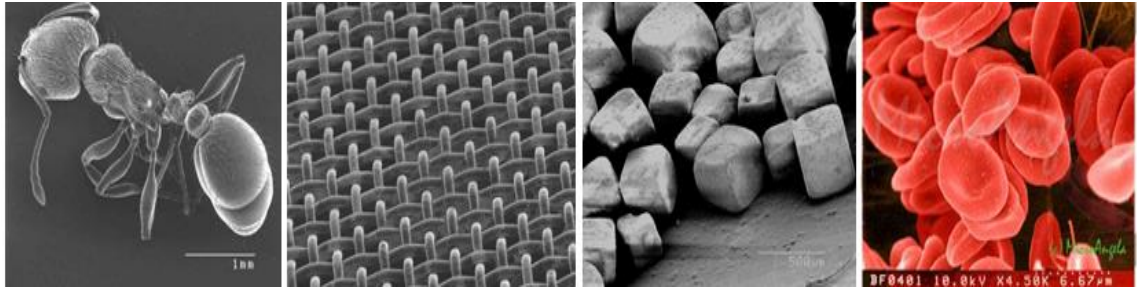
Bir elektron mikroskobu, optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntüleme sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronizeli olarak tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır. Şekil 2.48’de taramalı elektron mikroskobunun (SEM) şematik yapısı verilmiştir (Erkantar 2007).



Şekil 2.48. SEM'in şematik yapısı (Anonymous 2013c)

Elektron mikroskobunun çalışması prensibi; elektron ışını, numune yüzeyine odaklanır ve numune yüzeyini taramaya başlar. Işının numune yüzeyini taramaya başlamasıyla yüzeyden yansıyan elektronlar numuneye göre birkaç yüz volt pozitif voltajda tutulan

anot ile toplanır. Toplayıcı anottaki akım yükseltilir ve katot ışın tüpündeki mikroskop ışınları ile eşzamanlı olarak taranan elektron ışınlarını değiştirmek için kullanılır. Bu nedenle katot ışın tüpü, numunenin oldukça büyütülmüş olan görüntüsünü alır. Bir elektron mikroskopundaki ayırma gücü yaklaşık 0,1 nm civarındadır. Elektron mikroskopları ile 1 000 000 X'in üstündeki büyütmelere erişilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu ile elde edilmiş bazı cisimlerin görüntüleri Şekil 2.49'da görülmektedir.



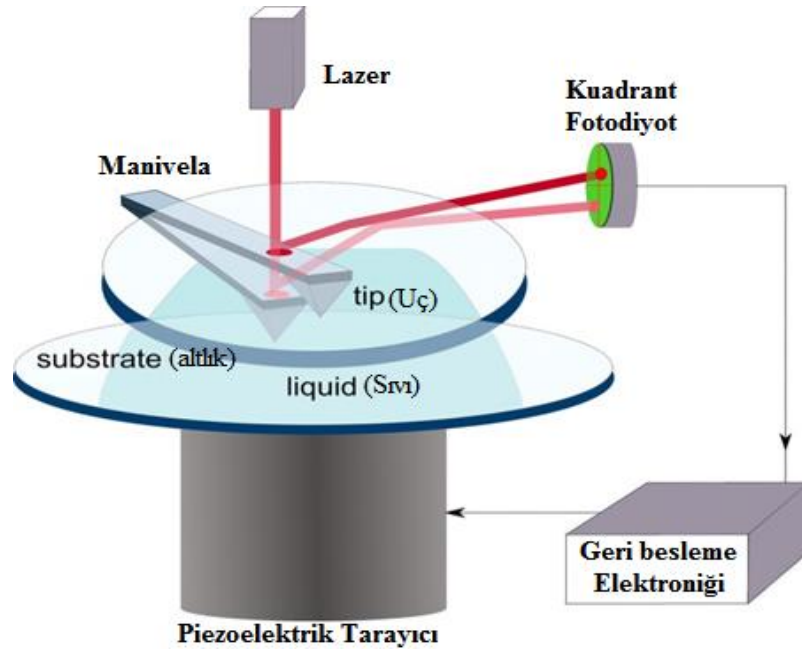
Şekil 2.49. Cisimlerin elektron mikroskop görüntüleri (Balkan ve Erol 2007)

Elektron mikroskopunun kullanım alanları temel bilimlerden (başta katı hal fiziği olmak üzere fizik, malzeme, jeoloji, biyoloji gibi birçok dalı içine alarak), sağlık alanlarına ve diğer teknolojik uygulamalara kadar geniş bir yelpazeyi kapsamaktadır.

2.5.2. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu, maddenin yapı taşlarının görüntülenmesine yarayan önemli teknolojilerden biridir. Göreli olarak kolay kullanımı, üzerinde çalışılan numunelere zarar vermemesi gibi üstünlükleriyle araştırmacıların beğenisini kazanmıştır. Özellikle de, biyolojik molekülleri doğal ortamlarına yakın çözeltielerde görüntüleyebilmesi, zamanla tercih edilen yöntem olmasını sağlamıştır. Cihaza mikroskop dense de çalışmasında ışığın doğrudan bir rolü yoktur. Cihazın çalışma ilkesi, gerçekte dokunmaya dayanır. Neredeyse bir atoma kadar sivriltilmiş ucu ile bir yüzeydeki atomlara dokunulduğunda oluşan kuvvetlere dayanarak yüzeyin şeklini bulmak atomik kuvvet mikroskobu ile sağlanabilir (Şahin 2010).

Atomları görebilmek için kullanılan sert sivri uç, cetvelin (manivela) bir ucunda, ama cetvele dik duran, iğnemi bir yapıdır. Küçük iğneyi çıplak gözle görmek mümkün değildir. Sivri uç, bilgisayar işlemcilerini yapmakta kullanılan yöntemle ve birkaç atom genişliğine kadar sivriltilmiştir. Bu küçük cetvel ve ucunda ona dik olarak duran iğne bir yüzeye yaklaştırıldığında, iğne yüzeye temas eder etmez cetvel bükülmeye başlar. Cetvel bir yüzey üzerinde gezdirilirken oluşan bükülme, yüzeydeki atom ve moleküllerin oluşturduğu tepe ve çukurları algılar. Bir bilgisayar yardımı ile cetveldeki ölçülebilir bükülmeler kaydedildiği zaman, yüzeyin şekli de bulunmuş olur. Şekil 2.50’de AFM cihazının deneysel düzeneği verilmiştir (Şahin 2010).



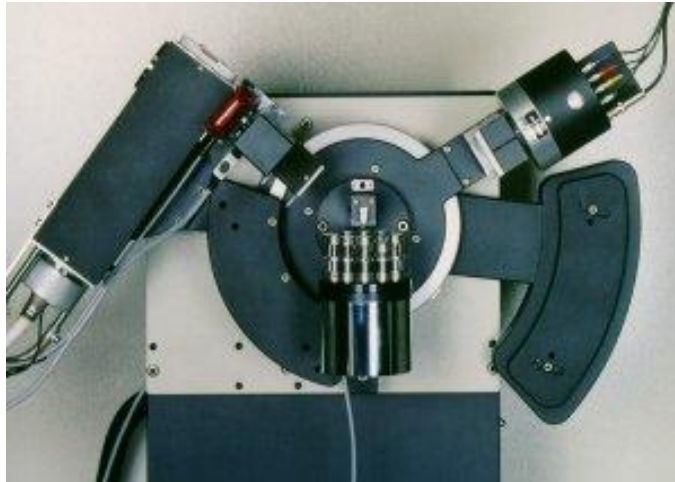
Şekil 2.50. Atomik kuvvet mikroskobu (Anonymous 2013d)

2.5.3. X-Işınları difraktometresi

İlk kez Max Van Laue tarafından kristal yapı ve yapı içerisindeki atomların dizilişleri X-ışınları kırınım yöntemi kullanılarak incelenmiştir. X-ışınları kırınım yöntemi, her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimleri olması hasebiyle, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristal için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-ışınları kırınım yöntemi, analiz sırasında

numuneye zarar vererek onu tahrip etmediğinden dolayı büyük bir avantaj sağlamaktadır (Özmen ve Timoçin 2012).

X-Işını difraktometre (kırınım) (XRD) cihazında, X-ışınları kullanılarak yapı analizi temel alınır. Yani XRD cihazı maddelerin kristal yapısını tanımlamak için kullanılır. Bu cihaz, atomları veya molekülleri birbirini tekrarlayan dizilime sahip, altın elementinden DNA'ya ve hatta sofr tuzuna kadar, kristal yapı malzemelerin nanoyapısı hakkında çok geniş bilgileri araştırmacılara sunar. Cihazın çalışma prensibi, numuneye X-ışınları göndererek kırılma ve dağılma verileri toplaması söylenebilir. Kristal yapısına göre ışını farklı açılarda ve şiddette kıran numuneler çok hassas biçimde analiz edilebilmektedir (Yavuz 2003). Şekil 2.51'de XRD cihazının görüntüsü verilmiştir.



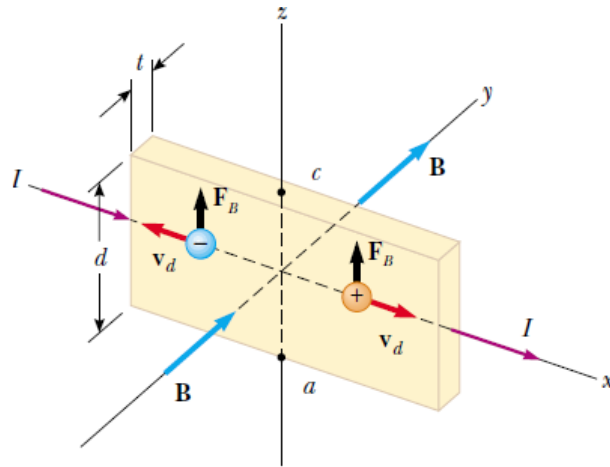
Şekil 2.51. X-ışınları difraktometresi (Yavuz 2003)

Yukarıdaki resme bakıldığında, ışını üreten sol üst başlık ile dedektörün (sağ üst) birbirine V şeklinde bir açıyla bağlı olduğu görülür. Bu açı değişebilmekte olup, orta hazne numune yükleme için kullanılmaktadır. Fourier transform devriminden sonra XRD makineleri de profesyonelleşmiştir. Önceleri her açıyı ayrı ayrı analizleyip toplu değer sunan makineler, şimdi geniş açıları çok dar zamanda ve uygun çıktı ile verebilmektedir. XRD'yi çok kullanışlı yapan şey, kristal yapılarında parmak izi hassaslığında veri toplayabilmesi ve güvenilir olmasından kaynaklanmaktadır. XRD nitel ve nicel malzeme analizlerde, kristal yapı analizlerinde, fotonların dalga boyları

atomların arasında dolaşmaya müsait olmasıyla malzeme analizlerinde kullanılabilmektedir (Yavuz 2003).

2.5.4. Hall ölçüm sistemi

Akım taşıyan bir iletken bir manyetik alan içine yerleştirildiğinde, hem akıma hem de manyetik alana dik yönde bir potansiyel farkı üretilir. Bu olay Hall olayı olarak bilinir. Olay, yük taşıyıcılarının manyetik alandan ötürü gördükleri manyetik kuvvet nedeniyle, iletkenin bir tarafına doğru sapmalarından kaynaklanır. Hall olayı yük taşıyıcıların işareti ve yoğunluğu hakkında bilgi verir ve manyetik alanların büyüklüklerini ölçmek için de kullanılır. Hall olayını izlemeye yarayan düzenek şekilde verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi x yönünde bir I akımı taşıyan yassı şerit biçiminde bir iletken oluşur. y yönünde bir manyetik alan uygulandığında yük taşıyıcıları negatif x yönünde hareket eden elektronlar ise yukarı doğru bir manyetik kuvvetin etkisi altında kalarak yukarı doğru saptırılırlar ve üst kenarda toplanırlar ve böylece alt kenarda da aynı sayıda pozitif yükler bırakmış olurlar. Kenarlarda yükün bu birikimi yük ayrımından kaynaklanan elektrostatik alan nedeniyle yük taşıyıcılarının gördüğü kuvvet manyetik kuvveti dengeleyinceye kadar sürer. Bu denge koşuluna ulaşıldığında, elektronlar artık yukarı doğru sapmazlar. Böylece bu zıt yükler arasında bir potansiyel farkı oluşur. Bu potansiyel farkına Hall gerilimi denir (Serway and Beichner 2000).



Şekil 2.52. Hall olayının gösterimi (Serway and Beichner 2000)

Hall ölçüm metodu ise, iletken veya yarıiletken malzemelerin mobilite, direnç ve taşıyıcı yoğunluklarını ölçmek için kullanılan elektriksel ölçüm metodudur. Ölçüm yapılabilmesi için malzeme omik özellikte olmalıdır. Malzeme yüzeyine metal kontak yapıp, malzeme özelliğine bağlı olarak çalışacak akım aralığında ölçüm yapılmaktadır. Ölçümler oda sıcaklığında yapılabileceği gibi isteğe bağlı olarak diğer sıcaklıklarda da yapılabilmektedir. Şekil 2.53'te Hall ölçüm cihazının resmi görülmektedir.

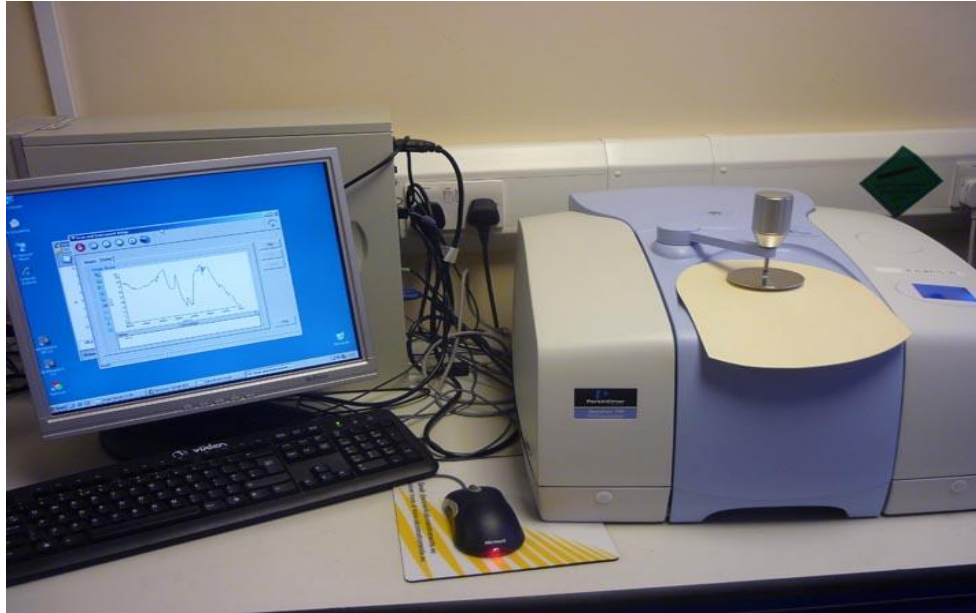


Şekil 2.53. Hall ölçüm cihazı (Anonim 2013b)

Ayrıca Hall ölçüm metodu, elektrik ve manyetik alan altında kalan yük taşıyıcıların hareketlerini ve yüklerin tiplerini inceler. Manyetik alan etkisi altında kalmış yarıiletken maddeye potansiyel fark uygulanarak akım verildiğinde yükler yukarıda belirtildiği gibi taşıyıcının cinsine bağlı olarak yarıiletken maddenin bir kenarında toplanırlar. n tipi bir yarıiletken malzemede yük taşıyıcıları, akımın tersi yönünde hareket eden negatif yüklü elektronlardır. p tipi bir yarıiletken malzemede ise yük taşıyıcıları akımla aynı yönde giden pozitif yüklü hollerdir. Bu durumda hollerin hareketi sonucu oluşan Hall voltajının işareti, elektronların oluşturduğu Hall voltajının işaretine zıttır. Bu durum yük taşıyıcılarının ve dolayısıyla yarıiletkenin hangi tip olduğunu anlaşılmalarını sağlar.

2.5.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi, bir tür titreşim spektroskopisidir. IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmakta ve bu sayede bir malzeme yaptığı atomik ve moleküler titreşimlerle diğerlerinden ayırt edilebilmektedir. Matematiksel Fourier dönüşümü spektroskopisinde ise ışıma şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınıp her dalga boyunu ayrı ayrı tarama gerekmeksizin hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar oluşturulmaktadır (Anonim 2013c). Şekil 2.55'te FTIR cihazının görüntüsüne yer verilmiştir.



Şekil 2.54. FTIR spektrometresinin görüntüsü (Anonymous 2013e)

FTIR yöntemi ile moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı belirlenebilir. Ayrıca biyokimyasal olarak karbonhidrat, fosfolipit, aminoasit ve proteinlerin yapı analizlerinde de belirleyici özelliğe sahiptir. FTIR cihazı, malzeme testlerinde, kalite kontrollerinde ve bilimsel araştırmalarda sıkça kullanılmaktadır (Anonim 2013c).

2.5.6. Ultraviyole (UV-Vis) görünür bölge spektroskopisi

UV-Vis spektrometre, numunenin ultraviyole ve görünür ışık absorpsiyon dalga boyunu ve yoğunluğunu ölçen bir cihazdır. UV-Vis Spektroskopisi, UV lambası (döteryum) ve görünür ışık ölçümleri için Vis lambası (tungsten halojen) olmak üzere iki lambadan meydana gelir. Spektrometrede yapılan ölçümün çıkışını sağlayan ışık çoğaltıcı ve ışın yayma için aynı kaynaktan gelen ışığa iki eşit yol sunan çift ışınlı tasarımı vardır. Bu ışınlardan biri numuneden geçerken diğeri referans materyal içeren küvetten geçer. Bu iki ışın, aynı detektörün hızla değişen kullanımı sayesinde ayrı olarak ölçülür.

UV-Vis spektroskopisi, katılar için kullanılabildiği gibi çözelti içindeki moleküller, inorganik iyonlar veya kompleksler için de kullanılabilir. Bunun için bileşik tamamen çözülmeli ve çözelti bulanık olmamalıdır. Burada kullanılan çözücü, dalga boyu aralığı için uygun olmalıdır. Şekil 2.55'te temsili UV-Vis spektrometreleri görülmektedir.



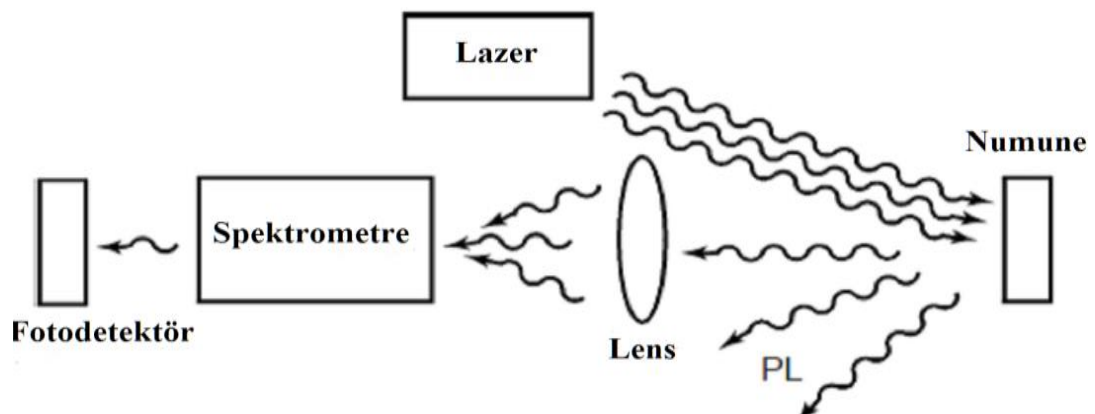
Şekil 2.55. UV-vis spektrometresi (Anonymous 2013f)

2.5.7. Fotolüminesans spektroskopisi

Lüminesans, çeşitli şekillerde enerji absorblayıp elektronik olarak uyarılmış bir molekülün, fazla enerjisinden kurtulurken bu enerjinin tamamını veya bir kısmını bir ışıma olarak vermesi olayıdır. Çevrede sıklıkla karşılaşılan pek çok durumda örneğin,

floresan lambalar ve ışık saçan canlılarda lüminesans olayı görülür (Anonim 2013d). Lüminesansın fotolüminesans, elektrolüminesans, katodolüminesans, gibi çeşitleri vardır. Bunların içinde fotolüminesans, kristalin enerji soğurması ile ortaya çıkan lüminesans etkidir.

Fotolüminesans (PL), yapıların karakterizasyonu için güçlü bir optiksel metot olup çeşitli yarıiletken elementlerdeki safsızlık ve kusurları bulmak için kullanılmaktadır. PL, optiksel özellik taşıdığı için yarıiletkenlerdeki bant aralığını belirlemede de kullanılır (Dinç 2007). Fotolüminesans ölçümünün temeli, malzemesinin yüksek enerjili UV foton yayan bir lazer ile uyarılıp iletim bandından valans bandına düşen elektronların saldıdığı fotonun karakterize edilmesi esasına dayanır. Salınan bu fotonun dalgaboyu, doğrudan malzemenin yasak bant aralığı (E_g) enerjisi ile ilişkilidir ve enerjisi, bu aralığın enerjisi kadardır. Çalışma esası daha net bir şekilde belirtilecek olursa, gelen ışık, elektronu uyarmasıyla elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına sıçramasına neden olarak ışığı absorplayan yapıda bir elektron-hol çifti oluşturur. Yani elektronun üst tabakaya sıçraması ardında valans bandında bir hol bırakılmasına neden olur, bir süre sonra elektron geri döner ve elektron-hol çifti tekrar birleşir. Sonuçta foton oluşur ki; bu fotonun enerjisi bant aralığına eşittir. Tüm bunlardan sonra yapıdan yayınlanan fotonlar bilgisayara bağlı detektör tarafından toplanır, enerjileri belirlenir (Dinç 2007). PL sisteminin çalışma prensibi Şekil 2.56'da şematik olarak gösterilmiştir.



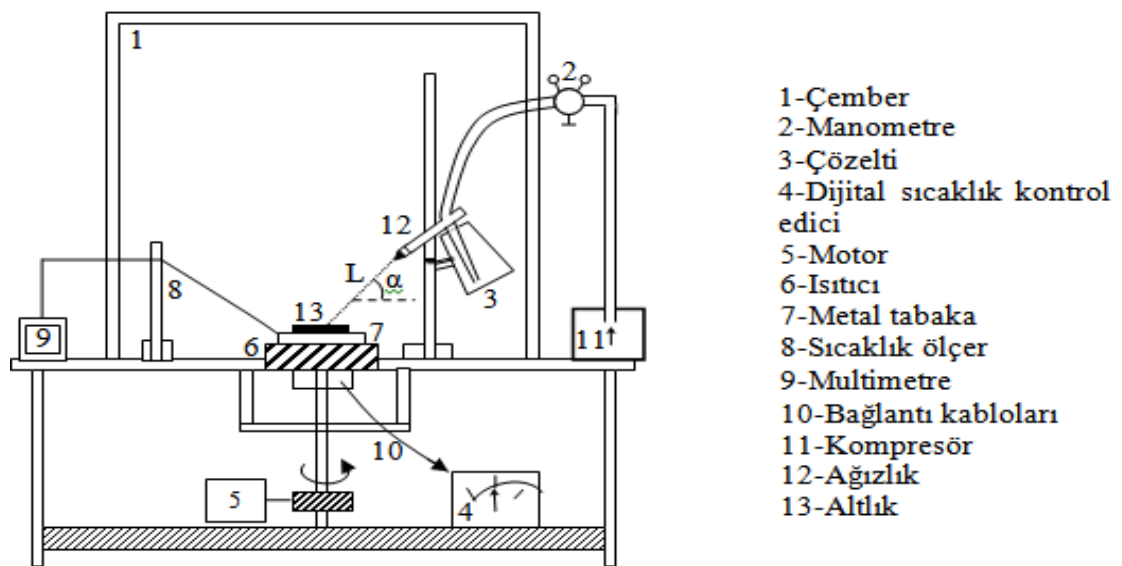
Şekil 2.56. PL sisteminin çalışma prensibi (Anonim 2013e)

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bölüm kapsamında; $\text{SnO}_2\text{:Sb:F}$ ince filmlerinin elde ediliş aşamaları, kullanılan yöntemler ve bu yöntemlerle alakalı bilgilere yer verilmiş, daha sonra filmlerin hangi cihazlarla karakterize edildiğine değinilmiştir.

3.1. Püskürtme (Spray Pyrolysis) Yöntemi

Püskürtme yöntemi, son derece basit, düşük maliyetli bir yöntemdir ve sisteme malzeme ilavesi gayet kolaydır. Bu nedenlerden dolayı ince film büyütme işlemlerinde çokça tercih edilmektedir. Yöntemin çalışma biçimi şöyledir; sisteme eklenecek malzeme, bir çözücü yardımıyla çözüldükten sonra büyütülecek filmin çözelti formu elde edilir. Çözelti karıştırılarak homojen hale geldikten sonra, ısıtılmış tabakalar üzerine basınçlı hava yardımıyla, bernoulli prensibine uygun olarak atomizer şekilde püskürtülür. Sıcak taban üzerine gelen tanecikler, altlık yüzeyine buharlaşarak yapışırlar, yapışmayan tanecikler ise gaz olarak ortamdan uzaklaştırılırlar. Böylece istenen malzemenin ince filmleri elde edilmiş olur. Deney geometrisi Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Püskürtme (Spray Pyrolysis) sisteminin deney düzeneği (Turgut *et al.* 2012; Tatar *et al.* 2013b)

Filmlerin elde edilmesinde kullanılan sistemlerden biri olan bu püskürtme sistemi Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Süperiletkenlik ve İleri Elektriksel Malzeme Lisansüstü Araştırma Laboratuvarı'nda yer almaktadır. Bu sistem el yapımıdır ve uygun durumlarda farklı element ve alaşımlar için yapılan işlemlerde iyi sonuçlar verebilen bir sistemdir.

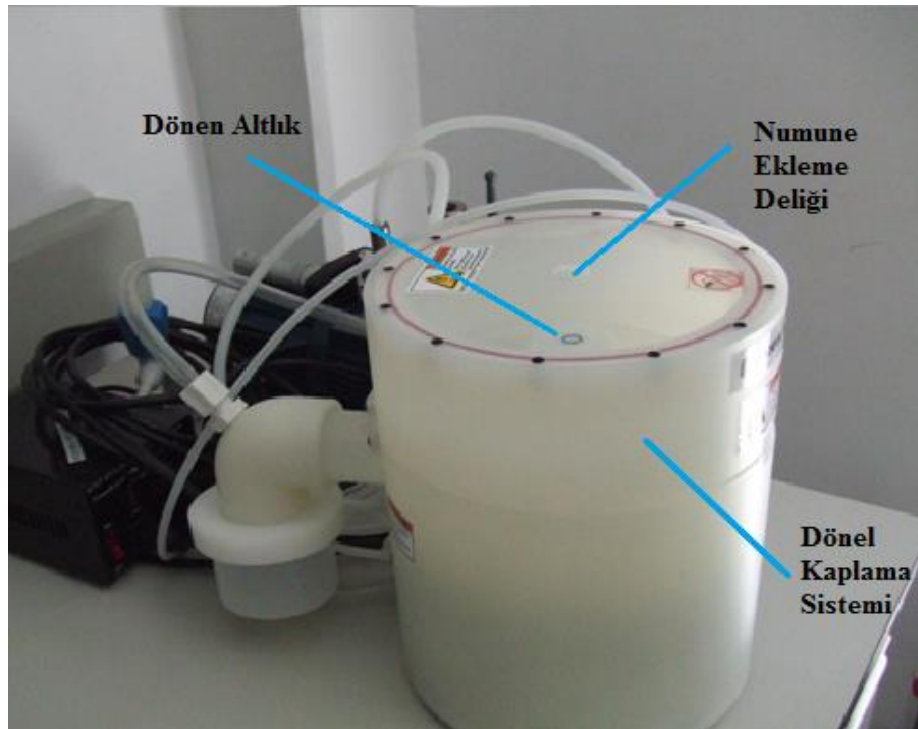
Sistem için deneylere özgü bazı özellikler şu şekildedir; sistemde filmlerin daha iyi bir şekilde elde edilmesini sağlamak amacıyla püskürtme ağızlığının, altlığa 45° lik bir açıyla eğik olarak durması sağlanmıştır (Tatar and Düzgün 2012; Turgut *et al.* 2013). Altlıkların konulduğu metal tabaka, az çözeltiyle hem daha fazla hem de daha homojen film elde edilebilmek için 24 devir/dakikalık bir hızla deney boyunca döndürülmüştür. Deney boyunca, altlık sıcaklığı 350°C 'de sabit tutulmuş ve 25, 30, 35, 40 ve 45 cm püskürtme mesafelerinde $\text{SnO}_2\text{:Sb:F}$ ince filmleri üretilmiş, püskürtme mesafesinin filmlerin yapısal, elektrik ve optik özellikleri üzerine etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir. Farklı ağızlıkların kullanılması ve püskürtme hızının değiştirilmesi, çözeltinin altlıklara farklı biçimlerde ulaşmasına neden olabileceğinden dolayı deney boyunca çözelti sabit bir hızla ve aynı ağızlıkla sıcak altlıklara püskürtülmüştür. Aslında bu durum sabit tutulan tüm parametreler için aynıdır. Özetle, sayılan işlemler baza alınarak püskürtme yöntemiyle, ağırlıkça %30 flor ve %4 antimon katkılı 0,05 M'lık çözeltiden, $\text{SnO}_2\text{:Sb:F}$ ince filmleri farklı püskürtme mesafeleri için elde edilmiştir.

3.2. Dönel Kaplama Yöntemi

Bilindiği üzere, dönel kaplama yönteminde hazırlanan altlık üzerine çözelti damlatılması ile başlayan işlem, yüksek hızlı döndürme ile fazla çözünün uzaklaştırılması, çözeltinin yayılması ve sonra kurutma ile çözeltinin buharlaştırılması, jelleştirme ve sonunda da kaplama işleminin tamamlanmasıyla son bulur (Evcin 2006). Dönel kaplamada genelde dönme hızının yükseltilmesi ile filmin homojenliği daha da artar (Luurtsema 1997). ~2000 rpm'den düşük hızlarda homojen film oluşmamaktadır. Altlık üzerine uygulanan çözelti, başlangıçtan itibaren kuruma eğilimi göstermesi nedeniyle yeterli hızlanma değerinin sağlanması son derece

önemlidir. Bazı uygulamalarda çözeltideki çözücünün %50'si işlemin ilk birkaç saniyesinde buharlaşmaktadır. Ayrıca hızlanma düzeyi filmin yüzey düzgünlüğü üzerine de etki ettiği göz önünde bulundurulmalıdır.

Deneylerde kullanılan dönel kaplama sistemi (Laurell WS-650), Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenen Bilimsel Araştırma Projesi (BAP) çerçevesinde temin edilmiş ve Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Kristal Büyütme Ünitesi Laboratuvarı'na kurulmuştur (Şekil 3.2). Bu sistem, teknik özellik olarak oldukça iyidir, 12000 devir/dakika dönme hızlarına ulaşabilmektedir. Sistemin düzenlenebilir program özellikleri mevcuttur ve hızlı üretim sağlamaktadır. Aynı zamanda bu sistemin bulunduğu laboratuvara bir adet, numuneleri kurutmak için kullanılan etüv, bir adet tüp fırın aynı maddi destek kapsamında temin edilerek kurulmuş, filmlerin kurutma ve tavlama işlemleri de burada yapılmıştır.



Şekil 3.2. Dönel kaplama sisteminin resmi

Dönel kaplama sisteminde çözeltinin altlığa yapışması son derece önemli olmasından

dolayı yapılan ilk iş, altlığın hangi tür çözücülerini sevip hangi tür çözücülerini sevmediğinin tespiti olmuştur. Burada kullanılan altlık cam olduğu için, cama tutunacak ve $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SbCl_3 ve NH_4F malzemelerini çözebilecek çözücü arayışı içine girilmiştir. Metanol, etanol, propanol gibi çeşitli çözücüler denenmiş ve sonunda $\text{SnO}_2\text{:Sb:F}$ filmlerin çözeltileri için en uygun çözücünün propanol olduğu sonucuna varılmıştır. Çözelti şırınga yardımıyla sisteme yerleştirilirken camın üzerine azar azar damlatılmış ve sistem 3000 devir/dak sabit sabit dönme hızında tutularak, farklı sayıda (2, 4, 6, 8 ve 10 kez) kaplı filmler elde edilmiştir. Elde edilen filmler önce 150°C sıcaklığındaki etüvde kaplama işleminin hemen ardından kurutulmuştur. Kurutulan filmler bir tüp fırın yardımıyla hava ortamında 400°C 'de bir saat tavlanmıştır. Bu işlemler sonucunda filmler analizler için hazır hale gelmiştir.

3.3. Deneylerde Kullanılan Sarf Malzemeler

Deneyler için altlık malzemesi olarak optik cam kullanılmıştır. Kimyasal olarak Merck marka $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SbCl_3 ve NH_4F , çözücü ve temizleyici olarak ise etanol, metanol, propanol, HCl , aseton ve saf su temin edilmiştir. Ayrıca hazırlanan çözelti içerisinde homojen çözünmeyen ve nispeten daha büyük kalan taneciklerin altlığa ulaşmasını engellemek için çözelti, Acrodisc 25 mm Syring Filter kodlu $0,2\ \mu\text{m}$ lik filtrelerden geçirilmiştir. Spray pyrolysis yönteminde çözeltiyi altlığa iletmek için nozzle (ağızlık) kullanılırken, spin coating yönteminde çözeltiyi altlığa iletmek için küçük hacimli ince şırıngalar kullanılmıştır.

3.4. Cam Altlıkların Hazırlanması

Deneylerde kullanılan cam altlık malzemeler yonteme göre, püskürtme yönteminde kullanılacak olan altlıklar $10\ \text{mm} \times 10\ \text{mm} \times 1\ \text{mm}$ boyutlarında, dönel kaplama yönteminde kullanılacak altlıklar, $15\ \text{mm} \times 15\ \text{mm} \times 1\ \text{mm}$ boyutlarında cam kesici ile kesilmiş, sonra temizleyici solüsyonda temizlenmiştir. Dönel kaplama yöntemindeki cam altlıkların boyutlarının daha büyük seçilmesinin nedeni; bu yöntemde fazla çözelti

dışarı atılmasından dolayı ve altlıkta daha homojen yayılmanın sağlanması için cam altlıklar biraz daha büyük seçilmiştir.

Cam altlıklarda kirin bulunmaması çok önemlidir. Eğer camlarda kir veya yağ kalırsa bu durum, yüzeye büyütülmek istenen malzemenin büyümesini büyük oranda etkilemektedir. Yapılan deneylerde kirli camların, istenilmeyen şekilde malzemeyi homojen olarak yüzeyde tutmaya mani olduğu görülmüştür. Bu sebeptendir ki, camların temiz olması için son derece hassasiyet gösterilmiştir. Bu amaçla, kesilen camlar, ultrasonik temizleyici ile sırasıyla 8 dakika (dk.) saf suda, 16 dk. aseton içerisinde, 16 dk. metanolde ve son olarak 10 dk. tekrar saf suda bekletilerek temizlenmiştir. Daha sonra temizlenen bu cam altlıklar, kurutma işlemi için bir saat boyunca 150°C'lik etüvde kurutulularak deneylerde kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir.

3.5. Çözeltilerin Hazırlanması ve Deneylerin Yapılışları

Deneylerin yapımında iki ayrı yöntem kullanıldığından ve her bir yöntemin film elde etme işlemleri farklı aşamalardan oluştuğundan, yöntemler tek tek ele alınmıştır, ancak görülecektir ki her iki yöntemde kullanılan çözeltilerin hazırlanışı tamamen aynıdır.

3.5.1. Püskürtme yönteminde çözeltinin hazırlanışı ve deneylerin yapılışı

Antimon ve flor katkılı kalay oksit filmlerinin çözeltilerinin propanollü çözücünden elde edilme aşamaları aşağıda sıralanmıştır.

- ✓ 0,05 M konsantrasyonlu çözelti için; 0,564 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,173 g NH_4F ve 0,022 g SbCl_3 tartılıp bir beher içine konularak, üzerine polimer bağları kırmak için 10 ml HCl ilave edilmiştir.
- ✓ Çözelti, propanol ilavesiyle 50 ml'ye tamamlanmıştır.
- ✓ Hazırlanan çözelti yaklaşık bir saat manyetik karıştırıcıyla ısıtılarak karıştırılmıştır.
- ✓ Çözelti filtreden geçirilerek püskürtme işlemi için hazır hale getirilmiştir.

Deneylerin yapılmasına şu şekilde devam edilmiştir; püskürtme yapılacak olan alt tabaka ısıtılmaya başlanmış ve ultrasonik temizleyici ile temizlenen ve kurutulan cam altlıklar her bir deney için 10 ar adet olacak şekilde alt tabakanın üzerine yerleştirilmiştir. Camlar yerleştirildikten sonra alt tabakanın sıcaklığı 350°C'ye sabitlenmiştir. Çözelti erlenmayer içine konulup özel olarak yaptırılan püskürtme ağızlığı, erlenmayere takılmıştır. Püskürtülen çözeltinin altlıklara homojen dağılımını sağlamak amacıyla sistemin alt tabakası 24 devir/dakika hızıyla döndürülmeye başlanmıştır. Erlenmayer içindeki çözelti sisteme ağızlık 45°'lik açıya sahip olacak şekilde yerleştirilmiştir. Daha sonra basınçlı hava yardımıyla ısıtılmış altlıklar üzerine çözelti püskürtülmüştür. Her bir deney için 50 ml'lik çözeltiler, bu şekilde hazırlanarak antimon ve flor katkılı kalay oksit filmleri elde etmede kullanılmıştır. Elde edilen çözeltiler 25, 30, 35, 40 ve 45 cm püskürtme mesafelerinde diğer parametrelerin sabit tutulmasıyla ayrı ayrı püskürtülerek cam yüzeylerde filmler elde edilmiştir. Deney her püskürtme mesafesi için üçer defa tekrarlanmıştır. Sabit tutulan parametreler aşağıda özetlenmiştir.

- %4 antimon ve %30 flor katkı konsantrasyonu
- 350°C taban sıcaklığı
- 45° ağızlık sprej açısı
- 10 dakika püskürtme süresi
- 24 devir/dakika altlık dönme hızı

3.5.2. Dönel kaplama yönteminde çözeltinin hazırlanması ve deneylerin yapılması

Antimon ve flor katkılı kalay oksit filmlerin çözeltisi aşağıdaki sıra ile hazırlanmıştır. Buradaki çözeltinin hazırlanış şekli püskürtme metodu için hazırlanan 0,05 M'lık çözeltiyle tamamen aynıdır.

- ✓ Yine 0,05 M konsantrasyonlu çözelti için; 0,564 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,173 g NH_4F ve 0,022 g SbCl_3 tartılıp bir behere konularak, üzerine polimer bağları kırmak ve peptizasyonu sağlamak için 10 ml HCl ilave edilmiştir.
- ✓ Çözelti, propanol ilavesiyle 50 ml'ye tamamlanmıştır.
- ✓ Hazırlanan çözelti yaklaşık bir saat manyetik karıştırıcıyla ısıtılarak karıştırılmış ve sisteme ilave edilecek kıvama getirilmiştir.

Spray pyrolysis yönteminde her mesafe için 50 ml çözelti hazırlanmışken, burada tüm deney için sadece bir defaya mahsus 50 ml'lik çözelti hazırlamış ve bu çözelti şırınga vasıtasıyla her kat tabakalı filmler için farklı hacimlerde olacak şekilde sisteme ilave edilmiştir. Örneğin, 2 kez kaplama işlemi uygulanan film için 2 ml çözelti kullanılmışken, 10 kez kaplama işleminde 10 ml çözelti kullanılmıştır. Çözelti hazırlama işlemi tamamlandıktan sonra cam altlıklar yukarıda bahsedildiği şekliyle hazırlanarak döndürme sistemine yerleştirilmiştir. 3000 rpm dönme hızı sabit tutularak 2 kez (tabaka), 4 kez, 6 kez, 8 kez ve 10 kez kaplama işlemine tabi tutulmuş antimon ve flor katkılı kalay oksit filmleri elde edilmiştir. Elde edilen filmler, çözeltinin sisteme ilavesinden sonra etüv fırında 150°C 'de 10 ar dakika kurutulmuş ve en sonunda hava ortamında bir tüp fırın (tavlama fırını) vasıtasıyla 400°C 'de bir saat tavlanaştır. Deneyler, her kaplama sayısı için (2 kez, 4 kez, 6 kez, 8 kez ve 10 kez) üçer defa tekrarlanmıştır. Sabit tutulan parametreler aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

- 3000 rpm sabit altlık dönme hızı
- Filmlerin 150°C 'de 10 dakika etüvde kurutulması
- Tüm filmler için 400°C 'de 1 saat tavlama

3.6. X-Işını Kırınımı Ölçümleri

Püskürtme ve dönel kaplama yöntemleri kullanılarak hazırlanan filmlerin kristal yönelimleri, XRD cihazı sayesinde belirlenmiştir. Püskürtme metoduyla elde edilen filmlerin XRD ölçümleri, Sabancı Üniversitesi'nde bulunan D8 Advance, Bruker AXS

GmbH marka ve modeli X-ışınları difraktometresiyle alınmıştır. Kullanılan ışığın dalga boyu 1,5406 Å' dur ve ölçümlerde Cu-K α katot kullanılmıştır. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen filmlerin XRD ölçümleri ise Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan Rigaku D Max-IIIIC marka ve modeli cihazla alınmıştır. Bu cihazda kullanılan ışığın dalga boyu 1,5418 Å'dur ve ölçümler yine Cu-K α katot kullanılarak elde edilmiştir.

3.7. Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümleri

Filmlerin yüzey yapısını incelemek amacıyla, mikroyapı analizleri, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile alınmıştır. Püskürtme ve dönel kaplama yöntemleriyle hazırlanan filmlerin yüzey görüntüleri, Karadeniz Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Zeiss Evo-LS-10 marka ve modeli taramalı elektron mikroskobu yardımıyla alınmıştır.

3.8. Atomik Kuvvet Mikroskobu Ölçümleri (AFM)

İki farklı metotla elde edilen ince filmlerin $\mu\text{m} \times \mu\text{m}$ boyutlarındaki yüzeylerin iki ve üç boyutlu görüntüleri ve yüzey pürüzlülükleri atomik kuvvet mikroskopu (AFM) vasıtasıyla elde edilmiştir. Püskürtme metoduyla ve dönel kaplama metoduyla elde edilen filmlerin AFM ölçümleri, Bingöl Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan "Park System XE100E" marka ve modeli atomik kuvvet mikroskopuyla alınmış, SPIP programıyla pocessing yapılmıştır (Çaycı 2010).

3.9. Ultraviyole Spektroskopisi Ölçümleri

İki farklı metotla elde edilen ince filmlerin görünür ışıktaki optik geçirgenliklerini (saydamlık) ve bant aralığı enerjilerini tespit etmek amacıyla UV-Vis spektrometre ölçümleri alınmıştır. UV-Vis spektrometre ölçümleri için Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer

Lambda-25 marka Ultraviyole Spektrometresi kullanılmıştır. Ultraviyole spektrometre cihazıyla, iki farklı metotla elde edilen antimon ve flor katkılı kalay oksit ince filmlerinin 300 - 1100 nm dalga boyu aralığında geçirgenlik ve soğurma ölçümleri ayrı ayrı alınmıştır.

3.10. Fotolüminesans Ölçümleri (PL)

Filmlerin bant geçişlerini ve kusurlu yapılara sahip olup olmadıklarını tespit etmek amacıyla fotolüminesans ölçümleri alınmıştır. Fotolüminesans ölçümleri için Atatürk üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan fotolüminesans cihazı kullanılmıştır. Bu cihazla $\text{SnO}_2\text{:Sb:F}$ filmleri 325 nm dalgaboylu Uv (Ultra-viyole) foton yayan bir lazer ışınla uyarılmış, daha sonra yaklaşık 300-600 nm dalgaboyları arasında yayınladıkları ışınlar dedekte edilmiştir.

3.11. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre ölçümleri (FTIR)

Elde edilen filmlerin bağ yapısını belirlemek amacıyla FTIR ölçümlerinden faydalanılmıştır. Püskürtme ve dönel kaplama yöntemleriyle elde edilen filmlerin FTIR ölçümleri, Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer Spectrum One, Nicolet 520 FTIR cihazıyla elde edilmiştir.

3.12. Elektrik-Hall Ölçümleri

Büyütülen ince filmlerin taşıyıcı tipini, elektrik iletkenliğini, taşıyıcı yoğunluğunu ve mobilitesini belirlemek için Elektrik-Hall ölçüm tekniği kullanılmıştır. Püskürtme metoduyla elde edilen filmlerin Elektrik-Hall ölçümleri, Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi'nde bulunan Elektrik-Hall ölçüm cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Dönel kaplama metoduyla elde edilen filmlerin Elektrik-Hall ölçümleri yine bu üniversitede başka üniversitelerde alınmaya çalışılmış, ancak yüzeysel tabakanın çok ince olmasından dolayı bu ölçüm alınamamıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bölüm kapsamında, püskürtme ve dönel kaplama yöntemleriyle büyütülen ince filmlerin karakterizasyonu sonucu elde edilen bulgulara ve bu bulgularla ilgili tartışmalara yer verilmiştir.

4.1. Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilen Filmler

Farklı püskürtme mesafelerine bağlı olarak büyütülen antimon ve flor katkılı kalay oksit ince filmlerinin (AFTO) karakterizasyonu, XRD, UV-Vis spektrometre, PL spektrometre, FTIR spektrometre, elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve elektrik-hall ölçüm cihazlarıyla sağlanmıştır. Elde edilen sonuçlar, aşağıda sırayla verilmiş ve bu sonuçların püskürtme mesafesine bağlılığı tartışılmıştır. Çizelge 4.1’de, deneylerde sabit tutulan parametreler ve elde edilen film görünümleri verilmiştir.

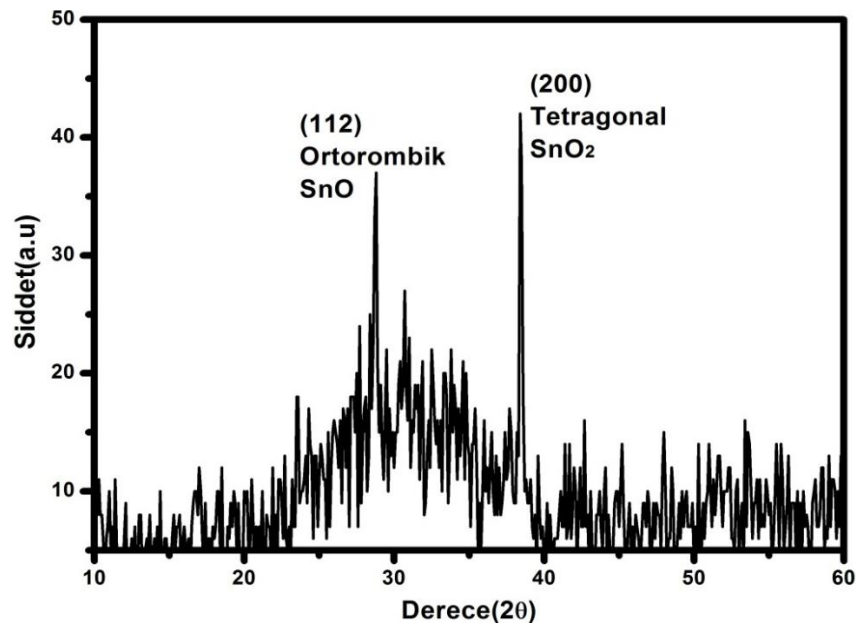
Çizelge 4.1. Püskürtme sisteminin deney parametreleri ve elde edilen filmlerin renkleri

Spray Pyrolysis Metoduyla Üretilen %30 F Katkılı ve %4 Antimon Katkılı Kalay Oksit							
Numune Adı	T _{altlık} (°C)	V (mL)	X _{püskürtme} (cm)	T _{kariştirme} (dk)	t _{püskürtme} (dk)	P _{vana} (bar)	Film Görünümü
AFTO AK-1	350	50	25	60	10	0,17	Sisli
AFTO AK-2	350	50	30	60	10	0,17	Şeffaf
AFTO AK-3	350	50	35	60	10	0,17	Şeffaf
AFTO AK-4	350	50	40	60	10	0,17	Şeffaf
AFTO AK-5	350	50	45	60	10	0,17	Şeffaf

Çizelgeden görüldüğü gibi, püskürtme mesafesinin filmlerin fiziksel özellikleri üzerine etkisi çalışıldığından, püskürtme mesafesi dışında, sistemdeki diğer tüm parametreler sabit tutulmuştur. Elde edilen filmlerin hepsinin görünümleri ise 25 cm püskürtme mesafesi hariç şeffaftır.

4.1.1. XRD ölçümleri

Çalışmada birinci öncelik kristal yapı olduğundan, filmlerin gereken kristal yapıya sahip olup olmadığını bilmek diğer analizlerden önce gelmektedir. Bu yüzden ilk olarak püskürtme yöntemiyle elde edilen ince filmlerin X-ışınları kırınım difraktometresiyle analizleri yapılmış ve XRD desenleri Şekil 4.1-4.6'da her bir püskürtme mesafesi için önce tek tek ve daha sonra bir arada verilmiştir. Düzlemlerin belirlenmesinde Uluslararası Difraksiyon Veri Merkezi (ICDD) kartlarından yararlanılmıştır.

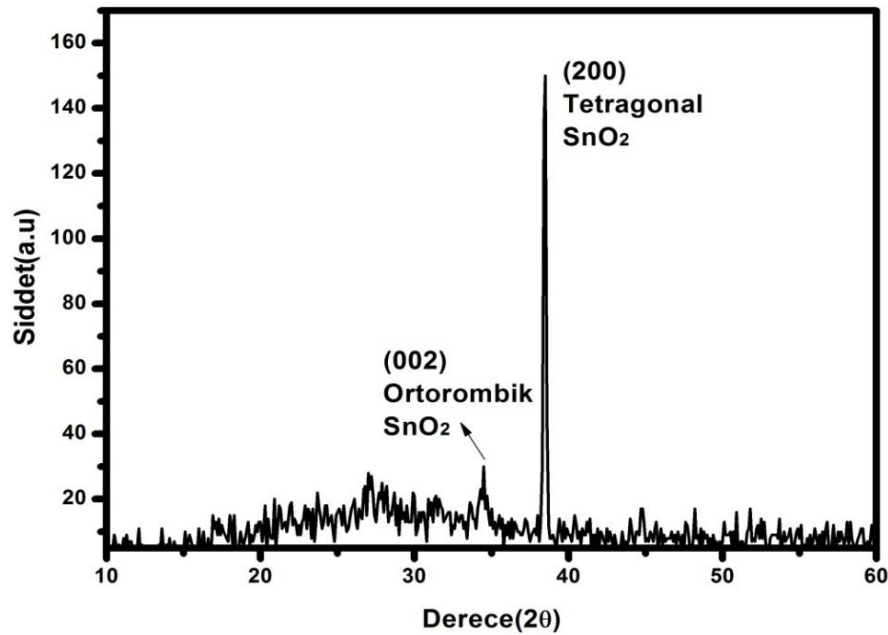


Şekil 4.1. Püskürtme yöntemiyle 25 cm püskürtme mesafesinde elde edilen ince filmin X-ışınları kırınım deseni

– (112) düzlemi; ICDD kart no:13-0111 $d = 3,120$ – (200) düzlemi; ICDD kart no: 71-652 $d = 2,369$

25 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin kırınım desenine (Şekil 4.1) bakılarak, iki az şiddetli düzlem pikinin yanında daha çok amorf yapıların olduğu, dolayısıyla kristallenmenin iyi olmadığı görülmüştür. Bu durum şöyle izah edilebilir; yakın püskürtme mesafelerinde elde edilen filmlerin oluşumunda, spreyden çıkan çözelti damlacıkları yeterli termal enerjiye sahip olamadan yüzeye ulaşırlar. Bu durum çözücü moleküllerinin tamamen buharlaşmasını engeller. Damlacık, artık çözücüye sahip olduğundan dolayı altlık yüzeyinde sıcaklığı ani olarak düşüren ve homojen

reaksiyondan oluşan ince bir tabaka meydana gelir ve böylelikle ince film elde edilmiş olur. Ancak, yüzeyde oluşan filmin homojen olmayan sisli yapısından dolayı filmdeki kristallik oldukça düşük olmaktadır (Deokate *et al.* 2010). Bu durum, Şekil 4.1'deki kırınım deseninde aynen görülmüş ve iyi bir kristallenmenin meydana gelmesi için püskürtme mesafesinin son derece önemli olduğunu vurgulamıştır (Turgut *et al.* 2012). 25 cm püskürtme mesafesinde kalay oksidin iki formu (faz) gözlemlenmiştir. Kırınım deseninde görülen (112) düzleminin, kalayın bir oksidi olan ve *stanos* oksit olarak bilinen SnO formuna ait ortorombik yapıli kristale ait olduğu, (200) düzleminin ise kalayın *stanik* oksit olarak bilinen diğeri bir formu SnO₂'nin tetragonal yapısına ait olduğu ICDD kartlarından yararlanılarak tespit edilmiştir.

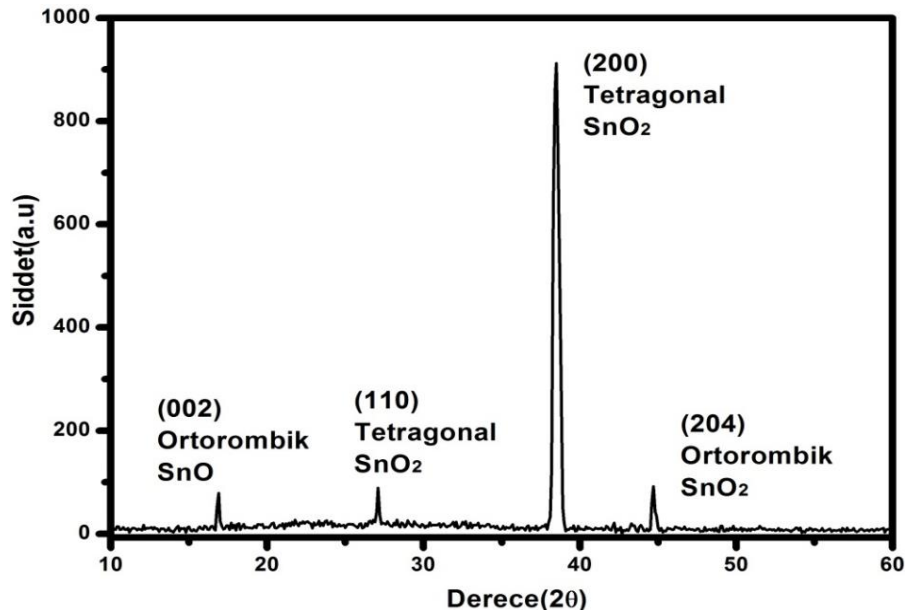


Şekil 4.2. Püskürtme yöntemiyle 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen ince filmin X-ışınları kırınım deseni

– (002) düzlemi: ICDD kart no: 29-1484 d = 2,609 – (200) düzlemi: ICDD kart no: 71-652 d = 2,369

30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin XRD deseninden (Şekil 4.2) kristallenmenin, 25 cm püskürtme mesafesine nispeten daha iyi olduğu görülmüştür. Buna neden olan durum ise damlacıkların boyutunun, mesafenin artmasıyla küçülmesine (prolitik bozulma) ve olması gereken ideal damlacık boyutuna yaklaşılmaya atfedilebilir (Turgut *et al.* 2012). Dahası, mesafe arttıkça çözelti

damlacıklarının kazandığı termal enerjinin, sıcaklık gradyentine bağlı olarak arttığı, damlacıkların sahip olduğu çözücünün yüzeye yaklaşmadan evvel daha fazla buharlaştığı ve altlık yüzeyi üzerinde heterojene yakın bir reaksiyonun gerçekleştiği söylenebilir (Shanthi *et al.* 1999). Desende görülen piklere gelince, (002) düzleminin kalay oksitin (SnO_2) ortorombik yapısına ait olduğu, (200) düzleminin ise 25 cm mesafesinde olduğu gibi kalay oksidin tetragonal yapısına ait olduğu tespit edilmiştir.

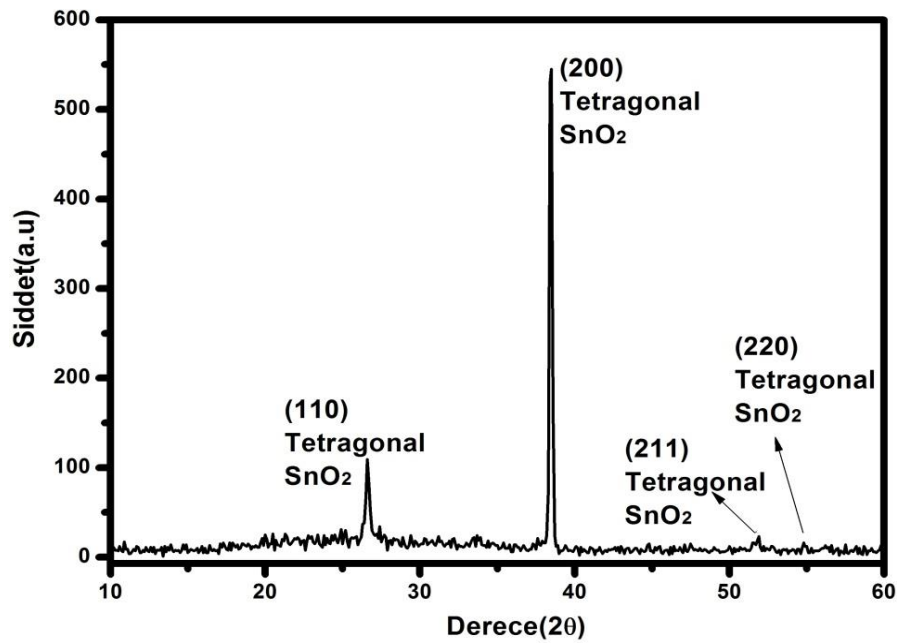


Şekil 4.3. Püskürtme yöntemiyle 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen ince filmin X-ışınları kırınım deseni

- (002) düzlemi: ICDD kart no: 13-0111 d = 5,560 – (110) düzlemi: ICDD kart no: 71-0652 d = 3,350
- (200) düzlemi: ICDD kart no: 71-652 d = 2,369 – (204) düzlemi: ICDD kart no: 78-1063 d = 2,034

35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin XRD deseninden (Şekil 4.3) pik şiddetlerinin önceki püskürtme mesafelerine nispeten daha da arttığı, dolayısıyla kristallenmenin daha fazla olduğu görülmüştür. Bu püskürtme mesafesinde spreyden çıkan damlacıklar yüzeye ulaşınca kadar prolitik olarak daha ideal boyuta sahip olup yüzeye ulaşmadan hemen önce heterojen bir reaksiyon gerçekleştirirler ve sonuçta püskürtme mesafesine bağlı olarak ideale yakın bir film elde edilmiş olur. Yani, yüzeye taşınan çözelti damlacıkları, neredeyse çözücünün tamamen buharlaştırılması için yeterli termal enerjiyi sıcaklık gradyentine bağlı olarak elde etmişler ve böylece daha iyi kristal yapılara sahip film yüzeyde oluşmuştur. Şekil 4.3'teki kırınım desenindeki

düzlemlerden (002) düzlemi, kalayın SnO formuna ait ortorombik yapılı kristali temsil etmektedir. (110) düzlemi, SnO₂'nin tetragonal yapısına aittir ve kalay oksit için tipik olarak görülen bir düzlemdir. (200) düzlemi, bu film için yine tercihli yönelimdir ve kalay oksit filmlerde tipik tercihli düzlem olarak ortaya çıkmaktadır. (204) düzlemi ise SnO₂'nin ortorombik yapılı bir düzlemini temsil etmektedir. Burada dikkat çeken önemli bir husus ise, ortorombik ve tetragonal kristal yapılarının birlikte ortaya çıkmasıdır. Bu, sıcaklık gradyenti ve gravitasyonel kuvvetler gibi damlacığa etkiyen kuvvetlere dayandırılabilir (Deokate *et al.* 2010).

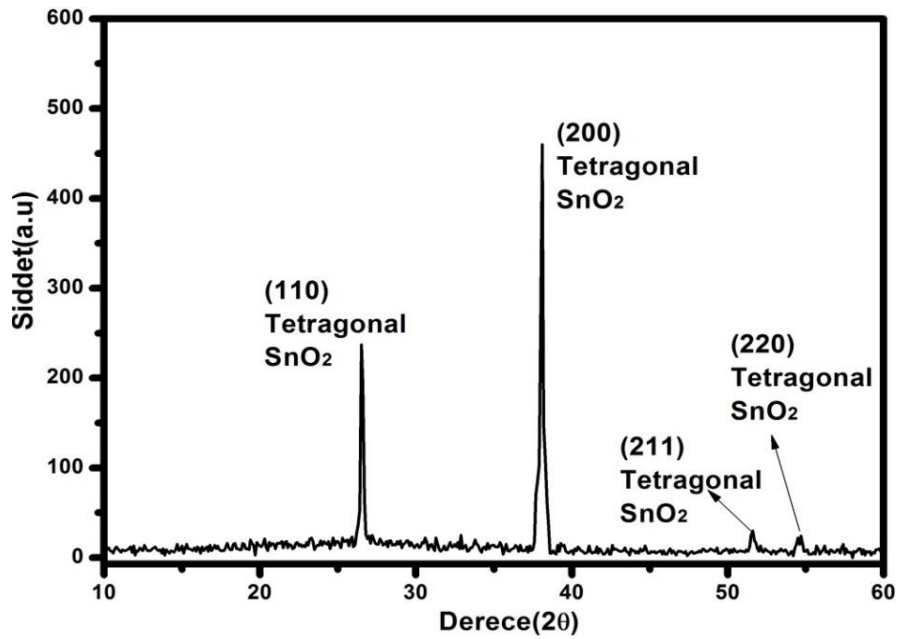


Şekil 4.4. Püskürtme yöntemiyle 40 cm püskürtme mesafesinde elde edilen ince filmin X-ışınları kırınım deseni

- (110) düzlemi: ICDD kart no: 71-0652 d = 3,350 – (200) düzlemi: ICDD kart no: 71-652 d = 2,369
- (211) düzlemi: ICDD kart no: 77-0447 d = 1,764 – (220) düzlemi: ICDD kart no: 77-0447 d = 1,674

40 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin kristallliği yani pik şiddetleri ve sayıları 35 cm püskürtme mesafesine nispeten azalmıştır (Şekil 4.4). Yine bu durum, kristallğin püskürtme mesafesinden etkilendiğini açıkça ortaya koymaktadır. Burada kristallenmenin azalmasının nedeni, mesafenin artmasıyla damlacık boyutunda meydana gelen azalmaya, sıcaklık gradyentindeki artışa ve reaksiyonun buhar fazında homojen reaksiyon olarak meydana gelmesine dayandırılabilir (Deokate *et al.* 2010). Dahası,

damlacıkların sahip olduğu termal enerjinin çözücü moleküllerinin çoğunu buharlaştırması ile altlık yüzeyinde homojene yakın (buhar fazında) bir reaksiyonun meydana gelmesi ve damlacıkların toz biçiminde yüzeye ulaşmaya başlamaları şeklinde izah edilebilir (Prince *et al.* 2002). Ancak yine de bu püskürtme mesafesinde elde edilen filmlerin kristal yapısının, kırınım desenlerine bakılarak, oldukça iyi olduğu söylenebilir. 40 cm püskürtme mesafesinde, yine kalay oksit için tipik olarak meydana gelen düzlem pikleri görülmüştür. Bu pikler, tetragonal yapı (110), (200), (211) ve (220) düzlemlerine ait piklerdir (Tatar *et al.* 2013a). (211) ve (220) düzlem piklerinin diğer piklerin yanında şiddetleri oldukça azdır. Burada sadece kalayın SnO₂ formuna ve tetragonal yapısına ait piklerin varlığı dikkat çekicidir.



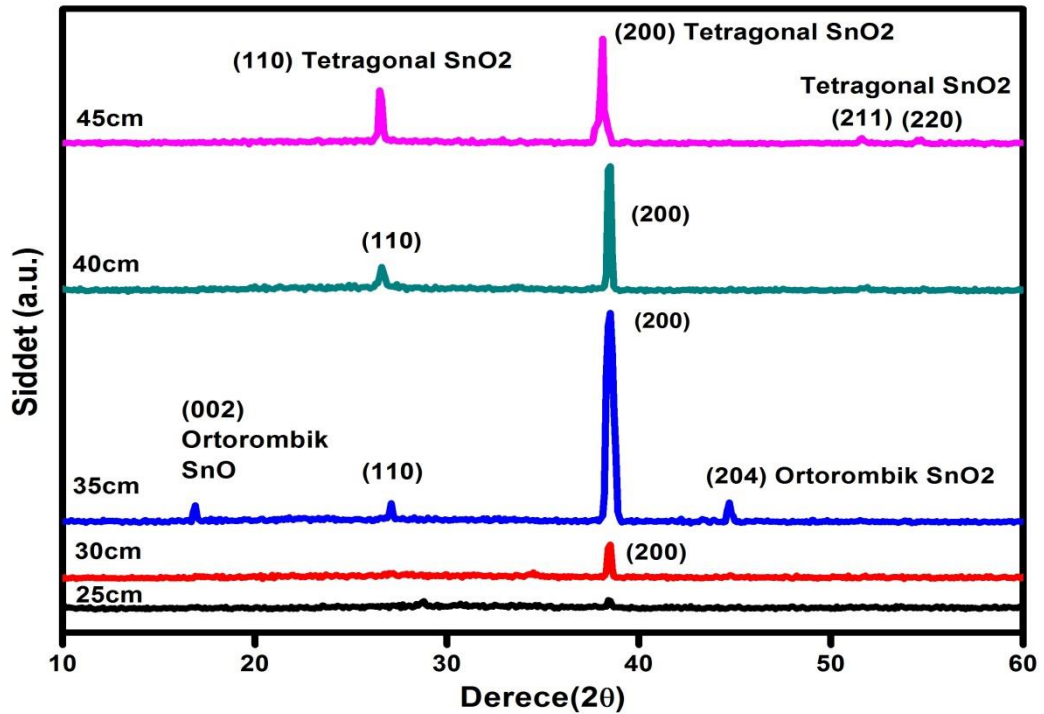
Şekil 4.5. Püskürtme yöntemiyle 45 cm püskürtme mesafesinde elde edilen ince filmin X-ışınları kırınım deseni

- (110) düzlemi: ICDD kart no: 71-0652 d = 3,350 – (200) düzlemi: ICDD kart no: 71-652 d = 2,369
- (211) düzlemi: ICDD kart no: 77-0447 d = 1,764 – (220) düzlemi: ICDD kart no: 77-0447 d = 1,674

45 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin kristallliği 35 cm püskürtme mesafesine göre daha da azaldığı kırınım deseninden (Şekil 4.5) görülmektedir. Buradaki olay, damlacıkların sahip olduğu termal enerjinin çözücü moleküllerinin neredeyse tamamen buharlaşması ile altlık yüzeyinde homojen reaksiyonun meydana gelmesi ve

damlacıkların toz biçiminde yüzeye tutunmaları şeklindedir (Prince *et al.* 2002). Burada (110), (200), (211) ve (220) tetragonal düzlemleri görülmüş, ancak (200) düzlemine ait pik şiddetinde azalma meydana gelirken diğer piklerin şiddetleri daha da artmıştır.

Şekil 4.6’da ise filmlerin XRD desenleri bir arada verilmiştir. Bu şekilden, en şiddetli piklerin ve dolayısıyla en iyi kristallenmenin 35 cm püskürtme mesafesinde ortaya çıktığı anlaşılmaktadır. Bu türden bir el yapımı püskürtme sistemi için en uygun püskürtme mesafesi 35 cm’dir (Güneri *et al.* 2009b). Ayrıca 35 cm mesafesinde yapıda görülen ortorombik kalay oksit düzlem pikleri daha belirgin olarak gözlenmiştir. Ortorombik yapıların ortaya çıkması çözücü olarak kullanılan propanole bağlanabilir (Das *et al.* 2008). Filmlerin tercihli yönelimleri ise (200) düzlemdir. Bu tercihli yönetime antimon veya flor katkılı kalay oksit filmler için literatürde sıkça rastlamak mümkündür. Tercihli yönelimin (200) olması ise çözeltiye ilave edilen HCl’ye dayandırılabilir (Ravichandran *et al.* 2009a; Ravichandran *et al.* 2009b).



Şekil 4.6. Tüm püskürtme mesafeleri için XRD kırınım desenleri

Çizelge 4.2’de püskürtme mesafesine bağlı olarak elde edilen filmlerin XRD

analizlerinin sonuçları kullanılarak hesaplanabilen bazı parametreler verilmiştir. Bu çizelgeden tercihli yönelim, tercihli yönelim açısı, düzlemler arası mesafe ve latis parametrelerinin değişen püskürtme mesafesiyle çok değişmediği anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.2. Püskürtme yöntemiyle elde edilen filmlerin yapısal parametrelerinin püskürtme mesafesine bağlı olarak değişimi

Püskürtme mesafesi	θ	(hkl)	d	D	δ ($\times 10^{14}$)	FWHM	a*	c*
(cm)	°	-	Å	nm	(Çizgi/m ²)	°	Å	
25	38,4	(200)	2,487	39,382	6,447	0,257	4,975	3,453
30	38,5	(200)	2,482	44,797	4,983	0,226	4,964	3,234
35	38,5	(200)	2,487	22,130	20,419	0,458	4,964	3,532
40	38,5	(200)	2,487	44,619	5,022	0,227	4,964	3,467
45	38,1	(200)	2,504	49,483	4,084	0,187	5,008	3,562

(Standard data a: 4,746 Å c: 3,193 Å d: 2,373 Å (ICDD Kart No: 77-0450 Quality C))

Çizelge 4.2’de **(hkl)** tercihli düzlem yönelimlerini temsil etmektedir. **θ** tercihli yönelim açısı, **d** düzlemler arası mesafe, **D** tanecik boyutu, **δ** dislokasyon yoğunluğu, **FWHM** maksimum yükseklikteki yarı pik genişliği, **a*** ve **c*** örgü parametreleridir. **d**, **D**, **δ** ve örgü parametrelerinin hesaplamaları şöyledir;

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

bağıntısı, pik açısı (**θ**) ile düzlemler arası mesafenin birbirine nasıl bağlı olduğunu göstermektedir ve “Bragg yasası” olarak bilinir. Burada sadece tercihli yönelimler ele alınarak düzlemler arası mesafe (**d**) hesaplanmıştır. Yukarıdaki denklemde **n**; kırılma indsidir ve kalay oksit için değeri 2,006’dır (Chatelon *et al.* 1999). **λ** ; gelen x-ışınının dalga boyu olup bu ölçümler için değeri 0,15406 nm’dır.

Yukarıdaki çizelgede **D** değeri (yapıdaki tanecik boyutu) şu ifadeyle verilir:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

Burada, β maksimum pikin yarı genişlik değeri (FWHM)'nin radyan cinsinden değerine eşittir. Bu ifade yardımıyla tanecik boyutu her bir film için hesaplanmış ve sonuçlar yukarıdaki çizelgede verilmiştir. Bu çizelgeye göre tanecik boyutu 25 cm püskürtme mesafesinde 39,382 nm iken, mesafe arttıkça, 35 cm püskürtme mesafesinde tanecik boyutunun 22,130 nm'ye azalarak minimum değerine ulaştığı, 45 Püskürtme mesafesine doğru tekrar artarak 49,483 nm olduğu görülmüştür. Buradan hareketle, tanecik boyutunun püskürtme mesafesinden etkilendiği söylenebilir, fakat deneydeki mesafeler için genel olarak bakıldığında çok değişmediğini söylemek mümkündür.

X-ışınları kırınım ölçümleri sayesinde yapıdaki kusur miktarını tahmin etmeye yarayan birim alandaki dislokasyon (çizgisel kusur) yoğunluğu da aşağıdaki ifadeyle hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmiştir.

$$\delta = 1/D^2 \quad (3)$$

Çizelgeden hareketle, film yüzeyindeki dislokasyon yoğunluğunun değişen püskürtme mesafesi ile çok az miktarda değiştiği söylenebilir.

Çizelgede verilen örgü parametreleri hesabı ise tetragonal sistem için kullanılan şu ifade yardımıyla hesaplanmıştır:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4)$$

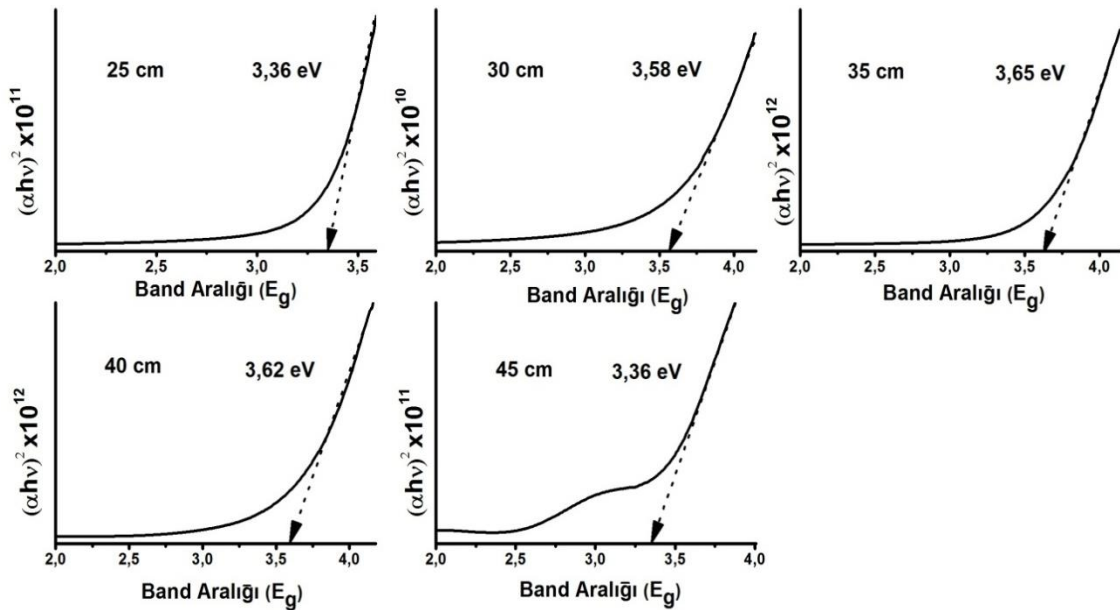
Bu ifadeden elde edilen örgü parametreleri a^* ve c^* değerlerinin, değişen püskürtme mesafesiyle çok değişmediği ve teorik değerlerle uyum içinde olduğu gözlemlenmiştir.

Özetlenecek olunursa, düzlemler arası mesafe, d denklem (1) vasıtasıyla hesaplanmış ve tercihli yönelimler için [(200) düzlemi]] değişen püskürtme mesafesiyle değişmediği, tüm mesafeler için aynı kaldığı görülmüştür. Filmlerin D , tanecik boyutları, denklem

(2)'den faydalanılarak hesaplanmış ve tanecik boyutlarının nano aralıkta olduğu, püskürtme mesafesiyle çok değişmediği saptanmıştır. Birim alandaki dislokasyon yoğunluğu δ , denklem (3) yardımıyla hesaplanmış ve 35 cm püskürtme mesafesinde maksimum bir değere ulaştığı, diğer mesafelerde yaklaşık olarak aynı kaldığı sonucuna varılmıştır. a^* ve c^* latis örgü parametreleri denklem (4) vasıtasıyla hesaplanmış ve yine Çizelge 4.2'de verilmiştir. Bu çizelgeye göre latis örgü parametrelerinin değişen püskürtme mesafesiyle çok değişmediği gözlemlenmiştir (Güneri *et al.* 2009b). Ayrıca kristalliğin diğer bir ölçüsü olan maksimum pikin yarı genişliği FWHM değerlerinin 35 cm püskürtme mesafesinde arttığı, 45 cm mesafesinde azaldığı, diğer mesafelerde sabit kaldığı XRD desenleri kullanılarak tespit edilmiştir.

4.1.2. UV-Vis spektroskopisi ölçümleri

Püskürtme yöntemiyle elde edilen ince filmlerin bant aralığı değerleri, optik geçirgenlik ölçümlerinden yararlanılarak Şekil 4.7'de çizilmiştir. Bu çizimlerden, farklı püskürtme mesafeleri için bant aralığı enerjilerinin 3,36 eV ile 3,65 eV arasında değiştiği bulunmuş ve bu sonucun literatürle uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Ayeshamariam *et al.* 2014).

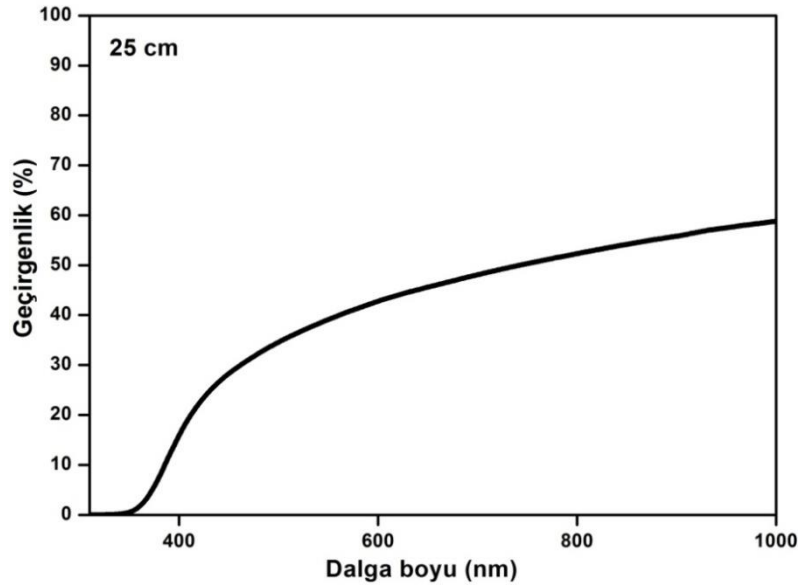


Şekil 4.7. Farklı püskürtme mesafelerinde elde edilen filmlerin bant aralığı enerjilerinin çizimleri

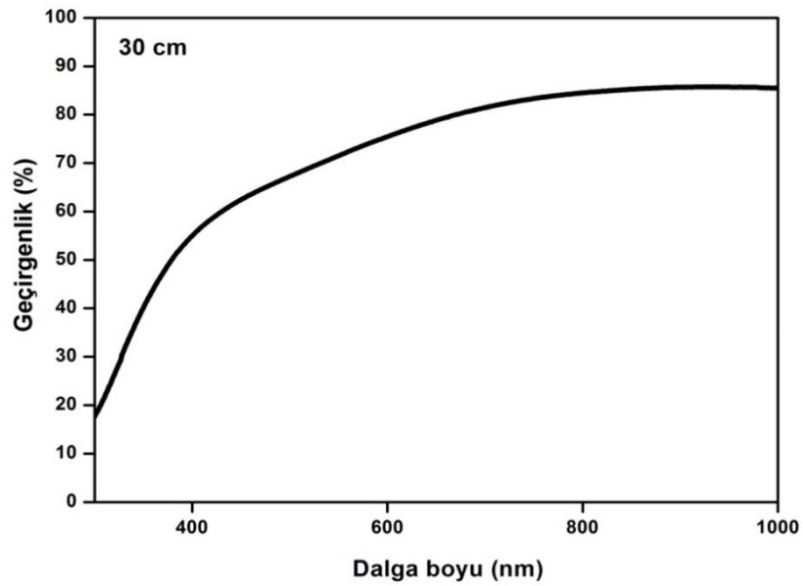
Filmlerin direkt bant geçişlerinin oldukça düz olduğu, fakat değerlerinin değişen püskürtme mesafesiyle çok değişmediği, 25 cm ve 45 cm püskürtme mesafelerinde biraz azaldığı görülmüştür. Bu azalmanın nedeni ise büyüme esnasındaki sıcaklık gradyentine atfedilebilir. Çünkü sıcaklık gradyentinin değişimi bant aralığı enerji değerlerini etkileyebilmektedir (Deokate *et al.* 2010). Özetle, bant aralığı değerlerinin değişen püskürtme mesafesiyle çok değişmediğini söylemek mümkündür (Güneri 2009a). Ayrıca filmlerin bant aralığı enerji değerleri Çizelge 4.3’te de verilmiştir.

Farklı püskürtme mesafelerinde elde edilen filmlerin 300 - 1100 nm dalga boyu aralığındaki optik geçirgenlikleri, önce her bir püskürtme mesafesi için ayrı ayrı, daha sonra bir arada verilmiştir. İdeal püskürtme mesafesinde damlacıkların kazandığı termal enerjinin çözücüyü tamamen buharlaştırmak için yeterli olduğu bilinmektedir. Buradan hareketle, 30 ve 35 cm püskürtme mesafeleri, ideale yakın püskürtme mesafeleridir ve optik geçirgenlik burada oldukça yüksektir. Bu mesafelerin üstünde veya altında film yüzeylerindeki gözlenen bozulma, altlıktaki oksidasyon yöntemi ve reaksiyonun yapısı üstünde temellenir. 25 cm püskürtme mesafesinde optik değerler optimum değerlerden aşağıdır. Yani düşük mesafelerde damlacıkta, çözücü molekülleri tarafından emilen ısı onların tamamen buharlaşmasına yeterli olmayıp yüzeyde optik geçirgenliği etkileyen sisli bir tabaka meydana getirdiği söylenebilir. İdeal püskürtme mesafesinin üstünde (40 cm ve 45 m) herbir damlacığın toplamış olduğu termal enerji, altlık yüzeyi üzerindeki çözücü moleküllerinin çoğunu buharlaştırmış, damlacıklar homojen reaksiyonu ve toz biçimini netice veren altlık yüzeyinde daha küçük parçacıklara ayrılarak yine optik geçirgenliğin azalmasına neden olmuşlardır (Prince *et al.* 2002).

Şekil 4.8’de 25 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin optik geçirgenliğinin dolgaboyuna bağlı değişimi görülmektedir. Şekilden anlaşıldığı üzere optik geçirgenlik, görünür bölgede oldukça düşük ve %53 civarındadır. Şekil 4.9’da 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin optik geçirgenliği, 25 cm mesafesine göre oldukça yüksek olduğu ve değerinin %85 civarında olduğu görülmüştür.

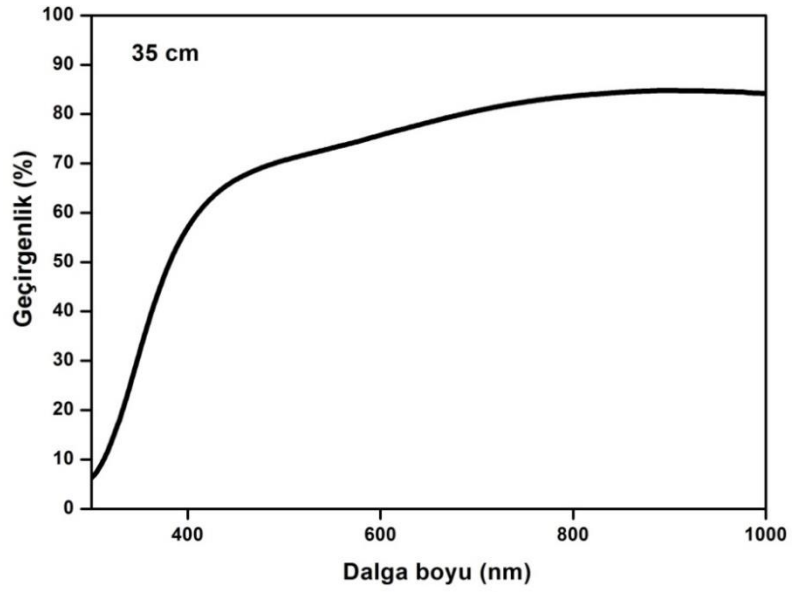


Şekil 4.8. 25 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin optik geçirgenliği

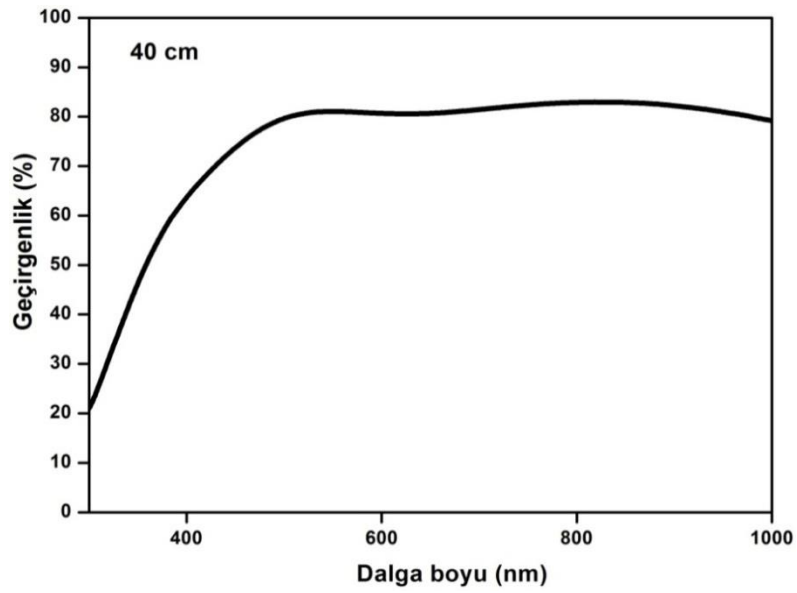


Şekil 4.9. 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin optik geçirgenliği

Şekil 4.10'da 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin optik geçirgenlik grafiği verilmiştir. Bu filmin optik geçirgenliği de oldukça yüksek olup görünür bölgede %84 civarındadır. Şekil 4.11'de 40 cm püskürtme mesafesi baz alınarak elde edilen filmin optik geçirgenlik grafiğinden, geçirgenliğin yine oldukça yüksek olup %82 civarında olduğu görülmüştür.



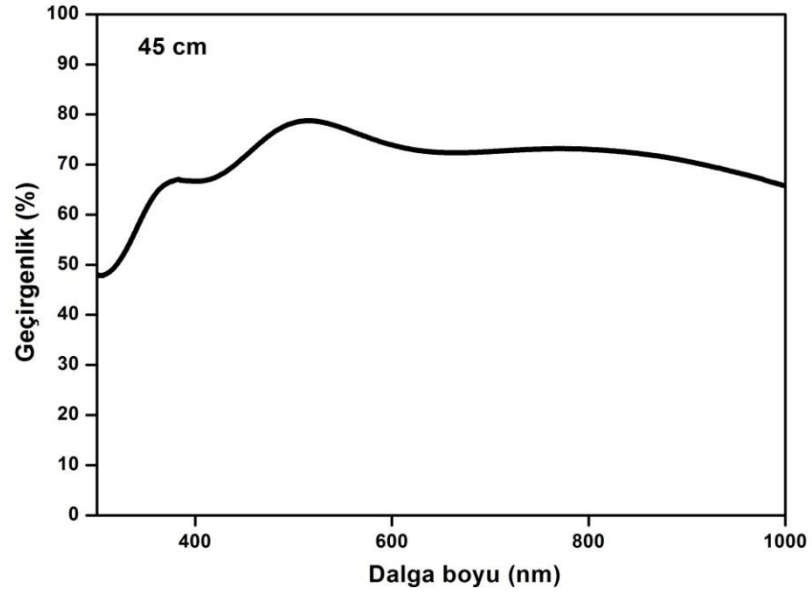
Şekil 4.10. 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin optik geçirgenliği



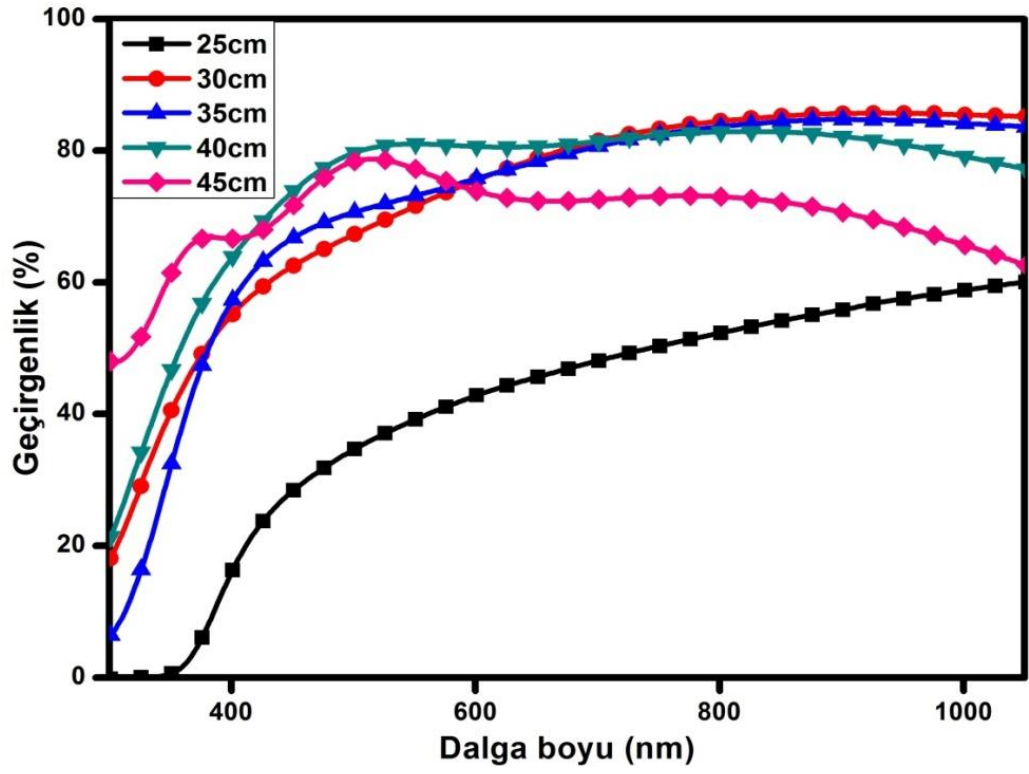
Şekil 4.11. 40 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin optik geçirgenliği

Şekil 4.12’de 45 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin optik geçirgenliği %73 civarında olup diğerlerine göre geçirgenlik biraz azalmıştır. Bu düşüş, filmin oluşumu esnasında çözelti damlacıklarının yüzeydeki reaksiyonunu istenilen şekilde meydana getirememelerine ve taşıyıcı sayısının artmasına atfedilebilir (Turgut *et al.* 2013). Şekil 4.13’te ise tüm mesafeler için optik geçirgenlikler kıyaslama maksadıyla bir arada

verilmiştir.



Şekil 4.12. 45 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin optik geçirgenliği



Şekil 4.13. Püskürtme metoduyla elde edilen tüm filmlerin optik geçirgenlikleri

Çizelge 4.3. Çifte katkılı kalay oksit ince filmlerin hesaplanan bazı optik özellikleri

Püskürtme Mesafesi	Geçirgenlik (T)	Yansıtıcılık (R)	Kalite Faktörü (ϕ)	Optik Bant Aralığı (Eg)
(cm)	(%)	(%)	($\times 10^{-3} (\Omega / \square)^{-1}$)	(eV)
25	53,08	44,09	0,02	3,36
30	85,10	76,60	7,43	3,58
35	84,13	86,70	12,7	3,65
40	82,90	79,16	6,57	3,62
45	73,39	87,30	3,43	3,36

Çizelge 4.3'te püskürtme mesafesine bağlı olarak optik geçirgenlik, yansıtıcılık, kalite faktörü (figure of merit) ve optik bant aralığı değerleri sıralanmıştır. Geçirgenlik ve bant aralığı değerleri yukarıdaki grafiklerden tespit edilmiş, yansıtıcılık ve kalite faktörü ise aşağıdaki denklemlerden tabaka direnci (R_{sh}) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$R = (1 + 2\epsilon_0 C_0 R_{sh})^{-2} \quad (5)$$

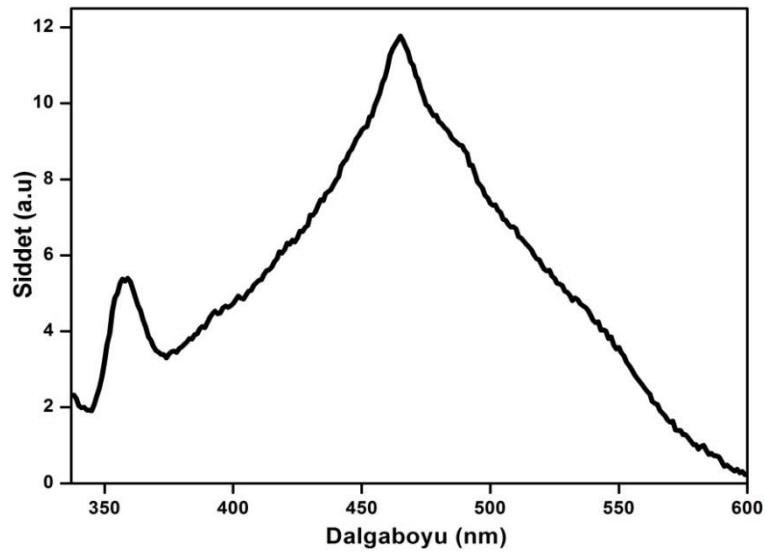
denklemini yansıtıcılığı göstermektedir. Burada $1/\epsilon_0 C_0 = 360 \Omega$ 'a eşit bir sabittir. R_{sh} ise tabaka direncidir. Kızıl ötesi yansıtıcılık hesaplamalarından en iyi yansıtıcılık değerinin %87,30 olduğu Çizelge 4.3'te görülmüştür. Bu değer, filmlerin, güneş enerjilerinde foto termal dönüşüm için iyi birer aday olduklarını gösterir (Ravichandran *et al.* 2009a; Ravichandran *et al.* 2009b).

$$\phi = T^{10}/R_{sh} \quad (6)$$

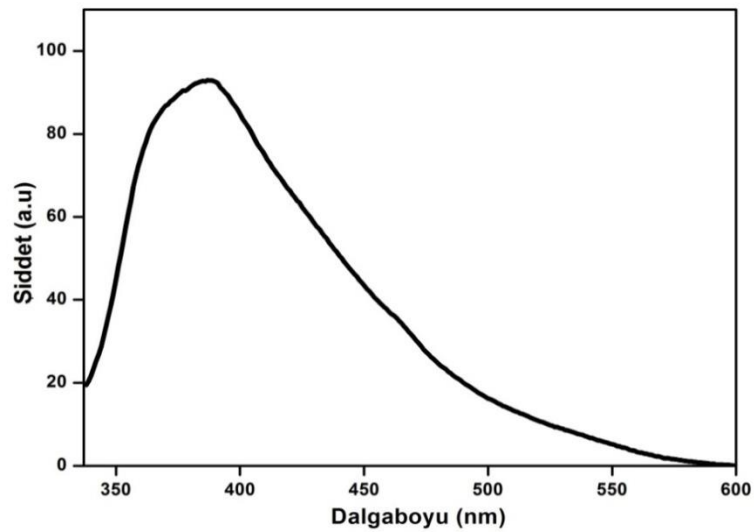
Denklem (6), kalite faktörünün denklemdir. T , 700 nm'de % olarak optik geçirgenlik değerini göstermektedir. Güneş enerji uygulamaları için önemli olan kalite faktör değerleri hesaplandığında en iyi değer 35 cm püskürtme mesafesinde alındığı Çizelge 4.3'ten görülmüştür.

4.1.3. Fotolüminesans ölçümleri

25 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin fotolüminesans grafiği Şekil 4.14'te verilmiştir. Bu filmde 358 nm ve 465 nm'de iki ayrı dar pik görülmektedir. 358 nm dalga boyundaki pik bant geçişlerine, 465 nm'deki pik ise yapıdaki kusurlara atfedilebilir. 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin PL grafiği Şekil 4.15'te verilmiştir. Bu filmin 385 nm'deki geniş tek piki bant geçişlerine işaret etmektedir.

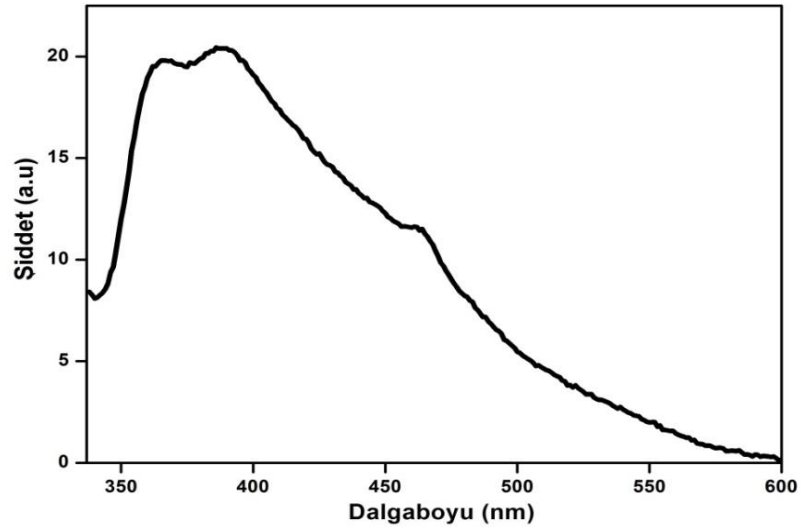


Şekil 4.14. 25 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin PL grafiği

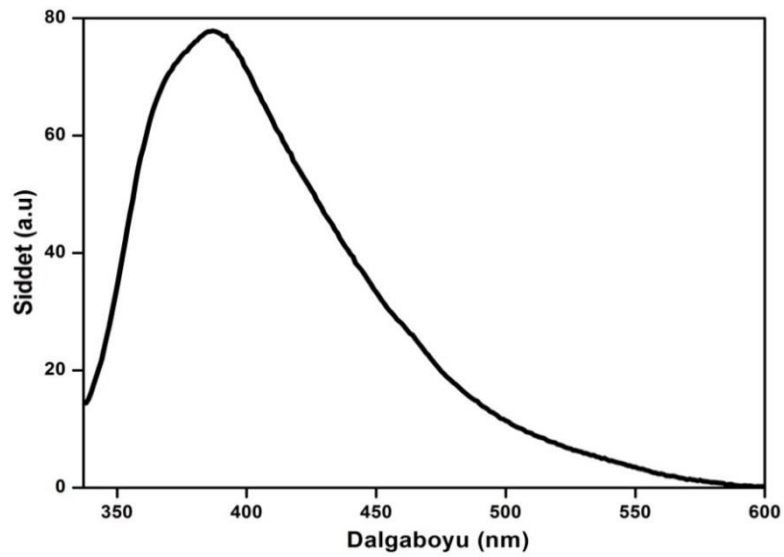


Şekil 4.15. 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin PL grafiği

35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin PL grafiğinde (Şekil 4.16) üç pik kendini göstermektedir. Bu piklerden ilk ikisi 363 nm ve 390 nm pikleridir ve bant geçişlerine atfedilebilir. 464 nm’de elde edilen son pik ise filmin yapısında oluşan oksijen boşlukları veya yapı bozuklukları (dislokasyon) gibi kusurlara işaret etmektedir (Chacko *et al.* 2006). 40 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin PL grafiği Şekil 4.17’de verilmiştir. Bu filmde bant geçişlerine işaret eden 385 nm’de tek geniş ve şiddetli pik bulunmaktadır.

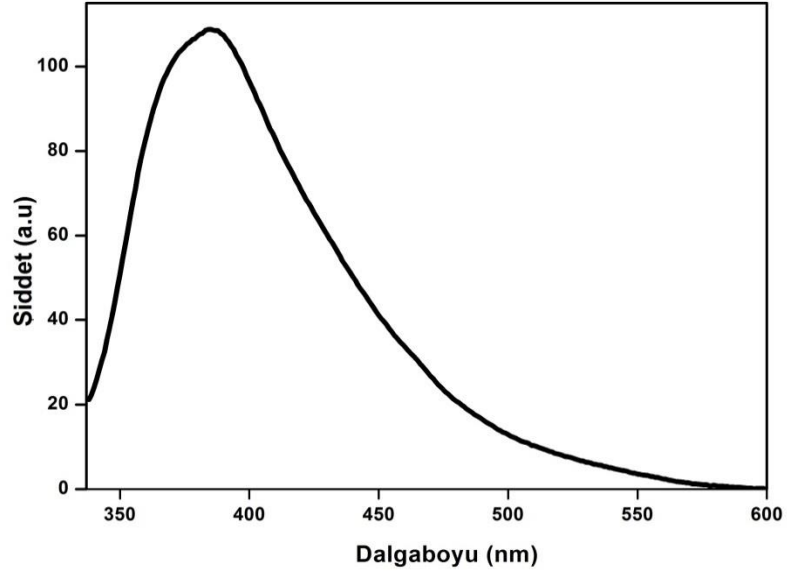


Şekil 4.16. 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin PL grafiği

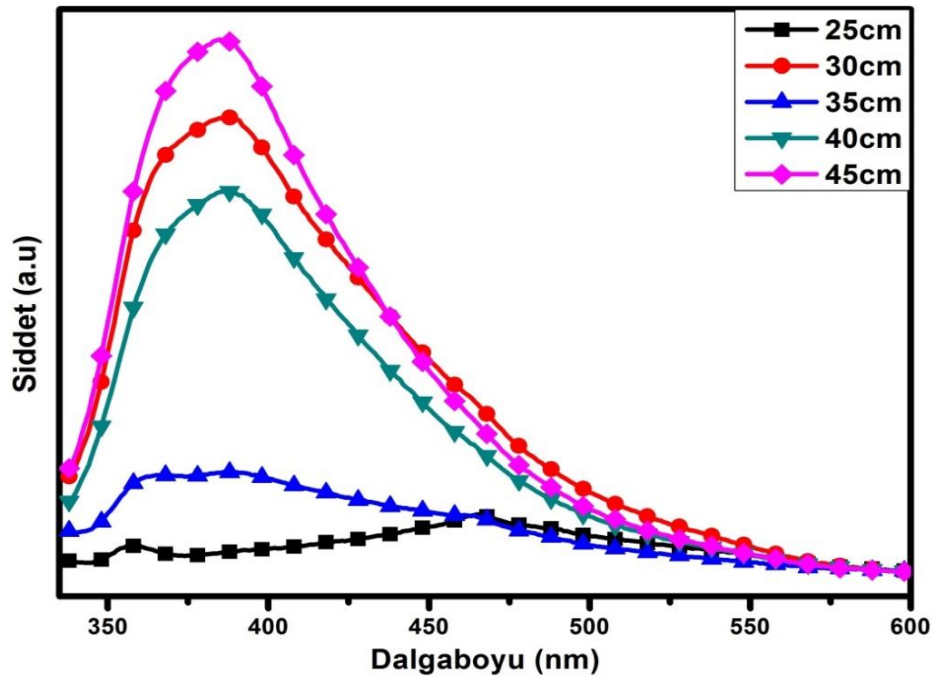


Şekil 4.17. 40 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin PL grafiği

Şekil 4.18’de 45 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin PL grafiğinde 385 nm’deki şiddetli pik bant geçişlerine atfedilebilir. Şekil 4.19’da fotoluminesans pikleri bir arada verilmiştir. Burada elde edilen şiddetlerin değişen püskürtme mesafesiyle nasıl değiştiği daha net olarak görülmektedir.



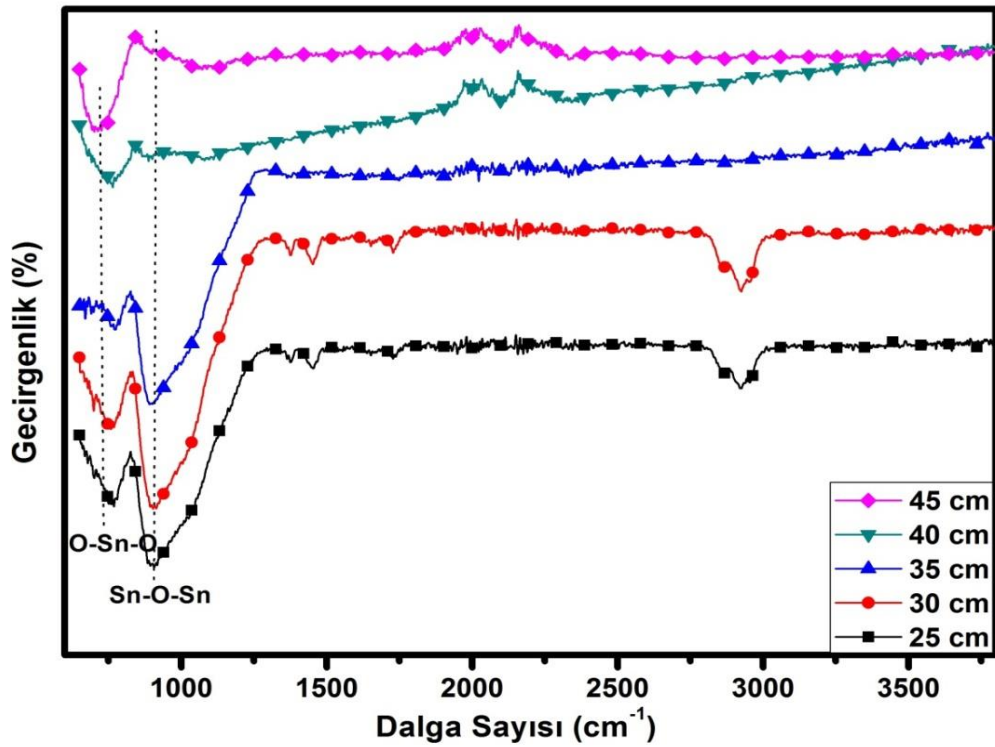
Şekil 4.18. 45 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin PL grafiği



Şekil 4.19. Püskürtme yöntemiyle elde edilen filmlerin PL grafikleri

4.1.4. FTIR ölçümleri

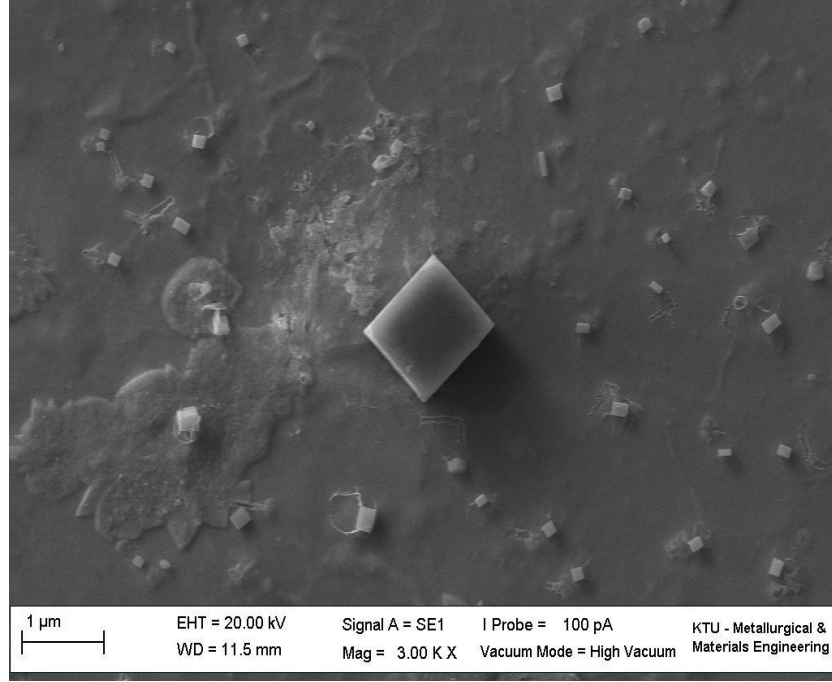
FTIR spektroskopisi ölçümleri, yapıda meydana gelen bağ yapılarını, titreşimler sayesinde tespit etmektedir. Şekil 4.20’de farklı püskürtme mesafelerinde elde edilen filmlerin FTIR ölçümleri verilmiştir. Bu filmlerde $650-670\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında elde edilen pikler, grafikten görüldüğü gibi O-Sn-O titreşim bağına ve $670-700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında elde edilen pikler, Sn-O titreşim bağına, grafikte belirtilen $737-770\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarındaki pikler, Sn-O-Sn titreşim bağına atfedilebilir (Zhang *et al.* 2011). 900 cm^{-1} civarındaki pikler, Sn-OH bağ titreşimlerine aittir. 1370 cm^{-1} dalga sayısı civarında elde edilen pikler ise SnO_2 latisine atfedilebilir (Amalric-Popescu and Bozon-Verduraz 2001). Püskürtme mesafesi 25 cm ’den 45 cm ’ye arttıkça 677 cm^{-1} ’deki Sn-O titreşim bağının belirginleştiği, 1370 cm^{-1} dalga sayıları civarındaki latis piklerinin yok olduğu grafikten görülmüştür. Bu durum sıcaklık gradyentinin değişen püskürtme mesafesiyle değişimine dayandırılabilir (Shanthi *et al.* 1999).



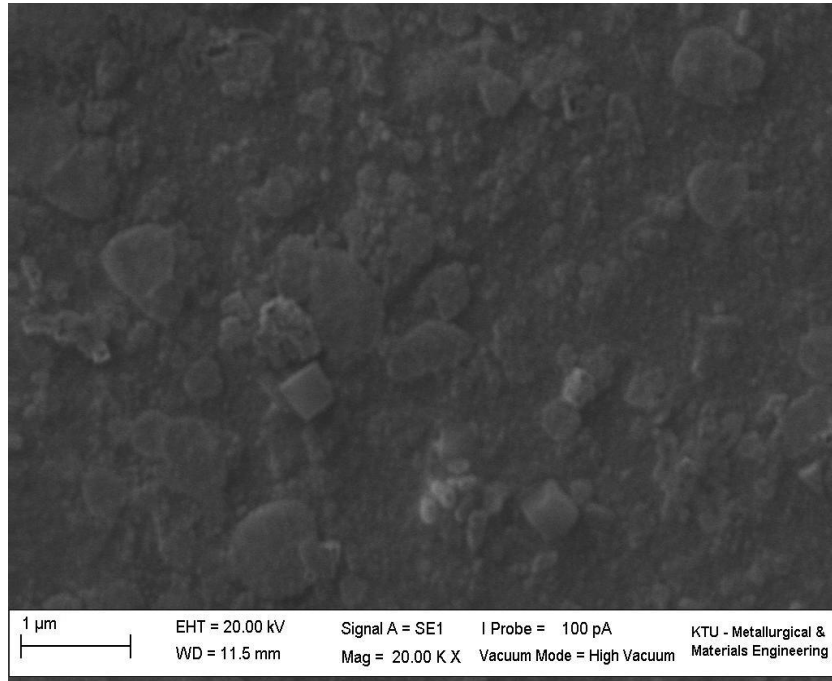
Şekil 4.20. Püskürtme yöntemiyle elde edilen filmlerin FTIR ölçümleri

4.1.5. Elektron mikroskop görüntüleri

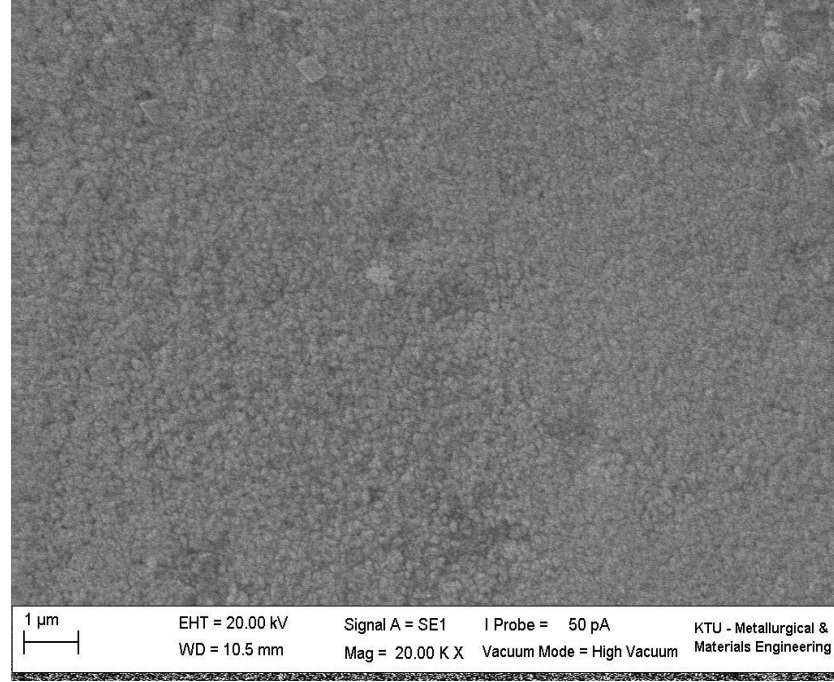
Püskürtme yöntemiyle elde edilen $\text{SnO}_2\text{:Sb:F}$ ince filmlerin mikroanalizleri taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.21–4.25’de verilmiştir. Öncelikle burada vurgulanması gereken nokta, püskürtme yönteminde spreyden çıkan damlacıklar ağızdan altlığa hareket ederken kütlesine bağlı gravitasyonel kuvvetler, hava ve damlacık arasındaki sürtünme kuvvetleri, buhar fazında damlacığa etkiyen ve damlacığın reaksiyon kinetiğini önemli ölçüde değiştiren sıcaklık gradyentinin neden olduğu kuvvetin (termoforetik kuvvet) damlacığa etki etmesidir. Bu durum ise ince filmlerin yüzeyindeki yapı oluşumunu etkiler. Yani ince filmlerin biçimi, çözücü moleküllerinin buharlaşmasına, mükemmel prolitik bozulmaya, heterojen reaksiyonlara ve termal enerjiye bağlıdır (Deokate *et al.* 2010). Buradan hareketle, 25 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin görüntüsüne bakıldığında (Şekil 4.21), istenen kimyasal reaksiyonun püskürtme esnasında tam olarak elde edilemediği, bunun yerine yüzeyde bazı kristal yapı oluşumuyla birlikte sisli bir yüzey yapısı elde edildiği görülmektedir. Bunun nedeni, püskürtme mesafesinin ideal mesafeden az olmasıyla yüzeyde homojen ve tamamlanamayan reaksiyonların meydana gelmesine dayandırılabilir (Prince *et al.* 2002). 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin görüntüsünde ise yüzeydeki yapıların daha belirginleştiği, sisli yapıların biraz daha berteraf olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.22). Ancak bu iki mesafede elde edilen filmlerin yüzey dağılımlarının çok homojen olduğu söylenemez. 35 cm püskürtme mesafesinde homojen dağılımlı ve karnabahara benzetilebilen yapılar elde edilmiştir (Şekil 4.23) (Elangovan *et al.* 2004a). Bu homojen dağılım ve az pürüzlülük, bu sistemde ideal filmlerin 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilebileceğini vurgulamaktadır. Şekil 4.24 ve Şekil 4.25’te sırasıyla 40 ve 45 cm püskürtme mesafelerinde elde edilen filmlerde, damlacıkların buhar fazında reaksiyona maruz kalmalarından dolayı moleküller, mikrokristaller şeklinde yoğunlaşmış ve altlık üzerinde toplu bir çökelti oluşturmuştur (Şafak 1989). Bu mesafelerde oluşan şekiller ise iğne uçlu yapıları andırmaktadır. Bununla birlikte yüzey pürüzlülüğünde, bu mesafelerde, çok az bir azalmanın meydana geldiği de söylenebilir (Deokate *et al.* 2010).



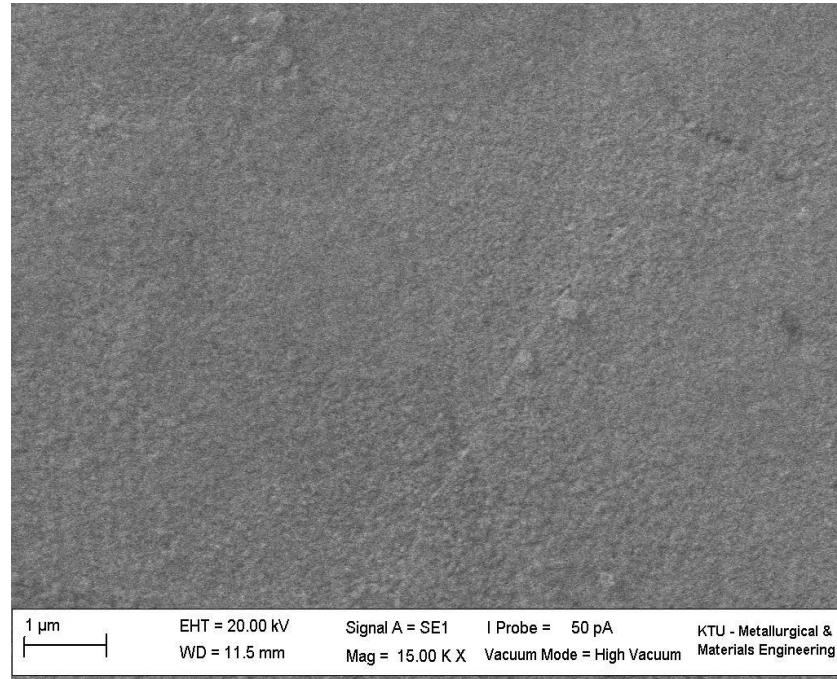
Şekil 4.21. 25 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin elektron mikroskop görüntüsü



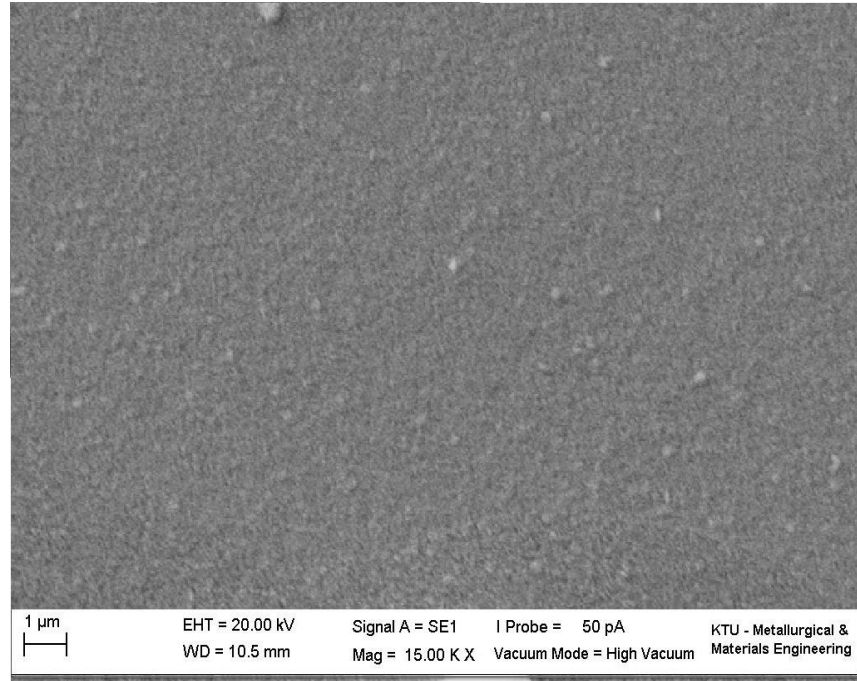
Şekil 4.22. 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin elektron mikroskop görüntüsü



Şekil 4.23. 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin elektron mikroskop görüntüsü



Şekil 4.24. 40 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin elektron mikroskop görüntüsü



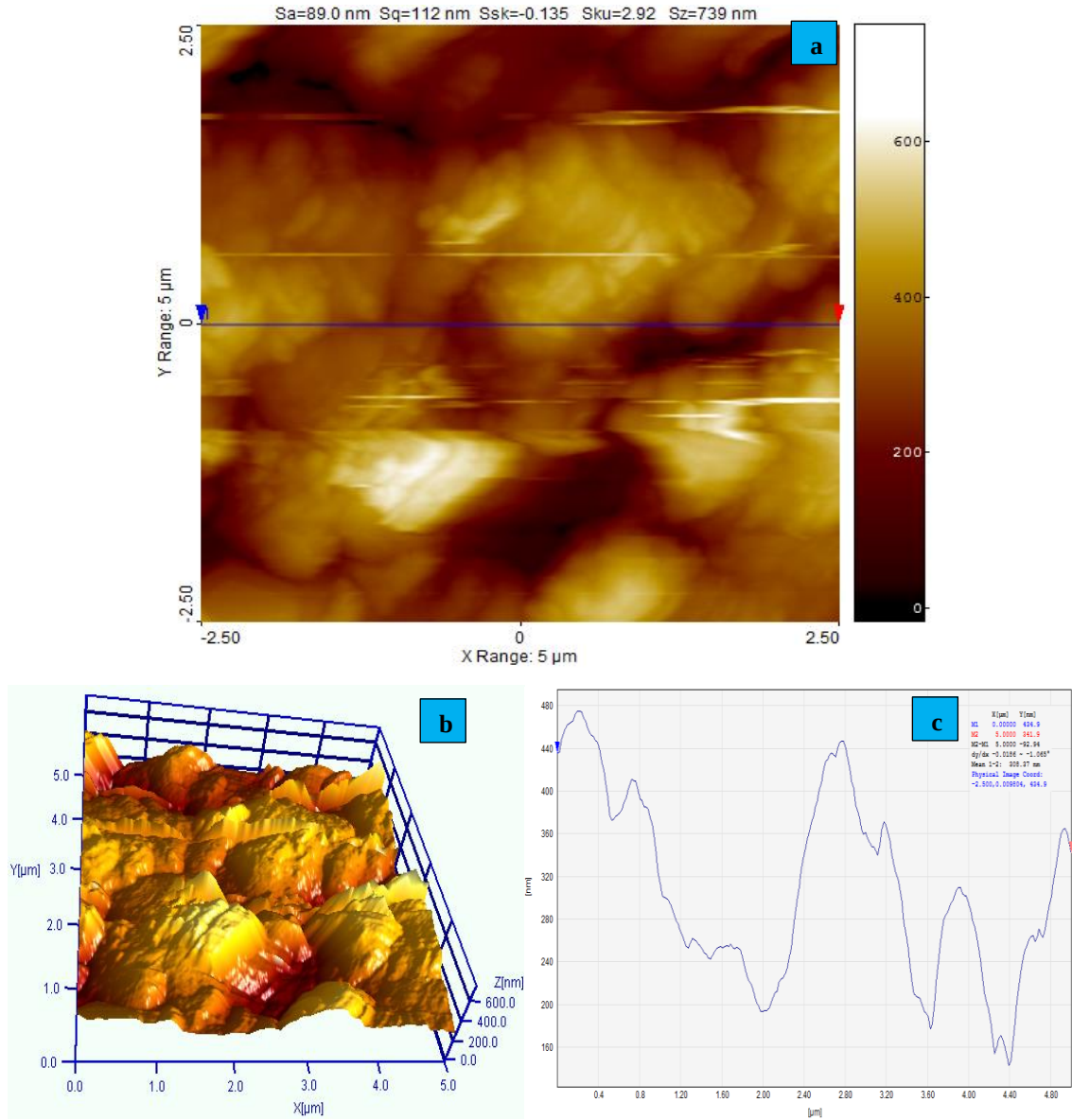
Şekil 4.25. 45 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin elektron mikroskop görüntüsü

SEM görüntülerinden en ideal filmlerin, bu sistemde, 35 cm püskürtme mesafesinde oluştuğu ve ideal damlacık boyutunun bu mesafe olduğu söylenebilir. 25 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin (Şekil 4.21) yüzey yapısında ortorombik şekillere rastlanmıştır. 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin yüzeyine bakıldığında (Şekil 4.22) ortorombik şekillerin, zaman zaman yerlerini çokyüzlü şekillere bıraktığı görülmüştür. 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmlerde (Şekil 4.23) karnabahar yapısını andıran şekiller ortaya çıkmıştır. 40 ve 45 cm püskürtme mesafelerinde elde edilen filmlerin görüntülerinde ise (Şekil 4.23 ve Şekil 4.24) iğne uçlu yapılara benzer şekillerin oluştuğu gözlemlenmiştir.

4.1.6. AFM analizleri

25 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri ve çizgisel yükselti diyagramı, Şekil 4.26 a, b ve c’de verilmiştir. Bu püskürtme mesafesinde elde edilen filmin 86,7 nm pürüzlülük (RMS) değerine sahip olmasından dolayı pürüzlü ve homojen olmayan bir yapı sergilediği anlaşılmış, film yüzeyindeki

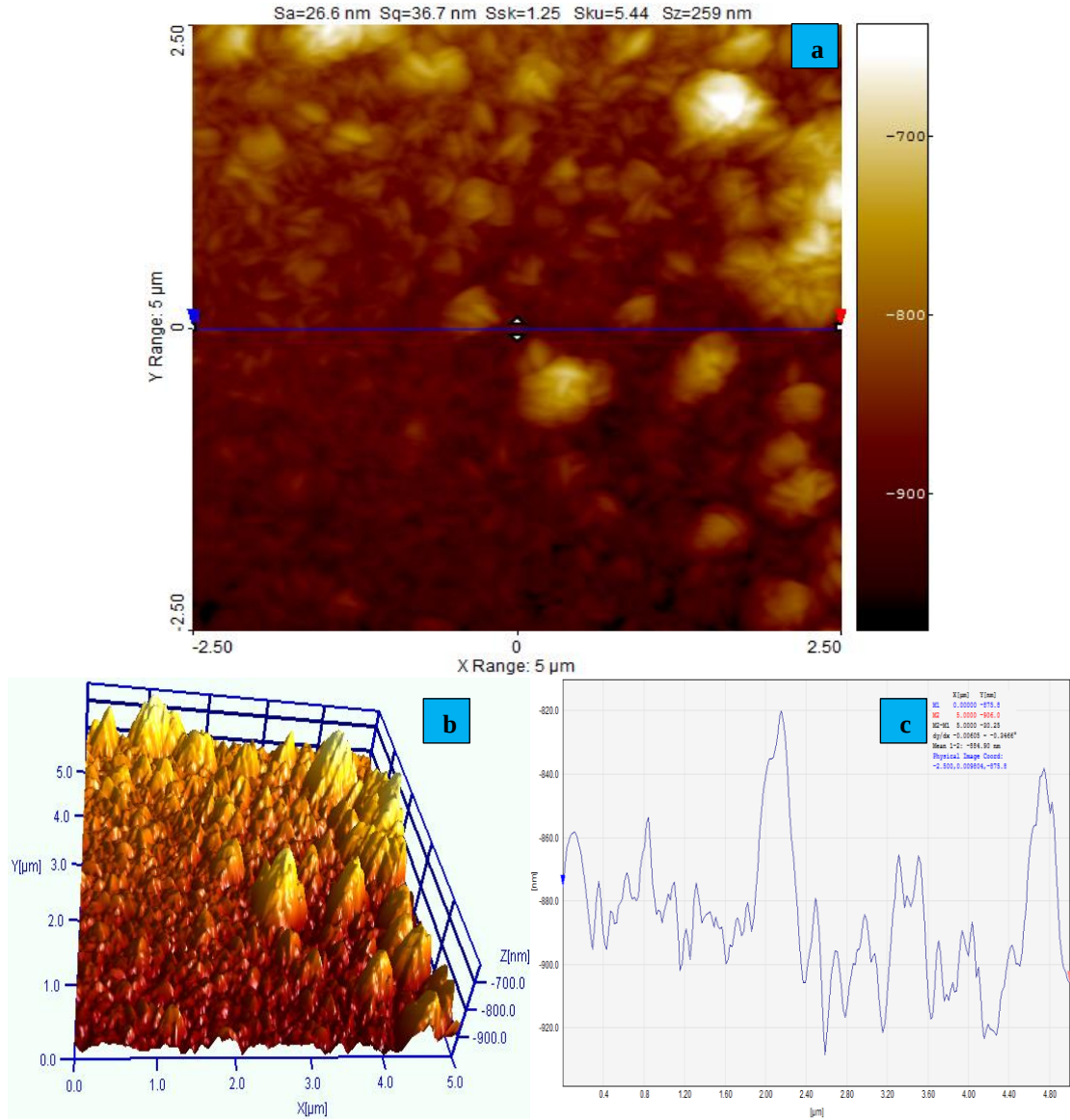
taneciklerin oldukça büyük olduğu görülmüştür. Buradaki sonuç, filmin XRD analiziyle ve SEM görüntüsüyle de uyuşmaktadır.



Şekil 4.26. Püskürtme yöntemiyle 25 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin a) iki boyutlu b) üç boyutlu AFM görüntüleri c) çizgisel yükselti diyagramı

30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri ve çizgisel yükselti diyagramı, Şekil 4.27 a, b ve c'de verilmiştir. Filmin 21,5 nm pürüzlülük değerine (RMS) sahip olup 25 cm püskürtme mesafesine nispeten daha pürüzsüz ve homojen bir yapı sergilediği söylenebilir. Ancak yine de film yüzeyinde

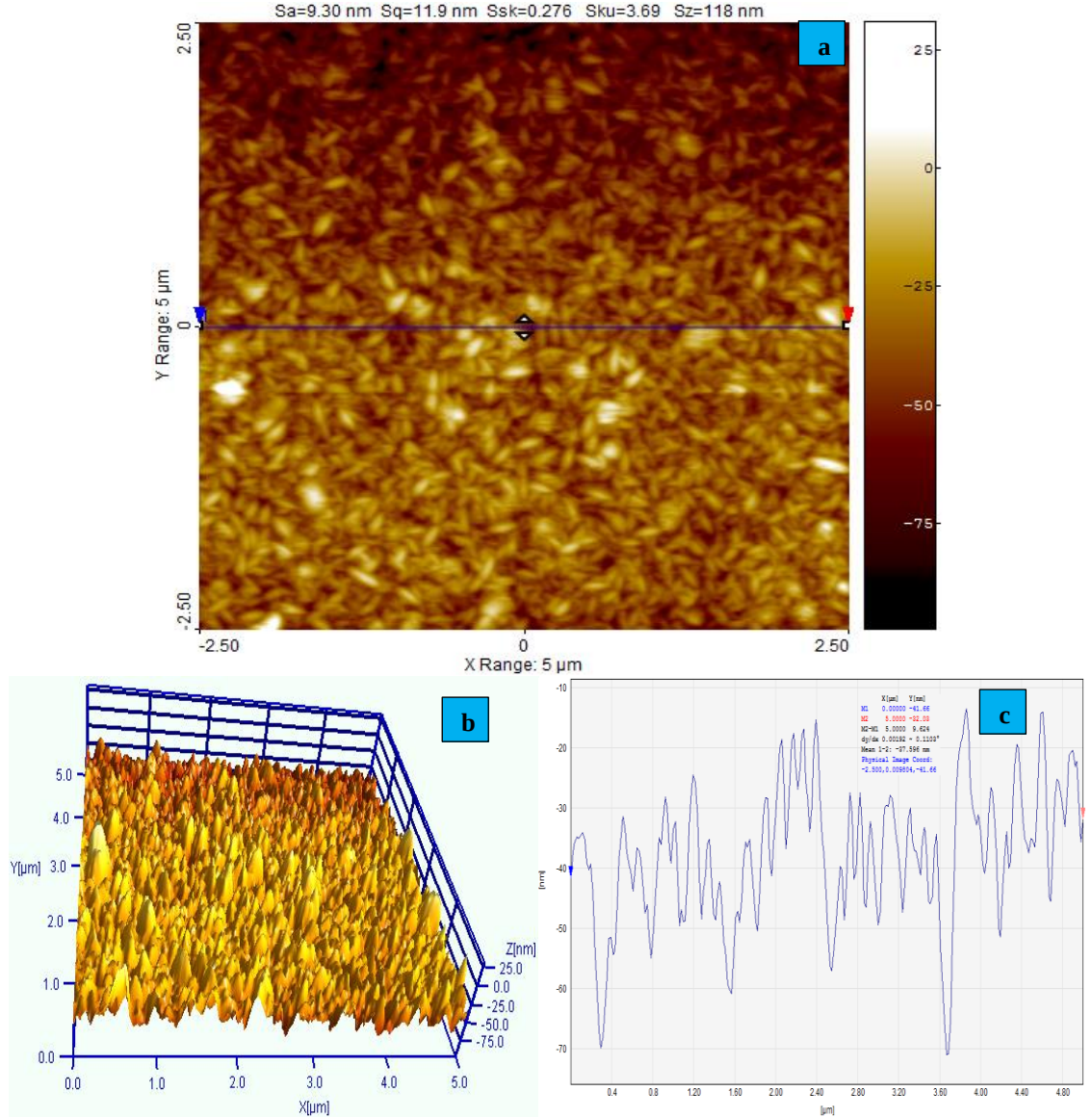
tam bir homojen dağılım söz konusu değildir. Film yüzeyinde oluşan tanecikler sivri tepeleri andırmaktadır. Ayrıca bu sonuç da filmin diğer ölçümleriyle hemen hemen örtüşmektedir.



Şekil 4.27. Püskürtme yöntemiyle 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin a) iki boyutlu b) üç boyutlu AFM görüntüleri c) çizgisel yükselti diyagramı

35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri ve çizgisel yükselti diyagramı, Şekil 4.28 a, b ve c’de verilmiştir. Bu filmin yüzeyi, 25 ve 30 cm püskürtme mesafelerine nispeten daha pürüzsüz ve homojen bir yapı

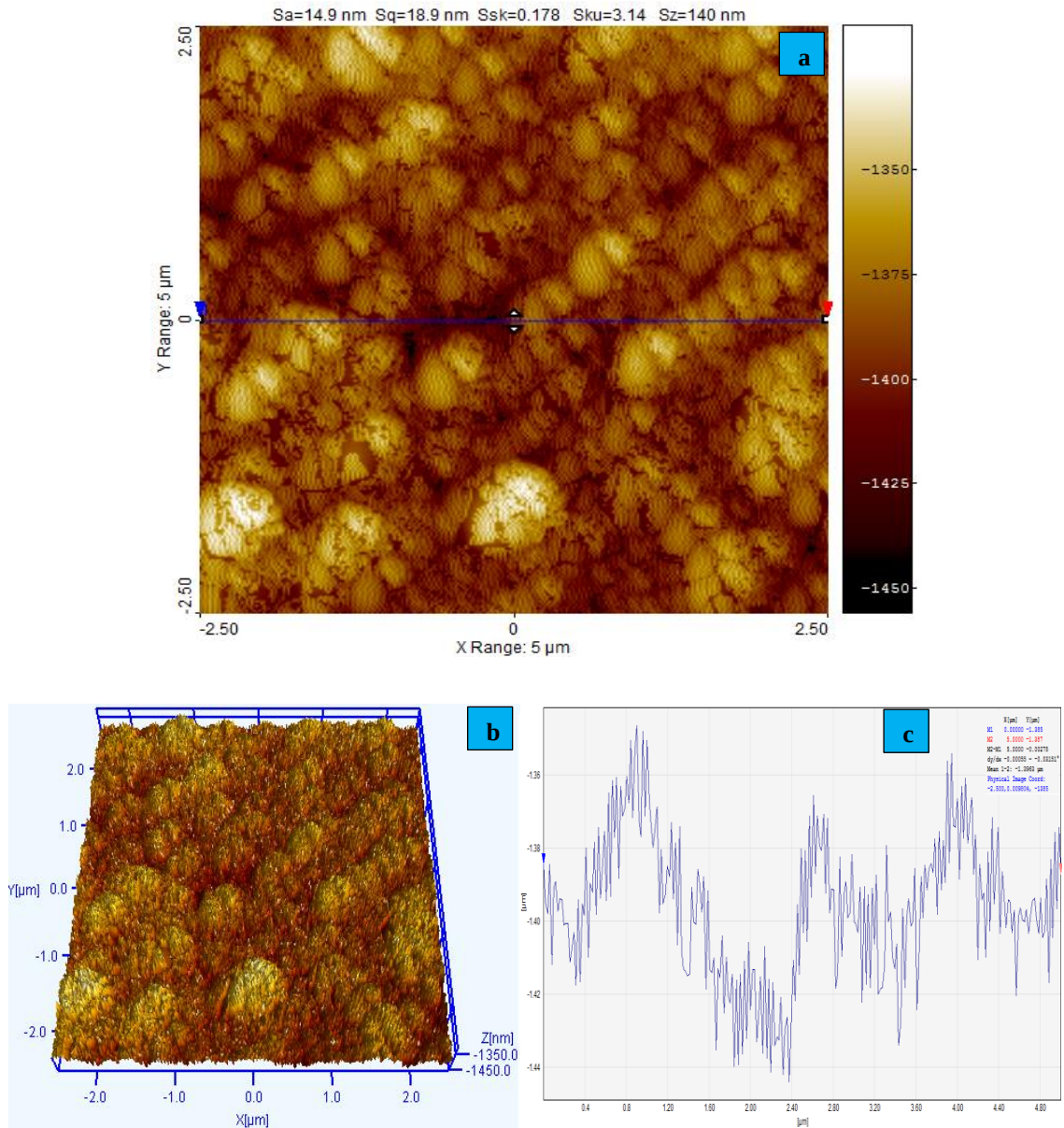
sergilemektedir. Filmin RMS değeri ise azalarak 11,4 nm olmuştur. Filmin üç boyutlu görüntüsünden, yüzeyindeki şekillere bakıldığında bu şekillerin karnabahar şeklini andırdığı söylenebilir (Elangovan *et al.* 2004a). Burada elde edilen AFM sonucunun, film için elde edilen diğer bulgularla hemen hemen uyduğu saptanmıştır.



Şekil 4.28. Püskürtme yöntemiyle 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin a) iki boyutlu b) üç boyutlu AFM görüntüleri c) çizgisel yükselti diyagramı

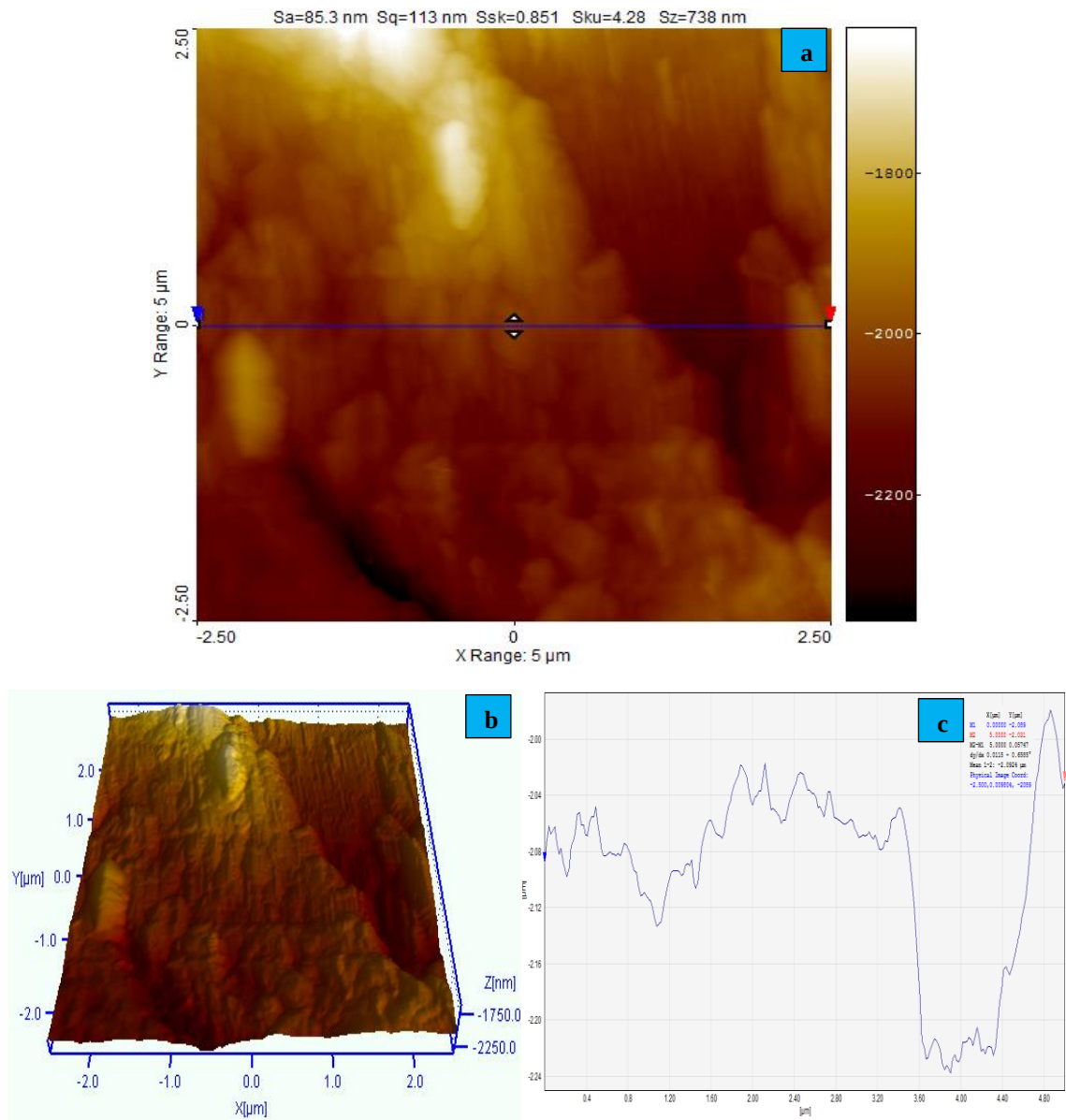
40 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri ve çizgisel yükselti diyagramı, Şekil 4.29 a, b ve c’de verilmiştir. Bu filmin yüzey

pürüzlülük değerinin 19,9 nm civarında olduğu görülmüştür. Bu film, yine homojen ve pürüzsüz bir yapı sergilemektedir. Film yüzeyindeki yapılar, literatürde antimon ve flor katkılı kalay oksit filmlerde olduğu gibi homojen dağılımlı iğne uçlu yapıları andırmaktadır. Bu sonuç, çifte katkılı kalay oksit filmleri için ortaya çıkması beklenen bir sonuçtur (Ravichandran *et al.* 2009a; Ravichandran *et al.* 2009b)



Şekil 4.29. Püskürtme yöntemiyle 40 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin a) iki boyutlu b) üç boyutlu AFM görüntüleri c) çizgisel yükselti diyagramı

45 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri ve çizgisel yükselti diyagramı, Şekil 4.30 a, b ve c’de verilmiştir. Burada elde edilen filmin yüzeyi çok düzgün ve homojen değildir. RMS değeri ise 64,2 nm civarındadır. Yüzeyde yine ilginç sivri tepeler ve iğne uçlu yapılar ortaya çıktığı görülmüştür. Bu sonuçlarda film için elde edilen XRD ve SEM ölçüm sonuçlarıyla hemen hemen uyduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.30. Püskürtme yöntemiyle 45 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmin a) iki boyutlu b) üç boyutlu AFM görüntüleri c) çizgisel yükselti diyagramı

4.1.7. Elektrik ölçümleri

Elektrik-hall ölçümlerinden filmlerin n-tipi iletkenlik karakteristiğine sahip olduğu anlaşılmış olup elde edilen diğer elektriksel özellikler Çizelge 4.4'te verilmiştir. Burada n taşıyıcı konsantrasyonunu, μ yüklerin mobilitesini, R_{sh} filmin tabaka direncini ρ film tabakasının öz direncini temsil etmektedir.

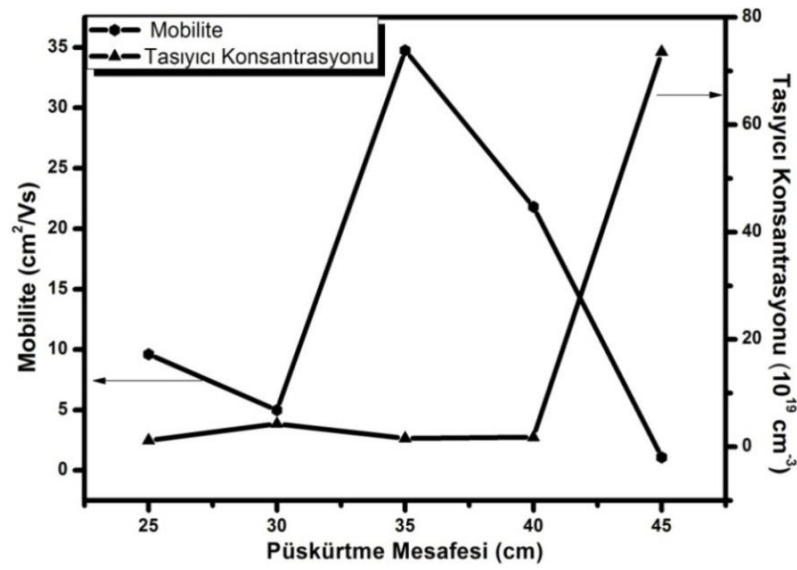
Çizelge 4.4. Spray pyrolysis metoduyla elde edilen filmlerin elektriksel özellikleri

Püskürtme mesafesi	n ($\times 10^{19}/cm^3$)	μ (cm^2/Vs)	R_{sh} ($\Omega / \square$)	ρ ($\times 10^{-3} \Omega cm$)
25	1,21	9,62	95,1	36,6
30	4,29	4,98	26,8	12,1
35	1,58	34,75	13,9	12,7
40	1,78	21,82	23,3	16,0
45	73,54	1,08	13,2	7,80

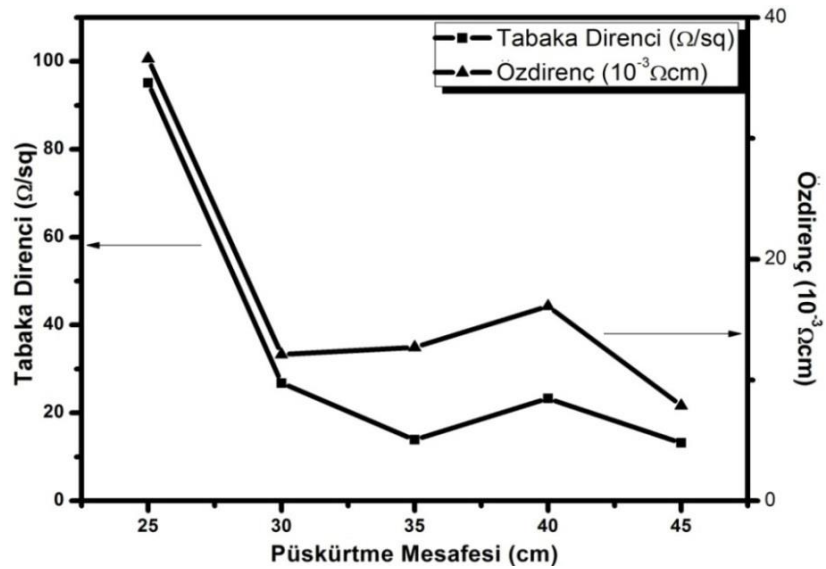
Çizelge 4.4'ten görüldüğü gibi, filmlerin taşıyıcı yoğunluğu, artan püskürtme mesafesiyle önceleri hemen hemen sabit kalmış, 45 cm püskürtme mesafesinde taşıyıcı yoğunluğu ani olarak artış göstermiştir. Mobilite (hareketlilik) değerleri ise, 35 cm püskürtme mesafesine doğru artış gösterdiği, ancak 45 cm püskürtme mesafesinde ani olarak azalış gösterdiği görülmüştür. Yine çizelgeden tabaka direnci, 25 cm püskürtme mesafesinde çok fazla iken, artan püskürtme mesafesiyle hemen hemen giderek azalış göstermiş, 35 cm ve 45 cm püskürtme mesafelerinde minimum değere ulaşmıştır. Öz direnç ise, artan püskürtme mesafesiyle 25 cm mesafesinde azalmış, diğer mesafelerde neredeyse sabit kalmıştır. Sonuç itibarıyla, püskürtme mesafesinin değişimi, filmlerin yüzeylerinde meydana gelen reaksiyonları etkilediği için elektriksel özellikleri değiştirdiği görülmektedir (Shanthi *et al.* 1999).

Şekil 4.31'de mobilite ve taşıyıcı konsantrasyonunun, püskürtme mesafesine bağlı olarak nasıl değiştiğini gösteren grafik verilmiştir. Bu grafiğe göre, mobilite ve taşıyıcı konsantrasyonunun, aynı püskürtme mesafesinde yaklaşık zıt şekilde artış-azalış eğilimi gösterdiği görülmüştür. 45 cm püskürtme mesafesindeki taşıyıcı konsantrasyonu ile

mobilité arasındaki ilişki ve taşıyıcı konsantrasyonunun ani artışı, mobilitenin ani azalışı şöyle açıklanabilir; burada katkılı kalay oksit filmler polikristal olup farklı yönelime sahip tanecik sınırlarından oluşurlar. Tanecikler arasındaki sınırlar polikristal filmlerde yük taşıyıcı dağılımında önemli rol oynarlar. Filmin yüksek taşıyıcı konsantrasyonuna rağmen, hall mobilitesindeki azalışın temel nedeni ise tanecik sınır dağılımının birleşik etkisi ve safsızlık saçılması olduğu söylenebilir (Kumar *et al.* 2014).



Şekil 4.31. Mobilité ve taşıyıcı konsantrasyonun püskürtme mesafesiyle değişimi



Şekil 4.32. Öz direnç ve tabaka direncinin püskürtme mesafesiyle değişimi

Şekil 4.32’de, tabaka direnci ve öz direncin püskürtme mesafesine bağlı olarak nasıl değiştiğini gösteren grafiğe göre, tabaka direnci ve öz direnç aynı püskürtme mesafesinde, yaklaşık aynı şekilde artış-azalış eğilimi göstermişlerdir (Tatar and Düzgün 2012). Bu, direnç ve öz direnç arasındaki doğru orantıdan dolayı beklenen bir sonuçtur. Özetle filmlerin elektrik özelliklerine stokiometri (yapıdaki atomik dağılım), tanecik sınırlarının birleşik etkisi ve safsızlık saçılması etki edip onların bilinen özelliklerini nano aralıkta değiştirebilmekte olduğu söylenebilir (Kumar *et al.* 2014).

4.2. Dönel Kaplama Yöntemiyle Elde Edilen Filmler

Dönel kaplama yöntemiyle, farklı kaplama sayılarında büyütülen antimon ve flor katkılı kalay oksit filmlerinin (AFTO) karakterizasyonu XRD, UV-Vis spektrometre, PL spektrometre, FTIR spektrometre, SEM ve AFM ile sağlanmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda sırayla verilmiş ve kaplama sayılarının, filmlerin fiziksel özellikleri üzerine etkisi tartışılmıştır. Çizelge 4.5’te deneylerde sabit tutulan ve değişen parametreler yer almaktadır. Bu kaplama sisteminde de daha önce belirtildiği gibi, aynı katkı oranına sahip (%30 F ve %4 Sb) 0,05 M’lık propanollü çözelti kullanılmıştır.

Çizelge 4.5. Dönel kaplama yönteminde değişen ve sabit tutulan parametreler

Spin Coating Metotla Üretilen %30 F Katkılı ve %4 Antimon Katkılı Kalay Oksit							
Numune Adı	Dönme Hızı (rpm)	V(ml) (hacim)	Kaplama Sayısı	T _{karıştırma} (dk)	T _{kaplama} (s)	T _{kurutma} (derece)	T _{tavlama} (derece)
AFTO D-12	3000	2	2	60	30	150	400
AFTO D-14	3000	4	4	60	30	150	400
AFTO D-16	3000	6	6	60	30	150	400
AFTO D-18	3000	8	8	60	30	150	400
AFTO D-20	3000	10	10	60	30	150	400

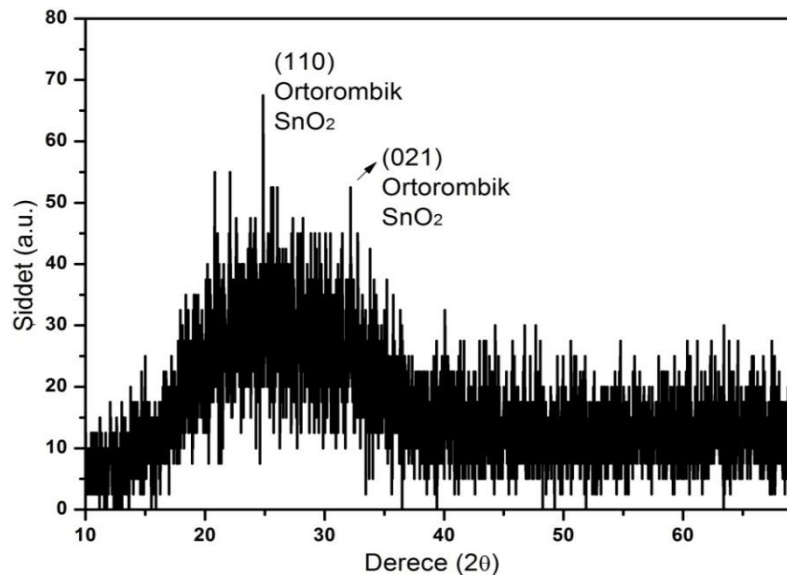
Elde edilen çözelti, 3000 rpm sabit dönme hızında farklı sayıda kaplanmış filmler elde edilecek şekilde, dönel kaplama yöntemiyle, cam altlıklar üzerine damlatılarak döndürme sistemine ilave edilmiştir. Camlar kaplandıktan sonra, 150°C’de bir etüvde

10 ar dakika kurutulmuş, en sonunda bir tüp fırın (tavlama fırını) vasıtasıyla 400°C’de 1 saat süreyle havada tavlınmıştır. Burada değişen parametreler, kaplama sayıları ve onlara bağlı olarak sisteme ilave edilen çözelti miktarlarıdır.

4.2.1. XRD ölçümleri

Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen filmlerin X-ışınları kırınım desenleri 2 kez, 4 kez, 6 kez, 8 kez ve 10 kez kaplı filmler için önce tek tek sonra bir arada verilmiştir. Bu sistemle elde edilen filmlerin ölçümlerinde de ilk önce kristallik ele alınmıştır.

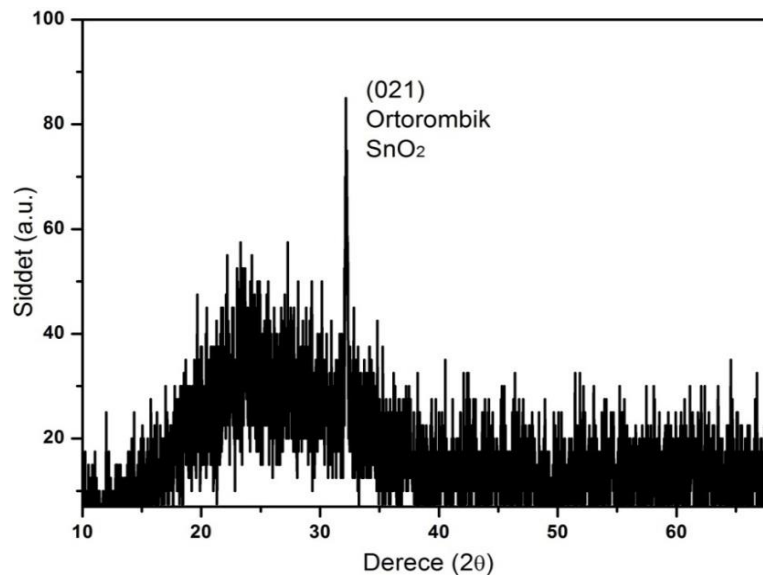
2 kez kaplanmış filmin X-ışınları kırınım deseni Şekil 4.33’te verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi elde edilen filmin çok az kaplı olmasından dolayı kırınım desenleri, cam altlığın yapısı gibi, yaklaşık amorf bir yapıya işaret etmekte ve bu yüzden doğada amorf bir yapı sergilemektedirler (Shenthil *et al.* 2013). O halde iki kez kaplanan filmlerde, yetersiz kaplama işleminden dolayı iyi bir kristallenmenin olmadığı söylenebilir. Burada beliren pikler, ortorombik yapılu SnO₂’nin (110) ve (021) düzlemlerini temsil ettiği ICDD kartlarından tespit edilmiştir.



Şekil 4.33. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 2 kez kaplanmış filmin X-ışınları kırınım deseni

– (110) düzlemi: ICDD kart no:78-1063 d=3,645 – (021) düzlemi: ICDD kart no:78-1063 d=2,809

4 kez kaplanmış filmin X-ışınları kırınım deseni Şekil 4.34'te verilmiştir. Yine tabaka miktarının ince olmasından dolayı, 4 kez kaplı filmde de ideal bir kristal yapının oluşmadığı, ağırlıklı olarak amorf yapıların olduğu gözlemlenmiştir. Ancak 2 kez kaplı filme göre daha iyi bir kristallenmenin var olduğu kırınım deseninden anlaşılmaktadır. Amorf yapıların yanı sıra, (021) düzlem piki belirginleştiği için amorf yapıdan kristal yapıya geçişin başladığı kaplama sayısının, belirtilen kaplama olduğu söylenebilir. Bu filmde, net olarak belirgin diğer düzlemlere ait herhangi bir pik ortaya çıkmamıştır. Yani, yüzeyde oluşan tüm kristaller tek bir yönelim sergilemektedirler. Bu durum, film yüzeyinin polikristallerden oluşmak yerine tek kristalden oluştuğunu açık olarak vurgulamaktadır (Padmavathy and Rajendran 2009).

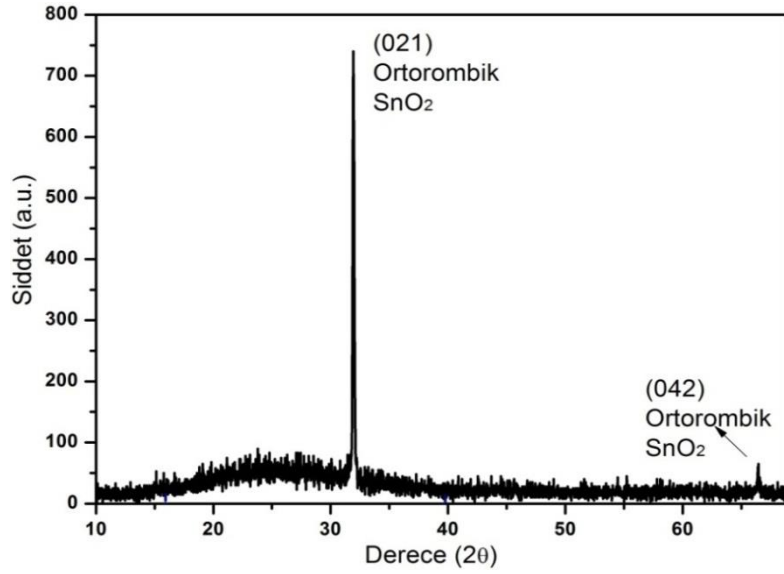


Şekil 4.34. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 4 kez kaplanmış filmin X-ışınları kırınım deseni

– (021) düzlemi: ICDD kart no:78-1063 d = 2,809

6 kez kaplanmış filmin X-ışınları kırınım deseni Şekil 4.35'te verilmiştir. Elde edilen film için gözlenen piklerin ideal kristali daha iyi yansıttığı kırınım deseninde görünen şiddetli piklerden anlaşılmaktadır. Yani, bu kaplama sayısında elde edilen film için gereken çözelti miktarının ve dolayısıyla tabaka sayısının iyi bir kristal yapı için yeterli olduğu gözlemlenmiştir. Önceki, 2 ve 4 kez kaplı filmlerin düzlemlerinde de ortaya çıkan (021) ortorombik yapılu düzlemin pik şiddetinin, 6 kez kaplı filmde daha da arttığı

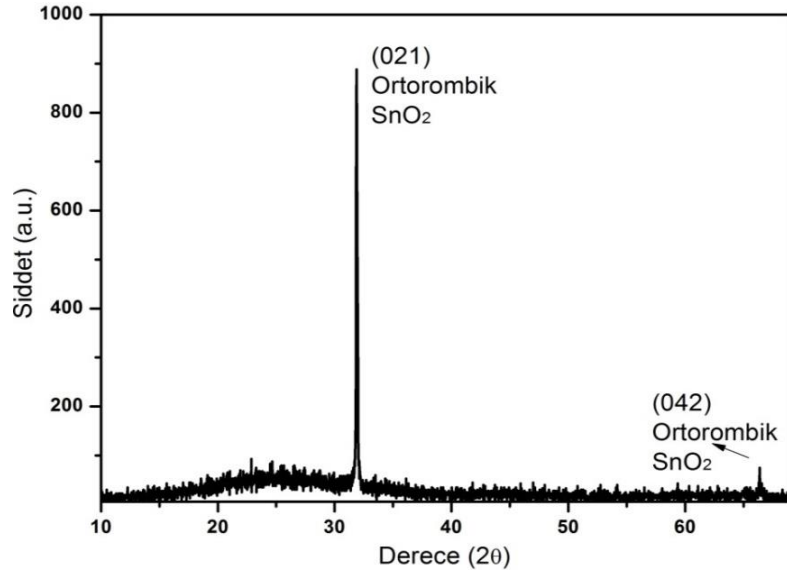
görülmüştür. Filmde (021) düzlem pikinin yanında aynı düzlem takımına ait (042) ortorombik düzlem pikinin de ortaya çıkması durumu daha ilginç hale getirmiştir. Bu durum yine filmlerin sadece bir yönelime sahip tek kristal yapı sergilediğini açıkça ortaya koymaktadır (Padmavathy and Rajendran 2009).



Şekil 4.35. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 6 kez kaplanmış filmin X-ışınları kırınım deseni

– (021) düzlemi: ICDD kart no:78-1063 d = 2,809 – (042) düzlemi: ICDD kart no:78-1063 d = 1,404

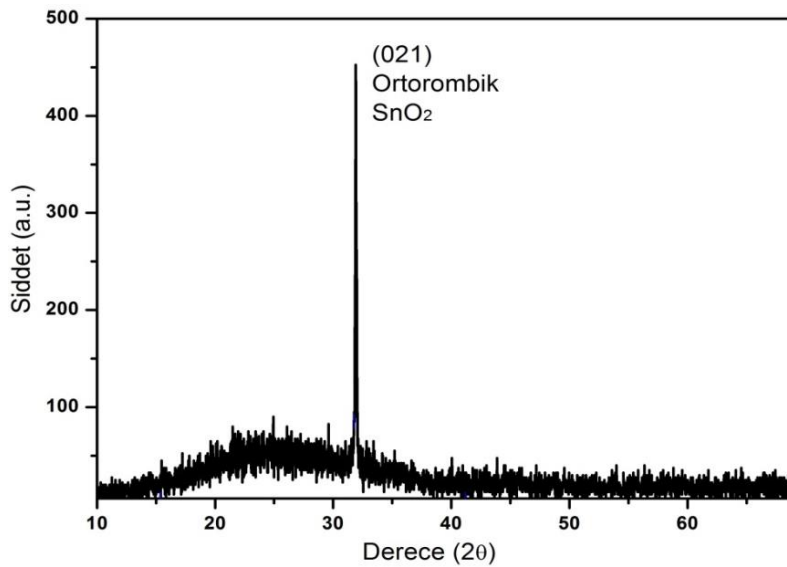
8 kez kaplanmış filmin X-ışınları kırınım deseni Şekil 4.36’da verilmiştir. Bu filmin kristalliğinin de son derece iyi olduğu kırınım deseninden anlaşılmaktadır. Burada ortorombik yapıya sahip (021) pik düzleminin yanı sıra (042) pik düzleminin de şiddetinin daha da arttığı görülmüştür. Yine bu iki düzlem, aynı düzlem takımına ait olduğundan bu filmde de tek tip kristal elde edildiği gözlemlenmiştir. Dönel kaplama yönteminde kaplama sayısının artmasıyla kristalliğin giderek artış gösterdiği söylenebilir. Nitekim 2 kez kaplı filmde, 8 kez kaplı filme kadar sürekli bir kristallik artışı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni ise daha fazla malzemenin altlık yüzeyine ilavesiyle yüzeye tutunan çözelti miktarının artması ve ardından çözücü moleküllerinin buharlaşmasıyla yüzeyde meydana gelen yapı sayılarının ve dolayısıyla kristallenmenin daha da artmasına atfedilebilir (Shenthil *et al.* 2013).



Şekil 4.36. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 8 kez kaplanmış filmin X-ışınları kırınım deseni

– (021) düzlemi: ICDD kart no:78-1063 d = 2,809 – (042) düzlemi: ICDD kart no:78-1063 d = 1,404

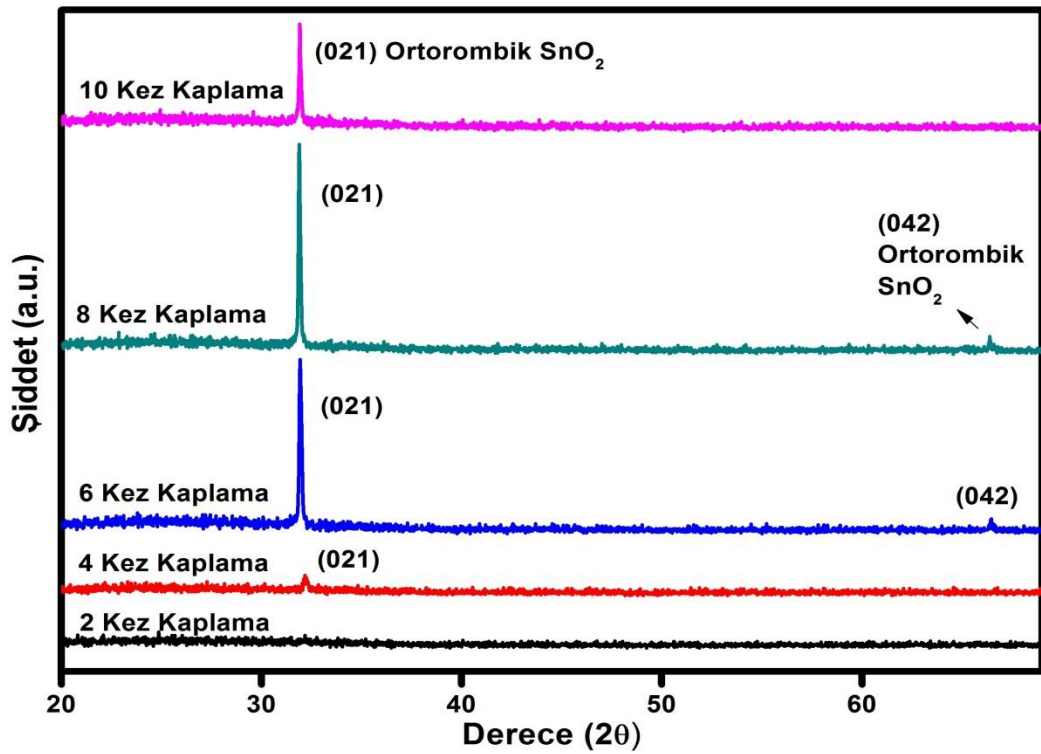
10 kez kaplanmış filmin X-ışınları kırınım deseni Şekil 4.37’de verilmiştir. Bu filmde yine iyi kristallenme söz konusudur, ancak burada filmde elde edilen kırınım desenindeki ortorombik (021) düzleminin pik şiddetinde biraz azalma meydana gelmiş, 6 ve 8 kez kaplı filmlerde görülen (042) paralel düzlem takımının piki ise kaybolmuştur.



Şekil 4.37. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 10 kez kaplanmış filmin X-ışınları kırınım deseni

– (021) düzlemi: ICDD kart no:78-1063 d=2,809

Şekil 4.38’de dönel kaplama metoduyla elde edilen filmlerin XRD kırınım desenleri bir arada verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, kaplama sayısı arttıkça filmlerin verdiği piklerin şiddetlerinde genelde artış görülmüştür. Bu filmlerin tercihli yönelimi ve verdikleri tek düzlem piki 4 kez ve üzeri kaplama yapılmış filmler için (021) ortorombik düzlem pikidir. 6 ve 8 kez kaplı filmlerde bu tercihli yönelimin yanında (042) paralel düzleminin de pik verdiği görülmüştür. Ancak, bu iki düzlem, aynı düzlem takımına ait olduğundan, bu filmlerden 2 kez kaplı film hariç, hepsi tek kristal yönelimi sergilemiş olup tek kristal olarak adlandırılabilirler. Filmlerin pik şiddetleri kaplama sayısı ile artmış, yalnız 10 kez kaplı film incelendiğinde, filmin pik şiddeti biraz azalmıştır. O halde bu sistemde $\text{SnO}_2\text{:Sb:F}$ filmleri için en ideal kaplama sayısının 8 kez kaplama olduğu, kaplama sayısının çok artması filmin kristal yapı büyümesini olumsuz etkileyebileceği söylenebilir (Elfanaoui *et al.* 2011).



Şekil 4.38. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen tüm $\text{SnO}_2\text{:Sb:F}$ filmlerinin X-ışınları kırınım desenleri

Filmlerin bazı yapısal parametrelerine ait değerler Çizelge 4.6’da verilmiştir. Film tanecik boyutlarının (021) düzleminde büyüyen kristaller için artan kaplama sayısı ile

yaklaşık olarak azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni, kaplama sayısının artmasıyla yüzeyde biriken madde miktarının artmasına, bu da filmlerin yüzeyinde bulunan kristal yapıların birbirlerine uyguladıkları zora ve yüzey gerilimlerine dayandırılabilir (Düzgün 2010b). Filmlerin kristallik şiddetini gösteren FWHM değerleri, değişen kaplama sayısı ile çok değişmemiştir. Birim alandaki dislokasyon yoğunluğu ise giderek azalmış ve filmin yüzeyinde, kaplama sayısının artışıyla, daha çok yapının oluştuğunu doğrulamıştır.

Çizelge 4.6. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen filmlerin yapısal parametreleri

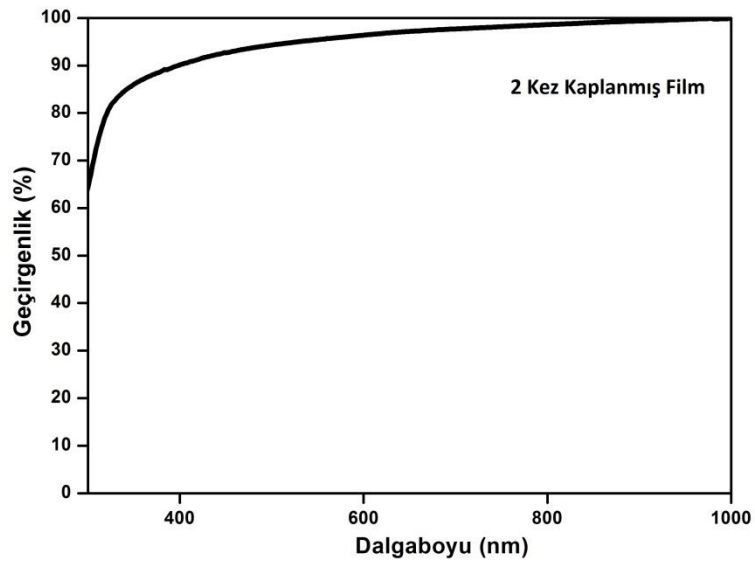
Filmlerin tabakaları	(hkl)	d	θ	FWHM	D	δ ($\times 10^{14}$)
-	-	$\text{\AA}$	$^{\circ}$	$^{\circ}$	nm	çizgi/m ²
2	(110)	3,684	24,817	0,1580	55,4402	3,2535
4	(021)	2,907	32,140	0,1082	174,0710	0,3302
6	(021)	2,844	31,940	0,1613	58,0138	2,9712
8	(021)	2,928	31,880	0,1342	69,7139	2,0576
10	(021)	2,926	31,900	0,1288	72,6698	1,8936

Çizelge 4.6’da verilen parametrelerin hesabında, püskürtme yöntemiyle elde edilen filmlerin yapısal parametreleri hesaplanırken kullanılan denklemlerden faydalanılmıştır. Denklem (1) vasıtasıyla **d** düzlemler arası mesafe, denklem (2) vasıtasıyla **D** tanecik boyutu ve denklem (3) vasıtasıyla δ birim alandaki dislokasyon yoğunluğu hesaplanmış ve sonuçlar farklı sayıda kaplanmış filmler için Çizelge 4.6’da verilmiştir. Burada kristal örgü parametrelerini, diğer düzlemlere ait piklerden herhangi biri ortaya çıkmadığından dolayı hesaplamak mümkün olmamıştır.

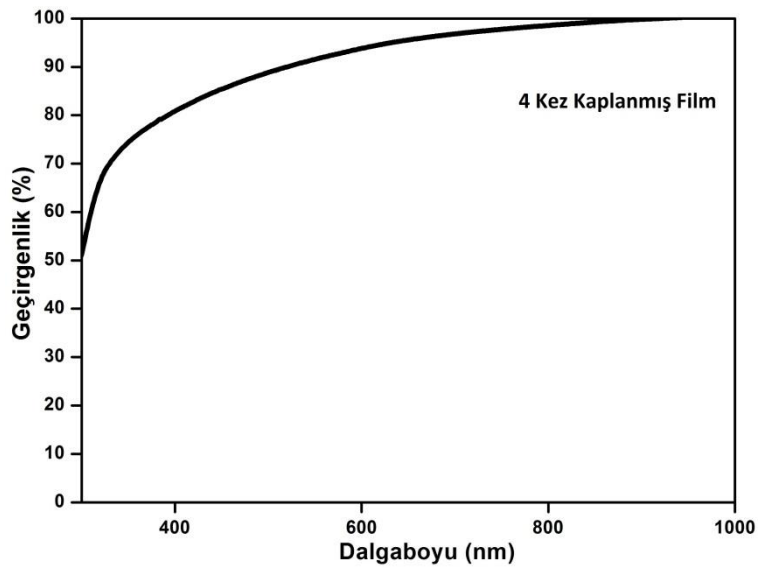
4.2.2. UV-Vis spektrometresi ölçümleri

Aşağıda dönel kaplama yöntemiyle elde edilen filmlerin UV-Vis Spektrometre ölçümlerine ait grafikler önce tek tek ve sonra bir arada verilmiştir. Şekil 4.39’da gösterilen 2 kez kaplı filmin optik geçirgenlik değeri yaklaşık %97’dir ve oldukça iyi

bir değerdir. Geçirgenlik değerinin yüksek olmasının nedeni film yüzeyinde ışığı soğuran çok fazla yapının olmamasına atfedilebilir (Shenthil *et al.* 2013). Şekil 4.40'ta 4 kez kaplı filmin optik geçirgenliği verilmiştir. Bu filmdeki optik geçirgenlik, görünür bölgede yaklaşık %96 civarındadır. Bu geçirgenlik değerinin biraz azalmasının nedeni ise yüzeydeki yapı artışına bağlanabilir.

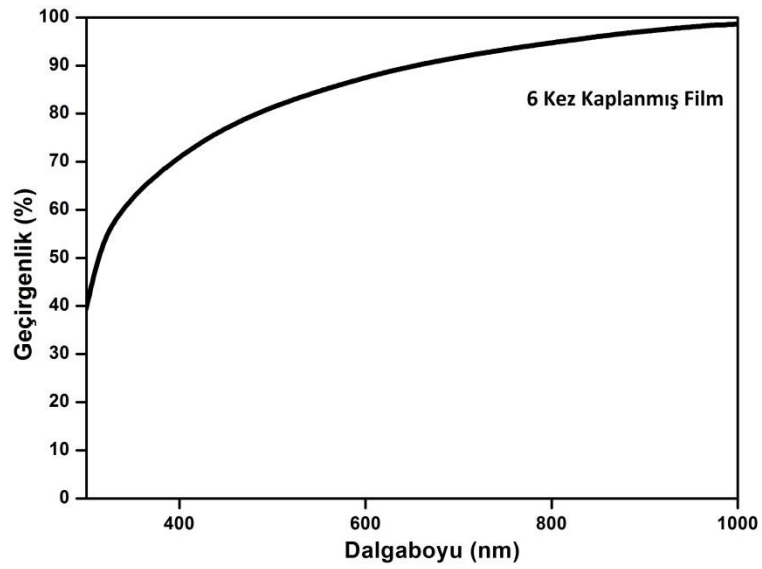


Şekil 4.39. Dönel kaplama yöntemiyle alınan 2 kez kaplanmış filmin optik geçirgenliği

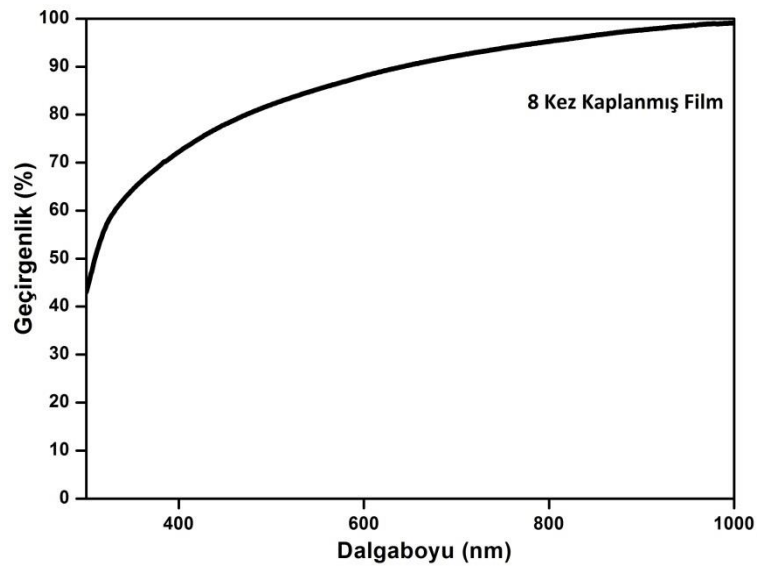


Şekil 4.40. Dönel kaplama yöntemiyle alınan 4 kez kaplanmış filmin optik geçirgenliği

Şekil 4.41’de 6 kez kaplanmış filmin optik geçirgenlik grafiği verilmiştir. Bu filmin görünür bölgedeki optik geçirgenliği yaklaşık olarak %91 civarındadır. Yüzeydeki tabaka ve kristal sayısının artmasıyla önceki filmlere göre geçirgenlik biraz daha azalmıştır. Şekil 4.42’de 8 kez kaplanmış filmin optik geçirgenlik grafiğinden, görünür bölgedeki optik geçirgenliğin yaklaşık %90 civarında olduğu görülmüştür.

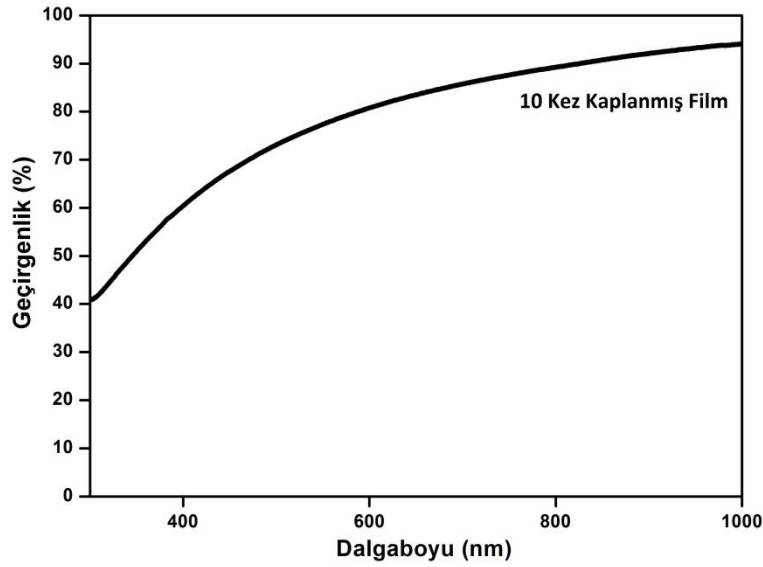


Şekil 4.41. Dönel kaplama yöntemiyle alınan 6 kez kaplanmış filmin optik geçirgenliği

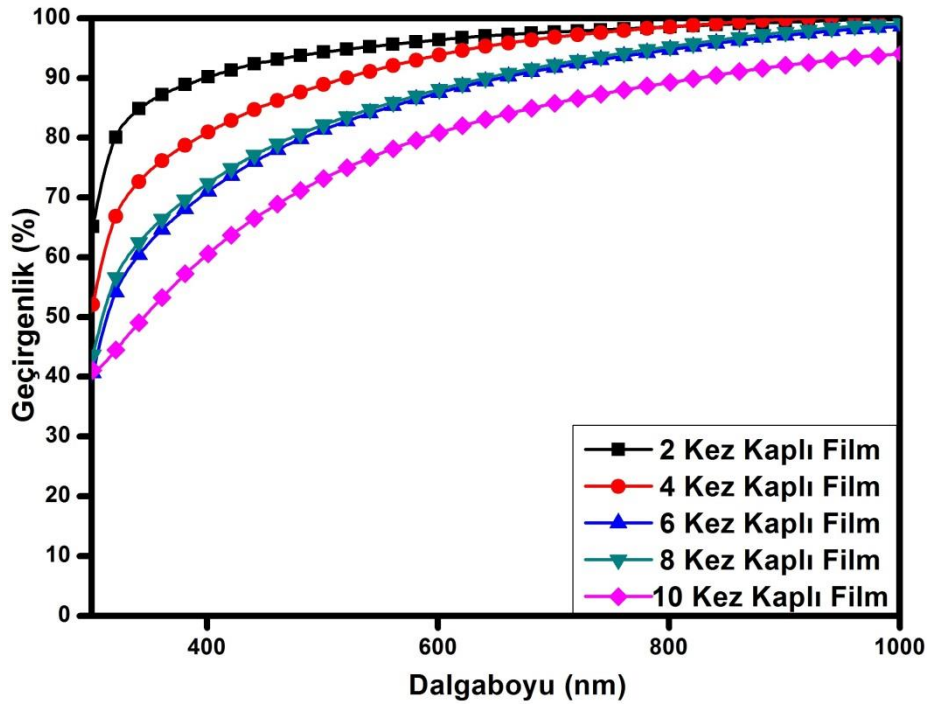


Şekil 4.42. Dönel kaplama yöntemiyle alınan 8 kez kaplanmış filmin optik geçirgenliği

Şekil 4.43'te 10 kez kaplanmış filmin optik geçirgenlik grafiğine göre, görünür bölgedeki optik geçirgenlik değerinin biraz daha azalarak yaklaşık %85'e düştüğü görülmüştür. Şekil 4.44'te tüm filmlerin optik geçirgenlikleri bir arada verilmiştir.



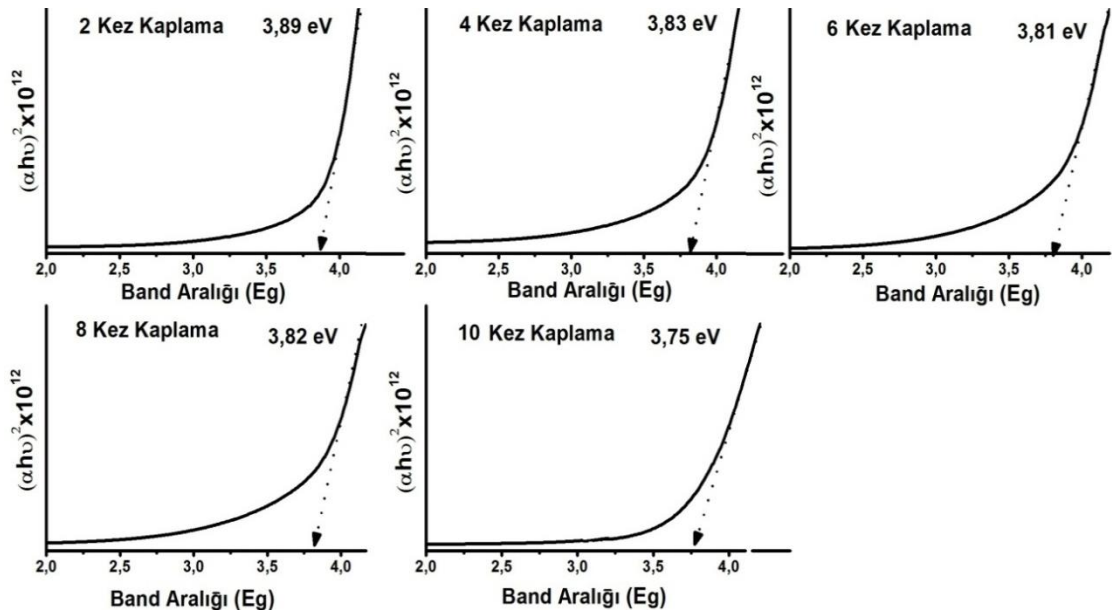
Şekil 4.43. Dönel kaplama yöntemiyle alınan 10 kez kaplanmış filmin optik geçirgenliği



Şekil 4.44. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen tüm filmlerin optik geçirgenlikleri

Özetle, dönel kaplama yöntemiyle elde edilen filmlerin optik geçirgenlikleri 2 kez kaplanmış filmde %97 civarında iken, kaplama sayısı arttıkça, 10 kez kaplı filmde optik geçirgenliğin %85 civarına doğru giderek düştüğü görülmüştür. Bu düşüşün nedeni, film yüzeyindeki kristal yapı artışına, film kalınlığının artmasına ve yüksek dağılım etkisine bağlı olarak izah edilebilir (Shanthi *et al.* 1982).

Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen filmlerin bant aralığı grafikleri, UV-Vis spektrometre ölçümlerinden elde edilen absorbands (emilme) değerleri sayesinde Lambert Yasası'ndan faydalanılarak çizilmiştir (Şekil 4.45). Bant aralığı enerjileri, 2 kez kaplı filmde 3,89 eV, 4 kez kaplı filmde 3,83 eV, 6 kez kaplı filmde 3,81 eV, 8 kez kaplı filmde 3,82 eV ve 10 kez kaplı filmde 3,75 eV olarak tayin edilmiştir. Bunlara yakın değerler literatürde bulunabilir (Büyükköroğlu 2010). Buradan hareketle, film kaplama sayısının arttırılmasıyla, bant aralığı enerji değerlerinin giderek azalmış olup SnO₂'nin bulk değeri olan 3,60 eV'a doğru hareket etmiştir (Shariffudin *et al.* 2012).

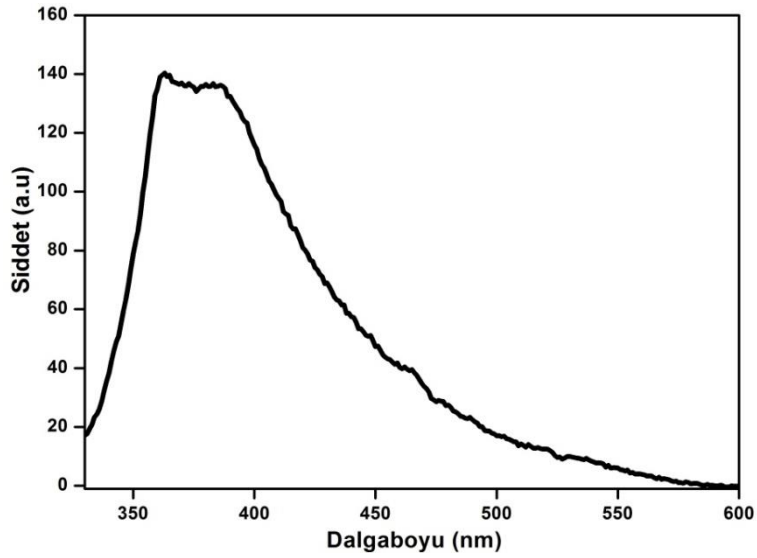


Şekil 4.45. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen tüm filmlerin bant aralığı grafikleri

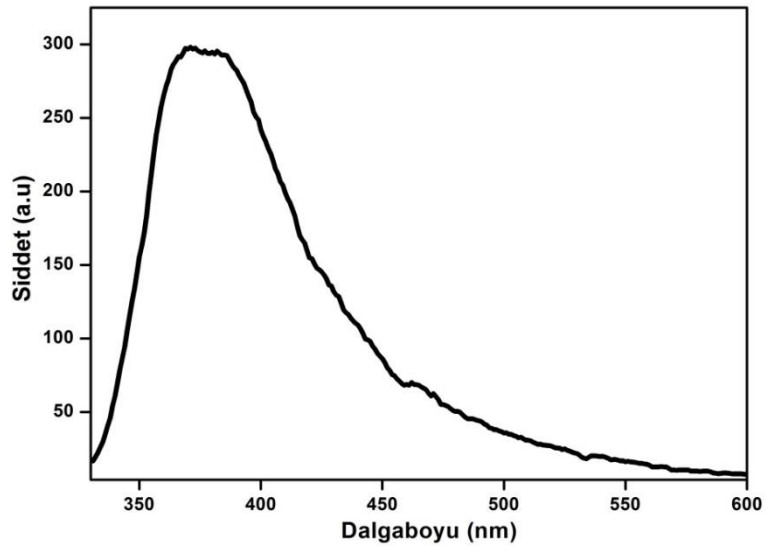
4.2.3. Fotolüminesans ölçümleri

Dönel kaplama yöntemiyle farklı sayıda kaplama işlemi uygulanmış filmlerin

fotolüminesans (PL) ölçümleri; önce ayrı ayrı, sonra bir arada olmak üzere Şekil 4.46 - 4.51’de verilmiştir. Filmlerin tamamının geniş emilim bandına sahip olduğu grafiklerden anlaşılmaktadır.



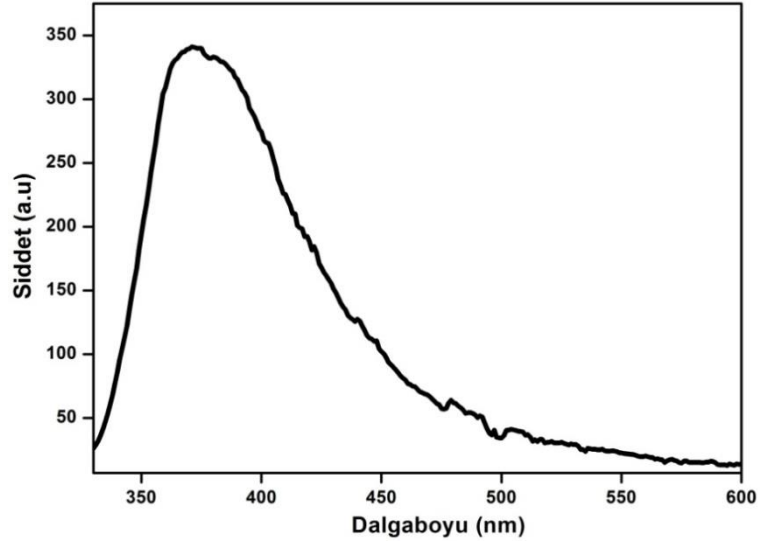
Şekil 4.46. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 2 kez kaplanmış filmin PL grafiği



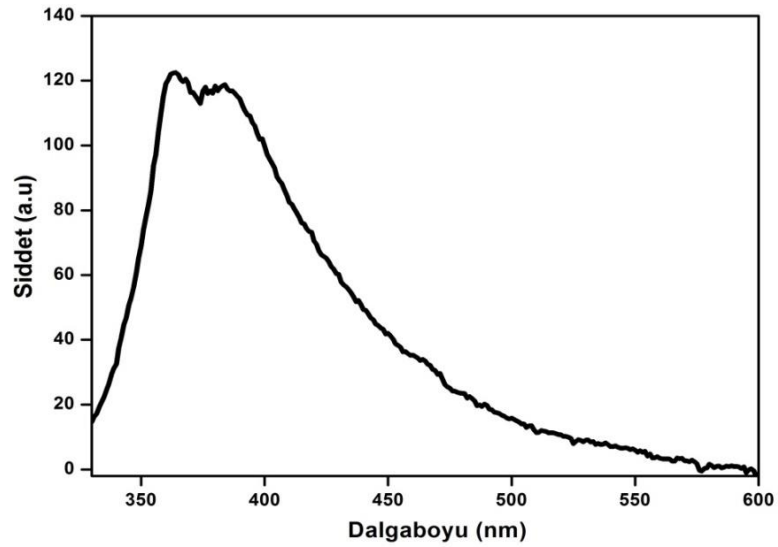
Şekil 4.47. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 4 kez kaplanmış filmin PL grafiği

Şekil 4.46’da 2 kez kaplı film için fotolüminesans grafiği verilmiştir. Bu grafiğe göre 363 nm ve 385 nm dalga boyunda iki pik görülmüştür. Bu pikler bant geçişlerine diğer dalgalanmalar ise filmdeki kusurlara atfedilebilir. Şekil 4.47’de 4 kez kaplı filmin

fotolüminesans grafiği verilmiştir. Bu grafikte 370 nm dalga boyundaki pik bant geçişlerine, 462 nm dalga boyundaki küçük pik ise filmdeki oksijen boşluğu gibi yapısal kusurlara bağlanabilir (Dharmaraj *et al.* 2006).



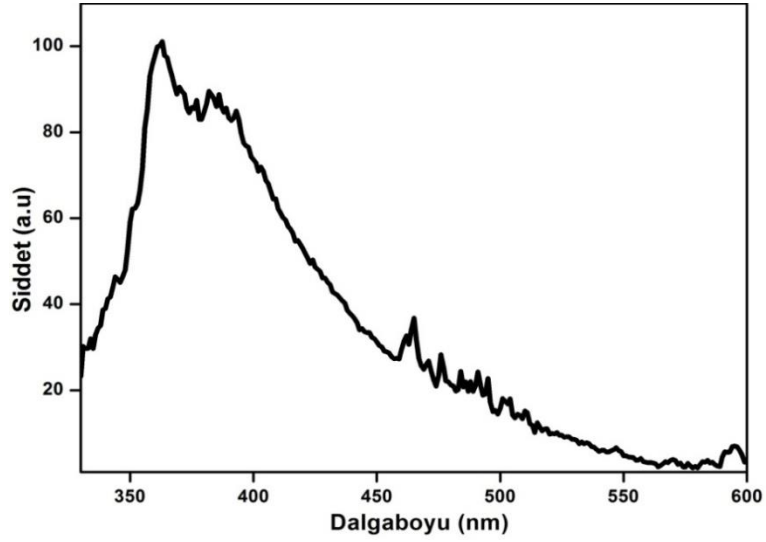
Şekil 4.48. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 6 kez kaplanmış filmin PL grafiği



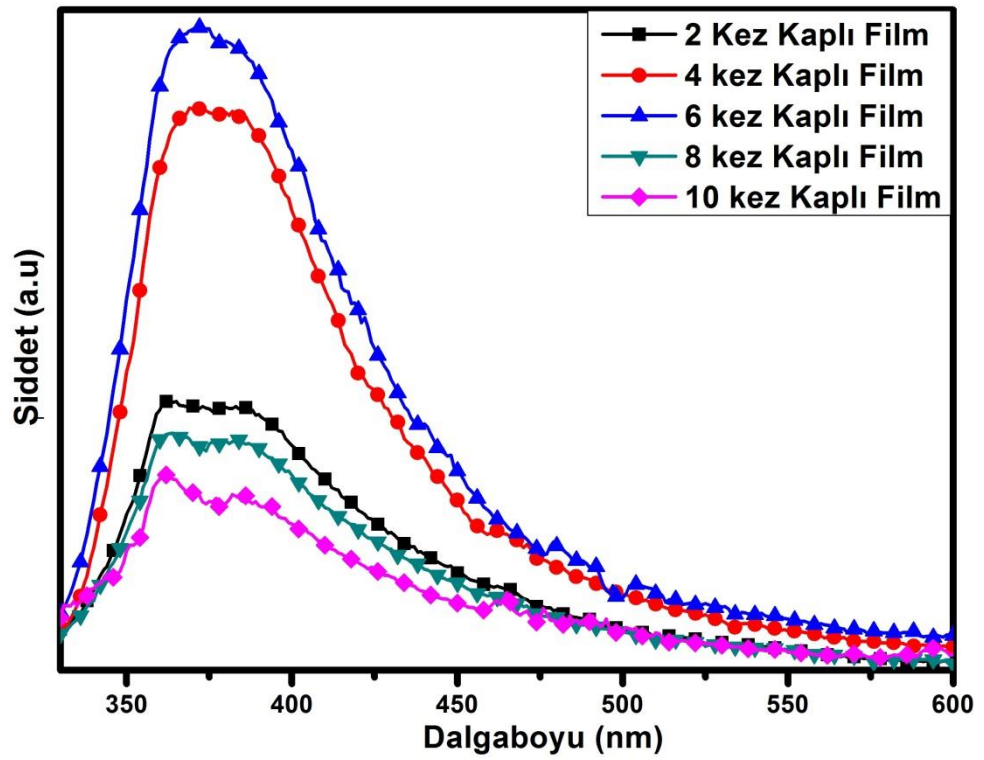
Şekil 4.49. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 8 kez kaplanmış filmin PL grafiği

Şekil 4.48’de 6 kez kaplı filmin fotolüminesans grafiğine göre 371 nm civarında geniş bir pik görülmektedir. Buradaki pik bant geçişlerinden kaynaklanmaktadır. 440 nm, 479 nm ve 504 nm dalgalı boylarındaki pikler ise yapısal kusurlardan kaynaklandığı

söylenbilir. Şekil 4.49’da 8 kez kaplı filmin PL grafiği verilmiştir. 363 nm ve 382 nm dalgaboylarındaki pikler bant geçişlerine, ilerleyen dalgaboylarındaki dalgalanmalar aynı şekilde kusurlara dayandırılabilir.



Şekil 4.50. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 10 kez kaplanmış filmin PL grafiği

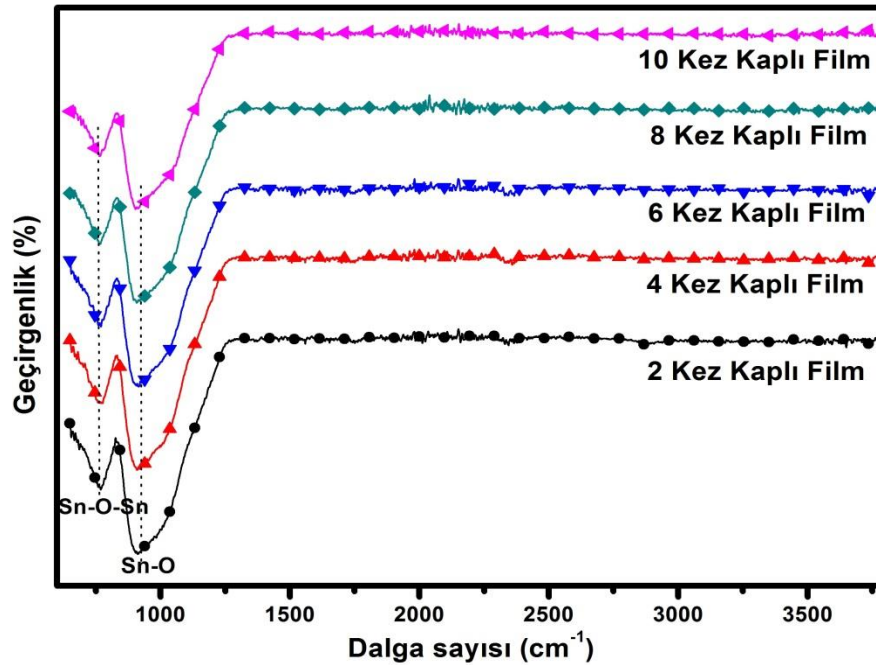


Şekil 4.51. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen tüm filmlerin PL grafikleri

Şekil 4.50’de 10 kez kaplı filmin PL grafiğine göre, 363 nm ve 383 nm dalgalıboylarında elde edilen pikler bant geçişlerine işaret etmektedir. 470 nm civarındaki pikler ise filmdeki yapısal kusurlara bağlanabilir. Şekil 4.51’de PL grafikleri bir arada verilmiştir. 4 ve 6 kez kaplı filmlerin pikleri oldukça şiddetli ve benzer olduğu görülmüştür. Artan kaplama sayısıyla pik şiddetleri değışmiş, ancak dalgalıboyları yaklaşık sabit kalmıştır.

4.2.4. FTIR ölçümleri

Farklı kaplama sayılarında elde edilen tüm filmlerin FTIR grafikleri Şekil 4.52’de verilmiştir. Bu grafiğe göre 750 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler Sn-O-Sn bağ titreşimlerine, 900 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler, Sn-O bağ titreşimlerine veya Sn-OH hidroksil grubu bağlarının titreşimlerine atfedilebilir. 2370 cm^{-1} dalga sayısındaki titreşimler Sn-OH bağ titreşimlerine bağlanabilir (Amalric-Popescu and Bozon-Verduraz 2001). Değişen kaplama sayısıyla, filmlerin FTIR ölçümlerinin çok değışiklik göstermediği görülmüştür.

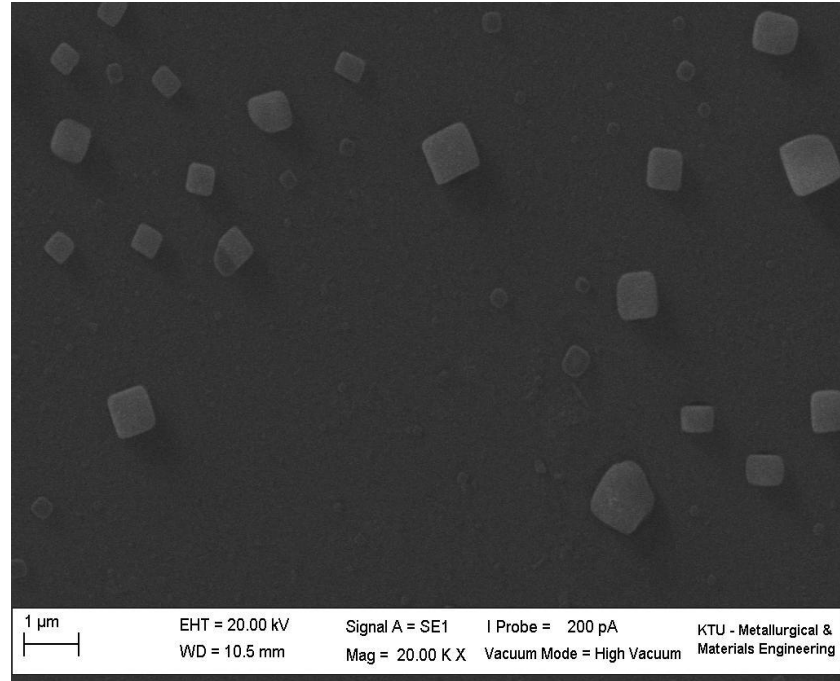


Şekil 4.52. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen tüm filmlerin FTIR grafikleri

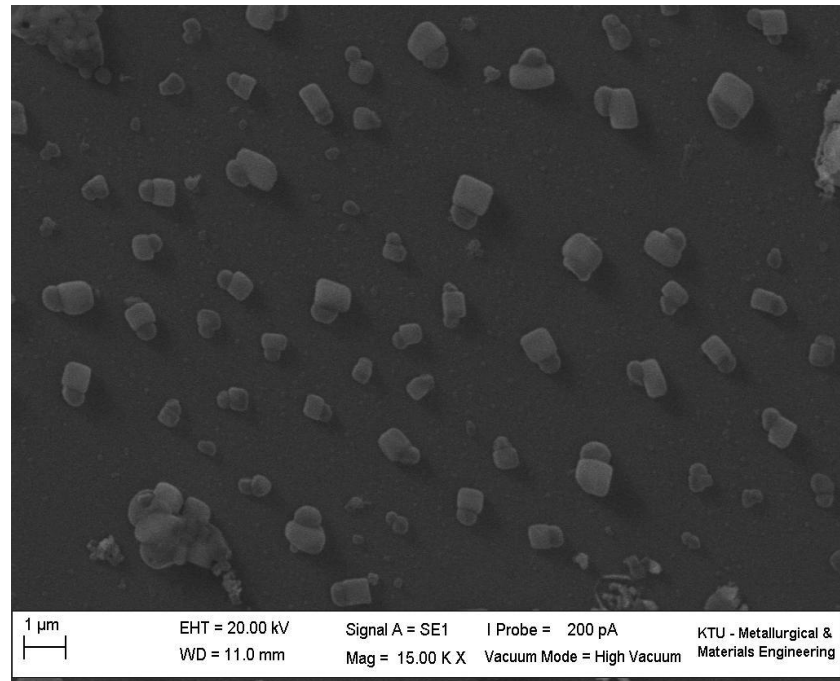
4.2.5. Elektron mikroskobu ölçümleri

Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen filmlerin de elektron mikroskobuyla mikroanalizleri yapılmış ve elde edilen fotoğraflar, Şekil 4.53 ve 4.57 arasında verilmiştir. Şekil 4.53'te 2 kez kaplama yapılmış filmin SEM görüntüsü görülmektedir. Bu filmin görüntüsünden anlaşılabacağı üzere, film yüzeyinde kübik ve çok yüzlü şekiller gözükmemektedir. Ancak, film iki kez kaplı olduğu için yapıdaki kristal sayısı oldukça azdır. Şekil 4.54'te 4 kez kaplı filmin SEM görüntüsü verilmiştir. Burada, filmdeki kristal sayısının biraz daha arttığı, yapıların biraz küçüldüğü ancak, kısmen kümeleşmelerin olduğu ve kübik yapıların yerini kübik olmayan yapılara bıraktığı görülmüştür.

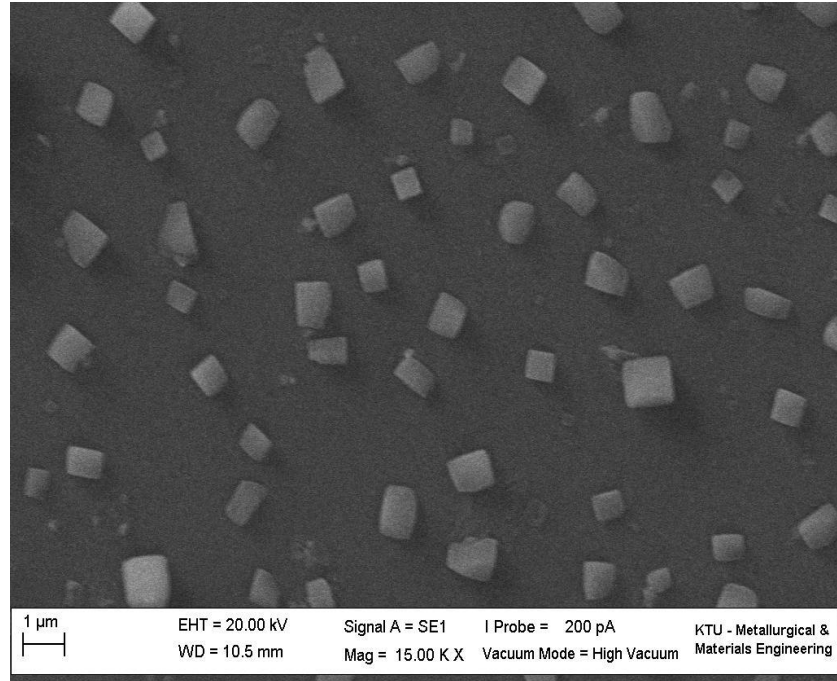
Şekil 4.55'te 6 kez kaplı, Şekil 4.56'da 8 kez kaplı filmin SEM görüntüleri verilmiştir. Elde edilen görüntülere göre 6 kez kaplı filmde yapılar tekrar büyüme eğilimi göstermişlerdir. Ancak 8 kez kaplı filmde yine yapıdaki kristallerin şekilleri hem küçülmüş hem de homojen dağılım meydana gelmiştir. Şekil 4.57'de verilen 10 kez kaplı filmin görüntüsünden ise yapısal şekillerin daha da değişim gösterdiği ve altlık yüzeyini daha da fazla kapladığı gözlemlenmiştir (Shenthil *et al.* 2013). Burada elde edilen yapıların biçimini kestirmek biraz zordur. Özetlenecek olunursa; tüm filmlerin yüzeyinde kübik yapısına benzeyen şekiller görülmektedir. Bu şekilde kübik yapıların oluşması, bu yapıların, XRD ölçümlerinden alındığı gibi, ortorombik yapıli kristal olmaları olgusunu daha da arttırmaktadır (Das *et al.* 2008). Ayrıca, film kaplama sayısının artmasıyla yüzeyde görülen kristal sayısı da giderek artış göstermekte ve film yüzeyi daha homojen ve tek düze bir hal almaktadır. Kristal yapısındaki bu küçülme yüzey gerilim kuvvetleri ve yüzeyde biriken madde miktarının artmasına bağlanabilir ki; filmin kristal taneciklerinin birbirlerine uyguladıkları zorların, kristal taneciklerinin küçülmesine neden olduğu düşünülmektedir (Düzgün 2010b).



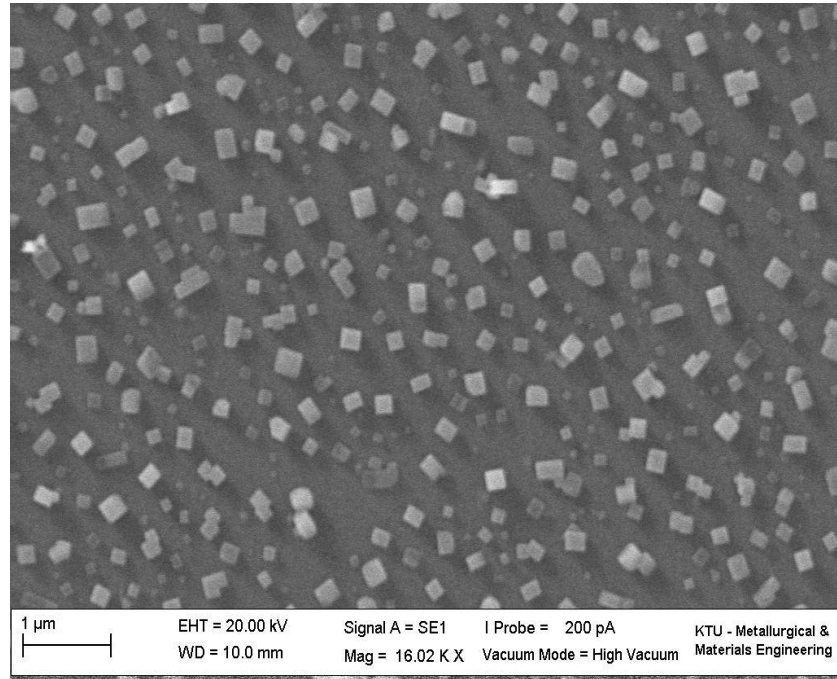
Şekil 4.53. Dönel kaplama yöntemiyle 2 kez kaplanmış filmin elektron mikroskop görüntüsü



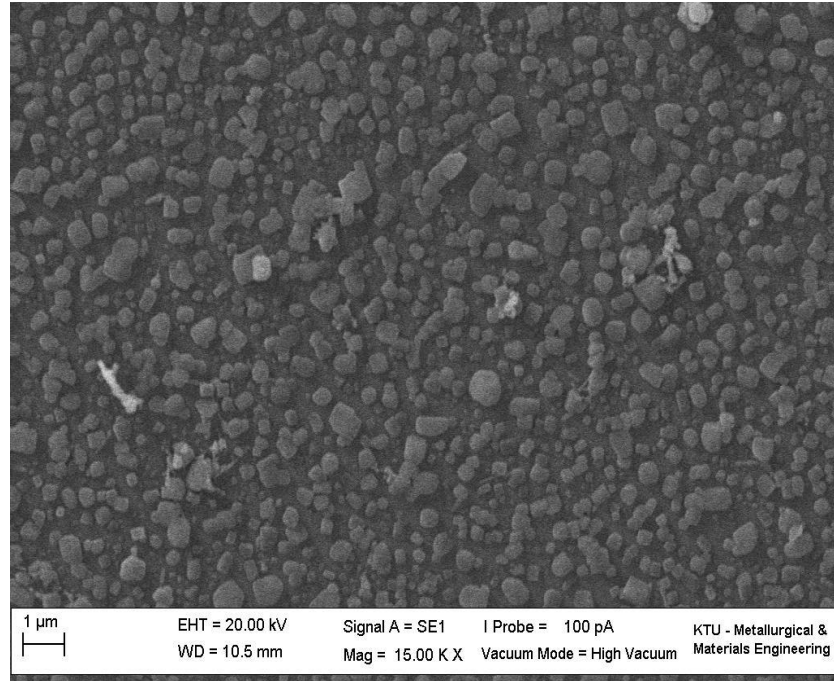
Şekil 4.54. Dönel kaplama yöntemiyle 4 kez kaplanmış filmin elektron mikroskop görüntüsü



Şekil 4.55. Dönel kaplama yöntemiyle 6 kez kaplanmış filmin elektron mikroskop görüntüsü



Şekil 4.56. Dönel kaplama yöntemiyle 8 kez kaplanmış filmin elektron mikroskop görüntüsü

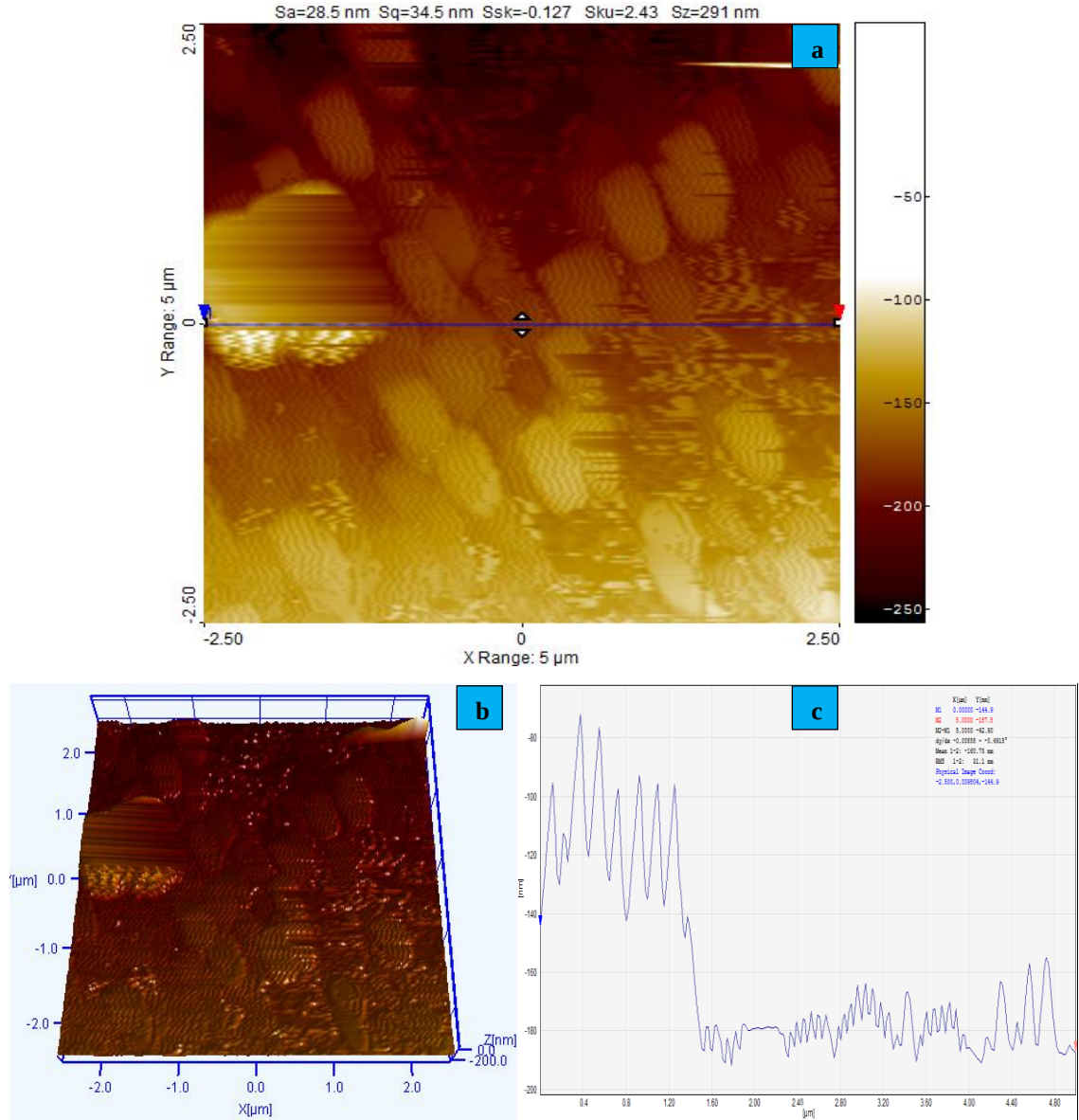


Şekil 4.57. Dönel kaplama yöntemiyle 10 kez kaplanmış filmin elektron mikroskop görüntüsü

4.2.6. AFM analizleri

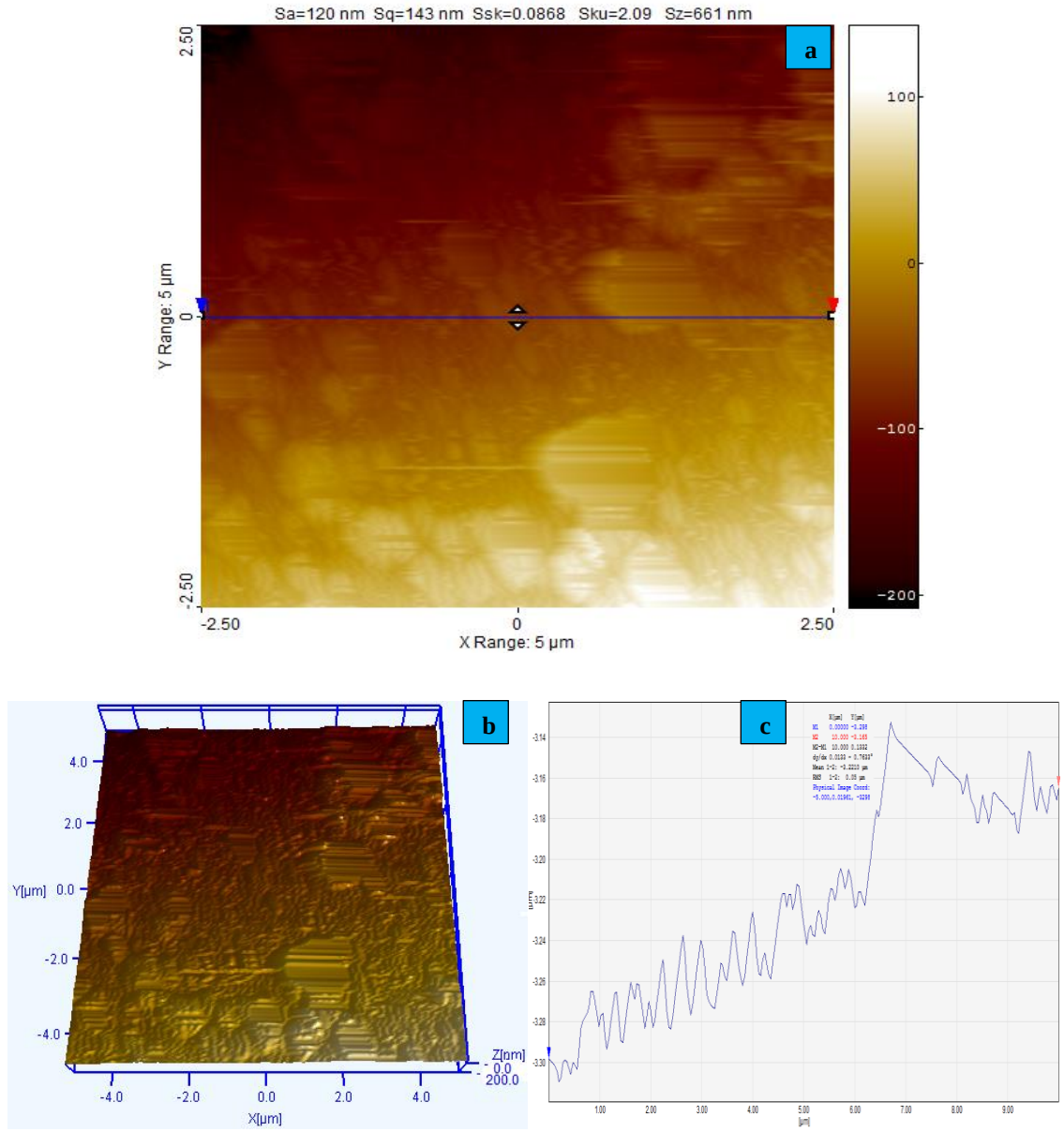
Şekil 4.58-62 de 2, 4, 6, 8 ve 10 kez kaplı (tabakalı) filmlerin iki boyutlu, üç boyutlu AFM görüntüleri ile çizgisel yükselti diyagramları verilmiştir.

Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 2 kez kaplanmış filmin iki ve üç boyutlu atomik kuvvet mikroskop görüntüleri ve çizgisel yükselti diyagramı, Şekil 4.58 a, b ve c’de verilmiştir. Buradaki filmin yüzeyi çok düz ve pürüzsüz değildir. Filmin RMS değerinin 15,4 nm olduğu tespit edilmiştir. Film yüzeyinde düzgün ve küçük yapılarla beraber belli bir şekle benzemeyen karışık yapıların olduğu görülmektedir. Bu sonuç filmin SEM görüntüsü ve XRD ölçümleriyle de hemen hemen uyşmaktadır.



Şekil 4.59. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 4 kez kaplanmış filmin a) iki boyutlu b) üç boyutlu AFM görüntüleri c) çizgisel yükselti diyagramı

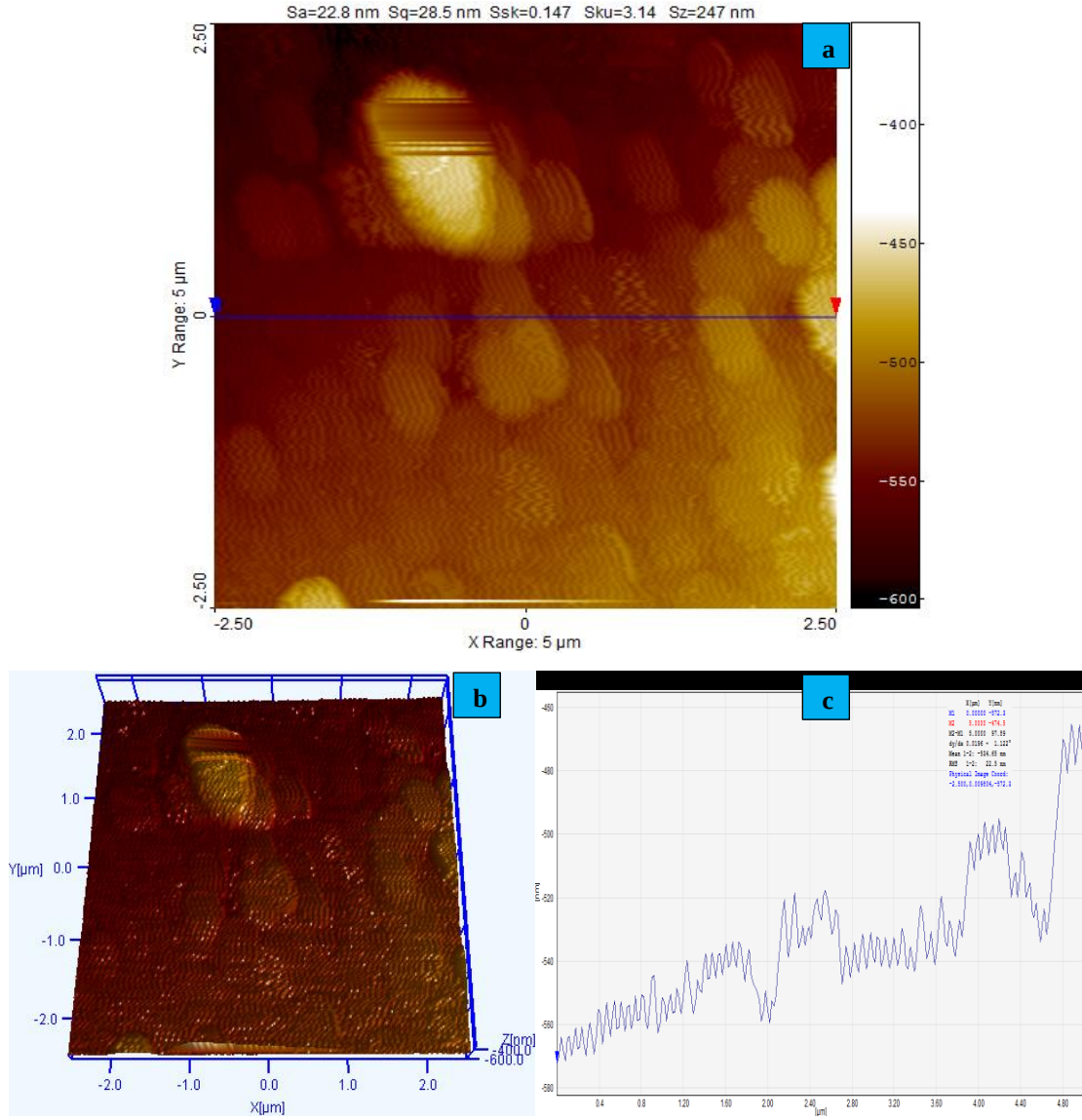
Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 6 kez kaplanmış filmin AFM görüntüleri ve çizgisel yükselti diyagramı, Şekil 4.60 a, b ve c’de verilmiştir. Buradaki şekilden anlaşıldığı üzere, filmin pürüzsüzlüğü ve homojen dağılımı daha da artış göstermiş, kristal taneciklerinin daha iyi dağıldığı görülmüştür. Film yüzeyinin RMS değeri, yine 50 nm olduğu tespit edilmiştir. Burada elde edilen sonuçlar, filmin SEM ve XRD ölçüm sonuçlarıyla da örtüşmektedir.



Şekil 4.60. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 6 kez kaplanmış filmin a) iki boyutlu b) üç boyutlu AFM görüntüleri c) çizgisel yükselti diyagramı

Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 8 kez kaplanmış filmin AFM görüntüleri ve çizgisel yükselti diyagramı Şekil 4.61 a, b ve c’de verilmiştir. Burada homojenliğin çok düzgün ve pürüzlülüğün diğer filmlere nispeten daha da az olduğu görülmüştür. Ölçülen RMS değerinin 22,5 nm olduğu, yüzeyde oluşan yapıların film yüzeyine daha homojen olarak dağıldığı tespit edilmiştir. Film yüzeyindeki yapıların, iğne uçlu veya karnabahar şekilli yapıları andırdığı söylenebilir (Elangovan *et al.* 2004a; Ravichandran *et al.*

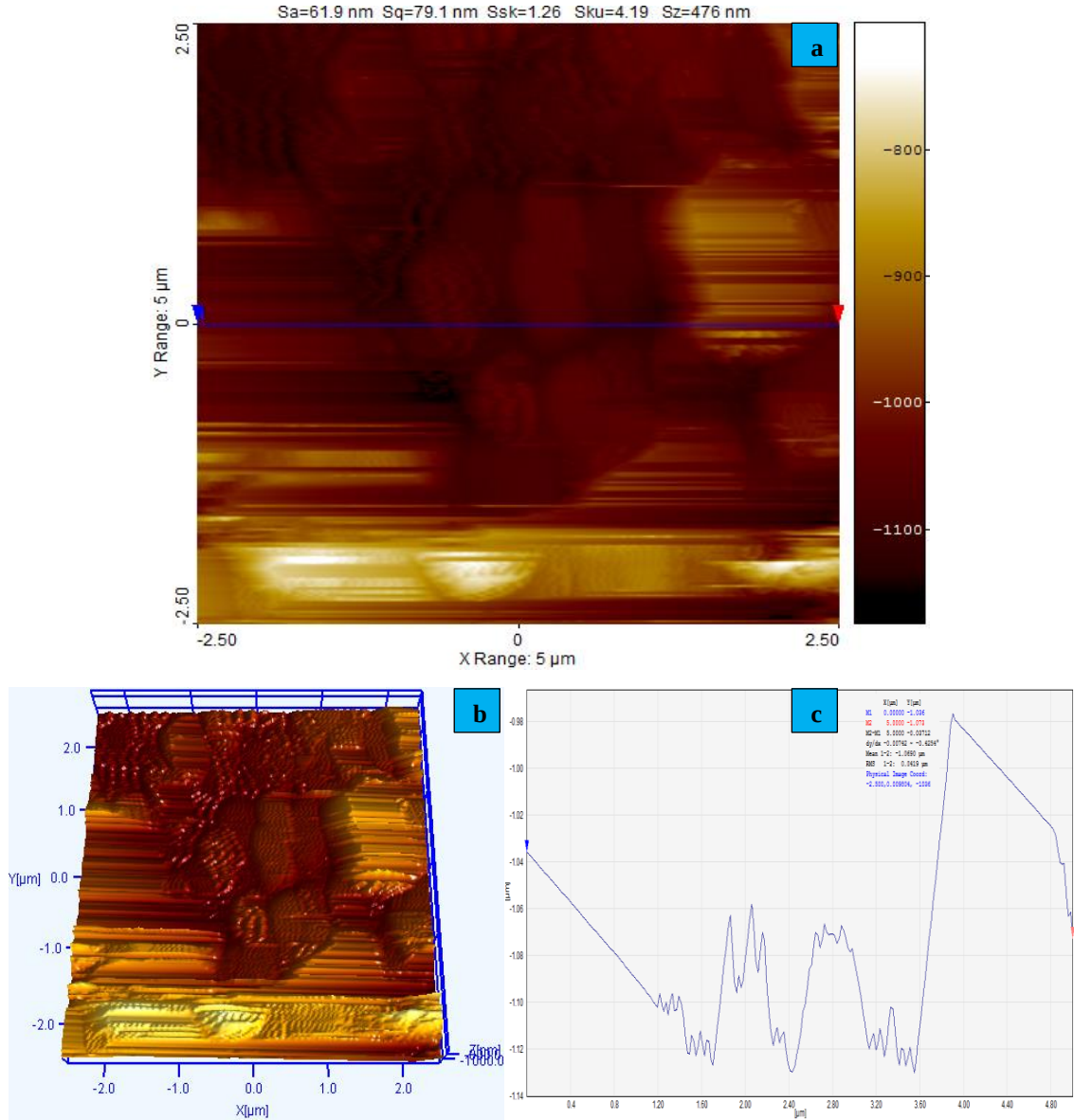
2009a; Ravichandran *et al.* 2009b). Bu sonucun da yaklaşık olarak XRD ve SEM ölçümleriyle örtüştüğü söylenebilir.



Şekil 4.61. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 8 kez kaplanmış filmin a) iki boyutlu b) üç boyutlu AFM görüntüleri c) çizgisel yükselti diyagramı

Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 10 kez kaplanmış filmin AFM görüntüleri ve çizgisel yükselti diyagramı Şekil 4.62 a, b ve c’de verilmiştir. Bu görüntü, tekrar pürüzsüzlüğün yerini pürüzlülüğe bıraktığını ve düzgün geometrisi olmayan yapıların ortaya çıktığını vurgulamıştır. Filmin RMS değeri 41,9 nm olmuştur. Filmdeki bu

sonuçları, XRD ve SEM ölçümlerinden de doğrulamak mümkündür.



Şekil 4.62. Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen 10 kez kaplı filmin a) iki boyutlu b) üç boyutlu AFM görüntüleri c) çizgisel yükselti diyagramı

4.2.7. Elektrik ölçümleri

Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen filmlerin elektrik ölçümleri alınamamıştır. Alınamamasının nedeni olarak, filmlerin kristal yapı dağılımının homojen olmayışı ve film tabakasının çok ince olması düşünülmektedir. Literatür incelendiğinde, dönel

kaplama yöntemiyle elde edilen filmlerin birçoğunun elektrik ölçümlerinin verilmediği (Bazargan *et al.* 2011), verilenlerin ise çok büyük tabaka dirençlerine sahip olduğu görülmüştür. Bütün bunlar göz önüne alındığında, dönel kaplama yönteminin elektrik özellikler açısından kalay oksit malzemesi için çok uygun bir yöntem olmadığı anlaşılmaktadır (Biswas *et al.* 2006).

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Çalışmada iki farklı yöntemle (püskürtme ve dönel kaplama yöntemleri) elde edilen ince filmlerin bazı fiziksel özelliklerine ait analizler yapılmış ve araştırma bulguları ile bunlara ait tartışmalara dördüncü bölümde yer verilmiştir. Bu bölümde ise filmlerin analizlerinden elde edilen sonuçlar, her iki yöntem için de aşağıda özetlenmiş, bu iki yöntemle ulaşılan bulguların mücmel bir karşılaştırılması yapılmış ve bazı önerilerde bulunulmuştur.

5.1. Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilen Filmler

Püskürtme yöntemiyle, %30 F, %4 Sb sabit katkı oranına sahip, çözücü olarak propanolün kullanıldığı $\text{SnO}_2\text{:Sb:F}$ ince filmleri elde edilmiş ve bu filmler XRD, UV-Vis, FTIR, PL spektrometreler, SEM, AFM ve Elektrik-Hall ölçüm cihazlarıyla karakterize edilerek filmlerin bazı fiziksel özellikleri üzerine, püskürtme mesafesinin (25, 30, 35, 40 ve 45 cm) etkisi araştırılmıştır.

XRD ölçümlerinden, filmlerin pik veren düzlemleri arasında tercihli yönelimlerinin SnO_2 'nin tetragonal yapılı (200) düzlemi olduğu görülmüştür (Şekil 4.6). Bu tercihli yönelim başka çalışmalarda da ortaya çıkmıştır (Ravichandran *et al.* 2009a; Ravichandran *et al.* 2009b). Hatta kristallenme 25 püskürtme mesafesinde çok az olmasına rağmen SnO'nun ortorombik yapılı (112) düzleminin yanında, SnO_2 formunun (200) tetragonal düzlemi tercihli yönelim olarak gözlemlenmiştir. 30 cm püskürtme mesafesinde yine (200) düzlemi tercihli yönelim olmakla beraber SnO_2 'nin (002) ortorombik düzlemi de ortaya çıkmıştır. Bu püskürtme mesafesinde kristallenmenin iyi olduğu söylenebilir (Şekil 4.2). 35 cm püskürtme mesafesinde yine (200) düzlemiyle birlikte SnO formunun (002), SnO_2 'nin (204) ortorombik düzlemleri ve (110) tetragonal düzlemi ortaya çıkmıştır (Şekil 4.3). Bu püskürtme mesafesi, farklı püskürtme mesafelerinde elde edilen filmler arasında kristallenmenin en iyi olduğu mesafedir. 40 cm püskürtme mesafesinde (200) tetragonal düzleminin yanında SnO_2 formuna ait

(110), (211) ve (220) tetragonal düzlemleri kendini göstermiştir (Şekil 4.4). Bu filmin tamamen tetragonal yapılı bir film olduğu ve 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen film kadar olmasa da yine oldukça iyi bir kristallenmeye sahip olduğu görülmüştür. 45 cm püskürtme mesafesinde elde edilen filmlerde (200) düzleminin yanı sıra yine (110), (211) ve (220) tetragonal düzlemleri daha da şiddetlenmiştir. Kristallenmenin bu püskürtme mesafesinde de iyi olduğu görülmüştür (Şekil 4.5). Özetle, XRD ölçümlerinden elde edilen filmler arasında en iyi kristallenmenin 35 cm püskürtme mesafesinde olduğu sonucuna varılmıştır (Güneri 2009a; Deokate *et al.* 2010).

XRD sonuçlarından anlaşılabileceği üzere, püskürtme mesafesinin değişmesiyle ortaya çıkan düzlemlerin farklılaşması ve kalayın farklı formlarına ait piklerin ortaya çıkması önemli bir husustur. Bu durum, önceki bölümde belirtildiği gibi, mesafenin değişmesiyle damlacığa etki eden kuvvetlere dayandırılabilir (Deokate *et al.* 2010). Farklı püskürtme mesafelerinde elde edilen filmlerde, ortorombik yapıların ortaya çıkmasının sebebi ise, sulu çözelti yerine alkollü (propanol) çözeltinin kullanılmasına atfedilebilir (Das *et al.* 2008). O halde elde edilen filmlerin özellikleri üzerinde çözücünün etkisi de önemlidir.

Filmlerin tanecik boyutu hesabı XRD analizleri sayesinde yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiş, filmlerin tanecik boyutunun nano bölgede olduğu görülmüştür. Tanecik boyutunun minimum olduğu değer ise 35 cm püskürtme mesafesidir. Yine Çizelge 4.2’den filmlerin kristal örgü parametrelerinin püskürtme mesafesiyle çok değişmediği anlaşılmıştır. Dislokasyon yoğunluğunun ise yine çok değişmediği ancak 35 cm püskürtme mesafesinde maksimuma ulaştığı gözlemlenmiştir. Tercihli yönelim için deneysel kırılma açısı, düzlemler arası mesafe ve FWHM değerleri de her bir mesafe için Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Filmlerin UV-Vis spektrometresi ölçümlerinden, optik geçirgenliklerinin %53-85 arasında olduğu görülmüştür (Şekil 4.13). En yüksek değer olan %85 geçirgenlik değeri, antimon ve flor katkılı kalay oksit filmleri için literatürde elde edilen en iyi geçirgenlik değerlerinden biridir (Ravichandran *et al.* 2009a; Ravichandran *et al.* 2009b) En iyi

optik geçirgenlik değerleri ise 30 ve 35 cm püskürtme mesafelerinde elde edilmiştir. Bu değerler birbirilerine oldukça yakın değerlerdir. 25 cm ve 45 cm püskürtme mesafeleri için elde edilen filmlerin optik geçirgenliği nispeten daha düşüktür. Bunun sebebi ideal püskürtme mesafesinin bu mesafelerde olmamasına bağlanabilir (Prince *et al.* 2002). Ayrıca filmlerin absorbans (emilim) ölçümlerinden faydalanarak bant aralığı enerjileri çizilerek hesaplanmıştır. Bu filmlerin bant aralığı enerjileri 3,36 eV ile 3,65 eV arasında değişmiştir. Ayrıca filmlerin optik geçirgenlikleri ve bant aralıkları, püskürtme mesafesine bağlı olarak değiştikleri gibi, bundan daha ziyade çözeltinin molaritesine ve katkılama miktarına bağlı olarak değiştiğini söylemenin daha yerinde bir durum olduğu sonucuna varılmıştır (Zaouk *et al.* 2000).

Filmlerin Fotolüminesans (PL) ölçümlerinden (Şekil 4.19), hem bant geçişlerine sahip oldukları hem de kusurlu yapılara sahip olduklarından çeşitli pikler verdikleri tespit edilmiştir (Chacko *et al.* 2006). Filmlerin FTIR ölçümlerinde (Şekil 4.20) ise filmlerde Sn-O-Sn, Sn-O, O-Sn-O, SnO₂ latis ve Sn-OH bağ titreşimlerinin mevcut olduğu görülmüştür.

Püskürtme yöntemiyle elde edilen filmlerin elektron mikroskop ölçümlerinden, püskürtme mesafesinin yüzeyde oluşan şekiller için son derece önemli olduğu görülmüştür. 25 cm püskürtme mesafesinde damlacığa etkiyen kuvvetler, yüzeyde meydana gelmesi gereken reaksiyonların ideal olarak oluşmasında etkili olamadığından yüzeyde sisli bir tabaka elde edilmiştir. Ancak yüzeyde yine de ortorombik ve tetragonal yapıların net olarak ortaya çıktığı Şekil 4.21'den gözlemlenmiştir (Prince *et al.* 2002). 30 cm püskürtme mesafesinde yüzeyin sisli yapılardan arındığı ve yüzeyde daha belirgin bazı yapıların oluştuğu Şekil 4.22'den gözlemlenmiştir, ancak yine de ideal reaksiyonun bu mesafede meydana geldiği söylenemez. 35 cm püskürtme mesafesine gelince (Şekil 4.23), homojen dağılımlı ve karnabahara benzetilebilen bir film yüzeyi elde edildiği ve istenilen reaksiyonların bu mesafede oluştuğu söylenebilir. 40 ve 45 cm püskürtme mesafelerinde (Şekil 4.24 ve Şekil 4.25) elde edilen filmlerde ise iğne uçlu yapıları andıran yüzey şekilleri elde edilmiş pürüzlülük biraz artış göstermiştir. Yani burada damlacıklar buhar fazında reaksiyona uğramalarından dolayı

yüzeyde toplu bir çökelti meydana gelmiştir (Şafak 1989). O halde, en ideal yüzey yapısı ve homojen dağılımın 35 cm püskürtme mesafesinde olduğu söylenebilir.

Püskürtme yöntemiyle elde edilen filmlerin AFM ölçümlerinden, yüzey morfolojisi ve yüzey pürüzlülüğünün değişen püskürtme mesafesiyle sürekli değiştiği görülmüştür. Genelde film yüzeylerinde uygun püskürtme mesafelerinde homojen bir dağılım ve karnabahar veya iğne uçlu yapılara benzetilebilen şekillere rastlanmıştır (Elangovan *et al.* 2004a). Bu AFM ölçümlerinin filmlerin XRD ve SEM ölçümleriyle de hemen hemen örtüştüğü sonucuna varılmıştır.

Püskürtme yöntemiyle elde edilen filmlerin elektrik ölçümleri de alınmış ve dördüncü bölümde bu ölçümler verilmiştir (Çizelge 4.4). Bu ölçümlerden filmlerin çok iyi bir iletkenlik özelliğine sahip olduklarını söylemek oldukça zordur. Çünkü filmlerin özdirençleri ve tabaka dirençleri oldukça yüksektir. Sonuçların iyi olmamasının nedeni ya çözeltinin molaritesinin düşük oluşuna veya filmlere uygulanan kontak malzemelerin film yüzeyine tam difüze olmamasına veya da ölçüm hatalarına dayandırılabilir. Ancak elektrik özellikler iyi olmamasına rağmen, bu filmler kalite faktörü açısından güneş enerji panellerinde üst elektrot olarak veya diğer optoelektronik aygıtlarda kullanılmak için uygun malzemeler olduğu söylenebilir. Burada şu cihetin üzerinde durmak gerektir ki; malzemelerin kalite faktörü değeri noktasında sınırlılıkları vardır. Eğer geçirgenlik artırılrsa tabaka direnci artar, eğer tabaka direnci azaltılırsa bu sefer geçirgenlik azalır. Bu daha önce yapılan çalışmalarla bu çalışmanın karşılaştırılmasından rahatlıkla görülebilir (Thangaraju 2002; Ravichandran *et al.* 2009a; Ravichandran *et al.* 2009b).

5.2. Dönel Kaplama Yöntemiyle Elde Edilen Filmler

%30 F ve %4 Sb katkılı kalay oksit filmleri dönel kaplama yöntemiyle de elde edilmiş, edilen filmlerin XRD, UV-Vis, PL, FTIR spektrometreler, SEM, AFM ölçümleri alınmış ve bunlarla alakalı analiz sonuçları Bulgular ve Tartışma Bölümü'nde verilmiştir. Ancak bu filmlerin tabaka direnci ve özdirençleri oldukça yüksek olduğu tahmin edildiğinden elektrik ölçümleri alınamamıştır. Bu sonuç aslında bazı sol-gel

metotlarında aynıdır. Onun için elde edilen filmleri aşırı derecede elektriksel direnç göstermeleri bir sürpriz değildir.

XRD ölçümlerinden filmlerin, kaplama sayılarının artmasıyla genelde kristalleşmenin arttığı, düşük sayıda kaplamalarda neredeyse amorf yapıda filmler elde edildiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.38). Burada ilgi çeken nokta, pik veren düzlemlerin sadece ortorombik yapıya ait olmasıdır. Daha da önemli bir nokta ise buradaki tercihli yönelimin tek yönelim olmasıyla, filmlerin tek kristal yapısı sergilemeleridir (Padmavathy and Rajendran 2009). Filmlerin XRD ölçümleri sayesinde tanecik boyutunun hesaplanması mümkün olmuş ve artan tabaka sayısı ile filmlerin tanecik boyutunun yaklaşık olarak azaldığı görülmüştür. Filmlerin dislokasyon yoğunluklarının ve FWHM'lerinin artan kaplama sayısı ile (kaplama sayısı ile) değişimi de Çizelge 4.6'da verilmiştir.

UV-Vis spektrometresiyle elde edilen ölçümlere göre filmlerin optik geçirgenliklerinin, Kaplama sayısının artmasıyla düzenli olarak azaldığı görülmüştür (Shanthi *et al.* 1982). 2 kez kaplı film için optik geçirgenlik %95'in üzerinde iken 10 kez kaplı film için optik geçirgenliğin %85 civarına düştüğü görülmüştür (Şekil 4.44). Yine bu filmlerin UV-Vis spektrometre yardımıyla ölçülen absorpsiyon (emilme) değerleri kullanılarak çizilen grafikler vasıtasıyla bant aralığı enerjileri tespit edilmiştir. Bant aralığı değerlerinin 3,75 eV ile 3,89 eV arasında olduğu ve değişen kaplama sayısı ile giderek azaldığı gözlemlenmiştir. Bu düşüşün nedeni ise kaplama sayısının artmasıyla SnO₂'nin bulk değeri olan 3,60 eV'a yaklaşmasına atfedilebilir (Shariffudin *et al.* 2012).

Filmlerin fotoluminesans ölçümlerinden (Şekil 4.51) elde edilen grafiklerde, filmlerin bant geçişlerine ve yapısal kusurlara ait piklerin ortaya çıktığı gözlemlenmiştir (Dharmaraj *et al.* 2006). FTIR ölçümlerinden (Şekil 4.52) Sn-O-Sn, Sn-O ve Sn-OH titreşim bağlarına ait piklerin elde edildiği görülmüştür.

Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen filmlerin elektron mikroskopuyla mikroanalizleri yapılmış ve 4. Bölümde verildiği gibi, kaplama sayısı ile değişen ve genelde küçülen

yapılar elde edilmiş ve elde edilen bu yapıların kübik ve çok yüzlü yapılara benzediği görülmüştür (Das *et al.* 2008). Bu durum, XRD ölçümlerinden elde edilen ortorombik yapıyı doğrulamıştır. Genel olarak, kaplama sayısının artmasıyla yüzeyde oluşan filmlerin homojenliğinin arttığı ve tekdüze bir hal aldıkları ortaya çıkmıştır (Şekil 4.53 – 4.57).

Filmlerin AFM analizlerinden, yüzey pürüzlülüğü tespit edilmiş ve yüzey yapısı görüntülenmiştir. Değişen kaplama sayısı ile film yüzeyindeki homojen dağılımın ve pürüzlüğün değiştiği ortaya çıkmış, yüzey yapısında yine iğne uçlu yapılar görülmüştür. Bu AFM sonuçları, elektron mikroskop görüntülerini desteklemiş ve onun gibi giderek homojenleşen ve tek düze halini alan yapıların ortaya çıktığını göstermiştir.

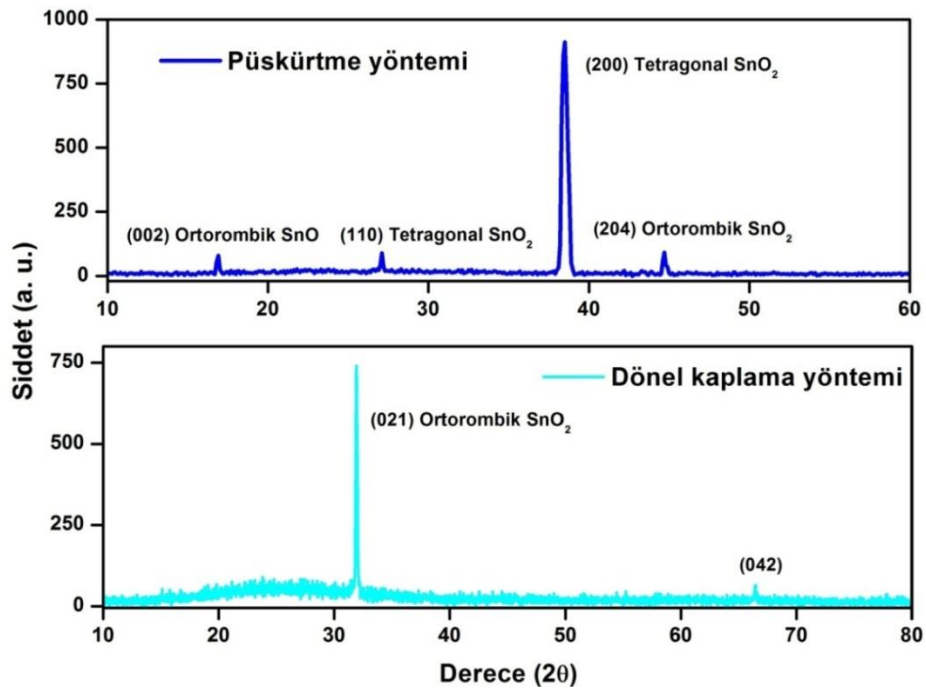
Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen filmlerin elektrik ölçümleri, defalarca teşebbüs edilmesine rağmen alınamamıştır. Elektrik ölçümlerinin alınamaması, tabaka direncinin çok yüksek olmasına bağlanabileceği şeklinde değerlendirilmiştir.

5.3. Püskürtme ve Dönel Kaplama Yöntemleri İle Elde Edilen Kristaller İçin Ulaşılan Sonuçların Bir Arada Özetlenmesi

Farklı iki yöntemlerle (püskürtme ve dönel kaplama yöntemleriyle) elde edilen kalay oksit filmleri kıyaslanırken, yöntemlerde sabit tutulan ve değiştirilen parametrelerin birbirinden farklı olmasından dolayı, ayrıntılı bir karşılaştırma yapmanın çok doğru olmadığı kanaatine varılmış ve bu yüzden aşağıda yalnızca mücmel bir kıyaslamaya gidilerek, sonuçlar bir arada özetlenmiştir.

Püskürtme yöntemi ve dönel kaplama yöntemiyle elde edilen kalay oksit filmleri, XRD sonuçları açısından ele alındığında, sistemlere ilave edilen çözeltiler tamamen aynı olmasına rağmen, tercihli yönelimlerin ve yapıların değiştiği görülmektedir. Püskürtme yönteminde tercihli yönelimin (200) tetragonal yapılu düzlem olmasına karşın (Şekil 4.6), dönel kaplama yönteminde (021) ortorombik düzlemi olduğu görülmüştür (Şekil 4.38). Bu durum, film büyütme yönteminin, kristal yapıların yönelimleri üzerinde etkili

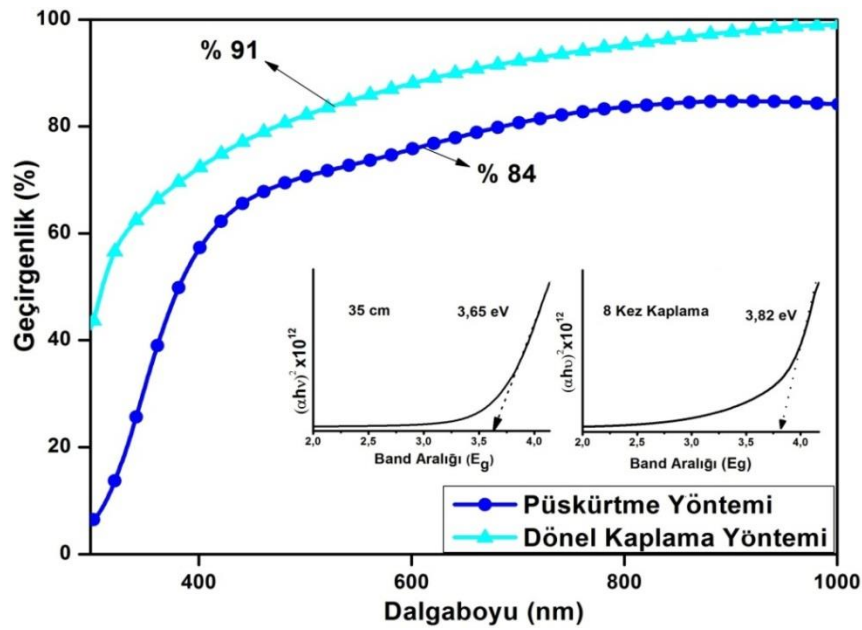
olduğunu net bir şekilde ortaya koymaktadır. Bu farklılığı daha iyi görebilmek için püskürtme yöntemiyle 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen film ile dönel kaplama yöntemiyle 8 kez kaplı filmin XRD ölçümleri, Şekil 5.1’de bir arada verilmiştir. XRD ölçümlerinden faydalanarak elde edilen parametreler, püskürtme yöntemi için Çizelge 4.2’de, dönel kaplama yöntemi için Çizelge 4.6’da verilmiştir. Bu iki çizelge kıyaslandığında, aynı şekilde hazırlanan çözeltinin kullanılmasına rağmen her iki yöntemde elde edilen kristallerin düzlemleri arasındaki mesafelerinin, tanecik boyutlarının ve dislokasyon yoğunluklarının birbirinden farklı olduğu göze çarpmakta ve yöntemin film büyütme üzerindeki etkisini çok net olarak vurgulamaktadır (Karadeniz 2011).



Şekil 5.1 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen film ile 8 kez kaplı filmin XRD ölçümlerinin bir arada gösterimi

Filmlerin UV-Vis spektrometresi ölçümlerinden, püskürtme yöntemiyle elde edilen filmlerin optik geçirgenlikleri %80-85 civarında iken (Şekil 4.13), dönel kaplama yönteminde %90-95 civarında olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.44). Dönel kaplama yöntemiyle elde edilen filmlerin optik geçirgenlikleri, püskürtme yöntemiyle elde edilen

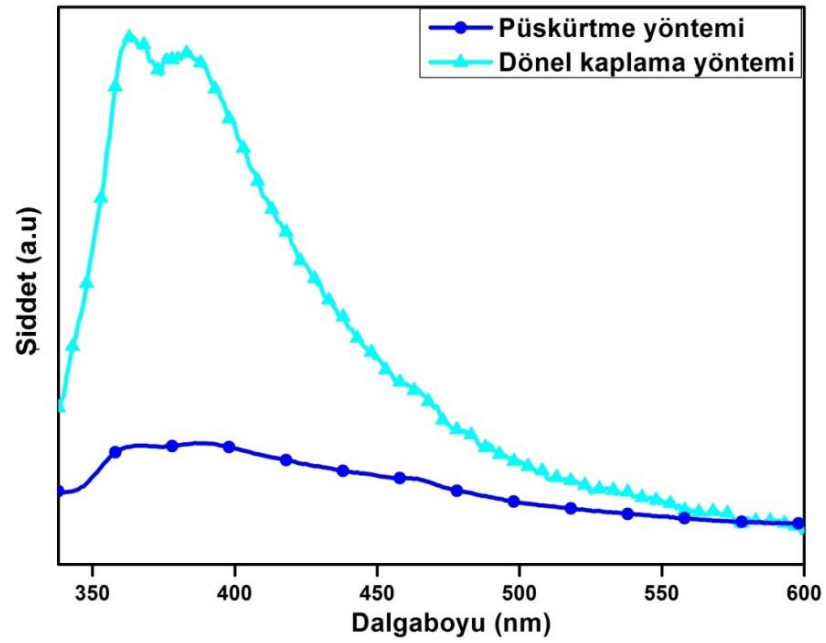
filmlerin optik geçirgenliğinden fazla oluşu, yine farklı sistemlerin, elde edilen filmler üzerinde önemli etkisi olduğunu vurgulamaktadır. Bununla birlikte dönel kaplama yönteminin, optik geçirgenliği daha yüksek olan filmler elde etmede daha da etkin olduğu söylenebilir (Biswas *et al.* 2006). Kıyaslama maksadıyla püskürtme yöntemiyle 35 cm püskürtme mesafesinde ve dönel kaplama yöntemiyle 8 kez kaplı filmlerin optik geçirgenlik grafikleri birlikte Şekil 5.2’de verilmiştir. Görüldüğü gibi, bu filmlerin bant aralığı değerleri ise sırasıyla 3,65 eV ve 3,82 eV şeklinde bulunmuştur. Ancak genel olarak filmlerin bant aralığı enerjileri, dönel kaplama ile elde edilen filmlerde ortalama 3,80 eV civarında iken, püskürtme yönteminde 3,60 eV civarındadır. Yani farklı yöntemin kullanılması bant aralığı enerji değerlerini etkilemiştir.



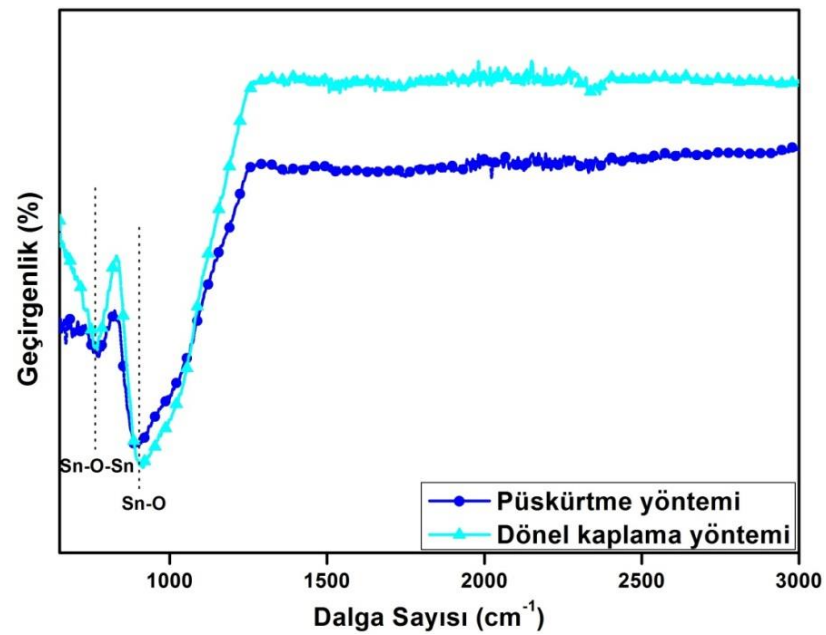
Şekil 5.2. 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen film ile 8 kez kaplı filmin optik geçirgenlik grafiklerinin birlikte gösterimi

Filmlerin fotoluminesans ölçümlerinden, her iki yöntemde, film yüzeylerinde yapısal kusurların ve bant geçişlerinin olduğu görülmüştür. Her iki yöntemle elde edilen filmlerin FTIR ölçümlerinden hemen hemen aynı bağ titreşimlerine sahip oldukları tespit edilmiştir. Ancak elde edilen grafikler, bant geçiş dalgaboylarının ve bağ titreşim dalga sayılarının birbirinden biraz farklı olduğunu ortaya koymuştur. Püskürtme yöntemiyle 35 cm püskürtme mesafesinde ve dönel kaplama yöntemiyle 8 kez kaplı

filmin PL ve FTIR grafiklerinin değişimini göstermek maksadıyla, bu durum Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'te birlikte verilmiştir.

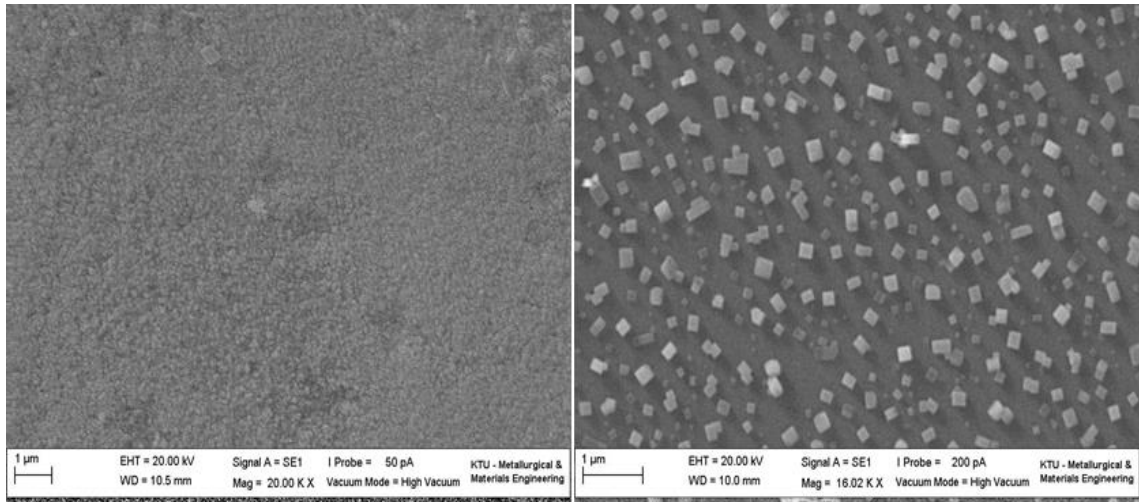


Şekil 5.3 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen film ile 8 kez kaplı filmin PL grafikleri



Şekil 5.4 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen film ile 8 kez kaplı filmin FTIR grafikleri

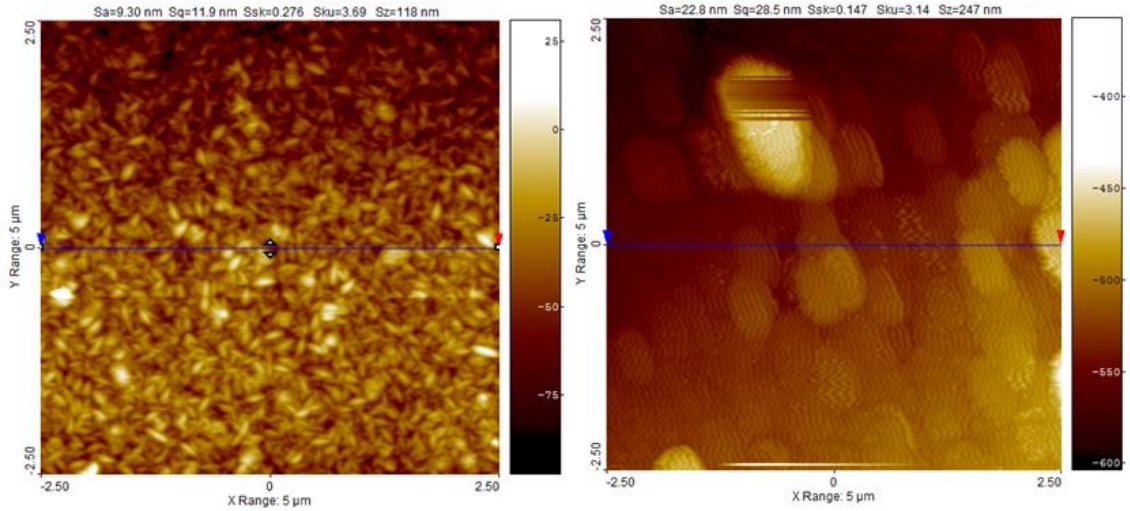
Bu iki yöntemlerle elde edilen filmlerin elektron mikroskop görüntüleri incelendiğinde, yüzeyde oluşan yapıların görünümünün oldukça farklı oldukları göze çarpmaktadır. Püskürtme yönteminde elde edilen filmler incelendiğinde hemen hemen tüm filmler, iğne uçlu ve karnabahar şekilli yapılara benzerken, dönel kaplama yöntemiyle elde edilen filmlerin elektron mikroskop fotoğraflarından yüzeyde kübik ve çok yüzlü yapıların varlıklarını gösterdiklerini söylemek mümkündür (Das *et al.* 2008). Bunlara ait gösterim, püskürtme yöntemiyle 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen film ile dönel kaplama yöntemiyle 8 kez kaplı film için Şekil 5.5'te yapılmıştır. İki farklı yöntemle büyütülen filmlerin yüzeylerindeki yapıların bu şekilde birbirinden farklı olmasının temel nedeni ise film elde etme yönteminin farklı oluşundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.5 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen film ile 8 kez kaplı filmin SEM görüntüleri

Filmlerin AFM analizlerinden, püskürtme yöntemiyle elde edilen filmlerin yüzey görüntülerinden, iğne uçlu yapıların varlığı, homojen bir tanecik dağılımı ve hemen hemen pürüzsüz yüzey morfolojisi göze çarpmaktadır. Aynı şekilde dönel kaplama yöntemi için de aynı durum söz konusu olmakla beraber, daha homojen bir dağılım ve daha pürüzsüz bir yüzeyin ortaya çıktığı söylenebilir. Burada daha homojen yapılı film elde etmede dönel kaplama yönteminin daha etkin olduğunu söylemek mümkündür (Senguttuvan and Malhotra 1996). 35 cm püskürtme mesafesinde püskürtme yöntemiyle

elde edilen film ile 8 kez kaplı olarak dönel kaplama yöntemiyle elde edilen filmin mukayesesi de Şekil 5.6’da görülmektedir.



Şekil 5.6 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen film ile 8 kez kaplı filmin iki boyutlu AFM görüntüleri

Filmlerin elektrik ölçümlerine gelindiğinde ise, önceki başlıkta belirtildiği gibi püskürtme yöntemiyle elde edilen filmlerin, hall ölçüm cihazıyla elektrik ölçümleri alınmışken, dönel kaplama yöntemiyle elde edilen filmlerde bu durum mümkün olmamıştır. Bunun nedeni dönel kaplama yöntemiyle iyi elektriksel özelliklere sahip filmlerin elde edilme zorluğuna bağlı olduğu değerlendirilmiştir (Biswas *et al.* 2006).

Püskürtme yöntemi, çok basit ve kolay bir yöntemdir. Bu yöntemle elde edilen filmlerin hem ucuz ve az maliyetli hem iyi sonuçlar verdiği söylenebilir. Ancak optik özellikleri dönel kaplama yöntemi kadar çok iyi olduğu söylenemez. Dönel kaplama yöntemi yine ucuz ve az maliyetli bir yöntemdir. Ancak optik özellikler açısından iyi sonuçlar verse de, elektrik özellikler açısından, kalay oksit malzemesi için iyi sonuçların ortaya çıktığını söylemek mümkün değildir.

Özetle, her bir film büyütme yönteminin, avantajları ve dez avantajları vardır. Ancak farklı parametreler temel alınarak, farklı yöntemlerle büyütülen filmler için elde edilen

sonuçları karşılaştırmak, yine de çok doğru değildir. Burada sadece genel bir değerlendirme yapıldığını tekrar belirtmek yerinde olacaktır.

5.4. Öneriler

Püskürtme yöntemi, oldukça basit ve kolay bir yöntem olmakla birlikte, elde edilen film verimliliklerinin oldukça yüksek olduğu hem bu çalışmadan hem önceki çalışmalardan görülebilir (Elangovan *et al.* 2004a; Elangovan *et al.* 2004b; Ravichandran *et al.* 2009a; Ravichandran *et al.* 2009b). Bu noktadan bakıldığında, püskürtme yöntemi verimli çalışmalar için oldukça önerilebilen bir yöntemdir. Ancak bu yöntemde yüzeye düşen damlacık büyüklüğü ve taban sıcaklığı gibi bazı parametreleri kontrol etmek zor olabilmemesinden dolayı bazı dezavantajlara sahip olduğu söylenebilir (Şafak 1989).

Dönel kaplama yöntemi de yine oldukça basit bir yöntemdir ve çok homojen dağılımlı filmler oluşturmak için son derece etkili bir yöntemdir. Fakat geniş alan kaplamalar için uygun değildir. Ayrıca, bu yöntemde kullanılacak malzemenin elektriksel iletkenliğinin daha iyi olması verim açısından daha iyi sonuçlar verebilir. Bu durum tabaka sayısının arttırılmasıyla da başarılabilir ancak, bu yöntemde tabaka sayısının artışı ince filmin, kalın filme dönüşmesine neden olabileceğinden dolayı filme kaplanan tabaka sayısının sınırı korunmalıdır (Shariffudin *et al.* 2012).

Kullanılan malzemenin kaliteli filmlere katkısı da son derece önemlidir. Bu çalışmada dayanıklılık, görünür bölgede yüksek geçirgenlik, kızılötesi bölgede yüksek yansıtıcılık ve iyi elektriksel iletkenlik gibi nedenlerden dolayı antimon ve flor katkılanmış kalay oksit filmler, cam altlıkların üzerine büyütülmüştür (Thangaraju 2002).

Bu çalışmada elde edilen filmler ve değerlendirmeleri, mevcut laboratuvar şartlarında yapılmıştır. Daha sağlıklı sonuçların alınması, diğer faktörlerin yanında, laboratuvar şartlarının da son derece önemli olduğunu göstermektedir. Laboratuvar şartları daha da iyileştirilerek, teknolojik öneme sahip malzemelerden filmler büyütülüp, ülkemize katma değer sağlayan çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Açıkbaş, Y., 2006. 1,3-bis-(4-imino-3-hidroksi-benzoikasit) indan maddesinin langmuir-blodgett ince film özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir.
- Akaltun, Y., 2006. CdSe, ZnSe ve $Cd_xZn_{1-x}Se$ Yarıiletken ince filmlerinin sılar tekniği ile büyütülmesi yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi. Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Akçay, N., 2011. CdSe Nanokristallerin Sentezi Ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Akpınar, A. S., 1966. Katıhal fiziği ders notları (yayınlanmamış). İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi, İstanbul.
- Alaf, M., 2007. Kalay (Sn) ve kalay oksit (SnO_2) ince filmlerinin üretim ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- Alfonso, E., Olaya, J. and Cubillos, G., 2012. Thin film growth through sputtering technique and its applications. Crystallization - Science and Technology, Marcello Andreetta. (Online) 397-432. <http://www.intechopen.com/download/get/type/pdfs/id/39143> (23.12.2013)
- Amalric-Popescu, A. and Bozon-Verduraz, F., 2001. Infrared studies on SnO_2 and Pd/SnO_2 . Catalysis Today 70, 139–154.
- Anonim, 2011. <http://www.emp.anadolu.edu.tr/mikroskop.htm> (18.06.2011)
- Anonim, 2013a. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Flor> (02.08.2013)
- Anonim, 2013b. http://www.hamit.bilkent.edu.tr/pdf/MMRVANDERPAUW_HALLOLCUMSISTEMI.pdf (12.05.2013)
- Anonim, 2013c. <http://che.iyte.edu.tr/files/FTIR-1.pdf> (10.07.2013)
- Anonim, 2013d. <http://ue.anadolu.edu.tr/eKitap/KIM202U.pdf> (06.08.2013)
- Anonim, 2013e. <http://www.nanotechnology.bilkent.edu.tr/tr/arastirmaaltyapisi/HORIBAJobinYvonFOTOLUMINESANSOLCUMSISTEMI.pdf> (07.06.2013)
- Anonymous, 2011a. http://tr.wikipedia.org/wiki/G%C3%BCne%C5%9F_pili (08.07.2011)
- Anonymous, 2011b. <https://wiki.engr.illinois.edu/display/solarcellsim/CdTe> (08.04.2011)
- Anonymous, 2011c. http://en.wikipedia.org/wiki/File:Ion_implanter_schematic.png (10.08.2011).
- Anonymous, 2013a. <http://www.sigmaaldrich.com/technicaldocuments/articles/material-matters/electrode-materials-for-lithium-ion-batteries.html> (10.09.2013)
- Anonymous, 2013b. <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:SolGelSpinCoating.jpg> (13.08.2013)
- Anonymous, 2013c. <http://www.britannica.com/EBchecked/media/110970/Scanning-electron-microscope> (07.06.2013)
- Anonymous, 2013d. <http://www.mcponline.org/content/9/8/1678/F1.expansion> (12.09.2013)
- Anonymous, 2013e, <http://www1.chem.leeds.ac.uk/FCM/Equipment.html> (06.08.2013).

- Anonymous, 2013f. <http://thermommed.com.tr/urunler/uv-vis-spektrofotometre/> (09.08.2013)
- Anonymous, 2014a. <http://hypertextbook.com/facts/2001/AliceWarrenGregory.shtml> (09.02.2014)
- Anonymous, 2014b, <http://jesseenterprises.net/amsci/1998/12/1998-12-fs.html> (15.02.2014)
- Arivazhagan, V. and Rajesh S., 2010. Preparation of nanocrystalline SnO₂ thin films for micro gas sensors. *Journal of Ovonic Research*, 6 (5), 221-226.
- Astam, A., 2006. InSe ince filmlerin sılar yöntemiyle büyütülmesi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Astam, A., 2010. Sılar yöntemiyle büyütülen Cu_xS ve Cu_xSe_y ince filmlerin ara yüzey tabakalı sandviç yapılarda kullanılması ve karakteristik parametrelerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Atay, B., 2008. Nanofilm fotokromik kaplamalar. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Ayçam, İ., ve Utkuğ G.S., 1999. Farklı malzemelerle üretilen pencere tiplerinin ısı performanslarının incelenmesi ve enerji etkin pencere seçimi, IV. Ulusal tesisat mühendisliği kongresi, İzmir.
- Aydoğan Ş., 2011. Katıhal fiziği. Nobel yayınları, 632 s, Erzurum.
- Ayeshamariam, A., Ramalingam, S., Bououdina, M. and Jayachandran, M., 2014. Preparation and characterizations of SnO₂ nanopowder and spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV-Visible and NMR) analysis using HF and DFT calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118, 1135-1143.
- Babar, A. R., Shinde, S. S., Moholkar, A. V., Bhosale, C. H., Kim, J. H. and Rajpue, K. Y., 2010. Structural and optoelectronic properties of antimony incorporated tin oxide thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 505 (2), 416-422.
- Balkan, N., ve Erol, A., 2007. Çevremizdeki Fizik. Tubitak Yayınları, 212 s, Ankara, <http://www.onlinefizik.com/content/view/836/176/> (05.06.2011).
- Balkenende A.R., Bogaerts A. A. M. B., Scholtz J.J., Tijburg R.R.M., Willems H.X. 1996. Thin MgO layers for effective hopping transport of electrons. *Philips Journal of Research*, 50, 365-373.
- Battal, A., Tatar, D., Kocyigit, A. and Düzgün, B., 2014. Comparison effect of spin speeds and substrate layers on properties of doubly doped tin oxide thin films prepared by sol-gel spin coating method. *Journal of Ovonic Research* 10 (2) 23 – 34.
- Bazargan, S., Heinig N.F., Pradhan, D. and Leung, K.T. 2011. Controlled growth of monodisperse nanocrystallites in tin(IV) oxide nanofilms. *Crystal Growth & Design*, 11, 247-255.
- Bilgin, V., 2003. ZnO filmlerinin bazı elektrik, optik, yapısal ve yüzeysel özellikleri üzerine kalay katkısının etkisi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Biswas, P.K., Dua, L. De, A and Chaudhuri D., 2006. Aquo-organic sol-based F-doped SnO₂ (Sn:F = 90:10) coatings on glass. *Materials Science-Poland*, 24 (2/1) 367-374.

- Bozdoğan, Ö., 2009. Kimyasal depolama yöntemi ile MoSe₂ ince filmlerin alması ve fiziksel özelliklerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Fen bilimleri Enstitüsü, Kafkas Üniversitesi, Kars.
- Bunshah, R.F., 2001. Handbook of hard coatings. William Andrew Publishing/Noyes Publication, 550p, New York, USA.
- Büyükköroğlu A. Y., 2010, Sol gel spin kaplama metoduyla elde edilen SnO₂ ince filmlerin optik ve yapısal özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Cabaj, J. and Soloducho, J., 2013. Layered biosensor construction. State of the Art in Biosensors - General Aspects, Toonika Rinken. (Online), 37-66. (<http://www.intechopen.com/download/get/type/pdfs/id/43430>).
- Caferov, T., 2000. Katıhal Elektronik. Y. T. Ü, Basım-Yayın Merkezi Matbaası, 234 s, İstanbul.
- Chacko, S., Bushiri, M. J. and Vaidyan, V. K., 2006. Photoluminescence studies of spray pyrolytically grown nanostructured tin oxide semiconductor thin films on glass substrates. Journal Of Physics D: Applied Physics, 39 (21), 4540-4543.
- Chamberlin, R.R., Skarman, J.S., 1966, Chemical spray deposition process for inorganic films. Journal of Elektrochemical Society 113 (1), 86-89.
- Chatelon, J.P., Terrier, C. and Roger, J.A., 1999. Electrical and optical property enhancement in multilayered sol-gel-deposited SnO₂ films. Semiconductor Science & Technology, 14 (7), 642-647.
- Chopra K. and Kaur, I., 1983. Thin film device applications. Plenum press. 244 p, New York, USA.
- Colinge J. P., Colinge C. A., 2002. Physics of semiconductor devices. Kluwer Academic publishers, Hardcover edition, 436 p, New York, USA.
- Çakmak, H.M., 2011. Metal-Oksit İnce Film Yapıların Üretilmesi Ve Elektriksel Karakteristiklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Çalışkan, H., 2009. SiO₂ ve ZrO₂ ince filmlerin hazırlanması ve optik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Çaycı, D., 2010. Porfirin Langmuir Blodgett (Lb) ince filmlerin gaz etkileşme ve yüzey özellikleri arasındaki ilişkinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir.
- Çolak, H., 2010. Değişik metal katkılı II-VI Tipi yarı iletkenlerin sentezlenmesi karakterizasyonu ve elektriksel İletkenliğinin Ölçülmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
- Das, S., Chaudhuri, S. and Maji, S., 2008. Ethanol-water mediated solvothermal synthesis of cube and pyramid shaped nanostructured tin oxide. Journal of Physical Chemistry C, 112 (16), 6213-6219.
- Deokate, R. J., Moholkar, A. V., Agawane, G. L., Pawar, S. M., Kim, J. H. and Rajpure, K. Y., 2010. Studies on the effect of nozzle-to-substrate distance on the structural, electrical and optical properties of spray deposited CdIn₂O₄ thin films. Applied Surface Science, 256 (11), 3522-3530.
- Dharmaraj, N., Kim, C. H., Kim, K. V., Kim, H. Y. and Suh, E. K., 2006. Spectral studies of SnO₂ nanofibres prepared by electrospinning method. Spectrochimica Acta Part A 64 (1) 136-140.

- Dinç, Y., 2007. AlGaIn ince filminin ısıtma işlem sonrası yapısal ve optiksel özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen bilimleri enstitüsü, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir.
- Dua, L.K., De, A., Chakraborty, S. and Biswas, P.K., 2008. Study of spin coated high antimony content Sn-Sb oxide films on silica glass. *Materials characterization* 59 (5), 578 – 586.
- Düzgün, B., 1985. β -Sn Monokristalinde noktasal kusurların dislokasyonlar üzerine etkisi ve zorlanma tensörünün hesaplanması. Doktora Tezi (yayınlanmamış), Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Düzgün, B., 2008. Katıhal Fiziği Ders Notları (yayınlanmamış) Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi, Erzurum.
- Düzgün, B., 2010a. Kristalografi. *Bizim Kırtasiye*, 156 s, Erzurum.
- Düzgün, B., 2010b. Dislokasyon Teorisine Giriş, *Eser Ofset Mat.*, 216 s, Erzurum.
- Eckertova, L., 1986 *Physic of Thin Film*. Plenum press, Second edition, 344 p, New York, USA.
- Elangovan, E., Singh, M. P., Dharmaprakash, M. S. and Ramamurthi, K., 2004a. Some physical properties of spray deposited SnO_2 thin films. *Journal of optoelectronics and Advanced Materials*, 6 (1), 197-203.
- Elangovan, E., Ramesh, K. and Ramamurthi, K., 2004b. Studies on the structural and electrical properties of spray deposited SnO_2 :Sb thin films as a function of substrate temperature, *Solid State Communications*, 130 (8), 523–527.
- Elfanaoui, A., Elhamri, E., Boukaddat, L., Ihlal, A., Bouabid, K., Laanab, L., Taleb, A. And Portier, X., 2011. Optical and structural properties of TiO_2 thin films prepared by sol-gel spin coating, *International journal of hydrogen energy*, 36 (1), 4130-4133.
- Erkantar, H. B., 2007. ZnO:Cu kaplanmış amorf camların optik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- Evcin, A., 2006. Kaplama teknikleri ders notları. Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar.
- Feist, W.M., Steele S.R. and Readey D.W., 1969. In physics of thin film. Haas, G. And Thun, R.E., (Eds.) Academic Press, 237 p, New York, USA.
- Grzanka, E., Gierlotka S., Stelmakh S., Palose B. Strachowski T., srod A. S., Kalisz G., lojkowski W. Persch F., 2006. Phase transition in nanocrystalline ZnO. 9th European Powder Diffraction Conference, Germany.
- Güneri, E., 2009a, Kimyasal depolama yöntemiyle elde edilmiş SnS ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Güneri, E., Gümüş, C., Mansur, F. and Kırmızıgül F. 2009b. Studies on properties of sprayed SnO_2 thin films as a function of substrate-nozzle distance and substrate temperature *Optoelectronics and advanced materials – rapid communications* 3 (4), 383 – 389.
- Gürbüz, M., 2007. Elektrosprey yöntemiyle nanoboyutlu yarı iletken metal oksitlerin sensör amaçlı kaplanması. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Hasançebi, Ö., 2006, Sol-gel yöntemiyle hazırlanan bakır oksit ince filmlerin elektriksel yapısal ve optiksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Hodes, G. 2002. Chemical solution deposition of semiconductor films, Marcel Dekker Inc., New York.
- Horzum, Ş. 2005. Kimyasal olarak kaplanmış Cu_2O ince filmlerin yapısal, elektriksel ve

- optiksel özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Ilıcan, S., Çağlar, Y. ve Çağlar, M., 2005. Spray pyrolysis yöntemi ile elde edilen CdZnS filmlerinin yapısal özelliklerine hazırlama parametrelerinin etkisi. C.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi 26 (2), 22-30.
- Irmak, S., 2006. Flor katkılı CdO yarıiletken bileşiğinin spray pyrolysis yöntemi ile elde edilmesi, Yüksek Lisans Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Jarligo, M. O., Mauer, G., Bram, M., Baumann, S. and Vassen, R., 2014. Plasma spray physical vapor deposition of La_{1-x} Sr (x) Co (y) Fe_{1-y} O_{3-delta} thin-film oxygen transport membrane on porous metallic supports. International Thermal Spray Conference (ITSC), Busan, South Korea.
- Jeng, J.S., 2012. The influence of annealing atmosphere on the material properties of sol-gel derived SnO₂:Sb films before and after annealing, Applied Surface Science 258 (16) 5981– 5986.
- Karaağaç, H., 2010. Electrical, structural and optical properties of AgGaSe_{2-x}S_x thin films grown by sintered powder. Ph. D. Thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- Karabay, I., 2006. Ders notları Yıldız teknik Üniversitesi, <http://www.yifiz.com/bolum8.pdf> (08.07.2011)
- Karabey, T., 2011. ZnO nanoyapıların elektrokimyasal depolama yöntemiyle büyütülmesi ve optik karakterizasyonu. Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Karadeniz, S. M., 2011. Nanoyapıda tungsten oksit ince filmlerin büyütülmesi ve yapısal, elektriksel, optik özelliklerinin incelenmesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Karakız, M., 2008. Farklı çözeltiler kullanılarak üretilen ZnO ince filmlerin yapısal ve optik özelliklerinin incelenmesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale.
- Kasar, R. R., Deshpande, N. G., Gudage, Y. G., Vyas, J. C. and Sharma, R., 2008. Studies and correlation among the structural, optical and electrical parameters of spray-deposited tin oxide (SnO₂) thin films with different substrate temperatures. Condensed Matter, 403 (19-20), 3724-3729.
- Kılınç, T., 2006. Zn_{1-n}FeS ince filmlerinin fiziksel özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş S. İ. Üniversitesi, Kahramanmaraş.
- Kocyigit, A., Tatar, D., Battal, A., Aydın, S., Turgut, G. and Düzgün, B., 2013. Investigation of some properties of SnO₂:Sb:F thin films by an economic spray pyrolysis technique. Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications, 7 (7-8), 530 – 535.
- Korkmaz, Ş., 1994. Spray pyrolysis yöntemi ile elde edilen Pb_{1-x}Cd_xS filmlerinin bazı fiziksel özelliklerini incelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Korotcenkov, G., and Cho, B.K., 2012. The role of grain size on the thermal instability of nanostructured metal oxides used in gas sensor applications and approaches for grain-size stabilization. Progress In Crystal Growth And Characterization of Materials, 58 (4), 167-208.

- Kuhlmann, F. J. 2004. Deposition of SnO₂ thin films using reactive of sputtering. MS thesis, Teksas Univ, USA.
- Kumar, A., Swami, S. K. and Dutta, V., 2014. The role of electric field during spray deposition on fluorine doped tin oxide film. *Journal of Alloys and Compounds*, 588, 546–550.
- Luo, M., 2006. Transition metal ions in II-VI semiconductors: ZnSe and ZnTe, Ph. D. Thesis, Morgantown, West Virginia.
- Lurtsema, G. A., 1997. Spin Coating For Rectangular Substrates. Master of Science Thesis, The Department Of Electrical Engineering And Computer Sciences University Of California, Berkeley.
- Mansur, F., 2007. Püskürtme yöntemi ile hazırlanan SnO₂ ince filmlerin özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Martinez, H. and Avellaneda, D., 2012. Modifications in SnS thin films by plasma treatments. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms*, Montreal, CANADA.
- Min, S., and Jeong, J., 2013. A study of atypical grain growth properties for SnO₂ thin films. *Materials Science In Semiconductor Processing*, 16 (5), 1267-1270.
- Moholkar, A. V., Pawar, S. M., Rajpure, K. Y., Bhosale, C. H. and Kim J. H., 2009. Effect of fluorine doping on highly transparent conductive spray deposited nanocrystalline tin oxide thin films. *Applied Surface Science*, 255 (23), 9358-9364.
- Mol, A. M. B. V., 2003. Chemical vapour deposition of tin oxide thin films. Ph. D. Thesis, Eindhoven University, Holland.
- Neagu, R., Perednis, D. and Princivale A., 2006. Zirconia coatings deposited by electrostatic spray deposition influence of the process parameters. *Surface & Coatings Technology*, 200 (24), 6815–6820.
- Ohring, M., 1992. The materials science of thin films. Academic Pres, London, England.
- Özbayraktar, L.N., 2006. Atmalı plazma katodik ark yöntemiyle elde edilmiş ZnO ince filmlerde fotoiletkenlik, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Özdemir, M. D., 2006. Atmalı plazma katodik ark yöntemi ile elde edilen ZnO ince filmlerinin optik ve yapısal özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Özmen, S., ve Timoçin, H., 2012. Mersin Üniversitesi. <http://mersin.edu.tr/apbsuploads/1000470/FizikveTeknoloji/02XRDVeKirinim.pdf> (18.11.2012).
- Padmavathy, R. and Rajendran, K. V., 2009. Influence of surfactants on the synthesis of SnO₂ nanoparticles and nanorods, *The Azo journal of material online*, (<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=4848> 02.03.2014)
- Pejova, B. and Grozdanov, 2005. I. Three-dimensional confinement effects in semiconducting zinc selenide quantum dots deposited in thin-film form. *Materials Chemistry and Physics* 90 (1), 35-46.
- Pierret, R. F., 1988. *Semiconductor Fundamentals*. Pearson Education (US), 160 p, USA.
- Prince, J. J., Ramamurthy, S., Subramanian, B., Sanjeeviraja, C. and Jayachanran, M., 2002. Spray pyrolysis growth and material properties of In₂O₃ films. *Journal of Crystal Growth*, 240 (1-2), 142–151.
- Ravichandran. K., Muruganantham, G., Sakthivel, B. and Philominathan, P., 2009a. Nanocrystalline doubly doped tin oxide films deposited using a simplified and low-cost spray technique for solar cell applications. *Journal of Ovonic Research*,

- 5 (3), 63-69.
- Ravichandran, K., Muruganatham, G., and Sakthivel, B., 2009b, Highly conducting and crystalline doubly doped tin oxide films fabricated using a low-cost and simplified spray technique. *Physica B*, 404 (21), 4299-4302.
- Rosental, A., Tarre, A., Gerst, A., Kasikov, A., Lu, J., Ottosson, M. and Uustare, T., 2013. Epitaxial Single and Double Nanolayers of SnO₂ and TiO₂ for Resistive Gas Sensors. *Ieee Sensors Journal*, 13 (5), 1648-1655.
- Sarı, H., 2008. Yarıiletkenlerin Elektronik özellikleri. Ders notları, Ankara Üniversitesi, Ankara. www.huseyinsari.net.tr/bolum-11-yariiletkenler-1.pdf (15.07.2011)
- Sberveglieri, G., 1992. Gas sensors principles, operation and developments. Kluwer Academic Publishers, 424 p, London, England.
- Senguttuvan, T. D., and Malhotra, L. K., 1996. Sol gel deposition of pure and antimony doped tin dioxide thin films by non alkoxide precursors. *Thin Solid Films*, 289 (1-2), 22-28.
- Serin, T., Serin, N., Karadeniz, S., Sarı, H., Tuğluoğlu, N. and Pakma, O., 2006. Electrical, structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis. *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (3), 209–215.
- Serway, R. A., Beichner, R. J., 2000. *Physics For Scientist and Engineering With Modern Physics*. Sounders College Publishing, Fifth edition, 2682p, USA.
- Shanthi, E., Banerjee, A., Dutta, V. and Chopra, K.L., 1982. Electrical and optical properties of tin oxide films doped with F and (Sb+F). *Journal of Applied Physics*, 53 (3), 1615-1621.
- Shanthi, S., Subramanian, C. and Ramasamy. P., 1999. Preparation and properties of sprayed undoped and fluorine doped tin oxide films. *Materials Science and Engineering: B*, 57 (2), 127–134
- Shariffudin, S. S., Slina, M. and Herman, S. H., 2012. Effect of film thickness on structural, electrical, and optical properties of sol-gel deposited layer-by-layer ZnO Nanoparticles. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 13 (2), 102-105.
- Shenthil, T. S., Muthukumarasamy, N. and Kang, M., 2013. Effect of multilayer on structural property and power conversion efficiency of DSSCs prepared by spin coating method. *Journal of Optoelectronics And Advanced Materials*, 15 (9-10), 937-942.
- Sinner-Hettenbach, M., 2000. SnO₂ (110) and nano-SnO₂: characterization by surface analytical techniques. Ph.D. Thesis, Tubigen University, Germany.
- Soliman Selim, M., 2000. Room temperature sensitivity of SnO–ZrO sol–gel thin films. *Sensors and Actuators*, 84 (1-2), 76–80.
- Sreemany, M., and Sen, S., 2006. Effect of substrate temperature and annealing temperature on the structural, electrical and microstructural properties of thin Pt films by rf magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 253 (5), 2739-2746.
- Stenier, T., 2004. *Semiconductor nanostructures for optoelectronic applications*. Artech House, Norwood MA.
- Sze, S. M., 1981. *Physics of semiconductor Devices*. Wiley Publisher, 2. Edition, 832 p, New York, USA.
- Şafak, H., 1989. İnce film Cu_xS/CdS güneş pilleri. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Şahin, Ö., 2010. Atomik Kuvvet Mikroskopu, Stanford Üniversitesi, California, <http://www.genbilim.com/content/view/581/36/> (15.08.2011).

- Tarımçı, C., ve Sarı H., 2006. Vakum tekniği, Seçkin Yayıncılık, 1. Baskı, 168 s. Ankara.
- Tatar, D., and Düzgün, D., 2012. The relationship between the doping levels and some physical properties of SnO₂:F thin films spray-deposited on optical glass. *Pramana Journal of Physics*, 79 (1) 137-150.
- Tatar, D., Turgut, G. and Düzgün, B., 2013a. Effect of substrate temperature on the crystal growth orientation and some physical properties of SnO₂:F thin films deposited by spray pyrolysis technique. *Romanian journal of physics*, 58 (1-2), 143-158.
- Tatar, D., Turgut, G. Sönmez, E. and Düzgün, B., 2013b. Comparison of some physical properties for SnO₂, SnO₂:F and SnO₂: Sb films deposited on glass substrates, *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 15 (9-10), 1026-1031.
- Tek, E. M., 2011. Fotovoltaik öneme sahip CuInS₂/In₂S₃ çok tabakalı yarıiletken ince filmlerinin sılar metoduyla büyütülmesi ve tavlamanın fiziksel özellikler üzerine etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Tewksbury, S. K., 1995. Semiconductor Materials. Microelectronic Systems Research Center, Dept. of Electrical and Computer Engineering, 12 p, West Virginia University, Morgantown, USA. <http://stewks.ece.stevenstech.edu/~skpersonal.dir/techreports/smiconds.pdf> (12.07.2011).
- Thangaraju, 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 (1-2), 71-78.
- Tomakin, M., 2008. CdS ince film örneklerinin soğuk altlık üzerine üretilmesi, yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karadeniz teknik Üniversitesi, Trabzon.
- Turgut, G., Tatar, D., and Düzgün, B., 2012. Effect of nozzle-substrate distance on electrical, structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis. *EÜFBED- Erzincan University Graduate School of Natural and Applied Sciences Journal* 5 (13), 13-24.
- Turgut, G., Tatar, D. and Düzgün, B., 2013. Relationship between the doping levels and some physical properties of SnO₂:Sb thin films spray-deposited on optical glass. *Asian Journal of Chemistry*, 25 (1), 245-250.
- Ulutaş, C., 2009. Kimyasal depolama yöntemiyle elde edilmiş MnS ince filmlerin özelliklerine ısısal tavlamanın etkisi. Doktora Tezi, Fen bilimleri enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Ün, H., 2007. Atomun yapısı. Malzeme Bilgisi Ders Notları, Pamukkale Üniversitesi internet yayınları, Denizli.
- Van Zeghbroeck, B., 2004. Principles of Semiconductor Devices, (<http://ecee.colorado.edu/~bart/book/book/contents.htm>) (10.07.2011)
- Wang, J. T., Shi, X. L., Liu, W. W., Zhong, X. H., Wang, J. N., Pyrah, L., Sanderson, K. D., Ramsey, P. M., Hirata, M. and Tsuru, K., 2014. Influence of preferred orientation on the electrical conductivity of fluorine-doped tin oxide films. *Scientific Reports*, 4, article number: 3679, 1-9.
- Yacobi, B. G., 2002. Semiconductor Materials: An Introduction Basic Principles. Kluwer Academic Publisher, 238 p, USA.

- Yapıcı, C., ve Aslantaş N., 2008. Amorf Malzemeler, Sakarya Üniversitesi İnternet yayınları, 10 s. Sakarya.
- Yavuz, C.T., 2003. Kısaca XRD, Kimyasal net, Enstrümental Kimya. <http://www.kimyasanal.net/konugoster.php?yazi=sh0fgwbc3s> (11.04.2011)
- Zaouk, D., Zaatar Y., Khoury, A., Llinares, C., Charles, J.P. and Bechara, J., 2000. Electrical and optical properties of pyrolytically electrostatic sprayed fluorine-doped tin-oxide: Dependence on substrate-temperature and substrate-nozzle distance. Journal of applied physics, 87 (10), 7539-7543.
- Zhang, B., Tian, Y., Zhang, J. X. And Cai, W., 2011. Structural, optical, electrical properties and FTIR studies of fluorine doped SnO₂ films deposited by spray pyrolysis. J Mater Sci 46 (6), 1884–1889.

ÖZGEÇMİŞ

Koçyiğit, 1987 yılında Bingöl/Karlıova ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Sivas-Zara’da, Lise öğrenimini 2004 yılında Sivas’ta ve Lisans öğrenimini ise, Atatürk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Bölüm’ünde, 2009 yılında tamamladı.

2009 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde doktora programını başladı. 2010 yılının eylül ayında Iğdır Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu’nda, Öğretim Görevlisi olarak çalışmaya başladı. Orta seviyede İngilizce bilmekte olan Koçyiğit evli ve bir çocuk babasıdır.