

**SPRAY PYROLYSIS YÖNTEMİ İLE FARKLI ALTLIK  
SICAKLIĞINDA ELDE EDİLEN SnO<sub>2</sub> ve SnO<sub>2</sub>: F  
İNCE FİMLERİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE,  
ALTLIK SICAKLIĞININ ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Demet TATAR**

**Doktora Tezi**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Kathal Fiziği Bilim Dalı**

**Prof. Dr. Bahattin DÜZGÜN**

**Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL**

**2015**

**Her hakkı saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

SPRAY PYROLYSIS YÖNTEMİ İLE FARKLI ALTLIK  
SICAKLIĞINDA ELDE EDİLEN SnO<sub>2</sub> ve SnO<sub>2</sub>:F İNCE FİMLERİN  
BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE, ALTLIK SICAKLIĞININ  
ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Demet TATAR

FİZİK ANABİLİM DALI  
Katıhal Fiziği Bilim Dalı

ERZURUM  
2015

Her Hakkı Saklıdır



T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

SPRAY PYROLYSIS YÖNTEMİ İLE FARKLI ALTLIK SICAKLIĞINDA  
ELDE EDİLEN SnO<sub>2</sub> ve SnO<sub>2</sub>:F İNCE FİLMLEİN BAZI FİZİKSEL  
ÖZELLİKLERİNE, ALTLIK SICAKLIĞININ ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Prof. Dr. Bahattin DÜZGÜN danışmanlığında, Demet TATAR tarafından hazırlanan bu çalışma .05/02/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı – Katıhal Fiziği Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ

İmza

Üye : Prof. Dr. Bahattin DÜZGÜN

İmza

Üye : Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

İmza

Üye : Prof. Dr. Sabriye SEVEN

İmza

Üye : Prof. Dr. Ümit TURGUT

İmza

Üye : Prof. Dr. Önder ŞİMŞEK

İmza

Üye : Doç. Dr. Mutlu KUNDAKÇI

İmza

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 12/02/2015 tarih ve 06/230 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU  
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Tübitak 1001 projeleri kapsamında desteklenmiştir.  
Proje No: BİDEB (2211)

**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 PYROLYSIS YÖNTEMİ İLE FARKLI ALTLIK SICAKLIĞINDA ELDE EDİLEN SnO<sub>2</sub> ve SnO<sub>2</sub>:F İNCE FİMLERİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE, ALTLIK SICAKLIĞININ ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Demet TATAR

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

Danışman: Prof. Dr. Bahattin DÜZGÜN  
Ortak Danışman: Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

Bu çalışmada, katkısız ve %20 flor katkılı SnO<sub>2</sub> ince filmler, değişen altlık sıcaklıklarında optik cam altlıklar üzerine spray pyrolysis yöntemi kullanılarak büyütülmüştür. Spray pyrolysis ile büyütülen ince filmlerin yapısal, morfolojik, elektriksel ve optik özelliklerine, altlık sıcaklığının ve katkılamanın etkisi araştırılmıştır. Elde edilen filmlerin X-ışını kırınım (XRD) analizleri ile kristal yapıları, tane büyüklükleri araştırılmış olup, tüm filmlerin polikristal ve tetragonal yapıda oldukları belirlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile film yüzeyleri üzerinde oluşan tanelerin şekilleri, büyüklükleri ve yüzeye dağılımları incelenmiştir. Hall ölçümleri ile filmlerin yüzey direnci ( $R_{sh}$ ), öz direnç ( $\rho$ ), taşıyıcı konsantrasyonu ( $n$ ) ve mobilite ( $\mu$ ) değerleri bulunmuştur. UV-VIS spektrofotometresi ile alınan optik geçirgenlik analizlerinden filmlerin geçirgenlikleri, optik bant aralıkları ( $E_g$ ) gibi optik özellikleri araştırılmıştır. Bu analizler sonucunda altlık sıcaklığının ve katkılamanın filmlerin yapısal, morfolojik, elektriksel ve optiksel özelliklerine büyük oranda etki ettiği sonucuna ulaşılmıştır. Çalışmada elde edilen deneysel bulgular, literatürde verilen çalışmalarla karşılaştırılarak benzerlik ve farklılıklar yorumlanmıştır.

**2015, 154 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>:F, geçirgen iletken oksitler (TCO), Spray Pyrolysis, İnce Film

## ABSTRACT

Ph. D. Thesis

### **THE INVESTIGATION OF SUBSTRATE TEMPERATURE' S EFFECT ON SOME PHYSICAL PROPERTIES OF SnO<sub>2</sub> AND SnO<sub>2</sub>:F THIN FILMS DEPOSITED AT THE DIFFERENT SUBSTRATE TEMPERATURE BY SPRAY PYROLYSIS TECHNIQUE**

Demet TATAR

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

Supervisor: Prof. Dr. Bahattin DÜZGÜN  
Co-Supervisor: Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

In this study, undoped and 20 wt.% fluorine doped SnO<sub>2</sub> thin films were deposited on glass substrates at different substrate temperature by spray pyrolysis method. The influence of substrate temperature and also doping on structural, morphological, electrical and optics properties of thin films deposited by spray pyrolysis was investigated. For this purpose, crystal structure, grain sizes of the obtained films were investigated by X-ray diffraction (XRD) analysis and all the films were polycrystalline and the tetragonal structure. The grains shapes, sizes and distributions of the surface formed on the surfaces of the films were investigated by Scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscope (AFM). Sheet resistivity, resistivity, carrier concentration and mobility values of the films were examined by Hall measurements. Optical properties of the films such as transmittance at visible and ultraviolet region, optical band gap were investigated by UV-VIS spectrophotometer. As a result of this analysis, substrate temperature and doping has major effect on the structural, morphological, electrical and optical properties of the films. Finally, the experimental findings obtained by comparing the similarities and differences with other experimental and theoretical data in the literature were discussed.

**2015, 154 pages**

**Keywords:** SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>:F, transparent conducting oxides (TCOs), Spray Pyrolysis, Thin Film

## 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. Yine, çalışmalarım da ilgisini ve desteğini esirgemeyen ortak danışmanım Sayın Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL'a en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Tez izleme komitesinden olan ve bu çalışmaya katkıda bulunan değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Ümit TURGUT'a ve Sayın Prof. Dr. Sabriye SEVEN'e de çok teşekkür ediyorum.

Çalışmam sürecinde her türlü destek ve teşviklerinden dolayı Sayın Arş. Gör. Güven TURGUT'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Serdar AYDIN'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Kübra ÇINAR'a ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Erdal SÖNMEZ'e teşekkürü bir borç bilirim.

Fizik Eğitimi Anabilimdalı öğretim elemanlarına, çalışmam süresince yapmış oldukları katkı ve destekten dolayı özellikle teşekkür ederim.

Doktora öğrenimimi BİDEB (2211) yurtiçi doktora burs programıyla destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Desteklerini her zaman yanımda hissettiğim aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

**Demet TATAR**

**Şubat, 2015**

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1. Kaynak Özetleri.....	2
<b>2. KURAMSAL TEMELLER.....</b>	<b>13</b>
2.1. Yarıiletkenler.....	13
2.1.1. Saf (Asal) yarıiletkenler.....	13
2.1.2. Katkılı yarıiletkenler.....	14
2.1.2.a. Dejenere ve dejenere olmayan yarıiletkenler.....	17
2.1.3. Yarıiletkenlerde bant geçişleri.....	18
2.1.3.a. Direkt (Doğrudan) bant geçişi.....	19
2.1.3.b. İndirekt (Dolaylı) bant geçişi.....	20
2.2. Kristal Yapı ve Birim Hücreler.....	21
2.3. Saydam İletken Oksitler.....	23
2.4. Kalay Oksit ( $\text{SnO}_2$ ).....	25
2.5. Flor Katkılı Kalay Oksit (FTO).....	29
2.6. İnce Film.....	29
2.7. İnce Film Büyütme Metodları.....	31
2.7.1. Fiziksel büyütme metodları.....	31
2.7.2. Kimyasal büyütme metodları.....	33
2.7.2.a. Sol-Jel kaplamalar.....	33
2.7.2.b. Döndürmeli (Spin) kaplama.....	34
2.7.2.c. Daldırmalı (Dip) kaplama.....	34
2.7.2.d. Spray pyrolysis yöntemi.....	35
2.7.3. Spray parametreleri.....	37

2.7.3.a. Altlık yüzeyinin sıcaklığı.....	37
2.7.3.b. Başlangıç çözeltisini etkisi .....	38
2.7.3.c. Büyüme zamanı .....	38
2.7.3.d. Nozzle-altlık mesafesi .....	39
2.7.3.e. Çözelti akış hızı .....	40
2.8. İnce Filmlerin Yapısal Özelliklerinin Tayini ve Hesaplanması .....	40
2.8.1. Bragg yasası .....	40
2.8.2. Filmlerin örgü parametrelerinin hesaplanması.....	42
2.8.3. Filmlerin tanecik büyüklüklerinin bulunması .....	42
2.8.4. Filmlerin dislokasyon yoğunluğunun tayini.....	42
2.9. Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin Tayini .....	43
2.9.1. Hall olayı .....	43
2.9.2. Van der Pauw tekniği .....	46
2.9.3. Filmlerin ortalama serbest yol (L) değerlerinin tayini .....	49
2.10. Filmlerin Optik Özelliklerinin Tayini .....	49
2.10.1. Yasak enerji aralığının (Eg) hesaplanması .....	49
2.10.2. Film kalınlığının belirlenmesi .....	52
2.10.3. Kalite faktörünün ( $\phi$ ) hesaplanması .....	53
2.11. Kullanılan Karakterizasyon Teknikleri .....	53
2.11.1. Yapısal karakterizasyon teknikleri .....	53
2.11.1.a. X-Ray [(X-Ray Diffraction (XRD))].	53
2.11.1.b. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) .....	54
2.11.1.c. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM).....	55
2.11.2. Optik karakterizasyon teknikleri .....	56
2.11.2.a. Ultraviyole (UV-vis) Visible Region Spektroskopisi.....	56
2.11.3. Elektriksel karakterizasyon teknikleri .....	57
2.11.3.a. Hall ölçüm sistemi .....	58
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>59</b>
3.1. Sarf Malzemeler .....	59
3.2. Kullanılan Cam Altlıkların Temizlenmesi ve Çözeltilerin Hazırlanması .....	59
3.3. Kimyasal Spray Püskürtme Metodu ile Filmlerin Elde Edilmesi .....	60
3.4. X-Işını Kırınımı Ölçümleri.....	61

3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümleri .....	62
3.6. Atomik Kuvvet Mikroskobu Ölçümleri .....	63
3.7. Ultraviyole Spektroskopisi Ölçümleri .....	64
3.8. Hall Ölçümleri .....	64
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA .....</b>	<b>66</b>
4.1. XRD Analizleri .....	66
4.1.1. Katkısız SnO <sub>2</sub> filmlerinin X-ışını kırınım desenleri .....	66
4.1.2. Flor katkılı SnO <sub>2</sub> filmlerinin X-ışını kırınım desenleri .....	73
4.1.3. TO ve FTO ince filmlerin XRD kırınım desenlerinin karşılaştırılması .....	80
4.2. SEM Analizleri .....	83
4.2.1. Katkısız SnO <sub>2</sub> filmlerinin SEM görüntüleri .....	83
4.2.2. Flor katkılı SnO <sub>2</sub> filmlerinin SEM görüntüleri .....	88
4.2.3. TO ve FTO ince filmlerin SEM görüntülerinin karşılaştırılması .....	93
4.3. AFM Analizleri .....	95
4.3.1. TO İnce filmlerin AFM görüntüleri .....	95
4.3.2. FTO ince filmlerin AFM görüntüleri .....	102
4.3.3. TO ve FTO ince filmlerin AFM görüntülerinin karşılaştırılması .....	110
4.4. Elektriksel Özellikler .....	111
4.4.1. TO ince filmlerin elektriksel özellikleri .....	111
4.4.2. FTO ince filmlerin elektriksel özellikleri .....	114
4.4.3. TO ve FTO ince filmlerin elektriksel ölçümlerinin karşılaştırılması .....	117
4.5. Optik Özellikler .....	126
4.5.1. TO İnce filmlerin UV analizleri .....	126
4.5.2. FTO İnce filmlerin UV analizleri .....	134
4.5.3. TO ve FTO ince filmlerin optiksel ölçümlerinin karşılaştırılması .....	142
<b>5. SONUÇ ve ÖNERİLER .....</b>	<b>146</b>
KAYNAKLAR .....	150
ÖZGEÇMİŞ .....	155

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

%T	Optik Geçirgenlik
°C	Santigrat
°K	Kelvin
$\mu$	Mobilite
Å	Angrström
a,b,c	Latis Sabitleri
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
ATO	Antimon Katkılı Kalay Oksit
B	Manyetik Alan
cm	Santimetre
d	Düzlemler Arası Mesafe
D	Ortalama Tane Büyüklüğü
E	Elektrik Alan
$E_a$	Akseptör Enerji Seviyesi
$E_C$	İletkenlik Bandı Minimum Enerjisi
$E_d$	Donor Enerji Seviyesi
$E_F$	Fermi Enerjisi
eV	Elektron Volt
$E_V$	Valans Bandı Maksimum Enerjisi
FTIR	Fourier Transform İnfrared Spectroscopy
FTO	Flor Katkılı Kalay Oksit
h	Planck Sabiti
I	Akım
ITO	İndiyum Katkılı Kalay Oksit
J	Akım Yoğunluğu
L	Ortalama Serbest Yol
nm	Nanometre
O	Oksijen
$\phi$	Kalite Faktörü

$R_H$	Hall Katsayısı
$R_{sh}$	Yüzey Direnci
Sb	Antimon
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
Sn	Kalay
TCO	Geçirgen ve İletken Oksit
TO	Kalay Oksit
$V_H$	Hall potansiyeli
XRD	X-ışını kırınımı
$\alpha$	Soğurma Katsayısı
$\beta$	Maksimum Pikin Yarı Genişliği
$\delta$	Dislokasyon Yoğunluğu
$\lambda$	Dalga Boyu
$\nu$	Frekans
$\rho$	Özdirenç
$\sigma$	İletkenlik
$\Omega$	Direnç Birimi (ohm)

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Silisyumdaki (a) donör ve (b) akseptör tipli katkı atomunun şematik görünümü.....	15
Şekil 2.2. (a) Donör ve (b) akseptör tipli yarıiletkenlerin bant diyagramları .....	16
Şekil 2.3. Dejenere (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenlerin enerji bant diyagramı .....	17
Şekil 2.4. Bir yarıiletken üzerine gelen tek renkli bir ışınım. ....	18
Şekil 2.5. (a) Yarıiletkenlerde direk soğurma olayı (b) direk foton geçişinin başlangıcı .....	19
Şekil 2.6. (a) Yarıiletkenlerde dolaylı geçiş (b) dolaylı geçiş için eşik enerjisi .....	20
Şekil 2.7. 14 Bravais Örgüleri.....	23
Şekil 2.8. Kalay oksidin kafes yapısı .....	26
Şekil 2.9. İnce film büyütme işlemi .....	30
Şekil 2.10. Kimyasal ince film büyütme metotları .....	33
Şekil 2.11. Püskürtme sistemi.....	36
Şekil 2.12. Damlacık boyutuna bağlı çeşitli depozisyon yöntemleri.....	39
Şekil 2.13. Kırınım olayında X-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi.....	41
Şekil 2.14. Hall olayı ve direnç ölçümleri için Hall çubuğu düzeneği (n-tipi yarıiletken için) .....	44
Şekil 2.15. Van der Pauw Tekniği .....	47
Şekil 2.16. Hall voltajı ölçme düzeneği .....	47
Şekil 2.17. Bir yarıiletken üzerine gelen bir fotonun optik soğurulması.....	50
Şekil 2.18. Işığın soğurulması.....	50
Şekil 2.19. SnO <sub>2</sub> ince filmin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik eğrisi .....	52
Şekil 2.20. XRD sisteminde X ışınlarının bir kristal örgüden saçılması .....	54
Şekil 2.21. Taramalı elektron mikroskopunun şematik görünümü.....	55
Şekil 2.22. Atomik kuvvet mikroskopunun şematik görünümü .....	56
Şekil 2.23. UV-vis Spektrometresi şematik görünümü .....	57
Şekil 3.1. CSP sistemi.....	60
Şekil 3.2. XRD ölçüm cihazının görüntüsü .....	62

<b>Şekil 3.3.</b> SEM cihazı görüntüsü .....	63
<b>Şekil 3.4.</b> AFM sistemi .....	63
<b>Şekil 3.5.</b> Optik ölçüm cihazı.....	64
<b>Şekil 3.6.</b> Hall ölçüm cihazının görüntüsü.....	65
<b>Şekil 4.1.</b> 320°C’de spray ile cam altlık üzerine oluşturulmuş TO ince filmlerinin kırınım deseni.....	67
<b>Şekil 4.2.</b> 360°C altlık sıcaklığında cam altlıklar üzerine oluşturulmuş TO ince filmin kırınım deseni .....	68
<b>Şekil 4.3.</b> 400°C altlık sıcaklığında cam altlıklar üzerine oluşturulmuş TO ince filmin kırınım deseni .....	69
<b>Şekil 4.4.</b> 440°C altlık sıcaklığında cam altlıklar üzerine oluşturulmuş TO ince filmin kırınım deseni .....	70
<b>Şekil 4.5.</b> 480°C altlık sıcaklığında cam altlıklar üzerine oluşturulmuş TO ince filmin kırınım deseni .....	71
<b>Şekil 4.6.</b> 520°C altlık sıcaklığında cam altlıklar üzerine oluşturulmuş TO ince filmin kırınım desen .....	72
<b>Şekil 4.7.</b> 320°C’de spray ile cam altlık üzerine oluşturulmuş FTO ince filmlerinin kırınım deseni.....	74
<b>Şekil 4.8.</b> 360°C altlık sıcaklığında cam altlıklar üzerine oluşturulmuş FTO ince filmin kırınım deseni .....	75
<b>Şekil 4.9.</b> 400°C altlık sıcaklığında cam altlıklar üzerine oluşturulmuş FTO ince filmin kırınım deseni .....	76
<b>Şekil 4.10.</b> 440°C altlık sıcaklığında cam altlıklar üzerine oluşturulmuş FTO ince filmin kırınım deseni .....	77
<b>Şekil 4.11.</b> 480°C altlık sıcaklığında cam altlıklar üzerine oluşturulmuş FTO ince filmin kırınım deseni .....	78
<b>Şekil 4.12.</b> 520°C altlık sıcaklığında cam altlıklar üzerine oluşturulmuş FTO ince filmin kırınım deseni .....	79
<b>Şekil 4.13.</b> Farklı altlık sıcaklığında cam altlıklar üzerine oluşturulmuş TO ve FTO ince filmlerin kırınım desenleri .....	81
<b>Şekil 4.14.</b> 520°C altlık sıcaklığında FTO filmine ait kalınlık gösteren SEM görüntüsü.....	83

<b>Şekil 4.15.</b> 320°C’de elde edilen katkısız SnO <sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü.....	84
<b>Şekil 4.16.</b> 360°C’de elde edilen katkısız SnO <sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü.....	84
<b>Şekil 4.17.</b> 400°C’de elde edilen katkısız SnO <sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü.....	85
<b>Şekil 4.18.</b> 440°C’de elde edilen katkısız SnO <sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü.....	85
<b>Şekil 4.19.</b> 480°C’de elde edilen katkısız SnO <sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü.....	86
<b>Şekil 4.20.</b> 520°C’de elde edilen katkısız SnO <sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü.....	86
<b>Şekil 4.21.</b> Farklı altlık sıcaklıklarında katkısız kalay oksit filmlerin tane büyüklüğü ..	87
<b>Şekil 4.22.</b> 320°C’de elde edilen flor katkılı SnO <sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü .....	89
<b>Şekil 4.23.</b> 360°C’de elde edilen flor katkılı SnO <sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü .....	89
<b>Şekil 4.24.</b> 400°C’de elde edilen flor katkılı SnO <sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü .....	90
<b>Şekil 4.25.</b> 440°C’de elde edilen flor katkılı SnO <sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü .....	90
<b>Şekil 4.26.</b> 480°C’de elde edilen flor katkılı SnO <sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü .....	91
<b>Şekil 4.27.</b> 520°C’de elde edilen flor katkılı SnO <sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü .....	91
<b>Şekil 4.28.</b> Farklı altlık sıcaklıklarında flor katkılı kalay oksit filmlerin tane büyüklüğü.....	92
<b>Şekil 4.29.</b> 520°C altlık sıcaklığında elde edilen a) katkısız b) flor katkılı kalay oksit filmlerin SEM görüntüleri .....	93
<b>Şekil 4.30.</b> 320°C altlık sıcaklığında katkısız SnO <sub>2</sub> filmine ait (a) 10µmx10µm düzleminde 3 boyutlu (b) 10µmx10µm düzleminde 2 boyutlu (c) çizgisel yükselti AFM görüntüleri .....	97
<b>Şekil 4.31.</b> 360°C altlık sıcaklığında katkısız SnO <sub>2</sub> filmine ait (a) 10µmx10µm düzleminde 3 boyutlu (b) 10µmx10µm düzleminde 2 boyutlu (c) çizgisel yükselti AFM görüntüleri .....	98
<b>Şekil 4.32.</b> 400°C altlık sıcaklığında katkısız SnO <sub>2</sub> filmine ait (a) 10µmx10µm düzleminde 3 boyutlu (b) 10µmx10µm düzleminde 2 boyutlu (c) çizgisel yükselti AFM görüntüleri .....	99
<b>Şekil 4.33.</b> 440°C altlık sıcaklığında katkısız SnO <sub>2</sub> filmine ait (a) 10µmx10µm düzleminde 3 boyutlu (b) 10µmx10µm düzleminde 2 boyutlu (c) çizgisel yükselti AFM görüntüleri .....	100
<b>Şekil 4.34.</b> 480°C altlık sıcaklığında katkısız SnO <sub>2</sub> filmine ait (a) 10µmx10µm düzleminde 3 boyutlu (b) 10µmx10µm düzleminde 2 boyutlu (c) çizgisel yükselti AFM görüntüleri .....	101

<b>Şekil 4.35.</b> 520°C altlık sıcaklığında katkısız SnO <sub>2</sub> filmine ait (a) 10µm x 10µm düzleminde 3 boyutlu (b) 10µm x 10µm düzleminde 2 boyutlu (c) çizgisel yükselti AFM görüntüleri .....	102
<b>Şekil 4.36.</b> 320°C altlık sıcaklığında flor katkılı SnO <sub>2</sub> filmine ait (a) 10µm x 10µm düzleminde 3 boyutlu (b) 10µm x 10µm düzleminde 2 boyutlu (c) çizgisel yükselti AFM görüntüleri .....	103
<b>Şekil 4.37.</b> 360°C altlık sıcaklığında flor katkılı SnO <sub>2</sub> filmine ait (a) 10µm x 10µm düzleminde 3 boyutlu (b) 10µm x 10µm düzleminde 2 boyutlu (c) çizgisel yükselti AFM görüntüleri .....	104
<b>Şekil 4.38.</b> 400°C altlık sıcaklığında flor katkılı SnO <sub>2</sub> filmine ait (a) 10µm x 10µm düzleminde 3 boyutlu (b) 10µm x 10µm düzleminde 2 boyutlu (c) çizgisel yükselti AFM görüntüleri .....	105
<b>Şekil 4.39.</b> 440°C altlık sıcaklığında flor katkılı SnO <sub>2</sub> filmine ait (a) 10µm x 10µm düzleminde 3 boyutlu (b) 10µm x 10µm düzleminde 2 boyutlu (c) çizgisel yükselti AFM görüntüleri .....	106
<b>Şekil 4.40.</b> 480°C altlık sıcaklığında flor katkılı SnO <sub>2</sub> filmine ait (a) 10µm x 10µm düzleminde 3 boyutlu (b) 10µm x 10µm düzleminde 2 boyutlu (c) çizgisel yükselti AFM görüntüleri .....	107
<b>Şekil 4.41.</b> 520°C altlık sıcaklığında flor katkılı SnO <sub>2</sub> filmine ait (a) 10µm x 10µm düzleminde 3 boyutlu (b) 10µm x 10µm düzleminde 2 boyutlu (c) çizgisel yükselti AFM görüntüleri .....	108
<b>Şekil 4.42.</b> 440°C altlık sıcaklığında elde edilen a) katkısız b) flor katkılı kalay oksit filmlerin AFM görüntüleri.....	110
<b>Şekil 4.43.</b> Farklı altlık sıcaklıklarında yüzey direnci ile öz direncin değişimi.....	113
<b>Şekil 4.44.</b> Farklı altlık sıcaklıklarında taşıyıcı konsantrasyonu ile mobilitenin değişimi .....	114
<b>Şekil 4.45.</b> Farklı altlık sıcaklıklarında elde edilen FTO filmlerin yüzey direnci ile öz direncin değişimi .....	116
<b>Şekil 4.46.</b> Farklı altlık sıcaklıklarında elde edilen FTO filmlerin taşıyıcı konsantrasyonu ile mobilitenin değişimi .....	117
<b>Şekil 4.47.</b> Farklı altlık sıcaklığında elde edilen katkısız kalay oksit filmlerin elektriksel ölçümleri .....	121

<b>Şekil 4.48.</b> Farklı altlık sıcaklığında elde edilen flor katkılı kalay oksit filmlerin elektriksel ölçümleri.....	122
<b>Şekil 4.49.</b> 320°C’de hazırlanan kalay oksit ince filmlerin UV sonucu .....	127
<b>Şekil 4.50.</b> 320°C’de kalay oksit filme ait $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ (enerji) grafiği.....	127
<b>Şekil 4.51.</b> 360°C’de hazırlanan kalay oksit ince filmlerin UV sonucu .....	128
<b>Şekil 4.52.</b> 360°C’de kalay oksit filme ait $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ (enerji) grafiği.....	128
<b>Şekil 4.53.</b> 400°C’de hazırlanan kalay oksit ince filmlerin UV sonucu .....	129
<b>Şekil 4.54.</b> 400°C’de kalay oksit filme ait $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ (enerji) grafiği.....	129
<b>Şekil 4.55.</b> 440°C’de hazırlanan kalay oksit ince filmlerin UV sonucu .....	130
<b>Şekil 4.56.</b> 440°C’de kalay oksit filme ait $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ (enerji) grafiği .....	130
<b>Şekil 4.57.</b> 480°C’de hazırlanan kalay oksit ince filmlerin UV sonucu .....	131
<b>Şekil 4.58.</b> 480°C’de kalay oksit filme ait $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ (enerji) grafiği.....	131
<b>Şekil 4.59.</b> 520°C’de hazırlanan kalay oksit ince filmlerin UV sonucu .....	132
<b>Şekil 4.60.</b> 520°C’de kalay oksit filme ait $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ (enerji) grafiği.....	132
<b>Şekil 4.61.</b> 320°C’de hazırlanan flor katkılı kalay oksit ince filmlerin UV sonucu .....	135
<b>Şekil 4.62.</b> 320°C’de flor katkılı kalay oksit filme ait $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ (enerji) grafiği.....	135
<b>Şekil 4.63.</b> 360°C’de hazırlanan flor katkılı kalay oksit ince filmlerin UV sonucu .....	136
<b>Şekil 4.64.</b> 360°C’de flor katkılı kalay oksit filme ait $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ (enerji) grafiği.....	136
<b>Şekil 4.65.</b> 400°C’de hazırlanan flor katkılı kalay oksit ince filmlerin UV sonucu .....	137
<b>Şekil 4.66.</b> 400°C’de flor katkılı kalay oksit filme ait $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ (enerji) grafiği.....	137
<b>Şekil 4.67.</b> 440°C’de hazırlanan flor katkılı kalay oksit ince filmlerin UV sonucu.....	138
<b>Şekil 4.68.</b> 440°C’de flor katkılı kalay oksit filme ait $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ (enerji) grafiği.....	138
<b>Şekil 4.69.</b> 480°C’de hazırlanan flor katkılı kalay oksit ince filmlerin UV sonucu .....	139
<b>Şekil 4.70.</b> 480°C’de flor katkılı kalay oksit filme ait $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ (enerji) grafiği.....	139
<b>Şekil 4.71.</b> 520°C’de hazırlanan flor katkılı kalay oksit ince filmlerin UV sonucu .....	140
<b>Şekil 4.72.</b> 520°C’de flor katkılı kalay oksit filme ait $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ (enerji) grafiği.....	140
<b>Şekil 4.73.</b> Farklı altlık sıcaklıklarında hazırlanan katkısız ve flor katkılı kalay oksit ince filmlerin UV sonuçları.....	142

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 2.1.</b> Yedi Kristal Örgü ve Parametreler arasındaki ilişki.....	22
<b>Çizelge 2.2.</b> Kalay oksitin bazı özellikleri.....	26
<b>Çizelge 4.1.</b> 320°C’de elde edilen TO filmlerin (a ve c) yapısal parametreleri, kristal boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ).....	67
<b>Çizelge 4.2.</b> 360°C’de elde edilen TO filmlerin (a ve c) yapısal parametreleri, kristal boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ).....	68
<b>Çizelge 4.3.</b> 400°C’de elde edilen TO filmlerin (a ve c) yapısal parametreleri, kristal boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ).....	69
<b>Çizelge 4.4.</b> 440°C’de elde edilen TO filmlerin (a ve c) yapısal parametreleri, kristal boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ).....	70
<b>Çizelge 4.5.</b> 480°C’de elde edilen TO filmlerin (a ve c) yapısal parametreleri, kristal boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ).....	71
<b>Çizelge 4.6.</b> 520°C’de elde edilen TO filmlerin (a ve c) yapısal parametreleri, kristal boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ).....	72
<b>Çizelge 4.7.</b> 320°C’de elde edilen FTO filmlerin (a ve c) yapısal parametreleri, kristal boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ).....	74
<b>Çizelge 4.8.</b> 360°C’de elde edilen FTO filmlerin (a ve c) yapısal parametreleri, kristal boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ).....	75
<b>Çizelge 4.9.</b> 400°C’de elde edilen FTO filmlerin (a ve c) yapısal parametreleri, kristal boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ).....	76
<b>Çizelge 4.10.</b> 440°C’de elde edilen FTO filmlerin (a ve c) yapısal parametreleri, kristal boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ).....	77
<b>Çizelge 4.11.</b> 480°C’de elde edilen FTO filmlerin (a ve c) yapısal parametreleri, kristal boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ).....	78
<b>Çizelge 4.12.</b> 520°C’de elde edilen FTO filmlerin (a ve c) yapısal parametreleri, kristal boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ).....	79
<b>Çizelge 4.13.</b> Katkısız kalay oksit filmlerin ortalama pürüzlülük değerleri.....	96
<b>Çizelge 4.14.</b> Numunelerin ortalama pürüzlülük değerleri.....	109

<b>Çizelge 4.15.</b> Farklı altlık sıcaklıklarında elde edilen katkısız kalay oksit filmlerin elektriksel özellikleri .....	112
<b>Çizelge 4.16.</b> Farklı altlık sıcaklıklarında elde edilen flor katkılı kalay oksit filmlerin elektriksel özellikleri .....	115
<b>Çizelge 4.17.</b> Katkısız ve flor katkılı kalay oksit filmlerin tane boyutu (D) ile ortalama serbest yol (L) değerleri.....	124
<b>Çizelge 4.18.</b> Farklı altlık sıcaklıklarında katkısız filmlerin optik özellikleri .....	133
<b>Çizelge 4.19.</b> Farklı altlık sıcaklıklarında flor katkılı filmlerin optik özellikleri.....	141

## 1. GİRİŞ

Günümüzde katıhal fiziğinin araştırma dalları arasında en fazla ince film teknolojisi ve bu filmlerin özellikleri yer almaktadır. Günlük yaşantımızda hemen hemen her alanda kullandığımız yarıiletken aygıtlar içerisinde önemli bir yere sahip bu olan ince filmlerin elektriksel, optiksel, yapısal analizlerinin yapılması bilimsel açıdan son derece önemlidir. Gelişen teknolojiye paralel olarak, ince filmlerin kullanım alanları çeşitlenmektedir. İnce filmler, elektronik ve optoelektronik endüstrisinin ana unsurlarındandır. Bu alanlarda kullanılan diyotlar ve diğer birçok cihaz yarıiletkenlerin ya da elektroluminesans özelliği gösteren maddelerin ince tabakalarından oluşturulmuştur. Bilgisayarlardan cep telefonlarına kadar günlük hayatımızda sıkça kullandığımız cihazların yapımında ince filmler önemli bir yere sahiptirler. İnce filmler, medikal, askeri ve daha birçok amaç için kullanılan sensörlerin de temelidir. Yarıiletken ince filmler üç temel yöntemle elde edilmektedirler. Bunlar tek katlı epitaksiyel (homoepitaksiyel) filmler, çok katlı epitaksiyel (heteroepitaksiyel) filmler ve polikristal filmlerdir. Homoepitaksiyel ve heteroepitaksiyel filmler ileri teknolojinin kullanımı ile elde edilen maliyeti yüksek filmlerdir. Bilimsel çalışmalarda; bu yüzden daha düşük maliyetle ve pratik olarak elde edilen polikristal filmler tercih edilmektedir. Polikristal filmler büyük yüzeyli metal, cam, seramik, grafit gibi tabanlar üzerine büyütülebilen; elektrik ve optik özelliklerinden dolayı güneş pili, yarıiletken foto-detektörler gibi birçok uygulama alanı olan; basit ve değişik yöntemlerle elde edilebilen yarıiletken malzemelerdir. Son yıllarda, gelişmiş elektro-optik özellikleri nedeni ile saydam iletken oksit filmler (TCO) teknolojik kullanımı yaygınlaşan yarıiletken filmler arasına girmişlerdir. TCO'lar opto-elektronik aygıtların fabrikasyonundaki önemleri nedeni ile yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Metal oksit ailesinin bir üyesi olan kalay dioksit, geniş bant aralıklı rutil ya da kastirit ismiyle bilinen atomların tetragonal bir kristal yapıda dizilmeye sahiptir. Stokiyometrik SnO<sub>2</sub> filmler oda sıcaklığında yalıtkan olarak davranabilirler. Fakat stokiyometrik yapıda olmayan kalay oksit, kafes yapısının mükemmel olmayışı ve oksijen boşluklarından dolayı iletkenlik özelliğine sahiptir. Oksijen boşlukları SnO<sub>2</sub>'yi iletken yapmaktadır. Görünür bölgede yüksek iletkenlik ve yüksek geçirgenlik, kızıl ötesi bölgede, yüksek yansıtıcılık, yüksek mekanik sertlik ve

iyi çevresel kararlılık kalay oksitinin en belirgin özelliklerindedir. SnO<sub>2</sub>'nin bu özelliklerinden dolayı pek çok kullanım alanı mevcuttur. Yarıiletkenler uygun katkı maddeleri ile katkılandığında elektriksel, optiksel ve yapısal özellikleri büyük ölçüde değişim gösterdiği bilinmektedir. Teknolojik olarak kullanımını bu kadar yaygın olan ve çok önemli bir yere sahip olan saydam iletken oksit film çalışmalarına, SnO<sub>2</sub> ve katkı SnO<sub>2</sub> ince filmleri büyüterek; elektriksel, optiksel ve yapısal özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

Çalışma 5 bölümde toplanmıştır. I. bölümde Giriş başlığı altında, çalışma ile ilgili genel bilgilere ve araştırma ile ilgili kaynakların özetine de bu bölümde yer verilmiştir. Kuramsal Temeller ile çalışmanın alt yapısı hakkında temel bilgilere II. Bölümde yer verilmiştir. Bölüm III de, kullanılan sistem ve yöntem açıklanmış ve IV. bölüm Araştırma Bulguları ve Tartışmaya ayrılmıştır. Çalışmanın Sonuç ve Öneriler kısmı V. bölümde tartışılmıştır.

### **1.1. Kaynak Özetleri**

İnce filmle ilgili olarak, yapılan çalışmaların çoğunda, katkı ve katkısız kalay oksit ince filmler değişik araştırmacılar tarafından Kimyasal Buhar Depolama, Sputtering, Spin Coating, Dip Coating, Spray Pyrolysis gibi çeşitli metotlar kullanılarak büyütüldüğü ve bu metotlar arasında Spray Pyrolysis tekniği ile daha kolay film oluştuğu, daha basit ve daha ucuz olduğu için daha çok tercih edildiği, literatür taramasında görülmüştür. Buna ek olarak püskürtme tekniğinin; katkı materyallerini kolayca ekleme, yüksek büyütme oranı, kaynak materyalin minimum firesi, pek çok endüstri uygulaması için çok fazla istek alan türdeş büyük alan kaplamada kütle üretim kapasitesine sahip olma gibi avantajlara sahip olduğu vurgulanmıştır.

Lee and Park (1993) yılındaki çalışmalarında küresel SnO<sub>2</sub> taneciklerini, SnCl<sub>4</sub> sulu çözeltisinden ultrasonik püskürtme metoduyla elde etmişlerdir. SnO<sub>2</sub> parçacıklarının ortalama çapları çözeltinin yoğunluğuyla orantılı olarak 0,2-0,8 µm aralığında

değişmiştir. Her bir küresel parçacık birçok parçacıktan oluşmuş ve katı mikro gözenekli bir yapı göstermiş olduğunu bulmuşlardır.

Goyal *et al.* (1993) senesindeki çalışmalarında püskürtme yöntemi ile hazırlanan SnO<sub>2</sub>+Sb filmlerin x-ışınları kırınım çalışmaları incelenmiştir. Çalışmada altlık olarak corning 7059 kullanılmıştır. Yapısal özelliklerdeki değişiklikler, yapı faktör hesaplamaları temel alınarak açıklanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre antimon atomlarının birleşmesi sadece yer değiştirme bölgelerinde olmuş ve antimon kalay yer değiştirmesi filmin iletkenliğini önemli ölçüde etkilediği anlaşılmıştır.

Ocampo *et al.* (1995)'te yaptıkları çalışmada; Püskürtme yöntemi ile depo edilmiş SnO<sub>2</sub>'in yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerine taşıyıcı gazın etkisi araştırılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak nitrojen ve oksijen kullanılmış ve farklı sıcaklıklarda özdirenç ölçümleri, optik geçirgenlik, x-ışınları difraksiyonu ve SEM mikroskobik incelemeleri yapılmıştır. Her sıcaklık aralığında, oksijen kullanılarak yapılmış örneklerde düşük özdirenç saptanmıştır.

Shanthi *et al.* (1999) yılında yaptıkları çalışmada, flor katkısının püskürtme metoduyla oluşturulan SnO<sub>2</sub> filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. 375-450°C değişen altlık sıcaklığında, çözücü olarak etanol ve su karışımının kullanıldığı, SnO<sub>2</sub> filmler ve iyi elektrik ileten flor katkılı SnO<sub>2</sub> filmler incelenmiştir. Bu filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri altlık sıcaklığının ve püskürtme çözeltisindeki katkı bileşiminin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Hemen hemen tüm durumlarda filmler (100) düzlemi boyunca yönelim göstermiştir. Filmlerin görünür bölgede optik geçirgenliği ve elektriksel direnci flor konsantrasyonu artışıyla ters orantılı olarak azaldığı bulunmuştur.

Zaouk *et al.* (2000) yılında yapmış oldukları çalışmalarında SnO<sub>2</sub> ince filmleri elektrostatik spray pyrolysis metotla elde ederek bu filmlerin elektriksel ve optiksel özellikleri üzerine flor konsantrasyonu, altlık sıcaklığı, altlık-püskürtme burnu mesafesi gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Altlık-püskürtme burnu mesafesi ve altlık

sıcaklığı gibi parametrelerin flor katkılı SnO<sub>2</sub> ince filmlerinin kalitesi için önemli olduğunu vurgulamışlardır. 550°C altlık sıcaklığında, 6 cm altlık-nozzle mesafesinde ve başlangıç çözeltisinde %80 HF kullanılarak  $9 \times 10^{-4}$  Ω.cm özdirence ve görünür bölgede %85 optik geçirgenliğe sahip filmler elde etmişlerdir.

Ilıcan (2001) tarafından yapılan başka bir çalışmada, spray pyrolysis yöntemi ile farklı altlık sıcaklıklarında In katkılı CdZnS filmleri büyütülmüştür. Filmlerin elektriksel, yapısal ve optiksel özelliklerine altlık sıcaklığının ve In katkı oranının etkisini araştırılmıştır.

Thangaraju (2002) yılında yaptığı çalışmada ise SnO<sub>2</sub> ye F, Sb ve F+Sb birlikte katkılayarak elde edilen filmlerin özellikleri incelenmiştir. Elde edilen filmlerin XRD sonuçlarına göre SnO<sub>2</sub>:F, SnO<sub>2</sub>:Sb ve SnO<sub>2</sub>:F+Sb filmlerinin üçünde de tercihli yöneliminin (200) olduğu görülmüştür. Katkı miktarının değişimine bağlı olarak filmlerin (200) yönelimlerinde bir değişiklik olmadığını gözlenmiştir. Başka bir çalışmaya göre ise katkılı ve katkısız SnO<sub>2</sub> filmlerin tercihli yönelimlerinin (110) olduğunu bu çalışmada rapor edilmiştir. Bu farklılığın ön madde seçiminden ve de başlangıç çözeltisi hazırlamadaki farklılıklardan kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Ayrıca çözelti içerisine HCl eklenip eklenmemesine göre de filmlerin yönelimi değiştiği yine bu çalışmada belirtilmiştir. Bu filmlerin yüzey dirençleri katkı konsantrasyonu arttıkça belli bir noktaya kadar azaldığı, belli bir noktada minimum olduğu ve daha sonra artan katkı konsantrasyonu ile birlikte arttığı rapor edilmiştir. Minimum yüzey direnci değeri ağırlıkça %10 NH<sub>4</sub>F katkısı ile elde edilmiştir. En yüksek geçirgenlik [NH<sub>4</sub>F]/[SnCl<sub>2</sub>]=%6 numunelerde %70 ve [SbCl<sub>3</sub>]/[SnCl<sub>2</sub>]=%0,2 numunelerde %55 (800nm de) gözlenmiş olup, flor katkılamada diğerlerine göre daha yüksek iletim ve daha düşük yüzey direnci elde edilmiştir. En iyi saydamlık flor katkılanmasıyla başarılmıştır. Ayrıca flor katkılanmış ince filmlerin Sb ve (F+Sb) katkılanmış örneklerinden daha düşük mobiliteye sahip olduğu belirlenmiştir.

Elangovan and Ramamurthi (2003) yaptıkları çalışmada, antimon katkılı kalay oksit filmleri, 350 ve 400°C altlık sıcaklıklarında spray pyrolysis ile hazırlanmıştır. Antimon

katkılama seviyesi ağırlıkça %0,5 ile %4 arasında değiştirilerek filmlerin elektriksel ve optik özelliklerine altlık sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Her iki altlık sıcaklığı içinde hem tabaka direnci hem de özdirenç değerleri artan Sb ile azalmış ve ağırlıkça %2 Sb katkılama ile ikisi de minimum olmuş ve dahası artan Sb katkısıyla arttığı bulunmuştur. 400°C'de hazırlanan filmler için tabaka direnci ve özdirenç değerleri 350°C'de hazırlanan filmlere göre daha düşük bulunmuştur. Optik geçirgenliğin artan altlık sıcaklığıyla ve artan Sb içeriğiyle azaldığı ve tabaka direncinin ise her iki altlık sıcaklığı içinde artan Sb ile arttığı gözlenmiştir.

Jain and Kumar (2004) yaptıkları çalışmada, kalay oksit ve antimon katkılı kalay oksit filmleri spray pyrolysis yöntemi ile 450°C'deki altlıklar üzerinde büyütülmüş ve bu filmlerin elektriksel ve optiksel özellikleri %0-10 mol arasında değişen Sb katkılamaya bağlı olarak araştırmıştır. Filmlerin kalınlığı 0,36-0,5 µm aralığında değiştiği, filmlerin özdirencinin %3 mol Sb katkılama için minimum olduğu, taşıyıcı konsantrasyonunun %4 mol Sb için en yüksek olduğu, kalite faktörünün ise %0,5 mol Sb katkılı filmler için en yüksek olduğu bulunmuş ve ayrıca görünür bölgede filmlerin geçirgenliğinin artan Sb katkılamayla düşmesine karşın kızılötesi bölgede filmlerin yansıtıcılığının artan Sb ile arttığı gözlenmiştir.

Elangovan *et al.* (2004-a) tarafından yapılan çalışmada, saf kalay oksit filmler, püskürtme metodu kullanılarak; 400°C altlık sıcaklığında optik cam, corning 7059, pyrex ve fused quartz gibi değişik altlıklar üzerine büyütülmüştür. Diğer altlıklarda büyütülen filmlere kıyasla, optik cam üzerinde büyüyen filmlerin daha iyi özellik gösterdikleri belirtilmiştir. Aynı çalışmada farklı katkı konsantrasyonlarda optik cam altlıklara flor ve antimon katkılı kalay oksit filmler büyütülmüş ve en iyi elektriksel özelliklerin ağırlıkça %15 flor ve %2 antimon katkılanmasıyla elde edildiği rapor edilmiş, optiksel geçirgenlik, flor katkılamada %42'den %85'e kadar arttığı, antimon katkılanmasıyla birlikte %42'den %20'ye ani bir şekilde düştüğü gözlemlenmiştir.

Elangovan *et al.* (2004b)'de yaptıkları çalışmada film kalınlığının bir fonksiyonu olarak SnO<sub>2</sub>:F ün elektriksel ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Çalışmada, kalay ön

(başlangıç) maddesinin miktarı farklı kalınlıklı filmler oluşturmak için 5 ila 10 g arasında değiştirilmiş, hem film kalınlığı hem de büyüme oranı çözeltideki ön madde miktarındaki artış ile arttığı gözlenmiştir. Başlangıç çözeltisinde ön madde konsantrasyonundaki farklılık tane şekillerinde de farklılığa neden olmuştur. Filmlerin tercihli yönelimlerinin filmlerin kalınlığına bağlı olduğu görülmüştür. Film kalınlığı 0.6 dan 1.2  $\mu\text{m}$  ye arttığında direnç değerinin düştüğü, 1.2  $\mu\text{m}$  den daha kalın filmler için ise direnç değerinin arttığı gözlemlenmiştir.

Yine Elangovan *et al.* (2004c) tarafından Solid State Communications dergisinde yayınlanan diğer bir makalelerinde ise taban sıcaklığının fonksiyonu olarak Spray Pyrolysis yöntemiyle  $\text{SnCl}_2$  ön maddesinden hazırlanan  $\text{SnO}_2$ 'ye %1'den %4'e kadar değişen miktarlarda antimon katkılanarak elde edilen ince filmlerin elektriksel ve yapısal özellikleri araştırılmıştır. Filmler, 350°C ve 400°C olmak üzere iki ayrı taban sıcaklığında el yapımı Spray tekniği ile elde edilmiştir. Filmlerin XRD lerine göre antimon katkılanmış  $\text{SnO}_2$  ince filmlerin tercihli yönelimi (200) olmasına karşın, katkılanmamış  $\text{SnO}_2$  filmlerinin tercihli yönelimlerinin (211) olduğu görülmüştür. SEM görüntüleri ise ağırlıkça %1'den daha fazla antimon katkılanmasıyla elde edilen filmlerin yüzeyleri daha küçük taneciklerden oluştuğunu ve o seviyeden daha az antimon katkılanmasıyla elde edilen filmlerin ise yüzeyleri daha büyük taneciklerden ibaret olduğunu göstermiştir. Ayrıca antimon katkılama ile filmlerin tabaka direncinin fark edilir derecede azaldığı tespit edilmiştir. Deney sonucunda 350°C'de hazırlanan filmlerin tercihli yöneliminde değişiklik olmamasına rağmen, 400°C'de hazırlanan filmlerde değişiklik göstermiştir. Yine yüksek sıcaklıkta (400°C) büyütülen filmlerin tabaka direnci daha düşük sıcaklıkta elde edilen filmlerinki ile karşılaştırıldığında, 400°C'deki direncin daha yüksek olduğu saptanmıştır. Altlık sıcaklığına bakılmaksızın antimon katkı miktarının artmasıyla taşıyıcı yoğunluğunun artmasına rağmen Hall mobilitesinin azaldığı görülmüştür.

Martinez *et al.* (2005) senesindeki çalışmalarında, saydam iletken bir oksit olan  $\text{SnO}_2$  ince filmi ve ikili sisteme sahip  $\text{ZnO-SnO}_2$  ince filmi Spray Pyrolysis yöntemiyle

hazırlanmış ve filmlerin optik, yapısal ve elektriksel özelliklerine flor katkı konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır.

Kılınç (2006) tarafından yapılan çalışmada,  $Zn_{1-x}Fe_xS$  filmleri kimyasal püskürtme tekniği ile  $450^\circ\text{C}$  altlık sıcaklığında elde etmiştir. Farklı Fe konsantrasyonlarında elde edilen filmlerin yapısal ve optiksel özellikleri incelenmiştir.

Serin *et al.* (2006) tarafından yapılan çalışmada Spray Pyrolysis metodunu kullanarak hazırladıkları  $\text{SnO}_2$  ince filmlerinin elektrik, optik ve yapısal özellikleri araştırılmıştır. Filmler,  $300-500^\circ\text{C}$  arasında değişen altlık sıcaklıklarında üretilmiştir. X-ışını difraksiyon çalışmaları, kristalin büyüklüğünün ve tercihli büyüme düzleminin altlık sıcaklığına bağlı olduğunu göstermiştir. Kızılötesi ve görünür bölge spektroskopi çalışmalarıyla  $630\text{ cm}^{-1}$  civarında  $\text{SnO}_2$ 'nin esneme modu özelliğine ve güçlü bir titreşim bandına sahip olduğu gözlenmiş, görünür bölgede, optik iletimin altlık sıcaklığıyla %75-95 şeklinde artan sıcaklıkla birlikte arttığı tespit edilmiştir. Filmin en iyi iletim özelliği ve optik kalite sergilediği sıcaklığın  $400^\circ\text{C}$  olduğu sonucuna varılmıştır.

Zaouk *et al.* (2007) yılındaki çalışmalarına bakacak olursak; Elektrostatik Spray Pyrolysis (ESP) metodu ile Corning 7059 cam altlıklar üzerine elde edilen, farklı katkılama seviyelerinde büyütülen flor katkılı kalay dioksit ince filmlerinin yapısal ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Ayrıca flor katkılı kalay dioksit ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) ince filmler ısı yansıtıcılarında, ince güneş pillerinde ve elektrokromik aygıtlarda kullanılan en popüler camlardan biri olduğu ve çok ucuza mal olan ESP tekniğini kullanarak etkili iyi kaliteli  $\text{SnO}_2:\text{F}$  filmlerinin elde edildiği vurgulanmıştır.

Sankarasubramanian *et al.* (2007) yılında yapmış oldukları çalışmalarında  $\text{SnO}_2:\text{F}$  ince filmlerini sol-jel spin coating metoduyla elde etmişlerdir. Katkı konsantrasyonunu en iyi standartlarda belirlenmesi için F/Sn oranını %1'den %12,5'e kadar değiştirerek, elde edilen filmlerin yapısal ve optoelektronik özellikleri araştırılmıştır.  $\text{SnO}_2:\text{F}$  filmlerinin üzerinde F katkı konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir.

Mansur (2007) tarafından ise, spray pyrolysis yöntemi ile farklı altlık sıcaklığı ve farklı burun-altlık arası mesafelerinde kalay oksit ince filmleri büyütülmüş ve kalay oksit ince filmlerin elektriksel, yapısal ve optiksel özelliklerine altlık sıcaklığının ve nozzle-altlık arası mesafenin etki ettiği sonucuna varılmıştır.

Kırmızıgül (2008) tarafından, CdO ince filmler spray pyrolysis yöntemi ile büyütülerek bu filmlerin elektriksel, yapısal ve optik özelliklerini altlık sıcaklığına bağlı olarak incelenmiştir.

Kasar *et al.* (2008) yaptıkları çalışmada, diğer tüm parametreler sabit tutularak, kalay oksit filmleri püskürtme metoduyla 400-500°C arasında değişen altlık sıcaklıklarında cam altlıklar üzerine büyütülmüş ve altlık sıcaklığına bağlı olarak filmlerin yapısal elektriksel ve optiksel özellikleri araştırılmıştır. X-Ray Diffraction (XRD) örnekleri filmlerin polikristal ve tetragonal yapıda olduğu gözlenmiş olup, ayrıca latis parametreleri, tane ebatı, mikro zorlanma, dislokasyon yoğunluğu, optik geçirgenlik, film kalınlığı ve filmlerin elektriksel özellikleri incelenmiştir. Bu özelliklerin altlık sıcaklığına bağlı olduğu gözlenmiş ve en uygun altlık sıcaklığının 450°C olduğu belirtilmiştir. 450°C'de en düşük tabaka direnci (16,03  $\Omega/\text{cm}^2$ ) ve yüksek iletim (%86) elde edilmiştir.

Shaida and Riyad (2009) çalışmada SnO<sub>2</sub>:F ince filmlerini, SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O ön maddesini kullanarak Spray Pyrolysis metoduyla 360°C ve 480°C altlık sıcaklıklarında elde etmişlerdir. Bu çalışmada, farklı altlık sıcaklıklarına bağlı olarak elektriksel ve yapısal özellikler araştırılmıştır. I-V karaktersitiğiyle filmlerin iç direncinin sıcaklıkla %98 oranından %0,22  $\Omega.\text{cm}$  oranına düştüğü gözlemlenmiştir. X-ışını kırınım sonuçlarına göre yüksek altlık sıcaklıklarında daha iyi kristalleşmenin olduğu tespit edilmiş ve ayrıca artan altlık sıcaklığı ile birlikte tanecik büyüklüğünün de arttığı SEM'le doğrulanmıştır.

Moholkar *et al.* (2009) çalışmasında cam altlıklar üzerine katkısız ve flor katkılı nanokristal kalay oksit ince filmleri Spray Pyrolysis yöntemini kullanarak, oldukça

yüksek saydam iletkenliğini araştırılmıştır. Bazı parametreler sabit tutularak (altlık sıcaklığı, püskürtme oranı, gaz basıncı, toplam spray miktarı) değişen katkı konsantrasyonları için elde edilen özellikler belirlenmiştir. Elde ettikleri deneysel sonuçlara göre; katkısız filmlerde iletim %65 iken, ağırlıkça %20 F konsantrasyonu için iletimin %85,6 olarak arttığını, kristal boyutunun ise katkısız SnO<sub>2</sub> filmlerde 45 nm iken, ağırlıkça %20 F katkılı filmlerde 66 nm olduğunu ve katkılama ile minimum öz direnç değerinin  $3,8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  değerine ulaştığı sonucuna varmışlardır.

Ravichandran *et al.* (2009) tarafından yılında yapılan çalışmada; basit ve düşük maliyetli püskürtme tekniği kullanılarak büyütülen nanokristal bir yapıya sahip olan çift katkılı kalay dioksit filmlerinin güneş pili uygulamaları için uygunluğu araştırılmıştır. Yapısal çalışmalar, katkılanmamış filmlerin tanecik büyüklüğü 32 nm iken, çift katkılı filmlerde 71 nm'ye arttığını göstermiştir. AFM görüntüleriyle, filmlerin homojen ve aynı yapıda oldukları görülmüştür. Görünür bölgedeki geçirgenlik %76 iken yasak enerji aralığının 3,55 eV olduğu bulunmuştur. Tercihli yönelimin (200) düzlemi boyunca olduğu görülmüştür. Tercihli yönelimin şiddeti, çift katkılı filmler için daha yüksek olduğu bulunmuştur. Yüzey direnci (antimon %2 flor ise %40 seviyesinde katkılандığında) çift katkılı ince filmleri için minimum  $4,74 \Omega/\text{cm}^2$  olduğu tespit edilmiştir. Bu değer Spray Pyrolysis tekniği ile elde edilen çift katkılı kalay oksit ince filmler için pek çok araştırmacı tarafından şimdiye kadar rapor edilenlerden daha küçük olduğu bu çalışmada belirtilmiştir. Geniş optik bant aralığı, iyi görünür bölge saydamlığı ve kızıl ötesi bölge ışınlarını büyük oranda yansıtma kapasitesine sahip oluşu çift katkılanmış bu filmleri düşük maliyetli saydam iletken güneş pili tabakaları için arzu edilen bir aday olduğu belirtilmiştir. SEM görüntülerinden çift katkılı kalay oksit filmlerinin homojen ve iğne şekilli tanelerden oluştuğu gözlenmiştir. Filmlerin kalınlığı, tane ebatı, birim hacimdeki tane sayısı, dislokasyon yoğunluğu gibi nicelikleri de hesaplanmıştır. Öz direnç, tabaka direnci, mobilite, taşıyıcı konsantrasyonu, kalite faktörü, görünür bölgede geçirgenlik, infrared bölgede yansıtma değerleri belirlenmiş ve çift katkılamanın filmlerin istenen özelliklerinde artış meydana getirdiği gözlenmiştir.

Babar *et al.* (2010) tarihli çalışmalarında, Spray Pyrolysis metoduyla SnO<sub>2</sub> ve Sb:SnO<sub>2</sub> filmleri farklı Sb konsantrasyonunda elde etmişlerdir. Filmlerin (211) ve (112) düzlemleri boyunca tercihli yönelime sahip bir polikristal oldukları tespit edilmiştir. Ağırlıkça %2 oranında Sb katkılı filmlerde en küçük öz direnç  $1.22 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ , taşıyıcı yoğunluğu  $5.19 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  ve mobilite  $9,83 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  değerleri elde edilmiştir.

Memarin *et al.* (2010) yılında yaptıkları çalışmada da flor katkılı ince filmler flor katkısı %0-30 arasında değiştirerek cam altlıklar üzerine spray pyrolysis yöntemiyle büyütülmüştür. Ağırlıkça %25 katkılı filmlerde (101) düzlemi boyunca çok güçlü yönelim gösterdiği ve ağırlıkça %30 flor katkılılar da ise en düşük yüzey direnci elde ettiklerini rapor etmişlerdir.

Kim and Riu (2011) yılında yaptıkları çalışmada flor katkılı kalay oksit filmler spray pyrolysis yöntemiyle aluminaborsilika cam altlık üzerine büyütürken detaylı bir şekilde, elektriksel öz direnç ve optiksel geçirgenlikle yakından ilişkili olan kristal yönelimi incelemişlerdir. Ayrıca kristal yönelimin çeşitli ön madde kaynakları, gaz akış oranı ve büyüme sıcaklığı ile kontrol edilebilir olduğuna dikkat çekmişlerdir.

Zhang *et al.* (2011)'nin yaptıkları çalışmada flor katkılı kalay oksit filmlerde oksijen boşluklarının rolü incelenmiştir. FTO filmler, spray yöntemi kullanılarak SnCl<sub>2</sub> ve SnCl<sub>4</sub> ön maddeleri ile hazırlanmıştır. FTIR spektrumunda oksijen boşluklarının titreşim özelliği tanımlanmış ve FTO filmlerde oksijen boşlukları donör olarak hareket ettikleri gösterilmiştir.

Tatar and Düzgün (2012)'de yayımlanan makalelerinde de FTO filmler spray yöntemiyle farklı flor konsantrasyonlarında büyütülerek yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri incelenmiştir.

Turgut *et al.* (2012)'de yaptıkları çalışmada ise farklı konsantrasyonlardaki antimon katkılı kalay oksit filmler spray yöntemiyle büyütülerek elektriksel, yapısal ve optiksel özelliklerine antimon katkısının etkisi araştırılmıştır.

Turgut vd (2012) tarafından yapılan başka bir çalışmada Spray pyrolysis yöntemi ile burun-altlık arasındaki mesafe değiştirilerek kalay oksit filmler büyütülmüştür. Filmlerin yapısal ve optiksel özelliklerine burun ile altlık arasındaki mesafenin etkisini araştırılmıştır.

Koçyiğit *et al.* (2012) yaptıkları çalışmada ise spin coating metoduyla çift katkılı kalay oksit ince filmler başarı ile büyütülerek; optiksel ve yapısal özellikleri araştırmışlardır.

Koçyiğit *et al.* (2013) yaptıkları başka bir çalışmada spray pyrolysis metodu kullanarak optik cam altlıklar üzerine büyütükleri Sb ve F katkılı kalay oksit filmler üzerine altlık-burun mesafesinin optiksel, yapısal ve elektriksel özelliklere etkisini araştırmışlardır.

Tatar *et al.* (2013) yılında yaptıkları çalışmada spray pyrolysis metodu kullanılarak cam altlıklar üzerine büyütülen SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>:F ve SnO<sub>2</sub>:Sb filmlerin bazı fiziksel özellikleri karşılaştırılmıştır.

Elektrostatik Spray Pyrolysis metodu ile SnO<sub>2</sub> ince filmlerin fiziksel özellikleri hazırlanan farklı çözeltilere göre incelenmiştir. İletken altlık olarak ITO'lar kullanılmıştır. SEM çalışmaları ile filmlerin farklı yüzey morfolojilere sahip olduğu gözlemlenmiştir. Düşük viskoziteye sahip olan çözeltiler ile elde edilen filmlerin pürüzlülüğünün yüksek olduğu AFM çalışmaları ile ortaya konmuştur (Joshi *et al.* 2013).

Esnek saydam elektrotlarda kullanılmak üzere spray metoduyla polimer altlık üzerine flor katkılı SnO<sub>2</sub> ince filmler büyütülerek, altlık sıcaklığının ve film kalınlığının fonksiyonu olarak film özellikleri incelenmiştir. SEM görüntülerinden artan sıcaklık ile tanecik büyüklüklerinin ve pürüzlülüğünün arttığı gözlemlenmiştir. Film kalınlığı arttıkça filmlerin tercihli yönelimin şiddeti artmış ve yapısal olarak değişimlerde görülmüştür. Optik cam üzerine büyütülen filmler ile organik altlık üzerine büyütülen FTO filmler arasındaki tercihli yönelimin şiddetleri arasındaki fark, altlıkların yapısal değişimine bağlanmıştır (Muthukumar *et al.* 2013).

Farklı oranlarda F katkısı ile elde edilen SnO<sub>2</sub>:F filmlerinin fiziksel özellikleri ile ilgili karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen filmlerin (110) terchi yönelimli polikristal filmlerden oluştuğu görülmüştür. Filmlerin tanecik büyüklüğünün artan flor katkıyla ile arttığı ancak belli bir değerden sonra azaldığı görülmüştür. AFM çalışmaları ile filmlerin pürüzlülüğünün gittikçe azaldığı ve tanecik büyüklüğünün 100 nm'den küçük olduğu görülmüştür (Yousif and Abass 2013).

Güneş pillerinin verimini artırabilmek için saydam iletken SnO<sub>2</sub>:F ince filmlerin özellikleri incelenmiştir. Kimyasal buhar depolama ile üretilen FTO ince filmlerin kalınlıkları artan akış oranı ile artmış ve tanecik büyüklüğünün büyümesiyle sonuçlanmıştır. AFM analizlerinden filmlerin yüzey pürüzlülüklerinin arttığı görülmüş ve buna bağlı olarak absorbe edilen ışık miktarının da arttığı vurgulanmıştır (Gao *et al.* 2013).

Elektrik alan altında spray pyrolysis ile büyütülen flor katkılı kalay oksit ince filmlerin yapısal, elektriksel, optiksel ve morfolojik özelliklerinin iyileştirildiği gözlemlenmiştir. Elektrik alan altında büyütülen ince filmlerin mikroyapılarının değiştiği XRD ve SEM ile onaylanmıştır. Elektrik alan uygulandığında küçük spray damlacıkları oluştuğu ve hızlı buharlaşmanın meydana geldiği görülmüştür. Filmlerin yüzey morfolojileri ve mikroyapıları elektrik alan ile diğer spray parametreleri değiştirmeksizin kontrol edilebileceği görülmüştür (Kumar *et al.* 2014).

Bu çalışmada, spray pyrolysis yöntemi ile farklı altlık sıcaklıklarında elde edilen SnO<sub>2</sub> ve SnO<sub>2</sub>:F ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel özellikleri ve bu özellikler üzerine altlık sıcaklığı ile flor katkısının etkisi araştırılmıştır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Yarıiletkenler

Yarıiletkenler, katıların en ilginç ve önemli sınıfını oluşturur. Bunlar, metallere göre yalıtkanlara uzanan bölgeyi kapsayan geniş uygulama alanlarına sahiptirler. İyi iletkenlerde yüksek yük taşıyıcı yoğunluğu varken yalıtkanlarda yük taşıyıcı yoğunluğu hemen hemen sıfırdır. Yarıiletkenlerde ise yük taşıyıcı yoğunlukları iletkenlerle yalıtkanlar arasında olup, sıcaklığa bağlı olarak değişir. Normal durumda yalıtkan olan maddeler ısı, ışık, manyetik etki veya elektriksel gerilim gibi dış etkiler uygulandığında bir miktar değerlik elektronlarını serbest hale geçirerek iletken duruma gelirler. Uygulanan bu dış etki veya etkiler ortadan kaldırıldığında ise yalıtkan duruma geri dönerler. Yarıiletken maddelerin saf ve kusursuz kristalleri, mutlak sıfır sıcaklığında, yalıtkandır. En iyi bilinen yarıiletkenler periyodik cetvelin IV. grubunda bulunan Si ve Ge'dur ve bu yarıiletkenler tek cins atomdan oluştuğu için elementel yarıiletkenler olarak adlandırılır. SnO<sub>2</sub>, ZnO, ZnSe, ZnS, CdO ve CdSe gibi yarıiletkenlere ise bileşik yarıiletkenler olarak adlandırılır. Yarıiletkenin elektron verici (donör) atomlarla katkılanması n-tipi yarı iletkeni, elektron alıcı (akseptör) atomlarla katkılanması ise p tipi yarıiletkeni oluşturur. Yarıiletkenler uygun katkı maddeleri ile katkıldığında elektriksel, optiksel ve yapısal özellikleri büyük ölçüde değişim göstermektedir. Yarıiletkenler oda sıcaklığında 10<sup>-2</sup> den 10<sup>9</sup> ohm-cm ye kadar ve sıcaklıkla hızlı değişen elektrik özdirençleriyle sınıflandırılırlar. Yarıiletken maddelerden yapılan aygıtlar arasında transistör, anahtar, diyod, fotovoltaik pil, detektör, termistör ve daha birçok aygıt sayabiliriz. Bu aygıtlar devre elemanı olarak tek başlarına kullanılabilir yada entegre devrelerin bir parçası olabilirler (Kittel 1996).

#### 2.1.1. Saf (Asal) yarıiletkenler

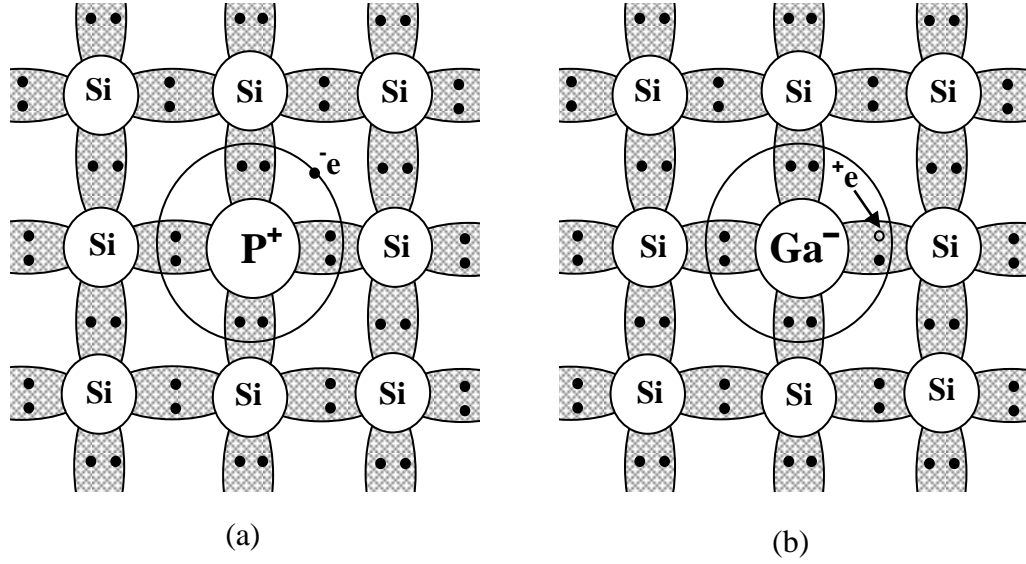
Asal yarıiletkenler olarak da bilinen saf yarı iletkenler içinde safsızlık atomu barındırmayan yarıiletkenlerdir. Sonsuz saflıkta ve örgü yapısı mükemmel bir kristal

hazırlamak imkânsızdır. Bununla beraber bu ideale oldukça yaklaşılabilir ve normal deney şartları altında asal yarıiletken özelliği gösteren malzeme elde edilebilir. Asal bir yarıiletkende iletkenlik bandında bulunan elektronların sayısı ile bunların valans bandında bıraktıkları boşlukların sayısı birbirine eşittir. Böyle bir malzemede mutlak sıfırda ( $T=0$  K) valans bandı elektronlarla tam olarak dolu olup ve iletim bandında serbest elektronlar bulunmamaktadır. Sıcaklık arttıkça kırılmış valans bağlarının sayısı artar ve bu nedenle serbest elektronların ve boşlukların konsantrasyonu artar. Kristal dışarıdan tatbik edilen bir elektrik alanı tesiri altında ‘boşluklar’ alan yönünde, elektronlar zıt yönde ilerlerler; fakat her iki akım taşıyıcı da elektrik alan doğrultusunda bir akım meydana getirirler. Asal yarıiletken bir malzeme hiçbir zaman sonsuz saflıkta olmayacağı için her sıcaklıkta asal bir yarıiletken gibi davranmaz.

### 2.1.2. Katkılı yarıiletkenler

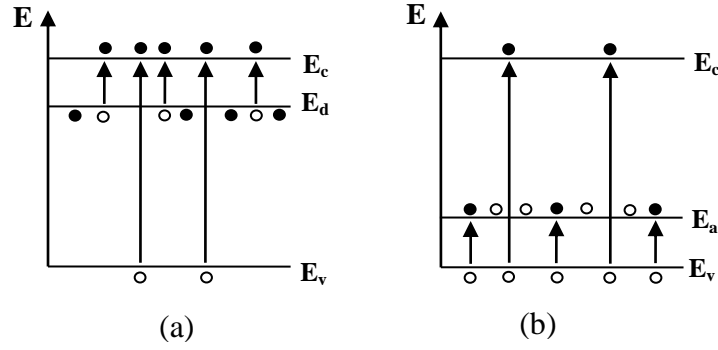
Genel olarak kimya bakımından saf olup bant yapısı itibariyle yarıiletken olan malzemeler asal yarıiletken olarak tanımlanır. Bazı yabancı maddeler konsantrasyonu çok az olsa bile, saf yarıiletkenlerin elektriksel özelliklerini çok büyük ölçüde değiştirebilirler. Asal yarıiletkenlerden bu çeşit yarıiletkenleri ayırmak üzere bunlara katkılı yarıiletken adı verilir. Alçak sıcaklıklarda valans bandından iletkenlik bandına geçen elektronların sayısı, kristaldeki yabancı atomların temin ettikleri elektronların sayısından azdır. Bu sebeple kristal daha ziyade katkılı bir yarıiletken özelliği gösterir. Yarıiletkenlerin çoğunda oda sıcaklığındaki iletkenlik, katkı atomlarının etkisiyle değişir. Katkılı yarıiletkenlerin oluşumu iki örnek yapı ile izah edilebilir. İlk olarak, fosfor, arsenik veya antimon gibi beş değerlikli bir atom, saf yarıiletkenler olan silisyum veya germanyum kristalinde normal atomların yerleştiği örgü noktalarından birine yerleşirse; bu yabancı atom en yakın komşuları olan dört atomla kovalent bağ oluşturduktan sonra geriye bir değerlik elektronu kalır. Yani, katkı atomunun beşinci değerlik elektronu atoma zayıf bağla bağlı olup, küçük bir enerji ile serbest hale geçer ve iletim elektronu olarak kristalin içinde serbestçe hareket edebilir hale gelir. Bu durumda Şekil 2.1. (a) daki fosfor (P) bir elektron kaybettiği için artı yüklü hale gelir. Bu yüzden; o, serbest elektron yakalama eğilimindedir fakat çekim kuvveti çok zayıftır

ve birçok durumda elektron yakalamaya yeterli değildir. Yarıiletkene bir elektron verebilen katkı (safsızlık) atomuna verici (donör) denir (Dikici 2012).



**Şekil 2.1.** Silisyumdaki (a) donör ve (b) akseptör tipli katkı atomunun şematik görünümü (Asıl 2010).

İletkenliği donör katkısıyla karakterize olunan yarıiletkene elektron veya  $n$ -tipi yarıiletken denir.  $n$ -tipi yarıiletkenlerde çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlar ve azınlık yük taşıyıcıları boşluklardır. Donör tipli katkı, yarıiletkenin yasak bandının içinde izin verilmiş enerji düzeyinin oluşmasına yol açar (Şekil 2.2a). Vericinin enerji seviyesi, yasak enerji bölgesinde, iletim bandının hemen altında bulunur. Bu seviye, iletim bandına oldukça yakın bir konumda bulunduğu için, bütün vericiler oda sıcaklığında iyonlaşırlar, yani, onların beşinci elektronları iletim elektronu haline geçecek şekilde uyarılır. Zira donör tipli fosfor atomunun iyonlaşma enerjisi ( $\Delta E_d$ ) yarıiletkenin ana silisyum atomları arası kovalent bağların kopma enerjisinden ( $E_g$ ) çok küçüktür (Caferov 1998).

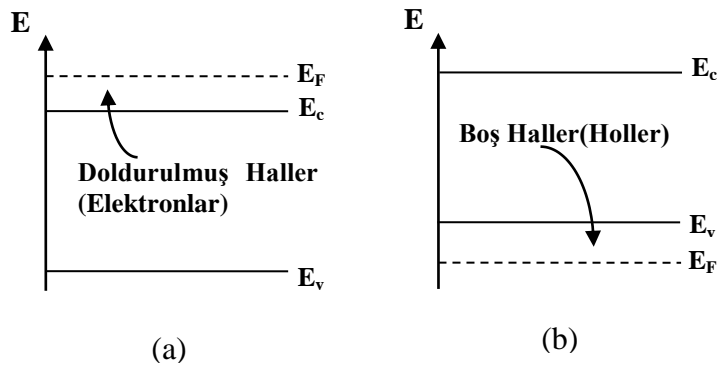


**Şekil 2.2.** (a) Donor ve (b) akseptör tipli yarıiletkenlerin bant diyagramları (Asıl 2010)

İkinci olarak, safsızlık atomunun uygun seçimi ile yarıiletkenlerde elektron fazlalığı yerine elektron eksikliği, yani, boşluklar oluşturulur. Germanyum veya silisyum yarıiletkenine; B, Al, Ga veya In gibi üç değerlikli elementler ana yarıiletkenin örgü noktalarına yerleşirler. Örnek olarak, daha önce silisyum tarafında işgal edilmiş olan bir örgü noktasına galyum (Ga) atomunun geçtiğini düşünelim. Galyum üç değerlikli olduğu için; onu çevreleyen dört silisyum atomu ile yapacağı dört kovalent bağdan birinde bir elektron eksik kalır (Şekil 2.1(b)). Bu eksiklik ise bir başka bağdan ayrılan bir elektron tarafından tamamlanır. Böylece elektron ayrıldığı yerde bir boşluk bırakır. Oluşan boşluk kristal içinde serbestçe hareket edebilir durumdadır. Sonuç olarak; Si yarıiletkenine üç değerlikli Ga atomunun uygun oranlarda katılmasıyla, yarıiletkendeki boşluk yoğunluğu istenen seviyeye çıkarılabilir. Üç değerlikli katkı atomu tetrahedral bağı tamamlayabilmek için bir elektron almak zorunda olduğundan, bu atoma alıcı (akseptör) denir ve iletkenliği akseptör tipli katkıyla belirlenen yarıiletken, boşluk veya *p*-tipi yarıiletken olarak tanımlanır. *p*-tipi yarıiletkende çoğunluk yük taşıyıcıları boşluklardır ve azınlık yük taşıyıcıları elektronlardır. Akseptör tipli katkı, yarıiletkenin yasak bandının içinde (valans bandının biraz üstünde) enerji düzeyi ( $E_a$ ) oluşturur (Şekil 2.2(b)). Alıcının enerji seviyesi, alıcı tarafından bir boşluk yakalanabilmesi için gerekli enerjiye eşittir. Alıcı iyonlaştığında, yani, bir elektron değerlik bandından boşluğun bulunduğu yeri dolduracak şekilde uyarıldığında; boşluk değerlik bandının tepesine düşer ve serbest bir taşıyıcı haline gelir. Alıcıda elektriksel iletkenlik boşluk tarafından kontrol edildiğinden, artı işaretli yük akışı ortaya çıkar (Dikici 2012).

### 2.1.2.a. Dejenere ve dejenere olmayan yarıiletkenler

Bir yarıiletkene kirlilik atomları ilave ederken, ilave edilen kirlilik atomlarının konsantrasyonu ev sahibi veya yarıiletken atomlarının yoğunluğu ile karşılaştırıldığında çok küçüktür. Bu küçük sayıdaki kirlilik atomları, bir n- tipi maddede donör elektronları arasında etkileşmenin olamayacağı kadar yeterince birbirinden uzaktadırlar. Kirlilik atomları n-tipi maddede ayırık ve etkileşmeyen donör enerji halleri ve p-tipi maddede ayırık ve etkileşmeyen akseptör halleri oluşturur. Bu tip yarı iletkenler dejenere olmayan yarıiletkenlerdir. Eğer kirlilik konsantrasyonu artarsa, kirlilik atomları arasındaki mesafe azalır ve donör elektronları birbirleriyle etkileşmeye başlayacağı bir noktaya ulaşır. Bu etkileşme oluştuğu zaman, bir tek ayırık olan donör enerji seviyesi yarılarak bir enerji bandına dönüşecektir. Donör konsantrasyonu daha da artırıldığında, donör hallerinin bandı genişler ve iletkenlik bandının tabanı ile üst üste binebilir. Bu üst üste binme, donör konsantrasyonu hallerinin etkin yoğunluğu ile karşılaştırılabilir olduğu zaman oluşur. İletkenlik bandındaki elektronların konsantrasyonu, hallerinin yoğunluğunu aştığı zaman Fermi enerjisi iletkenlik bandı içine kayar. Bu tip yarıiletkene dejenere n-tipi yarıiletken adı verilir. Benzer olarak, bir p-tipi yarıiletkende akseptör katkı konsantrasyonu arttığında, ayırık akseptör enerji halleri enerji bantlarına yarılar ve valans bandının tepesi ile üst üste binebilir. Fermi enerjisi, hallerin konsantrasyonu, hallerin yoğunluğunu aştığında valans bandı içine kayar. Bu tip yarıiletken dejenere p-tipi yarıiletken olarak adlandırılır.

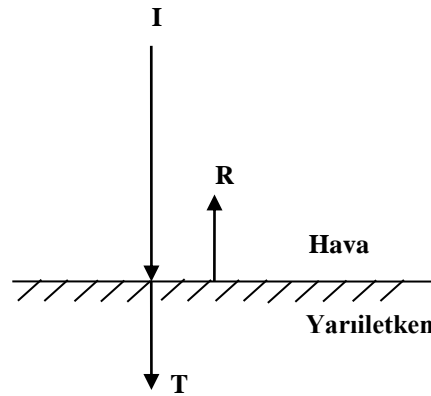


Şekil 2.3. Dejenere (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenlerin enerji bant diyagramı

Dejenere yarıiletkenlerin enerji-bant diyagramları Şekil 2.3 (a) ve (b) de gösterilmiştir.  $E_F$  nin altındaki enerji hallerinin çoğu elektronlarla doldurulmuştur ve  $E_F$  nin üzerindeki enerji hallerinin çoğu boştur. Dejenere n-tipi yarıiletkende  $E_F$  ve  $E_c$  arasındaki hallerin çoğu elektronlarla doldurulmuştur, böylece iletkenlik bandındaki elektron konsantrasyonu çok büyüktür. Benzer olarak dejenere p-tipi yarıiletkende de,  $E_v$  ve  $E_F$  arasındaki enerji hallerinin çoğu boştur, böylece valans bandındaki hol konsantrasyonu çok büyüktür (Sağlam ve Ateş 2007).

### 2.1.3. Yarıiletkenlerde bant geçişleri

Bir yarıiletken üzerine gelen tek renkli bir ışınım (I) Şekil 2.4'deki gibi bir yarıiletken üzerine normal olarak gelsin. Gelen ışınımın (R) kadarı geriye yansır, geri kalanı (T) ise yarıiletken içine girer. Yarıiletken içine giren ışınım, eğer ışınım enerjisi  $h\nu > E_g$  ise, elektron-deşik çiftleri oluşturarak yarıiletken tarafından soğurulur. Eğer  $h\nu < E_g$  ise ışınım enerjisini yarıiletken atomlarına aktararak yarıiletkenin ısınmasına neden olarak yok olur.



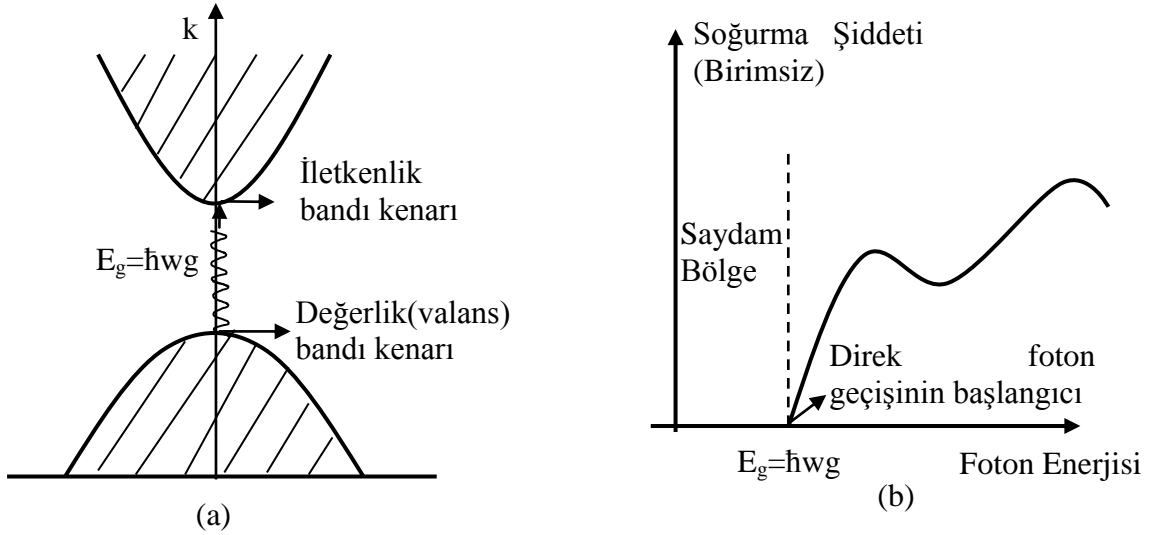
**Şekil 2.4.** Bir yarıiletken üzerine gelen tek renkli bir ışınım (Gümüş 1998).

Yarıiletkenler, morötesi, görünür bölge veya kızılötesine yakın spektrum bölgelerinde temel soğurma sınırına sahiptirler. Soğurma sınırının nedeni, malzemenin temel bant aralıklarında optik geçişlerin olmasıdır. Bantlar arası soğurma, katı bir maddenin bantları arasında elektronların optik geçiş yaparak uyarılmasıdır. Bu işlemin tersine,

yani elektronların uyarılma durum bantlarından foton salarak geri gelmesi işlemine ise bantlar arası ışıma denir. Bantlar arası geçiş bütün katılarda gözlenir. Bir malzemenin soğurma spektrumu, o malzemenin bant yapısı ve geçiş durumlarındaki yoğunlukla ilgilidir (Asıl 2010).

### 2.1.3.a. Direkt (Doğrudan) bant geçişi

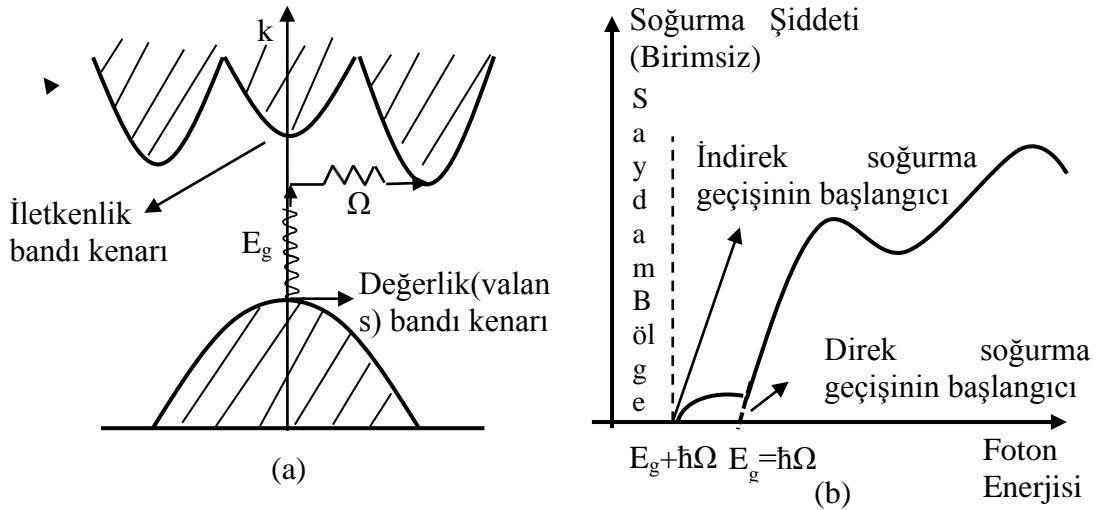
Direkt bant yapılı yarıiletkenlerde iletkenlik bant kenarının en alt noktası ile değerlik bandının üst kenarı enerji-momentum uzayında  $k=0$  değerinde bulunmaktadır (Öztürk 2003). Direkt bant geçişinde değerlik bandında bulunan bir elektron, yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya bu değerden daha büyük olan bir fotonu ( $h\nu \geq E_g$ ) soğurarak iletkenlik bandına geçer. Bu geçiş sonrasında değerlik bantta bir delik meydana gelir. Geçiş sırasında elektronlar dalga vektörlerini değiştirmezler ve  $k=0$ 'da momentumu korunur. Bu durumda, bu geçiş için Şekil 2.5'de de temsili olarak gösterilen momentum ve enerji korunur.



**Şekil 2.5.** (a) Yarıiletkenlerde direkt soğurma olayı (b) direkt foton geçişinin başlangıcı (Gezici 1992)

### 2.1.3.b. İndirekt (Dolaylı) bant geçişi

İndirekt bant geçişlerinde iletim bandının minimumu ile değerlik bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı  $k$  değerine sahip olmadığından ( $\Delta k \neq 0$ ), elektron, değerlik bandının üst sınırından iletim bandının alt sınırına doğrudan (direkt) geçiş yapamaz. Değerlik bandından iletim bandına bir elektronun momentumunu koruyarak geçiş yapabilmesi için bir fotonun soğrulması ve ardından da bir fononun salınması veya saçılması gerekir. Şekil 2.6 ile bu durum temsili olarak gösterilmektedir. Foton, elektronun iletim bandına geçebilmesi için yarıiletkenin yasak enerji aralığı değeri kadar ya da bu değerden daha büyük olan gerekli enerjiyi sağlarken, fonon bu geçişte momentum korunumu için gerekli momentumu sağlar. Fonon enerjisi genellikle  $E_g$  bant aralığından çok küçüktür. Çok büyük dalga vektörlü bir fonon bile kristal momentumu kaynağı olabilir, çünkü buna karşılık gelen enerjiler ( $\sim 0.01$  ile  $0.03$  eV) olup enerji aralığına kıyasla küçüktür. Sıcaklık yeterince yüksekse, gerekli foton kristalin ısısal çalkantısı ile zaten uyarılmış olur. Ayrıca foton soğrulması ile aynı anda bir de fonon soğrulabilir (Kittel 1996).



**Şekil 2.6.** (a) Yarıiletkenlerde dolaylı geçiş (b) dolaylı geçiş için eşik enerjisi (Gezici 1992)

## 2.2. Kristal Yapı ve Birim Hücreler

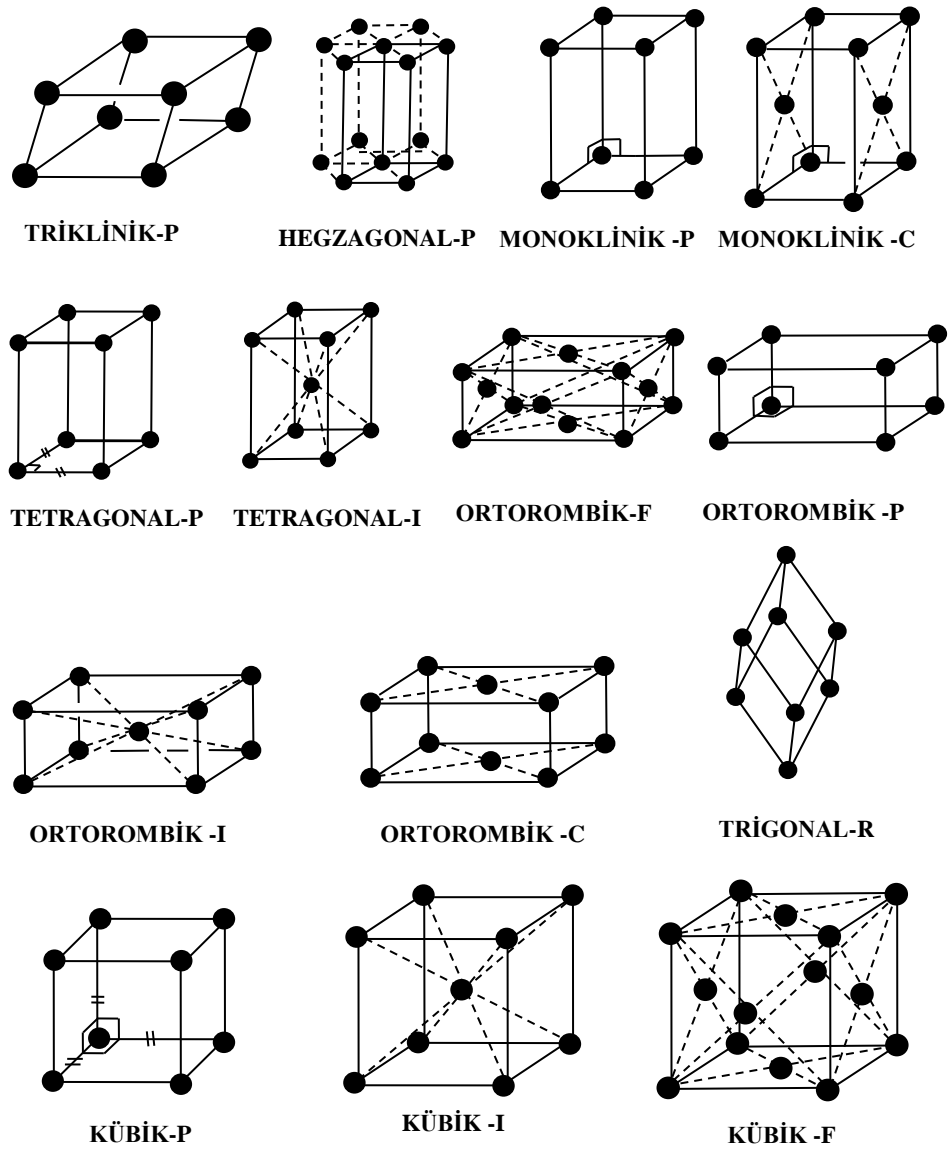
Atomların dizilme şekillerine bağlı olarak, malzemelerin özellikleri ve mikro yapıları değişmektedir. Atomların diziliş şekilleri amorf, moleküler ve kristal yapı olmak üzere üç grupta incelenir. Atomlar düzensiz bir şekilde dizilmişlerse böyle bir yapıya amorf yapı (düzensiz yapı) adı verilir. Gazlar, sıvılar ve katı maddelerden cam, amorf yapı maddelerdir. Kuvvetli bağlarla bağlanmış atomlardan oluşan moleküller, birbirleri ile zayıf bağlarla bağlanarak bir arada bulunuyorsa bu tür yapılara da moleküler yapı denir. Moleküler yapı malzemelerde, molekül içerisinde düzenli bir diziliş söz konusu iken moleküller arası rastgele bir dizilişe sahiptir. Atomların üç boyutlu olarak belirli bir geometrik düzene göre dizilmeleri sonucu meydana gelen yapıya kristal yapı veya kristal kafesi denir. Bütün metaller, çoğu seramik malzemeler ve bazı polimerler kristal yapıya sahiptirler (Uzun vd 2003). Birbirinin aynı olan atomik veya moleküler yapı taşlarının uzayda periyodik ve muntazam olarak tekrarlanmaları ile elde edilen yapılara kristal denir. Bu tanıma uygun bir kristale mükemmel kristal denir. Tabiatta bulunabilen veya laboratuarlarda yapılabilen kristallerin hiç biri mükemmel olmamakla beraber, göz önüne alınan fiziksel özellik bakımından bazı hallerde kristalleri mükemmel kabul etmek mümkün olur (Düzgün 2009). Polikristal ise farklı yönelimli kristal yapılarının bir araya gelmesi ile polikristal yapı oluşur.

Kristalin geometrisini açıklamak ve onu hakiki durumuna indirmek için kristali basitleştirmeye zorlarız. Atomlar çıkarılır ve geride bir örgü adı da verilen matematiksel noktaların sadece bir iskeleti bırakılır. Her bir nokta hakiki atomlardan bir kaç yüzlük gruplardan herhangi birine tekabül eder. Örgü (latis, şebeke) ise aynı yönelimde aynı görünüme sahip noktalar topluluğuna denir. Her örgü noktasında bulunan atom grubuna ise baz denir. Uzay örgüsü ile baz'ın bileşimi kristal yapısını verir. Yedi çeşit kristal yapısı vardır. Bunlar; Triklinik, Monoklinik, Ortorombik, Tetragonal, Trigonal, Hexzagonal ve Kübik yapılarıdır. Çizelge 2.1.de her bir yapının özellikleri verilmektedir (Düzgün 2009).

**Çizelge 2.1.** Yedi Kristal Örgü ve Parametreler arasındaki ilişki

<b><u>Kristal Birim Hücre</u></b>	<b><u>Kenar ve açıların ilişkisi</u></b>	<b><u>Bravais Hücreleri</u></b>
<b>Kübik</b>	$a=b=c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	F,I,P
<b>Rombohedral (trigonal)</b>	$a=b=c; 90^\circ \neq \alpha=\beta=\gamma < 120^\circ$	P
<b>Tetragonal</b>	$a=b \neq c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P,I
<b>Hegzagonal</b>	$a=b \neq c; \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	P
<b>Ortorombik</b>	$a \neq b \neq c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	C,F,I,P
<b>Monoklinik</b>	$a \neq b \neq c; \alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	C,P
<b>Triklinik</b>	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	P

3 boyutta ise aşağıdaki Şekil 2.7’de gösterilen 14 Bravais Kristal Örgüsü vardır;



Şekil 2.7. 14 Bravais Örgüleri (Düzgün 2009)

### 2.3. Saydam İletken Oksitler

Saydam iletken oksitler (TCO) elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde yüksek optiksel geçirgenliği ve düşük elektriksel özdirencin karışımı olan oksit materyallerin bir üyesidir. TCO'ların sayısı oldukça fazladır, en yaygın bilinenlerden bazıları  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ve  $\text{CdO}$  gibi ikili sistemlerdir. Üçlü ve daha kompleks TCO materyallerinin geniş bir çeşiti geliştirilmekte ve devam eden çalışmalar daha fazla

bulunan n-tipi materyallerden ziyade, p-tipi iletken TCO'ları bulmak için yapılmaktadır. İkili TCO'ların çoğu oksijen boşlukları gibi içsel kusurlardan dolayı yüksek iletkenliğe sahiptirler. Bu ayrıca geniş bant aralıklı bir yarıiletken olarak SnO<sub>2</sub> için özel bir durumdur. Onun stokiyometrik formu iyi bir yalıtkan iken, stokiyometrik olmayan formu (özellikle oksijen kusurları varsa) onu iyi bir iletken yapmaktadır. Bazı araştırmacılar SnO<sub>2</sub>'nin arakesitinde kalay ve oksijen boşluklarının formasyon enerjisinin çok düşük olduğunu göstermiş ve bundan dolayı kolayca oluşan bu kusurlar saf fakat sitokiyometrik olmayan SnO<sub>2</sub>'nin yüksek iletkenliğinin sık sık gözlemlendiğini açıklamışlardır. Kalay oksit, tercihen +2 ya da +4 oksidasyon durumuna ulaşan kalay ile çift değerliliğe sahip kalay ayrıcalıklı olarak oldukça özeldir. Bu çift değerlik yüzey oksijen değişimini kolaylaştırır. Numune bileşiminin değişimi oldukça değerli materyallerin diğer oksitleri için incelenir. Örneğin farklı bileşimleri ile demir oksit ve vandyum oksitte çalışmalar hazırlanabilir. Bu yüzden yüzey kompozisyon değişimleri birçok metal oksitler için genel bir plandır. Bu materyallerin bütün uygulamalarında yük taşıyıcı konsantrasyonu ve bundan dolayı iletkenlik dış katkılanmalarla daha da fazla artmaktadır. SnO<sub>2</sub>'nin durumunda yaygın olarak bir anyon katkısı olarak flor ve bir katyon katkısı olarak antimondur. Bu katkılar önemli ölçüde SnO<sub>2</sub>'nin iletkenliğini artırmasına rağmen katkılı ZnO ile ya da indiyum kalay oksit (ITO) ile ulaşılan düşük iletkenlik değerine ulaşamamıştır. TCO lar görünür bölgede geçirgen olmalarına rağmen kızılötesi ışık için oldukça yüksek yansıtıcılardır. TCO ların optiksel geçirgenliği ile yüksek elektriksel iletkenliğin bir arada olması bu materyallerin bant yapısının birkaç özelliğinin bir arada bulunmasından dolayıdır. Sadeleştirilmiş formda bunları özetlersek;

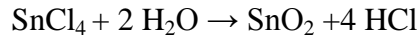
- 1- TCO larda görünür bölgede bant arası geçişleri engelleyen geniş optiksel bir bant aralığı mevcuttur.
- 2- İçsel var olan katkılar (oksijen boşlukları) ya da saf olmayan dış katkılar iletkenlik bandına elektron verirler.
- 3- İletkenlik bandındaki geniş iç aralık görünür bölgede fotonların iletkenlik bandının arasındaki absorpsiyonunu engeller.

Saydam iletken oksitlerin elektronik ve kimyasal özelliklerin yaygın çeşitliliği, onları temel araştırmalar ve teknolojik uygulamalar için oldukça heyecan verici bir materyal yapmaktadır.

#### 2.4. Kalay Oksit (SnO<sub>2</sub>)

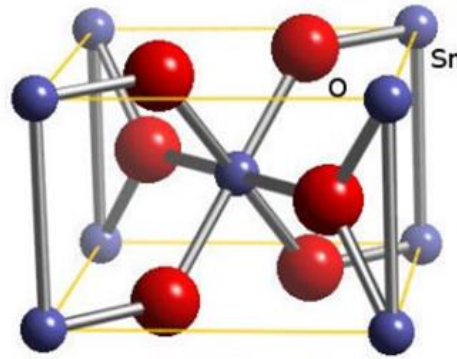
Kalay dioksit, formülü SnO<sub>2</sub> olan inorganik bir bileşiktir. Kalay dioksit yüksek kimyasal ve mekanik dayanıklılığa sahip saydam yarıiletken bir materyaldir. Kalay elementi ile oksijen elementinin birleşmesi sonucu SnO<sub>2</sub> oluşur. Kalay oksit büyük mobilite, yüksek donör konsantrasyonu ve geniş enerji aralığına sahip (E<sub>g</sub>=3,6 eV) bir materyaldir. Kalay dioksit SnCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O ve SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O gibi ön maddelerden elde edilir. Sulu kalay oksit molekülünü elde etmek için bir yol SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O+HCl çözeltisi oluşturmaktır. Burada SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, HSnCl<sub>3</sub> oluşturmak için HCl ile tepkimeye girer. Burada nötral HSnCl<sub>3</sub> molekülü oldukça aktif olmakla beraber hızlı bir şekilde tepkimeye girebilmektedir. Püskürtme sıcaklığında HSnCl<sub>3</sub> termal olarak sulu SnO<sub>2</sub> molekülü şeklinde ayrışarak oluşur.

Başka bir örnek de, aşağıdaki gibi SnCl<sub>4</sub> ön maddesinin tersinir endotermik reaksiyonundan SnO<sub>2</sub> oluşur.



Metal oksit ailesinin bir üyesi olan kalay dioksit geniş bant aralıklı rutil ya da kastirit ismiyle bilinen atomların tetragonal bir kristal yapıda dizilmeye sahiptir. Bu kristal yapı kalay ve oksijen atomlarını içerir ve n tipi bant aralıklı bir yarıiletkendir. Stokiyometrik SnO<sub>2</sub> filmler oda sıcaklığında yalıtkan olarak davranabilirler. Fakat stokiyometrik yapıda olmayan kalay oksit, kafes yapısının mükemmel olmayışı ve oksijen boşluklarından dolayı iletkenlik özelliğine sahiptir. Oksijen boşlukları SnO<sub>2</sub>'yi iletken yapmaktadır. Kalay oksit oksijen eksikliğinde, oksijen boşlukları donörler olarak hareket ederler ve serbest yük taşıyıcıları oluştururlar. Latis parametreleri a=b=4,737 Å (tetragonal rutil yapılarında a=b≠c), c=3,186 Å'dur. Birim hücrede 300 K'deki atomların

kısmi koordinatları, kalay atomu için  $(0, 0, 0)$  ve  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 'dir. Oksijen atomu için ise  $\sim(u, u, 0)$  ve  $(\frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2})$ 'dir. Birim hücrenin geri kalan atomları bu kısmi koordinatlar yardımıyla elde edilebilir. İşte SnO<sub>2</sub> kalay atomlarının 6 kısmi koordinata, oksijen atomlarının 3 kısmi koordinata yerleşmiş olduğu rutil yapıda kristalleşir. SnO<sub>2</sub>'nin sulu formları stanik asit olarak bilinmektedir. SnO<sub>2</sub> bileşiğinin kristal yapısı aşağıdaki Şekil 2.8'de verilmiştir.



**Şekil 2.8.** Kalay oksidin kafes yapısı

**Çizelge 2.2.** Kalay oksitin bazı özellikleri

<b>Kalay oksitin bazı özellikleri</b>	
Moleküler formülü	SnO <sub>2</sub>
Moleküler ağırlık	150,71 g/mol
Yoğunluğu	6,95 g/cm <sup>3</sup>
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

$\text{SnO}_2$  metal oksit alaşım olarak bilinir. Metal oksitlerin elektronik ve kimyasal özelliklerin yaygın çeşitliliği, onları temel araştırmalar ve teknolojik uygulamalar için oldukça heyecan verici bir materyal yapmaktadır. Oksitler süper iletken ve metallerde olmayan geniş bant aralıklarından dolayı elektriksel özelliklerin geniş bir oranını kapsar. Materyallerin bir sınıfına dâhil olan kalay dioksit, optiksel geçirgenlik ile optoelektronik uygulamalar için de önemli bir bileşen oluşturur.

Kalay oksit elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki yüksek optik geçirgenliği (3,5-4,2 eV gibi geniş bir bant aralığına sahip olmalarından dolayı) ve düşük elektriksel özdirencinin karışımı ile oksit materyaller içinde oldukça önemli bir materyaldir. Ayrıca var olan saydam iletken oksitler arasında kalay oksit, düşük maliyeti ve atmosferik şartlara karşı uygunluğundan dolayı oldukça tercih edilen bir materyaldir.

$\text{SnO}_2$ 'nin yukarıda sayılan pek çok özelliği bir arada bulundurmasından dolayı pek çok kullanım alanı mevcuttur.  $\text{SnO}_2$ 'nin kullanım alanlarından biri gaz sensör uygulamasıdır. Birçok yarı iletken metal oksit, ( $\text{SnO}_2$  ve  $\text{ZnO}$  gibi) gaz sensörü üretiminde kullanılmaktadır. Metal oksit (genellikle  $\text{SnO}_2$ ) kullanılarak üretilen gaz sensörleri hava ortamında elektrik direncindeki değişimden dolayı oksitleyici ya da yanıcı gazların tespitinde kullanılmaktadır. Gaz sensörü uygulamaları için yüksek yüzey alanı ve düşük tane boyutu sensörün hassasiyetini iyi yönde etkilemektedir. Bu nedenle dar tane boyut dağılımına sahip kalay oksit tozları elektrosprey kaplama yöntemi ile kaplanarak potansiyel kaplama yüzeyleri elde edilebilir.  $\text{SnO}_2$  gas sensörünün çalışma prensibi yüzeydeki elektriksel direncinin değişimi ile alakalıdır.  $\text{SnO}_2$  gaz sensörleri genelde yüksek sıcaklıklarda (400°C gibi) çalışmaktadır. Sensör bu sıcaklığa ısıtıldığında oksijen olmaksızın serbest elektronlar  $\text{SnO}_2$ 'in tane sınırlarında kolayca hareket eder. Temiz havada ise oksijen sahip olduğu elektron afinitesinden dolayı serbest elektronları tutar ve  $\text{SnO}_2$  partikülü 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 adsorblanır ve CO yüzeyde oksidasyona maruz kalarak  $\text{CO}_2$  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. Yani ince film gaz sensörünün çalışma prensibi ortamdaki gaz miktarına göre yüzeydeki taşıyıcı elektron miktarının değişmesi ve sonucunda elektriksel direnç değişiminin ölçülmesi ile açıklanmaktadır. Basit bir çalışma prensipleri olmasına rağmen hassasiyet, uzun süre kararlılıklarını koruma, sağlamlık ve fiyat gibi önemli özelliklerinin olması nedeniyle mükemmelliklerini kanıtlamışlardır. Bu avantajlara ilave olarak nanoboyutlu SnO<sub>2</sub> kullanılarak sensörler daha düşük çalışma sıcaklıklarında daha hassas gaz algılama uygulamaları gerçekleştirilerek sensörler daha da mükemmel hale getirilmiştir. Gaz sızıntısı alarmı, yangın alarmı, arabalar için otomatik düzenleyici, hava kalite kontrolü, alkol dedektörü, koku algılayıcı, ozon dedektörü vb. yerlerde çeşitli uygulama alanları bulunmaktadır. SnO<sub>2</sub>, güneş pili yapımında çok önemli bir yere sahiptir. Güneş pili yapısında bulunan ön kontak, yüksek iletkenlik özelliğine sahip ve saydam olmalıdır. Genel olarak ön kontakta kullanılır. Yaygın olarak kullanılan materyal 500 nm kalınlığında kalay oksit (SnO<sub>2-x</sub>). Kalay oksiti iyi bir kontak yapabilmek için çok düşük iletkenliğe sahip olduğundan indiyum ile birlikte indiyum kalay oksit (ITO) oluşturacak şekilde veya flor ile (SnO<sub>2-x</sub>) ile (FTO) oluşturacak şekilde büyütülür. En yüksek iletkenliğe sahip olan materyaller sık sık araştırılıyor. Yüksek kızıl ötesi yansıtıcılığından dolayı SnO<sub>2</sub> enerji dönüşüm materyali olarak ta kullanımı geniştir. Yani, elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesinde, yüksek oranda gelen elektromanyetik radyasyonu yansıtma özelliğine sahiptirler. Genellikle kalayoksit filmler 400–2000 nm arasındaki dalga boylarında geçirgendir. Geçirgenlik serbest elektronların absorpsiyonundan dolayı taşıyıcıların artmasıyla birlikte azalır. Yaklaşık 8 mikron dalga boyu üzerinde kalayoksit yüksek miktarda yansıtıcıdır. Bu yüksek kızılötesi yansıtıcılık iletken bandındaki foton ve elektronların etkileşimiyle ilgilidir ve bu da kaplamanın direkt olarak iletkenliğini etkiler. Bu özellik enerji dönüşüm materyali olarak kullanımlarını oldukça yaygın yapmaktadır. Örneğin SnO<sub>2</sub> kaplı mimari camlar ışık yayınlanmasına fakat iklim şartlarına bağlı olarak binanın içinde ya da dışında ısıyı muhafaza etmesine izin verir. Smart camlar olarak adlandırılan daha içerikli mimari camlar, bir voltaj

uygulanarak onların geçirgenliğini ve renklerini değiştiren elektrokromik filmlere elektriksel kontak yapılan TCO lara dayanır.

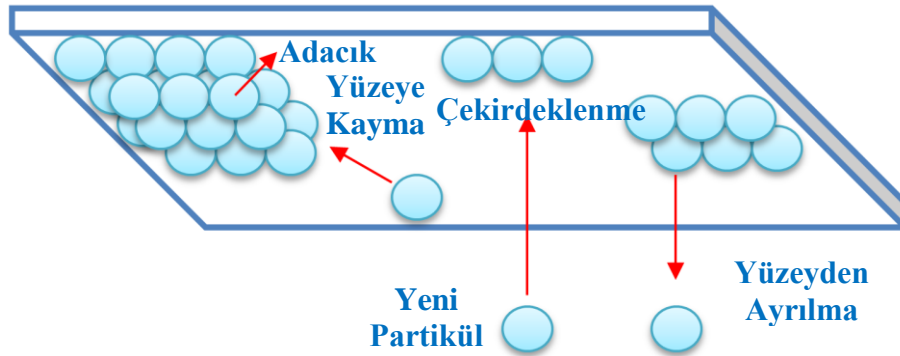
## 2.5. Flor Katkılı Kalay Oksit (FTO)

Flor, atom numarası 9, atom ağırlığı 19 g, yoğunluğu  $1,265 \text{ g/cm}^3$  olan, kokusu ozonu andıran, kahverengimsi sarı renkte, halojenler grubunun ilk elementidir (simgesi F). Flor en reaktif element olup  $\text{O}_2$  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 -F- şeklinde köprülü bileşikler yapabilir. Bu sayılan özelliklerinden dolayı kalay oksitin hem iletkenliğinin hem de geçirgenliğinin artmasına katkı sağlaması için flor katkısı seğilmiştir. Katkisız stokiyoimetrik  $\text{SnO}_2$  filmler düşük taşıyıcı yoğunluğu ve mobilitelerinden dolayı yüksek elektriksel özdirence sahiptirler. Bu yüzden sorunun çözümlü stokiyoimetrik olmayan katkılı ince filmlerin hazırlanmasıdır. Kalay katkılı indium oksit, flor katkılı kalay oksit, antimon katkılı kalay oksit, alüminyum katkılı zinc-oksit ve galyum katkılı zinc-oksit gibi geçirgen iletim oksitleri özellikle görünür bölgede yüksek optiksel geçirgenlik, iyi elektriksel iletim ve yüksek kızılötesi yansımaya özelliklerinden dolayı oldukça ilgi çekmişlerdir. Bunlar arasında flor katkılı  $\text{SnO}_2$  (FTO) oldukça geniş bant aralığı ( $\geq 3\text{eV}$ ), görünür bölgede yüksek iletimi, kızılötesinde yüksek yansımaya oranı, mükemmel elektriksel iletimi, daha büyük taşıyıcı mobilitesi ve iyi mekanik sağlamlığı ile geçirgen olarak güneş pillerinde, koruyucu elektrotlarda, spektral duyarlı camlar için düz panel kolektörlerde, sodyum lambalarında, gaz sensörlerinde ve varistorlarda kullanılır. Bu özelliklerinden dolayı biz bu çalışmamızda katkı maddesi olarak  $\text{NH}_4\text{F}$  ön maddesinden oluşan floru kullandık.

## 2.6. İnce Film

Bir ince film bir nanometre ile birkaç mikrometre aralıktaki madde tabakalarıdır. İnce film büyütme işlemi temel olarak üç adımdan oluşmaktadır. İlk adımda; atom, molekül veya iyonlar oluşturulmakta, ikinci adımda; bunlar alttaş üzerine transfer edilmekte ve

üçüncü adımda ise alttaş üzerinde katı halde yoğuşması sağlanmaktadır. Kristal büyütme işlemi partiküllerin alttaş yüzeyine çarpmasıyla başlamaktadır. Bu partiküller alttaş ile termal dengede olmadığından alttaş yüzeyinde hareket ederler ve birbirleri ile etkileşerek çekirdek olarak adlandırılan kümeler oluştururlar. Çekirdek kararsız bir yapıdadır ve zamanla ayrışma eğilimindedir. Ayrışma olmadan başka partiküller ile birleşirse büyümeye başlar ve belirli bir kritik boyutun üstünde kararlı hale geçer. Partiküllerin bu kritik boyutu aşmasına çekirdeklenme aşaması denilmektedir. Çekirdek gerek alttaş yüzeyinde gerekse alttaşın normali yönünde büyümeye devam edecektir. Yataydaki büyüme alttaş normali yönündeki büyümeden çok daha yüksek orandadır. Büyümüş çekirdekler adacıklar olarak adlandırılmakta olup, küçük adacıklar zamanla birbirleriyle birleşerek yüzey alanını azaltmaya çalışacaktır. Büyük adacıkların oluşturulması işlemi topaklanma olarak adlandırılmakta olup, partiküllerin yüzey hareketliliği sıcaklık artışı gibi etkenler ile arttırıldıkça artmaktadır. Büyük adacıklar birlikte büyürler ve alttaş üzerinde doldurulmamış boşluklar oluştururlar. Zamanla bu yapı gözenekli bir yapıya dönüşecek ve boşlukların dolmasıyla sürekli film yüzeyi oluşturulacaktır (Wasa *et al.* 2003). Şekil 2.9'da ince film şeklinde kristal büyütme işlemi gösterilmektedir.



**Şekil 2.9.** İnce film büyütme işlemi (Yurtcan 2011)

Elektronik yarıiletken cihazlar ve optiksel kaplamalar ince film yapılardan elde edilen temel uygulamalardır. 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 önemlidir.

Günümüzde yarıiletken ince film malzemelerinin fotodiyot, transistör, lazer, sensör, güneş pili, gösterim cihazları, optik ulaşım sistemleri, manyetik film, mikro elektronik aygıt, girişim filtresi ve askeri savunma teknikleri gibi birçok alanda uygulamaları vardır.

## **2.7. İnce Film Büyütme Metodları**

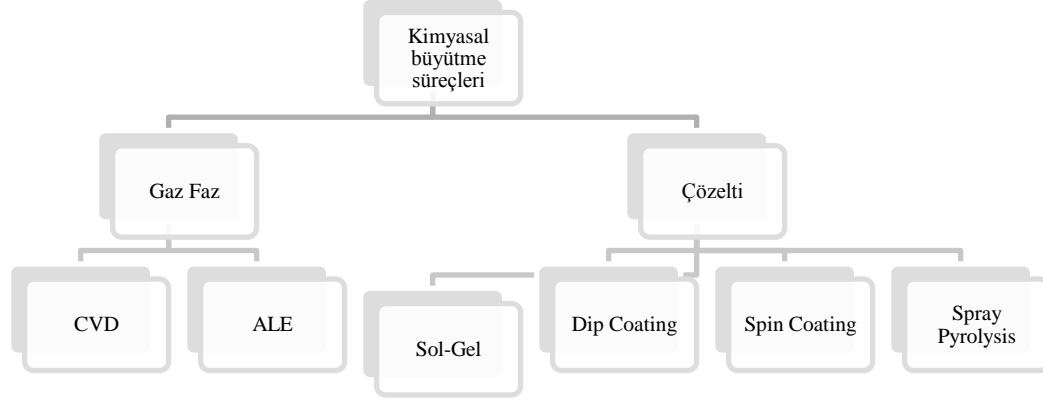
Katıhal fiziğinin en fazla araştırma yapılan konuları arasında ince film teknolojisi ve bu teknolojiyle üretilen (büyütülen) filmlerin özelliklerinin incelenmesi, günümüzde büyük önem taşımaktadır. Yarıiletkenlerin kullanımıyla büyük önem kazanan bu ince film teknolojisi çok fazla çalışma alanına sahip olup, çeşitliliği nedeniyle de birçok elektronik düzeneğin temelini oluşturmaktadır. Herhangi bir altlık üzerine ince film oluşturulması için çeşitli teknikler mevcuttur. İnce film büyütme için uygulanan metotları büyüme sürecinin doğasına dayanan iki gruba ayırabiliriz. Büyütme teknikleri genel olarak fiziksel buhar büyütme (PVD) ve kimyasal buhar büyütme (CVD) olarak adlandırılır. Fiziksel büyütme işlemi yoğunlaştırma ile olurken kimyasal büyütme işlemi kimyasal reaksiyonlarla olur. Yani PVD yönteminde, doğrudan buharlaştırılan malzeme, belirlenen yüzeyler üzerine yoğunlaştırılmaktadır. CVD yönteminde ise, atom veya moleküllerin kimyasal yollarla ayrıştırılarak, alttaş yüzeyinde kimyasal reaksiyon ürünleri oluşturulmaktadır (Martin 2009).

### **2.7.1. Fiziksel büyütme metodları**

Fiziksel tekniklerde filmi oluşturacak malzeme, bir hedef kaynaktan taban malzeme yüzeyine doğru 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 sayılabilir. Fiziksel Buhar Büyütme (PVD) düşük basınçta plazma ortamını ya da vakum boyunca buhar formundan atom ve molekül formuna taşınan katı ya da sıvı kaynaklı buharlaştırma metalini içeren atomik büyütme işlemidir. Genel olarak PVD işlemi birkaç nanometre ile binlerce nanometre kalınlıkta filmler üretmek için kullanılır.

Bununla birlikte multi tabaka kaplamalar, komposit depozisyonlar, çok kalın büyütme meydana getirmek için kullanılabilir. PVD işlemlerinin temel kategorilerini; Termal Buharlaştırma, Sputtering (Saçtırma), Moleküler Demet Epitaksi (MBE), Darbeli Lazer Büyütme (PLD) şeklinde sınıflandırabiliriz. Termal buharlaştırmada vakum ortamında ısıtılan maddenin buharlaştırılarak istenen malzemeye kaplanması ile olur. Diğer fiziksel büyütme tekniklerine göre kaplama oranı oldukça yüksektir. Saçtırma (sputtering) yönteminde; iyonlaştırılmış atomlar uygulanan bir DC gerilimle hızlandırılarak katı hedef bombardıman edilmekte ve hedef atomlarının katı yüzeyden ayrılması sağlanmaktadır. Bu yöntem elektronik materyallerin üretiminden, optik bileşenlerde koruyucu tabakaların oluşturmasına kadar birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Moleküler Demet Epitaksi (MBE) yönteminde; termal olarak buharlaştırılan yüksek saflıktaki elementler, farklı kanallardan alttaş üzerine yönlendirilerek alttaş üzerinde kristal yapı büyütülmektedir. Bu yöntemde, yüksek saflıktaki elementler alttaşa ulaşmadan önce, birbirleriyle veya vakum odasındaki gazlar ile etkileşmediklerinden yüksek kaliteli ince filmler elde edilebilmektedir. Oldukça yavaş bir kristal büyütme yöntemi olan MBE’de, filmin kalınlığının kontrolü çok kolay olduğundan, çok ince filmlerin üretilmesi mümkün olabilmektedir. Darbeli lazer yığma (PLD) yönteminde; odaklanan lazer demeti ile hedef yüzeyinden plazma oluşturulmakta ve alttaş üzerinde kristal olarak büyütme yapılmaktadır.

## 2.7.2. Kimyasal büyütme metotları



**Şekil 2.10.** Kimyasal ince film büyütme metotları

Bu depozisyon sisteminde çeşitli işlemlere tabi tutulmuş katı bir tabakadan ayrılan sıvı öncü madde başka bir katı yüzeyde kimyasal değişime uğrar. Sıvı katı maddeyi sararak biriktirme meydana getirir. Yani burada sıvı veya gaz kompozitlerde ya da altlık malzeme ile kimyasal reaksiyon sonucu katı malzeme oluşur. Burada istenilen katı madde yanında genellikle gaz, sıvı ve başka katı maddelerde oluşur. Kısacası bu depozisyon işlemi kimyasal reaksiyon esasına dayanır. Kimyasal metotlar gaz fazında büyütme metotları ile çözelti tekniklerini kapsamaktadır (Şekil 2.10). Gaz fazında metotlar kimyasal buhar büyütme ve atomik tabaka ince film kaplamalarıdır. Oysa Spray pyrolysis, sol-gel, spin ve dip coating metotları öncü çözücüler kullanırlar.

### 2.7.2.a. Sol-Jel kaplamalar

Sol-Jel kaplama tekniği malzeme biliminde kullanılan kolay ve ucuz tekniklerden bir tanesidir. Burada kolloidal bir sıvı (sol) oluşturulması ve daha sonrasında bunun çöktürülerek (jel) katı ve sıvı faz arasında bir ara faz meydana gelmesi sağlanır. Daha sonra jelin kurutulması ile istenilen malzeme elde edilmiş olur. Çoğu zaman sol hazırlamada 4 önemli bileşen vardır. Bunlar uygun alkosit, çözücü, su (hidroliz) ve reaksiyon oranını kontrol etmek için bir asit veya katalizördür. Sol-jel tekniği ucuz ve

düşük sıcaklıklarda kullanılabilen bir teknik olmasının yanı sıra spin coating, dip coating, Spray Pyrolysis gibi kaplama teknikleri ile geniş yüzey ve farklı geometrilerde kaplama ihtimali verebilmektedir. Sol-jel kimyasını değiştirerek mikroyapının kolay kontrolü ve son ürünün yüksek homojenliği elde edilir ve istenilen özelliklerde ürünler üretilmesine imkân sağlar (Işık 2009).

### **2.7.2.b. Döndürmeli (Spin) kaplama**

Spin Coating (SC) olarak adlandırılan bu teknik yine ince film büyütmeye kullanılan solüsyon tabanlı bir tekniktir. Bu yöntemde çözelti altlık malzeme üzerine damlatılır ve altlığın yüksek dönme hızlarında döndürülmesi ile homojen yapılar elde edilebilmektedir.

Merkezi hızlandırma ile fazla çözelti yüzeyden uzaklaştırılır ve kalan çözeltinin ise altlık yüzeyine homojen bir şekilde yayılması ile ince film formu oluşur. Daha sonra kurutma ile çözeltinin buharlaştırması sağlanır ve jelleştirme ile kaplama işlemi tamamlanır. Bu teknikte vakum sistemi sayesinde altlık malzemenin döner tablaya yapışması sağlanmaktadır. Belirli şartlarda hazırlanan solüsyon altlık üzerine gönderilerek altlığın hızlı bir şekilde belli bir süre döndürülmesi ile solüsyonun altlık üzerine homojen dağılımı sağlanmaktadır. Daha sonra altlık malzeme için gerekli sıcaklık vb. şartlar sağlanarak fırınlama işlemiyle ince film depozisyonunun tamamlanması gerçekleştirilmektedir (Karadeniz 2011).

### **2.7.2.c. Daldırmalı (Dip) kaplama**

Dip coating yöntemi olarak bilinen daldırmalı kaplama, altlık üzerine solüsyon tabanlı olarak kullanılan eski ve kolay bir tekniktir. Bu yöntemde daldırma, yukarı çekme, kaplama, süzülme ve buharlaşma olmak üzere 5 aşamadan oluşur. Daldırma aşamasında altlık sabit bir hızla solüsyonun içine daldırılır ve yukarı çekme aşamasında, daldırıldığı hızla yukarı çekilir. Böylece kaplama işlemi gerçekleşmiş olur. Süzülme aşamasında solüsyonun kenarlarından damlacıkların bir kısmı süzülerek yüzeyi terk eder.

Buharlaşma aşamasında; süzülme aşamasında süzülemeyen solüsyonun damlacıkları buharlaşarak uçar. En son olarak altlık üzerindeki solüsyon fırınlama işlemi sonucu film haline dönüşür. Temel akış durağan ve film kalınlığı viskos, yüzey gerilim ve yerçekimi kuvvetlerinin etkileşimi sonucu belirlenir. Altlık ne kadar hızlı çekilirse filmin kalınlığı o kadar artar. Bu ana akışkanın yeteri kadar hızlı kurutulması ile veya buharlaşan bileşenler kullanılarak engellenebilir (Todorovsky 2007).

#### **2.7.2.d. Spray pyrolysis yöntemi**

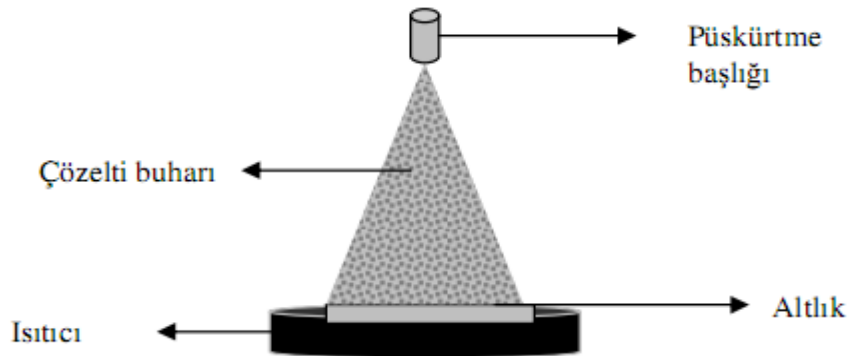
Spray Pyrolysis Tekniği, kimyasal püskürtme veya sıcak püskürtme yöntemi olarak da bilinen bir yöntemdir. Bu yöntemde, elde edilecek ince film için hazırlanan uygun çözeltiler karıştırılarak ısıtılmış tabakalar üzerine basınçlı azot gazı veya hava yardımıyla Bernoulli prensibine uygun olarak atomize edilerek püskürtülür. Sonuçta sıcak taban üzerine gelen püskürtülmüş tanecikler film yüzeyine buharlaşarak yapışır, yapışmayan ise gaz olarak ortamdaki çekilir. Bu yöntemle elde edilen filmler polikristal yapıda oluşmaktadır. Bu yöntemin çok kullanılmasının nedeni basit ve ekonomik bir yöntem olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle spray pyrolysis yöntemi ile film elde edilmesine ilgi artmaktadır. Bu yöntem teknolojik uygulamalarda özellikle de fotovoltaik güneş pillerinin yapımında kullanılır. Yarıiletken tabakaların çöktürülmesindeki başarılı kullanımı ile önem kazanmıştır.

Atomize olan sulu çözeltilerin kaplanacak altlıklar üzerine spray ile püskürtülmesi sonucunda da kaplama elde edilebilmektedir. Bu işlemin kontrol edilebilir olması için spray aygıtı havasız bir ortamda tutulur ve kaplamanın yapılacağı altlık sıcaklığı istenilen oranlarda ayarlanır. Oluşturulan kaplamanın yapısını ve özelliklerini etkilediğinden altlık sıcaklığının ayarlanması çok önemlidir. Sprey hızı, sprey yoluyla püskürtülen parçacıkların büyüklüğü ve spreyin püskürtme deseni, sprey başlığının geometrisi oluşturulacak kaplamanın özelliklerinin belirlenmesinde önemli olan etkenlerdir. Oluşturulan bu filmlerin özelliklerinin genellikle filmin hazırlanma şartlarına bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Püskürtme parametrelerinin oluşan filmin yapısı ve özellikleri üzerine olan etkisi filmin kalitesi bakımından düşünülürse oldukça

önemli bir etkiye sahiptir. 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 ilgilendirir.

Spray pyrolysis yönteminde taban olarak silisyumlu camlar ve metaller kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan metal tabanlar paslanmaz çelik, titanyum, tungsten ve alüminyum gibi metallerdir. Ayrıca taban olarak cam malzemeler, seramik, plastik ve polimerler de kullanılmaktadır. 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 püskürtülmesinden dolayı, çözeltiliye istenen miktarda katkı yaparak filmin fiziksel özelliklerini kolayca değiştirebilmek gibi avantajları da vardır.

Tipik bir püskürtme takımı; atomizör, püskürtme başlığı, başlangıç çözeltisi, altlık ısıtıcısı ve sıcaklık ayarlayıcıdan oluşmaktadır. Şekil 2.11’de bir püskürtme sistemi şematik olarak gösterilmiştir.



**Şekil 2.11.** Püskürtme sistemi (Kılınç 2006)

Püskürtme metodu kullanılarak ince film oluşumu ısıtılmış bir altlık üzerine, metal bir malzemenin sulu çözeltisini püskürtme işleminden ibarettir. Damlacıklar, plaka şeklinde bir yapının üzerine yayılarak altlık yüzeyi üzerinde etki yaparlar ve termal (ısısal)

ayrışmaya maruz kalırlar. Bu plaka oluşumunun büyüklüğü ve şekli damlacıkların geliş hızına ve yayılım hacmine bağlıdır. Sonuçta film, ısıtılmış altlık üzerindeki oksitlere dönüşerek üst üste binmiş metal malzemenin plakalarından oluşur (Bohac and Gauckler 2000). Diğer film büyütme tekniklerinin aksine spray pyrolysis diğerlerine nispeten özellikle ilgili ekipman maliyeti daha ucuz ve daha kolaydır. Spray pyrolysis niteliği yüksek altlıklar ve kimyasallar gerektirmemektedir. Bu method gözenekli ve gözeneksiz filmler için ve güç üretimleri için de kullanılmaktadır. Çok tabakalı filmler bile bu çok yönlü teknik kullanılarak kolaylıkla üretilebilir. Spray pyrolysis cam endüstrisinde ve elektriksel iletim elektrotlar olarak kullanılan güneş pil üretiminde kullanılmaktadır. Tipik spray pyrolysis düzeneği püskürtücü, ön çözelti, sıcak altlık ve sıcaklık kontrolünden oluşmaktadır.

### **2.7.3. Spray parametreleri**

Spray pyrolysis yöntemi ile elde edilen filmlerin fiziksel, optiksel ve yapısal özellikleri değişik parametrelere bağlıdır. Bunlar taban sıcaklığı, püskürtme hızı ve zamanı, taban ile püskürtme başlığı arasındaki mesafe, ön madde, çözücü, katkılar, püskürtme başlığı tarafından püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiği, taşıyıcı gaz ve püskürtme işleminden sonraki soğutma hızıdır.

#### **2.7.3.a. Altlık yüzeyinin sıcaklığı**

Püskürtme metodu ya aynı anda olan ya da birbiri ardınca olan birçok işlemde oluşmaktadır. Bunların en önemlisi, çözelti buharı (aerosol) üretimi ve ulaşım, çözeltinin ısınıp buharlaşması, birbiri ardınca yayılma ile gerçekleşen damlacık etkisi ve başlangıç ayrışmasıdır. Film büyütme sıcaklığı etkisi, aerosol üretim hariç bahsedilen bütün işlemlerde vardır. Altlık yüzeyine ait sıcaklık film morfolojisini ve özelliklerini belirleyen ana parametrelerden biridir. Sıcaklığı artırarak, film morfolojisini çatlamış halden gözenekli mikro yapıya dönüştürülebilir. Birçok çalışmada, altlık sıcaklığı en önemli püskürtme parametresi olarak görülmektedir. Film büyütme sıcaklığını

değiştirerek filmlerin özellikleri ve yapısı hakkında kontrol edilebilir isteğe bağlı değişiklikler yapmak mümkündür.

### **2.7.3.b. Başlangıç çözeltisini etkisi**

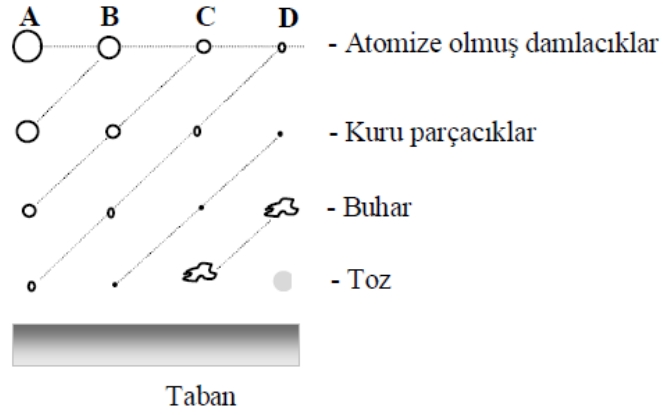
Başlangıç çözeltisi püskürtme tekniğinde ikinci en önemli işlem değişkenidir. Çözücü, tuz çeşidi, tuzun konsantrasyonu ve katkı maddeleri başlangıç çözeltisinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkilediğinden filmin yapısı ve oluşan filmin özellikleri başlangıç çözeltisinin bileşenleri değiştirilerek değiştirilebilir. Örneğin çinko sülfür ince filmlerinin yapısında kullanılan  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tuzu kullanılarak oluşturulmuş sulu çözeltide polimer molekülleri kırmak için bir iki damla hidroklorik asit eklenmektedir. Bu da elde edilen filmin özelliklerini önemli ölçüde değiştirmektedir. Ayrıca kullanılan ön madde farklılıkları da oluşan filmin tüm özelliklerini etkilemektedir. Aynı şekilde katkı maddelerinin de eklenmesi ile oluşan filmin yapısal, elektriksel ve optiksel özelliklerinin hepsi değişmektedir. Ön madde olarak kullanılan yapının tuzun klorid, nitrat ya da metal organik tuzlar olması oluşan ince filmin özelliklerini değiştirmektedir. Aynı şekilde seçilen tuza göre bunlara uygun çözücülerde değişmektedir. Altlık sıcaklığı ile birlikte yapılan çalışmalar da kullanılan tuzun konsantrasyonuna bağlı değişiklikleri de oldukça fazla araştırılmıştır.

### **2.7.3.c. Büyüme zamanı**

Büyüme zamanı oluşacak ince filmin morfolojisi için önemli bir parametredir. Bununla ilgili bazı çalışmalar yapılmış ve kısa sürede oluşmuş filmlerin yapısının daha uzun sürede elde edilenden daha farklı olduğu görülmüştür. Kısa sürede elde edilen filmlerde boşluklar daha fazla iken yani damlacıkların yayılımı daha az iken uzun sürede elde edilen filmlerde damlacıkların yayılması için süre daha fazla olduğundan daha homojen ve daha güzel yapıların oluştuğu görülmüştür.

### 2.7.3.d. Nozzle-altlık mesafesi

Çözelti damlacıklarının film oluşturacak tabana yaklaştığı zaman tamamen buharlaşmış olması ideal taşınma olarak tanımlanır. Bununla beraber damlacıkların oluşumunda uniform bir damlacık boyutu elde edilemeyebilir. Bu nedenle başlık ile altlık arasındaki mesafe oldukça önemlidir. Herhangi bir nedenle damlacığın tabana ulaşamaması ya da erken ulaşması onların kütlelerine bağlıdır. Damlacıkların boyutlarının farklı olmasından dolayı farklı depoizasyon yöntemleri vardır (Şekil 2.12).



**Şekil 2.12.** Damlacık boyutuna bağlı çeşitli depoizasyon yöntemleri (Irmak 2006)

Şekil 2.12’de görüldüğü üzere yukarıdaki süreçlerin hepsinde de polikristal film elde edilir, ancak en ideal film C sürecinde oluşmaktadır. C sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutları A ve B sürecindekilere göre daha küçüktür. En uygun filmler bu süreçte elde edilir. 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.

### 2.7.3.e. Çözelti akış hızı

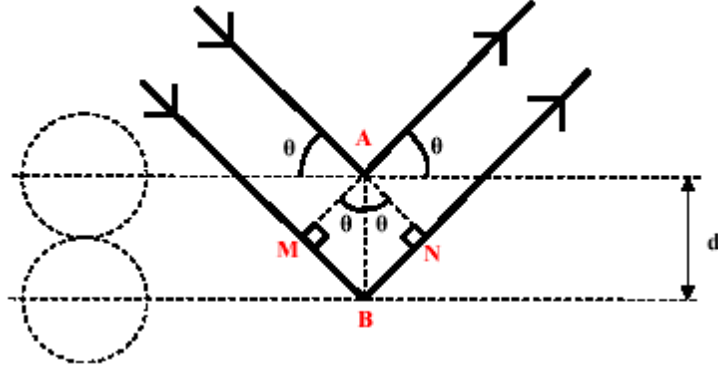
Çözelti akış hızı genellikle film morfolojisine küçük etkileri vardır. Altlık sıcaklığı veya nozzle-altlık mesafesinin etkileri kadar belirgin olmamakla beraber kullanılan çözeltilere göre daha kaliteli daha düzgün ve daha homojen filmlerin elde edilmesinde etkisi olmaktadır. Birçok çalışmada kullanılan spray pyrolysis yöntemi, hem basit ve ekonomik bir yöntem oluşu hem de elde edilecek filmlerin çözelti olarak hazırlanıp püskürtülmesinden dolayı, çözeltilere istenen katkı maddesi ve miktar ilave edilerek filmlerin fiziksel, optiksel, elektriksel gibi birçok özelliklerini, kolayca değiştirebilmesindedir.

## 2.8. İnce Filmlerin Yapısal Özelliklerinin Tayini ve Hesaplanması

### 2.8.1. Bragg yasası

Kristal içerisinde X-ışınları kırınımına uğrar. Kırınım yalnızca belli gelme açılarında oluşur. X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması durumunda yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, dalga boyunun ( $\lambda$ ) tam katlarına eşit olduğunda, ışınlar aynı faza sahip olur. Kırınımına uğrayan, yani atom düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının aynı fazda olması durumunda difraksiyon deseni oluşur. Difraksiyon deseni elde edebilmek için; X-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı ( $\theta$ ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık ( $d$ ) ve gelen X ışınlarının dalga boyu ( $\lambda$ ) arasında belirli bir bağıntının bulunması gerekir. Bir X ışını demetinin birbirine paralel atom düzlemlerine  $\theta$  açısı altında çarpması durumunda kırınım meydana gelir. Yani kristal düzlemi, düzenli tek kristal yapısında ise, X-ışınları kristal düzleminden aynı fazda saçılır. Bunun sonucu olarak kırınım gözlenir. Burada farklı kristal düzlemlerinden yansıyan ışınların dedektöre geldiğinde aynı faz içinde olması gerekir. Bunun gerçekleşebilmesi için de Şekil 2.13'deki MBN yol farkının  $\lambda$  dalga boyuna veya  $\lambda'$  nın tam katlarına eşit olması gerekir. Yansıyan ışınlar, ancak bu durumda aynı fazda olurlar. Kırınım olayında X-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farklar Şekil 2.13'de ayrıntılı bir biçimde görülmektedir. Ölçüm tekniği gönderilen ışınların

atomların oluşturduğu düzlemlerden yansımaları prensibine dayanır. Çok geniş bir kullanım alanı vardır. Numunedeki kristalografik yapı, kimyasal bileşim ve fiziksel özellikler belirlenebilir (Cullity 1978).



**Şekil 2.13.** Kırınım olayında X-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi (Şişman 2006).

Burada X-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki fark,

$$MB+BN=2d\sin\theta \quad (2.1)$$

olarak bulunur. Kırınımın gerçekleşmesi için bu yol farkının  $\lambda$  veya  $\lambda'$ 'nin tam

katlarına eşit olması gerekir. Bu nedenle;

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.2)$$

bağıntısı elde edilir. Burada; Bragg açısı (gelen ışınlarla atom düzlemlerinin yaptığı açı) ve  $\lambda$  (kullanılan X-ışınının dalgaboyu) bilirse, d (atom düzlemleri arasındaki uzaklık) hesaplanabilir. Bragg kanunu olarak bilinen bu bağıntı, X-ışını kırınımı için gerekli koşulu ifade eder (Şişman 2006).

### 2.8.2. Filmlerin örgü parametrelerinin hesaplanması

X-ışını çalışmalarından elde edilen sonuçlar, TO ve FTO filmlerinin tetragonal fazda kristalleştiğini göstermektedir. Tetragonal kristal yapının birim hücreleri  $a=b \neq c$  ve düzlemler arası uzaklık,

$$(1/d^2) = [(h^2 + k^2)/a^2] + (l^2/c^2) \quad (2.3)$$

eşitliği ile karakterize edilir.

### 2.8.3. Filmlerin tanecik büyüklüklerinin bulunması

TO ve FTO ince filmlerinin tanecik büyüklükleri için genellikle Scherrer eşitliği,

$$D = 0.9\lambda / (\beta \cos\theta) \quad (2.4)$$

kullanılmaktadır. Burada D tanecik büyüklüğü,  $\lambda$  dalga boyu,  $\beta$  maksimum pik şiddetinin yarısına denk gelen genişlik (FWHM) olup, radyan cinsinden ölçülür.

### 2.8.4. Filmlerin dislokasyon yoğunluğunun tayini

Kristallerde atomların bulunması gerektiği yerde bulunmaması (boşluklar) veya fazladan bulunması (ara yer atomları) gibi noktasal kusurlar oluşabilir. Bu da filmlerin iletkenliklerinde, geçirgenliklerinde ve birçok özelliklerinde değişime sebep olmaktadır. Dislokasyonlar kristal yapı içerisindeki çizgisel kusurlardır. Filmlerin büyüme mekanizmasında dislokasyonlar önemli bir rol oynamaktadır. Dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ), birim hacimdeki dislokasyon çizgisi uzunluğu olarak tanımlanır ve kristaldeki kusurların miktarının bir ölçüsüdür. Filmlerin dislokasyon yoğunluğu

$$\delta = 1/D^2 \quad (2.5)$$

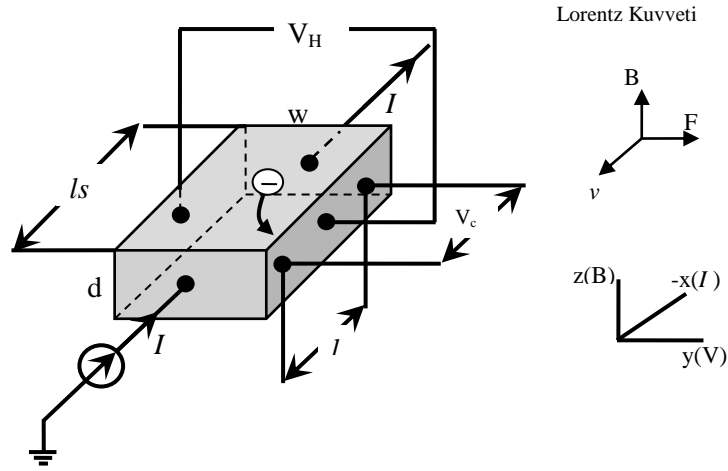
eşitliği ile hesaplanır.

## 2.9. Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin Tayini

### 2.9.1. Hall olayı

Yarıiletkenlerin hem elektriksel özelliklerini tayini hem de iletkenlik tipini (n-tipi veya p-tipi) bulmak için bazı yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan biri Hall ölçümü yapmak ve taşıyıcı konsantrasyonunun işaretine bakmaktır. Verici (donor) veya n-tipi yarıiletken için taşıyıcı konsantrasyonu işareti negatiftir, alıcı (acceptor) veya p-tipi yarıiletken için taşıyıcı konsantrasyonunun işareti pozitifdir. Bu sistemle taşıyıcı konsantrasyonu, Hall mobilitesi, yüzey direnci, öz direnç ve iletkenliği de hesaplanabilmektedir. Manyetik alan içindeki bir iletkenin bir elektrik akımı geçerse, manyetik alan hareket eden yük taşıyıcıları üzerine enine bir kuvvet uygular ve onları iletkenin bir tarafına doğru iter. Bu etki en çok ince düz bir iletkende belirgindir. İletkenlerin kenarlarındaki yük artışı, bu manyetik etkiyi dengeler ve iletkenin iki kenarı arasında ölçülebilen bir gerilime neden olur. Bu ölçülebilen gerilimin varlığı 1879'da E. H. Hall tarafından keşfedilmesinden sonra Hall etkisi olarak adlandırılmıştır. Hall etkisi, farklı yük taşıyıcıları için farklı olan bir iletim olayıdır. Hall gerilimi, pozitif ve negatif yük taşıyıcılar için farklı bir kutupluluğa sahiptir. Hall geriliminin ölçülmesi, taşıyıcı konsantrasyonunun tayininde önemli bir yöntemdir. Bu sistem sayesinde ölçülen manyetik alan uygulanmazken ve uygulandığında okunan akım ve gerilimler ile Van-der Pauw konfigürasyonu sayesinde filmlerin yüzey dirençleri, öz dirençleri, mobiliteleri, taşıyıcı yoğunlukları ve tipleri belirlenmiştir.

İçinden akım geçen bir iletkene akım yönüne dik bir manyetik alan uygulanırsa, akım ve manyetik alan doğrultularına dik olacak şekilde bir potansiyel farkı oluşur. Bu potansiyelle Hall potansiyeli ve bu potansiyelin okunması olayına Hall olayı denir.



**Şekil 2.14.** Hall olayı ve direnç ölçümleri için Hall çubuğu düzeneği (n-tipi yarıiletken için)

Hall olayı ölçümlerinde çok kullanılan numune geometrisi Şekil 2.14’de verilen dikdörtgenler prizması şeklindedir. Bu yapının başlıca avantajı büyük külçe numunelerden hazırlanışının kolay olması ve numune boyunca elektrik alan çizgilerinin paralel olmasından dolayı veri analizinin kolaylığıdır. Bu geometride ölçülerin anlamlı olması için, Hall potansiyelinin ölçüldüğü kontakların akım kontaklarından yeterince uzak olması gerekmektedir. Bu hem akım çizgilerinin paralel olmasını hem de azınlık taşıyıcılarının ölçülecek gerilim üzerindeki etkisinin minimum olmasını sağlayacaktır. Ayrıca numunenin genişliğine göre boyunun yeterince uzun olması, gövde içindeki akımın paralel olmasını ve geometriden gidilerek yapılan analizlerin daha doğru olmasını sağlayacaktır.

Şekil 2.14’deki yük taşıyıcıları elektronlar (x) yönünde  $v$  hızıyla hareket ederler. Oda sıcaklığında yaklaşık  $10^7$  cm/s’lik rastgele termal hızlara sahip olan elektronlar, yapıya 1 V/cm’lik bir elektrik alan uygulanırsa,  $10^4$  cm/s mertebesinde bir hızla hareket etmeye başlarlar. Numune (+z) yönünde bir magnetik alana maruz bırakıldığında, (x) yönünde hareket etmekte olan elektronlar,  $e(v_x \times B_z)$  Lorentz kuvvetine maruz kalır. Bu kuvvet,

$$-e(v_x \times B_z)_y = ev_x B_z \quad (2.6)$$

şeklinde bir (+y) tarafında birikmeye başlayacaktır. Bu durum,  $ev_x B_z$  kuvvetinin,  $eE_y$  kuvveti ile dengelenmesine kadar devam edecektir. Her iki kuvvet dengelendiğinde elektronların y doğrultusundaki net hız bileşeni sıfır olacak,  $B = 0$ 'dakine eşit (-x) doğrultusundaki akım oluşacaktır. Bu akım,

$$J_x = -nev_x \quad (2.7)$$

ile verilmekteydi. Bu durumda,

$$eE_y = ev_x B_z = -\frac{J_x B_z}{n} \quad (2.8)$$

denklemini elde edilir. Denklem 2.8'den elde edilen,

$$R_H = \frac{E_y}{J_x B_z} = -\frac{1}{ne} \quad (2.9)$$

katsayısına Hall katsayısı denir ve işareti ile yarıiletkenin tipi belirlenir. Hall voltajı n-tipi yarı iletkenler için negatif, p-tipi yarıiletkenler için de pozitif olacaktır. Bu eşitlik çok basit olmasına rağmen, çoğu yarıiletkenler için tam olarak geçerli değildir. Çünkü elektronların aynı  $v_x$  hızı ile hareket ettiği varsayılmıştır. Gerçekte ise elektronların hızı bir dağılım göstermektedir. Bu durumda gerçek Hall katsayısı,

$$R_H = -\frac{r}{ne} \quad (2.10)$$

şeklindedir. Burada  $r$ 'ye Hall faktörü adı verilir ve 1-2 arasında değişir. Bu değişimi

tain eden faktörlerin başında sıcaklık değişimi ve numune safsızlıkları gelir. Omik yapı durumunda, elektrik alanın düşük değerlerinde elektronların x doğrultusunda  $v_x$  hızı,  $E_x$  elektrik alanı ile değişim gösterir. Bu iki terim arasındaki  $v_x = \mu E_x$  ifadesine göre,  $\mu$  hareketlilik parametresi sabit olmayacaktır. Hall olayında bulunacak  $\mu$ , Hall mobilitesi olarak adlandırılır. Bütün elektronların hızlarının eşit olması halinde  $\mu_H = \mu$  olacaktır. Hall katsayısını veren Denklem 2.10 yeniden şu şekilde yazılabilir.

$$R_H = -\frac{r}{n_H e} \quad (2.11)$$

Burada  $n_H$ , Hall konsantrasyonu olup yine tüm elektronların aynı hıza sahip olmaları durumunda  $n_H = n$  olacaktır. Bu durumda mobilite için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$\mu = \frac{v_x}{E_x} = -\frac{J_x}{neE_x} = \frac{J_x E_y}{E_x J_x B} = \frac{E_y}{BE_x} = \frac{V_c w}{BV_H l} \quad (2.12)$$

$V_c = E_x l$  ye, yani akım yönüne paralel olan kontaklar arasındaki potansiyele, iletkenlik potansiyeli denir. Numunenin öz direnci,  $V_c$  potansiyelinin ve numune boyutlarının bir fonksiyonu olarak bulunur.

$$\rho = R \frac{A}{l} = \frac{V_c}{I} \frac{A}{l} \quad (2.13)$$

$V_H = E_y w$  ise Hall potansiyeli olup, akım yönüne dik kontaklar arasındaki potansiyeldir (Coşkun 1996).

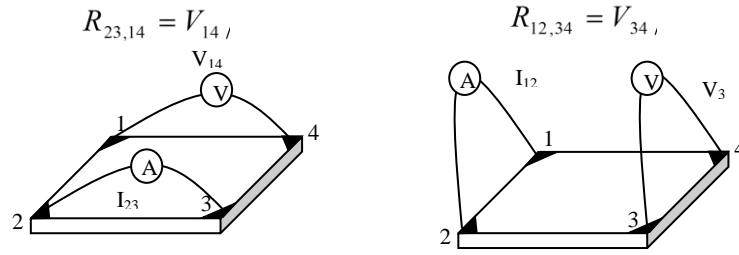
### 2.9.2. Van der Pauw tekniği

Van der Pauw metodu, numune kalınlığı numune genişliğine ve boyuna göre çok az olan numunelerde kullanılmaktadır. Van der Pauw metodu numunelerin tabaka (sheet) direncini ölçmek için kullanılan yaygın bir tekniktir. Kare bir Van der Pauw

konfigürasyonu Şekil 2.15'te gösterilmektedir. Şekildeki numune köşelerine çok küçük omik kontaklar yapılmıştır. 1 ve 2 köşelerinden akım uygulanarak diğer 3 ve 4 köşelerinden  $V_{34}$  gerilimi ölçülür. Aynı şekilde 2 ve 3 köşelerinden akım uygulanır, 1 ve 4 köşelerinden belirlenen  $V_{14}$  gerilimi ile  $R_{12,34}$  ve  $R_{23,14}$  dirençleri hesaplanır.  $R_{12,34}$  ve  $R_{23,14}$  dirençleri ile  $R_s$  tabaka direnci

$$e^{-\pi R_{12,34}/R_s} + e^{-R_{23,14}/R_s} = 1 \quad (2.14)$$

denklemleriyle hesaplanır.

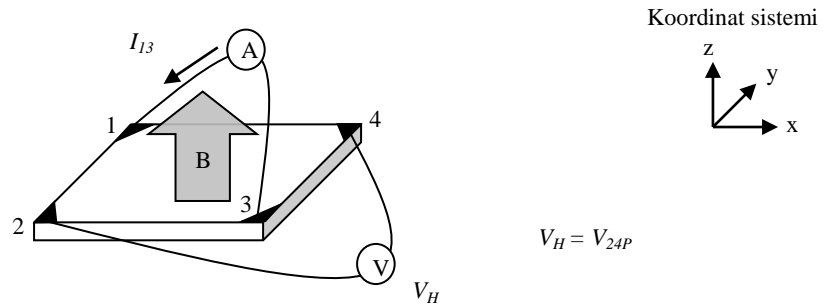


**Şekil 2.15.** Van der Pauw Tekniği

Hacimsel elektrik direnci  $\rho$ ,

$$\rho = R_s d \quad (2.15)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanabilir. Burada  $d$  numune kalınlığıdır.



**Şekil 2.16.** Hall voltajı ölçme düzeneği

Van der Pauw tekniğinde Hall ölçümünün amacı  $V_H$  Hall potansiyeli ölçerek  $n_s$  tabaka taşıyıcı yoğunluğunu belirlemektir. Hall gerilim ölçümü, sabit bir akım ve örnek düzlemine dik bir manyetik alan uygulanmasıyla birlikte bir dizi gerilim ölçümünden ibarettir. Şekil 2.16'de gösterilen numuneye uygun bir şekilde kontak yapıldığında aynı zamanda Hall ölçümü için de kullanılabilir. Numunenin Hall ölçümü için oluşturulan şekli, Şekil 2.16 gösterilmektedir.  $V_H$  Hall gerilimini ölçmek için bir  $I$  akımı karşılıklı kontak çifti 1 ve 3'den geçirilerek karşısındaki diğer kontak çiftleri 2 ve 4'den  $V_H$  ( $V_{24}$ ) Hall potansiyeli ölçülür.  $I$ ,  $B$ ,  $q$  bilinenleriyle ve  $V_H$  Hall potansiyelinin belirlenmesiyle tabaka yoğunluğu

$$n_s = IB/q|V_H| \quad (2.16)$$

denklemleriyle hesaplanır. Yarıiletken malzemelerin öz direnci

$$\rho = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \quad (2.17)$$

denklemlerinden hesaplanır.  $n$  ve  $p$  elektron ve deşik konsantrasyonu,  $\mu_n$  ve  $\mu_p$  elektron ve deşik mobilitesidir. Denklem (2.17) çoğunluk taşıyıcılara göre tekrar düzenlenirse

$$\rho = \frac{1}{qn\mu} \quad (2.18)$$

şeklinde yazılır. Bilinen  $I$ ,  $B$  ve  $q$  ile belirlenen  $R_s$  ve  $V_H$  değerleri ile  $\mu$

$$\mu = \frac{V_H}{R_s IB} = \frac{1}{qn_s R_s} \quad (2.19)$$

denklemlerinden hesaplanır.

Hall ve direnç ölçümleri gerçekleştirilirken Van der Pauw metodunu kullanmak için dikkat edilecek hususları şöyle sıralayabiliriz: (1) Numune kontakları, aynı yüzde ve aynı çember yayı üzerinde bulunmalıdır. (2) Kontaklar çok küçük olmalıdır. (3) Numune kalınlığı homojen olmalıdır. (4) Numune yüzeyi düzgün ve tek parça olmalıdır.

### 2.9.3. Filmlerin ortalama serbest yol (L) değerlerinin tayini

Dejenere numuneler için ortalama serbest yol (L),

$$L = \left(\frac{h}{2e}\right) \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \mu \quad (2.20)$$

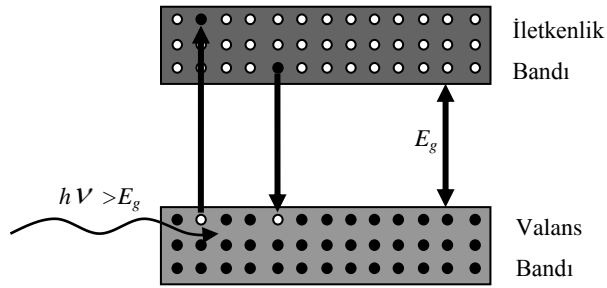
(Babar, 2010) eşitliği ile hesaplanmıştır. Burada n taşıyıcı konsantrasyonu ve  $\mu$  ise ölçülen mobilitedir.

## 2.10. Filmlerin Optik Özelliklerinin Tayini

### 2.10.1. Yasak enerji aralığının (E<sub>g</sub>) hesaplanması

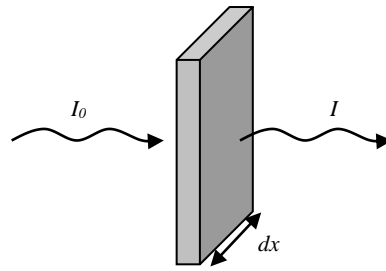
Bir yarıiletken üzerine bir ışık düşürüldüğü zaman gelen fotonlar ya yarıiletken tarafından soğurur ya da fotonun enerjisine ve yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığına (E<sub>g</sub>) bağlı olarak yarıiletken tarafından geçirilir. Eğer fotonların enerjisi yarıiletkenin bant aralığından daha büyük ise foton soğurur, eğer fotonların enerjisi yarıiletkenin bant aralığından daha küçük ise fotonlar soğurulmadan geçerler. Yarıiletken malzemede kusurlar ve kirlilikler varsa, bunlar yarıiletkenin yasak enerji aralığı içerisinde tuzak seviyeleri oluşturur. Gelen fotonun enerjisi, yasak enerji aralığından küçük ama tuzak seviyelerinin enerjisine eşit veya büyükse yarıiletkenin spektral spektrumunda soğurma verebilir. Bu yöntemle bir yarıiletkenin bant aralığı doğru bir şekilde bulunabilir.

Eğer valans bandında çok sayıda elektron ve iletkenlik bandında da çok sayıda boş seviye mevcut ise, elektronların foton soğurma oranı yüksektir. Şekil 2.17’de valans bandındaki bir elektronun, yasak enerji aralığından daha büyük bir enerjiye sahip bir fotonla uyarılmasını göstermektedir. Burada uyarılan elektron, iletkenlik bandında termal dengeye gelinceye kadar örgü saçılmalarından dolayı enerji kaybeder, iletkenlik bandının tabanına gelir ve burada yasak enerji aralığı enerjisi kadarlık enerji yayımlayarak valans bandına geçer (Güney 2006).



**Şekil 2.17.** Bir yarıiletken üzerine gelen bir fotonun optik soğurulması

Tabaka kalınlığı  $d$  olan bir saydam ortam üzerine dik doğrultuda  $I_0$  şiddetli bir ışık düşürülürse, ortam tarafından ışığın bir kısmı soğurulacak, çıkan ışığın şiddeti azalacak ve  $I$  olacaktır (Şekil 2.18).



**Şekil 2.18.** Işığın soğurulması

Ortamda sonsuz küçük bir  $dx$  kalınlığını göz önüne alınırsa, kalınlığı  $dx$  olan tabakada ışık şiddetinin zayıflaması ( $dI$ ); tabaka üzerine gelen ışığın şiddeti ( $I$ ) ve soğurucu tabaka kalınlığı  $dx$  ile doğru orantılı olur. Bu denklem (2.22) şeklinde ifade edilir.

$$dI = -\alpha I dx \quad (2.21)$$

Burada  $\alpha$  maddeyi karakterize eden ve gelen ışığın şiddetinden bağımsız bir orantı sabiti olup soğurma katsayısı olarak adlandırılır. Soğurma katsayısı birim uzunluk başına girciliğin şiddetteki oransal değişimi olarak tanımlanabilir. Eksi işareti soğurucu tabaka kalınlığının artması ile tabakadan geçen ışık şiddetinin azalmasını temsil etmektedir. Ortam tek cins olduğundan, aynı zamanda her tabakadan gelen enerjinin aynı bağıl kısmının soğrulduğu kabul edildiğinden, ortamın soğurma yeteneğini karakterize eden  $\alpha$  değeri  $x$  koordinatından ve gelen ışık şiddetinden bağımsız olacaktır. Bu durum göz önüne alınarak (2.23) ifadesinin sıfırdan  $I$  ya integrali alınıp düzenlenirse

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.22)$$

Burada  $I_0$  gelen ışığın şiddeti,  $I$  ise yüzeyden çıkan ışığın şiddetidir.

Bir yarıiletken üzerine gelen fotonun dalgaboyu ile yarıiletkenin yasak enerji aralığı arasındaki ilişki bulunabilir. Işığın dalgaboyu ile yarıiletkenin yasak enerji aralığı arasındaki ilişki denklem (2.24)'deki verilir.

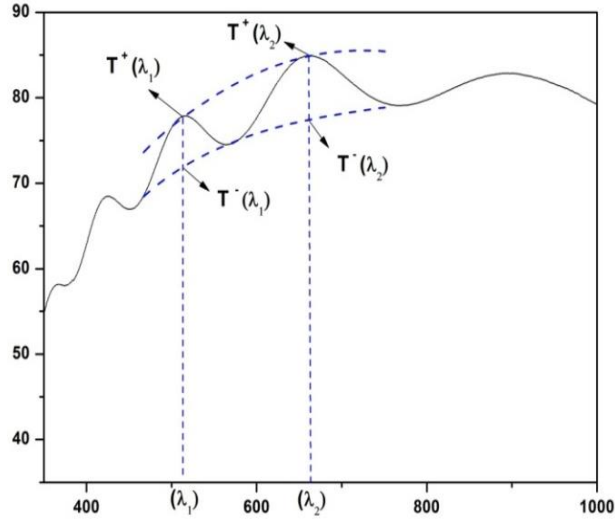
$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad (2.23)$$

$h$  plank sabiti ( $6,62 \times 10^{-34}$  Js),  $\nu$  gelen fotonun frekansı,  $E_g$  yasak enerji aralığı,  $c$  ışık hızı ( $3 \times 10^8$  m/s) ve  $\lambda$  ışığın dalgaboyudur (Güney 2006).

Bir yarıiletkenin yasak enerji aralığı, soğurma katsayısının karesi ile gelen ışığın enerjisine bağlı olarak çizilen grafiğin enerji eksenini fit yapılması ile bulunur.

### 2.10.2. Film kalınlığının belirlenmesi

Filmlerin kalınlıklarını bulabilmek için başvurulan yöntemlerden biride ‘‘Zarf yöntemi’’ yaklaşımıdır. Swanepoel metot olarak bilinen zarf yöntemini kullanarak filmlerin kırıcılık indisleri ve kalınlıkları hesaplanmaktadır. Zarf metodunda, öncelikle her bir film için elde edilen geçirgenlik eğrisi aşağıda Şekil 2.19’da da görüldüğü üzere zarf içine alınır. İki ardışık tepe ya da ardışık bir tepe ve bir çukur dalga boylarına karşılık gelen  $T_{max}$  ve  $T_{min}$  değerleri belirlenmektedir. Aşağıdaki eşitlikler kullanılarak filmlerin kırılma indisi ve kalınlığı hesaplanmaktadır.



Şekil 2.19. SnO<sub>2</sub> ince filmin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik eğrisi

$$t = \left( 2 \left[ \frac{n(\lambda_1)}{\lambda_1} - \frac{n(\lambda_2)}{\lambda_2} \right] \right)^{-1}; \quad (2.24)$$

$$n_{film} = \frac{1}{2} \left( [8n_{sub}.C(\lambda) + (n_{sub} + 1)^2]^{\frac{1}{2}} + [8n_{sub}.C(\lambda) + (n_{sub} - 1)^2]^{\frac{1}{2}} \right) \quad (2.25)$$

$$C(\lambda) = \frac{T^+(\lambda) - T^-(\lambda)}{2T^+(\lambda).T^-(\lambda)}; \quad (2.26)$$

Burada ( $t$ ) film kalınlığı,  $n(\lambda)$  filmin kırıcılık indisi,  $n_{alt}$  altlık malzemenin kırıcılık indisi,  $T^+(\lambda)$   $\lambda$  dalga boyunda maksimum geçirgenlik ve  $T(\lambda)$  ise  $\lambda$  dalga boyunda minimum geçirgenliktir (Gümüş 2006).

### 2.10.3. Kalite faktörünün ( $\phi$ ) hesaplanması

Uv-vis spektrometre ile elde edilen filmlerin görünür bölgedeki maksimum geçirgenlik değerlerinden faydalanarak kalite faktörü ( $\phi$ ) değerleri hesaplanmıştır. İletken geçirgen oksitler için önemli bir parametre olan kalite faktörünün yüksek değerleri malzemenin oldukça iyi geçirgen olduğunu ve iletkenliğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Haacke tarafından tanımlanan bu değer

$$\Phi_M = T^{10} / R_{sh} \quad (2.27)$$

burada  $T$  görünür bölgedeki maksimum geçirgenlik ve  $R_{sh}$  ise malzemenin yüzey direncidir.

## 2.11. Kullanılan Karakterizasyon Teknikleri

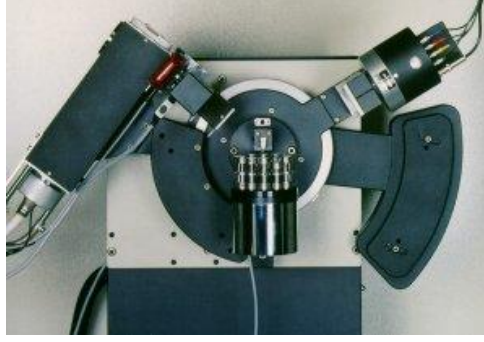
Karakterizasyon tekniklerini yapısal, optik ve elektriksel olarak üç gruba ayırılabilir.

### 2.11.1. Yapısal karakterizasyon teknikleri

#### 2.11.1.a. X-Ray [(X-Ray Diffraction (XRD))]

X-Ray ışınları dalga boylu örgü sabitleri mertebesinde kadar olduğunda ve atomların oluşturduğu düzlemlerden yansıdığına ortaya çıkan girişimler ile kristal örgü parametreleri hakkında bilgi edinilebilmektedir. Ölçüm tekniği gönderilen ışınların atomların oluşturduğu düzlemlerden yansıması prensibine dayanır. Şekil 2.20'de ışını üreten sol üst başlık ile dedektör (sağ üst) birbirine V şeklinde bir açıyla bağlanmıştır.

bu açı değişebilmekte olup orta hazne örnek yüklemesi için kullanılmaktadır. Çok geniş bir kullanım alanı vardır. Numunedeki kristalografik yapı, kimyasal bileşim ve fiziksel özellikler belirlenebilir.



**Şekil 2.20.** XRD sisteminde X ışınlarının bir kristal örgüden saçılması (Anonim 2014a)

#### **2.11.1.b. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)**

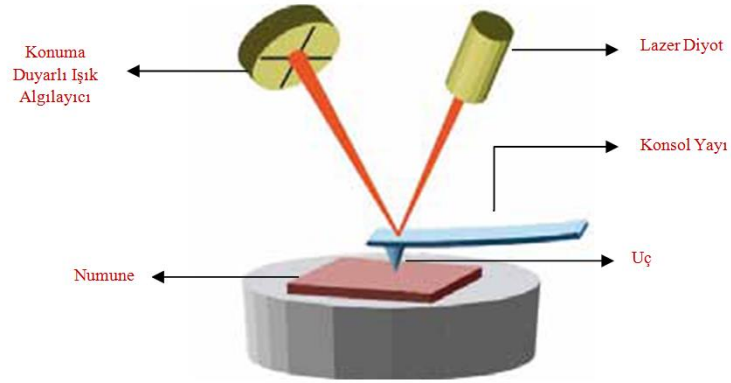
Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM), Elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımı ile yüksek büyütmelerde üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiği cihazlardan birisidir. Taramalı Elektron Mikroskobu, birçok dalda araştırma-geliştirme çalışmalarında kullanımı yanında, mikro elektronikte yonga üretiminde, sanayinin değişik kollarında hata analizlerinde, biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.



**Şekil 2.21.** Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünümü (Anonymous 2014b)

### 2.11.1.c. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet Mikroskobu, sıvı ya da katı örneklerin yüzey topografisini nanometre (nm) seviyesinde görüntüleyebilen ve moleküller arası kuvvetleri (nN, pN) ölçebilen bir sistemdir. Örnek ile iğne arasındaki kuvvet etkileşimi sonucu kaldıraç mekanizması nm ölçeğinde hareket eder. Son derece küçük atomik kuvvetlerin etkileşimi prensibine dayanır (Martin 1987). Prob ile yüzeydeki atomların etkileşmesi mantığı ile ölçüm yapar. İnce olan bir uç yüzeyi tararken bu uca gönderilen lazerden yansıyan ışık dedektöre düşürülür. Hassas bir iğnenin yüzeyi taramasıyla, yüzeyin yüksek çözünürlüklü 3d görüntüsünü verir. Bu şekilde yüzeyin morfolojisi hakkında bilgi edinilmesini sağlar. İletken olma koşulu olmaması ve hava, sıvı, vakum ortamlarında görüntüleme yapabilir olması gibi birçok avantajı vardır.



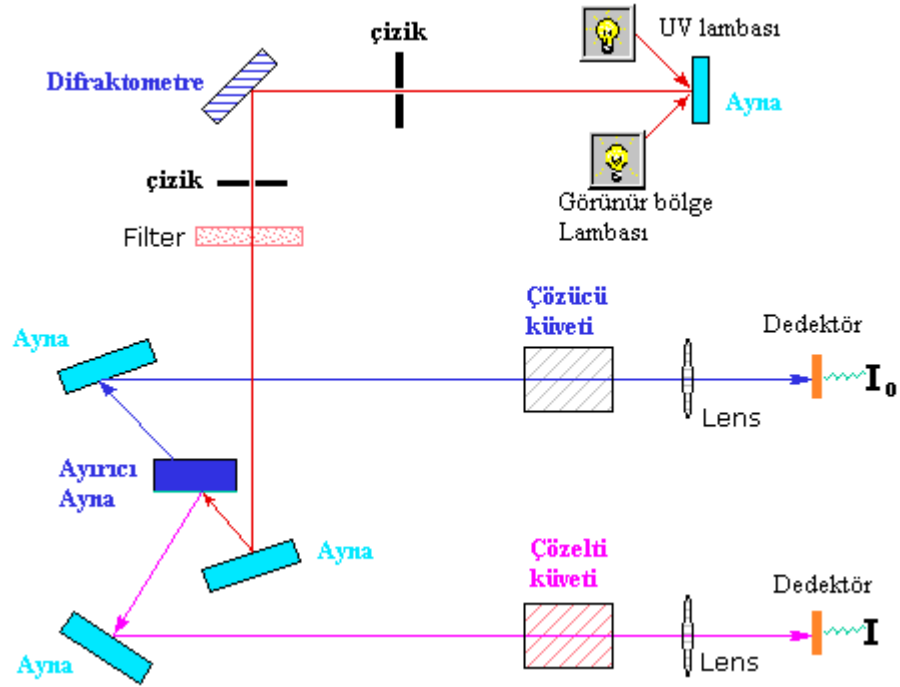
Şekil 2.22. Atomik kuvvet mikroskobunun şematik görünümü (Anonymous 2014a)

### 2.11.2. Optik karakterizasyon teknikleri

Optik karakterizasyonunda kullanılan tekniklerin bazıları Fotolüminesans tekniği (PL), Katodolüminesans tekniği (CL), Elipsometri ve Ultraviyole (UV-vis) Visible Region Spektroskopisidir.

#### 2.11.2.a. Ultraviyole (UV-vis) Visible Region Spektroskopisi

Spektroskopi ışın enerjisi ve madde arasındaki etkileşimlerin incelenmesidir. Moleküllerin monokromatik ışınları absorplamasına dayanır. Enerji seviyeleri arasındaki elektron geçişlerini kullanarak atomların bağlanma düzenleri hakkında bilgi verir. İki ışınlı, iki ışık kesici ve oran kayıtlı monokromator içeren UV-vis spektrometreler vardır. UV-vis Spektroskopi, UV lambası (döteryum) ve görünür ışık ölçümleri için vis lambası (tungsten halojen) olmak üzere iki lambadan meydana gelir. Işık çoğaltıcı sistemde yapılan ölçümün çıkışını sağlar. Çift ışınlı tasarım ışın yayma için aynı kaynaktan gelen iki eşit yol sağlar. Bu ışınlardan biri örnekten geçerken diğeri referans materyal içeren küvetten geçer. Bu iki ışın aynı detektörün hızla değişen kullanımı ile ayrı olarak ölçülür. Şekil 2.23’de temsili UV-vis spektrometrenin şematik şekli görülmektedir.



Şekil 2.23. UV-vis Spektrometresi şematik görünümü (Anonim 2014b).

### 2.11.3. Elektriksel karakterizasyon teknikleri

Numuneyi incelemede en önemli tekniklerden biri de yapılan numunenin elektriksel olarak karakterize edilmesi olacaktır. Elektriksel karakterizasyon çeşitleri aşağıda sıralanmıştır.

- Akım-Gerilim (I-V),
- Kapasite-Gerilim (C-V),
- Akım-Sıcaklık (I-T),
- Özdirenç,
- Hall Olayı,
- DLTS gibi çok sayıda ölçüm tekniği bulunur.

### **2.11.3.a. Hall ölçüm sistemi**

Hall Sistemi, yarı iletken ve iletken 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 sıcaklığa bağlı ölçümler de yapılabilmektedir.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Sarf Malzemeler

Deneyleerde altlık malzemesi olarak Iso-lab marka 75x25x1 mm<sup>3</sup> boyutlarındaki optik cam, kimyasal malzeme olarak Merck marka %98 saflıkta SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O ve Sigma-Aldrich marka %98 saflıkta NH<sub>4</sub>F, çözücü ve temizlik malzemesi olarak ise metanol (CH<sub>3</sub>OH), hidroklorik asit (HCl), aseton (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) ve saf su (H<sub>2</sub>O) kullanılmıştır.

#### 3.2. Kullanılan Cam Altlıkların Temizlenmesi ve Çözeltilerin Hazırlanması

Kullanılan cam altlık malzemeler temizlenme aşamasından önce 1cmx1cm boyutlarında kesildi ve daha sonra kesilen camlar ultrasonik temizleyicide sırası ile 8 dk saf suda, 16 dk aseton içerisinde, 16 dk metanolde ve son olarak 10 dk tekrar saf suda karıştırılarak temizlendi. Daha sonra temizlenen bu cam altlıklar kurutma işlemi için bir saat boyunca etüvde bekletilerek deneyde kullanılmak üzere hazır hale getirildi.

Saf kalay oksit filmlerin elde edilme aşaması aşağıdaki sıra ile gerçekleştirildi.

- 1- 10g SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 5ml HCl içinde 10 dk ısıtılarak çözünmesi sağlandı.
- 2- Bunun üzerine 45 ml metanol eklenerek toplam 50 ml SnO<sub>2</sub> çözeltisi elde edildi.
- 3- Hazırlanan bu çözelti yaklaşık 2 saat ısıtılarak magnetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra filitreden geçirilerek püskürtme işlemi için hazır hale getirildi.

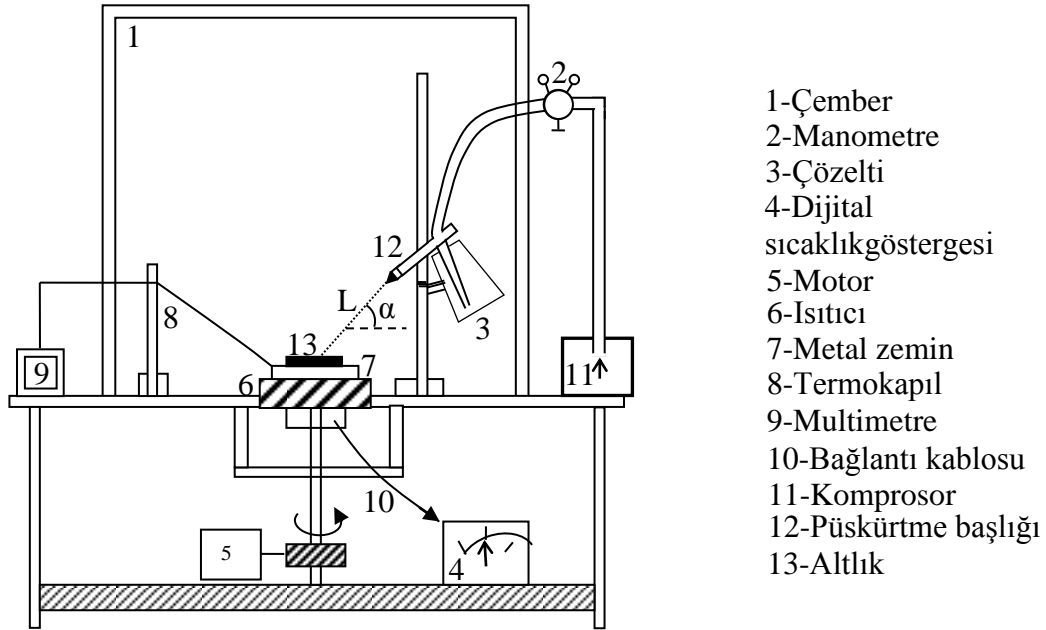
Flor katkılı filmlerin elde edilme aşaması ise aşağıdaki sıra ile gerçekleştirilmiştir.

- 1- 10g SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 5ml HCl içinde 10 dk ısıtılarak çözünmesi sağlandı.
- 2- Bunun üzerine 20 ml metanol eklenerek başlangıç çözeltisi elde edildi.
- 3- Daha sonra 2g NH<sub>4</sub>F 25ml iki kere saflaştırılmış saf suda çözüldükten sonra başlangıç çözeltisine eklenerek 50 ml Flor katkılı kalay oksit çözeltisi elde edildi.

4- Hazırlanan bu çözelti yaklaşık 2 saat ısıtılarak magnetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra filitreden geçirilerek püskürtme işlemi için hazır hale getirildi.

### 3.3. Kimyasal Spray Püskürtme Metodu ile Filmlerin Elde Edilmesi

Çalışmada, Kimyasal Spray Püskürtme (CSP) tekniği kullanılarak katkısız ve flourine katkılı kalay oksit ince filmler elde edilmiştir. Bu yöntemle büyütme, Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik Elektronik Mühendisliği bölümü Süperiletkenlik ve İleri Elektriksel Malzeme Lisansüstü araştırma laboratuvarındaki CSP sisteminde gerçekleştirilmiştir. Sistemin şematik gösterimi Şekil 3.1’de görülmektedir.



Şekil 3.1. CSP sistemi

Kimyasal Spray Püskürtme sisteminin hazırlanması sırasında temizlenmiş cam altlıklar döner tabla üzerinde ısıtılarak gereken büyütme sıcaklığına ulaşılması sağlanmıştır. Filmlerin büyütülmesi aşamasında bu yöntemin diğer deney parametreleri sabit tutularak, püskürtme burnu ile altlık arasındaki mesafe 25, 30, 35, 40 ve 45 cm ye ayarlanarak deneyler yapılmış ve en uygun mesafenin 40 cm olduğu belirlenmiştir. Nozzle sprey açısı  $45^\circ$  olarak sabitlenmiş ve büyüme işlemi yaklaşık 40 dakika da

tamamlanmıştır. Yani her bir büyütme işleminde büyütme hızı 4-5 ml/ dk olarak ayarlanmış, her bir püskürtme için çözelti miktarının 50 ml olacak şekilde hazırlanmıştır. Taşıyıcı gaz olarak fitrelenmiş hava kullanılarak basıncı 1-1.5 bar olarak ayarlandı ve homojen bir kaplama gerçekleştirebilmek için altlıkların üzerinde bulunduğu döner levhanın hızı 20 rpm/dk olarak ayarlandı. Flor konsantrasyonunu ağırlıkça %10 dan %35 e kadar 5 er adımlarla artırılarak deneyler yapıldı ve genel olarak %20 F katkılı filmlerin özelliklerinin daha iyi olduğu görüldü ve her bir sıcaklık için Flor konsantrasyonu sabit ve ağırlıkça %20 olarak belirlendi.

Bütün bu hazırlıklar yapıldıktan sonra 320, 360, 400, 440, 480 ve 520°C altlık sıcaklıklarında katkısız ve flor katkılı ince filmler üretimine geçildi ve her bir altlık sıcaklığı için 10 dan fazla film büyütüldü. Üretimden sonra kaplanan altlıklar oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı.

#### **3.4. X-Işını Kırınımı Ölçümleri**

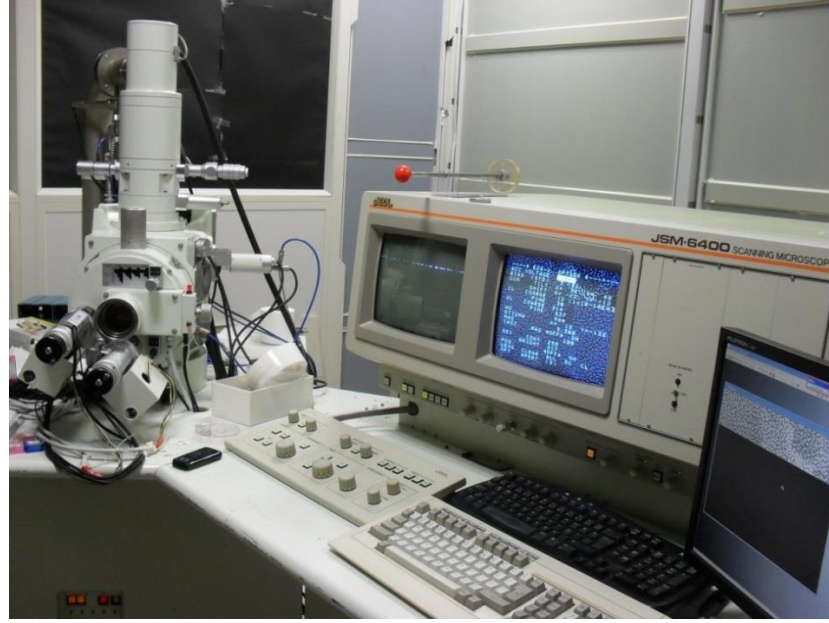
İnce filmlerin X-ışını kırınım desenleri için Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümü laboratuvarlarında bulunan Rigaku-Miniflex X-Işını Kırınım (XRD) sistemi ve Rigaku-2200D/MaxX-Işını Kırınım sistemi kullanılmış olup, ölçümler oda sıcaklığında Cu-K<sub>α</sub> katot kullanılarak alınmıştır. Kullanılan ışının dalga boyu 1,54 Å'dur. Filmlerin kırınım desenleri  $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$  açı aralıklarında elde edilmiş ve açı değerleri 0,02'lik adımlarla arttırılmıştır. Kırınım desenlerinin incelenmesi ile filmlerin kristal yapısı belirlenmiştir. Elde edilen XRD desenleri birbirleriyle ve literatür taraması sonucu elde edilen değerler ile karşılaştırılmıştır.



**Şekil 3.2.** XRD ölçüm cihazının görüntüsü

### **3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümleri**

Kristal büyütme sonrası yüzeyin mikroyapısını incelemek amacıyla numunelerin yüzey görüntüleri alınmıştır. Hazırlanan ince film yüzeyindeki yapılar Şekil 3.3’de gösterilen ulusal nanoteknoloji araştırma merkezinde (UNAM) bulunan Nova nano SEM ile Bilkent Üniversitesi İleri araştırma Laboratuvarında bulunan JSM-6400 marka taramalı elektron mikroskopları yardımı ile araştırılmıştır.



Şekil 3.3. SEM cihazı görüntüsü

### 3.6. Atomik Kuvvet Mikroskobu Ölçümleri



Şekil 3.4. AFM sistemi

Büyütülen ince filmlerin  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ ,  $7\mu\text{m} \times 7\mu\text{m}$ ,  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  ve  $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$  boyutlarındaki yüzeyinin 3 boyutlu görüntüleri ve yüzey pürüzlülükleri Atatürk

Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik Elektronik Mühendisliği bölümündeki lisanüstü laboratuvarındaki “Nanomagnetics Instruments” şirketine ait, 20 bit çözünürlüklü 56  $\mu\text{m}$  XY düzlemi tarayabilen Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) yardımıyla incelenmiştir.

### 3.7. Ultraviyole Spektroskopisi Ölçümleri

UV ölçümleri, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümü laboratuvarında bulunan Perkim Elver Lambda-25 marka ultraviyole Spektrometre ile alınmıştır.



Şekil 3.5. Optik ölçüm cihazı

### 3.8. Hall Ölçümleri

Saf ve F katkılı kalay oksit ince filmlerin elektriksel özellikleri oda sıcaklığında Fen Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan Hall ölçüm sistemi ile alınmış ve elde edilen değerler Van-der Pauw konfigürasyonunda yerine konularak gerekli hesaplamalar yapılmıştır.



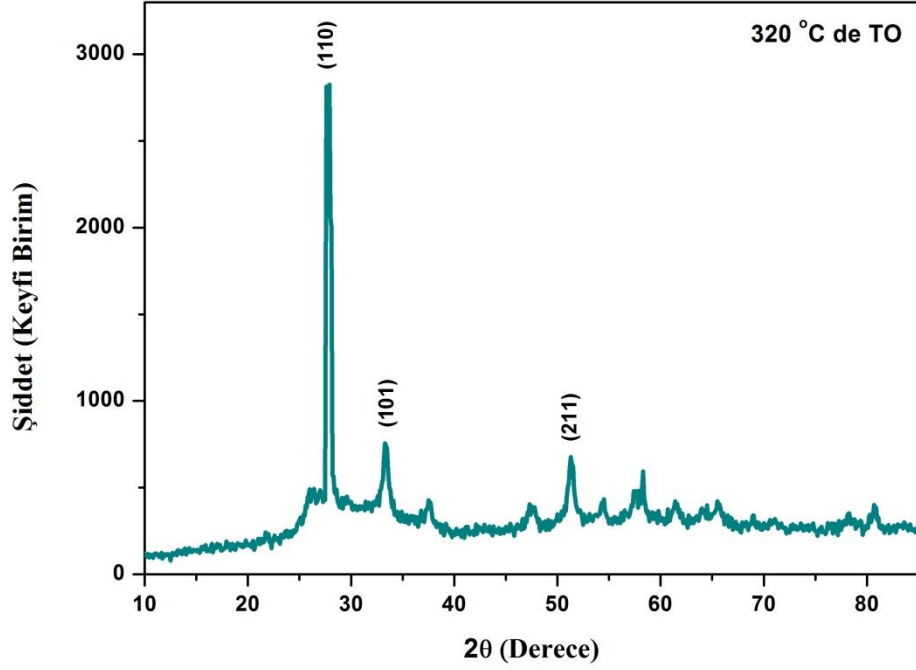
**Şekil 3.6.** Hall ölçüm cihazının görüntüsü

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1. XRD Analizleri

#### 4.1.1. Katkısız SnO<sub>2</sub> filmlerinin X-ışını kırınım desenleri

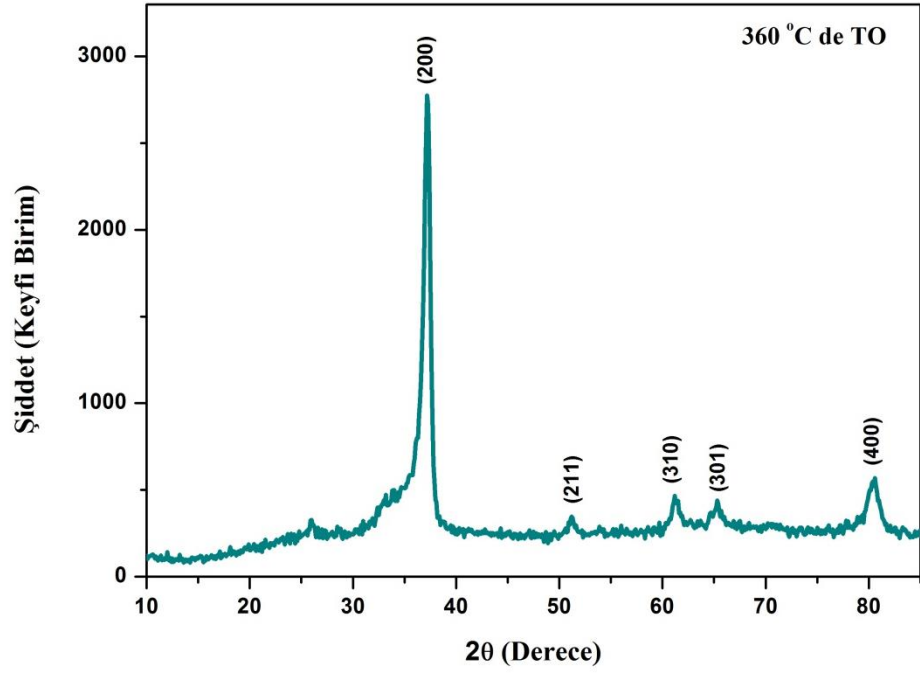
Katkısız kalay oksit ince filmlerin farklı taban sıcaklıklarındaki XRD kırınım desenleri Şekil 4.1-4.6’da verilmiştir. Elde edilen XRD kırınım desenleri “International Centre For Diffraction Data (ICDD)” veri tabanında yapılan incelemeler sonucu, JCPDS card no: 41-1455’de verilen latis parametreleri  $a=b=4,738 \text{ \AA}$  ve  $c=3,187 \text{ \AA}$  olan SnO<sub>2</sub> tetragonal yapı ile uyumlu olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Şekillerde 320, 360, 400, 440, 480 ve  $520 \pm 10^\circ\text{C}$  taban sıcaklığında elde edilen katkısız SnO<sub>2</sub> yarıiletken filmlerine ait x-ışını kırınım desenleri görülmektedir. Bu taban sıcaklıklarında (110), (101), (200), (211), (220), (310), (301), (321) düzlemlerine ait pikler tespit edilmiştir.  $320^\circ\text{C}$ ’de elde edilen filmin tercihli yönelimi (110) iken yani bu düzleminden elde edilen yansımaya ait pikin şiddeti en fazla iken, altlık sıcaklığı 360 ve  $400^\circ\text{C}$ ’ye artırıldığında (200) düzlemine ait pikin şiddetinin en fazla olduğu görülmektedir. Yine daha yüksek altlık sıcaklıklarında (440, 480 ve  $520^\circ\text{C}$ ) elde edilen TO filmlerinin kırınım desenlerinden görüldüğü üzere (310) düzleminden elde edilen pikin şiddetinin arttığı ve dolayısıyla tercihli yönelim değiştiği anlaşılmaktadır. Bu sıcaklıklarda elde edilen ve (301) tercihli yönelimine sahip filmlerden pik şiddeti en fazla olan film ise  $520^\circ\text{C}$ ’de elde edilmiştir. Düşük altlık sıcaklıklarında tercihli yönelimin önce (200) olduğu daha sonra ise  $440^\circ\text{C}$  ve üzeri altlık sıcaklıklarında ise tercihli yönelimin sabit kalarak (301) olduğu görülmektedir. Bu da altlık sıcaklığı değişiminin filmlerin tercihli yönelimlerini değiştirdiğini göstermektedir. Ayrıca altlık sıcaklığı arttıkça tercihli yönelim pik şiddetleride sıcaklık artışıyla orantılı olarak arttığı görülmüştür. Bütün bunlar bize sıcaklık artışının daha iyi kristalleşmelere sebep olduğu sonucuna götürmüştür. Kırınım desenlerinde yer alan SnO<sub>2</sub> bileşiklerinin tetragonal yapısına ait olan bu piklerin varlığı materyallerin polikristal yapıda olduğunu ve taban sıcaklıklarının hem tercihli yönelimde hem de şiddetleri üzerinde oldukça önemli bir değişken olduğu göstermiştir.



**Şekil 4.1.** 320°C’de spray ile cam altlık üzerine oluşturulmuş TO ince filmlerinin kırınım deseni

**Çizelge 4.1.** 320°C’de elde edilen TO filmlerin (a ve c) yapısal parametreleri, kristal boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ )

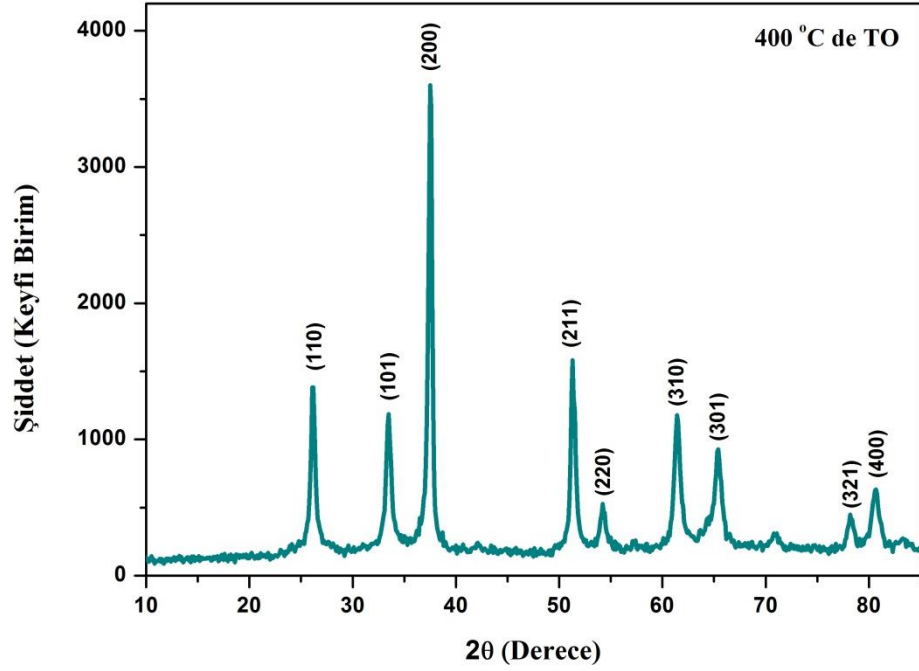
Numune adı	$d_{hes}(\text{Å}^0)$	$d_{std}(\text{Å}^0)$	(hkl)	a(Å)	c(Å)	Ort. D(nm)	$\delta \times 10^{14}$ çizgi /m <sup>2</sup>
320°C’de TO	3,214	3,347	110	4,545	3,4094	13,84	52,207
	2,727	2,642	101				
	1,915	1,764	211				



**Şekil 4.2.** 360°C altlık sıcaklığında cam altlıklar üzerine oluşturulmuş TO ince filmin kırınım deseni

**Çizelge 4.2.** 360°C’de elde edilen TO filmlerin (a ve c) yapısal parametreleri, kristal boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ )

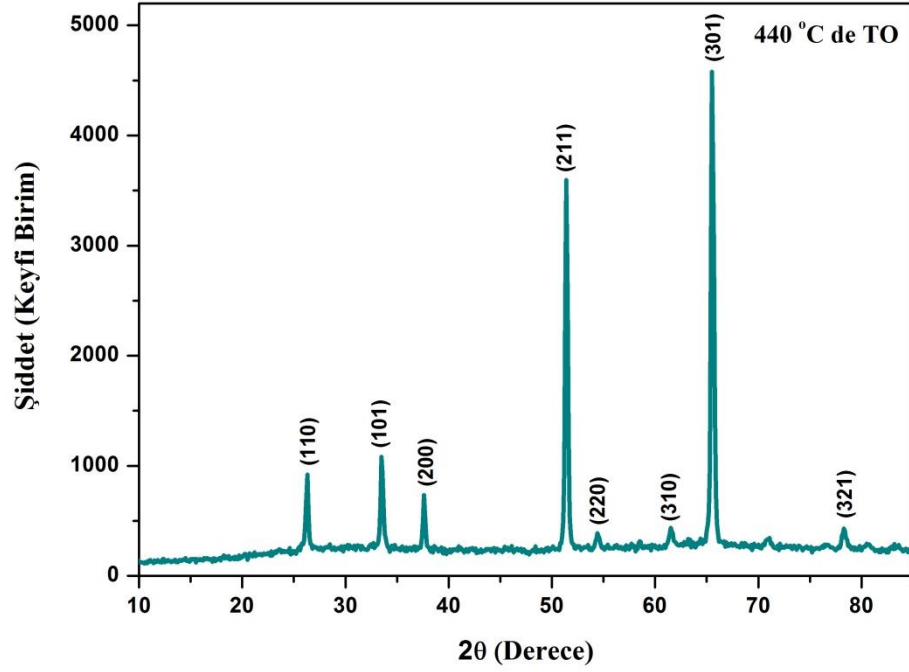
Numune adı	$d_{hes}(\text{Å}^{\circ})$	$d_{std}(\text{Å}^{\circ})$	(hkl)	a(Å)	c(Å)	Ort. D(nm)	$\delta \times 10^{14}$ çizgi/ $m^2$
360°C’de TO	2,415	2,369	200	4,8410	3,2107	21,50	21,633
	1,783	1,764	211				
	1,513	1,498	310				
	1,428	1,416	301				
	1,191	1,184	400				



**Şekil 4.3.** 400°C altlık sıcaklığında cam altlıklar üzerine oluşturulmuş TO ince filmin kırınım deseni

**Çizelge 4.3.** 400°C’de elde edilen TO filmlerin (a ve c) yapısal parametreleri, kristal boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ )

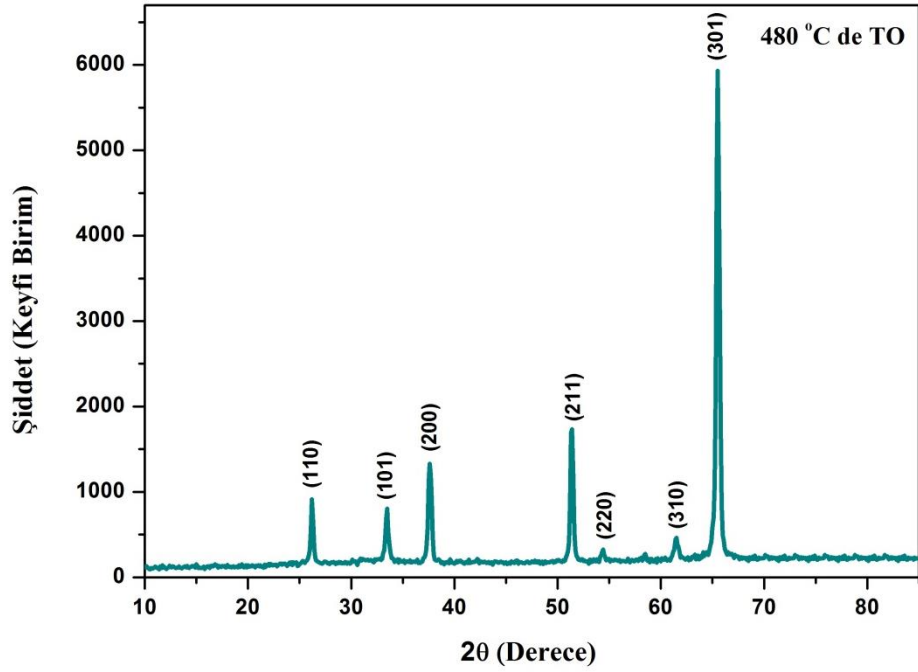
Numune adı	$d_{hes}(\text{Å}^{\circ})$	$d_{std}(\text{Å}^{\circ})$	(hkl)	a(Å)	c(Å)	Ort. D(nm)	$\delta \times 10^{14}$ çiz gi/m <sup>2</sup>
400°C’de TO	3,401	3,347	110	4,8096	3,2156	23,78	17,684
	2,673	2,643	101				
	2,396	2,369	200				
	1,779	1,764	211				
	1,691	1,675	220				
	1,506	1,498	310				
	1,426	1,416	301				
	1,221	1,215	321				
	1,189	1,184	400				



**Şekil 4.4.** 440°C altlık sıcaklığında cam altlıklar üzerine oluşturulmuş TO ince filmin kırınım deseni

**Çizelge 4.4.** 440°C’de elde edilen TO filmlerin (a ve c) yapısal parametreleri, kristal boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ )

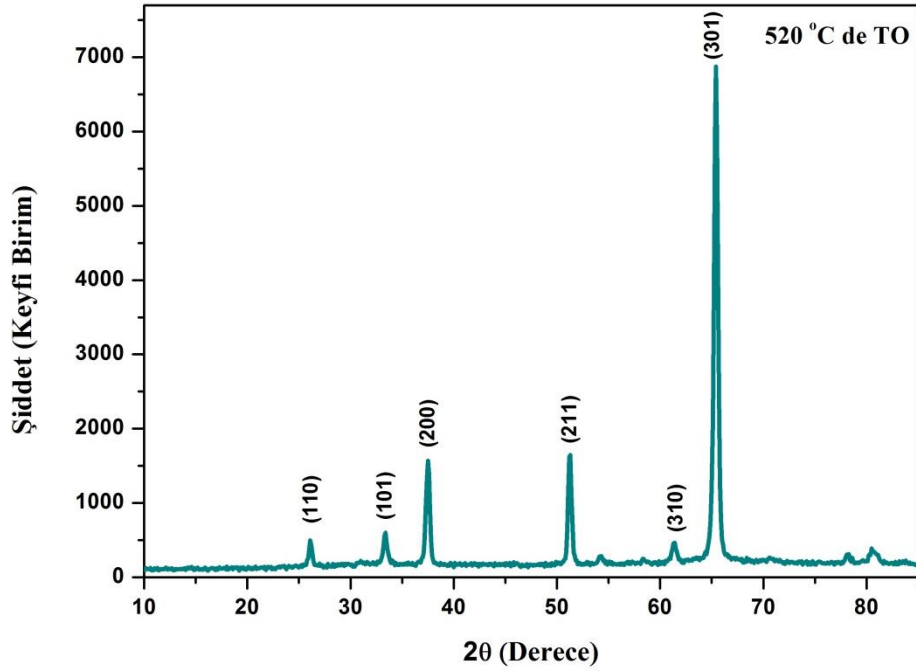
Numune adı	$d_{hes}(\text{Å}^{\circ})$	$d_{std}(\text{Å}^{\circ})$	(hkl)	a(Å)	c(Å)	Ort. D(nm)	$\delta \times 10^{14}$ çizgi/m <sup>2</sup>
440°C’de TO	3,387	3,347	110	4,7624	3,2177	26,32	14,435
	2,671	2,643	101				
	2,389	2,369	200				
	1,776	1,764	211				
	1,685	1,675	220				
	1,506	1,498	310				
	1,423	1,416	301				
	1,220	1,215	321				



**Şekil 4.5.** 480°C altlık sıcaklığında cam altlıklar üzerine oluşturulmuş TO ince filmin kırınım deseni

**Çizelge 4.5.** 480°C’de elde edilen TO filmlerin (a ve c) yapısal parametreleri, kristal boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ )

Numune adı	$d_{hes}(\text{Å}^{\circ})$	$d_{std}(\text{Å}^{\circ})$	(hkl)	a(Å)	c(Å)	Ort. D(nm)	$\delta \times 10^{14}$ çizgi/ $m^2$
	3,398	3,347	110				
	2,674	2,643	101				
	2,389	2,369	200				
480°C’de TO	1,777	1,764	211	4,8048	3,2185	28,13	12,637
	1,686	1,675	220				
	1,507	1,498	310				
	1,424	1,416	301				



**Şekil 4.6.** 520°C altlık sıcaklığında cam altlıklar üzerine oluşturulmuş TO ince filmin kırınım deseni

**Çizelge 4.6.** 520°C’de elde edilen TO filmlerin (a ve c) yapısal parametreleri, kristal boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ )

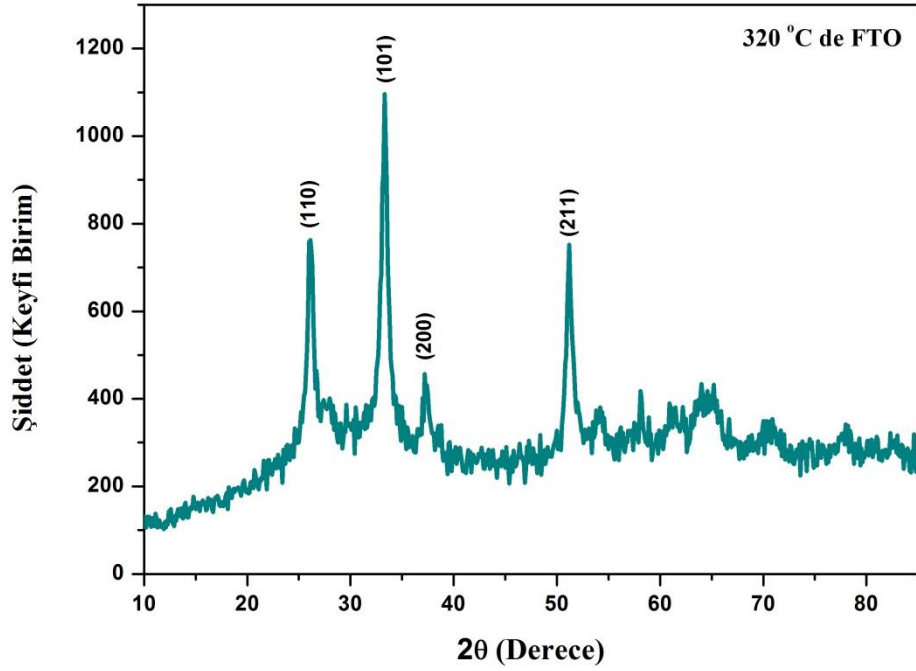
Numune adı	$d_{hes}(\text{Å}^\circ)$	$d_{std}(\text{Å}^\circ)$	(hkl)	a(Å)	c(Å)	Ort. D(nm)	$\delta \times 10^{14}$ çizgi/ $m^2$
	3,409	3,347	110				
	2,682	2,643	101				
	2,384	2,369	200				
520°C’de TO	1,780	1,764	211	4,8215	3,2265	30,77	10,562
	1,689	1,675	220				
	1,509	1,498	310				
	1,426	1,416	301				

XRD kırınım desenlerinden faydalanarak hesaplanan filmlerin yapısal özellikleri Çizelge 4.1-4.6’da verilmiştir. Çizelgelerden de görüldüğü üzere standart d değerleriyle hesaplananlar uyum içindedir ve latis parametreleri (a ve c) literatüre uygundur. Altlık sıcaklığının artması ile birlikte kalay oksit kristalinin tanecik boyutunun sürekli arttığı görülmektedir. Çünkü artan altlık sıcaklığı ile birlikte tercihli yönelim pik şiddetleri

artmış ve dolayısıyla FWHM değeri azalmıştır. Tanecik boyutu bu değerle ters orantılı olduğu için de tanecik boyutları sürekli artmıştır. 320°C’de ortalama olarak 13,84 nm olan tane boyutu, altlık sıcaklığı 520°C olduğunda 30,77 nm değerine kadar artmıştır. Ayrıca çizelgelerde görüldüğü üzere bir kristaldeki kusurların miktarının bir ölçüsü olan ve birim hacim başına dislokasyon çizgilerinin uzunluğu olarak tanımlanan dislokasyon yoğunluğunun ( $\delta$ ) da 320°C’den 520°C’ye kadar artan altlık sıcaklığı ile birlikte azaldığı görülmektedir. Dislokasyon yoğunluğu değeri en küçük  $10,562 \times 10^{14}$  çizgi/m<sup>2</sup> ile 520°C altlık sıcaklığındaki filmler için elde edilmesine karşın, en büyük olarak  $52,207 \times 10^{14}$  çizgi/m<sup>2</sup> değerine ise 320°C altlık sıcaklığındaki filmlerde ulaşılmıştır. Bütün bu sonuçlar bize gösteriyor ki altlık sıcaklığı büyütülen filmler için önemli bir parametre olup yapısal özelliklerini önemli ölçüde değiştirmektedir.

#### **4.1.2. Flor katkılı SnO<sub>2</sub> filmlerinin X-ışını kırınım desenleri**

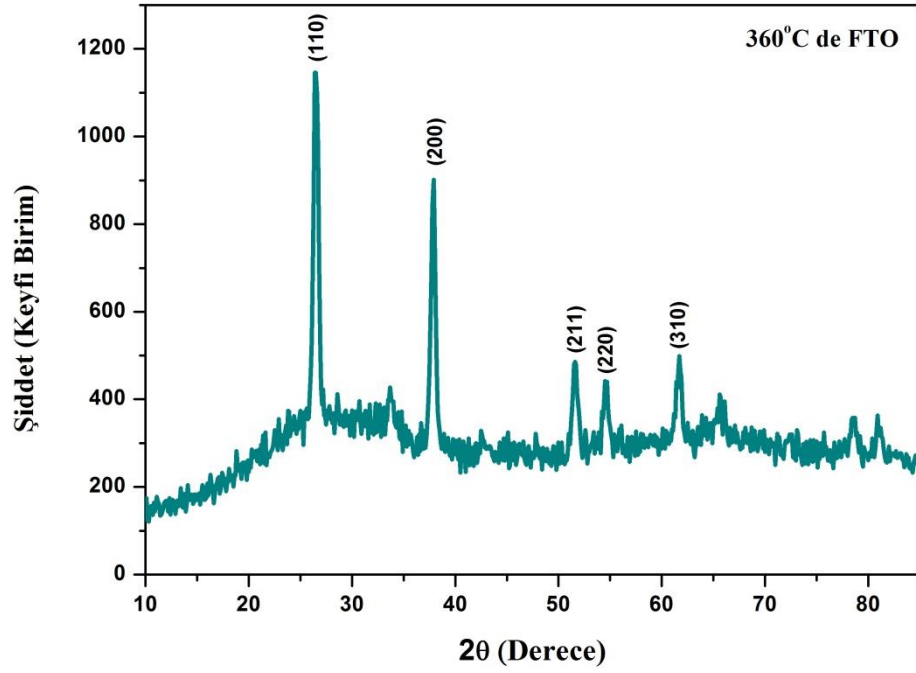
Şekil 4.7-4.12’de 320, 360, 400, 440, 480 ve 520±10°C taban sıcaklığında elde edilen flor katkılı SnO<sub>2</sub> yarıiletken filmlerine ait x-ışını kırınım desenleri görülmektedir. Bu taban sıcaklıklarında (110), (101), (200), (211), (220), (310), (301), (321), (400) düzlemlerine ait pikler tespit edilmiştir. Kırınım desenlerinde yer alan flor katkılı SnO<sub>2</sub> bileşiklerinin tetragonal yapısına ait olan bu piklerin varlığı materyallerin polikristal yapıda olduğunu gösterir. Genel olarak kırınım desenlerine bakıldığında altlık sıcaklığının artması ile birlikte tercihli yönelimlerin değiştiği ve tercihli yönelim pik şiddetlerinin arttığı görülmektedir. 320°C’de elde edilen filmin tercihli yönelimi (101) düzlemi iken altlık sıcaklığı 360, 400 ve 440°C’ye artırıldığında filmlerin tercihli yöneliminin (110) olduğu görülmektedir. 480°C altlık sıcaklığında elde edilen FTO filminin (211) düzleminde elde edilen pikin şiddetinin arttığı ve tercihli yönelim değiştiği anlaşılmaktadır. Altlık sıcaklık 520°C olduğunda ise tercihli yöneliminin (200) ve bu pikin şiddetinin de diğer sıcaklıklarda elde edilenlerden daha fazla olduğu görülmektedir. Özellikle daha yüksek 480 ve 520°C altlık sıcaklıklarında oldukça iyi kristal yapıların oluştuğu dikkat çekmektedir.



**Şekil 4.7.** 320°C’de spray ile cam altlık üzerine oluşturulmuş FTO ince filmlerinin kırınım deseni

**Çizelge 4.7.** 320°C’de elde edilen FTO filmlerin (a ve c) yapısal parametreleri, kristal boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ )

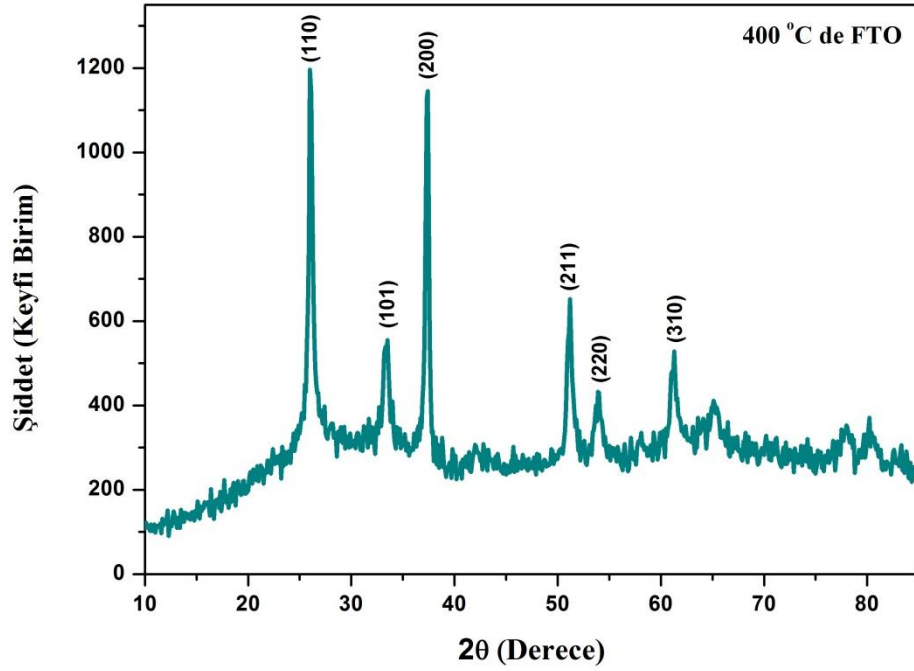
Numune adı	$d_{hes}(\text{Å}^{\circ})$	$d_{std}(\text{Å}^{\circ})$	(hkl)	a(Å)	c(Å)	Ort. D(nm)	$\delta \times 10^{14}$ çizgi/ $m^2$
320°C’de FTO	3,410	3,347	110	4,8228	3,2377	15,93	39,407
	2,688	2,642	101				
	2,413	2,369	200				
	1,783	1,764	211				



**Şekil 4.8.** 360°C altlık sıcaklığında cam altlıklar üzerine oluşturulmuş FTO ince filmin kırınım deseni

**Çizelge 4.8.** 360°C’de elde edilen FTO filmlerin (a ve c) yapısal parametreleri, kristal boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ )

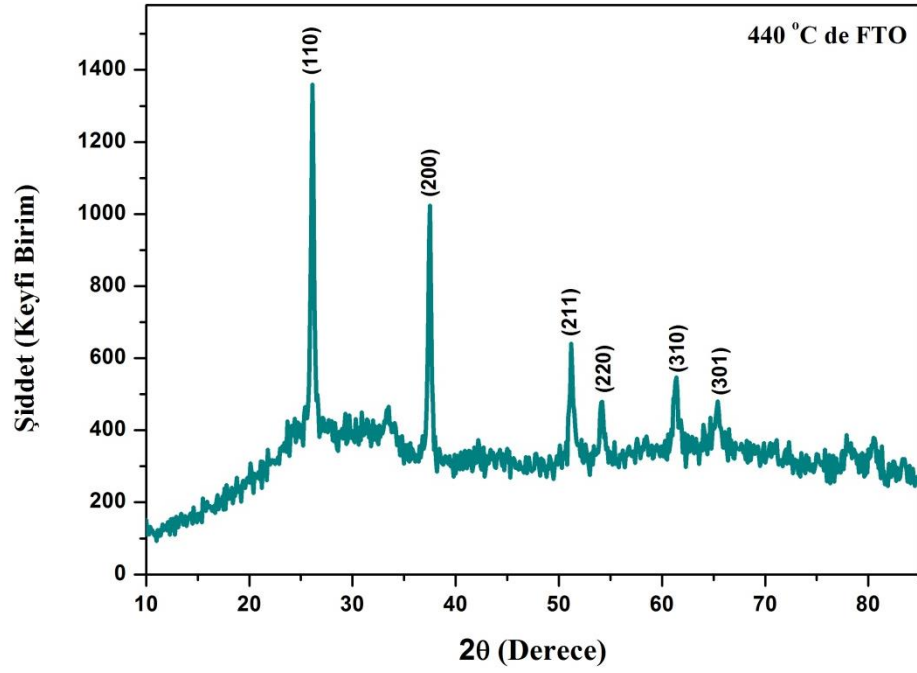
Numune adı	$d_{hes}(\text{Å}^o)$	$d_{std}(\text{Å}^o)$	(hkl)	a(Å)	c(Å)	Ort. D(nm)	$\delta \times 10^{14}$ çizgi/ $m^2$
360°C’de FTO	3,410	3,347	110	4,8229	3,2146	20,94	22,806
	2,397	2,369	200				
	1,783	1,764	211				
	1,687	1,675	220				
	1,509	1,498	310				
	1,426	1,416	301				



**Şekil 4.9.** 400°C altlık sıcaklığında cam altlıklar üzerine oluşturulmuş FTO ince filmin kırınım deseni

**Çizelge 4.9.** 400°C’de elde edilen FTO filmlerin (a ve c) yapısal parametreleri, kristal boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ )

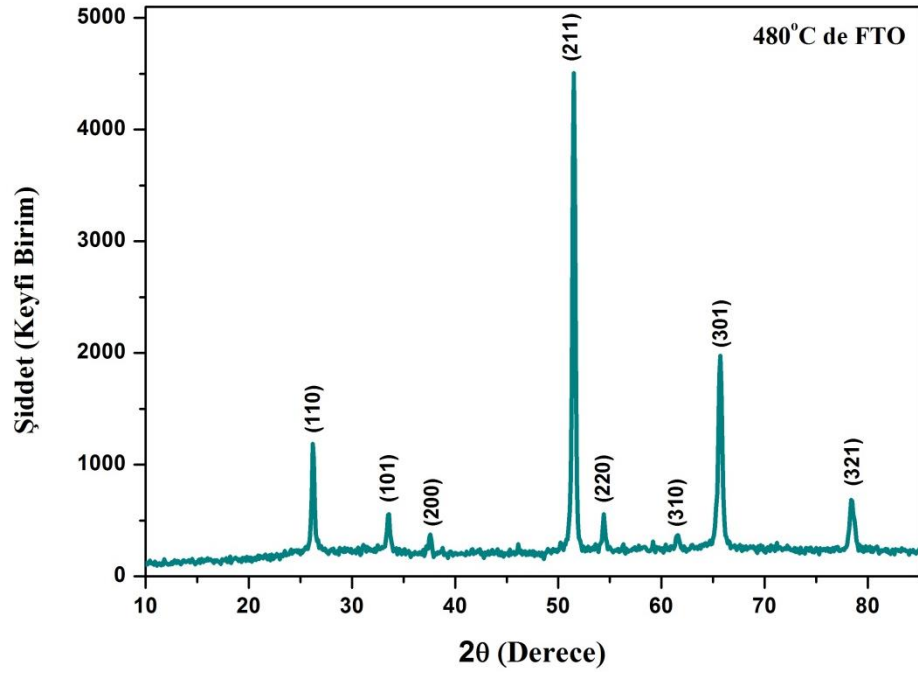
Numune adı	$d_{hes}(\text{Å}^{\circ})$	$d_{std}(\text{Å}^{\circ})$	(hkl)	a(Å)	c(Å)	Ort. D(nm)	$\delta \times 10^{14}$ çizgi/ $m^2$
400°C’de FTO	3,420	3,347	110	4,8368	3,2109	24,19	17,089
	2,675	2,643	101				
	2,404	2,369	200				
	1,783	1,764	211				
	1,699	1,675	220				
	1,511	1,498	310				



**Şekil 4.10.** 440°C altlık sıcaklığında cam altlıklar üzerine oluşturulmuş FTO ince filmin kırınım deseni

**Çizelge 4.10.** 440°C’de elde edilen FTO filmlerin (a ve c) yapısal parametreleri, kristal boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ )

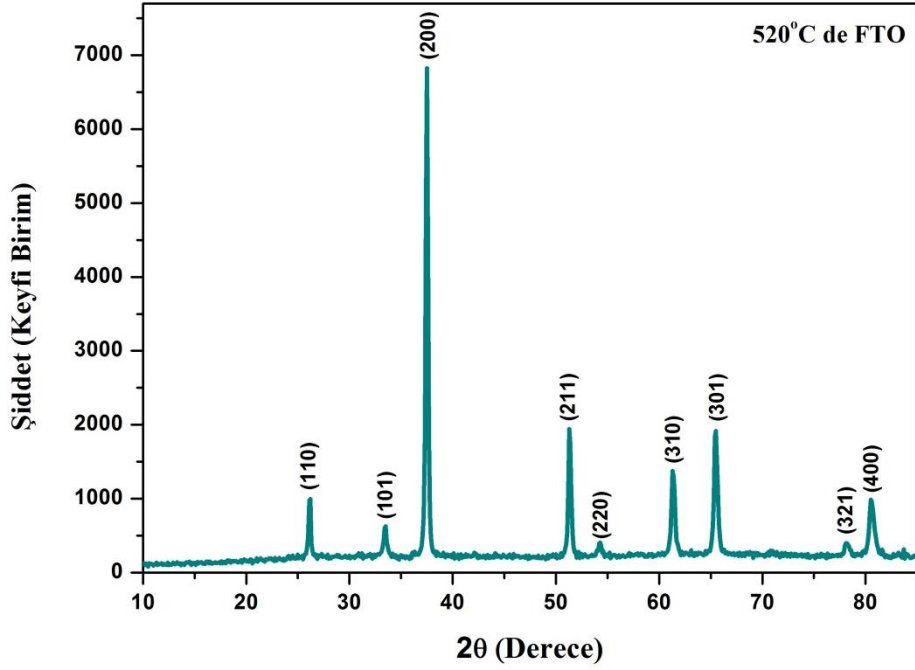
Numune adı	$d_{hes}(\text{Å}^0)$	$d_{std}(\text{Å}^0)$	(hkl)	a(Å)	c(Å)	Ort. D(nm)	$\delta \times 10^{14}$ çizgi/ $m^2$
440°C’de FTO	3,360	3,347	110	4,7520	3,2055	27,44	13,281
	2,373	2,369	200				
	1,769	1,764	211				
	1,681	1,675	220				
	1,502	1,498	310				
	1,422	1,416	301				
	1,217	1,213	321				



**Şekil 4.11.** 480°C altlık sıcaklığında cam altlıklar üzerine oluşturulmuş FTO ince filmin kırınım deseni

**Çizelge 4.11.** 480°C’de elde edilen FTO filmlerin (a ve c) yapısal parametreleri, kristal boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ )

Numune adı	$d_{hes}(\text{Å}^0)$	$d_{std}(\text{Å}^0)$	(hkl)	a(Å)	c(Å)	Ort. D(nm)	$\delta \times 10^{14}$ çizgi/m <sup>2</sup>
480°C’de FTO	3,396	3,347	110	4,802	3,207	28,19	12,584
	2,673	2,643	101				
	2,391	2,369	200				
	1,773	1,764	211				
	1,685	1,675	220				
	1,505	1,498	310				
	1,420	1,416	301				
	1,218	1,215	321				



**Şekil 4.12.** 520°C altlık sıcaklığında cam altlıklar üzerine oluşturulmuş FTO ince filmin kırınım deseni

**Çizelge 4.12.** 520°C’de elde edilen FTO filmlerin (a ve c) yapısal parametreleri, kristal boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ )

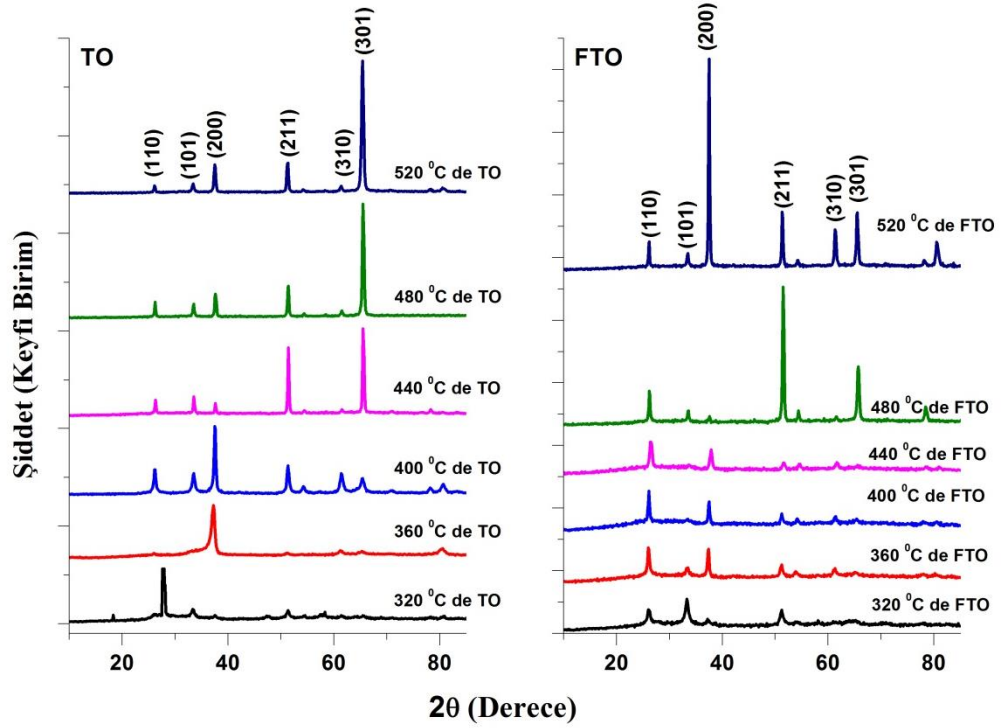
Numune adı	$d_{hes}(\text{Å}^\circ)$	$d_{std}(\text{Å}^\circ)$	(hkl)	a(Å)	c(Å)	Ort. D(nm)	$\delta \times 10^{14}$ çizgi /m <sup>2</sup>
520°C’de FTO	3,404	3,347	110	4,8141	3,2167	33,09	9,133
	2,674	2,643	101				
	2,396	2,369	200				
	1,778	1,764	211				
	1,688	1,675	220				
	1,510	1,498	310				
	1,424	1,416	301				
	1,221	1,213	321				
	1,192	1,184	400				

Çizelge 4.7-4.12’den de görüldüğü üzere standart d değerleriyle hesaplananlar uyum içindedir ve latis parametreleri (a ve c) literatüre uyumludur. Altlık sıcaklığının artması ile birlikte tercihli yönelim pik şiddetleri arttığından flourine katkılı kalay oksit kristalinin tanecik boyutunda artan sıcaklıkla birlikte arttığı görülmektedir. 320°C’de

elde edilen filmin ortalama tanecik boyutu 15,93 nm iken sıcaklık 520°C olduğunda bu değer 33,09 nm olduğu görülmektedir. Ayrıca yine çizelgelerden (4.7-4.12) görüldüğü üzere tanecik boyutunun karesiyle ters orantılı olan dislokasyon yoğunluğunun da altlık sıcaklığının artması ile birlikte azalmıştır. Dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ) da 320°C'den 520°C'ye kadar artan altlık sıcaklığı ile birlikte azaldığı görülmektedir. Dislokasyon yoğunluğu değeri en küçük 520°C altlık sıcaklığındaki filmler için elde edilmesine karşın, en büyük değerine ise 320°C altlık sıcaklığındaki filmlerde ulaşılmıştır. Bütün bu sonuçlar bize gösteriyor ki flor katkılı kalay oksit filmler için de altlık sıcaklığı büyütülen filmlerin yapısal özellikleri için önemli bir parametredir.

#### **4.1.3. TO ve FTO ince filmlerin XRD kırınım desenlerinin karşılaştırılması**

Farklı altlık sıcaklıklarında büyütülen katkısız ve flor katkılı filmlerin X ışını kırınım desenlerini karşılaştırdığımızda hem sıcaklık değişiminin hem de katkılamanın filmlerin yapısal özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiğini Şekil 4.13'te görüyoruz. Düşük sıcaklıklarda (320 ve 360°C) elde edilen filmler genel olarak literatürle karşılaştırıldığında amorf olması beklenirken, biz kristalleşmenin olduğunu fakat iyi bir kristalleşmenin oluşmadığını, piklerin şiddetlerinin zayıf oluşundan görüyoruz. 400°C üzerinde katkısız kalay oksit filmlerde tercihli yönelim (301) iken flor katkılı filmlerde (200) ve (211) olarak değişmiştir. Hem katkısız hem katkılı filmlerde artan sıcaklıkla birlikte kristalleşmelerinin daha iyi olduğu görülmektedir. Aynı sıcaklıkta büyütülen katkısız ve flor katkılı filmlere bakıldığında ise flor katkılamanın da filmlerin tercihli yönelimlerini değiştirdiği görülmektedir. Flor katkılama ile filmlerin tercihli yönelimi değişmekle birlikte pik şiddetlerinde arttığı görülmüştür.



**Şekil 4.13.** Farklı altlık sıcaklığında cam altlıklar üzerine oluşturulmuş TO ve FTO ince filmlerin kırınım desenleri

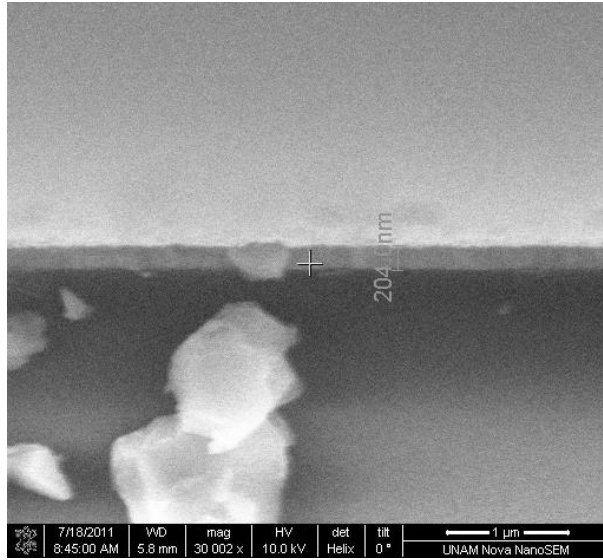
Hem altlık sıcaklık artışı hemde katkılama ile filmlerin tercihi yönelim pik şiddetleri artmış dolayısıyla FWHM değerleri azalmıştır. Bunun sonucu olarak da tanecik boyutlarının artmış olduğu gözlenmiştir. 520°C altlık sıcaklığında elde edilen katkısız filmin ortalama tanecik boyutu 30,77 nm iken yine aynı sıcaklıkta elde edilen flor katkılı kalay oksit filmin tanecik boyutunun 33,09 nm olduğu bulunmuştur. Bu da bize altlık sıcaklığının yanı sıra katkılama ile de filmin ortalama tanecik boyutunun değiştiğini göstermektedir. Ayrıca hem katkısız hem de katkılı filmlerde artan altlık sıcaklığı ile birlikte yüzey difüzyonundaki artmaya da bağlı olarak tanecik boyutlarının arttığı şeklinde yorum yapılabilir. Katkılama ile daha iyi kristalleşme gösteren filmlerin ortalama olarak dislokasyon yoğunluklarında da bir azalmanın olduğu görülmektedir.

Thangaraju (2002) tarafından yapılan çalışmada  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ön maddesine F katkılayarak elde ettiği FTO filmin tercihi yöneliminin (200) düzlemi olduğunu bulmuş ve başka bir çalışmada da Thangaraju, Grodillo ve arkadaşlarının ise  $\text{SnCl}_2$  ön maddesini kullanarak yaptığı filmlerin tercihi yönelimlerini, (110) olarak belirlediği

belirtilmiştir.  $\text{SnCl}_4$  ve  $\text{SnCl}_2$  den elde edilen  $\text{SnO}_2$  filmlerin büyüme oranlarını ve tercihli yönelimlerini analiz etmiş ve bu farklılıkların sebebi olarak başlangıç çözeltisi hazırlanmasındaki farklılıklar olarak rapor edilmiştir. Smith *et al.* (1995)  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ile hazırladığı çözelti içinde HCl varken ve HCl ilave edilmeden elde edilen  $\text{SnO}_2$  leri analiz etmiştir. Başlangıç çözeltisine HCl ilave edilmediğinde tercihli yönelim (110) olmasına karşın; HCl ilave edildiğinde (200) olduğunu bulmuştur. Bunun sebebi olarak başlangıç çözeltisinde moleküllerin farklı formundan kaynaklandığını belirtmiştir. Biz de bu çalışmada flor katkısı ile başlangıç çözelti kimyasını değiştirmiş olarak buna bağlı olarak ta tercihli yönelimler de değişiklikler gözlenmiştir. Lin *et al.* (2009) yaptığı çalışmada flor katkılı kalay oksit filmlerin düşük sıcaklıklarda amorf iken altlık sıcaklığı arttıkça filmlerin polikristal yapıda olduğunu gözlemlemiş ve altlık sıcaklığının  $400^\circ\text{C}$ 'ye kadar yönelim (211) iken bu sıcaklıktan daha fazla sıcaklıklarda ise (200) olduğu bulunmuştur. Ayrıca daha yüksek sıcaklıklardaki tercihi yönelimlerin şiddetlerinin daha da arttığı ve filmlerin daha iyi kristalleşmeye yol açtığı sonucuna varmışlardır. Bu çalışmada elde edildiği gibi çalışma sıcaklığı arttıkça tanecik boyutunda arttığını bulmuşlardır. Zaouk *et al.* (2007)'de yaptıkları çalışmada ise flor katkılı kalay oksit filmlerin tercihli yönelimlerinin (110) olduğunu bulmuştur. Yapılan bu çalışmada da, tercihli yönelimde farklılıkların olduğu gözlenmiştir. Bu farklılıklara sebep olarak altlık sıcaklığının ve F katkısının ve dolayısı ile çözelti kimyasında oluşan muhtemel değişikliklerin sebep olduğu şeklinde değerlendirilmiştir. Elangovan and Ramamurthi'nin (2005)'de yaptıkları çalışmada ise katkısız filmlerin tercihli yönelimini (211) bulmuşken flor katkılı olduğunda bunun (200) olduğunu ve yine pik şiddetinde önemli ölçüde arttığını ve dolayısıyla katkılama ile hem tercihli yönelimin değiştiğini hem de daha iyi kristalleşmenin olduğunu tespit etmişlerdir. Yapılan bu çalışmada ise, en iyi kristalleşme, tercihli yönelim pik şiddeti değeri en yüksek olan hem katkısız filmlerde hem de flor katkılı filmlerde  $520^\circ\text{C}$  altlık sıcaklığında elde edilmiştir. Ayrıca flor katkısı ile de kristalleşmenin arttığı görülmüştür. Elde ettiğimiz hem katkısız hem de flor katkılı filmlerin yapılan literatür taramasındaki sonuçlarla uyum içinde olduğu, kristalleşmenin ve tercihli yönelim değişikliklerinin hem altlık sıcaklığına hem de flor katkılama bağlı olarak değiştiği görülmüştür.

## 4.2. SEM Analizleri

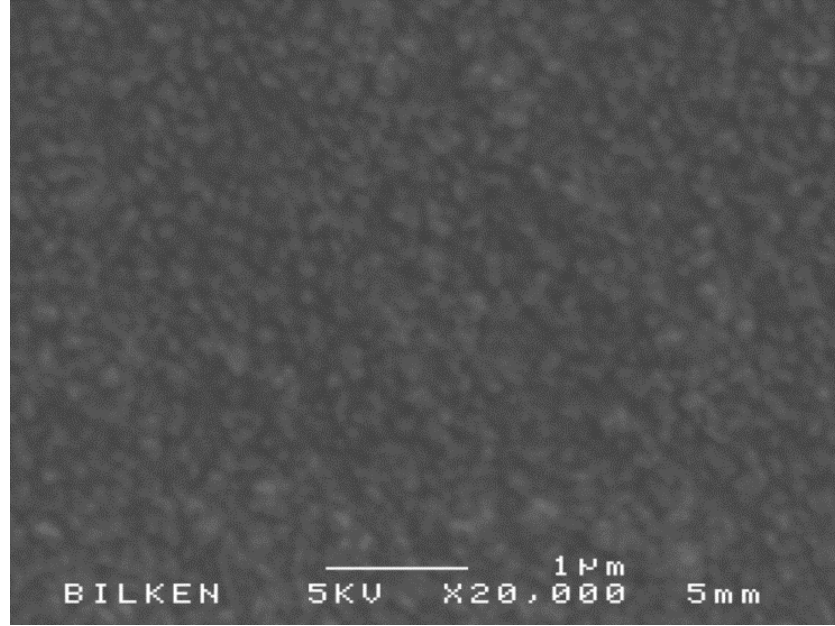
Katkısız ve F katkılı SnO<sub>2</sub> ince filmlerin yüzey özellikleri SEM ile incelenmiştir. Elde edilen görüntülerden 520°C altlık sıcaklığındaki ağırlıkça %20 F katkılı SnO<sub>2</sub> filmine ait kalınlık değeri ortalama olarak 204 nm olarak bulunmuştur (Şekil 4.14). Aynı zamanda kalınlık değerleri ince filmlerin girişim desenleri kullanılarak zarf metodu ile hesaplanmış ve SEM ile elde edilen değerle kıyaslandığında yaklaşık aynı olduğu sonucuna varılmıştır.



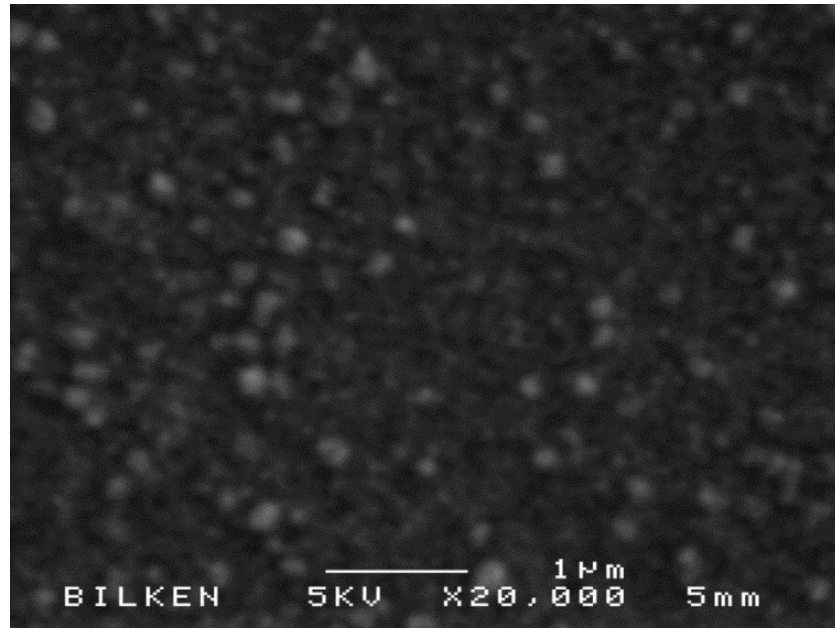
**Şekil 4.14.** 520°C altlık sıcaklığında FTO filmine ait kalınlık gösteren SEM görüntüsü

### 4.2.1. Katkısız SnO<sub>2</sub> filmlerinin SEM görüntüleri

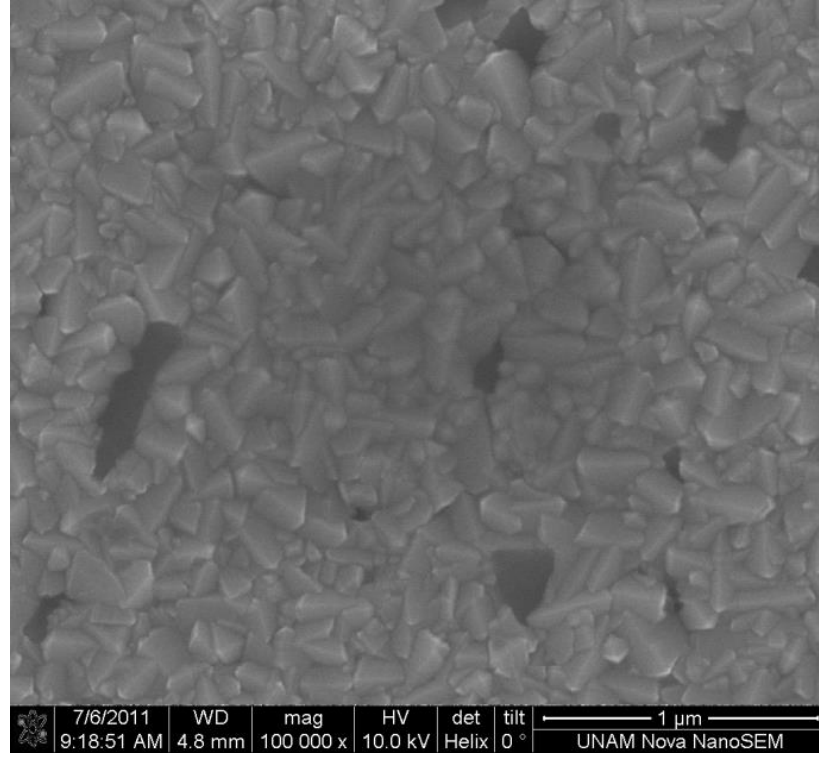
Farklı altlık sıcaklıklarında elde edilen katkısız kalay oksit ince filmlerin yüzey özelliklerini ortaya koyduğu SEM görüntüleri, Şekil 4.15-4.20’de verilmiştir. Şekil 4.15’te 320°C altlık sıcaklığında katkısız kalay oksit filme ait SEM görüntüsü görülmektedir. Bu şekilde filmin yüzeyinde tane şekillerinin çok belirgin olmayıp küçük tanelerin homojen bir şekilde yayıldığı görülmektedir. 360°C’de ise sivri şekilli tanelerin ortaya çıktığı gözükmemektedir.



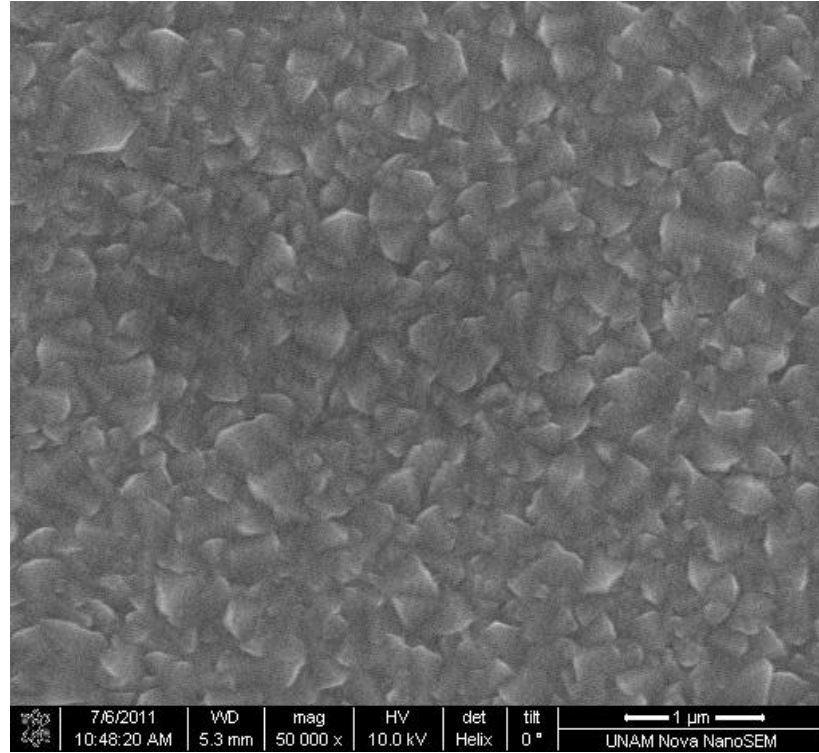
**Şekil 4.15.** 320°C’de elde edilen katkısız SnO<sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü



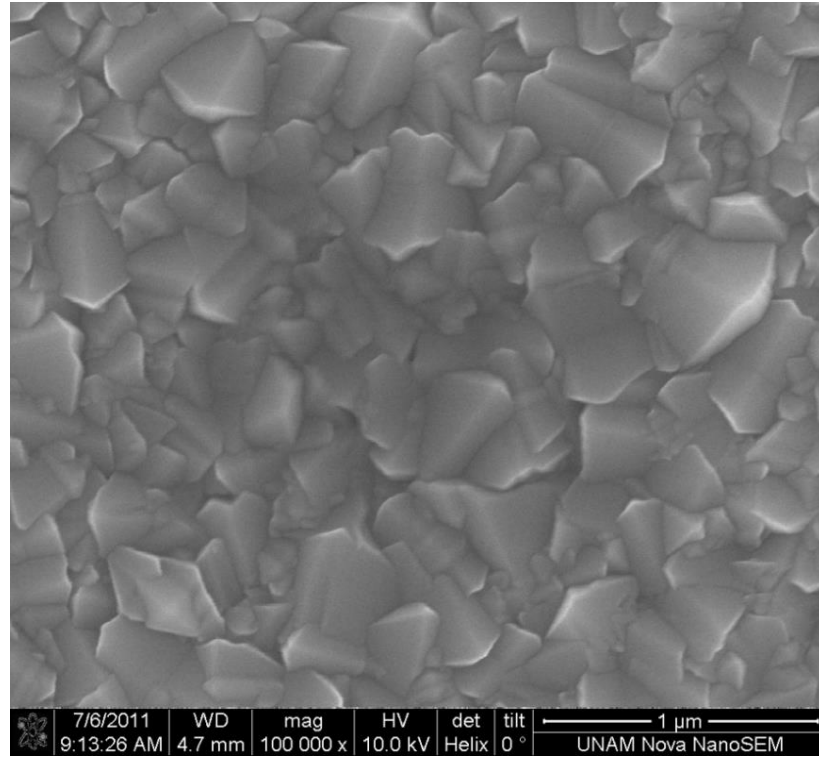
**Şekil 4.16.** 360°C’de elde edilen katkısız SnO<sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü



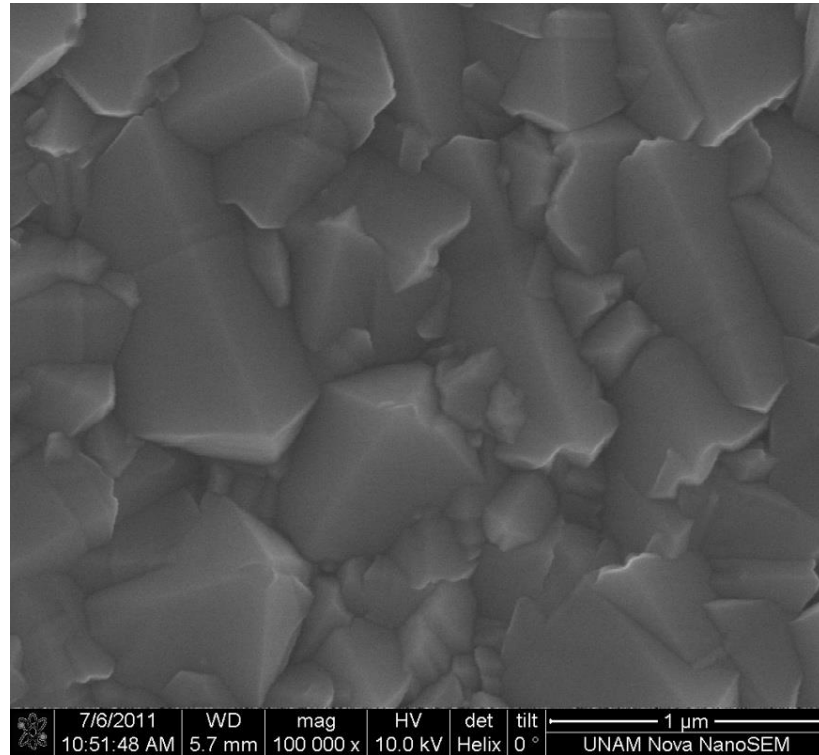
**Şekil 4.17.** 400°C’de elde edilen katkısız SnO<sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü



**Şekil 4.18.** 440°C’de elde edilen katkısız SnO<sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü

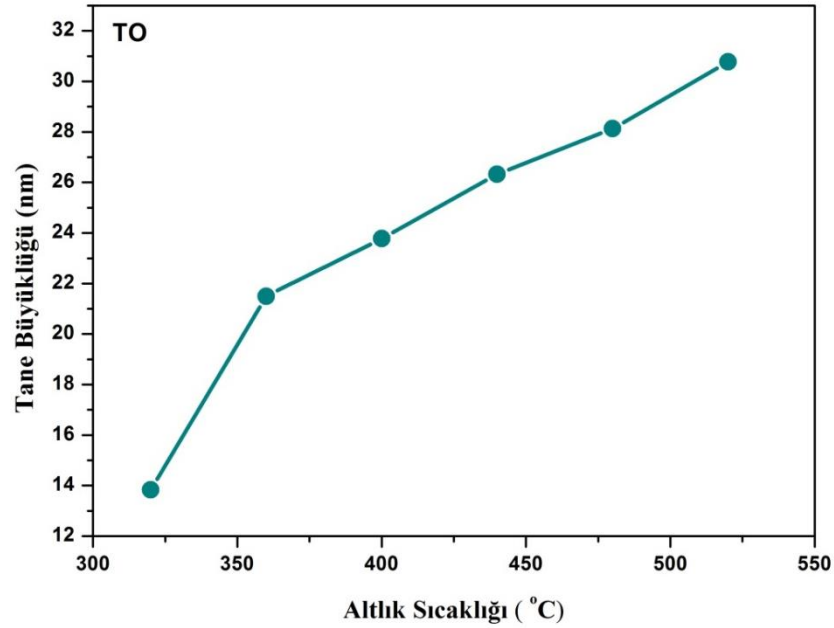


**Şekil 4.19.** 480°C’de elde edilen katkısız SnO<sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü



**Şekil 4.20.** 520°C’de elde edilen katkısız SnO<sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü

320°C’de filmin tercihli yönelimi, XRD sonuçlarından 360°C’deki filmlere göre (101) den (200)’e değiştiği için, bu film yüzeyinde oluşan baskın tane şekli yuvarlak şekilli tanelerden sivri tane şekline değiştiği şeklinde değerlendirilmiştir. 400°C’de oluşan sivri şekilli tanelerin belirginleştiği, film yüzeyinde büyük tanelerin oluştuğu ve cam yüzeyinde kaplamanın tam olarak tamamlanmadığı yüzeydeki boşluklardan anlaşılmaktadır. Sıcaklık 440°C’ye çıktığında filmlerin yüzeylerinde üçgen şekilli tanelerin baskın olduğu ve bunun yanı sıra çok yüzlü ve sivri şekilli tanelerin de filmlerin yüzeylerinde şekillendiği görülmektedir. 480°C’de oluşan tane büyüklüğünün arttığı ve çok yüzlü tanelerin daha baskın olduğu fakat iğne şekilli tanelerin de oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.20’de yani altlık sıcaklığı 520°C’de ise yine tanecik boyutunun arttığı ve çok yüzlü tanelerin homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Yine 440°C den 520°C’ye kadar hep (301) tercihli yönelimine sahip bu filmlerin hepsinde baskın tane şeklinin değişmeyip çok yüzlü tanelerin baskın olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.21.** Farklı altlık sıcaklıklarında katkısız kalay oksit filmlerin tane büyüklüğü

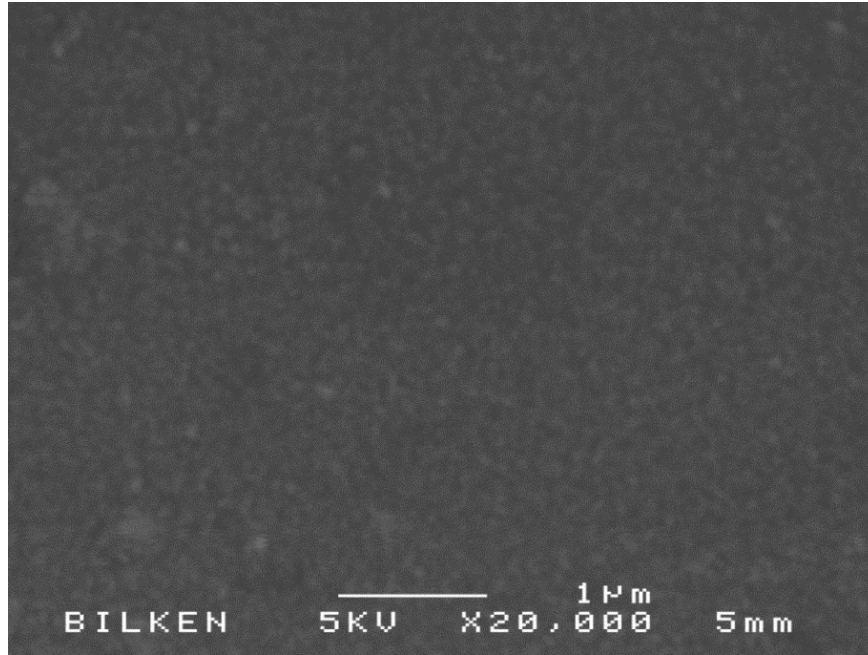
Şekil 4.21’de, XRD kırınım desenlerinden faydalanarak hesaplanan filmlerin farklı altlık sıcaklıklarındaki tane büyüklükleri görülmektedir. Filmlerin morfolojik özelliklerinden, farklı altlık sıcaklıklarında büyütölen katkısız ve flor katkılı kalay oksit

ince filmlerin ortalama tane büyüklüğü ve baskın tane şekilleri hem altlık sıcaklığı hem de katkılama ile değişiklik göstermektedir. SEM görüntülerden ve Şekil 4.21'den de anlaşılacağı üzere filmlerin yüzeylerinde oluşan tane büyüklüğü ve tane şekli altlık sıcaklığı ile ilişkilidir. Altlık sıcaklığı artışı ile birlikte tane büyüklüğünün artışı hem SEM görüntülerinden hem de Şekil 4.21 den açık bir şekilde görülmekte ve birbirlerini doğrulamaktadır. Ayrıca 400°C'ye kadar filmlerin tane büyüklüklerinin oldukça küçük ve şekillerinin daha yüksek altlık sıcaklıklarından daha farklı olarak yuvarlağımsı şekilde oluştuğı görülmektedir. Çünkü bu sıcaklığa kadar filmlerin baskın tercihli yönelimi (110) iken bu sıcaklıktan sonraki sıcaklıklarda ise (200) olduğu, XRD kırınım desenlerinden görülmektedir. Buda bize literatürlede uyumlu olarak değişen tercihi yönelimle beraber tane şekillerinin de değiştiğini göstermektedir.

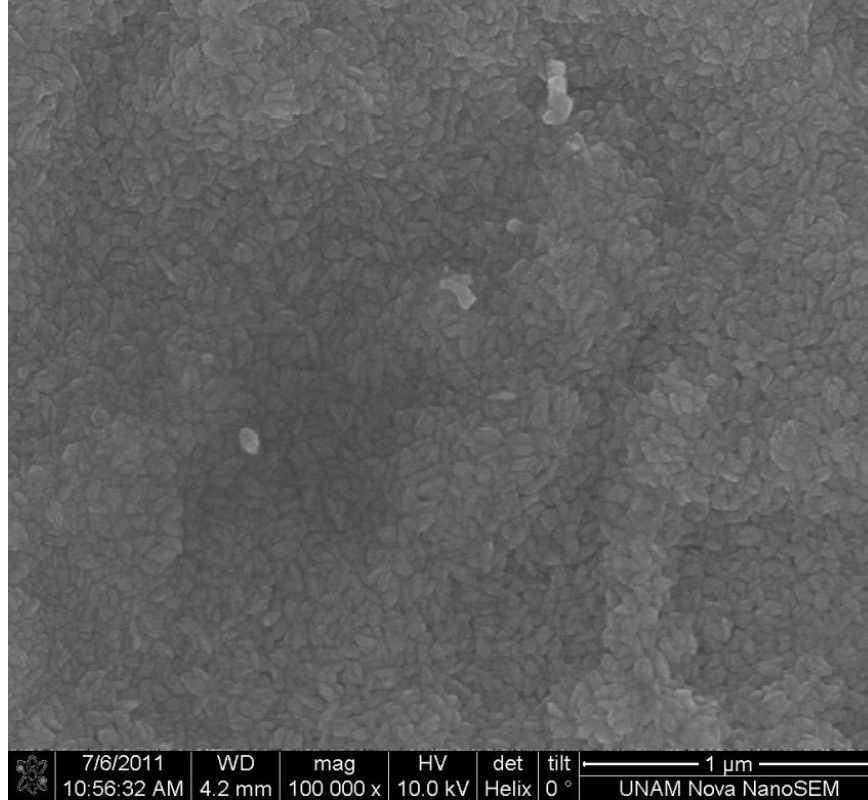
Genel olarak altlık sıcaklığı arttıkça filmlerin tanecik büyüklüğünün arttığı, çok yüzlü tanelerin oluştuğı ve bu tanelerin film yüzeyine homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. SEM görüntülerinden görüldüğü üzere altlık sıcaklığı 440 °C ve üzeri sıcaklıklarda üçgensel sivri taneler baskın olduğu ve bu tanelerin (301) düzlemine ait olduğu söylenebilir. Aradaki daha küçük farklı şekillerdeki tanelerinde diğer düzlemlere ait pikler olduğu tahmin edilmektedir. Düşük sıcaklıklardaki daha yoğun bulunan yuvarlağımsı tanelerinde (200) düzlemine ait olduğu değerlendirilmektedir.

#### **4.2.2. Flor katkılı SnO<sub>2</sub> filmlerinin SEM görüntüleri**

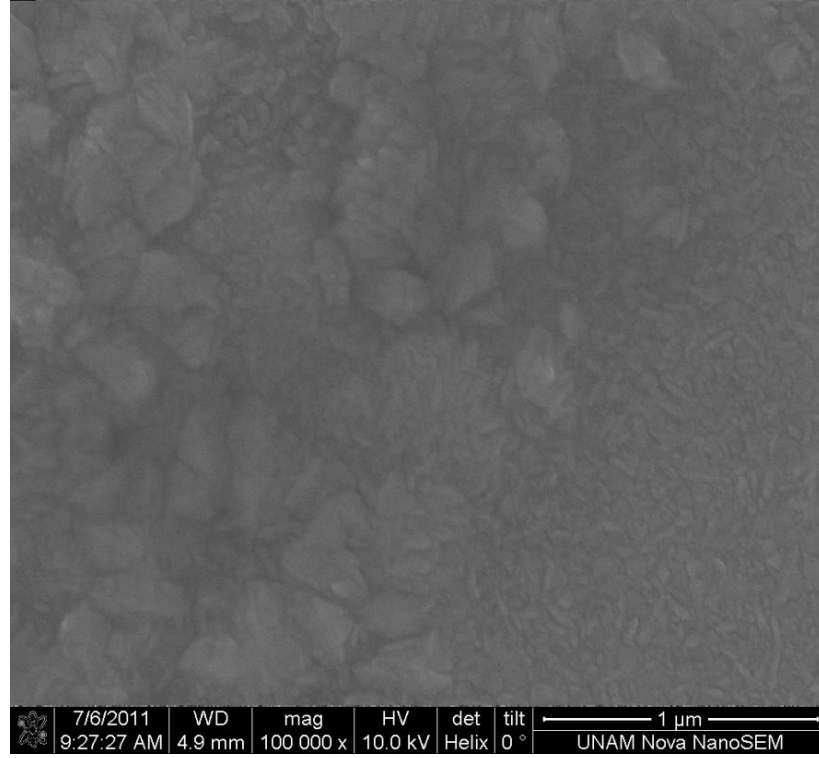
Farklı altlık sıcaklıklarında elde edilen flor katkılı kalay oksit ince filmlerin yüzey özelliklerinin ortaya koyduğu SEM görüntüleri, Şekil 4.22-4.27'de verilmiştir. Şekil 4.22'de 320°C altlık sıcaklığında F katkılı filme ait yüzey morfoloji resmi görülmektedir. Bu şekilde filmin yüzeyinde küçük ebatta ve yuvarlağımsı taneler bulunduğu gözlenmektedir.



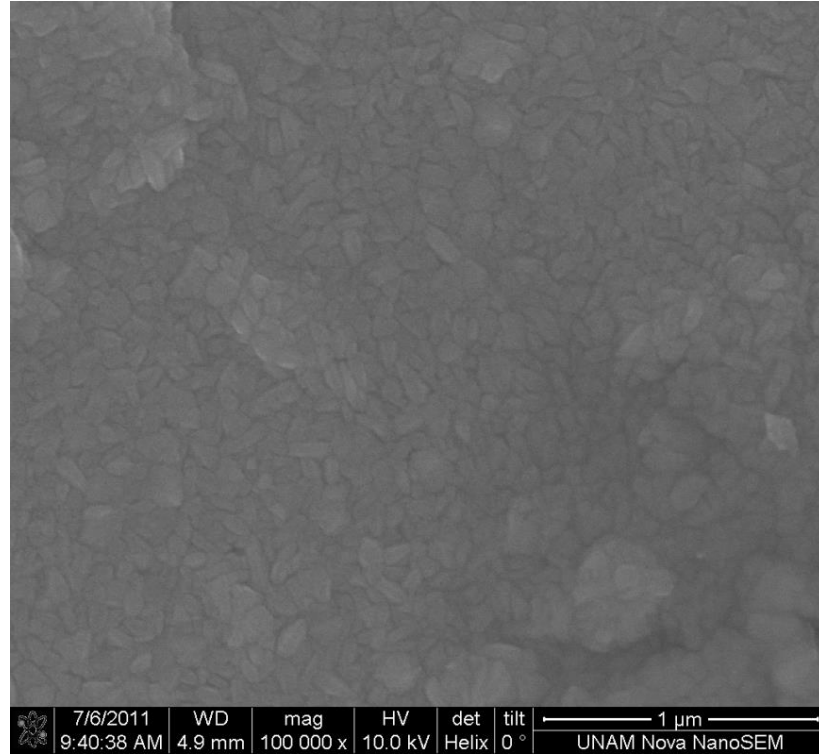
Şekil 4.22. 320°C’de elde edilen flor katkılı SnO<sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü



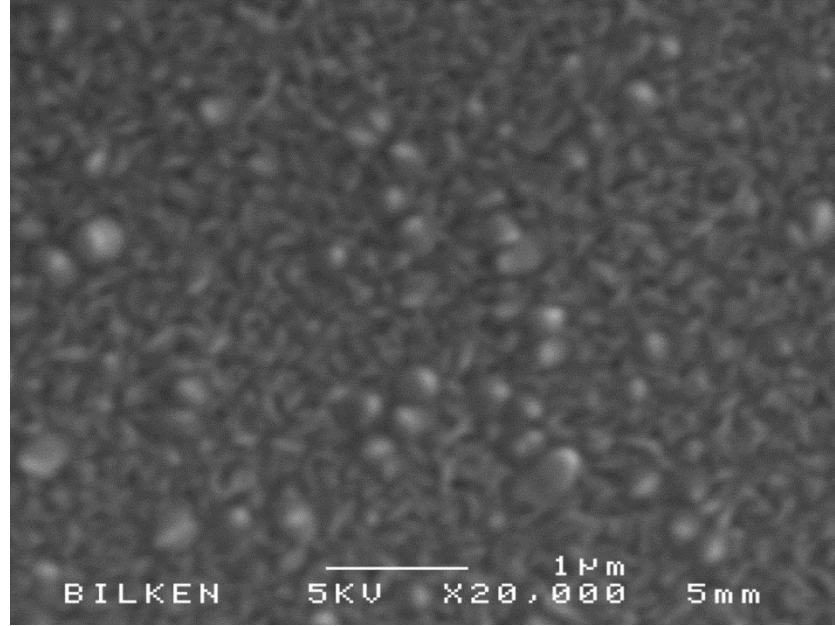
Şekil 4.23. 360°C’de elde edilen flor katkılı SnO<sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü



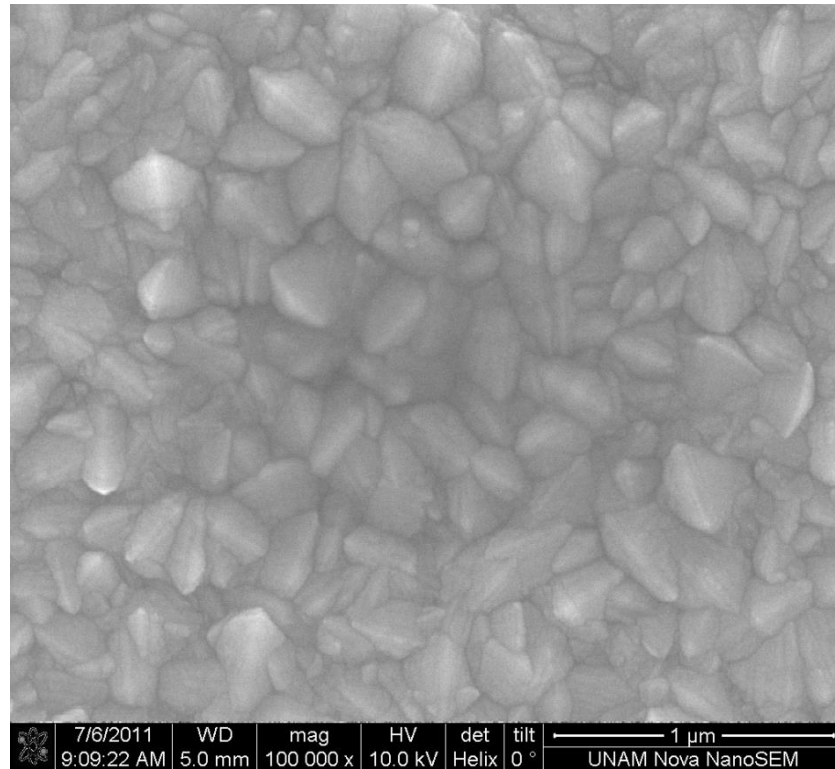
**Şekil 4.24.** 400°C’de elde edilen flor katkılı SnO<sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü



**Şekil 4.25.** 440°C’de elde edilen flor katkılı SnO<sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü

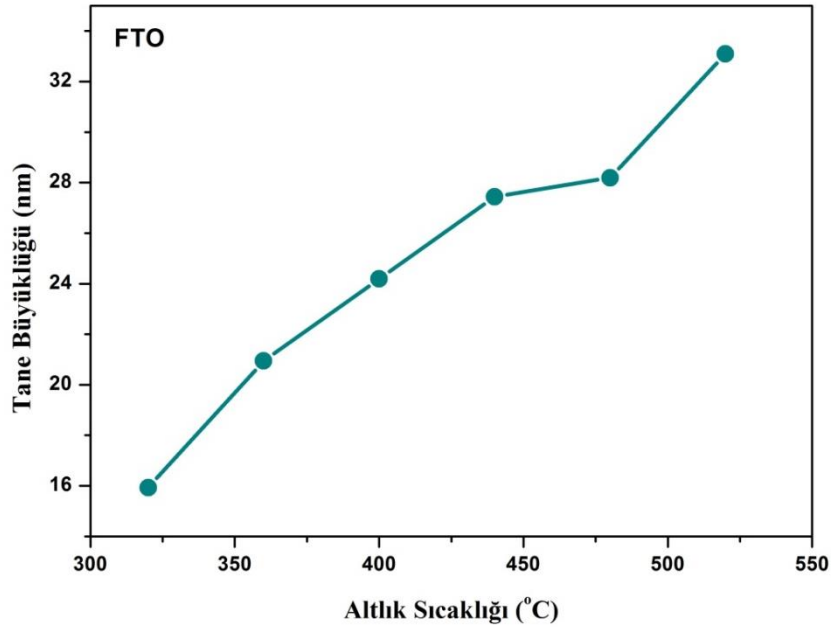


Şekil 4.26. 480°C’de elde edilen flor katkılı SnO<sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü



Şekil 4.27. 520°C’de elde edilen flor katkılı SnO<sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü

360°C altlık sıcaklığında tanelerin biraz daha şekillerinin belirginleşip dikdörtgenimsi iğne yapıların oluştuğu 400°C’de de bu tanelerin dağılımı tamamen homojen olmayıp, kümeleşmelerin olduğu ve baskın şekillerinin hemem hemen aynı olduğu görülmekte olup bu şekilli tanelerinde (200) düzlemine ait olduğunu bu sıcaklıklardaki XRD datalarından elde edilen sonuçlara bakarak söyleyebiliriz. Altlık sıcaklığı 440°C olduğunda homojenliğin arttığı görülmektedir. 480°C ve 520°C’de film yüzeyinde üçgensel sivri şekilli tanelerin (iğne şeklinde) baskın hale gelmesi, filmlerin XRD analizlerinde bahsedildiği gibi (301) tercihli yöneliminde büyümesinden kaynaklandığı sonucuna götürmektedir. 520°C’deki filmlerde ise büyük ebatta yuvarlağımsı, sivri şekilli tanelerin daha homojen ve daha baskın olduğu, bu tanelerin aralarında ise üçgen şekilli tanelerin olduğu Şekil 4.27’de görülmektedir.



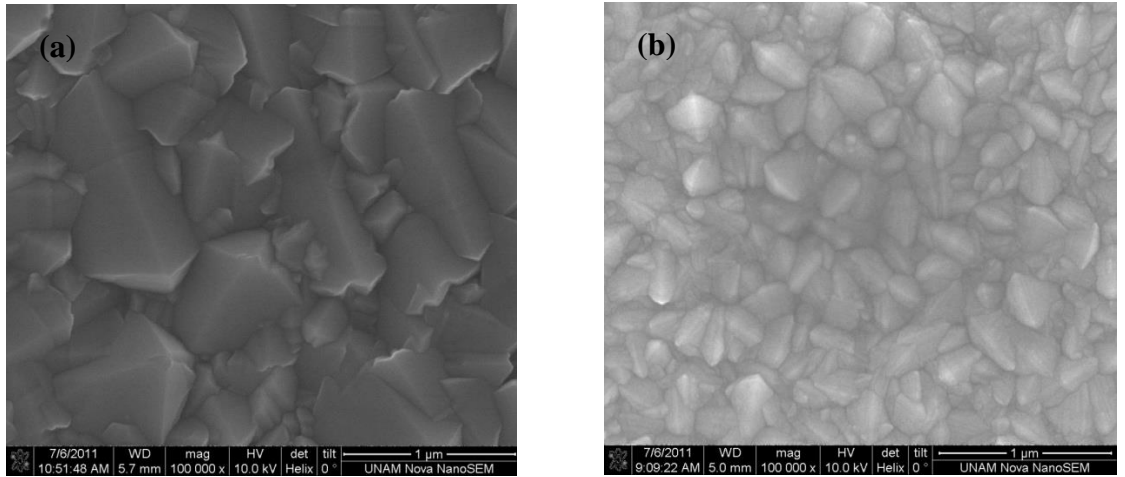
**Şekil 4.28.** Farklı altlık sıcaklıklarında flor katkılı kalay oksit filmlerin tane büyüklüğü

Flor katkılı kalay oksit filmlerin farklı altlık sıcaklıklarında elde edilen SEM görüntülerine bakıldığında altlık sıcaklığı artışı ile birlikte tane boyutlarının arttığı görülmektedir. Aynı zamanda Şekil 4.28’de de XRD datalarından hesaplanan tanecik boyutunun altlık sıcaklık artışı ile birlikte sürekli artmaktadır. Yine oluşan tane şekilleri ile ilgili olarak değişen altlık sıcaklıklarında tercihli yönelim değiştiği için burada tane

şekillerinin de değiştiği görülmektedir. Örneğin 400°C’de flor katkılı kalay oksit filmin SEM görüntüsüne bakıldığında farklı iki şeklin baskın olduğunu görülür. Bir kısmı daha büyük tanelerden oluşmuş üçgensel şekiller ile nispeten daha küçük çubuk şekiller görülmektedir. Bu da bize iki baskın tercihli yönelim olması gerektiği fikrini vermiştir ki XRD kırınım ölçümlerinden de (110) ve (200) tercihli yönelimlerin baskın olduğunu görüyoruz. Farklı altlık sıcaklığında elde edilen flor katkılı kalay oksit filmlerin tane büyüklüğü altlık sıcaklık artışı ile birlikte sürekli artmaktadır. SEM görüntülerinden de filmlerin yüzey morfolojilerine bakıldığında sıcaklık artışı ile birlikte tane büyüklüğünün arttığı ve tercihli yönelimlerinin değişmesiyle de tanecik şekillerinin değiştiği görülmektedir.

#### 4.2.3. TO ve FTO ince filmlerin SEM görüntülerinin karşılaştırılması

Aynı altlık sıcaklıklarında elde edilen katkısız ve flor katkılı ince filmlerin yüzey morfolojilerini veren SEM görüntülerini kıyaslayacak olursak altlık sıcaklığının ve flor katkısının hem tane şekilleri hem de tane büyüklüklerine oldukça büyük etkisi olduğu görülür.



**Şekil 4.29.** 520°C altlık sıcaklığında elde edilen a) katkısız b) flor katkılı kalay oksit filmlerin SEM görüntüleri

Şekil 4.29’da, aynı altlık sıcaklığında katkısız ve flor katkılı ince filmlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Bu şekilde altlık sıcaklığının yanı sıra yarıiletkenlerin katkılanmasıyla birlikte birçok yapısal özelliğinin de değiştiği görülmektedir. Flor katkılama ile katkısız kalay oksit filmin tane şekilleri oldukça değişmiştir. Bunu ayrıca 520°C’de elde edilen katkısız kalay oksit filmin tercihli yönelimi (101) iken flor katkılı filmin tercihli yöneliminin (200) olarak değiştiğini XRD kırınım desenlerinden elde etmiştik. Bu da yukarıda aynı sıcaklıkta verilen katkısız ve katkılı filmlerin tane şekillerinin değişmesi ile doğrulanmıştır. Katkısız filmlerde baskın tane şekilleri çok yüzlü dikdörtgenel olmakla beraber flor katkısı ile yuvarlağımsı, üçgenel iğne şekilli tane şekilleri ön plana çıkmaktadır. Demek ki (101) düzlemi baskın olan çok yüzlü dikdörtgenel tanelerden veren yansıma düzlemi iken (200) ise yuvarlağımsı, üçgenel iğne şekilli tanelerden gelen yansıma düzlemi olduğu sonucu çıkarılmıştır. Katkısız ve flor katkılı filmlerde altlık sıcaklığı artmasıyla birlikte tane boyutları sıcaklık artışı ile beraber sürekli artmaktadır. Elangovan and Ramamurthi (2005) yaptıkları çalışmada katkısız filmler büyük kristal boyutlu (~500 nm) çok yüzlü grainlere sahipken katkılı filmlerde daha küçük (~150 nm) iğne şekilli kristallerin oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Elangovan *et al.* (2004c) tarafından yapılan çalışmada ise saf ve katkılı filmlerde elde ettikleri farklı tercihli yönelimin sonucu olarak bu filmlerin farklı şekillere sahip olduğunu SEM görüntüleri ile vurgulamışlardır. Katkısız filmler düzenli dikdörtgenel tanelere sahipken flor katkılı olduğunda filmlerin karakteristik olarak iğne şekilli tanelere sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca Elangovan *et al.* (2004b) yılında da tane şekillerindeki farklılığın başlangıç çözeltilisindeki önmadde farklılığından kaynaklandığını ifade etmiştir. Shadia and Riyad (2009)’da yaptıkları çalışmada daha yüksek altlık sıcaklıklarında tane boyutlarının ve yoğunluğunun da arttığı sonucuna varıldığı belirtilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarla uyumlu olarak, bu çalışmada da benzer bir şekilde altlık sıcaklığının ve katkılamanın filmlerin tane büyüklüklerine ve tanelerin şekline etki ettiği, buna sıcaklık değişiminin ve çözeltideki farklı kimyasal içeriğin neden olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Yine değişik altlık sıcaklıklarında ve katkılı filmlerden alınan SEM görüntülerinden, tüm mikro fotoğraflarda tanelerin homojen bir dağılım gösterdiği görülmektedir. Bu homojen dağılımdan olsa gerek 520°C’de elde edilen katkısız ve katkılı filmlerin tercihli yönelim pik şiddetleri diğer filmlere göre daha yüksektir ve bu sıcaklıkta kristalleşme oranının en iyi olduğu

gözlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada da XRD sonuçlarından da görüldüğü üzere değişen altlık sıcaklığı ve katkılama ile birlikte filmlerin tercihli yönelimleri değişmiş ve buna bağlı olarak da tanelerin baskın şekillerinin değiştiği SEM görüntülerinden anlaşılmıştır.

Filmlerin morfolojik özelliklerinden, farklı altlık sıcaklıklarında saf ve flor katkılı kalay oksit ince filmlerin ortalama tane büyüklüğü ve baskın tane şekilleri hem sıcaklık değişimi hem de F katkılama ile değişiklik göstermektedir. Filmlerin yüzeylerindeki değişen tane büyüklüğü değerleri ve tane şekilleri, XRD verilerinden faydalanarak hesaplanan tane büyüklüğü değişimleri ve filmlerin tercihli yönelimindeki değişmelerle uyumlu olduğu anlaşılmıştır.

### **4.3. AFM Analizleri**

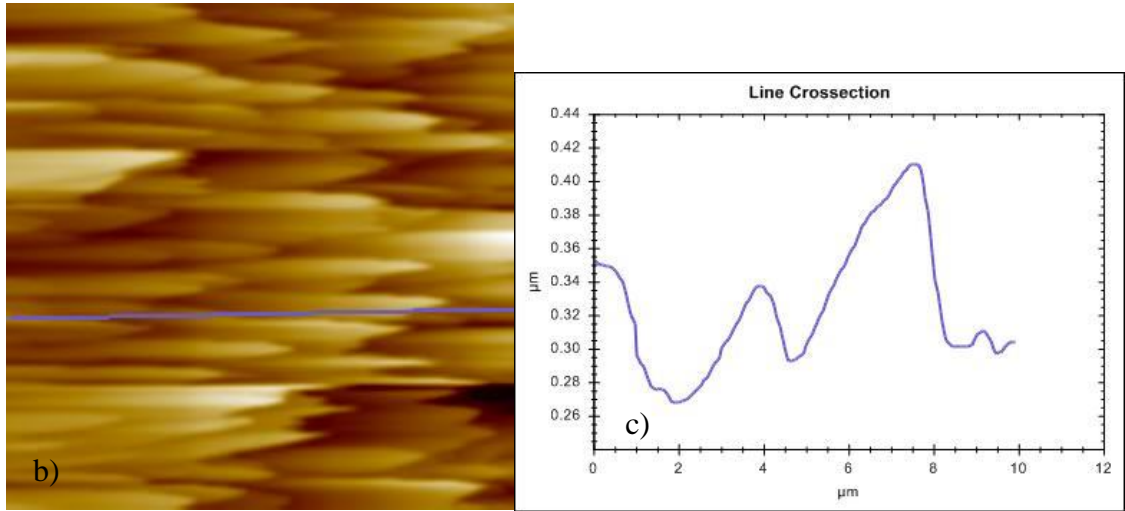
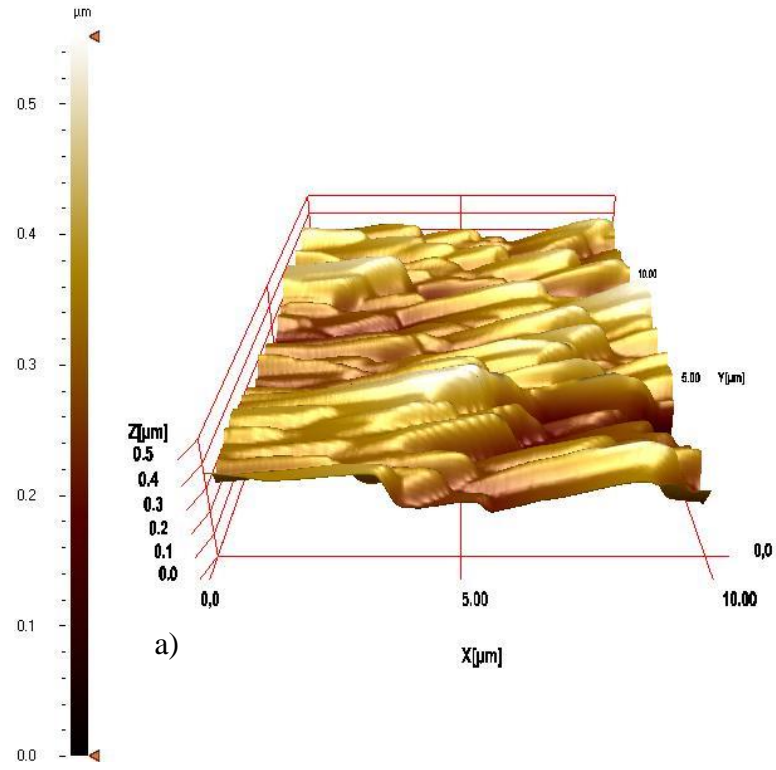
#### **4.3.1. TO İnce filmlerin AFM görüntüleri**

Farklı taban sıcaklıklarında elde edilen katkısız kalay oksit filmlerin yüzeyleri ve yüzey özellikleri atomik kuvvet mikroskopu ile de incelenmiştir. Filmlere ait  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  düzlemlerine ait 3 boyutlu, 2 boyutlu ve çizgisel yükselti diyagramları Şekil 4.30-4.35’de gösterilmiştir. Şekil 4.30’da  $320^\circ\text{C}$  altlık sıcaklığında katkısız kalay oksit filmin AFM görüntüsüne bakıldığında tanelerin tam oluşmayıp yüzeye dik bir yayılımın olduğu görülmektedir. Çizelge 4.13’de görüldüğü üzere bu altlık sıcaklığında elde edilen filmin ortalama pürüzlülük değeri  $31,9\text{ nm}$  olup diğer altlık sıcaklıklarında elde edilen filmlerle kıyaslandığında maksimum olduğu görülmektedir. Çizgisel yükselti diyagramına bakıldığında ise tepe ve çukur arasındaki mesafenin oldukça fazla olduğu anlaşılmaktadır. Sıcaklık  $360^\circ\text{C}$ ’ye artırıldığında film yüzeyindeki dağılımın biraz daha homojen olarak dağıldığı ve SEM görüntülerinden de anlaşıldığı gibi yapıların tam olarak bu düşük sıcaklıklarda oluşmadığı AFM görüntülerinde de görülmektedir. Bu sıcaklıkta yüzey pürüzlülüğünün biraz daha düşerek  $16,6\text{ nm}$  değerini almıştır.

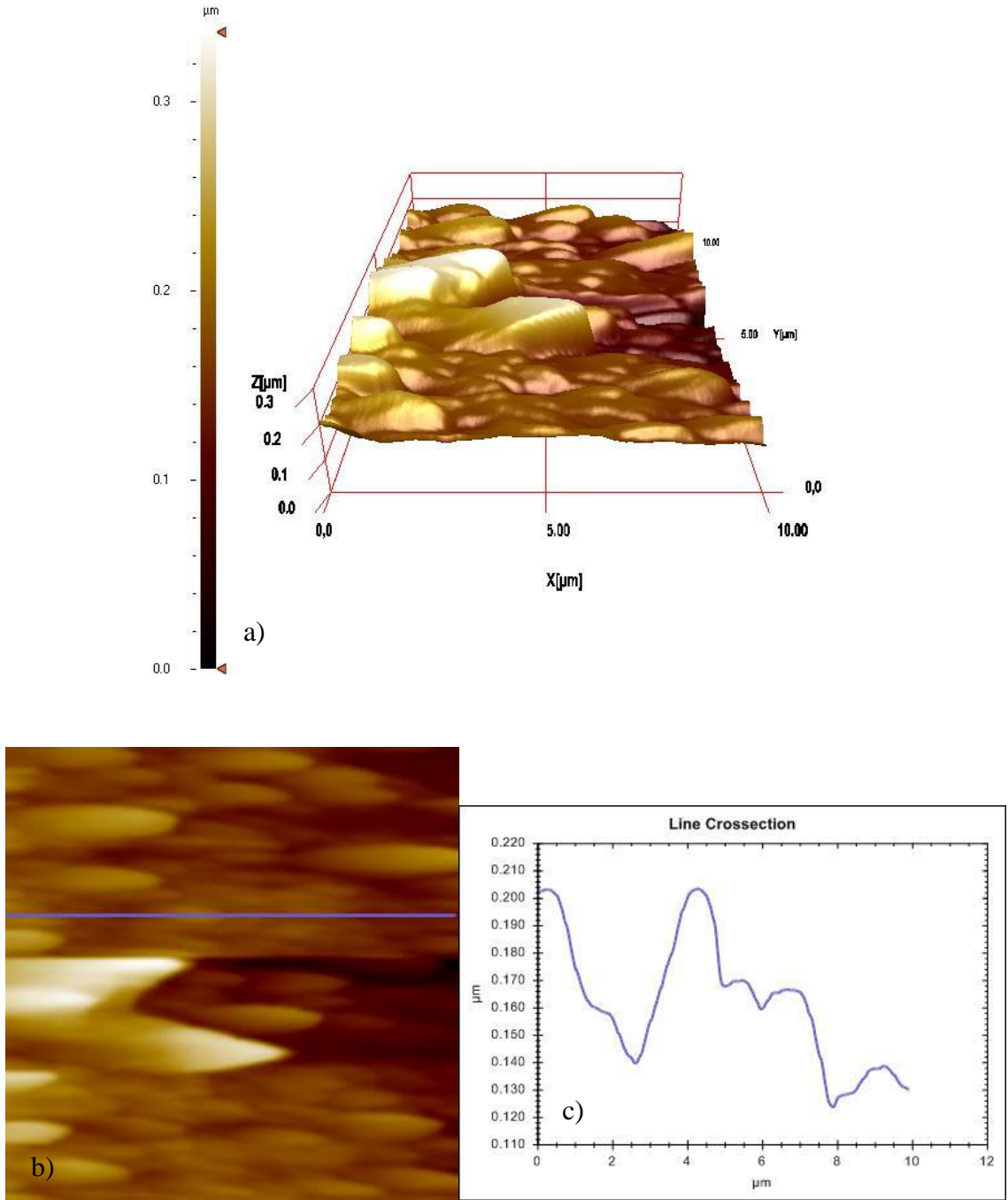
**Çizelge 4.13.** Katkısız kalay oksit filmlerin ortalama pürüzlülük değerleri

<b>Altık Sıcaklığı (°C)</b>	<b>Ortalama pürüzlülük (nm)</b>
320	31,9
360	16,6
400	16,5
440	11,5
480	10,8
520	5,1

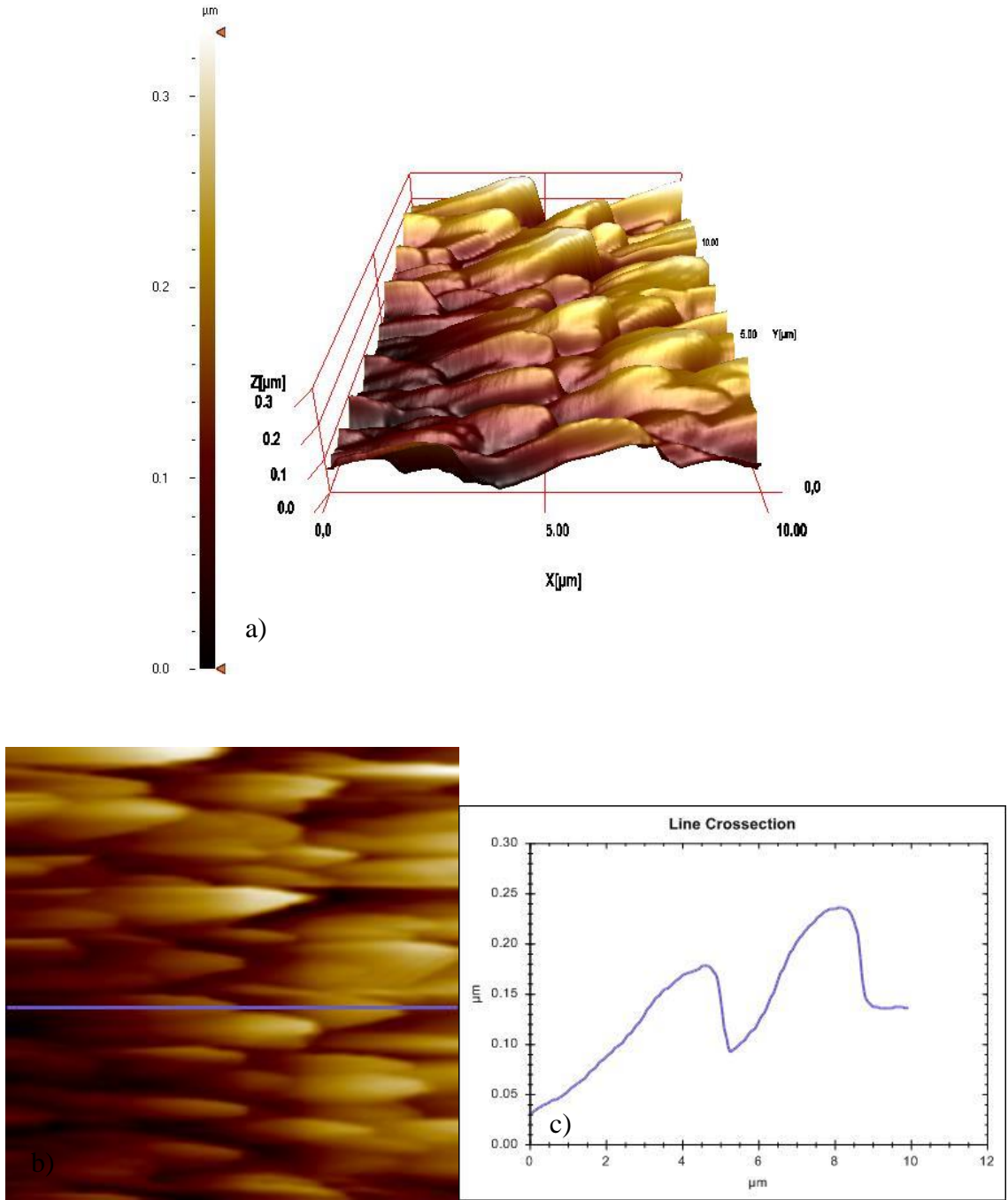
Şekil 4.32’de 400°C altık sıcaklığına ait filmin AFM görüntüsü görülmektedir. Film yüzeyine bakıldığında homojen dağılımın arttığı görülmektedir. Yüzey pürüzlülük değeri ise 16,5 nm olup 360°C’de elde edilen filmle kıyaslandığında önemli bir değişimin olmadığı anlaşılmaktadır. 440°C’de elde edilen filmler de de dik tanelerin dağıldığı, film pürüzlülüğünün ise 11,5 nm olduğu görülmektedir. 480°C altık sıcaklığında elde edilen filmin AFM görüntüsüne baktığımızda tanelerin şeklinin nerdeyse oluştuğu ve pürüzlülük değerinin azaldığı anlaşılmaktadır. Çizgisel yükselti diyagramında da ardışık olarak tekrarlanan tepe ve çukurlar arasındaki mesafenin de düştüğü görülmektedir. 520°C’de ise SEM görüntülerini de destekler nitelikte olan dik ve birkaç kenarlı üçgenlerin oluştuğunu Şekil 4.35’de AFM görüntüsünden de görebilmekteyiz. Oldukça homojen bir dağılımın olduğu 3 boyutlu ve 2 boyutlu AFM resimlerinden anlaşılmaktadır. Yüzey pürüzlülüğünde 5,1 nm olup minimum değerini aldığı anlaşılmaktadır. Sonuç olarak denebilir ki, altık sıcaklığı filmler için çok önemli bir parametre olup, bu sıcaklık arttırıldığında filmlerin tane şekillerinin oluştuğu, homojenliklerinin arttığı ve pürüzlülük değerlerinin düştüğü bulunmuştur. Yine AFM analizleri filmlere ait XRD ve SEM analizlerinden elde edilen tane büyüklüğü, tane dağılımı gibi yapısal parametreler ile iyi bir uyum içerisinde olduğu görülmüştür.



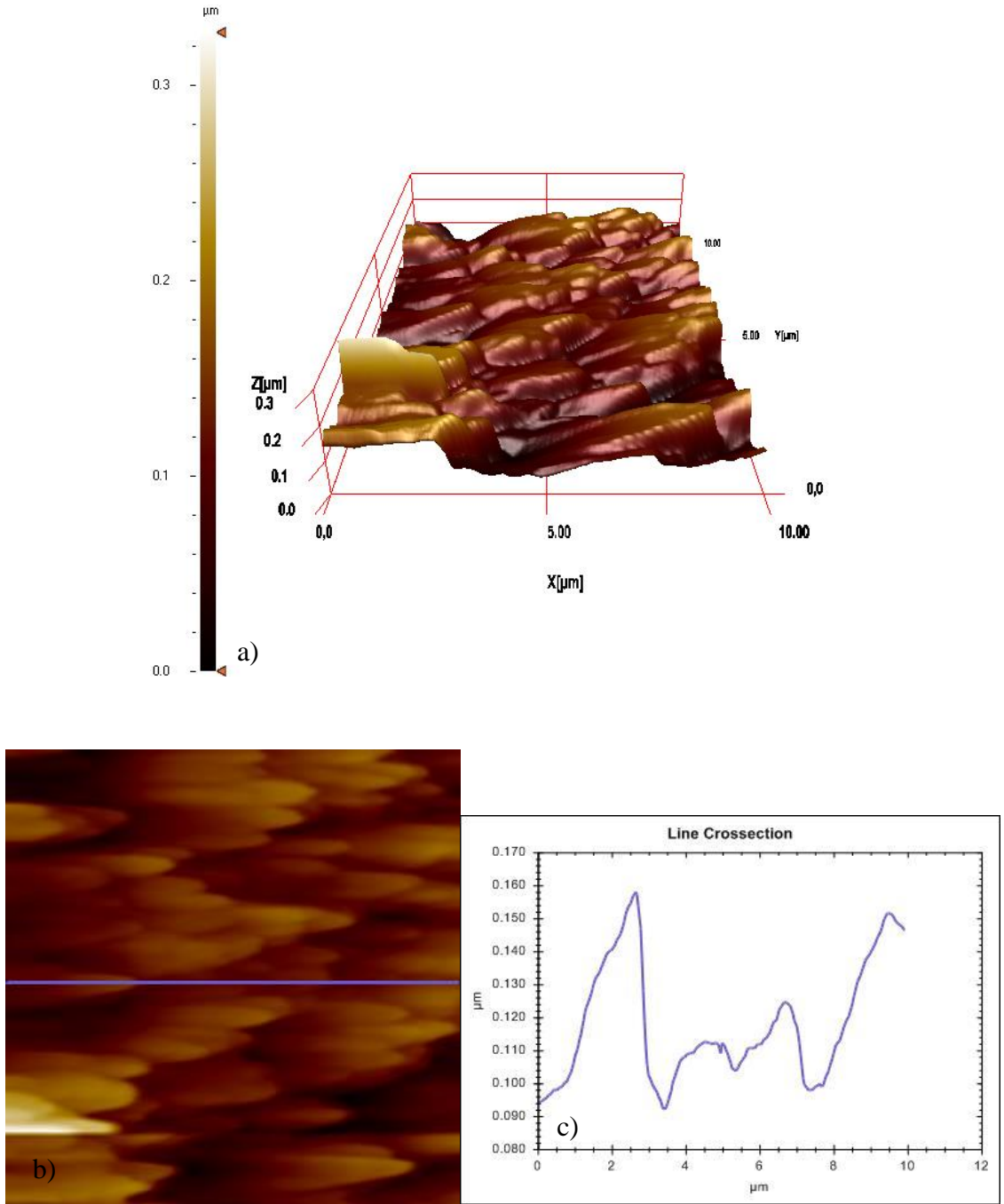
**Şekil 4.30.** 320°C altlık sıcaklığında katkısız SnO<sub>2</sub> filmine ait (a) 10μm×10μm düzleminde 3 boyutlu (b) 10μm×10μm düzleminde 2 boyutlu (c) çizgisel yükselti AFM görüntüleri



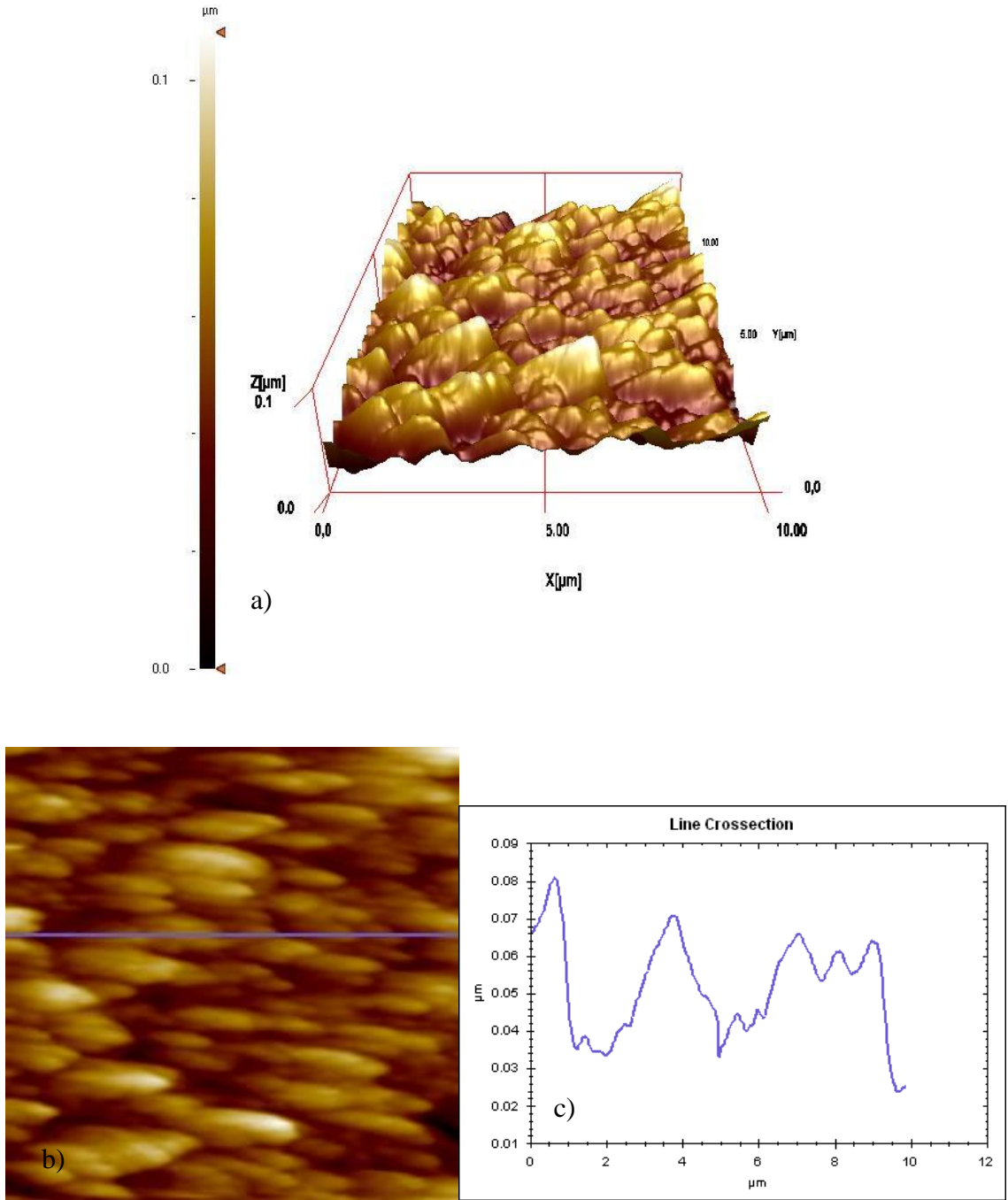
**Şekil 4.31.**  $360^\circ\text{C}$  altlık sıcaklığında katkısız  $\text{SnO}_2$  filmine ait (a)  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  düzleminde 3 boyutlu (b)  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  düzleminde 2 boyutlu (c) çizgisel yükselti AFM görüntüleri



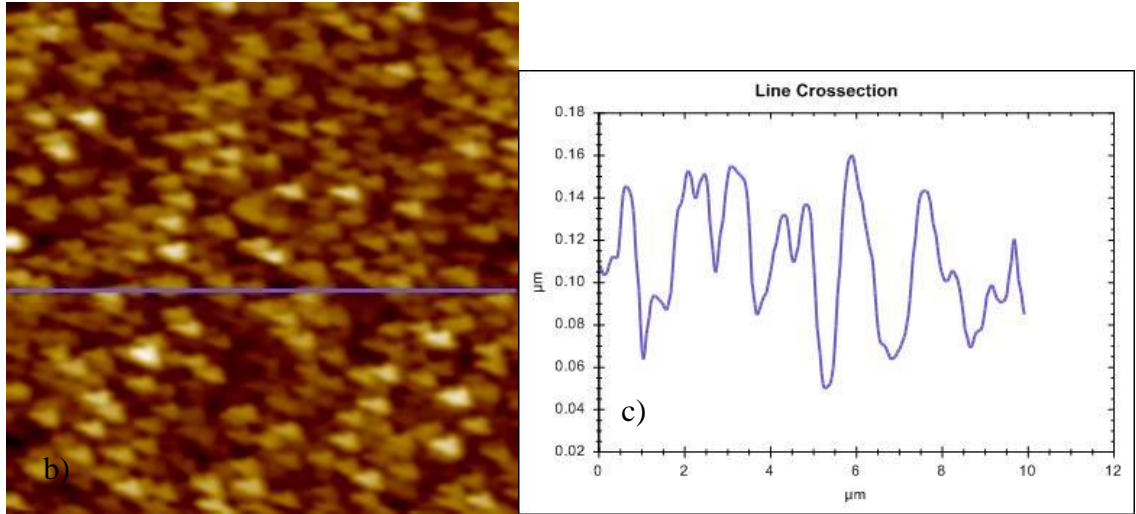
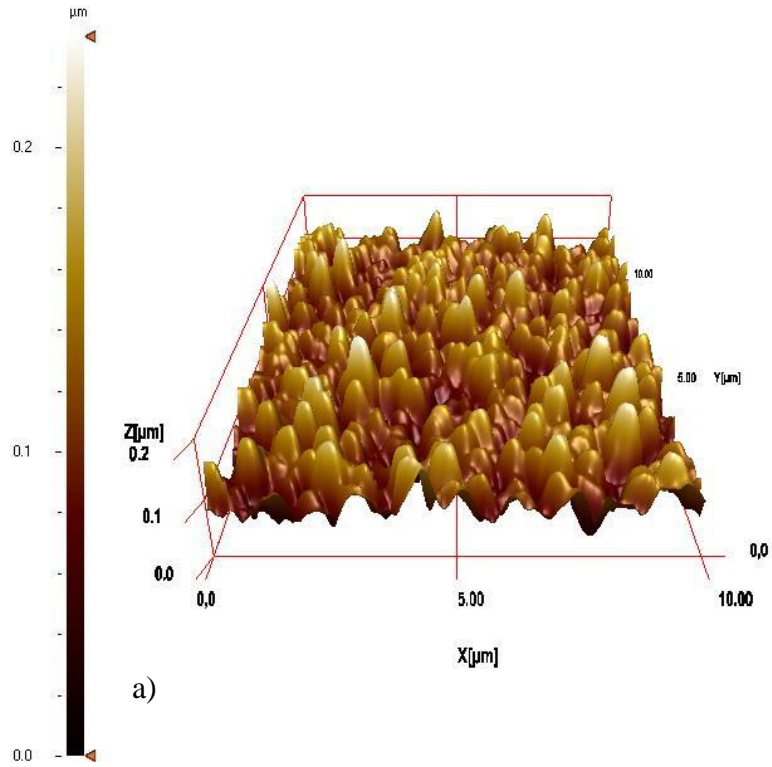
**Şekil 4.32.** 400°C altlık sıcaklığında katkısız  $\text{SnO}_2$  filmine ait (a)  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  düzleminde 3 boyutlu (b)  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  düzleminde 2 boyutlu (c) çizgisel yükselti AFM görüntüleri



**Şekil 4.33.**  $440^\circ\text{C}$  altlık sıcaklığında katkısız  $\text{SnO}_2$  filmine ait (a)  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  düzleminde 3 boyutlu (b)  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  düzleminde 2 boyutlu (c) çizgisel yükselti AFM görüntüleri



**Şekil 4.34.** 480°C altlık sıcaklığında katkısız SnO<sub>2</sub> filmine ait (a) 10μm x 10μm düzleminde 3 boyutlu (b) 10μm x 10μm düzleminde 2 boyutlu (c) çizgisel yükselti AFM görüntüleri

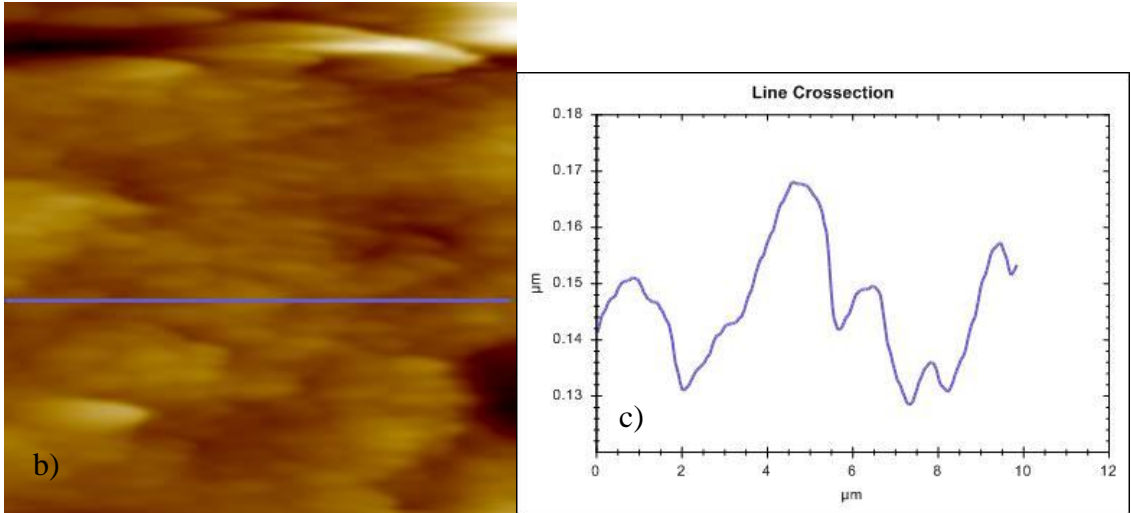
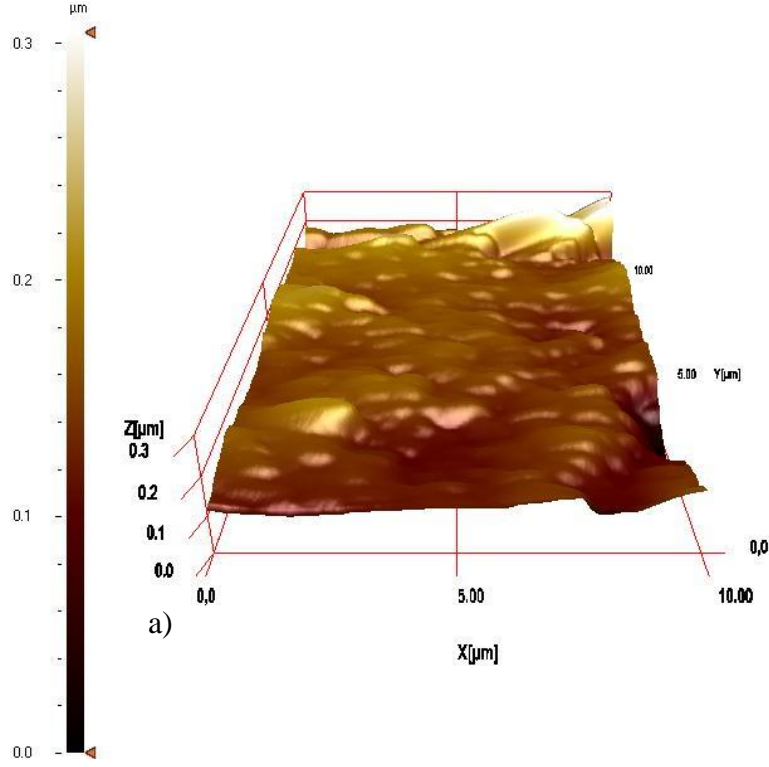


**Şekil 4.35.** 520°C altlık sıcaklığında katkısız SnO<sub>2</sub> filmine ait (a) 10μm x 10μm düzleminde 3 boyutlu (b) 10μm x 10μm düzleminde 2 boyutlu (c) çizgisel yükselti AFM görüntüleri

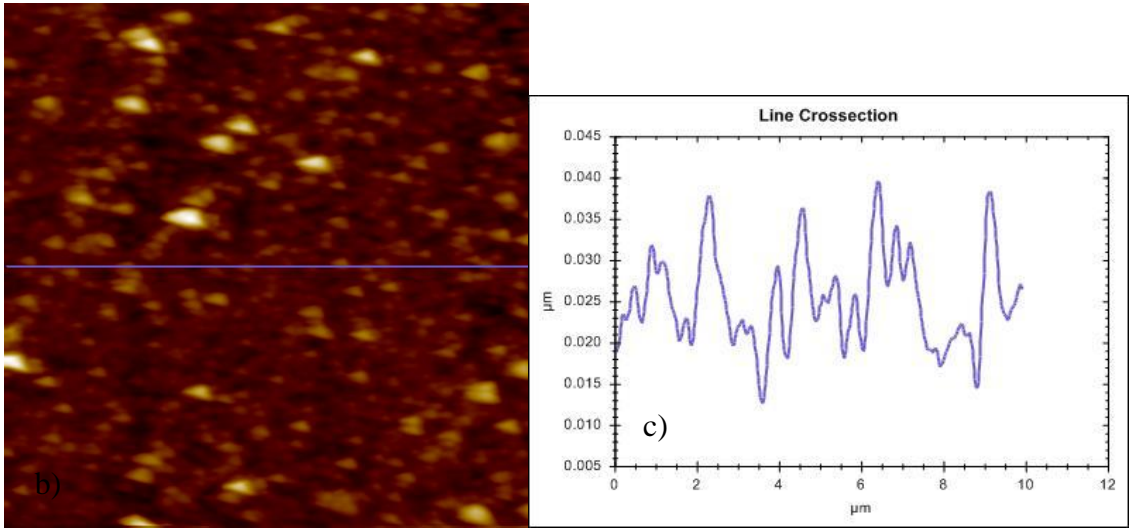
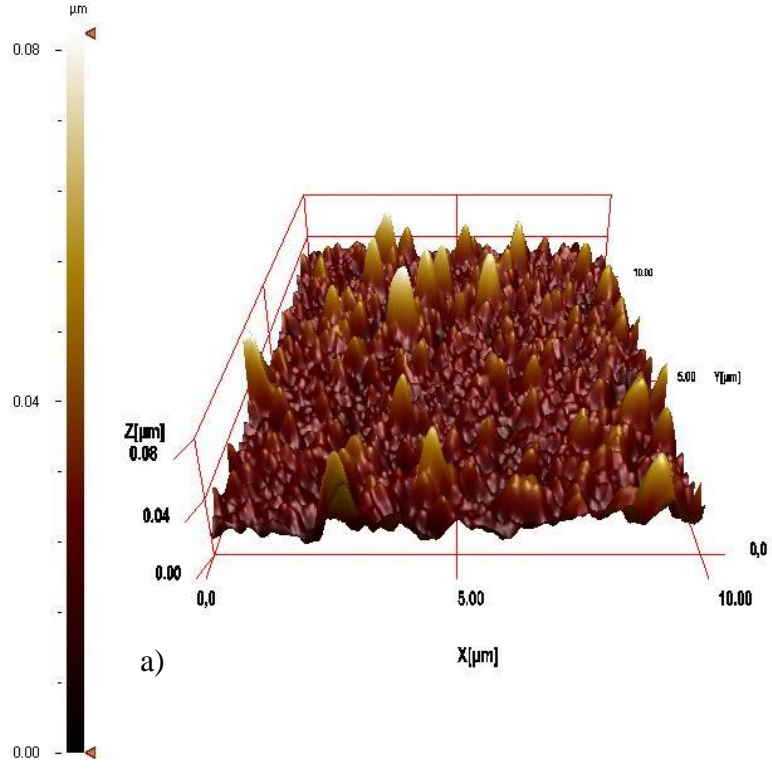
#### 4.3.2. FTO ince filmlerin AFM görüntüleri

Farklı taban sıcaklıklarında elde edilen flor katkılı kalay oksit filmlerin yüzeyleri ve yüzey özellikleri atomik kuvvet mikroskobu ile incelenmiştir. Filmlere ait 10μm x 10μm

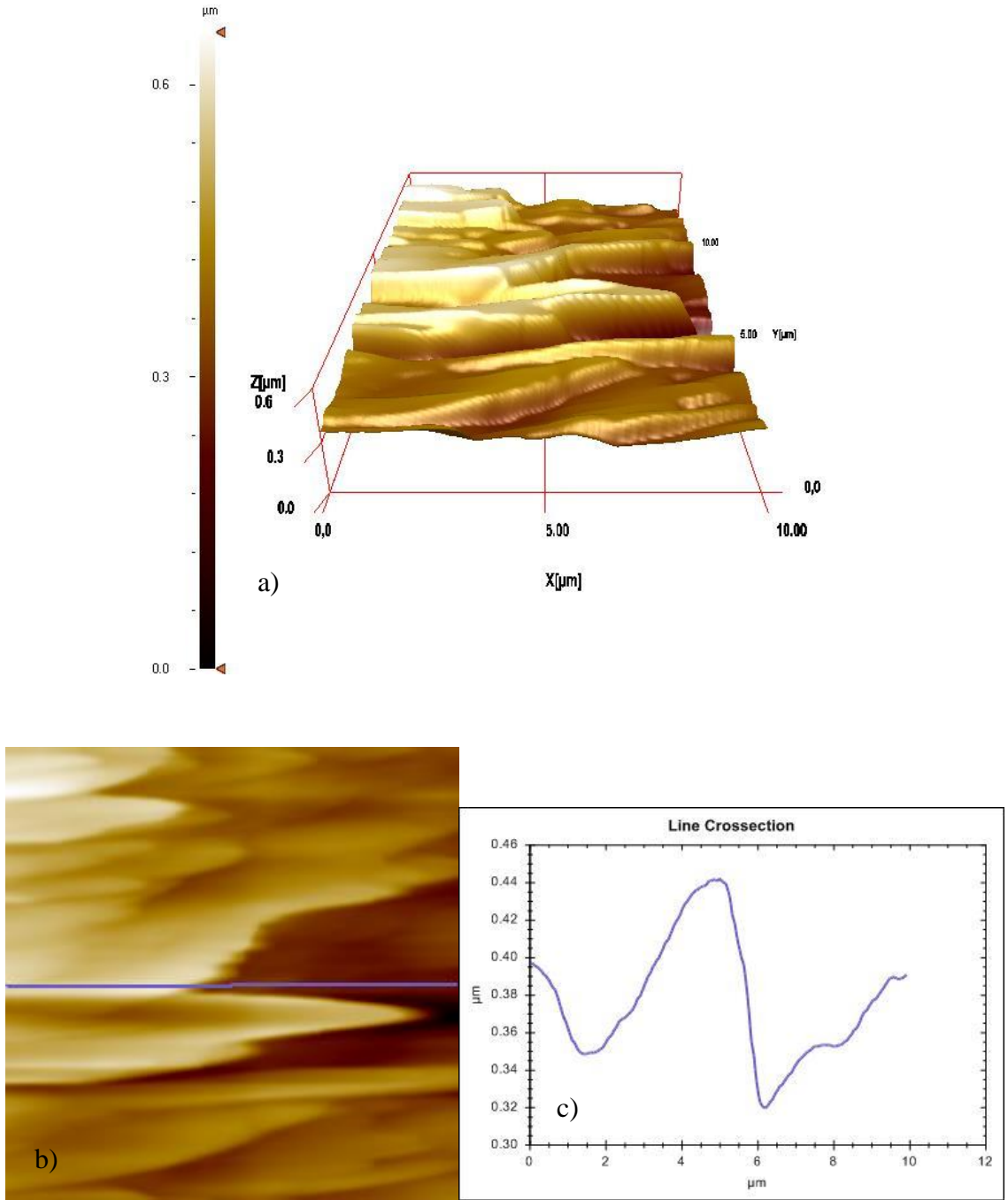
düzlemlerine ait 3 boyutlu, 2 boyutlu ve çizgisel yükselti diyagramları Şekil 4.36-4.41’ de gösterilmiştir.



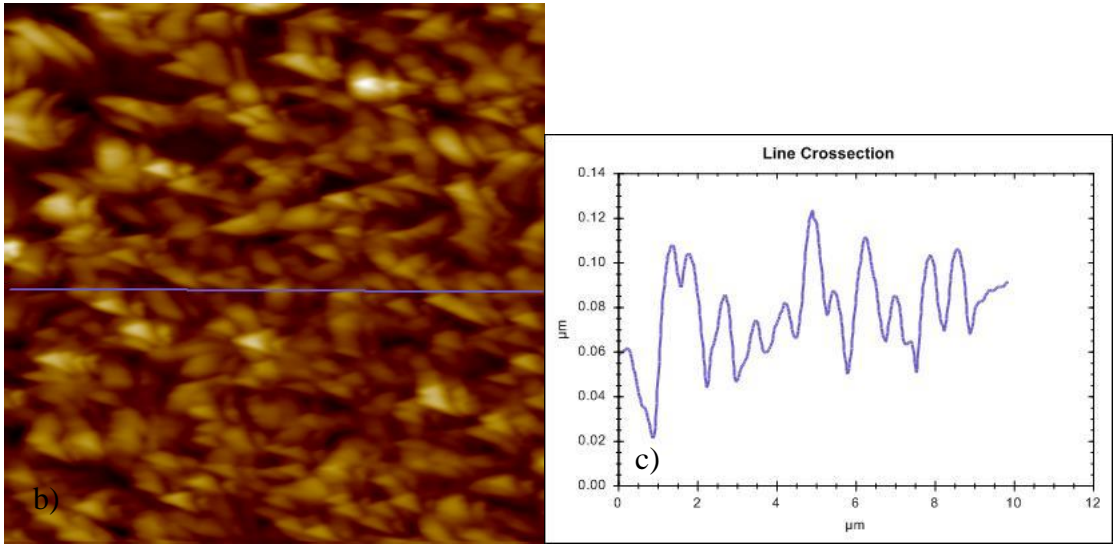
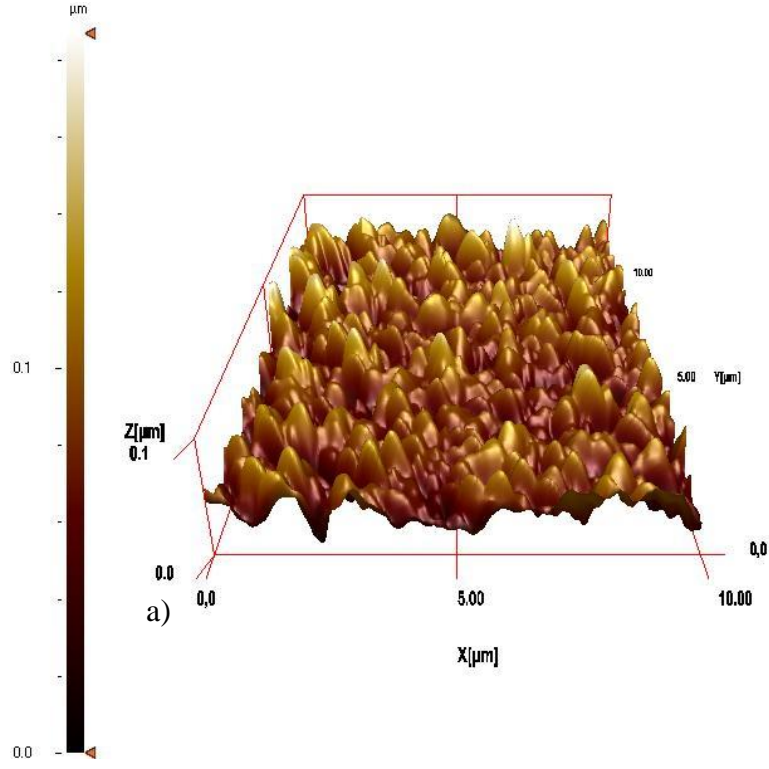
**Şekil 4.36.** 320°C altlık sıcaklığında flor katkılı SnO<sub>2</sub> filmine ait (a) 10µm x 10µm düzleminde 3 boyutlu (b) 10µm x 10µm düzleminde 2 boyutlu (c) çizgisel yükselti AFM görüntüleri



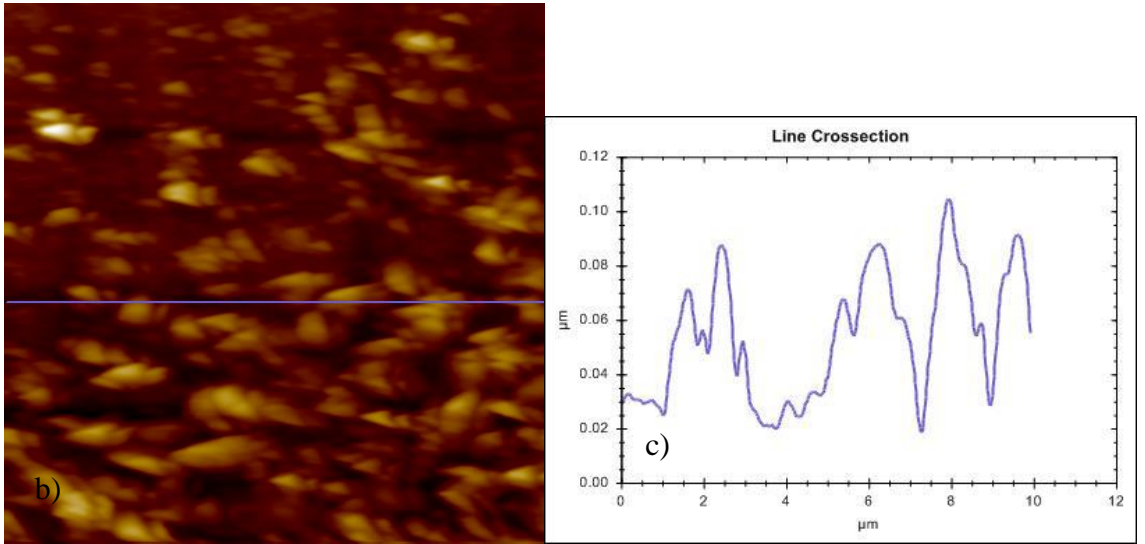
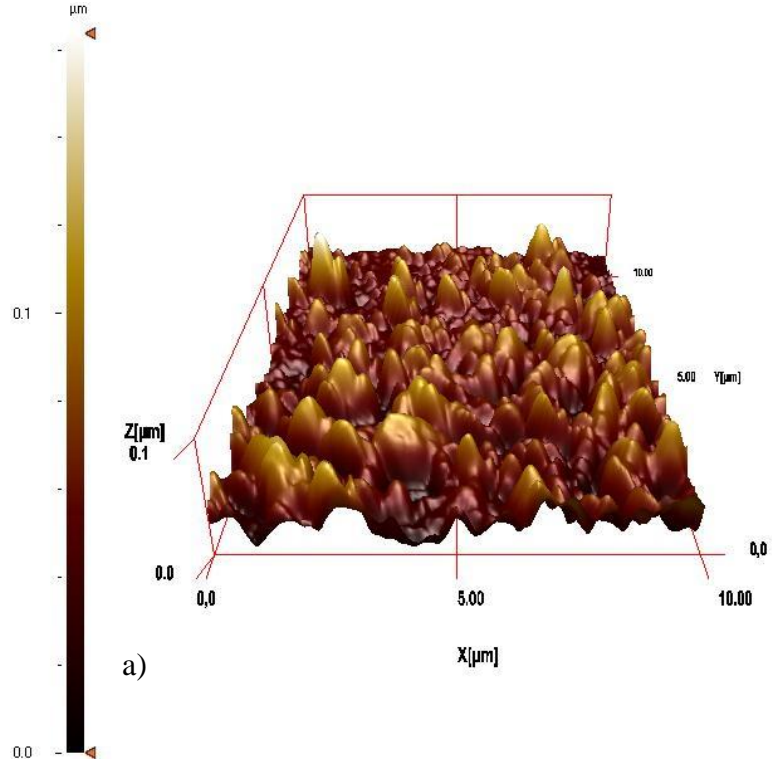
**Şekil 4.37.** 360°C altlık sıcaklığında flor katkılı SnO<sub>2</sub> filmine ait (a) 10μm×10μm düzleminde 3 boyutlu (b) 10μm×10μm düzleminde 2 boyutlu (c) çizgisel yükselti AFM görüntüleri



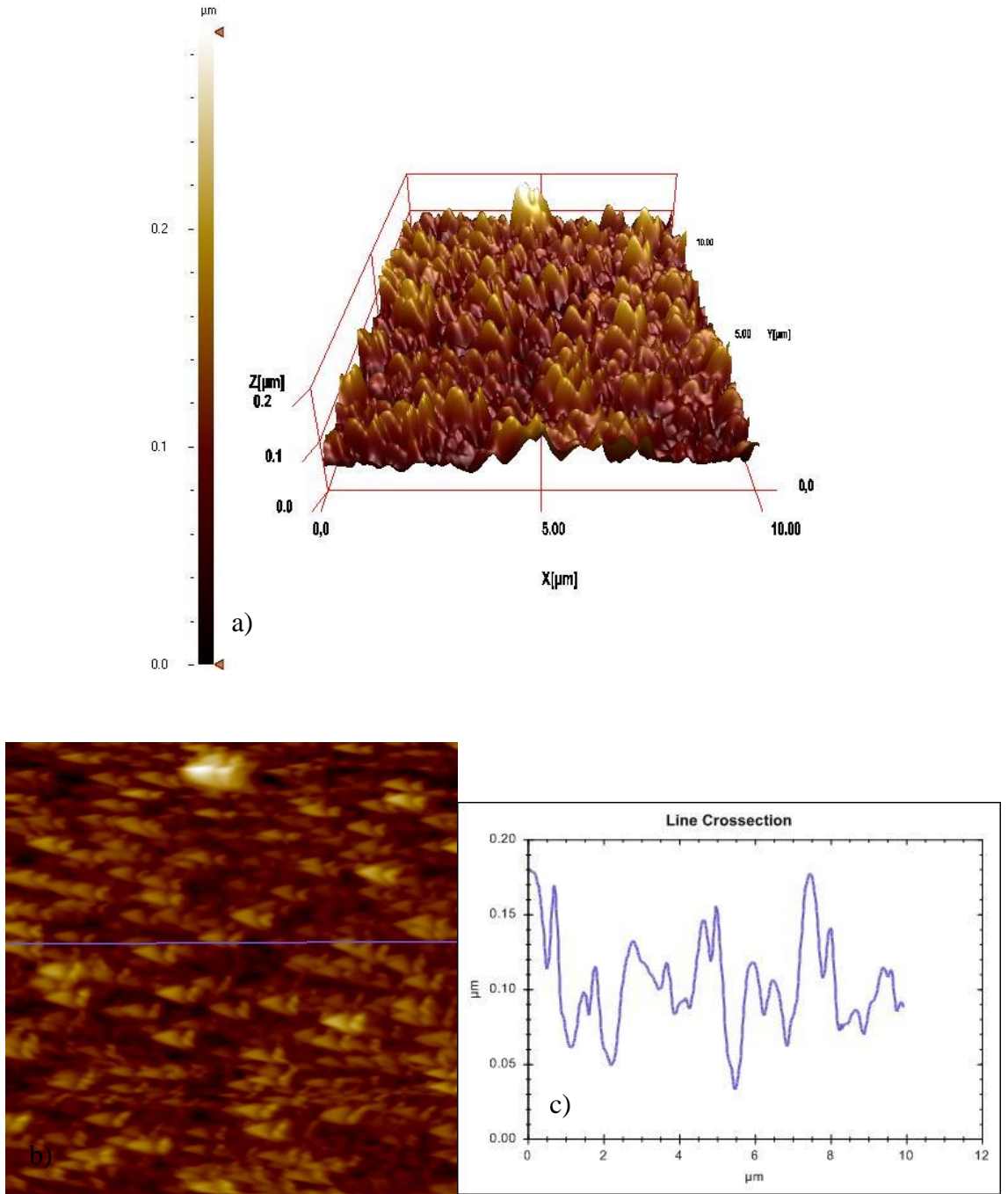
**Şekil 4.38.** 400°C altlık sıcaklığında flor katkılı SnO<sub>2</sub> filmine ait (a) 10μm x 10μm düzleminde 3 boyutlu (b) 10μm x 10μm düzleminde 2 boyutlu (c) çizgisel yükselti AFM görüntüleri



**Şekil 4.39.** 440°C altlık sıcaklığında flor katkılı SnO<sub>2</sub> filmine ait (a) 10μm x 10μm düzleminde 3 boyutlu (b) 10μm x 10μm düzleminde 2 boyutlu (c) çizgisel yükselti AFM görüntüleri



**Şekil 4.40.** 480°C altlık sıcaklığında flor katkılı SnO<sub>2</sub> filmine ait (a) 10μm×10μm düzleminde 3 boyutlu (b) 10μm×10μm düzleminde 2 boyutlu (c) çizgisel yükselti AFM görüntüleri



**Şekil 4.41.** 520°C altlık sıcaklığında flor katkılı SnO<sub>2</sub> filmine ait (a) 10μm x 10μm düzleminde 3 boyutlu (b) 10μm x 10μm düzleminde 2 boyutlu (c) çizgisel yükselti AFM görüntüleri

Şekil 4.36'da 320°C altlık sıcaklığında flor katkılı kalay oksit filmin AFM görüntüsüne bakıldığında tanelerin tam oluşmayıp yüzeye bir yayılımın olduğu görülmektedir. Çizelge 4.14'de görüldüğü üzere bu altlık sıcaklığında elde edilen filmin ortalama pürüzlülük değeri 8,9 nm olup diğer altlık sıcaklıklarında elde edilen filmlerle

kıyaslandığında maksimum olduğu görülmektedir. Sıcaklık 360°C'ye artırıldığında film yüzeyindeki dağılımın biraz daha homojen olarak dağıldığı ve yapıların tam olarak bu düşük sıcaklıkta oluştuğu AFM görülmektedir. Bu sıcaklıkta yüzey pürüzlülüğünün biraz daha düşerek 6,4 nm değerini almıştır.

**Çizelge 4.14.** Numunelerin ortalama pürüzlülük değerleri

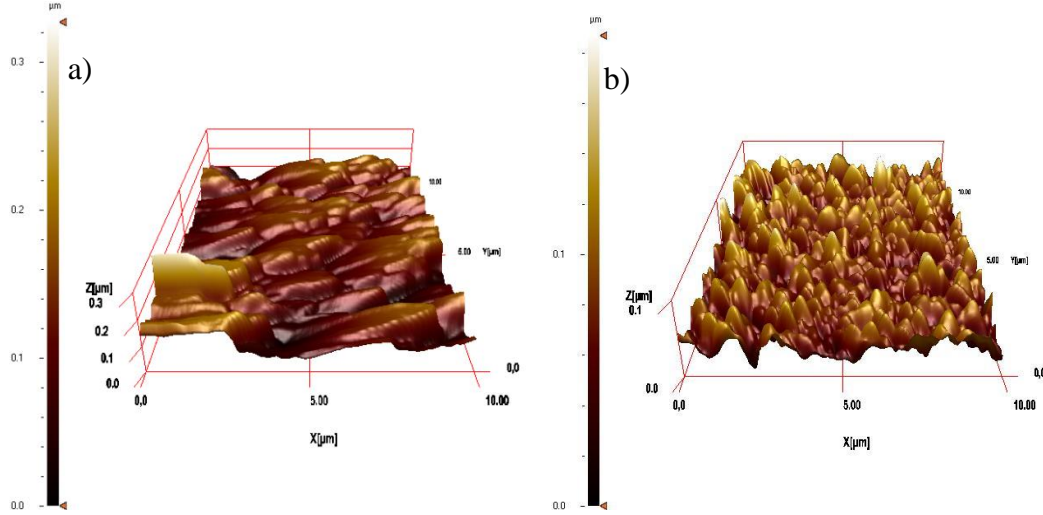
Altlık Sıcaklığı (°C)	Ortalama pürüzlülük (nm)
320	8,9
360	6,4
400	5,1
440	0,9
480	0,3
520	0,2

Şekil 4.38'de 400°C altlık sıcaklığına ait filmin AFM görüntüsü görülmektedir. Film yüzeyine bakıldığında daha düşük sıcaklıkta oluşan daha belirgin yapıların bu sıcaklıkta bozulduğu görülmektedir. Bunun sebebi daha önceden de belirtildiği gibi oldukça homojen olmayan bu numunenin daha büyük tanelerinin oluştuğu kısmın taranmasından kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Buna rağmen yüzey pürüzlülük değerinin düşerek 5,1 nm olduğu tespit edilmiştir. 440°C'de elde edilen filmler de tekrar daha dik ve üçgenimsi tanelerin dağıldığı ve film pürüzlülüğünün ise fazla bir düşüşle 0,9 nm olduğu görülmektedir (Şekil 4.39). 480°C altlık sıcaklığında elde edilen filmin AFM görüntüsüne baktığımızda daha önceden de SEM görüntüsünden tespit edilen büyük ve küçük yapıların oluştuğu ve pürüzlülük değerinin azaldığı anlaşılmaktadır (Şekil 4.40). Çizgisel yükselti diyagramında da ardışık olarak tekrarlanan tepe ve çukurlar arasındaki mesafenin de düştüğü görmekteyiz. 520°C'de ise homojen, dik ve birkaç kenarlı üçgenlerin oluştuğunu Şekil 4.41'deki AFM görüntüsünden görebilmekteyiz. Yüzey pürüzlülüğü de 0,2 nm olup minimum değerini aldığı anlaşılmaktadır. Sonuç olarak denebilir ki, altlık sıcaklığı filmler için çok önemli bir parametre olup, bu sıcaklık arttırıldığında filmlerin tane şekillerinin oluştuğu, homojenliklerinin arttığı ve pürüzlülük değerlerinin düştüğü bulunmuştur. Yine AFM analizleri filmlere ait XRD ve

SEM analizlerinden elde edilen tane büyüklüğü, tane dağılımı gibi yapısal parametreler ile iyi bir uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

#### 4.3.3. TO ve FTO ince filmlerin AFM görüntülerinin karşılaştırılması

Şekil 4.42’de 320-520°C altlık sıcaklıklarında hem katkısız hem de ağırlıkça %20 flor katkı kalay oksit filmlere ait AFM görüntüleri ve altlık sıcaklığının etkisinin açıklamaları verilmişti. Şimdi burada bu altlık sıcaklıklarındaki katkısız ve flor katkı filmler için birkaç tartışma sunacağız.



**Şekil 4.42.** 440°C altlık sıcaklığında elde edilen a) katkısız b) flor katkı kalay oksit filmlerin AFM görüntüleri

Burada da filmlerin yüzey özellikleri üzerinde katkılamamanın önemi açık bir şekilde görülmektedir. 440°C’de katkısız filmlerde taneler tam oluşmayıp homojenlikten söz edilmezken aynı altlık sıcaklığında flor katkısı ile çözelti kimyasında oluşan muhtemel değişikliklerden dolayı flor katkısı ile tanelerin homojen bir şekilde dağıldığı anlaşılmaktadır. Hem katkılı hem de katkısız filmler de altlık sıcaklığı arttıkça filmlerin yüzey özelliklerinin iyileşerek homojenliklerinin arttığı, oluşan yapıların daha belirgin hale geldiği ve filmlerin yüzey pürüzlülük değerlerinin artan sıcaklıkla beraber azaldığı görülmektedir. Hem katkılı hem katkısız filmlerin AFM görüntülerine baktığımız zaman flor katkılı filmlerde daha düşük sıcaklıklarda dahi (360°C’de) homojenliğin

sağlanıp tanelerin şeklinin daha belirgin hale geldiği, yani yüzeylerin oluştuğu görülmektedir. Genel olarak yüzey pürüzlülük değerlerine de baktığımızda flor katkı filmlerin pürüzlülük değerlerinin katkısız filmlere kıyasla oldukça düşük olduğu anlaşılmaktadır. Katkısız filmlerde yüzey pürüzlülük değeri 31,5-5,1 nm arasında değerler alırken flor katkılı olduğunda ise 8,9-0,2 nm arasında değerler almaktadır. Detaylı AFM analizi sonuçlarından filmlerin yüzey pürüzlülüğü ve tane dağılımı gibi morfolojik özelliklerinin altlık sıcaklığı ile değiştiği ve katkılama da önemli ölçüde bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca filmler üzerinde oluşan tanelerin büyüklüklerinin en büyüğü hem katkısız hem katkı filmler için 520°C olarak gözlenmiştir. Yine AFM analizlerinden de bu sıcaklıkta elde edilen filmlerin taneleri ve homojen dağılımı göz önüne alındığında filmlere ait XRD ve SEM analizlerinden de elde edilen tane büyüklüğü, tane dağılımı gibi yapısal parametreler ile iyi bir uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Bu çalışmada elde edilen 3 boyutlu taneler, Serin vd (2006) tarafından yapılan farklı altlık sıcaklığındaki katkısız SnO<sub>2</sub> filmleri için alınan AFM görüntülerine büyük oranda benzerlikler gösterdiği anlaşılmıştır. Yine altlık sıcaklığının filmlerin yüzey pürüzlülüğüne etki ettiği ilk defa bu çalışmada vurgulanmıştır. Elangovan and Ramamurthi (2005) tarafından yapılan çalışmada da katkısız ve flor katkı filmlerin AFM analizi yapılmış ve katkılama ile yüzeyin RMS değerinin, bu çalışmada da olduğu gibi önemli ölçüde azaldığı vurgulanmıştır. Moholkar *et al.* (2007), filmlerin yüzey pürüzlülüğüne spray çözeltisinde kullanılan çözücünün, dolayısı ile çözelti kimyasının etki ettiği belirtmişlerdir.

Sonuç olarak AFM analizlerinden anlaşıldığı üzere altlık sıcaklığı ve katkılamanın filmlerin morfolojik özelliklerine ve yüzey pürüzlülüğüne etki ettiği anlaşılmaktadır.

#### **4.4. Elektriksel Özellikler**

##### **4.4.1. TO ince filmlerin elektriksel özellikleri**

Farklı altlık sıcaklıklarında katkısız kalay oksit ince filmlerin elektriksel özellikleri Hall ölçüm sistemi kullanılarak tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Van-der Pauw

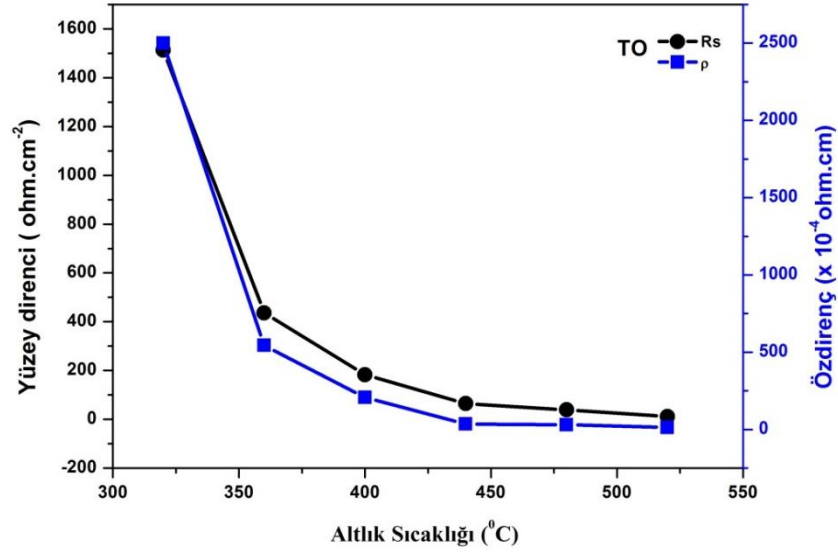
konfigürasyonunda yerine yazılarak filmlerin özdirençleri, yüzey dirençleri, mobilitesi ve taşıyıcı konsantrasyonları hesaplanarak Çizelge 4.15'te verilmiştir. Ayrıca elde edilen değerlerden hall voltajının işaretine bakarakta filmlerin tipi belirlenmiştir. Buna göre bütün altlık sıcaklıklarında elde edilen ince filmlerin n-tipi yarıiletken oldukları belirlenmiştir.

**Çizelge 4.15.** Farklı altlık sıcaklıklarında elde edilen katkısız kalay oksit filmlerin elektriksel özellikleri

Altlık sıcaklığı (°C)	t (nm)	Rsh ( $\Omega \text{ cm}^{-2}$ )	$\rho$ ( $\times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ )	n ( $\times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{V s}$ )
320	1353	1512,71	2500	0,176	17,353
360	1246	436,32	544	0,029	402,903
400	1132	182,54	207	0,951	31,749
440	1175	64,47	36,4	9,753	17,626
480	796	39,03	31,1	3,024	66,958
520	564	11,50	13,5	0,813	578,453

Çizelge 4.15'de görüldüğü üzere altlık sıcaklığı arttıkça filmlerin yüzey dirençleri azalmıştır. 320°C'de elde edilen filmin yüzey direnci  $1512,71 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  iken sıcaklık 520°C'ye artırıldığında yüzey direncinin  $11,50 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  ye kadar düştüğü görülmektedir. Elde edilen filmlerin kalınlık değerleri de Çizelge 4.15'te verilmiştir. Görüldüğü üzere genel olarak artan altlık sıcaklığı ile birlikte filmlerin kalınlığı 1353 nm den 564 nm ye kadar düşerek 520°C'de minimum değerini almıştır. Aynı zamanda özdirenç değerleri de filmlerin kalınlığının sıcaklık artışı ile birlikte azalmasından dolayı artan altlık sıcaklığı ile birlikte azalmakta olduğu anlaşılmaktadır.

Yapılan hesaplamalardan görülüyor ki altlık sıcaklığı filmlerin elektriksel iletkenliğine oldukça büyük bir katkı sağlamaktadır. 320°C'de elde edilen filmin özdirenci  $2500 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  den artan sıcaklıkla beraber ciddi bir şekilde düştüğü ve 520°C'de  $13,5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  olduğu bulunmuştur. İletkenlik özdirenç ile ters bir eğilim gösterdiğinden dolayı filmlerin iletkenliğinin artan sıcaklıkla beraber arttığını belirtmeliyiz. Şekil 4.43'ten de görüldüğü üzere yüzey direnci ve özdirenç değerleri aynı eğilimle artan altlık sıcaklığı ile birlikte azalmaktadır.

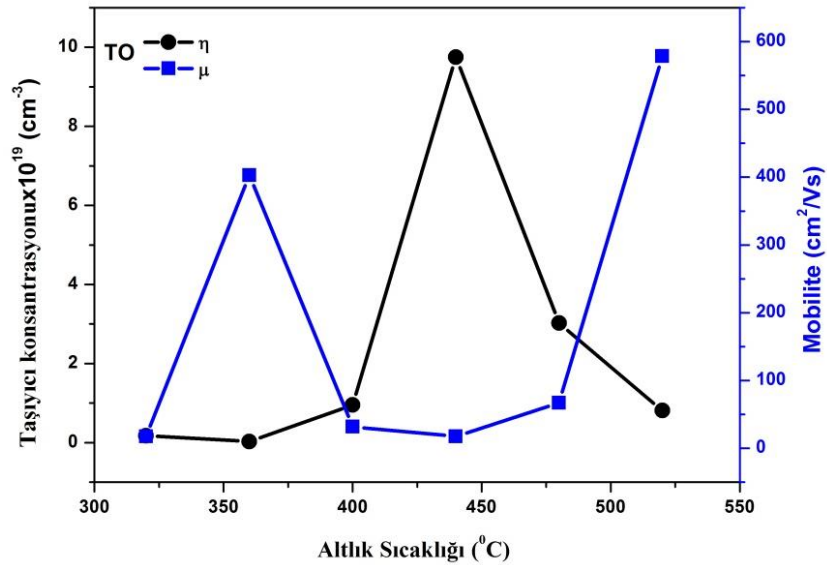


**Şekil 4.43.** Farklı altlık sıcaklıklarında yüzey direnci ile öz direncin değişimi

Filmler için hesaplanan serbest taşıyıcı konsantrasyonları (n) da Çizelge 4.15'te verilmiştir. Yarıiletkenlerde serbest taşıyıcı konsantrasyonu; sıcaklık, katkı konsantrasyonu ve daha birçok parametreye bağlıdır ve yarıiletkenlerde tipik bir serbest taşıyıcı konsantrasyonu  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  den  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ye kadar bir oranda sayılan parametreler etkisinde değişmektedir. Katkısız kalay oksit filmler  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  mertebesinde sıcaklığa bağlı olarak 0.029 ile 9.753 arasında değiştiği bulunmuştur.  $320^\circ\text{C}$ 'den  $360^\circ\text{C}$ 'ye kadar serbest taşıyıcı yoğunluğu azalmış  $360^\circ\text{C}$ 'den  $440^\circ\text{C}$ 'ye kadar artmış ve daha sonra tekrar azalmıştır.  $320^\circ\text{C}$ 'de  $0,176 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  olan bu değer  $360^\circ\text{C}$ 'de  $0,029 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  olmuş daha sonra  $400$  ve  $440^\circ\text{C}$ 'lerde sırasıyla  $0,951$  ve  $9,753 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  değerine yükselmiş ve tekrar  $480^\circ\text{C}$ 'de  $3,024 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  değerine düşmüş ve bu düşüş  $520^\circ\text{C}$ 'de de devam ederek  $0,813 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  değerini almıştır.

Bir yarıiletkendeki serbest yük taşıyıcıların hareketi akıma sebep olmaktadır. Bu hareketliliğe uygulanan harici bir voltajdan dolayı oluşan bir elektrik alan neden olmaktadır. Dış elektrik alan uygulandığında elektrostatik kuvvetler serbest yük taşıyıcıları olan elektron veya holleri ivmelendirir ve onları ortalama bir hıza kavuşturur. Ortalama bir hızdan söz edilmesinin nedeni, taşıyıcıların yarıiletken malzeme içerisindeki safsızlıklar ve latis titreşimleri gibi geçişlerini engelleyici

mekanizmalar ile olan etkileşiminden dolayıdır. Taşıyıcıların hızının uygulanan alana olan oranına mobilite denir ve taşıyıcıların elektrik alandaki hareketliliği olarak da tanımlanabilir. Çizelge 4.15’de de görüldüğü üzere filmlerin mobilite değerleri ( $\mu$ ) artan altlık sıcaklığı ile sürekli bir değişim göstermektedir. 320°C’den 360°C’ye kadar serbest taşıyıcıların hızı önemli ölçüde artmış 360°C’den 440°C’ye kadar azalmış ve daha sonra tekrar artmıştır. En yüksek mobilite değerine 520°C altlık sıcaklığında 578,453  $\text{cm}^2/\text{V.s}$  olarak elde edilmiştir. Şekil 4.44 mobilite ve taşıyıcı konsantrasyonunun artan altlık sıcaklığı ile birlikte artan-azalan şekilde değiştiğini daha açık bir şekilde göstermektedir.



**Şekil 4.44.** Farklı altlık sıcaklıklarında taşıyıcı konsantrasyonu ile mobilitenin değişimi

#### 4.4.2. FTO ince filmlerin elektriksel özellikleri

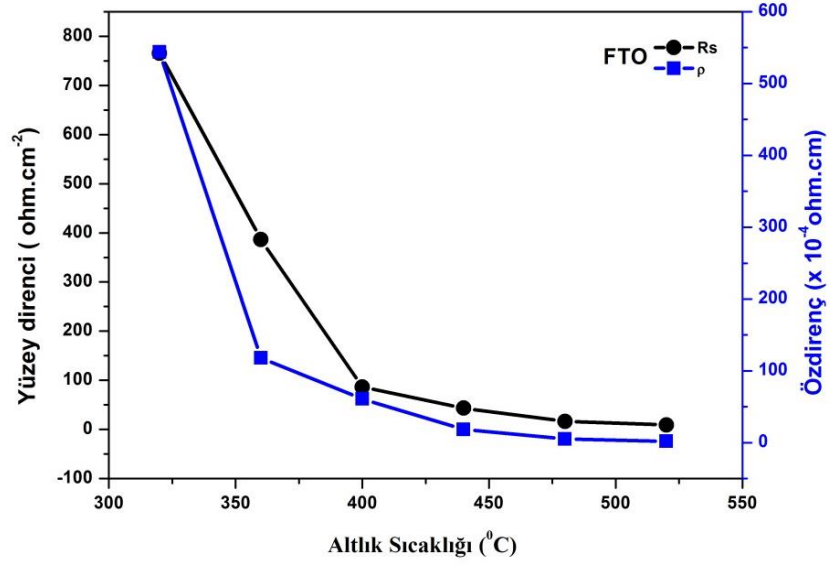
Farklı altlık sıcaklıklarında flor katkılı kalay oksit ince filmlerin elektriksel özellikleri hall ölçümü yapılarak tayin edildi. Van-der Pauw konfigürasyonunu ile filmlerin özdirençleri, yüzey dirençleri, mobilitesi ve taşıyıcı konsantrasyonları hesaplanarak elde edilen değerler Çizelge 4.16’da verilmiştir. Ayrıca elde edilen değerlerden hall voltajının işaretinden filmlerin tipi belirlenmiştir. Buna göre bütün altlık sıcaklıklarında elde edilen flor katkılı ince filmlerin de n-tipi yarıiletken oldukları tespit edilmiştir.

**Çizelge 4.16.** Farklı altlık sıcaklıklarında elde edilen flor katkılı kalay oksit filmlerin elektriksel özellikleri

Altlık sıcaklığı (°C)	t (nm)	Rsh ( $\Omega \text{ cm}^{-2}$ )	$\rho$ ( $\times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ )	n ( $\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2 / \text{V s}$ )
320	835	765,43	543,65	0,06	231,62
360	305	386,62	117,92	0,12	43,81
400	704	86,42	60,84	0,69	14,93
440	423	43,41	18,36	0,43	79,71
480	312	16,52	5,15	0,93	113,52
520	204	9,03	1,84	1,71	198,93

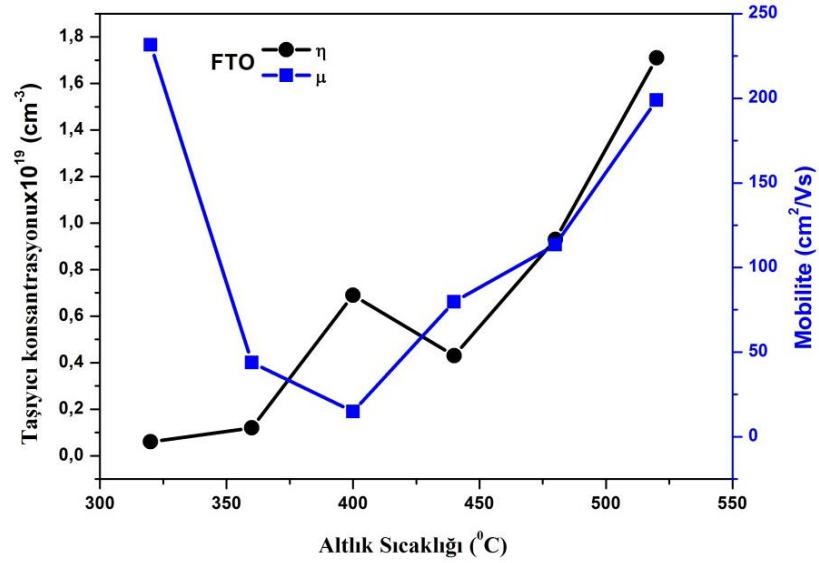
Çizelge 4.16’da görüldüğü üzere altlık sıcaklığı arttıkça filmlerin yüzey dirençleri azalmıştır. 320°C’de elde edilen filmin yüzey direnci  $765,43 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  iken sıcaklık 360°C’ye artırıldığında bu değer yaklaşık olarak yarıya düşerek  $386,62 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  olduğu daha sonra 400, 440 ve 480°C artan altlık sıcaklıklarında ise bu değer sırasıyla 86,42, 43,41 ve  $16,52 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  ye düştüğü ve sıcaklık 520°C’ye artırıldığında ise yüzey direncinin  $9,03 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  değerini alarak minimum olduğu görülmekte, öz direnç te artan altlık sıcaklığı ile birlikte azalmaktadır. Şöyleki elde edilen filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel bütün özelliklerini etkileyen, önemli bir parametre olan film kalınlık değerleri de Çizelge 4.16’da verilmiştir. Görüldüğü üzere altlık sıcaklığı 320 den 360°C’ye arttığında film kalınlığı 835 nm den 305 nm ye düşmüş 400°C’de tekrar 704 nm değerine armış ve daha sonra ise 400 den 520°C’ye kadar sürekli düşerek 520°C’de minimum olan 204 nm değerini almıştır. Altlık sıcaklığının yüksek sıcaklıklarında film kalınlığındaki düşme yine başlangıç maddelerinin buharlaşmasının oranı arttığından dolayı olduğu değerlendirilmektedir.

Yapılan hesaplamalardan görülüyor ki altlık sıcaklığı filmlerin elektriksel iletkenliğine oldukça büyük bir katkı sağlamaktadır. 320°C’de elde edilen filmin öz direnci  $543,65 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  den artan sıcaklıkla beraber ciddi bir şekilde düştüğü ve 520°C’de  $1,84 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  olduğu bulunmuştur. İletkenlik öz direnç ile ters bir eğilim gösterdiğinden dolayı filmlerin iletkenliğinin artan sıcaklıkla beraber arttığını söyleyebiliriz. Yüzey direnci ile öz direnç değerinin artan altlık sıcaklığı ile birlikte aynı eğilim gösterdiği Şekil 4.45 açık olarak gözükmektedir.



**Şekil 4.45.** Farklı altık sıcaklıklarında elde edilen FTO filmlerin yüzey direnci ile özdirencin değişimi

Filmler için hesaplanan serbest taşıyıcı konsantrasyonları ( $n$ ) ve mobilite ( $\mu$ ) değerleri de Çizelge 4.16'da verilmiştir. Flor katkılı kalay oksit filmlerin serbest taşıyıcı konsantrasyonu  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  mertebesinde sıcaklığa bağlı olarak 0,06 ile 1,71 arasında değiştiği bulunmuştur.  $320^\circ\text{C}$ 'den  $400^\circ\text{C}$ 'ye kadar serbest taşıyıcı yoğunluğu artmış  $400^\circ\text{C}$ 'den  $440^\circ\text{C}$ 'ye kadar azalmış ve daha sonra tekrar artmıştır. Çizelgede de görüldüğü üzere filmlerin mobilite değerleri ( $\mu$ ) de artan altık sıcaklığı ile sürekli bir değişim göstermektedir.  $320^\circ\text{C}$ 'den  $400^\circ\text{C}$ 'ye kadar serbest taşıyıcıların hızı önemli ölçüde azalmış  $400^\circ\text{C}$ 'den  $520^\circ\text{C}$ 'ye kadar ise sürekli artmıştır. Mobilitenin ve taşıyıcı konsantrasyonunun altık sıcaklığı ile birlikte bu değişimleri Şekil 4.46'da da görülmektedir.



**Şekil 4.46.** Farklı altık sıcaklıklarında elde edilen FTO filmlerin taşıyıcı konsantrasyonu ile mobilitenin değişimi

320°C’de elde edilen filmin mobilitesi 231,62 cm<sup>2</sup>/V.s iken sıcaklık 360 ve 400°C’ye artırıldığında bu değer sırasıyla 43,81 ve 14,93 cm<sup>2</sup>/V.s değerine düştüğü ve daha sonra 440, 480 ve 520°C artan altık sıcaklıklarıyla beraber sürekli artarak sırasıyla 79,71, 113,52 ve 198,93 cm<sup>2</sup>/V.s ye arttığı görülmektedir.

#### 4.4.3. TO ve FTO ince filmlerin elektriksel ölçümlerinin karşılaştırılması

Kalay oksit filmlerin elektriksel özelliklerinin hem altık sıcaklığına hem de katkılama gücüne bağlı olduğu yapılan bu çalışmada da doğrulanmıştır. Şimdi burada hem altık sıcaklığının hem de katkılamanın filmlerin elektriksel özelliklerini nasıl değiştirdiğini açıklamaya çalışalım.

Altık sıcaklığın artışı ile birlikte 3 etki ortaya çıkmaktadır. Birincisi, tane boyutlarının artması ile birlikte tane sınırları daralır ve bunun sonucu olarakta özdirenç düşer. İkinci olarak SnO<sub>2</sub> latisine SnCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O ön maddeleri kullanılarak filmler üretildiğinden dolayı donör seviyelerine yerleşen klorinin bu istem dışı katkılanmasıyla katılan klorünün altık sıcaklığı ile ayrılmasının sonucu olarak özdirenç artar. Üçüncü olarakta özdirenç artmasının da bir sonucu olarak gelişen iyileşen sitokiyometridir.

(Shaida and Riyad (2009)). Başlangıçta ilk etkiden dolayı özdirençin düştüğü fakat kristal büyüme tamamlandığında, tane boyutunda daha fazla artış olduğu ve bu yüzden ikinci ve üçüncü etki daha baskın olup özdirençin arttığını Shanthi *et al.* (1995) ile Agashe *et al.* (2009)'da belirtmişlerdir. Eğer kristal büyüme tamamlanmazsa tanecik boyutundaki artış altlık sıcaklığının artması ile devam eder ve özdirenç düşer. Fakat altlık sıcaklığının artışı ile birlikte ikinci ve üçüncü etkiler daha baskın olacağından dolayı özdirençteki düşme yavaş olur ya da denge etkilerine karşı sabit bir değere ulaşır. Yapılan bu çalışmada da yukarıdaki açıklamaları destekleyerek düşük altlık sıcaklıklarında özdirençin önemli bir şekilde düştüğü ve daha sonra ise bu düşüşün yavaş olduğu görülmektedir. Bu açıklamalardan görülüyor ki özdirençin hem katkısız hem katkılı filmlerde artan sıcaklıkla beraber düşmesi düşük sıcaklıklarda kristal büyümenin tamamlanmadığını fakat daha yüksek sıcaklıklarda ise bu düşmenin az oluşu ile büyümenin nerdeyse tamamlandığı ve aynı zamanda diğer etkilerinde ortaya çıkıp dengelediğini gösterir. Şöyleki daha yüksek altlık sıcaklıklarında (700°C) yapılar tam sitokiyometrik forma ulaştıkları ve özdirençlerinin de maksimum olduğu yapılan diğer çalışmalarda görülmüştür. Bu yaptığımız çalışmayla uyumlu olarak Shadia ve Riyad (2009)'ın yaptıkları çalışmada, flor katkılı filmleri 360-480°C arasındaki altlık sıcaklıklarında elde etmiş, filmlerin özdirençlerinin artan sıcaklıkla beraber düştüğünü belirtmişlerdir. Ayrıca ince filmlerin özdirençlerindeki artma ve mobilitelerindeki düşmesine sebep oksijen absorpsiyonunun ana etkilerindendir. Oksijen molekülleri fiziksel olarak önce ince film yüzeyi üzerine adsorbe edildiği bilinmektedir. Daha sonra fizikselden kimyasal adsorbasyona geçiş elektronların iletkenlik bandına hapsolmesi ile gerçekleşir. Bu yüzden mobiliteye kimyasal tutunmanın etkisi, engelin yüksekliği ve genişliğinde değişiklik yaratan tane sınırlarında oksijenin kimyasal olarak tutunmasından kaynaklanır. Ancak küçük tane sınır bölgeleri ile kıyaslandığında elektron yoğunluğundaki değişim film yüzeyinde oksijenin kimyasal tutunmasından kaynaklanmaktadır. Bu yüzden özdirenç, iletkenlik ve mobilitede gözlenen değişiklikler tane sınır ve tane boyutundaki değişimlerle ilgili olan altlık sıcaklığının değişiminin bir sonucudur.

Daha önce de bahsedildiği üzere yarıiletkenlerin en önemli özelliklerinden biri de katkılama ile yarıiletkenin elektriksel ve daha birçok özelliklerinin değişmesiydi. Yapılan hesaplamalarda bu açık olarak görülüyor; flor katkılama ile filmlerin öz dirençleri  $10^{-3}$   $\Omega$ .cm mertebesinden  $10^{-4}$   $\Omega$ .cm ye kadar düştüğü dolayısıyla iletkenliklerinin önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir.

n- tipi  $\text{SnO}_2$  filmlerin daha yüksek iletkenlikleri isteğe bağlı olarak kalay merkezlerine yerleşen antimon, indiyum gibi ya da flor gibi oksijen merkezlerini yerini alan donör elementleri ile katkılayarak elde edilir.

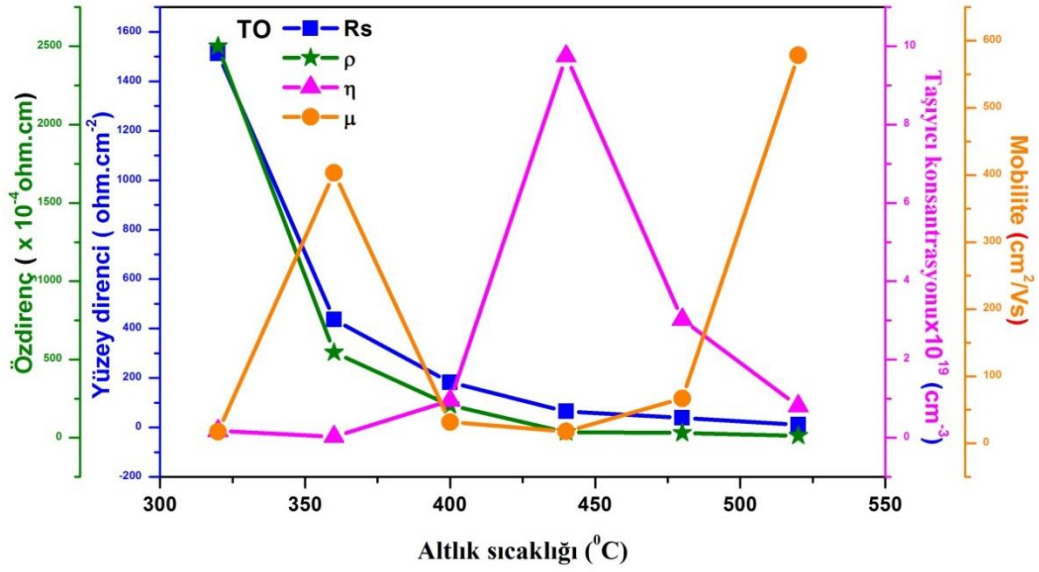
Flor iyonları  $\text{SnO}_2$  latisine yerleştiğinde aşağıda belirtilen sebeplerden dolayı oksijenin yerini alır.

- 1) Benzer iyonik boyut ( $\text{F}^-$  : 1,33Å,  $\text{O}^{2-}$  : 1,32 Å)
- 2) Kalay ile kıyaslanabilir bağ enerjisi ( $\text{Sn-O}$  bağ~31,05  $\text{D}^\circ/\text{kJmol}^{-1}$ ,  $\text{Sn-F}$  bağ~26,75  $\text{D}^\circ/\text{kJmol}^{-1}$ )
- 3)  $\text{F}^-$  ün yükü  $\text{O}^{2-}$  nin yükünün yarısı olduğu için latisi birbirine bağlayan Coloumb kuvveti daha azdır ve bu yüzden geometrik olarak latis flor iyonları ile oksijen iyonları arasındaki farkı neredeyse ayırt edemez.

Özetle, kalay oksite flor katkılı olduğunda her  $\text{F}^-$  bir  $\text{O}^{2-}$  nin yerini alır ve yeri alınan  $\text{O}^{2-}$  taşıyıcı konsantrasyonunda artmaya sebep olan serbest bir elektron sağlar. Ancak  $\text{SnO}_2$  latisinde flor iyonlarının çözünübilirlik bir limiti vardır ve bunun ötesinde artan flor iyonları serbest taşıyıcıları üreten tercihli latis pozisyonlarını işgal edemeyerek interstitial kenarları doldurur. Bu kenarlara yerleşen flor yüksek flor seviyelerinde taşıyıcı konsantrasyonuna negatif etki eder. Bu yüzden biz bu çalışma için flor ün ağırlıkça %10 ile %30 arasında değişen konsantrasyonları için spray yöntemiyle filmler elde ederek en uygun flor konsantrasyonun ağırlıkça %20 olduğunu yapılan analizlerden tespit ettiğimizden bu çalışmada bu oran seçilmiştir.

Daha önce de bahsettiğimiz gibi kalay oksite flor katkılandığında  $F^-$  anyonu latiste  $O^{2-}$  anyonunun yerini alır ve daha fazla serbest elektron oluşturur. Bu yüzden filmlerin  $R_{sh}$  değerleri düşer. Fazla flor atomları serbest taşıyıcı konsantrasyonuna katkıda bulunacak uygun latis pozisyonlarında bulunamaz ve düzgün yerdeğiştiren safsızlıklar olarak hareket etmeyerek ara safsızlık iyonları olarak hareket ederler. Bu yüzden latiste düzensizlik artarak,  $R_{sh}$  değeride artar. Ancak burada uygun katkı seviyesinde flor katkıladığımız için katkılama ile birlikte sürekli olarak  $R_{sh}$  değeride artan altlık sıcaklığı ile birlikte azalmıştır. Dolayısıyla yapılan bu çalışma katkısız filmlerin flor katkısı ile birlikte yüzey dirençlerinde ve dolayısıyla elektriksel özelliklerinde oldukça önemli gelişimin olduğunu göstermektedir. Ayrıca film kalınlığının da filmlerin elektriksel özellikleri üzerinde ki etkisi göz ardı edilemez. Film kalınlığı arttıkça elektronların hareketi kolaylaşmakta ve  $R_{sh}$  değerleri azalmaktadır. Ancak burada katkılama, kullanılan ön madde tuzları, ön çözücüler, altlık sıcaklık değişimi ve daha birçok etkiden dolayı film kalınlığının etkisi pek fazla hissedilememektedir. Fakat oldukça açık bir şekilde görülüyor ki flor katkısı ile filmlerin kalınlığı önemli ölçüde düşmüştür. Şöyleki katkısız kalay oksit filmler süt beyazı renkte gözlenmişken flor katkılandığında film yüzeyleri şeffaf olduğu gözlenmiştir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda film kalınlığındaki düşme yine başlangıç maddelerinin buharlaşmasının oranı arttığından dolayı olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla flor katkısı ile filmlerin kalınlığı azalmış ve dolayısıyla artan altlık sıcaklığı ile birlikte yüzey dirençlerinin de düşmesinin sonucu olarak öz dirençleri de azalmıştır.

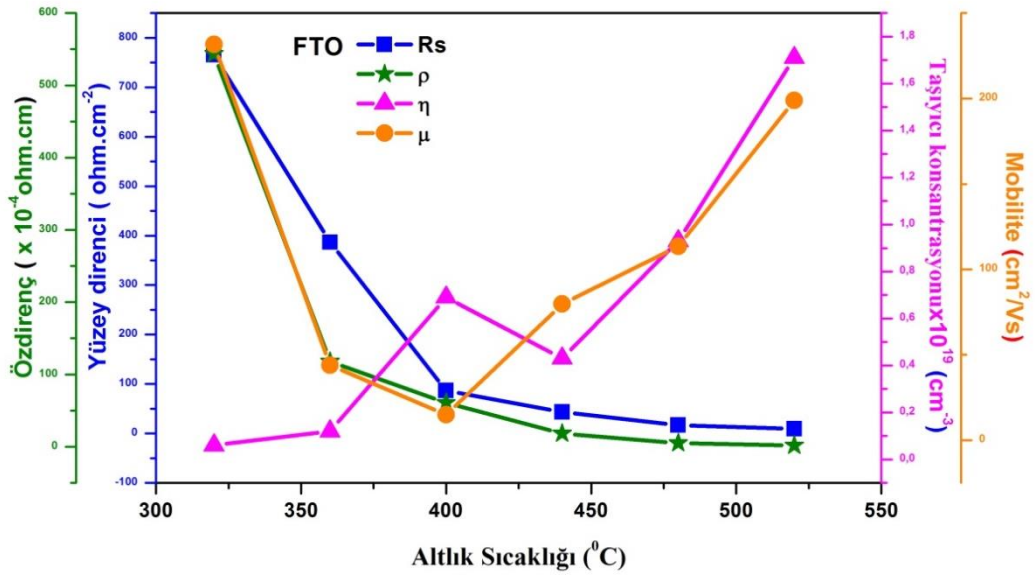
Aşağıda verilen Şekil 4.47 ve 4.48 değişen altlık sıcaklıklarında katkısız ve flor katkılı kalay oksit filmlerin elektriksel özelliklerini daha iyi karşılaştırma imkânı vermiştir. Hem katkılı hem de katkısız filmlerde yüzey direnci ve öz direnç artan altlık sıcaklığı ile birlikte düşmektedir. Fakat flor katkılı filmler için elde edilen yüzey direnci ve öz direnç değerleri katkısız filmlerde elde edilenlerden daha düşük olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.47.** Farklı altlık sıcaklığında elde edilen katkısız kalay oksit filmlerin elektriksel ölçümleri

Son yıllarda yapılmış olan çalışmalara göz attığımızda; Kasar *et al.* (2008) yaptıkları çalışmada FTO filmler için min. özdirenç değerini  $11,5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , Zaouk *et al.* (2007)  $9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , Shaida and Riyad (2009)  $0,22 \Omega \cdot \text{cm}$ , Moholkar *et al.* (2009)  $3,8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , Agashe *et al.* (2009)  $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  ve Lin *et al.* (2009) ise min. özdirenç değerini  $6,2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  olarak bulmuş olmalarına rağmen, bu çalışmada  $520^\circ\text{C}$ 'de FTO filmlerde elde edilen min. özdirenç değeri  $1,84 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  olarak bulunmuş ve diğer çalışmalarla kıyaslandığında daha düşük bir özdirenç değerinde olduğu görülmüştür. Bu da bizi bu çalışma ile elde edilen filmlerin özelliklerinin iyileştirildiği sonucuna götürmüştür.

Serbest taşıyıcı konsantrasyonu ve taşıyıcıların ortalama sürüklenme hızı olarak bilinen mobilite altlık sıcaklığının yanı sıra katkılama da oldukça bağlı oldukları yine Şekil 4.47 ve 4.48 te görülmektedir. Artan sıcaklıkla gösterdikleri eğilimi katkılıandığında tam ters olarak gösterdikleri görülmektedir. Katkısız filmlerde  $320^\circ\text{C}$ 'den  $360^\circ\text{C}$ 'ye kadar serbest taşıyıcı yoğunluğu azalmış  $360^\circ\text{C}$ 'den  $440^\circ\text{C}$ 'ye kadar artmış ve daha sonra tekrar azalmıştır. Flor katkılıandığında ise  $320^\circ\text{C}$ 'den  $400^\circ\text{C}$ 'ye kadar serbest taşıyıcı yoğunluğu artmış  $400^\circ\text{C}$ 'den  $440^\circ\text{C}$ 'ye kadar azalmış ve daha sonra tekrar artmıştır. Serbest taşıyıcıların ortalama sürüklenme hızında da durum aynıdır.



**Şekil 4.48.** Farklı altlık sıcaklığında elde edilen flor katkılı kalay oksit filmlerin elektriksel ölçümleri

Katkısız filmlerin mobilite değerleri 320°C'den 360°C'ye kadar artmış 360°C'den 440°C'ye kadar azalmış ve daha sonra tekrar artmıştır. Flor katkılandığında ise 320°C'den 400°C'ye kadar serbest taşıyıcıların hızı önemli ölçüde azalmış 400°C'den 520°C'ye kadar ise sürekli artmıştır. Şimdi de mobilitedeki ve taşıyıcı yoğunluğundaki bu değişikliklere nelerin sebep olduğunu açıklamaya çalışalım.

Elde edilen filmlerin elektriksel özelliklerine saçılma merkezlerinin ve tane sınırlarının etkisi de göz ardı edilemez. Yarıiletken bir sistem saçılmanın bir sonucu olarak dış bir alan uygulanmasından sonra tekrar dengeye gelebilir. Serbest taşıyıcılar farklı saçılma merkezleri ile birbirlerini etkileyebilirler. Bu merkezler safsızlık atomları (iyon ya da nötröller), latis atomların termal titreşimleri (akustik ve optik), yapısal kusurlar (dislokasyonlar, boşluklar) ve diğer engeller olabilmektedir. Taşıma fenomeni için elde edilen sonuçların yorumlanması için gerekli bir konuda taşıyıcıların karmaşık saçılma problemi. Bu problemi çözmek için ana saçılma mekanizmaları tanımlamak ve daha sonra da onların katkılarını belirlemek gerekmektedir. Saçılmalar ayrıca sıcaklık ve safsızlık konsantrasyonu ile de değişmektedir.

Polikristal ince film yarıiletkenlerde yukarıda sayılan saçılma merkezleri dışında tane sınır etkisini de ayrıca hesaba katmak gerekmektedir. Komşu kristallerin farklı yönelimleri arasındaki geçiş bölgeleri olan tane sınırlarının karşılıklı olarak birleşimi ile kristalleşmeler oluşur. Polikristaller farklı yönelimlerdeki komşu kristalcikler arasındaki geçiş bölgeleri olan tane sınırları ile birbirlerinden ayrılmaktadırlar. Taneler arasındaki bu sınırlar polikristal ince kaplamalarda yük taşıyıcıların saçılmasında önemli bir rol oynar. İnce film materyallerin elektriksel özelliklerine tane sınırlarının etkisini analiz etmek için iki model kullanılır. Bunlardan ilki latis kusurları ile uyarılmış tuzak durumlarını içeren tane sınırlarının olduğu yük tuzak modelidir. Bu durumlar iyonize homojen dağıtılmış katkılar yük taşıyıcıların bir bölümünü kapsar. Burada bir kristalden diğerine taşıyıcı hareketini engelleyen tüketim bölgesine karşı bir potansiyel bariyeri oluşturur. Tüketim bölgesinin genişliği kristalin tane boyutu ile kıyaslanabilir olduğu zaman tane boyutunun etkisi çok önemlidir (Thangaraju 2002). İkincisi ise katkı ayırım modelidir. Bu durumda tane sınırları katkıların tercihli ayırımları için çukur gibi davrandıkları varsayılır. Çünkü onlar sınır tabakalarında etkisiz (hareketsiz) olmaktadır. İlk model, katkısız ve katkılı kalay oksit filmlerde yük taşıyıcılarının deneysel olarak ölçülen değerlerini analiz etmek için kullanılır. Bu modelde iletim mekanizması potansiyel engel üzerinde termoiyonik emisyonla dayanır ve bu tabi ki  $kT$  den daha büyük bir engel enerjisi gerektirmektedir.

Mobilitenin gerçek değeri çeşitli saçılma merkezleri ile serbest taşıyıcılar arasındaki hareketlilik olarak tanımlanır. Thangaraju FTO filmlerde mümkün baskın saçılma mekanizması olarak tane sınırı ve safsızlık iyon saçılması olduğunu vurgulamıştır. Baskın olan tane sınır saçılması durumunda serbest taşıyıcıların ortalama serbest yol değerinin XRD den elde edilen sonuçlar kullanılarak hesaplanan tane boyutu değerleri ile kıyaslanabilir olduğu durumda geçerlidir. Yapılan bu çalışmada aşağıdaki Çizelge 4.17'de de görüldüğü üzere hesaplanan ortalama serbest yol değerleri tane boyutları ile kıyaslandığında daha küçüktür. Dolayısıyla elde edilen TO ve FTO filmlerde tane sınır saçılmasının baskın olmadığı sonucunu çıkarabiliriz. Sonuç olarak denebilir ki çok büyük taşıyıcı yoğunluğunda tane sınır etkisi ihmal edilebilir.

**Çizelge 4.17.** Katkısız ve flor katkılı kalay oksit filmlerin tane boyutu (D) ile ortalama serbest yol (L) değerleri

Altlık Sıcaklığı (°C)	TO		FTO	
	D(nm)	L (nm)	D (nm)	L (nm)
320	13,84	37,29	15,93	7,49
360	21,51	4,71	20,94	1,78
400	23,78	1,19	24,19	1,09
440	26,32	1,44	27,44	4,97
480	28,13	3,71	28,19	9,15
520	30,77	0,21	33,09	0,19

Katkılı yarıiletkenlerde yaygın olan daha önce de bahsedilen diğer bir saçılma mekanizmasıda iyonize safsızlık saçılmasıdır. Bütün katkılı atomlar oda sıcaklığında tamamen iyonize olduğundan safsızlık iyon konsantrasyonu serbest taşıyıcı konsantrasyonuna eşit olacaktır. Katkılı kalay oksit numunelerde mobilitiyi sınırlandıran ana mekanizma iyonize safsızlık saçılmalarıdır. Ek olarak safsızlık iyonları ile saçılma, yüksek altlık sıcaklıklarında mobilitenin artması ile önceden tahmin edilebilir. Sonuçlarda bunu desteklemektedir. Sonuç olarak filmlerde baskın mekanizma, iyonize safsızlık saçılmasıdır. Ayrıca mobilitedeki artma tane boyutundaki artmadan kaynaklı tane sınır potansiyelindeki düşmeye atfedilebilir. Ek olarak tane sınır saçılmasını minimize eden tane sınır konsantrasyonundaki düşmeden dolayıdır. Taşıyıcı yoğunluğu iletkenlikteki düşüşle birlikte düşmektedir. Moholkar *et al.* (2008a) yaptıkları çalışmada FTO filmlerde iyonize safsızlık saçılması için kullanılan Gerlach ve Grosse eşitliği ile hesaplanan mobilitenin teorik değerleri ile deneysel değerleri çok düşük ve çok yüksek konsantrasyonlar olanlar hariç birbirlerine oldukça yakın olarak buldukları için filmlerde baskın mekanizmanın iyonize safsızlık saçılması olduğu sonucuna varmışlardır. Ayrıca Zhang *et al.* (2011)'da FTO filmlerin FTIR spektrumunda oksijen boşluklarının titreşim özelliklerini incelemiş ve FTO filmlerde saçılma mekanizması tartışmasında serbest taşıyıcıların ana saçılma merkezlerinin safsızlık iyonları olduğu sonucuna varmışlardır.

Mobilite ve taşıyıcı konsantrasyonunun her ikisinin de elektriksel özellikleri baskın olarak etkilediği bilinmektedir. Yüksek altlık sıcaklıklarında hem TO hem de FTO filmlerin hall mobilitesi tane boyutu sonuçları ile benzer bir eğilim göstermektedir. Genelde FTO filmlerin büyük tanesi öncelikle onların zayıf tane sınırlarından dolayı yüksek mobilite sunarlar. Zayıf tane sınırları filmlerde özdirenci ve elektron mobilitesini daha da iyileşmesini sağlar. Ayrıca kullanılan spray pyrolysis metodunun oksijen boşluklarını ürettiği bilindiğinden yöntem kaynaklı olarak ta yüksek taşıyıcı konsantrasyonu elde edilmektedir.

Lin (2009) yaptığı çalışmada, değişik sıcaklıklarda büyütülen FTO filmlerin ikincil iyon kütle spektrometre (SIMS) ve Hall katsayısı ölçümleri, elektron taşıyıcı konsantrasyonu ile flor konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi göstermek için yapılmıştır. FTO filmlerde taşıyıcı konsantrasyonunun çalışma sıcaklığının artması ile birlikte öncelikle arttığını ve bir pik değerine ulaştığını ve daha sonrada büyüme sıcaklığının daha da artmasıyla düştüğünü bulmuşlardır. FTO filmlerdeki flor konsantrasyonu da filmlerin taşıyıcı konsantrasyonu ile benzer bir eğilim göstermiştir. FTO filmlerin 400°C'deki büyüme sıcaklığı boyunca flor konsantrasyonu değerindeki artma kalay oksit latisinde florün çözülebilirlik limitini göstermektedir. Büyüme sıcaklığı 400°C'yi geçtiğinde flor konsantrasyonu yüksek sıcaklık büyüme prosesi ile FTO filmlerden ayrılan flor dan dolayı ayrıca tekrar artabilir. Bu yüzden taşıyıcı konsantrasyonunun FTO filmlerde flor konsantrasyonu ile kontrol edilebileceğini açık bir şekilde söyleyebiliriz. Thangaraju (2002) spray pyrolysis yöntemi ile büyüttükleri SnO<sub>2</sub>:F filmleri için flor konsantrasyonunun artması ile filmlerin elektriksel iletkenliklerinin arttığını ve özdirenç ve yüzey direnci değerlerinin azaldığını belirtmiştir. Yine Elangovan ve Ramamurthi 2005 yılında, katkısız ve farklı konsantrasyonlarda flor katkılı filmlerin elektriksel özelliklerini incelemiş ve katkısız filmlerin dirençlerin belli bir konsantrasyona kadar artan flor ile birlikte düştüğünü ve daha sonra tekrar arttığını bulmuşlardır. Elangovan *et al.* (2004-b) yaptıkları çalışmada SnO<sub>2</sub>:F filmlerin kalınlığın 1,2 µm ye kadar arttığında özdirençlerinin azaldığını fakat 1,2 µm den daha kalın filmler içinde direncin tekrar arttığını bulmuşlardır. Kasar *et al.* (2008)'de yaptıkları çalışmada ise flor katkılı ince filmler 400-500°C arasında değişen altlık sıcaklıklarında elde edilmiş ve 450°C'de elde

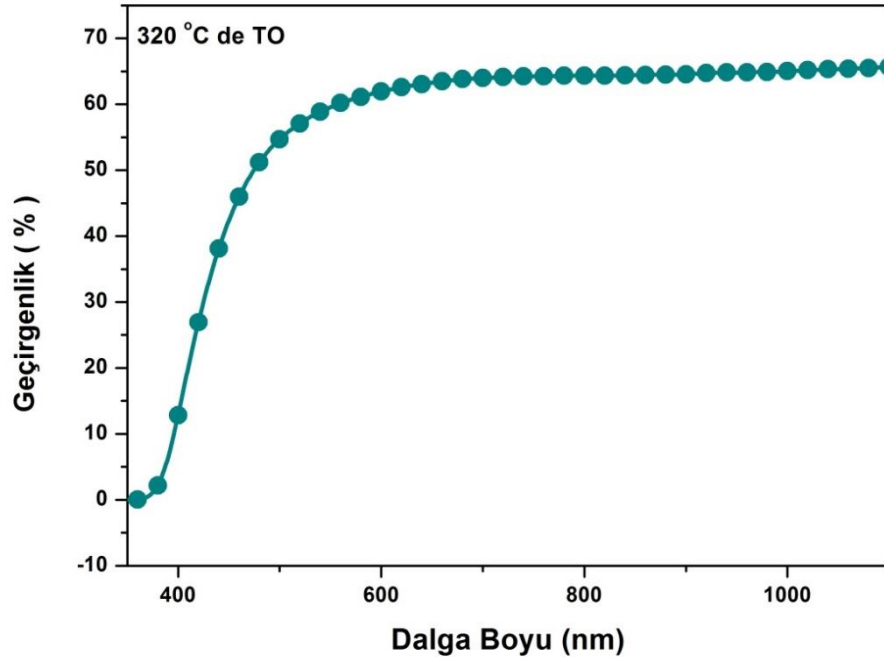
edilen filmlerde minimum özdirenç ve yüzey direnci değerleri ve yine bu sıcaklıkta yüksek mobilite ve taşıyıcı konsantrasyonu değerleri elde etmişlerdir. Chin-Ching Lin ve arkadaşlarında yine 2009 yılında FTO filmleri 360°C'den 500°C'ye kadar değişen altlık sıcaklıklarında elde ederek 400°C altlık sıcaklığında min özdirenç ve yüksek mobilite elde etmişlerdir.

Kristallik, morfoloji, yüzey pürüzlülüğü, gözenekli yapı, basınç, bileşim, film-altlık arayüzeyi v.b. gibi çeşitli faktörlerin filmlerin elektriksel özellikleri bakımından önemli rol oynadığı bilinmektedir. Bu yüzden filmlerin elektriksel parametrelerindeki değişimi bu çalışmada altlık sıcaklığı ve katkılamağa bağlı olarak incelenmiştir. Ayrıca yaptığımız bu çalışmada diğer çalışmalara kıyasla yüksek sıcaklıklarda oldukça düşük özdirenç değerleri elde edilmiş ve diğer elektriksel ölçüm sonuçlarının da yine yapılan diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında daha da iyileştiği görülmüştür.

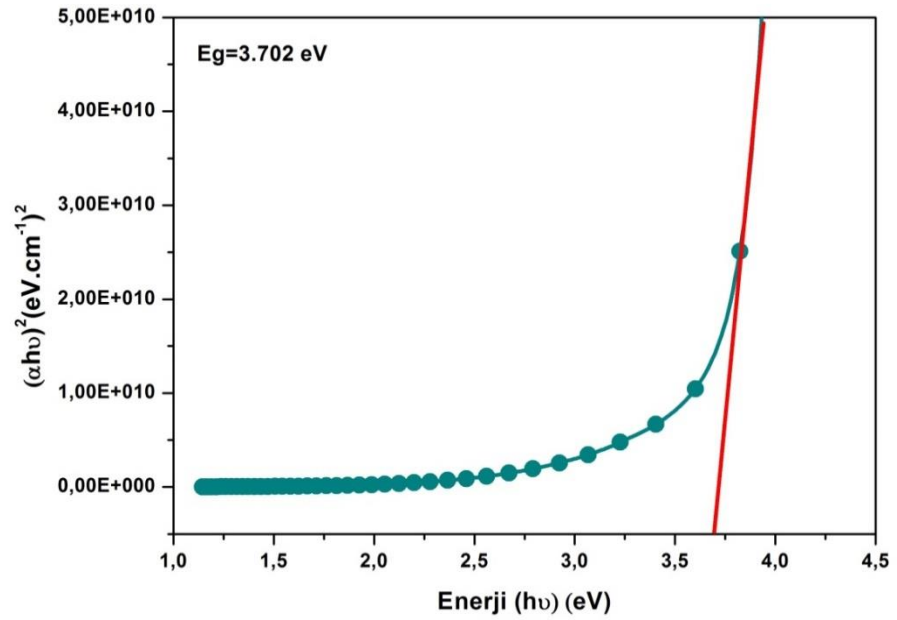
## **4.5. Optik Özellikler**

### **4.5.1. TO İnce filmlerin UV analizleri**

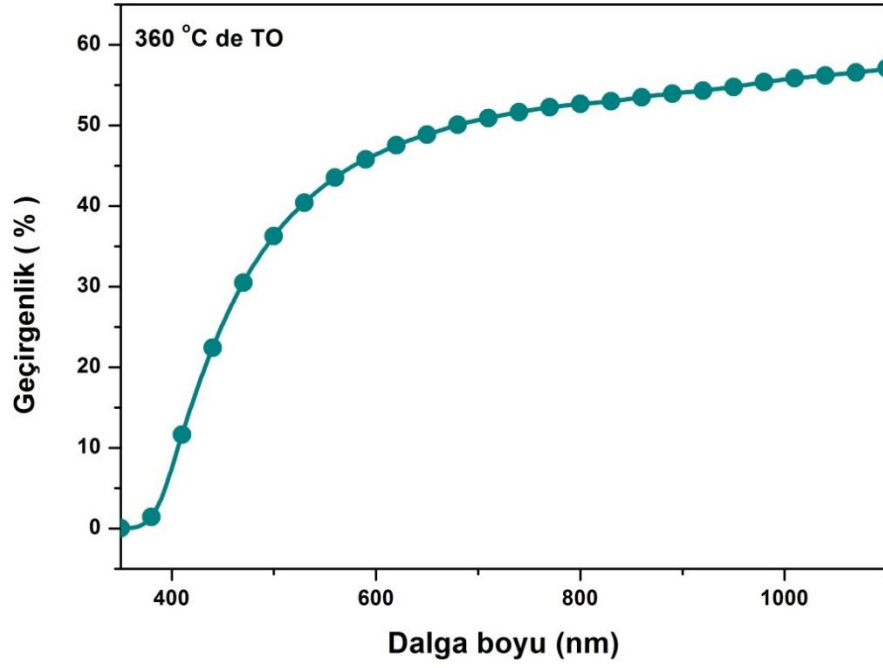
Değişen altlık sıcaklıklarında elde edilen katkısız kalay oksit filmlere ait geçirgenlik ve  $(\alpha hv)^2 - hv$  (enerji) grafikleri Şekil 4.49-4.60'da gösterilmiştir. Spray pyrolysis yöntemi ile farklı altlık sıcaklıklarında elde edilen kalay oksit ince filmlerin dalga boyuna karşı geçirgenlik grafiklerine genel olarak bakıldığında sıcaklık arttıkça filmlerin görünür bölgede optiksel geçirgenlikleri artmaktadır. Çizelge 4.18'de görünür bölgedeki (~700 nm dalga boyunda) geçirgenlik değerleri verilmiştir.



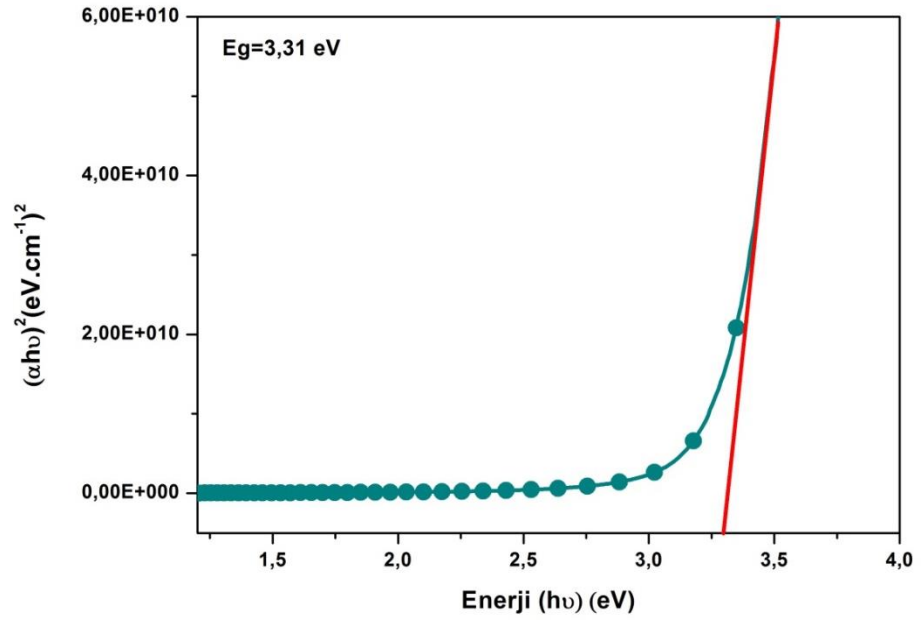
Şekil 4.49. 320°C’de hazırlanan kalay oksit ince filmlerin UV sonucu



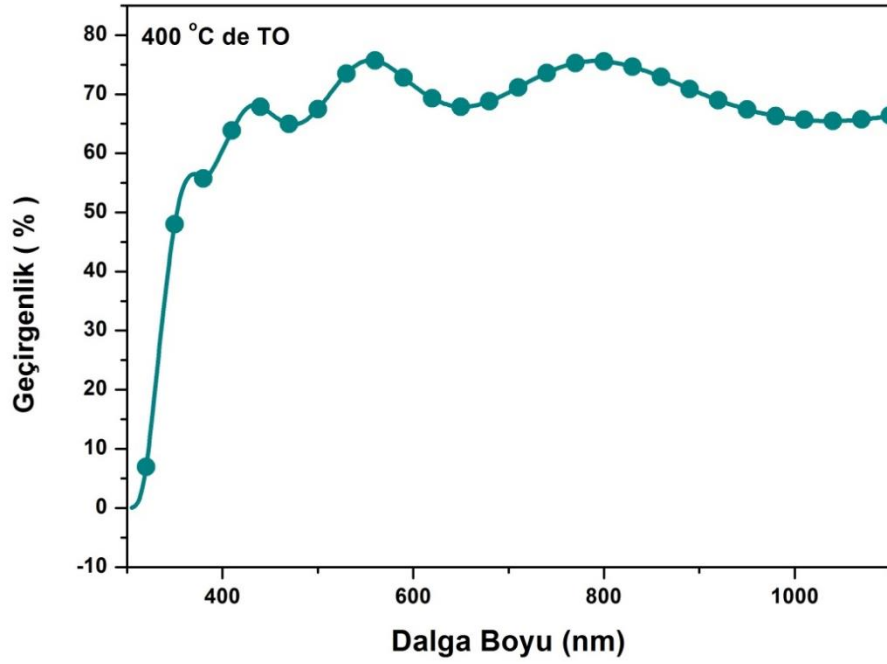
Şekil 4.50. 320°C’de kalay oksit filme ait  $(\alpha hv)^2 - hv$  (enerji) grafiği



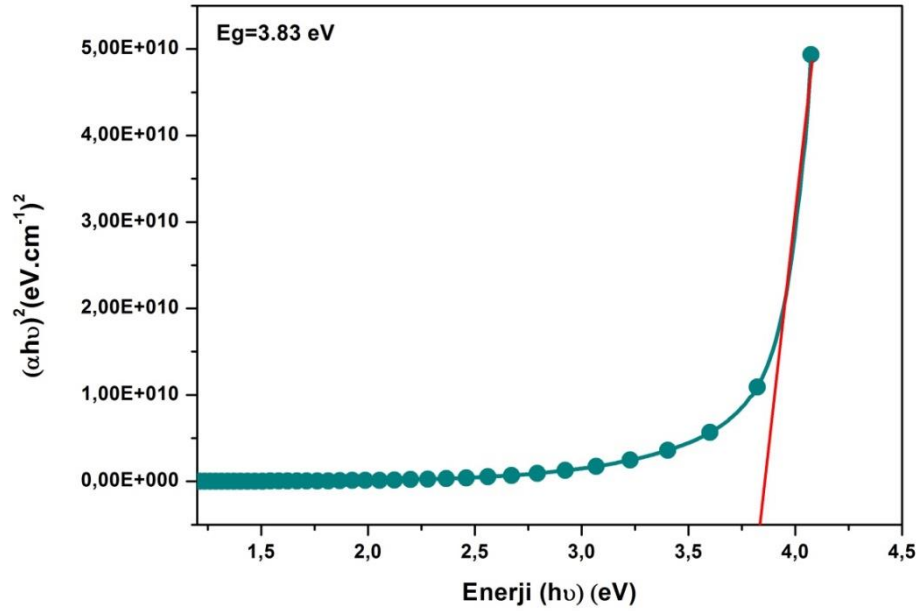
Şekil 4.51. 360°C’de hazırlanan kalay oksit ince filmlerin UV sonucu



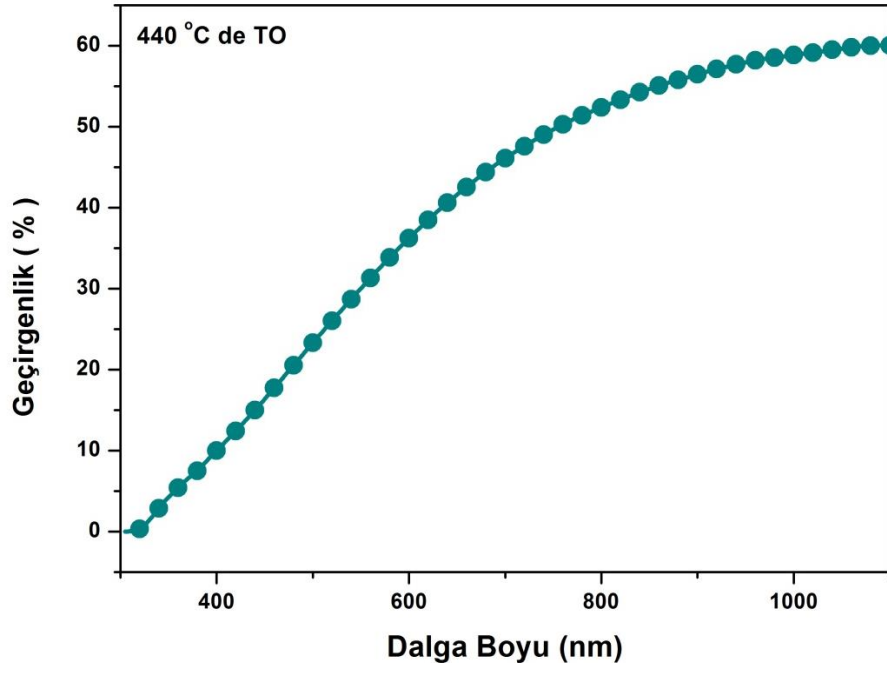
Şekil 4.52. 360°C’de kalay oksit filme ait  $(\alpha h\nu)^2-h\nu$  (enerji) grafiği



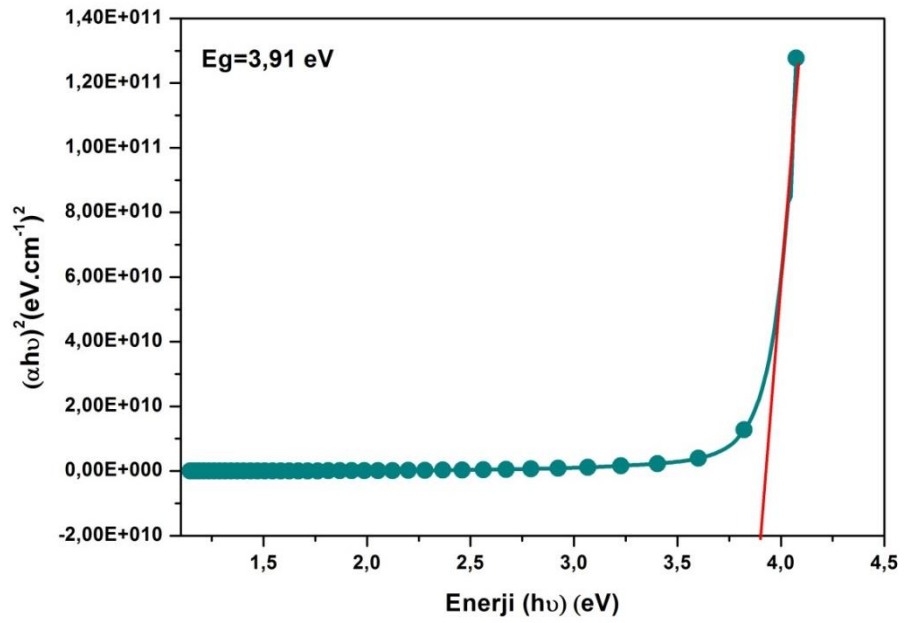
Şekil 4.53. 400°C’de hazırlanan kalay oksit ince filmlerin UV sonucu



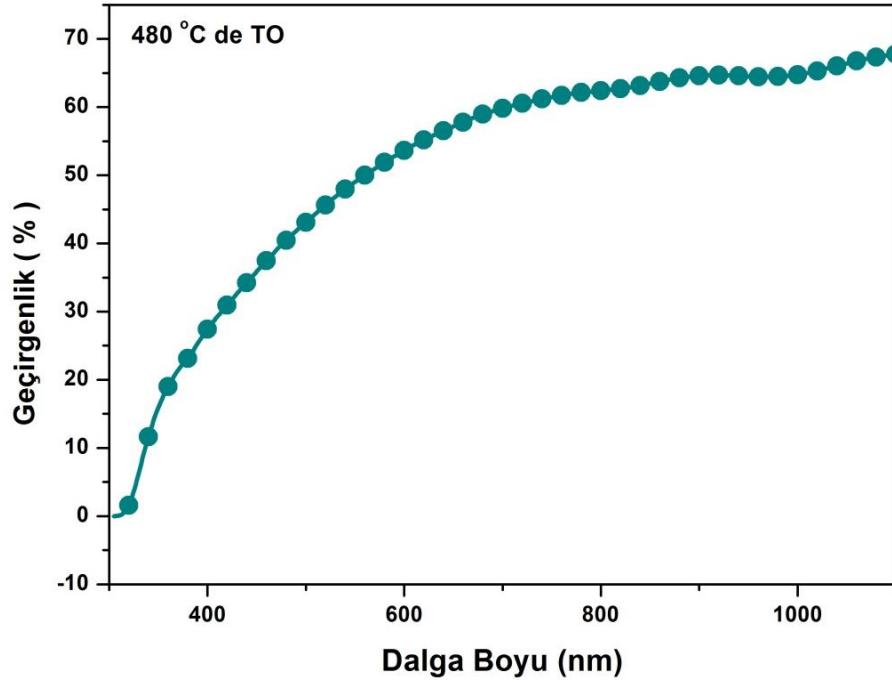
Şekil 4.54. 400°C’de kalay oksit filme ait  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  (enerji) grafiği



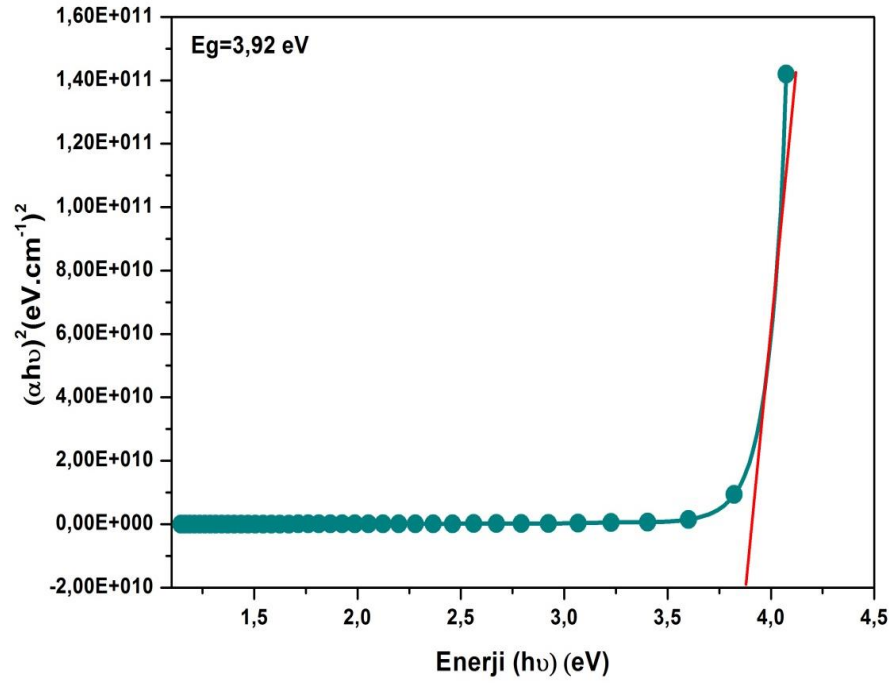
Şekil 4.55. 440°C’de hazırlanan kalay oksit ince filmlerin UV sonucu



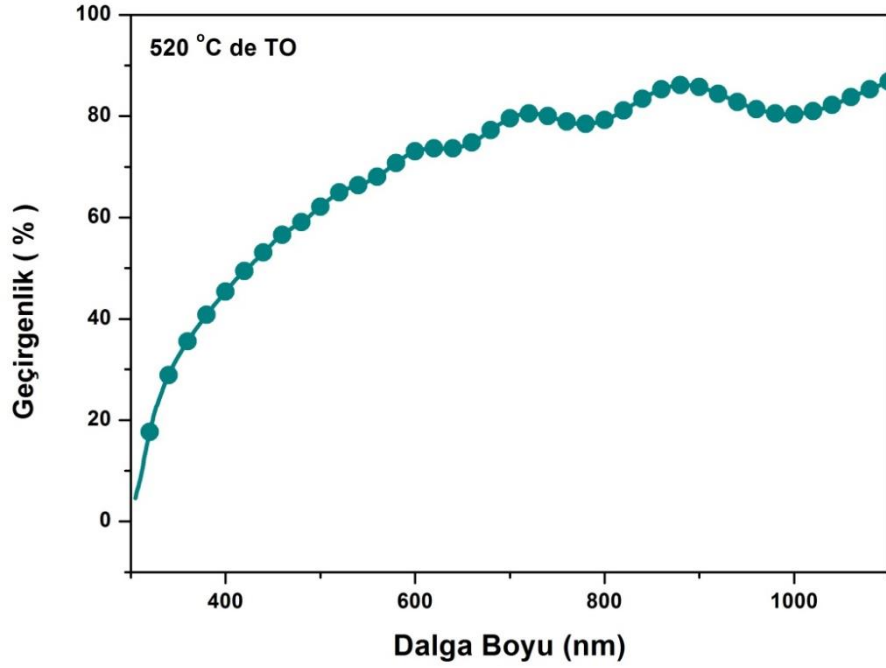
Şekil 4.56. 440°C’de kalay oksit filme ait  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  (enerji) grafiği



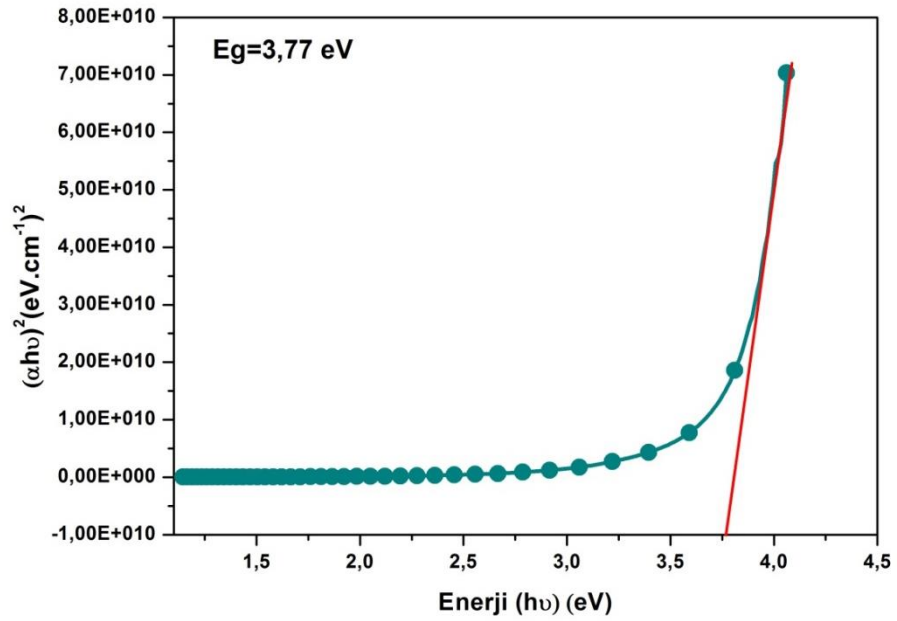
Şekil 4.57. 480°C’de hazırlanan kalay oksit ince filmlerin UV sonucu



Şekil 4.58. 480°C’de kalay oksit filme ait  $(\alpha h\nu)^2-h\nu$  (enerji) grafiği



Şekil 4.59. 520°C’de hazırlanan kalay oksit ince filmlerin UV sonucu



Şekil 4.60. 520°C’de kalay oksit filme ait  $(\alpha hv)^2 - hv$  (enerji) grafiği

320°C altlık sıcaklığında elde edilen filmin maksimum optiksel geçirgenliği %60 civarında iken altlık sıcaklığı 520°C’de iken %80’lere kadar artan bir geçirme spektrumu elde edildiği görülmektedir. Altlık sıcaklığı arttıkça filmlerin renginde süt

beyazımsı renkten daha açık bir beyaz renge doğru bir geçiş olduğu görülmüştür. Bu durum, filmlerin artan sıcaklıkla beraber optiksel geçirgenliklerinin de artmasının sebeplerindedir. Ayrıca artan altlık sıcaklığı ile birlikte filmlerin yüzey pürüzlülüğü de azalmış ve bundan dolayı da filmlerde hem girişim saçakları oluşmuş hem de geçirgenlikleri artmıştır.

**Çizelge 4.18.** Farklı altlık sıcaklıklarında katkısız filmlerin optik özellikleri

<b>Temp.</b> (°C)	<b>T(%)</b> ( $\lambda \approx 700 \text{ nm}$ )	<b><math>\Phi_M</math></b> ( $\Omega^{-1}$ )	<b><math>E_g</math></b> (eV)
320	52	9,55610E-7	3,70
360	54	4,83206E-6	3,31
400	62	4,59789E-5	3,83
440	65	2,08822E-4	3,91
480	75	0,00144	3,86
520	80	0,00934	3,77

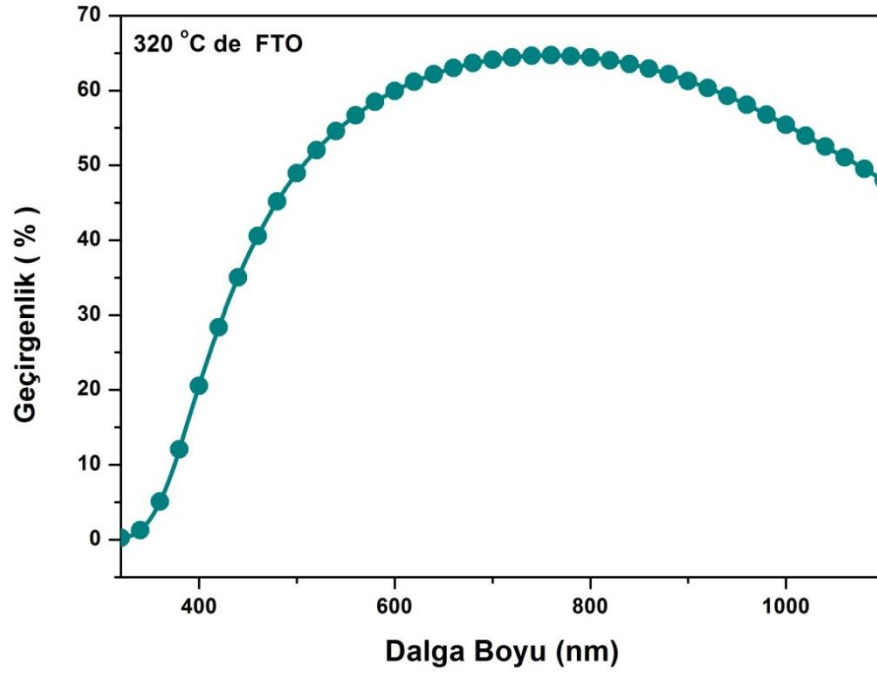
Daha önce eşitliği verilen kalite faktörü ( $\phi$ ) geçirgenliğe ve yüzey direncine bağlıdır. Bu eşitliğe göre kalite faktörünün yüksek olması; geçirgenliğin büyük yüzey direncinin ise küçük değerler alması ile mümkün olmaktadır. Bu da iletken oksit filmleri için arzu edilen başlıca özelliklerdendir. Bu yüzden kalite faktörü geçirgen ve iletken oksit filmler için önemli bir parametredir. Çizelge 4.18’de görüldüğü üzere kalite faktörü katkısız kalay oksit ince filmleri için artan altlık sıcaklığı ile birlikte önemli ölçüde artmıştır.

Bilindiği üzere fermi enerji seviyesi serbest elektron yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Altlık sıcaklığının artması ile birlikte filmlerin elektriksel özelliklerinin ve taşıyıcı konsantrasyonun da değiştiği daha önceden tespit edilmişti. Serbest taşıyıcı yoğunluğunun artışı ile birlikte filmlerin optik bant değerleri artmaktadır. 440°C altlık sıcaklığındaki film en fazla taşıyıcı konsantrasyonuna sahipti ve çizelgeden de görüldüğü üzere optik bant aralığı da yine bu sıcaklıkta maksimumdur.  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$

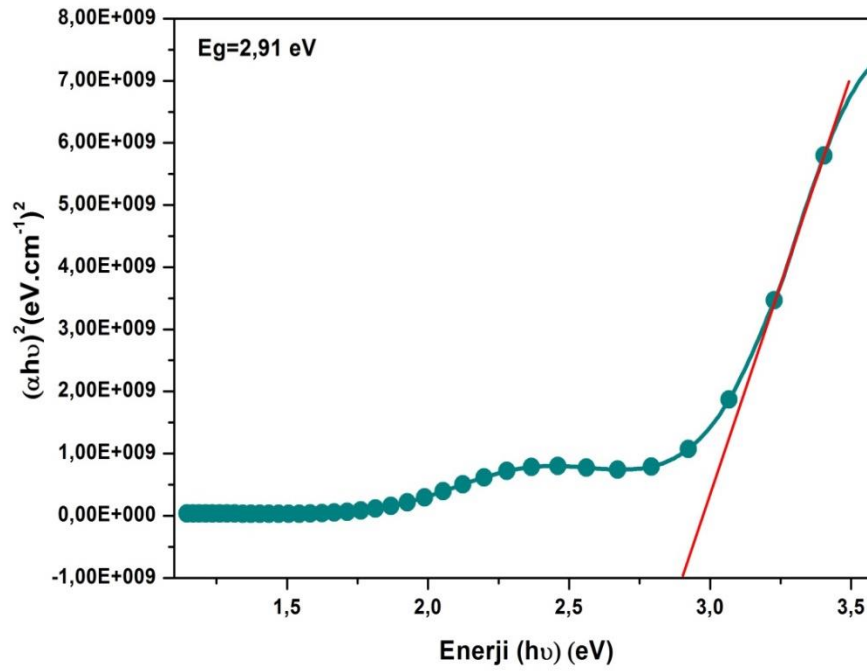
grafiklerinden belirlenen filmlere ait  $E_g$  optik bant değerleri Çizelge 4.18'de verilmiştir. Katkısız filmler için  $320^\circ\text{C}$ 'de 3,70 eV olan optik bant aralık değeri,  $360^\circ\text{C}$ 'deki film için 3,31 eV değerine inmiştir. Sıcaklık  $400^\circ\text{C}$ 'ye kadar artırıldığında bu değer 3,83 eV değerine kadar tekrar artarak,  $440^\circ\text{C}$ 'de 3,91 eV değerine ulaşarak maksimum değerini almıştır. Altlık sıcaklığı daha da artırıldığında,  $E_g$  değeri  $480^\circ\text{C}$  için 3, 86 eV ve  $520^\circ\text{C}$  için ise 3,77 eV değerini alarak bir azalma eğilimi göstermiştir.

#### 4.5.2. FTO İnce filmlerin UV analizleri

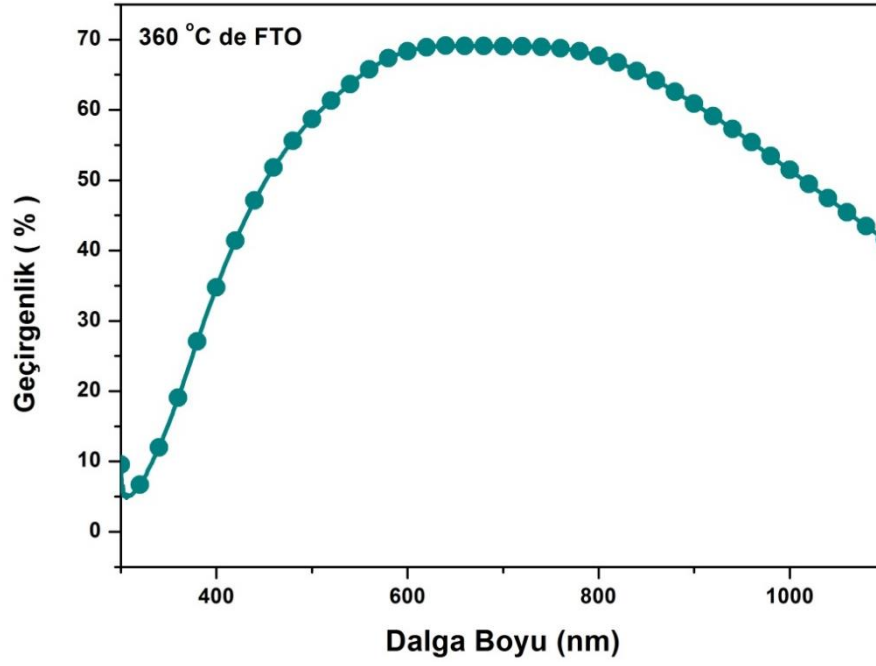
Değişen altlık sıcaklıklarında elde edilen flor katkılı kalay oksit filmlere ait geçirgenlik ve  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  (enerji) grafikleri Şekil 4.61-4.72'de gösterilmiştir. Spray pyrolysis yöntemi ile elde edilen flor katkılı kalay oksit ince filmlerin dalga boyuna karşı geçirgenlik grafiklerine genel olarak bakıldığında sıcaklık arttıķa filmlerin görünür bölgede optiksel geçirgenliklerinin önemli bir Şekilde artmaktadır.  $320^\circ\text{C}$  altlık sıcaklığında elde edilen filmin maksimum optiksel geğirgenliği %65 civarında iken altlık sıcaklığı  $520^\circ\text{C}$ 'de iken %93'lere kadar artan bir geçirme spektrumu elde edildiği görölmektedir. Altlık sıcaklığı arttıķa filmlerin rengine sarımsı renkten Şeffaf renge doğru bir geğiş olduğu görölmüştür. Bu durum, filmlerin artan sıcaklıkla beraber optiksel geçirgenliklerinin de artmasının sebeplerindedir. Ayrıca artan altlık sıcaklığı ile birlikte filmlerin yüzey pürüzlölüğü de azalmış ve bundan dolayı da filmlerde hem girişim saçakları oluşmuş hem de geçirgenlikleri artmıştır.



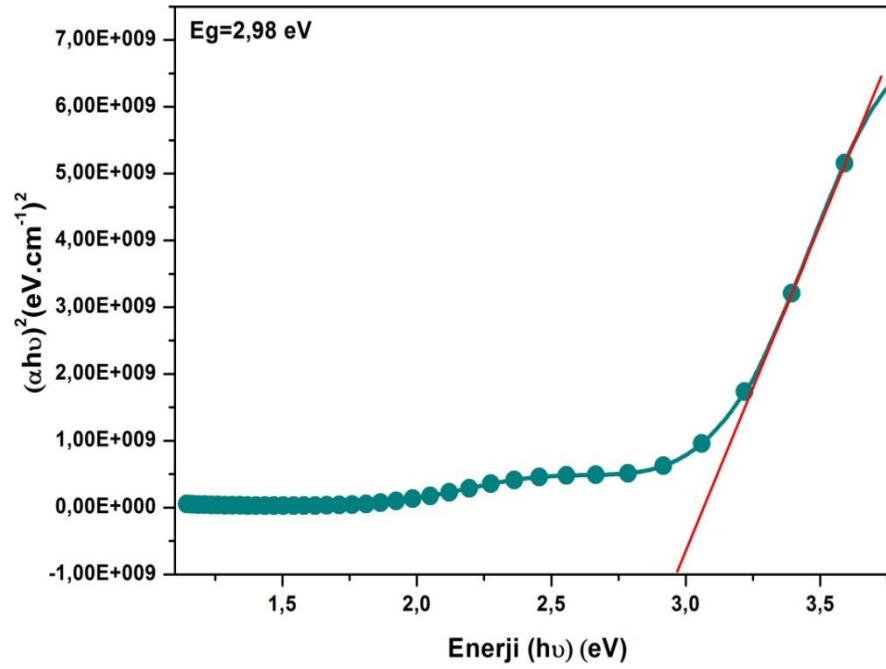
Şekil 4.61. 320°C’de hazırlanan flor katkılı kalay oksit ince filmlerin UV sonucu



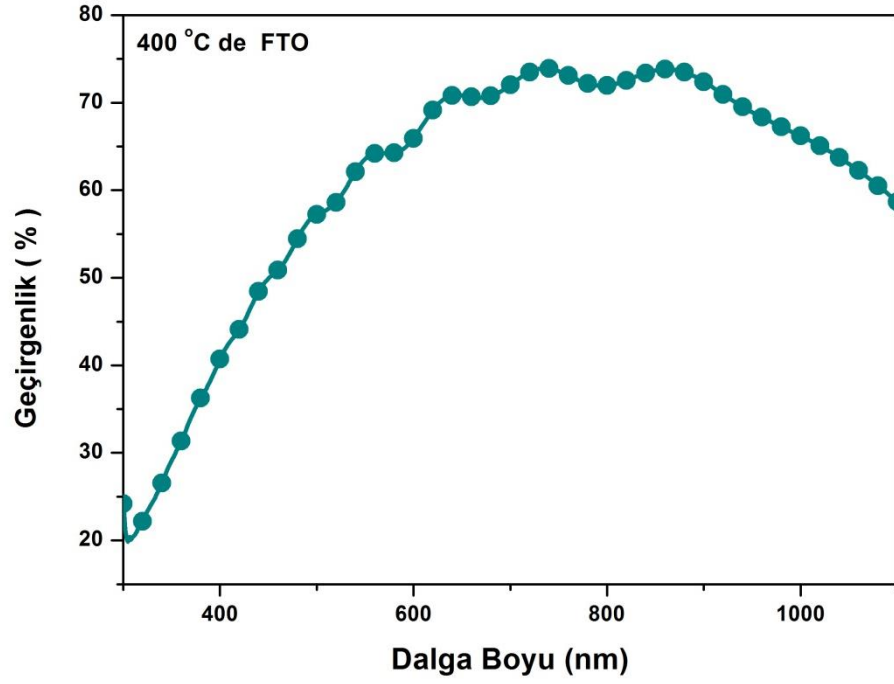
Şekil 4.62. 320°C’de flor katkılı kalay oksit filme ait  $(\alpha h\nu)^2-h\nu$  (enerji) grafiği



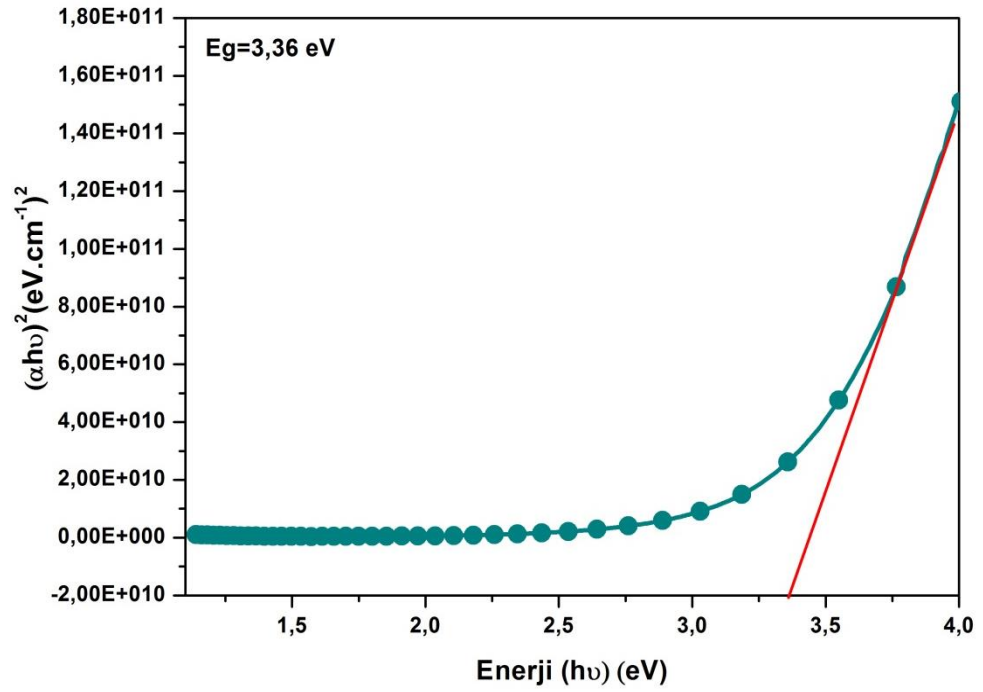
Şekil 4.63. 360°C’de hazırlanan flor katkılı kalay oksit ince filmlerin UV sonucu



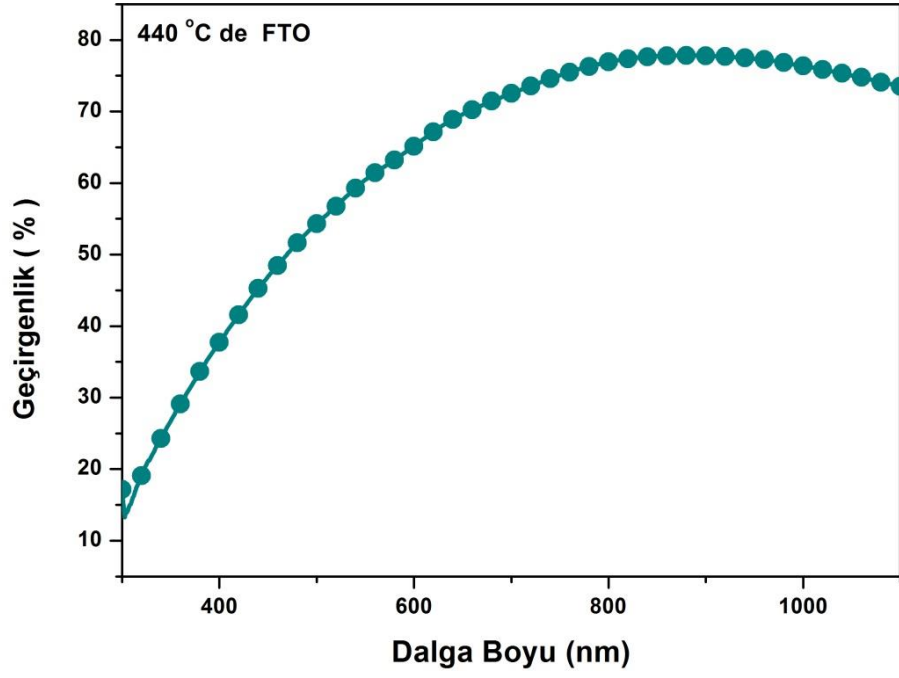
Şekil 4.64. 360°C’de flor katkılı kalay oksit filme ait  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  (enerji) grafiği



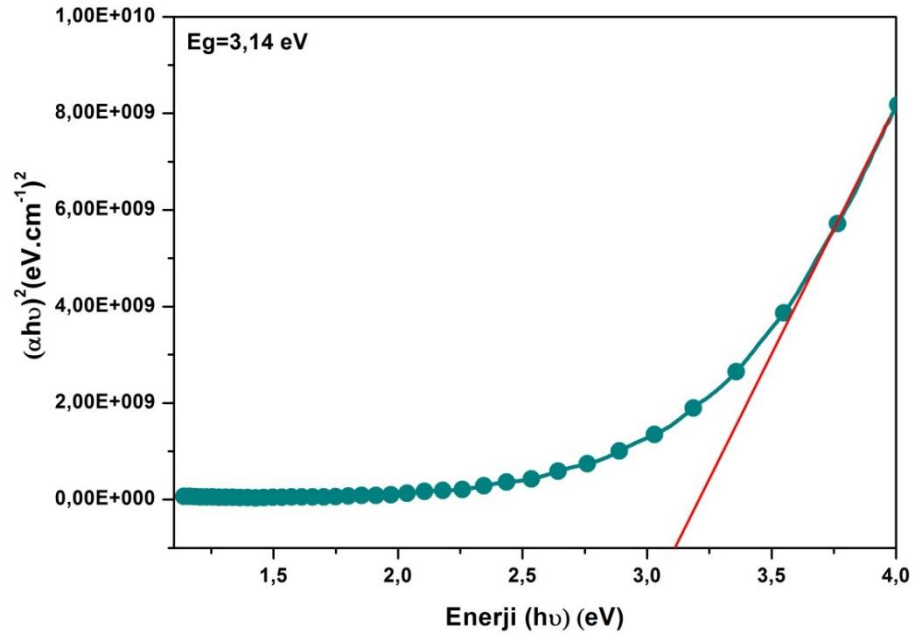
Şekil 4.65. 400°C’de hazırlanan flor katkılı kalay oksit ince filmlerin UV sonucu



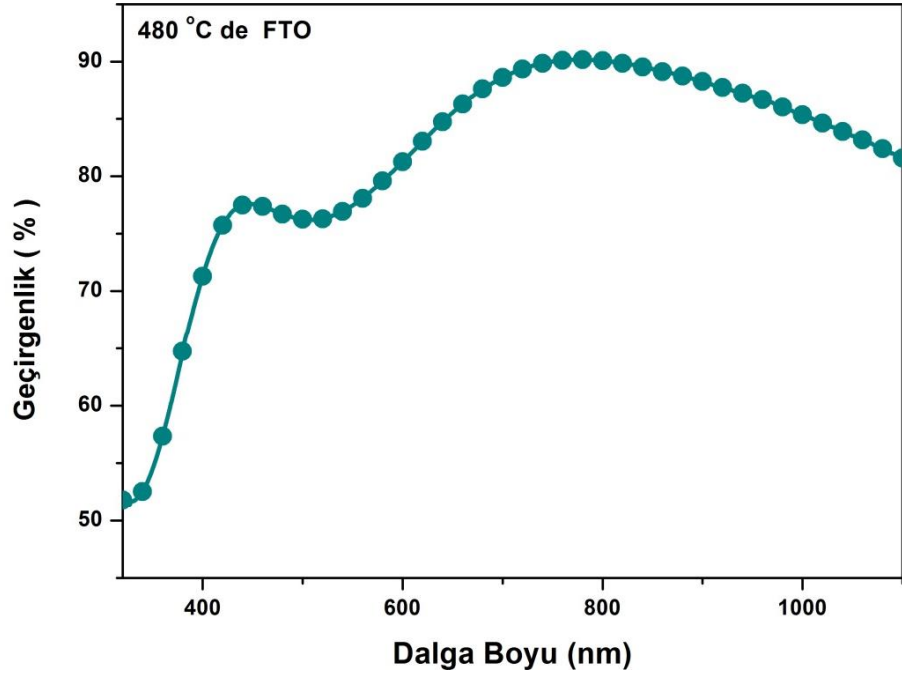
Şekil 4.66. 400°C’de flor katkılı kalay oksit filme ait  $(\alpha h\nu)^2-h\nu$  (enerji) grafiği



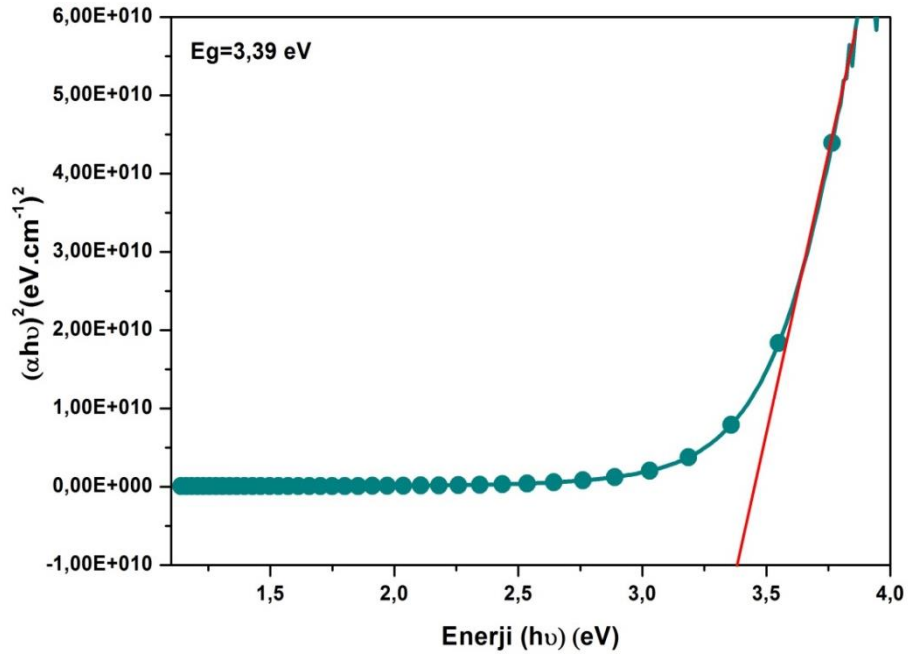
Şekil 4.67. 440°C’de hazırlanan flor katkılı kalay oksit ince filmlerin UV sonucu



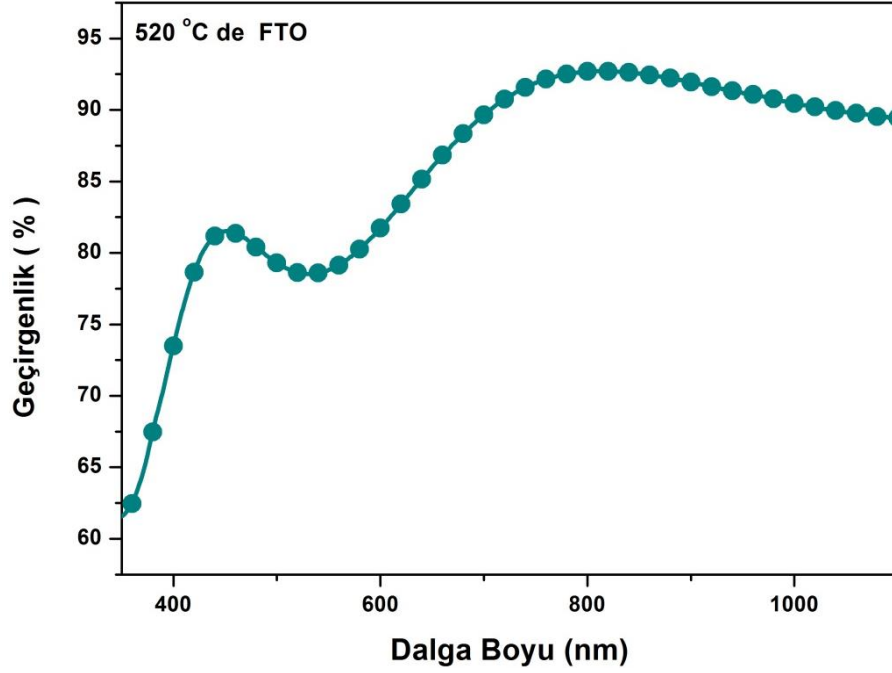
Şekil 4.68. 440°C’de flor katkılı kalay oksit filme ait  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  (enerji) grafiği



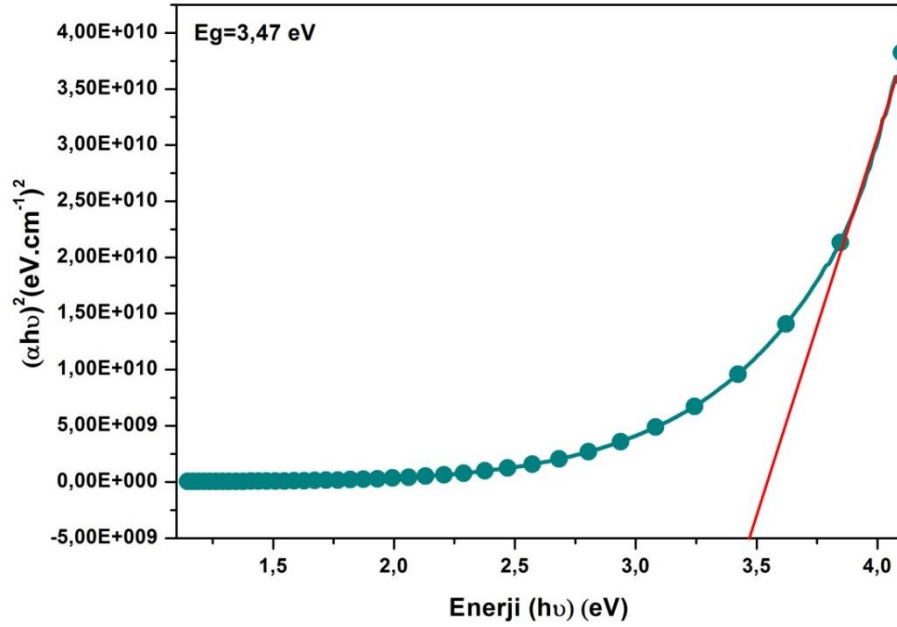
Şekil 4.69. 480°C’de hazırlanan flor katkılı kalay oksit ince filmlerin UV sonucu



Şekil 4.70. 480°C’de flor katkılı kalay oksit filme ait  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  (enerji) grafiği



Şekil 4.71. 520°C’de hazırlanan flor katkılı kalay oksit ince filmlerin UV sonucu



Şekil 4.72. 520°C’de flor katkılı kalay oksit filme ait  $(\alpha hv)^2 - hv$  (enerji) grafiği

Kalite faktörü geçirgen ve iletken oksitlerin güneş pillerinde ön kontak malzemesi olarak kullanılması için önemli bir parametredir. Hesaplanan kalite faktörü değerleri Çizelge 4.19’da verilmiştir.

**Çizelge 4.19.** Farklı altlık sıcaklıklarında flor katkılı filmlerin optik özellikleri

<b>Temp.</b> (°C)	<b>T(%)</b> ( $\lambda= 700 \text{ nm}$ )	<b><math>\Phi_M</math></b> ( $\Omega^{-1}$ )	<b><math>E_g</math></b> (eV)
320	65,23	1,82208E-5	2,91
360	68,14	5,58132E-5	2,98
400	74,84	6,37857E-4	3,36
440	77,52	0,00181	3,11
480	90,04	0,0212	3,39
520	92,78	0,05234	3,47

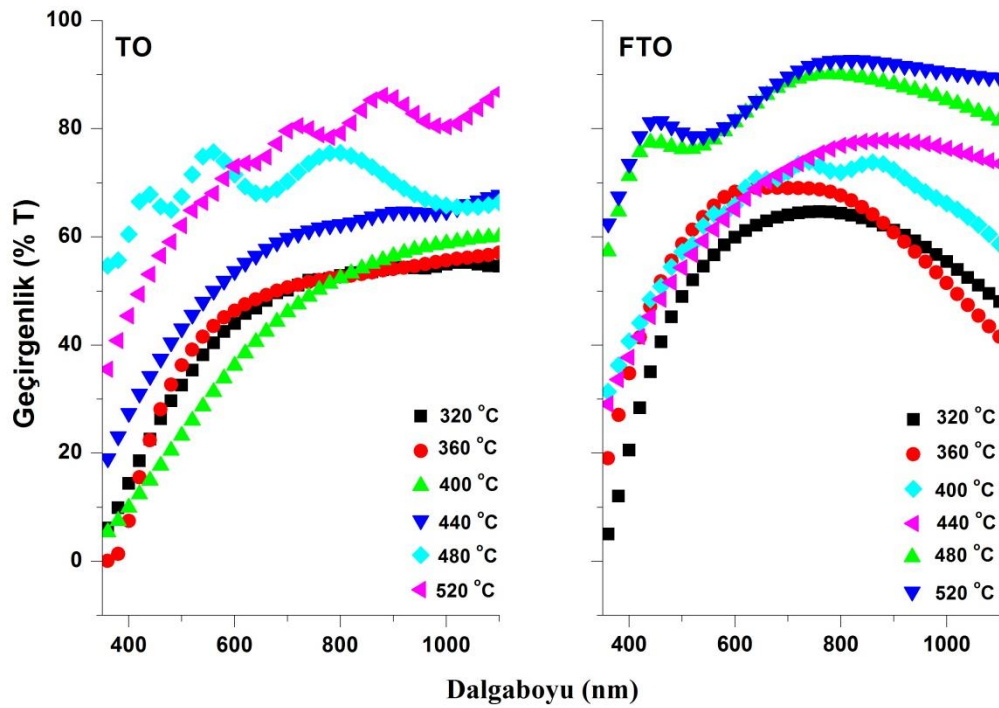
Kalite faktörü flor katkılı filmler için, değişen altlık sıcaklıklarında en yüksek 0,05234  $\Omega^{-1}$  ile en düşük  $1,82208 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$  değerleri arasında değişmektedir. Elde edilen filmlerde en yüksek kalite faktörü değeri 520°C altlık sıcaklığındaki filmler için elde edilmiştir. Kalite faktörü film kalınlığının da bir fonksiyonu olarak değişmektedir. Katkılama ile filmler daha düşük tabaka direncine ve daha yüksek kalite faktörüne sahiptir.

Altlık sıcaklığının artması ile birlikte filmlerin elektriksel özelliklerinin de değiştiği daha önceden tespit edilmişti. Altlık sıcaklığının artması ile birlikte taşıyıcı konsantrasyonu da değiştiği belirtilmişti. Çizelge 4.19'da artan sıcaklıkla beraber yasak enerji aralığının da küçük değişimler olduğu gözlemlenmektedir. Serbest taşıyıcı yoğunluğunun artışı ile birlikte filmlerin optik bant değerleri artmaktadır. 520°C altlık sıcaklığındaki film en fazla taşıyıcı konsantrasyonuna sahiptir ve çizelgeden de görüldüğü üzere optik bant aralığında yine bu sıcaklıkta maksimumdur.  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  grafiklerinden belirlenen filmlere ait  $E_g$  optik bant değerleri Çizelge 4.19'de verilmiştir. Flor katkılı filmler için 320°C'de 2,91 eV olan optik bant değeri, 360°C'deki film için 2,98 eV'a ve 400°C'de ise 3,36 eV değerine kadar çıkmıştır. Sıcaklık 440°C'ye kadar artırıldığında bu değer 3,11 eV değerine düşmüş ve altlık sıcaklığı daha da artırıldığında ise,  $E_g$  değeri 480°C için 3,39 eV ve 520°C için ise 3,47 eV değerini alarak artan bir eğilim göstermiştir. Elde edilen sonuçlardan görülüyor ki flor katkılı ince filmlerde  $E_g$  maksimum değerini 520°C altlık sıcaklığında almıştır. Yasak enerji aralığının değişen

bu değerleri taşıyıcı konsantrasyonu değişimiyle aynı eğilim gösterdiği elde edilen sonuçlardan görülmektedir. Bu da serbest taşıyıcı yoğunluğunun artışı ile birlikte filmlerin optik bant aralığı değerlerinin de arttığını doğrulamaktadır.

#### 4.5.3. TO ve FTO ince filmlerin optiksel ölçümlerinin karşılaştırılması

Kalay oksit; mükemmel optik özellikleri, kimyasal dayanıklılık ve geçirgen iletkenliği ile oldukça önemli bir materyal olarak bilinmektedir. Bu materyal yüksek iletken metaller gibi kızıl ötesinde etkin bir yansıtıcı ve yalıtkan gibi de görünür bölgede yüksek geçirgenlik sağlayabilir. Böyle seçici önemli özellikleri olan SnO<sub>2</sub> birçok uygulama alanına sahiptir.



**Şekil 4.73.** Farklı altlık sıcaklıklarında hazırlanan katkısız ve flor katkılı kalay oksit ince filmlerin UV sonuçları

Şekil 4.73'de 320-520°C altlık sıcaklıkları arasında hazırlanan katkısız ve flor katkılı kalay oksit ince filmlerin UV sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde filmlerin optiksel geçirgenlikleri %65 ile %93 arasında değiştiği görülmektedir.

Katkısız ve flor katkılı kalay oksit ince filmlerin optiksel geçirgenlikleri sıcaklık artışı ile birlikte arttığı görülmektedir. Ayrıca katkısız kalay oksit filmlerle flor katkılı kalay oksit filmlerin optiksel geçirgenlikleri karşılaştırıldığında aynı sıcaklıklardaki katkılı ve katkısız filmlerden flor katkılı filmlerin optiksel geçirgenliklerinin daha fazla olduğu şekillerden görülmektedir. Katkısız filmlerde en yüksek geçirgenlik 520°C altlık sıcaklığında %80 iken bu oran flor katkılı filmler için yine aynı sıcaklıkta maksimum olarak %92,78 olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak 320-520°C sıcaklıklar arasında hazırlanan katkısız ve flor katkılı kalay oksit ince filmlerin UV sonuçlarından anlaşıldığı üzere yüksek altlık sıcaklıklarında ve flor katkılı olduğunda filmlerin optiksel geçirgenliğinin arttığı ve daha verimli bir geçirgen oksit olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca bu sonuçların literatürle uyumlu olduğu ve literatürle kıyaslandığında %10'luk bir artışın elde edildiği gözlemlenmiştir.

Lin *et al.* (2009) yılında yaptıkları çalışmada altlık sıcaklığının değişmesi ile geçirgenlik değişiminin filmlerin tane sınırlarından ve yüzey morfolojilerinden kaynaklı optiksel saçılmalardan kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Ayrıca Kasar (2008) yılında yaptığı çalışmada görünür bölgede ki ortalama geçirgenliğin altlık sıcaklığı ile birlikte arttığını bularak (maksimum geçirgenliği 450°C altlık sıcaklığında %86) bunun düşük sıcaklıklarda spray damlacaklarının tam çözünemeyerek süt beyazımsı renk oluşumundan kaynaklandığı şeklinde açıklamışlardır. Moholkar *et al.* (2009)'da yaptıkları çalışmada katkısız kalay oksit filmlerin geçirgenliği %65 iken flor katkılama (ağırlıkça %20) ile mak. %85,6 olduğu ve geçirgenlikteki bu artışında hem iyi kristalleşmeden hem de pinhole serbest yüzeyden kaynaklandığı şeklinde açıklamışlardır. Katkısız kalay oksit filmlerin rengi süt beyazı iken flor katkısı ile (ağırlıkça %20) filmler renksizleştiği flor konsantrasyonu daha da arttığı zamanda renksiz filmler siyahımsı renge dönüştüğünü ve geçirgenliklerinin azaldığını görmüşlerdir. Ayrıca geçirgenlikteki değişimin serbest taşıyıcı konsantrasyonundaki değişimlerden de kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Zhang *et al.* (2011) yılında yaptıkları çalışmada maksimum geçirgenlik %83 olarak bulmuş ve filmlerin renklerine bağlı olarak açıklamıştır. Agashe *et al.* (2009) mak. flor katkılı kalay oksit filmler için optiksel geçirgenliği %84, Lin *et al.* (2009) %77, Moholkar *et al.* (2008b) ise mak. %87

bulmuşlardır. Yapılan literatür taramasına göre maksimum geçirgenlik bizim yaptığımız bu çalışmada yaklaşık %93 olarak 520°C'de flor katkılı kalay oksit filmlerden elde edilmiştir. Bizim de bu çalışmada elde ettiğimiz katkısız filmlerin rengi süt beyazı iken flor katkısı ile renksizleşmiş ve yukarıda açıklandığı gibi iyi kristalleşmenin ve filmlerin renginin şeffaflanmasından kaynaklı olarak geçirgenlikler hem altlık sıcaklığının artışı hem de katkılama ile birlikte artmıştır. Ayrıca optiksel özellikler için değişik altlık sıcaklıklarındaki önemli değişimin TO ve FTO filmlerin tane sınırı ve yüzey morfolojileri kaynaklı optiksel saçılmadan kaynaklı olabildiği sonucuna da ulaşabiliriz.

UV sonuçlarından yararlanarak oluşturulan katkısız ve flor katkılı kalay oksit ince filmlerin enerji bant aralık değerleri hesaplanmıştır. Bir yarıiletkenin doğrudan veya dolaylı yarıiletken olup olmadığı,  $(\alpha hv)^2-hv$  ve  $(\alpha hv)^{1/2}-hv$  grafikleri çizilerek belirlenir. Bu grafiklerden en iyi lineer ilişki hangisinde varsa, yarıiletkenin bant aralığı bu eğriye göre belirlenir. Şekillerde katkısız ve flor katkılı SnO<sub>2</sub> ince filmlerin  $(\alpha hv)^{1/2}-hv$  grafiği çizilmiştir. Bu grafikten eğrilerin herhangi biri ile  $hv$  arasında lineer bir ilişkinin olmadığı görülmektedir ve dolayısı ile filmlerin dolaylı bant aralıklı yarıiletken olmadıkları anlaşılmıştır. Buna karşın çizilen,  $(\alpha hv)^2-hv$  grafiği lineer kısım ihtiva ettiği için filmler doğrudan bant aralıklı yarıiletken oldukları sonucuna varılmıştır. Filmlerin doğrudan optik bant aralıkları,  $(\alpha hv)^2-hv$  grafiklerinin lineer kısımlarının ekstrapolasyon edilmesi ve bu ekstrapolasyon çizgisinin enerji eksenini kestiği,  $(\alpha hv)^2$  nin sıfır olduğu nokta, filmlerin optik bant aralıklarını vermektedir.

$(\alpha hv)^2-hv$  grafiklerinden belirlenen filmlere ait  $E_g$  optik bant değerleri Çizelge 4.18 ve 4.19'da verilmişti. Katkısız filmler için optik bant değerleri 3,91-3,31 eV arasında değişerek altlık sıcaklığının artışı ile birlikte değişen bir eğilimi göstermiştir. Flor katkılama ile birlikte elde edilen FTO filmlerin  $E_g$  değerleri de 3,47-2,91 eV arasında değişmiş ve altlık sıcaklığının artışı ile birlikte artan-azalan şeklinde değişen bir eğilimi göstermiştir. Hem katkısız hemde katkılı filmlerdeki yasak enerji aralığındaki değişimin yukarıda da bahsedildiği üzere serbest taşıyıcı konsantrasyonu değişimiyle aynı eğilim gösterdiği ve serbest taşıyıcı konsantrasyonunun maksimum olduğu altlık sıcaklıklarında optiksel bant aralık değerlerindeki maksimum olduğu sonucuna

varılmıştır. Ayrıca flor katkılama ile elde edilen maksimum Eg değerinin katkısız filmlerde elde edilen maksimum Eg değerinden daha küçük olduğu görülmektedir. Yani katkılama ile filmlerin yasak enerji aralığı değerinin de azaldığı anlaşılmaktadır. Serin vd 2006'da yaptıkları çalışmada farklı taban sıcaklıklarında elde edilen filmlerin yasak enerji aralığındaki farklılığın filmlerin taşıyıcı konsantrasyonu ile ilişkili olduğunu ve bununla iletim elektronları tarafından düşük enerji seviyelerinin doldurulması olarak bilinen Moss-Burstein etkisinden kaynaklandığını açıklamışlardır. Ayrıca Agashe *et al.* 2009'da yaptıkları çalışmada da aynı etkiden söz ederek ilişki kurmuşlardır.

Geçirgen iletken filmlerin fotovoltaik uygulaması için önemli bir parametre olan kalite faktörü değeri Haacke formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Van der Pauw tekniği ile hesaplanan yüzey direnci kalite faktörü için ana faktördür. Yüzey direnci değeri hem katkılı hem de katkısız filmlerde artan altlık sıcaklığı ile birlikte düşmektedir. Genelde yüksek sıcaklıkta büyütülen filmler düşük sıcaklıkta büyütülen filmlerle kıyaslandığında oksijen boşluk konsantrasyonu daha düşüktür. Oksitlerin elektriksel özellikleri metal bileşiklerin oksidasyon durumlarına, doğasına ve filmlerde kasıtlı ya da kasıtsız olarak yerleşen safsızlıkların özelliğine bağlıdır. Elde edilen filmlerde kalite faktörünün yüksek çıkması iyi nitelikli filmlerin büyümesinden dolayı oluşmaktadır. Elde edilen sonuçlar literatürde yapılan çalışmalar ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada TO ve FTO ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri altlık sıcaklığına bağlı olarak incelenmiştir. Bu ince filmler görünür bölgede yüksek geçirgenlik ve yüksek elektriksel iletkenlik değerine sahip saydam iletken oksit filmler olduklarından güneş pilleri, optoelektronik aygıtlar gibi teknolojinin birçok uygulama alanında, uygulama imkânı bulunmaktadır. İnce filmlerin elektriksel ve optik özellikleri belirlenip bu özelliklerin iyileştirilmesi, SnO kullanılarak yapılmış ya da yapılacak olan aygıtların karakteristiğini belirlemek açısından oldukça büyük bir önem taşımaktadır.

Kalay oksit; mükemmel optik özellikleri, kimyasal dayanıklılık ve geçirgen iletkenliği ile oldukça önemli bir materyal olarak bilinmektedir. Böyle seçici önemli özellikleri olan SnO<sub>2</sub> birçok uygulama alanına sahiptir. Birçok özelliği bir arada bulunduran geçirgen ve iletken oksit yarı iletken malzemeler değişik büyütme sistemleri ile elde edilebilmesine rağmen bu çalışmada, basit ve ekonomik bir yöntem olmasının yanı sıra katkı materyali ekleme kolaylığı, tekrar üretilebilirlik, yüksek büyüme oranı ve homojen kaplamalar için oldukça arzu edilen bir yöntem olan spray pyrolysis tekniği kullanılmıştır.

Büyütme yönteminden ziyade en önemli çalışmalar, teknolojik uygulamalar için bu malzemelerdeki gerekli özelliklerin iyileştirilmesine doğru eğilim göstermiştir. Bu çalışmada geçirgen ve iletken oksit yarı iletken ailesinin bir üyesi olan kalay oksit yapının bir takım özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik bir araştırma yapılmıştır. Bu amaçla farklı altlık sıcaklıklarında SnO<sub>2</sub> ince filmler ve yine özelliklerinin daha iyileştirilmesi maksatla flor katkılı SnO<sub>2</sub> ince filmler yine farklı altlık sıcaklıklarında elde edilmiştir. Elde edilen filmler farklı ölçüm sistemleri ile incelenerek altlık sıcaklığının ve F elementinin SnO<sub>2</sub> yapıya etkisi incelenmiş, ulaşılan sonuçlar ise aşağıda tartışılmıştır.

Farklı altlık sıcaklıklarında katkısız ve F katkılı SnO<sub>2</sub> ince filmleri, cam altlıklar üzerine spray pyrolysis yöntemi kullanılarak büyütülmüştür. Katkısız ve ağırlıkça %20 flor katkılı ince filmler 320, 360, 400, 440, 480 ve 520°C altlık sıcaklıklarında elde edilmiştir. Büyütülen bu filmlerin X-ışını kırınım analizlerinden, tüm filmlerin polikristal ve tetragonal yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Altlık sıcaklığının filmlerin tercihli yönelimine etki ettiği, saf filmlerin gösterdiği (200) tercihli yöneliminin altlık sıcaklığının artışı ile birlikte (301)'e değiştirdiği, yine flor katkılı filmlerinde düşük altlık sıcaklıklarında (110) tercihli yönelimin altlık sıcaklığı arttıkça önce (211) daha sonra (200) olarak değiştiği görülmüştür. Tercihli yönelimdeki bu değişimin altlık sıcaklığındaki değişikliklerden meydana geldiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca altlık sıcaklığın yanı sıra aynı sıcaklıkta elde edilen filmlerde F katkısı ile oluşan spray çözeltisindeki değişikliklerden dolayı F katkısının da filmlerin tercihli yönelimlerini değiştirerek piklerinin şiddetlerine de etki ettiği ve en iyi kristalleşmenin, 520°C altlık sıcaklığında flor katkılı filmlerinde olduğu gözlenmiştir. XRD analizlerinden hesaplanan tane büyüklüğü değerlerinin katkısız filmler için 13,84-30,77 nm aralığında iken flor katkılı filmlerde 15,93-33,09 nm olduğu, yine filmlere ait hesaplanan dislokasyon yoğunluğu değerlerinin ise sırası ile  $39,407 \times 10^{14}$ - $9,133 \times 10^{14}$  ve  $52,207 \times 10^{14}$ - $10,562 \times 10^{14}$  çizgi/m<sup>2</sup> aralığında değiştiği bulunmuştur.

Filmlere ait morfolojik özellikleri, SEM ve AFM ile incelenerek, filmlerin yüzeylerindeki tanelerin şekilleri, büyüklükleri ve bu tanelerin film yüzeyine dağılımlarının altlık sıcaklıklarına ve F katkısına bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Filmler üzerinde oluşan tanelerin üçgensel, çok yüzlü ve sivri şekilli olduğu, bu şekillenmelerin ise filmlerin gösterdiği tercihli yönelimdeki değişimler ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca filmlere ait tane büyüklüklerinin altlık sıcaklığı ve F katkılama ile değişimleri XRD analizlerinden hesaplanan tane büyüklüğü değişimleri ile aynı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Filmlerin yüzeylerinde tanelerin dağılımlarının incelenmesinde SEM ve AFM analizlerinin uyumlu olduğu, AFM analizlerinden filmlerin pürüzlülüğünün altlık sıcaklığına ve flor katkısına bağlı olduğu gözlenmiştir.

Filmlerin elektriksel özellikleri, Hall ölçümlerinden hesaplanarak, tüm filmlerin n tipi dejenere yarı iletken oldukları belirlenmiştir. Filmlere ait öz direnç değerleri altlık sıcaklığına ve F katkısına bağlı olduğu, katkısız kalay oksit ince filmin öz direnç değerinin artan altlık sıcaklığı ile azalarak 520°C için minimum  $13,5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  değerine düştüğü ve aynı şekilde F katkılı filmlerinde artan altlık sıcaklığı ile birlikte öz direnç değerlerinin azaldığı ve 520°C altlık sıcaklığında  $1,84 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  değerini alarak minimum olduğu gözlenmiştir. Katkısız filmlerde elde edilen minimum öz direnç değeri F katkısı ile daha da azalmıştır. Dolayısıyla altlık sıcaklığının artması ile birlikte iletkenliklerinde artma meydana gelmiş ve flor katkısı ile de yapıya fazladan bir elektron kazandırması ile de iletkenliğin daha da artmasına sebep olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Katkısız ve flor katkılı filmlerin sırasıyla taşıyıcı yoğunlukları sırasıyla  $9,753 \times 10^{19} - 0,029 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ve  $1,71 \times 10^{20} - 0,06 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  aralığında olduğu, mobilite değerleri ise  $578,453 - 17,353 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ve  $231,62 - 14,93 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  aralığında olduğu ve hem altlık sıcaklığının hem de katkılamamanın etki ettiği sonucuna varılmıştır.

Filmlere ait optik ölçümlerden filmlerin doğrudan bant aralıklı yarı iletken oldukları belirlenerek bu optik bant aralığı değerlerinin katkısız filmlerde 3,91-3,31 eV aralığında iken flor katkısı ile birlikte 3,47-2,91 eV aralığında olduğu dolayısıyla artan altlık sıcaklığı ve F katkılama ile filmlerin optik bant aralıklarının azaldığı görülmüştür. Yine filmlerin geçirgenlik analizlerinden artan altlık sıcaklığı ile birlikte saf filmlerin geçirgenliklerine göre flor katkılı filmler için elde edilen geçirgenlik değerlerinin arttığı görülmüştür. Geçirgenlikteki artışın altlık sıcaklığının artışı ile birlikte gözlemlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda spray damlalarının tam olarak çözünememesinden dolayı oluşan filmlerin süt beyazımsı renklerinden dolayı daha düşük geçirgenlik elde edilmiştir. Katkısız filmler için 520°C'de elde edilen maksimum geçirgenlik değeri %80 iken flor katkısı ile maksimum geçirgenlik aynı altlık sıcaklığında elde edilmiş olup %93 civarındadır. Bu da literatürdeki çalışmalar ile kıyaslandığında elde edilen değerlerden daha büyük olduğu belirlenmiştir. Bu bize iletkenlik ve geçirgenlik bakımından iyi nitelikli film elde edildiğini göstermektedir. Ayrıca filmlerin kalınlıkları da hem katkısız hem de flor katkılı filmlerde altlık sıcaklığının artmasıyla birlikte düşmektedir.

Yapılan bu çalışma ve literatürde yapılan benzer çalışmalar ışığında spray pyrolysis ile bu tür filmleri elde ederken, daha değişik parametreleri de dahil ederek filmlerin yapısal, morfolojik, elektriksel ve optiksel özelliklerinin iyileştirilmesinin mümkün olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu veriler ışığında üretilen n-tipi SnO ince filmlerin optoelektronik çalışmalar için uygun olduğu düşünülmektedir. Görünür bölgede yüksek geçirgenliğe sahip, yüksek kalitede polikristal SnO ince filmler hem farklı katkı materyaline hem de diğer büyütme sistemine bağlı olarak üretimi mümkün olup bu alanda daha ayrıntılı çalışmaların yapılması öğütlenir. SnO ince filmlerin aygıtların yapımı için gerekli ve önemli bir yarıiletken materyal olduğu da bilinmelidir.

**KAYNAKLAR**

- Agashe, C., Hüpkes, J., Schöpe, G., Berginski, M., 2009. Physical properties of highly oriented spray-deposited fluorine-doped tin dioxide films as transparent conductor. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93(8), 1256-1262.
- Anonim, 2014a. <http://www.kimyasanal.net/konugoster.php?yazi=sh0fgwbc3s>
- Anonim, 2014b. <http://w3.balikesir.edu.tr/~hnamli/oya/uvvis/cihazcalisma.php>
- Anonymous, 2014a. <http://www3.physik.uni-greifswald.de/method/afm/eafm.htm>
- Anonymous, 2014ab. <http://www.britannica.com/EBchecked/media/110970/Scanning-electron-microscope>
- Asıl H. 2010. Geniş band aralıklı ZnO'nun, Elektrokimyasal olarak büyütülmesi, karakterizasyonu ve mümkün elektronik uygulamalarının araştırılması. Doktora Tezi, Atatürk üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Babar, A.R., Shinde, S.S., Moholkar, A.V., Bhosale, C.H., Kim, J.H., Rajpure, K.Y., 2010. Structural and optoelectronic properties of antimony incorporated tin oxide thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 505(2), 416-422.
- Bohac, P., Gauckler, L.J., 2000. Oxygen Ion and Mixed Conductors and their Technological Applications, (H.L. Tuller, J. Schoonman, I. Riess editör), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 271 s.
- Caferov, T., 1998. Yarıiletken Fiziği.
- Cullity B.D., 1978. Elements Of X-ray diffraction, Second Edition, Addison-Wesley Publishing, Sydney.
- Coşkun, C., 1996. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Dikici, M., 2012. Katıhal Fiziği. Seçkin Yayıncılık San. Ve Tic. A.Ş., 424 sf, Ankara.
- Düzgün, B., 2009. Kristalografi. Eser ofset, 156 sf, Erzurum.
- Elangovan, E., Ramamurthi, K., 2003. Optoelectronic properties of spray deposited SnO<sub>2</sub>:F thin films for window materials in solar cells. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 5(1), 45-54.
- Elangovan, E., Singh, M.S., Dharmaparakash, K., Ramamurthi, K., 2004-a. Some physical properties of sprayed deposited SnO<sub>2</sub> thin films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 6(1), 197-203.
- Elangovan, E., Singh, M. P., Ramamurthi, K., 2004-b. Studies on structural and electrical properties of spray deposited SnO<sub>2</sub>:F thin films as a function of film thickness. *Materials Science and Engineering B*, 113(2), 143-148.
- Elangovan, E., Ramesh, K., Ramamurthi, K., 2004-c. Studies on the structural and electrical properties of spray deposited SnO<sub>2</sub>:Sb thin films as a function of substrate temperature. *Solid State Communications*, 130(8), 523-527.
- Elangovan, E., Ramamurthi, K., 2005. Studies on micro-structural and electrical properties of spray-deposited fluorine-doped tin oxide thin films from low-cost precursor. *Thin Solid Films*, 476(2), 231-236.
- Gao, Q., Jiang, H., Li, C., Ma, Y., Li, X., Ren, Z., Liu, Y., Song, C. and Han, G., 2013. Tailoring of textured transparent conductive SnO<sub>2</sub>:F thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 574, 427-431.
- Gezici, S., 1992. Katıhal Fiziği, İstanbul Teknik Üniversitesi Kütüphanesi Basımevi.

- Goyal, D.J., Agashe, C., Takwale, M.G., Bhide, V.G., 1993. X-Ray-Diffraction Studies of Sprayed SnO<sub>2</sub>-Sb films. *Journal Of Crystal Growth* Volume: 130 Issue: 3-4 Pages: 567-570.
- Gümüş, C., 1998. ZnS:Mn İnce Film Elektrolüminesans Çalışması. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi. 145s.
- Gümüş C., O. M. Ozkendir, H. Kavak, Y. Ufuktepe, February 2006. Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol. 8, No. 1, p. 299 – 303
- Güney, H., 2006. Geniş Band Aralıklı ZnO'nun Elektrokimyasal Yöntemlerle Tek Kristal Büyütülmesi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi. 50s.
- Ilıcan, S., 2001. Spray pyrolysis ile elde edilen In katkılı CdZnS filmlerinin özellikleri. Doktora Tezi, Anadolu üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Irmak, S., 2006. Flor katkılı CdO yarıiletken bileşiğinin spray pyrolysis yöntemi ile elde edilmesi, Yüksek Lisans Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Işık, D., 2009. Sol-Gel Derived Tungsten Oxide Based Electrochromic Coatings doktora tezi
- Jain, G. and Kumar, R., 2004. Electrical and optical properties of tin oxide and antimony doped tin oxide films. *Optical Materials*, 26, 27–31.
- Joshi, B.N., Yoon, H. Yoon, S.S., 2013. Structural, optical and electrical properties of tin oxide thin films by electrostatic spray deposition. *Journal of Electrostatics*, 71, 48-52.
- Karadeniz, M.,S., 2011. Çeşitli büyütme teknikleri kullanılarak tungsten oksit nanoyapıların büyütülmesi, yapısal, yüzeysel, elektriksel, optiksel ve elektrokromiksel özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Kasar, R.R., Deshpande, N.G., Guade, Y.G., Vyas, J.C., Sharma, R., 2008. Studies and correlation among the structural, optical and electrical parameters of spray-deposited tin oxide (SnO<sub>2</sub>) thin films with different substrate temperatures. *Physica B*, 403(19-20), 3724-3729.
- Kılınç, T., 2006. Zn<sub>1-n</sub>Fe<sub>x</sub>S ince filmlerinin fiziksel özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Kırmızıgül, F., 2008. CdO ince filmlerin püskürtme yöntemi ile hazırlanması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Kim, C.-Y., Riu D.-H., 2011. Texture control of flüorine-doped tin oxide thin film. *Thin Solid Films*, 519, 3081-3085.
- Kittel, C., 1996. Katılal Fiziğine Giriş, Çeviren Bekir Karaoğlu.
- Kocuyigit, A., Tatar. D., Battal, A., Ertuğrul, M., Düzgün, B., 2012. Highly Efficient Optoelectronic Properties of Doubly Doped SnO<sub>2</sub> Thin Film Deposited by Spin Coating Technique. *Journal of Ovonic Research*, Vol 8, No.6,
- Kocuyigit, A., Tatar. D., Battal, A., Ertuğrul, M., Düzgün, B., 2013. Investigation of some properties of SnO<sub>2</sub>:Sb:F thin films by an economic spray pyrolysis technique *Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications* Vol. 7, No. 7-8, July - August 2013, p. 530 – 535

- 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.
- Lee, J.H., Park, S.J., 1993. Preparation of Spherical SnO<sub>2</sub> powders by ultrasonic spray pyrolysis. Journal of the American Ceramic Society, Volume: 76 Issue: 3 Pages: 777-780
- Lin, C. C., Chiang, M. C., Chen, Y. W., 2009. Temperature dependence of fluorine-doped tin oxide films produced by ultrasonic spray pyrolysis. Thin Solid Films, 518(4), 1241-1244.
- Mansur, F., 2007. Püskürtme yöntemi ile hazırlanan SnO<sub>2</sub> ince filmlerinin özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Martin, P.M., 2009. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Science, Applications and Technology. William Andrew, 901 p, USA.
- Martinez, A. I., Acosta, D. R., 2005. Effect of the fluorine content on the structural and electrical properties of SnO<sub>2</sub> and ZnO–SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spray pyrolysis Thin Solid Films 483, 107.
- Memarian, N., Rozati, S. M., Elamurugu, E., Fortunato, E., 2010. Characterization of SnO<sub>2</sub>:F thin films deposited by an economic spray pyrolysis technique. Physica Status Solidi (c) 7(9), 2277-2281.
- Moholkar, A. V., Pawar, S. M., Rajpure, K. Y., Bhosale, C. H., 2007. Effect of solvent ratio on the properties of highly oriented sprayed fluorine-doped tin oxide thin films. Materials Letters. 61(14-15), 3030-3036.
- Moholkar, A. V., Pawar, S. M., Rajpure, K. Y., Almari, S. N., Patil, P. S., Bhosale, C. H., 2008-a. Solvent-dependent growth of sprayed FTO thin films with mat-like morphology. Solar Energy Materials & Solar Cells, 92(11), 1439-1444.
- Moholkar, A. V., Pawar, S. M., Rajpure, K. Y., Bhosale, C. H., 2008-b. Effect of concentration of SnCl<sub>4</sub> on sprayed fluorine doped tin oxide thin films. Journal of Alloys and Compounds. 455, 440-446.
- Moholkar, A.V., Pawar, S.M., Rajpure, K.Y., Bhosale, C. H., 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.
- Muthukumar, A., Giusti, G., Jouvert, M., Consonni, V. and Bellet, D., 2013. Fluorine-doped SnO<sub>2</sub> thin films deposited on polymer substrate for flexible transparent electrodes. Thin Solid Films, 545, 302-309.
- Ocampo, E., Arce, R., Koropecski, R.R., Buitrago, R.H., 1995. Effects of the carrier gas on properties of SnO<sub>2</sub> deposited by pyrolysis. Solar Energy Materials and Solar Cells Volume: 36 Issue: 4 Pages: 327-337.
- Öztürk K. 2003, Kimyasal Püskürtme Yöntemiyle ZnS İnce Filmlerinin Üretimi ve Karakteristik Özelliklerinin İncelenmesi, Yük. Lis. Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 64 s.
- Ravichandran, K., Muruganatham, G., Sakthivel, B., 2009. Highly conducting and crystalline doubly doped tin oxide films fabricated using a low-cost and simplified spray technique. Physica B, 404(21), 4299-4302.
- Sağlam, M., Ateş, A., 2007. Yarıiletken Fiziğine Giriş. Aktif Yayınevi, 322sf, Erzurum.
- Sankarasubramanian, N., Santhakumari, K., Vidhya, V.S., Nehr, L.C., Suramianian, B., Thayumanavan, A., Ramamurth, S., Sanjeeviraja, C., Jayechandron, M., 2007,

- Optoelectronic properties of nanocrystalline F-doped SnO<sub>2</sub> films prepared by Sol-gel spin coating technique, Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications, Romania
- Serin, T., Serin, N., Karadeniz, S., Sarı, H., Tuğluoğlu, N., Pakma, O., 2006. Electrical, structural and optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spray pyrolysis. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(3), 209-215.
- Shadia, I. J., Riyad, N. A-B., 2009. Effect of the substrate temperature on the electrical and structural properties of spray-deposited SnO<sub>2</sub>:F thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 12(3), 122-125.
- Shanthi, S., Subramanian, C., Ramasamy, P., 1999. Preparation and properties of sprayed undoped and fluorine doped tin oxide films. *Materials Science and Engineering B*, 57, 127-134.
- Smith, A., Laurent, D. S., Smith, D. S., Bonnet, J. P. and Clemente, R. R., 1995. Relation between solution chemistry and morphology of SnO<sub>2</sub>-based thin films deposited by the pyrosol process. *Thin Solid Films*, 266(1), 20-30.
- Şişman, İ., 2006. CdS, CdSe ve CdTe Bileşik Yarıiletken İnce Filmlerinin Aynı Çözeltiden Elektrokimyasal Olarak Au(111) Elektrodu Üzerinde Büyütülmesi ve AFM, STM, XRD ve UV-VIS Spektroskopisi ile Karakterizasyonu. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi. 182s.
- Tatar, D., Düzgün, B., 2012. The relationship between the doping levels and some physical properties of SnO<sub>2</sub>:F thin films spray-deposited on optical glass. *Pramana – J. Phys.*, 79, 137-150.
- Tatar, D., Turgut, G., Sönmez, E., Düzgün, B., 2013. Comparison of some physical properties for SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>: F and SnO<sub>2</sub>: Sb films deposited on glass substrates' *Journal of optoelectronics and advanced materials*, Vol. 15, No. 9 - 10, September – October 2013, p. 1026-1031.
- Thangaraju, B., 2002. Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO<sub>2</sub> thin films from SnCl<sub>2</sub> precursor. *Thin Solid Films*, 402(1-2), 71-78.
- Turgut, G., Tatar D., Düzgün B., 2012. Effect of nozzle-substrate distance on electrical, structural and optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spray pyrolysis. *EÜFBED- Erzincan Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5, 13.
- Turgut, G., Tatar, D., Düzgün, B., 2013. Relationship Between the Doping Levels and Some Physical Properties of SnO<sub>2</sub>:Sb Thin Films Spray-Deposited on Optical Glass *Asian Journal of Chemistry*, 25, 245-250.
- Todorovski, T., Najdoski, M., 2007. The solution growth route and characterization of electrochromic tungsten oxide thin films 42 (2025-2031)
- Uzun, H., Fındık, F., ve Salman, S., 2003. *Malzeme Biliminin Temelleri. Değişim Yayınları, İstanbul*, 247s.
- Wasa, K., Kitabatake, M. and Adachi, H., 2003. *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials. William Andrew.*
- Yousif, S.A. and Abass, J.M., 2013. Structural, Morphological and Optical Characterization of SnO<sub>2</sub>:F thin films prepared by chemical spray pyrolysis. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 13, 90-102.
- Yurtcan, M. T., 2011. YBCO ince filmlerinin darbeli lazer yığma tekniği ile hazırlanması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

- Zaouk, D., Zaatar, Y., Khoury, A., Llinares, C., Charlesc, J. P., Bechara, J., 2000. Fabrication of tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ) thin film by electrostatic spray pyrolysis. *Microelectronic Engineering*, 51(52), 627-631.
- Zaouk, D., Asmar, R., Podlecki, Y., Zaatar, Y., Khoury, A., Foucaran, A., 2007. X-ray diffraction studies of electrostatic sprayed  $\text{SnO}_2$ :F films. *Microelectronics Journal*, 38(8-9), 884-887.
- Zhang, B., Tian, Y., Zhang, J. X., Cai, W., 2011. The role of oxygen vacancy in flourine-doped  $\text{SnO}_2$  films. *Physica B*, 406, 1822-1826.

## ÖZGEÇMİŞ

Erzurum'da 1984 yılında doğdu. İlköğretim ve lise öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 2002 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Fizik Bölümü'nden 2007 yılında mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Öğretmenliği Bölümü'nde doktora programını kazandı. 2009 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı ve halen daha bu göreve devam etmektedir.