

**SOL JEL SPİN KAPLAMA METODU İLE  
ELDE EDİLEN SnO<sub>2</sub> FİMLERİNİN  
OPTİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ**

Ali Yener BÜYÜKKÖROĞLU

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Mart – 2010

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri  
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 061039**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

**Ali Yener BÜYÜKKÖROĞLU**'nun "**Sol-Jel Spin Kaplama Metodu ile Elde Edilen SnO<sub>2</sub> Filmlerinin Optik ve Yapısal Özellikleri**" başlıklı **Fizik** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 24.03.2010 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	<b>Adı Soyadı</b>	<b>İmza</b>
<b>Üye (Tez Danışmanı) :</b>	<b>Doç. Dr. Müjdat ÇAĞLAR</b>	.....
<b>Üye :</b>	<b>Doç. Dr. Saliha ILICAN</b>	.....
<b>Üye :</b>	<b>Yard. Doç. Dr. Deniz HÜR</b>	.....

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

**Enstitü Müdürü**

**ÖZET****Yüksek Lisans Tezi****SOL JEL SPİN KAPLAMA METODU İLE  
ELDE EDİLEN SnO<sub>2</sub> FİMLERİNİN  
OPTİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ****Ali Yener BÜYÜKKÖROĞLU****Anadolu Üniversitesi****Fen Bilimleri Enstitüsü****Fizik Anabilim Dalı****Danışman: Doç. Dr. Müjdat ÇAĞLAR****2010, 85 sayfa**

Bu çalışmada, sol jel spin kaplama metodu kullanılarak cam alttaşlar üzerine kalay oksit (SnO<sub>2</sub>) filmleri elde edilmiştir. Elde edilen SnO<sub>2</sub> filmlerinin optik ve yapısal özellikleri üzerine molaritenin ve döndürme hızının etkisi araştırılmıştır. Filmlerin kalınlıkları 120nm ile 480nm arasında bulunmuştur. Elde edilen filmlerin kalınlıkları molarite ve döndürme hızına bağlı olarak değişmiştir. Film kalınlığı molaritedeki artışla artmış ve döndürme hızındaki artışla azalmıştır. SnO<sub>2</sub> filmlerinin X-ışını kırınım desenlerinden yararlanarak ortalama tanecik boyutu ve % d hata değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen filmler polikristal yapıya sahiptirler. Molarite ve döndürme hızı filmlerin kristal yapısı üzerinde önemli bir etkiye sahip olmuştur. Kristal yapı, döndürme hızı ve molaritedeki artışa bağlı olarak ortorombik fazdan tetragonal faza değişmiştir. SnO<sub>2</sub> filmlerinin yasak enerji aralıkları optik absorpsiyon metodu kullanılarak belirlenmiştir. Filmlerin doğrudan bant geçişli yasak enerji aralığı değerlerinin 3,63eV ile 4,25eV arasında değiştiği bulunmuştur. Yasak enerji aralığı değerleri molaritedeki artışa bağlı olarak azalma eğilimi göstermiştir. Elde edilen filmlerin kırılma indisi ve dielektrik sabiti gibi bazı optik sabitleri optik ölçümler kullanılarak hesaplanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Yarıiletkenler, SnO<sub>2</sub>, Sol Jel Spin Kaplama Metodu, Tanecik Boyutu, Optik Sabitler, Yasak Enerji Aralığı.

**ABSTRACT****Master of Science Thesis****THE OPTICAL AND STRUCTURAL  
PROPERTIES OF SnO<sub>2</sub> FILMS DEPOSITED  
BY SOL GEL SPIN COATING METHOD****Ali Yener BÜYÜKKÖROĞLU****Anadolu University****Graduate School of Sciences****Departments of Physics****Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Müjdat ÇAĞLAR****2010, 85 pages**

In this work, tin oxide (SnO<sub>2</sub>) films were deposited onto the glass substrates by using the sol gel spin coating method. The influence of the molarity and the spin speed on the optical and structural properties of the SnO<sub>2</sub> films were investigated. The thicknesses of the films were found to be between 120 and 480nm. The thicknesses of the obtained films changed with the molarity and the spin speed. The thickness increased with increasing of the molarity and decreased with increasing the spin speed. The average crystallite size and d% error values were calculated using the XRD patterns of the SnO<sub>2</sub> films. The films have a polycrystalline structure. The molarity and the spin speed played an important role on the crystalline structure of the films. The structure of the films changed from orthorhombic phase to tetragonal phase with increasing of the molarity and the spin speed. The optical band gaps of the SnO<sub>2</sub> films were determined by using the analysis of optical absorption spectra. The direct allowed optical band gaps of the films were found to be between 3.63 and 4.25eV. The optical band gap tended to decrease with increasing the molarity. The optical constants of the films such as refractive index and dielectric constants were calculated by using the optical measurements.

**Key Words:** Semiconductors, SnO<sub>2</sub>, Sol Gel Spin Coating Method, Crystallite Size, Optical constants, Optical band gap.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde emeğini, hoşgörüsünü ve bilimsel katkılarını gördüğüm ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Doç. Dr. Müjdat ÇAĞLAR'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmamın her aşamasında yardım ve desteklerini gördüğüm Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyeleri Doç. Dr. Saliha ILICAN ve Doç. Dr. Yasemin ÇAĞLAR'a teşekkürlerimi sunarım. Aynı zamanda laboratuvar çalışmalarım sırasında desteğini ve yardımını esirgemeyen Araş. Gör. Seval AKSOY'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca beni hep destekleyen ve her koşulda yanımda olan anneme, babama ve ağabeyim Taner BÜYÜKKÖROĞLU'na, çalışmam sırasında bana gösterdiği anlayış ve sabır için eşim Arzu BÜYÜKKÖROĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Ali Yener BÜYÜKKÖROĞLU  
Mart 2010

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>x</b>
<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ</b>	<b>1</b>
1.1. Giriş.....	1
1.2. Yarıiletken Filmlerin Sınıflandırılması.....	1
1.3. Yarıiletken Filmlerin Teknolojideki Önemi .....	2
1.4. Geçirgen İletken Oksit Filmler .....	3
1.5. SnO <sub>2</sub> Filmlerinin Özellikleri .....	4
1.6. Amaç .....	9
<b>2. YARIİLETKENLER</b>	<b>10</b>
2.1. Giriş.....	10
2.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Bant Yapısı.....	11
2.3. Fermi-Dirac Dağılım Fonksiyonu.....	14
2.4. Taşıyıcı Yoğunluğu.....	15
2.4.1. İletim bandındaki elektron yoğunluğu .....	16
2.4.2. Valans bandındaki hol yoğunluğu.....	17
2.5. Yarıiletken Türleri .....	19
2.5.1. Has (intrinsic) yarıiletkenler .....	19
2.5.2. Has olmayan (katkılı) yarıiletkenler.....	21
2.5.2.a) n-tipi yarıiletkenler.....	21
2.5.2.b) p-tipi yarıiletkenler .....	23

<b>3. SnO<sub>2</sub> FİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ</b>	<b>27</b>
3.1. Sol Jel Metodu .....	27
3.1.1. Spin (döndürerek) kaplama .....	29
3.1.2. Dip (daldırarak) kaplama .....	32
3.2. SnO <sub>2</sub> Filmlerinin Elde Edilmesi.....	33
3.2.1. Çözeltilerin hazırlanması .....	33
3.2.2. Deneyin yapılışı .....	34
3.3. Elde Edilen SnO <sub>2</sub> Filmlerinin Kalınlıkları .....	34
<b>4. SnO<sub>2</sub> FİMLERİNİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ</b>	<b>36</b>
4.1. Giriş.....	36
4.2. X-Işını Kırınımı .....	36
4.3. SnO <sub>2</sub> Filmlerinin X-Işını Kırınım Desenleri.....	39
<b>5. SnO<sub>2</sub> FİMLERİNİN TEMEL ABSORPSİYON SPEKTRUMLARI</b>	<b>46</b>
5.1. Giriş.....	46
5.2. Temel Absorpsiyon Olayı .....	47
5.2.1. Doğrudan bant geçişi .....	48
5.2.2. Dolaylı bant geçişi.....	49
5.3. SnO <sub>2</sub> Filmlerinin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları.....	51
5.4. SnO <sub>2</sub> Filmlerinin Bazı Optik Özellikleri.....	69
<b>6. TARTIŞMA VE SONUÇ</b>	<b>78</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>80</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Kalay oksitin kafes yapısı .....	5
2.1. Saf bir yarıiletkenin (a) mutlak sıcaklıkta (b) oda sıcaklığında iletim ve valans bantları ve ısıl olarak uyarılmış elektron ve holler .....	11
2.2. Atomlar arası uzaklığın fonksiyonu olarak karbonun enerji-bant diyagramı .....	12
2.3. Fermi-dirac dağılım fonksiyonu.....	15
2.4. Has yarıiletkenlerde, $E_v=0$ kabul edilerek çizilen şematik enerji-bant diyagramı ( $m_e^* = m_h^*$ ) ve Fermi enerji seviyesi .....	21
2.5. As katkılanmış Ge kristali .....	22
2.6. Oda sıcaklığında n – tipi yarıiletkenin bant yapısı.....	23
2.7. In atomu katkılanmış Ge kristali .....	24
2.8. Oda sıcaklığında p – tipi yarıiletkenin bant yapısı.....	25
2.9.a) n – tipi yarıiletkenlerde b) p – tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri .....	26
3.1. Genel olarak sol jel işlemi.....	28
3.2. Spin kaplama metodu ile film kaplamanın aşamaları .....	29
3.3. Döndürme hızının ve kaplama süresinin kalınlık üzerine etkisi .....	30
3.4. Dip (daldırarak) kaplama işlemi .....	32
4.1. Materyale gelen ışının izlediği yol.....	37
4.2. Kristale gelen X-ışınının izlediği yollar .....	37
4.3. X-ışınlarının kristal tarafından kırınıma uğraması .....	38
4.4. Kırınım açısı.....	38
4.5. 2000 rpm’de ve farklı molaritelerde elde edilmiş SnO <sub>2</sub> filmlerinin X-ışını kırınım desenleri .....	41
4.6. 3000 rpm’de ve farklı molaritelerde elde edilmiş SnO <sub>2</sub> filmlerinin X-ışını kırınım desenleri .....	42
4.7. 4000 rpm’de ve farklı molaritelerde elde edilmiş SnO <sub>2</sub> filmlerinin X-ışını kırınım desenleri .....	43
5.1. Bir yarıiletkende temel absorpsiyon spektrumu.....	47
5.2. Bir yarıiletkende doğrudan bant geçişinin şematik gösterimi.....	48



5.3. Bir yarıiletkende dolaylı bant geçişinin şematik gösterimi.....	50
5.4. Bir yarıiletkende absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden, yasak enerji aralığının belirlenmesi.....	51
5.5. S <sub>12</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu.....	53
5.6. S <sub>12</sub> filminin oda sıcaklığında $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi.....	53
5.7. S <sub>22</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu.....	54
5.8. S <sub>22</sub> filminin oda sıcaklığında $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi.....	54
5.9. S <sub>32</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu.....	55
5.10. S <sub>32</sub> filminin oda sıcaklığında $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi.....	55
5.11. S <sub>42</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu.....	56
5.12. S <sub>42</sub> filminin oda sıcaklığında $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi.....	56
5.13. S <sub>13</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu.....	58
5.14. S <sub>13</sub> filminin oda sıcaklığında $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi.....	58
5.15. S <sub>23</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu.....	59
5.16. S <sub>23</sub> filminin oda sıcaklığında $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi.....	59
5.17. S <sub>33</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu.....	60
5.18. S <sub>33</sub> filminin oda sıcaklığında $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi.....	60
5.19. S <sub>43</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu.....	61
5.20. S <sub>43</sub> filminin oda sıcaklığında $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi.....	61
5.21. S <sub>14</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu.....	63
5.22. S <sub>14</sub> filminin oda sıcaklığında $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi.....	63
5.23. S <sub>24</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu.....	64
5.24. S <sub>24</sub> filminin oda sıcaklığında $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi.....	64
5.25. S <sub>34</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu.....	65
5.26. S <sub>34</sub> filminin oda sıcaklığında $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi.....	65
5.27. S <sub>44</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu.....	66
5.28. S <sub>44</sub> filminin oda sıcaklığında $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi.....	66
5.29. Farklı rpm'lerde hazırlanan SnO <sub>2</sub> filminin molariteye bağlı olarak yasak enerji aralığının değişimi .....	67

5.30. Farklı molaritelerde hazırlanan SnO <sub>2</sub> filminin döndürme hızına bağlı olarak yasak enerji aralığının değişimi .....	68
5.31. Işının materyale dik gelmesi durumunda soğurulma, geçirilme ve yansıma süreci.....	70
5.32. 2000 rpm’de değişik molaritelerde hazırlanan SnO <sub>2</sub> filmlerinin dalgaboyuna karşı geçirgenlik grafiği.....	72
5.33. 3000 rpm’de değişik molaritelerde hazırlanan SnO <sub>2</sub> filmlerinin dalgaboyuna karşı geçirgenlik grafiği.....	73
5.34. 4000 rpm’de değişik molaritelerde hazırlanan SnO <sub>2</sub> filmlerinin dalgaboyuna karşı geçirgenlik grafiği.....	74
5.35. 2000 rpm’de değişik molaritelerde hazırlanan SnO <sub>2</sub> filmlerinin dalgaboyuna karşı (a)yansıma katsayılarının ve (b) kırılma indislerinin grafiği.....	75
5.36. 2000 rpm’de değişik molaritelerde hazırlanan SnO <sub>2</sub> filmlerinin dalgaboyuna karşı sönüm katsayıları grafiği.....	76
5.37. 2000 rpm’de değişik molaritelerde hazırlanan SnO <sub>2</sub> filmlerinin dalgaboyuna karşı dielektrik sabitlerinin (a) gerçel kısmının, (b) sanal kısmının değişimi grafiği .....	77

## ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Bazı TCO filmlere ait yasak enerji aralıkları ve iletkenlik türleri .....	4
2.1. Bazı yarıiletken bileşiklerin yasak enerji aralığı değerleri.....	13
3.1. Elde edilen SnO <sub>2</sub> filmlerinin kalınlıkları.....	35
4.1. 2000 rpm’de farklı molaritelerde elde edilmiş SnO <sub>2</sub> filmlerinin 2θ, (hkl), d ve %d ve tanecik boyutu değerleri .....	44
4.2. 3000 rpm’de farklı molaritelerde elde edilmiş SnO <sub>2</sub> filmlerinin 2θ, (hkl), d ve %d ve tanecik boyutu değerleri .....	45
4.3. 4000 rpm’de farklı molaritelerde elde edilmiş SnO <sub>2</sub> filmlerinin 2θ, (hkl), d ve %d ve tanecik boyutu değerleri .....	45

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$A$	: Absorbans
$a$	: Kristalografik örgü parametresi
$b$	: Kristalografik örgü parametresi
$c$	: Işık hızı
$d_{hkl}$	: Kristal düzlemleri arası mesafe
$D$	: Kristalin tanecik boyutu
$e$	: Elektronun yükü
$E_a$	: Akseptör enerji seviyesi
$E_c$	: İletim bandının alt enerji seviyesi
$E_d$	: Donör enerji seviyesi
$E_F$	: Yarıiletkenin Fermi enerji seviyesi
$E_f$	: Son durum enerji seviyesi
$E_g$	: Yasak enerji aralığı
$E_i$	: İlk durum enerji seviyesi
$E_p$	: Fonon enerjisi
$E_V$	: Valans bandının üst enerji seviyesi
$eV$	: Elektron volt
$f(E)$	: Fermi-dirac dağılım fonksiyonu
$g_c(E)$	: Elektron durum yoğunluğu
$g_v(E)$	: Hollerin durum yoğunluğu
$h$	: Planck sabiti
$I_0$	: Materyale gelen ışının şiddeti
$I$	: Materyalden geçen ışının şiddeti
$k_B$	: Boltzman sabiti
$k$	: Sönüm katsayısı
$\vec{k}$	: Dalga vektörü
$m_e^*$	: Elektronun etkin kütlesi
$m_h^*$	: Holün etkin kütlesi
$\Delta m$	: Kütle farkı

$n'$	: Kırılma indisi
$n_n$	: n-tipi yarıiletkenin çoğunluk yük taşıyıcıları
$N_C$	: İletim bandındaki etkin durum yoğunluğu
$N_V$	: Valans bandındaki etkin durum yoğunluğu
$p_n$	: p-tipi yarıiletkenin çoğunluk yük taşıyıcıları
$R$	: Yansım
$s$	: Cam alttaşın yüzey alanı
$t$	: Film kalınlığı
$T$	: Geçirgenlik (Transmitans)
$T$	: Mutlak sıcaklık
$Z$	: Kristal düzlemleri arası standart mesafe
$Z_H$	: Kristal düzlemleri arası elde edilmiş mesafe
$\alpha$	: Lineer absorpsiyon katsayısı
$\epsilon$	: Dielektrik sabiti
$\epsilon_1$	: Dielektrik sabitinin gerçel kısmı
$\epsilon_2$	: Dielektrik sabitinin sanal kısmı
$\lambda$	: Dalgaboyu
$\theta$	: Bragg açısı
$\rho$	: Özdirenç
$\rho_f$	: Film yoğunluğu

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

### 1.1. Giriş

Günümüz teknolojisinin gelişmesiyle birlikte modern cihazlar kullanılarak çeşitli metotlarla elde edilen filmlerin kristal yapıları, elektriksel ve optik özellikleri araştırılmaktadır. Yapılan bu araştırmalar elektronik cihazların gelişmesinin temelini oluşturmaktadır.

Yarıiletken ince filmler yasak enerji aralıklarının geniş bir bölgeyi kapsamından dolayı teknolojiye ve bilimsel çalışmalarda oldukça fazla kullanım alanı bulmuştur. Ayrıca hacimli malzemelerin yüzeyine kaplandığında, bu malzemelerin optik, elektronik, manyetik, kimyasal ve mekanik alanlarını ilgilendiren endüstrilerde ileri teknoloji malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Bununla beraber çok katmanlı üretildiklerinde hacim özelliklerinden tamamen farklı bir şekilde, yeni malzemeler gibi davrandıklarından elektronik devre elemanları olarak kullanılabilirler.

### 1.2. Yarıiletken Filmlerin Sınıflandırılması

Yarıiletken filmler, elde ediliş metotlarına ve kullanılan materyallere göre genel olarak üç grupta toplanmaktadırlar. Bu gruplar;

1. Homoepitaksiyel filmler; tek kristal film üzerine aynı materyalden tekrar büyütme ile oluşturulur (Örneğin, Si üzerine Si oluşturulacak şekilde).
2. Heteroepitaksiyel filmler; farklı materyallerden yapılmış tek kristal filmlerin üst üste büyütülmesidir. (Örneğin, GaAs üzerine GaAlAs, GaPAs gibi bileşikler ile oluşturulan filmler)
3. Polikristal filmler; genellikle amorf alttaşlar (cam, NaCl gibi) üzerine oluşturulan filmlerde elde edilir (Rudden ve Wilson, 1980).

Kalınlıkları 1  $\mu\text{m}$ ' den daha az olan filmlere ince film adı verilmektedir. Yaklaşık 1  $\mu\text{m}$  kalınlığındaki bir yarıiletken ince filmin 1  $\text{cm}^2$  sinde yaklaşık  $10^{18}$  atom bulunup, kütlesi yaklaşık 1  $\mu\text{kg}$  dır. 1  $\text{cm}^2$  ye düşen atom sayısı oldukça fazla olduğundan safsızlık atomlarını kontrol etmek oldukça güç bir işlemdir (Rudden ve Wilson, 1980).

Homoepitaksiyel ve Heteroepitaksiyel filmler ileri teknolojinin kullanımı ile elde edilen maliyeti yüksek filmlerdir. Bilimsel çalışmalarda bu yüzden daha düşük maliyetle ve pratik olarak elde edilen polikristal filmler tercih edilmektedir. Polikristal filmler optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle güneş pili, yarıiletken dedektör, gaz sensörleri gibi birçok uygulama alanı olan basit ve farklı metotlarla elde edilen yarıiletken materyallerdir.

### 1.3. Yarıiletken Filmlerin Teknolojideki Önemi

Optoelektronik aletlerde geniş bant aralıklı yarıiletkenler araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Çünkü bu alandaki birçok gelişme küçük bileşenlere sahip ve çok işlevli değişik görevler yüklenecek yarıiletkenlerin üretimine bağlıdır. Daha küçük bileşenler, aygıtların kütlece daha hafif olması, daha az yer kaplaması, bunların yanında yüksek hesaplama gücü sağlayabilmesi anlamına gelmektedir.

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

Yarıiletken filmlerin teknolojik alandaki önemli uygulamalarından birisi fotovoltaik güneş pilleridir. 1956 yılında uzaya gönderilen Vanguard-I uydusunun enerji ihtiyacı fotovoltaik tek kristal silisyum güneş pilleri ile sağlanmıştır. Daha sonraki uzay çalışmalarında başka yarıiletken güneş pillerinin kullanılması düşünülmüştür. Bu durum yeni yarıiletken materyallerin araştırılmasına yol açmıştır. Uygulamada yarıiletken materyallerin ne kadar önemli olduğu ortaya çıkmıştır. Bugün yarıiletkenlerin kullanılmadığı hemen hemen hiçbir elektronik cihaz yoktur. Bu aygıtlarda Si, Ge, GeAs gibi tek kristallerin yanı sıra CdS, CdTe, CdSe, Cu<sub>2</sub>S, InP, GaP, AgInS<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub> ve Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S gibi polikristal yarıiletken tabakalar da yaygın olarak kullanılmaktadır ( Oral, 1979; Köse, 1993). Polikristal filmler büyük yüzeyli metal, cam, seramik, grafit gibi alttaşlar üzerine büyütülebilen, elektrik ve optik özelliklerinden dolayı güneş pili, yarıiletken foto-dedektörler gibi birçok uygulama alanı olan, basit ve değişik metotlarla elde edilebilen malzemelerdir (Sze, 1981).

#### 1.4. Geçirgen İletken Oksit Filmler

Son yıllarda Zn, In, Sn ve Cd oksit filmleri birçok araştırmacının ilgi odağı olmaya başlamıştır. Bunun ana nedeni, bu filmlerin fotovoltaik güneş pilleri, gaz sensörleri, saydam elektrotlar ve diğer optoelektronik aygıtlar gibi önemli potansiyel uygulamalarının bulunmasıdır (Carballeda-Galicia ve ark., 2000). SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO ve CdO'in ince filmleri geçirgen iletken oksit olarak modern optoelektronik ve fotovoltaik cihazlarda umut vaatmektedir (Ferro ve ark., 2000).

TCO (Transparent Conducting Oxides = Geçirgen İletken Oksit) filmler doğalarında bulunan mükemmel elektriksel iletkenlik ve optik geçirgenlik karakteristikleri ile dikkat çekerler. SnO<sub>2</sub>, ZnO ve ITO (indiyum kalay oksit) bu uygulamalar için yaygın olarak kullanılmaktadır. Farklı uygulamalar için seçilecek TCO malzemesi değişebilir. Örneğin; güneş pillerinde TCO filmler güneş spektrumunda yüksek derecede geçirgen, düşük elektriksel dirence sahip, H-plazması altında kararlı ve özellikle a-Si güneş pilleri için uygun yapıya sahip olmalıdır. Cam altta üzerine kaplanmış TCO'lerin fonksiyonu pencere tabakasına kontak olabilecek geçirgen iletken bir davranış sergilemektir (Durose ve ark., 1999). Diğer uygulamalar için ek kriterler de önem kazanabilir. Bunlar, fiziksel, kimyasal ve ısıl dayanıklılık, iş fonksiyonu, homojenlik ve maliyet gibi etkenler olabilir (Zhao ve ark., 2002).

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

TCO filmler mimari pencereler, düz panel göstergeler, ince film fotovoltaikler, sık pencereler ve polimer bazlı elektronik gibi birçok uygulamada kullanım alanı bulurlar. Bu uygulamaların bazıları çok büyük pazar payına



sahiptir ve bu durum da TCO filmlerin büyük bir ticari önemini gösterir. SnO<sub>2</sub>, CdO ve Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> gibi yarıiletken TCO filmler yüksek kalitedeki elektrik ve optik özellikleri açısından büyük teknolojik ilgi görmüşlerdir. Cam üzerine kaplanmış iletken SnO<sub>2</sub> filmleri dayanıklılıkları nedeni ile düşük yayınlı cam pencerelerde enerji korunumu için ve ince film güneş pillerinde yoğun olarak kullanılırlar (Li ve ark., 2001).

Bazı TCO filmlere ait yasak enerji aralıkları ve iletkenlik türleri Çizelge 1.1’de verilmiştir.

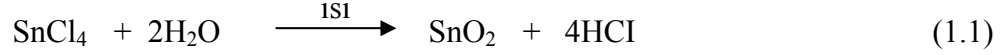
**Çizelge 1.1.** Bazı TCO filmlere ait yasak enerji aralıkları ve iletkenlik türleri

Materyal	İletkenlik Tipi	E <sub>g</sub> (eV)
ZnO	n	3,37
CdO	n	2,50
SnO <sub>2</sub>	n	3,40-4,00
CuO	p	1,70-2,10
CuO <sub>2</sub>	p	2,10-2,60
Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	n	2,60
TiO <sub>2</sub>	n	3,20
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n	3,75

### 1.5. SnO<sub>2</sub> Filmlerinin Özellikleri

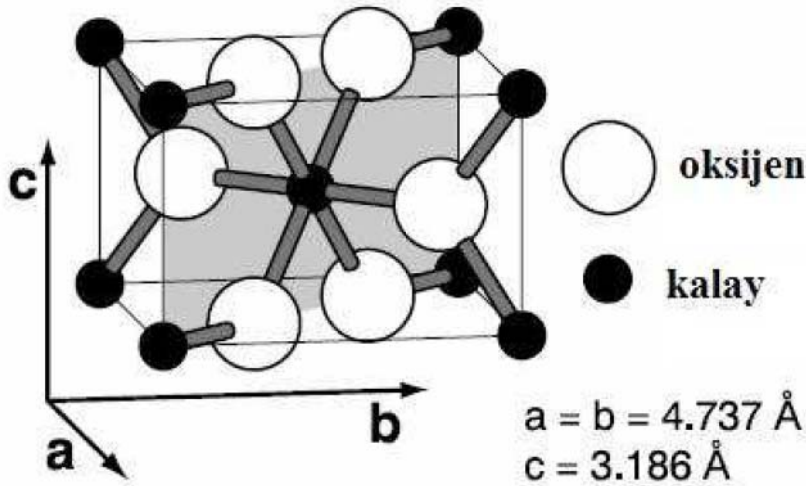
Kalay (Sn) insanoğlunun bildiği en eski metallere biridir. Kalay yumuşaktır ve dolayısıyla tel ve levha haline kolayca getirilebilir. Atom numarası 50, atom ağırlığı 118,70g/mol olan IV. grup bir elementtir. Kalayın doğada bulunan 10 adet kararlı ve 21 adet yapay ve radyoaktif izotopu vardır. 13,2 °C’nin altında α, üzerinde β fazında olmak üzere iki allotropu vardır. α-Sn, gri kalay olarak bilinir ve kübik yapıya sahiptir. Gri kalay çok az kullanıma sahiptir. β-Sn beyaz kalay olarak bilinir, tetragonal yapıdadır.

Oksijen, kalayla SnO<sub>2</sub> yapısını oluşturarak, bir alttaş üzerinde çok ince bir geçirgen tabaka şeklinde oluşturulabilir. SnO<sub>2</sub> aşağıdaki kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi ile kolay bir şekilde elde edilebilir.



SnO<sub>2</sub> filmleri IV-VI grup bileşiği olup, oda sıcaklığında geniş bir yasak enerji aralığına ( $E_g \sim 3,4-4$  eV) sahip doğrudan optik bant geçişli bir yarıiletken malzemedir (Madelung, 1996; Briand ve ark., 1998; Lin ve Wu, 1996; Amanullah ve ark., 1998).

Tetragonal rutil yapıda olan kalay oksit kafes yapısı 2 kalay 4 oksijen atomu içermektedir. Kalay atomu düzgün oktahedranların köşelerindeki 6 oksijen atomunun merkezindedir. Her oksijen atomu eşkenar üçgenin köşelerindeki 3 kalay atomu tarafından çevrelenmiştir (Mol, 2003). O-O mesafesi 4,6646 Å ve O-Sn mesafesi 3,7662 Å dur. Örgü (lattice) parametreleri  $a = b = 4,737$  Å ve  $c = 3,186$  Å dur. Şekil 1.1'de kalay oksitin kafes yapısı gösterilmiştir (Sinner, 2000).



Şekil 1.1. Kalay oksitin kafes yapısı (Sinner, 2000).

SnO<sub>2</sub>, n-tipi iletkenlik özelliğine sahip bir yarıiletkendir. Bu n-tipi özelliğinin kaynağı yapısında mevcut olan oksijen boşluklarının donör tipi davranış sergilemesidir.

SnO<sub>2</sub>, geniş bant aralığına sahip olan n-tipi bir yarıiletken olmasının yanısıra birçok faydalı özelliği de bir arada bulundurur. Yüksek optik geçirgenlik, düşük elektriksel direnci, kızılötesi ışınlar için yüksek yansıtıcılık, yüksek mekanik sertlik ve iyi çevresel kararlılık en belirgin özelliklerindedir (Mol, 2003).

SnO<sub>2</sub>, yüksek optik geçirgenliği ve elektrik iletkenliğinden dolayı bilim ve teknolojiye geniş bir uygulama alanı bulmuştur. SnO<sub>2</sub> gaz sensörleri, sıcaklık reflektörleri, düz panel görüntü araçları, fotovoltaik hücreler, boya bazlı güneş hücreleri ve ince film transistörleri gibi çeşitli teknolojik uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır (Sharma ve ark., 2001; Mwamburi ve ark., 2000; Laverty ve ark., 2001; Yin ve ark., 2000; Ferrere ve ark., 1997). SnO<sub>2</sub> normal şartlarda yalıtkan gibi davranırken, ince film olarak yarıiletken özelliği göstermektedir.

SnO<sub>2</sub> filmleri genellikle düşük konsantrasyonlu toksik gazların belirlenmesinde gaz sensörü olarak kullanılır. Uçak pencerelerinde kullanılmasının nedeni ise, pencerenin üzerine uygulanan ince SnO<sub>2</sub> filminin, buharı veya buzu uzaklaştırmasıdır (Mol, 2003).

SnO<sub>2</sub> filmleri, 10<sup>-2</sup>-10<sup>-4</sup>Ω.cm mertebesinde düşük elektriksel özdirenç, görünür bölgede %70-85 civarında optiksel geçirgenliğe, yüksek kimyasal, termal ve mekanik kararlılığa sahiptirler ( Racheva ve Critclow, 1997; Laurent ve ark., 1997; Terrier ve ark., 1997; Rajpure ve ark., 1997; Zhou ve ark., 2001).

SnO<sub>2</sub> filmlerinin yapısal, fiziksel ve kimyasal özellikleri; kullanılan tekniğe, deneysel parametrelere ve hava, oksijen, argon, vakum, hidrojen gibi çeşitli ortamlarda tavlamaya bağlı olarak değişir (Park ve Mackenzie, 1995).

SnO<sub>2</sub> filmlerinin hazırlanmasında kullanılan farklı teknikler de değişik optik ve elektriksel özelliklere sahip tabakalara yol açar ki bunlar, kalay oksit filmlerde donör vazifesi gören oksijen boşluklarının kritik etkisine sebep olur. Özellikle fiziksel teknikler kullanılarak elde edilen SnO<sub>2</sub> filmlerinde özdirenç genellikle 6.6x10<sup>-3</sup> – 2.5x10<sup>-3</sup> Ω.cm arasında değişmektedir (Stjerna ve ark., 1994). Bunun yanında kimyasal püskürtme gibi kimyasal teknikler, güçlü stokiometrik olmayan SnO<sub>2</sub> filmlerinin oluşmasına neden olur. Bu durumdan yararlanarak, nispeten daha düşük dirençli filmler elde edilebilir (Patil ve ark., 2003).

Farklı elementlerin katkılanması ile SnO<sub>2</sub> filmlerinin özdirençlerinin düştüğü ve optiksel geçirgenliklerinin arttığı bilinmektedir (Zhou ve ark., 2001; Lin ve Wu, 1996). İstenilen özellikte daha kaliteli filmler elde etmek için SnO<sub>2</sub>'e flor (F), antimon (Sb) ve indiyum (In) gibi farklı elementler katkılanabilmektedir

(Terrier ve ark., 1997; Lin ve Wu, 1996; Thangaraju, 2002). Katkısız SnO<sub>2</sub> filmlerinin özdirenci  $2.8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  ve geçirgenliği %70-75 iken, F katkılı SnO<sub>2</sub> filmlerinin özdirenci  $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  ve geçirgenliği %85, Sb katkılanarak  $10^{-3} - 10^{-4}$  mertebesinde düşük özdirence sahip ve geçirgenliği %80-85 civarında olan filmler elde edilmiştir (Zhou ve ark., 2001).

Ulaşılabilir literatürde SnO<sub>2</sub> filmlerinin sol jel spin kaplama metodu kullanılarak döndürme hızı ve molaritenin optik ve yapısal özelliklere etkisini inceleyen bir çalışmaya rastlanamamıştır. Farklı tekniklerle yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir:

Kimyasal püskürtme tekniği ile 250-400 °C alttaş sıcaklığında SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O + etanol çözeltisi kullanılarak SnO<sub>2</sub> ince filmleri oluşturulmuştur. Bu filmlerin bazı elektriksel ve optiksel özellikleri incelenmiştir (Chambouleyron ve Saucedo, 1979).

Püskürtme metodu kullanılarak direnci  $9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 'ye sahip olan Sb katkılı SnO<sub>2</sub> filmleri hazırlanmıştır. Yapısal, elektrik ve optik özellikleri Sb konsantrasyonuna, film kalınlığına ve depozisyon sıcaklığına bağlı olarak incelenmiştir (Mulla ve ark., 1986).

Başka bir çalışmada, püskürtme metodu kullanılarak hazırlanmış Sb katkılı SnO<sub>2</sub> filmlerinin, film karakteristiklerindeki parametrik değişimlerin etkileri ve bunun büyüme oranı üzerindeki etkileri çalışılmıştır. Elde edilen filmlerin yüzey morfolojisi, Hall etkisi, elektriksel iletkenliği, görünür bölgedeki optik geçirgenliği ve yasak enerji aralıkları incelenmiştir. En iyi karakteristik özelliklere sahip filmleri elde etmek için gereken deney koşulları başarılı bir şekilde belirlenmiştir. Yüksek optik geçirgenliğe (> 85 % , 450-800 nm arasında), düşük özdirence ( $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ) ve yasak enerji aralığına ( $E_g=3,82 \text{ eV}$ ) sahip filmler 430 °C alttaş sıcaklığında elde edilmiştir (Unaogu ve Okeke, 1990).

Küresel SnO<sub>2</sub> tanecikleri SnCl<sub>4</sub>'ün sulu çözeltisi kullanılarak ultrasonik püskürtme metodu ile hazırlanmıştır. Kaynak çözeltideki yoğunluk değişimine rağmen parçacık büyüklüğünün, ortalama çap değeriyle normalizasyonu sonucu bulunan değerler hemen hemen aynıdır. SnO<sub>2</sub> parçacıklarının ortalama çapları kaynak çözeltinin yoğunluğuyla orantılı olarak 0,2-0,8 µm aralığında değişmiştir. Her bir küresel parçacık birçok parçacıktan oluşmuş ve katı mikro gözenekli bir yapı göstermiştir (Lee ve Park, 1992).

Yoon ve Song'un yaptığı bir çalışmada, püskürtme metodu kullanılarak hazırlanmış F katkılı SnO<sub>2</sub> filmlerinin özellikleri incelenmiştir. Alttaş sıcaklığının ve çözeltilerin kimyasal bileşiminin, depolama oranını ve SnO<sub>2</sub>: F filminin özelliğini büyük oranda etkilediği bulunmuştur. En iyi depolama koşulları altında kalınlığı yaklaşık 0,6 µm olan film için özdirenç yaklaşık  $4,3 \times 10^{-14} \Omega \text{cm}$  ve optik geçirgenlik yaklaşık %79 olarak gözlenmiştir. X-ışınları difraksiyonu ölçümleri sonucunda elde edilen filmlerin tetragonal yapıda kristallendiği ve (200) yönünde yönelime sahip olduğu görülmüştür. Alttaş sıcaklığı 450 °C'nin üzerinde iken yüzey yapısının küresel şekilden piramit şekline dönüştüğü elektron mikroskopuyla gözlenmiştir. Benzer bir yüzey yapısı değişikliği çözeltideki CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O mol oranının 0,1 den küçük olduğu durumda da gözlenmiştir (Yoon ve Song, 1992).

Shanthi ve ark. yaptığı bir çalışmada, flor katkısının püskürtme metodu ile elde edilen SnO<sub>2</sub> filmlerinin yapısal, elektrik ve optik özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada, alkali-free corning borosilikat cam üzerine püskürtme metodu ile 375-450 °C sıcaklık aralığında, F katkılı SnO<sub>2</sub> filmleri elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin yapısal, elektrik ve optik özellikleri sıcaklığın ve püskürtme çözeltisindeki katkı bileşiminin bir fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Hemen hemen tüm durumlarda filmler (100) yönünde kristallenmiştir. Filmlerin görünür bölgedeki geçirgenliği ve elektriksel direnci F konsantrasyonunun artışı ile ters orantılı olarak azalmıştır (Shanthi ve ark., 1998).

Patil ve ark. püskürtme metodu ile katkısız SnO<sub>2</sub> ince filmlerini amorf cam alttaşlar üzerine oluşturulmuşlardır. Filmler 300–500 °C aralığında değişik alttaş sıcaklıklarında 50 °C aralıklarla oluşturulmuştur. Alttaş sıcaklığının yapısal, elektrik ve optik özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. X-ışını kırınım desenlerinden tüm filmlerin (100) düzlemi boyunca tercihli yönelim gösterdiği ve filmlerin polikristal yapıda olduğu gözlenmiştir. Elde edilen filmlerin yasak enerji aralıklarının 3,36eV ile 3,87 eV arasında değiştiği gözlenmiştir. 630 nm'deki optik geçirgenlik alttaş sıcaklığının artışıyla % 85 ile % 73 arasında değişmiştir (P.S.Patil ve ark., 2003).

G.Korotcenhov ve ark. yaptığı bir çalışmada, Si alttaş üzerine püskürtme metodu ile elde edilen SnO<sub>2</sub> filmlerinin özellikleri incelenmiştir. Bu filmlerin 350-535 °C püskürtme sıcaklığında kristalografik yönelimlerin değişimi incelenmiştir. Örnekler XRD, SEM ve MRTEM ile karakterize edilmiştir. Değişik

püskürtme sıcaklıklarında elde edilen SnO<sub>2</sub> nanokristallerinin bazı kristalografik modelleri, MRTEM mikrogramların dijital görüntü işleme yoluyla yapılması amaçlanmıştır. Bu modeller bilgisayar görüntü simülasyonu ile karşılaştırılmış ve deneysel görüntülerle test edilmiştir (Korotcenhov ve ark., 2005).

Rozati püskürtme metodu ile cam alttaş üzerine katkısız SnO<sub>2</sub> filmlerini elde etmiş ve bu filmlerin yapısal özelliklerine alttaş sıcaklığının etkisini incelemiştir. Bu filmlerin 250-575°C püskürtme sıcaklığında kristalografik yönelimlerinin değiştiği gözlenmiştir. (Rozati, 2006).

Giraldi ve ark. Si alttaş üzerine SnO<sub>2</sub> filmlerini elde etmiş, optik ve yapısal özellikleri üzerine Sb katkısının etkisini incelemiştir (Giraldi ve ark., 2006).

El-Maghraby ve ark. spin kaplama metodu ile elde edilen TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> nanoyapıdaki filmlerin yapısal özelliklerine tavlama sıcaklığı ve katkı oranının etkisini incelemiştir (El-Maghraby ve ark., 2008).

Çağlar ve ark. püskürtme metodu ile farklı püskürtme zamanlarında (dolayısıyla farklı kalınlıklarda) SnO<sub>2</sub> filmlerini elde etmişlerdir. Bu çalışmada, filmlerin X-ışınları kırınım desenlerini kullanarak, elde edilen filmlerin hemen hemen amorf yapıda olduklarını bulmuşlardır. Filmlerin kalınlığı arttıkça geçirgenliklerinin azaldığı, yasak enerji aralıklarının ise düştüğünü rapor etmişlerdir (Çağlar ve ark., 2007).

Çağlar ve ark. SnO<sub>2</sub> filmini sol jel spin kaplama metodu ile p-Si alttaş üzerine elde etmişlerdir. Elde edilen SnO<sub>2</sub> filminin yasak enerji aralığını 3,58 eV olarak bulmuşlardır. Ayrıca oluşturulan SnO<sub>2</sub> / p-Si diyotunun akım-voltaj ve kapasitans-voltaj karakteristiklerini de rapor etmişlerdir (Çağlar ve ark., 2009).

## 1.6. Amaç

Bu çalışmamızdaki amacımız, sol jel spin kaplama metodu kullanarak SnO<sub>2</sub> filmlerini elde etmek, döndürme hızı ve çözelti molaritesine bağlı olarak bu filmlerin kristal yapılarının, oda sıcaklığındaki yasak enerji aralığı ve optik sabitlerinin değişimini incelemektir.

## 2. YARIİLETKENLER

### 2.1. Giriş

Yarıiletkenlerin tarihi Edmond Becquerel ve Faraday'a kadar uzanır. 1839'da Edmond Becquerel, aynı elektrolit içine batırılmış iki elektrottan biri üzerine ışık düşürüldüğü zaman elektrotlar arasında bir potansiyel farkın meydana geldiğini gözlemiştir. 1883 yılında, Faraday gümüş sülfatın direncinin sıcaklık ile değişim katsayısının negatif olduğunu keşfetmiştir. 1923'de Schottky, kuru redresörlerin teorisini yayınlamış ve bu teori yarıiletkenlerin teorik incelenmesinde ilk adım olmuştur (Oral,1979).

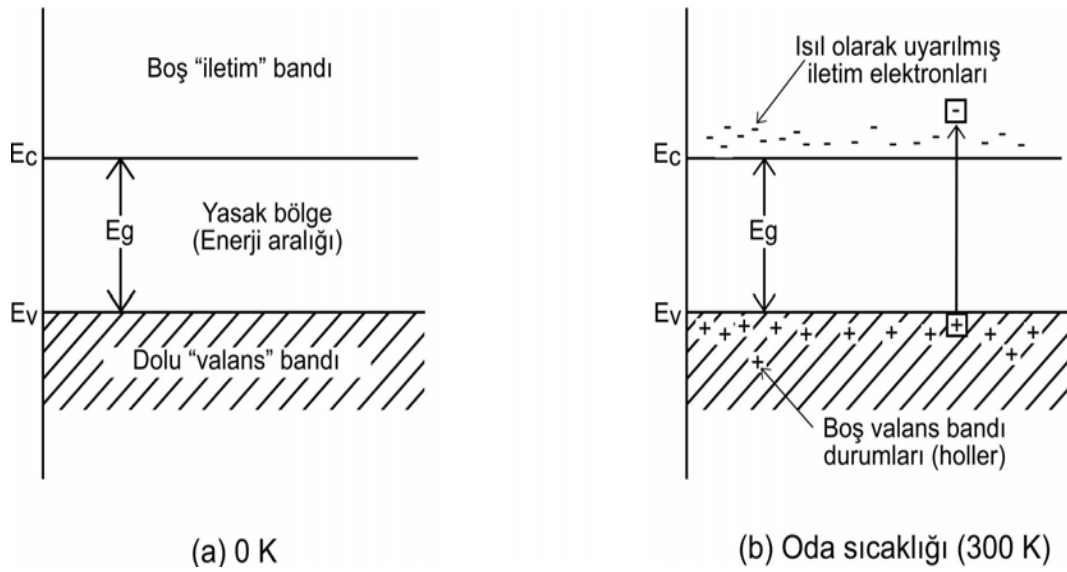
Yarıiletkenler, fiziksel özellikleri bakımından, iletkenlerden yalıtkanlara kadar uzanan bölgeyi kapsayan geniş bir bölgede bulunan ve çok çeşitli uygulama alanlarına sahip materyallerdir. Yarıiletkenlerle 1920'li yıllardan beri çalışılmakta olmasına karşın, 1940'larda transistörün icat edilmesiyle yarıiletkenler hayata girmiştir. Bu icat ve buna bağlı gelişen cihazlar nedeniyle yarıiletkenler, katıhal fiziğinde en çok çalışılan bir konu olmuştur.

Yarıiletkenler  $T=0K$ 'de yalıtandır. Fakat yasak enerji aralıkları öyle bir değere sahiptir ki, ısı uyarılmayla erime noktalarının altındaki sıcaklıklarda elektriksel iletkenlik gösterirler. Bu tür materyaller yarıiletkenler olarak bilinir. Yarıiletken ve yalıtkan arasında kesin bir ayırım yoktur. Ancak yarıiletkenlerin en önemli özelliği yasak enerji aralıklarının  $4 eV$ 'tan daha az olmasıdır (Ashcroft ve Mermin, 1976).

Katı cisimler elektriksel özelliklerine (özdirencine) göre üç gruba ayrılırlar: İletkenler (en iyi iletkenlerden gümüşün öz direnci  $\rho=1,6 \times 10^{-6}$  ohm.cm), yarıiletkenler (öz direnci  $\rho=10^{-2}-10^9$  ohm.cm) ve yalıtkanlar (en iyi yalıtkanlardan kehribarın öz direnci  $\rho=10^{19}-10^{22}$  ohm.cm) şeklindedir (Caferov, 1998; Kittel 1996). Ancak öz direncin değeri yarıiletkenleri tanımlamak için yeterli değildir. Saf halde yarıiletkenler mutlak sıcaklıkta ( $T=0K$ ) yalıtkan gibi davranır. Aksine saf olmayan birçok yarıiletken, bazı metalik iletkenler kadar iletkenlik özelliğine sahip olabilir. Sıcaklık yükseldiği zaman öz direncin küçülmesi yarıiletkenleri metallere ayıran önemli bir özelliktir (Oral, 1979).

## 2.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Bant Yapısı

Bir yarıiletkenin enerji bant yapısı, Şekil 2.1’de görüldüğü gibi mutlak sıfır sıcaklıkta, tamamen dolu elektronik durumlardan oluşan bir valans bandı, tamamen boş bir iletim bandı ve bu iki bant arasında dar bir yasak enerji aralığı şeklindedir. Yarıiletken, mutlak sıfır sıcaklığında kısmen dolu bir iletim bandı bulunmadığı için mükemmel bir yalıtkandır. Bununla birlikte, daha yüksek sıcaklıklarda, valans bandından birkaç elektron yeterli ısı enerjisi elde ederek yasak bant üzerinden uyarılıp daha önce boş olan iletim bandında bir iletim elektronu olabilir. Geride kalan valans bandındaki hol adı verilen pozitif yüklü boş durumlar da iletkenliğe katkıda bulunurlar. Artan sıcaklıkla iletme katkıda bulunan elektronların ve hollerin sayısının artacağı açıktır. Bundan dolayı elektriksel iletkenlik sıcaklıkla artmış olur (McKelvey, 1966).



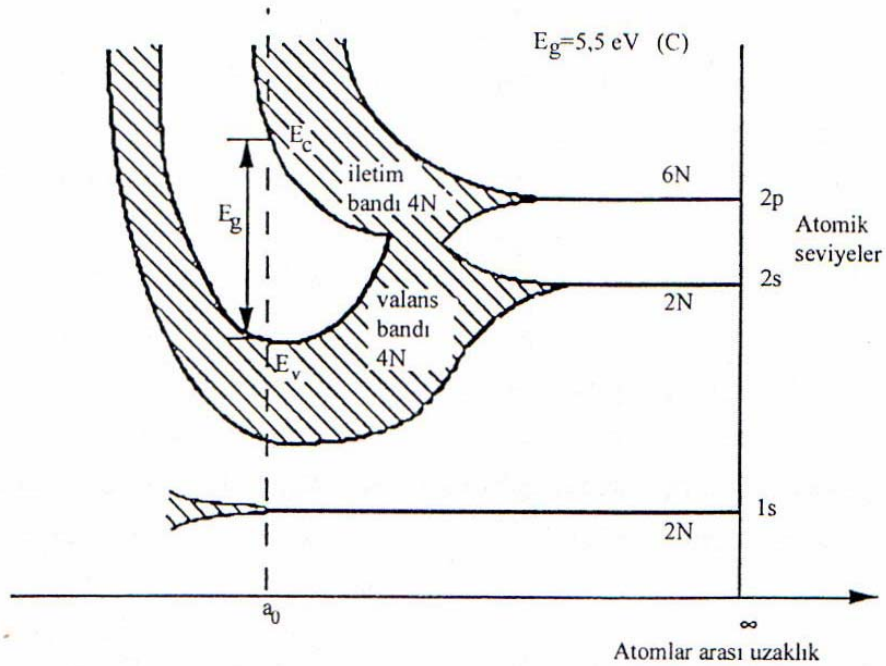
**Şekil. 2.1.** Saf bir yarıiletkenin (a) mutlak sıcaklıkta, (b) oda sıcaklığında iletim ve valans bantları ve ısıl olarak uyarılmış elektron ve holler (McKelvey, 1966).

Yarıiletkenlerin bant yapısını daha iyi anlamak için, benzer atomlar katı bir kristali oluşturacak şekilde bir araya getirildiklerinde, bu atomların elektronik seviyelerinin nasıl davranacağını bilmek gerekir. Periyodik şekilde dizilmiş  $N$  atomdan oluşan bir kristali ele alırsak, atomlar birbirinden ayrı iken aralarında bir etkileşme olmayacağı ve bu sistemin izinli durumlarının uzayda  $N$  kez tekrar edilen tek bir atomun durumları gibi olacağı söylenebilir. İki benzer atom



birbirlerine yaklaşırken bunların elektronlarının dalga fonksiyonları üst üste gelmeye başlar. Pauli'nin dışarlama ilkesini sağlamak için, tüm spin-çiftlenimli elektronların durumları izole atomdaki değerlerinden biraz farklı enerjiler elde ederler. Böylece eğer  $N$  atom bir etkileşim menziline bir araya gelirse, aynı orbitalin  $2N$  elektronu  $2N$  farklı durumu işgal edebilir. Bunlar izole atomdaki gibi ayrı bir seviye yerine, durumların bir bandını oluşturur (Pankove, 1971).

Bir atomda elektronlar kuantum koşullarına uygun kesikli seviyelerde ve bu seviyelerde de Pauli ilkesine uygun olarak dizilirler. Örneğin karbon atomu için elektron konfigürasyonu  $1s^2 2s^2 2p^2$  şeklindedir. En dış yörüngede 2 tanesi  $s$  seviyesinde, 2 tanesi de  $p$  seviyesinde 4 elektronu bulunmaktadır. Serbest haldeki atomlar kristal yapıyı oluştururlarken karşılıklı bağlanma kuvvetleri etkili hale gelir. Bu durumda enerji düzeyleri yarılmalara uğrayarak enerji bantlarını oluştururlar. Bu enerji düzeyleri arasındaki fark çok küçük olduğu için ( $\sim 10^{-19}$  eV) sürekli bir bant gibi değerlendirilebilir. Örnek olarak karbon atomunun atomlar arası mesafeye karşılık bant yapısı Şekil 2.2'de gösterilmiştir (McKelvey, 1966).



**Şekil 2.2.** Atomlar arası uzaklığın fonksiyonu olarak karbonun enerji-bant diyagramı (McKelvey, 1966)

Kristalde bulunan elektronlar bu enerji bantlarında hareket edebilirler. Kristalin örgü noktalarında bulunan atomların sahip oldukları potansiyel alanları,

serbest elektronların ya da hollerin hareketini belirler. Eğer kristal yapıda herhangi bir düzensizlik mevcutsa elektronlar ya da hollerin hareketi bundan etkilenecektir. Kristal içerisinde meydana gelen bu düzensizliklere kristal kusurları denir. Kristal kusurları yarıiletkenin elektriksel özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir (Tyagi ve ark., 1991).

Elektronların dalga fonksiyonlarının kuvvetli etkileşmeleri sonucu olarak dış yörüngelere ait enerji bantları iç yörüngelerdeki enerji bantlarından daha geniştir. Çünkü iç yörüngelerdeki elektronlar komşu atomlardan daha az etkilenmektedirler. Yarılmadan sonra dış bantlar üst üste binebilir. Genellikle dış bantlarda kuantum durumları ya boş ya da kısmen doludur. Bantlar oluşuktan sonra bantlar arasında elektron geçişleri, Pauli dışarlama ilkesine göre başlar ve istatistiksel denge kuruluncaya kadar devam eder. Böylece alt bantlar üst banttaki elektronlarla doldurulur. Dolu banda “valans bandı” adı verilir. Üstteki boş banda ise “iletim bandı” adı verilir. İletim bandı ile valans bandı arasındaki enerji aralığı, yasak enerji aralığı ( $E_g$ ) adını alır. Elektronlar iletim bandı ile valans bandı arasında bulunamazlar (McKelvey, 1966).

Kristal katıların bant yapısı, kristal içinde bulunan serbest bir elektronun veya serbest bir holün davranışı hakkında bilgi vermektedir. Böylece bir katının bant yapısının bilinmesiyle, o katının elektrik ve optik özellikleri hakkında daha fazla bilgi elde edilebilir (Sze, 1981).

**Çizelge 2.1.** Bazı yarıiletken bileşiklerin yasak enerji aralığı değerleri ( $T=300^0K$ ).

Materyal	Kimyasal Sembolü	Yasak enerji aralığı (eV)
Silisyum	Si	1,1
Germanyum	Ge	0,7
Galyum Arsenik	GaAs	1,34
İndiyum Antimon	InSb	0,18
Kadmiyum Sülfür	CdS	2,45

Tercih söz konusu olduğunda yarıiletken materyaller için genellikle yasak enerji aralığı büyük olanlar tercih edilir. Bu tür yarıiletkenlerde sıcaklık ile iletim bandına geçen elektronların sayısı az olduğundan, yarıiletken aygıtın karakteristiklerinde ciddi bir değişiklik olmaz. Bunun içindir ki Si kristaller,

hazırlaması daha kolay ve maliyeti ucuz olan Ge kristallerine göre tercih edilirler (Oral, 1979).

### 2.3. Fermi-Dirac Dağılım Fonksiyonu

Yarıiletkenlerde serbest taşıyıcıların yani elektron ve hollerin yoğunluğu sıcaklığa bağlıdır. Serbest taşıyıcıların yoğunluğunu belirlemek için basit istatistiksel sonuçlardan yararlanır. Bir katı içinde, sistem  $T$  sıcaklığında olduğunda elektronun  $E$  enerji seviyesini işgal etme olasılığı Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu  $f(E)$

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{(E-E_F)}{k_B T}} + 1} \quad (2.1)$$

ile verilir.

Burada  $E_F$ , Fermi enerji seviyesi,  $k_B$  Boltzman sabiti ve  $T$  mutlak sıcaklıktır.  $f(E)$  fonksiyonunun  $E$  enerjisine göre değişimi Şekil 2.3'te görülmektedir. Bu fonksiyonun enerjiye göre değişimi sıcaklığa bağlı olarak incelenirse;

1)  $T = 0$  K'de

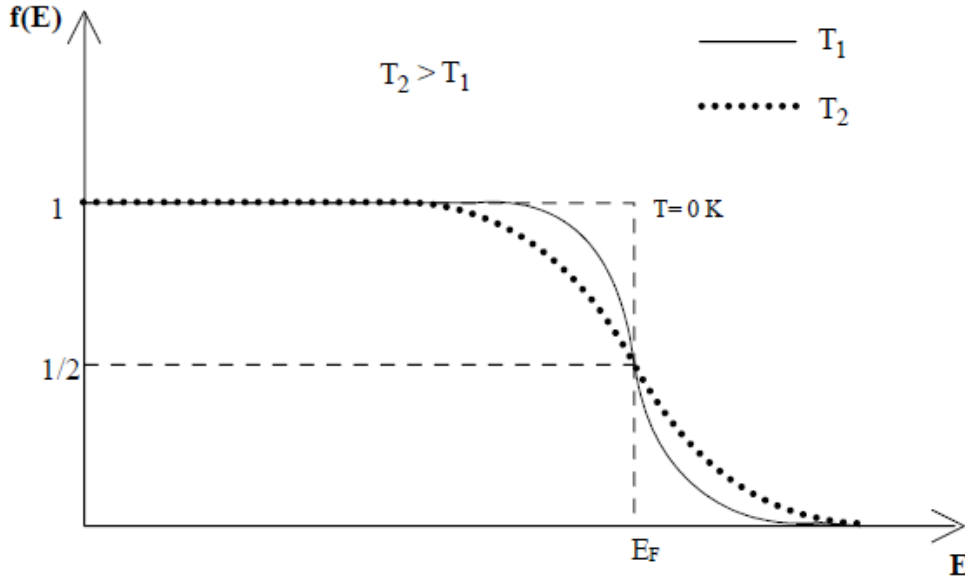
a)  $E < E_F$  için,  $f(E)$  fonksiyonu  $f(E) = \frac{1}{\frac{1}{e^0} + 1}$  olur. Buradan  $f(E) = 1$  bulunur.

b)  $E > E_F$  için  $f(E) = \frac{1}{e^{\frac{(E-E_F)}{0}} + 1} = \frac{1}{e^{\infty} + 1} = \frac{1}{\infty} = 0$  bulunur

Yani, 0 K'de Fermi enerjisinin altında bulunan bütün durumlar dolu iken, Fermi enerjisinden daha büyük enerjili bütün durumlar boştur.

2)  $T > 0$  K ve  $E = E_F$  durumunda ise,

$f(E)$  fonksiyonu  $f(E) = \frac{1}{e^0 + 1}$  olur. Buradan  $f(E) = 1/2$  sonucu bulunur. Yani, Fermi enerji seviyesinin işgal edilme olasılığı  $1/2$ 'ye eşittir.



Şekil 2.3 Fermi-dirac dağılım fonksiyonu (Streetman, 1980).

3)  $T \gg 0$  K ve  $E - E_F \gg k_B T$  durumunda ise,

$f(E)$  fonksiyonu,  $f(E) = e^{-\frac{E - E_F}{k_B T}}$  dönüşür. Bu denklem klasik Maxwell-Boltzman dağılım fonksiyonudur ya da Fermi-Dirac dağılımı fonksiyonuna Boltzman yaklaşımıdır. Yarıiletkenlerde iletim bandındaki elektronlar ve valans bandındaki holler için bu dağılım fonksiyonu kullanılır. Ayrıca bu değerlendirmelerden şu sonuç çıkarılabilir; yarıiletkenlerde enerjisi  $E_F$  civarında olan ya da  $E_F$ 'den büyük olan elektron veya holler iletkenliğe katkıda bulunurlar. Dolayısıyla sıcaklıktaki artışla birlikte yüksek enerjili durumların işgal edilme olasılığı artmaktadır. Çünkü sıcaklık artışı sistemin tüm enerjisini arttırmaktadır.

#### 2.4. Taşıyıcı Yoğunluğu

Yarıiletkenlerde ısı uyarılma ile valans bant elektronlarından bir kısmı, yarıiletkenin yasak enerji aralığını aşarak, iletim bandına geçerler ve bu elektronlar geride hol adı verilen boşluklar bırakırlar. Pozitif yüklü kabul edilen bu holler, boş kuantum durumları meydana getirirler. Valans bandındaki bu boş kuantum durumları, bu banttaki başka elektronlar tarafından doldurulur ve bu elektronlarda geldikleri yerde yeni holler oluştururlar. Böylece elektronlarla holler yer değiştirmiş olurlar. Bir başka deyişle pozitif yüklü holler, valans bandın içinde hareket etmiş olurlar. Bu durum devam ettiği sürece, yarıiletkenlerde, valans

bandında holler, iletim bandında elektronlar elektriksel iletme katkıda bulunurlar. Yarıiletkenlerde holler ve elektronlar taşıyıcı olarak isimlendirilir. Taşıyıcıların yoğunluğu elektriksel iletkenliği belirlediği için çok önemli bir parametredir. Bu nedenle yarıiletkenin elektriksel özelliklerini belirlemek için, iletim bandındaki elektron ve valans bandındaki hollerin yoğunluklarının hesaplanması gereklidir.

#### 2.4.1. İletim bandındaki elektron yoğunluğu

E enerji seviyesinde E+dE enerji aralığındaki durumların yoğunluğu  $g_c(E)$  dE'ye eşittir. Burada  $g_c(E)$ , iletim bandındaki elektron durum yoğunluğudur. Bu durumların her birindeki elektronların bulunma olasılığı  $f_e(E)$  ise; bu enerji aralığında bulunan elektronların yoğunluğu da  $f_e(E)g_c(E)dE$ 'ye eşit olacaktır. Tüm iletim bandındaki elektronların yoğunluğu ise,

$$n = \int_{E_C}^{\infty} f_e(E)g_c(E)d(E) \quad (2.2)$$

olur. Burada;  $E_C$ , iletim bandının alt enerji seviyesini göstermektedir.

Elektronların durum yoğunluğu,

$$g_c(E) = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_C)^{1/2} \quad (2.3)$$

ile verilir. Burada;  $m_e^*$ ; elektronun etkin kütesini göstermektedir. Denklem (2.2)'de; (2.1) ve (2.3) yerine yazılırsa, iletim bandındaki elektron yoğunluğu,

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{E_C}^{\infty} \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T}} (E - E_C)^{1/2} dE \quad (2.4)$$

olur. Bu denklem aşağıdaki gibi tekrar düzenlenirse;

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{E_F/k_B T} \int_{E_C}^{\infty} (E - E_C)^{1/2} e^{-E/k_B T} dE \quad (2.5)$$

olur. Denklem (2-5)' te

$x = \frac{E - E_C}{k_B T}$  ve  $dx = \frac{dE}{k_B T}$  dönüşümleri yapılırsa elektron yoğunluğu,

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{E_F/k_B T} \int_{E_C}^{\infty} x^{1/2} k_B T^{1/2} e^{-(x+E_C)/k_B T} k_B T dx \quad \text{ve}$$

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e^* k_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{E_F - E_C/k_B T} \int_{E_C}^{\infty} x^{1/2} e^{-x} dx \quad (2.6)$$

olarak elde edilir. Bu denklemde  $\int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-x} dx = \Gamma^{1/2}$  'dir. Bu değer (2.6)'da yerine yazılırsa, elektron yoğunluğu,

$$n = 2 \left( \frac{2m_e^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\left(\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right)} \quad (2.7)$$

olarak bulunur.

$$N_c = 2 \left( \frac{m_e^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2.8)$$

ise

$$n = N_c e^{-\left(\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right)} \quad (2.9)$$

elde edilir. Burada  $N_c$  iletim bandındaki etkin durum yoğunluğu olarak tanımlanır. Bu denklemde iletim bandındaki elektron yoğunluğu sıcaklığa bağlıdır ve eksponansiyel olmayan terim, eksponansiyel terime göre sıcaklıkla daha yavaş değişir (Omar, 1975).

#### 2.4.2. Valans bandındaki hol yoğunluğu

Elektronlar için kullanılan tanımları valans bandındaki holler için de kullanırsak, tüm valans bandındaki hol yoğunluğu;

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} f_h(E) g_v dE \quad (2.10)$$

olarak verilir. Burada  $g_v(E)$  valans bandındaki hol durum yoğunluğunu,  $f_h(E)$  holler için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonunu,  $E_v$ , valans bandının üst enerji seviyesini göstermektedir. Holler için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu  $f_h(E)$  ;

$$f_h(E) = 1 - f_e(E) \quad (2.11)$$

olarak verilir.

Hollerin durum yoğunluğu,

$$g_v(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2} \quad (2.12)$$

ile verilir. Burada

$m_h^*$  ; hollerin etkin kütlelerini

göstermektedir. Denklem (2.10)'da (2.11) ve (2.12) yerine yazılırsa, valans bandındaki hol yoğunluğu,  $p$ ;

$$p = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-E_F/k_B T} \int_{-\infty}^{E_v} e^{E/k_B T} (E_v - E)^{1/2} dE \quad (2.13)$$

olur. Bu denklemde

$x = \frac{E_v - E}{k_B T}$  ve  $dx = -dE/k_B T$  dönüşümleri yapılırsa hol yoğunluğu,

$$p = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_h^* k_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{E_v - E_F/k_B T} \int_{-\infty}^{E_v} e^{-x} x^{1/2} dx \quad (2.14)$$

olarak verilir. Bu denklemde  $\int_{-\infty}^0 e^{-x} x^{1/2} dx = -\sqrt{\frac{\pi}{2}}$  'dir. Bu değer (2.14)'te yerine

yazılırsa, hol yoğunluğu,

$$p = 2 \left( \frac{2m_h^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{E_v - E_F/k_B T} \quad (2.15)$$

olur.

$$N_v = 2 \left( \frac{2m_h^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2.16)$$

ise

$$p = N_v e^{E_v - E_F / k_B T} \quad (2.17)$$

elde edilir. Burada,  $N_v$ ; valans bandındaki etkin durum yoğunluğu,  $m_h^*$  ise holün etkin kütlesidir.

## 2.5. Yarıiletken Türleri

Yarıiletkenlerde elektriksel iletim, iletim bandındaki elektronlar ve valans bandındaki holler ile sağlanır. İletim bandındaki elektron yoğunluğu, valans bandındaki hol yoğunluğuna eşit ise; böyle yarıiletkenlere “has (intrinsic) yarıiletkenler” denir. İletim bandındaki elektron yoğunluğu, valans bandındaki hol yoğunluğuna eşit değil ise; böyle yarıiletkenlere de “has olmayan (extrinsic) yarıiletkenler” adı verilir.

### 2.5.1. Has (intrinsic) yarıiletkenler

Has yarıiletkenlerde iletim bandındaki elektron yoğunluğu ( $n$ ) ve valans bandındaki hol yoğunluğu ( $p$ ) birbirine eşittir. Herhangi bir sıcaklık değerinde bu taşıyıcı yoğunluklarının çarpımı sabittir ve aşağıdaki gibidir.

$$n.p = n_i^2(T) \quad (2.18)$$

ile verilir. Bu bağıntıya mass-action yasası adı verilir (Sze, 1981). Burada  $n_i$ , has yarıiletkenler için taşıyıcı yoğunluğudur ve sadece sıcaklığa bağlıdır. Denklem (2-7) ve (2-15)’i (2-18)’de yerine yazarsak;  $n_i(T)$ ,

$$n_i(T) = 2 \left( \frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} e^{-E_g / 2k_B T} \quad (2.19)$$

olarak bulunur. Toplam taşıyıcı yoğunluğu; etkin kütlelere, yasak enerji aralığına ve sıcaklığa bağlıdır. Ancak verilen bir yarıiletken için yasak enerji aralığı ve



etkin kütleler sabit olduğundan, toplam taşıyıcı yoğunluğu sadece sıcaklığa bağlıdır.

Mutlak sıfır sıcaklığında bir katının elektronlarının, Pauli ilkesine uygun olarak bütün enerji seviyelerini doldurması durumunda, en üstteki seviyeye Fermi enerji seviyesi ( $E_F$ ) adı verilir. Has yarıiletkenlerde  $n=p$  eşitliğinden Fermi enerji seviyesi bulunabilir. Bu nedenle (2.9) ve (2.17) birbirine eşitlenirse;

$$N_C e^{E_F - E_C / k_B T} = N_V e^{E_V - E_F / k_B T}$$

$$\frac{N_V}{N_C} = \frac{e^{E_F - E_C / k_B T}}{e^{E_V - E_F / k_B T}} \quad (2.20)$$

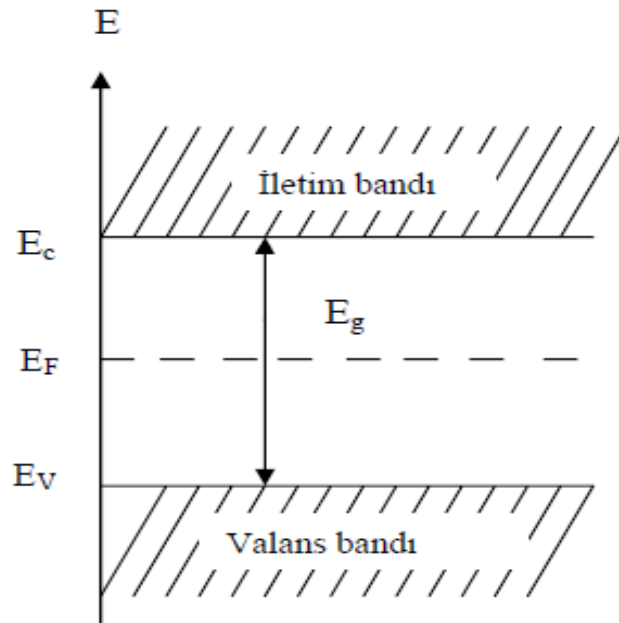
elde edilir. Bu denklemin her iki tarafının logaritması alınırsa;

$$2E_F = E_V + E_C + \frac{3}{2} k_B T \ln \left( \frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \quad (2.21)$$

(2-20)'de  $\frac{N_V}{N_C}$  yerine  $\left( \frac{m_h^*}{m_e^*} \right)^{3/2}$  yazılmıştır. Bu denklemin her iki tarafını 2'ye bölersek;

$$E_F = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} k_B T \ln \left( \frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \quad (2.22)$$

elde edilir. Bu denklemde elektron ve hol etkin kütlelerinin birbirine eşit olması durumunda has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi yasak enerji aralığının tam ortasında bulunur. Bu durum Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



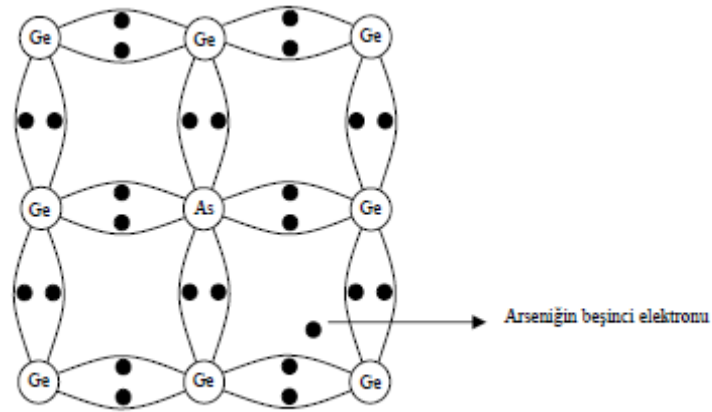
Şekil 2.4. Has bir yarıiletken için enerji bant diyagramı ve Fermi enerji seviyesinin pozisyonu ( $m_e^* = m_h^*$ )

### 2.5.2. Has olmayan (katkılı) yarıiletkenler

Yarıiletkenlerin önemli özelliklerinden biri de içerisine katkılanan uygun katkı atomları (impurity) ile elektriksel özelliklerinin büyük ölçüde değişim göstermesidir. Bir yarıiletkene uygun katkı atomları katkıldığında, çoğunluk taşıyıcıları ya elektronlar, ya da holler olur. Bu durumda yarıiletken, has olmayan bir yarıiletken olarak adlandırılır. Burada yarıiletkene katkılanan atomlara safsızlık (impurity) atomları denir. Katkılama oranı, arzu edilen özelliğe ve kullanım alanına bağlı olarak değişir. Yarıiletken kristale katkılanan safsızlık atomları ya elektron verici (donör) ya da elektron alıcı (akseptör) olarak görev yaparlar. Yarıiletkenler katkılama işlemi sonucunda n - tipi veya p - tipi elektriksel iletim özelliği gösterirler.

#### i) n - tipi yarıiletkenler

Bir yarıiletken kristal donör atomlarıyla katkılanırsa, çoğunluk taşıyıcıları elektronlar olur. Böyle yarıiletkenlere “ n - tipi yarıiletkenler ” denir. Periyodik tablonun IV. grup elementlerinden olan Si veya Ge kristaline belirli metotlarla V. grup elementlerinden (As, P, Sb, N ) herhangi birisinin katkılanması ile n -tipi yarıiletkenler elde edilebilir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. As katkılanmış Ge kristali (Oral 1979)

Germanyum (Ge) kristalinin V. grup elementlerinden olan arsenik (As) atomu ile katkılanmış Ge kristali ile katkılanmış Ge kristali düşünelim. Ge atomu 4 valans elektronuna sahipken, katkı atomu olan As, 5 valans elektronuna sahiptir. Kristal içerisinde As atomunun dört elektronu, Ge atomunun dört elektronu ile kovalent bağ yapar. As atomunun beşinci elektronu bağ yapmaz, ancak As atomuna çok zayıf bir elektriksel kuvvetle bağlıdır. As atomunun yapıya girmesiyle Ge kristali fazla bir elektron kazanmıştır. Bu nedenle As atomu donör atomudur.

Donör atomlarının yarıiletken içerisinde buldukları enerji seviyesi donör enerji seviyesi olarak adlandırılır. Donörün iyonlaşma enerjisinin hesabı Bohr atom modeli kullanılarak yapılabilir. Hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisi,  $E_H$ :

$$E_H = \frac{e^4 m_e^*}{8\epsilon_0^2 \eta^2} = 13,6 \text{ eV} \quad (2.23)$$

olarak ifade edilir.

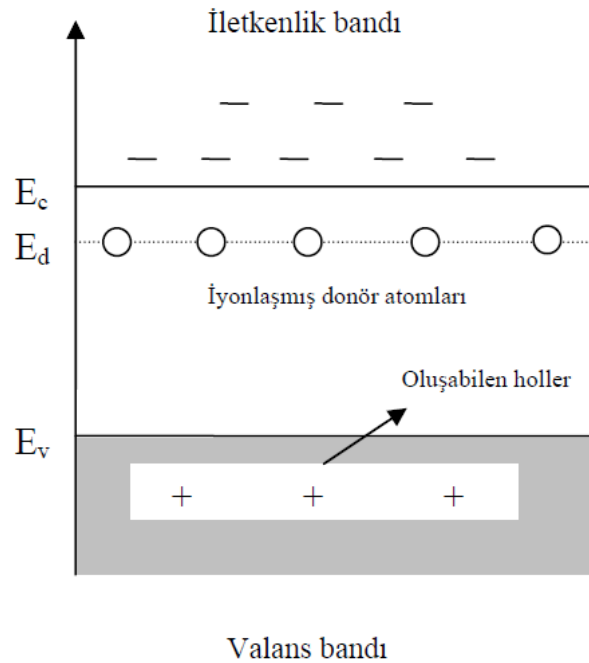
Donör enerji seviyesi  $E_d$  ise;

$$E_d = \left( \frac{1}{\epsilon_r} \right)^2 \left( \frac{m_e^*}{m_e} \right) E_H \quad (2.24)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;  $m_e^*$ , elektronun etkin kütle,  $m_e$ , elektronun kütle,  $\epsilon_r$ , yarıiletkenin bağıl dielektrik sabitini göstermektedir.

Donörün enerji seviyesi, yasak enerji aralığında yer alır ve iletim bandının alt sınırının biraz aşağısında bulunur. Bundan dolayı, çok küçük bir enerjiyle bağlı olan donör elektronları iyonlaşarak iletim bandına kolaylıkla geçebilirler. Germanyuma katkılanan donörlerin iyonlaşma enerjileri P için 12 meV, As için 12,7 meV ve Sb için 9,6 meV'tur ( Kittel, 1996 ).

n-tipi yarıiletkenlerde donör atomlarının iyonlaşma enerjileri, Şekil 2.6.'da gösterildiği gibi, iletim bandına yakın olduğu için oda sıcaklığında donör atomlarının hemen hemen tamamı iyonlaşır. İletkenlik bandına çıkan elektronlara karşılık valans bandında holler oluşmaz. Dolayısıyla iletim bandındaki elektronların yoğunluğu, valans bandındaki hollerin yoğunluğundan daha fazladır. Ayrıca yeterli ısı enerjisi temin eden valans bandındaki elektronlar da iletim bandına geçer. Bu nedenle iletkenliğin büyük bir kısmı elektronlarla sağlanmış olacaktır.



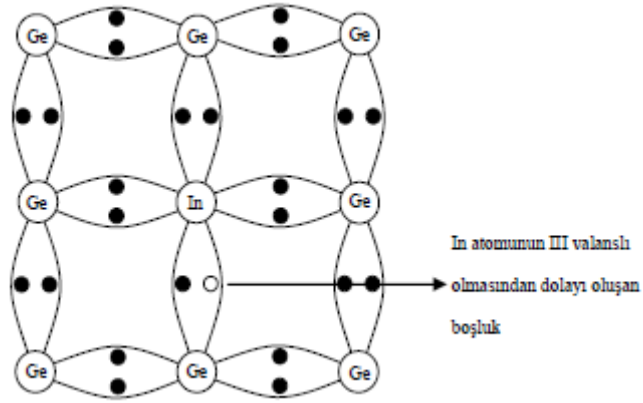
Şekil 2.6. Oda sıcaklığında n – tipi yarıiletkenin bant yapısı

## ii) p - tipi yarıiletkenler

Bir yarıiletken kristal, akseptör atomlarıyla katkılanırsa çoğunluk taşıyıcıları holler olur. Böyle yarıiletkenlere “p - tipi yarıiletkenler” adı verilir. Periyodik tablonun IV. grup elementlerinden olan Si veya Ge kristaline, belirli metotlarla

III. grup elementlerinden ( In, Ga, Al, B ) herhangi birisinin katkılanması ile p – tipi yarıiletkenler elde edilir ( Şekil 2.7).

Germanyum (Ge) kristalinin III. grup elementlerinden olan indiyum (In) atomu ile katkılındığını düşünelim. Ge atomu 4 valans elektronuna sahipken, katkı atomu olan In ise 3 valans elektronuna sahiptir. Kristal içerisinde In atomunun üç elektronu, Ge atomları ile kovalent bağ yapar. Bu durumda oluşması gereken dördüncü kovalent bağda bir boşluk meydana gelir. Bu boşluk (hol) bir başka bağdan kapılan bir elektron tarafından doldurulur ve hol bu elektronun yerine geçer. Böylece hol kristal içerisinde hareket eder. Buna karşılık, iletim bandına bir elektron çıkmaz.



Şekil 2.7. In atomu katkılanmış Ge kristali

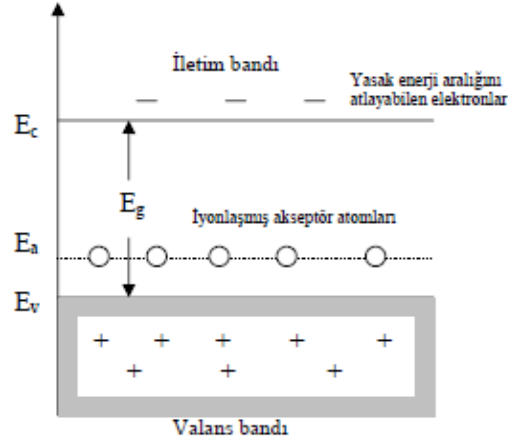
Burada, In atomunun yapıya girmesi ile Ge kristalinden bir elektron alınmıştır. Bu nedenle In atomu elektron alıcı anlamında kullanılan akseptör atomu olarak adlandırılır. Akseptör atomlarının buldukları enerji seviyesine de akseptör enerji seviyesi denir. Akseptör enerji seviyesi  $E_a$  , donör enerji seviyesine benzer olarak,

$$E_a = \left( \frac{1}{\epsilon_r} \right)^2 \left( \frac{m_h^*}{m_h} \right) E_h \quad (2.25)$$

bağıntısıyla verilir. Burada  $m_h$  ; holün kütlesidir.

Akseptörün enerji seviyesi, yasak enerji aralığında yer alır ve valans bandının üst sınırına yakın bir yerdedir. Bu nedenle akseptör atomları, donör atomlarından farklı olarak elektron olarak iyonlaşırlar. Bunun sonucunda valans bandında holler bırakılır. Oluşan bu hollere karşılık iletim bandında elektron oluşmaz. Dolayısıyla böyle bir durumda valans bandındaki hol sayısı, iletim bandındaki elektron sayısından fazla olur. Ancak yeterli ısıl enerji temin eden valans bandı elektronu iletim bandına geçebilir. Germanyuma katkılanan akseptörlerin iyonlaşma enerjileri, B için 10,4 meV, Al için 10,2 meV, Ga için 10,8 meV ve In için ise 11,2 eV'tur (Kittel, 1996).

Genel olarak; p – tipi yarıiletkenlerde ilettime çoğunluk taşıyıcılar olarak holler, azınlık taşıyıcılar olarak elektronlar katkıda bulunurlar. Bu durum Şekil 2.8'de gösterilmiştir.



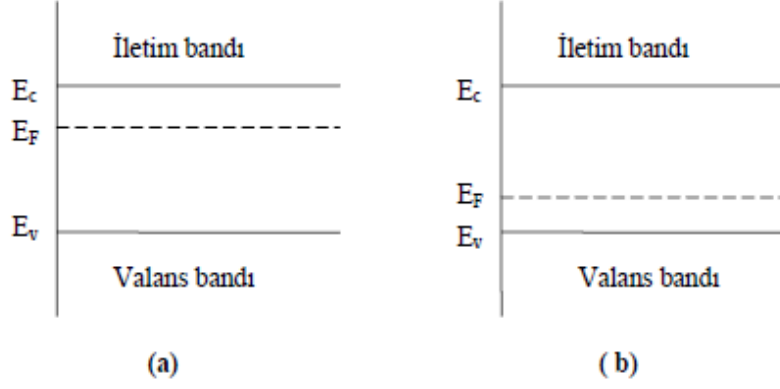
Şekil 2.8. Oda sıcaklığında p - tipi yarıiletkenin bant yapısı

Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesinin pozisyonu katkı atomlarının yoğunluğuna ve cinsine göre değişebilmektedir. Katkılı yarıiletkenler için Fermi enerji seviyesi  $E_F$ ,

$$E_F = E_{Fi} + k_B T \sinh^{-1} \left( \frac{N_D - N_A}{2n_i} \right) \quad (2.26)$$

bağıntısıyla verilir. Burada,  $N_D$ , donör yoğunluğu,  $N_A$ , akseptör yoğunluğu,  $E_F$  has yarıiletkenlerdeki Fermi enerji seviyesidir. Bu bağıntıya göre Fermi enerji seviyesi ( $N_D - N_A$ ) net katkı yoğunluğuna bağlıdır. n-tipi yarıiletkenlerde ( $N_D - N_A$ ) > 0 olduğu için Fermi enerji seviyesi iletim bandına doğru kayar. p-tipi

yarıiletkenlerde ( $N_D - N_A$ ) < 0 olduğu için Fermi enerji seviyesi valans bandına doğru kayar (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. a) n-tipi yarıiletkenlerde b) p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri

### 3. SnO<sub>2</sub> FİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ

#### 3.1. Sol Jel Metodu

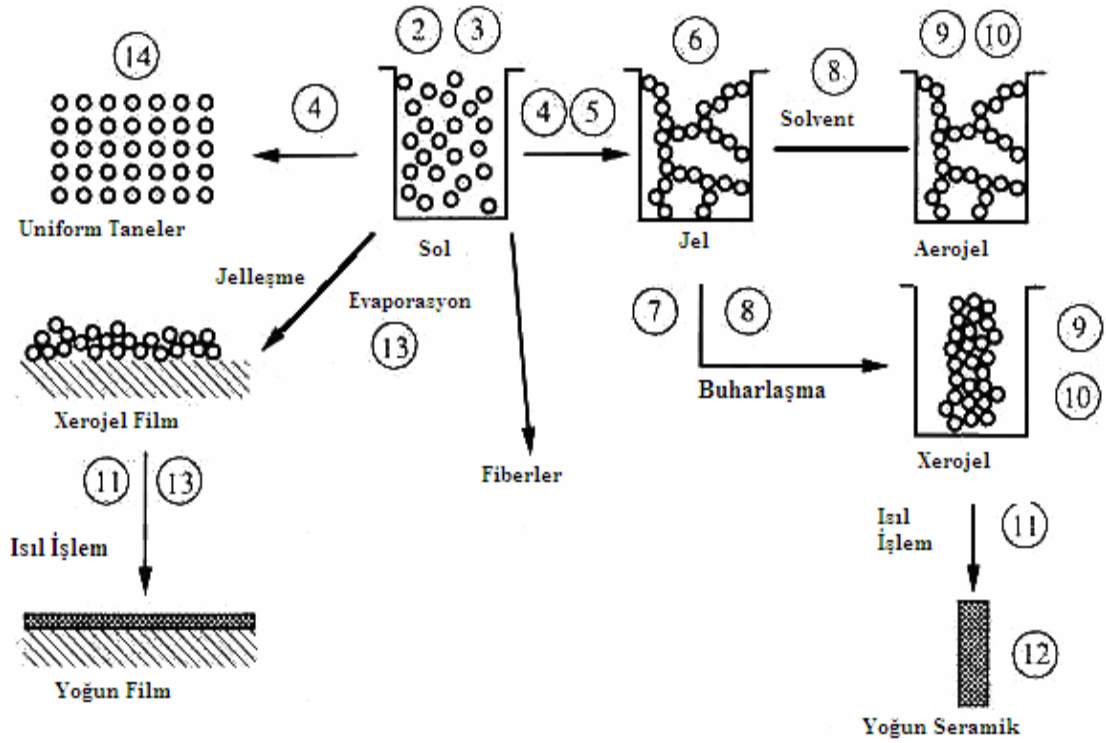
Sol jel, seramik ve cam malzemelerin yapımı için çok yönlü bir çözelti işlemidir. Genellikle sol jel metodu sıvı halde bulunan “çoğunlukla koloidal” sol’den katı “jel” fazına geçişi kapsar.

Kolloid, içinde dağıtılmış olan fazın düşük tane boyutu (1-1000nm) nedeniyle yer çekimi kuvvetlerinin ihmal edilebileceği ve etkileşimlerin sadece zayıf Van der Waals kuvvetleriyle sağlandığı süspansiyon olarak tanımlanır. Sol ise bir sıvı içerisindeki katı partiküllerin koloidal süspansiyon halinde bulunması olarak tanımlanır. Aerosol gaz fazı içinde partiküllerin koloidal süspansiyon olarak tutulması iken, emülsiyon sıvı damlacıklarının bir başka sıvı içerisinde süspansiyon halinde tutulması olarak tanımlanır. Tanımları yapılan tüm kolloidler polimer veya seramik malzemelerin üretilebileceği partiküllerin oluşturulmasında kullanılabilir. Sol jel metodunda kolloidlerin hazırlanması için kullanılan başlangıç malzemeleri çevreleri çeşitli ligandlarla sarılan metal veya metaloid elementlerdir (Jeffrey Brinker ve ark.,1990).

Bir molekül, içinde bulunduğu çözeltide genişleyerek makroskopik boyutlara ulaştığında jel olarak adlandırılır. Jelleşme noktası devasa molekülün oluşumunu tamamlaması için gerekli olan son bağın kurulma zamanıdır. Bu nedenle jel sürekli katı bir iskeletin çevrelediği sürekli bir sıvı faz içeren sistemdir. Süreklilikten kasıt, sıvı fazın katı faz içerisinde hareket edebilme kabiliyetinin olmasıdır. Jele elastik özelliğini katı yapının sürekliliği vermektedir. Ayrıca jeller katı partikül içeren solları da elde edilebilirler. Genelde polimerik jeller kovalent bağlarla, jelatin jeller zincirlerin bağlanmasıyla, partikül jeller Van der Waals bağlarıyla oluşturulmasına rağmen, jelin karakteristik özelliği kesinlikle bağ tipi değildir. Bunun nedeni oluşan bağların tersinir olma özelliğidir, örneğin partikül jeller kolaylıkla bir kayma kuvveti (karıştırma) verilerek dağıtılabilir (Jeffrey Brinker ve ark., 1990).

Sol jel metodu, düşük sıcaklıkta, kimyasal başlangıç malzemeleri kullanarak cam ve seramik ürünlerin daha saf ve homojen bir şekilde üretimini içermektedir.





Şekil 3.1. Genel olarak sol jel işlemleri (Jeffrey Brinker ve ark.,1990)

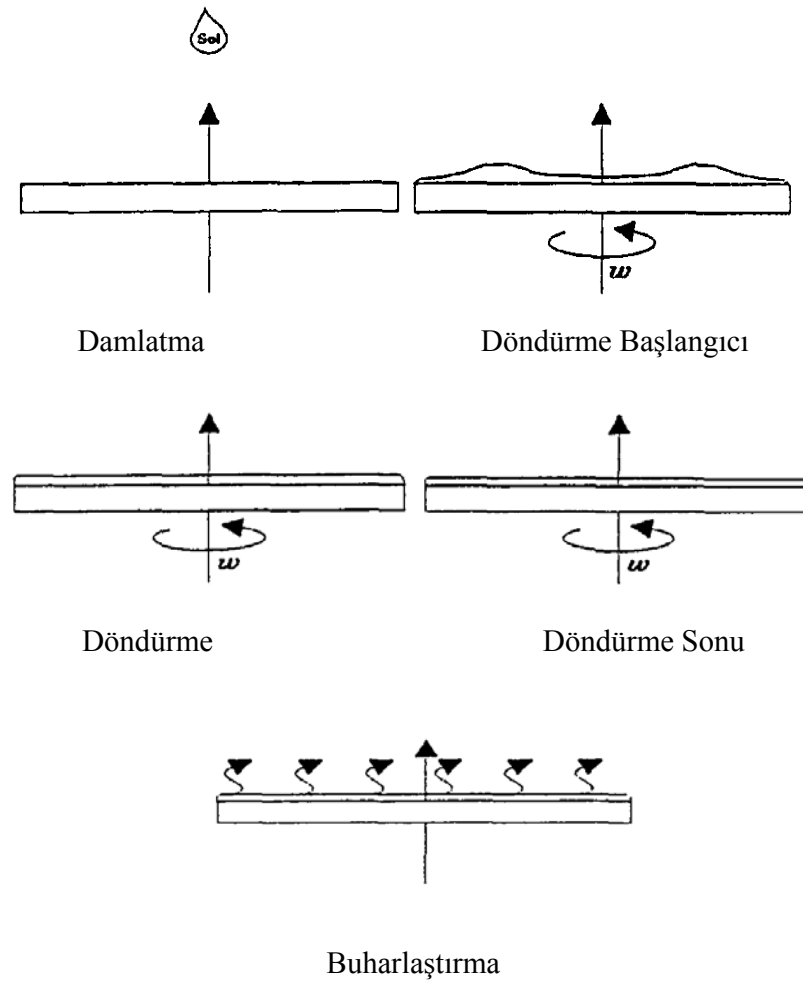
Sol jel metodu çok geniş aralıktaki kompozisyonları, toz, fiber, kaplama, ince film, kompozit ve poroz membran gibi değişik formlarda üretilmesini sağlayan bir metottur. Şekil 3.1’de sol jel işlemleri genel hatlarıyla görülmektedir. Buradan görüldüğü gibi bu metot ile hem toz sentezi hem de seramik filmler elde edilebilmektedir (Jeffrey Brinker ve ark.,1990).

Sol jel metodunun diğer metotlara göre sahip olduğu pek çok avantaj ve kolaylık nedeniyle endüstriyel alanlarda geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Sol jel metodunda kimyasal kompozisyonunun kontrolü son derece kolaydır. Geleneksel üretim metotlarında kullanılan hammaddeler göz önüne alındığında çok daha homojen bir üretim tekniğidir ve mikron altı toz eldesi son derece kolaydır. Tozlanma riskini ortadan kaldırdığından hava kirliliğine ve ürün kayıplarına neden olmaz. Üretim için düşük sıcaklıkların yeterli olması enerji tasarrufu, uçucu bileşen kayıplarının en aza indirilmesi ve çevre ile reaksiyonu önlemesi açısından avantaj sağlamaktadır (Gürbüz, 2007).

Sol jel metodunda farklı teknikler kullanılmaktadır. Bu teknikler sol jel metodunun uygulanması için kullanılan basit tekniklerdir. Bunlardan spin (döndürerek) ve dip (daldırarak) kaplama teknikleri aşağıda açıklanacaktır.

### 3.1.1. Spin (döndürerek) kaplama

Spin kaplama metodunda yatay olarak döndürülen alttaş üzerine sol damlatılması ve solün uygulanan merkezkaç kuvveti etkisiyle alttaş üzerine kaplanması esastır. Metot, beş kısımdan oluşmaktadır. Sol, durmakta olan alttaş üzerine damlatılarak yüzeye dağılır. Sistemin dönmeye başlamasıyla sol, merkezkaç kuvvetinin etkisiyle dairesel olarak alttaş üzerine yayılır. Alttaş istenilen dönme hızına en kısa zamanda ulaşmalıdır. Aksi halde dönme hızı sabit olmayacak bu nedenle oluşan filmin kalınlığı düzgün olmayacaktır. Eğer damlatılan sol miktarı fazla ise dönme esnasında fazla olan sol merkezkaç kuvveti etkisiyle alttaştan dışarı savrularak yüzeyi terk eder. Dönme sonunda, filmin kalınlığı alttaş üzerinde her yerde aynı kalınlıkta olur. Bu aşamadan sonra filmi oluşturan solün buharlaşma aşaması gelir. Alttaş en son fırınlanır (Özbey, 2004). Kaplama işleminin basamakları Şekil 3.2'deki gibidir.



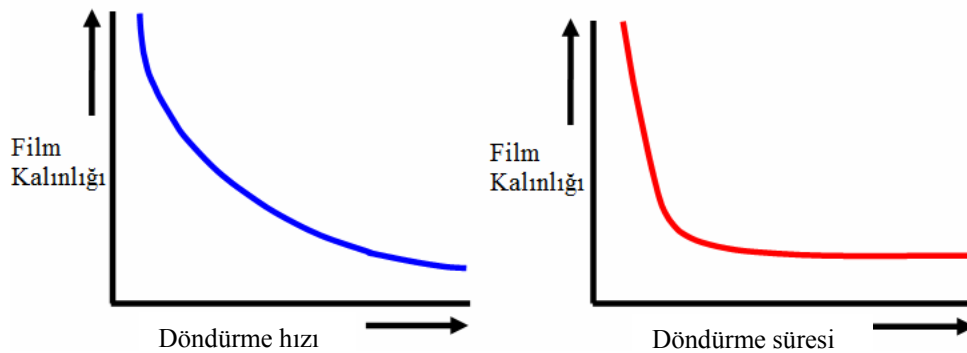
Şekil 3.2. Spin kaplama metodu ile film kaplamanın aşamaları

Kaplama işlemi süresince çözeltinin alttaş üzerine dökülmesi, altlığın hızlandırılması, sabit hızda film tabakasının inceltmesi ve yine sabit hızda buharlaşma basamakları gerçekleşmektedir (Luurtsema, 1997).

Spin ile kaplama tekniğinde birçok parametre film özelliğini etkilemektedir. Bu parametreler açıl hız, kaplama süresi, altlığın ivmesi, kuruma hızı ve çözelti reolojisidir (Gürbüz, 2007).

Dönme esnasında fazla solün de uzaklaşmasıyla filmin kalınlığı azalır. Film kalınlığı azaldıkça yüzeyde bulunan sıvının taşınma oranı yavaşlar. Bunun nedeni, film kalınlığı azaldıkça akışkanlığa karşı direncin büyümesidir. Diğer yandan, uçucu olmayan maddelerin konsantrasyonunun büyümesi akışkanlığa karşı direncin artmasına sebep olur (Özbey, 2004).

Altlığın açıl hızı çözelti üzerine etki eden merkezkaç kuvvetini belirlediği için kaplama işlemindeki en önemli parametredir. Özellikle en yüksek hızda geçilen kademe film kalınlığının belirlendiği kademedir. Bu kademedeki  $\pm 50\text{rpm}$ ' lik bir değişim film kalınlığını %10 gibi bir oranda etkilemektedir. Şekil 3.3'te görüldüğü gibi film kalınlığı merkezkaç kuvvetleriyle buharlaşma sonucunda artan viskozitenin yarattığı direnç değerinin dengelendiği durumda sabit kalır. Buharlaşma sonucunda artan viskozite, malzemenin alttaş üzerinde merkezkaç kuvvetleri yardımıyla hareket ettirilemeyecek duruma gelmesine neden olur. Kritik noktaya kadar geçen zamanla birlikte film kalınlığı düşer. Bu aşamadan itibaren artan açıl hızın ya da zamanın, film kalınlığı üzerine herhangi bir etkisi yoktur.



Şekil 3.3. Döndürme hızının ve kaplama süresinin kalınlık üzerine etkisi.

Alttaş üzerine uygulanan çözelti başlangıçtan itibaren kuruma eğilimi göstermesi nedeniyle yeterli hızlanma değerinin sağlanması önemlidir. Bazı uygulamalarda çözeltideki çözücünün %50' si işlemin ilk birkaç saniyesinde buharlaşmaktadır. Ayrıca hızlanma düzeyi filmin yüzey düzgünlüğü üzerine de etki etmektedir.

Spin kaplama işlemi sırasında oluşan buharlaşma hızı çözücünün fiziksel özelliklerine (uçuculuk) ve ortamın koşullarına (sıcaklık, nem) göre değişim göstermektedir. Buharlaşma hızı ne kadar düşük tutulursa, film tabakasının kalitesi o kadar artar. Bu nedenle kaplama işlemleri genelde kapalı bir ortamda yapılır.

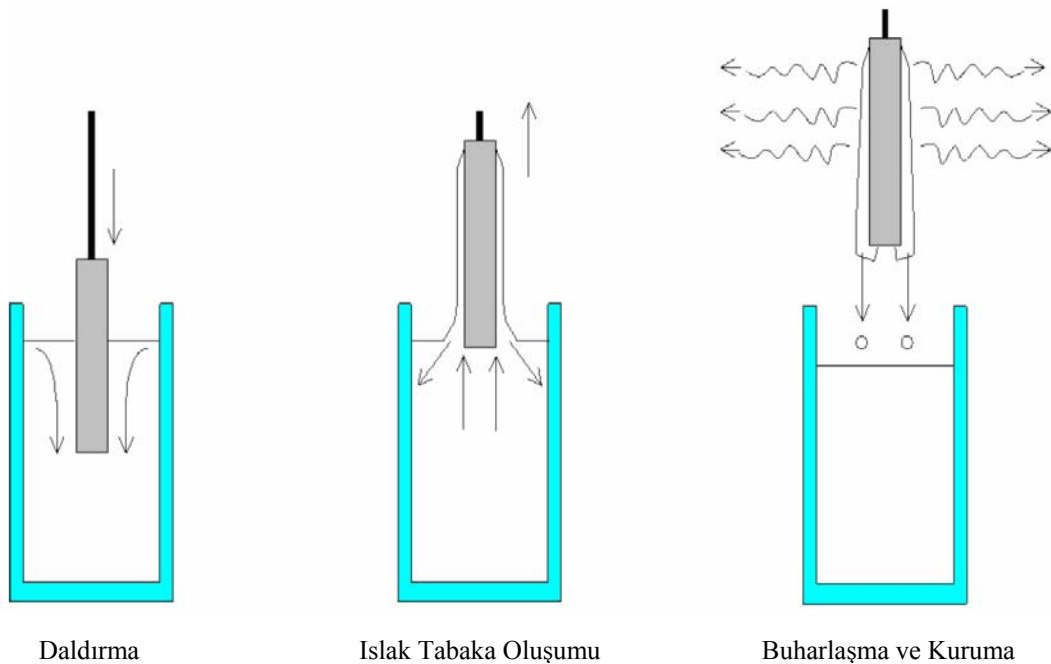
Viskozite film tabakasının kalınlığına etki eden faktörlerden biridir. Çözeltinin viskozitesi akışkanın uygulanan kuvvetlere karşı akmaya gösterdiği dirençtir. Kaplama işlemi santrifüj kuvvetleri yardımıyla çözeltinin alttaş üzerinde inceltmesi temeline dayandığından artan viskozite gerekli olan merkezkaç kuvvetinin de artmasına neden olacaktır. Diğer bir yandan uygulanan sabit bir kuvvet için daha az çözelti alttaş yüzeyinden uzaklaştırılacağından sonuçta alttaş yüzeyinde daha yüksek miktarda kaplama kalacaktır. Bir başka reolojik özellik ise tiksotropidir. Çözeltinin tiksotropik davranışı sonuçta elde edilen kaplama özelliklerine etki etmektedir. Tiksotropi çözeltinin kayma kuvvetleri altında viskozitesinin düşmesidir. Bu nedenle çözeltinin reolojik özellikleri göz önünde bulundurularak açısız hızın optimizasyonu ile istenen miktarda kaplama kalacak şekilde ayarlanır (Gürbüz, 2007).

Spin kaplamanın en büyük avantajı çok sayıda işlem değişkenine sahip olmasıdır. Bu sayede kaplanan filmin kalınlığı açısız hız ya da çözelti reolojisi gibi parametrelerin değiştirilmesiyle kolaylıkla ayarlanabilir. Aynı zamanda işlem değişkenlerinin basit şekilde birbirleriyle orantılı olması, sistemin kolay anlaşılmasını sağlamaktadır. Spin kaplama işleminin bir diğer avantajı filmin inceltmesi sırasında filmin kalitesinin artmasıdır. Kolay ve güvenilir bir sistem olmasına rağmen, bu kaplama metodunun bazı dezavantajları vardır. Bunların ilki artan alttaş boyutları için artan üretim maliyetleridir. Artan alttaş boyutları verimin düşmesine ve endüstriyel ölçekli üretim yapılamamasına neden olur. Spin kaplama metodunun en büyük dezavantajı ise kaplama işlemi sırasında harcanan malzeme miktarıdır. Alttaş üzerine uygulanan hacmin sadece %2-5'i işlem sonunda alttaş üzerinde kalır, geri kalan %95-98 gibi büyük bir oran işlem

sırasında saçılarak harcanır. Kaplaması yapılan malzemelerin yüksek fiyatları göz önüne alındığında bu çok önemli bir kayıptır (Luurtsema, 1997; Emslie ve ark., 1958 ).

### 3.1.2. Dip (daldırarak) kaplama

Daldırarak kaplama, kontrollü sıcaklık ve atmosfer şartlarında kaplama yapılacak alttaşın sole daldırılması ve belirli bir hızla yukarı çekilmesi olarak tanımlanabilir. Daldırarak kaplama süreci, Şekil 3.4'te görüldüğü gibi dört kısımda incelenmiştir; daldırma, birikme, akma ve buharlaşma. Alkol gibi uçucu çözücüler kullanıldığında buharlaşma başlangıç, birikme ve akma basamaklarına eşlik etmektedir. Çözelti içine giren alttaş ile çevrede bulunan akışkan arasında mekanik bir sınır tabakası oluşur. Alttaş çekilirken oluşan bu tabakada iki yönlü akış gözlenir. Alttaşa yakın mesafelerdeki akışkan alttaş ile birlikte yukarı doğru hareket ederken, daha dış kısımlarda bulunan akışkan çözeltiliye dönme eğilimi gösterir. Sonuçta elde edilen film tabakasının kalınlığı, yukarı ve aşağı doğru hareket eden tabakalara bağlı olarak değişir. Alttaş üzerindeki katmana başlıca 6 kuvvet etki etmektedir: yukarı yönde viskoz sürüklenme, yerçekimi kuvveti, yüzey gerilimi, atalet kuvveti, yüzey gerilim gradyanı ve kopma basıncı (Jeffrey Brinker ve ark., 1990; Gürbüz, 2007).



Şekil 3.4. Dip (daldırarak) kaplama işlemi (Jeffrey Brinker ve ark., 1990).

Bu metodun avantajlarına baktığımızda çözelti viskozitesi ve alttaş çekme hızlarının ayarlanmasıyla film kalınlığı basit bir şekilde kontrol edilebilmektedir. İşlem kolaylığının yanı sıra, kullanılan çözeltinin etkili bir biçimde kaplama işleminde kullanılabilmesi ve fazla çözeltinin tekrar kullanılabilmesi mümkündür. Daldırma metodu geniş yüzeylere tamamen kaplanabilmesi nedeniyle endüstriyel ölçekli üretime elverişlidir. Bu metodun en büyük dezavantajı ise alttaş üzerine kaplanan film tabakasının kalınlık farklılıkları göstermesidir. Alttaşın üst kısımlarında daha ince filmler elde edilirken, alt kısımlara doğru kalınlığın arttığı gözlenmektedir (Jeffrey Brinker ve ark., 1990; Gürbüz, 2007).

## 3.2. SnO<sub>2</sub> Filmlerinin Elde Edilmesi

### 3.2.1. Çözeltilerin hazırlanması

Bu çalışmada, 0,2M, 0,3M, 0,4M ve 0,5M molariteye sahip kalay oksit çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilerin hazırlanışı aşağıda sırasıyla verilmiştir.

0,2M SnO<sub>2</sub> çözeltisi hazırlamak için 5ml 2-metoksietanol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) üzerine 0,3792g ( $2 \times 10^{-3}$  mol) SnCl<sub>2</sub> (Kalay(II)Klorür) ve 0,1203ml etanolamin (C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO) eklenerek homojen olana kadar karıştırılmış, daha sonra çözelti 10ml'ye tamamlanmış ve 12 saat karıştırılmıştır.

0,3M SnO<sub>2</sub> çözeltisi hazırlamak için 5ml 2-metoksietanol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) üzerine 0,5688g ( $3 \cdot 10^{-3}$  mol) SnCl<sub>2</sub> (Kalay(II)Klorür) ve 0,1805ml etanolamin (C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO) eklenerek homojen olana kadar karıştırılmış, daha sonra çözelti 10ml'ye tamamlanmış ve 12 saat karıştırılmıştır.

0,4M SnO<sub>2</sub> çözeltisi hazırlamak için 5ml 2-metoksietanol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) üzerine 0,7585g ( $4 \cdot 10^{-3}$  mol) SnCl<sub>2</sub> (Kalay(II)Klorür) ve 0,2407ml etanolamin (C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO) eklenerek homojen olana kadar karıştırılmış, daha sonra çözelti 10ml'ye tamamlanmış ve 12 saat karıştırılmıştır.

0,5M SnO<sub>2</sub> çözeltisi hazırlamak için 5ml 2-metoksietanol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) üzerine 0,9481g ( $5 \cdot 10^{-3}$  mol) SnCl<sub>2</sub> (Kalay(II)Klorür) ve 0,3008ml etanolamin (C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO) eklenerek homojen olana kadar karıştırılmış, daha sonra çözelti 10ml'ye tamamlanmış ve 12 saat karıştırılmıştır.

### 3.2.2. Deneyin Yapılışı

$\text{SnO}_2$  filmlerini elde etmek için  $11 \times 13 \text{ mm}^2$  ebatlarında düzgün olarak kesilmiş 1 mm kalınlığında Objektträger marka mikroskop camları alttaş olarak kullanılmıştır. Bu camlar deterjanlı saf su ile kaynatılmış ve daha sonra deiyonize su ile durulanmıştır. Durulanan camlar sıcak hava ile kurutulduktan sonra teker teker temizleme çözeltisinden (5g potasyum dikromat + 250ml Sülfirik asit) geçirilmiş ve deiyonize su ile durulandıktan sonra yine kurutulmuştur. Camlar son olarak asetondan geçirilmiş ve tekrar kurutularak temiz hale getirilmiştir. Cam alttaşların kütleleri kaplama işleminden önce tartılmıştır.

Spin kaplama işleminde Laurell marka spin kaplama cihazı (spin coater) kullanılmıştır.

Kaplama işleminde döndürme hızı olarak 2000, 3000 ve 4000 rpm seçilmiştir. Farklı molaritelerde hazırlanmış olan çözeltiler her bir döndürme hızı için tekrarlanmıştır. Spin kaplama cihazında döndürme hızı ayarlandıktan sonra yaklaşık 50 $\mu\text{l}$  çözelti mikropipet yardımıyla cam alttaş üzerine damlatılmış ve 30 s süre ile döndürülmüştür. Bu işlem sonunda filmler 200  $^{\circ}\text{C}$ 'deki fırında 10 dakika kurutulduktan sonra soğumaya bırakılmıştır. Cam alttaş üzerine yapılan bu işlemler her kat için aynı şekilde tekrarlanarak kaplama 5 kat olarak tamamlanmıştır. Filmler 5. kat sonunda 400  $^{\circ}\text{C}$ 'de 45 dakika tavlansmıştır. Aynı deney 0,3M; 0,4M ve 0,5M'lık çözeltilerle de yapılmıştır.

Yapılan deneyler sonunda elde edilen filmler kodlanmıştır. Kodlamada ilk indis çözelti molaritesini, ikinci indis ise döndürme hızını göstermektedir. Örneğin  $\text{S}_{12}$  filmi 0,2M' de hazırlanmış çözeltinin 2000 rpm'de döndürülmesi sonucu,  $\text{S}_{33}$  filmi 0,4M'da hazırlanmış çözeltinin 3000rpm'de döndürülmesi sonucu elde edilmiştir.

### 3.3. Elde Edilen $\text{SnO}_2$ Filmlerinin Kalınlıkları

Cam alttaşlar üzerinde elde edilen  $\text{SnO}_2$  filmlerinin kalınlıkları tartım metodu ile bulunmuştur. Tartım işlemi 1 $\mu\text{g}$  hassasiyetli METTER TOLEDO MX5 model elektronik terazi ile yapılmıştır. İlk olarak temizlenmiş olan camlar tartılmıştır. Kaplama sonrasında camlar tekrar tartılmıştır. İki tartı arasındaki fark cam alttaş üzerinde oluşan filmin kütlesini vermektedir. Filmlerin kalınlıkları

$$t = \frac{\Delta m}{s\rho_f} \quad (3.1)$$

formülü ile bulunmuştur. Burada  $\Delta m$  , kütle farkını;  $\rho_f$  , filmin yoğunluğunu;  $s$ , cam alttaşın yüzey alanını göstermektedir.

Film kalınlıkları hesaplanırken gerekli olan film yoğunluk değeri  $6,95 \text{ g/cm}^3$  olarak alınmıştır. Bu değer  $\text{SnO}_2$  kristalinin yoğunluk değeridir. Elde edilen filmlerin kalınlıkları Çizelge 3.1’de verilmektedir.

**Çizelge 3.1.** Elde edilen  $\text{SnO}_2$  filmlerinin kalınlıkları

Molarite	Döndürme hızı (rpm)	Film kodu	Kalınlık (nm)
0,2 M	2000	S <sub>12</sub>	140
	3000	S <sub>13</sub>	140
	4000	S <sub>14</sub>	120
0,3 M	2000	S <sub>22</sub>	260
	3000	S <sub>23</sub>	220
	4000	S <sub>24</sub>	180
0,4 M	2000	S <sub>32</sub>	440
	3000	S <sub>33</sub>	300
	4000	S <sub>34</sub>	260
0,5 M	2000	S <sub>42</sub>	480
	3000	S <sub>43</sub>	360
	4000	S <sub>44</sub>	340

Çizelgede aynı molarite için döndürme hızının artması film kalınlıklarının azalmasına sebep olmuştur. Yine aynı döndürme hızı (rpm) için molarite artışı kalınlık artışına yol açmıştır.



## 4. SnO<sub>2</sub> FİMLERİNİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ

### 4.1. Giriş

Katıların kristal yapıları hakkındaki ilk bilgiler, X-ışınlarının keşfedilmesiyle başlamıştır. X-ışınları da radyo, kırmızı altı, görünür, morötesi gibi elektromagnetik dalgalardır. X-ışınları 1895’de Wilhelm Röntgen tarafından vakumda metal hedeflerin elektronlarla bombardıman edilmesi sonucu keşfedilmiş ve bu tarihte sahip olduğu özellikler bilinmediği için bu elektromagnetik dalgalar “X-ışınları” olarak isimlendirilmiştir. Kısa zaman sonra X-ışınlarının elektrik ve manyetik alandan etkilenmedikleri, saydam olmayan cisimlerden kolaylıkla geçtikleri, fosforun ışıldamasına neden oldukları, fotoğraf plakalarında iz bıraktıkları ve görünür ışınlar gibi elektromanyetik dalgalar olduğu bulunmuştur (Cullity, 1996).

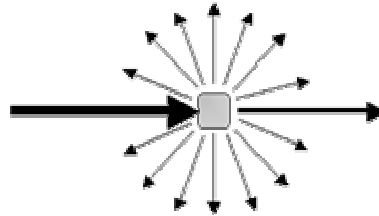
1912 yılında Alman fizikçi Max von Laue X-ışınlarının dalga boylarının kristaldeki iki komşu atom arasındaki uzaklıkla kıyaslanabileceğini bu nedenle X-ışınlarının kristaller tarafından kırınıma uğratılmasının mümkün olabileceğini düşünmüş ve bunu ispatlamak için deneyler yapmıştır. Bu deneylerde bir bakır sülfat kristali dar bir X-ışını demetinin yolu üzerine konmuş ve kırınıma uğrayan demeti kaydetmek için fotoğraf plağı yerleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda X-ışınlarının kristal tarafından kırınıma uğratıldığı ve fotoğraf plağı üzerinde lekeler bıraktığını gözlemlemiştir. Bu deneyler yine aynı yıl içinde Wiliam Lawrence Bragg tarafından doğru bir şekilde analiz edilmiş ve daha basit bir matematiksel formda geliştirilmiştir.

Dalgaboylarının kristal içindeki boşluklarla aynı boyutta olması kristal hakkında bilgi edinmeyi kolaylaştırmaktadır. Ayrıca dalgaboyu X-ışınının dalgaboyu kadar küçük olan nötronlar veya elektronlar kullanılarak da kristalin yapısı hakkında bilgi edinilebilir (Durlu, 1996; Blakemore, 1985).

### 4.2. X-Işını Kırınımı

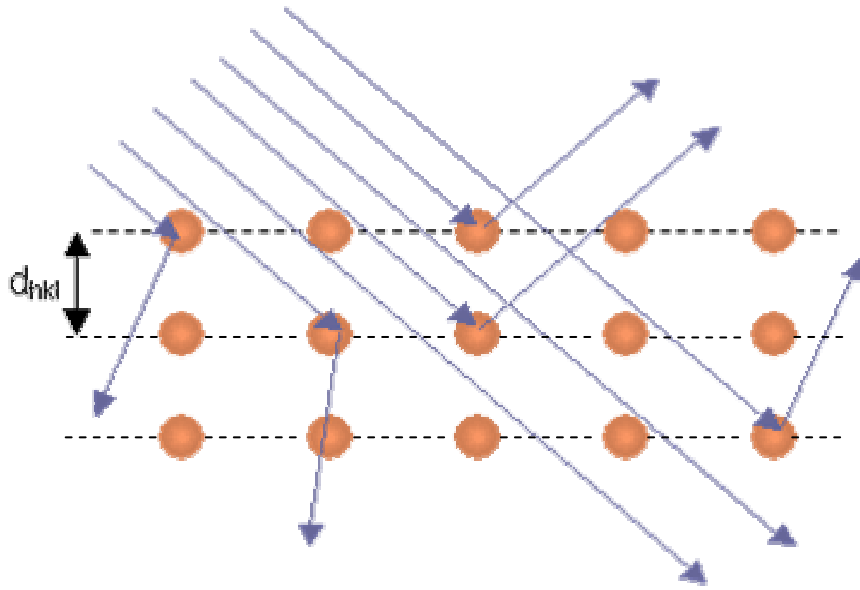
X-ışınları malzemelerin ve ince filmlerin kristalografik yapısı, kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri hakkında bilgi verir.

Bir X-ışını olayında Şekil 4.1’de gösterildiği gibi ışın ya asıl yönü boyunca ilerleyecek ya da materyaldeki atomların elektronları tarafından saçılmaya uğrayacaktır.



Şekil 4.1. Materyale gelen ışının izlediği yol

Şekil 4.2’deki gibi paralel düzlemler arasındaki mesafe  $d_{hkl}$  olan basit bir kristal yapı düşünülürse, kristalden X-ışını saçılması gelişigüzel doğrultularda olacaktır.



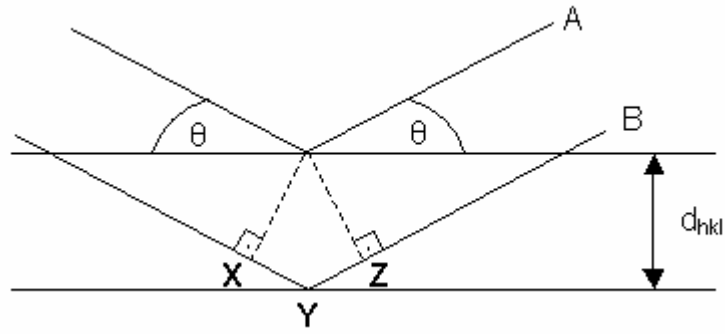
Şekil 4.2. Kristale gelen X-ışının izlediği yollar

Bragg yasasına göre, monokromatik X-ışınları kristalin paralel düzlemlerine  $\theta$  açısı yaparak gelsin ve paralel düzlemler arasındaki uzaklık  $d_{hkl}$  olsun (Şekil 4.3). İki ışın arasındaki yol farkı  $XY+YZ$  kadardır. İki ışın arasındaki yol farkının düzlemler arasındaki mesafe ile ilişkisi  $XY+YZ=2d_{hkl} \sin \theta$  bağıntısı ile verilir. Buradan,

$$2d_{hkl} \sin \theta = n_1 \lambda \quad (4.1)$$

elde edilir ve bu eşitlik Bragg yasası olarak bilinir. Burada;  $d_{hkl}$ , kristalin düzlemleri arasındaki mesafeyi;  $n_1$ , tam sayıları;  $\lambda$ , gelen ışının dalgaboyunu ifade etmektedir.

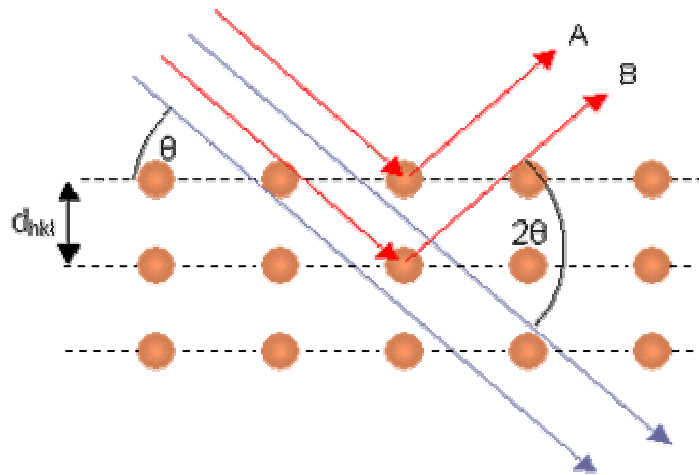
X-ışınları kristalografisinde  $n_1=1$  alınır. Çünkü kırınıma uğrayan ışının şiddeti hızla azalır. Yol farkı, ancak gelen ışının bazı açılarda dalgaboyunun tam katları olur. Bu açıya Bragg açısı denir.



Şekil 4.3. X-ışınlarının kristal tarafından kırınıma uğraması

Bragg yasasında iki nokta gözden kaçırılmamalıdır. Bunlar:

- i. Gelen demet, yansıtan düzlemin normali ve kırınım demeti her zaman aynı düzlemdir.
- ii. Kırınım demeti ile gelen demet arasındaki açı daima  $2\theta$ 'dır (Şekil 4.4). Bu açı kırınım açısı olarak adlandırılır (Cullity, 1996).



Şekil 4.4. Kırınım açısı

Deneysel olarak Bragg yasasından iki şekilde yararlanılabilir.  $\lambda$  dalgaboyu bilinen X-ışını kullanılarak,  $\theta$  açısının ölçülüp, kristal düzlemlerinin  $d_{hkl}$  mesafesi belirlenebilir. Diğer taraftan  $d_{hkl}$  düzlemler arası mesafesi bilinen kristal kullanılarak  $\lambda$  dalgaboyu belirlenir (Cullity, 1996).

Numuneler X-ışınları kırınımı yardımı ile üç değişik metot kullanılarak incelenir. Bunlardan birincisi olan Laue metodunda, gelen X-ışınlarının dalgaboyu değiştirilir. Gelen ışınların açısı sabit tutulur ve kırınım desenleri incelenir. İkinci olan döner kristal metodunda, gelen X-ışınlarının dalgaboyu sabit tutulur, numuneye geliş açısı değiştirilir ve oluşan kırınım desenleri incelenir. Üçüncü metot olan toz metodunda ise numune çok ince toz haline getirilir. Gelen X-ışınlarının dalga boyları sabit tutulur ve numuneye düştüğü açı incelenir.

Polikristal bir malzemede her yönde kristal oluşumu mümkün olabilir. Bu yönelimler X-ışınları kırınımı verilerinden yararlanılarak elde edilebilir.

### 4.3. SnO<sub>2</sub> Filmlerinin X-ışını Kırınım Desenleri

SnO<sub>2</sub> filmlerinin X-ışını kırınım desenleri, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesinde bulunan Bruker D8 Advance X-ışını kırınım cihazında  $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$  dalga boylu CuK $\alpha$  ışını kullanılarak oda sıcaklığında  $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$  sınır değerlerinde incelenmiştir. Bu kırınım desenlerinin incelenmesinden, filmlerin kristal yapısı hakkında bilgi elde edinilebilir.

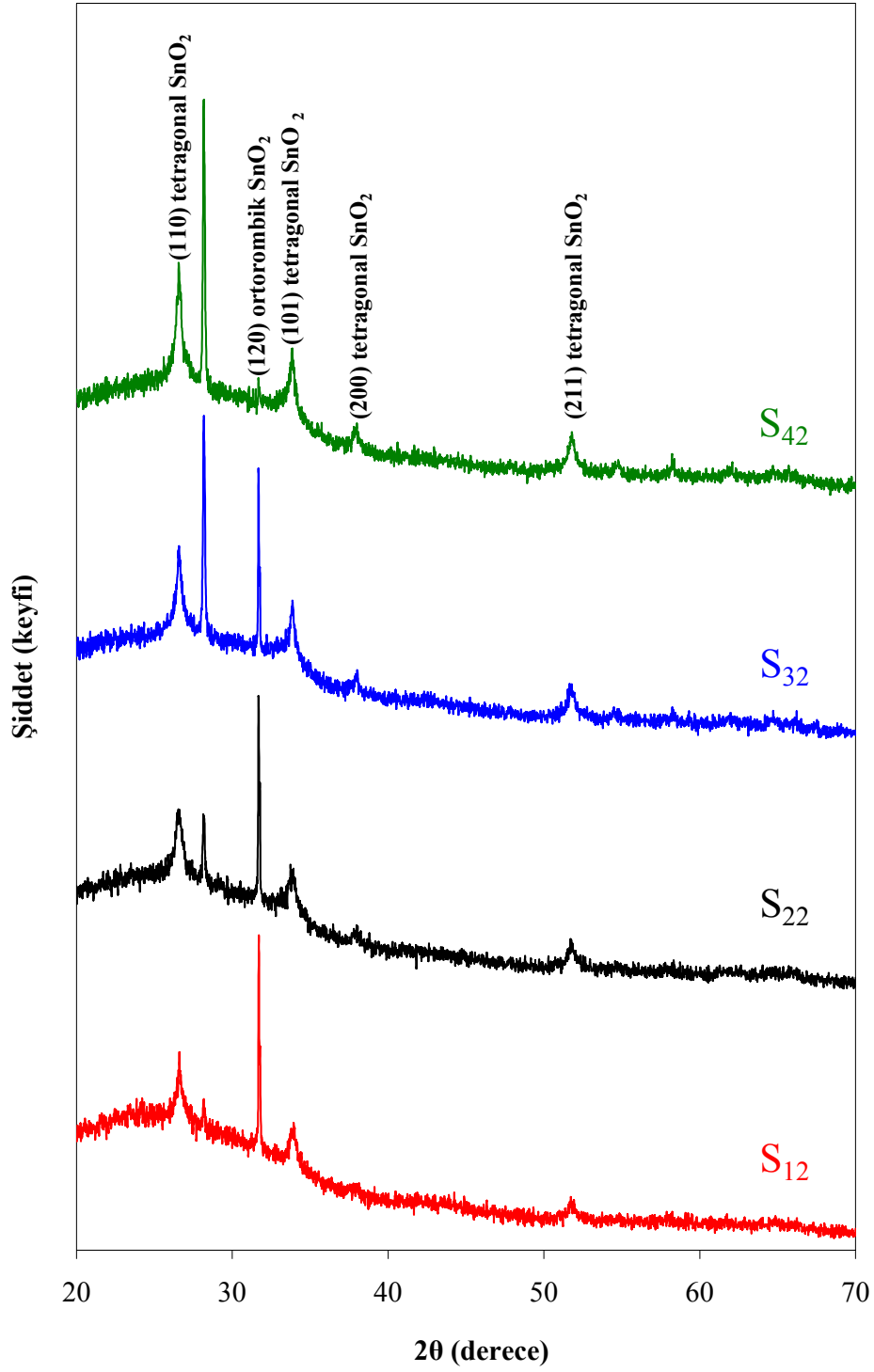
Filmlerin kırınım desenleri incelendiğinde pik şiddetleri ve genişlikleri filmler arasında farklılıkları ortaya çıkarmaktadır. Şiddetleri büyük ve genişlikleri dar olan pikler kristalleşmenin iyi, şiddetleri küçük ve genişlikleri büyük olan pikler ise kristalleşmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir. Bu çalışmada elde edilen SnO<sub>2</sub> filmlerinin kırınım desenlerinde, piklerin üzerinde ilgili düzlemlerin miller indisleri belirtilmiştir.

Şekil 4.5'te 2000 rpm sabit döndürme hızında farklı molaritelerde çözelti kullanılarak hazırlanmış S<sub>12</sub>, S<sub>22</sub>, S<sub>32</sub> ve S<sub>42</sub> filmlerine ait kırınım desenleri gösterilmektedir. Tüm filmlerde (110), (101), (200) ve (211) düzlemlerinde tetragonal SnO<sub>2</sub> (cassiterite) (PDF kart no:41-1445) yapıya ait pikler görülmektedir. Ayrıca bu filmlerde ortorombik SnO<sub>2</sub> (PDF kart no:75-9499) (120) düzlemine ait piklerin olduğu da görülmektedir. S<sub>12</sub>, S<sub>22</sub> ve S<sub>32</sub> filmlerinin ortorombik SnO<sub>2</sub> yapısında (120) düzleminde, S<sub>42</sub> filminde ise tetragonal SnO<sub>2</sub>

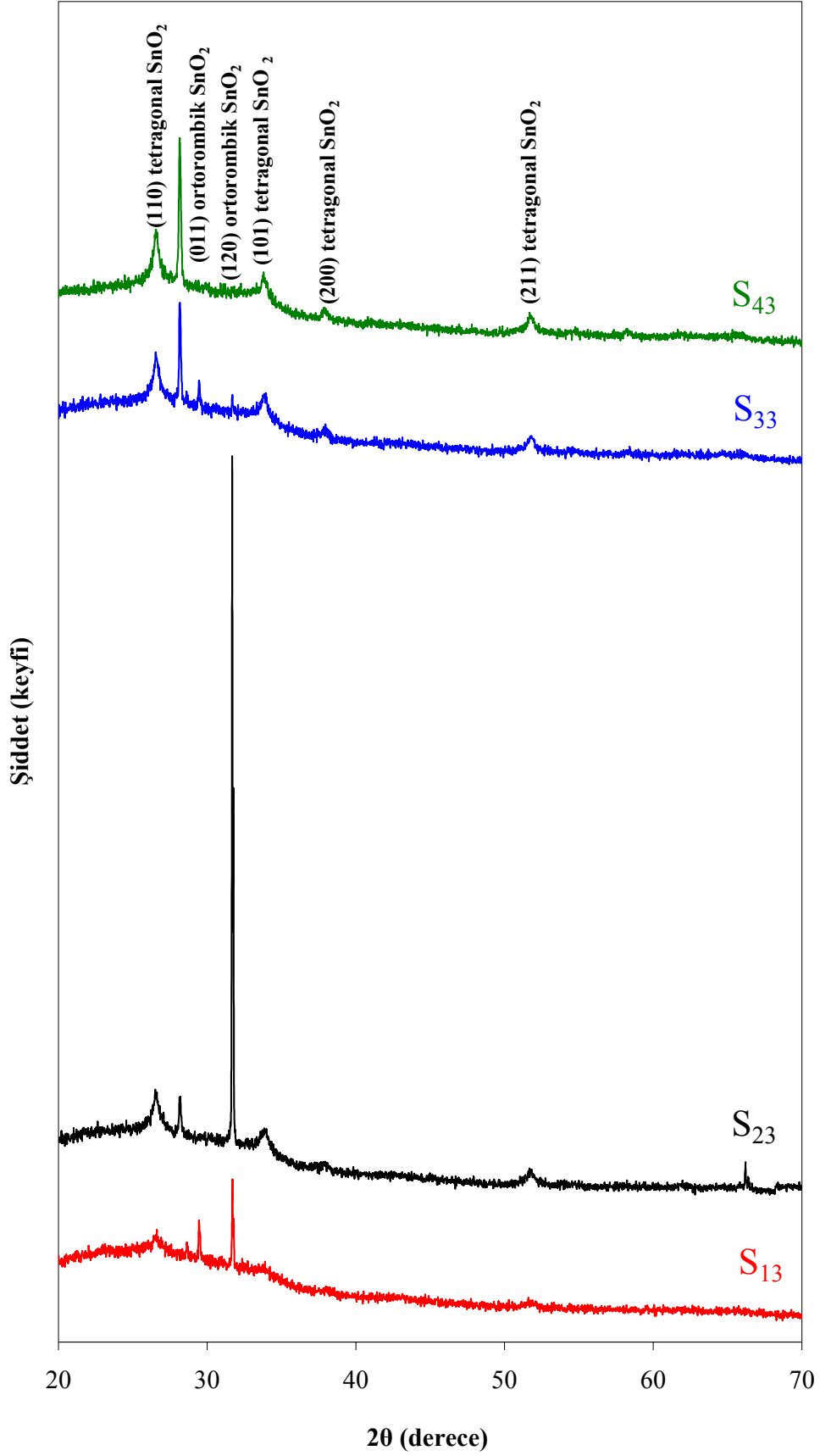
yapısında (110) düzleminde tercihli yönelime sahip olduğu görülmektedir. Söz konusu filmlerin her birinde yaklaşık  $2\theta = 28,20^0$  civarında artan molariteye bağlı olarak şiddetlenen ve hangi yapıya ait olduğu tespit edilemeyen bir pike rastlanmıştır. Bu piklerin film eldesi sırasındaki kirlilikten kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 4.6'da 3000 rpm sabit döndürme hızında farklı molaritelerde çözelti kullanılarak hazırlanmış  $S_{13}$ ,  $S_{23}$ ,  $S_{33}$  ve  $S_{43}$  filmlerine ait kırınım desenleri gösterilmektedir. Tüm filmlerde (110), (101), (200) ve (211) düzlemlerinde tetragonal  $SnO_2$  yapısı, (011) ve (120) düzlemlerine ait ortorombik  $SnO_2$  yapısı görülmektedir. Bu düzlemlere ait oldukça zayıf olan pik şiddetlerinin artan molariteye bağlı olarak şiddetlendiği tespit edilmiştir. Özellikle artan molariteye bağlı olarak ortorombik  $SnO_2$  kristal yapısından tetragonal  $SnO_2$  yapısına doğru geçiş gözlenmektedir.  $S_{13}$  ve  $S_{23}$  filmleri (120) tercihli yönelimine sahip ortorombik  $SnO_2$  yapısında kristalleşmiştir.  $S_{33}$  ve  $S_{43}$  filmleri ise tetragonal  $SnO_2$  yapısında kristallenmiş ve (110) tercihli yönelimine sahiptirler. Ayrıca (120) yönelimine ait pikler azalarak kaybolmuştur. En iyi kristallenme  $S_{23}$  filminde olmuştur.

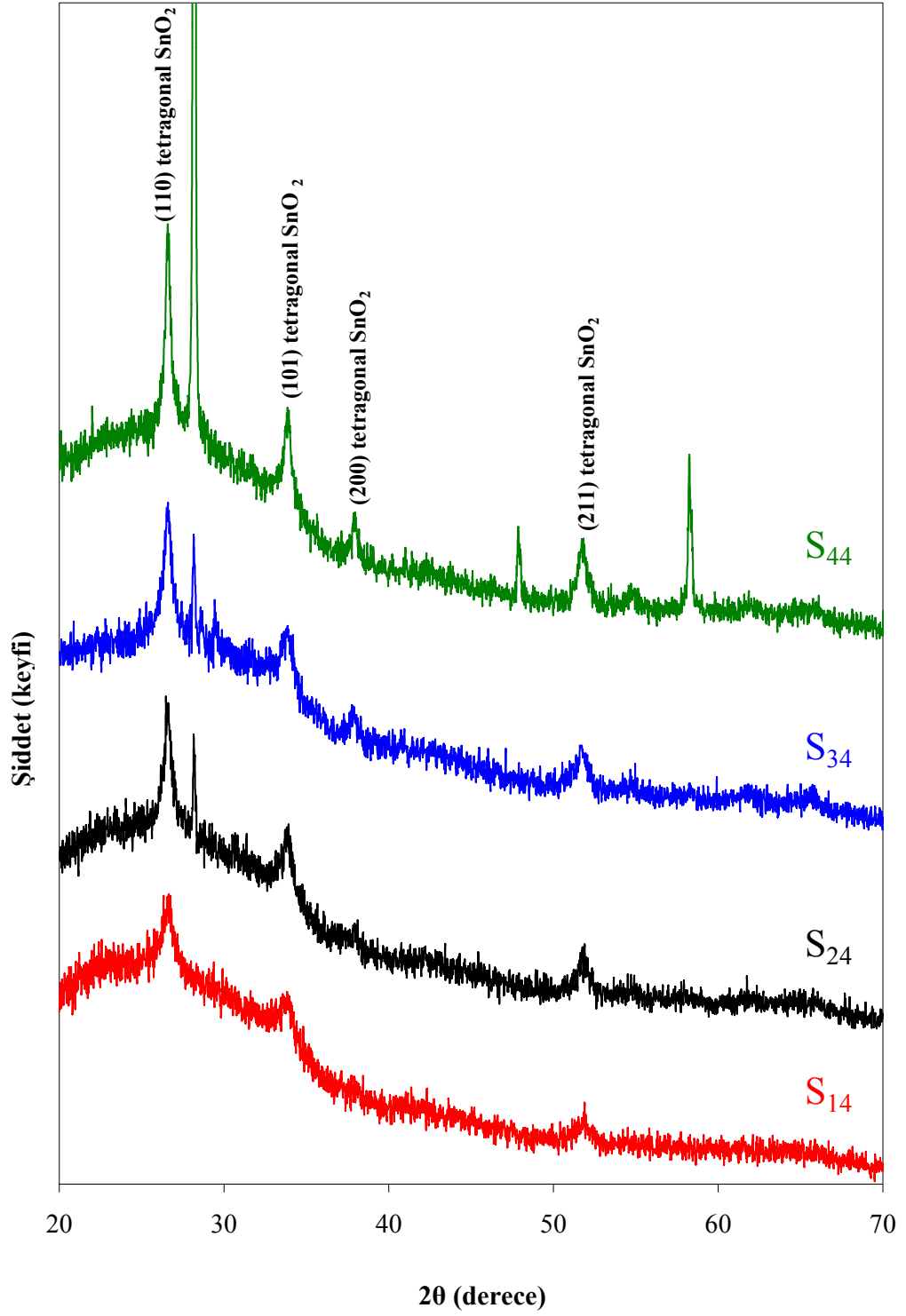
Şekil 4.7'de 4000 rpm sabit döndürme hızında farklı molaritelerde çözelti kullanılarak hazırlanmış  $S_{14}$ ,  $S_{24}$ ,  $S_{34}$  ve  $S_{44}$  filmlerine ait kırınım desenleri gösterilmektedir. Filmlerin tamamında (110), (101), (200) ve (211) düzlemlerinde tetragonal  $SnO_2$  yapıya ait pikler görülmektedir. Tüm filmler tetragonal  $SnO_2$  yapıda (110) tercihli yönelimine sahiptirler. Bu düzlemlere ait oldukça zayıf olan pik şiddetlerinin de artan molariteye bağlı olarak artış gösterdiği tespit edilmiştir. Bu filmlerin her birinde yaklaşık  $2\theta = 28,20^0$  civarında ve özellikle  $S_{44}$  filminde  $2\theta = 47,87^0$  ve  $2\theta = 58,23^0$  değerlerinde de hangi yapıya ait olduğu tespit edilemeyen piklere rastlanmıştır.



Şekil 4.5. 2000 rpm'de ve farklı molaritelerde elde edilmiş SnO<sub>2</sub> filmlerinin X-ışını kırınım desenleri.



Şekil 4.6. 3000 rpm'de ve farklı molaritelerde elde edilmiş SnO<sub>2</sub> filmlerinin X-ışını kırınım desenleri.



Şekil 4.7. 4000 rpm'de ve farklı molaritelerde elde edilmiş SnO<sub>2</sub> filmlerinin X-ışını kırınım desenleri.



SnO<sub>2</sub> filmlerinin, kırınım açısı, miller indisleri, %d (yaklaşık hata yüzdesi) ve tanecik boyutu değerleri Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3'te verilmiştir. Yaklaşık hata yüzdesi (4.2) yardımıyla bulunur (Padiyan ve ark., 2002).

$$\text{Yaklaşık hata yüzdesi}=\%d=\frac{|Z_H - Z|}{Z} \times 100 \quad (4.2)$$

Burada Z<sub>H</sub>, elde edilmiş gerçek d (düzlemler arası uzaklık) değerini; Z, standart d (düzlemler arası uzaklık) değerini temsil eder. Ortalama tanecik boyutu Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

$$D = \frac{0,9\lambda}{B\cos\theta_B} \quad (4.3)$$

Burada D, kristalin tanecik boyutunu;  $\lambda$ , gönderilen ışının dalgaboyunu; B, yarıpik genişliğini;  $\theta_B$ , pikin maksimum değerine karşılık gelen açıyı gösterir (Cullity, 1996).

Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3'teki sonuçlardan elde edilen filmlerin çoğunda %d hatalarının oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bu da, elde edilen filmlerin, bulk film değerleri ile uyum içinde olduğunu göstermektedir. Yine aynı çizelgelerdeki ortalama tanecik boyutu değerleri incelendiğinde hem molariteye hem de döndürme hızına bağlı olarak düzgün bir şekilde değişmediği görülmüştür. Fakat en yüksek tanecik boyutu S<sub>23</sub> filminde görülmüştür.

**Çizelge 4.1.** 2000 rpm'de farklı molaritelerde elde edilmiş SnO<sub>2</sub> filmlerinin 2 $\theta$ , (hkl), d, %d ve tanecik boyutu değerleri

Materyal	2 $\theta$	(hkl)	d(Å)	%d	Tanecik boyutu (nm)
S12	31,69	120	2,8206	0,18	149
S22	31,67	120	2,8226	0,11	142
S32	31,66	120	2,8230	0,10	146
S42	26,63	110	3,3548	0,23	40

**Çizelge 4.2.** 3000 rpm’de farklı molaritelerde elde edilmiş SnO<sub>2</sub> filmlerinin 2θ, (hkl), d, %d ve tanecik boyutu değerleri

Materyal	2θ	(hkl)	d(Å)	%d	Tanecik boyutu (nm)
S13	31,69	120	2,8206	0,18	142
S23	31,68	120	2,8214	0,16	176
S33	26,55	110	3,3543	0,21	26
S43	26,54	110	3,3552	0,24	27

**Çizelge 4.3.** 4000 rpm’de farklı molaritelerde elde edilmiş SnO<sub>2</sub> filmlerinin 2θ, (hkl), d, %d ve tanecik boyutu değerleri

Materyal	2θ	(hkl)	d(Å)	%d	Tanecik boyutu (nm)
S14	26,55	110	3,3544	0,22	20
S24	26,55	110	3,3539	0,20	18
S34	26,57	110	3,3513	0,12	55
S44	26,56	110	3,3533	0,18	24

## 5. SnO<sub>2</sub> FİLMLERİNİN TEMEL ABSORPSİYON SPEKTRUMLARI

### 5.1. Giriş

Işık bir madde ile karşılaştığında maddeyi geçebilir, madde üzerine dik gelmiyorsa kırılabilir, yansiyabilir, saçılabilir veya absorplanabilir (Skoog ve ark., 1998). Bir kristal düzlemine gelen elektromanyetik dalganın kristalde bulunan elektriksel yüklerle etkileşmesi sonucu enerji kaybına uğraması “absorpsiyon” olarak adlandırılır.

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

Işının madde tarafından absorpsiyonu

$$\alpha t = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (5.1)$$

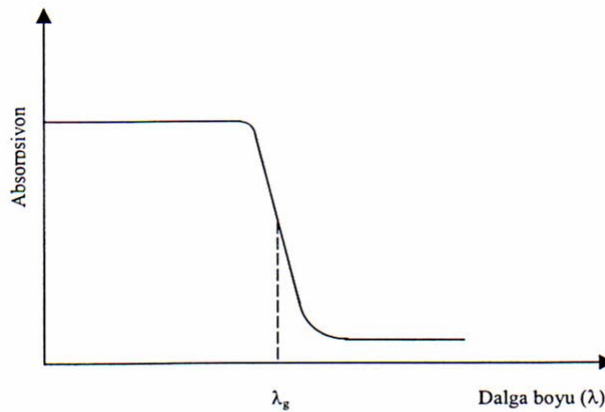
bağıntısı ile verilir. Burada  $I_0$ , materyale gelen ışının şiddeti;  $I$ , materyalden geçen ışının şiddeti;  $t$ , materyalin kalınlığı;  $\alpha$ , lineer absorpsiyon katsayısını ifade etmektedir (Krunks ve ark., 1999). Denklem (5.1)'de bazı matematiksel değişiklikler yapılırsa,

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (5.2)$$

elde edilir. Denklem (5.2)'den de anlaşıldığı üzere lineer absorpsiyon katsayısı  $\alpha$ , gelen elektromagnetik dalganın dalgaboyuna ve materyalin yapısına bağlıdır. Lineer absorpsiyon katsayısı büyüdükçe materyali geçen ışın şiddeti de o derece azalacaktır. Absorpsiyon, materyalin kalınlığı ve absorpsiyon katsayısı ile doğru orantılıdır.

## 5.2. Temel Absorpsiyon Olayı

Yarıiletkenlerde en önemli absorpsiyon olayı, bir elektronun bir foton soğurarak valans bandından iletim bandına geçmesiyle oluşur. Dolayısıyla bu olay, temel absorpsiyon olayı olarak adlandırılır. Temel absorpsiyon, absorpsiyonda hızlı bir artış olarak kendini gösterir ve bu yarıiletkenin enerji aralığının belirlenmesinde kullanılır (Cho ve ark., 1999).



Şekil 5.1. Bir yarıiletkente temel absorpsiyon spektrumu

Yarıiletkenler düşük frekans ve büyük dalgaboylu ışınları absorplamazlar ve bunlar için saydamdırlar. Çünkü yüksek dalgaboylu ışınlar valans bandındaki elektronlara iletim bandına geçmeleri için gerekli olan enerjiyi sağlayamazlar. Şekil 5.1’de yarıiletkenin absorpsiyonu şematik olarak gösterilmiştir.  $\lambda_g$  değeri gelen ışının absorplanabilmesi için gerekli dalgaboyu sınırıdır.  $\lambda_g$  değerinden büyük dalgaboyuna sahip ışınlarda, yani düşük enerjili ışınlarda yarıiletken absorplama yapamamıştır. Gelen ışının dalgaboyu  $\lambda_g$  değerine ulaştığında yarıiletkenin absorpsiyonu keskin bir şekilde artmış ve absorpsiyon belli bir değere ulaştıktan sonra o değerde sabit kalmıştır.  $\lambda_g$  değerinden düşük dalgaboylarında yani gittikçe artan enerjili ışınlarda absorpsiyon artmaz, sabit kalır. Çünkü bu değerden sonra absorpsiyonun artması için gelen fotonun sayısının artması gerekmektedir. Enerji artışı foton sayısını arttıramayacağı için absorpsiyon sabit kalır.

Yasak enerji aralığı  $E_g$  olan bir yarıiletkene, enerjisi  $E_g$  'ye eşit veya daha yüksek enerjili bir ışın geldiğinde ( $h\nu \geq E_g$ ) yarıiletkenin absorplama yapması

$$\lambda \leq \frac{hc}{E_g} \quad (5.3)$$

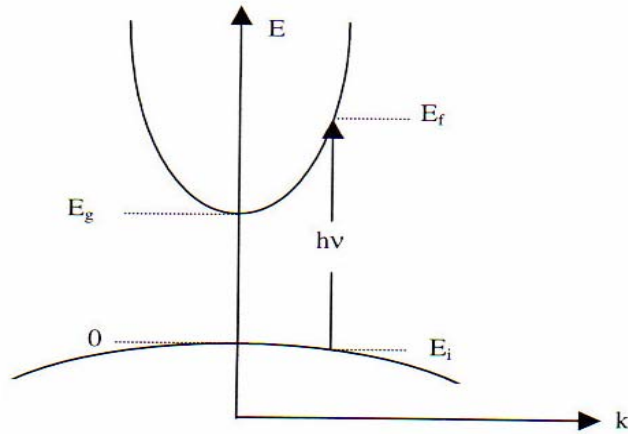
eşitliğiyle ifade edilir. Burada  $\lambda$ , fotonun dalgaboyunu;  $E_g$ , yarıiletkenin yasak enerji aralığını;  $h$ , Planck sabitini;  $c$ , ışık hızını ifade etmektedir.

Yarıiletken materyal  $\lambda_g$  dalgaboyundan küçük dalgaboylarında kuvvetli bir soğurucu, büyük dalgaboylarında hemen hemen geçirgen özellik gösterir. Bu iki bölgeyi ayıran sınır temel absorpsiyon sınırı olarak adlandırılır.

Yarıiletkenlere temel absorpsiyon sınırında doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki tür geçiş olayı vardır.

### 5.2.1. Doğrudan bant geçişi

Doğrudan bant geçişi Şekil 5.2'de gösterildiği gibi yarıiletkenin valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu aynı  $\vec{k}$  (dalga vektörü) değerinde ( $\Delta\vec{k} = 0$ ) ise meydana gelir. Bu durumda valans bandındaki elektron,  $\vec{k}$  değerinde değişiklik olmadan bir foton soğurur ve aldığı enerji ile iletim bandına atlar.



Şekil 5.2. Bir yarıiletkende doğrudan bant geçişinin şematik gösterimi

Şekil 5.2'de valans bandından iletim bandına olan doğrudan bant geçişi görülmektedir. Şekile göre  $E_i$ , yarıiletkende ilk durum enerji seviyesini;  $E_f$ ,

yarıiletkende son durum enerji seviyesini göstermektedir.  $E_i$  ile  $E_f$  arasındaki bağıntı ise,

$$E_f = hv - E_i \quad (5.4)$$

ile verilmektedir.

Parabolik bantlarda,

$$E_f - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (5.5)$$

$$E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (5.6)$$

ile verilir. Burada  $m_e^*$  elektronun etkin kütleini;  $m_h^*$  holün etkin kütleini göstermektedir. Denklem (5.5) ve (5.6)'yı (5.4)'te yerine yazarsak,

$$hv - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (5.7)$$

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

$$\alpha(hv) = A^* (hv - E_g)^n \quad (5.8)$$

ifadesiyle bağlıdır. Burada  $A^*$  sabiti,

$$A^* \approx \frac{q^2 \left( 2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{nch^2 m_e^*} \quad (5.9)$$

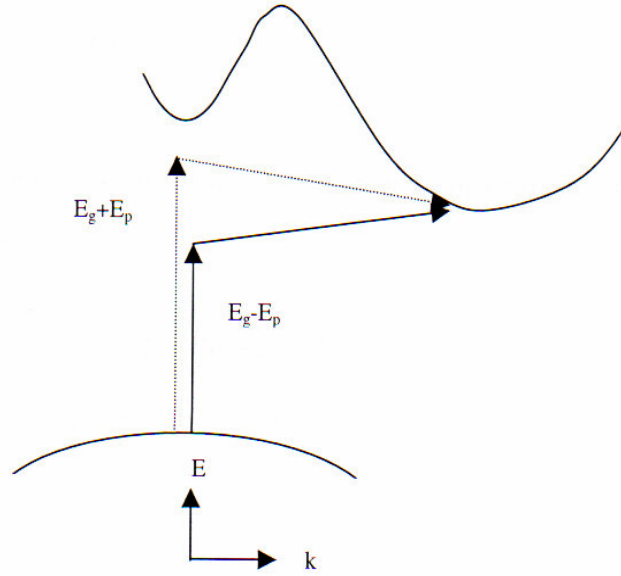
bağıntısı ile verilir. Doğrudan bant geçişinde  $\alpha$  ile  $hv$  arasındaki bağıntı,

$$\alpha hv \approx (hv - E_g)^n \quad (5.10)$$

ile verilir. Burada  $n$ , 1/2 (izinli geçiş) veya 3/2 (yasaklı geçiş) değerlerini alabilen bir sabittir. Ayrıca (5.10)'da  $(\alpha hv)$ 'yü sıfır yapan değer yarıiletkenin yasak enerji aralığını vermektedir (Pankove, 1971; Mott ve Davis, 1971).

### 5.2.2. Dolaylı bant geçişi

Dolaylı bant geçişi Şekil 5.3'te gösterildiği gibi yarıiletkenin iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı  $\vec{k}$  değerine karşılık gelmiyorlarsa ( $\Delta\vec{k} \neq 0$ ), geçişler dolaylı olarak adlandırılır.



Şekil 5.3. Bir yarıiletkeninde dolaylı bant geçişinin şematik gösterimi

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

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

$$h\nu = E_f - E_i - E_p \quad (\text{Fononun absorpsiyonu durumunda}) \quad (5.12)$$

ile verilir. Burada  $E_p$ , fonon enerjisidir.

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

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

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

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^n}{1 - \exp\left[-\frac{E_p}{k_B T}\right]} \quad (5.14)$$

ile verilir. Hem fonon emisyonu hem de fonon absorpsiyonu olduğu zaman  $\alpha$  ile  $\nu$  arasındaki bağıntı,

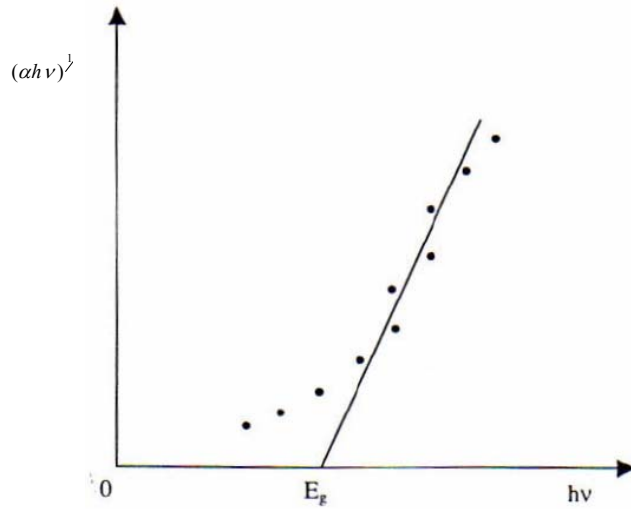
$$\alpha h\nu \approx \frac{(h\nu - E_g + E_p)^n}{\exp\left(\frac{E_p}{k_B T}\right) - 1} + \frac{(h\nu - E_g - E_p)^n}{1 - \exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right)} \quad (5.15)$$

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

### 5.3. SnO<sub>2</sub> Filmlerinin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları

SnO<sub>2</sub> filmlerinin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinde optik absorpsiyon metodu kullanılmıştır. Bu metodda  $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 'nin  $h\nu$ 'ye göre değişimi çizilir (Şekil 5.4). Grafiğin lineer olduğu kısma karşı gelen doğrunun  $h\nu$  eksenini  $(\alpha h\nu)^{1/n}=0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri o materyalin yasak enerji aralığı değerini verir.  $n$  değeri  $\frac{1}{2}$  ise materyal doğrudan bant aralığına sahiptir,  $n$  değeri 2 ise materyal dolaylı bant aralığına sahiptir.

Spin kaplama metodu ile elde edilen SnO<sub>2</sub> filmlerinin oda sıcaklığındaki absorpsiyon spektrumları 200-900 nm arasında tarama bölgesi olan Shimadzu 2450 Model küre ataçmanlı UV-VIS Spektrofotometre cihazı kullanılarak elde edilmiştir.



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



Elde edilen SnO<sub>2</sub> filmlerinin oda sıcaklığındaki absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak ve (5.10) kullanılarak  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin  $(h\nu)$ 'ye karşı grafikleri çizilmiştir. Doğrudan bant geçişlerinin gözlemlendiği bölgelerde bir doğru elde edileceğinden bu doğrunun  $h\nu$  eksenini  $(\alpha h\nu)^2=0$ 'da kestiği noktanın  $((h\nu - E_g) = 0$  ve  $h\nu = E_g$ ) enerji değerinden o yarıiletkenin yasak enerji aralığı tayin edilmiştir. Elde edilen filmlerin doğrudan bant geçişli oldukları ve yasak enerji aralıklarının 3,63–4,25 eV arasında değiştiği belirlenmiştir.

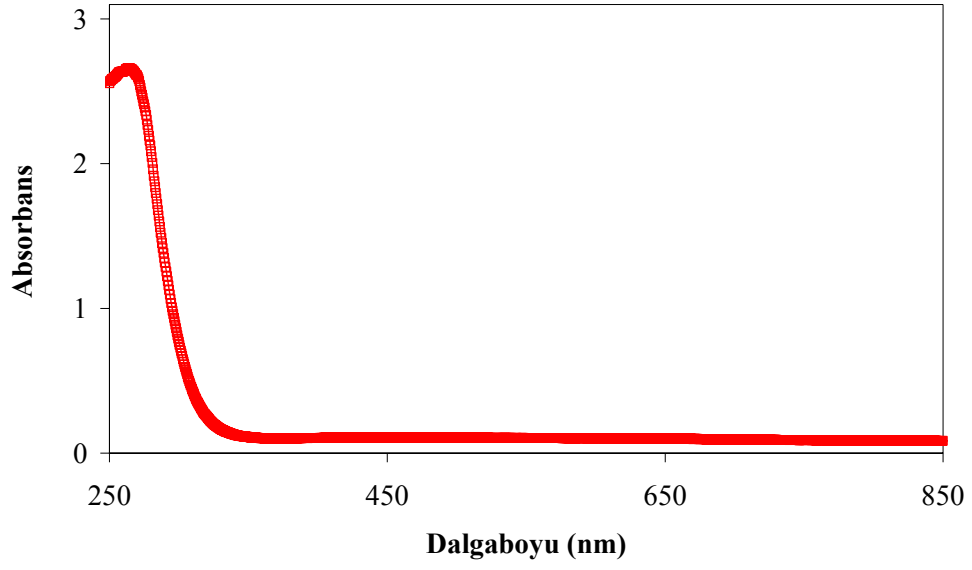
2000 rpm için değişik molaritelerde çözelti kullanılarak elde edilen filmlerden;

S<sub>12</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu Şekil 5.5'te ve  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi Şekil 5.6'da görülmektedir. Absorbans 340 nm dalgaboyundan başlayarak 260 nm dalgaboyuna doğru keskin bir artış göstermiştir. Şekil 5.6'daki grafiğin lineer kısmının  $(h\nu)$  eksenini kestiği nokta yasak enerji aralığını verecektir. Bu yasak enerji aralığı  $E_g = 4,22$  eV olarak bulunmuştur.

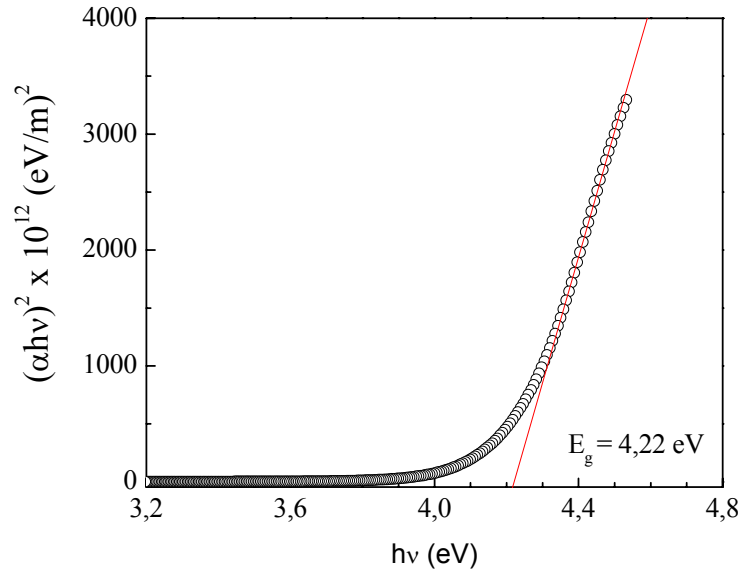
S<sub>22</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu Şekil 5.7'de ve  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi Şekil 5.8'de görülmektedir. Absorbans 338 nm dalgaboyundan başlayarak 262 nm dalgaboyuna doğru keskin bir artış göstermiştir. Bu filmin yasak enerji aralığı  $E_g = 4,20$  eV olarak bulunmuştur.

S<sub>32</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu Şekil 5.9'da ve  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi Şekil 5.10'da görülmektedir. Absorbans 347 nm dalgaboyundan başlayarak 263 nm dalgaboyuna doğru keskin bir artış göstermiştir. Bu filmin yasak enerji aralığı  $E_g = 3,85$  eV olarak bulunmuştur.

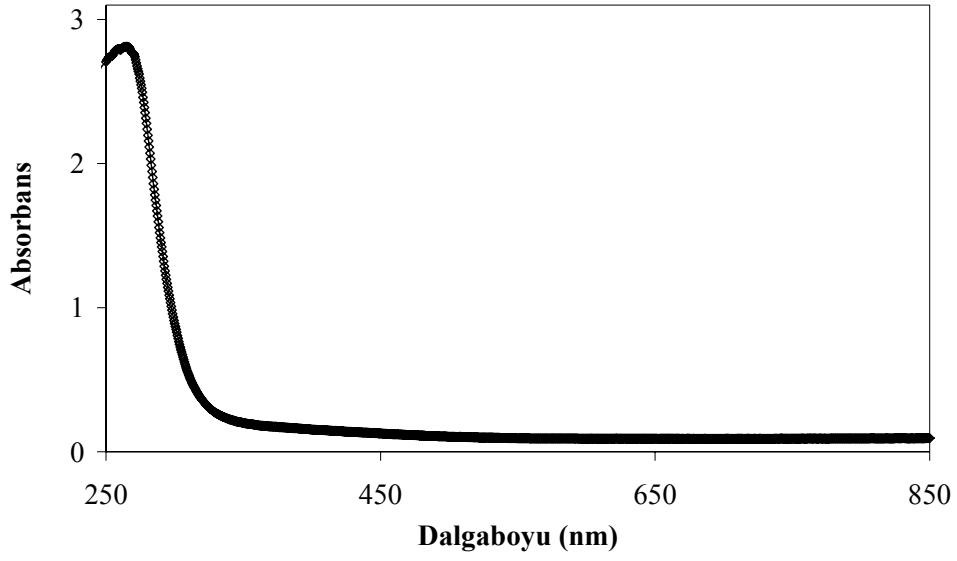
S<sub>42</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu Şekil 5.11'de ve  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi Şekil 5.12'de görülmektedir. Absorbans 399 nm dalgaboyundan başlayarak 276 nm dalgaboyuna doğru keskin bir artış göstermiştir. Bu filmin yasak enerji aralığı  $E_g = 3,93$  eV olarak bulunmuştur.



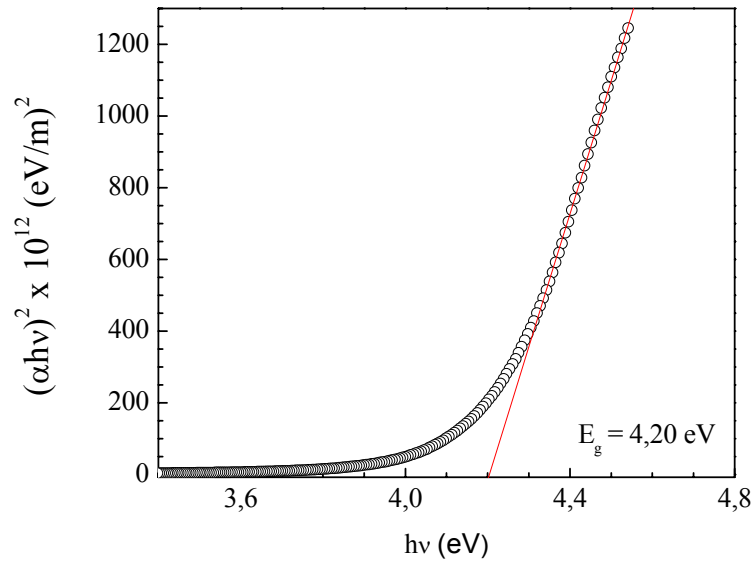
Şekil 5.5. S<sub>12</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu



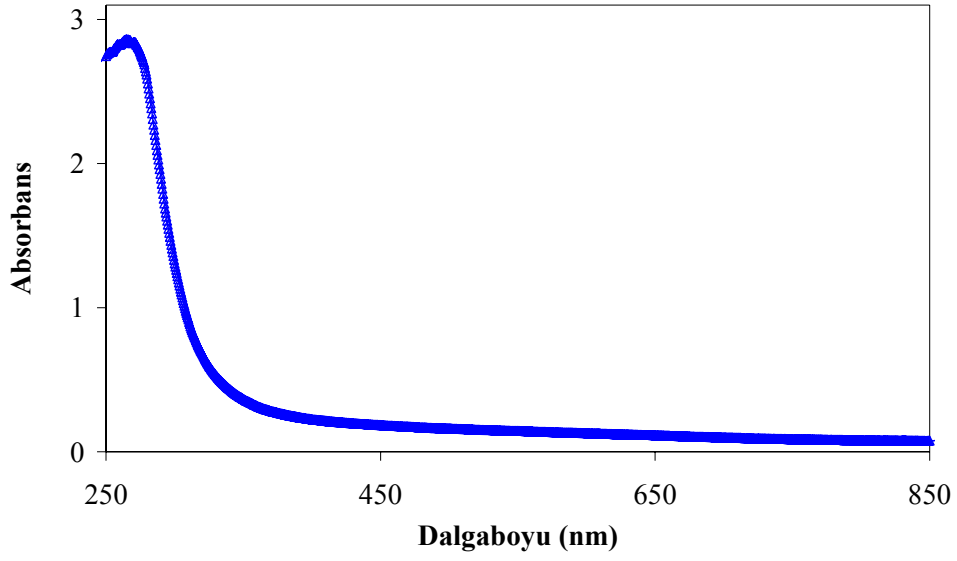
Şekil 5.6. S<sub>12</sub> filminin oda sıcaklığında  $(\alpha hv)^2 \approx hv$  değişimi



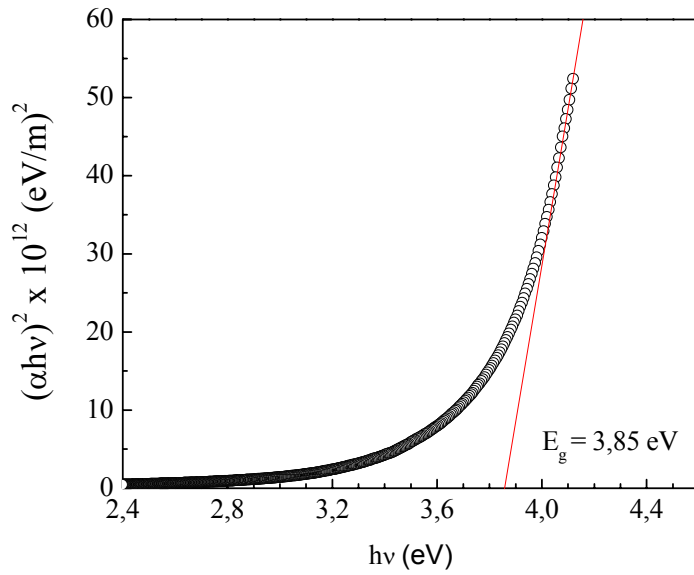
Şekil 5.7. S<sub>22</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu



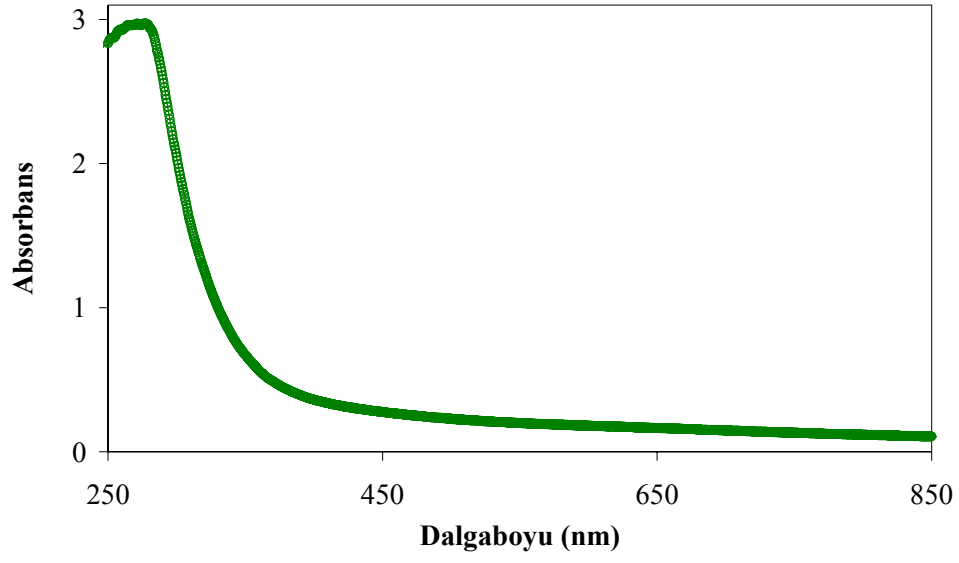
Şekil 5.8. S<sub>22</sub> filminin oda sıcaklığında  $(\alpha hv)^2 \approx hv$  değişimi



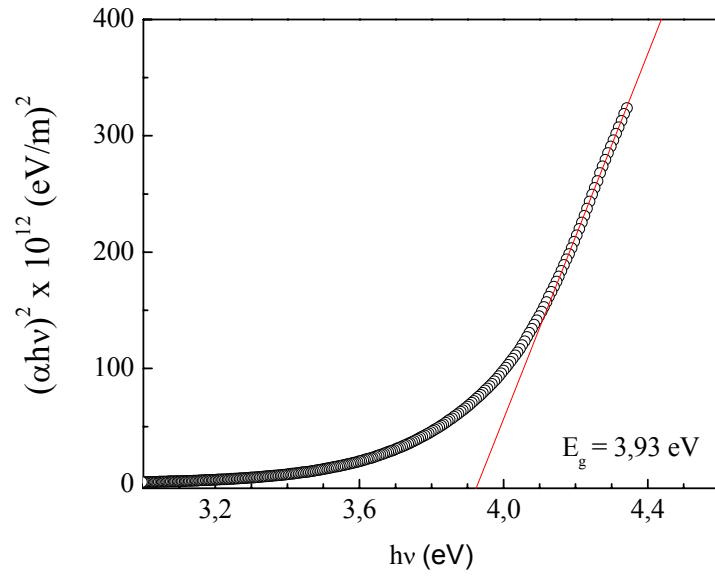
Şekil 5.9.  $S_{32}$  filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu



Şekil 5.10.  $S_{32}$  filminin oda sıcaklığında  $(\alpha hv)^2 \approx hv$  değişimi



Şekil 5.11. S<sub>42</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu



Şekil 5.12. S<sub>42</sub> filminin oda sıcaklığında  $(\alpha hv)^2 \approx hv$  değişimi

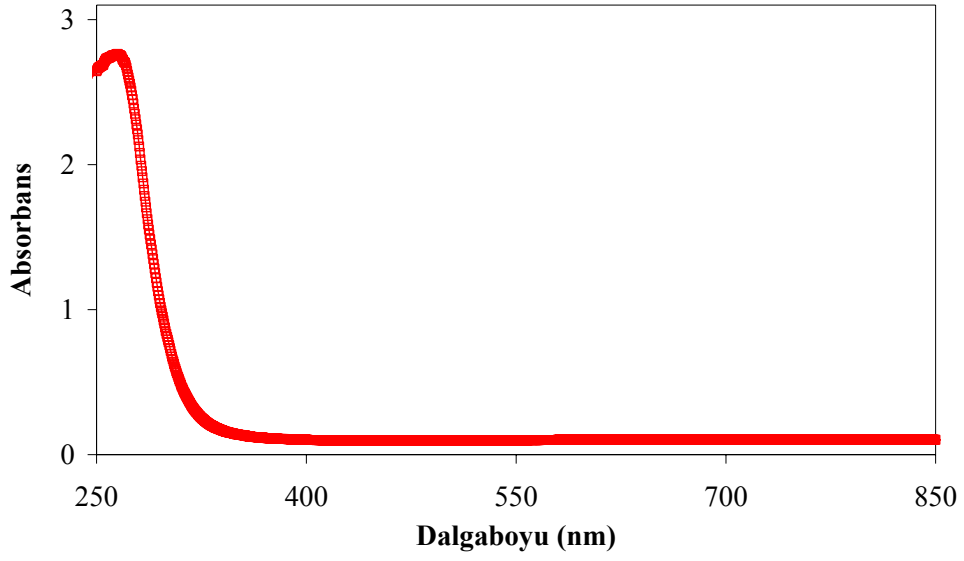
3000 rpm için değişik molaritelerde çözelti kullanılarak elde edilen filmlerden;

S<sub>13</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu Şekil 5.13'te ve  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi Şekil 5.14'te görölmektedir. Absorbans 340 nm dalgaboyundan başlayarak 260 nm dalgaboyuna doğru keskin bir artış göstermiştir. Şekil 5.14'teki grafiğin lineer kısmının  $(h\nu)$  eksenini kestiği nokta yasak enerji aralığını verecektir. Bu yasak enerji aralığı  $E_g = 4,25$  eV olarak bulunmuştur.

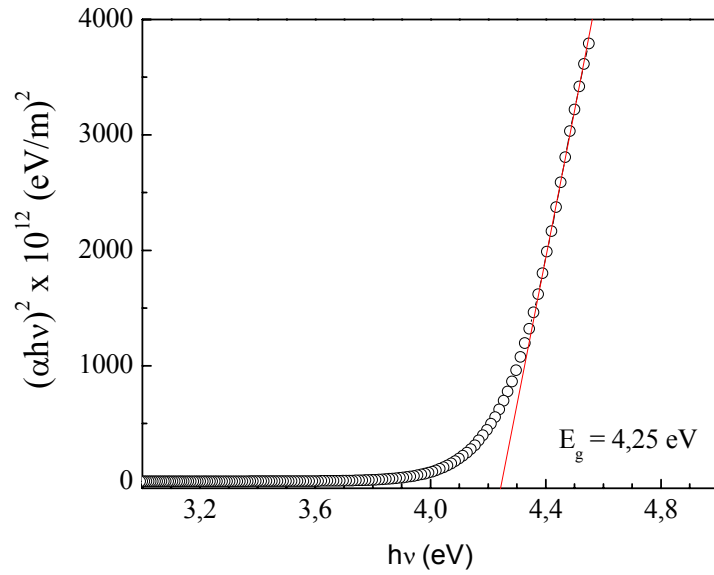
S<sub>23</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu Şekil 5.15'te ve  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi Şekil 5.16'da görölmektedir. Absorbans 338 nm dalgaboyundan başlayarak 262 nm dalgaboyuna doğru keskin bir artış göstermiştir. Bu filmin yasak enerji aralığı  $E_g = 4,22$  eV olarak bulunmuştur.

S<sub>33</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu Şekil 5.17'de ve  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi Şekil 5.18'de görölmektedir. Absorbans 347 nm dalgaboyundan başlayarak 263 nm dalgaboyuna doğru keskin bir artış göstermiştir. Bu filmin yasak enerji aralığı  $E_g = 4,17$  eV olarak bulunmuştur.

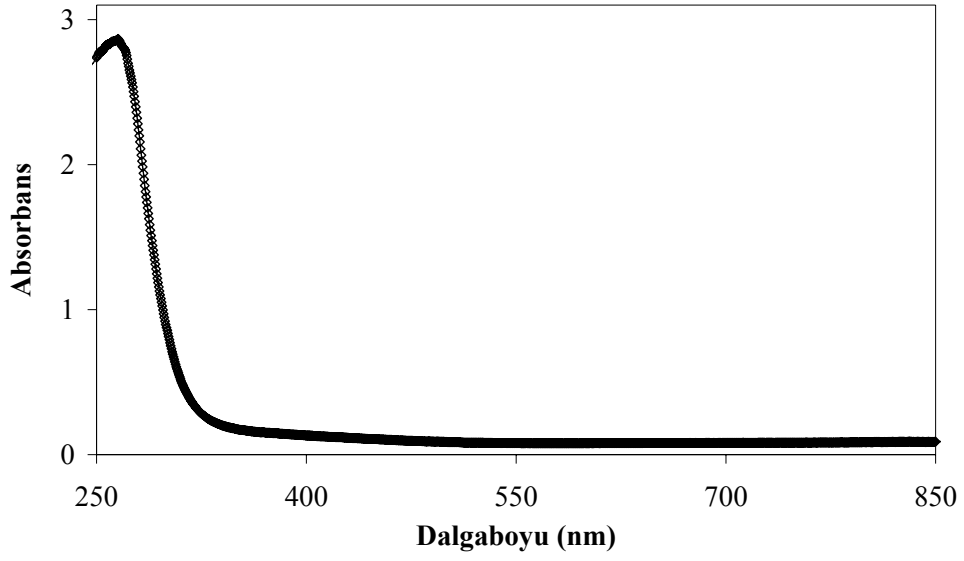
S<sub>43</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu Şekil 5.19'da ve  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi Şekil 5.20'de görölmektedir. Absorbans 399 nm dalgaboyundan başlayarak 276 nm dalgaboyuna doğru keskin bir artış göstermiştir. Bu filmin yasak enerji aralığı  $E_g = 3,82$  eV olarak bulunmuştur.



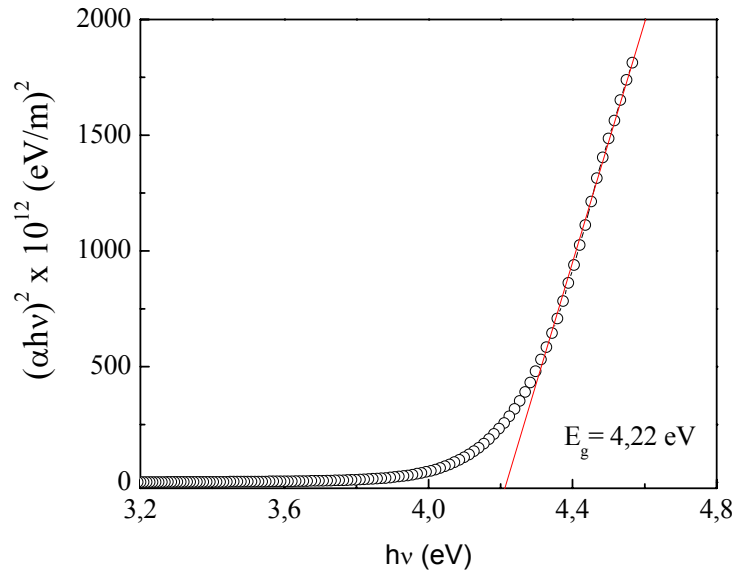
Şekil 5.13. S<sub>13</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu



Şekil 5.14. S<sub>13</sub> filminin oda sıcaklığında  $(\alpha h\nu)^2 \approx h\nu$  değişimi

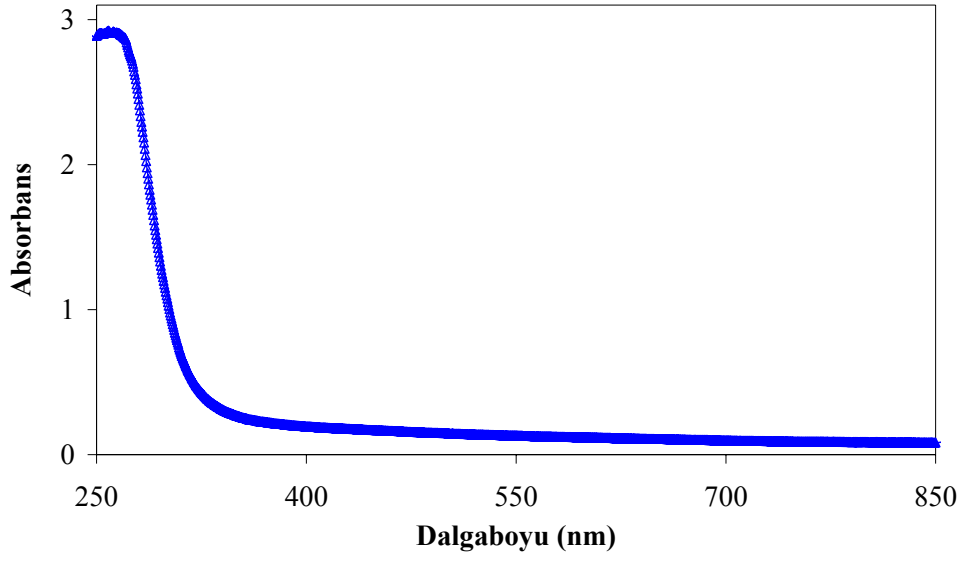


Şekil 5.15. S<sub>23</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu

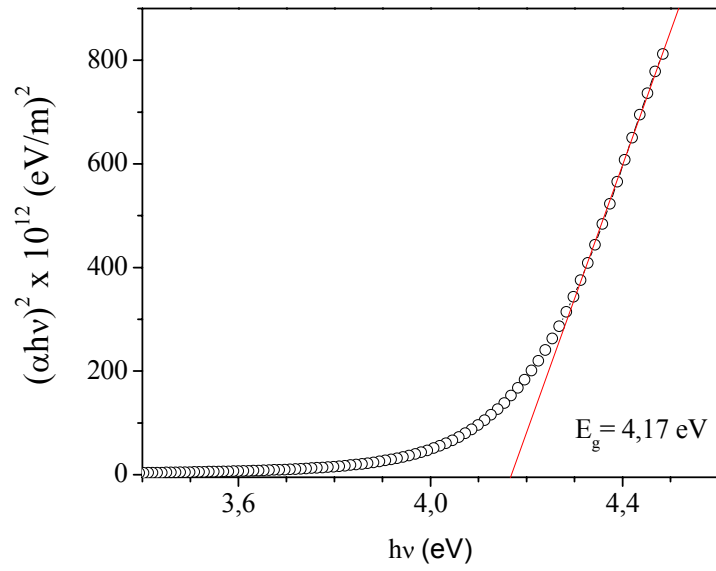


Şekil 5.16. S<sub>23</sub> filminin oda sıcaklığında  $(\alpha hv)^2 \approx hv$  değişimi

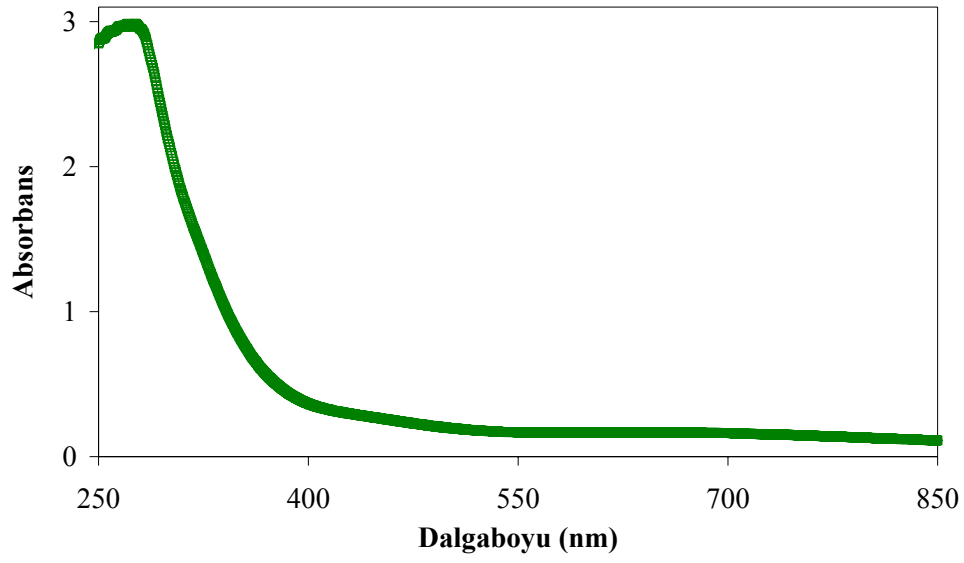




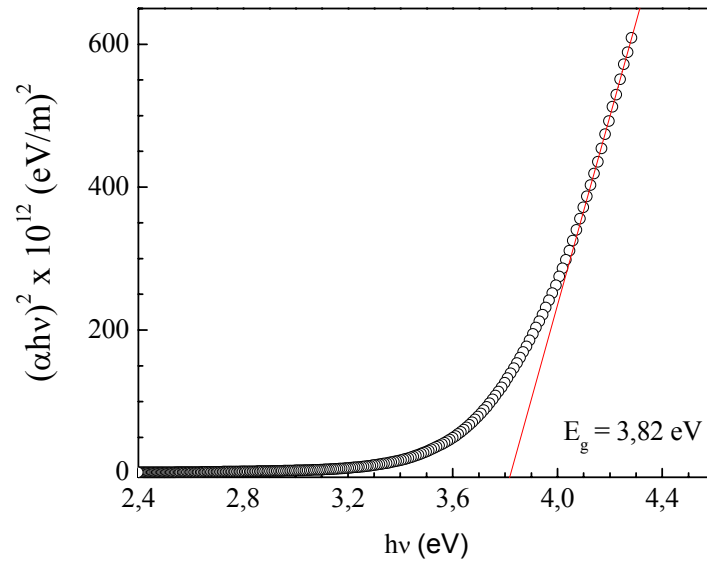
Şekil 5.17. S<sub>33</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu



Şekil 5.18. S<sub>33</sub> filminin oda sıcaklığında  $(\alpha hv)^2 \approx hv$  değişimi



Şekil 5.19. S<sub>43</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu



Şekil 5.20. S<sub>43</sub> filminin oda sıcaklığında  $(\alpha hv)^2 \approx hv$  değişimi

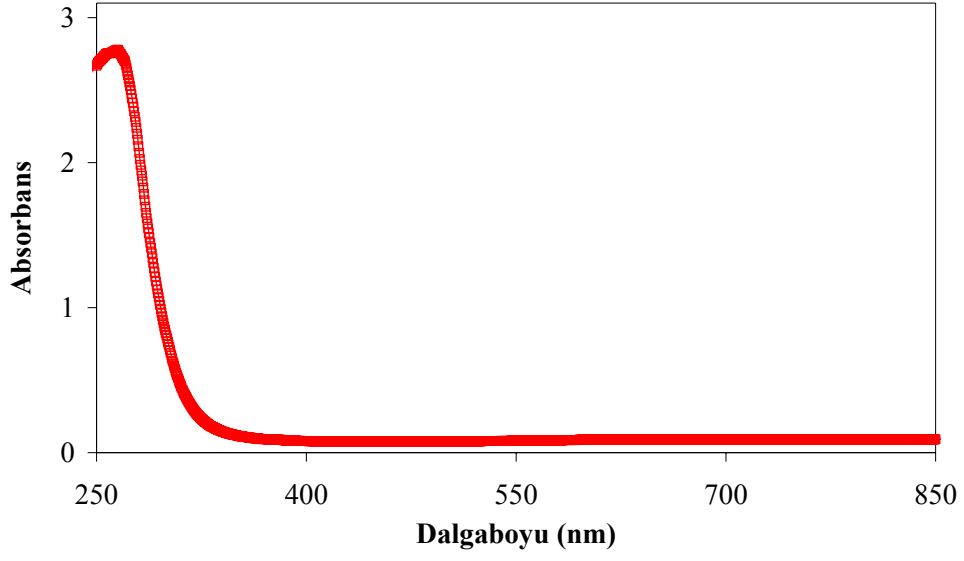
4000 rpm için değişik molaritelerde çözelti kullanılarak elde edilen filmlerden;

S<sub>14</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu Şekil 5.21’de ve  $(\alpha h\nu)^2$ ’nin foton enerjisine göre değişimi Şekil 5.22’de görölmektedir. Absorbans 392 nm dalgaboyundan başlayarak 300 nm dalgaboyuna doğru keskin bir artış göstermiştir. Şekil 5.22’deki grafiğın linear kısmının  $(h\nu)$  eksenini kestiği nokta yasak enerji aralığını verecektir. Bu yasak enerji aralığı  $E_g = 3,95$  eV olarak bulunmuştur.

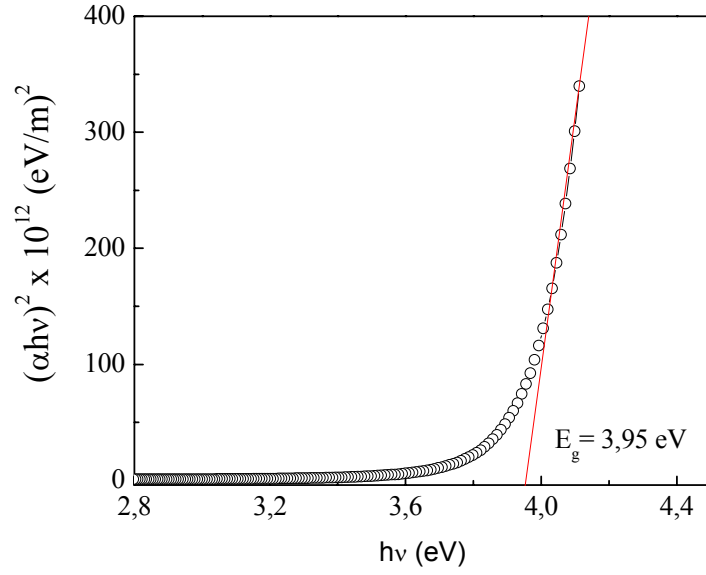
S<sub>24</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu Şekil 5.23’te ve  $(\alpha h\nu)^2$ ’nin foton enerjisine göre değişimi Şekil 5.24’te görölmektedir. Absorbans 362 nm dalgaboyundan başlayarak 300 nm dalgaboyuna doğru keskin bir artış göstermiştir. Bu filmin yasak enerji aralığı  $E_g = 3,90$  eV olarak bulunmuştur.

S<sub>34</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu Şekil 5.25’te ve  $(\alpha h\nu)^2$ ’nin foton enerjisine göre değişimi Şekil 5.26’da görölmektedir. Absorbans 380 nm dalgaboyundan başlayarak 300 nm dalgaboyuna doğru keskin bir artış göstermiştir. Bu filmin yasak enerji aralığı  $E_g = 3,79$  eV olarak bulunmuştur.

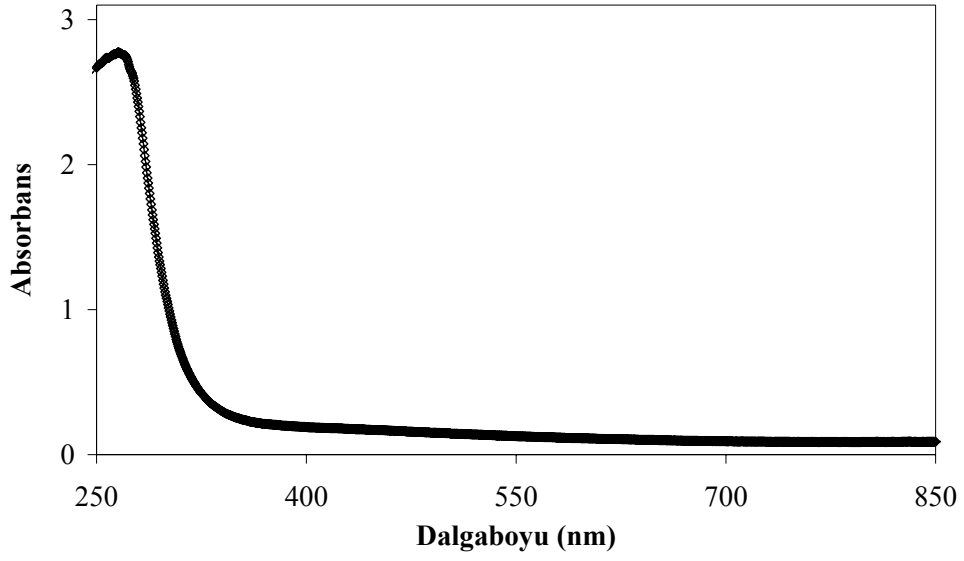
S<sub>44</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu Şekil 5.27’de ve  $(\alpha h\nu)^2$ ’nin foton enerjisine göre değişimi Şekil 5.28’de görölmektedir. Absorbans 367 nm dalgaboyundan başlayarak 300 nm dalgaboyuna doğru keskin bir artış göstermiştir. Bu filmin yasak enerji aralığı  $E_g = 3,63$  eV olarak bulunmuştur.



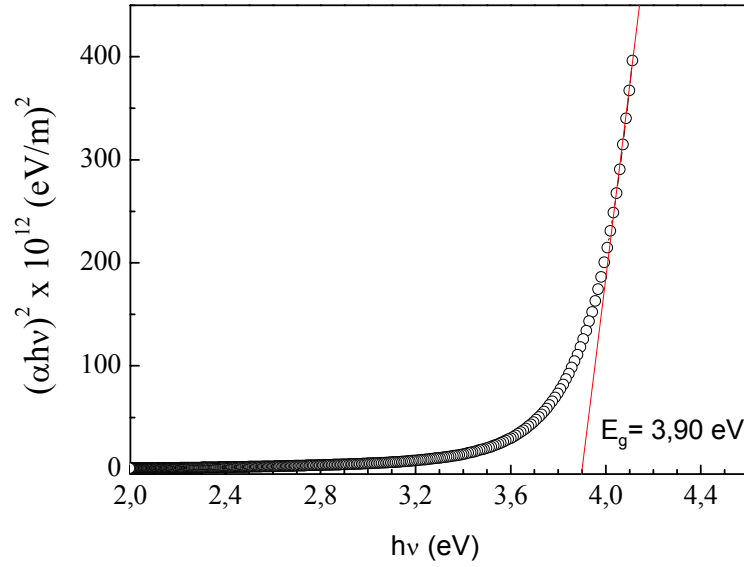
Şekil 5.21. S<sub>14</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu



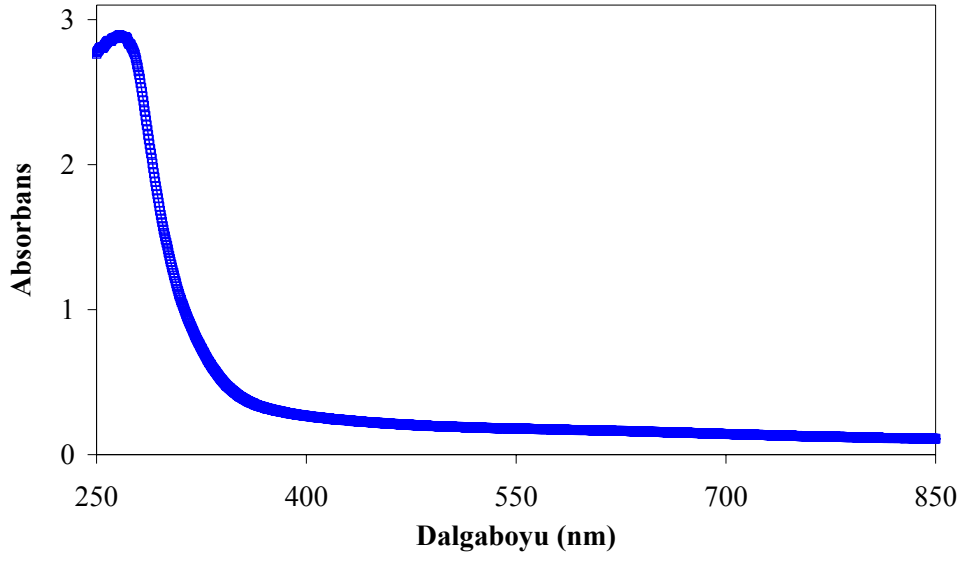
Şekil 5.22. S<sub>14</sub> filminin oda sıcaklığında  $(\alpha h\nu)^2 \approx h\nu$  değişimi



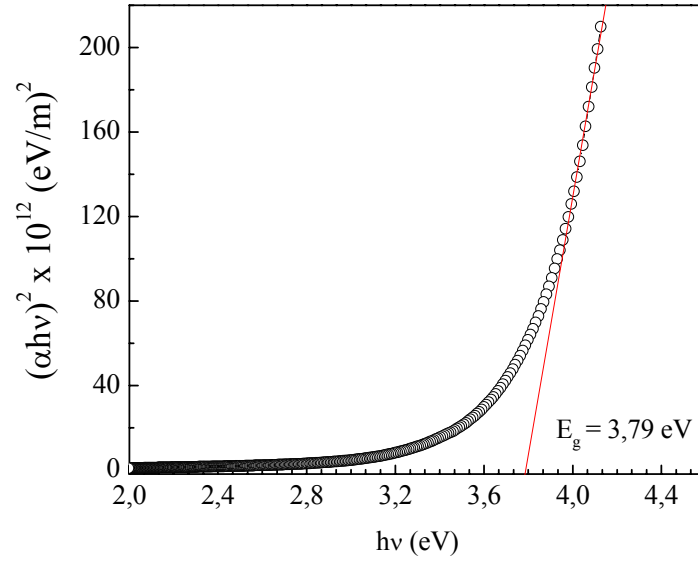
Şekil 5.23. S<sub>24</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu



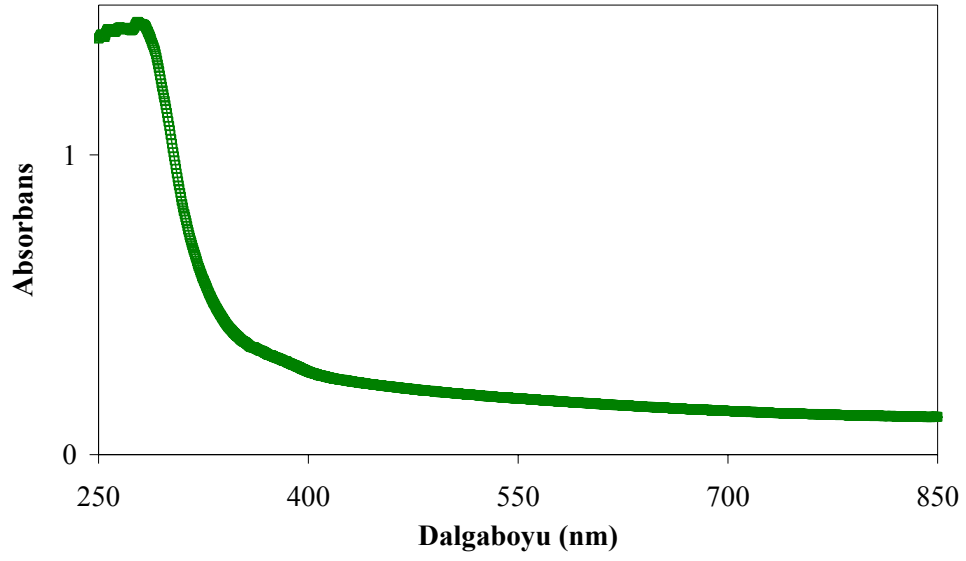
Şekil 5.24. S<sub>24</sub> filminin oda sıcaklığında  $(\alpha hv)^2 \approx hv$  değişimi



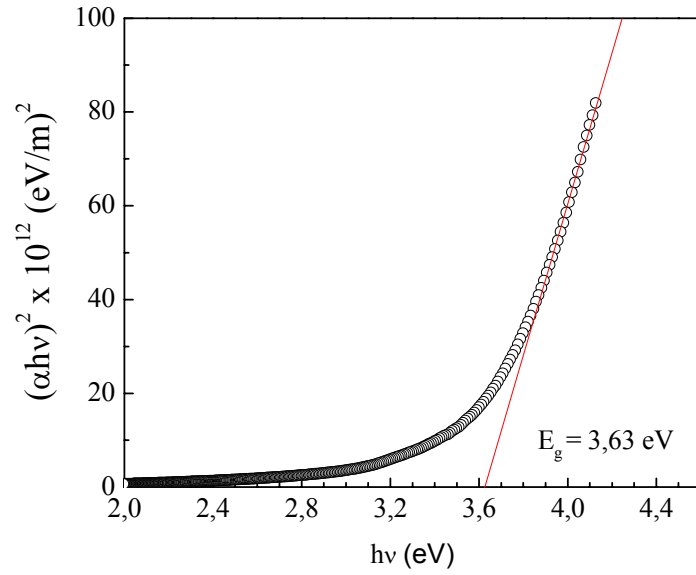
Şekil 5.25. S<sub>34</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu



Şekil 5.26. S<sub>34</sub> filminin oda sıcaklığında  $(\alpha hv)^2 \approx hv$  değişimi

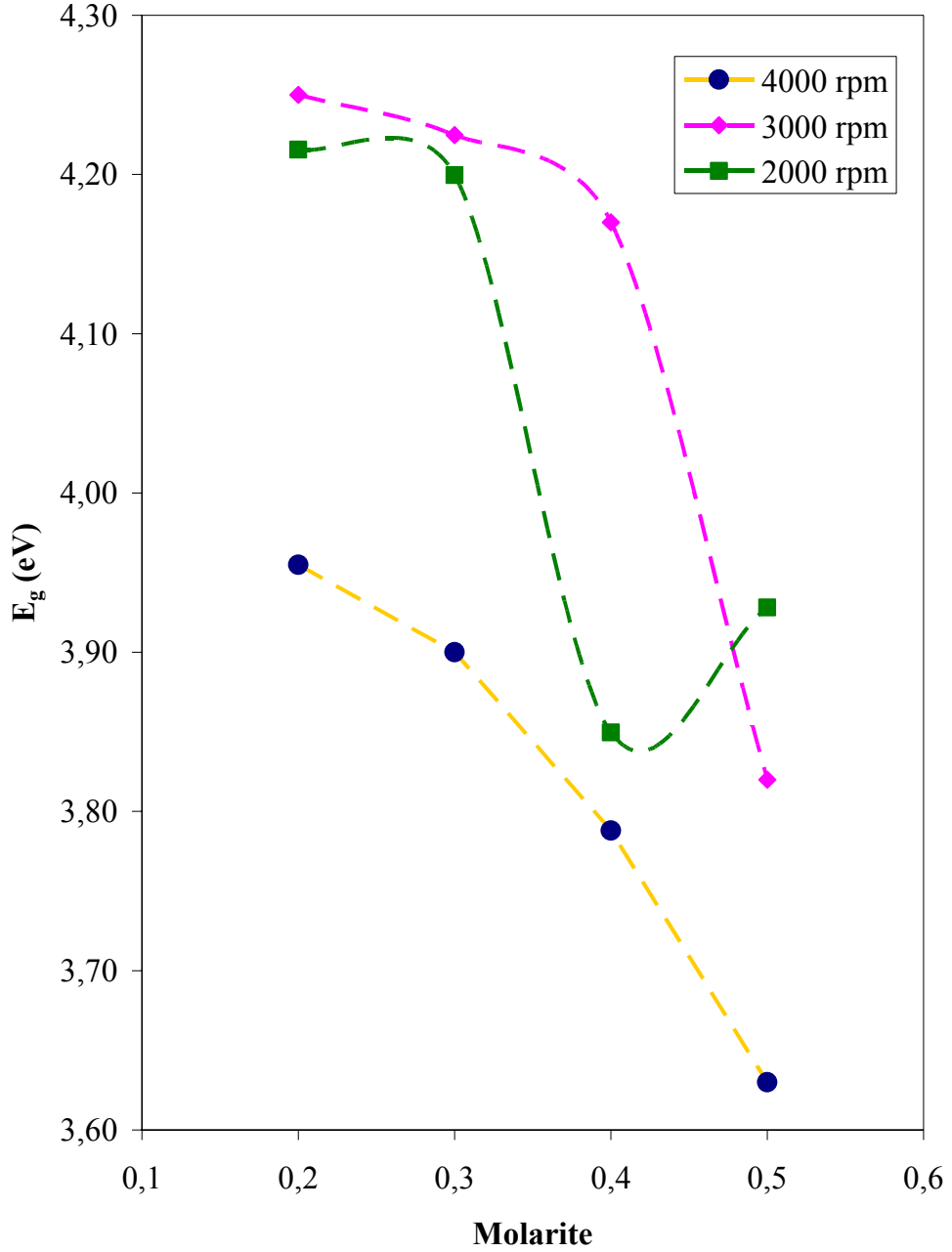


Şekil 5.27. S<sub>44</sub> filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu



Şekil 5.28. S<sub>44</sub> filminin oda sıcaklığında  $(\alpha h\nu)^2 \approx h\nu$  değişimi

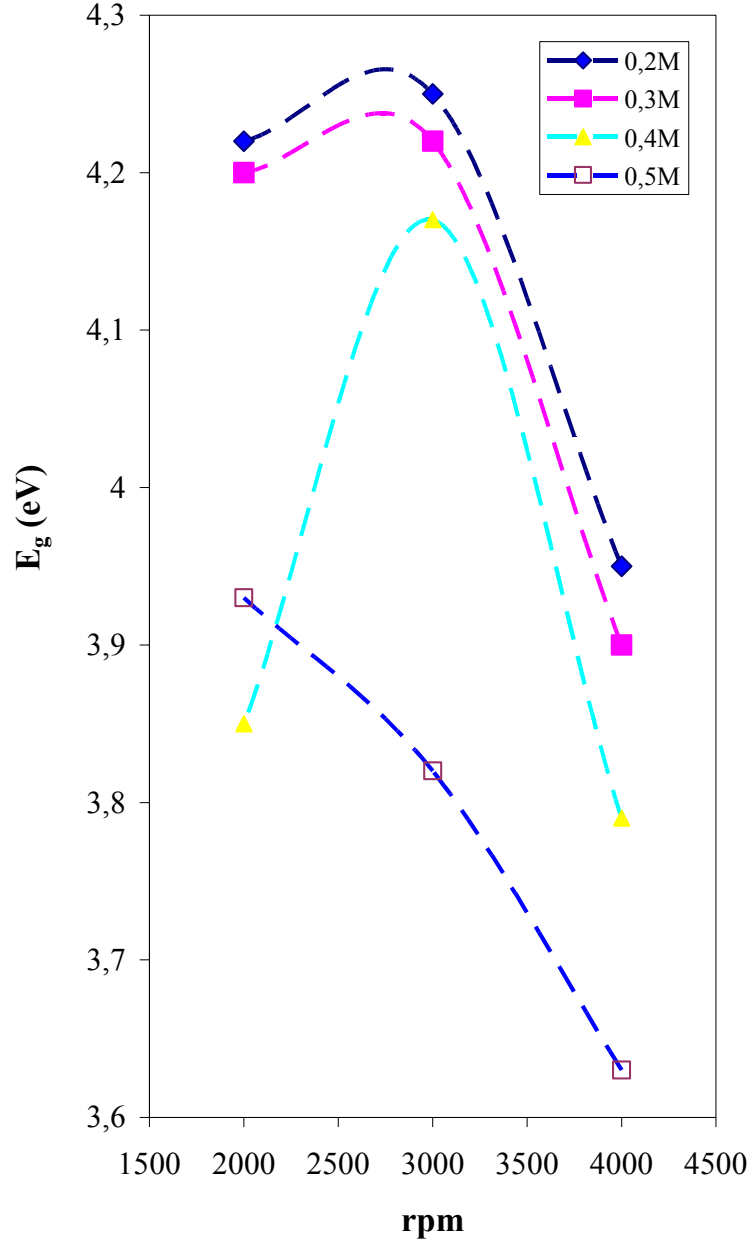
Şekil 5.29'da rpm'leri aynı olan filmlerin yasak enerji aralığının molariteye göre değişimi verilmiştir. Molaritedeki artışın genelde yasak enerji aralığı değerini azalttığı görülmüştür.



Şekil 5.29. Farklı rpm'lerde hazırlanan SnO<sub>2</sub> filminin molariteye bağlı olarak yasak enerji aralığının değişimi



Şekil 5.30’da molariteleri aynı olan SnO<sub>2</sub> filmlerinin yasak enerji aralığının rpm’e göre değişimi verilmiştir.



Şekil 5.30. Farklı molaritelerde hazırlanan SnO<sub>2</sub> filminin döndürme hızına bağlı olarak yasak enerji aralığının değişimi

#### 5.4. SnO<sub>2</sub> Filmlerinin Bazı Optik Özellikleri

Üzerine ışın gönderilen madde bir yalıtkan ise fotonlar malzeme ile etkileşerek absorpsiyon, kırılma, yansıma ve geçirme gibi birçok optik olay meydana gelir.

Yarıiletken üzerine gönderilen fotonun enerjisi yasak enerji aralığına denk veya daha büyük ise elektron fotonun enerjisini alarak ya doğrudan ya da dolaylı olarak valans bandından iletim bandına geçer. Bu olay yarıiletkenlerde absorpsiyon olarak adlandırılır (Kittel, 1996). Malzemenin absorpsiyon katsayısı

$$\alpha = 2,303 \frac{\log(1/T)}{t} \quad (5.16)$$

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

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

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

$$T = I/I_0 \quad (5.17)$$

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

$$A = -\log T \quad (5.18)$$

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

$$T = 10^{-A} \quad (5.19)$$

eşitliği ile geçirgenlik bulunabilir ve dalgaboyuna karşı grafiği çizilebilir.

Malzeme ile fotonun bir etkileşmesi de yansımadır. Yansıma malzeme yüzeyinden yansıyan ışının şiddetinin malzeme yüzeyine gelen ışının şiddetine oranı olarak tanımlanır ve R ile gösterilir. Malzeme yüzeyi düz ve gelen fotonların enerjisi yasak enerji aralığından düşükse gelen fotonların bir kısmı yüzeyden yansıtılır. Malzeme üzerine gönderilen ışının, soğurulma, geçirilme ve yansıtılma süreci Şekil 5.31'de gösterilmiştir.

Şekil 5.31'den de görüldüğü gibi malzemeyi geçen ışığın şiddeti  $I = (1 - R)^2 I_0 e^{-\alpha t}$  ile gösterilmiştir.

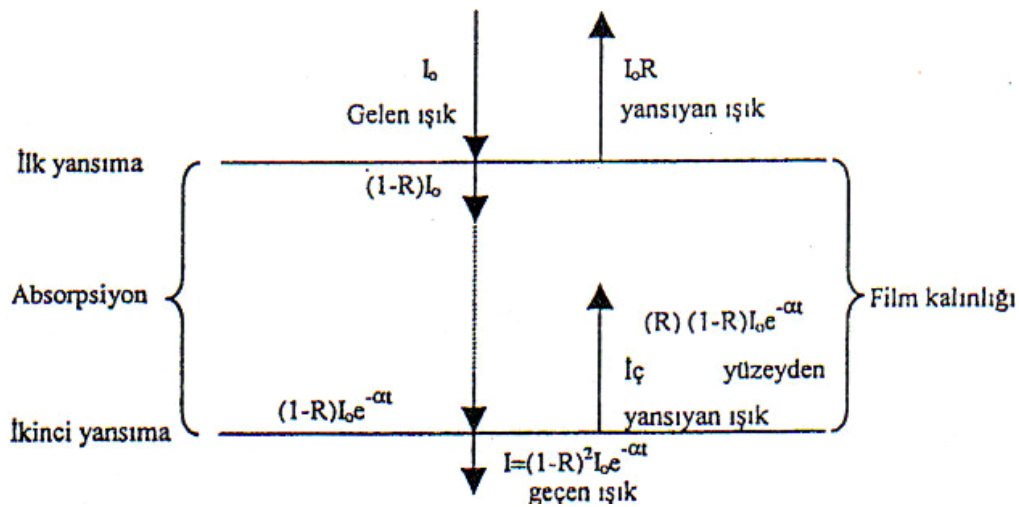
Geçirgenlik, absorbans ve yansımaya katsayısı arasındaki bağıntı ise

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha t} \quad (5.20)$$

denklemleri ile verilir (El-Zahed, 2001; Gürbulak, 2001). Denklem (5.20)'den faydalanılarak

$$R = 1 - \sqrt{10^{-A} e^A} \quad (5.21)$$

denklemleri elde edilir.



Şekil 5.31. Işının materyale dik gelmesi durumunda soğurulma, geçirilme ve yansımaya süreci

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

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

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \left[ \frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (5.22)$$

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

Işının malzeme ile etkileşmesinden birisi de kırılmadır. Kırılma ışının malzemeye dik gelmediği durumlarda malzeme içine geçerken veya daha genel anlamda ışının ortam değiştirirken yön değiştirmesidir. Yarıiletken bir malzeme için kompleks kırılma indisi ( $n'$ )

$$n' = n - ik \quad (5.23)$$

eşitliği ile verilir.

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (5.24)$$

eşitliği kırılma indisinin gerçel kısmı olup, kırılma indisini verir.

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (5.25)$$

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

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

Bir malzeme için kompleks dielektrik sabiti  $\varepsilon$ ,

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (5.26)$$

eşitliği ile verilebilir. Ancak malzemenin dielektrik sabiti doğrudan ölçülemez. Doğrudan ancak optik ölçümlerle yansıma katsayısı R, kırılma indisi n ve sönüm katsayısı k ölçülebilir. Dielektrik sabiti ve kırılma indisi arasında

$$n = \sqrt{\varepsilon} \quad (5.27)$$

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

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (5.28)$$

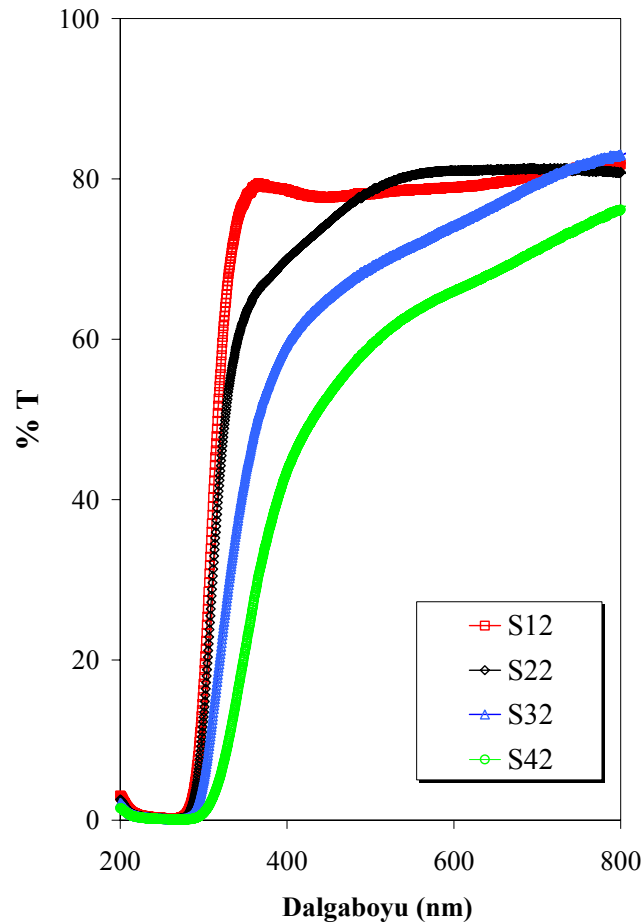
ve sanal kısmı,

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (5.29)$$

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

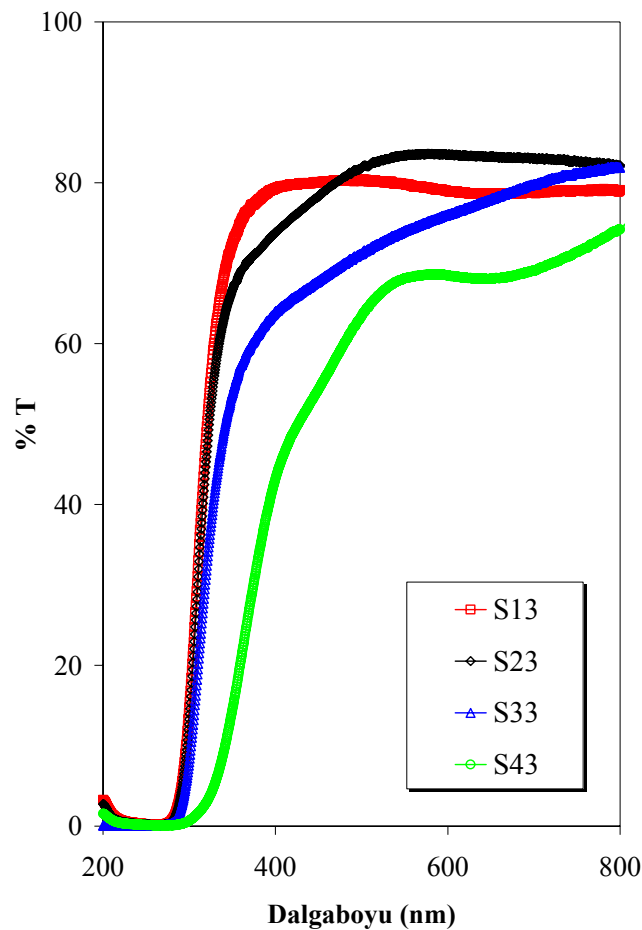
Elde edilen SnO<sub>2</sub> filmlerinin optik özellikleri incelenirken, filmler arasındaki farkların daha belirgin görülebilmesi için aynı döndürme hızındaki farklı molaritelerde çözelti kullanılarak elde edilen filmlerinin oda sıcaklığındaki geçirgenlik spektrumları incelenmiştir.

Şekil 5.32’de 2000 rpm döndürme hızında elde edilen SnO<sub>2</sub> filmlerinin geçirgenliklerinin dalgaboyuna bağlı değişimi görülmektedir. Foton enerjilerinin yasak enerji aralığına denk veya daha fazla olduğu durumda materyalin daha fazla absorplama yaptığı görülmektedir. Absorplama sınırının artan molariteye bağlı olarak uzun dalgaboyuna kaydığı görülmektedir. SnO<sub>2</sub> filmlerinin 400-800nm dalgaboyu aralığında ortalama geçirgenlikleri S<sub>12</sub> filmi için %79,4; S<sub>22</sub> filmi için %79,2; S<sub>32</sub> filmi için %73,8 ve S<sub>42</sub> filmi için %64,4 olduğu hesaplanmıştır. Molaritedeki artışın geçirgenliği azalttığı görülmüştür. Bu azalmaya molaritenin etkisiyle film kalınlığındaki artışın neden olduğu düşünülmektedir. Molaritedeki artışa bağlı olarak yasak enerji aralığının azalması bu sonuçla uyum içindedir.



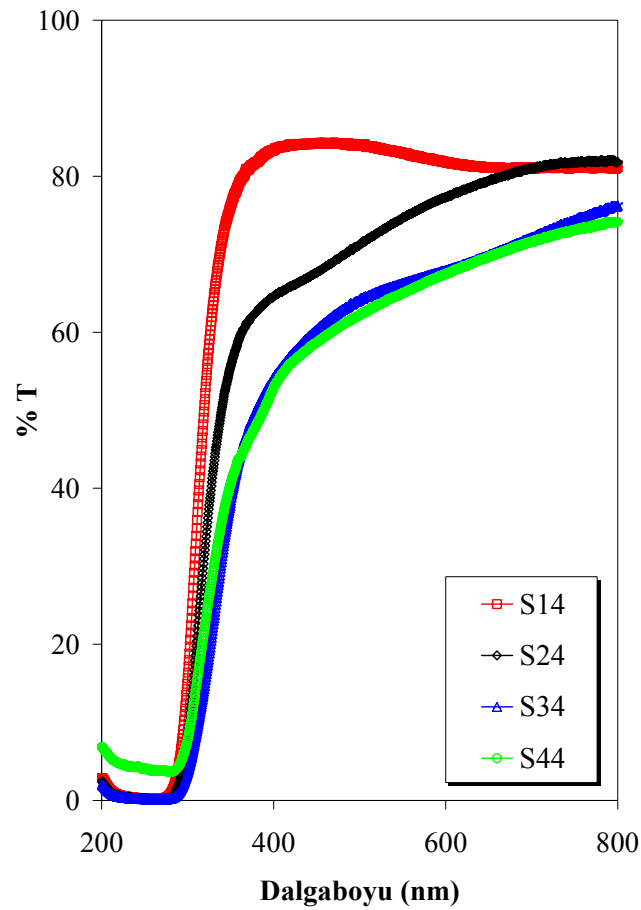
Şekil 5.32. 2000 rpm’de değişik molaritelerde hazırlanan SnO<sub>2</sub> filmlerinin dalgaboyuna karşı geçirgenlik grafiği

Şekil 5.33'te 3000 rpm döndürme hızında elde edilen SnO<sub>2</sub> filmlerinin geçirgenliklerinin dalgaboyuna bağlı değişimi görülmektedir. 400-800nm dalgaboyu aralığında filmlerin ortalama geçirgenlikleri S<sub>13</sub> filmi için %79,4; S<sub>23</sub> filmi için %81,8; S<sub>33</sub> filmi için %75,2 ve S<sub>43</sub> filmi için %65,3 olduğu hesaplanmıştır. Molarite arttıkça filmlerin kalınlıklarının artması da göz önüne alındığında geçirgenlikleri düştüğü görülmektedir. Molarite artışının geçirgenliğe etkisi düzenli olmasa da bu filmlerde de absorplama sınırının artan molariteye bağlı olarak uzun dalgaboyuna kaydığı görülmektedir.



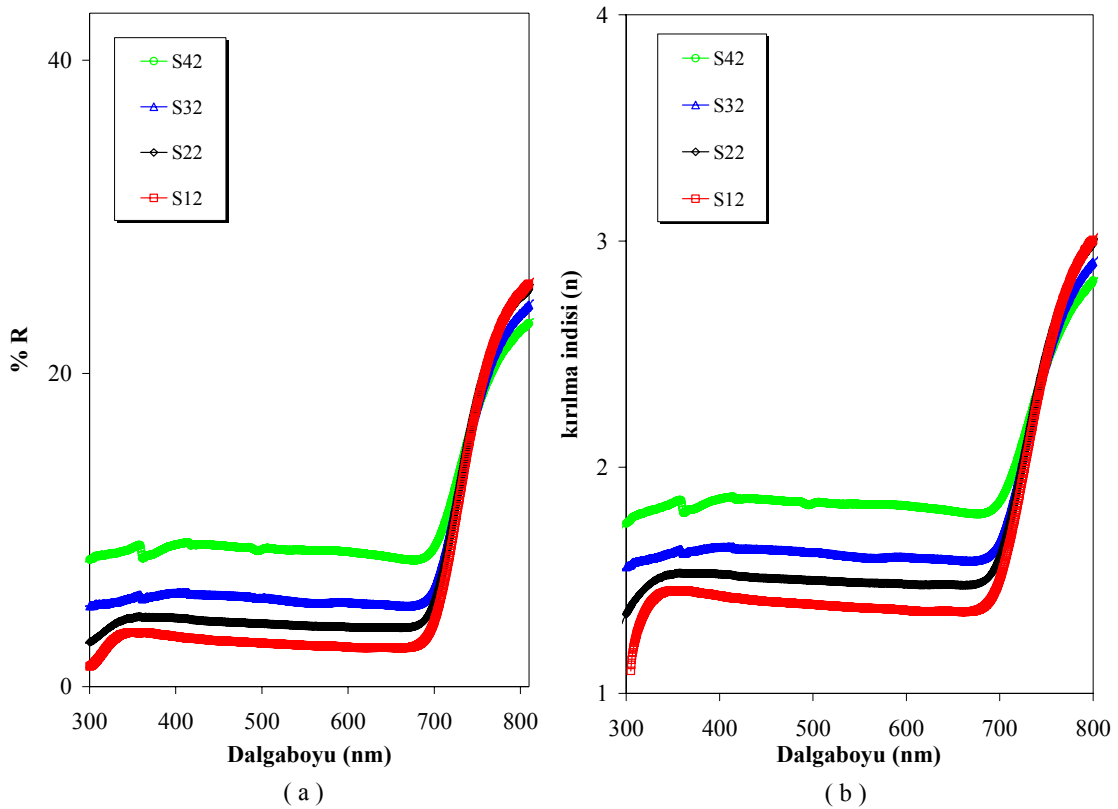
Şekil 5.33. 3000 rpm'de değişik molaritelerde hazırlanan SnO<sub>2</sub> filmlerinin dalgaboyuna karşı geçirgenlik grafiği

Şekil 5.34'te 4000 rpm döndürme hızında elde edilen SnO<sub>2</sub> filmlerinin geçirgenliklerinin dalgaboyuna bağlı değişimi görülmektedir. Absorplama sınırının artan molariteye bağlı olarak uzun dalgaboyuna kaydığı burada da görülmektedir. SnO<sub>2</sub> filmlerinin 400-800nm dalgaboyu aralığında ortalama geçirgenlikleri S<sub>14</sub> filmi için %82,3; S<sub>24</sub> filmi için %75,8; S<sub>34</sub> filmi için %67,6 ve S<sub>44</sub> filmi için %66,4 olduğu hesaplanmıştır. Bu verilerde molarite artışının geçirgenliği azalttığı sonucuna varılabilir. Molaritedeki artışa bağlı olarak yasak enerji aralığının azalması bu sonuçla uyum içindedir.



Şekil 5.34. 4000 rpm'de değişik molaritelerde hazırlanan SnO<sub>2</sub> filmlerinin dalgaboyuna karşı geçirgenlik grafiği

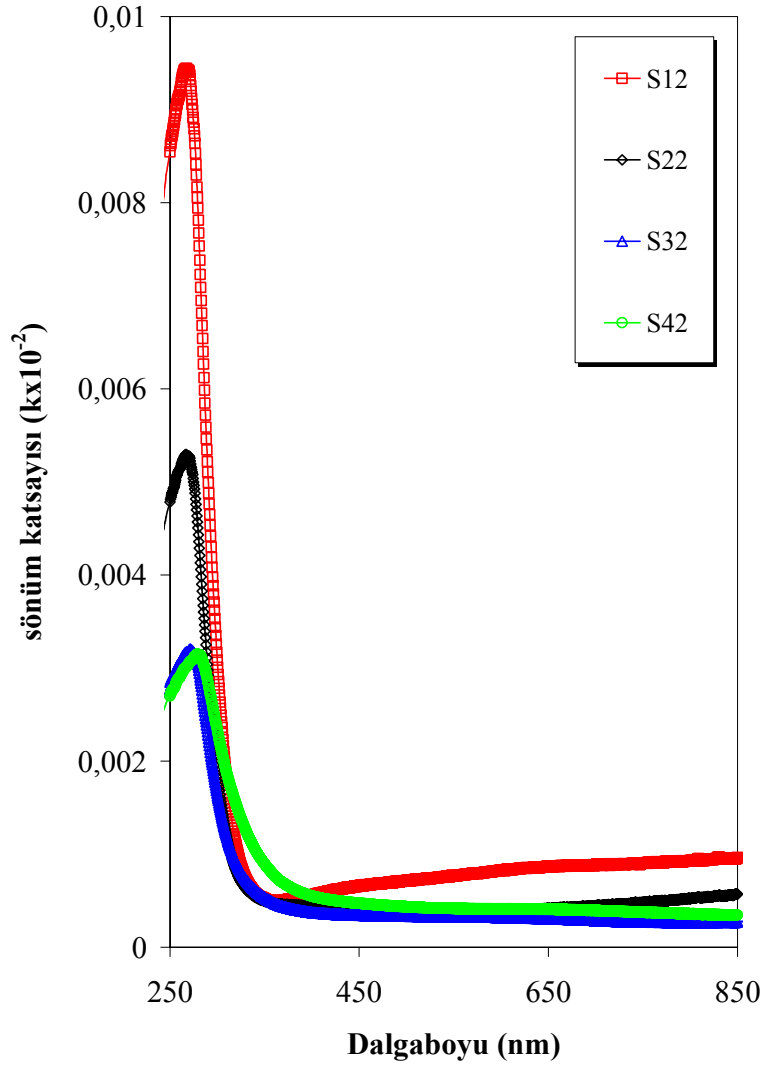
2000 rpm sabit döndürme hızında elde edilen SnO<sub>2</sub> filmlerinin Şekil 5.35 (a)'da % yansımalarının (R), Şekil 5.35 (b)'de kırılma indislerinin (n) fotonun dalgaboyuna göre karşı değişimi grafiği gösterilmektedir. Görünür bölgede hem yansıma hem de kırılma indisleri sabit seyrederken molaritenin artmasına bağlı olarak bu bölgedeki ortalama değerlerin arttırdığı gözlenmiştir. Bu artışların sebebi artan molaritenin film kalınlığını arttırmasından kaynaklanmaktadır. SnO<sub>2</sub> filmlerinin 400-800nm dalgaboyu aralığında ortalama kırılma indisleri S<sub>14</sub> filmi için 1,64; S<sub>24</sub> filmi için 1,73; S<sub>34</sub> filmi için 1,80 ve S<sub>44</sub> filmi için 1,97 olduğu hesaplanmıştır. SnO<sub>2</sub> filmlerinin elde edilen kırılma indisi değerleri literatürdeki 1,90 değeri ile uyum içindedir.



Şekil 5.35. 2000 rpm'de değişik molaritelerde hazırlanan SnO<sub>2</sub> filmlerinin dalgaboyuna karşı (a)yansıma katsayılarının grafiği ve (b) kırılma indislerinin grafiği



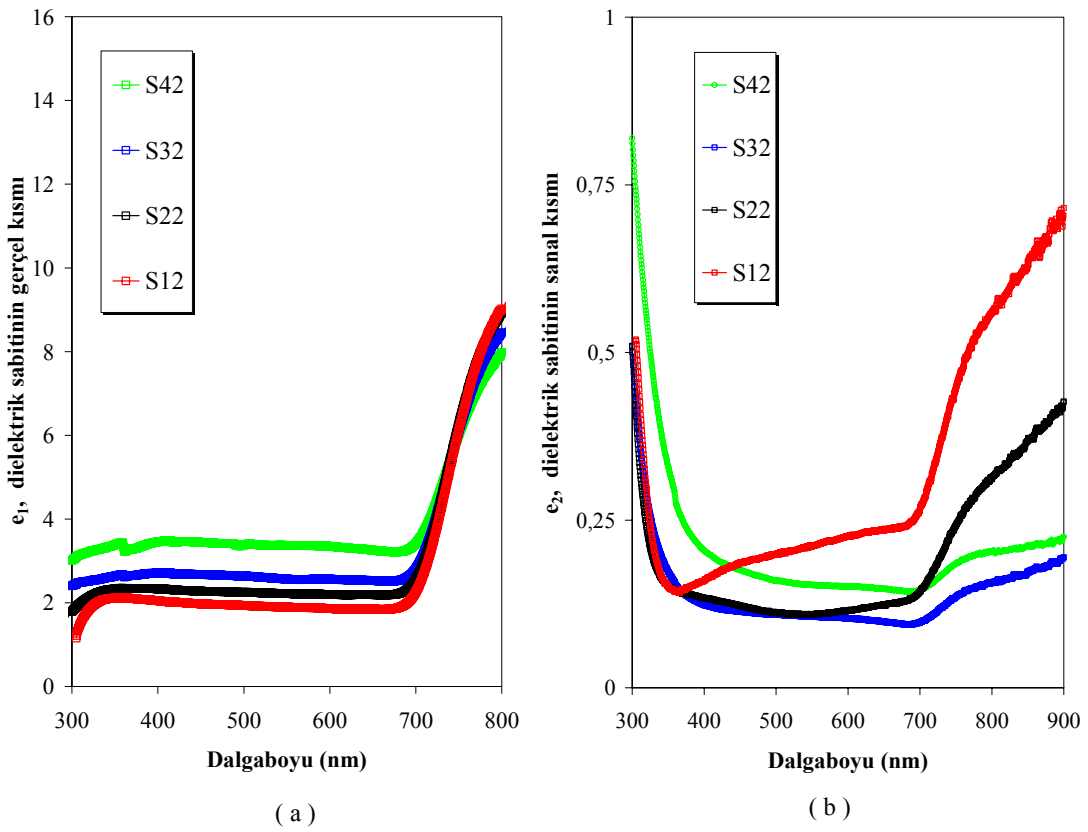
Şekil 5.36'da, 2000 rpm sabit döndürme hızında elde edilen SnO<sub>2</sub> filmlerinin sönüm katsayılarının (k) dalgaboyuna karşı değişimi grafiği verilmiştir. 250-300 nm dalgaboyu aralığında artan molariteye bağlı olarak sönüm katsayısında görülen piklerde azalma görülmüştür. Görünür bölgede sönüm katsayılarının dalgaboyuna bağlı olarak her bir molarite için hemen hemen sabittir.



Şekil 5.36. 2000 rpm'de değişik molaritelerde hazırlanan SnO<sub>2</sub> filmlerinin dalgaboyuna karşı sönüm katsayıları grafiği

Şekil 5.37’de, 2000 rpm sabit döndürme hızında elde edilen SnO<sub>2</sub> filmlerinin molaritedeki değişimine bağlı olarak dielektrik sabitlerinin gerçel ve sanal kısmının dalgaboyuna karşı değişim grafiği verilmiştir. Şekil 5.37 (a)’da dielektrik sabitinin gerçel kısmının dalgaboyuna karşı değişimi incelendiğinde görünür bölgede dielektrik sabitinin gerçel kısmının sabit seyrettiği, molaritenin artırılmasının gerçel kısmın bu bölgedeki ortalamasının da arttığı görülmektedir.

Şekil 5.37 (b)’de 250-300 nm dalgaboyu aralığında artan molariteye bağlı olarak dielektrik sabitinin sanal kısmının piklerinde azalma görülmüştür. Görünür bölgede ise S<sub>12</sub> filmi hariç her bir molarite için hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir. Sadece S<sub>12</sub> filminde bir miktar artış gözlenmiştir.



Şekil 5.37. 2000rpmde değişik molaritelerde hazırlanan SnO<sub>2</sub> filmlerinin dalgaboyuna karşı dielektrik sabitlerinin (a) gerçel kısmının, (b) sanal kısmının değişimi

## 6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, sol jel spin kaplama metodu kullanılarak farklı çözeltiler molaritelerinde ve farklı döndürme hızlarında cam alttaşlar üzerine SnO<sub>2</sub> filmleri elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin yapısal ve optik özellikleri incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

SnO<sub>2</sub> filmlerinin kalınlıklarının 140-480 nm arasında değiştiği, sabit döndürme hızında molaritedeki artış ile film kalınlığının arttığı, sabit molaritede ise döndürme hızındaki artışa bağlı olarak film kalınlığının azaldığı görülmüştür.

SnO<sub>2</sub> filmlerinin yapısal özellikleri incelendiğinde, 2000 rpm döndürme hızında hazırlanan S<sub>12</sub>, S<sub>22</sub> ve S<sub>32</sub> filmlerinin (120) tercihli yönelimine sahip olduğu gözlenmiştir. Molaritenin en yüksek olduğu S<sub>42</sub> filminde ise kristal tercihli yöneliminin (110) doğrultusunda olduğu bulunmuştur. 3000 rpm döndürme hızında elde edilen S<sub>13</sub> ve S<sub>23</sub> filmlerinde de (120) tercihli yönelimi mevcut iken, artan molariteye bağlı olarak S<sub>33</sub> ve S<sub>43</sub> filmlerinin (110) yönelimine sahip olduğu görülmüştür. 4000 rpm döndürme hızında ise S<sub>14</sub>, S<sub>24</sub>, S<sub>34</sub> ve S<sub>44</sub> filmlerinin tamamında tercihli yönelimin (110) doğrultusunda olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara göre elde edilen filmlerin kristal yapıları üzerinde molarite ve döndürme hızı önemli bir etkiye sahip olmuştur.

Elde edilen filmlerin X-ışını kırınım desenlerinden bu filmlere ait ortalama tanecik boyutu Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Tanecik boyutu, döndürme hızı ve çözeltiler molaritesine bağlı olarak düzgün bir değişim göstermemiştir. Bununla birlikte en yüksek tanecik boyutunun S<sub>23</sub> filmine ait olduğu görülmüştür. Dolayısıyla en iyi kristallenme gösteren SnO<sub>2</sub> filmi S<sub>23</sub>'e aittir.

Elde edilen filmlerin geçirgenlik, yansıma ve absorpsiyon spektrumları kullanılarak optik özellikleri incelenmiştir. Tüm filmlerin  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişim grafiklerinden, filmlerin doğrudan bant geçişli yasak enerji aralığına sahip oldukları belirlenmiştir. Filmlerin yasak enerji aralıklarının 3,63- 4,25 eV arasında değiştiği bulunmuştur. S<sub>42</sub> filmi hariç diğer tüm filmlerin yasak enerji aralığı artan molariteye bağlı olarak azalmıştır. Artan molarite ile filmin kalınlığının arttığı düşünülürse bu beklenen bir sonuçtur. Filmin kalınlığının optik absorpsiyon sınırını kaydıracağı ve buna bağlı olarak film bant yapısını değiştirdiği

bilinmektedir. Film kalınlığındaki artışa bağılı olarak yasak enerji aralığındaki bu azalmanın yapıda oluşan kusurlardan ve düzensizliklerden kaynaklanabileceğı düşünölmektedir.

Filmlerin görünür bölgede ortalama %64,4 ile %81,5 arasında değışen geçirgenliğe sahip oldukları görölmüştür. Ortalama geçirgenlik değerleri sabit döndürme hızında artan molariteye bağılı olarak azalmıştır. Bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü artan molariteye bağılı olarak film kalınlıkları da artmıştır. Film kalınlığı arttıkça geçirgenlik azalacaktır. Bununla birlikte artan molariteye bağılı olarak filmlerin absorpsiyon sınırları da uzun dalgaboylarına doğru kaymıştır.

2000 rpm sabit döndürme hızında elde edilen SnO<sub>2</sub> filmlerinin yansıma spektrumları incelendiğinde, görünür bölgede ortalama yansıma değerlerinin %6,2-%10,7 arasında değıştiğı ve artan molariteye bağılı olarak yansıma değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Bu artışta film kalınlığından kaynaklanmaktadır. Yine aynı filmler için hesaplanan kırılma indisleri benzer karakteristiğe sahiptir. Görünür bölgede kırılma indislerinin sabit olduğı ve artan molariteye bağılı olarak bu bölgede kırılma indisinin arttığı görölmüştür. Bu artışın sebebi de artan molariteye bağılı olarak film kalınlığındaki artıştır. Görünür bölgedeki ortalama kırılma indisi değerleri 1,64 ile 1,97 arasındadır. Bu değerler SnO<sub>2</sub> 'nin literatürdeki değeri olan 1,90 ile uyumludur.

## KAYNAKLAR

- Al-Ani, S.K.J., AL-Ramadin, Y., Ahmad, M.S., Zihlif, A.M., Volpe, M., Malneonico, M., Martuscelli, E. ve Ragosta, G., (1999), “*The optical properties polymethylmethacrylate polymer dispersed liquid crystals, Polimer Teasting,*” 18, 611-619.
- Amanullah, F.M., Pratap, K.J. and Babu, V.H., (1998), “*Compositional analysis and depth profile studies on undoped and doped tin oxide films prepared by spray technique*”, Materials Science and Engineering B, 52, 93-98.
- Ashcroft, N.W. ve Mermin, N.D., (1976), “*Solid State Physics*”, W.B. Saunders Company, Orlando, ABD.,
- Benramdane, N., Murad, W.A., Misho, R.H., Ziane, M. ve Kebbab, Z., (2003), “*Achemical method fort he preparation of thin films of CdO and ZnO, Materials Chemistry and Physics,*” 48, 119-123.
- Blakemore, J.S., (1985), “*Solid State Physics*”, Cambridge University Pres., Cambridge.
- Briand, D., Labeau, M., Currie, J.F. and Delabouglise, D., (1998), “*Pd-doped SnO<sub>2</sub> thin films deposited by assisted ultrasonic spraying CVD for gas sensing: selectivity and effect of annealing*”, Sensors and Actuators B, 48, 395-402.
- Carballeda-Galicia, D.M., Castanedo-Perez, R., Jimenez-Sandoval, O., Jimenez-Sandoval, S., Torres-Delgado, G. ve Zuniga-Romero, C.I., (2000), “*High transmittance CdO thin films obtained by the sol-gel method*”, Thin Solid Films, 371, 105-108,
- Caferov, T., (1998), “*Yarıiletken Fiziği*”, Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi, İstanbul.
- Chambouleyron, I., Saucedo, E., (1979), “*Properties of Chemically Sprayed SnO<sub>2</sub> Antireflecting Films on Si Solar Cells*”, Sol. Energy Mater. 1,299–311
- Cho, S., Ma, J., Kim, Y., Sun, Y., Wong, G.K.L., Ketterson, J.B, (1999), “*Appl. Phys.Lett.*” 75, 271.
- Cullity, B.D. , (1996), “*X-Işınları difraksiyonu*”, (Çev. A.SÜMER), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul.

- Çağlar, Y., Çağlar, M., Ilıcan S., Yakuphanoğlu, F., (2007), “*Single-oscillator model and determination of optical constants of spray pyrolyzed amorphous SnO<sub>2</sub> thin film*”, Eur. Phys. J. B., 58, 251-256.
- Çağlar, Y., Çağlar, M., Ilıcan S., Yakuphanoğlu, F., (2009), “*Determination of the electronic parameters of nanostructure SnO<sub>2</sub>/p-Si diode*”, Microelectronic Engineering, 86, 2072-2077.
- Durlu, T.N., (1996), “*Katıhal Fiziğine Giriş*”, Bilim Yayınları, Ankara, Türkiye.
- Durose, K., Edwards, P.R. and Halliday, D.P., (1999), “*Materials aspects of CdTe/CdS solar cells, Journal of Crystal Growth*”, 197, 733-742.
- Emslie, A., Bonner, F., Peck, L. , (1958), “*Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk*”, Journal of Applied Physics, 29, 858.
- El-Maghraby, E.M., Nakamura, Y., Rengakuji, S., (2008), “*Composite TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> nanostructured films prepared by spin-coating with high photocatalytic performance*”, Catalysis Communications.
- El-Zahed, H. (2001), “*The effect of  $\gamma$ -doses on the optical band gap of AgInSe<sub>2</sub> films*”, Journal of Physics and Chemistry of Solid., 62, 641-646.
- El-Zahed, A., El-Korashy, A. ve Rahem, M.A., (2003), “*Effect of heat treatment on some of the optical parameters of Cu<sub>9</sub>Ge<sub>11</sub>T<sub>80</sub> films*”, Vacuum, 68, 19-27.
- Ferrere S., Zaban A., Gregg B.A., (1997), “*Dye Sensitization of Nanocrystalline Tin Oxide by Perylene Derivatives*”, J. Phys. Chem. B, 101, 4490.
- Ferro, R. ve Rodriguez, J.A. (2000), “*Influence of F-doping on the transmittance and electron affinity of CdO thin films suitable for solar cells, technology,*” Solar Energy Materials & Solar Cells, 64, 363-370.
- Gürbulak, B. (2001), “*The optical investigation of TlGa<sub>0,999</sub>Pr<sub>0,001</sub>Se<sub>2</sub> and TlGaSe<sub>2</sub> single crystals*, Physica B,” 293, 289-296.
- Gürbüz,M., (2007), “*Elektrosprey Yöntemiyle Nano Boyutlu Yarıiletken Metaloksitlerin Sensör Amaçlı Kaplanması*”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Eskişehir.
- Jeffrey Brinker, C., Sherer,G.W., (1990), “*The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*”, Sol-Gel Science, Academic Press.
- Hernandez, J.G., Gorley, P.M., Horles, P.P., Vartsabyuk, O.M. ve Vorobiev, Y.V., (2002),“*X-Ray kinetic and optical properties of thin CuInS<sub>2</sub> films*”, Thin Solid Films, 403, 471-475.

- Kittel, C., (1996), “*Katıhal Fizikine Giriş*”, (Çev. B. KARAOĞLU), Güven, İstanbul, Türkiye.
- Korotcenkov, G., Cornet, A., Rossiyol, E., Arbiol, J., Brinzari, V., Blinov, Y., (2005), “*Faceting characterization of tin dioxide by spray pyrolysis from stannic chloride water solution*”, *Thin Solid Films*, 471:310–319.
- Köse, S., (1993), “*Spray Pyrolysis Metodu ile Elde Edilen Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*,” Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Krunks, M., Bijakina, O., Verema, T., Mıklı, V. ve Mellikov, E., (1999), “*Structural and optical properties of sprayed CuInS<sub>2</sub> films*, *Thin Solid Films*,” 338, 125-130.
- Lavery S. J., Maguire P. D., J. (2001), “*Low resistance transparent electrodes for large area flat display devices*”, *Vac. Sci. Technol*, 19 (1), 1-6.
- Laurent, J.M., Smith, A., Smith, D.S., Bonnet, J.P. and Clemente, R.R., (1997), “*Morphology and physical properties of SnO<sub>2</sub>-based thin films deposited by the pyrolytic process from dibutyltin diacetate*”, *Thin Solid Films*, 292, 145-149.
- Lee, J.H., Soon, J.P., (1992), “*Preparation of Spherical SnO<sub>2</sub> Powders by Ultrasonic spray pyrolysis*”, *J.Appl.Phys.* 22:1204–1210
- Li, X., Gessert, T., Dehart, C., Barnes, T., Moutinho, H., Yan, Y., Young, D., Young, M., Perkins, J. and Coutts, T, (2001), “*A comparison of composite transparent conducting oxides based on the binary compounds CdO and SnO<sub>2</sub>*”, Conference paper, To be presented at the NCPV Program Review Meeting Lakewood, Colorado 14-17.
- Lin Y.J. and Wu, C.J., (1996), “*The properties of antimony-doped tin oxide thin films from the sol-gel process*”, *Surface and Coatings Technology*, 88, 239-247.
- Luurtsema, G.A., (1997), “*Spin Coating For Rectangular Substrates*”, Master Of Science Thesis, University Of California, Berkeley.
- Madelung, O. (1996), “*Semiconductors-basic data*”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 313 p.
- McKelvey, J.P., (1966), “*Solid State and Semiconductor Physics*, Harper ve Row Pres.”, New York.

- Mulla, I.S., Soni, H.S., Rao, V.J., Sinha, P.B., (1986), “*Deposition of improved optically selective conductive tin oxide films by spray pyrolysis*”, Journal of Materials Science. 21:1280–1288.
- Mol, A. M. B. V., (2003), “*Chemical vapour deposition of tin oxide thin films*” Eindhoven Üniversitesi, Doktora Tezi.
- Mott, N.F. ve Davis, E.A., (1971), “*Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*”, Clarendon Press, London.
- Mwamburi M., Wackelgard E., Roos A., (2000), “*Preparation and characterisation of solar selective SnO<sub>x</sub>:F coated aluminium reflector surfaces*”, Thin Solid Films, 374:1-9.
- Natsume, Y. ve Sakata, H. , (2002), “*Electrical and optical properties of zinc oxide films post-annealing in H<sub>2</sub> after fabrication by sol-gel process, Materials Chemistry and Physics,*” 78, 170-1765.
- Omar, M.A., (1975), “*Elementary Solid Physics*”, Addison-wesley Publishing Company Inc., Menlo Park, California.
- Oral, M., (1979), “*Güneş Pilleri,*” Ege Üniversitesi Yayınları, İzmir, 1979.
- Özbey, E.P. (2004), “*Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlanan SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Esaslı Yansıtımayıcı Kaplamalar,*” Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , İstanbul.
- Padiyan, D.P. ve Mariani, A., (2002), “*X-ray Determination of Lattice Constants of Cd<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>Se Mixed Crystal System,*” Cryst. Res. Technol., 37, 1241-1248.
- Pankove, J.I., (1971), “*Optical Processes in Semiconductors, Princeton Press.*”, New Jersey.
- Park, S.S. and Mackenzie, J.D., (1995), “*Sol-gel-derived tin oxide thin films*”, Thin Solid Films, 258, 268-273.
- Patil, P.S., Kawar, R.K., Seth, T., Amalnerkar , D.P., Chigare, P.S., (2003), “*Effect of substrate temperature on structural, electrical and optical properties of sprayed tin oxide (SnO<sub>2</sub>) thin films*”, Ceramics International, 29, 725–734.
- Racheva, T.M., and Cnitchlow, G.W., (1997), “*SnO<sub>2</sub> thin films prepared by the solgel process*”, Thin Solid Films, 292, 299-302.
- Rajpure, K.Y., Kusumade, M.N., Spallart, M.N.N. and Bhosale, C.H., (2000), “*Effect of Sb doping on properties of conductive spray deposited SnO<sub>2</sub> thin films*”, Materials Chemistry and Physics, 64, 184-188.



- Rozati, S.M., (2006), “*The effect of substrate temperature on the structure of tin oxide thin films obtained by spray pyrolysis method*”, Material Characterization.
- Rudden M. N.ve Wilson J., (1980), “*Elements of Solid State Physics, School of Physics, Newcastle Upon Tyne Polytechnic*”.
- Shanthi, S., Anuratha, H., Subramanian, C., Ramasamy, P., (1998), “*Effect of fluorine doping on structural , electrical and optical properties of sprayed SnO<sub>2</sub> thin films*”, Journal of Crystal Growth.194:369-373
- Sharma R.K., Chan P.C.H., Tang Z., Yan G., Hsing I.M., Sin J. K. O., (2001), “*Sens. Actuators*” B 72, 160.
- Sinner, M.,-Hettenbach, “*SnO<sub>2</sub> (110) and Nano-SnO<sub>2</sub>: characterization by surface analytical techniques*” Tübingen Üniversitesi, Doktora Tezi, 2000.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A., (1998), “*Enstrümental Analiz İlkeleri*”, (Çev.E.Kılıç, F. Köseoğlu, H.Yılmaz), Bilim yayınları, Ankara.
- Stjerna, B., Olsson, E., Granqvist, C.G., (1994), J.Appl.Phys., 76,3797.
- Sze, S.M., (1981), “*Physics of semiconductor devices*”, John Wiley & Sons, Inc., USA, 868 .
- Terrier, C., Chatelon, J.P. and Roger, J.A., (1997), “*Electrical and optical properties of Sb:SnO<sub>2</sub> thin films obtained by the sol-gel method*”, Thin Solid Films, 295, 95-100.
- Thanganaju, 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, 7 1-78.
- Tyagi, M.S. (1991), “*Introduction to Semiconductor Materials and Devices*”, John Wiley and Sons.
- Unaogu, A.L.,Okeke, C.E., (1990), “*Antimony-deped tin oxide films prepared by spray pyrolysis*”, Solar Energy Meterials. 20:29–36
- Yin L.T., Chou J.C., Chung W.Y., Sun T.P., HsiungS.K., (2000), “*Separate structure extended gate H<sup>+</sup>-ion sensitive field effect transistor on a glass substrate*”, Sens. Actuators B 71 (1–2), 106.
- Yoon, K.H., Song, J.S., (1993), “*Properties of fluorine-doped SnO<sub>2</sub> films prepared by the pyrosol deposition method, Solar Energy Materials and Solar Cells*”, 28:317- 327

- Zhao, Z., Morel, D.L. and Ferekides, C.S., (2002), "*Electrical and optical properties of thin-doped CdO films deposited by atmospheric metalorganic chemical vapor deposition*", Thin Solid Films, 413, 203-211.
- Zhou, Z.B., Cui, R.Q., Pang, Q.J., Wang, Y.D., Meng, F.Y., Sun, T.T., Ding, Z.M. and Yu, X.B., (2001), "*Preparation of indium tin oxide films and doped tin oxide films by an ultrasonic spray CVD process*", Applied Surface Science, 172, 245-245.