

SnO₂ FİLMLEİNİN PÜSKÜRTME YÖNTEMİYLE
ELDE EDİLMESİ VE BAZI FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Seçkin AKIN
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Temmuz-2012

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Seçkin Akın'ın “SnO₂ Filmlerinin Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 25/07/2012 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Evren TURAN
Üye	: Prof. Dr. Ferhunde ATAY
Üye	: Doç. Dr. Ahmet Şenol AYBEK

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SnO₂ FİLMLERİNİN PÜSKÜRTME YÖNTEMİYLE ELDE EDİLMESİ VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Seçkin AKIN

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Evren TURAN

İkinci Danışman: Yard. Doç. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU

2012, 94 sayfa

Bu tez çalışmasında, IV-VI grup ikili bileşiklerinden olan SnO₂ yarıiletken filmleri spray pyrolysis (püskürtme) tekniği ile 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C ve 500 °C taban sıcaklıklarında üretilmiştir. Taban sıcaklığının SnO₂ yarıiletken filmlerinin fiziksel özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak için büyütülen filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri incelenmiştir. SnO₂ filmlerinin kalınlıkları spektroskopik elipsometri ölçümlerinden belirlenmiştir. Filmlerin x-ışını kırınım desenleri incelendiğinde, numunelerin polikristal yapıda olduğu ve taban sıcaklığı artışının filmlerin yapısal özelliklerini iyileştirdiği sonucuna ulaşılmıştır. Yüksek geçirgenlikteki SnO₂ yarıiletken filmlerinin optik özellikleri incelenmiş, direkt bant geçişine sahip oldukları saptanmıştır. Taban sıcaklığının 300 °C'den 500 °C'ye çıkması ile yasak enerji bant aralığının 3.95 eV'dan 3.71 eV'a azaldığı belirlenmiştir. Filmlerin optik spektrum ölçümlerinden kırılma indisi, sönüm katsayısı, dielektrik sabiti ve optik taşıyıcı konsantrasyonu gibi bazı optik parametreleri hesaplanmıştır. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile filmlerin yüzey topografileri incelenmiştir. Bu görüntülerde 350 °C taban sıcaklığının üzerinde elde edilen filmlerin yüzeye iyi tutunduğu, homojen bir dağılım sergilediği ve taneli bir yapılanmanın varlığı dikkati çekmiştir. Tüm sonuçlar optoelektronik aygıt teknolojisi uygulamaları açısından değerlendirilmiş ve taban sıcaklığının her bir fiziksel özellik üzerinde önemli bir etki yarattığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: SnO₂, Püskürtme Yöntemi, X-Işını Kırınım Deseni, Morfolojik Özellikler, Optik Özellikler

ABSTRACT**Master of Science Thesis****PRODUCTION OF SnO₂ FILMS BY
SPRAY PYROLYSIS METHOD AND INVESTIGATION OF SOME
PHYSICAL PROPERTIES****Seçkin AKIN****Anadolu University****Graduate School of Sciences****Physics Program****Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Evren TURAN****Co-supervisor: Asst. Prof. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU****2012, 94 pages**

In this study, SnO₂ films which belong to IV-VI group binary compounds have been produced by spray pyrolysis technique at substrate temperatures of 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C and 500 °C. To investigate the effect of substrate temperature on the physical properties of SnO₂ semiconductor films, the structural, morphological and optical properties of the growth films have been investigated. Thicknesses of the SnO₂ films have been measured by spectroscopic ellipsometry. X-ray diffraction studies showed that the samples have polycrystalline nature and the increasing of substrate temperature improves the structural properties of the films. Optical properties have been investigated and the highly transparent SnO₂ films were found to have a direct band gap structure. It is obtained that the optical band gap decreases from 3.95 to 3.71 eV as the substrate temperature increases from 300 °C to 500 °C. Some optical parameters such as refractive index, extinction coefficient, dielectric constant and optical carrier concentration have been calculated from optical investigation. The surface topography of the films have been examined by field emission scanning electron microscope (FESEM). In these images, good adhesion onto substrate, a homogeneous distribution and existence of a granular structure on the surface have been noticed for the films obtained up to 350 °C. All of the results have been appreciated in point of view of optoelectronic device technology and it has been concluded that substrate temperature has a noticeable affect on each physical property.

Keywords: SnO₂, Spray Pyrolysis Method, X-Ray Diffraction Patterns, Morphological Properties, Optical Properties

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesi süresince bana araştırma imkanı sağlayan, çalışmalarına yakın ilgi gösteren, bilgi ve birikimlerini benden esirgemeyen, danışmanlarım, değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. Evren TURAN ve Sayın Yard. Doç. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bilimsel deneyimlerini benimle paylaşmaktan çekinmeyen, önerileri ile beni yönlendiren değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Muhsin ZOR, Sayın Doç. Dr. Ahmet Şenol AYBEK ve Sayın Doç. Dr. Metin KUL'a müteşekkirim. Ayrıca Sayın Araş. Gör. Turan TAŞKÖPRÜ'ye yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Numunelerimin kalınlık ölçümlerini alma imkanı sağlayan Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyeleri Sayın Prof. Dr. Ferhunde ATAY ve Sayın Doç. Dr. İdris AKYÜZ'e gösterdikleri ilgi, hoşgörü ve yardımları için çok teşekkür ederim.

Çalışmalarımı Anadolu Üniversitesi'nde gerçekleştirebilmem için bana olanak sağlayan Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fakültesi Dekanlığı'na ve Fizik Bölüm Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında destek ve yardımlarını esirgemeyen canım annem Canan AKIN, babam Dursun AKIN ve kardeşim Anıl AKIN'a, beni yüksek lisans eğitimi almaya teşvik eden ve sayesinde akademik hayata adım atma olanağı bulduğum canım nişanlım Cansu ÇAĞLAR'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak bu günlere gelmemde maddi, manevi her türlü fedakarlığı benden esirgemeyen, kendisinden çok şey öğrendiğim, hayatımdaki en değerli insan canım dedem Gani AKIN'a teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

Seçkin AKIN

Temmuz-2012



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. IV-VI Grup Yarıiletken Bileşikler	2
1.3. Kalay Oksit Filmlerin Özellikleri	4
1.4. Amaç.....	5
2. YARIİLETKENLER	7
2.1. Giriş.....	7
2.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Bant Yapısı.....	7
2.3. Taşıyıcı Konsantrasyonu ve Has Yarıiletkenler.....	10
2.4. Katkılı (Extrinsic) Yarıiletkenler.....	15
2.4.1. n-tipi yarıiletkenler.....	15
2.4.2. p-tipi yarıiletkenler.....	18
2.5. Elektriksel İletkenlik ve Mobilite.....	21
3. SnO₂ YARIİLETKEN FİLMLEİNİN ELDE EDİLMESİ	25
3.1. Giriş.....	25
3.2. Spray Pyrolysis (Püskürtme) Yöntemi.....	25
3.3. SnO ₂ Yarıiletken Filmlerin Elde Edilmesi.....	27
3.3.1. Çözeltilerin hazırlanışı	28
3.3.2. Püskürtme kabini	29

3.3.3. Isıtıcı, sıcaklık kontrolü ve seçilen sıcaklıklar.....	29
3.3.4. Püskürtme başlığı ve püskürtme yüksekliği.....	29
3.3.5. Püskürtme basıncı.....	30
3.3.6. Çözelti akış hızı.....	30
3.3.7. Deneyin yapılışı.....	31
3.4. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları.....	33
4. SnO₂ YARIİLETKEN FİMLERİNİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ	36
4.1. Giriş.....	36
4.2. Bragg Yasası.....	37
4.3. X-Işını Kırınım Yöntemleri.....	39
4.4. SnO ₂ Yarıiletken Filmlerinin X-Işını Kırınım Desenleri.....	42
4.5. SnO ₂ Yarıiletken Filmlerinin Örgü Sabiti ve Tanecik Boyutunun Hesaplanması.....	52
5. SnO₂ YARIİLETKEN FİMLERİNİN TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) GÖRÜNTÜLERİ	55
5.1. Giriş.....	55
5.2. SnO ₂ Yarıiletken Filmlerinin Yüzey Görüntüleri.....	60
6. SnO₂ YARIİLETKEN FİMLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİ	68
6.1. Giriş.....	68
6.2. Temel Absorpsiyon Olayı.....	69
6.2.1. Direkt bant geçişi.....	70
6.2.2. İndirekt bant geçişi.....	70
6.3. Yasak Enerji Aralığının Belirlenmesi.....	71
6.4. Optik Sabitlerin Belirlenmesi.....	72
6.5. SnO ₂ Yarıiletken Filmlerinin Yasak Enerji Aralıklarının ve Optik Sabitlerinin Belirlenmesi.....	77
7. TARTIŞMA VE SONUÇ	86

KAYNAKLAR

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. a) Yüzey merkezli kübik (fcc) yapı b) Tetrahedron ilişkisini gösteren yapı (Nag 1980; William, 2003).....	3
1.2. Tetragonal kristal yapı (Nag 1980).....	4
1.3. SnO ₂ bileşiğinin kristal yapısı (Holleman 2001).....	5
2.1. Karbon (C) kristalinde enerji bantlarının oluşumu (McKelvey 1966).....	8
2.2. Yarıiletkenin (a) mutlak sıcaklıkta (b) oda sıcaklığında iletim ve valans bantları ve ısıl olarak uyarılmış elektron ve holler (McKelvey 1966).....	9
2.3. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu (Tyagi 2008).....	12
2.4. Has bir yarıiletken için Fermi enerjisinin konumu (Kittel 1996).....	15
2.5. n-tipi yarıiletkende antimon katkısı (Manijeh 2005).....	16
2.6. Bir yarıiletkende donör enerji seviyesi (Kittel 1996).....	17
2.7. p-tipi yarıiletkende bor katkısı (Manijeh 2005).....	18
2.8. Bir yarıiletkende akseptör enerji seviyesi (Kittel 1996).....	19
2.9. a) n-tipi b) p-tipi katkılı yarıiletkenler için Fermi enerji seviyesinin gösterimi (Kittel 1996).....	21
3.1. Püskürtme yönteminde püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiği (Siefert 1984).....	26
3.2. Püskürtme yöntemi deney seti.....	28
3.3. SnO ₂ yarıiletken filmlerinin deneysel ve teorik ψ spektrumları.....	34
4.1. X-ışını tüpü (Cullity 1966).....	37
4.2. Kristal yüzeyinde meydana gelen kırınım olayı (Ashcroft 1976).....	38
4.3. a) Geçirmeli ve b) Geri-yansımali Laue metotları.....	39
4.4. Döner kristal yöntemi (Dikici 1993).....	40
4.5. Toz difraksiyon yöntemi (Özçelik 2005).....	41
4.6. Farklı taban sıcaklıklarında elde edilen SnO ₂ yarıiletken filmlerin x-ışını kırınım spektrumları.....	43
4.7. 400 °C, 450 °C ve 500 °C'de elde edilen filmlerin tavlama öncesi ve sonrası x-ışını kırınım spektrumları.....	51
4.8. Elde edilen filmlerin örgü parametrelerinin taban sıcaklığıyla değişimi.....	53
4.9. Taban sıcaklığına göre tanecik boyutlarının ve	

yarı pik genişliklerinin değişimi.....	54
5.1. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünüşü (Reimer, 1985; Joseph ve ark. 2003).....	57
5.2. Gelen elektron demetinin numune ile etkileşmesi (Reimer, 1985; Joseph ve ark. 2003).....	58
5.3. 300 °C taban sıcaklığında elde edilen SnO ₂ yarıiletken filminin farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri.....	63
5.4. 350 °C taban sıcaklığında elde edilen SnO ₂ yarıiletken filminin farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri.....	64
5.5. 400 °C taban sıcaklığında elde edilen SnO ₂ yarıiletken filminin farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri.....	65
5.6. 450 °C taban sıcaklığında elde edilen SnO ₂ yarıiletken filminin farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri.....	66
5.7. 500 °C taban sıcaklığında elde edilen SnO ₂ yarıiletken filminin farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri.....	67
6.1. Bir yarıiletkende direkt bant geçişi (Nag 1980).....	70
6.2. Bir yarıiletkende indirekt bant geçişi (Nag 1980).....	71
6.3. Bir yarıiletkende soğurma katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden, yasak enerji aralığının belirlenmesi.....	72
6.4. Bir yarıiletken üzerine gelen tek renkli bir ışınım (Neamen 2003).....	73
6.5. Farklı taban sıcaklıklarında elde edilen SnO ₂ yarıiletken filmlerinin geçirgenlik spektrumları.....	79
6.6. Elde edilen filmlerin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafikleri.....	80
6.7. Elde edilen filmlerin sönüm katsayısı - dalgaboyu grafiği.....	82
6.8. Elde edilen filmlerin kırılma indisi - dalgaboyu grafiği.....	83
6.9. Elde edilen filmlerin $\varepsilon_1 - \lambda^2$ grafiği.....	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Bazı element ve bileşik yarıiletkenlerin yasak enerji bant aralıkları (Kittel 1996; McKelvey 1966).....	10
2.2. Si ve Ge için bazı donörlerin iyonlaşma enerjileri (Kittel 1996; McKelvey 1966).....	18
2.3. Si ve Ge için bazı akseptörlerin iyonlaşma enerjileri (Kittel 1996; McKelvey 1966).....	20
3.1. SnO ₂ yarıiletken filmlerinin elde edilme koşulları.....	32
3.2. SnO ₂ yarıiletken filmlerin elipsometri ile elde edilen kalınlıkları.....	35
4.1. 300 °C’de elde edilen SnO ₂ yarıiletken filmler için 2θ , d ve şiddet değerlerinin standart ve gözlenen değerleri.....	44
4.2. 350 °C’de elde edilen SnO ₂ yarıiletken filmler için 2θ , d ve şiddet değerlerinin standart ve gözlenen değerleri.....	45
4.3. 400 °C’de elde edilen SnO ₂ yarıiletken filmler için 2θ , d ve şiddet değerlerinin standart ve gözlenen değerleri.....	46
4.4 450 °C’de elde edilen SnO ₂ yarıiletken filmler için 2θ , d ve şiddet değerlerinin standart ve gözlenen değerleri.....	47
4.5 500 °C’de elde edilen SnO ₂ yarıiletken filmler için 2θ , d ve şiddet değerlerinin standart ve gözlenen değerleri.....	48
6.1. Farklı taban sıcaklıklarında elde edilen filmlerin bazı optiksel parametreleri.....	85

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

\AA	Angstrom
a, b, c	Kristalografik örgü parametreleri
d	Kristal düzlemleri arası mesafe
e	Temel yük
E	Enerji
E_g	Yasak enerji band aralığı
E_c	İletim bandı enerji seviyesi
E_v	Valans bandı enerji seviyesi
E_F	Fermi enerji seviyesi
$f(E)$	Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu
$g_c(E)$	İletim bandındaki elektronların durum yoğunluğu fonksiyonu
$g_v(E)$	Valans bandındaki hol durum yoğunluğu fonksiyonu
k_B	Boltzman sabiti
$h\nu$	Fotonun enerjisi
eV	Elektron volt
m_e^*	İletim bandındaki elektronların etkin kütlesi
m_h^*	Valans bandındaki hollerin etkin kütlesi
N_a	Katkılı yarıiletkenlerde akseptör yoğunluğu
N_c	İletim bandındaki elektronların etkin durum yoğunluğu
N_d	Katkılı yarıiletkenlerde donör yoğunluğu
$n_i(T)$	Has yarıiletkenler için taşıyıcı yoğunluğu
n	İletim bandındaki elektronların yoğunluğu
p	Valans bandındaki hollerin yoğunluğu
n	Kırılma indisinin gerçel kısmı
k	Kırılma indisinin sanal kısmı
ϵ_1	Dielektrik sabitinin gerçel kısmı
ϵ_2	Dielektrik sabitinin sanal kısmı



ε_0	Boşluğun dielektrik sabiti
ε_∞	Yüksek dielektrik sabiti
ω_p	Plazma frekansı
τ	Optik relaksasyon (gevşeme) zamanı
N_{opt}	Optik taşıyıcı yoğunluğu
σ_{opt}	Optik iletkenlik
R	Yansırma
T	Geçirgenlik
A	Soğurma
λ	Gelen fotonun dalgaboyu
ν	Frekans
h	Planck sabiti
c	Işık hızı
α	Lineer soğurma katsayısı
\vec{k}	Dalga vektörü
M	Molarite
ψ	Psi
2θ	Kırınım açısı
θ	Bragg açısı
β	Pikin yarı maksimumdaki genişliği
FWHM	Full width half maximum
K	Scherrer sabiti
D	Tanecik boyutu
μ	Mobilite
$^\circ\text{C}$	Santigrat derece
TC	Texture coefficient (yapılanma katsayısı)
hkl	Miller indisleri
fcc	Yüzey merkezli kübik
SnO_2	Kalay (II) oksit
CVD	Kimyasal buhar depolama



MBE	Molecular beam epitaxy
TCO	Geçirgen iletken oksit
UV	Ultraviyole
FESEM	Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
XRD	X-ışını kırınımı
MOCVD	Metal-organic chemical vapour deposition
$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Kalay tetraklorür beş sulu
LED	Işık yayan diyet
MSE	Mean square error
ICDD	International centre for diffraction data
JCPDS	Joint committee on powder diffraction standarts

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. Giriş

Mikro ve nano yapılı optoelektronik malzeme endüstrisinin temelini oluşturan, teknolojik ve bilimsel araştırmalarda önemli bir yer tutan yarıiletken ince filmler, günümüzde en çok çalışılan güncel araştırma konularından birisidir. Yarıiletken ince filmler, farklı üretim teknikleri kullanılarak atomların ya da atom gruplarının bir taban üzerine dizilmesi ile oluşturulan ve kalınlıkları genel olarak 1 μm 'nin altında olan malzemelerdir.

Önceleri cam ve seramikler üzerinde dekorasyon amaçlı kullanılan ince metal filmler, gümüş tuzlarının da kullanılmasıyla birlikte cam yüzeyler üzerine kaplanarak gümüş filmler elde edilmiştir. İlk olarak 1838'de elektroliz yöntemi ile elde edilen ince filmleri, 1852'de Grove "glowe-discharge sputtering" yöntemi ile, 1857'de Faraday asal gaz içerisinde buharlaştırma yolu ile, 1887'de Nahrwald vakum kullanarak "Joule Isıtması" yöntemi ile ve bir yıl sonra Kundt aynı yöntemle elde etmiştir (Zor, 1982).

Günümüzde ise teknolojinin gelişimine bağlı olarak vakum cihazları geliştirildikten sonra, çok daha modern cihazlar kullanılarak çeşitli yöntemlerle yarıiletken ince filmler elde edilmektedir. Üretilen bu yarıiletken ince filmler; yapısal, optik ve elektriksel özellikleri ile bunlar arasındaki ilişkinin araştırılmasında kullanılmaya başlamıştır. Yapılan bu araştırmalar opto/ mikro-elektronik aygıt teknolojisinin de gelişmesine önemli katkılar sağlamıştır.

Çağımızda teknolojik gelişmelerin temel ve belirleyici unsurlarından birini oluşturan ince film teknolojisi, insanlığın kullandığı kişisel bilgisayar ve donanımlardan, haberleşme sistemlerine kadar çok geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Elektriksel özellikleri sayesinde yarıiletken/süperiletken cihazlarda, yalıtım ve iletim kaplamalarında, devre elemanı yapımında, optik özelliklerinden dolayı yansıtıcı ve yansıtıcı olmayan kaplamalarda, girişim filtrelerinde, optiksel disklerde, manyetik özelliklerinden dolayı hafıza disklerinde, kimyasal özelliklerinden dolayı oksidasyon veya korozyona karşı korumada,

sensörlerde ve bunlar gibi daha birçok uygulamada yarıiletken ince filmlere rastlamak mümkündür (Soriaga, 2002).

Yarıiletken ince filmler, tek katlı epitaksiyel (homoepitaxial), çok katlı epitaksiyel (heteroepitaxial) ve polikristal filmler olmak üzere üç farklı yöntem ile elde edilmektedirler. Homoepitaxial olarak adlandırılan tek kristal filmler, aynı materyalden taban üzerine tek kristal olarak büyütülen filmler, heteroepitaxial olarak adlandırılan tek kristal filmler ise farklı tek kristal taban üzerine büyütülen filmlerdir. Polikristal filmler ise yaygın olarak amorf (cam, mika v.b.) tabanlarda büyütülen filmlerdir.

Tek katlı epitaksiyel ve çok katlı epitaksiyel filmler ileri teknoloji gerektirmesi sebebiyle maliyeti yüksek filmlerdir. Bununla birlikte, bilimsel çalışmalarda maliyeti daha düşük ve daha pratik olarak elde edilen polikristal filmler tercih edilmektedir. Ayrıca polikristal filmler optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle güneş pili, yarıiletken dedektör gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır (McKelvey, 1966).

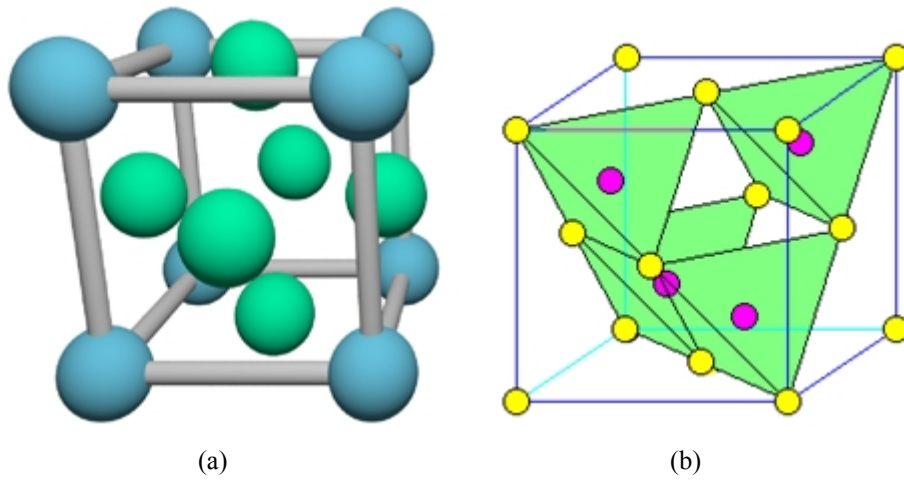
1.2. IV-VI Grup Yarıiletken Bileşikler

Yarıiletkenler yapılarına göre elemental yarıiletkenler ve bileşik yarıiletkenler olmak üzere iki gruba ayrılır. Elemental yarıiletkenler Ge ve Si gibi tek tip atomlardan oluşurlar. Bileşik yarıiletkenler ise iki veya daha çok elementin iyonik ve/veya kovalent bağlanmasıyla oluşurlar. Kimyasal formülü AB olan ikili bileşik yarıiletkenler genel olarak III-V, II-VI ve IV-VI grubu elementlerinden meydana gelir. IV-VI bileşik yarıiletkeni periyodik cetvelin Pb, Sn, Ge, Si gibi IVA ve O, S, Se, Te gibi VIA grubunda bulunan bir çok elementin oluşturdukları bileşiklerdir. Kimyasal formülü $A^{IV}B^{VI}$ olan yarıiletken bir bileşikte, A^{IV} elementi dört valans elektronuna sahip ve B^{VI} elementi de altı valans elektronuna sahipse, bunlara “IV-VI bileşik yarıiletkenler” denir. En bilinen örnekleri PbS, PbTe ve SnO_2 'dir. IV-VI grubu bileşik yarıiletkenlerin yapısına IV. ya da VI. gruptan başka bir elementin katılmasıyla $A_x^{IV}B_{1-x}^{IV}C_y^{VI}$ ya da $A_y^{IV}B_x^{VI}C_{1-y}^{VI}$ üçlü bileşikleri de oluşturulabilir. Kimyasal formülde yer alan x ve y alt indisleri, elementlerin alaşımdaki kompozisyonlarını göstermektedir.

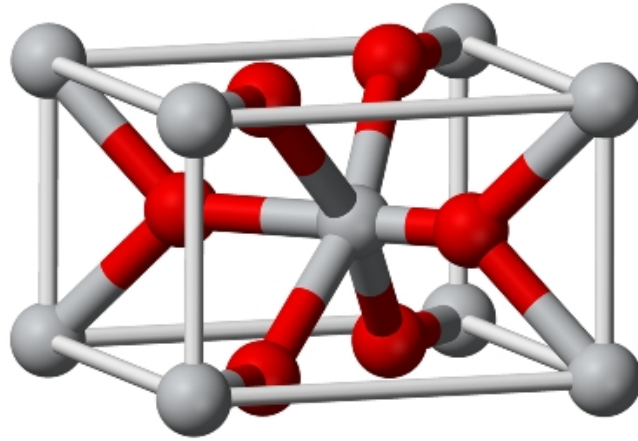
IV-VI grup yarıiletken bileşikler, kimyasal buhar depolama, elektrokimyasal yöntem, moleküler demet epitaksi, kimyasal banyo depolama, daldırarak kaplama, döndürerek kaplama ve püskürtme (spray pyrolysis) gibi çok çeşitli yöntemlerle elde edilebilir.

Yarıiletken aygıt teknolojisinde önemli bir yer tutan IV-VI grup yarıiletken bileşikler, güneş pillerinde, gaz sensörlerinde, dijital göstergelerde ve devre elemanı yapımında sıkça kullanılmaktadır. Bu grupta bulunan yarıiletken bileşikler genel olarak yüzey merkezli kübik (fcc) ve tetragonal olmak üzere iki fazda kristalize olmaktadır.

fcc bravais örgüsü basit kübik örgünün yüzey merkezlerine yeni örgü noktaları eklemekle elde edilir. Kübik yapıda bir atom ikinci tür dört atomdan eşit uzaklıkta olacak şekilde yerleşmiştir. Bu dört atom tetrahedronun tepesini oluşturmaktadır diğer bir deyişle bu atomlar tetrahedral olarak birbirlerine bağlanmışlardır. Bu yapının birim hücresinde, yüzeylerde 6 adet $1/2$ hacimli, köşelerde ise 8 adet $1/8$ hacimli atom olmak üzere toplam 4 tane atom bulunmaktadır ve her bir atomun en yakın komşu atomlarının sayısı (koordinasyon numarası) 12'dir (William, 2003). Tetragonal yapıda ise iki eksen uzunluğu birbirine eşit, üçüncü eksenin uzunluğu ise bu iki eksenden farklıdır ve hepsi birbirine diktir. Tetragonal kristal, basit şekliyle tabanı kare olan bir dik prizma şeklindedir. Şekil 1.1a'da yüzey merkezli kübik yapı ve Şekil 1.1b'de ise fcc kristal yapısında tetrahedral pozisyonlar görülmektedir.



Şekil 1.1 (a) Yüzey merkezli kübik (fcc) yapı (b) Tetrahedron ilişkisini gösteren yapı (Nag, 1980; William, 2003)



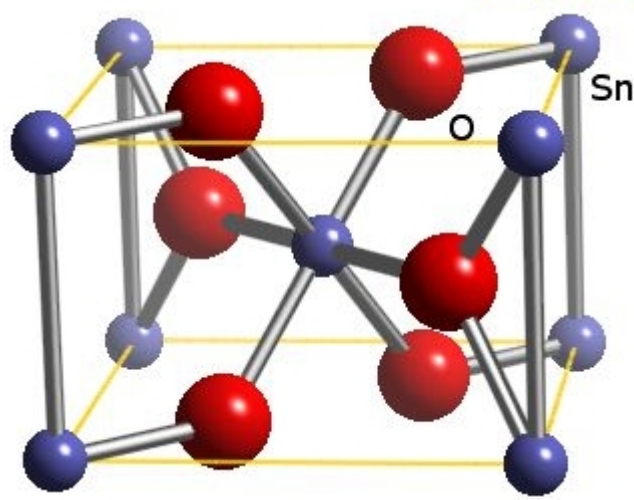
Şekil 1.2. Tetragonal kristal yapı (Nag, 1980)

1.3. Kalay Oksit Filmlerin Özellikleri

Geçirgen İletken Oksitlerin (TCO, Transparent Conducting Oxides) yüksek optiksel geçirgenliği ve elektrik iletkenliği bilim ve teknolojide geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Güneş pillerinde, geçirgen olarak ışık veren diyotlarda ve diğer optoelektronik devre elemanlarında kullanılmaktadır. Kalay oksit (SnO_2) yüksek elektriksel iletkenlik ve optiksel geçirgenliği nedeniyle elektronik aygıt uygulamaları için önemli bir TCO materyaldir. Gaz sensörleri, varistörler, fotovoltajik hücreler, dijital göstergeler, LED'ler, cam ısıtma elektrotları gibi pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. (Chappel ve Zaban, 2002; Granqvist, 1995).

Tetragonal yapıda kristalleşen SnO_2 'nin kristal yapısı Şekil 1.3'te gösterilmiştir. Tetragonal yapı için örgü sabitleri $a = 4,737 \text{ \AA}$ ve $c = 3,186 \text{ \AA}$ 'dur (Zhenguo ve ark. 2006; Amanullah ve ark. 1998; Yubero ve ark. 1998).

Cassiterite, stannic oxide isimleriyle de bilinen SnO_2 geniş bant aralığı (3,6 eV) nedeniyle görünür bölgede yüksek bir optik geçirgenlik özelliğine sahiptir.



Şekil 1.3. SnO₂ bileşiğinin kristal yapısı (Holleman, 2001)

SnO₂ inorganik bileşiği renksiz olup, diyamanyetik yapıya sahiptir. SnO₂ yarıiletken filmleri katkılandığında elektriksel iletkenliği yüksek, kimyasal etkenlere karşı dayanıklı, çeşitli cam yüzeylere iyi yapışan güçlü mekanik özelliklere sahip bir malzeme olup *n* tipi elektriksel iletkenlik özelliği gösterir (Briand ve ark. 1998). Ayrıca, SnO₂ yarıiletken filmleri düşük elektriksel özdirence, görünür bölgede %70'den fazla geçirgenliğe, yüksek kimyasal, termal ve mekanik kararlılığa sahiptir. Kimyasal olarak kararlı, mekanik olarak sert olan SnO₂ filmleri yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı bir malzemedir (Laurent ve ark. 1997; Racheva ve Cnitchlow, 1997; Zhou ve ark. 2001).

Üretilen SnO₂ yarıiletken ince filmlerin yapısal, kimyasal ve fiziksel özellikleri kullanılan yöntem, deneysel parametrelere ve tavlama şartlarına (tavlama sıcaklığı, tavlama ortamı) bağlı olarak değişir (Park ve Mackenzie, 1995).

1.4. Amaç

Bu çalışmada pratik ve ekonomik bir yöntem olan püskürtme yöntemi kullanılarak i) IV-VI ikili yarıiletken bileşiklerinden olan SnO₂ yarıiletken ince filmlerin çeşitli taban sıcaklıklarında (300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C ve 500 °C) elde edilmesi, ii) elde edilen filmlerin x-ışını kırınım desenlerinden kristal

yapılarının incelenmesi, iii) oda sıcaklığındaki optik absorpsiyon spektrumlarından yasak enerji bant aralıklarının ve bazı optik sabitlerinin belirlenmesi, iv) alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) görüntülerinden yararlanarak filmlerin topografik görüntüleri hakkında bilgi sahibi olunması amaçlanmıştır.

2. YARIİLETKENLER

2.1. Giriş

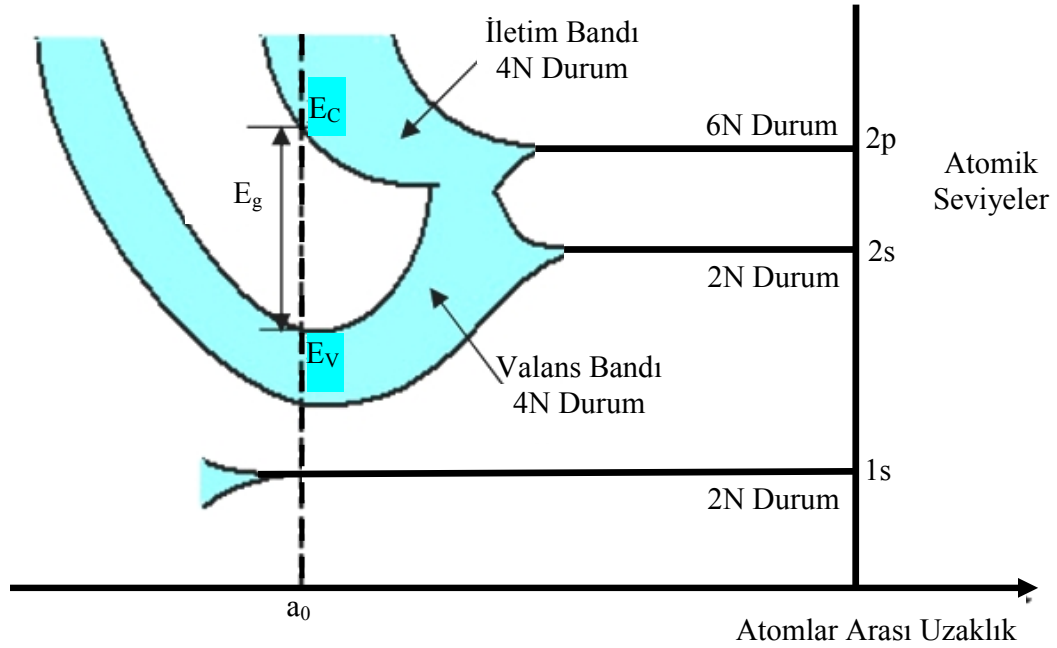
Malzemeler elektrik iletimlerine göre özdirençleri çok yüksek ($>10^8 \Omega\text{-cm}$) olan yalıtkanlar, özdirençleri çok düşük ($<10^{-3} \Omega\text{-cm}$) olan iletkenler ve iletken ile yalıtkan arasındaki bölgede kalan ($10^8 \Omega\text{-cm} - 10^{-3} \Omega\text{-cm}$) yarıiletkenler olmak üzere üç grupta incelenir. Yarıiletkenlerin özdirençleri sıcaklık, katkılama, basınç, optiksel uyarılma ve elektrik alan ile kolayca değiştirilebilir (Caferov, 1998). Elektriksel özelliklerindeki bu çeşitlilik ve değişim elektronik aygıt tasarlanmasında yarıiletkenleri önemli kılmıştır. Diyot, transistör, entegre devre, güneş pilleri, sensör yapımında kullanılan yarıiletken malzemeler opto/mikro-elektronik aygıt teknolojisinde oldukça geniş yer bulmaktadır.

2.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Bant Yapısı

Bir katının elektronik bant yapısı, onun elektrik, manyetik ve optik özelliklerini tanımlar. Yarıiletkenlerin bant yapısını daha iyi anlamak için, benzer atomlar katı bir kristali oluşturacak şekilde bir araya getirildiklerinde, bu atomların elektronik seviyelerinin nasıl davranacağını bilmesi gerekir. Bant yapısının oluşumu karbon (C) atomu için Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Atomlar arasındaki mesafe birbiriyle etkileşmeye yetmeyecek kadar büyükse, bu durumda her atomun kendisine ait elektronik enerji seviyeleri vardır. Atomlar arası mesafe atomlar birbirini etkilemeye yetecek kadar azaldığında elektronlarının dalga fonksiyonları örtüşmeye (overlapping) başlar ve atomlardaki elektronların enerji seviyelerine yerleşmeleri için kullanılan Pauli dışarlama ilkesi etkisini gösterir. Bir atomda aynı kuantum sayılarına sahip iki elektronun aynı enerji seviyesinde bulunamayacağını belirten Pauli dışarlama ilkesinde olduğu gibi, katı içindeki elektronlardan aynı kuantum sayısına sahip iki elektron bulunamaz ve elektronlardan birinin kuantum şartlarında değişiklik olması gerekir. Bu sebeple birbirleriyle etkileşen atomların atomik enerji düzeylerinde yarılmalara meydana gelecektir. Örneğin, bir katı cisim ele alındığında birbirine örgü sabiti mesafesinde

yakın N sayıda atom bir arada bulunuyor demektir. Dolayısıyla enerji düzeyleri N 'ye yarılmış olacaktır. Yarılan enerji düzeyleri arasındaki fark 10^{-19} eV civarındadır. Bu farkın çok küçük olması sebebiyle yarılmış olan seviyelerin tanımlandığı enerji aralığı sürekli bir yapı olarak kabul edilir ve bu yapıya da “enerji bandı” denir. Diğer bir deyişle, atomdaki her enerji seviyesine katıda bir enerji bandı karşılık gelmektedir.

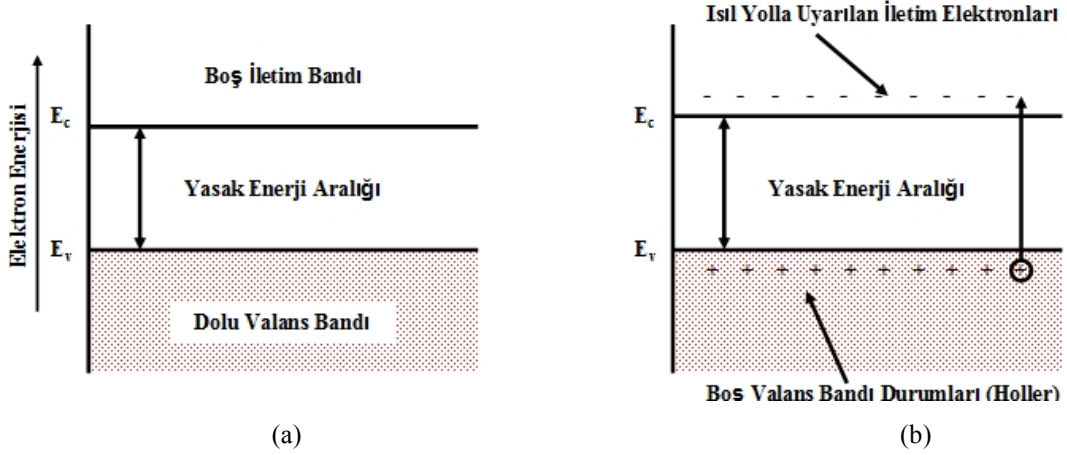
Atomun yapısında yer alan ve daha iç kabuklarda bulunan elektronlar, çekirdeğe daha yakın olmaları sebebiyle, atoma daha sıkı bağlıdırlar. Böylece bu elektronlar üzerine diğer komşu atomların etkileri de ihmal edilebilecek kadar az olur. Bu nedenle iç kabuklardaki bu seviyelerin yarılmaları çok daha küçük boyutlarda olacağından iç kabuk elektronlarının enerji değerleri, pratik olarak atomunkiler ile aynıdır. Kısaca, elektron durumlarının enerji dağılımı atomlar arası mesafeye kuvvetli bir şekilde bağlıdır.



Şekil 2.1. Karbon (C) kristalinde enerji bantlarının oluşumu (McKelvey, 1966)

Bir katıda meydana gelen enerji bantlarının arasındaki enerji düzeylerinde elektron bulunamaz. Buna göre biri elektronların bulunabileceği, diğeri ise

bulunamayacağı iki ayrı enerji bölgesi, yani enerji bantları vardır. Şekil 2.2’de bir yarıiletkenin mutlak sıfırdaki ve oda sıcaklığındaki bant yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Yarıiletkenin (a) mutlak sıcaklıkta (b) oda sıcaklığında iletim ve valans bantları ve ısı olarak uyarılmış elektron ve holler (McKelvey, 1966)

Yarıiletkenlerde ve yalıtkanlarda valans elektronlarının bulunduğu enerji düzeyi ile bu elektronların bulunabileceği bir sonraki enerji düzeyi arasında bulunan enerji düzeyleri, elektronların bulunmasının yasak olduğu enerji seviyeleridir. Valans elektronlarının bulunduğu enerji bandına “değerlik bandı” (valans bandı) ve yasak enerji aralığından sonra elektronların bulunabileceği ilk enerji düzeylerinden başlayan enerji bandına da “iletim bandı” adı verilir. Yasak enerji aralığının genişliği, maddenin yarıiletken ya da yalıtkan olarak sınıflandırılmasının ölçüsüdür. Bu basit diyagramda sadece iletim bandındaki en alt enerji düzeyi E_c (iletim bandının en düşük enerjisidir) ve valans bandının en üst düzeyi E_v (valans bandının en yüksek enerjisidir) gösterilmektedir ve düzeyler arası uzaklık “yasak enerji bant aralığına” eşittir. Herhangi bir atomun valans bandındaki elektronların yörüngesinden koparak iletim bandına geçmesi için, bu iki bant arasındaki yasak bandı geçmesi gerekmektedir.

Valans bandı elektronlarla dolu olan yalıtkanlarda, yasak enerji bant aralığı oldukça büyüktür, bu sebeple yüksek elektrik alan bile bu elektronları valans bandından iletim bandına geçirmeye yetmez. Yasak enerji bant aralığı yalıtkanlara göre daha dar olan yarıiletkenlerde ise yeteri kadar ışık ve ısıl enerji sağladığında, elektronlar valans bandından boş olan iletim bandına geçebilirler ve

geriye “hol” adı verilen boş valans bandı durumları bırakırlar. Böylece elektriksel iletme hem iletim bandındaki elektronlar hem de valans bandındaki holler katkıda bulunur. Şekil 2.2b’de görüldüğü gibi artan sıcaklıkla iletme katkıda bulunan elektronların ve hollerin sayısının artacağı açıktır. Bundan dolayı elektriksel iletkenlik sıcaklıkla artmış olur (McKelvey, 1966).

Yarıiletkenlerin en önemli karakteristik özelliklerinden birisi de mutlak sıfır sıcaklığına ($T=0$ K) yaklaştıkça direncinin yüksek bir değere ulaşması ve yalıtkan özellik göstermesidir. Yarıiletkenlerin bant diyagramı $T=0$ K’de yalıtkanların bant diyagramına benzemektedir. Aralarındaki temel fark, yasak enerji bant aralığıdır (E_g). Yarıiletkenlerin yasak enerji bant aralığı yalıtkanlara göre daha küçüktür ($E_g = 0,1$ eV - 4,0 eV). Çizelge 1’de $T = 300$ K’de bazı element ve bileşik yarıiletkenlerin yasak enerji bant aralıkları verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı element ve bileşik yarıiletkenlerin yasak enerji bant aralıkları (Kittel, 1996; McKelvey, 1966)

Yarıiletken	E_g (eV)
Ge	0,67
Si	1,12
GaAs	1,43
CdO	2,30
CdS	2,42
ZnS	3,66
SnO ₂	3,60

2.3. Taşıyıcı Konsantrasyonu ve Has Yarıiletkenler

Yarıiletkenlerde elektriksel iletim bir önceki kesimde belirtildiği gibi iletim bandındaki elektronlar ve valans bandındaki holler ile sağlanır. Ayrıca,

yariletkenlerin öz dirençlerinin dolayısıyla elektriksel iletkenliklerinin katkılama ile önemli ölçüde değiştiği vurgulanmıştır. Yariletkenler katkılama durumuna göre has (intrinsic) yariletkenler ve katkılı (extrinsic) yariletkenler olmak üzere iki grupta incelenir. Bir bant aralığı ile ayrılmış valans ve iletim bantlarındaki elektron enerjisi genellikle Şekil 2.2’de gösterildiği gibi temsil edilir. Şekil 2.2’de düşey eksen elektron enerjisinin yukarıya doğru arttığını temsil eder ve elektrostatik potansiyel aşağıya doğru artar. Has yariletken durumunda, $T=0$ K’de valans bandı tamamen doludur, iletim bandında hiç elektron yoktur ve materyal yalıtkan özellik gösterir. Daha yüksek sıcaklıklarda ısı olarak uyarılan elektronlar valans bandından iletim bandına geçerler ve serbest yük taşıyıcısı olarak elektriksel iletme katkıda bulunurlar. İletim bandına geçen elektronlar geride hol adı verilen boş durumlar bırakırlar. Sonlu bir sıcaklıkta, örgü atomlarının ısı titreşimleri iletim bandında elektronların belirli bir n konsantrasyonuna ve valans bantta eşit sayıda p boş durumların konsantrasyonuna yol açar. Bu durumda has yariletken için iletim bandındaki elektron yoğunluğu (n) ve valans bandındaki hol yoğunluğu (p) birbirine eşit ve çarpımları sabit olup,

$$n = p = n_i \quad (2.1)$$

$$n \cdot p = n_i^2(T) \quad (2.2)$$

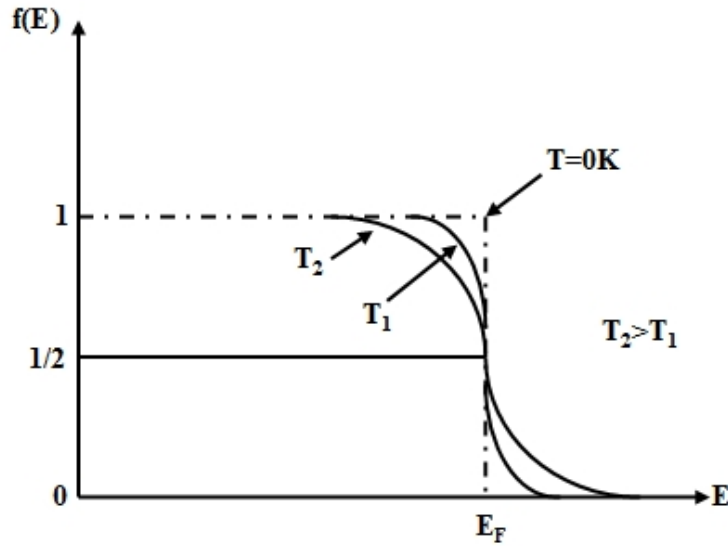
ile verilir. Bu ifadeye mass-action yasası denir. Burada $n_i(T)$, has yariletkenler için taşıyıcı yük yoğunluğudur ve sıcaklığa bağlı olarak değişir (Sze, 1981).

Elektrik alan, optik aydınlatma, x-ışınları ile ışınlama ve ısı enerjisi gibi dış etkilerle valans bandındaki bir elektron enerji kazanabilir ve iletim bandındaki boş seviyelere geçiş yapabilir. İletim ve valans bantlarında elektron ve hol konsantrasyonlarını hesaplamak için, verilen bir enerji aralığında elde edilebilir enerji durumları ve bu durumların elektronlar tarafından nasıl işgal edildiğini bilmemiz gerekir. Elektronların E enerjisine sahip bir elektronik seviyeyi doldurma olasılığını veren Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu,

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp(E - E_F) / k_B T} \quad (2.3)$$

ile ifade edilir. Burada k_B , Boltzmann sabitini; T , mutlak sıcaklığı; E_F , mutlak sıfır sıcaklığında elektronun bulunabildiği en yüksek enerji seviyesini verir ve Fermi enerji seviyesi olarak isimlendirilir.

$T = 0$ K'de dağılım basamak fonksiyonu ile verilir. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu farklı sıcaklık değerleri için Şekil 2.3'te verilmiştir. $T \rightarrow 0$ K iken, $E < E_F$ için $(E - E_F) / k_B T \rightarrow -\infty$ ve $E > E_F$ için de $(E - E_F) / k_B T \rightarrow \infty$ olduğu görülür. Böylece $f(E < E_F) = 1$ ve $f(E > E_F) = 0$ elde edilir. Bu durumda, $T = 0$ K'de Fermi seviyesinin altındaki tüm enerji seviyeleri dolu ve Fermi seviyesinin üstündeki tüm enerji seviyeleri boştur. $T > 0$ K ve $E = E_F$ için $f(E) = 1/2$ olur. Diğer bir deyişle, Fermi enerji seviyesinin işgal edilme olasılığı $1/2$ 'dir.



Şekil 2.3. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu (Tyagi, 2008)

$(E - E_F) \gg k_B T$ durumunda ise $\exp(E - E_F) / k_B T$ ifadesi 1'den çok büyük olur ve böylece 1 sayısı ihmal edilebilir. Bu durumda Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu, Maxwell-Boltzmann dağılım fonksiyonu ile ifade edilir ve

$$f(E) = \exp\left(-\frac{E - E_F}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

eşitliği ile verilir. Isıl denge durumunda iletim bandındaki elektron yoğunluğu (n),

$$\begin{aligned} n &= \int_{E_{C1}}^{E_{C2}} f(E) g_c(E) dE \\ &= \frac{8\sqrt{2\pi}}{h^3} m_e^{*3/2} \exp\left(\frac{E_F}{k_B T}\right) \int_{E_C}^{\infty} \sqrt{E - E_C} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE \end{aligned} \quad (2.5)$$

ile ifade edilir. Burada $g_c(E)$, iletim bandındaki elektronların durum yoğunluğunu; $g_c(E)dE$, elektronların E ile $E + dE$ enerji aralığındaki durumlarının sayısını; E_{C1} ve E_{C2} , sırasıyla iletim bandının alt ve üst enerji değerlerini ifade eder. Bu durumda, iletim bandındaki elektronların yoğunluğu (n) ifadesi için;

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* k T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k T}\right) = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k T}\right) \quad (2.6)$$

yazılabilir. Burada N_C , iletim bandındaki etkin durum yoğunluğu; h , Planck sabiti ve m_e^* ise elektronun etkin kütlesi olarak tanımlanır. Denklem (2.6)'da görüldüğü gibi iletim bandındaki elektron yoğunluğu sıcaklığa bağlıdır ve üstel olmayan terim, üstel terime göre sıcaklıkla daha yavaş değişir (Omar, 1975).

Denge hol yoğunluğunu hesaplamada bir durumun boş olma olasılığını veren $f_h(E)$ hol dağılım fonksiyonu kullanılır.

$$f_h(E) = 1 - f(E) = 1 - \left[1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) \right]^{-1} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E}{k_B T}\right)} \quad (2.7)$$

bağıntısı ile verilir. Bu durumda, valans bandındaki hollerin yoğunluğu,

$$p = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right) = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right) \quad (2.8)$$

olarak ifade edilir (Mckelyev, 1966; Omar, 1975). Burada N_V , valans bandındaki etkin durum yoğunluğu ve m_h^* hol etkin kütlesi olarak tanımlanır.

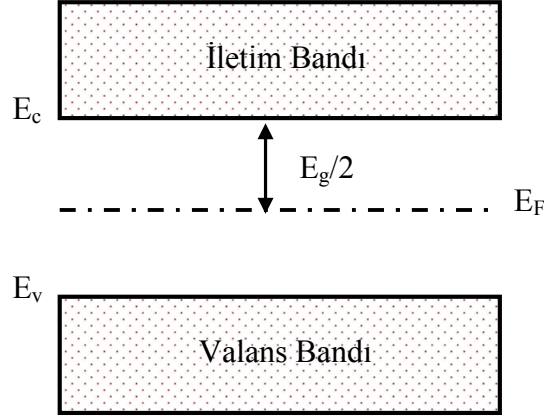
Mass action denklemindeki n ve p için (2.6) ve (2.8)'den elde edilen ifadeler yerine yazıldığında, has yoğunluk $n_i(T)$ için,

$$n_i(T) = 2 \left[\frac{2\pi(m_e^* m_h^*)^{1/2} k_B T}{h^2} \right]^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (2.9)$$

ifadesi elde edilir. Buradan, taşıyıcıların etkin kütleleri, yasak enerji aralığı ve sıcaklık parametrelerinin taşıyıcı yoğunluğunu etkilediği görülmektedir. Herhangi bir yarıiletken için ısıl dengede, taşıyıcıların etkin kütleleri ve yasak enerji aralığı değerlerinin sabit olması sebebiyle toplam taşıyıcı yoğunluğu sadece sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişmektedir. Has yarıiletkenlerde elektron ve hol yoğunluklarının birbirine eşit olduğunu söylemiştik ($n = p$), bu durumda elde edilen n ve p ifadelerini yerine yazarsak;

$$E_F = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} k_B T \ln\left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right) \quad (2.10)$$

Denklem (2.10)'da elektron ve hol etkin kütleleri eşit olduğunda ($m_h^* = m_e^*$) has yarıiletkenler için Fermi enerjisinin Şekil 2.4'te görüldüğü gibi yasak enerji aralığının ortasında yer aldığı görülmektedir.



Şekil 2.4. Has bir yarıiletken için Fermi enerjisinin konumu (Kittel, 1996)

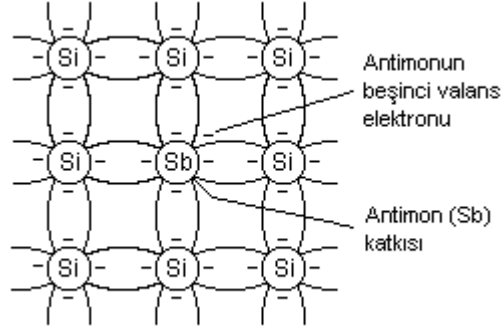
2.4. Katkılı (Extrinsic) Yarıiletkenler

Yarıiletkenlerin kullanıldığı birçok uygulamada, bir tek taşıyıcı tipinin etkin olacağı örneklere ihtiyaç vardır. Yarıiletkenlerin elektriksel özelliklerini değiştirmek amacıyla, yarıiletkeni oluşturan atomların bazılarının yerine farklı atomlar yerleştirilir. Bu şekilde oluşan yarıiletkenlere katkı yarıiletken adı verilir. Bir yarıiletken uygun katkı elementleri ile katkıldığında çoğunluk taşıyıcıları holler ya da elektronlar olan numuneler elde edilebilir. Yarıiletkene katkılanan katkı atomları ya elektron verici (donör) ya da elektron alıcı (akseptör) olarak görev yaparlar. İletkenliğin çoğunlukla elektronlar yardımıyla sağlandığı yarıiletken n tipi, holler yardımıyla sağlandığı yarıiletken ise p tipi olarak adlandırılır.

2.4.1. n -tipi yarıiletkenler

Bir yarıiletken donör atomlarıyla katkılanırsa, çoğunluk taşıyıcıları elektronlar olur. Böyle yarıiletkenlere “ n -tipi yarıiletkenler” denir. Örneğin,

periyodik tablonun IV. grup elementlerinden olan silisyum (Si) veya germanyum (Ge) kristaline belirli yöntemlerle As, P, Sb, N gibi V. grup elementlerinden herhangi birisinin katkılanması ile n -tipi yarıiletkenler elde edilir.



Şekil 2.5. n -tipi yarıiletkende antimon katkısı (Manijeh, 2005)

Şekil 2.5'te Si kristalinin V. grup elementlerinden olan antimon (Sb) atomu ile katkılanması gösterilmektedir. Si atomu dört valans elektronuna sahipken, katkı atomu olan Sb beş valans elektronuna sahiptir. Kristal içerisinde Sb atomunun dört elektronu, dört komşu Si atomu ile kovalent bağ yapar. Sb atomunun beşinci elektronu bağ yapmaz, ancak Sb atomuna zayıf bir elektriksel kuvvetle bağlıdır. Sb atomunun yapıya girmesiyle Si kristali fazla bir elektron kazanmıştır. Atoma zayıf bağlı olan bu fazla elektronu katkı atomundan koparmak için küçük bir enerji yeterli olacaktır. Böylece beşinci elektron katkı atomundan ayrıldığında donör atomu bir pozitif iyon halini alır. Bu nedenle Sb atomu, elektron verici (donör) atomdur.

Donör atomlarının yarıiletken içerisinde buldukları enerji seviyesi "donör enerji seviyesi" olarak adlandırılır. Donörün iyonlaşma enerjisinin hesabı Bohr atom modeline benzetilir. Hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisi E_H , aşağıdaki gibi ifade edilir,

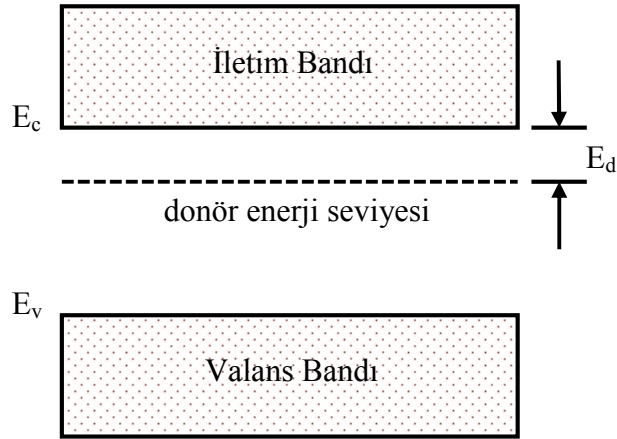
$$E_H = \frac{e^4 m_e^*}{8\epsilon_0^2} = 13,6 eV \quad (2.11)$$

Donör enerji seviyesi E_d ,

$$E_d = \left(\frac{1}{\epsilon_r} \right)^2 \left(\frac{m_e^*}{m_e} \right) E_H \quad (2.12)$$

bağıntısı ile verilir. Burada m_e^* , elektronun etkin kütlesi; m_e , elektronun kütlesi; ϵ_r , yarıiletkenin bağıl dielektrik sabitidir.

Donörün enerji seviyesi, yasak enerji aralığında yer alır ve iletim bandının alt sınırının biraz aşağısında bulunur. Bu durumda, çok küçük bir enerjiyle donör elektronları iyonlaşarak iletim bandına geçebilir. Şekil 2.6'da gösterildiği gibi, iyonlaşma enerjileri iletim bandına yakın olan n tipi bir yarıiletkende donör atomlarının hemen hemen tamamı oda sıcaklığında kolayca iyonlaşır (Allison, 1990). Çizelge 2.2'de Si ve Ge için bazı donör iyonlaşma enerjileri verilmiştir (Kittel, 1996).



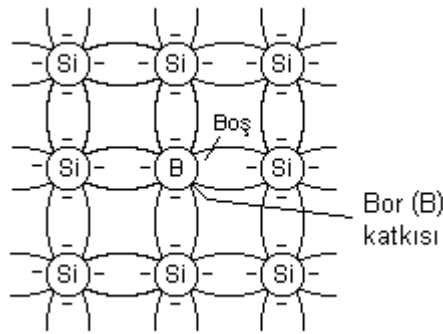
Şekil 2.6. Bir yarıiletkende donör enerji seviyesi (Kittel, 1996)

Çizelge 2.2. Si ve Ge için bazı donörlerin iyonlaşma enerjileri (Kittel, 1996; McKelvey, 1966)

Katkı Atomu	Si (eV)	Ge (eV)
Li	0,033	-
P	0,044	0,012
As	0,049	0,013
Sb	0,039	0,096
Bi	0,069	-

2.4.2. p-tipi yarıiletkenler

Hol yoğunluğunun elektron yoğunluğundan daha büyük olduğu *p*-tipi yarıiletken, akseptör (elektron alıcı) atomları katkılanması ile elde edilir. Periyodik tablonun IV. grup elementlerinden olan Si veya Ge kristaline, In, Ga, Al, B gibi üç valanslı III. grup elementlerinin katkılanması ile *p*-tipi yarıiletkenler elde edilebilir. Şekil 2.7’de silisyumun bor (B) atomu ile katkılanması gösterilmektedir. Si atomu dört valans elektronuna sahipken, katkı atomu olan B ise üç valans elektronuna sahiptir. Kristal içerisinde B atomunun üç elektronu, Si atomları ile kovalent bağ yaparken oluşması gereken dördüncü kovalent bağda bir boşluk (hol) meydana gelir. Bu hol başka bir bağdaki elektron tarafından doldurulur ve hol bu elektronun yerine geçer.

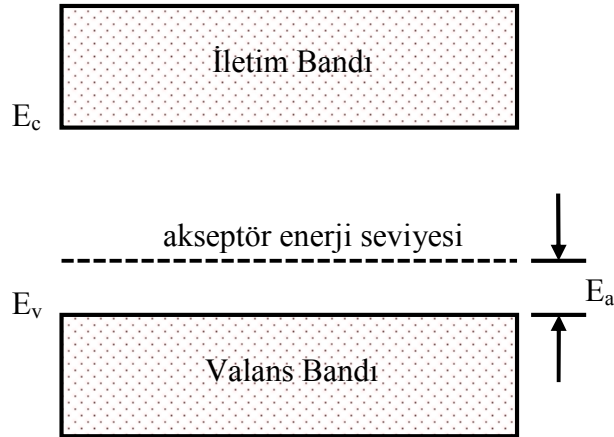


Şekil 2.7. p -tipi yarıiletkende bor katkısı (Manijeh, 2005)

Burada, B atomunun yapıya girmesi ile Si kristalinden bir elektron alınmış olur. Bu nedenle B atomu elektron alıcı anlamında kullanılan akseptör atomu denir. Akseptör atomlarının buldukları enerji seviyesine de “akseptör enerji seviyesi” adı verilir. Akseptör enerji seviyesi E_a , (2.12)’deki donör enerji seviyesine benzer olarak,

$$E_a = \left(\frac{1}{\epsilon_r} \right)^2 \left(\frac{m_h^*}{m_h} \right) E_H \quad (2.13)$$

bağıntısı ile verilir. Burada m_h^* , holün etkin kütleini; m_h , holün kütleini; ϵ_r , yarıiletkenin bağıl dielektrik sabitini ifade etmektedir.



Şekil 2.8. Bir yarıiletkende akseptör enerji seviyesi (Kittel, 1996)

Akseptörün enerji seviyesi, Şekil 2.8’de gösterildiği gibi yasak enerji aralığında yer alır ve valans bandının üst sınırına yakın bir yerdedir (Allison, 1990).

Çizelge 2.3. Si ve Ge için bazı akseptörlerin iyonlaşma enerjileri (Kittel, 1996; McKelvey, 1966)

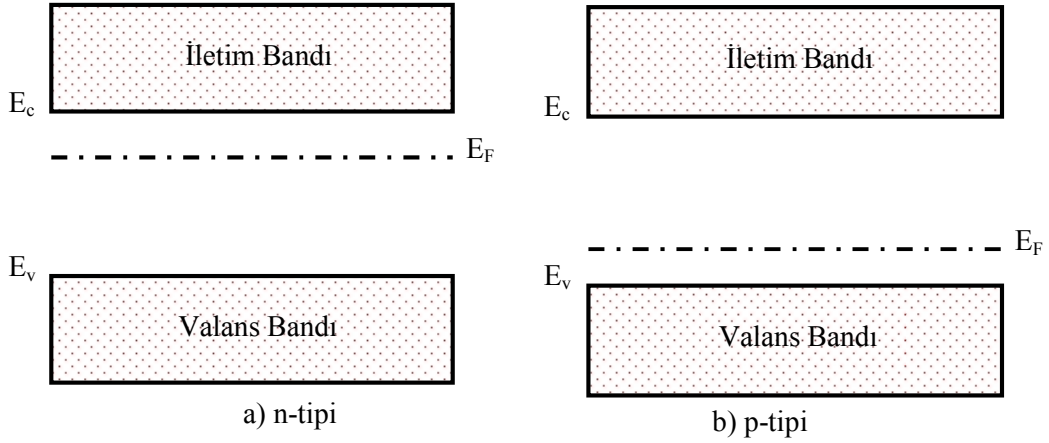
Katkı Atomu	Si (eV)	Ge (eV)
Ba	0,045	0,010
Al	0,057	0,010
Ga	0,065	0,011
In	0,016	0,011
B	0,045	0,010

Has yarıiletkenlerde akseptör ve donör atomlarının sayısının eşit olması sebebiyle Fermi enerji seviyesi iletim bandıyla valans bandının tam ortasında yer alırken, katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi katkı atomlarının yoğunluğuna ve cinsine göre belirlenmektedir.

Katkılı yarıiletkenler için Fermi enerji seviyesi,

$$E_F = E_{Fi} + k_B T \sinh^{-1} \left(\frac{N_D - N_A}{2n_i} \right) \quad (2.14)$$

denklemleriyle verilir. Burada E_{Fi} , has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi; N_D ve N_A sırasıyla donör ve akseptör yoğunluklarıdır. Şekil 2.9'da görüldüğü gibi katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, n tipi yarıiletkenlerde $(N_d - N_a) > 0$ olduğu için iletim bandına, p tipi yarıiletkenlerde ise $(N_a - N_d) > 0$ olduğu için valans bandına daha yakındır.



Şekil 2.9. a) n-tipi b) p-tipi katkı yarıiletkenler için Fermi enerji seviyesinin gösterimi (Kittel, 1996)

2.5. Elektriksel İletkenlik ve Mobilite

Yarıiletkenlerde elektriksel iletkenlik metallere farklı olarak iletim bandındaki elektronlar ve valans bandındaki holler aracılığı ile gerçekleşir. Taşıyıcıların yük yoğunlukları ile hızlarının çarpımı, elektron ve hollerin oluşturduğu akım yoğunluğu ifadesini verir. Bir yarıiletkende \vec{E} elektrik alanı uygulandığında elektronların ve hollerin oluşturduğu toplam akım yoğunluğu ifadesi \vec{J}

$$\vec{J} = \vec{J}_e + \vec{J}_h = \rho_e \vec{v}_e + \rho_h \vec{v}_h = -en\vec{v}_e + ep\vec{v}_h \quad (2.15)$$

ile verilir. Burada ρ_e ve ρ_h sırasıyla elektronlar ve holler için yük yoğunlukları; $-e$ ve $+e$, elektron ve holün yükü; \vec{v}_e ve \vec{v}_h ise elektronların ve hollerin yarıiletken içerisindeki sürüklenme hızlarıdır. Bir yarıiletken \vec{E} elektrik alanı uygulanması halinde uygulanan elektrik alan elektronların elektrikle zıt, hollerin ise elektrik alan yönünde hareket etmesini sağlar. Elektronların ve hollerin sahip oldukları sürüklenme hızları ise uygulanan elektrik alanın büyüklüğüyle belirlenir ve bu orantı sabiti “mobilite” olarak adlandırılır. Bir başka deyişle mobilite birim elektrik alan başına düşen yüklü parçacığın

sürüklenme hızının bir ölçüsüdür. \vec{E} elektrik alan varlığında bir yarıiletkendeki elektron ve hol mobiliteleri,

$$\vec{v}_e = \mu_e \cdot \vec{E} \quad (2.16)$$

$$\vec{v}_h = \mu_h \cdot \vec{E} \quad (2.17)$$

denklemleriyle verilir. Burada μ_e , elektron mobilitesi ve μ_h , hol mobilitesidir.

Yarıiletkenin cinsi, sıcaklığı ve haslığı mobilite üzerinde etkilidir. Fononların ve iyonlaşmış katkı atomlarının bulunduğu bir yarıiletkende, çarpışma sayısı artar ve serbest yüklerin ortalama serbest yolları küçülür. Bu durumda mobilite de küçülür (Omar, 1975). Bir başka deyişle, hareket halindeki parçacıklar örgü atomları ya da kristal bozuklukları ile çarpışarak hareket yönlerini değiştirirler.

\vec{E} elektrik alanı uygulanan bir yarıiletkende toplam akım yoğunluğu ifadesi \vec{J} ,

$$\vec{J} = e(n\mu_e + p\mu_h)\vec{E} \quad (2.18)$$

olarak elde edilir. Elektriksel iletkenlik (σ) ise, birim elektriksel alan başına düşen akım yoğunluğu olarak tanımlanır ve

$$\vec{J} = \sigma \cdot \vec{E} \quad (2.19)$$

ile ifade edilir. Bu denklemde (2.18)'deki akım yoğunluğu ifadesi yerine yazılırsa elektronların ve hollerin oluşturduğu elektriksel iletkenlik ifadesi,

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad (2.20)$$

olarak bulunur. Bu ifadeye göre iletkenlik yük taşıyıcılarının yoğunluğuna ve mobilitesine bağlı olarak değişmektedir.

Has yarıiletkenlerde elektriksel iletkenlik ifadesi,

$$\sigma_i = en_i(\mu_e + \mu_h) \quad (2.21)$$

şeklindedir. Denklem (2.9) ile verilen n_i has taşıyıcı yoğunluğu ifadesi yerine yazılırsa, has elektriksel iletkenlik σ_i ,

$$\sigma_i = 2e(\mu_e + \mu_h) \left[\frac{2\pi(m_e^*m_h^*)^{1/2} k_B T}{h^2} \right]^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (2.22)$$

elde edilir. Bu denklemde üstel terimin dışındakiler σ_{oi} ile gösterilirse bu ifade,

$$\sigma_i = \sigma_{oi} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (2.23)$$

olarak yeniden yazılabilir. Yarıiletken materyal katkılı olduğunda artık serbest elektron ve hol sayıları eşit değildir. Bundan dolayı katkılı yarıiletkenlerdeki elektriksel iletkenlik σ_k ,

$$\sigma_k = \sigma_{ok} \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right) \quad (2.24)$$

olarak ifade edilir. Burada E_k , katkılı yarıiletkenlerde katkı atomlarının enerji seviyesini ifade etmektedir. Herhangi bir yarıiletken için toplam elektriksel iletkenlik σ_T için,

$$\sigma_T = \sigma_i + \sigma_k = \sigma_{oi} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) + \sigma_{ok} \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right) \quad (2.25)$$

bağıntısı elde edilir (Mott ve Davis, 1971). Bu denklemde görüldüğü gibi, farklı sıcaklıklarda farklı terimler etkili olur. 0 K'den yüksek sıcaklıklarda ikinci terim etkili olur, katkı atomlarının iyonlaşması sonucu taşıyıcı yoğunluğundaki artışla iletkenlikte bir artış gözlenir. Bu durumda yarıiletken has yarıiletken özelliğindedir. Düşük sıcaklıklarda ise ilk terim daha etkilidir ve yarıiletken katkılı yarıiletken özelliğindedir.

Bu çalışmada, elde edilen SnO₂ yarıiletken ince filmlerin iletkenlik tipinin belirlenmesinde, basit ve pratik bir yöntem olan sıcak-uç (hot-probe) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde, iletkenlik tipi belirlenecek olan yarıiletkenin yüzeyine, aralarında belirli bir mesafe olacak şekilde, iki metal uç (probe) dokundurulur. Daha sonra bu uçlardan birisi ısıtılır, diğeri ise oda sıcaklığında bırakılır. Yarıiletkenin ısınan bölgesindeki serbest yükler, sahip oldukları termal hızla soğuk bölgelere hareket ederler. Uçlara bir voltmetre bağlanır ve pozitif uç ısıtılırsa, voltmetrenin pozitif yönde sapması yarıiletkenin *n*-tipi olduğunu, negatif yönde sapması yarıiletkenin *p*-tipi olduğunu gösterir (Pierret, 1996; Bar-Lev, 1993). Sıcak uç yöntemi ile bu çalışmada elde edilen SnO₂ yarıiletken filmlerinin *n*-tipi iletkenlik gösterdiği belirlenmiştir.

3. SnO₂ YARIİLETKEN FİLMLERİNİN ELDE EDİLMESİ

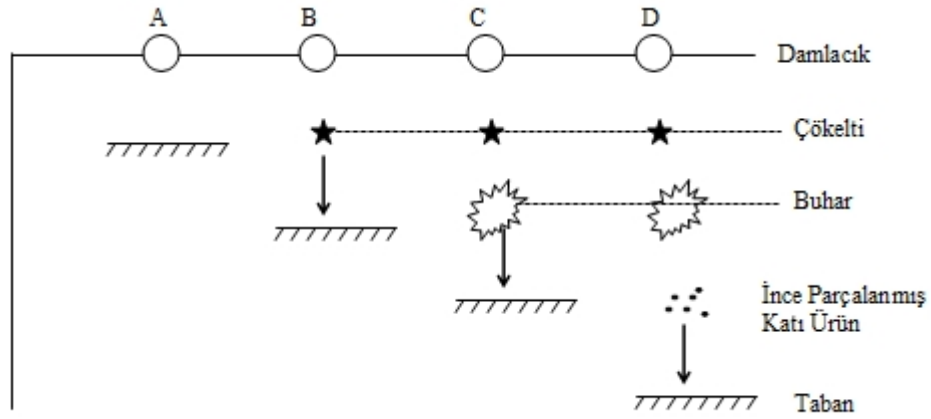
3.1. Giriş

Kimyasal olarak kararlı, mekanik olarak sert, sağlam, yüzeye iyi tutunabilen ve çevre etkilerine karşı dirençli olan SnO₂ yarıiletken ince filmlerin (Beshkov ve ark. 1995; Matsui ve ark. 2000) hazırlanmasında püskürtme, termal buharlaştırma (Sharma ve ark. 2007), sol-jel (Yang ve ark. 2008), sputtering (Abe ve ark. 1999), moleküler demet epitaksi (Shunichi ve ark. 2010), metal-organic chemical vapour deposition (MOCVD) (Yansheng ve Xin, 2009) gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Bu teknikler arasında püskürtme yöntemi teknolojik olarak rağbet gören diğer tekniklere göre daha ekonomik olması, üretim işleminde müdahale için elverişli yapıda olması, ince film üretimi için vakum ortamına ihtiyaç duyulmaması, geniş yüzeylerin kaplanmasına olanak vermesi ve üretim işleminin adım adım takip edilebilmesi nedeni ile diğer metotlara göre çok daha avantajlıdır (Turan ve ark. 2007; Kul ve ark. 2007; Aybek ve ark. 2008; Köse ve ark. 2012; Akyüz ve ark. 2011; Seeber ve ark. 1999).

Püskürtme yöntemi, elde edilecek filmler için hazırlanan sulu çözeltilerin karıştırılarak sıcak taban üzerine hava ya da azot gazı yardımı ile atomize edilerek püskürtülmesi temeline dayanmaktadır (Zor, 2000). Bu çalışmada IV-VI ikili yarıiletken bileşiklerinden olan SnO₂ yarıiletken ince filmleri kimyasal püskürtme, çözelti püskürtme ve sıcak püskürtme (Pamplin, 1979) isimleriyle de bilinen püskürtme yöntemi kullanılarak elde edilmiştir.

3.2. Spray Pyrolysis (Püskürtme) Yöntemi

Püskürtme yöntemiyle elde edilen filmlerin kalitesi; taban sıcaklığı, püskürtme oranı, taşıyıcı gaz, püskürtme hızı ve filmin kalınlığı gibi deneysel parametrelerle değişir. Aynı zamanda püskürtme başlığının çapı, püskürtme başlığının tabandan uzaklığı, çözeltideki saf su oranı gibi deneysel parametreleri de iyi kalitede film elde edilmesinde önemlidir. Püskürtülen çözeltilerin damlacık büyüklüğü de, filmin kalitesi üzerine büyük bir etkiye sahiptir. Çökeltme işlemi ile damlacık boyutu arasındaki ilişki Şekil 3.1 ile gösterilebilir.



Şekil 3.1. Püskürtme yönteminde püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiği (Siefert, 1984)

Çözelti damlacıklarının film oluşturacak tabana yaklaştığı zaman tamamen buharlaştırılmış olması ideal taşınma olarak tanımlanır. Bununla beraber damlacıkların oluşumunda uniform bir damlacık boyutu elde edilemeyebilir. Herhangi bir nedenle damlacığın tabana ulaşmaması onların kütlelerine bağlıdır. Damlacıkların boyutlarının farklı olmasından dolayı farklı depozisyon yöntemleri vardır (Şekil 3.1).

Şekil 3.1’de görülen A sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutları oldukça büyüktür. Bu durumda damlacığın tabana ulaşması sırasında, çevresinden absorpladığı ısı enerjisi, tabana ulaşmaya kadar buharlaşmasına yetmeyecektir. Damlacık tabana bir süre kaldıktan sonra kuru bir çökelti bırakarak tamamen buharlaşır ve filmi oluşturacak kimyasal reaksiyon oluşmaz. Damlacığın taban üzerinde belirli bir yere buharlaşması tabanın sıcaklığını düşürür. Bu durumda tabanda yöresel noktalar ve kusurlar oluşturarak yüzeyi pürüzlü ve kötü bir film oluşturur. Bu durum filmin kalitesinin düşmesine neden olur ve iletim önemli derecede azalır.

B sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutu A sürecindekilere göre daha küçüktür ve damlacık tabana ulaşmadan içerisindeki su buharlaşır ve tabana ulaşan damlacıkların bazıları da yoğunlaşır. Bu süreçte oluşan filmlerin yüzeyleri A sürecindekilere nazaran daha kaliteli olsada yine de boşluklar veya çatlaklar oluşur.

C sürecindeki damlacıkların boyutu ise A ve B süreçlerine göre daha küçüktür. C süreci iyi kalitede film elde etmek için optimum koşullara sahiptir. Zerreler sıcak tabana varmadan önce buhar haline geçer ve böylece heterojen bir reaksiyon meydana gelir ve kolaylıkla yüzeye yapışırlar. Burada reaksiyona giren moleküller, soğurularak tabaka büyütme işlemine yol açar. Artık istenmeyen ürünler ise, yüzeyden dışarıya buharlaşarak uzaklaşır.

D süreci çok küçük zerreleri kapsar. Bu süreçte damlacıklar tabana ulaşmadan buharlaşır ve homojen reaksiyona girerler. Damlacık, püskürtme başlığının ucundan tabana varana kadar tamamen buharlaşarak tüm reaksiyonun bitmesine yol açar ve taban üzerinde film oluşumu gerçekleşmez (Siefert, 1984).

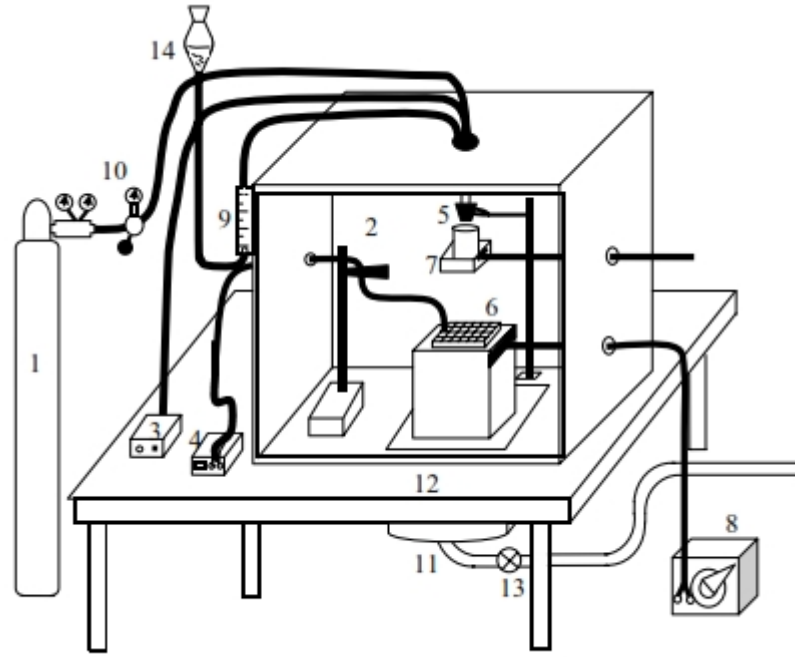
Bu süreçlerin hepsinde polikristal film oluşmasına karşın en ideal süreç C sürecidir. Yapılan deneylerde yüksek bir biriktirme verimine ulaşmak için damlacıklar C sürecine maruz bırakılmalıdır (Siefert, 1984).

Püskürtme yönteminde, üzerinde film oluşturmak üzere başta silisyumlu camlar olmak üzere çelik, tungsten, titanyum, alüminyum gibi metal tabanlar kullanılmaktadır. Ayrıca payreks cam, seramik, plastik ve polimer tabanlar da üzerinde film oluşturmak için kullanılmaktadır (Köse, 1993). Bu çalışmada taban olarak mikroskop camları kullanılmıştır.

3.3. SnO₂ Yarıiletken Filmlerin Elde Edilmesi

SnO₂ yarıiletken filmleri Şekil 3.2’de gösterilen püskürtme deney düzeneğinde elde edilmiştir.

Püskürtme deney düzeneğinde (1) taşıyıcı gaz olan azot gazı tüpünü, (2) püskürtme kabinini, (3) spray başlığı kontrol ünitesini, (4) termokupl, (5) püskürtme başlığını, (6) cam tabanları, (7) sürgülü kabı, (8) ayarlanabilir güç kaynağını, (9) akış hızını kontrol eden flowmetreyi, (10) basınç ölçeri, (11) lavaboyu, (12) masayı, (13) atık gaz çıkışını, (14) çözelti kabını göstermektedir.



Şekil 3.2. Püskürtme yöntemi deney seti

3.3.1. Çözeltilerin hazırlanışı

SnO_2 yarıiletken filmlerinin üretilmesinde, Sn kaynağı olarak 8,9431 g kalay tetraklorür [$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Merck, %98] kimyasal tuzunun 0,1 M sulu çözeltisi kullanılmıştır. Çözücü olarak deiyonize su ve metanol (1:1) kullanılmıştır. Başlangıç çözeltisi toplam 200 ml olacak şekilde hazırlanmış ve 2 saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bir gün bekletilen çözeltilerde herhangi bir çökelti olmamış, çözelti şeffaf ve homojen görüntüsünü korumuştur. Deney başlamadan önce eşit oranlarda deiyonize su ve metanol eklenerek çözelti 250 ml'ye tamamlanmıştır. Çözelti bu haliyle 2 saat daha manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Böylece 125 ml'si deiyonize, 125 ml'si metanol olmak üzere toplam 250 ml, 0,1 M başlangıç püskürtme çözeltisi elde edilmiştir. Tüm sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için çözeltiler aynı şekilde hazırlanmıştır.

3.3.2. Püskürtme kabini

Paslanmaz çelikten yapılmış bir masa üzerine sabitlenmiş olan püskürtme kabini 80x80x80 cm³ ebadında olup 2 cm kalınlıklı suntadan yapılmıştır. Azot gazı hortumu, çözeltili akışını sağlayan hortum ve aydınlatmayı sağlayan düzeneğin kablosu püskürtme kabininin tavanından içeri girmektedir. Kabin yüzeyinin iç kısımları ısı kaybını azaltmak ve kabinin içerisinde oluşan olumsuz etkilerden korumak için yüksek sıcaklıklara dayanıklı alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Püskürtme kabininin yan tarafından bulunan ve kolaylıkla kontrol edilebilen sürgülü kap, istenmeyen durumlarda püskürtme işleminin kesilmesine imkan vermektedir. Kabinin ön yüzeyi kanatlı pencereden oluşmaktadır. Ayrıca çelik lavabo giderine bağlanan bir aspiratör sayesinde içeride oluşan atık gazlar dışarı atılmaktadır.

3.3.3. Isıtıcı, sıcaklık kontrolü ve seçilen sıcaklıklar

Cam taban olarak kullanılan mikroskop camlarını ısıtmak amacıyla ısıtıcı olarak 5 kW gücünde ayarlanabilen bir ısıtıcı kullanılmıştır. Bu cam tabanlar yaklaşık 10x10 mm² ebatlarında kesilip, bakır bloğun üzerine düzgün ve aralıksız olarak yerleştirilmiştir. Cam tabanlara ısı iletimini sağlayan bakır blok 15x15x1 cm³ boyutlarındadır. Cam tabanların yüzey sıcaklığını ölçmek için kromel-alumel K-tipi (-200 °C - +1300 °C) termokupl kullanılmıştır. Sıcaklık okumalarından kaynaklanacak hataları azaltmak için cam taban ile termometre arasında yüksek termal iletkenliğe sahip indiyum (In) kullanılmıştır. Termokupl ucu çözeltili damlacıklarından korunmak amacıyla yanmaz bir bant ile sarılmıştır. SnO₂ yarıiletken filmleri 300±5 °C, 350±5 °C, 400±5 °C, 450±5 °C ve 500±5 °C taban sıcaklıklarında elde edilmiştir.

3.3.4. Püskürtme başlığı ve püskürtme yüksekliği

Püskürtme sisteminin en önemli parçalarından biri olan, cam ya da paslanmaz çelikten yapılan püskürtme başlığı (nozzle), çözeltilinin atomize edilerek

yüzey üzerine püskürtülmesini sağlamaktadır. Bu çalışmada SnO₂'nin kalaylanma riski sebebiyle cam püskürtme başlığı kullanılmıştır. Her deney sonunda püskürtme başlığı içerisinde tortu ve partikül kalmaması için içerisinde alkol ve saf su geçirilerek temizlenmiştir. Püskürtme başlığı ile sıcak taban arasındaki mesafe oluşan filmin kalitesini etkileyen önemli bir faktördür. SnO₂ yarıiletken filmleri elde edilirken geniş bir literatür taraması yapılmış ve en uygun püskürtme yüksekliği 25 cm olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen numuneler 25 cm yükseklikten yapılan püskürtme işlemiyle üretilmiştir.

3.3.5. Püskürtme basıncı

Püskürtme basıncı cam tabanların sıcaklığının dengede tutulmasında oldukça önemlidir. Yüksek basınç değerlerinde taban sıcaklığı hızla düşmekte ve bu sıcaklığı dengede tutmak zorlaşmaktadır. Düşük basınç değerlerinde ise püskürtülen çözelti atomize olmadan tabana ulaşmakta ve bu durum kaliteli film oluşumuna engel olmaktadır. Bu çalışmada çeşitli basınç değerlerinde filmler üretilmiş ve çözeltiyi atomize ederek tabana ulaşmasını sağlayan optimum basınç değerinin 0,20 kg/cm² olduğu belirlenmiştir. Azot gazı basıncı azot tüpü üzerinde bulunan ve el ile kontrol edilebilen (0-1) kg/cm² aralığa sahip bir manometre ile istenilen değere ayarlanarak sabit tutulmuştur. Tüp içerisindeki azot gazı miktarı ise yine azot tüpü üzerinde bulunan (0-300) kg/cm² aralıklı bir başka manometreden kontrol edilmiştir.

3.3.6. Çözelti akış hızı

Püskürtülecek çözeltinin akış hızı Şekil 3.2'de 9 numara ile gösterilen flowmetre yardımıyla ayarlanmıştır. Yüksek püskürtme hızlarında taban sıcaklığının kontrolü zorlaşırken düşük hızlarda enerji ve zaman kaybı olur. Ayrıca düşük hızlarda yapılan püskürtmelerde damlacıklar tabana ulaşmadan buharlaşacağı için yüzeyde film oluşumu gerçekleşmez. Elde edilen tüm filmler için akış hızı 2,5 ml/dk olarak belirlenmiştir.

3.3.7. Deneyin yapılışı

İnce film kaplama işlemlerinde en önemli kriter filmin yüzeye iyi tutunmasını sağlamaktır. Bu da film kaplanacak yüzeyin temiz olması, yağ ve toz parçacığı barındırmaması ile mümkündür. Bunun için kullanılacak cam altlıklar aşağıda belirtilen cam temizleme işlemlerinden geçirilmiştir.

Belirlenen ebatlarda kesilen camlar ilk aşamada deterjanlı saf su içerisinde 200 °C sıcaklıkta 2 saat kadar bekletilmiştir, işlem sonunda camlar ikişer defa saf sudan geçirilerek durulanmış ve hava ile kurutulmuştur. İkinci aşamada camlar aseton içerisinde 2 saat bekletildikten sonra saf su ile durulanıp, kurutulmuş ve aynı işlem üçüncü aşamada cam yüzey üzerindeki yağsı tabakanın temizlenmesi için metanol içerisinde gerçekleştirilmiştir. Metanolden çıkarılan camlar saf su ile durulanıp kurutulduktan sonra dördüncü aşamada %30'luk hidroklorik asit (HCl) çözeltisi içerisinde 4 saat süre ile bekletilmiştir. Durulama ve kurutma işlemlerinden sonra son aşama olarak camlar 4 saat süre ile %30'luk nitrik asit (HNO₃) çözeltisinde bekletilmiştir. Saf su ile durulanıp kurutulan camlar, daha önceden zımparalanarak alkol ile temizlenmiş bakır blok üzerine düzgün bir şekilde yerleştirilmiştir. Püskürtme mesafesi bir cetvel ile istenilen mesafeye ayarlandıktan sonra bir şarkül yardımıyla püskürtme başlığının tabanın merkezinde olması sağlanmıştır. Sıcaklık kontrolü için camlardan bir tanesinin üzerine indiyum lehimleme yardımıyla yapıştırılmıştır. Termokupl'ın bu indiyum ile teması sağlanmıştır. Böylece ulaşılan sıcaklık değeri okunabilmiştir.

Bakır blok 5 kW akım kaynağı yardımıyla ısıtmaya başlamıştır. Voltaj ilk önce 100 V seviyesine ayarlanmıştır ve istenilen sıcaklık değerine ulaşmak için voltaj aralığı küçük adımlarla değiştirilmiştir. Her deney için belirlenen sıcaklık değerinin 5-10 °C üzerine çıkılmıştır. Bunun nedeni püskürtme işleminin başlamasıyla taban sıcaklığında meydana gelebilecek ani düşüşlerin önüne geçmektir. İstenilen taban sıcaklığı sağlandıktan sonra önce çözeltinin bulunduğu ayırma hunisinin vanası açılmıştır. Borularda hava kabarcıkları kalmaması için ayırma hunisinin emziği bas-çek yapılarak hava damlacıkları yok edilmiştir. Tüm bu işlemlerden sonra önce taşıyıcı azot gazının basınç değeri, sonra flow-metre aracılığıyla çözelti akış hızı ayarlanmıştır. Püskürtme başlığı altındaki sürgülü kap

geri çekilerek deneye başlanmıştır. Kronometre yardımıyla püskürtme süresi takip edilmiştir. Püskürtme işlemi tamamlandıktan sonra sistem kapatılmıştır ve camlar püskürtme kabini içerisinde 24 saat süre ile soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan camlar sırası ile önceden hazırlanmış ve her camın numaralandırıldığı ilgili şablona alınmıştır. Tüm camlar farklı sıcaklık değerlerine ve dizilim yerlerine göre teker teker kodlanmıştır. Son aşama olarak farklı bölgelerden alınan homojen görünüme sahip cam örnekleri tavlama fırın yardımıyla 500 °C’de 1 saat süre ile tavlansmıştır. Tavlama işlemi yardımıyla elde edilecek olan ince filmlerin kristal yapıda oluşmalarını sağlamak ve film yüzeyinde oluşan istenmeyen partikülleri yüzeyden uzaklaştırmak amaçlanmıştır.

Deney sonunda tüm deney sistemi önce alkol, sonra saf su yardımıyla temizlenmiş ve kullanılan püskürtme başlığı potasyum dikromat çözeltisi içerisinde bekletilmiştir. Deney süresince filmlerin fiziksel özelliklerini etkileyen püskürtme basıncı, püskürtme zamanı, püskürtme başlığı ve taban arasındaki mesafe, çözeltinin akış hızı, soğuma süresi gibi parametrelerin sabit tutulmasına özen gösterilmiştir. Çizelge 3.1’de SnO₂ yarıiletken filmlerin elde edilme koşulları gösterilmiştir.

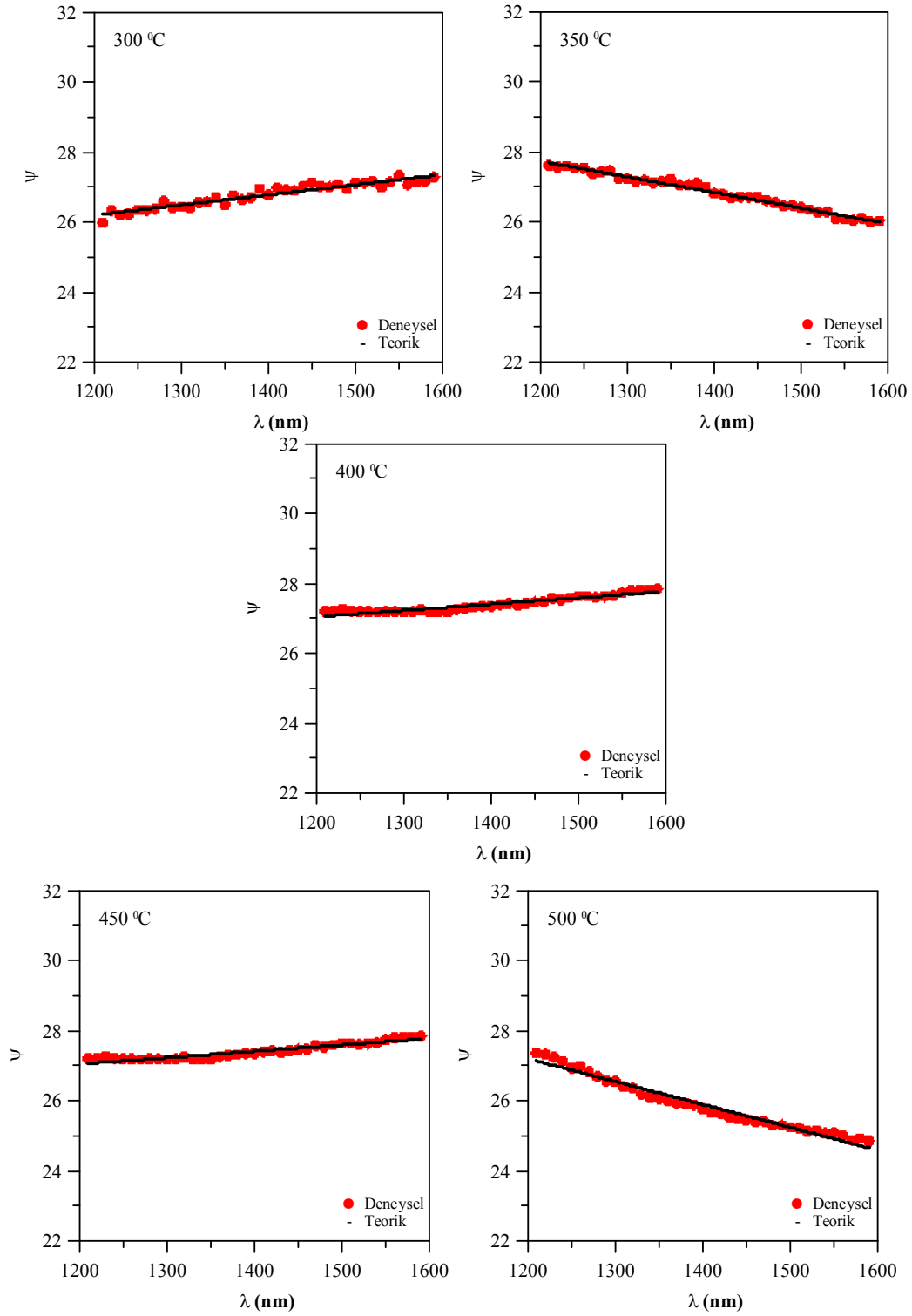
Çizelge 3.1. SnO₂ yarıiletken filmlerinin elde edilme koşulları

Materyal	Taban Sıcaklığı (°C)	Gaz Basıncı (kg/cm²)	Akış Hızı (ml/dk)	Püskürtme Yüksekliği (cm)	Püskürtme Süresi (dk)
SnO ₂	300 ± 5	0,2	2,5	25	15
	350 ± 5	0,2	2,5	25	15
	400 ± 5	0,2	2,5	25	15
	450 ± 5	0,2	2,5	25	15
	500 ± 5	0,2	2,5	25	15

3.4. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları

Farklı taban sıcaklıklarında elde edilen SnO₂ yarıiletken filmlerin kalınlık ölçümleri Xenon lamba kaynaklı TT90 model Spektroskopik Elipsometri cihazı ile ölçülmüştür. SnO₂ yarıiletken filmlerinin ψ parametreleri için 250 nm - 2300 nm dalgaboyu aralığında ölçülen spektroskopik elipsometri verileri ve Cauchy-Urbach modeli kullanılarak teorik olarak belirlenen ψ değerleri Şekil 3.3'te gösterilmektedir. Cauchy-Urbach modeli soğurma katsayısının küçük olduğu bölgelerde sağlıklı sonuçlar vermektedir. Bu sebeple, filmlerin soğurma ve geçirgenlik spektrumları göz önüne alınarak, her numune için soğurma katsayısının düşük olduğu uygun ve standart bir aralık 1200 nm - 1600 nm olarak belirlenmiştir. Ayrıca depolarizasyon etkisi olan numunelerin elipsometrik verilerinin alınması aşamasında gelme açısı da verilerin güvenilirliği açısından büyük önem taşımaktadır. Bu özellikle numune yüzeyinden yansıyan ve dedektöre ulaşan ışığın şiddet ve fazını etkileyen bir durumdur. Tüm filmlerin kalınlıklarını yüksek duyarlılık ve güvenilirlikle belirlemek için önce film üzerine farklı gelme açılarında 1200 nm - 1600 nm dalgaboyu aralığında polarize ışık gönderilerek ψ spektrumları alınmıştır. Bu spektrumlar incelendiğinde SnO₂ yarıiletken filmleri için en uygun gelme açısının 75° olduğu belirlenmiştir. Daha sonra en uygun gelme açısı için deneysel olarak ölçülen spektroskopik ψ değerlerinin, Cauchy-Urbach modeli kullanılarak teorik olarak belirlenen ψ değerleri ile en iyi uyumu (fitting) sağlanarak numunelerin kalınlıkları ölçülmüştür.

Tüm filmlerin ψ spektrumlarından, teorik model ve deneysel veri arasındaki uyumun iyi olduğu Şekil 3.3'te görülmektedir. Ayrıca Cauchy-Urbach modeli kullanılarak teorik olarak belirlenen ψ değerleri ile deneysel değerler arasındaki standart sapmayı ifade eden MSE (Mean Square Error) değerleri sıfır seviyesinde bulunmuştur. Ancak deneysel ve teorik ψ değerlerinde bazı sapmalar da olduğu görülmektedir. Yansıma olayında en önemli etkilerden birisi yüzey etkisidir.



Şekil 3.3. SnO₂ yarıiletken filmlerinin deneysel ve teorik ψ spektrumları

Elipsometrik ψ değerlerindeki sapmaların nedeni SnO₂ yarıiletken filmlerinin pürüzlü yüzeylere sahip olmalarıdır. Kullanılan püskürtme tekniği ile üretilen filmler tam olarak düzgün ve homojen olarak elde edilememektedir, dolayısıyla yüzey pürüzlülüklerinin yüksek olduğu söylenebilir. Bundan dolayı ψ değerlerindeki sapmaların nedeni; filmlerin üretilmesinde kullanılan üretim tekniği, yüzeylerindeki pürüzlülükler, yüzey etkileri, tane sınırları ve yüzey morfolojileri olabilir. Ayrıca, filmlerin bant aralığının altındaki enerjilerde gelen fotonlar için, filmlerin pürüzlü yüzeyleri, tane sınırları ve morfolojileri gelen ışığın yansımalarını etkilemektedir (Ketenci, 2010).

Elde edilen filmlerin elipsometri yöntemi kullanılarak belirlenen kalınlıkları Çizelge 3.2’de verilmektedir.

Çizelge 3.2. SnO₂ yarıiletken filmlerin elipsometri ile elde edilen kalınlıkları

Filmler	Taban Sıcaklığı (°C)	Kalınlık (nm)
SnO ₂	300 ± 5	250
	350 ± 5	414
	400 ± 5	340
	450 ± 5	498
	500 ± 5	461

4. SnO₂ YARIİLETKEN FİLMLERİNİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ

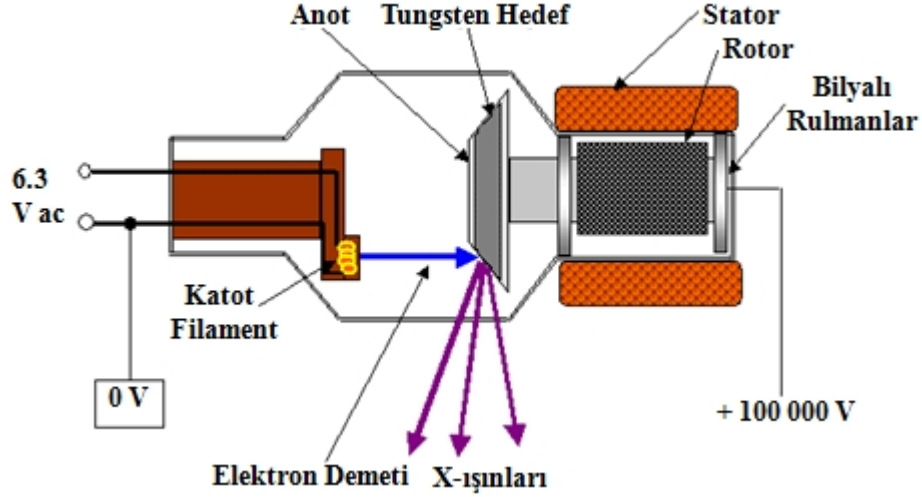
4.1. Giriş

X-ışınları dalgalıboyları 0,1 Å - 100 Å arasında olan yüksek enerjili elektromanyetik dalgalarıdır. 1895'te Alman Fizikçi Röntgen tarafından vakumda, metal hedeflerin elektronlarla bombardıman edilmesi sonucu keşfedilmiş ve bu tarihte sahip olduğu özellikler bilinmediğinden bu elektromanyetik dalgalar “x-ışınları” olarak adlandırılmıştır. Bir kristal yapıya gönderilen elektromanyetik dalgalının kristalle etkileşebilmesi için bu dalgalının dalgalıboyunun kristal yapının atomları arasındaki mesafe mertebesinde olması gerekir. Dalgalıboylarının çok küçük ve enerjilerinin çok büyük olması sebebiyle her türlü maddenin atom ve moleküllerinin arasına girebilirler. Bu çalışmada, dalgalıboyu 1,541 Å olan CuK_{α} tek dalgalıboylu (monokromatik) x-ışınları kullanılmıştır.

X-ışınları kaynağı olarak x-ışını tüpleri kullanılmaktadır. Dalgalıboyu sabit x-ışınları elde etmek için, ısıtılan bir tungsten filamandan termoiyonik emisyon ile yayınlanan elektronlar bir elektrik alan içinde hızlandırılır (Şekil 4.1). Hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan bu elektron demeti bir anota (bakır gibi) çarptığında, elektronlar anotun elektron kabuklarına girerler. Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartırsa, elektron kaybından dolayı atom kararsız hale geçer ve boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron tarafından doldurulur. Bu elektron geçişinden kaynaklanan enerji farkı, karakteristik x-ışını fotonu olarak yayınlanır.

Vakum ortamındaki hızlı elektronlarla metal hedeflerin bombardıman edilmesi sonucu meydana gelen x-ışınları, kristal düzlemlerine düştüklerinde saçılmaya uğrar. Kristal yapıda meydana gelen bu saçılmalar, “difraksiyon” (kırınım) olarak adlandırılır. 1912 yılında Max Von Laue tarafından keşfedilen x-ışınları kırınımı, bugüne kadar endüstri ve bilime çok önemli bir bilgi akışı sağlamıştır. Böylece materyallerin kristal yapıları hakkında da bilgi sahibi olunmuştur. X-ışını difraksiyonu (XRD) bir numunede mevcut kristal fazlarını ve

bu fazların zorlanma, tanecik büyüklüğü, tercihli yönelim gibi yapısal özelliklerini incelemek için kullanılan bir tekniktir.



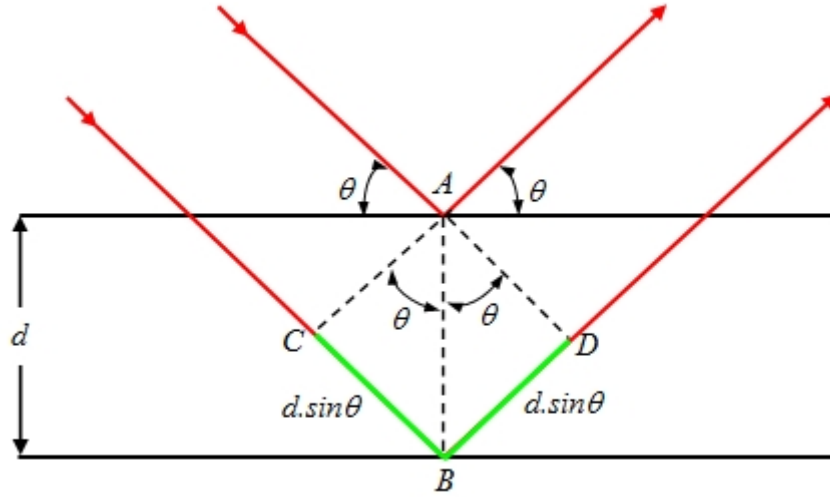
Şekil 4.1. X-ışını tüpü (Cullity, 1966)

4.2. Bragg Yasası

Bir kristalin kırınım demeti gelen demetin yolu üzerinde bulunan bütün kristal atomlarının saçtığı ışınlar tarafından meydana gelmektedir. Kırınım olayının basit bir açıklaması William Lawrence Bragg tarafından yapılmıştır. Kırınım olayı Şekil 4.2’de gösterildiği gibi, kristaldeki atomların oluşturduğu farklı düzlem tabakalarından yansıyan dalgaların girişimleri sonucu oluşur.

X-ışını kırınımı kristal yüzeyine gelen ve alt tabakalardan yansıyan ışınların aldıkları yol dalgaboyunun tam katına eşit olduğu zaman gerçekleşmektedir. Eğer alınan yol dalgaboyunun tam katları değilse ışınlar birbirini sönmüleyerek kaybolacaktır.

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi ardışık düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı iki demet arasındaki yol farkı, CB ve BD toplamına eşittir. Bu yol farkları da $d \sin \theta$ ifadesine eşittir. O halde toplam yol farkı $2d \sin \theta$ ’dır.



Şekil 4.2. Kristal yüzeyinde meydana gelen kırınım olayı (Ashcroft ve Mermin, 1976)

$$CB + BD = d \sin \theta + d \sin \theta$$

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (4.1)$$

Bu eşitlik Bragg yasası olarak bilinir (Kittel, 1996). Burada d , kristal düzlemleri arasındaki mesafeyi; n , bir tam sayı olmak üzere yansıma mertebesini; λ , ise gelen x-ışını demetinin dalgaboyunu göstermektedir.

İlk bakışta x-ışınlarının kristallerden difraksiyona uğratılması ile görünür ışığın aynalardan yansıması çok benzer görünür. Atomların düzlemleri x-ışınlarını yansıtan küçük aynalar gibi düşünülebilir. Ancak difraksiyon ve yansıma bir birinden farklı olaylardır. Bu farklılıklar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

a) Bir kristalin verdiği difraksiyon demeti gelen demetin yolu üzerinde bulunan bütün kristal atomlarının saçtığı ışınlar tarafından meydana gelir. Görünür ışığın yansıması ise sadece bir yüzey tabakasında meydana gelir.

b) Monokromatik x-ışınlarının difraksiyonu yalnız Bragg yasasını gerçekleyen açılarda meydana gelirken görünür ışığın yansıması herhangi bir geliş açısında meydana gelir.

c) Görünür bir ışığın iyi bir aynadan yansıması hemen hemen yüzde yüz verimle olur. Diğer taraftan gelen ışınların şiddeti difraksiyona uğramış x-ışını demetinin şiddetine göre oldukça zayıftır.

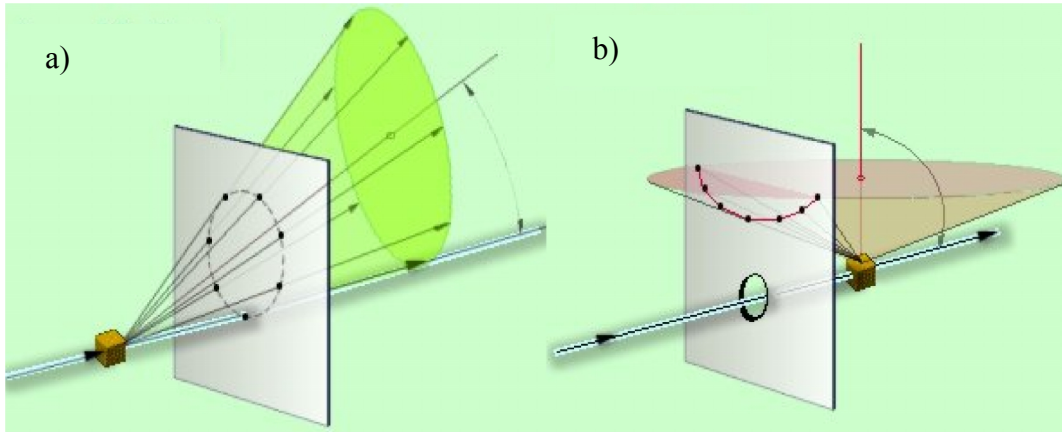
Bragg yasası iki farklı şekilde kullanılabilir:

1. λ dalga boyu bilinen x-ışını kullanarak θ açısını ölçüp kristal içindeki farklı düzlemlerin mesafesi tayin edilebilir. Bu yapı tayinidir.
2. Diğer taraftan d düzlemler arası mesafesi bilinen bir kristal kullanılarak ve θ açısını ölçerek kullanılan radyasyonun λ dalga boyunu tayin edebiliriz. Bu da x-ışınları spektroskopisidir.

4.3. X-ışını Kırınım Yöntemleri

Bir kristalde x-ışınları kırınımı Bragg yasası sınırları içinde meydana gelir. X-ışını kırınım desenleri Laue yöntemi, Döner Kristal yöntemi ve Toz yöntemi gibi çeşitli yöntemler kullanılarak belirlenir.

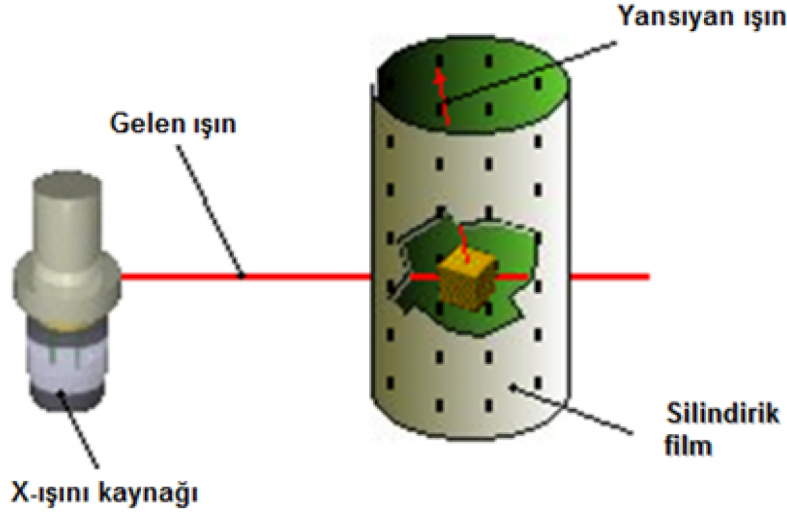
Laue yönteminde bir beyaz radyasyon demeti yani bir x-ışını tüpünden elde edilen sürekli spektrum sabit bir monokristal üzerine düşürülür. Bu yöntemde Bragg açısı sabit tutulurken, dalga boyu değişkendir. Kristal düzlemlerinin her bir seti için bazı dalga boylarında Bragg yasası sağlanır ve kırınımına uğrayan demet fotoğrafik film üzerinde noktalar deseni oluşturur. Bu nokta deseninin simetrisi, gelen demet doğrultusunda bakıldığında kristalin simetrisini gösterir. Kristalin simetrisinin belirlenmesi Laue yönteminin başlıca kullanım amaçlarından biridir.



Şekil 4.3. (a) Geçirmeli ve (b) Geri-yansımlı Laue metodlarının gösterimi

Döner kristal yönteminde ise tek kristal, tek renkli x-ışını veya nötron demetinin yolu üzerine, sabit bir eksen etrafında kolayca dönebilecek şekilde yerleştirilir. Dönme eksenini ile aynı eksenli silindirin iç yüzeyine fotoğraf filmi

yerleştirilir. Gelen ışın bir süzgeçten geçirilerek veya bir kristalden yansıtılarak tek renkli (tek dalgaboylu) hale getirilir. Yine, kristalin belirli düzlemlerinden birinin dönme eksenine paralel hale getirilmesine dikkat edilir.

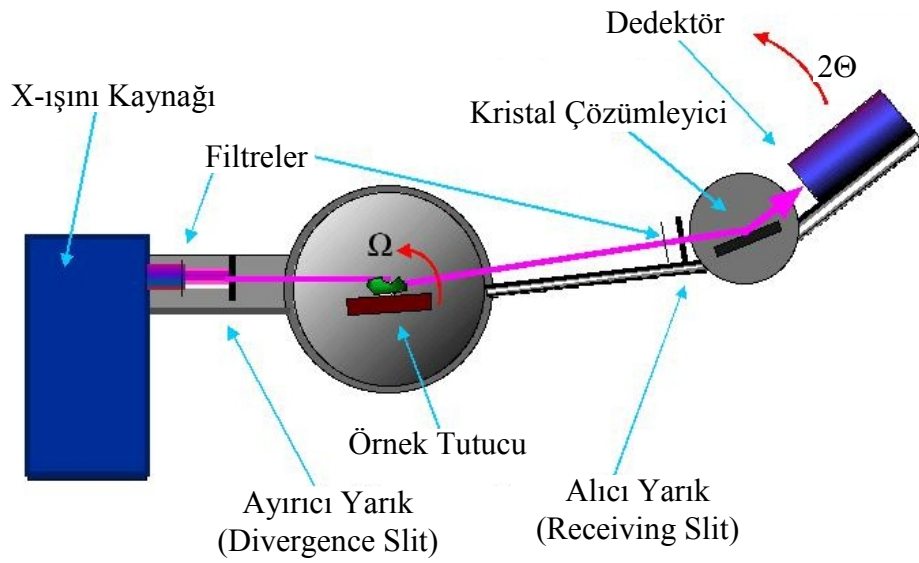


Şekil 4.4. Döner kristal yöntemi (Dikici, 1993)

Kristal, eksenini etrafında döndürüldükçe, değişik düzlemler Bragg yansıması için uygun konumlara gelirler. Gelen demetteki ışınların dalgaboyu sabit olduğundan, ışının düştüğü paralel düzlem takımı için gelme açısı θ ve düzlemler arası d uzaklığı Bragg yasasını sağladığı zaman kırınım meydana gelir. Düşey dönme eksenine paralel düzlemlerden yansıyan ışınlar yatay düzlem içinde meydana gelen sıfır tabaka çizgisini oluşturacak şekilde kırınım gerçekleşir. Diğer tabakalar ise yansıma verirler. Değişik kristal yönelimleri için, açılar ve şiddetler kırınım deseninden çıkarılarak birim hücredeki atomların yerleri ile birim hücrenin şekli ve büyüklüğü tayin edilir (Dikici, 1993). Bu yöntemin en büyük dezavantajı, kristal yapıya ait eksenlerden birisinin bilinmesi gerekmektedir.

Bir diğer yöntem olan toz difraksiyonu yönteminde ise, tetkik edilecek kristal çok ince toz haline getirilir ve monokromatik x-ışınları demeti içine konur. Kırınımın kaydedileceği film ise, tüpün dönme eksenini ile aynı eksenli silindirin iç yüzeyine yerleştirilir. Tozun her zerresi gelen demete göre keyfi şekilde yönelmiş küçük bir kristaldir. Tamamen tesadüfî olarak zerrelerden bazıları

doğru olarak yönlenmiş olup örneğin (100) düzlemleri gelen demeti yansıtabilirler. Diğer zerreler (110) yansımaları için doğru olarak yönlenmiş bulunacaktır. Netice olarak her örgü düzlem takımı yansıtma imkanına sahip olacaktır. Tozun hepsi birden, hakikatte bir eksen etrafında değil bütün mümkün eksenler etrafında döndürülen bir monokristale denktir. Bu yöntemde de döner kristal yönteminde olduğu gibi dalgaboyu sabit tutulurken, Bragg açısı değişkendir. Toz difraksiyonu yöntemi polikristal yapıları belirlemek için kullanılan bir yöntemdir.



şekil 4.5. Toz difraksiyon yöntemi (zelik, 2005)

Bir x-ışını difraktometresi temel olarak monokromatik x-ışını üretebilen bir kaynak, gonyometre ve dedektör olmak üzere üç parçadan meydana gelmektedir. Gonyometre yardımıyla istenen değer aralığında numune yüzeyine gönderilen ışınlar yansdıktan sonra dedektör aracılığıyla sayılır ve bilgisayara gönderilir. Sayım miktarına karşılık 2θ grafiği çizildiğinde belirli açılara karşılık pikler elde edilir. Her bir pik açısından Bragg eşitliği kullanılarak atomik düzlemler arası (d) mesafesi ve örgü sabitleri bulunabilir. Bu yöntemle binlerce kristal malzemenin kırınım desenleri farklı zamanlarda farklı çalışma grupları tarafından elde edilmiş ve merkezi Amerika'da bulunan Uluslararası Difraksiyon Data Merkezi (ICDD, International Centre for Diffraction Data) ve Toz Kırınım

Standartları Ortak Komitesi (JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards) tarafından kristal yapılara ait standart veriler belirlenmiştir.

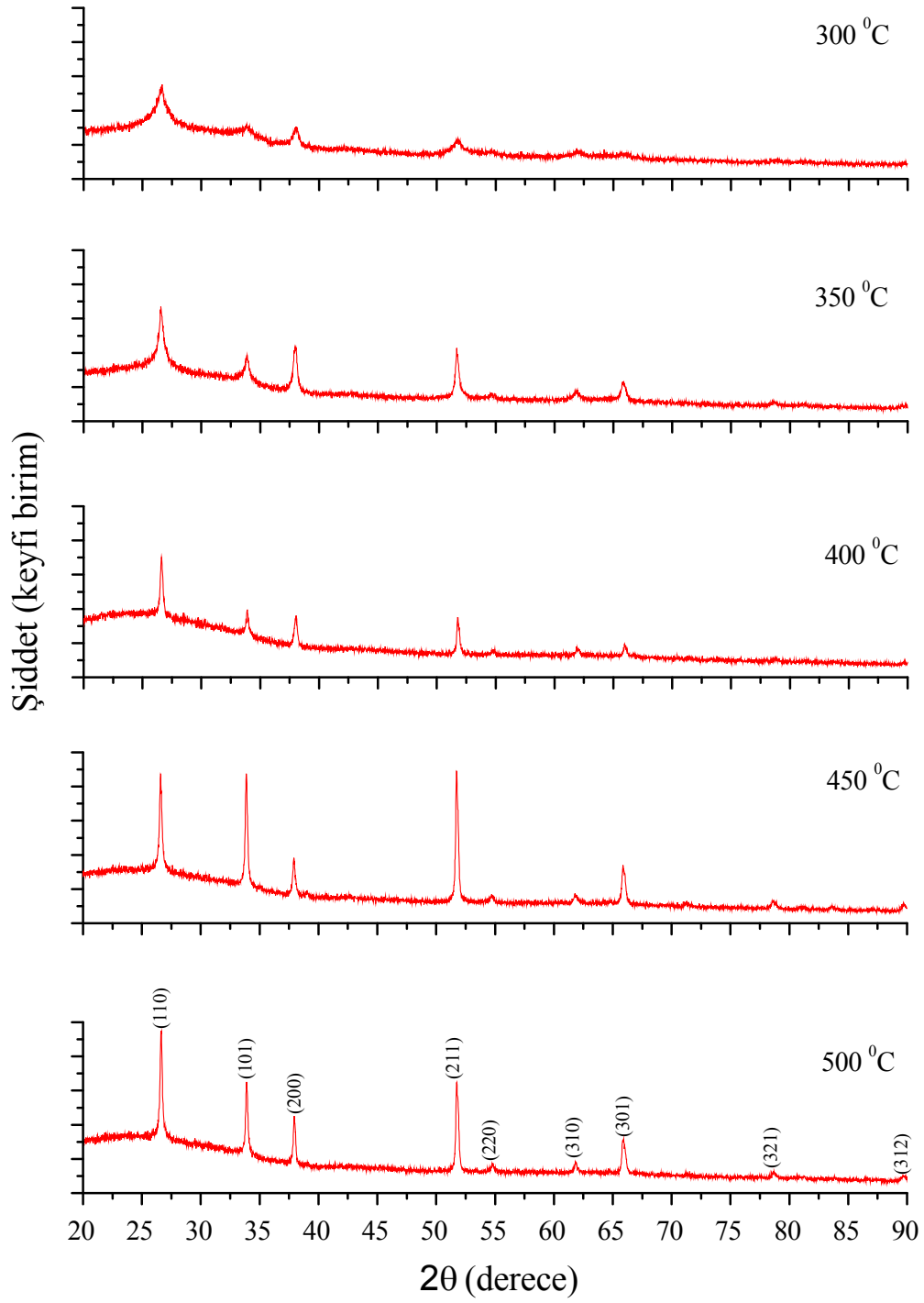
Püskürtme yöntemiyle farklı taban sıcaklıklarında elde edilen SnO₂ yarıiletken filmlerinin kristal yapıları, toz difraksiyonu yöntemiyle oluşturulan x-ışını kırınım desenlerinden belirlenmiştir.

4.4. SnO₂ Yarıiletken Filmlerinin X-Işını Kırınım Desenleri

Püskürtme yöntemiyle elde edilen SnO₂ yarıiletken filmlerinin x-ışını spektrumları, Bruker D8 Advance X-ray Difraktometresi ile CuK_{α} radyasyonu kullanılarak $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$ aralığında 0.1 derecelik adımlarla elde edilmiştir.

Şekil 4.6'daki SnO₂ yarıiletken filmlerine ait x-ışını kırınım desenleri incelendiğinde SnO₂ yarıiletken filmleri için farklı açılarında birden fazla pik olduğu görülmektedir. Numunelerin polikristal yapıya sahip ve tetragonal fazda (JCPDS kart no : 01-070-4176) kristalleştiği belirlenmiştir.

Şekil 4.6'da sırasıyla 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C ve 500 °C taban sıcaklıklarında üretilen ve 500 °C'de bir saat süre ile tavlanan SnO₂ yarıiletken filmlerinin x-ışını kırınım desenleri gösterilmiştir. Kırınım desenleri incelendiğinde, elde edilen numunelerde tetragonal SnO₂ kristal yapının korunduğu belirlenmiştir. 300 °C, 350 °C ve 400 °C taban sıcaklıklarında üretilen filmlerde belirgin tetragonal (110), (101), (200), (211), (310) ve (301) düzlemlerine ait kırınım pikleri gözlenmiştir. Ayrıca, bu piklere ek olarak 450 °C ve 500 °C'de elde edilen numunelerde tetragonal SnO₂ kristal yapıya ait (321) ve (312) kırınım pikleri belirlenmiştir. Taban sıcaklığına göre gözlenen XRD desenleri birlikte değerlendirildiğinde, artan sıcaklıkla kristal yapının iyileştiği ve pik şiddetlerinin arttığı gözlenmiştir. Özellikle 450 °C ve 500 °C yüksek taban sıcaklıklarında (110), (101) ve (211) düzlemlerine ait kırınım piklerinin şiddetlerindeki artma ve yarı pik genişliklerindeki azalmanın daha belirgin olduğu söylenebilir.



Şekil 4.6. Farklı taban sıcaklıklarında elde edilen SnO₂ yarıiletken filmlerin x-ışını kırınım spektrumları

Çizelge 4.1-5'te sırasıyla 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C ve 500 °C taban sıcaklıklarında üretilen SnO₂ yarıiletken filmleri için gözlenen XRD sonuçlarının standart değerlerle karşılaştırılması verilmiştir. Gözlenen sonuçlar tetragonal SnO₂ (JCPDS kart no : 01-070-4176) için verilen standart değerlerle uyum içindedir.

Çizelge 4.1. 300 °C'de elde edilen SnO₂ yarıiletken filmler için 2θ , d ve şiddet değerlerinin standart ve gözlenen değerleri

	<u>Standart</u>			<u>Gözlenen</u>			(hkl)
	2θ (°)	d (Å)	I_0	2θ (°)	d (Å)	I	
300 °C	26,582	3,35063	100,0	26,562	3,35311	100,0	(110)
	33,873	2,64422	76,2	33,870	2,64447	60,6	(101)
	37,946	2,36925	21,6	37,941	2,36956	56,5	(200)
	51,767	1,76455	52,2	51,771	1,76442	44,0	(211)
	61,870	1,49845	11,5	61,862	1,49862	33,9	(310)
	65,955	1,41518	12,4	65,914	1,41596	27,3	(301)

Çizelge 4.2 350 °C’de elde edilen SnO₂ yarıiletken filmler için 2θ , d ve şiddet değerlerinin standart ve gözlenen değerleri

	<u>Standart</u>			<u>Gözlenen</u>			(hkl)
	2θ (°)	d (Å)	I_0	2θ (°)	d (Å)	I	
350 °C	26,582	3,35063	100,0	26,565	3,35274	100,0	(110)
	33,873	2,64422	76,2	33,889	2,64303	54,7	(101)
	37,946	2,36925	21,6	37,941	2,36956	64,2	(200)
	51,767	1,76455	52,2	51,693	1,76689	56,7	(211)
	61,870	1,49845	11,5	61,920	1,49735	24,9	(310)
	65,955	1,41518	12,4	65,973	1,41491	32,2	(301)

Çizelge 4.3. 400 °C’de elde edilen SnO₂ yarıiletken filmler için 2θ , d ve şiddet değerlerinin standart ve gözlenen değerleri

	<u>Standart</u>			<u>Gözlenen</u>			(hkl)
	2θ (°)	d (Å)	I_0	2θ (°)	d (Å)	I	
400 °C	26,582	3,35063	100,0	26,584	3,35038	100,0	(110)
	33,873	2,64422	76,2	33,889	2,64303	59,5	(101)
	37,946	2,36925	21,6	37,941	2,36956	48,5	(200)
	51,767	1,76455	52,2	51,771	1,76442	51,0	(211)
	61,870	1,49845	11,5	61,862	1,49862	27,9	(310)
	65,955	1,41518	12,4	65,953	1,41522	30,5	(301)

Çizelge 4.4. 450 °C’de elde edilen SnO₂ yarıiletken filmler için 2θ , d ve şiddet değerlerinin standart ve gözlenen değerleri

	<u>Standart</u>			<u>Gözlenen</u>			(hkl)
	2θ (°)	d (Å)	I_0	2θ (°)	d (Å)	I	
450 °C	26,582	3,35063	100,0	26,584	3,35038	95,1	(110)
	33,873	2,64422	76,2	33,870	2,64447	98,3	(101)
	37,946	2,36925	21,6	37,941	2,36956	40,7	(200)
	51,767	1,76455	52,2	51,752	1,76502	100,0	(211)
	54,748	1,67531	11,9	54,693	1,67685	18,3	(220)
	61,870	1,49845	11,5	61,803	1,49991	18,7	(310)
	65,955	1,41518	12,4	65,874	1,41672	34,6	(301)
	78,694	1,21495	9,1	78,692	1,21498	14,7	(321)
	89,772	1,09154	6,6	89,776	1,09150	12,5	(312)

Çizelge 4.5. 500 °C’de elde edilen SnO₂ yarıiletken filmler için 2θ , d ve şiddet değerlerinin standart ve gözlenen değerleri

	<u>Standart</u>			<u>Gözlenen</u>			(hkl)
	2θ (°)	d (Å)	I_0	2θ (°)	d (Å)	I	
500 °C	26,582	3,35063	100,0	26,623	3,34557	100,0	(110)
	33,873	2,64422	76,2	33,865	2,64485	77,1	(101)
	37,946	2,36925	21,6	37,941	2,36956	57,9	(200)
	51,767	1,76455	52,2	51,752	1,76502	83,1	(211)
	54,748	1,67531	11,9	54,732	1,67575	20,8	(220)
	61,870	1,49845	11,5	61,881	1,49820	21,6	(310)
	65,955	1,41518	12,4	65,953	1,41522	37,8	(301)
	78,694	1,21495	9,1	78,711	1,21473	15,9	(321)
	89,772	1,09154	6,6	89,698	1,09225	12,4	(312)

Bir polikristal yapı içerisindeki tanelerin her biri komşularından farklı bir kristalografik yönelmeye sahiptir. Kristal yapı bir bütün olarak düşünüldüğünde, bütün tanelerin yönelimleri seçilen bir referans sistemine göre tesadüfi (rastgele) şekilde dağılmış olabilir ya da bazı özel doğrultu veya doğrultularda nispeten az veya çok olacak şekilde bir küme oluşturmaya eğilim gösterebilir. Bu ikinci durum ile karakterize edilen bir kristal yapı tercihli doğrultuya sahiptir veya örgü kristal doğrultularının tesadüfi olmadığı bir durum olarak tarif edilebilir. Yapıda deformasyon örgüleri denilen belirli doğrultularda sıralanmış durumlar olabilir. Yapı üzerine bütün olarak uygulanan deformasyon ile tanelerden her biri bir rotasyon yapar ve taneyi oluşturan bireyler bir tercihli yön alırlar (Cullity, 1966).

Hesaplanan standart difraksiyon çizgi şiddetlerini bir difraktometreden gözlenenler ile karşılaştırılarak bazı bilgiler elde edilebilir. Hesaplanan ve

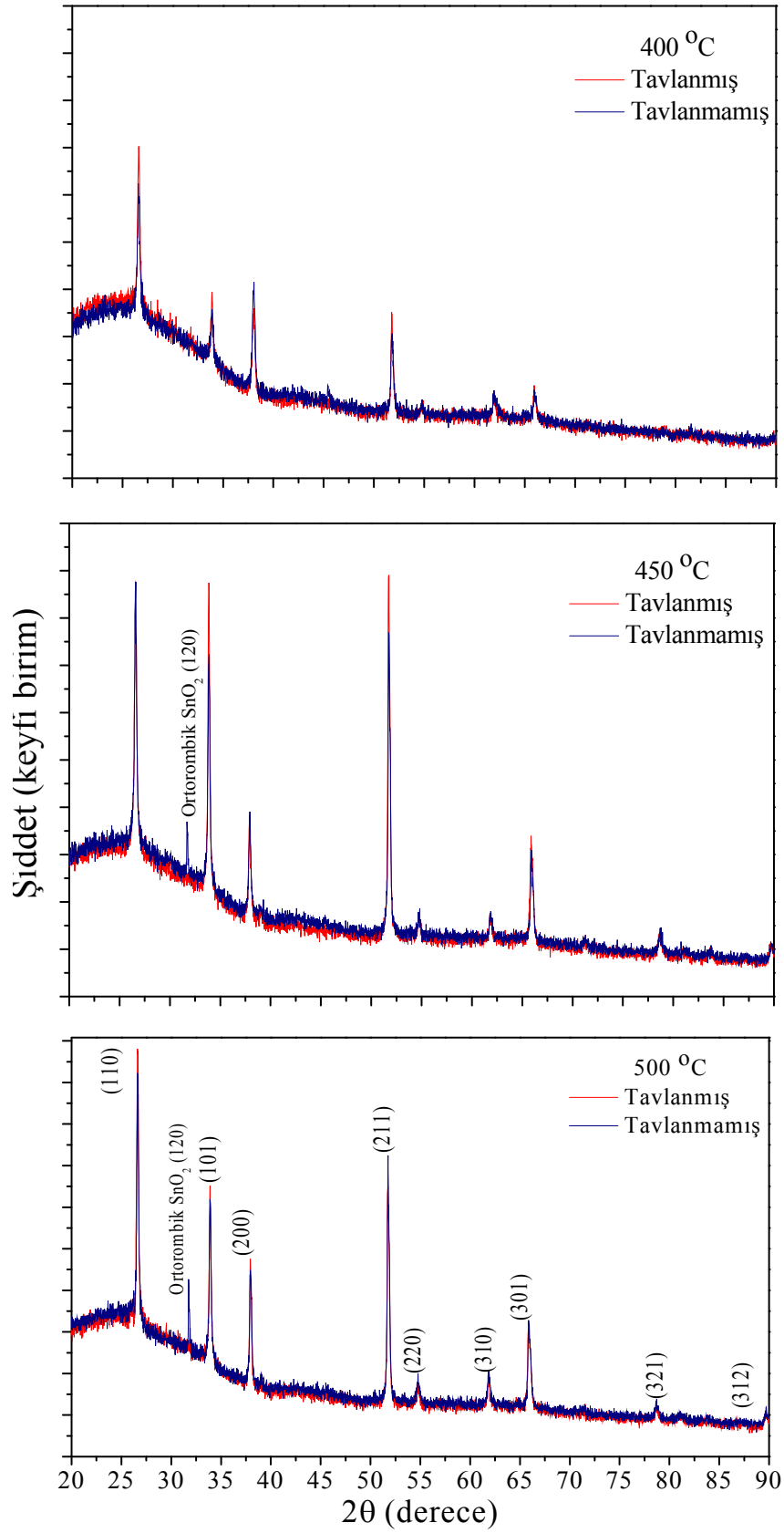
gözlenen şiddetler arasındaki farklılık numunede tercihli bir doğrultunun açık kanıtıdır ve uyuşmazlığın cinsinden örgü yapısına ait bazı sonuçlar çıkarılabilir (Cullity, 1966).

Farklı taban sıcaklıklarında üretilen SnO₂ yarıiletken filmlerine ait kırınım desenlerindeki pik şiddetleri göz önüne alındığında, tüm taban sıcaklıklarında numunelerin yapısında tek bir tercihli doğrultunun olmayıp tesadüfi bir yönelimin etkili olduğu görülmektedir. Numunelerin taban sıcaklığındaki değişim ile rastgele yönelim tercihleri değişmekle birlikte, tüm oluşum sıcaklıklarında (110) düzlemine ait büyüme eğiliminin listelenen diğer yönlerde büyümeler ile yarışması dikkati çekmektedir.

Şekil 4.6'da verilen x-ışınları 500 °C'de tavllanmış SnO₂ yarıiletken filmlerine aittir. Bu çalışmada üretilen numunelerin tavlama öncesindeki x-ışınları spektrumları ayrıca incelenmiştir. Şekil 4.7'de 400 °C, 450 °C ve 500 °C'de elde edilen tavlannmamış SnO₂ yarıiletken filmlerinin XRD spektrumları verilmiştir. Bu çalışmada, 400 °C ve daha düşük taban sıcaklığında üretilen filmlerin tavlama öncesi ve sonrasında XRD kırınım desenlerinde baskın tetragonal SnO₂ fazı oluşumunda belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir. Bununla birlikte, 450 °C ve 500 °C yüksek taban sıcaklıklarında oluşan tavlannmamış filmlerin XRD spektrumlarında, baskın olarak gözlenen tetragonal SnO₂ fazının yanı sıra ortorombik SnO₂ kristal fazına (JCPDS kart no : 01-075-9499) ait (120) düzlemine karşılık gelen pik gözlenmiştir. Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 birlikte değerlendirildiğinde, üretilen tavlannmamış numunelerde gözlenen ortorombik SnO₂ fazı, numunelerin 500 °C'de tavlannması ile yapıdan uzaklaşmaktadır. Tavlamanın SnO₂ yarıiletken filmlerine yüksek oluşum sıcaklıklarındaki bu etkisi, yeni bir denge yapısının oluşumu şeklinde açıklanabilir.

Katı bir malzeme içerisinde denge halinde bulunan fazlar ve bu fazlar içerisinde homojen olarak dağılmış olan atomlar buldukları konumu korur. Fazlar arasında belirli sınırlar vardır ve belirli bir faz normal şartlarda denge durumunu korur. Ancak sıcaklık, basınç ve kimyasal bileşim gibi dışarıdan bir etki ile denge bozulur. Faz içerisindeki atomların birlikte hareketi sonucu fazın iç yapısı değişir, atomlar başka bir denge konumuna geçmeye zorlanırlar ve yeni bir denge yani yeni bir faz oluşumu gerçekleşebilir (Abbasschian, 1992; Wert ve

Thomson, 1970). Özellikle birden fazla tür atom içeren bileşik yarıiletkenler sisteminin dengesi oldukça karmaşıktır. Katı malzemede meydana gelen faz dönüşümleri o malzemenin özelliklerini de değiştirir. SnO₂ yarıiletken filmleri için ısı işlemin etkisi özellikle yüksek oluşum sıcaklıklarında kendisini göstermektedir. Tetragonal SnO₂ kristal yapısı 300 °C, 350 °C ve 400 °C taban sıcaklıklarında tavlınmış ve tavlınmamış yapılarda hakim bir faz iken, 450 °C ve 500 °C taban sıcaklıkları için tavlınmamış (ısı işlem görmemiş) numunelerde ortorombik SnO₂ kristal yapısının bu sıcaklıklarda kararsız (unstable) bir yapı olduğu düşünülmektedir. Literatürde, ortorombik SnO₂ kristal yapısı 700 °C'den yüksek sıcaklıklarda kendisini gösterdiği ile ilgili çalışmalar yapılmıştır (Suito ve Kawai, 1975; Cukrov ve ark. 2001). Bu çalışmada elde edilen sonuçlarla da uyumludur.



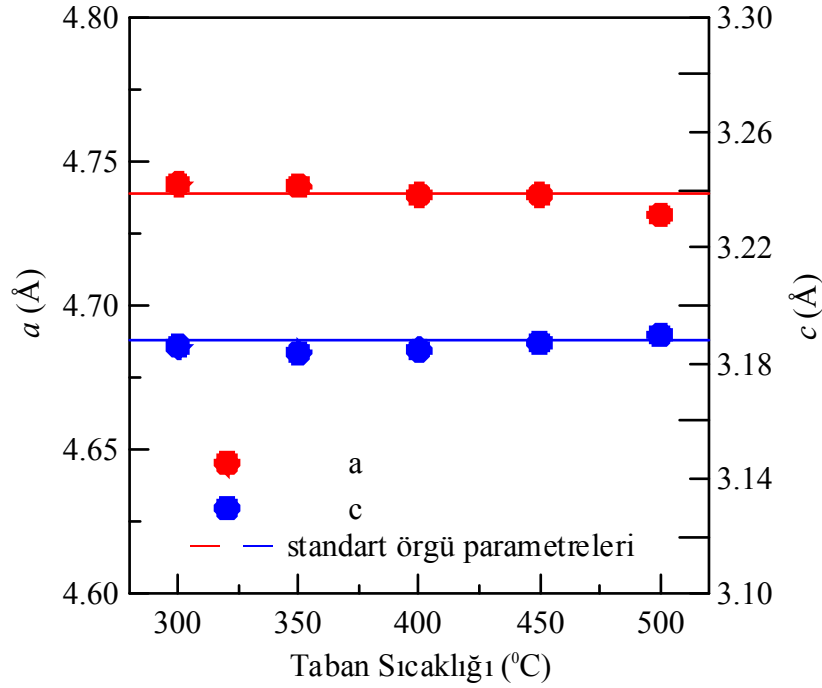
Şekil 4.7. 400 °C, 450 °C ve 500 °C’de elde edilen filmlerin tavlama öncesi ve sonrası x-ışını kırınım spektrumları

4.5. SnO₂ Yarıiletken Filmlerinin Örgü Sabiti ve Tanecik Boyutunun Hesaplanması

Püskürtme yöntemiyle elde edilen SnO₂ yarıiletken filmlerinin örgü parametreleri, x-ışını kırınım desenlerinde gözlenen pikler yardımıyla belirlenmiştir. Tetragonal kristal yapının birim hücreleri $a = b \neq c$ gibi iki değişken parametre ve düzlemler arası uzaklığı,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.2)$$

ifadesi ile verilir (Cullity, 1966). X-ışını kırınım desenlerinde gözlenen (110) düzlemi ve (101) düzlemine ait d değerleri kullanılarak (4.2)'den a ve c örgü parametreleri hesaplanmıştır. Farklı taban sıcaklıklarında üretilen SnO₂ yarıiletken filmleri için hesaplanan örgü parametreleri değerleri, SnO₂'nin standart $a = 4,7385 \text{ \AA}$ ve standart $c = 3,1865 \text{ \AA}$ (JCPDS kart no : 01-070-4176) değerleri ile uyum içindedir. Elde edilen SnO₂ yarıiletken ince filmler için hesaplanan a ve c örgü parametrelerinin taban sıcaklığıyla değişimi ve standart değerlerle uyumu Şekil 4.8'de gösterilmektedir. SnO₂ yarıiletken filmleri için hesaplanan örgü parametrelerinde taban sıcaklığının artmasıyla önemli bir değişikliğin olmadığı görülmektedir. Bununla birlikte, örgü parametresinin standart değerlere göre farklı olmasının, yapı içerisinde stres (gerilme), farklı iyonik yarıçaplara sahip safsızlık atomlarının örgü konumlarını işgal etmesi, numune stokiyometrisinde kayma gibi bir çok parametreye bağlı olduğu bilinmektedir (Cullity, 1978). Bu çalışmada, tetragonal SnO₂ numunelerinin a ve c örgü parametrelerindeki küçük değişimler, yukarıda bahsedilen muhtemel etkilerin toplamı olarak değerlendirilebilir. Literatürde verilen SnO₂ çalışmalarında a ve c örgü parametreleri için benzer sonuçlar gözlenmiştir (Shewale ve ark. 2010; Oshima ve ark. 2003).



Şekil 4.8. Elde edilen filmlerin örgü parametrelerinin taban sıcaklığıyla değişimi

Pek çok katı malzemenin mikroyapıları, birçok taneden meydana gelir. Tane sınırları, aynı kristal yapı içinde fakat değişik doğrultulardaki kristal bölgeleri birbirinden ayıran ve atomların düzgün yerleşmediği yüzeysel kusurlardır. Tane boyutunun küçülmesi tane sayısının ve tane sınırlarının artmasına sebep olur. Bu durumda, herhangi bir çizgisel kusur, bir tane sınırı ile karşılaşmadan önce kısa bir mesafe hareket eder. Böylece malzemenin sertliği ve dayanımı artar (Askeland, 1998). Kristal tanelerinden birinin boyutu 10^{-5} cm'den daha küçük olursa, genellikle tanecik ifadesi kullanılır. Polikristal filmlerin ortalama kristal boyutu Scherrer formülü kullanılarak x-ışını kırınım desenlerindeki yarı pik genişliklerinden hesaplanabilir (Cullity, 1978).

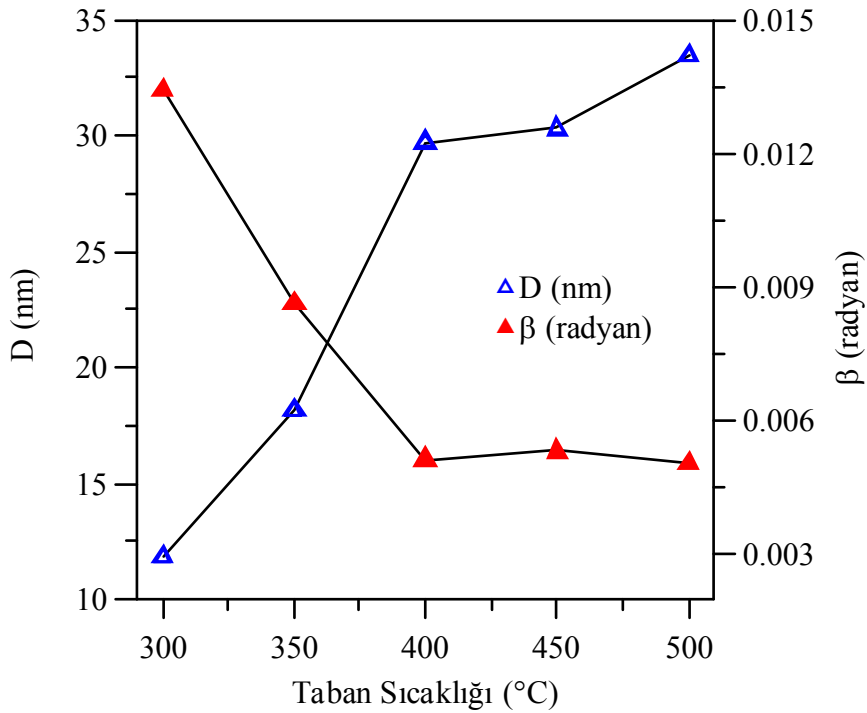
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.3)$$

burada D , tanecik boyutu; K , Scherrer sabiti (0,9); λ , kullanılan x-ışınlarının dalgaboyu; β , pikin yarı maksimumdaki genişliğinin (FWHM, Full Widht Half

Maximum) radyan cinsinden değeri ve θ ise değerlendirilen pikin Bragg yansıma açısıdır.

Bir malzemedeki parçacıkların boyutları ne kadar küçülürse x-ışını kırınım desenindeki piklerde de buna bağlı olarak bir genişleme söz konusu olur. Elde edilen filmler için ortalama tanecik boyutları Şekil 4.9'da görüldüğü gibi 12 nm - 34 nm aralığında değişmekte ve artan taban sıcaklığıyla artmaktadır.

SnO_2 yarıiletken filmleri için yarı pik genişlikleri Gauss fonksiyonu yardımıyla hesaplanmıştır. Elde edilen FWHM değerlerinin artan taban sıcaklığıyla azaldığı görülmüştür. Şekil 4.9'da tanecik boyutlarının ve yarı pik genişliklerinin taban sıcaklığına göre değişimleri verilmektedir. Kırınım desenlerindeki piklerin şiddetlerinin büyük ve pik şiddetlerinin yarı genişliklerinin küçük olması (dolayısıyla tanecik boyutlarının artması) kristallenmenin iyi olduğu anlamına gelir. Diğer bir deyişle, SnO_2 yarıiletken filmleri artan taban sıcaklığıyla daha iyi bir kristalleşme gösterdiği bu sonuçlar ile de belirlenmiştir.



Şekil 4.9. Taban sıcaklığına göre tanecik boyutlarının ve yarı pik genişliklerinin değişimi

5. SnO₂ YARIİLETKEN FİMLERİNİN TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) GÖRÜNTÜLERİ

5.1. Giriş

Gelişen yarıiletken teknolojisi daha kaliteli, daha güvenilir ve daha iyi performans sunan malzemeleri de beraberinde getirmiştir. Gerek yapısal ve optiksel gerekse elektriksel özellikler bir malzemenin kalitesini, güvenilirliğini ve performansını belirleyen en önemli parametrelerdir. Bu parametreleri önemli derecede etkileyen faktörlerden biri ise malzemenin morfolojik özellikleridir. Bu durum elde edilen malzemenin optoelektronik aygıtlarda kullanım verimini etkileyecek önemli bir faktördür. Malzemenin büyüme modu, homojenliği, yüzey pürüzlülüğü, yüzeyinde oluşan kusur türleri ve bu kusurların ne yoğunlukta oluştuğu hakkında bilgi edinebilmek için yüzey topografisinin (morfolojisinin) analiz edilmesi gerekmektedir. Bu sebeplerden dolayı elde edilen filmlerin morfolojik özellikleri detaylı bir şekilde analiz edilmelidir. Optik görüntüleme sistemlerinin yetersiz kaldığı durumlarda geliştirilen, elektronik ve optik (optoelektronik) sistemlerin birlikte kullanılması prensibine dayanan ve çok yüksek büyütme değerlerine sahip cihazlardan biri taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope SEM) diğeri ise geçirmeli elektron mikroskobudur (Transmission Electron Microscope, TEM). SEM ile numune yüzeyinden salınan elektronlar dedekte edilir. SEM için ivmelendirme voltajı 10 kV ile 40 kV bölgesinde değişir ve numune kalınlığı önemli değildir (Reimer, 1985). Bununla birlikte, numuneler elektriksel olarak iletken olmalıdırlar, aksi halde elektronlar ile aşırı yüklü hale gelebilir. Bu durumda, iletken olmayan numuneler bir iletken metal tabaka ile kaplanabilirler. TEM'de ise geçen elektronlar dedekte edilir. Bu durumda, numune kalınlığı önemlidir. Tipik olarak 150 nm kalınlığı aşmayan numuneler TEM ile analiz edilebilir. İvmelendirme voltajı 100 kV veya daha büyüktür (Williams ve Carter, 1996).

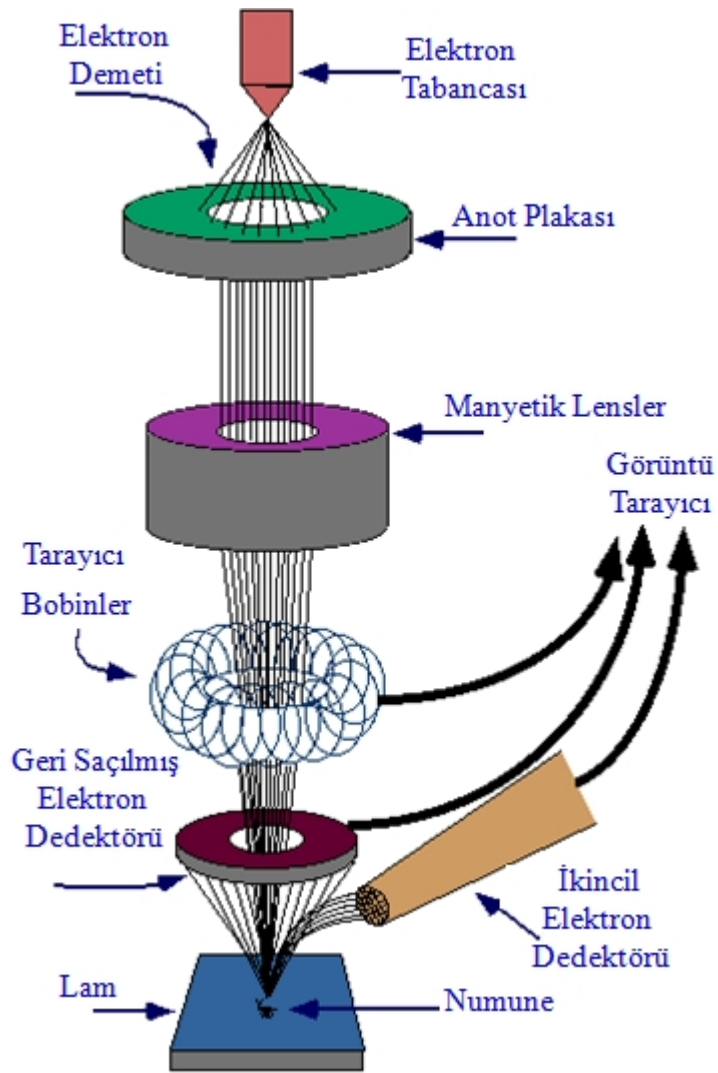
Optik mikroskoplara göre daha ileri bir teknoloji olan elektron mikroskoplarında elektronların kullanılmasının iki önemli avantajı vardır. Bunlardan ilki elektronların dalgaboyunun ışık mikroskoplarında kullanılan

fotonların dalgaboyuna kıyasla çok daha küçük olması sebebiyle çok daha geniş büyütmeleme imkan vermesi, ikincisi ise alan derinliğinin daha yüksek olmasıdır.

SEM; optik kolon, numune haznesi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan meydana gelmektedir (Şekil 5.1). Optik kolon, elektron kaynağı olan ve yaklaşık 1 keV ile 40 keV arasındaki enerjilere sahip elektronlar üretebilen elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, demeti toplamak ve yönlendirmekte kullanılan kondenser ve objektif mercekleri, demet çapını sınırlandırmak için kullanılan açıklıklar, numune yüzeyini taraması için demeti uygun şekilde saptıran tarayıcı bobinlerinden oluşmaktadır. Elektron tabancası, gerekli enerjiye sahip elektronları sağlamak için kullanılır. Farklı çeşitlerde elektron tabancaları vardır. 100 μm çaplı tungsten tel eski tip bir elektron tabancası olarak bilinir. Yüksek performanslı elektron kaynakları ya tek kristal lanthanum hexaboride (LaB6)'den ya da alan emisyonlu tabancalardan oluşur. Tarayıcı bobinler ise odaklanmış elektron demetinin, numuneyi bir baştan bir başa taramasını sağlar. Optik kolonun alt kısmında ise numune haznesi bulunmaktadır. Sistem yüksek bir vakumda tutulmaktadır. Bu sebeple incelenecek numunenin bu vakuma dayanıklı olması gerekmektedir. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda meydana gelen çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır (Reimer, 1985).

SEM'de yapılacak analizlerde numuneler genellikle inorganik ve organik olmak üzere iki grupta toplanabilir. Ayrıca inorganik numuneler de kendi aralarında metal ve metal olmayanlar şeklinde iki gruba ayrılabilir. Metal numunelerin iletkenlik değerlerinin yüksek olması sebebiyle yüzeyleri kaplama yapılmadan incelenebilirken, metal olmayan yalıtkan ya da yarıiletken numunelerin yüzeyleri, elektron demeti ile numune arasındaki iletimi sağlamak amacıyla (numunenin elektriksel olarak yüklenmesini önlemek için), iletkenliği sağlayan altın (Au) veya altın paladyum (Au-Pd) alaşımı ile kaplanması gerekmektedir. Bu kaplama işleminin bir diğer avantajı ise yüksek çözünürlüğe ve kontrasta sahip numune görüntüsü elde etmektir.

SEM’de görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan etkileşmeler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

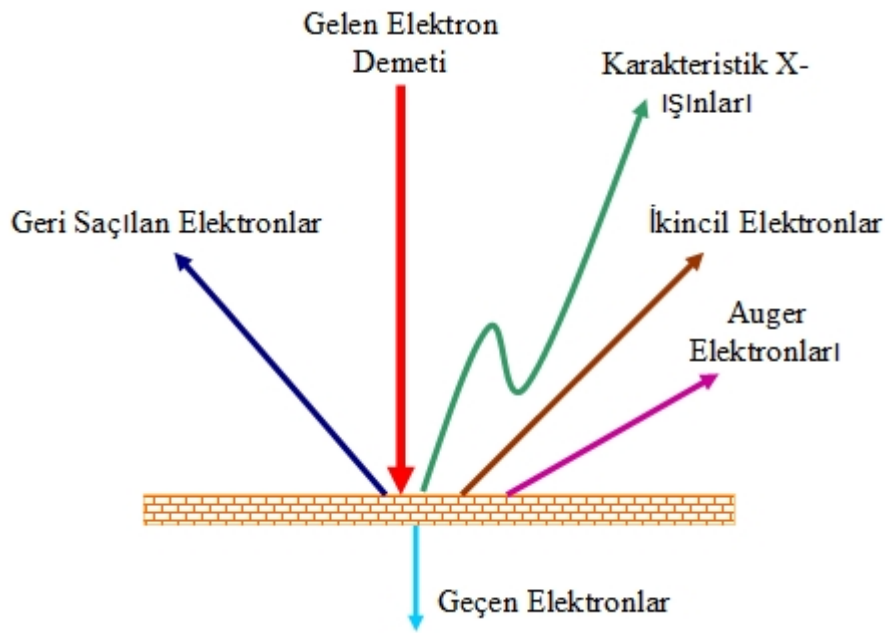


Şekil 5.1. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünüşü (Reimer, 1985; Joseph ve ark. 2003)

Yüksek voltaj altında hızlandırılan elektron demeti ile numune atomlarının etkileşmesi sonucu elektronlar, enerjilerinde ve yönlerinde oluşan değişikliklere

göre elastik ve elastik olmayan olmak üzere iki tür saçılmaya maruz kalırlar. Numune üzerine gönderilen, yüksek voltaj altında ivmelendirilerek yüksek enerji kazanan elektron demetinin numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda Şekil 5.2’de gösterilen düşük enerjili Auger elektronları meydana gelir. Auger elektronları numune yüzeyi hakkında bilgi edinilmesini sağlar.

Şekil 5.2’de numune ile gelen elektron demetinin etkileşme çeşitleri gösterilmektedir. Bu etkileşmeler aşağıdaki şekilde açıklanabilir:



Şekil 5.2. Gelen elektron demetinin numune ile etkileşmesi (Reimer, 1985; Joseph ve ark. 2003)

İkincil elektronlar: Gelen elektronlar atoma yeteri kadar yakın olduğunda, bu elektronlar enerjilerinin bir kısmını çoğunlukla K-kabuğundaki numune elektronlarına verir. Böylece bu elektronlar yollarını değiştirirler ve numune atomlarındaki elektronları iyonlaştırırlar. Atomdan ayrılan bu iyonlaşmış elektronlar ikincil olarak adlandırılır. İkincil elektronlar numune yüzeyine doğru hareket ederler ve yüzeye ulaşmaya kadar elastik ve elastik olmayan (inelastik) çarpışmaya maruz kalırlar. Bununla birlikte, yüzeye yakın olan (yaklaşık 10 nm) elektronlar yaklaşık 5 eV’luk düşük enerjileri nedeniyle yüzeyden ayrılırlar ve

böylece dedekte edilebilirler. İkincil elektronların dedekte edilmesi ile numunenin topografik görüntüsü elde edilir.

Geri saçılan elektronlar: Gelen elektron demeti ile numune etkileşmesinin bir diğer sonucu geri saçılan (backscattered) elektronlardır. Gelen elektronlar bir atoma doğrudan çarptıkları zaman, ya yansır ya da geri saçılırlar. Farklı atomik tipteki atomlar farklı oranlarda geri saçılan elektronlar oluşturur ve böylece numunedeki atomik sayı değişirken görüntü kontrastı da değişecektir. Genellikle, büyük atomik sayıya sahip atomlar, daha küçük atomik sayılı atomlardan daha parlak görünürler.

Geçen elektronlar: Eğer gelen elektronlar, numune atomlarıyla herhangi bir etkileşme yapmaksızın numune boyunca geçerlerse, bu elektronlar geçen (transmission) elektronlar olarak adlandırılır. Geçen elektronlar, ince numunelerin görüntülerini elde etmek için kullanılır.

Diğer etkileşimler: Atomlar gelen elektronlar ile bombardıman edildikleri zaman, bu atomlardan elektronlar salınır ve bunun sonucunda uyarılmış durumda atom oluşur. Uyarılmış atom temel durumuna dönmek için, fazla enerjisini Auger elektronları, x-ışını ve katotlüminesans olmak üzere üç farklı şekilde salar. X-ışınları elementleri belirlemek için kullanılır. Enerji dağılımlı x-ışını analizi (Energy Dispersive X-Ray, EDX) tekniği olarak adlandırılan bu teknik ile numunedeki elementler ve elementlerin konsantrasyonu belirlenebilir. Auger elektronları ile kimyasal analiz yapılabilir.

SEM ile analiz edilecek malzemelerde genellikle ikincil elektronlar dedekte edilir. Bununla birlikte malzemenin atom numarası da bazı durumlarda önem kazanır. Atom numarası arttıkça geri saçılmış elektron oranı artmaktadır. Bunlar objektif merceğin altında yer alan üç adet silikon dedektörde toplanarak görüntü oluşumunda kullanılır. Geri saçılmış elektronlar ikincil elektronlara göre numune yüzeyinin daha derin bölgesinden geldiği için görüntünün ayırım gücü daha düşük olmaktadır. Görüntü oluşumunda atom numarası büyük olan malzemelerde büyük oranda geri saçılmış elektronlar kullanılırken, atom numarası küçük olan malzemelerde ikincil elektronlar kullanılmaktadır. Bunun nedeni numuneyi oluşturan atomların atom numarası azaldıkça ikincil elektron oluşum oranının artması, geri saçılmış elektron oranının ise azalmasıdır.

Kullanışlı ve değişik uygulama alanlarına sahip SEM, hasar ve malzeme problemlerinin incelenmesinde iyi bir başlangıç noktası teşkil eder. İyi ayırma gücü ve yüksek alan derinliğine sahip olması sebebiyle bu sistem, özellikle pürüzlü yüzeylerin incelenmesinde çok kullanışlıdır.

5.2. SnO₂ Yarıiletken Filmlerinin Yüzey Görüntüleri

Püskürtme yöntemiyle elde edilen SnO₂ yarıiletken filmlerinin morfolojik analizleri Carl Zeiss Ultra Plus alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM) ile 5 k \times , 20 k \times ve 50 k \times büyütmede alınmıştır. Farklı büyütme oranlarında görüntü alınmasıyla filmlerin yüzey morfolojilerinin detaylı bir şekilde incelenmesi amaçlanmıştır. Numunelerin görüntüleri alınmadan önce numune yüzeyinde yük birikimini önlemek amacıyla Electron Microscopy Sciences cihazı kullanılarak yaklaşık 20 nm kalınlığında altın (Au) kaplanmıştır. 4×10^{-10} mbar değerinde gun (elektron tabancası) vakumuna ve 1.8×10^{-5} mbar değerinde sistem vakumuna sahip olan cihazın çalışma voltaj aralığı 0.02 kV - 30 kV olup 1.000 k \times oranında büyütme imkanı vermektedir. Bununla birlikte, cihazda SE2 ve Inlens ikincil elektron dedektörleri, enerji seçimli geri saçılan elektron (EsB) ve açılı seçimli geri saçılan elektron dedektörleri, taramalı geçirmeli elektron mikroskobu (STEM) dedektörü ve enerji dağılımlı x-ışını (EDX) dedektörü olmak üzere beş adet dedektör mevcuttur. Ayrıca, Schottky-emitter alan emisyonlu elektron kaynağı kullanılmaktadır.

Şekil 5.3'te 300 °C taban sıcaklığında elde edilen SnO₂ yarıiletken filminin farklı büyütme oranlarında alınan FESEM görüntüleri verilmektedir. 5 k \times , 20 k \times ve 50 k \times büyütme oranlarındaki yüzey görüntüleri birlikte değerlendirildiğinde, numune yüzeyinde boşluklar ve çatlaklar görülmektedir. Ayrıca bazı bölgelerde üstüste binmiş tabakalı oluşum söz konusudur (Şekil 5.3a). Büyük büyütme oranlarında, bu tabakalı oluşumun yanısıra, filmin cam taban üzerindeki tutunmasının iyi olduğu görülmüştür (Şekil 5.3b-c). Ayrıca 300 °C taban sıcaklığında elde edilen SnO₂ yarıiletken filminin tanecik boyutlarının oldukça küçük olduğu söylenebilir.

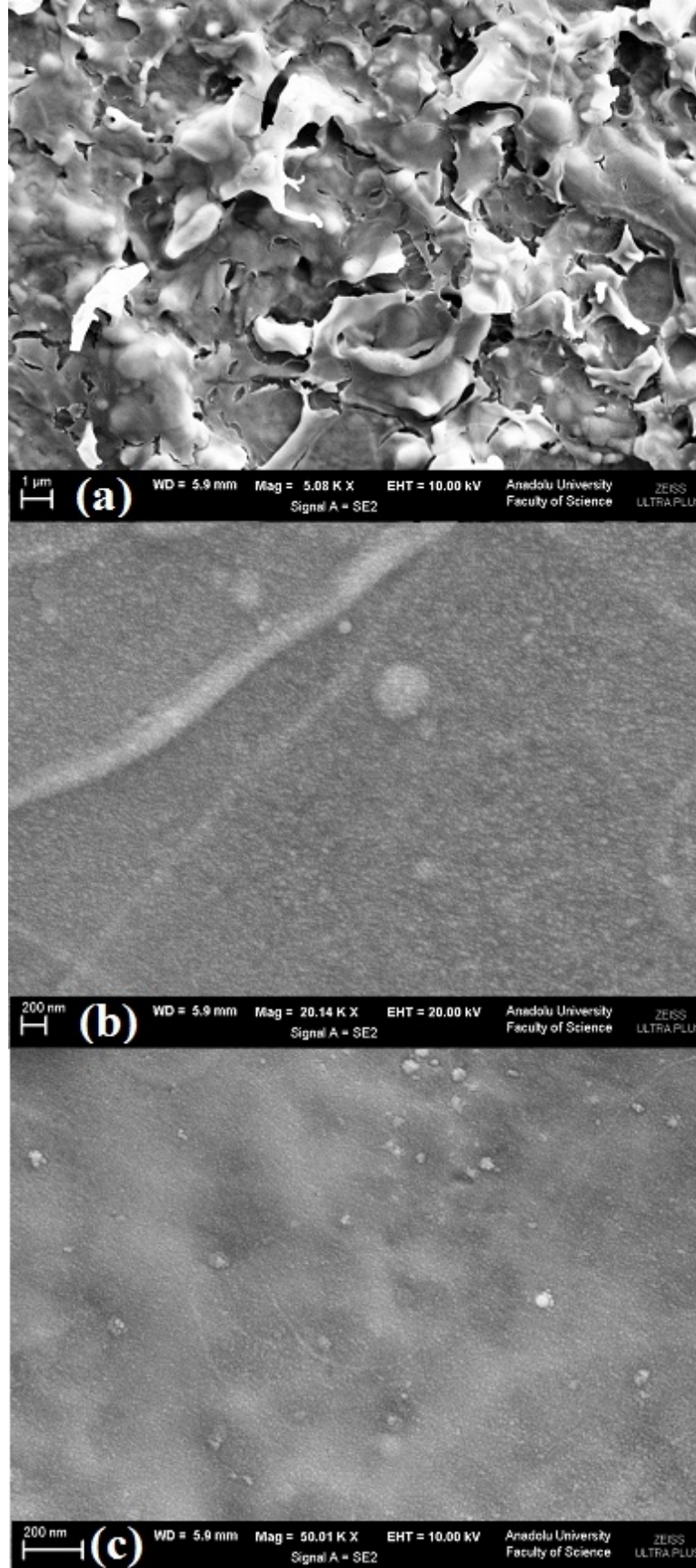
Şekil 5.4'te 350 °C taban sıcaklığında elde edilen SnO₂ yarıiletken filminin farklı büyütme oranlarında alınan FESEM görüntüleri verilmektedir. 300 °C'de elde edilen numuneye göre tabakalı oluşumda bir azalma belirgindir. 5 k×, 20 k× ve 50 k× büyütme oranlarında 350 °C taban sıcaklığında üretilen SnO₂ yarıiletken filmlerinin daha yoğun olarak oluştuğu söylenebilir. Şekil 5.3c ile karşılaştırıldığında, bu taban sıcaklığında üretilen filmin tanecik boyutunda ortalama olarak bir artış olduğu belirgindir (Şekil 5.4c).

Şekil 5.5'te 400 °C taban sıcaklığında elde edilen SnO₂ yarıiletken filminin farklı büyütme oranlarında alınan yüzey görüntüleri verilmektedir. Bu taban sıcaklığında üretilen filmlerin XRD sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde, filmin kristal yapısında gözlenen iyileşme yüzey görüntülerinde de belirgin bir şekilde kendini göstermektedir. Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'teki düşük taban sıcaklıklarındaki filmlerde tabakalı yapı 400 °C'de yerini kümeler halinde oluşuma bırakmıştır. 400 °C'de oluşan film yüzeyinde kümeler halinde büyük kristalcikler şeklinde ve film yüzeyinin görünen daha alt kısımlarında ise daha küçük kristalcikler şeklinde büyümeler görülmektedir. Şekil 5.5b'den, kümeler halindeki kristalciklerin büyüklüklerinin 300 nm'den daha büyük olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, yüzeyin daha alt kısımlarında 200 nm'den çok daha küçük kristalcikler kendini göstermektedir (Şekil 5.5c). Ayrıca, film yüzeyinde çatlaklar olmamakla birlikte 50 k× büyütme oranında boşluklar mevcuttur. Bu taban sıcaklığında elde edilen filmlerin daha yoğun bir oluşuma sahip olduğu ve tabana iyi tutunduğu söylenebilir.

Şekil 5.6'da 450 °C taban sıcaklığında elde edilen SnO₂ yarıiletken filminin farklı büyütme oranlarında alınan yüzey görüntüleri verilmektedir. SnO₂ yarıiletken filmlerinin elde edilme sıcaklığındaki artış yüzey özelliklerinde de iyileşme ile sonuçlanmıştır. Şekil 5.6a ve Şekil 5.6c'de verilen hem küçük hem de daha büyük büyütme oranlarında numune yüzeyinde çok daha iyi bir film oluşumu görülmektedir. 400 °C'de üretilen numuneler ile karşılaştırıldığında, 450 °C'de daha homojen film oluşumu söz konusudur. Film yüzeyindeki büyük kümelenmeler yerini nano boyutlu küçük kristalciklere bırakmıştır. Numune yüzeyinde 200 nm'den büyük ve yüzeyin daha alt kısımlarında 200 nm'den çok daha küçük kristalciklerin oluşumu görülmektedir. Ayrıca, 450 °C'de üretilen

numunelerin yüzeyinde çatlaklar ve büyük boşluklar olmamakla birlikte oldukça küçük nano boşluklar olduğu söylenebilir. SnO₂ yarıiletken filmlerinin oluşum sıcaklığındaki artış sonucunda numune yüzeyine dik yönelimli nano çubukların oluşumu gözlenmektedir.

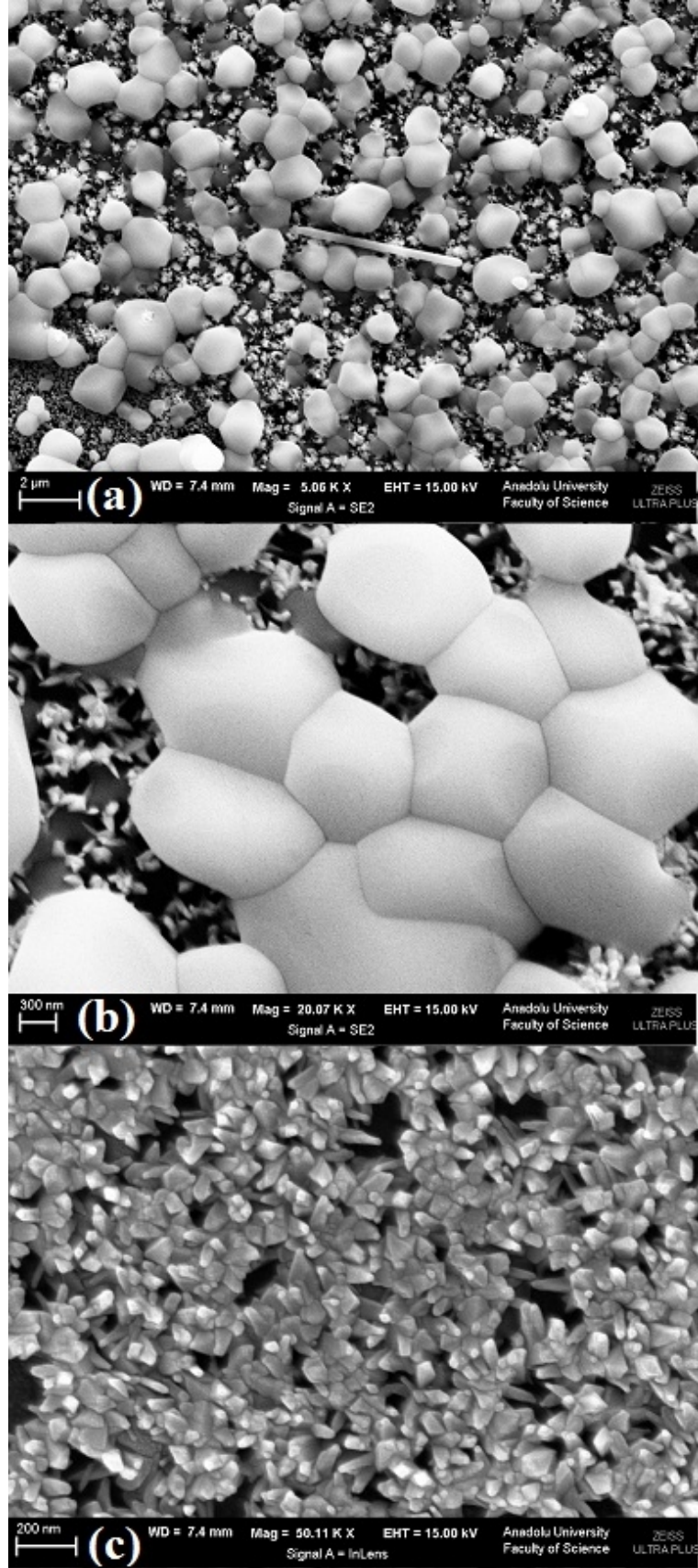
Şekil 5.7’de 500 °C taban sıcaklığında elde edilen SnO₂ yarıiletken filminin farklı büyütme oranlarında alınan FESEM görüntüleri verilmektedir. 500 °C’den daha düşük taban sıcaklıklarına göre, film yüzeyinin daha düzgün, pürüzsüz olduğu görülmektedir. Bu taban sıcaklığında üretilen numuneler, yüzeye oldukça iyi tutunmuştur. Diğer numuneler ile karşılaştırıldığında, film yüzeyindeki küçük veya büyük boyutlu kümelenmelerin büyük oranda azaldığı ve daha sıkı bir yapı oluşumu gerçekleştiği söylenebilir. Bununla birlikte, numune yüzeyindeki boşluklu yapı oluşumu dikkati çekmektedir. Şekil 5.7c’de görüldüğü gibi, daha yoğun ve pürüzsüz yapı oluşumunun yanısıra film yüzeyinde boşluklar gözlenmektedir. Numunenin XRD deseni göz önüne alındığında, gözlenen nano boyutlu boşlukların kristal yapıyı etkilemediği söylenebilir. Ayrıca, numunenin yüzey görüntülerinde gözlenen kristalciklerin büyüklüklerinin genel olarak oldukça küçük olduğu görülmektedir.



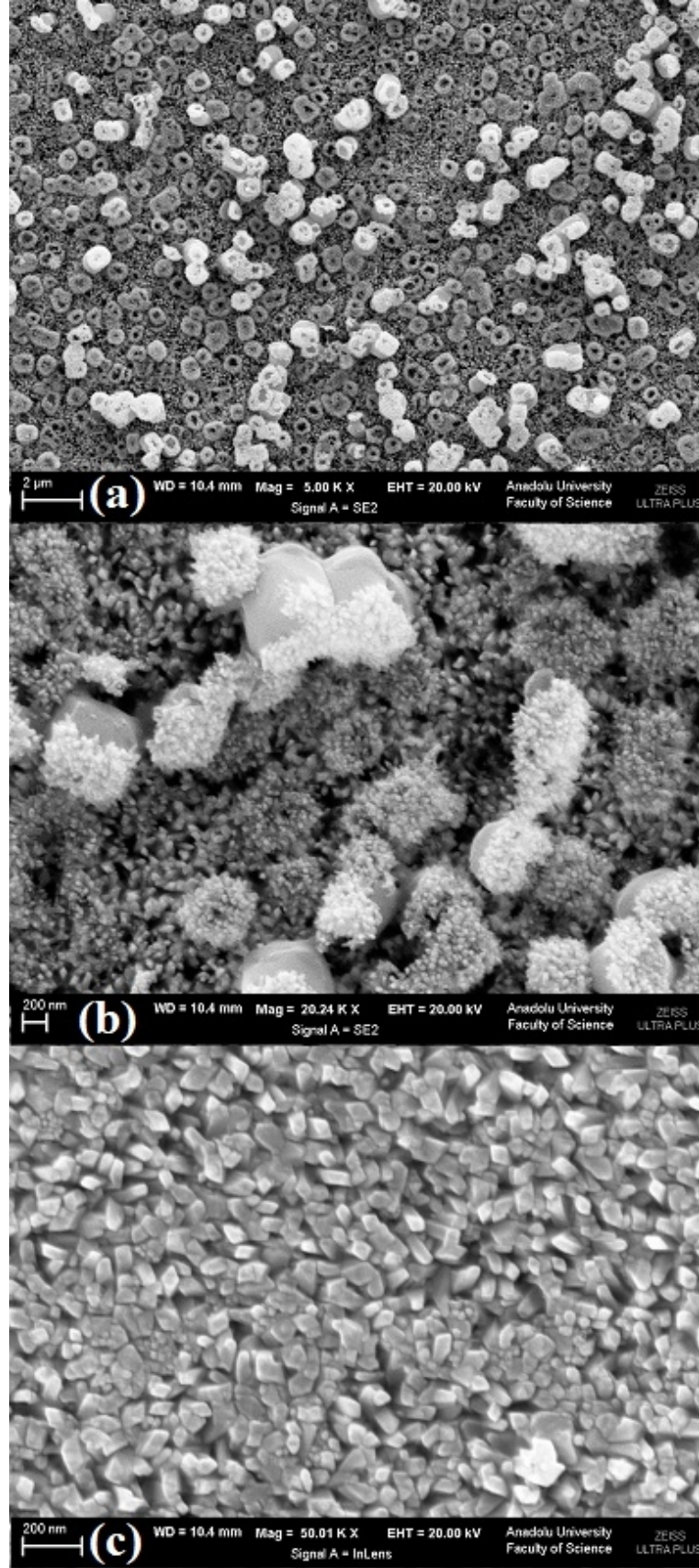
Şekil 5.3. 300 °C taban sıcaklığında elde edilen SnO₂ yarıiletken filminin farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri



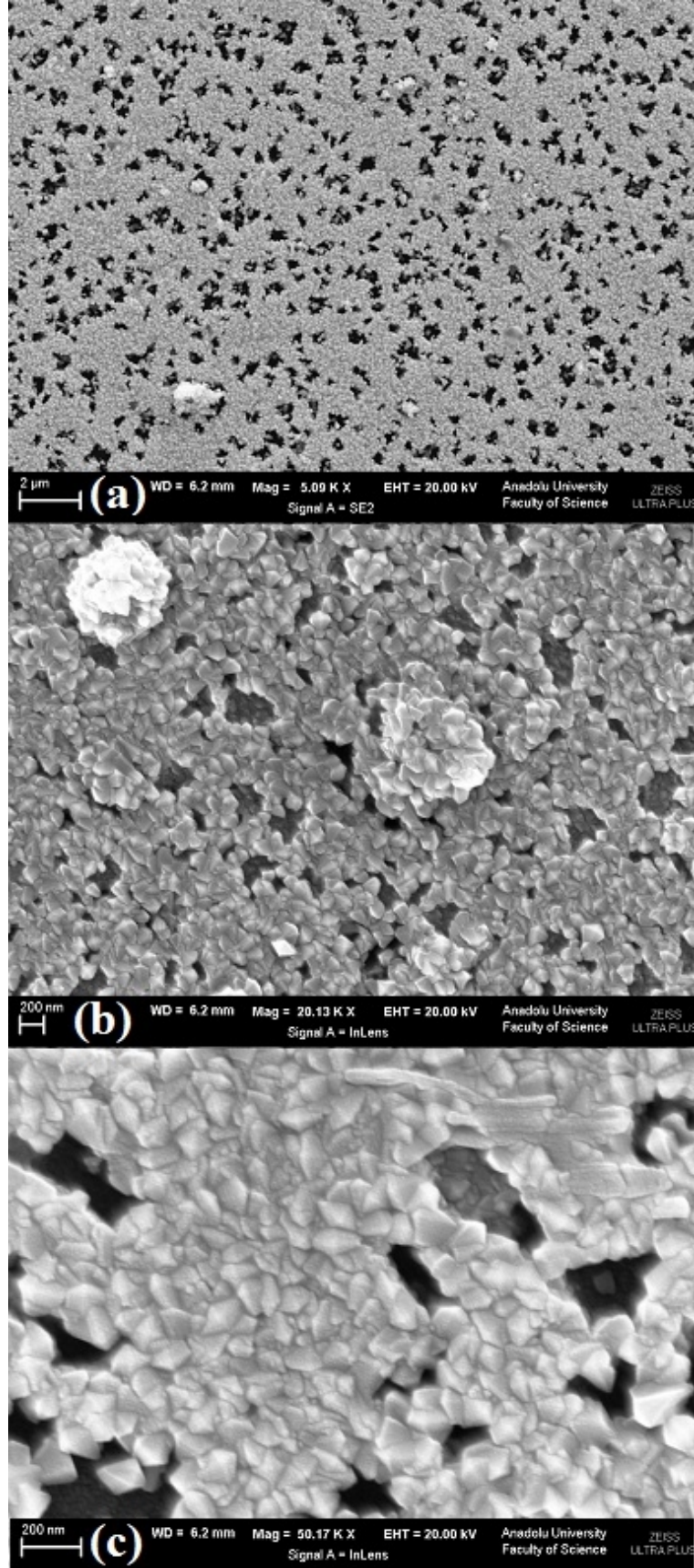
Şekil 5.4. 350 °C taban sıcaklığında elde edilen SnO_2 yarıiletken filminin farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri



Şekil 5.5. 400 °C taban sıcaklığında elde edilen SnO_2 yarıiletken filminin farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri



Şekil 5.6. 450 °C taban sıcaklığında elde edilen SnO₂ yarıiletken filminin farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri



Şekil 5.7. 500 °C taban sıcaklığında elde edilen SnO_2 yarıiletken filminin farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri

6. SnO₂ YARIİLETKEN FİLMLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİ

6.1. Giriş

Bir yarıiletken malzemenin üzerine foton gönderildiğinde; atomların elektronları ile fotonların etkileşmesi sonucu soğurma, geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi bazı optik olaylar meydana gelmektedir. Valans bandında bulunan elektronlar iletim bandına ısı yolla uyarıldığı gibi optik yolla da uyarılabilir. Frekansı ν ve dalgaboyu λ olan bir fotonun enerjisi,

$$E = h\nu = hc / \lambda \quad (6.1)$$

eşitliği ile verilir. Burada h , Planck sabitini; c , ışık hızını ifade etmektedir.

Çeşitli dalgaboylarında ışın içeren bir demet, yarı saydam ortamdan geçirilirse, içinden bazı dalgaboylarının kaybolduğu görülür. Buna ışının “soğurulması” denir. Soğurma, malzeme üzerine düşürülen elektromanyetik dalgalarla malzemenin içerisindeki elektriksel yüklerin etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan enerji kaybı olarak tanımlanmaktadır. Yarıiletkende soğurma olayı dört şekilde olur. İlki, valans bandında bulunan bir elektronun bir fotonu soğurarak iletim bandına geçmesi ile oluşan soğurma olayıdır. Buna temel soğurma (fundamental absorption) denir. İkincisi, yasak enerji aralığında bulunan eksitonların (exciton) fotonlar tarafından uyarılarak iletim bandına geçmesi olayı, üçüncüsü valans bandındaki boşluklar ile iletim bandındaki serbest elektronların fotonlar tarafından uyarılarak daha yüksek enerjili durumlara yükselmesi ve dördüncüsü ise katkı atomlarının fotonlar tarafından uyarılması olayıdır. Ayrıca sıcak elektron (hot electron) yardımı ile absorpsiyon, eş elektronik tuzaklara (isoelectronic trap) bağlı absorpsiyon, akseptör–donör arası geçişler, bant içi (intraband) geçişler ve örgü absorpsiyonu da söz konusudur. Bu absorpsiyon olaylarından bazıları bir yarıiletken materyalde aynı anda birlikte gerçekleşebilir.

Kalınlığı x olan bir materyal üzerine gelen I_0 şiddetindeki bir ışın ile materyali geçen ışın şiddeti I arasında,

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (6.2)$$

bağıntısı vardır. Burada I_0 , materyale gelen elektromanyetik dalganın şiddetini; I , x kalınlıklı materyalden geçen elektromanyetik dalganın şiddetini; α ise lineer absorpsiyon katsayısını göstermektedir. Elektromanyetik dalganın dalgaboyuna ve materyale bağlı olan lineer absorpsiyon katsayısı α , büyüdükçe materyali geçen ışın şiddeti de o derece azalacaktır (Tang ve ark. 1998).

6.2. Temel Absorpsiyon Olayı

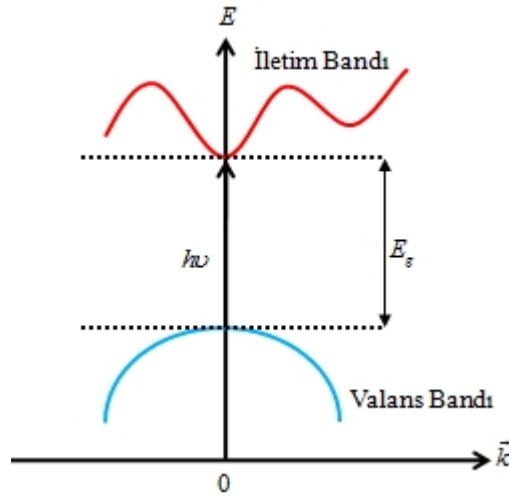
Bir yarıiletken malzemenin üzerine ışık düşürüldüğünde gelen ışığın enerjisine ve yarıiletkenin yasak enerji aralığına bağlı olarak foton soğurulabilir veya soğurulmadan geçebilir. Eğer gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığından küçükse ($h\nu < E_g$) bu durumda foton soğurulmaz ve foton enerjisini yarıiletken atomlarına aktarır böylece yarıiletkenin ısınmasına neden olarak yok olur. Eğer gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığından büyükse ($h\nu > E_g$) bu durumda foton bir valans elektronu ile etkileşir ve valans bandındaki elektron gelen fotonun enerjisini alarak iletim bandına geçiş yapar. Bu etkileşme sonunda iletim bandında bir elektron valans bandında bir boşluk, yani bir elektron-boşluk çifti meydana gelir. Bu da fazladan taşıyıcıların oluşumuna neden olmaktadır. Bantlar arası geçişlerin $h\nu > E_g$ durumunda gerçekleşmesi, soğurmanın bir eşik davranışı gösterdiği anlamına gelmektedir. Yarıiletken materyaller bu eşik değerden küçük dalgaboylarında kuvvetli bir soğurucu, büyük dalgaboylarında hemen hemen geçirgen özellik gösterir. Bu iki bölgeyi ayıran sınır temel absorpsiyon sınırı olarak adlandırılır.

Yarıiletken materyallerde temel absorpsiyon sınırında direkt (doğrudan) ve indirekt (dolaylı) geçiş olmak üzere iki geçiş meydana gelir. İki durumda da geçişte kullanılan yollar farklı olmakla birlikte elektronlar valans bandından iletim bandına geçerler.

6.2.1. Direkt bant geçişi

Bir yarıiletken, birinci Brillouin bölgesinde bulunan elektronunun enerjisinin (E), dalga vektörü (\vec{k}) ile değişimi ile tanımlanır. Yarıiletkenlerde, iletim bandı kenarının minimumu ile valans bandının maksimumu birinci Brillouin bölgesinin merkezindeki enerji-momentum uzayında oluşuyorsa, böyle yarıiletkenlere “direkt bant aralıklı yarıiletkenler” denir.

şekil 6.1’de direkt bant yapılı yarıiletkenlerin optik soğurma diyagramı gösterilmiştir. Bir valans elektronunun, enerjisi yasak enerji aralığının değerine eşit veya daha büyük olan bir fotonu ($h\nu \geq E_g$) soğurması durumunda iletim bandına geçtiği direkt bant yapılı yarıiletkenlerde, soğurulan fotonun dalga vektörünün küçük olmasından dolayı elektronlar dalga vektörlerini değiştirmezler ve momentum korunur. ZnS, GaAs, CdS, CdSe ve InSb gibi yarıiletken malzemeler direkt bant yapısına sahiptirler (Nag, 1980).



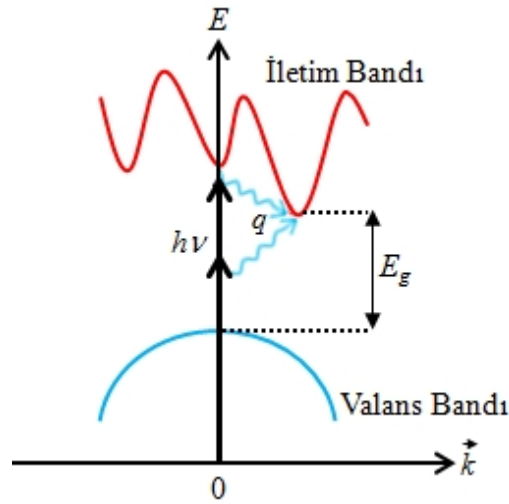
şekil 6.1. Bir yarıiletkende direkt bant geçişi (Nag, 1980)

6.2.2. İndirekt bant geçişi

Bu tip yarıiletkenlerde iletim bandı minimumu direkt bant aralıklı yarıiletkenlerde olduğu gibi valans bandı maksimumu ile aynı k değerinde değildir. şekil 6.2’de indirekt bant yapılı yarıiletkenlerin optik soğurma diyagramı

gösterilmiştir. Elektronun valans bandının maksimumundan, iletim bandının minimumuna geçiş yapması için enerjisi ile birlikte momentumunu da değiştirmesi gerekmektedir. Foton momentumunun küçük olmasından dolayı dolaylı bant geçişlerinde fotona bir de fonon eşlik eder. Böylece foton enerji sağlarken, fonon da momentum korunumunu sağlar. Si, Ge gibi yarıiletken malzemeler indirekt bant yapısına sahiptirler (Pankove, 1971; Adachi, 1999; Nag, 1980).

Bir yarıiletkenin direkt veya indirekt bant aralığına sahip olması optik özellikleri üzerinde etkilidir. Bu optik özellikler de yarıiletkenin optoelektronik uygulamalar için kullanılıp kullanılmayacağını bir ölçüsüdür.

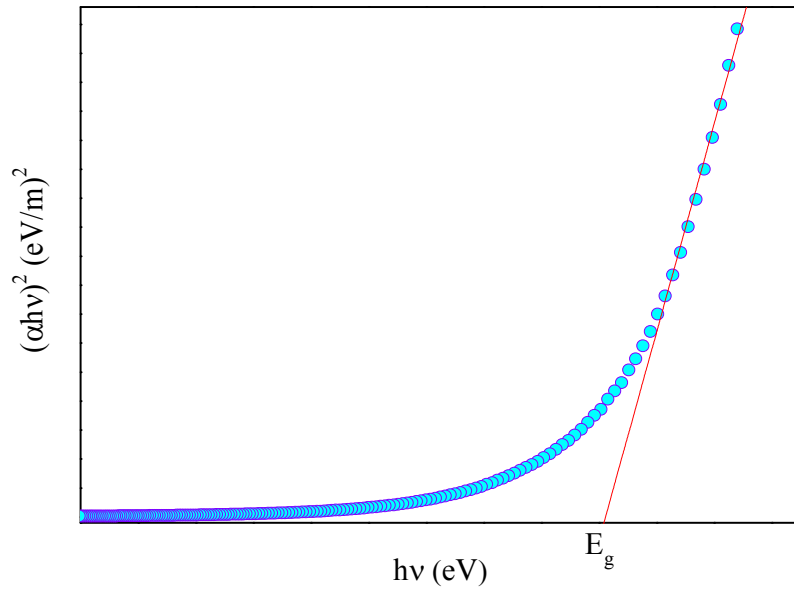


Şekil 6.2. Bir yarıiletkende indirekt bant geçişi (Nag, 1980)

6.3. Yasak Enerji Aralığının Belirlenmesi

Bir yarıiletkenin en önemli karakteristiklerinden birisi bilindiği gibi yasak enerji bant aralığı, başka bir deyişle, $k = 0$ da valans bandı maksimumu ile iletim bandı minimumu arasındaki enerji aralığıdır. Yarıiletkenlerin bant aralıklarını belirlemek için en çok kullanılan metot ise optik soğurma yöntemidir (Pankove, 1971). Optik soğurma yöntemi, yarıiletkenlerin yasak enerji bant aralıklarının belirlenmesinin yanı sıra bant yapılarının belirlenmesinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Soğurma yöntemiyle materyalin yasak enerji bant aralığını

belirlemek için $(\alpha hv)^{1/n} - hv$ değişimi grafiği çizilir (Şekil 6.3). Değişimin lineer olduğu kısmına karşı gelen doğrunun hv eksenini $(\alpha hv)^{1/n} = 0$ da kestiği noktanın enerji değeri o materyalin yasak enerji bant aralığını verir (Tauc, 1970). Burada, $n = 2, 3$ ise materyal direkt bant aralığına ya da $n = 1/2, 3/2$ ise indirekt bant aralığına sahip olacaktır. SnO_2 yarıiletken filmlerinin elde edilen temel absorpsiyon spektrumu verilerinden yararlanarak $n = 1/2, 3/2, 2$ ve 3 değerleri için en uygun grafikler $n = 2$ değerinde elde edildiğinden geçişler direkt bant geçişleridir.



Şekil 6.3. Bir yarıiletkende soğurma katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden, yasak enerji aralığının belirlenmesi

6.4. Optik Sabitlerin Belirlenmesi

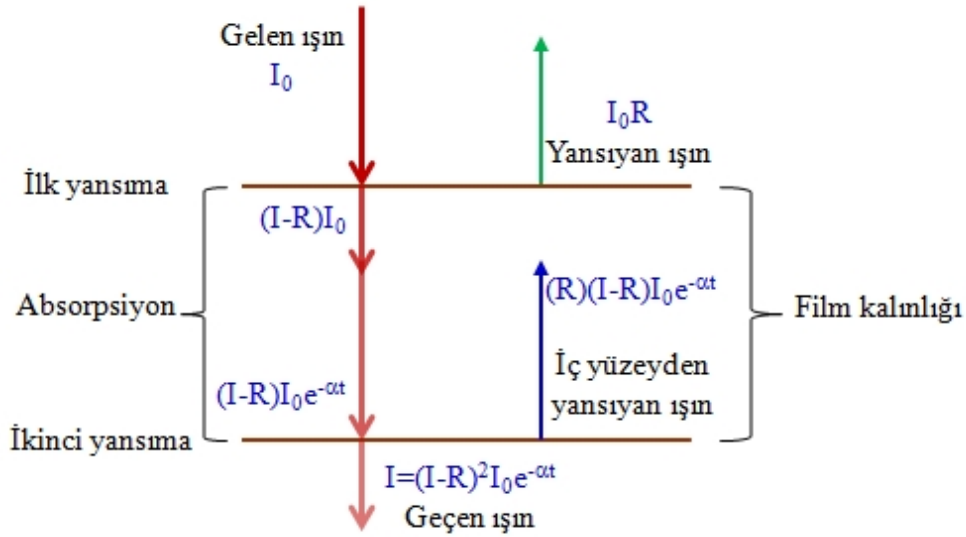
Malzeme üzerine gönderilen fotonun enerjisi elektronu iletim bandına çıkaramayacak kadar düşük ise, malzeme fotonu soğuramaz ve malzeme foton için saydam davranır. Geçirgenlik T ile gösterilir, ve

$$T = I / I_0 \quad (6.3)$$

ile ifade edilir. Malzeme üzerine gönderilen ışının, soğurma, geçirgenlik ve yansıma süreci Şekil 6.4'te gösterilmiştir. Girişim ihmal edildiği zaman, Şekil 6.4'te verilen d kalınlığındaki bir filme I_0 şiddetinde tek renkli bir ışık düşürülürse film içine giren ışık miktarı I ;

$$I=(1-R)I_0 \quad (6.4)$$

şeklinde yazılabilir.



Şekil 6.4. Bir yarıiletken üzerine gelen tek renkli bir ışınım (Neamen, 2003)

İkinci bölgeye ulaşan ışık şiddeti ise;

$$I=I_0(1-R)e^{-\alpha d} \quad (6.5)$$

şeklindedir. Filmden geçen ışık miktarı ise;

$$I=I_0(1-R)^2 e^{-\alpha d} \quad (6.6)$$

olur. Bu şekilde iç yansımalar devam ettirilirse yansıyan ışık miktarının her yansımada,

$$I = R^{2n} (1-R)^2 I_0 e^{-(2n+1)\alpha d} \quad (6.7)$$

terimi kadar arttığı görülür. Bu artış dikkate alındığında filmin toplam ışık geçirgenliğinin;

$$I = (1-R)^2 I_0 e^{-\alpha d} \left(\sum_r R^{2n} e^{-2n\alpha d} \right) \quad (6.8)$$

şeklinde geometrik bir seri olduğu görülür. Böylece toplam geçirgenlik örnek tarafından yansıtılan ışık şiddetinin örnek üzerine gelen ışık şiddetine oranı şeklinde tanımlanır. Bu iç yansımalar Şekil 6.4'te gösterildiği gibi devam ettirilirse toplam geçirgenlik (Pankove, 1971);

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (6.9)$$

şekline indirgenir. Bu son denklemde çok soğurucu bölge için $\alpha d \gg 0$ yaklaşımı yapıldığında (Pankove, 1971);

$$T = (1-R)^2 e^{-\alpha d} \quad (6.10)$$

elde edilir. Burada eğer R ve d bilinirse, bu ifadeden α bulunabilir. Geçirgenlik ve absorbans arasındaki ilişki,

$$A = -\log T \quad (6.11)$$

eşitliği ile verilir. Denklem (6.10)'daki T değeri yerine yazılırsa;

$$2.3 \log_{10} T = \ln \left[(1-R)^2 e^{-\alpha d} \right] \quad (6.12)$$

elde edilir. 2.3 katsayısı logaritmik artışın yanında ihmal edilir ve (6.12) yeniden düzenlenirse,

$$-A = \ln(1-R)^2 - \alpha d \quad (6.13)$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \left[A + \ln(1-R)^2 \right] \quad (6.14)$$

elde edilir. Geçirgenliği çok yüksek olan filmlerin soğurma katsayısı, denklemdaki R yansıma değerini içeren kısmı ihmal ederek hesaplanmaktadır. Sonuç olarak α soğurma katsayısı

$$\alpha = -\frac{1}{d} \left[\ln \left(\frac{1}{T} \right) \right] \quad (6.15)$$

olarak elde edilir.

Malzeme ile fotonun bir diğer etkileşmesi de yansıma olayıdır. Yansıma malzeme yüzeyinden yansıyan ışının şiddetinin malzeme yüzeyine gelen ışının şiddetine oranı olarak tanımlanır ve R ile ifade edilir. Malzeme yüzeyi düz ve gelen fotonların enerjisi yasak enerji aralığından düşükse gelen fotonların bir kısmı yüzeyden yansıtılır.

Şekil 6.4'te gösterildiği gibi numuneye gelen ışınımın R kadarı geriye yansır, geri kalanı (T) ise numuneden geçer. Yarıiletken içine giren ışınım, eğer ışınım enerjisi $h\nu \geq E_g$ ise, elektron-boşluk çiftleri oluşturarak yarıiletken tarafından soğurur.

Malzemeye gelen ışınlar malzeme içerisinde kırılmaya uğrayabilir. Kırılma ışının malzemeye dik gelmediği durumlarda malzemenin içine geçerken ya da daha genel anlamda ışının ortam değiştirirken yön değiştirmesidir. Diğer bir ifadeyle, ışınım bir malzeme içinden geçerken enerjisinin bir kısmını kaybeder. Bu enerji kaybı ışınımın hızının azalmasına yol açar dolayısıyla ışınım demeti yön değiştirir ve kırılmaya uğrar. Işınımın boşluktaki hızının malzeme içindeki hızına oranı olarak tanımlanan kompleks kırılma indisi (n_c),

$$n_c = n - ik \quad (6.16)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada n , kırılma indisinin gerçel kısmı; k ise kırılma indisinin sanal kısmı olup sönüm katsayısı olarak adlandırılır ve (Weinstein ve ark. 2001)

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (6.17)$$

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (6.18)$$

eşitlikleri ile verilir.

Malzemelerin kırılma indisi, dalgaboyunun dolayısıyla frekansın bir fonksiyonu olarak ifade edilebilir. Yüksek kırılma indisine sahip malzemeler düşük kırılma indisine sahip malzemelerden daha yüksek bir yansımaya sahiptir. Malzemenin yapısında daha yüksek atom numarasına sahip atomların bulunması durumunda elektron sayısı artacağı için kırılma indisi de artar. Ayrıca, malzemedeki elektronların polarizasyon kabiliyetinin yüksek olması durumunda fotonlarla daha çok etkileşirler dolayısıyla daha fazla kırılmaya sebep olurlar. Bu nedenle malzemenin kırılma indisi ve dielektrik sabiti arasında bir ilişki vardır. Bir malzeme için kompleks dielektrik sabiti (ε)

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (6.19)$$

eşitliği ile verilebilir. Burada ε_1 , dielektrik sabitinin gerçel kısmı, ε_2 ise sanal kısmı olup,

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (6.20)$$

ve

$$\varepsilon_2 = 2nk = -\left(\frac{\varepsilon_\infty \omega_p^2}{8\pi^2 c^3 \tau}\right)\lambda^3 \quad (6.21)$$

ile ifade edilmektedir. Burada ε_∞ , yüksek dielektrik sabiti; ω_p , plazma frekansı; τ ise durulma zamanı olarak bilinir. Malzemenin dielektrik sabiti doğrudan ölçülemezken optik ölçümlerle yansımaya katsayısı R , kırılma indisi n ve sönüm katsayısı k elde edilebilir. Dielektrik sabiti ve kırılma indisi arasında,

$$n = \sqrt{\varepsilon} \quad (6.22)$$

ilişkisi bulunmaktadır. $n^2 \gg k^2$ ve $\omega\tau \ll 1$ olduğu bir durumda Spitzer–Fan modeline göre (6.20)’deki reel dielektrik sabiti için (Spicer, 1972)

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty - \left(\frac{e^2}{4\pi^2 c^2 \varepsilon_0}\right) \left(\frac{N_{opt}}{m_e^*}\right)\lambda^2 \quad (6.23)$$

ifadesi elde edilir. Burada ε_0 , boşluğun dielektrik sabiti ve N_{opt}/m_e^* , optik taşıyıcı yoğunluğunun serbest taşıyıcıların etkin kütlelerine oranı olarak tanımlanır. Reel dielektrik sabitinin λ^2 ile değişim grafiğinin yüksek dalgalarda lineer kısmının y-eksenini kestiği nokta yüksek dielektrik sabitini verirken doğrunun eğimi ise optik taşıyıcı yoğunluğunun serbest taşıyıcıların etkin kütlelerine oranını, N_{opt}/m_e^* vermektedir.

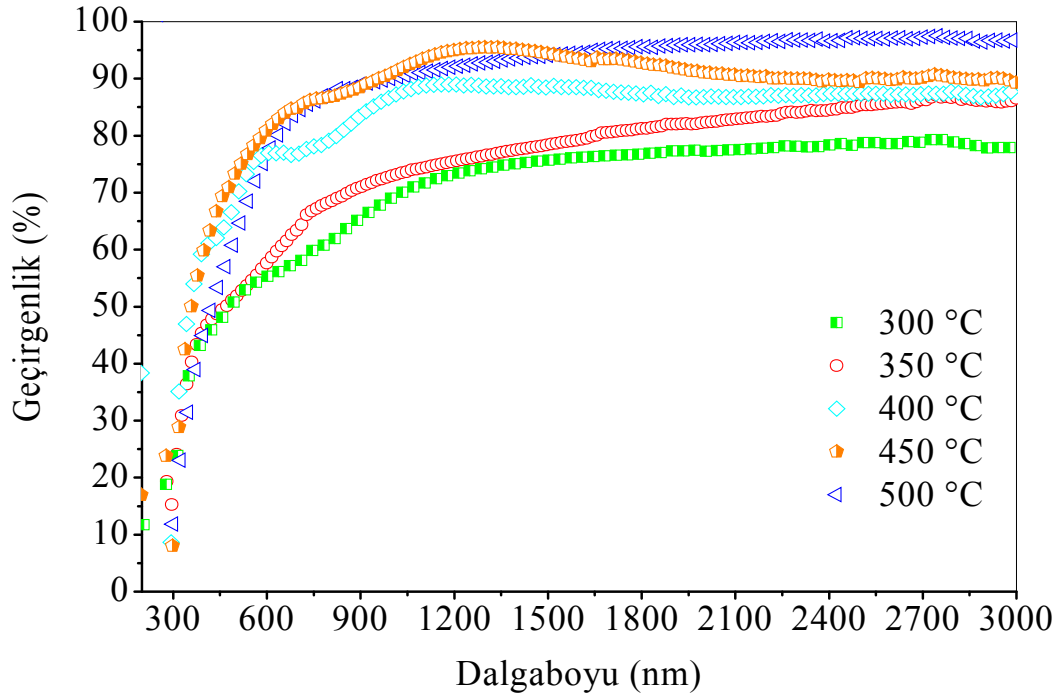
6.5. SnO₂ Yarıiletken Filmlerinin Yasak Enerji Aralıklarının ve Optik Sabitlerinin Belirlenmesi

SnO₂ yarıiletken ince filmlerin oda sıcaklığındaki optiksel karakterizasyon ölçümleri Solidspec-3700 DUV spektrofotometresi ile 300 nm - 3000 nm dalgalı aralığında alınmıştır. Sistemin önce zemin düzeltilmesi yapılarak, camdan geçen ışınım %100 olarak normalize edildi. Böylece numunelere ait optik

geçirgenlik spektrumları ölçülmüştür. 300 °C - 500 °C aralığında elde edilen SnO₂ yarıiletken filmler için oda sıcaklığındaki geçirgenlik grafikleri Şekil 6.5'te verilmiştir.

Yaklaşık olarak 350 nm'den başlayarak keskin bir şekilde artan geçirgenlik değerleri daha büyük dalgalarda maksimum geçirgenlik değerlerinde sabit kalmıştır. Filmlerin elde edildiği taban sıcaklığı değeriyle doğru orantılı olarak geçirgenlik değerlerinde de önemli bir değişim olduğu görülmektedir. 300 °C'de elde edilen filmler için büyük dalgalarda geçirgenlik %70 civarında iken 500 °C'de elde edilen filmler için %95'in üzerindedir.

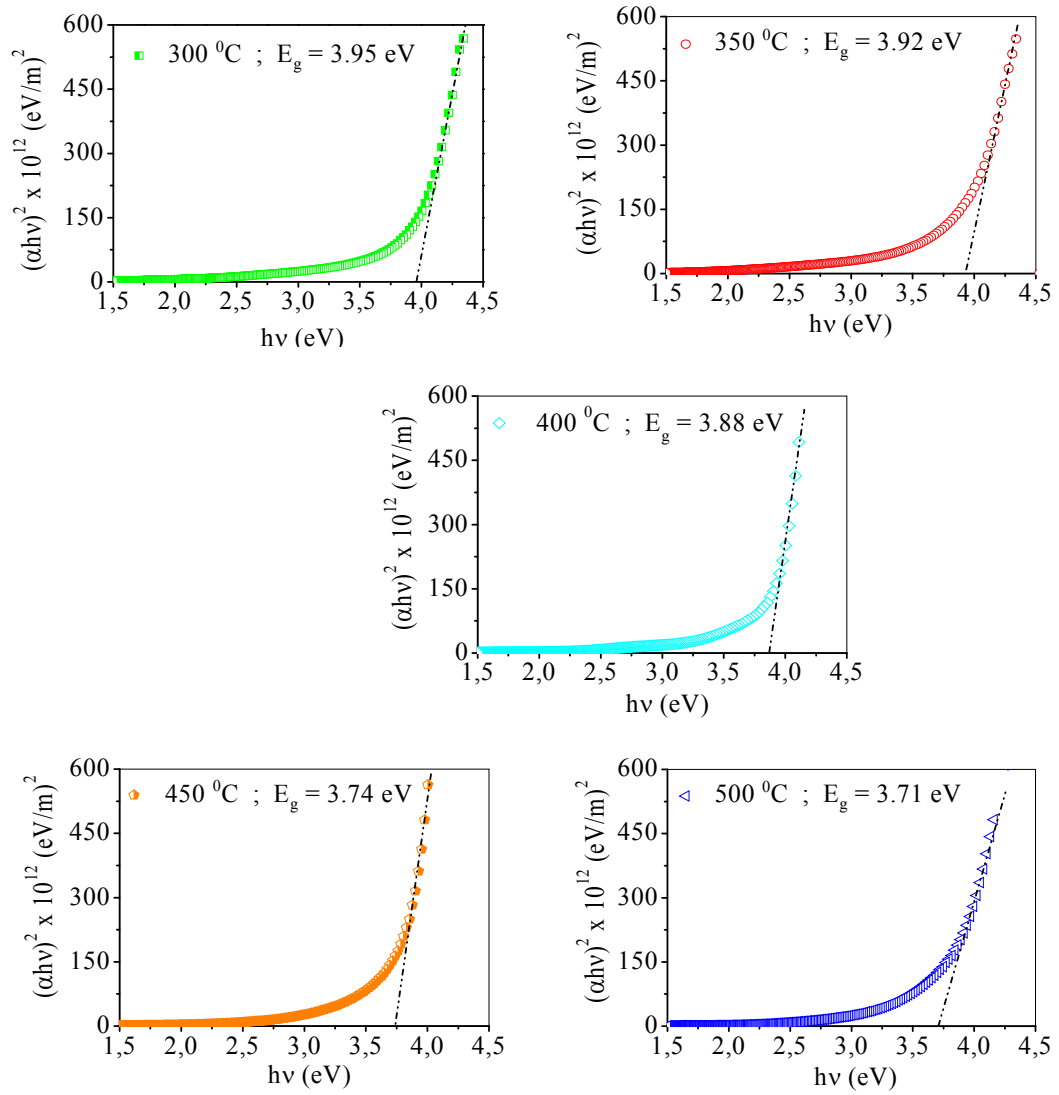
Ayrıca, yüksek taban sıcaklığında elde edilen numunelerin geçirgenlik spektrumunda girişim saçakları (interference fringes) görülmektedir. Bu durumda, alttaş üzerine ince filmin homojen yani pürüzsüz olarak oluştuğu, yoğunluğunun ve yüzeyinde gerçekleşen kayıp saçılmanın düşük olduğu söylenebilir (Mardare ve Rusu, 2002; Subramanian ve ark. 2008; Kim ve ark. 2010). Bu çalışmada elde edilen SnO₂ yarıiletken filmlerinin geçirgenlik spektrumları taban sıcaklığına göre değerlendirildiğinde, artan taban sıcaklığı ile numunelerin yüksek geçirgenliğe sahip olmalarının yanında daha homojen ve pürüzsüz bir yüzeye sahip oldukları düşünülmektedir. Bununla birlikte düşük taban sıcaklığında elde edilen numunelerin girişim saçakları olmayan, düz (flat) geçirgenlik spektrumları ve daha düşük geçirgenlik değerleri bu numunelerin yüzey pürüzlülüğüne sahip olduklarının bir işareti olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.5. Farklı taban sıcaklıklarında elde edilen SnO₂ yarıiletken filmlerinin geçirgenlik spektrumları

Elde edilen filmlerin geçirgenlik değerleri ile ölçülen kalınlık değerleri, (6.15)'te yerine konularak ince filmlerin soğurma katsayıları hesaplanmıştır. Hesaplanan bu soğurma katsayıları kullanılarak, Şekil 6.6'da görüldüğü gibi direkt izinli bir bant geçişi için $(\alpha h\nu)^2$ 'ye karşılık $h\nu$ grafiği çizilmiştir. Elde edilen grafikteki eğrilerin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği değer ($\alpha = 0$) yarıiletkenin optik bant aralığı değerini vermektedir. SnO₂ yarıiletken filmleri için belirlenen optik bant aralıkları Çizelge 6.1'de verilmektedir.

Şekil 6.6'da görüldüğü gibi, taban sıcaklığı arttıkça SnO₂ yarıiletken filmlerinin optik bant aralıkları 3,95 eV'tan 3,71 eV değerine azalmıştır. Taban sıcaklığındaki artış ile üretilen SnO₂ yarıiletken filmlerinin E_g değerlerinin tek kristal SnO₂ için bant aralığı değeri 3,6 eV'a yaklaştığı görülmektedir.



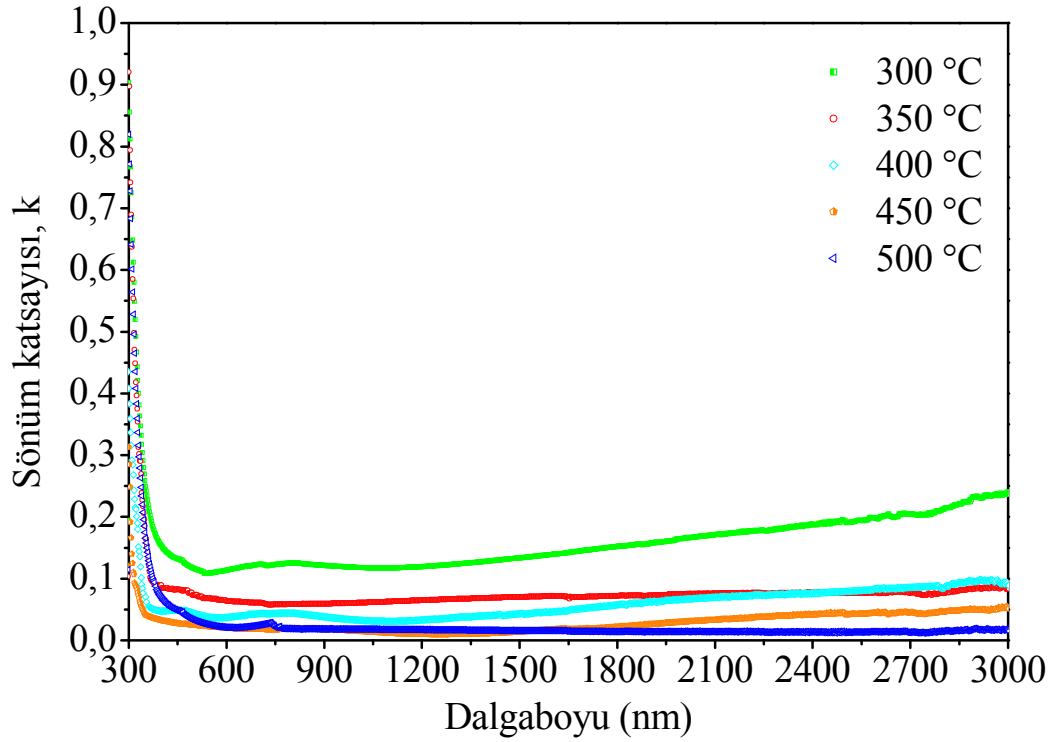
Şekil 6.6. Elde edilen filmlerin $(\alpha hv)^2 - hv$ grafikleri

Literatürde özellikle artan yüksek katkı konsantrasyonuna sahip yarıiletkenlerde gözlenen bant aralığı enerjilerindeki azalma bant aralığı daralması (band gap narrowing) olarak bilinir. Bant aralığındaki azalmanın bir çok sebebi vardır (Abram, 1978). Bant daralmasının en önemli sebebi, etkileşmeyen taşıyıcı sistemi ile karşılaştırıldığında daha düşük elektron enerjilerine sahip serbest taşıyıcıların çok-cisimli etkileridir (many-body effects). Çok-cisim etkileri, serbest taşıyıcıların etkileşmesi olarak tanımlanır. Bu etkileşme, küçük taşıyıcı mesafelerinde; yani yüksek taşıyıcı konsantrasyonlarında önemli hale gelir (Abram, 1978). Yapılan bu çalışmada üretilen SnO₂ yarıiletken filmlerinin

elektriksel özellikleri ileride yapılacak bir çalışma olarak planlanmıştır. Bununla birlikte, çalışmada üretilen SnO₂ yarıiletken filmlerinin taşıyıcı yoğunlukları optik yöntemler yardımıyla bu bölümün ilerleyen kısımlarında yer almaktadır. Ayrıca, elde edilen SnO₂ yarıiletken filmlerinin literatürdeki taşıyıcı yoğunluğu değerleri dikkate alındığında (Hammad ve Hejazy, 2011; Kimura ve ark. 2002), numunelerin bant aralığı azalmasında çok yüksek taşıyıcı konsantrasyonu nedeniyle cisim etkileşmelerinin etkili olduğu düşünülmektedir. Filmlerin XRD sonuçları göz önüne alındığında, artan taban sıcaklığıyla kristal yapıdaki iyileşme ya da genel olarak filmlerin yapısal değişimlerin, optik bant aralığı değerlerinde gözlenen kızıla kaymanın (red-shift) muhtemel bir sebebi olduğu düşünülmektedir.

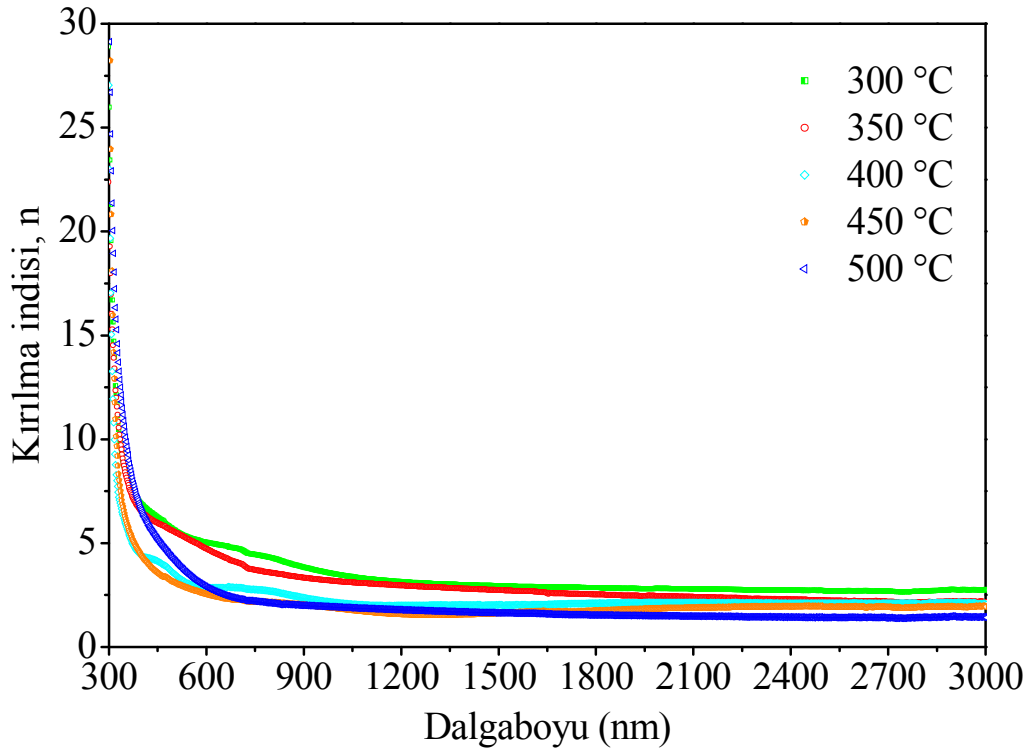
Bir yarıiletken aygıtın optik davranışını belirlemek için, sönüm katsayısı, kırılma indisi, dielektrik sabiti, optik iletkenlik ve taşıyıcı yoğunluğu gibi optiksel sabitlerinin geniş bir dalgaboyu aralığında bilinmesi oldukça önemlidir.

Elde edilen filmlerin sönüm katsayıları (k), (6.8) yardımıyla hesaplanmış ve sönüm katsayısına karşılık dalgaboyu grafiği Şekil 6.7’de çizilmiştir. Şekil 6.7 incelendiğinde, absorpsiyon bölgesinin kenarında (300–400 nm) tüm filmlerde soğurmanın arttığı, görünür bölgenin kenarında (400 nm) keskin bir pik şeklinde azaldığı ve daha büyük dalgaboylarında ise değişmediği görülmüştür. Filmlerin yüksek dalgaboylarında sönüm katsayılarının oldukça küçük olması (sıfıra yakın) filmlerin aynı dalgaboylarında geçirgenliklerinin iyi olduğu anlamına gelmektedir. Şekil 6.4’teki geçirgenlik dalgaboyu değişim grafiği ile karşılaştırıldığında yüksek dalgaboylarında 300 °C taban sıcaklığında elde edilen filmlerin diğerlerine göre daha düşük geçirgenliğe sahip olduğu dolayısıyla diğerlerinden daha yüksek sönüm katsayısına sahip olması gerektiği düşünülmektedir. Şekil 6.7’nin Şekil 6.4’ü desteklediği, dolayısıyla elde edilen sonuçların uyum içerisinde olduğu görülmektedir.



Şekil 6.7. Elde edilen filmlerin sönüm katsayısı - dalgaboyu grafiği

Numunelerin kırılma indisleri (n), (6.7) yardımıyla hesaplanmış ve kırılma indisi değerlerine karşılık dalgaboyu grafiği Şekil 6.8'de verilmiştir. Bu değişim, Şekil 6.7'ye benzer bir davranış sergilemektedir. Çizelge 6.1'de kırılma indisinin hemen hemen değişmediği dalgaboyu bölgesinde belirlenen kırılma indisi değerleri verilmiştir. Literatürde, püskürtme yöntemiyle elde edilen SnO_2 yarıiletken filmleri için kırılma indisi 2,006 olarak bulunmuştur (Michael ve ark. 2009). Bu değer, bu çalışmada yüksek taban sıcaklıklarında üretilen filmler için bulunan kırılma indisi değerleri ile uyumlu olduğu görülmüştür.

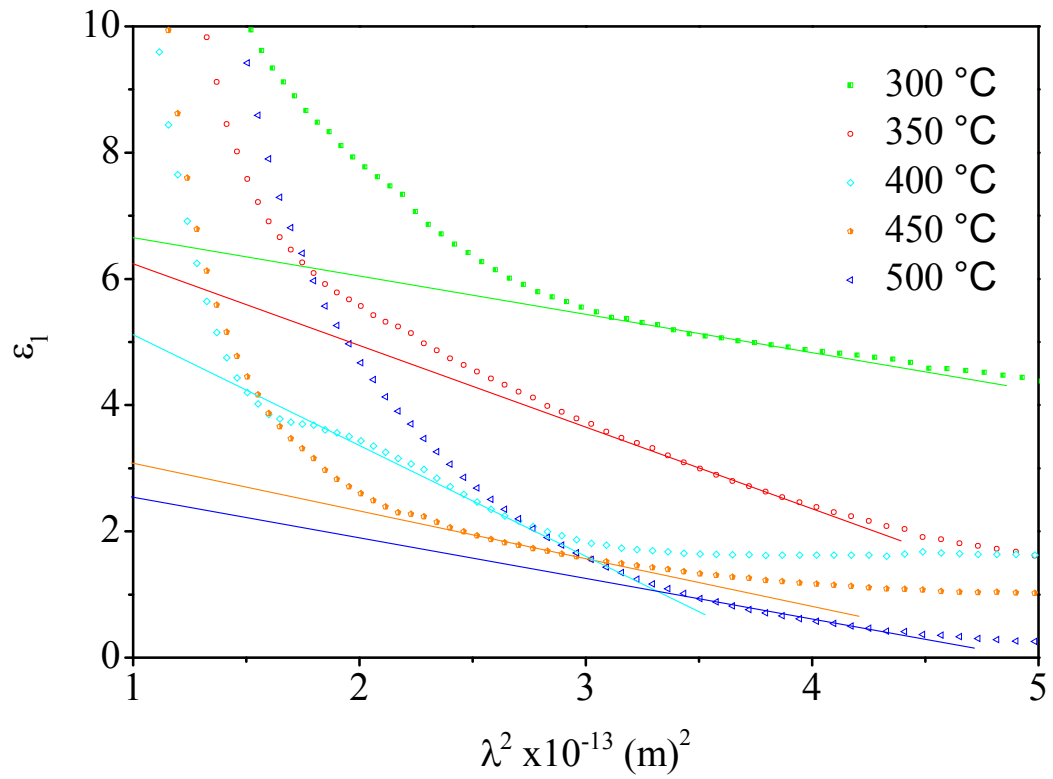


Şekil 6.8. Elde edilen filmlerin kırılma indisi - dalgaboyu grafiği

Belirlenen kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerleri kullanılarak numunelerin reel dielektrik sabitleri (6.10) kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 6.9 farklı taban sıcaklıklarında elde edilen filmlerin dielektrik sabitlerinin λ^2 ile değişimini göstermektedir.

Bu değişim grafiklerinde, $\lambda^2 = 0$ olduğu durumda eğrilerin yüksek dalgaboylarındaki lineer kısmının eksenini kestiği noktalar belirlenerek numunelerin dielektrik sabitinin yüksek frekans limit değerleri (ϵ_∞) bulunmuştur. Eğrilerin eğiminden tüm numuneler için (N_{opt}/m_e^*) oranları belirlenmiştir. Farklı taban sıcaklıklarında üretilen SnO₂ yarıiletken filmleri için hesaplanan ϵ_∞ ve N_{opt}/m_e^* değerleri Çizelge 6.1’de verilmiştir. Ayrıca N_{opt} taşıyıcı konsantrasyonunu belirlemek amacıyla literatürde SnO₂ için verilen elektron etkin kütlesi $m_e^* = 0.26 m_0$ değeri kullanılmıştır (Mi ve ark. 1999). SnO₂ numuneleri için optik veriler kullanılarak elde edilen taşıyıcı konsantrasyonu değerleri taban sıcaklığına göre Çizelge 6.1’de sunulmuştur. Hesaplanan optik taşıyıcı

yoğunlukları $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ile $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ mertebesinde bulunmuştur. SnO_2 yarıiletken filmlerinin hesaplanan optik taşıyıcı yoğunluğu değerleri, literatürde yer alan ZnO , CdO , TiO_2 gibi diğer katkısız geçirgen iletken oksitler (Sellers ve Seebauer, 2011; Myoung ve ark. 2002; Ali ve ark. 2007; Seokhwan ve ark. 2009; Shubham ve Chakrabarti, 2012) ile karşılaştırıldığında, oldukça yüksek olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte, literatürde katkısız SnO_2 ile yapılan çalışmalarda (Ginley, 2010; Kim ve ark. 2001; Hammad ve Hejazy, 2011) taşıyıcı yoğunluğu değerleri 10^{18} cm^{-3} - 10^{19} cm^{-3} mertebesinde olduğu bulunmuştur.



Şekil 6.9. Elde edilen filmlerin $\epsilon_1 - \lambda^2$ grafiği

Çizelge 6.1. Farklı taban sıcaklıklarında elde edilen filmlerin bazı optiksel parametreleri

	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C
E_g (eV)	3,95	3,92	3,88	3,74	3,71
n	2,75	2,43	2,15	1,97	1,46
ϵ_∞	7,82	7,64	6,84	3,76	3,18
N_{opt}/m_e^* ($kg^{-1}m^{-3}$)	$2,2 \times 10^{57}$	$3,1 \times 10^{57}$	$3,9 \times 10^{57}$	$4,6 \times 10^{57}$	$5,2 \times 10^{57}$
N_{opt} (cm^{-3})	5×10^{20}	7×10^{20}	9×10^{20}	1×10^{21}	1×10^{21}

7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, uygulanması kolay ve ekonomik bir yöntem olan püskürtme yöntemi kullanılarak IV-VI grup ikili yarıiletken bileşiklerinden olan SnO₂ yarıiletken filmleri elde edilmiştir. 300±5 °C, 350±5 °C, 400±5 °C, 450±5 °C ve 500±5 °C taban sıcaklıklarında üretilen numunelerin kalınlıkları elipsometri tekniği yardımıyla 250 nm - 498 nm arasında bulunmuştur.

SnO₂ yarıiletken filmlerin kristal yapılarını belirlemek için, x-ışını kırınım desenlerinden yararlanılmıştır. 500 °C'de bir saat tavlanan filmlerin x-ışınımı kırınım desenleri incelenerek, elde edilen filmlerin tetragonal yapıya sahip oldukları belirlenmiştir. Taban sıcaklığındaki artış ile kırınım desenlerinde şiddetleri büyük ve genişlikleri küçük keskin pikler gözlenmiştir. X-ışını kırınım desenlerinden numunelerin örgü parametreleri ve tanecik boyutları hesaplanmıştır. Elde edilen filmlerin örgü parametreleri, artan taban sıcaklığı ile standart değerlerle oldukça uyumlu sonuçlar göstermiştir. Kırınım desenlerinde gözlenen pikler için numunelerin tek bir doğrultuda tercihli büyüme eğilimi göstermeyip, tüm taban sıcaklıklarında rastgele büyüme gözlenmiştir. Tavlınmamış numunelerin x-ışını kırınım desenleri incelendiğinde, düşük taban sıcaklıklarında (300 °C, 350 °C ve 400 °C), tetragonal kristal yapının hem tavlınmış hem de tavlınmamış numunelerde korunduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte, 450 °C ve 500 °C taban sıcaklıklarında üretilen tavlınmamış numunelerin XRD desenlerinde tetragonal yapı hakim olmakla birlikte ortorombik SnO₂'ye ait bir kırınım piki belirlenmiştir. Tavlamanın etkisi ile bu pik yapıdan uzaklaşarak tek bir faz yani tetragonal yapı gözlenmiştir.

Farklı taban sıcaklıklarında elde edilen SnO₂ yarıiletken filmlerin FESEM görüntüleri incelenerek, artan taban sıcaklığı ile pürüzsüz, homojen ve yoğun film oluşumu gözlenmiştir.

Farklı taban sıcaklıklarında elde edilen ve 500 °C'de tavlınmış filmlerin oda sıcaklığındaki absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak direkt bant geçişli ve optik bant aralığı değerleri 3,95 eV - 3,71 eV aralığında bulunmuştur. Ayrıca numunelerin kırılma indisi, sönüm katsayısı ve dielektrik sabiti gibi optik sabitleri ve optik taşıyıcı yoğunluğu, geçirgenlik ve yansıma spektrumları

değerlendirilerek hesaplanmıştır. Hesaplanan taşıyıcı yoğunlukları ve filmlerin XRD kırınım desenleri birlikte değerlendirildiğinde, artan taban sıcaklığı ile optik bant aralığında gözlenen azalmanın muhtemel sebeplerinin yapısal değişimlere ve yüksek taşıyıcı yoğunlukları nedeniyle çok-cisim etkileşmeleri olduğu düşünülmektedir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçların, optoelektronik aygıtlar ve güneş pili uygulamalarında önemli bir malzeme olan SnO₂ ile ilgili çalışmalara katkılar sağlayacağını ifade edebiliriz. Sonraki çalışmalarda, SnO₂ yarıiletken filmlerinin elektriksel özelliklerinin incelenmesi düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abbasschian, R., *Physical metallurgy principles*, PWS-Kent Publishing Comp., Boston, 1992.
- Abe, T., Shinomiya, H., Ito, S. ve Oba, K., "Preparation of SnO₂ transparency-films using rf sputtering method," *Memoirs of the Tohoku Institute of Technology. Ser. 1. Science and Engineering*, **19**, 229-233, 1999.
- Abram, R.A., Rees, G.J. ve Wilson, B.L.H., "Heavily doped semiconductors and devices," *Advances in Physics*, **27**, 799-892, 1978.
- Adachi, S., *Optical properties of crystalline amorphous semiconductors: materials and fundamental principles*, Springer, Norwell, USA, 1999.
- Akyüz, İ., Köse, S., Ketenci, E., Bilgin, V. ve Atay, F., "Optical, structural and surface characterization of ultrasonically sprayed CdO:F films," *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 1947-1952, 2011.
- Ali, H.M., Mohamed, H.A., Wakkad, M.M. ve Hasaneen, M.F., "Properties of transparent conducting oxides formed from CdO alloyed with In₂O₃," *Thin Solid Films*, **515**, 3024–3029, 2007.
- Allison, J., *Electronic engineering semiconductors and devices*, McGraw-Hill Book Company, U.K., 1990.
- Amanullah, F.M., Pratap, K.J. ve Babu, V.H., "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, 1998.
- Ashcroft, N.W. ve Mermin, N.D., *Solid state physics*, W.B. Saunders Company, Orlando, ABD, 1976.
- Askeland, D.R., *Malzeme bilimi ve mühendislik malzemeleri*, (Çev. M. Erdoğan), Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, 1998.
- Atay, F., Bilgin V., Akyüz, I. ve Köse, S., "The effect of In doping on some physical properties CdS films," *Materials Science in Semiconductor Processing*, **6**, 197-203, 2003.
- Aybek A. Ş., Kul M., Turan E., Zor, M. ve Gedik, E., "Thermally stimulated currents in CdS film produced by ultrasonic spray pyrolysis method," *Journal of Physics: Condensed Matter*, **20**, 521-526, 2008.

- Bar-Lev, A., *Semiconductors and electronic devices*, Prentice Hall, U.K., 1993.
- Beshkov, G., Kolentsov, K., Yourukova, L., Rachkova, A. ve Mateeva, D., "Influence of rapid thermal annealing on the properties of SnO₂ thin films," *Materials Science and Engineering B*, **30**, 1-5, 1995.
- Briand, D., Labeau, M., Currie, J.F. ve Delabouglise, D., "Pd-doped SnO₂ thin films deposited by assisted ultrasonic spraying CVD for gas sensing: selectivity and effect of annealing," *Sensors and Actuators B*, **48**, 395-402, 1998.
- Caferov, T., *Yarıiletken fiziği*, Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi, İstanbul, 1998.
- Chappel, S. ve Zaban, A., "Nanoporous SnO₂ electrodes for dye-sensitized solar:cells improved cell performance by the synthesis of 18 nm SnO₂ colloids," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **71**, 141-152, 2002.
- Cukrov, L.M., McCormick, P.G., Galatsis, K. ve Wlodarski, W., "Gas sensing properties of nanosized tin oxide synthesised by mechanochemical processing," *Sensors and Actuators*, **77**, 491-495, 2001.
- Dinç, Y., *Algan ince filminin ısıtma işlem sonrası yapısal ve optiksel özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 2007.
- E. Ketenci., *CdO:F filmlerinin üretimi ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2010.
- Ginley, D.S., *Handbook of transparent conductors*, Springer, New York, USA, 2010.
- Granqvist, C.G., *Handbook of inorganic electronic materials*, Elsevier Publication, The Netherlands, 1995.
- Hammad, T.M. ve Hejazy, N.K., "Structural, electrical and optical properties of ATO thin films fabricated by dip coating method," *International Nano Letters*, **1**, 123-128, 2011.
- Holleman, A.F. ve Wiberg, E., *Inorganic chemistry*, San Diego: Academic Press, 2001.

- Joseph, G., Dale, N., David, J., Charles, L., Patrick, E., Eric, L., Linda, S. ve Joseph, M., *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*, Springer, New York, USA, 2003.
- Kim, N.J., La, H.Y., Im, H.S. ve Ryu, K.B., “Optical and structural properties of Fe-TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating,” *Thin Solid Films*, **518**, 156-160, 2010.
- Kim, T.W., Lee, D.U., Jung, M., Lee, J.H., Choo, D.C., Cho, J.W., Seo, K.Y. ve Yoon, Y.S., “Dependence of the structural, the electrical, and the optical properties on the Ar/O₂ flow-rate ratios for SnO₂ thin films grown on p-InP (100) substrates at low temperature,” *Applied Surface Science*, **182**, 69-76, 2001.
- Kimura, H., Fukumura, T., Kawasaki, M., Inaba, K. ve Hasegawa T., “Rutile-type oxide-diluted magnetic semiconductor: Mn-doped SnO₂,” *Applied Physics Letters*, **80**, 94-97, 2002.
- Kittel, C., *Katıhal fiziğine giriş*, (Çev.: B. Karaoğlu), Güven Yayınları, İstanbul, 1996.
- Köse, S., Ketenci, E., Bilgin, V., Atay, F. ve Akyüz, İ., “Some physical properties of In doped copper oxide films produced by ultrasonic spray pyrolysis,” *Current Applied Physics*, **12**, 890-895, 2012.
- Köse, S., *Spray pyrolysis metodu ile elde edilen Cd_{1-x}Zn_xS filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1993.
- Kul, M., Zor, M., Aybek, A. Ş., Irmak, S. ve Turan, E., “Some structural properties of CdO:F films produced by ultrasonic spray pyrolysis method,” *Thin Solid Films*, **515**, 8590-8593, 2007.
- Laurent, J.M., Smith, A., Smith, D.S., Bonnet, J.P. ve Clemente, R.R., “Morphology and physical properties of SnO₂-based thin films deposited by the pyrosol process from dibutyltin diacetate,” *Thin Solid Films*, **292**, 145-149, 1997.
- Manijeh, R., *Fundamentals of solid state engineering*, Northwestern University, Evanston, USA, 2005.

- Mardare, D. ve Rusu, G.I., “The influence of heat treatment on the optical properties of titanium oxide thin films,” *Materials Letters*, **56**, 210-214, 2002.
- Matsui, Y., Yamaffioto, Y. ve Takeda, S., “Stability in electrical properties of ultra thin tin oxide films,” *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **621**, 2000.
- McKelvey, J.P., *Solid state and semiconductor physics*, Harper and Row, London, U.K., 1966.
- Mechiakh, R., Ben Sedrine, N. ve Chtourou, R., “Sol-gel synthesis, characterization and optical properties of mercury-doped TiO₂ thin films deposited on ITO glass substrates,” *Applied Surface Science*, **257**, 9103-9109, 2011.
- Mi, Y., Odaka, H. ve Iwata, S., “Electronic structures and optical properties of ZnO, SnO₂ and In₂O₃,” *Japanese Journal of Applied Physics*, **38**, 3453-3457, 1999.
- Michael, B., Casimer, D., Jay, E., Guifang, L., Virendra, N.M., Eric, V.S. ve Carolyn, M., *Handbook of Optics: Optical properties of materials, nonlinear optics, quantum optics*, McGraw-Hill Prof Med/Tech, U.K., 2009.
- Mott, N.F. ve Davis, E.A., *Electronic processes in non-crystalline materials*, Clarendon Press, London, 1971.
- Myoung, J.M., Yoon, W.H., Lee, D.H., Yun, I., Bae, S.H. ve Lee, S.Y., “Effects of thickness variation on properties of ZnO thin films,” *The Japan Society of Applied Physics*, **41**, 28-31, 2002.
- Nag, B.R., *Electron transport in compound semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1980.
- Neamen, D.A., *Semiconductor physics and devices*, McGraw-Hill, U.K., 2003.
- Omar, M.A., *Elementary solid state physics*, Addison-Wesley Publishing Company Inc, Menlo Park, California, 1975.
- Oshima, M., Takemoto, Y., ve Yoshino, K., “Dependence of thickness F-doped SnO₂ films grown by spray pyrolysis technique,” *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **5**, 415-420, 2003.

- Pamplin, B.R., *Spray pyrolysis of ternary and quaternary solar cells materials, progress in crystal growth and characterization*, Pergamon Press, Oxford, U.K., 1979.
- Park, S.S. ve Mackenzie, J.D., "Sol-gel-derived tin oxide thin films," *Thin Solid Films*, **258**, 268-273, 1995.
- Pierret, R.F., *Semiconductor device fundamentals*, Addison-Wesley Publishing, New York, 1996.
- Racheva, T.M. ve Cnitchlow, G.W., "SnO₂ thin films prepared by the sol gel process," *Thin Solid Films*, **292**, 299-302, 1997.
- Reimer, L., *Scanning electron microscopy, physics of image formation and microanalysis*, Springer-Verlag, New York, USA, 1985.
- Seeber, W.T., Abou-Helal, M.O., Barth, S., Beil, D., Höche, T., Afify, H.H. ve Demaian, S.E., "Transparent semiconducting ZnO:Al thin films prepared by spray pyrolysis," *Materials Science Semiconductor Processing*, **2**, 45-55, 1999.
- Sellers, C.K.M. ve Seebauer, E.G., "Measurement method for carrier concentration in TiO₂ via the Mott-Schottky approach," *Thin Solid Films*, **519**, 2103-2110, 2011.
- Seokhwan, B., Seungjun, L., Joohyun, P., Soyeon, P., Woocho, J. ve Hyeongtag, J., "Investigation of the effects of interface carrier concentration on ZnO thin film transistors fabricated by atomic layer deposition," *Journal of Physics D: Applied Physics*, **42**, 235102-235107, 2009.
- Sharma, A., Prakah, D. ve Verma, K.D., "Post annealing effect on SnO₂ thin films grown by thermal evaporation technique," *Optoelectronics and Advanced Materials*, **1**, 683-688, 2007.
- Shewale, P.S., Patil S.I. ve Uplane, M.D., "Preparation of fluorine-doped tin oxide films at low substrate temperature by an advanced spray pyrolysis technique, and their characterization," *Semiconductor Science and Technology*, **25**, 115008, 2010.
- Shubham, K. ve Chakrabarti, P., "Effect of annealing on the characteristics of TiO₂ thin film deposited by low temperature arc vapor deposition process," *Advanced Science, Engineering and Medicine*, **4**, 241-245, 2012.

- Shunichi, H., Peter, J., Isao, S. ve Hajime, H., "Single-crystal-like SnO₂ films: preparation and property," *3rd International Congresses on Ceramics*, Osaka, Japan, S15-018, 2010.
- Siefert, W., "Properties of thin In₂O₃ and SnO₂ films prepared by corona spray-pyrolysis and a discussion of the spray-pyrolysis process," *Thin Solid Films*, **121**, 275-282, 1984.
- Soriaga, M.P., Stickney, J., Bottomley, L.A. ve Kim Y.G., *Thin films: preparation, characterization, applications*, (Ed: Soriaga, M.P.), Kluwer/Plenum, New York, A.B.D., 2002.
- Spicer, W.E., *Optical properties of solids*, (Ed: Abeles, F.), North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1972.
- Subramanian, M., Vijayalakshmi, S., Venkataraj, S. ve Jayavel, R., "Effect of cobalt doping on the structural and optical properties of TiO₂ films prepared by sol-gel process," *Thin Solid Films*, **516**, 3776-3782, 2008.
- Suito, K. ve Kawai, N., "High pressure synthesis of orthorhombic SnO₂," *Materials Research Bulletin*, **10**, 677-680, 1975.
- Sze, S.M., *Physics of semiconductor devices*, A Wiley-Interscience Publication, New York, Wiley, 1981.
- Tang, Z.K., Wong, G.K.L., Yu, P., Kawasaki, M., Ohtomo, A., Koinuma, H. ve Segawa, Y., "Enhancement of x-ray lasing due to wavefront correction of line focusing optics with a large-aperture deformable mirror," *Applied Physics Letters*, **72**, 3270-3273, 1998.
- Tauc, J., "Absorption edge and internal electric field in amorphous semiconductors," *Materials Research Bulletin*, **5**, 721-729, 1970.
- Turan, E., Zor, M., Aybek, A. Ş. ve Kul, M., "Thermally stimulated currents in ZnS sandwich structure deposited by spray pyrolysis," *Physica B*, **395**, 57-64, 2007.
- Tyagi, M.S., *Introduction to semiconductor materials and devices*, Wiley India Limited, 2008.
- Ullrich, B., Schroeder, R., Graupner, W. ve Sakai, H., "The influence of self-absorption on the photoluminescence of thin film CdS demonstrated by two-photon absorption," *Optic Express*, **9**, 116-120, 2001.

- Weinstein, I.A., Zatspein, A.F. ve Kortov, V.S., "Effect of structural disorder and Urbach's rule in binary lead silicate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, **279**, 77-87, 2001.
- Wert, C.A., ve Thomson, R.M., *Physics of solids*, McGraw-Hill Inc., Japonya, Tokyo, 1970.
- William, D.C., *Materials science and engineering, an introduction*, John Wiley and Sons, Inc., 2003.
- Williams, D.B. ve Carter, C.B., *Transmission electron microscopy*, Springer, New York, USA, 1996.
- Yang, N., Wang, J., Guo, Y. ve Zhou, X., "SnO₂ nanofibers prepared by sol-gel template method," *Rare Metal Materials and Engineering*, **37**, 694-696, 2008.
- Yansheng, Y. ve Xin, W., "Single crystalline SnO₂:In films prepared on sapphire by MOCVD," *Advanced Materials Research*, **79**, 759-762, 2009.
- Yubero, F., Jimenez, V.M. ve Elipe, A.R.G., "Optical properties and electronic transitions of SnO₂ thin films by reflection electron energy loss spectroscopy," *Surface Science*, **400**, 116-126, 1998.
- Zhenguo, J., Ldna Z., Zuopen G.H., Qdang, Z. ve Chen, C., "Transparent p-type conducting indium-doped SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis," *Materials Letters*, **60**, 1387-1389, 2006.
- Zhou, Z.B., Cui, R.Q., Pang, Q.J., Wang, Y.D., Meng, F.Y., Sun, T.T., Ding, Z.M. ve Yu, X.B., "Preparation of indium tin oxide films and doped tin oxide films by an ultrasonic spray CVD process," *Applied Surface Science*, **172**, 245-245, 2001.
- Zor, M., *Bileşik yarıiletkenlerin elde edilmesi ve özelliklerinin sıcaklığa bağlı olarak incelenmesi*, Anadolu Üniversitesi ve Devlet Planlama Teşkilatı, Proje No: 97 K 120390, Eskişehir, 2000.
- Zor, M., *Spray-pyrolysis ile elde edilen AgInS₂ bileşiğinin bazı fiziksel özellikleri*, Doçentlik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 1982.