

**In₂O₃ YARIİLETKEN
FİLMİNİN DÖNDÜREREK
KAPLAMA YÖNTEMİYLE
ELDE EDİLMESİ**

Melih Şenel
Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı
Temmuz 2013

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Melih Şenel' in "**In₂O₃ Yarıiletken Filminin Döndürerek Kaplama Yöntemiyle Elde Edilmesi**" başlıklı **Fizik** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 18.07.2013 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. Metin KUL
Üye : Doç. Dr. Ahmet Şenol AYBEK
Üye : Yard. Doç. Dr. Salih KÖSE

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

Enstitü Müdürü

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****In₂O₃ YARIİLETKEN FİLMİNİN DÖNDÜREREK KAPLAMA
YÖNTEMİYLE ELDE EDİLMESİ****Melih ŞENEL****Anadolu Üniversitesi****Fen Bilimleri Enstitüsü****Fizik Anabilim Dalı****Danışman: Doç. Dr. Metin KUL****2013, 76 sayfa**

Bu tez çalışmasında, geçirgen iletken oksitlerden In₂O₃ yarıiletken filmleri döndürerek kaplama tekniği ile cam tabanlar üzerine üretilmiştir. Döndürerek kaplamanın her bir parametresini değiştirmek suretiyle en iyi filmin oluşacağı şartlar belirlenmiştir. Son aşamada 375 °C, 425 °C ve 475 °C tavlama sıcaklıklarında filmler üretilmiştir. Elde edilen In₂O₃ yarıiletken filmlerin bazı özellikleri incelenmiştir. In₂O₃ yarıiletken filmlerin kalınlıkları elipsometri ölçümleri ile belirlenmiştir. Filmlerin x-ışını kırınım desenleri incelendiğinde numunelerin polikristal yapıda oluştuğu ve tavlama sıcaklığının filmlerin yapısal özelliklerini iyileştirdiği sonucuna ulaşılmıştır. Yüksek geçirgenlikteki In₂O₃ yarıiletken filmlerin optik özellikleri incelenmiş ve filmlerin direkt bant geçişine sahip oldukları saptanmıştır. Tavlama sıcaklığının 375 °C 'den 475 °C çıkması yasak enerji bant aralığında herhangi bir değişime neden olmadığı gözlenmiştir. Absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak yasak enerji aralığı değerleri 3,48 eV ve 3,49 eV olarak hesaplanmıştır. Filmlerin yüzey topografileri, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Bu görüntülerde film karakteristik kristal yapısı gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Geçirgen iletken oksitler, Döndürerek kaplama, Optik absorpsiyon, İndiyum oksit.

ABSTRACT**Master of Science Thesis****PRODUCTION OF In₂O₃ SEMICONDUCTOR FILM BY SPIN
COATING METHOD****Melih ŞENEL****Anadolu University****Graduate School of Science****Physics Program****Supervisor: Doç. Dr. Metin KUL****2013, 76 pages**

In this study, In₂O₃ films which belong to transparent conducting oxides have been produced by sol gel spin coating technique on glass substrates. By changing each parameters of spin coating technique, the conditions of the best film that produced were determined. At the last step of production films were produced at 375 °C, 425 °C and 475 °C heat treatment temperature. To investigate the physical properties of In₂O₃ semiconductor films, some properties of the produced films have been investigated. Thickness of the In₂O₃ films have been measured by ellipsometry technique. X-ray diffraction studies showed that the samples have polycrystalline nature and the increasing of heat treatment temperature improves the structural properties of the films. Optical properties have been investigated of the highly transparent semiconductor In₂O₃ films and films were found to have a direct band gap structure. Increase of heat treatment temperature from 375 °C to 475 °C, it was obtained that the optical band gap value almost stays the same. The optical band gap energies of the In₂O₃ samples from the absorption spectra have been calculated 3.48 eV and 3.49 eV. The surface topography of the films have been examined by field emission scanning electron microscope. In those images characteristic crystal structure of films was observed.

Key Words: Transparent conducting oxides, Spin coating, Optical absorption, Indium oxide

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde, bilimsel katkılarını gördüğüm ve tecrübelerinden yararlandığım saygı değer hocam Doç. Dr. Metin KUL'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Bilgilerinden yararlandığım Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Anabilim dalı başkanı Prof. Dr. Muhsin Zor'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın her aşamasında yardım ve desteklerini gördüğüm Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyeleri Doç. Dr. Ahmet Şenol AYBEK, Doç. Dr. Evren TURAN ve Araş. Gör. Turan TAŞKÖPRÜ'ye teşekkürlerimi sunarım. Bu aşamaya gelinceye kadar yetişmemde emeği geçen Anadolu Üniversitesi Fizik Bölüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım. X-ışını kırınım desenlerinin ve SEM görüntülerinin alınmasındaki yardımları için Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Dekanlığına teşekkürlerimi sunarım.

Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyeleri Yard. Doç. Dr. Mehmet PEKER yöneticiliğini yaptığı 'Güneş pili uygulamalarında kullanılan geçirgen iletken oksit ince filmlerin ve absorblayıcı yarıiletken tabakaların döndürerek kaplama ile elde edilmesi; yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi.' adlı projede çalışma imkanı tanıdığı için teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyelerinden Yard. Doç. Dr. Tefik ÜNALDI ve Yard. Doç. Dr. Derya PEKER'e her türlü destek ve yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Anadolu Üniversitesi Kimya Bölümü Hocalarından Yard. Doç. Dr. Hüseyin BERBER'e bilimsel katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Beni yetiştiren ve bugünlere gelmemdeki en büyük pay sahibi olan aileme teşekkürü bir borç bilirim. Lisans eğitiminden arkadaşlarım Seda ÖZTÜRK ve Ogeday ÇAPAR, yüksek lisans eğitiminden arkadaşlarım Yasin DEMİRCİ ve Serdar BEKMEZ'e yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Melih ŞENEL

Temmuz 2013

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. Giriş	1
1.2. Geçirgen İletken Oksitler	2
1.3. In ₂ O ₃ Bileşiğinin Özellikleri	3
1.4. Amaç	4
2. YARIİLETKENLER	5
2.1. Giriş	5
2.2. Katılarda Bant Oluşumu	5
2.3. Taşıyıcı Konsantrasyonu ve Has Yarıiletkenler	7
2.4. Katkılı Yarıiletkenler	11
2.4.1 n-tipi Yarıiletkenler	11
2.4.2 p-tipi Yarıiletkenler	13
3. In₂O₃ YARIİLETKEN FİLMLEİN ELDE EDİLMESİ	16
3.1. Giriş	16
3.2. Döndürerek Kaplama Yöntemi	16
3.3. Döndürerek Kaplama Yöntemi ile In ₂ O ₃ Filmlerin Elde Edilmesi	19
3.3.1. Camların Temizlenmesi	20
3.3.1.1. deterjan ile temizleme	20
3.3.1.2. çözücü ile temizleme	20
3.3.1.3. HCl ile temizleme	21

3.3.1.4. HNO ₃ ile temizleme	21
3.3.2. Çözeltinin Hazırlanması ve In ₂ O ₃ Filmlerin oluşumu	21
3.3.3. In ₂ O ₃ Filmlerin Elde Edilmesi	22
3.4. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları	33
4. In₂O₃ FİMLERİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ	37
4.1. Giriş	37
4.2. Kırınım	38
4.3. In ₂ O ₃ Filmlerin X-ışını Kırınım Desenleri	44
5. In₂O₃ FİMLERİNİN YÜZEYSEL ÖZELLİKLERİ	49
5.1. Giriş	49
5.2. In ₂ O ₃ Filmlerinin SEM Görüntüleri	52
6. In₂O₃ FİMLERİNİN TEMEL ABSORPSİYON SPEKTRUMLARI	56
6.1. Giriş	56
6.2. Temel Absorpsiyon	56
6.2.1. Direk Bant Geçişi	58
6.2.2. İndirek Bant Geçişi	59
6.3. Absorpsiyon Yöntemi ile Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi	61
6.4. In ₂ O ₃ Filmlerinin Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları	62
7. TARTIŞMA ve SONUÇ	69
KAYNAKLAR.....	71

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. İndiyum oksitin kristal yapısı.....	4
2.1. Karbon (C) kristalinde enerji bantlarının oluşumu	6
2.2. Saf bir yarıiletkenin mutlak sıfır sıcaklığında iletim ve valans bantları	7
2.3. Oda sıcaklığında iletim ve valans bantları; ısıl uyarma sonucu oluşan elektron-hol çifti	7
2.4. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu.....	8
2.5. Silisyum atomuna arsenik katkılanması.....	12
2.6. n- tipi bir yarıiletkenin a) 0K'de ve b) yüksek sıcaklıklarda bant yapısı	13
2.7. Germanyum atomuna indiyum katkılanması	14
3.1. Döndürerek kaplama yönteminin aşamaları.....	17
3.2. Döndürerek kaplama cihazı (spin coater) görüntüsü	19
3.3. Deney 1 için XRD desenleri	24
3.4. Deney 2 için XRD desenleri	26
3.5. Deney 3 için XRD desenleri	28
3.6. Deney 4 için XRD desenleri	30
3.7. Deney 5 için XRD desenleri	32
3.8. Deney 1 için ölçülen kalınlıklar	33
3.9. Deney 2 için ölçülen kalınlıklar	34
3.10. Deney 3 için ölçülen kalınlıklar	35
3.11. Deney 4 için ölçülen kalınlıklar	35
3.12. Deney 5 için ölçülen kalınlıklar	36
4.1. X-ışını elde etmede kullanılan X-ışını tüpü	38
4.2. X-ışınlarının kristal tarafından kırınımı	39
4.3. As-grown olarak elde edilen ve 375 °C, 425 °C , 475 °C sıcaklıklarında tavlanan In ₂ O ₃ filmlerin x-ışını kırınım deseni	48
5.1. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görüntüsü.....	50
5.2. 375 °C'de tavlanan filmler için SEM görüntüsü	53
5.3. 425 °C'de tavlanan filmler için SEM görüntüsü	54
5.4. 425 °C'de tavlanan filmler için SEM görüntüsü	54
5.5. 475 °C'de tavlanan filmler için SEM görüntüsü	55

6.1. Yarıiletkenlerde absorpsiyon sınırı	57
6.2. Bir yarıiletkende direk bant geçişi	58
6.3. Bir yarıiletkende indirekt bant geçişi	60
6.4. Bir yarıiletkende absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden, yasak enerji aralığının belirlenmesi	61
6.5. 375 °C tavlama sıcaklığında elde edilen In ₂ O ₃ yarıiletken filminin (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ değişimi	63
6.6. 425 °C tavlama sıcaklığında elde edilen In ₂ O ₃ yarıiletken filminin (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ değişimi	64
6.7. 475 °C tavlama sıcaklığında elde edilen In ₂ O ₃ yarıiletken filminin (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ değişimi	66
6.8. In ₂ O ₃ filmlerin dalgaboyuna göre % geçirgenlik spektrumları.....	68

ÇİZELGELER DİZİNİ

3.1. Deney 1’de elde edilen In_2O_3 filmlerin özellikleri.....	23
3.2. Deney 2’de elde edilen In_2O_3 filmlerin özellikleri.....	25
3.3. Deney 3’de elde edilen In_2O_3 filmlerin özellikleri.....	27
3.4. Deney 4’de elde edilen In_2O_3 filmlerin özellikleri.....	29
3.5. Deney 5’de elde edilen In_2O_3 filmlerin özellikleri.....	31
4.1. Farklı tavlama sıcaklıklarında In_2O_3 filmler için örgü sabiti, yapılanma katsayıları, tane boyutu, dislokasyon yoğunluğu	46
6.1. In_2O_3 filmlerin yasak enerji aralıkları	67

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

- a : Kristalografik örgü parametresi
 c : Işık hızı
 d : İki metal kontak arasındaki mesafe
 d_0 : Kristal düzlemleri arasındaki mesafe
 e : Elektron yükü
 E : Elektrik alan
 E_a : Akseptör enerji seviyesi
 E_c : İletim bandının minimum enerji seviyesi
 E_d : Donör enerji seviyesi
 E_F : Yarıiletkenin fermi enerji seviyesi
 E_f : Son durum enerji seviyesi
 E_g : Yasak enerji aralığı
 E_H : Hidrojen atomunda birinci iyonlaşma enerjisi
 E_i : İlk durum enerji seviyesi
 E_t : Tuzak enerji seviyesi
 eV : Elektron volt
 $f(E)$: Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu
 $g_c(E)$: İletim bandındaki elektronların durum yoğunluğu fonksiyonu
 $g_v(E)$: Valans bandındaki hol durum yoğunluğu fonksiyonu
 h : Planck sabiti($\hbar=h/2\pi$)
 I : Materyali geçen elektromagnetik dalganın şiddeti
 I_0 : Materyale gelen elektromagnetik dalganın şiddeti
 k : Dalga vektörü
 k_B : Boltzmann sabiti
 m_e^* : Elektronun etkin kütlesi
 m_h^* : Holün etkin kütlesi
 m_0 : Serbest elektronun kütlesi
 M : Molarite
 n : İletim bandındaki elektron yoğunluğu
 n_i : Has yarıiletkende serbest taşıyıcı yoğunluğu

N_c : İletim bandındaki durum yoğunluğu

N_0 : İletim bandındaki birim enerji başına düşen tuzak yoğunluğu

N_v : Valans bandındaki durum yoğunluğu

p : Valans bandındaki hol yoğunluğu

rpm: Dakikada dönüş sayısı

SEM: Taramalı elektron mikroskobu

T : Sıcaklık

v : Frekans

θ : Bragg açısı

γ : dislokasyon yoğunluğu

ϵ_r : Yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti

z : Absorpsiyona uğrayan materyalin kalınlığı

TC : Texture Coefficient

TCO : Transparent Conducting Oxide

ITO: Indium Tin Oxide

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. Giriş

Yarıiletkenler, günümüzde hayatımızın ayrılmaz bir parçası haline gelen teknolojinin temelini oluşturmaktadır. Bu sebeptir ki daha iyi yarıiletkenlere ve buna bağlı olarak daha iyi devre elemanlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Son yıllarda üretim maliyeti düşük ve performansları daha makul olan filmlere ihtiyaç giderek artmaktadır. Araştırmacılar yaptıkları çalışmalarda farklı yöntemlerle üretilen yarıiletkenlerin kalitelerini günden güne arttırmayı amaçlamaktadırlar.

1838 yılında elektroliz yoluyla ilk metal film elde edilmiş, daha sonra 1852 yılında Bunsen kimyasal tepkime ve yine aynı yıl Grove glow discharge sputtering yöntemi ile metal filmler elde etmişlerdir. 1857 yılında ise Faraday asal gaz içinde buharlaştırma yöntemi ile ince film elde etmiştir. 1887'de Nahrwold Joule ısıtması ile platin ince filmler elde etmek için vakum kullanmış ve bir yıl sonrasında Kundt aynı yöntemle metal filmler elde etmiştir. Vakum cihazlarının gelişmesine kadar, buharlaştırılan ince filmler akademik araştırmalar olarak kalmış ve bilimsel çekiciliğini korumuştur [1].

İnce filmler elektronik ve optoelektronik endüstrisinin belkemiğini oluşturmaktadır. Bu alanlarda kullanılan diyotlar ve diğer birçok cihaz yarıiletkenlerin ya da elektroluminesans özelliği gösteren maddelerin ince tabakalarından oluşturulmuştur. Böylece bilgisayarlardan cep telefonlarına kadar günlük hayatımızda sıkça kullandığımız cihazların yapımında ince filmler önemli bir yere sahip olmuşlardır. İnce filmler ayrıca medikal, askeri ve daha birçok amaç için kullanılan sensörlerin de temelidir [2].

Yarıiletken filmler tek katlı epitaksiyel (homoepitaxial) filmler, çok katlı epitaksiyel (heteroepitaxial) filmler ve polikristal filmler olmak üzere üç farklı yöntem ile elde edilmektedirler. İlk iki yöntem ile elde edilen filmler, gelişmiş teknoloji gerektirmesi nedeniyle maliyeti oldukça yüksektir. Polikristal filmler daha düşük maliyetli yöntemlerle elde edilebilirler. Elektriksel ve optik özellikleri nedeniyle güneş pili, yarıiletken fotodedektörler gibi birçok uygulama alanlarına sahiptirler [3]. Bu nedenle polikristal filmler akademik araştırmalarda da yaygın

olarak kullanılırlar. Yapılan çalışmalarda kalınlığı yaklaşık 1 μm 'den küçük olan filmler ince film, 1 μm 'den büyük olanlar ise kalın film olarak adlandırılır.

1.2. Geçirgen İletken Oksitler

Yarıiletkenlerin bir türü olan transparent conducting oxides-TCO (geçirgen iletken oksitler), yüksek elektriksel iletkenlik ve görünür ışığa karşı iyi bir geçirgen olma gibi karakteristik özelliklerine sahiptirler. Bunun yanı sıra sertlik, kararlılık ve düşük sürtünme katsayısı gibi özellikleri TCO'ları birçok uygulamada tercih edilir yapmıştır. Devam eden birçok araştırmada TCO'ların bu özellikleri geliştirilmeye çalışılmaktadır [4].

In_2O_3 , SnO_2 ve ZnO gibi geçirgen iletken oksitler teknoloji endüstrisinin optoelektronik uygulamalarında sıkça kullanılır. Geçirgen elektrot yapımında kullanılan bu bileşikler düz panel ekrandan dokunmatik ekran yapımına kadar birçok çeşitli uygulama sahasında kullanılabilir [5].

Geçirgen iletken oksitler polikristal veya amorf olarak pratik bir şekilde kullanılmaktayken epitaksiyel metod ile üretilen TCO'lar maliyetleri nedeniyle tercih edilmemektedir. TCO'ların sıkça kullanılmasının sebebi optik özellikleridir. Görünür bölgedeki geçirgenliği %80 civarında iken, optik bant aralıkları 3 eV'tan daha büyüktür [6].

Geçirgen oksitlerin elektriksel özellikleri de oldukça uygundur. Taşıyıcı yoğunlukları 10^{20} cm^{-3} , özdirençleri 10^{-4} ohm-cm civarındadır [6].

TCO'lar genellikle n-tipi yarıiletkenlerdir. n-tipi TCO'lar bir çok yöntemle üretilmektedir. Chemical vapor deposition [7], rf magnetron sputtering [8], ultrasonic spray pyrolysis [9], activated reactive evaporation [10], filtered vacuum arc deposition [11] bunlara örnek gösterilebilir. Pratik metodlarla üretilen yüksek kalitede n-tipi TCO'lara karşı iyi kalitede bir p-tipi TCO üretimi için çalışmalar sürmektedir. İlk olarak 1997'de rf magnetron sputtering yöntemi ile p-tipi TCO üretilmesine karşın henüz film kalitesi arttırılamamıştır [12]. DC sputtering [13], chemical vapor deposition (CVD) [14], metalorganic CVD (MOCVD) [15], pulsed laser deposition (PLD) [16] ve spray pyrolysis [17] ile bu çalışmalar devam etmektedir.

En çok kullanılan TCO materyali $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (ITO)'dur. ITO $\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ gibi bir iletkenliğe ve $\sim 90\%$ gibi bir yüksek geçirgenliğe sahip olduğundan günümüz teknolojisi OLED'lerde anot katman olarak kullanılmaktadır. ITO'nun dezavantajı ise yüksek üretim maliyeti ve yüksek yüzey pürüzlülüğüdür [5].

Günümüzde sık kullanılan TCO'lardan olan In_2O_3 n-tipi yarıiletkeni III-VI bileşiği olup kübik yapıda kristallenir. Sn, Ge, Mo, F, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Te gibi elementlerle katkılanarak In_2O_3 filmlerinin elektriksel ve optiksel özellikleri kontrol edilebilmektedir [18].

1.3. In_2O_3 Bileşiğinin Özellikleri

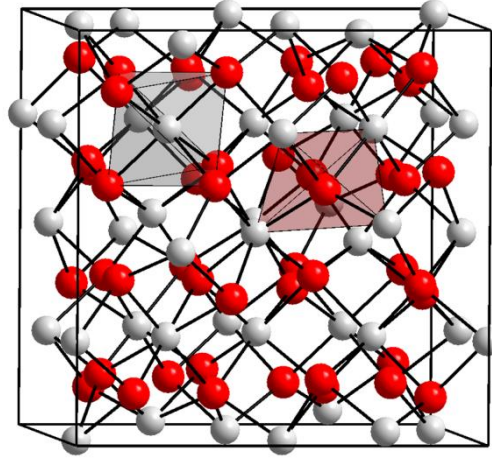
Oldukça iyi denebilecek optik ve elektrik özelliklere sahip olan In_2O_3 , çok katmanlı güneş pilleri, düz panel göstergeleri ve fotodiyot[19-20], yansız kaplamalarda[21], optoelektronik ve elektrokromik aygıt yapımında kullanılmaktadır [22].

In_2O_3 yarıiletken filmleri chemical vapor deposition (CVD) [23], pulse laser deposition (PLD) [24], ion beam sputtering [25], RF/direct current (DC) magnetron sputtering [26], thermal decomposition of precursors [27], thermal and UV assisted sol-gel dip coating [28], thermal oxidation [29], metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) [30], electron beam evaporation [31], gibi birçok yöntemle üretilmektedir.

İndiyum oksit filmlerin direk bant geçişli olduğu bilinmektedir. Oda sıcaklığındaki yasak enerji aralığı değerleri 3,4-3,75 eV gibi geniş bir aralığa sahiptir [32].

In_2O_3 yarıiletken filmler her oksijenin tekli veya çiftli iyonize donör gibi davranmasıyla iyi bir iletkenliğe sahip olan bir n-tipi yarıiletkendir [32]. Özdirenç değerleri 10^{-3} ohm-cm civarındadır [27].

Benzer bir çalışmada döndürerek kaplama yöntemi ile elde edilen In_2O_3 filmlerin X-ışını kırınım desenlerinde tercihli yönelmenin (2 2 2) doğrultusunda olduğu görülmüştür. Örgü sabitinin ise 10,11 Å olduğu gözlenmiştir. In_2O_3 cisim merkezli kübik yapıda olup sıkı paketlenmiştir [32]. Şekil 1.1'de indiyum oksitin kristal yapısı verilmiştir. Şekildeki gölgeli bölgeler birim hücreleri belirtmektedir.



Şekil 1.1. İndiyum oksitin kristal yapısı.

Yeşilimsi sarı renkte olan İndiyum oksit, C tipi üç oksijen atomlu (sesquioxide) yapıya sahip olup $T_h^7(Ia3)$ uzay grubuna dahildir. Birim hücrede 80 atom içermektedir [32]. Molekül ağırlığı 277,64 gram olup yoğunluğu $7,179 \text{ g/cm}^3$ 'dür. Suda ve alkolde çözünebilen bir bileşiktir. Kaynama noktası $1910 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir.

1.4. Amaç

Bu çalışmada, amacımız pratik ve ekonomik bir yöntem olan döndürerek kaplama (spin coating) yöntemini kullanarak In_2O_3 yarıiletken filmlerini elde etmek ve elde edilen filmlerin bazı yapısal ve optik özelliklerini belirlemektir.

2. YARIİLETKENLER

2.1. Giriş

Bir katı çok sayıda atom, eşit miktarda pozitif ve negatif yükün bir arada bulunmasından oluşur. Her atom belirli sayıda elektron içerebilir ama sadece dış yörüngedeki elektronlar atomların bağlanması ve elektriksel iletkenliği, katının özelliğini belirlemede etkin rol oynar. Doğada çoğu atom bir araya geldiğinde üç boyutta periyodik olarak dizilerek kristal yapı oluşturmaktadır. Düzgün olmayan atom dağılımları ise amorf olarak adlandırılır [33].

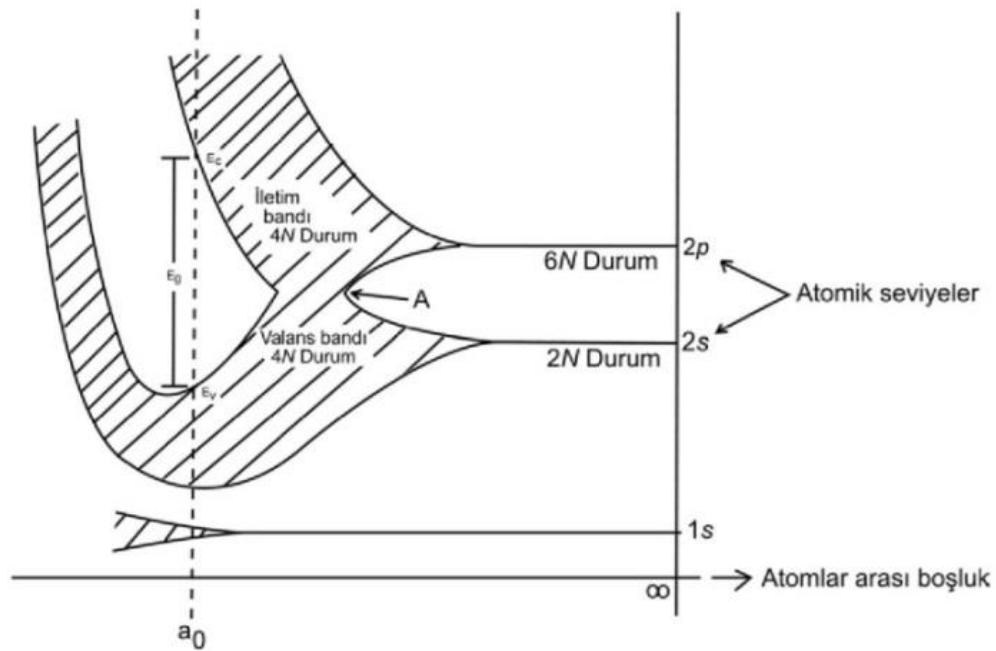
Katılar elektriksel özelliklerine göre üç grupta toplanırlar. İletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar. Yarıiletkenlerde iletkenlik sıcaklık arttıkça artarken bunun tersine, iletkenlerde sıcaklık arttıkça iletkenlik azalır.

Yarıiletkenler 0 K'de yalıtkan davranış gösterirler. Katıların enerji bant teoremine göre elektronların uygulanan elektriksel alana tepkisi, enerji sürekli bir değişim göstermeyeceği, buna karşılık enerji aralıklarının bulunması gerektiği ortaya çıkar. Bu şekilde oluşan kristalin yarı sürekli enerji spektrumu, yasaklanmış ve izinli enerji durumlarına karşılık gelen bantlara bölünmüştür. Yasaklanmış bölgelere enerji aralıkları veya bant aralıkları denir. Mümkün olan yeni yasaklanmamış enerji bantları tümü ile dolu ya da boş ise kristal yalıtkan özellik gösterir. Bantlardan bir veya daha çoğu kısmen doldurulmuş ise bu defa da kristal metalik özelliğe sahip olur. Valans ve iletim bantları arasındaki yasak enerji aralığı yalıtkanlarda olduğu kadar geniş olmayan katılara ise yarıiletken denir. Yarıiletkenler endüstride en fazla kullanılan katılardır [34].

2.2. Katılarda Bant Oluşumu

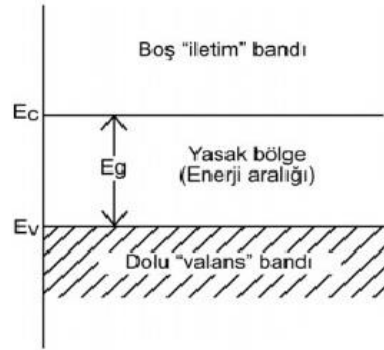
Bir atom izole durumda bulunduğu anda elektronlar belirli enerji seviyelerinde bulunabilirler. Fakat kristal oluşurken kısalan atomlar arası mesafe bu enerji seviyelerini Pauli dışarlama ilkesi koşulunca değişime uğrattır. Örneğin karbon (C) atomunu 6 elektrona sahiptir ve elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir. En dış yörüngede ($n=2$), s seviyesinde 2 tane, p seviyesinde 2 tane

olmak üzere, toplam 4 tane valans elektronu bulunmaktadır. Aralarında eşit uzaklık bulunan N tane C atomu ele alalım. Atomlar arası mesafe büyük olduğu durumda, çeşitli alt kabuklara ait elektron enerji seviyeleri, izole durumdaki seviyeleri şeklindedir. Atomlar arası mesafe azalırken 2p kabuğundaki 6 N durumunda enerji yarımaları başlar. Benzer şekilde, 2N durum içeren 2s kabuğu da diğer bir bant oluşturacak şekilde yarılmaya başlar. Bu bant 2p kabuğundaki elektronların oluşturduğu banttandır. Atomlar arası mesafe daha da azaldığında 6 N üst bant, 2 N alt bant 8 N durumlu ve 4 N elektron içeren daha geniş bir enerji bandı olacak şekilde birleşirler. Atomlar arası mesafenin daha da azaltılmasıyla 2 s kabuğundaki 2 N durumlar 4 N durumlu daha geniş bir bant oluştururlar. Bu bantta bütün durumlar elektronlar tarafından doldurulmuştur. Bu bant kristalin valans bandını oluşturur. Durumların elektron içermeyen üstteki bandına iletim bandı denir. Bu halde farklı elektronların dalga fonksiyonları üst üste biner ve tüm spin-çiftlenimli elektronların durumları izole durumlarından farklı değerler alır. Enerji düzeylerinin yarımalarıyla oluşan bu fark 10^{-19} eV mertebesindedir. Şekil 2.1'de karbon atomuna ait enerji bantlarının oluşumu verilmiştir [35,36].



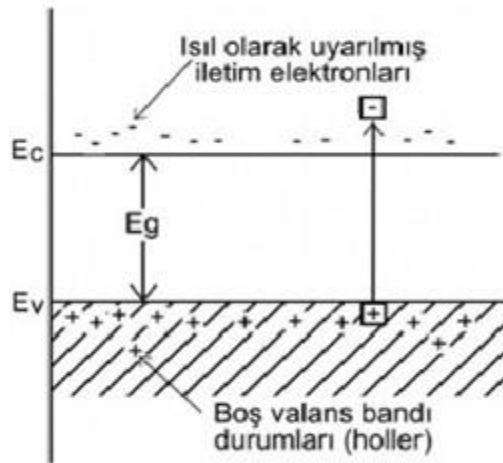
Şekil 2.1. Karbon (C) kristalinde enerji bantlarının oluşumu [36].

Mutlak sıfır sıcaklığında yarıiletkenlerde elektriksel iletim gözlenmez. Nedeni bütün elektronların bu sıcaklıkta valans bandında olmalıdır. Şekil 2.2’de mutlak sıfır sıcaklığında saf bir yarıiletkenin en basit yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Saf bir yarıiletkenin mutlak sıfır sıcaklığında iletim ve valans bantları [36].

Valans bandındaki elektronlar sıcaklık arttıkça iletim bandına geçerler ve valans bandında boşluklar (hole) bırakırlar. Böylelikle elektriksel iletim gerçekleşmiş olur. Şekil 2.3’te oda sıcaklığındaki bant yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.3. Oda sıcaklığında iletim ve valans bantları; ısıl uyarma sonucu oluşan elektron-hol çifti [36].

2.3. Taşıyıcı Konstrasyonu ve Has Yarıiletkenler

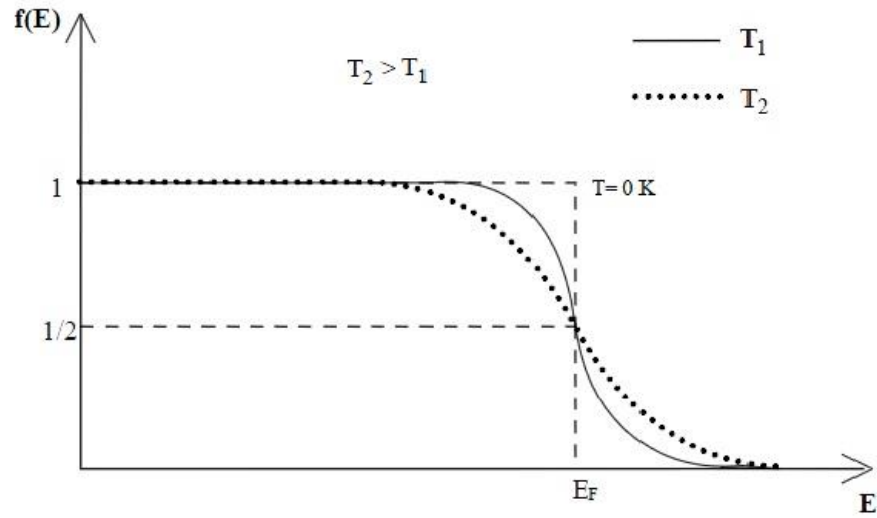
Yarıiletkenlerde elektron ve hollere genellikle serbest taşıyıcı ya da taşıyıcı denir. Taşıyıcı yoğunluğunu bilmek yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini

belirlemede büyük önem taşır. Taşıyıcı yoğunluğunu belirlemek için Fermi-Dirac dağılımı fonksiyonu kullanılır. Fermi-Dirac fonksiyonu,

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

ile verilir. Burada E_F Fermi enerji seviyesi, k_B Boltzman sabiti ve T sıcaklıktır.

Fermi-Dirac fonksiyonu elektronun T sıcaklığında E enerjisinde bulunma olasılığını verir. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonun E enerjisine göre değişimi Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu [37].

Fermi-Dirac fonksiyonunda $T \rightarrow 0$ K olduğu durumda $E < E_F$ için $(E-E_F)/k_B T \rightarrow -\infty$ ve $f(E > E_F) = 1$ elde edilir. $E > E_F$ içinse $(E-E_F)/k_B T \rightarrow \infty$ ve $f(E > E_F) = 0$ elde edilir. Bu durumda E_F 'nin altındaki tüm enerji seviyeleri dolu, E_F 'nin üstündeki bütün enerji seviyeleri boştur. $T > 0$ K ve $E = E_F$ için $f(E) = 1/2$ olur. Buradan Fermi enerji seviyesinin işgal edilme olasılığı $1/2$ sonucu çıkarılır.

$f(E)$ fonksiyonu $(E-E_F) \gg k_B T$ olması durumunda Maxwell-Boltzmann dağılım fonksiyonuna dönüşür ve

$$f(E) = e^{-\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)} \quad (2.2)$$

ile verilir. Bu fonksiyon yardımıyla bir yarıiletkenin iletim bandındaki elektronların yoğunluğu hesaplanabilir. $(E, E+dE)$ enerji aralığındaki durumların sayısı $g_c(E)dE$ 'ye eşit olur. Burada $g_c(E)$ iletim bandındaki durum yoğunluğudur. Bu durumların her birinin işgal edilme olasılığı $f(E)$ ise bu enerji aralığı bölgesinde bulunan elektronların yoğunluğu $f(E)g_c(E)dE$ olur. Tüm iletim bandındaki elektron yoğunluğu ise

$$n = \int_{E_c}^{E_{c1}} f(E)g_c(E)dE \quad (2.3)$$

olur. Burada; E_c , iletim bandının alt enerji seviyesini, E_{c1} , iletim bandının üst enerji seviyelerini göstermektedir. Şekil 2.4'te dağılım fonksiyonu ve durum yoğunluğunun enerjiye göre değişimi verilmiştir.

Elektron durum yoğunluğu,

$$g_c = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_g)^{1/2} \quad (2.4)$$

bağıntısı ile verilir. Burada; m_e^* , iletim bandındaki elektronların etkin kütlesi, h Planck sabitidir.

E enerji değeri eğer $E < E_c$ ise g_c belirsizliğe giderken $E_c < E$ ise $g_c(E)$ ifadesi sonlu olur. Valans bandının üst sınırını sıfır kabul edip (2.3)'teki E_c ve E_{c1} sınırları yerine E_g ve ∞ değerlerini kullanarak (2.4)'ü (2.3)'te yerine yazarsak

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

bulunur. Bu eşitlikteki integral alındığında elektron yoğunluğu,

$$\begin{aligned} n &= 2 \left(\frac{m_e^*}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\left(\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right)} \\ N_c &= 2 \left(\frac{m_e^*}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \\ n &= N_c e^{-\left(\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right)} \end{aligned} \quad (2.6)$$

elde edilir [36,38]. Bu ifade N_c iletim bandındaki etkin durum yoğunluğudur.

Valans bandındaki hol yoğunluğu ise $(E, E+dE)$ enerji bölgesindeki durumları sayısı E_v ve E_{v1} olmak üzere bu durumların her birinin işgal edilme olasılığı $(1-f(E))$ ise hol yoğunluğu,

$$p = \int_{E_v}^{E_{v1}} (1 - f(E))g_v dE = \frac{8\sqrt{2}\pi}{h^3} m_h^*{}^{3/2} e^{-E_F/k_B T} \int_{-\infty}^{E_f} (E_v - E) e^{E/k_B T} dE \quad (2.7)$$

ile verilir. Burada $g_v(E)dE$ holler için $(E, E+dE)$ enerji bölgesindeki durumların sayısıdır. Böylece valans bandındaki hol yoğunluğu p ,

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

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

$$p = N_v e^{-\left(\frac{E_F - E_v}{k_B T} \right)} \quad (2.8)$$

olarak bulunur [36,38]. Bu ifade de N_v valans bandındaki etkin durum yoğunluğunu ve m_h^* holün etkin kütesidir.

Bir yarıiletkende elektronların yoğunluğu (n) hol yoğunluğuna (p) eşit ise ($n=p$), bu yarıiletken has yarıiletken olarak adlandırılır. Çünkü bir yarıiletkende valans bandındaki bir elektron, ısıl uyarılmayla iletim bandına çıkarsa valans bandında bu elektrona karşılık sadece bir tane hol oluşur. Isıl uyarılmanın sonucu olarak has yarıiletkende iletim bandındaki elektron yoğunluğu (n) valans bandındaki hol yoğunluğuna (p) eşit ve çarpımları belirli bir sıcaklıkta sabittir [39].

$$n = p \quad (2.9)$$

$$np = n_i^2(T) \quad (2.10)$$

Eşitlik 2.7 ve 2.8 kullanılarak has taşıyıcı yoğunluğu,

$$n_i(T) = 2 \left(\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} e^{-E_g/kT} \quad (2.11)$$

bağıntısı ile verilir. Bağıntıdan çıkarılacak sonuç, taşıyıcı yoğunluğu taşıyıcıların etkin kütlelerine, yasak enerji aralığına ve sıcaklığa bağlıdır. Isıl dengede herhangi bir yarıiletken için etkin kütle ve yasak enerji aralığı değerleri sabit olacağından toplam taşıyıcı yoğunluğu sadece sıcaklığın bir fonksiyon olacaktır.

Mutlak sıfır sıcaklığında bir katının elektronları Pauli dışarlama ilkesine uygun olarak bütün enerji seviyelerini doldurması durumunda en üstteki seviyeye E_F Fermi enerji seviyesi adı verilir. Has yarıiletkenlerde elektron ve hol yoğunlukları birbirine eşit ($n=p$) olduğuna göre (2.6) ve (2.8) denklemleri (2.1) denkleminde yerine yazıldığında, Fermi Enerji seviyesi,

$$E_F = \frac{1}{2}E_g + \frac{3}{4}k_B T \ln\left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right) \quad (2.12)$$

olarak elde edilir. Eşitlikteki ikinci terim mutlak sıfır sıcaklığında sıfır olacağından has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi yasak enerji aralığı (E_g)'nin tam ortasında yer alır.

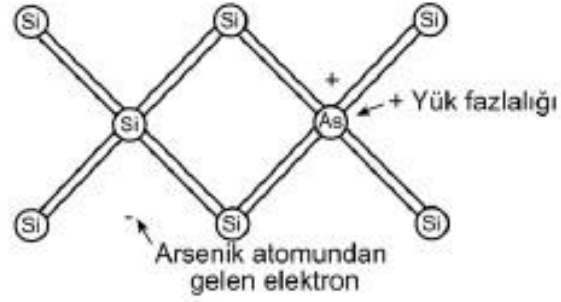
2.4. Katkılı Yarıiletkenler

Birçok uygulamada has yarıiletkenlerin yanı sıra sadece tek bir taşıyıcı tipinin etkin olacağı numunelere ihtiyaç vardır. Bunun sebebi yarıiletken içerisine katkılanan katkı atomları ile yarıiletkenin elektriksel özellikleri önemli ölçüde değişim gösterebilmektedir. Katkılama işlemi, uygun katkı atomlarının yarıiletken içerisine çeşitli teknikler ile katkılanmasıyla yapılır ve bu işlem sonucu çoğunluk taşıyıcıları holler ya da elektronlar olan katkılı yarıiletkenler elde edilir [34-38].

Bir yarıiletkene katkılanan safsızlık (impurity) atomları istenilen özelliğe göre ya elektron verici (donör) ya da elektron alıcı (akseptör) işlevi görürler.

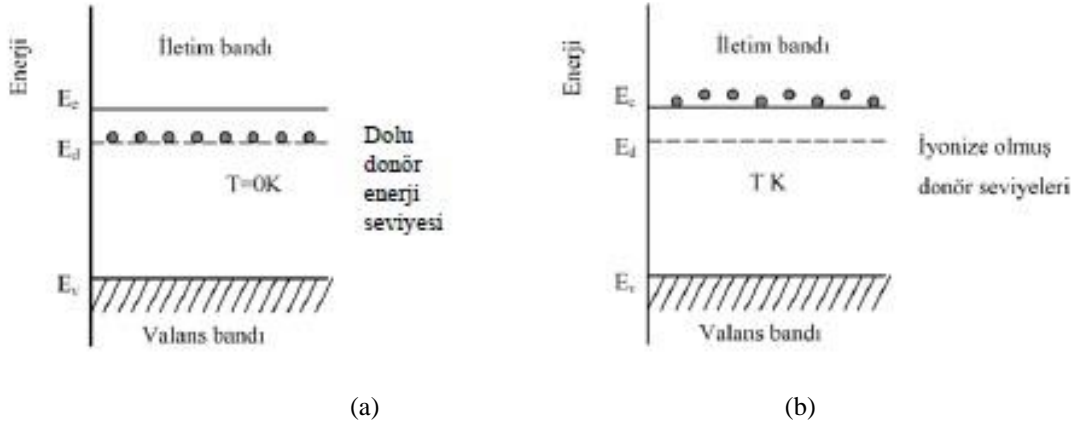
2.4.1. n-tipi Yarıiletkenler

Çoğunluk taşıyıcıların elektronlar olduğu yarıiletkenler n-tipi yarıiletkenlerdir. Bu durumda elektron yoğunluğu hol yoğunluğundan daha büyüktür.



Şekil 2.5. Silisyum atomuna arsenik katkılanması [34].

Şekil 2.5'te gösterilen, silisyum kristalinin bir donör atomu ile katkılı olduğu durumu ele alalım. Silisyum atomu elmas yapıda kristallenir ve komşu dört atomla kovalent bağ yapar. Silisyum periyodik tablonun IV. grup elementidir. Şekilde gösterildiği gibi Si V grup elementlerinden (As, P, Sb) bir element ilave edildiğini düşünelim. Silisyum atomunun son yörüngesinde dört valans elektronu ve katkı elementi olan arsenik atomunun ise beş valans elektronu vardır. Kristal içerisinde arsenik atomunun dört elektronu silisyum atomunun dört elektronu ile kovalent bağ yapar. Arsenik atomunun beşinci elektronu arsenik atomuna zayıf elektriksel kuvvetle bağlıdır. Dolayısıyla, küçük enerjilerle arsenik atomu iyonlaşabilmektedir. Böylece, arsenik atomu, silisyum kristaline bir elektron vermiştir. Burada arsenik atomu elektron verdiği için donör atomudur. Donör atomları ile katkılanan silisyum kristali, n-tipi yarıiletken özelliği gösterir. Buradan şu çok açıktır ki, katkı atomuna bağlı bir ekstra elektronun iyonlaşması için çok küçük bir enerji gereklidir. Yarıiletkene çok sayıda donör atomu katkılı olduğu düşünülürse, yeterince yüksek sıcaklıklarda bu donör atomlarının her biri kristale bir iletim elektronu sağlar. Böylece, yarıiletkende elektron yoğunluğu has yarıiletken durumdaki n_i 'den ve hol yoğunluğundan daha büyük olur. Böyle bir yarıiletken n-tipi olarak bilinir. Bir n-tipi yarıiletkende elektronlar n_n çoğunluk ve holler p_n azınlık taşıyıcı olarak bilinir.



Şekil 2.6. n- tipi bir yarıiletkenin a) 0K'de ve b) yüksek sıcaklıklarda bant yapısı [41].

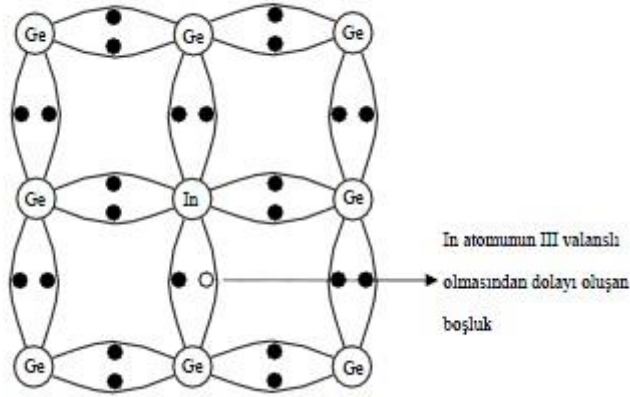
Şekil 2.6'da n tipi bir yarıiletkenin farklı sıcaklıklarda enerji bant diyagramı gösterilmektedir. Katkı atomunun ekstra elektronu boş iletim bandının çok az aşağısında yasak enerji aralığında bulunur. Donörün iyonlaşma enerjisi ise Bohr atom modeli kullanılarak hesaplanır. Hidrojen atomunun birinci iyonizasyon enerjisi $-13,6 \text{ eV}$ 'dur. Buna göre yarıiletkende donör enerji seviyesi,

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

bağıntısı ile verilir. Burada ϵ_r yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti, E_H hidrojen atomunda birinci iyonlaşma enerjisidir.

2.4.2. p-tipi Yarıiletkenler

Diğer bir katkılı yarıiletken tipi de IV. grup elementlerinden silisyum ve germanyumun periyodik tablonun III. Grup elementleri ile (P, Al, Ga, In) katkılanmasıyla elde edilir.



Şekil 2.7. Germanyum atomuna indiyum katkılanması [42].

Germanyum (Ge) kristaline indiyum (In) atomu katkılanması durumunu ele alalım. Üç valans elektronuna sahip III. Grup elementlerinden (B, In, Ga) bir atom Ge örgüsünde Ge atomu yerine geçebilir. Bu atomun üç valans elektronu ile katkı elementi olan indiyum elementinin üç elektronu kovalent bağ yapar. ancak kovalent bağlanma için In atomunun bir elektron eksikliği vardır. Bu nedenle de, indiyum atomunun elektron bağlarından biri boş kalır. Ge örgüsünde bir In atomu için bir hol yaratılır. Bu hol negatif yük etrafından hareket eder. 0 K'de hol katkı atomuna bağlı kalır fakat daha yüksek sıcaklıklarda katkı atomundan uzaklaşır ve kristalde serbest kalır. Bir katkı atomu kristale bir hol ilave ediyorsa akseptör atomu olarak adlandırılır. Çok sayıda akseptör atomu ile yarıiletken katkılı olduğunda oda sıcaklığında bu atomların çoğu iyonlaşmış olur ve katkı atomu başına bir hol katkıda bulunur. Sonuçta kristal elektron yoğunluğu ile karşılaştırıldığında daha fazla hol yoğunluğuna sahip olur. Böyle bir yarıiletken p-tipi yarıiletkenidir.

p-tipi yarıiletkenlerde akseptör enerji seviyeleri yasak enerji aralığında yer alır ve valans bandına yakındır. Fermi enerji seviyesi ise yasak enerji aralığının orta kısmından ayrılarak valans bandına doğru, katkı yoğunluğuna bağlı olarak kayma yapar.

Akseptör iyonlaşma enerjisi, akseptör tarafından bir elektronun yakalanarak valans bandında bir holün oluşması için gerekli enerjiye eşittir. Akseptör atomu iyonlaştığında yani bir elektron valans bandından holün boşluğunu dolduracak şekilde uyarıldığında, hol valans bandının en üst enerji

seviyesine düşer ve serbest bir taşıyıcı haline gelir. Bu yüzden iyonlaşma olayı enerji diyagramında elektronun yukarıya doğru çıkışı, holün ise aşağıya inişi olarak temsil edilir [43]. Dönör enerji seviyelerine benzer olarak akseptör enerji seviyeleri E_a ,

$$E_a = \left(\frac{1}{\epsilon_r}\right)^2 \left(\frac{m_h^*}{m_h}\right) E_H \quad (2.14)$$

ile verilir.

Silisyuma katkılanan akseptörlerin iyonizasyon enerjileri Al için 57 meV, Ga için 65 meV ve In için 157 meV'tur. Germanyuma katkılanan akseptörlerin iyonizasyon enerjileri Al için 10,2 meV, Ga için 10,8 meV ve In için 11,2 meV'tur.

3. In₂O₃ YARIİLETKEN FİLMLERİN ELDE EDİLMESİ

3.1. Giriş

In₂O₃ yarıiletken filmler birçok yöntemle üretilir. Kimyasal buharlaştırma (chemical vapor deposition) [23], reactive thermal evaporation pulse laser deposition [24], ion beam sputtering [25], RF/DC magnetron sputtering [26], püskürtme yöntemi (spray pyrolysis) [27], metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) [30], electron beam evaporation [29], thermal decomposition of precursors [27], daldırarak kaplama (thermal and UV-assisted sol-gel dip coating) [28], thermal oxidation [29] ve döndürerek kaplama (sol-gel spin coating) [33] bu yöntemlere örnek gösterilebilir. Döndürerek kaplama yöntemi, yukarıda bahsedilen diğer yarıiletken üretme yöntemleri ile karşılaştırıldığında vakum ortamına ihtiyaç duymaması, karmaşık donanımları gerektirmemesi, üretim parametrelerinin çeşitliliği, ucuz ve kolay bir yöntem olması itibarıyla polikristal film üretiminde tercih edilmektedir. Döndürerek kaplama yönteminin ilk uygulamaları ise 50 yıl öncesine dayanmaktadır. Emil ve arkadaşları düz yüzeyli bir tabanın üzerine newtonyen sıvısı aktarır, bu tabanı sabit bir açısal hızla döndürerek asimetrik ince bir film elde etmişlerdir [44].

3.2. Döndürerek Kaplama Yöntemi

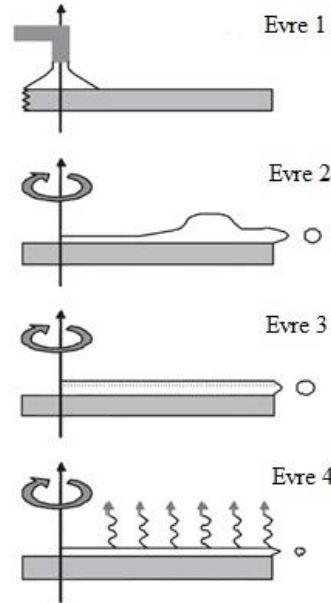
Döndürerek kaplama yöntemi, elde edilecek filmler için hazırlanan çözeltilerin bir taban üzerine aktarıldıktan sonra bu tabanı döndürerek çözeltilerin bu taban üzerine yayılması ile film oluşturmasıdır.

Döndürerek kaplama yönteminde taban olarak cam, ITO, silikon tabanlar kullanılmaktadır. Döndürerek kaplama yöntemi dört evrede açıklanabilir. Şekil 3.1’de filmin oluşabilmesi için gerekli evreler gösterilmiştir.

Evre 1: Bu evre, hazırlanan çözeltilerin üzerinde yarıiletken film oluşturulacak durgun haldeki taban üzerine hazırlanan çözeltilerin aktarılması ve tabanın istenilen hıza ivmelendirilmesidir. Çözeltiyi taban üzerine aktarma farklı yollarla yapılabilir. Bunlar:

- çözeltiliyi taban üzerine boca etmek,
- çözeltiliyi tabanın bütün yüzeyini kaplayacak şekilde aktarmak,
- çözeltinin tabanın tam orta noktasına aktararak dönme hareketi sonucu dışa doğru doğru yayılmasını sağlamak,
- çözeltinin dönme hareketi devam ederken sürekli aktarılması olarak verilebilir.

Aktarılan çözeltinin taban üzerine yayılmasını merkezci kuvvetler sağlar. Böylece çözeltinin taban üzerindeki yüksekliği kritik seviyeye ulaşır. Bu evrede kaplanacak yüzey çözelti ile ıslatılmış veya kaplanmış olur. Hangi aktarma yöntemi kullanılırsa kullanılsın tabanın dönmesi esnasında fazla olan çözelti dışarı atılacaktır. Bir taban üzerine aktarabilecek çözelti miktarı çözeltinin akışkanlığına göre belirlenir. Çözeltinin akışkanlığı yüksek olursa yüzey gerilimleri oluşacağından filmin taban üzerindeki miktarı azalacaktır.



Şekil 3.1. Döndürerek kaplama yöntemi aşamaları.

Evre 2: İkinci evrede taban istenilen dönüş hızına ayarlanır. Bu evre, çözeltinin dönme hareketi ile birlikte hızlı bir şekilde taban üzerine yayılması olarak tanımlanabilir. Çözeltinin taban üzerinde bir yüksekliği olduğundan, taban hızı artarak döndükçe sıvı yüzeyindeki eylemsizlikten dolayı spiral girdaplar

gözlenebilir. Bu olayın sonucunda sıvı yeterince ince olur ve sıvı kalınlığındaki farklılıklar kaybolur. Taban istenilen hıza ulaştığında viskoz kesme kuvvetlerinin dönüş hızını dengelemesiyle çözeltinin taban üzerindeki kalınlığı yeterince ince olur.

Evre 3: Bu evrede taban sabit bir hızla dönmektedir ve sıvı viskoz kuvvetleri çözeltinin incelme davranışını kontrol etmektedir. Çözeltinin inceliği homojendir ve kenar etkileri sebebiyle kenarda kalınlığı azalmaktadır. Uçucu çözücüler içeren çözeltilerde renk değişimleri gözlenebilmektedir. Yüzey gerilimi, viskozite ve dönüş hızına bağlı olarak tabanların kenarlarında boncuk şeklinde kalınlık farkları oluşabilmektedir. Eğer sıvı newtonyen viskozitesi gösteriyorsa ve taban üzerinde homojen bir kalınlığa sahipse kalan evrede de homojen bir kalınlığa sahip olacaktır.

Evre 4: Bu evrede, taban sabit bir dönüş hızında hareket ederken çözücü bileşenlerin buharlaşmasıyla çözelti kalınlığı hemen hemen son haline gelir. Önceki evrelerde sıvının hareketi ile viskozite etkileri tarafından belirlenen kalınlık bu noktada çözücünün buharlaşmasıyla son haline gelmektedir ve kaplamadan ayrılan çözücülerle birlikte son durumda sol'un viskozitesi yükselir. Bu evrede kaplama kalınlığı dönüş hızının karekökü ile ters orantılıdır. Çözeltinin viskozitesi ve yoğunluğu kaplama kalınlığına etki etmektedir [45].

Film oluşumu bu evrelerden sonra tamamlanmış olur. Oluşan filmler 70 °C etüvde bir saat süreyle tutulur. Böylelikle kurutulmuş olur. Filmin daha iyi kristallenmesi için ısı işleme tabi tutulabilir. Üzerinde film oluşturulan taban yüksek sıcaklık fırınlarında tavlama suretiyle kristal yapı oluşturulur.

Döndürerek kaplama yöntemi çeşitli avantajlarından dolayı endüstride sıkça kullanılmaktadır. Döndürerek kaplama yönteminde film kalınlığı dönüş hızı, dönüş zamanı, kaplama sayısı, çözelti hacmi, tavlama sıcaklığını değiştirerek kolayca ayarlanabilir. Bu yöntem düşük maliyetli ve hızlı üretilere olanak sağlamaktadır.

Döndürerek kaplama yönteminin dezavantajları da bulunmaktadır. Taban boyutu büyüdükçe film üretme maliyeti artmaktadır. Geniş tabanlar ince bir film oluşturacak şekilde uygun hızlarda döndürülemez. Daha büyük bir dezavantaj ise film üretimi sırasında kullanılan çözeltilerin etkin bir biçimde

kullanılmaması ve büyük bir çoğunluğunun tabandan dışarı atılmasıdır. Kullanılan çözelti maliyetleri arttığı durumlar diğer bir dezavantajdır.

Döndürerek kaplama düz yüzeyle tabanların veya cisimlerin kaplandığı birçok uygulamada kullanılır. Güneş pilleri, dedektörler, sensörler DVD ve CD ROM üretimi, sabit diskler, mikro devre üretimi, düz panel göstergeler, yansıtmayan kaplamalar ve iletken oksit film üretiminde bu yöntem ile kalınlığı 200 nm ila 1000 nm arası değerler alan filmler elde etmek mümkündür [45].

3.3. Döndürerek Kaplama Yöntemi ile In_2O_3 Filmlerin Elde Edilmesi

Döndürerek kaplama yönteminde film üretimi için elektronik kontrol ünitesi bulunan Şekil 3.2'deki cihaz kullanılmaktadır. Elektronik kontrol ünitesi tabanın dönüş hızı, dönüş hızına ulaşması için geçmesi gereken süreyi ve dönüş hızına ulaşması için kullanılan ivmeyi kontrol etmektedir.



Şekil 3.2. Döndürerek kaplama cihazı (spin coater) görüntüsü.

Bir motor yardımıyla dönmesi sağlanan platform üzerine konulan tabanın film üretimi sırasında yüksek devirli dönme etkisi ile savrulmasını önlemek için bir vakum pompası kullanılarak tabanı platform üzerine sabitlenir.

In_2O_3 filmleri elde etmek için 15mmx15mmx1mm boyutlarına sahip Objektträger marka mikroskop cam tabanlar kullanılmıştır. Cam tabanlar çeşitli temizlik aşamalarından geçirilerek üzerlerinde film elde etmek üzere hazır hale getirilmiştir.

3.3.1. Camların Temizlenmesi

Cam tabanlar dört farklı aşamada temizlenmiştir. Kurutma işlemlerinde basınçlı hava kullanılmıştır.

3.3.1.1. deterjan ile temizleme

Cam tabanlar deterjanlı saf su dolu beherde kaynatılmıştır. Daha sonra saf su ile durularak basınçlı hava ile kurutulmuştur. Cam tabanlar bir sonraki temizlik aşamasına hazır hale gelmiştir.

3.3.1.2. çözücü ile temizleme

Çözücü ile temizleme iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada, cam tabanlar oda sıcaklığındaki aseton dolu cam şişeye konulmuş ve 3 dakika sallanılmıştır. Asetondan alınan cam tabanlar saf su ile durularak kurutulmuştur. İkinci aşamada, cam tabanlar oda sıcaklığında metanol dolu cam şişeye konulmuş ve 3 dakika sallanılmıştır. Metanolden alınan cam tabanlar sonra saf su ile durularak basınçlı hava ile kurutulmuştur.

3.3.1.3. hidroklorik asit ile temizleme

Cam tabanlar %30'luk HCl çözeltisi içine konulmuş ve bir dakika bekletilmiştir. HCl çözeltisinden çıkarılan cam tabanlar saf su ile durulanmış ve kurutulmuştur.

3.3.1.4. nitrik asit ile temizleme

Cam tabanlar %30'luk HNO₃ çözeltisi içine konulmuş ve bir dakika bekletilmiştir. HNO₃ çözeltisinden çıkarılan cam tabanlar önce saf su ile durulanmış ve kurutulmuştur.

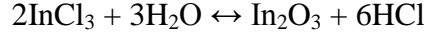
Temizlik aşamalarından sonra cam tabanlar 80 °C'ye ayarlanan etüvde bir saat süre ile kurutulmuştur.

3.3.2. Çözeltinin Hazırlanması ve In₂O₃ Filmlerin Oluşumu

In₂O₃ filmleri oluşturmak için InCl₃ tuzu kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltinin molaritesi 0,1 M'dir. İlk olarak 47,5 ml etanol (CH₃OH) içerisine 1,10 g %98 saflıkta InCl₃ tuzu konulmuştur. Tartım işlemleri için 0,1 mg hassasiyetli Shimadzu AY220 model elektronik tartım cihazı kullanılmıştır. Manyetik karıştırıcı kullanılarak InCl₃ tuzunun etanol içerisinde çözülmesi sağlanmıştır. Çözünme gözlendikten sonra asitliği arttırmak için 2,5 ml %60'luk HCl eklenmiştir. Manyetik karıştırıcı kullanılarak çözelti bir saat süreyle 60 °C'de reflux işlemine tabi tutulmuştur. Çözeltinin bu durumda berrak bir hal aldığı görülmüştür. Hazırlanan çözelti sol (solution) olarak adlandırılır. Sol durumunda olan çözeltinin jel (gelation) haline gelebilmesi için 3 gün süreyle ağzı açık şekilde oda sıcaklığında tutulmuştur. Bu süre sonunda çözelti jel haline gelmiştir.

In₂O₃ Filmlerin Oluşumu

In₂O₃ filmlerin oluşmasında indiyum kaynağı olarak InCl₃ kullanılmıştır. Oksijen kaynağı olarak ise etanolün içindeki oksijen veya havadaki sudur [27]. Beklenen reaksiyon,



olarak verilir.

3.3.3. In₂O₃ Filmlerin Elde Edilmesi

In₂O₃ filmi oluşturmak için hazırlanan çözelti mikropipet yardımıyla cam taban üzerine aktarılmıştır. Belirlenen hacimde pipete alınan indiyum oksit çözeltisi, vakum pompası yardımı ile platform üzerine sabitlenen cam tabanın merkezine aktarılmıştır. Döndürerek kaplama cihazı kontrol ünitesi kullanılarak, istenilen dönüş hızı, dönüş süresi ve dönüş hızına ulaşma zamanı değerleri girilmiş ve kaplama işlemi başlatılmıştır. Oluşturulan film, kristal oluşumunun sağlanabilmesi için bir saat istenilen sıcaklığa çıkış, bir saat istenilen sıcaklıkta kalış şeklinde hava ortamında tavlama işlemi yapılmıştır. Kaplama işlemi sonunda cam taban alınarak fırında kurutulmuştur. Kurutma süresi bir saat olarak belirlenmiştir. İstenilen kurutma süresi sonunda numuneler fırında kendi halinde soğumaya bırakılmıştır.

Tavlama işlemlerinde Naberterm marka fırın kullanılmıştır. As-grown olarak üretilen filmlere tavlama işlemi yapılmamış, oda sıcaklığında kurutulmuştur.

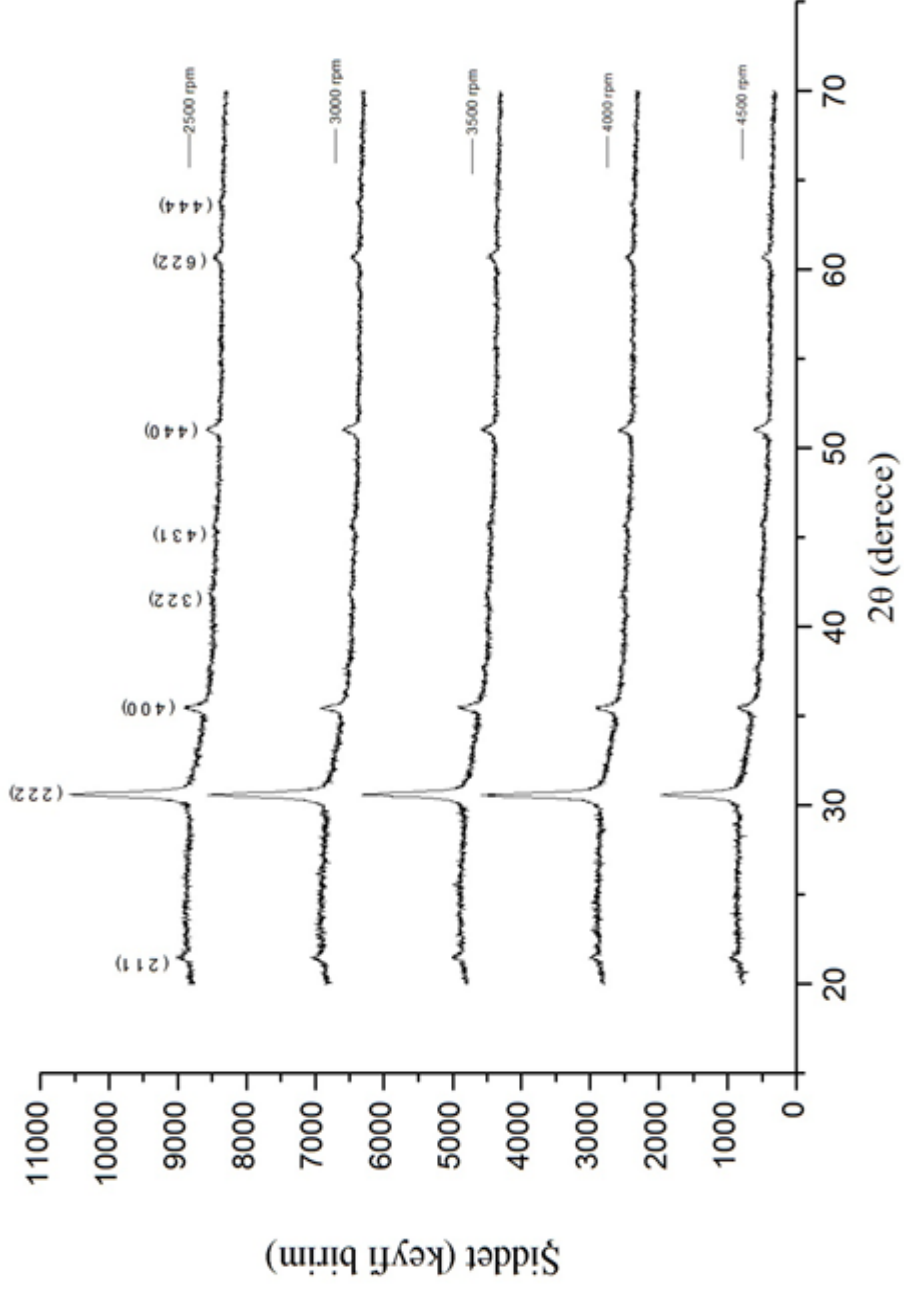
Cam tabanlar dönüş hızı 2500, 3000, 3500, 4000, 4500 rpm, dönüş süreleri 20, 30, 40 s seçilmiştir. Cam tabanların istenilen dönüş hızına ulaşma zamanı 5 s olarak belirlenmiştir. Cam taban üzerine aktarılan çözelti hacmi 5, 10, 15, 20 ve 25 µl olarak uygulanmıştır. Kaplama sayısı 4, 5, 6 ve 8 olarak belirlenmiştir. Tavlama işlemi 375, 425, 475 °C sıcaklık değerlerinde yapılmıştır. As-grown olarak hazırlanan filmler oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Deney 1: Dönüş hızının belirlenmesi

En iyi kristallenmenin oluşacağı dönüş hızını belirlemek için 2500, 3000, 3500, 4000 ve 4500 rpm'lik dönüş hızları seçilmiştir. 10 µl hacminde çözelti taban üzerine aktarılmıştır. Seçilen dönüş hızında cam tabanların her biri 20 s süre ile döndürülmüştür. Elde edilen film, 425 °C'de çıkacak ve bir saat 425 °C'de kalacak şekilde ayarlanan fırında tavlansmıştır. Bu işlemler 5 kez tekrar edilerek 5 kaplama sayısına ulaşılmıştır. In₂O₃ filmlerin elde edilmiş özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. Elde edilen filmlerin XRD kırınım desenleri Şekil 3.2'de verilmiştir. Üretilen In₂O₃ filmlerin XRD kırınım desenlerinde farklı açı değerlerinde birden fazla pik olduğu gözlenmektedir. Numunelerim polikristal yapıya sahip ve bcc yapısında kristallendiği gözlenmiştir (JPDSC-006-0416). Kırınım desenlerinde In₂O₃'ün karakteristik pikleri olan (2 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (3 2 2), (4 3 1), (4 4 0), (6 2 2) ve (4 4 4) pikleri gözlenmektedir. Dönüş hızı değiştirilerek üretilen In₂O₃ filmlerde kırınım desenleri birlikte incelendiğinde 2500 rpm'de tercihli yönelmenin olduğu (2 2 2) pikinde en yüksek şiddetin elde edildiği gözlenmiştir. En iyi kristallenmenin 2500 rpm dönüş hızında elde edilen filmde olduğu gözlenmektedir. In₂O₃ filmi elde etmek için cam taban dönüş hızı 2500 rpm olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.1. Deney 1'de elde edilen In₂O₃ filmlerin özellikleri

Numune No	Dönüş hızı (rpm)	Çözelti Hacmi (µl)	Kaplama Sayısı	Kaplama süresi (s)	Tavlama Sıcaklığı (°C)
1	2500	10	5	20	425
2	3000				
3	3500				
4	4000				
5	4500				



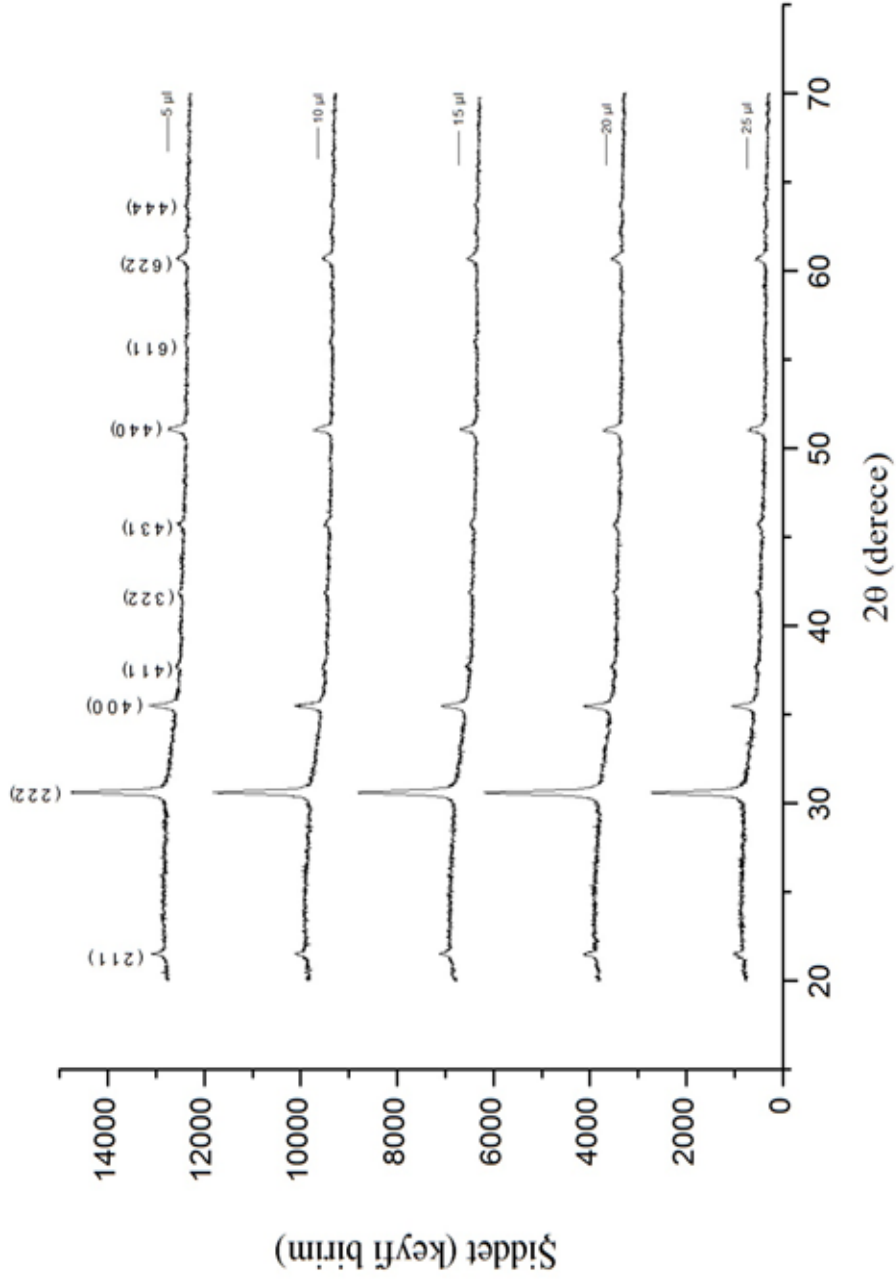
Şekil 3.3 Deney 1 için XRD desenleri.

Deney 2: Çözelti hacminin belirlenmesi

En iyi kristallenmenin oluşacağı çözelti hacmini belirlemek için 5, 10, 15, 20 ve 25 μl 'lik çözelti hacimleri seçilmiştir. Seçilen hacimde çözelti cam taban üzerine aktarılmış, 2500 rpm dönüş hızında 20 s döndürülmüştür. Elde edilen film 425 °C 'deki fırında, hava ortamında tavlansmıştır. Bu işlemler 5 kez tekrarlanarak 5 kaplama sayısına ulaşılmıştır. Deney koşulları Çizelge 3.2'te verilmiştir. Elde edilen In_2O_3 filmlerin XRD kırınım desenlerinde farklı açı değerlerinde birden fazla pik olduğu gözlenmektedir. Numunelerim polikristal yapıya sahip ve bcc yapısında kristallendiği gözlenmiştir (JPDSC-006-0416). Kırınım desenlerinde In_2O_3 'ün karakteristik pikleri olan (2 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (3 2 2), (4 3 1), (4 4 0), (6 2 2) ve (4 4 4) pikleri gözlenmektedir. Çözelti hacmi değiştirilerek üretilen In_2O_3 filmlerde kırınım desenleri birlikte incelendiğinde 20 μl 'de tercihli yönelmenin olduğu (2 2 2) pikinde en yüksek şiddetin elde edildiği gözlenmiştir. Bu sonuç kristallenmenin 20 μl çözelti hacmi kullanılarak elde edilen filmlerde daha iyi olduğunu göstermiştir. In_2O_3 elde etmek için cam taban üzerine aktarılacak çözelti hacmi 20 μl olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.2. Deney 2'de elde edilen In_2O_3 filmlerin özellikleri

Numune no	Dönüş Hızı (rpm)	Çözelti hacmi (μl)	Kaplama sayısı	Kaplama süresi (s)	Tavlama sıcaklığı (°C)
6	2500	5	5	20	425
7		10			
8		15			
9		20			
10		25			



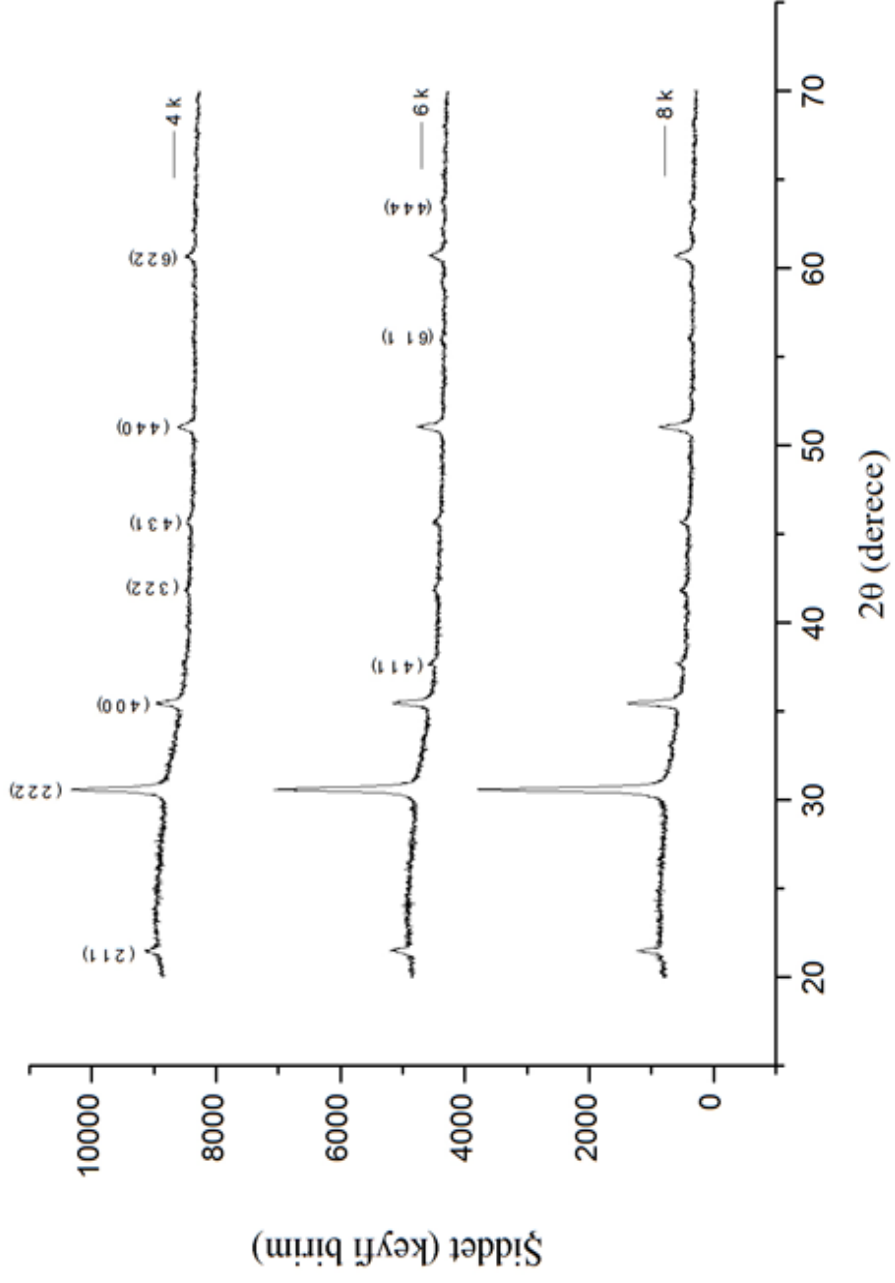
Şekil 3.4 Deney 2 için XRD desenleri

Deney 3: Kaplama Sayısının Belirlenmesi

En iyi kristallenmenin oluşacağı kaplama sayısını belirlemek için 4,6 ve 8 kaplama sayıları seçilmiştir. Cam taban üzerine 20 µl çözelti aktarılmış, 2500 rpm dönüş hızında 20 s süre ile döndürülmüştür. 425 °C fırında, hava ortamında tavlama yapılmıştır. Bu işlemler seçilen kaplama sayısına ulaşıncaya dek tekrarlanmıştır. Deney koşulları Çizelge 3.3'te verilmiştir. Elde edilen In₂O₃ filmlerin XRD kırınım desenlerinde farklı açı değerlerinde birden fazla pik olduğu gözlenmektedir. Numunelerim polikristal yapıya sahip ve bcc yapısında kristallendiği gözlenmiştir (JPDSC-006-0416). Kırınım desenlerinde In₂O₃'ün karakteristik pikleri olan (2 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (3 2 2), (4 3 1), (4 4 0), (6 2 2) ve (4 4 4) pikleri gözlenmektedir. Ayrıca, bu piklere ek olarak 6 ve 8 kaplama sayılarında elde edilen filmlerde bcc In₂O₃ kristal yapıya ait (4 1 1) ve (6 1 1) pikleri belirlenmiştir. Kaplama sayısı artırılarak üretilen In₂O₃ filmlerde kırınım desenleri birlikte incelendiğinde, 8 kaplama sayısında tercihli yönelmenin olduğu (2 2 2) pikinde en yüksek şiddetin elde edildiği gözlenmiş ve kaplama sayısının artışı ile beraber kristallenmenin iyileştiği ve pik şiddetlerinde artış olduğu belirlenmiştir. In₂O₃ filmi elde etmek için kaplama sayısı 8 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.3. Deney 3'te elde edilen In₂O₃ filmlerin özellikleri

Numune No	Dönüş süresi (rpm)	Çözelti Hacmi (µl)	Kaplama Sayısı	Kaplama süresi (s)	Tavlama Sıcaklığı (°C)
11	2500	20	4	20	425
12			6		
13			8		



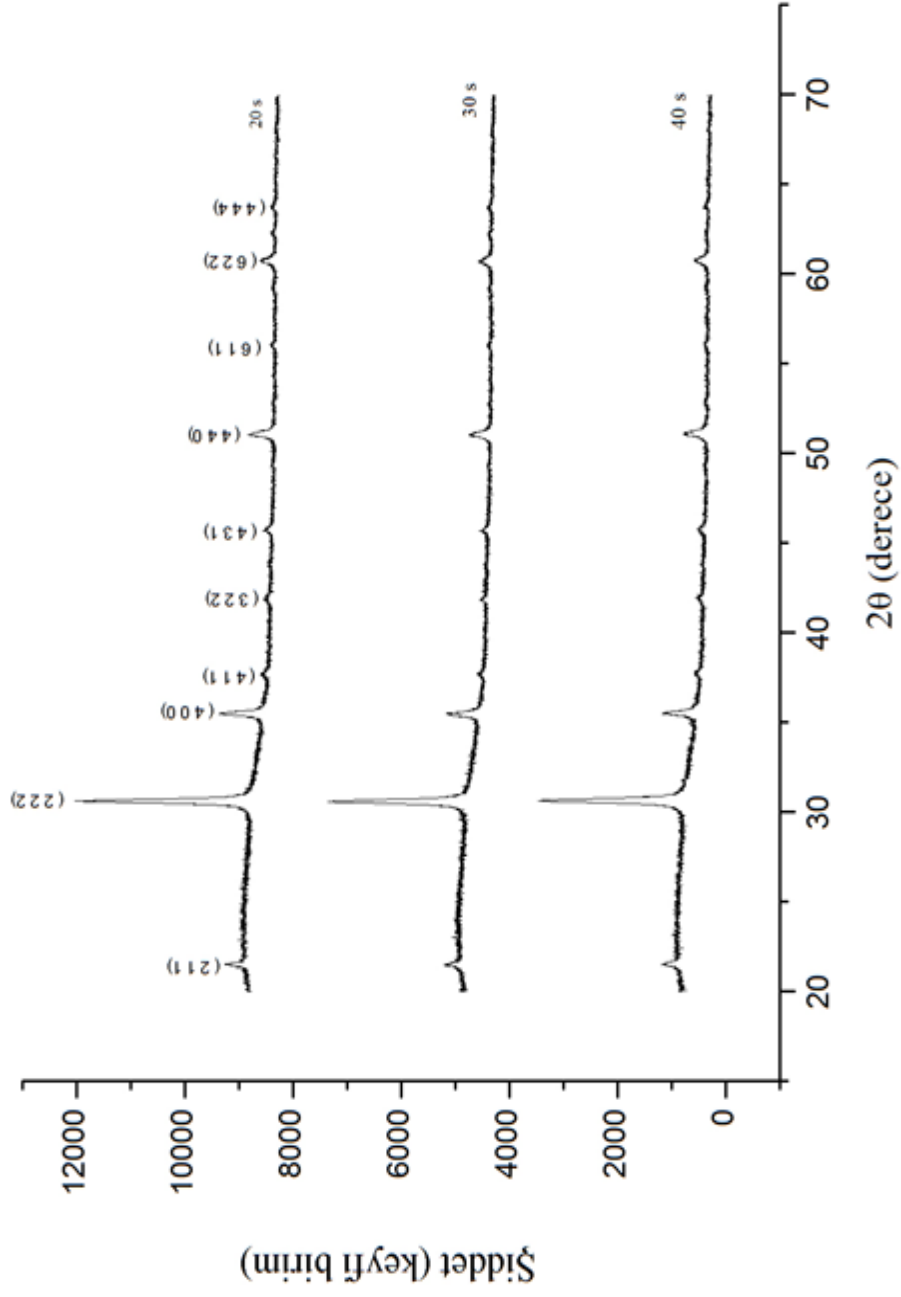
Şekil 3.5 Deneysel 3 için XRD desenleri.

Deney 4: Kaplama Süresinin Belirlenmesi

En iyi kristallenmenin oluşacağı kaplama süresinin belirlemek için 20, 30 ve 40 s'lik kaplama süreleri seçilmiştir. 20 µl hacminde çözelti taban üzerine aktarılmıştır 2500 rpm dönüş hızında seçilen sürelerde döndürülmüştür. 425 °C frında hava ortamında tavlama yapılmıştır. Bu işlemler 8 kez tekrarlanarak 8 kaplama sayısına ulaşılmıştır. Deney koşulları Çizelge 3.4'te verilmiştir. Elde edilen In₂O₃ filmlerin XRD kırınım desenlerinde farklı açılarda değerlerinde birden fazla pik olduğu gözlenmektedir. Numunelerim polikristal yapıya sahip ve bcc yapısında kristallendiği gözlenmiştir (JPDSC-006-0416). Kırınım desenlerinde In₂O₃'ün karakteristik pikleri olan (2 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 1 1), (3 2 2), (4 3 1), (4 4 0), (6 1 1), (6 2 2) ve (4 4 4) pikleri gözlenmektedir. Kaplama sayısı artırılarak üretilen In₂O₃ filmlerde kırınım desenleri birlikte incelendiğinde, 20 s dönüş süresi kullanılarak elde edilen filmde tercihli yönelmenin olduğu (2 2 2) pikinde en yüksek şiddetin elde edildiği gözlenmiş ve dönüş süresinin uzamasının pik şiddetlerinde azalmaya sebep olduğu belirlenmiştir. In₂O₃ filmi elde etmek için dönüş süresi 20 s olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.4. Deney 4'te elde edilen In₂O₃ filmlerin özellikleri

Numune No	Dönüş süresi (rpm)	Çözelti Hacmi (µl)	Kaplama Sayısı	Kaplama süresi (s)	Tavlama Sıcaklığı (°C)
14	2500	20	8	20	425
15				30	
16				40	



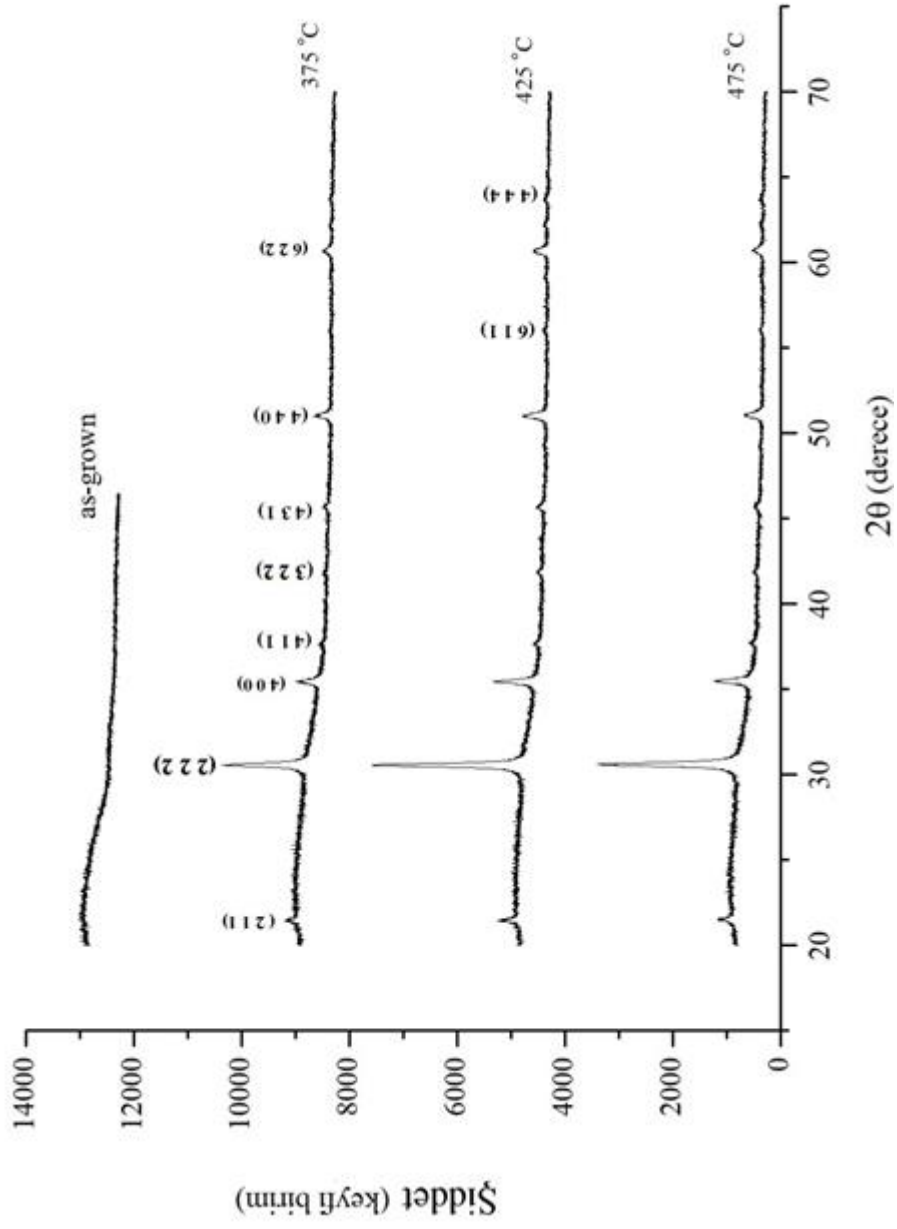
Şekil 3.6 Deney 4 için XRD desenleri.

Deney 5: Tavlama Sıcaklığının Belirlenmesi

En iyi kristallenmenin oluşacağı tavlama sıcaklığını belirlemek için 375 °C, 425 °C ve 475 °C 'lik tavlama sıcaklıklar seçilmiştir. 20 µl hacminde çözelti cam taban üzerine aktarılmıştır. Cam tabanlar 2500 rpm dönüş hızında 20 s döndürülmüştür. Seçilen sıcaklıklardaki fırında, hava ortamında tavlansmıştır. Bu işlemler 8 kez tekrarlanarak 8 kaplama sayısına ulaşılmıştır. Deney koşulları Çizelge 3.5'te verilmiştir. Tavlansmadan oda sıcaklığında kurutularak elde edilen numunenin XRD kırınım desenleri incelendiğinde beklenen karakteristik piklerin oluşmadığı gözlenmiştir. Tavlansmayan numune amorf yapıdadır. Tavlansarak elde edilen In₂O₃ filmlerin XRD kırınım desenlerinde farklı açı değerlerinde birden fazla pik olduğu gözlenmektedir. Numunelerim polikristal yapıya sahip ve bcc yapısında kristallendiği gözlenmiştir (JPDSC-006-0416). Kırınım desenlerinde In₂O₃'ün karakteristik pikleri olan (2 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 1 1), (3 2 2), (4 3 1), (4 4 0), (6 1 1), (6 2 2) ve (4 4 4) pikleri gözlenmektedir. Tavlama sıcaklığı değiştirilerek üretilen In₂O₃ filmlerde kırınım desenleri birlikte incelendiğinde 475 °C tavlama sıcaklığı ile tavlansan filmde tercihli yönelmenin olduğu (2 2 2) pikinde en yüksek şiddetin elde edildiği gözlenmiş ve tavlama sıcaklığı özel bir değerde en iyi sonucu verdiği görülmüştür. In₂O₃ filmi elde etmek için tavlama sıcaklığı 475 °C olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.5. Deney 5'te elde edilen In₂O₃ filmlerin özellikleri

Numune No	Dönüş hızı (rpm)	Çözelti Hacmi (µl)	Kaplama süresi (s)	Kaplama Sayısı	Tavlama Sıcaklığı (°C)
17	2500	20	20	8	-
18					375
19					425
20					475

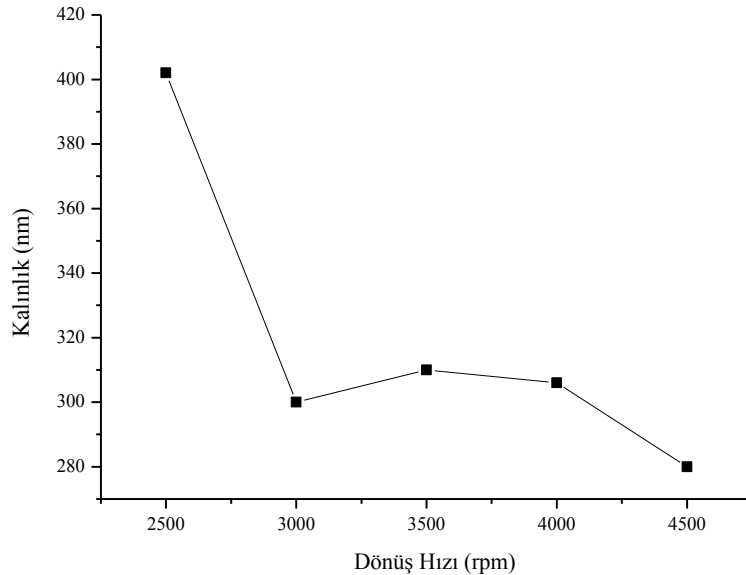


Şekil 3.7 Deneysel 5 için XRD desenleri.

3.4. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları

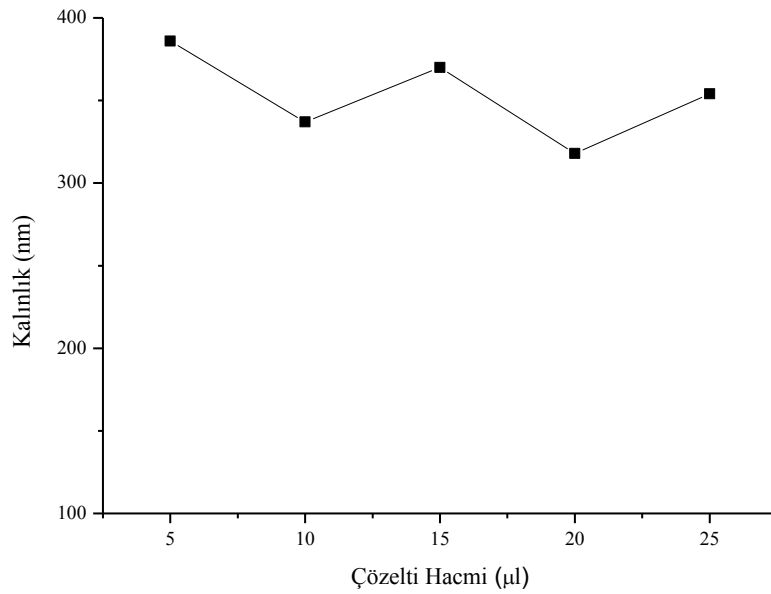
Cam tabanlar üzerine büyütülen filmlerin kalınlıkları elipsometre metodu ile tespit edilmiştir. Ölçümlerde Discrete Wavelength Ellipsometer PhE-101 cihazı kullanılmıştır. Ölçümler 20-70 derece aralığında ve 635nm dalga boylu ışın kullanılarak yapılmıştır. Bu ölçümler Cauchy metodu ile analiz edilmiş ve her bir film kalınlığı belirlenmiştir. Kırılma indisi (refractive index) 1,81 olarak alınmıştır [47]. Elde edilen In_2O_3 yarıiletken filmlerin farklı parametrelere göre kalınlıkları Şekil 3.7-3.11’de verilmiştir.

Şekil 3.8’de Deney 1’de üretilen In_2O_3 filmler için belirlenen kalınlıklar verilmiştir. Bu deneyde farklı dönüş hızları seçilmiş 2500, 3000, 3500, 4000 ve 4500 rpm olmak üzere beş farklı dönüş hızı seçilmiş, 10 μl hacminde çözelti, 20 s kaplama süresi, 5 kaplama sayısı, 425 °C tavlama sıcaklığı parametreleri kullanılarak In_2O_3 filmleri elde edilmiştir (Çizelge 3.1). Film kalınlığı en fazla 2500 rpm dönüş hızında elde edilmiştir. 3000-4000 rpm aralığında film kalınlığının hemen hemen sabit kaldığı Şekil 3.8’de görülmektedir. 4500 rpm’de film kalınlığının azaldığı görülmektedir.



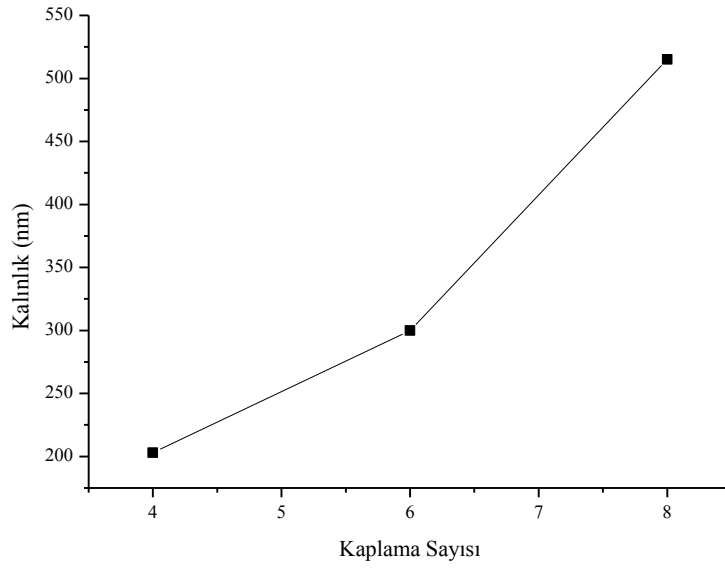
Şekil 3.8. Deney 1 için ölçülen kalınlıklar

Şekil 3.9’da Deney 2’de üretilen In_2O_3 filmler için belirlenen kalınlıklar verilmiştir. Bu deneyde 5, 10, 15, 20 ve 25 μl olmak üzere beş farklı çözelti hacmi seçilmiş, 2500 rpm dönüş hızı, 20 s dönüş süresi, 5 kaplama sayısı, 425 °C tavlama sıcaklığı parametreleri kullanılarak In_2O_3 filmleri elde edilmiştir (Çizelge 3.2). Film kalınlığı en fazla 5 μ dönüş hızında elde edilmiştir. 5, 15 ve 25 μl aralığında film kalınlığının hemen hemen sabit kaldığı Şekil 3.9’da görülmektedir. 4500 rpm’de film kalınlığının azaldığı görülmektedir.



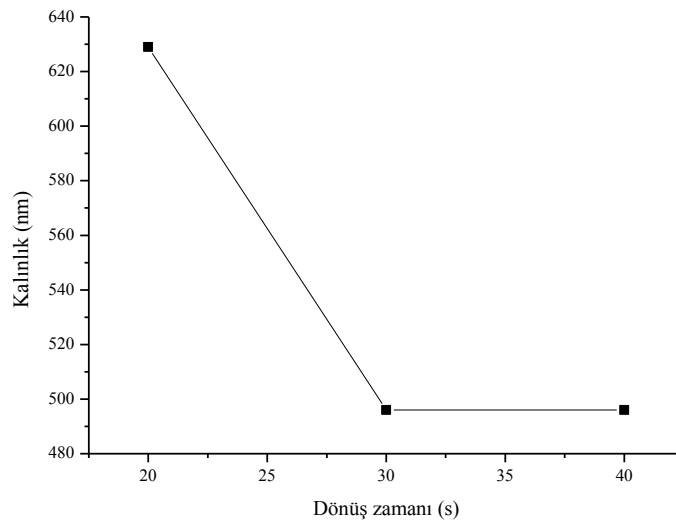
Şekil 3.9. Deney 2 için ölçülen kalınlıklar

Şekil 3.10’da Deney 3’te üretilen In_2O_3 filmler için belirlenen kalınlıklar verilmiştir. Bu deney 4, 6 ve 8 olmak üzere üç farklı kaplama sayısında, 2500 rpm dönüş hızında, 20 s dönüş süresinde, 20 μl çözelti hacminde, 425 °C tavlama sıcaklığında yapılmıştır (Çizelge 3.3). Elde edilen In_2O_3 filmlerinin kalınlığı kaplama sayısına göre artmaktadır. Kaplama başına film kalınlığı yaklaşık olarak 50 nm olarak belirlenmiştir.



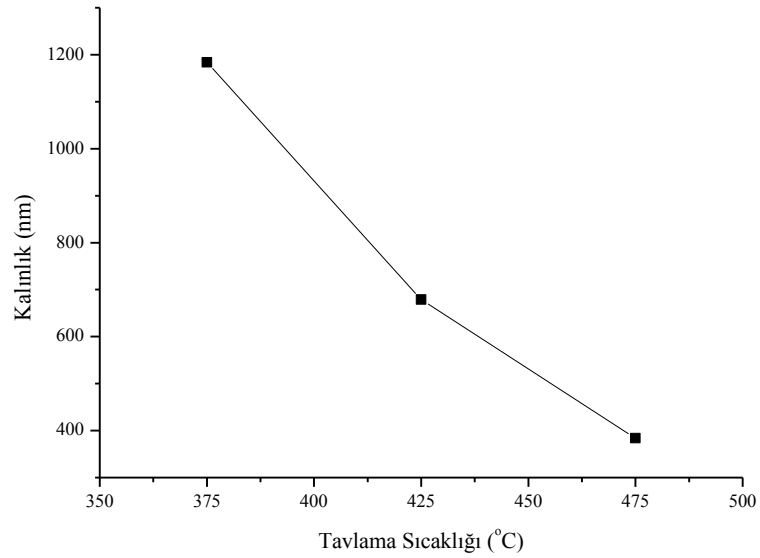
Şekil 3.10. Deney 3 için ölçülen kalınlıklar

Şekil 3.11’de Deney 4’te üretilen In_2O_3 film kalınlıklarının cam taban dönüş zamanına göre değişimi verilmiştir. Bu deneyde In_2O_3 20, 30 ve 40 s olmak üzere filmler 3 farklı dönüş zamanı seçilmiş, 2500 rpm dönüş hızı, 20 μl çözelti hacmi ve 425 °C tavlama sıcaklığında In_2O_3 filmler elde edilmiştir (Çizelge 3.4). Elde edilen In_2O_3 film kalınlıkları dönüş zamanına göre 20 s’de en kalın film elde edilmiştir. Dönüş zamanı 30 ve 40 s’ler için film kalınlığının değişmediği görülmektedir.



Şekil 3.11. Deney 4 için ölçülen kalınlıklar

Şekil 3.12’de Deney 5’te üretilen In_2O_3 filmlerinin kalınlıklarının tavlama sıcaklığına göre değişimleri verilmiştir. Bu deneyde In_2O_3 filmi 375, 425 ve 475 °C olmak üzere üç farklı tavlama sıcaklığında elde edilmiştir. Film oluşumunda tavlama sıcaklığının etkisini araştırmak için gerçekleştirilen bu deneyde döndürerek kaplama metodunun Diğer parametreler olan dönüş hızı için 2500 rpm, çözelti hacmi için 20 μl , kaplama süresi için 20 s, kaplama sayısı için 8 olarak alınmıştır (Çizelge 3.5). Elde edilen In_2O_3 filmler tavlama sıcaklığı arttıkça film kalınlığının azaldığı görülmüştür [48].



Şekil 3.12. Deney 5 için ölçülen kalınlıklar

4. In₂O₃ FİMLERİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ

4.1. Giriş

Kristal, atomların üç boyutlu uzayda periyodik dizilimleriyle oluşturdukları katılar olarak tanımlanabilir. Katı bir maddenin karakteristik örgü yapısının özelliğinde olan en küçük atom topluluğuna birim hücre denir. Böylece kristal yapı birim hücrenin tekrarlanması ile meydana gelir [49,50].

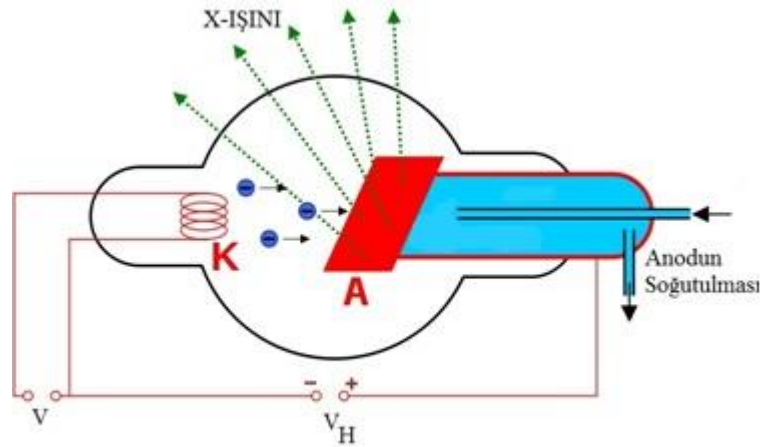
Katı materyallerin hepsi kristal yapıda değildir. Bu durumda katılar yapılarına göre kristal veya amorf olmak üzere iki grupta toplanır. Amorf yapı materyaldeki atomların rastgele dizilmeleriyle oluşturdukları yapıdır [49].

Bir kristalin yapısını inceleyebilmek için dalga boyları görünür ışığa göre çok daha küçük olan ve atomlar arası mesafe ile kıyaslanabilir olan elektromanyetik dalgalara ihtiyaç vardır [34,51]. X-ışınları yüksek enerjili, dalga boyları atomlar arası mertebede, 0,1-100 Å aralığında olan elektromanyetik dalgalardır [52].

X-ışınları 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiş ve o tarihte sahip olduğu özellikler bilinmediği için bu elektromanyetik dalgalar “X-ışınları” olarak isimlendirilmiştir [49]. 1912 yılında Alman fizikçisi Von Laue bu hipotezi doğrulamak için bir bakır sülfat kristali dar bir x-ışını demetinin yolu üzerine koydu ve difraksiyona uğraya demetinin yolu üzerine koydu ve difraksiyona uğrayan demeti kaydetmek için bir fotoğraf filmi yerleştirdi. Bu deney şüphe bırakmayacak şekilde x-ışınlarının kristaller tarafından kırınıma uğratıldığını ve fotoğraf plağı üzerinde lekeler teşkil ettiğini gösterdi. Bu deneyle aynı zamanda x-ışınlarının dalga tabiatında olduğu ve atomların kristaller içinde periyodik olarak yerleşmiş bulunduğunu ispatladı. Bu deneyin raporlarını analiz eden İngiliz fizikçisi W.H Bragg kırınım için gerekli olan şartları bir bakıma Laue'den daha basit bir matematik formda ifade etti. Bragg, örgü noktalarından saçılan ışınların yapıcı girişim oluşturabilme koşulunun basit ve net bir ifadesi olan Bragg yasasını bulmuştur. X-ışınlarının kristallerden kırınımının keşfedilmesiyle birlikte hem X-ışınlarının dalga yapısında olduğu gösterilmiş hem de katıların yapısını incelemek için X-ışını kırınım tekniği olarak

bilinen yeni bir teknik elde edilmiştir. Kırınım tekniğinin üstünlüğü; büyüklüğü 10^{-8} cm mertebesinde olan içyapının detaylarını dolaylı olarak ortaya çıkarabilmesidir [49].

X-ışınlarını elde etmek için X-ışını tüpleri kullanılmaktadır. Şekil 3.1’de görüldüğü gibi ısıtılan bir tungsten filamandan yayınlanan elektronlar, metal hedef ile katot arasında yüksek hızlandırma gerilimi uygulanarak oluşan elektrik alan içinde hızlandırılırlar. Hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan bu elektron demetinin bir anoda çarparak aniden yavaşlamaları sonucunda sürekli X-ışınları elde edilir [49]. Ancak hızlandırma gerilimi hedef metal için karakteristik olan bir gerilim değerinin üzerine çıktığında oldukça yüksek hızlara sahip olan elektronlar hedef metalin elektron kabuklarına girerler [53]. Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu söktüğünde, 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.



Şekil 4.1. X-ışını elde etmede kullanılan X-ışını tüpü.

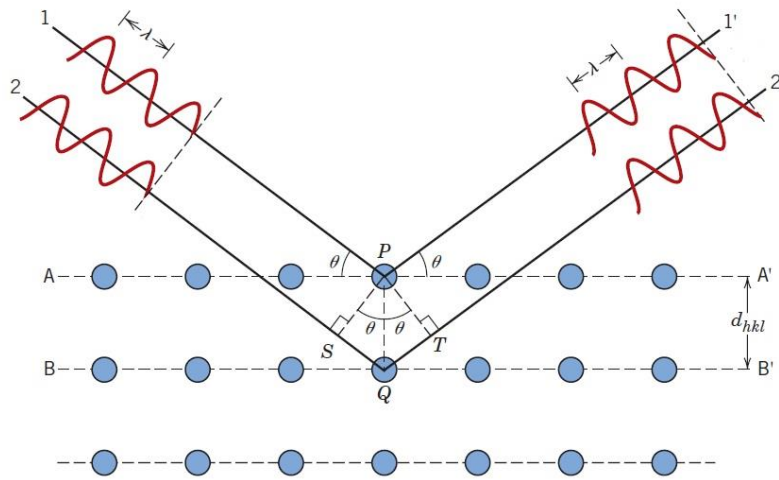
4.2. Kırınım

X-ışını kırınımı, basit bir ifadeyle bir kristal düzlemine gönderilen X-ışınlarının kristalin atom düzlemlerine çarparak yansması olayıdır. Ancak buradaki yansıma ışığın bir ayna düzleminden yansması olayından çok farklıdır.

Kırınım olayında, gelen X-ışınları kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine ulaşır, yani kırınım yüzeysel bir olay değildir. Bir kristal üzerine gelen X-ışını demeti kristal düzlemlerine herhangi bir açıyla çarparsa, kırınım gerçekleşmez. Çünkü kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınları arasında faz farkı oluşursa, bu ışınlar birbirlerini yok ederler. Bunun sonucu olarak da herhangi bir kırınım piki gözlenmez. Bu yüzden kırınım olabilmesi için yapıcı girişim şartının sağlanması gerekir.

Kristal yapıların analizinde x-ışınlarının kırınımından yararlanılmaktadır. X-ışınları, uygun şartlarda kristal içerisinde kırınıma uğrarlar. Kırınıma uğrayan ışınların doğrultusu; kristalin birim hücrelerinin şekli ve boyutları hakkında, bu ışınların şiddeti ise; birim hücredeki atomların konumları hakkında bilgi vermektedir. Kristal yapılarının analizi için kullanılan X-ışınlarının dalgaboyu 0,5 Å ile 2,5 Å arasındadır [49].

X-ışını kırınımı özel saçılma açılarında güçlü saçılma şiddetleri gösterdiği için yıllardır toz ve polikristal yapı tayininde kullanılmaktadır. X-ışınları dalga boyları atomlararası mesafe mertebesinde olan yüksek enerjili elektromanyetik ışınlardır. Bir x-ışını demeti katı bir malzemeye etkileştiğinde bu demetin bir kısmı ışın yolunda olan bütün atom veya iyonların elektronlarından tüm yönlerinde saçılacaktır. Şekil 4.2’de x-ışınlarının atomları periyodik bir şekilde dizilimlerinden kırınımı için gerekli koşulları verilmiştir.



Şekil 4.2..X-ışınlarının kristal tarafından kırınımı [52].

Şekildeki aynı h,k,l miller indislerine sahip aralarındaki uzaklık d_{hkl} olan $A-A'$ ve $B-B'$ iki paralel atom düzlemini düşünelim. Dalgaboyu λ olan paralel, tek renkli eşevreli bir x-ışını θ açısı yapacak şekilde bu düzleme uygulansın. 1 ve 2 olarak işaretlenen bu iki ışın P ve Q atomlarından saçılsın. Saçılan ışınlar yapıcı girişim yaparak düzlemlerle yine θ açısı yapacak şekilde saçılır. Eğer ışınların izlediği yol farkı $1-P-1'$ ve $2-Q-2'$ dalgaboyunun n katlarına eşitse kırınım,

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (4.1)$$

veya

$$\begin{aligned} n\lambda &= d_{hkl}\sin\theta + d_{hkl}\sin\theta \\ n\lambda &= 2d_{hkl}\sin\theta \end{aligned} \quad (4.2)$$

Denklem (4.2)'i Bragg yasası olarak da bilinir. Burada n yansımanın mertebesidir ($n=1, 2, 3, \dots$). Bu basit ifade x-ışınlarının dalgaboyu ile atomlar arası mesafenin kırınım açısına bağlılığını ifade eder. Bragg yasasının sağlanmadığı durumlarda girişim yapıcı olmayan düşük şiddetli kırınımlar olarak ifade edilir. Komşu ve paralel atomlar arasındaki uzaklığın genliği d_{hkl} miller indislerinin (h, k, l)'nin birer fonksiyonudur. Örgü sabitlerinde olduğu gibi,

Örneğin kübik simetride olan bir kristal yapı,

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (4.3)$$

a burada örgü parametresidir [52].

Filmlerin XRD kırınım desenleri kullanılarak, kristalleşme seviyesi, tek kristal ya da polikristal durum, kristalografik yönelim, örgü parametreleri ve tane boyutu gibi yapısal özellikler belirlenebilir.

XRD desenlerinden filmlerin kristalleşmelerinin iyi ya da kötü olduğunun anlaşılabilmesi için piklerin şiddetlerine ve genişliklerine bakılır. Eğer piklerin genişliği dar ve şiddetleri büyük yani pikler keskin ise filmlerin kristalleşmelerinin iyi olduğu, piklerin genişliği büyük ve şiddetleri küçük ise yani pikler yayvan ise filmlerin kristalleşmesinin kötü olduğu anlaşılır [49].

Tane, içerisinde atom dizilmelerinin özdeş olduğu malzemenin bir kısmıdır. Buna karşın atom diziliş yönelimi veya kristal yapı, her bitişik tane için farklıdır. Tanelerin büyüklüklerinin ve yönelimlerinin; malzemenin elektriksel, optiksel ve yapısal özellikleri üzerinde önemli etkileri vardır. Tane büyüklüğünün küçülmesi tane sayısının ve tane sınırlarının artmasına sebep olur. X-ışını kırınım deseninden yararlanarak tane boyutlarının belirlenmesinde aşağıda verilen Debye-Scherrer formülü kullanılır [54]. Elde edilen filmlerin tane boyutu hesabı (grain size) için Debye-Scherrer formülü,

$$D = 0,9\lambda/B\cos\theta_B \quad (4.4)$$

Burada, D kristalin tanecik boyutunu, $0,9$ Scherrer sabitini, λ gönderilen ışının dalgaboyunu, B yarı pik genişliğini, θ_B ise pikin en büyük değerine karşılık gelen açığı göstermektedir [52].

Bir polikristal malzemenin yapısındaki tanelerin her biri komşu tanelerden farklı bir kristalografik yönlenmeye sahiptir. Polikristal malzeme farklı yönelimlere sahip taneler içerir. Tanelerin yöneliminin baskın olduğu doğrultular “tercihli yönelim” olarak adlandırılırlar. X-ışınları kırınımı verilerinden yararlanılarak farklı kristalografik yönelimler belirlenebilir. Kristalin tercihli yönelimini belirlemek için yapılanma katsayısı TC (Texture coefficient) kullanılır. Filme ait mevcut yansılardan en büyük şiddete sahip olan $(h k l)$ düzlemi o yapının tercihli yönelimini gösterir. Filme ait yapılanma katsayısı, yansıma şiddetinin, aynı yapıya ait bağlı değeri olarak tanımlanır. Herhangi bir yapılanma katsayısı texture coefficient (TC)

$$TC(h k l) = \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{\frac{1}{n}(\sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)})} \quad (4.5)$$

eşitliği ile verilir [46].

Burada $I_0(h k l)$ $(h k l)$ düzleminin standart şiddetini, $I(h k l)$ ise aynı düzlemin gözlenen şiddeti ve n ise kırınım deseni üzerindeki piklerin toplam sayısını ifade eder. Yapılanma katsayısı eğer 1’den büyük ise o düzlemin tercihli yönelime sahip olduğu söylenir. Tercihli bir yönelme için $TC(h k l)$ değeri birden büyük olmalıdır [55-57].

Bir malzeme için hesaplanan örgü sabiti değerleri ASTM kartındaki değerlerle kıyaslandığında arada bir fark olması, malzemede bir deformasyon olduğunu gösterir. Bu durum kusurlardan veya amorf taban tarafından oluşturulan gerilmelerden kaynaklanabilir [58]. Bir malzemedeki deformasyon iki tip kırınım etkisine neden olabilir. Eğer deformasyon düzgün ise makro gerilme olarak adlandırılır ve makro gerilme örgü parametrelerini değiştirerek piklerde kaymalara neden olur. Bu durumda birim hücre mesafeleri daha büyük ya da daha küçük olacaktır. Mikro gerilmeler çekme ve sıkışma kuvvetlerinin bir dağılımı ile oluşur ve kırınım piklerinde genişlemeye neden olur. Tanelerdeki mikro gerilme dislokasyonlar, boşluklar ve kesilmiş düzlemlerden kaynaklanabilir. Bu etki, gerilme olmamış pik pozisyonu etrafında dağılmış pikler ve kırınım desenindeki piklerde bir genişleme şeklinde görülür [59].

Dislokasyon yoğunluğu, bir malzemenin belli bir kısmında bulunan dislokasyonların sayısının bir ölçüsüdür. Dislokasyon çizgisel bir kusur olduğu için, γ dislokasyonun birim hacimdeki toplam uzunluğu olarak da tanımlanır. Yani, birim alanı kesen dislokasyon çizgilerinin sayısıdır [60] Kristalin birim hacmindeki dislokasyon çizgilerinin uzunluğunu temsil eden dislokasyon yoğunluğu γ değerine bakılarak da kristalleşme seviyesi hakkında fikir edinilebilir. Küçük γ değeri filmlerin kristalleşmelerinin iyi olduğu anlamına gelir. Dislokasyon yoğunluğu Williamson ve Smallman tarafından kullanılan

$$\gamma = \frac{c}{D^2} \quad (4.6)$$

eşitliği ile verilir. Burada γ dislokasyon yoğunluğunu, D tane boyutunu göstermektedir. c bir sabittir ve minimum dislokasyon değeri için $c=1$ alınır [9].

Kırınım yöntemleri

Bir kristalde kırınım Bragg yasası sınırları içinde meydana gelir. Bu durumda kırınımı gerçekleştirebilmek için λ ve θ sürekli olarak değiştirilerek Bragg yasasının sağladığı koşullar aranmalıdır. Bu koşullar sağlanarak üç farklı yöntemle X ışınları kırınımından veri elde edilebilir.

Laue yöntemi, sabit bir kristalin üzerine değişen dalga boylarında x-ışınları demeti gönderilerek Bragg koşulu sağlanan koşullarda kırınım meydana getirilir.

X-ışınları demeti heterojen olarak kullanılır yani beyaz ışınım söz konusudur. Bu yöntem iki farklı şekilde uygulanır. İlk yöntemde x-ışınları kristal üzerine gönderilir ve kristal tarafından kırınıma uğrayan ışınlar kristali katederek film plağı üzerine düşer, ikinci yöntemde ortasından bir delik açılarak hazırlanmış film plağı x-ışınları kaynağı ile kristal arasına konur ve kırınıma uğrayan ışınlar film plağı üzerine düşer. Sonuçta, kristaldeki her bir düzlem takımı için Bragg şartını sağlayacak, bir beyaz ışınım dalgaboyu olacaktır. Film plakalarından kristalin yönelmesi, içerisindeki kusurları gibi özellikler Laue desenleri yardımı ile bulunabilir. Numune olarak 1mm boyutlarında tek kristal kullanılır.

Döner kristal yöntemi, bir tek kristal, bir eksen veya önemli bir kristalografik doğrultusu tek-renkli x-ışını demetine dik olarak yerleştirilir. Silindirik bir film kristalin etrafına sarılır ve kristali seçilen bir eksen etrafında döndürülür. Döndürürken Bragg yasasının gerçekleştiği durumlarda kırınım meydana gelir. Kırınımın gerçekleşmesiyle film üzerinde düzenli lekeler meydana gelecektir. Bu yöntemin sağladığı en büyük fayda ortaya çıkan yansımada kristalin ayrı düzlemler takımına ait yansımaların birbirlerinden kolaylıkla ayrılabilmesidir. Dezavantaj ise kristal yapıya ait eksenlerden birinin bilinmesi gerekliliğidir. Eğer kristal yapısı bilinmeyen bir numune üzerinde çalışılıyorsa, eksenlerden birini belirlemek uzun zaman alabilir.

Toz yönteminde incelenecek kristal çok ince hale getirilir ve tek renkli x-ışınları içine yerleştirilir. Her bir toz parçası gelen demete göre keyfi bir şekilde yönlenmiş küçük bir kristaldir. Bu durumda Bragg koşulunu sağlayan örgü düzlemlerinde kırınım meydana gelir. Toz örnek merkezinden geçen bir eksen etrafında kolayca dönebilen silindirik bir cam tüp içine konulur. Kırınımın kaydedileceği film ise tüpün dönme eksenini ile aynı eksenli silindirin iç yüzeyine yerleştirilir. Çok büyük sayılardaki küçük kristal taneleri tüpe rastgele yöneldiğinden, hemen her zaman, Bragg yasasını sağlayacak şekilde yönelmiş yeterli sayıda kristal tanesi bulunur. Tüpün içindeki örnek tüple beraber tüpün eksenini etrafında döndürülürse, her yeni durum için, başka kristal taneleri kırınım konumuna geçer. Tozun tamamı ele alındığında, bir eksen etrafında değil fakat bütün eksenler etrafında döndürülen bir tek kristale denktir. Kristal yapısı önceden bilinirse, örgü sabitleri büyük bir duyarlılıkla tayin edilir [61]. Elde edilen

yarıiletken In_2O_3 filmlerin kristal yapıları, toz kırınım yöntemiyle oluşturulan x-ışını kırınım desenlerinden belirlenmiştir.

Bir x ışını difraktometresiyle temel olarak monokromatik x-ışını üretebilen bir kaynak, bir gonyometre ve dedektör olmak üzere üç parçadan meydana gelmektedir. Gonyometre yardımıyla 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 düzlemlerarası (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 Standarts) tarafından kristal yapılara ait standart veriler belirlenmiştir [62].

4.3. In_2O_3 filmlerin X-Işını Kırınım Desenleri

In_2O_3 filmlerinin x-ışını kırınım desenleri Bruker D8 Advance difraktometresinde toz yöntemi ile $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ dalga boylu $\text{Cu}_{k\alpha}$ ışını kullanılarak $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ aralığında 0.1 derecelik adımlarla elde edilmiştir. Bu desenlerin incelenmesiyle filmlerin yapısı hakkında bilgi edinebilir. X-ışını kırınım desenlerinde piklerin üzerinde ilgili düzlemlerin Miller indisleri verilmiştir.

Elde edilen In_2O_3 filmlerin Şekil 4.2'deki x-ışını kırınım desenleri incelendiğinde In_2O_3 yarıiletken filmleri için farklı açılarında birden fazla pik olduğu görülmektedir. Elde edilen filmlerin polikristal ve cisim merkezli kübik (bixbyte) yapıda oldukları belirlenmiştir (JPDSC-006-0416).

Farklı tavlama sıcaklıklarında ve tavlanmamış (as-grown) olarak elde edilen filmlerin x-ışını kırınım desenleri Şekil 4.3'deki gibidir. As-grown olarak elde edilen filmin amorf yapıda olduğu gözlenmiştir.

Şekil 4.3'de görüldüğü gibi 375 ± 5 °C sıcaklığında tavlanan filmlerde gözlenen piklerin cisim merkezli kübik In_2O_3 yapısına ait 8 adet pike sahiptir. En şiddetli pik (222) 'dir. Diğer piklerin (211), (222), (400), (411), (322), (431), (440), (622) yansıma düzlemlerine karşılık geldiği belirlenmiştir. Bu değerler (JPDSC-006-0416) kartı ile uyumludur.

Şekil 4.3'de görüldüğü gibi 425 ± 5 °C sıcaklığında tavlanan filmlerde gözlenen piklerin cisim merkezli kübik In_2O_3 yapısına ait 10 adet pike sahiptir. En şiddetli pik (222) 'dir. Diğer piklerin (211), (222), (400), (411), (322), (431), (440), (611), (622) ve (440) yansıma düzlemlerine karşılık geldiği belirlenmiştir. Bu değerler (JPDSC-006-0416) kartı ile uyumludur.

Şekil 4.3'de görüldüğü gibi 475 ± 5 °C sıcaklığında tavlanan filmlerde gözlenen piklerin cisim merkezli kübik In_2O_3 yapısına ait 10 adet pike sahiptir. En şiddetli pik (222) 'dir. Diğer piklerin (211), (222), (400), (411), (322), (431), (440), (611), (622), (440) yansıma düzlemlerine karşılık geldiği belirlenmiştir. Bu değerler (JPDSC-006-0416) kartı ile uyumludur.

Şekil 4.3'de 375 ± 5 , 425 ± 5 °C ve 475 ± 5 °C sıcaklıklarında tavlanan filmler birlikte incelendiğinde 425 ± 5 °C ve 475 ± 5 sıcaklıklarında tavlanan filmlerde 375 ± 5 °C derecede gözlenen piklere ek olarak (611), (444) pikleri de gözlenmiştir. Artan tavlama sıcaklığı ile birlikte 425 ± 5 °C ve 475 ± 5 de tavlanan film piklerinde pik şiddetlerinin arttığı ve pik genişliklerinin azaldığı görülmüştür. Tercihli yönelmenin olduğu (2 2 2) pikinin en şiddetli olduğu tavlama sıcaklığının 475 °C sıcaklığı olduğu görülmüştür. Pik şiddetin büyük ve pik genişliğinin dar olduğu bu örnekte kristallenmenin daha iyi olduğu gözlenmiştir. In_2O_3 filmlerde kristallenme tavlama sıcaklığı ile arttığı belirlenmiştir.

Elde edilen filmlerin kristal yapıları hakkında yorum yapabilmek için, x-ışını kırınım desenlerinde yararlanılarak kübik (bixbyte) yapıdaki In_2O_3 filmlerin tanecik boyutu Denklem (4.4) kullanılarak hesaplanmıştır. Örgü sabiti tavlama işlemine tabi tutulan bütün filmlerde aynı bulunmuştur. için örgü sabiti $a=10,12$ Å bulunmuş, literatür ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir. In_2O_3 filmlerinde değişen tavlama sıcaklığının örgü parametrelerine bir etkisi olmadığı gözlenmiştir ve bu sonuç literatür ile uyum içerisindedir [32].

Çizelge 4.1. Farklı tavlama sıcaklıklarında In_2O_3 filmler için örgü sabiti, yapılanma katsayısı, tane boyutu, dislokasyon yoğunluğu

Tavlama sıcaklığı (°C)	Örgü sabiti (Å)	TC(222)	Tane boyutu (nm)	Dislokasyon yoğunluğu (çizgi/nm ²)
375	10,12	1,547	261	1,46
425	10,12	1,369	284	1,23
475	10,12	1,253	301	1.103

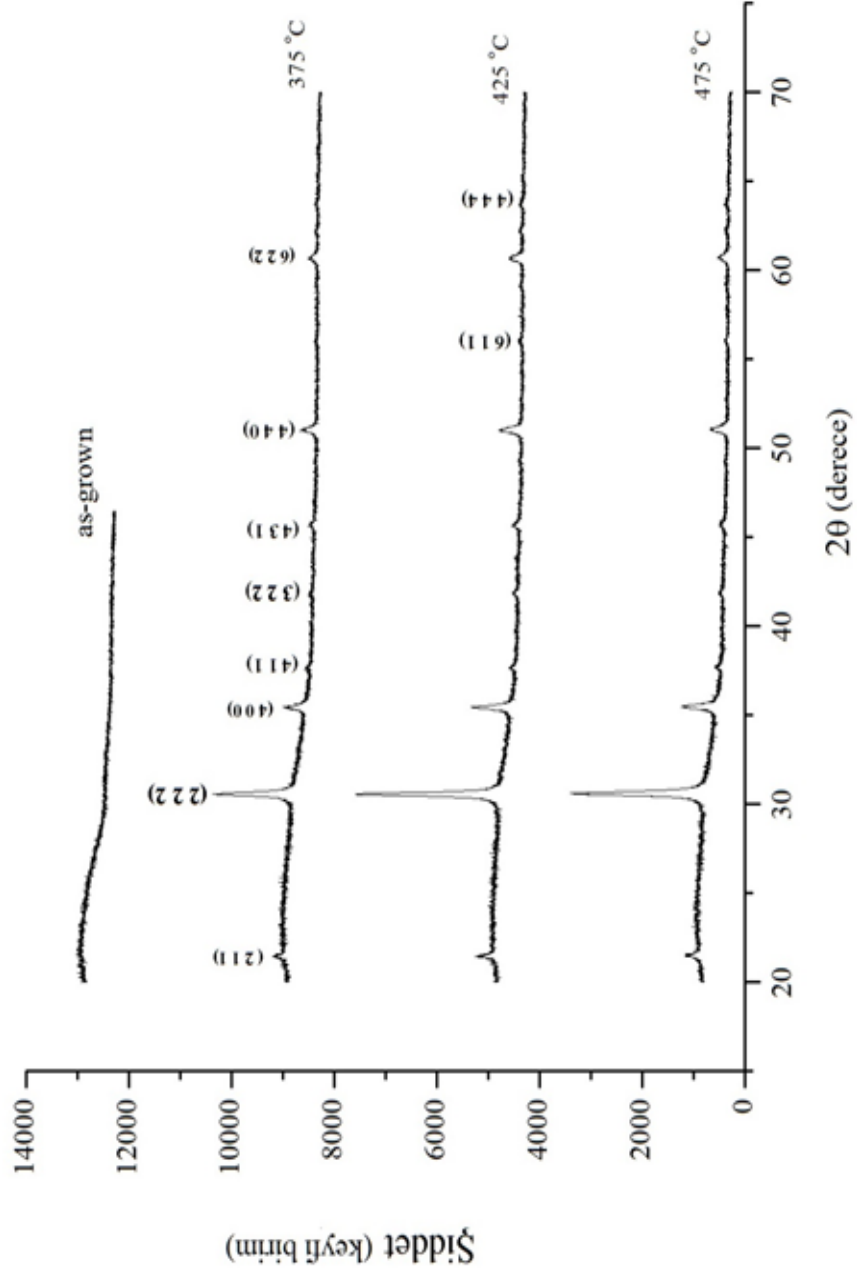
Çizelge 4.1’de elde edilen In_2O_3 filmlerin Denklem (4.3) kullanılarak hesaplanan x-ışını kırınım desenlerinden yararlanılarak tavlama sıcaklıklarına göre TC değerleri bulunmaktadır. Üretilen In_2O_3 filmler için yapılan hesaplamalarda tercihli yönelmenin 1’den büyük olduğu tek düzlemin (222) düzlemi olduğu görülmüştür ve literatür ile uyumludur. Yapılanma katsayısının tavlama sıcaklığı ile nasıl değiştiğini inceleyecek olursak artan tavlama sıcaklığının yapılanma katsayısını azaldığını görebiliriz [32].

Çizelge 4.1’de verilen In_2O_3 filmlerinin x-ışını kırınım desenlerinde Denklem (4.5) kullanılarak hesaplanan tanecik boyutu değerlerinde artan tavlama sıcaklığının tanecik boyutlarında artmasına sebep olduğu görülmüştür. Tavlama işlemi ile tanecik boyutunun değişiminin incelenmesi tavlama işleminin filmlerin optiksel ve elektriksel özelliklerine etkisi konusunda açıklık getirmesi bakımından önemlidir.

Kristalin birim hacmindeki dislokasyon çizgilerinin uzunluğunu temsil eden dislokasyon yoğunluğu (γ) değerine bakılarak da kristalleşme seviyesi hakkında fikir edinilebilir. Çizelge 4.1.’de In_2O_3 filmlerinin Denk. 4.6 kullanılarak hesaplanan tercihli yönelimleri için dislokasyon yoğunluğu değerleri verilmektedir. Tavlama sıcaklığı ile dislokasyon yoğunluğu değerinde bir azalma olduğu göze çarpmaktadır. Buna göre belirtilen tavlama sıcaklığının artmasının çizgisel kusurları azaltma yönünde olumlu bir etki yarattığı söylenebilir.

Şekil 4.3’den en iyi kristalleşme seviyesine sahip olan In_2O_3 filmlerinin, $475 \pm$ °C’de tavlanan filmler olduğu görülmektedir. Bu filmlerin ortalama dislokasyon yoğunluğuna ve tane boyutu değerine sahip olduğu görülmektedir.

Buradan In_2O_3 filmlerinin yapısal özellikleri üzerine en olumlu etkinin $475 \pm ^\circ\text{C}$ 'de tavlanan filmlerde elde edilebileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.3. As-grown olarak elde edilen ve 375 °C, 425 °C , 475 °C sıcaklıklarında tavlanan In₂O₃ filmlerin x-ışını kırınım deseni

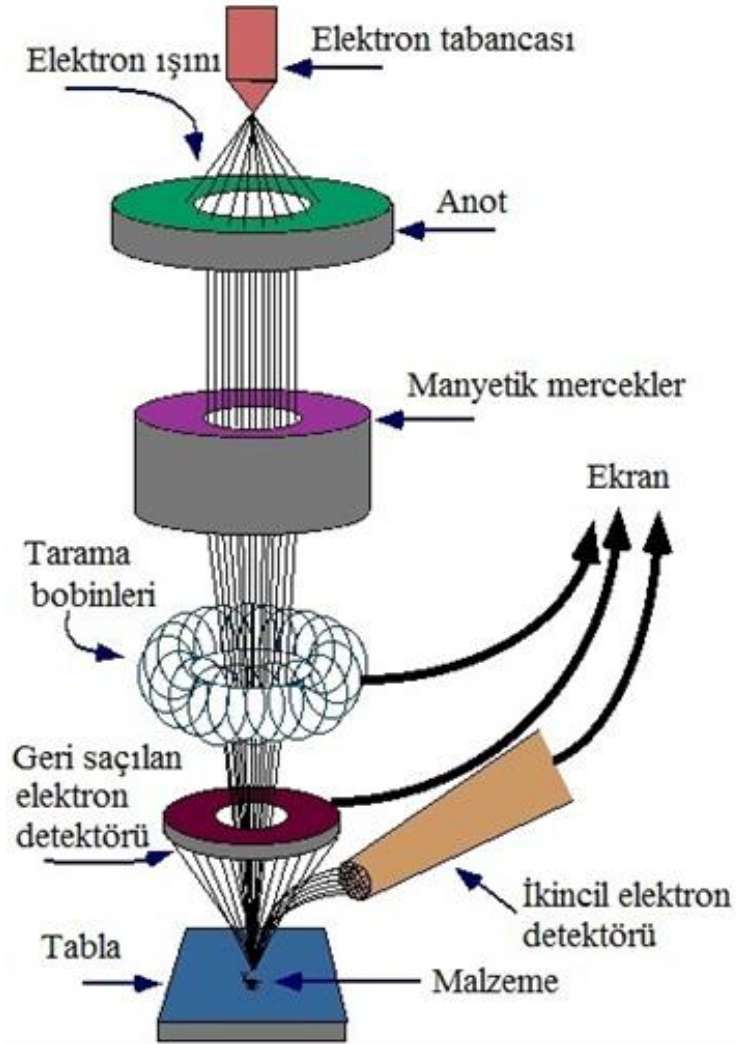
5. In₂O₃ FİMLERİNİN YÜZEY ÖZELLİKLERİ

5.1. Giriş

Günümüzde gelişen teknoloji ile bir malzemenin atomik boyutlarda detaylı bir şekilde incelenmesi ve bu malzemeden en yüksek verimi alınması için o malzemeye ait birçok özelliğinin bilinmesi gerekmektedir. Bu özelliklerden yüzeysel özellikler; malzemelerin tabana tutunması, homojenliği, yüzey kusurları ve yüzey pürüzlülüğü gibi katı yüzeylerin fiziksel nitelikleri hakkında bilgi veren özelliklerdir. Malzemelerin yüzey özellikleri, yüksek ayırt etme gücüne sahip elektron mikroskopları kullanılarak yapılır ve bu özellikleri detaylı bir şekilde analiz edilebilir. 1931 yılında Almanya’da, elektron ışınlarının manyetik bobinler tarafından odaklanması ile ilk elektron mikroskobu yapılmıştır. Elektronlar kullanılarak, optik mikroskoba benzer sistemler geliştirilmiştir ve bu sistemler atomik yapının doğrudan görülmesini sağlamıştır [61]. Elektron mikroskopları, taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM) ve geçirmeli elektron mikroskobu (Transmission Elektron Microscope, TEM) olarak ikiye ayrılmaktadır. TEM numune kalınlığı önemli olduğu bir elektron mikroskobu iken SEM’de numune kalınlığı önemli değildir. TEM için ivmelendirme voltajı 100 kV ve üzerindedir, SEM’de ise 1 kV ile 40 kV aralığındadır. İletken olmayan SEM numunelerinin aşırı yük birikimini önlemek için iletken metallere kaplanması gerekmektedir. SEM detaylı üç boyutlu bir görüntü vermesinin yanı sıra yüksek çözünürlükte görüntü vermesi ile tercih edilen bir elektron mikroskobudur [64].

Şematik bir görüntüsü Şekil 5.1’de verilen SEM, optik kolon, numune haznesi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan meydana gelmektedir. Yüksek vakum altında tutulan optik kolon, elektron kaynağı olan ve 1 kV ile 40 kV arasındaki enerjilere sahip elektronlar üretebilen bir elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, demeti toplamak ve yönlendirmekte kullanılan yoğunlaştırıcı ve objektif mercekleri, demet çapını sınırlandırmak için kullanılan açıklıklar, odaklanmış elektron demetinin numune yüzeyini bir baştan bir başa taraması için demeti uygun şekilde saptıran tarayıcı bobinlerinde oluşmaktadır.

Optik kolonun alt kısmında ise numune haznesi bulunmaktadır. 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 bobinler bulunmaktadır [64].



Şekil 5.1. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görüntüsü [62].

SEM, mikroskobun elektron tabancasından çıkan elektron demetini hedefteki numunenin yüzeyinde küçük bir noktaya çarptırılarak numuneden çıkan elektronik sinyalleri toplayan ve çözümleyen bir alettir. Esas olarak, havası boşaltılmış bir kolon içindeki elektron tabancasının meydana getirdiği elektronlar,

yönlendirilerek kolonun alt kısmına yerleştirilmiş numunenin yüzeyinde küçük bir noktaya çarptırılır. Geri saçılan küçük açılı elektronlar yüzeydeki girinti ve çıkıntılarla girişime uğrayarak elektron sinyallerini oluşturan ikincil geri saçılma elektronlarını meydana getirirler. İkincil elektronlardan oluşturulan görüntüde çukur bölgelerden elektron gelemmez ve bu bölgeler karanlık görülür. Numuneden gelen elektron sayısı ne kadar fazla ise görüntü o kadar parlak olur [63].

SEM’de yapılacak analizler genelde iki grupta toplanabilirler. Ayrıca organik 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, altın paladyum alaşımı, platin, platin paladyum alaşımı ya da gümüş ile kaplanması gerekmektedir. Bu kaplama işleminin bir diğer avantajı ise yüksek çözünürlükte 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 güçlendiricilerden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekrana aktarılmasıyla elde edilir. 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 düşük enerjili auger elektronları meydana gelir. Auger elektronları numune yüzeyi hakkında bilgi edinilmesini sağlar [62].

SEM’lerin çoğunda ayırma gücü 3-5 nm civarında olup, büyütme 15-1000000 arasında değişmektedir [66]. Elektron demeti ile numune arasındaki etkileşimler numunenin bileşimi, topografisi, kristolografisi ve morfolojisi gibi özellikleri üzerine bilgi vermektedir [67].

5.2. In₂O₃ Filmlerinin FESEM Görüntüleri

In₂O₃ yarıiletken filmlerinin yüzeysel görüntülerini elde etmek için Carl Zeiss Ultra Plus alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (Field Emission Scanning electron Microscope, FESEM) kullanılmıştır. 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 sistem vakumuna sahip olan cihazın çalışma voltajı aralığı 0.02 kV – 30 kV olup 1000 k \times oranında büyötmeye imkan 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. Yüzeyi katı halde, temiz ve iletken yüzeyli olması gerekmektedir. Bu sebeple elektron demeti ile numune arasındaki iletimi sağlamak amacıyla filmlerin yüzeyleri altın (Au) ile kaplanmıştır.

In₂O₃ yarıiletken filmlerin FESEM görüntüleri farklı büyötmelerde alınmıştır. Filmlerin FESEM görüntüleri incelendiğinde iki farklı dağılım gözlenmektedir. Numunelerin farklı büyötmelerde alınan bu görüntülerinde düzgün olan bölgeler ve rastgele toplanma bölgeleri göze çarpmaktadır. Numunenin karakteristik özelliği olan kübik kristal, düzgün olan bölgelerde büyüebildiği gibi rastgele bölgelerde de gözlenmektedir.

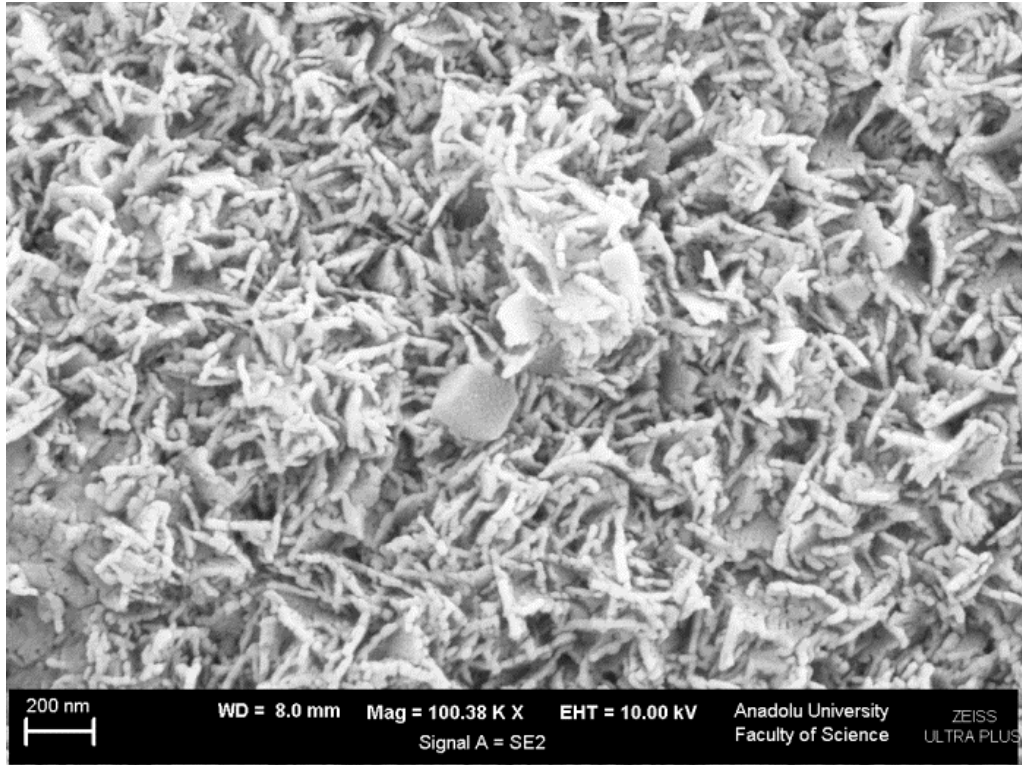
375 \pm 5 °C’de tavlanan In₂O₃ yarıiletken filme ait FESEM görüntüsü Şekil 5.2’de verilmiştir. Şekilde 100 k \times büyötmeye numune yüzeyi görölmektedir. In₂O₃ filmlerin yapısal özelliği olan kübik yapı görüntüde açıkça görölmektedir. Parçacıklar ilk kattan sonra cam taban üzerine tutunmaya başlamışlar ve kendi aralarında kümeleşerek şerit benzeri yapılar oluşturmuşlardır. Filmler polikristaldir ve birçok yönde yönelimler mevcuttur.

425 \pm 5°C’de tavlanan In₂O₃ yarıiletken filme ait FESEM görüntüsü Şekil 5.3’te verilmiştir. Şekilde 100 k \times büyötmeye numune yüzeyi verilmiştir. Görüntüde homojen denilebilecek yüzeyde, farklı büyüklüklerde, üzerinde birçok

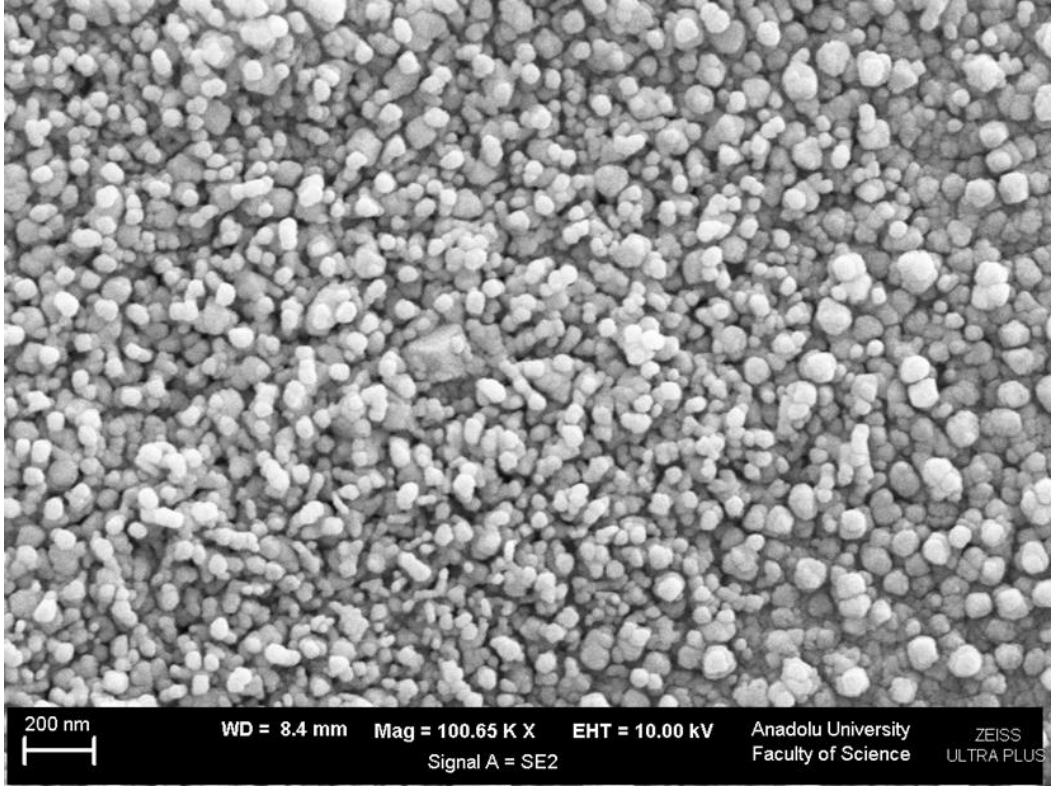
kristal yapı göze çarpmaktadır. Şekil 5.2’de verilen grafikte görüldüğü üzere, kristallenmenin en iyi olduğu örnek olan 425 °C’de tavlanan filmlerde oluşan kübik kristal yapıda artış görülmektedir.

425±5°C’de tavlanan In₂O₃ yarıiletken filme ait FESEM görüntüsü Şekil 5.4’de verilmiştir. Şekilde 30 k× büyütmede numune yüzeyi verilmiştir. Görüntüde homojen denilebilecek yüzeyde farklı büyüklüklerde kübik oluşumlar göze göze çarpmaktadır. Küçük taneciklerin bir araya gelerek film yüzeyinde daha büyük bir kübik yapılar oluştuğu gözlenmiştir.

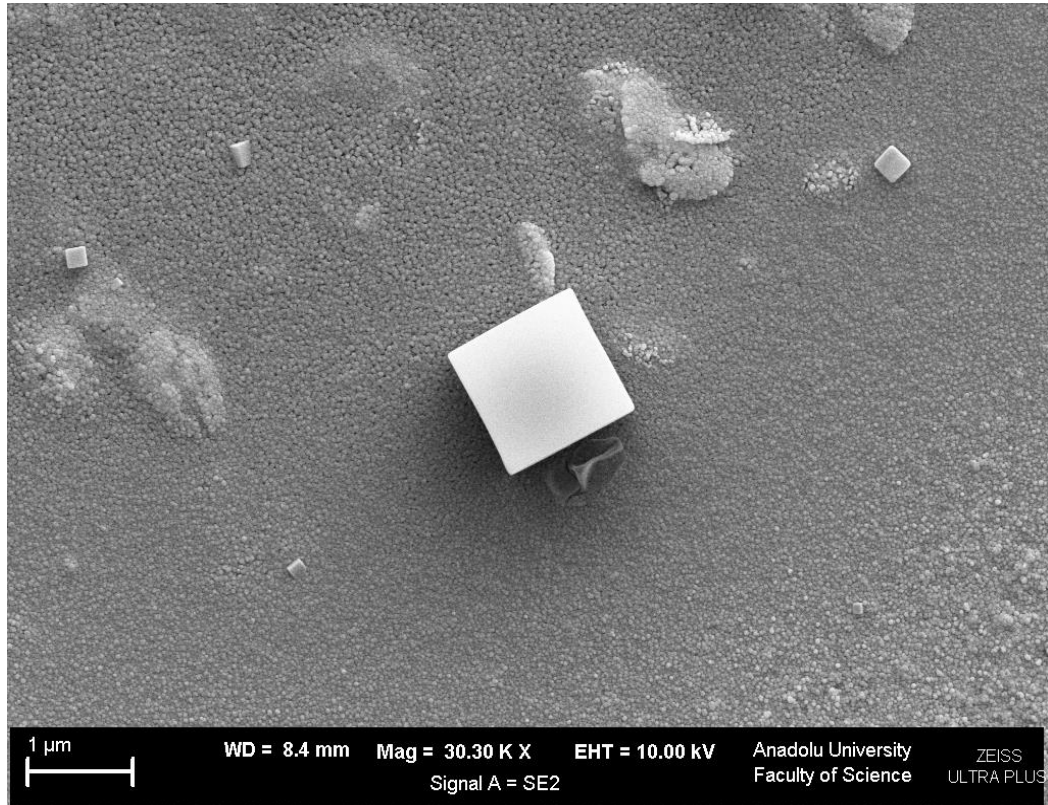
Şekil 5.5’te 475±5 °C tavlanan In₂O₃ yarıiletken filme ait SEM görüntüsü verilmiştir. Şekilde 100 k× büyütmede numune yüzeyi verilmiştir. Bu sıcaklıkta tavlanan filmlerin kümeleşerek sık denebilecek bir yapı oluşturduğu gözlenmiştir. Filmin tabanı ve üzerine büyüyen tespah benzeri yapılar görüntüde gözlenebilmektedir.



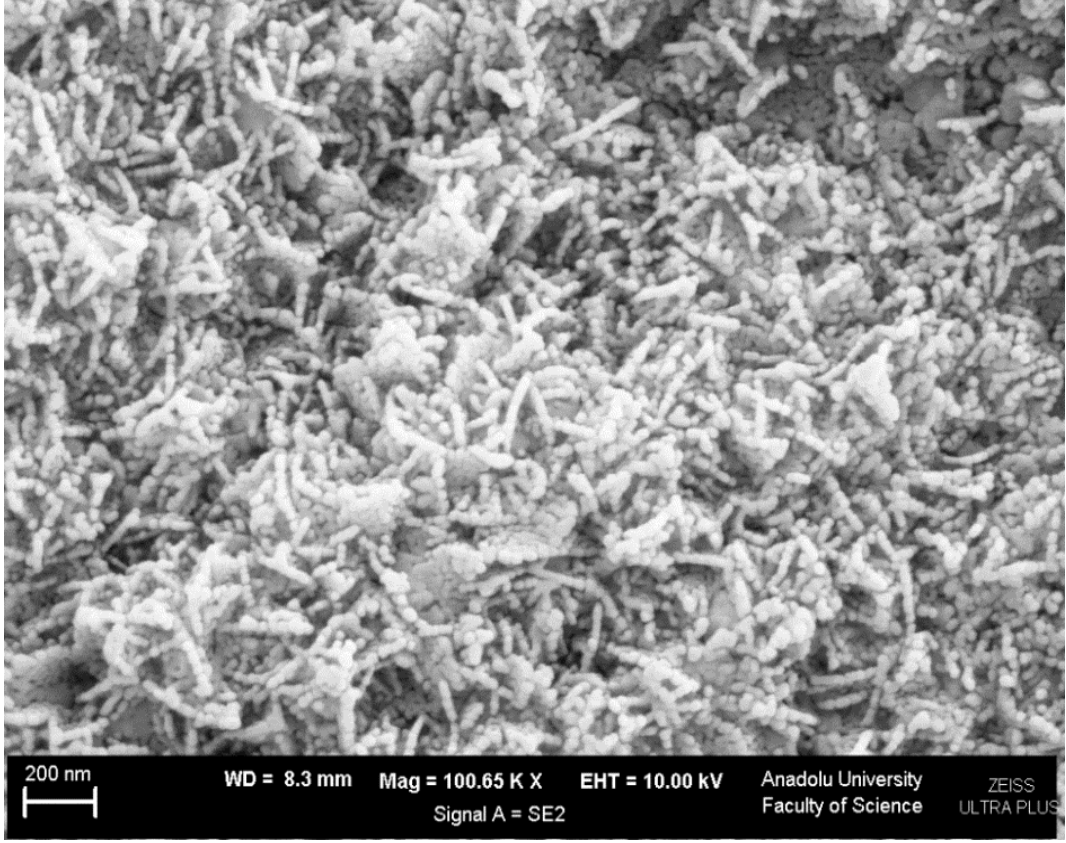
Şekil 5.2. 375 °C’de tavlanan filmler için SEM görüntüsü.



Şekil 5.3. 425 °C'de tavlanan filmler için SEM görüntüsü.



Şekil 5.4. 425 °C'de tavlanan filmler için SEM görüntüsü.



Şekil 5.5. 475 °C'de tavlanan filmler için SEM görüntüsü.

6. In₂O₃ FİMLERİNİN TEMEL ABSORPSİYON SPEKTRUMLARI

6.1. Giriş

Yarıiletkenlerin bant yapılarının araştırılmasında en doğrudan ve yaygın yöntem optik absorpsiyon spektrumunu ölçmektir. Absorpsiyon yönteminde enerjisi bilinen bir foton bir elektronu düşük bir enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarır. Böylece bir monokromatörün çıkışına yarıiletken yerleştirilmesi ile yarıiletken üzerinden geçen ışının incelenmesi sonucunda bir elektronun mümkün olan bütün geçişleri belirlenebilmektedir.

Absorpsiyon bir materyale gelen elektromanyetik dalgalarla bu materyalde bulunan elektriksel yüklerin etkileşmesi sonucu ortaya çıkan enerji kaybı olarak tanımlanır. z kalınlıklı herhangi bir materyale $I(0)$ şiddetli elektromagnetik bir dalga gönderilirse, bu dalga materyali $I(z)$ şiddeti ile geçecektir. $I(0)$ ile $I(z)$ arasında,

$$I(z) = I(0)e^{-\alpha z} \quad (6.1)$$

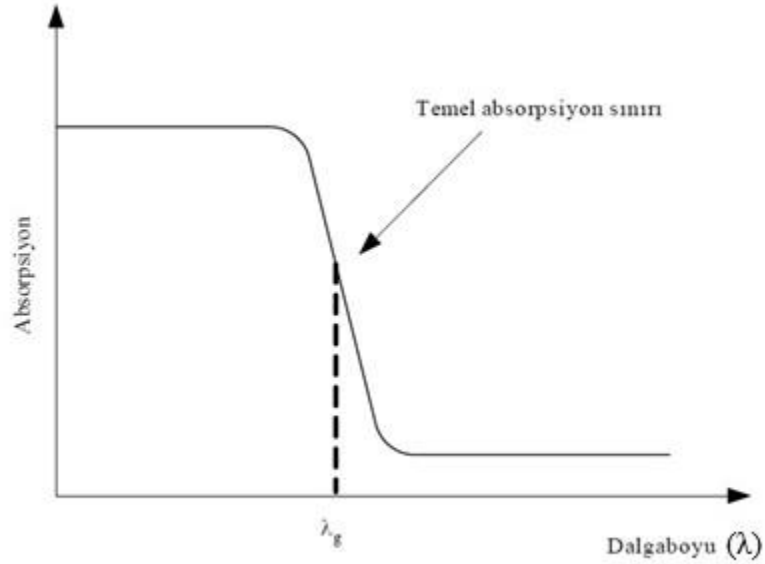
bağıntısı vardır. Burada $I(0)$, $z=0$ 'da elektromanyetik dalganın şiddetini, α ise lineer absorpsiyon katsayısını ifade etmektedir [45]. Yarıiletkenin bant yapısının gereği gelen ışının absorplanması farklı şekillerde gerçekleşebilir. Bunlardan banttan banda geçişi temsil eden temel absorpsiyon en basit olanıdır.

6.2. Temel Absorpsiyon

Elektronların valans bandından iletim bandına geçmeleri foton ile uyarılmayla gerçekleşebilir ve bu olay temel absorpsiyon olarak adlandırılır. Temel absorpsiyon olayında foton tarafından uyarılan bir elektron valans bandında bir yer bırakarak iletim bandına geçer. Elektronların valans bandından iletim bandına geçebilmeleri için yarıiletken üzerine düşen fotonun enerjisinin en az yasak enerji aralığına eşit veya yasak enerji aralığından büyük olması gerekir. Yasak enerji aralığı E_g ,

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_g} \quad (6.2)$$

ile verilir. Bu eşitlikte λ_g yasak enerji aralığına eşit olan fotonun dalgaboyu, h Planck sabiti ve c ışık hızıdır. Bu dalgaboyu değerinden daha büyük dalga boylu fotonlar soğurulmadan geçerken daha küçük dalga boylu fotonlar soğurulur.



Şekil 6.1. Yarıiletkenlerde absorpsiyon sınırı.

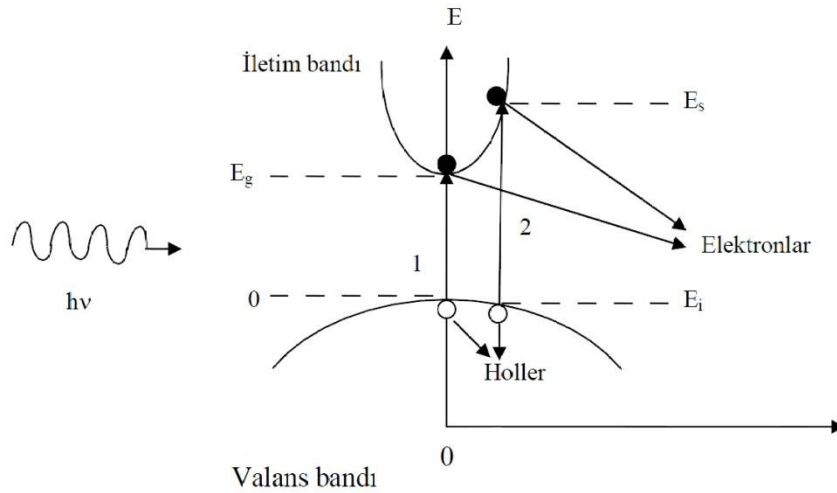
Şekil 6.1’ de yarıiletkenler için temel absorpsiyon spektrumu verilmiştir. Şekilde görülen bir yarıiletkenin temel absorpsiyon sınırı olarak adlandırılan λ_g dalgaboyuna yakın dalga boylarından itibaren sürekli bir artış gözlenir ve λ_g ‘den sonra bir denge değerine ulaşır. Yarıiletken materyal λ_g dalgaboyundan küçük dalga boylarında kuvvetli absorplayıcı, λ_g değerinden büyük dalga boylarında ise hemen hemen geçirgen özellik gösterir. Bu da materyalin bu sınır dalga değerine kadar iyi bir soğurucu olduğu anlamına gelir. λ_g dalgaboyu değerinden daha büyük dalga boylarında absorpsiyon bir dengeye ulaşarak materyal geçirgen özellik gösterir.

Yarıiletkenlerde temel absorpsiyon sınırında direkt ve indirekt geçiş olmak üzere iki geçiş meydana gelir. İki geçişte de kullanılan yollar farklı olmakla birlikte elektronlar valans bandından iletim bandına geçerler.

6.2.1. Direk Bant Geçişi

Direk bant yapılı yarıiletkenlerde iletim bandının en alt noktası ile valans bandının en üst noktası enerji-momentum uzayında, $k=0$ değerinde çakışmıştır. Direk bant geçişi, valans bandında bulunan bir elektronun momentumunda bir değişiklik olmaksızın iletim bandına geçişidir.

Direk bant geçişinde valans bandında bulunan bir elektron, yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya daha büyük enerjiye ($h\nu \geq E_g$) sahip bir foton soğurarak iletim bandına geçerken valans bantta bir hol meydana gelir. Bu geçişte elektronun dalga vektöründe veya momentumunda bir değişiklik söz konusu değildir. Şekil 6.2'de iletim bandından valans bandına direk bant geçişi gösterilmektedir.



Şekil 6.2. Bir yarıiletkente direk bant geçişi.

Şekil 6.2'de 1 geçişi gelen fotonun enerjisi yasak enerji aralığına eşit olduğu durumu; 2 geçişi fotonun enerjisi yasak enerji aralığından büyük olduğu durumu göstermektedir. E_{ilk} ilk durum, E_{son} son durum enerji seviyesi, E_{son} ise,

$$E_{son} = h\nu - E_{ilk} \quad (6.3)$$

olarak ifade edilir.

Parabolik ilk enerji seviyesi elektronlar için,

$$E_{son} - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (6.4)$$

holler için

$$E_{ilk} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (6.5)$$

ile verilir. Burada m_e^* elektronun etkin kütlesi, m_h^* holün etkin kütlesidir. E_{son} ve E_{ilk} değerleri denklem (6.3)'te yerine yazıldığında,

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (6.6)$$

bağıntısı elde edilir. Direkt geçişlerde eksiton oluşumu veya elektron hol etkileşimi dikkate alınmazsa absorpsiyon katsayısı α , gelen fotonun enerjisine

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^n \quad (6.7)$$

eşitliğiyle bağlıdır. Burada A^*

$$A^* = \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{n_0 c h^2 m_e^*} \quad (6.8)$$

ifadesiyle verilen bir sabittir. Direkt bant geçişinde absorpsiyon katsayısı ile foton enerji arasındaki bağıntı,

$$n_0 \alpha h\nu \approx (h\nu - E_g)^n \quad (6.9)$$

ile verilir. Burada n bir sabit ve n_0 kırılma indisidir. Bu denklemde n izinli direk geçişler için $1/2$, izinsiz direkt geçişler için $3/2$ değerini alabilir [35,55].

6.2.2. İndirekt Bant Geçışı

İndirekt bant geçişlerinde iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k değerine sahip olmadığından ($\Delta k \neq 0$) elektron valans bandının üst sınırından iletim bandının alt sınırına direk geçiş yapamaz. Şekil 6.3'te indirekt bant geçışı gösterilmiştir.

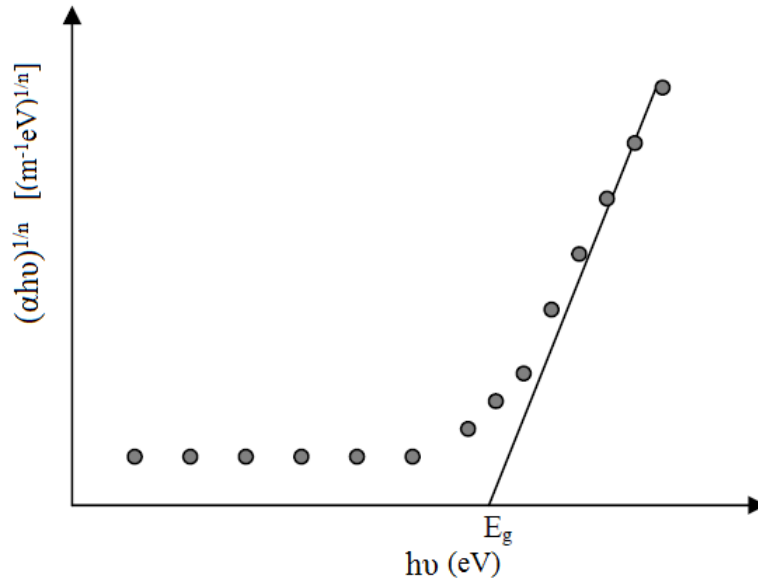
Hem fonon emisyonu hem de fonon absorpsiyonu olması durumunda absorpsiyon katsayısı (α) ile frekans (ν) arasındaki bağıntı,

$$n_0 \alpha h\nu \approx (h\nu - E_g - E_f)^n \quad (6.14)$$

ile verilir.

6.3. Absorpsiyon Yöntemi ile Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığının Belirlenmesi

In_2O_3 yarıiletken filmlerin yasak enerji aralığının belirlenmesinde optik absorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem, yarıiletken materyallerin temel absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak hem yasak enerji aralıklarının hem de bant yapılarının belirlenmesine imkan vermektedir. Bunun için, $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı grafiği çizilir. Değişimin doğrusal kısmı için çizilen doğrunun $h\nu$ eksenini kestiği noktanın $(\alpha h\nu)^n=0$ da kestiği noktanın $[(h\nu-E_g)$ ve $h\nu=E_g$] enerji değeri o materyalin yasak enerji aralığı değerini verir. Şekil 6.4'te bir yarıiletkende absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden, yasak enerji aralığının belirlenmesi gösterilmiştir.



Şekil 6.4. Bir yarıiletkende absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden, yasak enerji aralığının belirlenmesi.

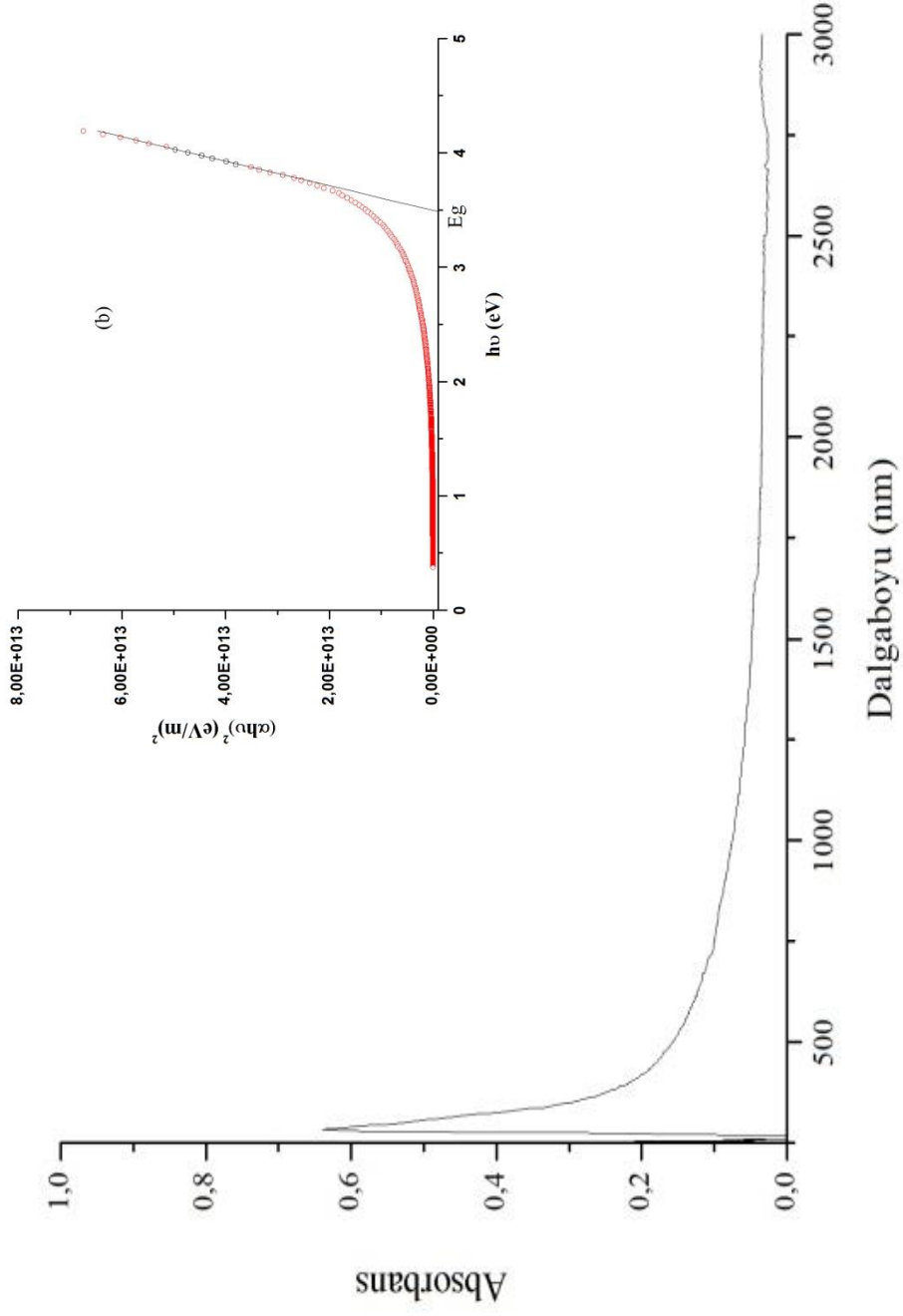
6.4. In₂O₃ Filmlerinin Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları

Döndürerek kaplama yöntemi ile elde edilen In₂O₃ yarıiletken filmlerin temel absorpsiyon ve geçirgenlik spektrumları Shimadzu UV-250 Spectrophometer cihazı ile 200-3300 nm tarama bölgesinde elde edilmiştir.

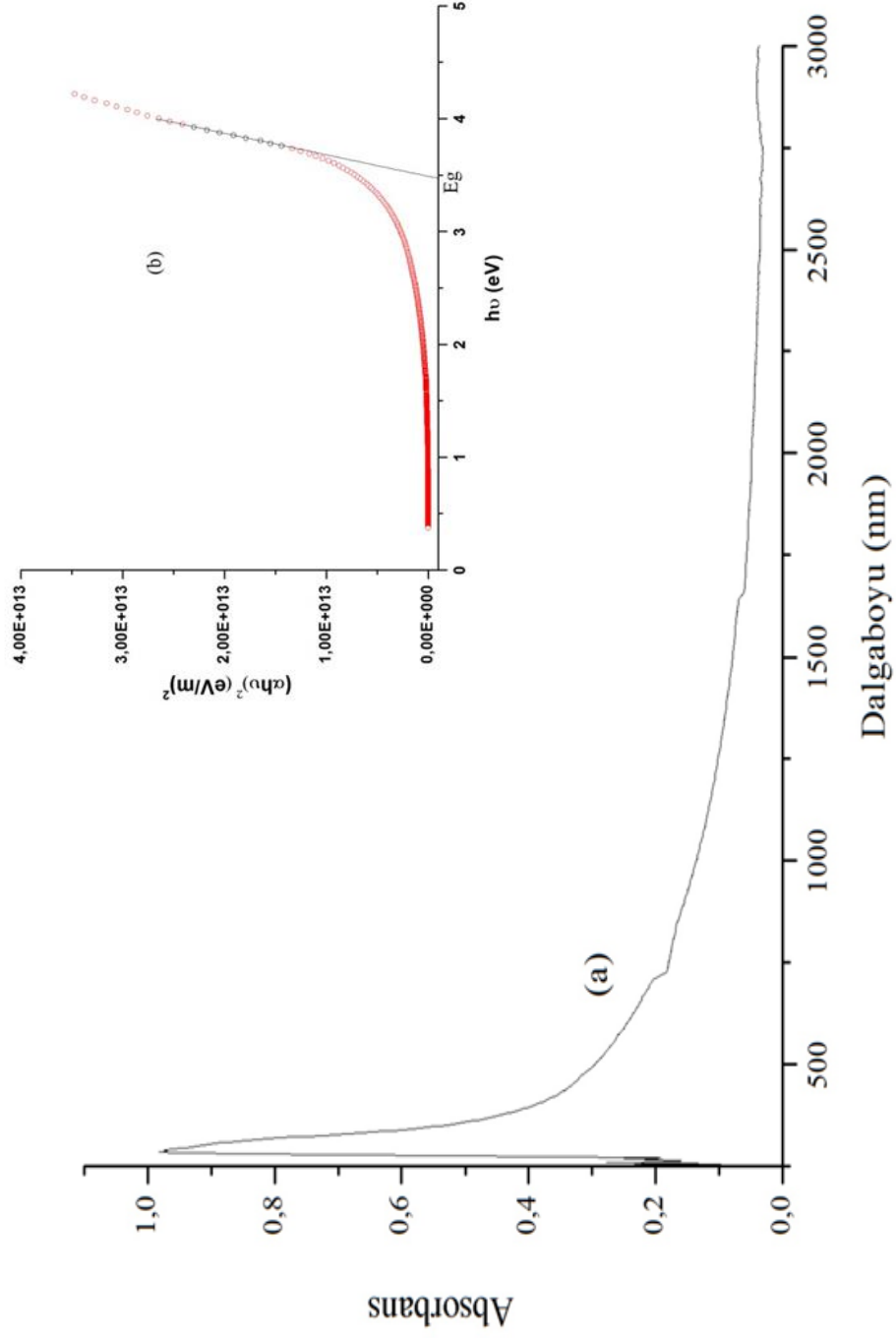
Filmlerin elde edilen temel absorpsiyon spektrumu verilerinden yararlanarak $n=1/2, 3/2, 2$ ve 3 değerleri için $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ grafiği çizilmiştir. Çizilen grafiklerde doğrusal bölgelere bakılmıştır. En iyi doğrusallığın $n=1/2$ değeri için elde edildiği görülmüştür. $n=1/2$ olması, In₂O₃ yarıiletken filmlerin direk bant geçişine sahip olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.5'te 375 ± 5 °C tavlama sıcaklığında elde edilen In₂O₃ yarıiletken filmin oda sıcaklığında alınmış temel absorpsiyon spektrumu (a) ve sağ üst köşede $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişimi (b) görülmektedir. Absorbans değeri 310 nm civarında yüksek olup materyal bu dalgaboyu için soğurucu özellik göstermiştir. Absorbans 345 nm dalgaboyuna doğru hızla düşmüş ve 345 nm dalgaboyundan daha büyük dalgaboyları için materyal iyi geçirgen özelliği göstermiştir. Şekil 6.5(b)'deki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2=0$ 'da kestiği nokta materyalin yasak enerji aralığı değeridir. Bu değer 3,49 eV olarak bulunmuştur.

Şekil 6.6'da 425 ± 5 °C tavlama sıcaklığında elde edilen In₂O₃ yarıiletken filmin oda sıcaklığında alınmış temel absorpsiyon spektrumu (a) ve sağ üst köşede $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişimi (b) görülmektedir. Absorbans değeri, 315 nm civarında yüksek olup materyal bu dalgaboyu için soğurucu özellik göstermiştir. Absorbans 345 nm dalgaboyuna doğru hızla düşmüş ve 345 nm dalgaboyundan daha büyük dalgaboyları için materyal iyi bir geçirgen olduğunu göstermiştir. Şekilde 5.4(b)'deki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2=0$ 'da kestiği noktanın yasak enerji aralığını vermesi gerekir. Bu değer, yapılan hesaplamalarla 3,48 eV bulunmuştur.

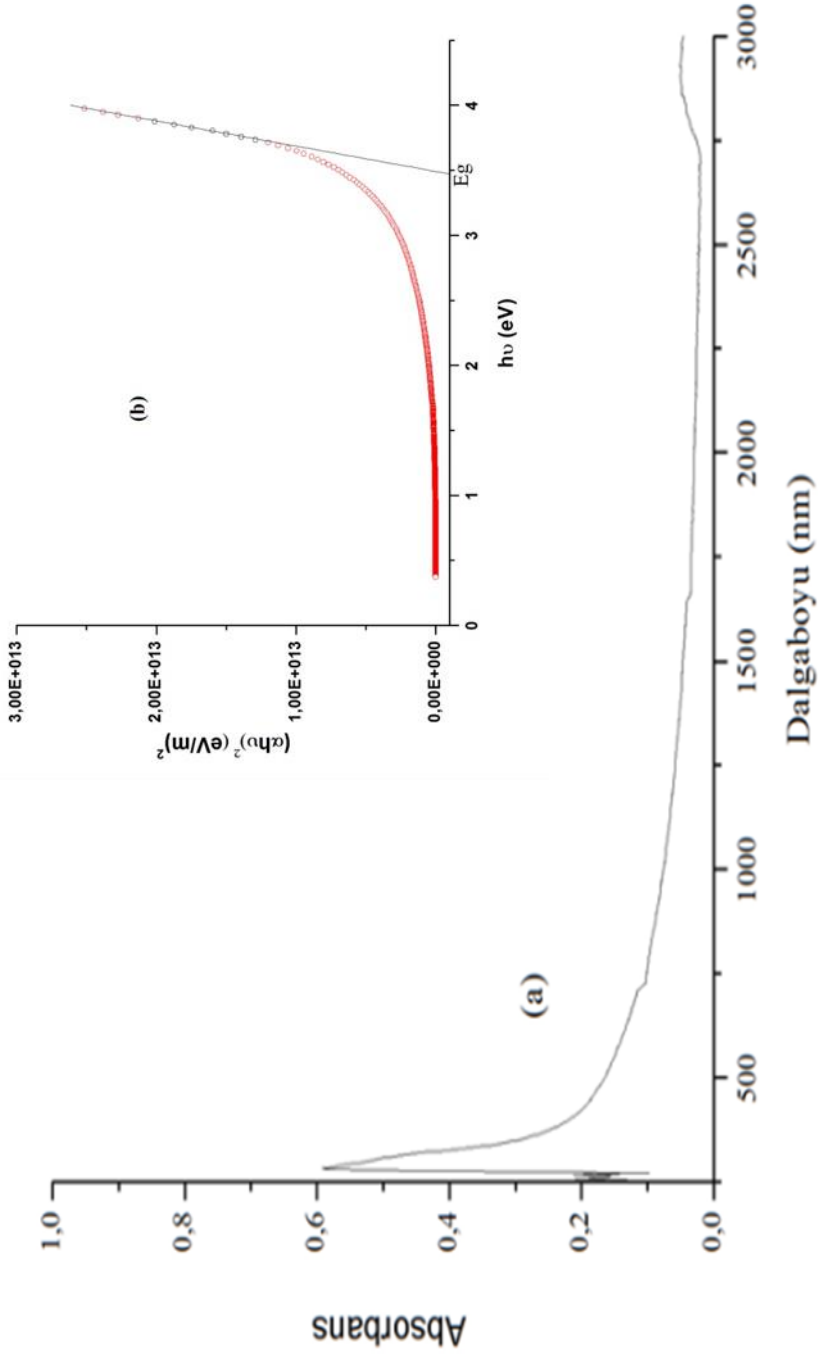


Şekil 6.5. 375 °C tavlama sıcaklığında elde edilen In_2O_3 yarıiletken filminin (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ değişimi.



Şekil 6.6. 425 °C tavlama sıcaklığında elde edilen In₂O₃ yarıiletken filminin (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ değişimi.

Şekil 6.7’de 475 ± 5 °C tavlama sıcaklığında elde edilen In_2O_3 yarıiletken filmin oda sıcaklığında alınmış temel absorpsiyon spektrumu (a) ve sağ üst köşede $(\alpha h\nu)^2$ ’nin foton enerjisi $h\nu$ ’ye göre değişimi (b) görülmektedir. Absorbans değeri 315 nm civarında yüksek olup materyal bu dalgaboyu için soğurucu özellik göstermiştir. Absorbans 345 nm dalgaboyuna doğru hızla düşmüş ve 345 nm dalgaboyundan daha büyük dalga boyları için materyal iyi geçirgen özelliği göstermiştir. Şekil 6.7(b)’deki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2=0$ ’da kestiği noktanın yasak enerji aralığını vermesi gerekir. Bu değer, yapılan hesaplamalarla 3,49 eV bulunmuştur.



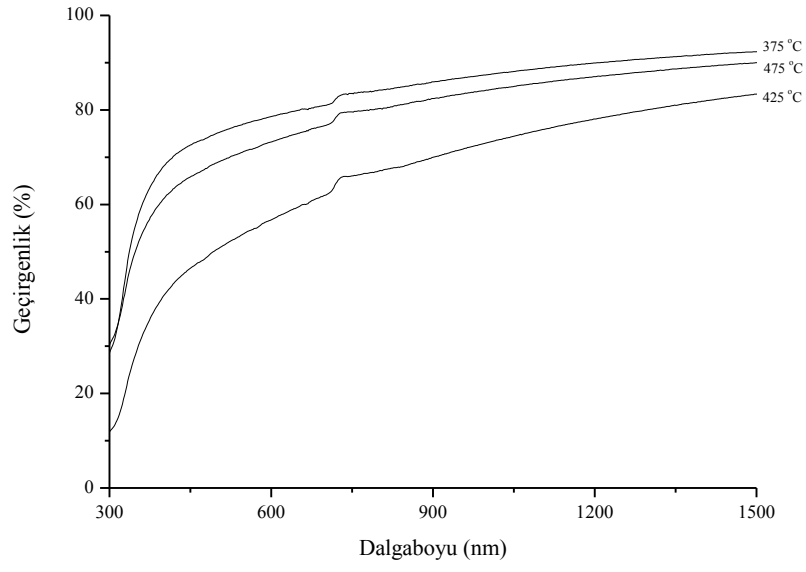
Şekil 6.7. 475 °C tavlama sıcaklığında elde edilen In_2O_3 yarıiletken filminin (a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ değişimini

Çizelge 5.1’de farklı sıcaklıklarda tavlanan In_2O_3 filmleri için bulunan yasak enerji aralıkları verilmiştir. Farklı tavlama sıcaklıklarında elde edilen In_2O_3 filmlerin oda sıcaklığında alınmış temel absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında tavlama sıcaklığının yasak enerji aralığının değişimine etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu sonuç literatürle uyum içerisindedir [46].

Tavlama Sıcaklığı (°C)	Yasak Enerji Aralıkları E_g (eV)
375	3,49
425	3,48
475	3,49

Çizelge 6.1. In_2O_3 filmlerin yasak enerji aralıkları

Üç farklı tavlama sıcaklığında elde edilen In_2O_3 filmlerin geçirgenlik spektrumları Şekil 6.8’de verilmiştir. Yaklaşık 340 nm ‘den sonra geçirgenlik yüzdelerinde hızlı bir artış görülmüştür. 300 nm ila 1500 nm dalgaboyu aralığındaki ortalama geçirgenlik değerleri Çizelge 6.1 ’de belirtilmiştir. Geçirgenlik numunenin gözeneklilik, kristallenme ve yüzey pürüzlüğüne bağlı bir özelliktir. 375 °C tavlanan filmlerde geçirgenlik görünür bölgede %80 civarında elde edilmiştir. 425 °C’de tavlanan filmde geçirgenlik %65 değerine kadar gerilemiştir. 475 °C’de tavlanan filmlerde ise geçirgenlik %75 civarında elde edilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde 375 °C’de gözenekli yapının hakim olduğu artan tavlama sıcaklığı ile gözenekli yapının azaldığı düşünülmektedir. Azalan gözenekli yapıyla beraber geçirgenliğin de azaldığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar literatürle uyumludur [32].



Şekil 6.8. In₂O₃ filmlerin dalgaboyuna göre % geçirgenlik spektrumları.

7. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada In_2O_3 yarıiletken filmler ekonomik ve kolay uygulanabilir bir yöntem olan döndürerek kaplama yöntemi ile cam tabanlar üzerinde elde edilmiştir. Döndürerek kaplama yönteminin parametreleri olan dönüş süresi, dönüş zamanı, çözelti hacmi, kaplama sayısı ve tavlama sıcaklıkları değiştirilerek en kaliteli film üretilmesi amaçlanmıştır. Her bir parametre için en uygun değer belirlenmiş, takip eden deneyde bu uygun değer sabit tutularak filmler elde edilmiştir. Döndürerek kaplama yönteminin parametreleri kullanılarak en kaliteli filmin oluşması için her bir parametre için farklı değerler kullanılarak en iyi filmin oluşması amaçlanmıştır. Son parametre olarak tavlama sıcaklıklarının filmin kristalleşmesindeki etkisinin araştırılması için $375\text{ }^\circ\text{C}$, $425\text{ }^\circ\text{C}$ ve $475\text{ }^\circ\text{C}$ tavlama sıcaklıklarında cam tabanlar üzerine elde edilmiştir. Elde edilen bu filmlerin yapısal ve optiksel bazı özellikleri incelenmiştir.

Elde edilen In_2O_3 yarıiletken filmlerin kalınlıkları $200 - 1100\text{ nm}$ olarak hesaplanmıştır. Tavlama sıcaklığındaki artışın filmlerin kalınlığının azalmasına yol açtığı saptanmıştır. Kalınlık belirlemede gelişmiş bir yöntem olan elipsometre yöntemi kullanılmıştır.

In_2O_3 yarıiletken filmlerin kristal yapılarını belirlemek için, filmlerin x-ışını kırınım desenlerinden yararlanılmıştır. $375\text{ }^\circ\text{C}$, $425\text{ }^\circ\text{C}$ ve $475\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklarında tavlansarak elde In_2O_3 filmlerinin x-ışını kırınım desenleri incelenerek kübik (bixbyte) yapıda oldukları belirlenmiştir. X-ışını kırınım desenlerinde In_2O_3 bileşiğine ait pikler ASTM kartları yardımıyla tespit edilmiştir. In_2O_3 yarıiletken filmlere ait piklere farklı taban sıcaklıklarında aynı derecelerde gözlenmiştir. Artan tavlama sıcaklığıyla pik sayısında artış gözlenmiştir. Bu piklerde şiddetin arttığı ve genişliklerinin azaldığı gözlenmiştir. Tercihli yönelmenin (2 2 2) düzlemi doğrultusunda olduğu gözlenmiş ve tavlama sıcaklığı ile arttığı belirlenmiştir. Kırınım desenlerinden gelen verilerle hesaplanan örgü sabitleri incelenmiş ve farklı tavlama sıcaklıkları ile tavlanan filmlerde örgü sabitleri aynı değerde bulunmuştur. In_2O_3 filmlerin hesaplanan dislokasyon yoğunluklarında artan tavlama sıcaklığı ile azalma görülmüştür. Bu verilerden

yararlanılarak artan tavlama sıcaklığının In_2O_3 filmlerin kristalleşmesinde iyileştiği sonucuna varılmıştır.

In_2O_3 filmlerin SEM görüntüleri incelendiğinde, filmlerin kristal yapısı kübik yapı gözlenmektedir.

In_2O_3 yarıiletken filmlerin oda sıcaklığında elde edilen temel absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $(h\nu)$ 'ye göre değişimleri çizilmiştir. Bu değişimlerden direk bant geçişli oldukları belirlenmiştir. Bu grafiklerden yararlanılarak elde edilen filmlerin yasak enerji aralıkları hesaplanmıştır. In_2O_3 yarıiletken filmlerin yasak enerji aralığı 3,48 eV ve 3,49 eV olarak bulunmuştur. Değişen tavlama sıcaklığı ile yasak enerji aralığı değerinin belirgin şekilde değişmediği gözlenmiştir.

In_2O_3 yarıiletken filmlerin oda sıcaklığında elde edilen temel absorpsiyon spektrumlarından, elde edilen filmlerin 340 nm dalgaboyundan küçük dalga boylarında soğurucu özellik gösterdiği ve 340 nm dalgaboyundan büyük dalga boylarında yani görünür bölgedeki radyasyon için iyi geçirgenlik gösterdiği görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Zor, M., *Spray-Pyrolysis ile elde Edilen AgInS₂ Bileşiğinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doçentlik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 1982.
- [2] Soriaga, M.P. ve ark., *Thin Films: Preparation, Characterization, Applications*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, USA, 2002.
- [3] Peker, D., *CuAl_xIn_{1-x}S₂ Yarıiletkenfilmlerin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye 1999.
- [4] Lane, M.A., *Charge Transport Properties of Thermoelectric and Transparent Conducting Oxide Materials*, PhD Thesis Northwestern Univ., Illinois, USA, 2001
- [5] Ko, S.H. ve ark., *Organic Light Emitting Diode – Material, Process and Devices*, Intech, Croatia, 2011.
- [6] Kim, H.-M. ve ark. Electronic and Optical Properties of Indium Zinc Oxide Thin Films Prepared by Using Nanopowder Target. *Japanese Journal of Applied Physics*, **50**, 0021-4922, 2010.
- [7] Fay, S. ve ark., Low Pressure Chemical Vapor Deposition of ZnO Layers For Thin-Film Solar Cells: Temperature-Induced Morphological Changes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **86**, 0927-0248, 2005.
- [8] Young, D.L. ve ark., Growth and Characterization of Radio Frequency Magnetron Sputtering-Deposited Zinc Stannate Zn₂SnO₄ Thin Films. *J. Appl. Phys.* **92**, 0021-8979, 2005.
- [9] Kul, M. ve ark., Effects of Fluorine Doping on the Structural Properties of the CdO Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **91**, 0927-0248, 2007.
- [10] Yuvaraj, D. ve ark., Optical and Electrical properties of ZnO film deposited by activated reactive evaporation. *Vacuum*, **82**, 0042-207X, 2008.
- [11] Zhitomirsky, V.N. ve ark., Filtered vacuum arc deposition of transparent conducting Al-doped ZnO films. *Thin Solid Films*, **515**, 0040-6090, 2006.

- [12] Kawaoze, H. ve ark., p-type Electrical conduction in Transparent Thin films of CuAlO_2 . *Nature*, **11**, 0028-0836, 1997.
- [13] Barik, U.K. ve ark., Electrical and optical properties of reactive DC sputtered silver oxide thin films: role of oxygen. *Thin Solid Films*, **429**, 0040-6090, 2002.
- [14] Wang, Y. ve ark., Optical and electrical properties of p-type transparent conducting Cu-Al-O thin films prepared by plasma enhanced chemical vapor depositon. *Materials Science and Engineering: B*, **85**, 0921-5107, 2001.
- [15] Wang, A. Ve ark., Charge transport, optical tranparency, microstructure, and processing relationships in transparent conductive indium zinc oxide films grown by low pressure metal organic chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett*, **73**, 1077-3118, 1998.
- [16] Ueda, K. Ve ark., epitaxial growth of transparent p-type conducting CuGaO_2 thin films on sapphire (001) substrates by pulsed laser deposition. *J. Appl. Phys*, **89**, 1089-7550, 2001.
- [17] Golshahi, S. ve ark., P-type ZnO thin film deposited by spray pyrolysis technique: The effect of solution concentration. *Thin Solid Films*, **518**, 0040-6090, 2009.
- [18] Minami, T., Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semicond. Sci. Technol.*, **20**, 1088-0268, 2005.
- [19] Marsillac, S. ve ark., High-efficiency solar cells based on $\text{Cu}(\text{InAl})\text{Se}_2$ thin films., *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1077-3118, 2002
- [20] Biyikli, N. Ve ark. High-speed solar-blind photodetectors with indium-tin-oxide Schottky contacts., *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1077-3118, 2002.
- [21] Chopra, K.L. ve ark., Transparent cunductors-A status review., *Thin Solid Films*, **102**, 0040-6090, 1983.
- [22] Granqvist, C.C., Electrochromic tungsten oxide films: Reviews of progress 1993-1998., *Sol Energy Mater. Sol. Cells.*, **60**, 0927-0248, 1999.
- [23] Turner, P. ve ark., Optical thin films obtained by plasma induced chemical vapor deposition., *Thin Solid Films*, **83**, 0040-6090, 1981.

- [24] Tarsa, E.J. ve ark., Pulsed laser deposition of oriented In_2O_3 on (001) InAs, MgO and yttria-stabilized zirconia., *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 1077-3118, 1992.
- [25] Cho, J.S. ve ark., Material properties of indium oxide films prepared by oxygen ion asissted deposition., *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 1089-7550, 2000.
- [26] Al-Ajili, A.N.H ve ark., A study of the optical, electrical and structural properties of reactivly sputtered InO_x and ITO_x thin films., *Thin Solid Films*, **305**, 0040-6090, 1998.
- [27] Prince, J.J. ve ark., Spray pyrolysis growth and material properties of In_2O_3 films., *J. Crys. Growth*, **240**, 0022-0248, 2002.
- [28] Yu, D. ve ark., Synthesis of metastable hexagonal In_2O_3 nanocrystals by a precursor-dehydration route under ambient pressure., *J. Solid State Chem*, **177**, 022-4596, 2004
- [29] Rambu, A.P. ve ark., Electronic transport and optical properties of indium oxide thin films prepared by thermal oxidation., *Solid State Sciences*, **14**, 1293-2558, 2012
- [30] Himmerlich, M. ve ark., Surface properties of stoichiometric and defect-rich indium oxide films grown by MOCVD., *J. Appl. Phys.*, **111**, 0021-8979, 2012.
- [31] Senthilkumar, ve ark., Annealing temperature dependent on structural, optical and electrical properties of indium oxide thin films deposited by electron beam evaporation method., *Current Applied Physics.*, **10**, 1567-1739, 2010.
- [32] Savarimuthu, E. ve ark., Synthesis and materials properties of transparent conducting In_2O_3 films prepared by sol-gel spin coating method technique., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **68**, 0022-3697, 2007.
- [33] Ferendeci, A.M., *Physical Foundations of Solid State and Electron Devices*, McGraw-Hill, New Jersey, USA, 1991
- [34] Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., USA, 1996.

- [35] Pankove, J.I., *Optical Process in Semiconductors*, Princeton Press, New Jersey, USA, 1971.
- [36] Mckelvey, J.P., *Solid State and Semiconductor Physics*, North-Holland Publishing, Amsterdam, 1971.
- [37] Streetman, B.G., *Solid state Electronic Devices*, Prentice Hall Int., New Jersey, 1980.
- [38] Omar, M.A., *Elementary Solid State Physics*, Addison-Wesley Publishing, California, USA, 1975.
- [39] Sze, S.M., *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 1981.
- [40] Arabacı, E., *ZnS Yarıiletken Bileşiminin Spray Pyrolysis Yöntemi ile Elde Edilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, 2001.
- [41] Allison, J. *Electronic Engineering Semiconductors and Devices*, McGraw-Hill Company, UK, 1990.
- [42] Oral, M., *Güneş Pilleri*, Ege Yayınları, İzmir, Türkiye, 1979.
- [43] Dikici, M., *Katıhal Fizikine Giriş*, On Dokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun, Türkiye, 1993.
- [44] Emsile, A.G. ve ark., Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk, *J. Appl. Phys.*, **29**, 1089-7550, 1958.
- [45] Sahu, N., Fundametal understanding and modeling of spin coating process: A review., *Indian J. Phy.*, **83**, 0974-9845, 2009.
- [46] Manoj, P.K. ve ark., Growth and characterization of indium oxide thin films prepared by spray pyrolysis., *Optical Materials*, **28**, 1405-1411, 2006.
- [47] Prathap, P ve ark., Optical properties of In₂O₃ films prepared by spray pyrolysis., *Materials Chemistry and Physics*, **100**, 0254-0584, 2006.
- [48] Aghdaee S.R. ve ark., Effect of thickness and heat treatment on the crystallite size and dislocation density of nanostructured zinc oxide thin films, *Journal of Crystal Growth*, **312**, 0022-0248, 2010.
- [49] Cullity, B.D. ve Stock S.R., *Elements of X-ray Diffraction*, Pearson Prentice Hall, New Jersey, USA, 2001.

- [50] Durlu, T.N., *Katıhal Fiziğine Giriş*, Bilim Yayınları, Ankara, Türkiye, 1996
- [51] Blakemore, J.S., *Solid State Physics*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 1985.
- [52] Callister, W.D., *Materials Science and Engineering-An Introduction*, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 2007.
- [53] Skoog, D. A. ve ark., , *Principles of Instrumental Analysis*, Florida, USA, 1998.
- [54] Kaelble, E.F., 1967, *Handbook of X-rays for diffraction, emission, absorption and microscopy*, McGraw-Hill, New York, USA, 1967
- [55] Nair, J.P., In situ Sb-doped CdTe Films., *Semicond. Sci. Technol.*,**13**, 0268-1242, 1998.
- [56] Moon, W.S. ve ark., Preparation and characterization of lead zirconate titanate thin films by liquid source misted chemical deposition., *Thin Solid Films*, **359**, 0040-6090, 2000.
- [57] Kaneko S. ve ark., Thermal decomposition of di-*n*-butyltin (IV) diacetate as a precursor for the spray pyrolysis deposition of oriented SnO₂ thin films, *Solid State Ionics*, **141–142**, 0167-2738, 2001.
- [58] Vigil, O. ve ark., Spray pyrolysis deposition of cadmium zinc oxide thin films, *Thin Solid Films*, **361-362**, 0040-6090, 2000.
- [59] Söyleyici, M., *Ir Katkılı ZnO Filmlerinin Üretilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, 2011.
- [60] Akyüz İ., *CdO Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Al Katkılama ve Tavlama İşlemlerinin Etkileri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, 2005.
- [61] Baysal, N., *Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilen Cd_xZn_(1-x)O Filmlerinin DC İletkenlik ve Optik Özellikleri*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, 2008.
- [62] Akıncı S., *SnO₂ Filmlerinin Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, 2012.

- [63] Bilgin, V., *ZnO Filmlerinin Elektrik, Optik, Yapısal, ve Yüzeysel Özellikleri Üzerine Kalay Katkısının Etkisi*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, 2003.
- [64] Reimer, L., *Scanning Electron Microscopy Physics of Image Formation and Microanalysis*, Springer- Verlag , Newyork, USA,1985.
- [65] William, D.B. ve Carter, C. B., *Transmission Electron Microscopy*, Springer , Newyork, USA, 1996
- [66] Smith, W.T., *Principles of Materials Science and Engineering*, McGraw-Hill Inc., USA, 1990.
- [67] Goldstein, J.I ve ark., *Scanning electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Plenum Press, New York, USA, 1992
- [68] Mott, N.F. ve Davis, E.A., *Electronic Process in Non Crystalline Materials*,Clarendon Press, London, UK, 1971.