

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI AZOT AKIŞ HIZINA SAHİP ORTAMLARDA ISIL İŞLEM
UYGULANMIŞ ULTRASONİK SPREY PİROLİZ YÖNTEMİYLE
OLUŞTURULAN Sn-KATKILI İNDİYUM OKSİT İNCE FİMLERİN
FİZİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Murat KOÇ

**Danışman
Prof. Dr. Murat ÖZTÜRK**

**II. Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Murat KALELİ**

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2018**



© 2018 [Murat KOÇ]

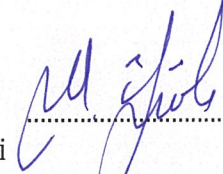
TEZ ONAYI

Murat KOÇ tarafından hazırlanan "Farklı Azot Akış Hızına Sahip Ortamlarda Isıl İşlem Uygulanmış Ultrasonik Sprey Piroliz Yöntemiyle Oluşturulan Sn-Katkılı İndiyum Oksit İnce Filmlerin Fiziksel ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalı**'nda **DOKTORA TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

Prof. Dr. Murat ÖZTÜRK

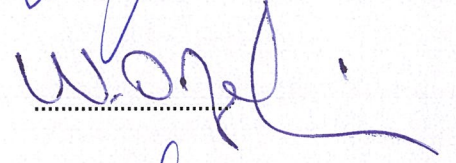
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi



Jüri Üyesi

Prof. Dr. Nuri ÖZEK

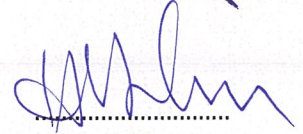
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Prof. Dr. Hüseyin Ali YALIM

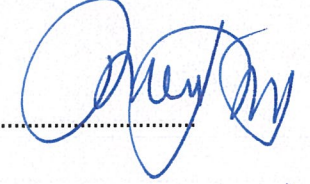
Afyon Kocatepe Üniversitesi



Jüri Üyesi

Prof. Dr. Ali Kemal YAKUT

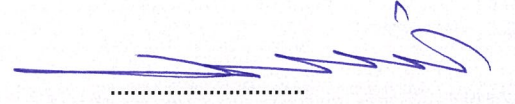
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi



Jüri Üyesi

Prof. Dr. Rıdvan ÜNAL

Uşak Üniversitesi



Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Yasin TUNCER

.....

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Murat KOÇ



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	ii
ABSTRACT	iiv
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	iix
SİMGELER VE KISATLMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	3
3. MATERYAL VE YÖNTEM	12
3.1. Yarıiletkenlerin Enerji Teorisi	12
3.1.1. Saf yarıiletkenler	13
3.1.2. Katkılı yarıiletkenler.....	14
3.1.2.1. n-tipi yarıiletkenler	14
3.1.2.2. p-tipi yarıiletkenler	15
3.2. Yarıiletkenlerin Elektriksel ve Optik Özellikleri.....	16
3.3. Scherrer Denklemine Türetilmesi	19
3.4. Kristal Kusurları	23
3.4.1. Boşluk kusurları	23
3.4.2. Ara yer ve yer alan kusuru	24
3.4.3. Frenkel ve Schottky kusurları	24
3.4.4. Çizgisel kusurlar	25
3.5. Eriyik Damlacıklarının Hareketi	25
3.6. Ölçüm Sistemleri	26
3.6.1. X-ışını kırınım analizi (XRD).....	26
3.6.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	26
3.6.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	26
3.6.4. Elektro - optik ölçüm sistemi	27
3.6.5. Hall ölçümleri	27
3.7. Malzeme Üretimi.....	30
3.7.1. Ultrasonik sprey piroliz sistemi	30
3.7.2. Cam altlıkların hazırlanması ve temizlenmesi	31
3.7.3 ITO ince film solüsyonunun hazırlanması.....	32
3.7.4. Deney setinin kaplamaya hazırlanması ve ince filmlerin oluşturulması	33
3.8. Örneklerin Kodlanması.....	34
3.9. ITO İnce Film Örneklerinin Tavlama İşlemi	34
4. TARTIŞMA ve SONUÇ	36
4.1. XRD Karakterizasyon.....	36
4.2. SEM Ölçümleri.....	42
4.3. Atomik Kuvvet Mikroskop (AFM) Ölçümleri	56
4.4. Elektriksel Ölçümler	61
4.5 UV-VİS Optik Ölçümler.....	65
5 SONUÇ VE ÖNERİLER.....	70
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ.....	80

ÖZET

Doktora Tezi

FARKLI AZOT AKIŞ HIZINA SAHİP ORTAMLARDA ISIL İŞLEM UYGULANMIŞ ULTRASONİK SPREY PİROLİZ YÖNTEMİYLE OLUŞTURULAN Sn-KATKILI İNDİYUM OKSİT İNCE FİLMLEİN FİZİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Murat KOÇ

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Murat ÖZTÜRK

II. Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Murat KALELİ

Bu tezde, ultrasonik sprej piroliz yöntemi ile 300 °C'deki cam altlıklar üzerine kalay katkıli indiyum oksit (ITO) ince filmler kaplanmıştır. 20, 40 ve 60 dakikalık üç farklı püskürtme süresi ile üretilen ITO ince film örneklerin bir kısmı 475 °C' de atmosfer ortamında, bir kısmı da farklı azot akış hızlarına sahip ortamda ısıtılma tabi tutulmuştur.

Örneklerin kristal yapıları, yüzey morfolojileri, elektrik ve optik özellikleri sırasıyla, X-Işını Kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), Hall etkisi ve UV-Vis spektrometre ölçümleri ile belirlendi. XRD ölçümleri, tüm örneklerin baskın şekilde (222) düzleminde oluşan kübik kristal yapıya sahip olduklarını ortaya koymaktadır. Bununla beraber, örneklerin tavlama işlemi ile kristal yapılarının iyileştiği görülmüştür. Kristal yapıdaki iyileşmenin, örneklerin farklı azot akış hızlarına sahip ortamda tavlama ile biraz daha arttığı görülmektedir.

SEM ve AFM ölçümleri üretilen tüm ITO ince filmlerin homojen bir yüzey yapısına sahip olduklarını ortaya koymuştur. 475 °C' de tavlama ITO örneğinin sıcaklık bağımlı Hall deneyi ölçümleri, ITO örneğinin Hall parametrelerinin sıcaklıkla değişmediğini göstermiştir. Hall parametreleri sıcaklıkla değişmediği için diğer Hall deneyleri oda koşullarında yapılmıştır. Diğer taraftan, ITO ince filmlerin kalınlığının değişmesiyle Hall parametrelerinin değiştiği görülmüştür. Hall deneyinin ortaya koyduğu en önemli ikinci sonuç, tavlama esnasında azot akış hızının artmasıyla örneklerin direnç değerlerinin azalmasıdır.

UV-VIS spektrometresi ölçümleri ile elde edilen veriler kullanılmak suretiyle ITO ince film örneklerinin yasak enerji aralıkları, E_g , hesaplanmıştır. Buna göre, tavlama ve kalınlığı $\sim 1,375 \mu\text{m}$ olan ITO ince film için yasak enerji aralığı, E_g , 3,35 eV iken, \sim kalınlığı $\sim 1,845 \mu\text{m}$ olan en kalın film için yasak enerji aralığı,

E_g , 3,10 eV olarak bulunmuştur. Filmlerin yasak enerji aralık değerlerinin, ince filmin kalınlığı arttıkça azalması anlamına gelmektedir. Bu sonuç, azot ortamında tavllanmış örneklerle de uyum içindedir. Ayrıca, kalınlıkları $\sim 1 \mu\text{m}$ olan ve 475°C ' de sırasıyla atmosfer ortamında, 150 ve 250 L/saat akış hızına sahip azot ortamında tavllanmış ITO ince film örneklerinin yasak enerji aralık değerleri, E_g , 3,30, 3,25 ve 3,19 eV olarak bulunmuştur.

Deney sonuçları, filmlerin kalınlıklarının ve tavlama sırasındaki azot akış hızının ITO ince filmlerinin karakteristik özellikleri üzerinde önemli etkilerinin olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Ultrasonik sprej piroliz, ince film, ITO, kristal yapı, elektrik ve optik özellikler.

2018, 81 sayfa



ABSTRACT

Ph.D. Thesis

INVESTIGATION OF PHYSICAL AND OPTICAL PROPERTIES Sn-DOPED INDIUM OXIDE THIN FILMS FABRICATED BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS METHOD AND HEAT TREATMENT UNDER DIFFERENT NITROGEN FLOW RATE ATMOSPHERES

Murat KOÇ

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics**

Supervisor: Prof. Dr. Murat ÖZTÜRK

Co-Supervisor: Asst. Prof. Dr. Murat KALELİ

In this thesis, tin doped indium oxide (ITO) thin films have been deposited over glass substrates at 300 °C temperature by using the ultrasonic spray pyrolysis method. ITO thin films samples have produced at three different spraying times, such as 20, 40 and 60 minutes. Some of this samples have annealed under the atmospheric conditions at 475 °C, and also another part of these samples has annealed under the different nitrogen mass flow rate conditions at 475 °C.

The crystal structure, surface morphology, electrical and optical features of ITO samples have determined by using the X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), atomic force microscope (AFM), Hall effect and UV-Vis spectrometer, respectively. XRD measurements indicate that all samples have showed the cubic crystal structure dominantly on (222) plane. The crystal structure of samples has improved as a result of annealing. Improvement of samples has increased after annealing under the different nitrogen gas flow rates.

SEM and AFM measurements demonstrate that all ITO thin films have homogenous structure. Temperature dependent Hall experiment results of ITO samples which have annealed at 475 °C showed that, the Hall parameters of ITO samples have not changed with the annealing temperature. Also, based on the experimental analyses results, the Hall parameters have not changed with the measurement temperature. Therefore, other Hall experiments have performed under the room conditions. On the other hand, the Hall parameters have changed with the changing thickness of ITO thin films. The second most important result of Hall experimental analysis can be given as the resistance values of samples decrease with the increasing nitrogen gas flow rates during annealing.

By using the UV-VIS spectrometer measurements outputs, the band gap energies of ITO thin film samples, E_g , have been determined. According to these results, the

band gap energies of ITO thin films have calculated as 3.35 and 3.10 eV for the as-grown thin films with thickness of $\sim 1,375 \mu\text{m}$ and annealed thin films with thickest samples ($\sim 1,845 \mu\text{m}$), respectively. This result indicates that, the band gap energies decrease while the thickness of ITO samples increases. Also, this result is in compliance with the samples annealed under nitrogen atmosphere. The band gap energies of ITO samples are determined as 3.30 eV, 3.25 eV and 3.19 eV at $475 \text{ }^\circ\text{C}$ annealed under the atmospheric condition, 150 L/h and 250 L/h nitrogen gas flow rate conditions for $\sim 1 \mu\text{m}$ thickness, respectively.

Finally, the experiment results demonstrate that, the thickness of ITO films and nitrogen gas flow rate during annealing have important effects on the characteristics of ITO thin films.

Key words: Ultrasonic spray pyrolysis, thin film, ITO, crystal structure, electrical and optical properties.

2018, 81 pages

TEŞEKKÜR

Bu araştırma için beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan değerli Danışman Hocam Prof. Dr. Murat ÖZTÜRK' e ve II. Danışman Hocam Dr. Öğr. Üyesi Murat KALELİ' ye gösterdikleri ilgi ve içtenliklerinden dolayı teşekkür ederim. Her zaman benim yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Nuri ÖZEK ve Prof. Dr. Refik KAYALI' ya teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca bu günlere gelmemi sağlayan, bana her konuda yardımcı olan, sevgi ve desteklerini daima arkamda hissettiğim sevgili aileme sonsuz sevgi, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Murat KOÇ
ISPARTA, 2018

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 3.1. İletken, yarıiletken ve yalıtkan maddelerin yasak enerji aralıklarına göre enerji-bant diyagramları	12
Şekil 3.2. n-tipi yarıiletken, As katkılanmış Si kristali	15
Şekil 3.3. p-tipi yarıiletken, Ga katkılanmış Si kristali	16
Şekil 3.4. Çoklu yarıklar tarafından oluşturulan kırınım. a) Gelme açısının (θ_{NB}) Bragg açısından (θ_B) farklı olma durumundaki b) Gelme açısının Bragg açısına eşit olması durumunda kırınım olayı	19
Şekil 3.5. Yarıkların neden olduğu girişim ile oluşan kırınım pikinin profili	21
Şekil 3.6. Boşluk kusurunun gösterimi	23
Şekil 3.7. Ara yer ve yer alan kusurunun gösterimi	24
Şekil 3.8. Frenkel ve Schottky kusurlarının şematik gösterimi	24
Şekil 3.9. Çizgisel kusurun gösterimi	25
Şekil 3.10. Hall ölçüm deney düzeneğinin şematik gösterimi	27
Şekil 3.11. Ultrasonik sprej piroliz yönteminin şematik gösterimi	31
Şekil 3.12. ITO solüsyonunun hazırlanmasında takip edilen adımların şematik gösterimi	33
Şekil 4.1. SA kodlu ITO ince film örneğinin XRD kırınım desenleri	37
Şekil 4.2. SA kodlu ITO ince film örneğinin sıcaklık bağımlı XRD kırınım desenleri	38
Şekil 4.3. SB, SC ve SD kodlu ITO ince film örneklerinin XRD kırınım desenleri	39
Şekil 4.4. SC, SE ve SF kodlu ITO ince film örneklerinin XRD kırınım desenleri	40
Şekil 4.5. SA kodlu ITO ince filmin a) yüzey ve b) kesit SEM görüntüleri	42
Şekil 4.6. SA kodlu ITO ince filmin a) EDS alanı ve b) EDS SEM görüntüleri	43
Şekil 4.7. SB kodlu ITO ince filmin a) yüzey ve b) kesit SEM görüntüleri	44
Şekil 4.8. SB kodlu ITO ince filmin a) EDS alanı ve b) EDS SEM görüntüleri	45
Şekil 4.9. SC kodlu ITO ince filmin a) yüzey ve b) kesit SEM görüntüleri	46
Şekil 4.10. SC kodlu ITO ince filmin a) EDS alanı ve b) EDS SEM görüntüleri	47
Şekil 4.11. SD kodlu ITO ince filmin a) yüzey ve b) kesit SEM görüntüleri	48
Şekil 4.12. SD kodlu ITO ince filmin a) EDS alanı ve b) EDS SEM görüntüleri	49
Şekil 4.13. 150 L/saat azot ortamında tavllanmış SE kodlu ITO ince filmin a) yüzey ve b) kesit SEM görüntüleri	50
Şekil 4.14. 150 L/saat azot ortamında tavllanmış SE kodlu ITO ince filmin a) EDS alanı ve b) EDS SEM görüntüleri	51
Şekil 4.15. 250 L/saat azot ortamında tavllanmış SF kodlu ITO ince filmin a) yüzey ve b) kesit SEM görüntüleri	52
Şekil 4.16. 250 L/saat azot ortamında tavllanmış SF kodlu ITO ince filmin a) EDS alanı ve b) EDS SEM görüntüleri	53
Şekil 4.17. Atmosfer ortamında tavllanmış SC kodlu ITO ince film örneğinin haritalama yöntemi ile yapılan EDS SEM görüntüsü	54
Şekil 4.18. 150 L/h azot ortamında tavllanmış SE kodlu ITO ince film örneğinin haritalama yöntemi ile yapılan EDS SEM görüntüsü	54
Şekil 4.19. 250 L/h azot ortamında tavllanmış SF kodlu ITO ince film örneğinin haritalama yöntemi ile yapılan EDS SEM görüntüsü	55
Şekil 4.20. SA kodlu ITO ince film örneğinin AFM görüntüsü	57
Şekil 4.21. SB kodlu ITO ince film örneğinin AFM görüntüsü	58

Şekil 4.22. SC kodlu ITO ince film örneğinin AFM görüntüsü.....	59
Şekil 4.23. SD kodlu ITO ince film örneğinin AFM görüntüsü	59
Şekil 4.24. 150 L/saat azot ortamında tavllanmış SE kodlu ITO ince film örneğinin AFM görüntüsü.....	60
Şekil 4.25. 250 L/saat azot ortamında tavllanmış SF kodlu ITO ince film örneğinin AFM görüntüsü.....	61
Şekil 4.26. Ticari ITO için $(\alpha hv)^2$ ' nin $h\nu$ ' ye karşı grafiği ve ekstrapolasyon yöntemiyle bulunan yasak enerji aralığı değeri.....	66
Şekil 4.27. SA kodlu ITO ince film örneğinin $(\alpha hv)^2$ ' nin $h\nu$ ' ye karşı grafiği ve ekstrapolasyon yöntemiyle bulunan yasak enerji aralığı değeri.....	66
Şekil 4.28. SB, SC ve SD kodlu ITO ince film örneklerinin $(\alpha hv)^2$ ' nin $h\nu$ ' ye karşı grafikleri ve ekstrapolasyon yöntemiyle bulunan yasak enerji aralık değerleri.....	67
Şekil 4.29. SC, SE ve SF kodlu ITO ince film örneklerinin $(\alpha hv)^2$ ' nin $h\nu$ ' ye karşı grafikleri ve ekstrapolasyon yöntemiyle bulunan yasak enerji aralık değerleri.....	68

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1. Oluşturulan ITO ince film örneklerinin kodları	34
Çizelge 4.1. SA ITO ince film örneğinin tavlınmamış ve sıcaklık bağımlı XRD ölçümlerinin kristal boyutları (d) ve düzlemlerarası mesafe (d) değerleri	39
Çizelge 4.2. SB, SC, SD, SE ve SF kodlu ITO ince film örneklerinin kristal boyutları (d) ve düzlemlerarası mesafe (d) değerleri	41
Çizelge 4.3. ITO ince filmlerin AFM yüzey profil parametreleri	57
Çizelge 4.4. SC örneğinin farklı sıcaklıklarda yapılan Hall deneyi ile elde edilen elektriksel parametrelerinin sayısal değerleri	62
Çizelge 4.5. SB, SC, SD, SE ve SF örneklerinin oda sıcaklığında yapılan hall deneyi ile elde edilen elektriksel parametreleri	63



SİMGELER VE KISATLMALAR DİZİNİ

c	Işık hızı
eV	Elektron volt
E _g	Yasak enerji aralığı
E	Elektriksel alan
h	Planck sabiti
I	Işın şiddeti
ITO	İndiyum kalay oksit
J	Akım yoğunluğu
K	Kelvin
p	Hollerin yoğunluğu
q	Taşıyıcı yükü
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	X- ışınları kırınımı
v	Hız
v _e	Elektron hızı
v _h	Holerin hızı
°C	Celsius
μ	Mobilite
μ _e	Elektron mobilitesi
μ _h	Hol mobilitesi
α	Lineer absorbsiyon katsayısı
ν	Fotonun frekansı
λ	Fotonun dalga boyu
σ	Elektriksel iletkenlik
Å	Angstrom
θ _B	Bragg açısı

1. GİRİŞ

Bilimde 1800' lerde başlayan baş döndüren ilerleme toplumların sosyal hayatlarında da büyük değişimlere yol açmıştır. Onun için, yapılan bilimsel çalışmalardan elde edilen sonuçlar teknolojiye aktarılmış ve toplumların her alanda birçok gereksinimini karşılayıp, onların yaşam kalitelerinin yükselmesini sağlamıştır. Bilimsel çalışmaların bu katkıları insanların kullandıkları en basit aletlerden tutun da, en gelişmiş teknolojik cihazlara kadar hemen hemen her alanda görülmektedir.

Bu alanlar arasında en önemli olanlarından biri de ince film teknolojisidir. 19. yüzyılın ikinci çeyreğinden itibaren ince film teknolojisi hızla gelişmiş ve gelişmeye de devam etmektedir. Mikro ve nano yapılı opto-elektronik malzeme endüstrisinin temelini oluşturan, teknolojik ve bilimsel araştırmalarda önemli bir yer tutan ince filmler, son zamanlarda birçok alanda yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. İnce filmler, farklı üretim teknikleri kullanılarak kimyasal veya fiziksel süreçle doğrudan tek atom, molekül veya iyonik türlerinin yoğunlaşması kontrol edilerek bir katı malzemenin üzerine ince katman oluşturulmasıyla elde edilir (Chopra ve Kaur, 1983). Elektro-optik aygıt oluşturmada kullanılan yığın üretim yöntemi yerine ince film teknolojisi ile üretim yöntemlerine geçilmesi hem daha küçük boyutlu hem de daha düşük maliyetli aygıtlar üretilmesine imkân sağlamıştır. Günümüzde ince film teknolojisi çeşitli özelliklerinden dolayı, bilgisayar ve donanımlardan tutun da, güneş enerjisini (foton enerjisi) doğrudan elektrik enerjisine çeviren güneş hücrelerinden (fotovoltaik hücreler) haberleşme sistemlerine kadar çoğu elektronik aygıtın içinde bulunmaktadır.

Kontrol edilebilir elektriksel ve optik özellikleri sayesinde ince filmler; elektronik aygıtlarda, yalıtım/iletim kaplamalarında, optik özelliklerinden dolayı, yansıtıcı/yansıtıcı olmayan kaplamalarda, girişim filtrelerinde, optik disklerde, manyetik özelliklerinden dolayı hafıza disklerinde, kimyasal özelliklerinden dolayı oksidasyon veya korozyona karşı yüzey korumada, gaz sensörlerinde, güneş gözelerinde ve bunlar benzer birçok uygulamada kullanılmaktadır (Aegerter ve Al-Dahoudi 2003; Fortunato vd., 2007).

İnce filmlerin bu geniş uygulamaları sebebiyle, ince film performans ve yapısı ile ilgili fiziksel ve kimyasal özelliklerinin geliştirilmesi için yoğun çalışmalar halen devam etmektedir. İnce filmler, beklenen fonksiyonları gösterebilmeleri için uygun kalınlık, bileşim ve karakteristik özelliklere sahip olmalıdırlar. Dolayısıyla, farklı üretim metotları kullanılarak daha kaliteli ince filmlerin üretim çalışmaları ve karakterizasyon işlemleri yapılmaktadır. Tercih edilecek üretim yöntemi oluşturulacak ince filmin hassasiyeti, verimi ve maliyeti göz önünde bulundurularak seçilir. Bu tez çalışmasında, geniş alanda uygun maliyet ile üretim imkânı sunan Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) kaplama yöntemi ile kalay katkılı indiyum oksit (ITO) ince filmler oluşturulmuş ve oluşturulan bu ince filmlerin elektro-optik özellikleri incelenmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Şeffaf İletken Oksit (ŞİO) malzemelerin elektro-optik özellikleri incelenerek kullanım amacına göre malzeme seçimi yapılmalıdır. Hangi şeffaf iletken malzemenin en iyi olduğu sorusu mantıklı görünse de farklı uygulamalar için farklı ŞİO malzemeler kullanılmasından dolayı bu sorunun net bir cevabı yoktur. Bu sebeple çeşitli yöntemlerle üretilen ŞİO ince filmlerle ilgili yapılan çalışmalar kısaca aşağıda özetlenmiştir.

ŞİO malzemeler, yirminci yüzyılın ilk çeyreğinde Cd metalinin oksidasyonu ile hem saydam hem de iletken bir malzemenin geliştirilmesiyle çalışılmaya başlanmıştır (Bädeker, 1907). 19. yüzyılın ikinci çeyreğinden itibaren, mikro ve nano yapılı opto-elektronik malzeme endüstrisinin temelini oluşturan, teknolojik ve bilimsel araştırmalarda ince filmler önemli bir yer tutmaktadır (Exarhos ve Zhou 2007). Bu konudaki çalışmaları 1954 yılında Rupperecht' in raporladığı In katkılı kalay oksiti ($In_2O_3:Sn$ (ITO)), kalay oksit (SnO_2) ve çinko oksit (ZnO) gibi diğer malzemeler takip etmiştir (Hosono, 2007). Günümüzde ŞİO' lar yüksek optik geçirgenlikleri ve elektriksel iletkenliklerinden dolayı opto-elektronik uygulamalarda vazgeçilmez malzemeler olarak kullanılmaya devam edilmektedir. Opto - elektronik uygulamalarda kullanılmak üzere tasarlanan ŞİO' lar için temel özellik olarak $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ' den daha küçük bir direnç ve görünür bölgede ($\sim 400 - 700 \text{ nm}$) en az % 80 optik geçirgenliğe sahip olması gerektiği bilinmektedir (Fauzia vd., 2017).

ŞİO' lar eşsiz özellikleri sayesinde, antistatik koruyucu uygulamalarda (Ginley vd., 2000), güneş hücrelerinde (Fortunato vd., 2007), elektrokromik cihazlarda (Livage ve Ganguli, 2001), ısıtılabilir ve termal yalıtkan camlarda (Granqvist ve Hultåker, 2002), elektromanyetik uygulamalarda (Aegerter ve Al-Dahoudi, 2003), görüntü panellerinde (Minami, 2005), dokunmatik ekranlarda (Granqvist, 2007) ve oksidasyon veya korozyona karşı koruma amaçlı kaplama (Moholkar vd., 2010) gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır.

Bu uygulama alanlarının her geçen gün artması sebebiyle, hem daha iyi optik ve elektriksel özelliklere sahip hem de seri üretim maliyetlerini düşürecek üretim yöntemlerine ihtiyaç vardır. Bu durum birçok araştırmacının daha ekonomik üretim tekniklerini araştırmasına sebep olmuştur.

Geleneksel ŞİO' lar arasında In_2O_3 , ZnO , SnO_2 ve CdO gibi malzemeler gösterilmektedir. Bu malzemeler geniş yasak enerji aralıklı yarıiletkenler olup, bu malzemelerin elektriksel özellikleri katkılama (doping) işlemi ile istenilen amaca göre değiştirilebilir (Yavaş, 2012).

Katkılı ŞİO' lar arasında $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO), $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (ATO), $\text{ZnO}:\text{Al}$ (AZO), $\text{ZnO}:\text{Ga}$ (GZO), $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) gibi yapılar gösterilebilir (Moholkar vd., 2010). Bu yapıların katkılama işlemi ile yasak enerji aralıkları değiştirilerek elektro-optik özellikleri iyileştirilmiş ve amacına göre tercih edilen uygulamalarda kullanılabilir hale getirilmiştir. ŞİO' lar arasında indiyum ve kalay katkılı kadmiyum oksit en yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmasına rağmen kadmiyumun zehirli olmasından dolayı tüketici ürünlerinde kullanılması tercih edilmemektedir. Bunun yerine geniş yasak enerji aralığına sahip ($\sim 3 - 4$ eV) ITO, FTO gibi malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu ŞİO' lar, fiziksel buhar biriktirme (DC-RF saçırma, termal buharlaştırma), darbeleri (pulsed) lazer biriktirme, kimyasal buhar biriktirme, sol-jel yöntemi ile biriktirme, sprey piroliz ve ultrasonik sprey piroliz yöntemleri ile yaygın olarak üretilmektedir. Her bir üretim yönteminin kendine has avantaj ve dezavantajları vardır. Ancak bu üretim yöntemleri arasında ultrasonik sprey piroliz yöntemi, geniş alanlara uygulanabilmesi, vakum tekniğine ihtiyaç duyulmaması, düşük maliyetli bir teknik olması ve kullanılan solüsyonun sprey piroliz yöntemine göre yaklaşık % 80' e kadar tasarruf edilmesi sebebiyle öne çıkmaktadır (Jadsadapattarakul vd., 2008; Thirumoorthi ve Prakash, 2016).

Solüsyon bazlı biriktirme yöntemlerinin kullanıldığı bir çalışmada ZnO ince filmler karakterize edilmiş ve potansiyel uygulamalarından bahsedilmiştir. ZnO , ŞİO olarak gaz sensörlerini de içeren geniş bir uygulama alanına sahiptir. Sol-jel yöntemi ile biriktirilen 350 °C' de tavlendiğinde amorf özellik gösteren bu

filmlerin, daha yüksek sıcaklıklarda tavlandığında kristal faza geçtiği görülmüştür. Elektriksel karakterizasyon analizlerine göre malzemelerin yüksek dirence sahip olduğu, fakat bu sonuçların, ölçümlerin vakumda ya da atmosferde yapılmasıyla değiştiği görülmüştür. Bunun aksine aerosol destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanıldığında filmlerin gözeneksiz, polikristal ve iletken olduğu görülmüştür ve bu sonuç ölçüm yapılan ortamın değişmesiyle değişmemiştir (O'Brien vd., 2010).

Dedova vd. (2012), çalışmalarında ince film üretiminde kullanılan alttaşın yüzey morfolojisine etkisini incelemişlerdir. Burada yüzeyi değiştirilmemiş ve aşındırılmış indiyum kalay oksit (ITO)/cam alttaşlar kullanılmıştır. Her iki yüzey için de; ITO yüzeylerin morfolojisi, ZnO çekirdeklenme mekanizması ve ZnO nanorodların gelişimi AFM ve SEM analizleri ile incelenmiştir. Yüzeyi aşındırılmış ITO/cam alttaşlarda çekirdeklenme merkezlerinin çok fazla sayıda olduğu görülmüş bunun sonucunda da iyi biçimli, uzun ve yüzeye dik yönelimli ZnO nanorodlar biriktirilmiştir. Bunun aksine yüzeyi değiştirilmemiş alttaşlarda rastgele yönelimli faklı büyüklük ve şekillerde ZnO nanorodlar oluşmuştur (Dedova vd., 2012).

Taşıyıcı gazın ve alttaş sıcaklığının ZnO filmler üzerine etkisini inceleyen bir çalışmada cam alttaşlar üzerine ZnO ince filmler USP yöntemi ile biriktirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak hava ve N₂ gazları kullanılmıştır. Alttaş sıcaklığı 350 - 470 °C aralığında seçilerek ZnO ince filmleri üretilmiştir. Üretilen ZnO ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri, XRD, SEM ve UV-Vis ölçümleri yapılarak incelenmiştir. Biriktirilen ZnO ince filmlerin alttaş sıcaklığı 400 °C' ye kadar (100) düzleminde yönelmiş, bu sıcaklığın üzerinde ise ana pikin (002) düzlemine kaydığı görülmüştür. Ayrıca taşıyıcı gaz ile üretilen filmlerin direncinin birbirine bağlı olduğu görülmüştür. N₂ gaz akışında yapılan biriktirmelerde 550 nm dalga boyunda % 70 - 80 optik geçirgenlik bulunmuş ve yasak enerji aralığının taşıyıcı gaz ile ilgili olduğu tespit edilmiştir. Azot taşıyıcı gazı ile üretilen örneklerin yasak enerji aralıkları, hava ile yapılan örneklerin yasak enerji aralıkları ile karşılaştırıldığında, azot taşıyıcı gazı ile üretilen örneklerin yasak enerji aralıklarının azaldığı görülmüştür (Jongthammanurak vd., 2013).

Başka bir çalışmada basit ve ekonomik olması nedeniyle püskürtme piroliz tekniği ile cam alttaşlar üzerine çok fonksiyonlu ZnO biriktirilmiştir. FE-SEM yüzey görüntülerinden, filmlerde düzgün dağılımlı 80 - 90 nm boyutlu tanecik sınırları olduğu görülmüştür. 154° kontak açısı ile filmlerin hidrofobik olduğu tespit edilmiştir. Optik şeffaflık spektrum ölçümlerinden filmler % 85 ile yüksek şeffaflıkta ve 3.25 eV' ye karşılık gelen 381 nm' de keskin bir yasak enerji aralık sınırına sahip olduğu görülmüştür (Tarwal vd., 2013).

Bir diğer çalışmada farklı biriktirme zamanları ile aerosol püskürtme piroliz tekniği kullanılarak ZnO filmler sentezlenmiştir. Biriktirilen filmlerin yüzey morfolojisi, kristal yapısı ve kesit analizi XRD, FIB-SEM, AFM ve HR-TEM ölçümleri ile karakterize edilmiştir. XRD analizinden filmlerin polikristal formda olduğu, kesit analizinden filmlerin nano-parçacıklar içerdiği ve sütun yapılar halinde alttaşa dik yöneldiği tespit edilmiştir. Yüksek hassasiyeti ve güvenilirliği ile ZnO nano-parçacıklar hidrojen ve metan gazların tespitinde kullanılmaktadır. Sunulan bu çalışmada, oluşturulan ZnO ince film kristal boyutlarının, hidrojen ve metan gazlarını tespit edebilme performansı belirlenerek literatüre kazandırılmıştır (Motaung vd., 2013).

Üretim sonrası yapı geliştirme çalışmaları da malzeme üzerinde etkilidir. Bunu araştıran bir çalışmada ise flaş buharlaştırma tekniği ile cam alttaşlar üzerine çeşitli oranlarda Sn katkılanarak, çinko kalay oksit (ZTO) ince filmler büyütülmüştür. Bu filmler 450 °C sıcaklıkta vakum ortamında tavlansmıştır. Bu işlem sonunda filmlerin yapısal, kimyasal ve elektriksel özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. XRD analizinden ZTO filmlerinin kristalleşmesinin Sn konsantrasyonuna ve tavlama sıcaklığına doğrudan bağlı olduğu görülmüştür. Yüzey morfolojisi analizi için AFM, elektronik bant ve çekirdek seviyesi spektrumu tespiti için XPS ölçüm yöntemleri kullanılmıştır. Hall yöntemi ile yapılan elektriksel direnç ve mobilite ölçümlerinde tavlansmış filmlerin daha düşük dirençli ve yüksek taşıyıcı yoğunluklu olduğu tespit edilmiştir (Jain vd., 2011).

Bir diğerk çalışmada; Al katkılı çinko oksit ince filmler (AZO), çinko asetat ve alüminyum nitrat malzemelerinden püskürtme piroliz yöntemi ile büyütölmüş ve incelenmiştir. XRD ve çiftte-ışınlı spektrometre kullanılarak AZO filmler yapısal ve optik karakteristikleri belirlenmiştir. Alttaş sıcaklığı 450 °C iken yapılan biriktirmede filmlerin polikristal dokuya ve hegzagonal yapıya sahip olduğu görölmüştür. Filmlerin görünür bölgede yapılan geçirgenlik (transmisyon) ölçümlerinde % 90 üzerinde değerler ölçölmüş ve optik parametreleri tespit edilmiştir. Film kalınlığına bağlı olarak AZO filmlerin yasak enerji aralığı 3,30-3,55 eV arasında değişiklik göstermiştir (Kaid ve Ashour, 2007).

Karakaya ve Özbaş (2015) çalışmalarında USP yöntemiyle 275 °C ve 350 °C alttaş sıcaklığında, ZnO ve bor katkılı ZnO (ZnO:B) ince filmler oluşturarak bu filmler üzerinde borun etkisini araştırmışlardır. Bor katkılama oranını % 1, 3 ve 5 olarak belirlemişler ve bu katkı miktarının oluşturulan ince filmlerin elektro-optik özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Optik geçirgenlik 300 - 900 nm dalga boyu aralığında incelenmiş ve oluşturulan ince filmler için optik geçirgenlik % 80' nin üzerinde bulunmuştur. % 1 ve 3 bor katkısı için optik geçirgenlik, katkılanmamış ZnO ince filmlere göre daha iyiyken, % 5 bor katkılı ince filmlerin geçirgenliğinde biraz düşme eğilimi olduğunu göstermişlerdir. Filmlerin yasak enerji aralıkları bor katkılama oranı arttıkça artmıştır. Yasak enerji aralıkları katkılanmamış ZnO ince film için 3,25 eV iken %1, 3 ve 5 oranında bor katkılı ZnO ince filmler için sırasıyla 3,28 eV, 3,29 eV ve 3,30 eV olarak bulunmuştur. AFM analizlerinde tüm filmlerin sivri ve tanecikli yapıda oldukları görölmektedir. Bor katkılı filmler katkısız olanlarla kıyaslandığında tanecikli yapılar yok olup, daha sivri ama daha homojen bir yapı oluşmaktadır. XRD analizlerine göre tüm ince filmler (002) düzleminde yönelmiş ve hegzagonal yapı özelliği göstermiştir. Ancak bor katkılama oranı arttıkça (002) pik şiddetinde azalma gözlemlenmiştir. Diğer yandan filmlerin elektriksel iletkenlikleri katkılanmamış ZnO için $1,87 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$, % 1 katkılı için $1,07 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$, % 3 için $3,67 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ve % 5 için $2,4 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ olarak bulunmuştur. Filmlerin tanecik boyutları ise bor katkılamayla azalma trendi göstermiş ve % 0, 1, 3 ve 5 için tanecik boyutu sırasıyla 29, 28, 27 ve 20 nm olarak bulunmuştur (Karakaya ve Özbaş, 2015).

Bir diğ er ç alışmada ise, % 3 alüminyum (Al) katkılı ZnO ince filmler USP yöntemiyle farklı alttaş sıcaklıklarında (285 °C ve 360 °C aralığında) üretilmiş ve sıcaklığın alüminyum katkılı çinko oksit (AZO) ince filmler üzerine etkisi araştırılmıştır. XRD analiz sonuçlarına göre, bir önceki çalışmada olduğu gibi tüm AZO ince filmler için ana pik (002) düzleminde görülmüştür. Alttaş sıcaklığının artmasıyla AZO ince filmlerin elektro-optik özellikleri değişmiştir. Yasak enerji aralıkları 285, 300, 320, 340 ve 360 °C alttaş sıcaklıkları için sırasıyla 3,28, 3,30, 3,41, 3,41 ve 3,41 eV olarak bulunmuştur. Bir diğ er parametre ise tanecik boyutudur ki filmlerin bu özellikleri de sıcaklık arttıkça azalma (35 nm' den 28 nm' ye) eğilimi göstermiştir. Tüm ince filmler için optik geçirgenlik yaklaşık % 82 gibi yüksek bir değ ere sahiptir. AZO ince filmlerden elde edilen verilere göre 285, 300, 320, 340 ve 360 °C için direnç değ erleri sırasıyla $2,23 \times 10^{-3}$, $4,3 \times 10^{-3}$, $1,38 \times 10^{-2}$, $2,95 \times 10^{-1}$ ve $5,55 \Omega \text{ cm}'$ dir. Yapılan çalışmada AZO ince filmlerin tamamı n-tipi olarak bulunmuştur. 285, 300, 320, 340 ve 360 °C için taşıyıcı konsantrasyonları sırasıyla $3,71 \times 10^{20}$, $2,54 \times 10^{20}$, $1,89 \times 10^{20}$, $3,05 \times 10^{18}$ ve $5,46 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ rapor edilmiştir. İnce filmlerin mobiliteleri ise sıcaklık arttıkça sırasıyla 7,46, 5,7, 2,36, 6,8 ve 20,46 cm^2/Vs olarak değişiklik göstermektedir. Analizlerden anlaşılacağı gibi sıcaklık arttıkça direnç azalırken taşıyıcı konsantrasyonu artmaktadır (Rivera vd., 2016).

Flor katkılı kalay oksit (FTO), şeffaf yarıiletken oksitler arasında adını sıkça duyduğumuz malzemelerden bir tanesidir ve yüksek optik geçirgenlik (görünür bölgede), elektriksel iletkenliğinin iyi olması, yüksek kızılötesi (infrared) yansıtıcılığı gibi elektro - optik özelliklerinden dolayı birçok uygulamada kullanılmaktadır.

Moholkar vd. (2008) tarafından yapılan çalışmada FTO ince filmler hazırlamak için başlangıç solüsyonu olarak SnCl_4 (0,806 M) ve F katkı (safsızlık) maddesi olarak NH_4F (1,527 M) kullanılmıştır. Çözücü olarak metanol, etanol, izopropil alkol ve su kullanılmış ve bu çözücülerin FTO üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Optik geçirgenliği en iyi olan çözücü izopropil alkol olarak tespit edilmiştir. X - Işını Kırınım (XRD) analiz sonuçlarına göre çözücülerin kristal yapı üzerinde çok büyük farklılara sebep olmadığı, ancak pik şiddetlerinde küçük farklılıklar olduğu

görülmüştür. Filmlerin yüzey morfolojisine bakılacak olursa tüm çözücüler için homojen ve kompakt bir yapı olduğu görülmüştür. Yaprak (sheet) direnci en az olan film izopropil alkol ile hazırlanan FTO ince filmlerdir. Yapılan çalışmada çözücülerin kaynama sıcaklığının artması ile florun yapıya girmesinin arttığı bildirilmiştir. Ayrıca izopropil alkolün alternatif çözücü olarak kullanılabileceği gösterilmiştir (Moholkar vd., 2008).

Lin vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada FTO ince filmler üretmek için $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve NH_4F deiyonize su içerisinde çözülen başlangıç solüsyonu kullanılmıştır. Flor katkı oranının etkisi araştırılmış ve optimum değer % 50 mol (0,5 M Flor katkısı) olarak bulunmuştur. Bu katkılama oranı ile 400 °C alttaş sıcaklığında üretilen FTO ince filmlerin direnci, $6,2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ değeri ile en az dirence sahip ince filmler olarak bulunmuştur. F katkı atomlarının oranı arttıkça dirençte azalma ve mobilitede bir artış gözlenmiştir. F konsantrasyonunun % 50' den fazla arttırılması dirençte artmaya sebep olmuş ve bu F atomlarının O' nun yerini almasına bağlanmıştır. Yapılan çalışmada tavlama sıcaklığının filmlerin üzerindeki etkileri araştırılmış ve sıcaklık arttıkça tanecik boyutlarının büyüdüğü görülmüştür (Lin vd., 2009). Ancak bir diğer çalışmada tavlama sıcaklığının arttırılması, F atomlarının yapıdan nerdeyse tamamen kaçmasına sebep olmuş ve SnO_2 pikleri gözlenmiştir. EDS sonuçlarından sıcaklığın artması ile F atomlarının yapıdan kaçtığı açıkça gözlenmiş ve bu durum da ince filmlerin elektro - optik özelliklerini değiştirmiştir (Bilgin vd., 2010).

FTO için yapılan bir diğer çalışmada da yine $\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve flor kaynağı olarak NH_4F kullanılmıştır. $\text{NH}_4\text{F} / \text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oranı % 0, 5, 10, 20 ve 40 mol olarak farklı konsantrasyonlarda solüsyonlar hazırlanarak, 300 °C alttaş sıcaklığında 15 dakika süreyle FTO ince filmler üretilmiştir. % 10 mol konsantrasyona sahip solüsyonla üretilen FTO ince filmi, $0,84 \Omega \text{ cm}$ direnç değeri ile en düşük direnç değerli FTO ince film olarak bulunmuştur. Tavlama sıcaklığı olarak 200, 250, 300 ve 350 °C seçilmiş ve 15, 30 ve 45 dakikalarda FTO ince filmleri ısıtılma tabii tutulmuştur. Tavlama sıcaklığının artmasıyla, alttaş yüzeyinden suyun hızlı buharlaşması nedeniyle SnCl_4 molekülleri yüzeye hızla tutunmuş ve bu hızlı tutunmadan dolayı opak FTO ince filmler oluşmuştur. Diğer yandan 45 dk' lık

tavlama süresi ve 200 °C sıcaklıkta FTO ince filmlerinin direnç değeri en az, mobilite değeri en yüksek olarak kaydedilmiştir. Tavlama süresi arttıkça taşıyıcı yük konsatrasyonu, F atomunun daha fazla kaybından dolayı azalmaktadır. Optik geçirgenlik ise 200 °C' de tavlama süresinin artmasıyla filmlerin iletkenliği daha iyi olmasına rağmen azalmıştır. Tavlama sıcaklığı arttıkça optik geçirgenlik artmış ancak iletkenlik değeri azalmıştır (Luangchaisri vd., 2012).

Yukarıda bahsedildiği gibi endüstride kullanılan çeşitli ince film yarıiletken malzemeler mevcuttur. Ancak bütün bunlar arasında, fiyat - fayda - performans oranı olarak en uygun olanını seçerek kullanmak oldukça önemlidir. Örneğin, kadmiyum oksit (CdO) ince filmleri, elektro-optik özellikleri bakımından ITO ince filmlere göre daha iyi olmasına rağmen, kadmiyum elementinin çevreye ve sağlığa verdiği zararlardan dolayı CdO ince filmlerinin ITO ince filmlere rakip olması söz konusu değildir. Bu gibi sebepler nedeniyle ITO ince filmler ŞİO' lar arasında yerini korumayı başarmıştır. ITO ince filmleri $10^{-5} \Omega \text{ cm}$ gibi oldukça düşük direnç (Minami, 2005; Gupta vd., 2013) ve görünür bölgede % 85 gibi oldukça yüksek optik geçirgenlik (Gupta vd., 2013) gibi özellikler göstermeleri nedeniyle, yüksek elektro - optik performansları sayesinde hala en çok çalışılan n-tipi yarıiletkenler arasında başı çekmektedir. Aynı zamanda ITO mükemmel elektro-optik özelliklere sahip olmasının yanında, yüksek sıcaklıkta oksitlenmeye karşı dirençli ve aside karşı kararlılığıyla da bilinmektedir (Minami, 2005). Bunun yanında kimyasal, termal ve mekanik (altlık yüzeye iyi tutunma gibi) olarak kararlıdır (Fauzia vd., 2017). ITO, yukarıda bahsedilen özellikleri sayesinde endüstriyel pazardaki en büyük paya sahip olan n - tipi ŞİO yarıiletkenlerden biridir (Gupta vd., 2013).

Sonuç olarak ITO ince filmler, kızılötesi (IR) bölgede yüksek yansıtıcılık, görünür bölgede yüksek geçirgenlik, iyi elektriksel iletkenlik, altlığa iyi tutunma ve tekrarlanabilirlik, homojen yüzey, yüksek sertlik ve kimyasal dayanıklılık gibi özelliklerinden dolayı diğer ŞİO' lara göre daha avantajlı durumdadır (Kim vd., 1999; Löffler, 2005). Bütün bu özelliklerinden dolayı da birçok bilim insanı için çalışma konusu olmuştur.

Zhang vd. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada USP yöntemiyle ITO nano - polikristal tozlar üretilmiş ve XRD analiz sonuçlarına göre kristalin ana pikinin (222) düzleminde yöneldiği görülmüştür. Yapılan bu çalışmada ITO parçacıklar küresel şekilde olup, ortalama çapı $\sim 1 \mu\text{m}$ olarak rapor edilmiştir (Zhang vd., 2016).

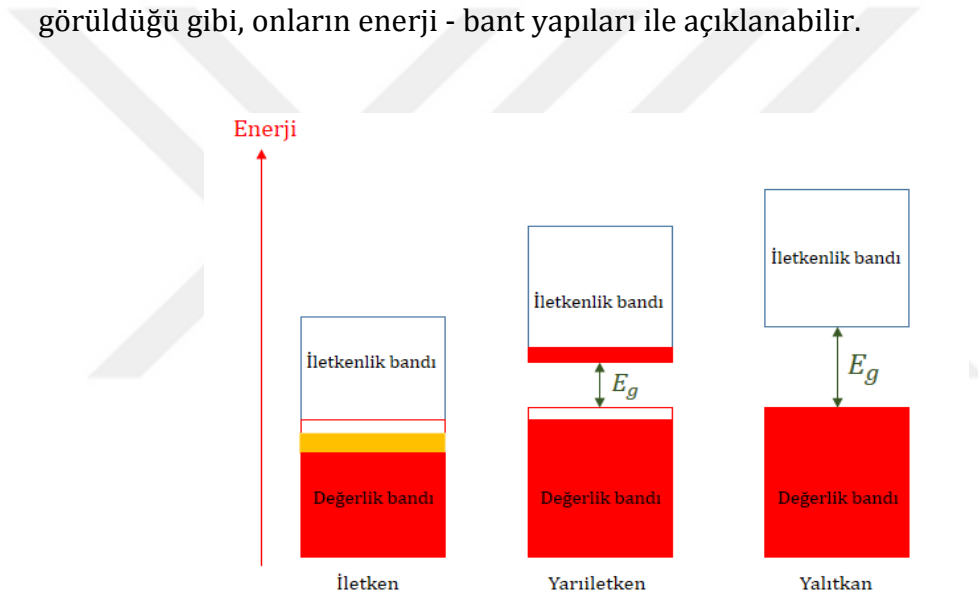
Aouaj vd. (2009) tarafından yapılan bir diğer çalışmada, sprey piroliz yöntemi ile $400 \text{ }^\circ\text{C}$ alttaş sıcaklığında üretilen ITO ve FTO ince filmlerin elektro - optik özellikleri karşılaştırılmıştır. Yapılan bu çalışmada XRD analiz sonuçları, ITO ince filmlerin (400) düzleminde yönelmiş ve kübik yapı, FTO ince filmlerin ise tetragonal yapıda olduğunu rapor etmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile üretilen her iki ince filmin de homojen yapıya sahip oldukları ve ortalama kristal boyutlarının ITO için 257 nm, FTO için 190 nm oldukları görülmüştür. Görünür bölgede % 6 Sn katkılı ITO ve % 2,5 F katkılı FTO için geçirgenlik değerleri sırasıyla, % 85 ve % 70 olarak bulunmuştur. Kızılötesi bölgede ise ITO ince filmlere kıyasla FTO ince filmlerinin yansıtıcılığı daha yüksektir. % 6 Sn katkılı ITO ve % 2,5 F katkılı FTO için öz direnç değerleri sırasıyla 8×10^{-4} ve $6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ olarak bulunmuştur (Aouaj vd., 2009).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Yarıiletkenlerin Enerji Teorisi

Katı malzemeler elektriksel iletkenlik özelliklerine göre üç gruba ayrılırlar. Bunlar; 10^{-6} - 10^{-4} Ω m arasında öz direnç değerlerine sahip olan metaller, 10^{-4} - 10^{10} Ω m arasında öz direnç değerlerine sahip yarıiletkenler ve öz dirençleri 10^{10} Ω m değerine eşit ya da büyük olan yalıtkanlardır.

İletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar olarak gruplandırılan bu maddeler arasında temel farklılıklar vardır. Bu farklılıklar maddelerin Şekil 3.1' de görüldüğü gibi, onların enerji - bant yapıları ile açıklanabilir.



Şekil 3.1. İletken, yarıiletken ve yalıtkan maddelerin yasak enerji aralıklarına göre enerji-bant diyagramları

Şekil 3.1' de görüldüğü gibi, bu üç grup malzemelerin enerji bant yapıları karşılaştırıldığı zaman yarıiletken malzemelerin enerji bant yapılarının daha çok yalıtkan maddelere benzediği görülmektedir. Tek farklılığın enerji bant aralığının yalıtkan maddeye göre daha küçük olmasıdır. Yarıiletkenlerin elektronlarla tamamen dolu olan değerlik bandı ve boş olan iletkenlik bandı arasında kalan bu bölge, yasak enerji aralığı (E_g) olarak da bilinir (Bilgen, 2008).

Diğer taraftan, yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği sıcaklıkla değişir, bunun nedeni değerlik bandında bulunan elektronların aldıkları ısı enerjisi ile değerlik

bandından iletkenlik bandına geçme olasılıklarının artmasından kaynaklanır. Onun için, sıcaklık arttıkça yarıiletkenlerin iletkenliği de artar. Fakat mutlak sıfırda ($T = 0 \text{ K}$) elektronların yukarıda bahsedilen bantlar arası geçiş olasılığı sıfır olacağı için elektriksel iletkenlik özelliği bakımından tıpkı bir yalıtkan gibi davranırlar. Genellikle, yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı $3,80 \text{ eV}$ ' den küçük ve yalıtkanların da $4,00 \text{ eV}$ ' den büyüktür (Eren, 2006).

Diğer taraftan, yarıiletken maddeleri onların elektrik ve optik özelliklerinden dolayı saf ve katkılı olmak üzere iki gruba ayırabiliriz. Bu iki çeşit yarıiletken maddenin elektro-optik özellikleri aşağıdaki bölümde kısaca açıklanmıştır.

3.1.1. Saf yarıiletkenler

İletim bandındaki elektron yoğunluğu, değerlik bandındaki boşluk (hole) yoğunluğuna eşit ise; böyle yarıiletkenlere saf (z) yarıiletkenler denir (Yacobi vd., 2002).

Bir saf yarıiletkende bağlanma elektronları, bir metalin bağlanma elektronları gibi rastgele dolaşamazlar. Yarıiletkenin bağlanma elektronları komşu iyonlarla sıkı bir Şekilde bağlıdır (Park ve Colinge, 2002).

Safsızlık veya kusur içermeyen bir saf yarıiletkende 0 K ' nin üzerindeki sıcaklıklarda ısısız olarak uyarılmış elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına geçerler. Geride değerlik bandında elektron tarafından doldurulmamış konumlar oluşur. Bu konumlar boşluk olarak adlandırılır ve bu boşluk elektriksel olarak pozitif yüklüdür (olak, 2010).

Saf yarıiletkende hem elektronlar hem de boşluklar akıma katkıda bulunurlar. Kristal örgüsünden ayrılıp iletkenlik bandına çıkan elektronlar malzeme içinde hareket ederler. Buna ek olarak, diğer elektronlar da örgü pozisyonları arasında sıçrama (hopping) Şeklinde elektronlar tarafından boşalan yerleri doldurarak hareket ederler. Elektronların hareketine ters yönde gerçekleşen bu harekete boşluk iletimi denir (Kırmızıgül, 2008).

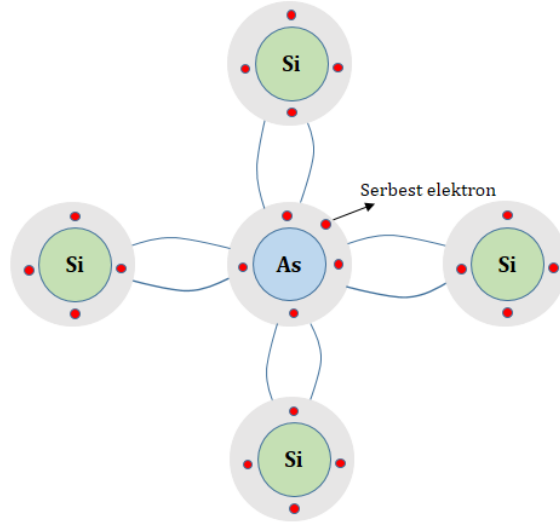
3.1.2. Katkılı yarıiletkenler

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

3.1.2.1. n - tipi yarıiletkenler

Bir yarıiletken kristal, verici atomlarıyla katkılanırsa, çoğunluk taşıyıcıları elektronlar olur. Çoğunluk taşıyıcısı elektron olan yarıiletkenlere n - tipi yarıiletkenler denir. Periyodik tablonun IV. Grup elementlerinden olan Si veya Ge kristaline belirli yöntemlerle V. Grup elementlerinden (As, P, Sb, N) herhangi birisinin katkılanması ile n- tipi yarıiletkenler elde edilir (Çolak, 2010).

Yarıiletken endüstrisinde kullanılan Si % 99.99999999 mertebesinde saflıktadır. Si kristaline bir As atomu katkılanırsa bu As atomu ile bir Si atomu yer değiştirir ve kristaldeki komşu Si atomlarıyla dört elektron paylaşarak dört bağ oluşturur (Şekil 3.2).



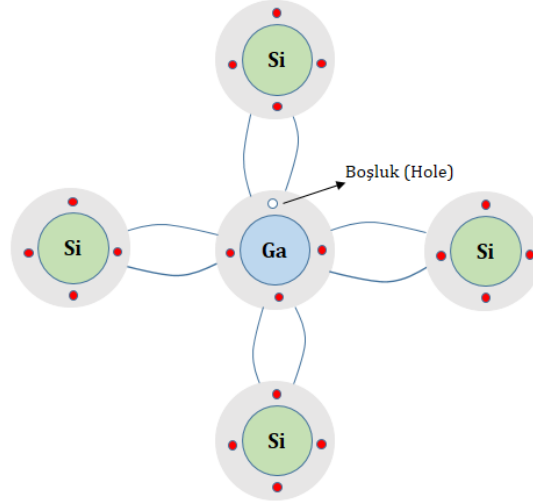
Şekil 3.2. n - tipi yarıiletken, As katkılanmış Si kristali

As atomunun beşinci elektronu bağ yapmaz, ancak As atomuna çok zayıf bir elektriksel kuvvetle bağlıdır. Bu beşinci elektronu, bağlı olduğu atomundan koparmak için gerekli olan enerji Ge için 0,01 eV, Si için 0,05 eV mertebesindedir. As atomunun yapıya girmesiyle Si kristali fazla bir elektron kazanmıştır. Bu nedenle As atomu, elektron verici (donör) atomdur. Bu beşinci elektron iletkenlik bandındadır ve kristal içinde serbest halde hareket etmektedir ve elektriksel iletkenliğe katkıda bulunur (Studtmann vd., 1988; Park ve Colinge, 2002).

3.1.2.2. p - tipi yarıiletkenler

Yarıiletkenlerde elektriksel iletkenlik boşluklar (holler) ile sağlanıyorsa bu tip yarıiletkenlere p-tipi yarıiletken denir.

p-tipi yarıiletkenlerde boşluk yoğunluğu elektron yoğunluğundan fazladır. Örneğin Si elementi, IIIA gurubu elementlerinden olan Ga ile katkıldığında, silisyum atomu ile arasında kovalent bağ oluştururken silisyumun bir elektronu boşta kalır ve boşta kalan bu elektron silisyumun başka bir elektronunu yakalayarak Şekil 3.3' de görüldüğü gibi bağ oluşturur (Sarıoğlu, 2008).



Şekil 3.3. p - tipi yarıiletken, Ga katkılanmış Si kristali

Bu eksik elektronun bağlanma bandından yani Si - Si kovalent bağından alınarak doldurulması için gerekli enerji seviyesi oldukça küçüktür (0,04 eV) (Kırmızıgül, 2008; Sarıoğlu, 2008). Bu durumda Ga atomu elektron alan alıcıdır (akseptördür) ve dışarıdan elektron almış olması boşlukların oluşmasını sağlar (Eren, 2006). Bu şekilde değerlik bandında boşluk oluşurken iletim bandına elektron çıkamaz ve p - tipi yarıiletken oluşmuş olur (Borazan, 2007; Çolak, 2010).

3.2. Yarıiletkenlerin Elektriksel ve Optik Özellikleri

Bir yarıiletkenin opto - elektronik devre elemanlarında kullanılabilmesi için hem elektriksel hem de optik özelliklerinin iyi bilinmesi gerekir.

Yarıiletken malzemelerin elektriksel iletkenlikleri, elektron ve boşluklardan oluşan yük taşıyıcıların sayısının sonucudur ve aşağıdaki eşitlikle verilir,

$$\sigma = en\mu = \frac{1}{\rho} \quad (3.1)$$

burada; σ , iletkenlik, e : elektronun yükü, n , taşıyıcı yük yoğunluğu, μ , mobilite, ρ dirençtir.

Diğer taraftan mobilite μ ;

$$\mu = \frac{e \tau}{m^*} \quad (3.2)$$

burada, τ bir elektronun serbest hale gelip bir diğer elektron veya boşlukla çarpışması arasında geçen zaman (elektronun ömrü) ve m^* etkin kütlelerdir.

Denklem 3.1 ve 3.2' den de anlaşılacağı gibi, bir maddenin elektriksel iletkenliğinin büyük olması taşıyıcı yük yoğunluğunun ve mobilitenin artması ile doğru orantılıdır.

Katkılama işlemi (doping) ile iletkenlik her ne kadar artsa da, bu durum, doğrudan negatif bir etki oluşturmamakla birlikte malzeme içerisinde türler arasında çarpışmalardan kaynaklanan mobilite üzerinde bazı negatif etkiler meydana getirebilir. Bilindiği gibi, mobilite yük taşıyıcılarının sayısı ile doğrudan ilişkilidir. Eğer bir ortamda yük taşıyıcıların sayısı fazla artarsa, yük taşıyıcıları arasındaki çarpışmalar artacağı için yük taşıyıcıların hareketi de sınırlanır ve buna bağlı olarak yük taşıyıcıların hayat süreleri azalacağından dolayı mobilite de azalır. Saçılma olarak bilinen bu çarpışmalar, örgü (latis) saçılması, nötr safsızlık saçılması, elektron - safsızlık saçılması, elektron - elektron saçılması, iyonize safsızlık saçılması ve tane sınırı gibi farklı saçılma mekanizmalarının kombinasyonu olarak söylenebilir.

Bu durumda, 3.2 denkleminde τ yerine x/v koyup onu yeniden düzenlersek,

$$\mu = \frac{e \tau}{m^*} = \frac{e x}{m^* v} \quad (3.3)$$

burada, x yük taşıyıcısının çarpışmaya kadar aldığı yol ve v onun hızıdır.

Bir yarıiletken üzerine foton geldiğinde atomların elektronları ile gelen foton arasında etkileşim oluşur ve bu etkileşimin türüne göre gelen fotonların bir kısmı yansır, diğer kalan kısmı madde içine kırılarak girip madde içinden geçerken soğurular ve son kalan kısmı da maddeden geçer. Bütün bu olaylar maddenin soğurma, geçirgenlik, yansıma ve kırılma özellikleri veya malzemelerin optik özellikleri diye tanımlanırlar.

Soğurma olayında, yarıiletkenin üzerine gelen fotonun enerjisi, yasak bant aralığı enerjisi, E_g ' ye eşit ya da ondan büyükse, bağlanma bandındaki elektron tarafından enerjisi soğurular ve elektron iletkenlik bandına geçiş yapar. Elektron iletkenlik bandına geçerken arkasında değerlik bandında bir boşluk (hole) bırakır ve böylece elektron-hol çifti oluşur. Soğurma olayının matematiksel ifadesi aşağıdaki gibidir;

$$h\nu \geq E_g \quad (3.4)$$

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.5)$$

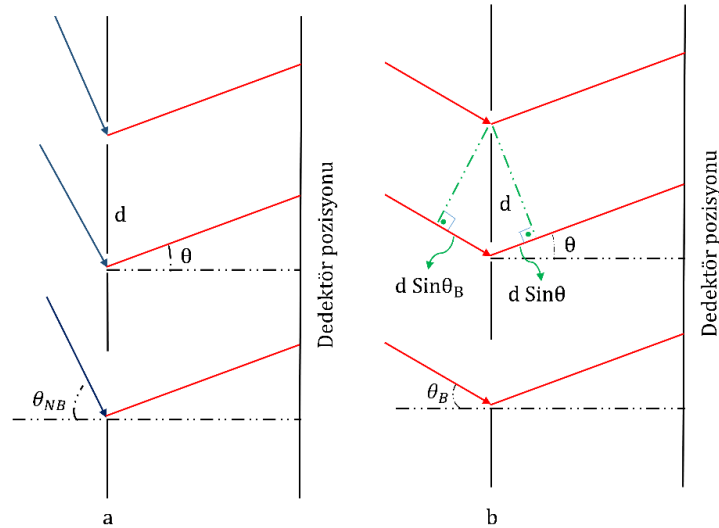
burada, $h\nu$ gelen fotonun enerjisi, E_g yasak bant aralığının enerjisi, λ bu yasak enerji aralığına karşılık gelen fotonun dalga boyu ve c ışık hızıdır. Bu dalga boyundan küçük olan fotonlar soğurulmadan geçmektedir.

Yarıiletken malzemelerin E_g yasak enerji aralığı, temel soğurma spektrumunun ölçümü ile belirlenmektedir. E_g , soğurma spektrumundan elde edilen $(\alpha h\nu)^m$ değişim grafiği çizilerek hesaplanabilir. $(\alpha h\nu)^m$ grafiğinin lineer olan kısmının doğrultusunda, $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^m = 0$ ' da kestiği noktanın değeri yarıiletkenin yasak enerji aralığını vermektedir. Yarıiletkenin direkt ya da indirekt bant aralığına sahip olduğu $(\alpha h\nu)^m$ denklemindeki m 'in değerine göre belirlenir (Jimenez Gonzalez & Santiago, 2007).

3.3. Scherrer Denklemine Türetilmesi

Nano parçacıkların boyutları X - Işını Kırınımı yönteminin temelinde kullanılan Scherrer eşitliği ile kolayca bulunabilir. Abdullah ve Khairurrijal (2008) tarafından türetilen Scherrer denkleminin yeni versiyonu aşağıda verilmektedir. X - Işını kırınımında dedektör üzerine gelen ışınların sadece paralel olanlarının sinyale katkı vermesi için slit adı verilen birbirine paralel ve dar yarıklar kullanılır. Şekil 3.4, slit aralarındaki uzaklığın d olduğu sistemi göstermektedir. Slit aralığı kristal içindeki yansıtma düzlemleri arasındaki uzaklığa bağlıdır. Eğer kristalin kalınlığı t ise bundan böyle yansıtma düzlemleri (yarıkların sayısı) $n = t/d$ olarak yazılabilir. Birinci yarıktan ışığın bir kısmı geçer, diğer kısmı da bu durumda ikinci yarıktan geçer. Böylece bu işlem diğer yarıklar için de aynı şekilde devam eder. Farklı yarıklardan gelen X - Işını demetleri detektöre ulaşırken farklı fazlarda varırlar. Çünkü bu demetlerin aldığı yollar farklıdır.

Eğer gelme açısı θ_{NB} , Şekil 3.4 a' da gösterildiği gibi Bragg yansıtma açısından farklı ise ekranın merkezine yerleştirilen dedektör tarafından dedekte edilen yoğunluk (X ışını foton sayısı) neredeyse sıfırdır. Diğer taraftan Şekil 3.4 b' de gösterildiği gibi, yansıtma açısı gelme açısı ile aynı ise dedektör tarafından yapıcı girişim saptanır.



Şekil 3.4. Çoklu yarıklar tarafından oluşturulan kırınım. a) Gelme açısının (θ_{NB}) Bragg açısından (θ_B) farklı olma durumundaki b) Gelme açısının Bragg açısına eşit olması durumunda kırınım olayı

Şekil 3.4 b incelendiğinde, iki ardışık yarık içinden geçen ışınlar farklı yollar alırlar. Aradaki bu yol farkı da aşağıdaki denklem ile verilir,

$$\delta = d\sin\theta_B + d\sin\theta \quad (3.6)$$

Farklı yarıklardan detektöre ulaşan ışınların dalga denklemleri aşağıdaki gibidir,

$$y_1 = Ae^{ikx} \quad (3.7)$$

$$y_2 = Ae^{ik(x+\delta)} \quad (3.8)$$

.

.

.

$$y_n = Ae^{ik[x+(n-1)\delta]} \quad (3.9)$$

Şekil 3.4' de görülen detektöre düşen dalgaların toplanması ve gerekli matematiksel işlemlerin yapılmasından sonra elde edilen y_T ifadesi,

$$y_T = Ae^{ikx} \frac{e^{ink\delta/2} \sin \left[\frac{kt(\sin\theta_B + \sin\theta)}{2} \right]}{e^{ik\delta/2} \sin \left[\frac{kt(\sin\theta_B + \sin\theta)}{2n} \right]} \quad (3.10)$$

Her ne kadar kristal boyutu küçük olsa bile, n (yansıma düzlemleri sayısı) yeteri kadar büyük olduğu düşünülür ($10'$ dan büyük olduğunu varsayalım). Bu da kristal boyutunun $1 \text{ nm}'$ den daha büyük olduğu anlamına gelir. Bir nanometre yaklaşık 10 tane atomdan meydana gelir. Nano parçacıkların üretildiği hemen hemen bütün yöntemlere göre kristal boyutu çoğunlukla $1 \text{ nm}'$ den büyüktür. Bu yaklaşıma göre yukarıda elde edilen y_T denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\sin \left[\frac{kt(\sin\theta_B + \sin\theta)}{2n} \right] \approx \left[\frac{kt(\sin\theta_B + \sin\theta)}{2n} \right] \quad (3.11)$$

Sonuç olarak detektördeki dalganın toplam kayması yaklaşık olarak aşağıdaki gibi verilir.

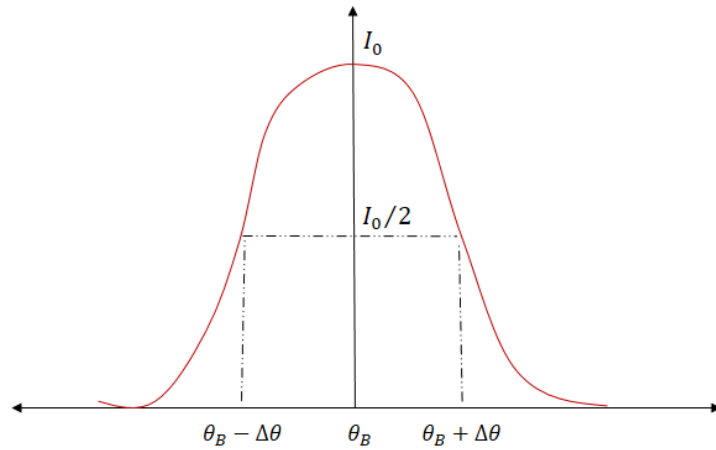
$$\begin{aligned}
y_T &\approx Ae^{ikx} \frac{e^{ink\delta/2} \text{Sin}(kt\text{Sin}\theta)}{e^{ik\delta/2} \left(\frac{kt\text{Sin}\theta}{n}\right)} \\
&= nAe^{ikx} \frac{e^{ink\delta/2}}{e^{ik\delta/2}} \text{Sinc} \left(kt \frac{(\text{Sin}\theta_B + \text{Sin}\theta)}{2}\right)
\end{aligned} \tag{3.12}$$

Yukarıdaki toplam dalganın taşıdığı enerji (şiddet) yaklaşık olarak aşağıdaki gibi verilir.

$$I \propto |y_T|^2 = I_0 \text{Sin}^2 \left(kt \frac{(\text{Sin}\theta_B + \text{Sin}\theta)}{2}\right) \tag{3.13}$$

Biz şimdi Şekil 3.5' de görüldüğü gibi, kırınım deseninin genişliğini, şiddetin maksimumunun yarısındaki genişlik olarak tanımlanabilir ve yarı maksimumdaki tam genişlik B ile gösterilip, (FWHM) kısaltması ile ifade edilir. Bu da şiddetin $I = I_0/2$ olması durumundaki pikin genişliğidir. Bu denklem 3.13' te yerine konursa

$$\text{Sin} c \left(kt \frac{(\text{Sin}\theta_B + \text{Sin}\theta)}{2}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \tag{3.14}$$



Şekil 3.5. Yarıkların neden olduğu girişim ile oluşan kırınım pikinin profili

Eğer yukarıdaki şartları sağlayan açılar, $\theta_B - \Delta\theta$ ve $\theta_B + \Delta\theta$ ise, bu kez yukarıdaki eşitlik aşağıdaki forma dönüştürebilir.

$$kt \frac{[\text{Sin}\theta_B + \text{Sin}(\theta_B + \Delta\theta)]}{2} = \text{Sinc}^{-1} \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \tag{3.15}$$

$$kt \frac{[\text{Sin}\theta_B + \text{Sin}(\theta_B - \Delta\theta)]}{2} = \text{Sinc}^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \quad (3.16)$$

yukarıdaki (3.15) denkleminde (3.16) denklemini çıkararak,

$$kt \frac{\text{Sin}(\theta_B + \Delta\theta) - \text{Sin}(\theta_B - \Delta\theta)}{2} = 2 \text{Sinc}^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \quad (3.17)$$

veya

$$kt \text{Cos}\theta_B \text{Sin}\Delta\theta = 2 \text{Sinc}^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \quad (3.18)$$

elde edilir.

Genellikle, kırınım pikinin genişliği $\text{Sin}\Delta\theta \approx \Delta\theta = B/2$ yaklaşımını yapmaya müsaade edecek kadar geniş değildir (burada B, FWHM' dir). Böylece yukarıda kullanılan son eşitlik yaklaşık olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$kt \text{Cos}\theta_B \frac{B}{2} \approx 2 \text{Sinc}^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \quad (3.19)$$

Her ne kadar bu yaklaşım mükemmel olmasa da, basit bir öneri için, $\text{Sinc}^2 x = 1/2$ durumu, $x = \frac{\pi}{2}$ de $\text{Sinc}^2 x$ fonksiyonunun asıl ana maksimumu ve ilk minimumunun yerleşimlerinin ortasında yer alan x ile yaklaşım yapılabilir. Onun için $\text{Sinc}^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \approx \frac{\pi}{2}$ yazılabilir.

$kt \text{Cos}\theta_B \frac{B}{2} \approx 2 \text{Sinc}^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)$ denklemi aşağıdaki şekle dönüşür

$$kt \text{Cos}\theta_B \frac{B}{2} \approx 2 \frac{\pi}{2} \quad (3.20)$$

Diğer taraftan $k = 2\pi/\lambda$ olduğu için, yukarıdaki denklem tekrar düzenlenirse kristal tanecik boyutu aşağıdaki gibi elde edilir.

$$t \approx \frac{\lambda}{B \text{Cos}\theta_B} \quad (3.21)$$

Scherer denkleminin en genel hali ise, yaklaşık değeri bir birime eşit olarak alınan K Scherrer sabitinin de kullanıldığı

$$t \approx \frac{K\lambda}{B\cos\theta_B} \quad (3.22)$$

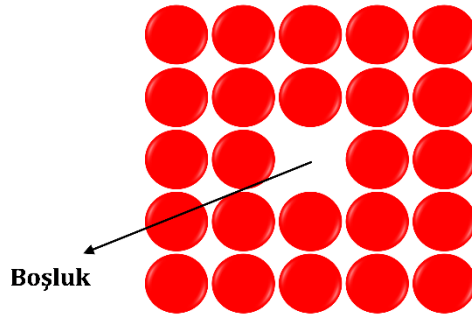
şekliyle son halini alır (Abdullah ve Khairurrijal, 2008).

3.4. Kristal Kusurları

Kristal yapı atomların üç boyutlu şekilde belirli bir düzene göre dizilimleriyle oluşur. Gerçek bir kristalde örgü kusursuz değildir. Diğer bir deyişle, kristalde hatasız bir içyapı yok sayılır. Kristal kusurları her zaman olumsuz etkilere sebep olmaz. Bazen malzemenin özelliklerini değiştirmek için kristal kusuru bilinçli bir şekilde oluşturulur. Bu kusurlar sayesinde malzemenin elektro-optik özellikleri belirlenebilmektedir. Kristal kusurlarını boşluk, ara yer, Schottky - Frenkel ve çizgisel kusurlar olarak kısaca aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz.

3.4.1. Boşluk kusurları

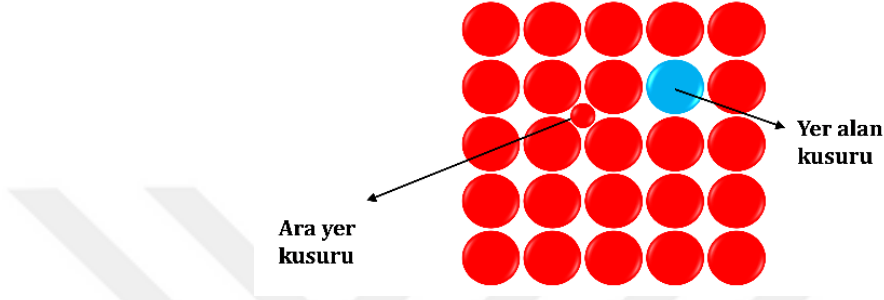
Atomun olması gereken yerde olmaması durumudur. Boşluklar, sıcaklıkla ısı titreşimleri sonucunda, kristalleşme ve deformasyon sonucunda meydana gelebilirler. Boşluk kusurunun şematik gösterimi Şekil 3.6' da verilmiştir.



Şekil 3.6. Boşluk kusurunun gösterimi

3.4.2. Ara yer ve yer alan kusuru

Kristal örgü içerisinde herhangi bir atomun olmaması gereken yerde fazladan bir atom bulunmasına ara yer kusuru denir. Kristal örgüde bulunan bir atomun yerine farklı bir atomun bulunması ise yer alan kusuru olarak adlandırılmaktadır. Ara yer ve yer alan kusuru şematik olarak Şekil 3.7' de gösterilmiştir.

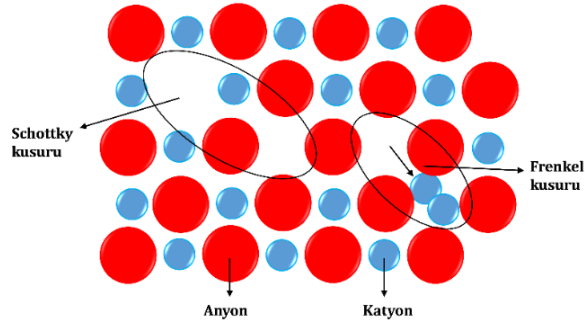


Şekil 3.7. Ara yer ve yer alan kusurunun gösterimi

3.4.3. Frenkel ve Schottky kusurları

Frenkel kusuru, kristal örgüdeki bir atomun olması gereken yerde olmayıp, ara yer atomu gibi davranarak ara yerde bulunmasıdır.

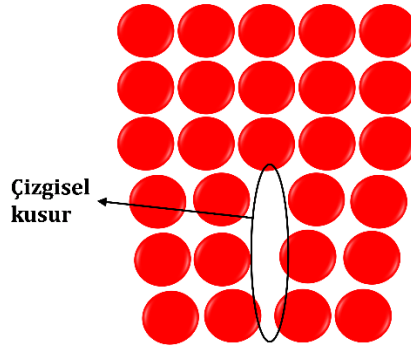
Schottky kusuru ise ters elektriksel yükte iki iyonun kristal kafesinde olması beklenen yerde bulunmaması ile oluşur. Bu tür malzemelerin kristal yapıları içerisinde elektriksel yükün korunması için kafesten bir anyon ile katyonun ayrılması gerekir. Frenkel ve Schottky kusurlarının şematik gösterimi Şekil 3.8' de verilmiştir.



Şekil 3.8. Frenkel ve Schottky kusurlarının şematik gösterimi

3.4.4. Çizgisel kusurlar

Çizgisel kusurlar genellikle katılma sürecinde atomsal dizilişin bir çizgi boyunca deforme olması sonucu oluşur. Çizgisel kusurlar genel olarak kristal stres altındayken veya kristal büyütme işlemi yapılırken, kristalleşme esnasında oluşur. Malzemelerin birçok davranışının nedeni olan olayın açıklanmasına yardımcı olan kristal kusurlarından bir tanesidir. Çizgisel kusurun şematik gösterimi Şekil 3.9' da verilmiştir.



Şekil 3.9. Çizgisel kusurun gösterimi

3.5. Eriyik Damlacıklarının Hareketi

İnce film örnek malzemeler oluşturulurken ITO eriyiği altlık üzerine enjektörle (nozzle) püskürtülebilir. Bu durumda, eriyik enjektör ağzından çıkarken belli yarıçapta damlacıklar oluşturur. Bu oluşan damlacıklar yerçekimi etkisiyle altlıklara doğru hareket ederler. Bu esnada damlacık üzerine etkiyen kuvvetler, aşağı doğru yerçekimi kuvveti ($\vec{F}_y = m\vec{g}$) ve yukarı doğru havanın gösterdiği tepki ($\vec{F}_H = -\frac{1}{2}\rho_H A C_s |\vec{v}|^2 \hat{v}$) kuvvetidir.

Hava direnci için kullanılan en yaygın bu model hava direncinin büyüklüğünün aşağıdaki parametrelere bağlı olduğunu göstermektedir:

- 1) Havanın yoğunluğu (ρ_H), bu değer $1,2 \text{ kg/m}^3$ alınır.
- 2) Küresel şeklindeki damlacığın kesit alanı (A), bu da πr^2 'dir.

- 3) C_s Sürüklenme katsayısıdır. Sürüklenme hızı cismin şekline bağlıdır. Küresel cisimler için bu katsayının değeri 0,47' dir.
- 4) Hızın karesi ile orantılıdır. Hız ne kadar büyük olursa direnç de o kadar büyük olur.

3.6. Ölçüm Sistemleri

ITO ince filmlerin yapı, yüzey, elektrik ve optik özellikleri, XRD, SEM, AFM, UV - Vis ve Hall deneyi teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Kullanılan sistemlerin özellikleri aşağıda kısaca açıklanmıştır.

3.6.1. X-ışını kırınım analizi (XRD)

Üretilen ITO ince film örneklerin kristal yapıları ve örgü parametreleri, Bruker D8 Advance twin-twin ($Cu, K\alpha_1, \lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) X-ışını kırınımı difraktometresi ile yapılmış ve ölçümler Grazing Incidence XRD (GIXRD) yöntemi ile, $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında ve $0,01^\circ$ lik tarama adımları ile yapılmıştır.

3.6.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Üretilen ITO ince film örneklerin yüzey morfolojileri ve kimyasal kompozisyon analizleri taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır. 10^6 kez büyütme kapasitesine sahip, çözünürlüğü 1 nm olan SEM cihazı, görüntü alınacak örnek yüzeyine altın, altın-paladyum, karbon gibi iletken kaplamalar yapmadan da görüntü alabilme yeteneğine sahiptir. Tüm ITO ince film örnekler, "Enerji Dağılımlı Spektrometre" (EDS) ile desteklenmiş FEI Quanta 250 FEG model SEM cihazı ile analiz yapılmıştır.

3.6.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Üretilen ITO ince filmlerin yüzey morfolojileri ve yüzey pürüzlülükleri, dikey yönde çözünürlüğü $0,34 \text{ \AA}$ olan ve xy yönünde $0,01 \text{ \mu m}$ adımlarla hareket

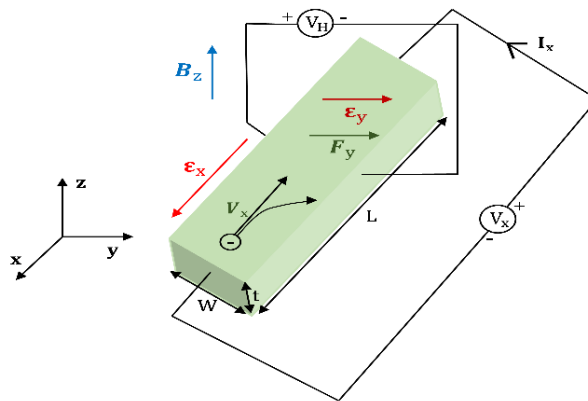
edebilen NANOMAGNETICS ez - AFM Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile belirlenmiştir.

3.6.4. Elektro - optik ölçüm sistemi

Oluşturulan ITO ince film örneklerinin optik özellikleri 190 – 1100 nm dalga boyu aralığında tarama aralığına sahip ve $\pm 0,3$ nm dalga boyundaki sapma ile ölçüm yapabilen PG T80 Plus UV-Vis spektrometre sistemi ile belirlenmiştir.

3.6.5. Hall ölçümleri

Üretilen ITO ince filmlerin elektriksel ve manyetik özelliklerinin incelendiği, şematik olarak Şekil 3.10' da çalışma prensibi görülen Hall deney seti yardımıyla belirlenmiştir. Şekil 3.10' da görüldüğü gibi, ITO ince film örnekleri manyetik alana dik olacak şekilde yerleştirildi. ITO ince film örneklerinin yerleştirilmesi ile, Şekil 3.10' da görüldüğü gibi, örneklerin Hall voltajı (V_H) otomatik olarak ölçülmüş ve aynı zamanda örnekler akımı oluşturacak olan güç kaynağına bağlanmıştır. Ölçüme başlamadan önce Hall deney düzeneği kullanılarak uygulanacak ideal manyetik alan değeri ve sıcaklık belirlendi. İlk önce 40 dk püskürtme süresi ile oluşturulan ve 475 °C' de tavllanmış örnek için 100 – 500 K aralığında sıcaklık bağımlı Hall ölçümleri yapıldı ve gerekli veriler alındı. Örnekler üzerinde sıcaklığın etkisinin az olduğu görüldüğü için diğer örneklerin Hall ölçümleri sadece oda sıcaklığında (300 K) gerçekleştirildi.



Şekil 3.10. Hall ölçüm deney düzeneğinin şematik gösterimi

ITO ince film örneklerinin kalınlığı (t) ve manyetik alan şiddeti (B), değerleri aşağıda verilen eşitliklerde yerlerine koyarak sırasıyla Hall voltajı (V_H), Hall katsayısı (R_H), taşıyıcı yükün mobilitesi (μ_n), belirlendi. Hall voltajı (V_H), aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir;

$$V_H = \frac{-IB/t}{ne} \quad (3.23)$$

burada e , elektronun yükü (-1.602×10^{-19} C), I , uygulanan akım değerini göstermektedir. Hall voltajı hesaplandıktan sonra Hall katsayısı (R_H) aşağıdaki gibi tanımlanır,

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B} \quad (3.24)$$

Eşitlikte j taşıyıcı elektronların akım yoğunluğudur ve Denklem (3.24) aşağıdaki gibi düzenlenebilir,

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B} = \frac{V_H}{IB/t} = \frac{V_H t}{IB} \quad (3.25)$$

n - tipi bir yarıiletkende Hall sabiti, R_H , aşağıdaki eşitlikteki gibi de verilebilir,

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (3.26)$$

(3.26) eşitliğinden n' yi çekerek taşıyıcı yük yoğunluğu aşağıdaki eşitlikle bulunabilir,

$$n = -\frac{1}{R_H e} \quad (3.27)$$

Elektronların sürüklenme hızı, V_d , aşağıdaki gibi verilebilir,

$$V_d = \frac{I}{netw} \quad (3.28)$$

burada t , örneğin kalınlığı, w ise örneğin genişliğidir.

Elektronların sürüklenme hızı da hesaplandıktan sonra Hall mobilitesi, μ_n , aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir,

$$\mu_n = \frac{V_d}{E} \quad (3.29)$$

(3.29) denkleminde, elektrik alan, E , yerine V_H/w ifadesini yazarsak denklem (3.29) aşağıdaki eşitliğe dönüşür,

$$\mu_n = \frac{V_d w}{V_H} \quad (3.30)$$

Aynı zamanda örneklerin direnci, R , değerini bulmak için Amper yasasından yararlanılabilir,

$$V_{AB} = IR \quad (3.31)$$

Eşitlik (3.31)' den R ' yi çekersek,

$$R = \frac{V_{AB}}{I} \quad (3.32)$$

şeklini alır. Burada V_{AB} , uygulanan akıma karşı sistemde okunan potansiyel farktır. R direncini aynı zamanda aşağıdaki eşitlikte verildiği gibi de tanımlayabiliriz,

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (3.33)$$

burada L , örneğin uzunluğu, A ise malzemenin yanal alanıdır. Yanal alanı, A , yerine $A = wt$ yazarsak denklem (3.33) aşağıdaki şekilde tekrar düzenlenebilir,

$$R = \rho \frac{L}{wt} \quad (3.34)$$

Eşitlik (3.34)' ü aşağıdaki gibi tekrar düzenlersek öz direnç, ρ' yu aşağıdaki eşitlikle elde edebiliriz,

$$\rho = R \frac{wt}{L} \quad (3.35)$$

n - tipi bir yarıiletkende elektriksel iletkenlik, σ_n ise öz direncin tersine eşittir. Böylece elektriksel iletkenlik, σ_n , eşitlik (3.36) ile aşağıdaki gibi verilir.

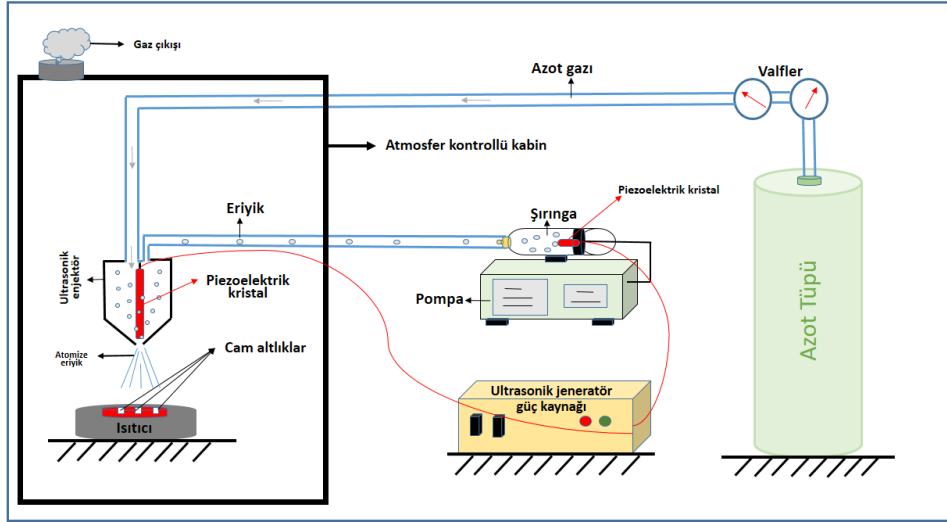
$$\sigma_n = \frac{1}{\rho} \quad (3.36)$$

3.7. Malzeme Üretimi

Çeşitli ince film üretim teknikleri olmasına rağmen, USP yöntemi bu üretim yöntemleri arasında, vakum ortamı gerektirmemesi, solüsyon kullanımında tasarruflu olması ve bu yöntemle üretilen malzemelerin ticarileştirme potansiyeli olması gibi öne çıkan özellikleri düşünülerek, USP tekniği bu çalışmada üretim yöntemi olarak seçilmiştir. ITO ince filmlerin üretildiği USP deney düzeneği aşağıda kısaca açıklanmıştır.

3.7.1. Ultrasonik sprey piroliz sistemi

Bu çalışmada, ITO ince film örnekleri Şekil 3.11' de görülen Ultrasonik sprey piroliz deney seti yardımıyla elde edilmiştir. Şekil 3.11' de görüldüğü gibi, bu deney seti nozül (enjektör), kütle akış kontrol sistemi, termostat kontrollü ısıtıcı, solüsyonu yönlendirici azot jeneratörü ve nolüzü 3 boyutlu hareket ettirebilen bilgisayar kontrollü düzenek şeklinde beş ana bileşenden oluşmaktadır. Nozül, şırıngadan gelen solüsyonun damlacıklarını çok daha küçük damlacıklara dönüştürebilen, 120 kHz frekans ile titreşen ultrasonik çırpıştırıcıya sahip, altlık



Şekil 3.11. Ultrasonik spray piroliz yönteminin şematik gösterimi

üzerine solüsyonu püskürten enjektör sistemidir. Termostat kontrollü ısıtıcı, ITO ince filmleri oluşturmak için kullanılan cam altlıkların sıcaklığını istenilen sıcaklıkta olmasını sağlayan bileşendir. Azot jeneratörü, nozüle gönderilen solüsyonu yönlendirmek için kullanılan azotu, havadan saflaştırarak depolayan sistemdir. Atmosfer kontrollü kabin ise kaplama esnasında ortamda bulunan nem ve oksijen seviyesini kontrol ederek, ortam şartlarının tüm üretimler için aynı kalmasını sağlamaktadır.

3.7.2. Cam altlıkların hazırlanması ve temizlenmesi

İnce film örnekleri oluşturmak için altlık olarak mikroskop camları kullanılmıştır. Cam altlıklar, analiz yapılacak cihaz tutucularının boyutlarına göre $1 \times 1 \text{ cm}^2$, $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ve $3 \times 1 \text{ cm}^2$ ebatlarında gerekli sayıda elmas kesici ile kesilmiş ve daha sonra temizleme işlemine geçilmiştir.

Temizleme işleminde öncelikle sıvı deterjan ile temizleme yapılmış ve saf su ile durularak basınçlı azot gazı altında kurutulup optik olarak kontrol edilmiş ve ön temizliği uygun görülmeyen numunelere aynı işlem tekrar uygulanmıştır. Kaba temizliğin ardından cam altlıklar sırasıyla, saf su, etanol, aseton ve tekrar etanol içerisine bırakılarak ultrasonik temizleyicide 15 dakika süre ile titreştirilmiştir.

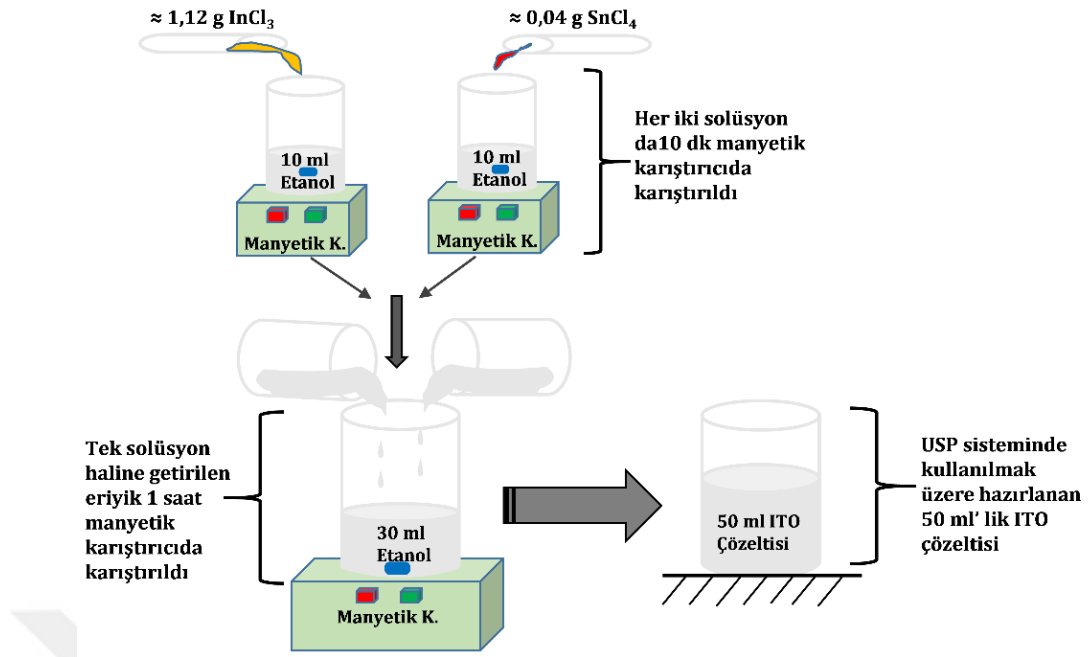
Bu işlemlerden sonra altlıklar basınçlı azot gazı ile kurutulup optik olarak deneyde kullanılacak temizliğe sahip olan cam altlıklar ayrılmış, temizliği uygun görülmeyenlere aynı işlemler tekrar uygulanmıştır. ITO ince film üretimi için temizlenen cam altlıklar atmosfer kontrollü USP sisteminin altlık tablasına konularak kaplama işlemi için hazır hale getirilmiştir.

3.7.3. ITO ince film solüsyonunun hazırlanması

ITO ince film örnekleri için gerekli olan solüsyonun hazırlanmasında Untila vd. (2012) tarafından kullanılan indiyum klorür (InCl_3 - %98) ve kalay klorat (SnCl_4 - %98) kimyasalları başlangıç solüsyonu olarak kullanılmıştır (Untila vd., 2012). Miktarları belirlenen kimyasalların ortamda bulunan nem ve oksijenden etkilenerek bozulmaması için, InCl_3 ve SnCl_4 başlangıç materyalleri azot ile ortamdaki nemden yalıtılmış bir kabin içinde alınmıştır.

Molekül ağırlığı $M_A = 221,18$ g/mol olan toz halindeki InCl_3 ' ten 0,1 M' ye karşılık gelecek şekilde $\approx 1,12$ g alınarak 10 ml saf etanol içerisine yavaş bir şekilde konularak manyetik balık yardımıyla manyetik karıştırıcıda 10 dakika süre ile karıştırılmıştır. Diğer taraftan molekül ağırlığı $M_A = 260,52$ g/mol olan SnCl_4 ' ten 0,003 M' ye karşılık gelecek şekilde $\approx 0,04$ g alınarak aynı şekilde 10 ml saf etanol içerisine konulmuş ve iyice çözünmesi için manyetik karıştırıcıda 10 dakika bekletilmiştir.

Daha sonra, ayrı kaplarda olan bu iki eriyik, balon joje içerisinde bulunan 30 ml saf etanole damla damla konulmuş ve tek solüsyon haline getirilen 50 ml eriyik tekrar manyetik karıştırıcıda 500 rpm hızda bir saat karıştırılmıştır. Solüsyonun hazırlanmasında takip edilen adımlar şematik olarak Şekil 3.12' de gösterilmiştir.



Şekil 3.12. ITO solüsyonunun hazırlanmasında takip edilen adımların şematik gösterimi

Karışma işlemi tamamlanan homojen solüsyon kaplama yapılmak üzere Şekil 3.11' de gösterilen USP sisteminin şırıngasına çekilerek kaplama işlemine geçilmiştir.

3.7.4. Deney setinin kaplamaya hazırlanması ve ince filmlerin oluşturulması

Yukarıda anlatıldığı şekilde hazırlanan ITO solüsyonu, USP sisteminin şırıngasına yüklendikten sonra kaplama işlemine başlamadan önce şu işlemler yapıldı: kaplama yapılacak olan altlıklar USP sisteminin ısıtma tablasına konularak çalışma sıcaklığı olan 300 °C' ye kadar ısıtıldı. Sonra nozül ile altlıklar arasındaki mesafe 10 cm, eriyik akış hızı 0,5 ml/dk ve nozülün iki boyutlu alan taraması bilgisayar kontrollü olarak ayarlandı. Son olarak, nozül soğutma azot basıncı 3 psi, motor soğutma azot basıncı 25 psi, çalışma gücü 8 Watt ve ITO solüsyonunu nozüle yönlendiren azot gaz basıncı da 2 kPa' ya ayarlanarak ince filmler oluşturulmaya başlanmıştır.

3.8. Örneklerin Kodlanması

300 °C altlık sıcaklığında çeşitli kalınlıklarda üretilen ve daha sonra farklı atmosfer ortamlarında ısıl işleme tabi tutulan ITO ince filmler XRD, AFM, UV-Vis, SEM ve Hall deneyi ölçümlerinde kullanılmak üzere kodlanmış ve örneklerin kalınlıkları SEM cihazı ile kesit görüntülerinden belirlenerek Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Oluşturulan ITO ince film örneklerinin kodları

Örneklerin Kodları	ITO Örneklerinin Üretim Koşulları	Kalınlıklar (d) (µm)
SA	40 dk süre ile 300 °C altlık sıcaklığında üretilen ve ısıl işleme tabi tutulmayan ITO ince film örnekleri	~ 1,375
SB	20 dakika süre ile 300 °C altlık sıcaklığında üretilen ve 475 °C' de atmosferde ısıl işleme tabi tutulan ITO ince filmler	~ 0,650
SC	40 dakika süre ile 300 °C altlık sıcaklığında üretilen ve 475 °C' de atmosferde ısıl işleme tabi tutulan ITO ince filmler	~ 1,000
SD	60 dakika süre ile 300 °C altlık sıcaklığında üretilen ve 475 °C' de atmosferde ısıl işleme tabi tutulan ITO ince filmler	~ 1,845
SE	40 dakika süre ile 300 °C altlık sıcaklığında üretilen ve 475 °C' de 150 L/saat azot akış hızındaki atmosfer ortamında ısıl işleme tabi tutulan ITO ince filmler	~ 1,000
SF	40 dakika süre ile 300 °C altlık sıcaklığında üretilen ve 475 °C' de 250 L/saat azot akış hızındaki atmosfer ortamında ısıl işleme tabi tutulan ITO ince filmler	~ 0,950

3.9. ITO İnce Film Örneklerinin Tavlama İşlemi

Yukarıdaki Çizelge 3.1' de kodları verilen ITO ince film örnekleri yüksek sıcaklık fırınının içerisine yerleştirildi. Tavlama işlemi 3 farklı SB, SC ve SD kodlu ITO ince film örnekleri 475 °C' de atmosfer ortamında tavlandı. Diğer taraftan SE ve SF kodlu ITO ince film örnekleri ise sırasıyla, 150 L/Saat ve 250 L/Saat azot gaz akış hızlarına sahip olacak şekilde 475 °C sıcaklıkta tavlama işlemi yapıldı. Fırın 5

$^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ sıcaklık gradyenti ile $475\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar çıkarıldı ve bu sıcaklıkta tüm örnekler 60 dakika boyunca tavlandı. Tavlama işlemi tamamlanan ITO ince film örnekler yine aynı sıcaklık gradyenti ($5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$) ile oda sıcaklığına soğutuldu.



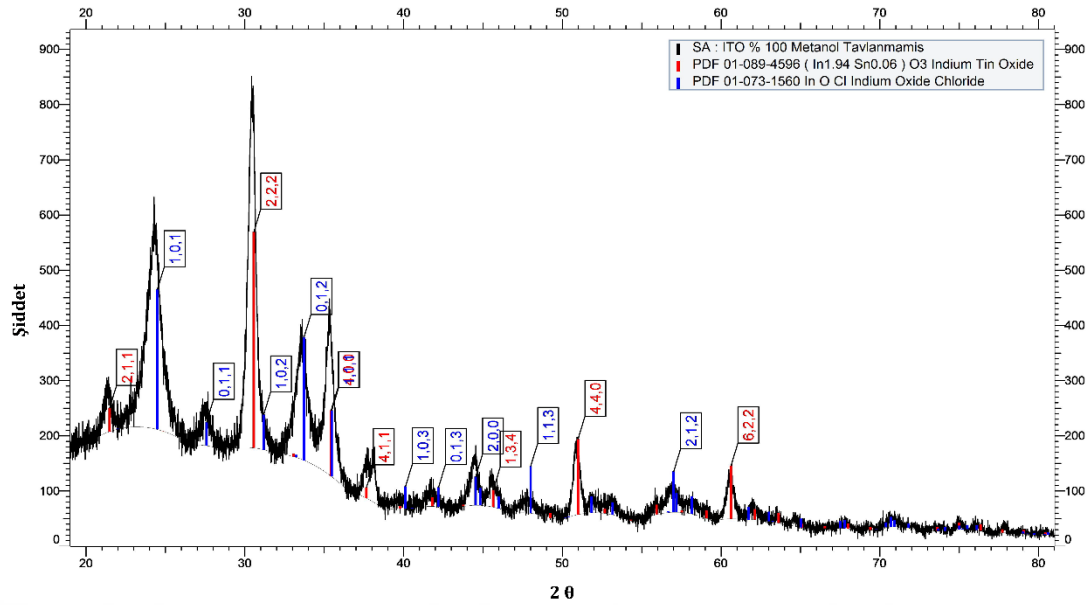
4. TARTIŞMA ve SONUÇ

ITO ince filmlerin opto - elektronik uygulamalarda yüksek verimlilikle kullanılabilmesi, elde edilen ince filmlerin, yapı, yüzey, elektrik ve optik özellikleri ile doğrudan ilişkilidir. Bu özellikleri belirlemek ve optimize etmek için ITO ince filmlerin yapı, yüzey, elektrik ve optik özellikleri, XRD, SEM, AFM, UV - Vis ve Hall deneyi teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

4.1. XRD Karakterizasyon

Farklı kalınlıkta üretilen, ısı işleme tabi tutulmayan ve farklı atmosfer koşullarında ısı işleme tabi tutulan ITO ince filmler X - Işını Kırınımı ile kristal yapıları araştırılmıştır. XRD sonuçlarından elde edilen veriler “*Powder Diffraction File (PDF)*” diye adlandırılan XRD toz kırınım dosya veri tabanı ile eşleştirilerek grafikler aşağıdaki gibi verilmiştir.

Şekil 4.1, SA kodlu ITO ince film örneğinin XRD kırınım desenlerini göstermektedir. Şekil 4.1’ de görüldüğü gibi, ITO malzemesine ait PDF 01 – 089 - 4596 referans numaralı dosya veri tabanına göre SA’ nın kırınım desenlerinde (211), (222), (400), (411), (440) ve (622) piklerin ortaya çıktığı açılardan yanı sıra ITO malzemesine ait olmayan farklı açılarda da piklerin ortaya çıktığı görülmektedir. Beklenmeyen bu pikler (101), (011), (102), (012), (103), (013), (200), (113) ve (212) düzlemlerinde oluşmuştur. Oluşan bu pikler PDF 01 – 073 -1560 referans numaralı dosya veri tabanı ile eşleşen InOCl’ ye aittir. ITO kübik kristal yapısı 200 °C’ nin üzerindeki sıcaklıklarda oluşmaya başlamaktadır (Guillén ve Herrero, 2007). Ancak yapı, tam olarak oluşması için yeterli zaman ihtiyaç duymaktadır. Bu sonuç da SA örneğinin kristal yapısının oluşabilmesi için gerekli olan sıcaklıkta yeteri kadar ısı işleme tabi tutulmadığını göstermektedir. Böylece ısı işleme yeteri kadar tabi tutulmayan SA örneğinin içerisinde ortamı terk etmeyen safsızlık atomlarının (C, H ve Cl gibi) hala bulunduğu görülmektedir. Ayrıca, SA örneğinin yapısındaki safsızlık atomlarını Şekil 4.1’ deki mavi kodlu PDF dosya veri tabanındaki pik pozisyonları göstermektedir.

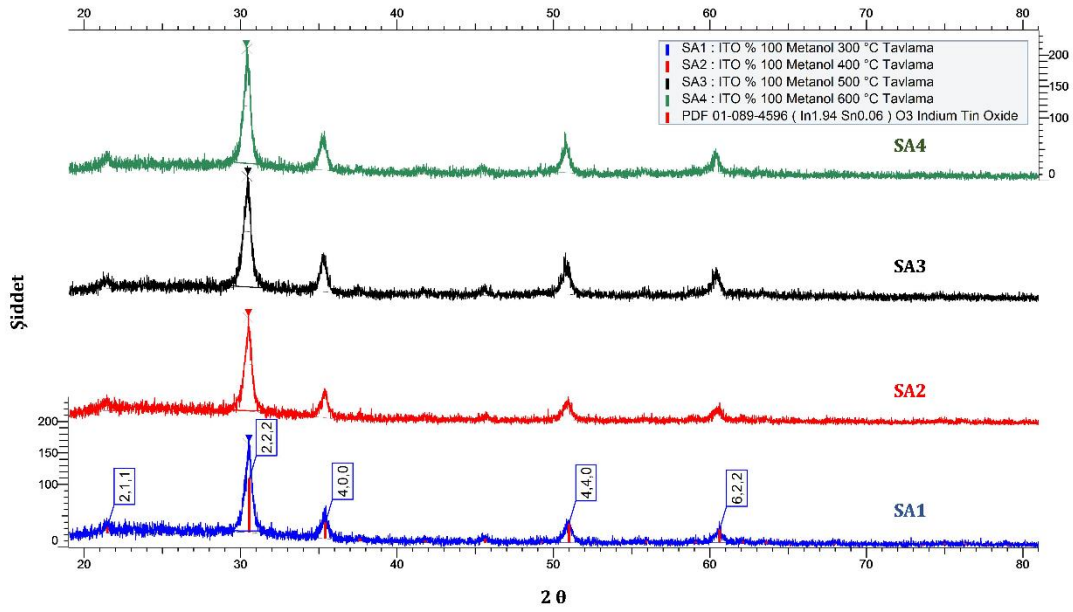


Şekil 4.1. SA kodlu ITO ince film örneğinin XRD kırınım desenleri

Şekil 4.2, SA örneğinin, farklı sıcaklıklarda tavlama yapılması durumundaki XRD kırınım desenlerini göstermektedir. SA1, SA2, SA3 ve SA4 sırasıyla SA örneğinin 300, 400, 500 ve 600 °C' de tavlama durumu durumundaki XRD kırınım desenlerinin kodlarını göstermektedir. Şekil 4.2' de görüldüğü gibi, ortaya çıkan pikler gerçek ITO'nun PDF dosya veri tabanındaki (211), (222), (400), (440) ve (622) düzlemlerindeki ve açılarındaki pik pozisyonları ile tamamen aynı açılarda ortaya çıkmaktadırlar.

Bu pikler XRD PDF dosya veri tabanı ile eşleştirildiğinde, ITO ince filmlerin kristal yapısının kübik yapıda olduğu ve çalışılan sıcaklıklarda kristal yapının değişmediği görülmektedir. Bu sonuçlar literatürdeki bazı çalışmalarla elde edilen sonuçlarla uyum içindedir (Kim vd., 1999; Ali vd., 2017). Diğer taraftan örneğin sıcaklığının artmasıyla pik şiddetlerinin arttığı görülmektedir. Bu, tavlama sıcaklığı arttıkça kristalleşmenin daha da iyileştiği anlamına gelir.

Diğer taraftan her bir örneğin XRD piklerinin kendi aralarında karşılaştırılmaları durumunda en şiddetli pikin $\theta = 30,59^\circ$ de ve (222) düzleminde ortaya çıktığı görülmektedir.



Şekil 4.2. SA kodlu ITO ince film örneğinin sıcaklık bağımlı XRD kırınım desenleri

Bu durum kristalleşmenin en çok (222) düzleminde olduğunu ve (211), (400), (440) ve (622) düzlemlerinde ortaya çıkan piklerin daha az şiddete sahip oldukları görülmektedir. Buna göre örneklerin kübik yapıya sahip oldukları görülmektedir. Bu sonuçların da literatürdeki sonuçlarla uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Thirumoorthi ve Prakash, 2016).

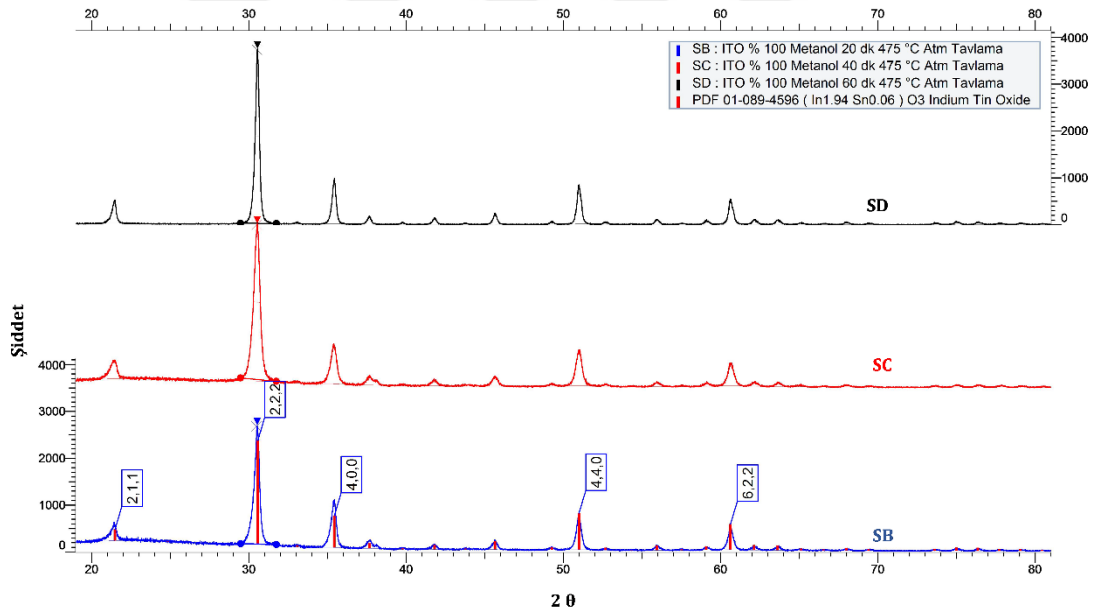
Çizelge 4.1' de SA kodlu ITO ince film örneğinin tavlınmamış ve 300, 400, 500 ve 600 °C'de atmosfer ortamında tavlınmış halleri için, XRD programı tarafından Scherrer yöntemi ile hesaplanan kristal boyutları (D) ve düzlemlerarası mesafe (d) değerleri verilmektedir. Çizelge 4.1' de görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla kristal boyutlarının arttığı görülmektedir. Bu da sıcaklığın artmasıyla kristalleşmenin iyileştiği anlamına gelmektedir. Kristal boyutunun daha küçük olması difraksiyon pikinin enine genişlemesi demektir. Daha büyük kristaller neredeyse dik bir pik şeklinde kırınım piki oluştururlar. Küçük kristaller sınırlı sayıda yansıma düzlemine sahip oldukları için daha yayvan ve geniş pikler, büyük kristaller ise daha fazla yansıma düzlemine sahip olmalarından dolayı daha keskin ve dik pikler oluştururlar (Abdullah ve Khairurrijal, 2008). Böylece kırınım piklerinin genişliğinden kristallerin boyutları hakkında bilgi edinilir.

Ayrıca çalışılan sıcaklık aralığında örnek faz değiştirmediği için kristal yapı değişmemiş kübik yapı olarak kalmıştır. Kristal yapının değişmediği Çizelge 4.1' de görülen düzlemlerarası mesafenin değişmediğinden açıkça görülmektedir.

Çizelge 4.1. SA ITO ince film örneğinin tavlammamış ve sıcaklık bağımlı XRD lmlerinin kristal boyutları (D) ve düzlemlerarası mesafe (d) değerleri

Kristal Parametreleri	SA	SA1	SA2	SA3	SA4
Kristal Boyutu (D) (Å)	171,0	196,1	197,3	198,3	199,7
Düzlemlerarası Mesafe (d) (Å)	2,93335	2,92781	2,92797	2,92816	2,92810

şekil 4.3, SB, SC ve SD kodlu ITO ince film rneklelerinin 475 °C' de atmosfer ortamında tavlannması durumundaki XRD kırınım desenlerini göstermektedir.

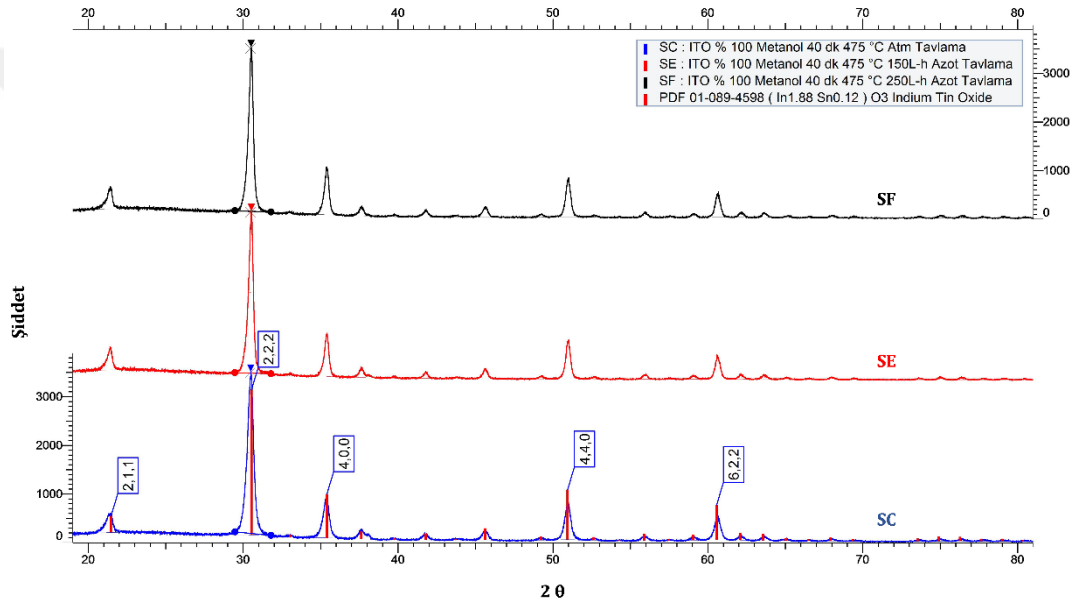


şekil 4.3. SB, SC ve SD kodlu ITO ince film rneklelerinin XRD kırınım desenleri

şekil 4.3' de grldğu gibi, ince film biriktirme süresinin artmasıyla yine bütün pikler daha önce bahsedilen (211), (222), (400), (440) ve (622) düzlemlerinde oluştuğu ve pik şiddetlerinin kalınlıkla arttığı görülmektedir. Pik şiddetlerindeki artışın, kalınlıkla kristal boyutlarının artmasından kaynaklandığı

düşünülmektedir. Kristal boyutlarının kalınlıkla arttığını gösteren benzer bir çalışma literatürde de rapor edilmiştir (Hao vd., 2008).

Şekil 4.4, SC, SE ve SF kodlu ITO ince film örneklerinin 475 °C’ de atmosfer, 150L/h azot ve 250 L/h azot ortamında tavlama durumuındaki XRD kırınım desenlerini göstermektedir. Şekil 4.4’ de görüldüğü gibi üç farklı atmosfer ortamında tavlama yapılan örneklerin kristal yapıları daha önce yukarıda bahsedilen örnekler gibi kübik yapıya sahiptirler. Düzlemlerarası mesafe, $d \sim 2,92 \text{ \AA}$ yine değişmediğinden kristallerin fazı değişmemiştir.



Şekil 4.4. SC, SE ve SF kodlu ITO ince film örneklerinin XRD kırınım desenleri

XRD programı tarafından Scherrer yöntemi ile hesaplanan SB, SC, SD, SE ve SF kodlu ITO ince film örneklerinin kristal boyutları (D) ve düzlemlerarası mesafe (d) değerleri Çizelge 4.2’ de verilmektedir. Buna göre, SC, SE ve SF ITO ince film örneklerinin kristal boyutları sırasıyla, 212,9, 269,3 ve 275,5 Å olarak bulunmuştur.

Guillén ve Herrero (2007) tarafından yapılan çalışmada, farklı atmosferik ortamlarda tavlama yapmanın ITO ince filmlerinin kristal yapı ve şekilleri üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı rapor edilmiştir (Guillén ve Herrero, 2007). Ancak yapılan bu çalışmada tavlama ortamındaki azot akış hızı artıktıkça

kristalleşmenin atmosferde tavlana göre arttığı görülmüştür. 250L/h azot ortamında tavlanan SF örneğinin kristal boyutu, 150 L/h azot ortamında tavlanan SE örneğinin kristal boyutundan büyük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni de azot hızı arttıkça ortamdaki reaksiyona girecek olan oksijen miktarının azalmasından kaynaklanmaktadır.

Guillén ve Herrero (2007) tarafından yapılan çalışmada ITO ince filmler saçtırma yöntemiyle üretilmiştir. Saçtırma yöntemi ile üretim yaparken vakum ortamı gerektiği için oksijen ve nem, üretim esnasında bulunmamaktadır. Bu durum da üretim esnasında yapıya oksijenlerin kontrollü bir şekilde sokulduğu anlamına gelmektedir. Yani yapıda oksijen miktarı USP tekniği ile üretilen ITO ince film örneklerine göre oldukça azdır.

USP tekniği ile üretilen ITO ince filmlerinin, azot ortamında tavlama esnasında ortamdaki oksijen miktarını önemli ölçüde azaltarak yapıya daha fazla oksijen bağlanmasının engellendiği düşünülmektedir. Azot ortamında ısıl işleme tabi tutulan ITO ince film örneklerinin kristal yapılarındaki iyileşmenin bu sebeple olduğu düşünülmektedir.

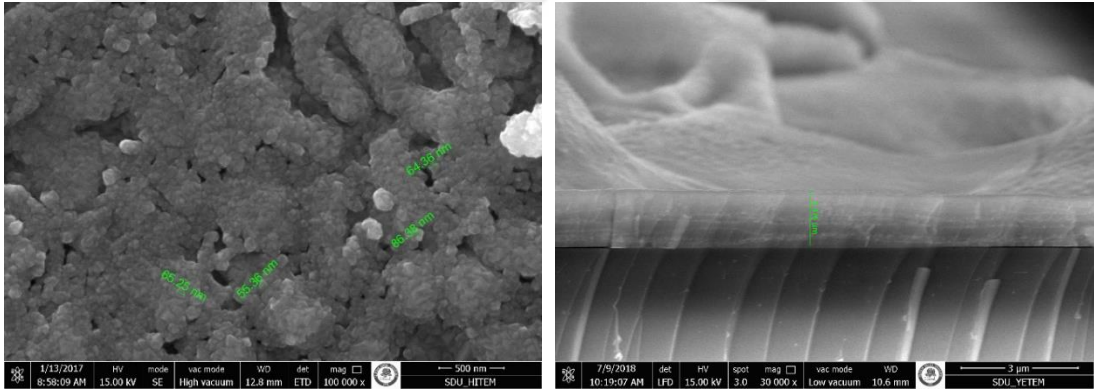
Çizelge 4.2. SB, SC, SD, SE ve SF kodlu ITO ince film örneklerinin kristal boyutları (D) ve düzlemlerarası mesafe (d) değerleri

Kristal Parametreleri	SB	SC	SD	SE	SF
Kristal Boyutu (D) (Å)	195,4	212,9	322,8	269,3	275,5
Düzlemlerarası Mesafe (d) (Å)	2,92631	2,92780	2,92519	2,92781	2,92820

Kalınlık, sıcaklık ve üretim sonrası tavlama ortamının ITO ince film örnekleri üzerinde etkisinin olduğu görülmüştür. Bu etki kristallenmede ve pik şiddetinde artış olarak görülmüştür.

4.2. SEM Ölçümleri

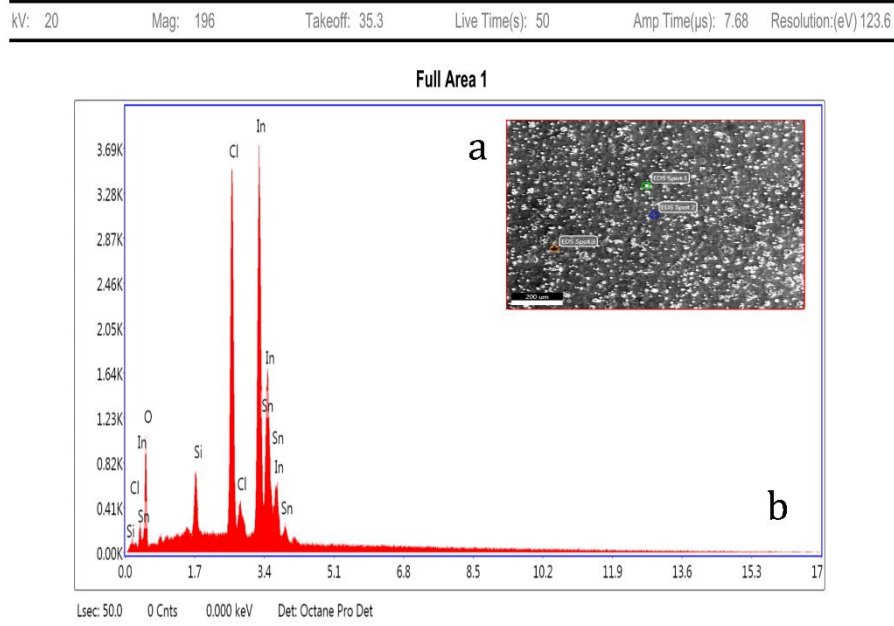
Şekil 4.5 a ve b' de, sırasıyla SA kodlu ITO ince film örneğinin yüzey ve kesit SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 4.5 a' da görüldüğü gibi film yüzeyi çatlak ve boşlukların olmadığı homojen bir yapıya sahiptir. Diğer yandan SEM görüntülerinde bazı bölgelerde vadiler ve tepelikler şeklinde bölgelerin olduğu görülmektedir. Yüzey morfolojisinin böyle oluşmasının nedeninin, kaplama esnasında 300 °C olarak belirlediğimiz altlık sıcaklığının solüsyon içerisinde bulunan diğer çözücülerin buharlaşması için yeterli zaman bırakılmadan kaplamaya devam edilmesi ve kaplama sonrası ısı işleme tabi tutulmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yine Şekil 4.5 a' da görüldüğü gibi taramalı elektron mikroskop cihazı standart programı tarafından ölçülmüş adacıkların boyutu yaklaşık olarak 70 nm civarında belirlenmiştir. Şekil 4.5 b' de de oluşturulan ince filmin kesit görüntüsü verilmiştir. Kesit görüntüsünde film kalınlığı ~ 1,375 µm olarak ölçülmüştür. Yine kesit görüntüsünden nozülün altlık üzerinden her bir geçişini ifade eden katmanlar görülebilir.



Şekil 4.5. SA kodlu ITO ince filmin a) yüzey ve b) kesit SEM görüntüleri

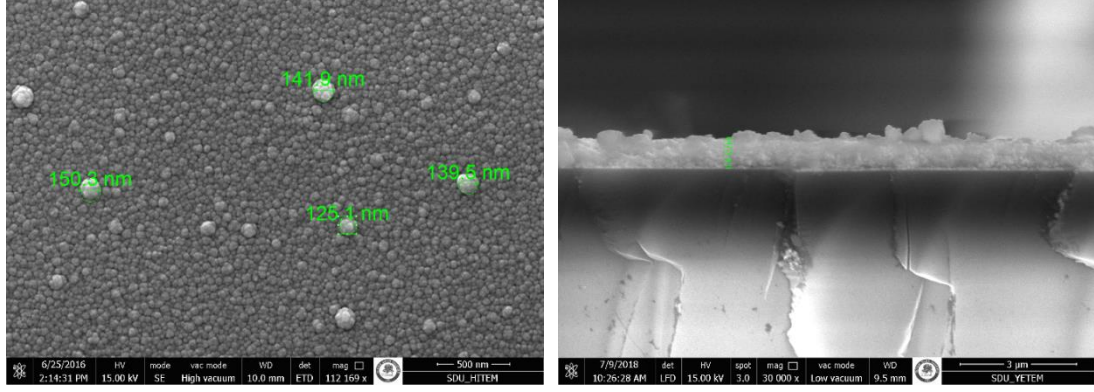
Şekil 4.6 a ve b' de, SA kodlu ITO ince filmin enerji dağılım spektroskopisi (energy dispersive spectroscopy, EDS) analizi için kullanılan yüzey alanı ve EDS enerji spektrum sonuçları verilmektedir. Oluşturulan ince filmin EDS analiz sonuçlarının daha doğru olması için üç farklı noktadan ve tüm yüzeyin spektrum ortalaması alınarak enerji dağılım spektrogramu verilmiştir. Şekil 4.6 b' de görüldüğü gibi enerji dağılım spektrogramunda In, Sn, O, Cl ve Si elementleri görülmektedir. Spektrogramda görülen Si elementi, enerji dağılım spektrogramunu

almak için kullanılan 20 kV' lik yüksek enerjinin film kalınlığını geçerek cam altlıktan gelmesinden kaynaklanmaktadır. Yine spektrumdaki Cl elementi piki, ince film, üretim sonrası ısıtılma tabii tutulmadığı için, Cl elementinin yapıdan ayrılmamasından dolayı görülmektedir. Cl elementinin yapıdan ayrılmaması kristal yapının tam olarak oluşmadığını gösteren XRD analiz sonuçlarıyla uyusmaktadır.



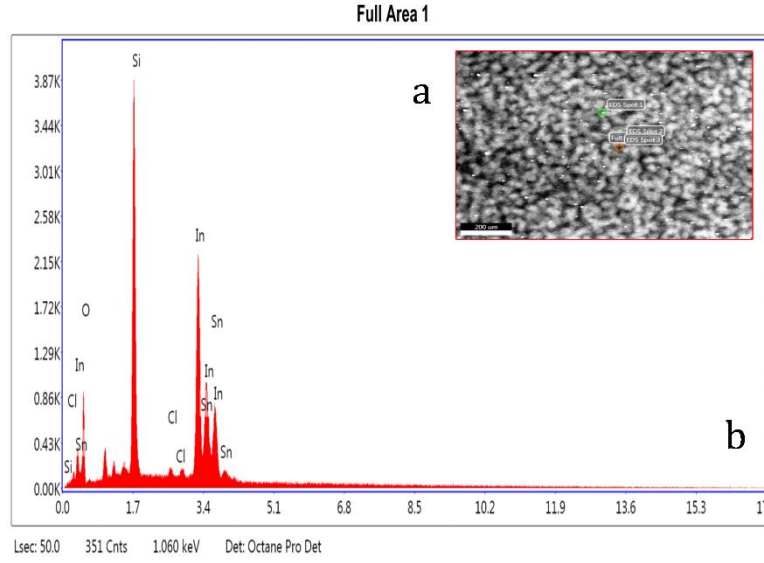
Şekil 4.6. SA kodlu ITO ince filmin a) EDS alanı ve b) EDS SEM görüntüleri

Şekil 4.7 a ve b' de, SB kodlu ITO ince film örneğinin yüzey ve kesit SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 4.7 a' da görüldüğü gibi, oluşturulan ince film yüzeyi yarım küre şeklindeki parçacıklardan meydana gelen homojen bir yapıya sahiptir. Diğer yandan Şekil 4.5 a' da görülen vadiler ve tepelikler Şekil 4.7 a' da görülmemektedir. Yüzey morfolijisinin böyle homojen bir yapıda oluşmasının nedeni; 475 °C' de tavlama esnasında yapı solüsyon içerisinde bulunan diğer elementlerin hemen hemen tamamının buharlaşmasından ve artık yapının kristal düzene girmesinden kaynaklanmaktadır. Yine Şekil 4.7 a' da görüldüğü gibi taramalı elektron mikroskop cihazı standart programı tarafından ölçülmüş adacıkların boyutu yaklaşık olarak 140 nm civarında belirlenmiştir. Şekil 4.7 b' de de oluşturulan ince filmin kesit görüntüsü verilmiştir. Kesit görüntüsünde film kalınlığı ~ 650 nm olarak ölçülmüştür.



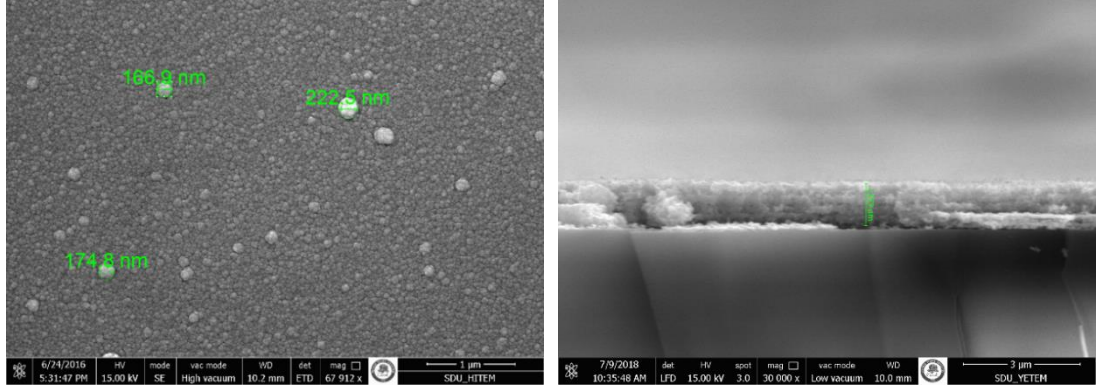
Şekil 4.7. SB kodlu ITO ince filmin a) yüzey ve b) kesit SEM görüntüleri

Şekil 4.8 a, SB kodlu ITO ince filmin EDS analizi için kullanılan yüzey alanını ve Şekil 4.8 b' de aynı örneğin EDS enerji spektroskopisi ölçüm sonucunu göstermektedir. Oluşturulan ince filmin EDS analiz sonuçlarının daha gerçeğe yakın değerler olması için, yukarıda bahsedildiği gibi üç farklı noktadan ve tüm yüzeyin spektrum ortalaması alınarak enerji dağılım spektrumu verilmiştir. Şekil 4.8 b' de görüldüğü gibi enerji dağılım spektrumunda In, Sn, O, Cl ve Si elementleri görülmektedir. Spektrumda görülen Si elementi, enerji dağılım spektrumunu almak için kullanılan 20 kV' lik yüksek enerjinin film kalınlığını geçerek cam altlıktan gelmesinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.6 b' deki verilen spektrumda görülen Cl elementinin ince filmin ısıtılma tabi tutulmadığı ve bu yüzden Cl elementinin yapıdan ayrılmadığı tartışılmıştı. Şekil 4.6 b' de görüldüğü gibi Cl elementinin ana piki spektrumda şiddetli bir şekilde görülmektedir. Şekil 4.8 b' de ise 475 °C' de ısıtılma tabi tutulan ITO ince filmin spektrumunda, Cl elementinin hemen hemen tamamına yakınının yapıdan ayrıldığı ve çok az Cl elementinin kaldığı görülmektedir. Bu durum ince filmin yeterli süre ısıtılma tabi tutulmamasından kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan, ince filmin ısıtılma tabi tutulması ile kristal yapının oluşmaya başladığı hem Şekil 4.3 a' daki XRD analiz sonucuyla hem de Şekil 4.7 a' daki bu örneğe ait homojen yapıdaki SEM görüntüsü ile de desteklenmektedir.



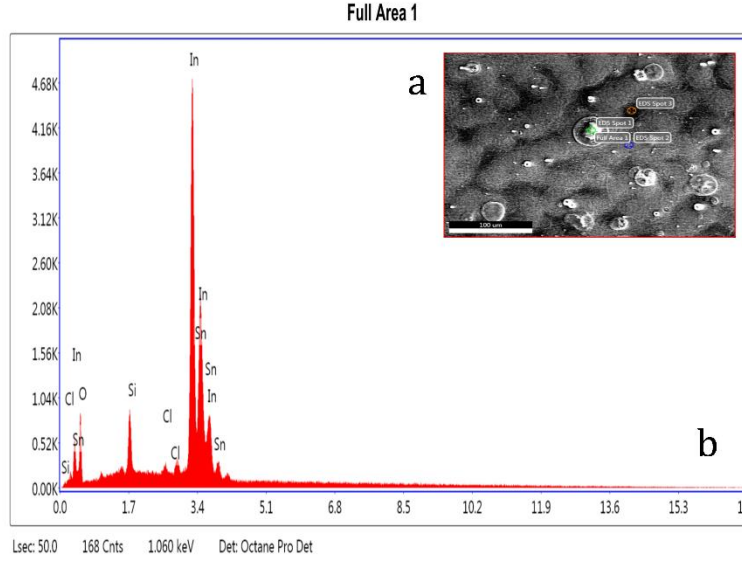
Şekil 4.8. SB kodlu ITO ince filmin a) EDS alanı ve b) EDS SEM görüntüleri

Şekil 4.9 a ve b' de, SC kodlu ITO ince film örneğinin yüzey ve film kalınlığı $d \approx 1$ μm olan kesit SEM görüntüsünü verilmektedir. Şekil 4.9 a' da görüldüğü gibi, oluşturulan bu ince film yüzeyi de ~ 650 nm kalınlığa sahip ince film gibi yarım küre şeklindeki adacıklardan meydana gelen homojen bir yapıya sahiptir. Benzer şekilde yukarıda açıklandığı gibi bu yapının yüzey morfolijisinin böyle homojen bir yapıda oluşmasının nedeni, 475 $^{\circ}\text{C}$ ' de tavlama esnasında solüsyon içerisinde bulunan diğer çözücülerin buharlaşmasından ve artık yapının kristal düzene girmesinden kaynaklanmaktadır. Taramalı elektron mikroskop cihazı standart programı tarafından ölçülmüş adacıkların boyutu Şekil 4.9 a' da görüldüğü gibi ortalama bir değer olarak ~ 180 nm civarında belirlenmiştir. Şekil 4.9 a' da görülen filmin adacıklarının ortalama değerinin, ~ 650 nm film kalınlığına sahip ince filmin adacıklarının boyutundan büyük olmasının nedeninin, biriktirme süresinin iki katı artması ve parçacıkların yüzeye yayılması için yeterli süreyi bulamadan yığın şeklinde bir araya gelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4.9 b' de de oluşturulan ince filmin kesit görüntüsü verilmiştir. Kesit görüntüsünde film kalınlığı ~ 1 μm olarak ölçülmüştür. Diğer taraftan, SC kodlu ITO örneğinin kesit görüntüsüne bakılacak olursa, USP sisteminde üretim esnasında oluşan katmanlar görülmektedir. Katmanların sayısı, üretim süresi göz önünde bulundurulduğunda geçiş sayısı ile orantılıdır.



Şekil 4.9. SC kodlu ITO ince filmin a) yüzey ve b) kesit SEM görüntüleri

Şekil 4.10 a, SC kodlu ITO ince filmin EDS için kullanılan yüzey alanı ve Şekil 4.10 b, aynı örneğin EDS enerji spektroskopisi ölçüm sonucunu göstermektedir. Oluşturulan ince filmin EDS analiz sonuçlarının daha gerçeğe yakın değerler olması için, yukarıda bahsedildiği gibi üç farklı noktadan ve tüm yüzeyin spektrum ortalaması alınarak enerji dağılım spektrumu verilmiştir. Şekil 4.10 b' de görüldüğü gibi enerji dağılım spektrumunda In, Sn, O, Cl ve Si elementleri görülmektedir. Spektrumda görülen Si elementinin şiddeti oldukça azalmıştır. Bu durum enerji dağılım spektrumunu almak için kullanılan 20 kV' lik yüksek enerjinin film kalınlığından daha az geçerek cam altlıktan daha az sinyal almasıyla açıklanabilir. Şekil 4.10 b' de, SC kodlu ITO ince filmin spektrumunda, Cl elementinin yapıdan hemen hemen ayrıldığı, ama yine de spektrumda bir miktar Cl elementi piki görülmektedir. Bu durum yine ince filmin yeterli süre ısıtılma tabi tutulmamasından kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan, ince filmin ısıtılma tabi tutulması ile kristal yapının oluşmaya başladığı hem Şekil 4.3' de gösterilen XRD analiz sonucuyla hem de bu örneğe ait homojen yapıdaki Şekil 4.9 SEM görüntüsü ile de desteklenmektedir.

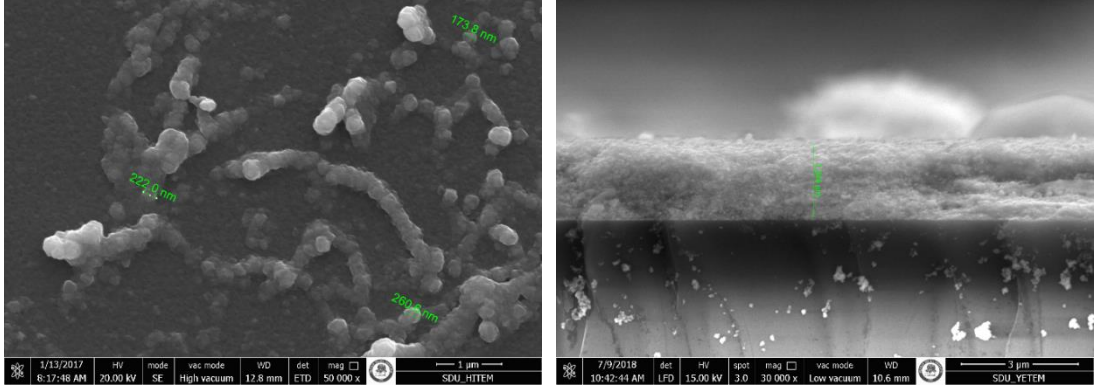


Şekil 4.10. SC kodlu ITO ince filmin a) EDS alanı ve b) EDS SEM görüntüleri

Şekil 4.11 a' da, diğer numunelerle aynı altlık sıcaklığında üretilen SD kodlu ITO ince film örneğinin yüzey görüntüsü, Şekil 4.11 b' de ise film kalınlığı $d \approx 1,84 \mu\text{m}$ olan kesit SEM görüntüsünü verilmektedir. Şekil 4.11 a' da görüldüğü gibi, oluşturulan bu ince film yüzeyinde yarım küre adacıkların, yer yer şerit şeklinde uzanan tepelikler ve geri kalan kısmının ise homojen bir yapıda oluştuğu görülmektedir.

Taramalı elektron mikroskop cihazı standart programı tarafından ölçülmüş adacıkların boyutu Şekil 4.11 a' da görüldüğü gibi ortalama bir değer olarak $\sim 225 \text{ nm}$ civarında belirlenmiştir. Şekil 4.11 a' da görülen filmin adacıklarının ortalama değerinin büyük olmasının nedeninin, biriktirme süresinin yukarıda bahsedildiği gibi kaplama süresinin daha uzun tutulması ve parçacıkların yüzeye yayılması için yeterli süreyi bulamadan yığın şeklinde bir araya gelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

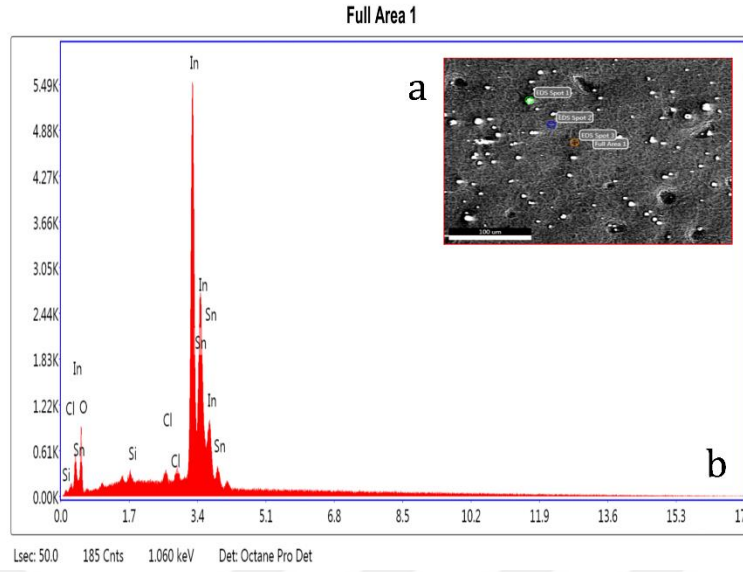
Şekil 4.11 b' de de oluşturulan ince filmin kesit görüntüsü verilmiştir. Kesit görüntüsünde film kalınlığı $\sim 1,84 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.11. SD kodlu ITO ince filmin a) yüzey ve b) kesit SEM görüntüleri

Şekil 4.12 a ise aynı SD kodlu $\sim 1,84 \mu\text{m}$ kalınlığındaki ITO ince filmin EDS için kullanılan yüzey alanı ve Şekil 4.12 b' de aynı örneğin EDS enerji spektroskopisi ölçüm sonucunu göstermektedir. Şekil 4.12 a' da görüldüğü gibi oluşturulan ince filmin EDS analiz sonuçlarının daha mantıklı değerler olması için, yukarıda bahsedildiği gibi üç farklı noktadan ve tüm yüzeyin spektrum ortalaması alınarak enerji dağılım spekturumu verilmiştir. Şekil 4.12 b' de görüldüğü gibi enerji dağılım spektrumunda In, Sn, O, Cl ve Si elementleri görülmektedir. Spektrumda görülen Si elementinin şiddeti, $\sim 650 \text{ nm}$ ve $\sim 1 \mu\text{m}$ kalınlığa sahip örneklerle göre oldukça azalmıştır. Bu durum, film kalınlığının artması nedeniyle, cam altlıktan neredeyse hiç sinyal alınmamasıyla açıklanabilir.

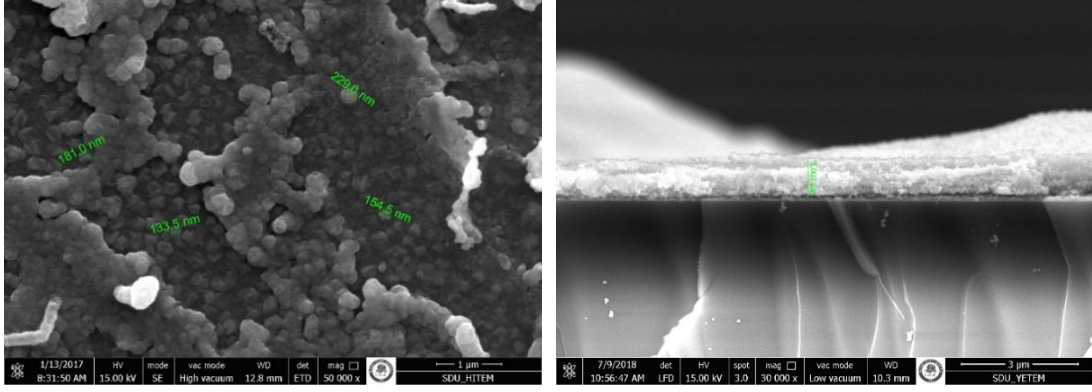
Şekil 4.12 b' de ise $475 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de ısıtılma tabi tutulan ITO ince filmin spektrumunda, Cl elementinin yapıdan hemen hemen tamamen ayrıldığı, ama yine de spektrumda bir miktar Cl elementi piki görülmektedir. Bu durumun, ince filmin yeterli süre ısıtılma tabi tutulmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer taraftan, ince filmin ısıtılma tabi tutulması ile kristal yapının oluşmaya başladığı aynı numune için hem Şekil 4.3' de gösterilen XRD analiz sonucuyla hem de yine bu örneğe ait Şekil 4.11' deki SEM görüntüsüyle de desteklenmektedir.



Şekil 4.12. SD kodlu ITO ince filmin a) EDS alanı ve b) EDS SEM görüntüleri

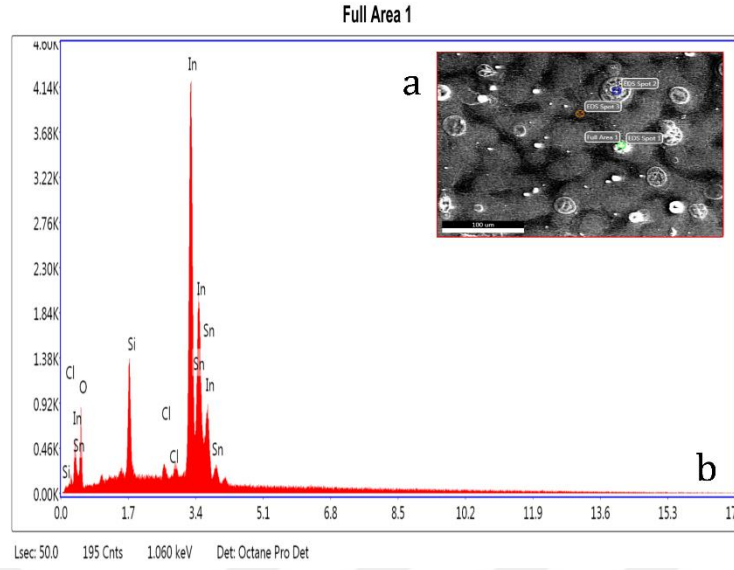
Yukarıda açıklanan örnekler atmosfer koşullarında ve 475 °C sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulmuştur. Şekil 13 ve Şekil 15’ de SEM görüntüleri verilen örnekler ise yine 475 °C’ de ısıl işleme tabi tutulmuş ancak atmosfer ortamında değil azot ortamında bu süreç gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.13 a, diğer örneklerle aynı üretim parametrelerine sahip olan SE kodlu ITO ince film örneğinin yüzey görüntüsünü ve Şekil 4.13 b ise film kalınlığı $d \approx 1$ μm olan kesit SEM fotoğrafını göstermektedir. Yukarıda açıklanan ITO örneklerinden farklı olarak SE örneğine, 150 L/saat azot akış hızına sahip ortamda ısıl işlem uygulanmıştır. Şekil 4.13 a’ da görüldüğü gibi, 150 L/saat akış hızına sahip azot ortamında ısıl işleme tabi tutulan ince film yüzeyinde yarım küre adacıkların, denizdeki mercan kayalıklarını andıran bir görüntüsü olmasına rağmen vadi ve tepelikler arasındaki farkın çok olmamasından dolayı homojen bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Taramalı elektron mikroskop cihazı ile adacıkların boyutu ölçülmüş ve bu değer Şekil 4.13 a’ da görüldüğü gibi ortalama ~ 175 nm civarında belirlenmiştir. Şekil 4.13 b’ de oluşturulan ince filmin kesit görüntüsü verilmiştir. Kesit görüntüsünde film kalınlığı ~ 1 μm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.13. 150 L/saat azot ortamında tavlanmış SE kodlu ITO ince filmin a) yüzey ve b) kesit SEM görüntüleri

Şekil 4.14 a, 475 °C ve 150 L/saat akış hızına sahip azot ortamında ısıl işleme tabi tutulan ~ 1 µm kalınlığında oluşturulan SE örneğinin EDS için kullanılan yüzey alanını ve Şekil 4.14 b de aynı örneğin EDS enerji spektroskopisi ölçüm sonucunu göstermektedir. Şekil 4.14 a' da görüldüğü gibi oluşturulan ince filmin EDS analiz sonuçlarının daha mantıklı değerler olması için, yukarıda bahsedildiği gibi tüm yüzeyin spektrum ortalaması alınarak enerji dağılım spektrumu verilmiştir. Şekil 4.14 b' de görüldüğü gibi enerji dağılım spektrumunda In, Sn, O, Cl ve Si elementleri görülmektedir. Spektrumda görülen Si elementinin şiddeti, SC kodlu örneğin pik şiddetine oldukça yakındır. Şekil 4.10 a ve Şekil 4.14 a' da görüldüğü gibi, yaklaşık olarak ~ 1 µm kalınlığındaki her iki film için EDS analizi yapılacak yüzey görüntüleri birbirine benzemektedir. Her iki görüntüde de tepeler arasında kalan bölgelerde vadiler oluşmuştur. ITO eriyiği tepelere doğru büyüme yönelimi göstermiştir. Bu tepelere doğru yönelen yığılmalar yüzünden vadilerde yeteri kadar kalınlıkta ITO filmi oluşmamış ve bu yüzden az kaplanan çukur bölgelerde, her iki örnek için neredeyse aynı şiddetlere karşılık gelen Si elementinin pikleri görülmektedir. Şekil 4.14 b' de ise 475 °C' de ve 150 L/saat akış hızına sahip azot ortamında ısıl işleme tabi tutulan SE kodlu ITO ince filmin spektrumunda, Cl elementinin yapıdan hemen hemen ayrıldığı görülmektedir. Eğer ince film yeteri kadar ısıl işleme tabi tutulsaydı, spektrumda görülen Cl elementinin pikinin hiç görülmeyeceği düşünülmektedir. Ancak ince filmin ısıl işleme tabi tutulması, kristal yapının oluşmaya başladığı aynı numune için hem Şekil 4.4 b' de gösterilen XRD analiz sonucuyla hem de yine bu örneğe ait Şekil 4.13 SEM görüntüsü ile de uyumludur.

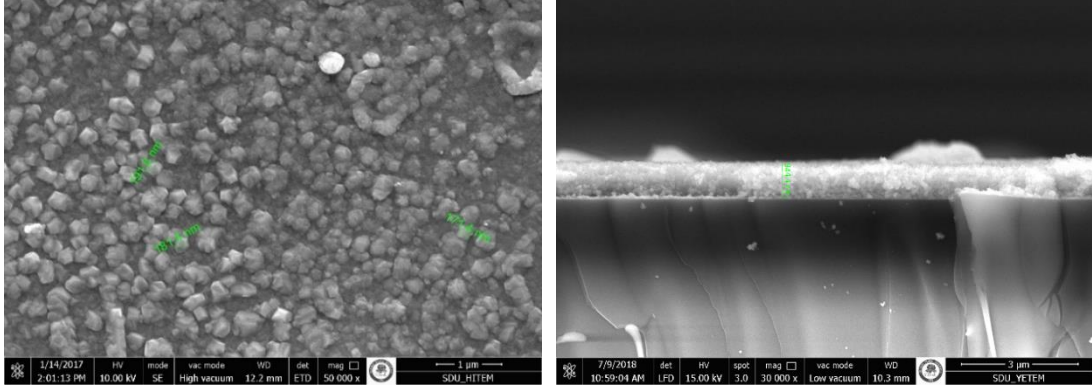


Şekil 4.14. 150 L/saat azot ortamında tavlanmış SE kodlu ITO ince filmin a) EDS alanı ve b) EDS SEM görüntüleri

Şekil 4.15 a, 475 °C sıcaklıkta 250 L/saat akış hızına sahip azot ortamında ısıtılma tabi tutulan SF kodlu ITO ince film örneğinin yüzey ve Şekil 4.15 b' de film kalınlığı $d \approx 950$ nm olan kesit SEM görüntüsü verilmektedir. Şekil 4.15 a' da görüldüğü gibi, 250 L/saat akış hızına sahip azot ortamında ısıtılma tabi tutulan ince film yüzeyindeki adacıklar, homojen dörtgen piramitler şeklindedirler.

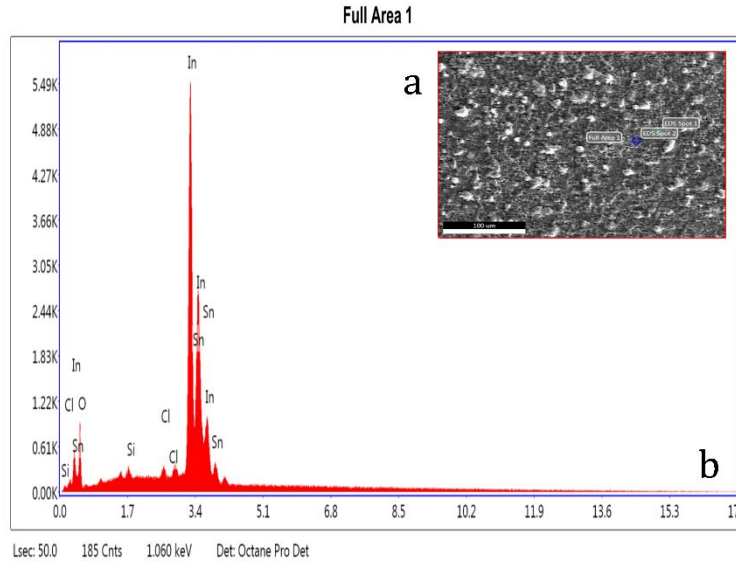
SF örneği, diğer örneklerin SEM fotoğrafları ile karşılaştırıldığında vadi ve tepeliklerin oluşmadığı dolayısıyla daha homojen bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç, Untila vd. (2018) tarafından yapılan flor katkılı indiyum oksit ince film örneklerinin yüzey morfolojileri ile uyum içerisindedir (Untila vd., 2018).

Taramalı elektron mikroskop cihazı standart programı tarafından ölçülmüş adacıkların boyutu Şekil 4.15 a' da görüldüğü gibi ortalama olarak ~ 180 nm civarında belirlenmiştir. Şekil 4.15 b' de de oluşturulan ince filmin kesit görüntüsü verilmiştir. Kesit görüntüsünde film kalınlığı ~ 950 nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.15. 250 L/saat azot ortamında tavlanmış SF kodlu ITO ince filmin a) yüzey ve b) kesit SEM görüntüleri

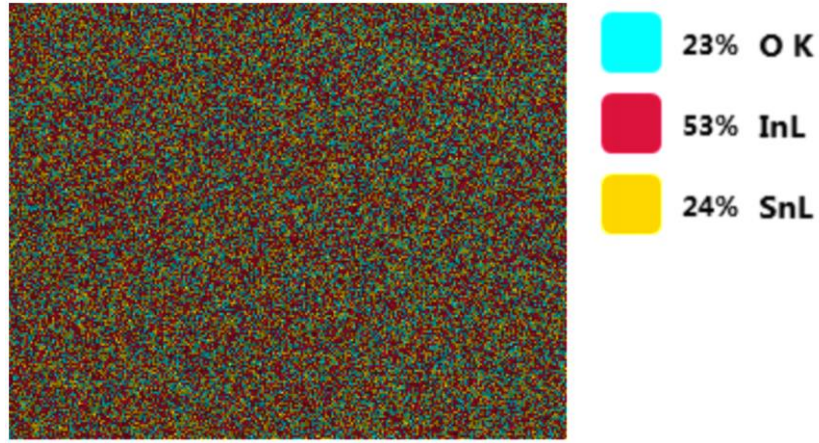
Şekil 4.16 a, 475 °C ve 250 L/saat akış hızına sahip azot ortamında ısıl işleme tabi tutulan ~ 950 nm kalınlığındaki SF kodlu ITO ince filmin EDS yüzey alanını ve Şekil 4.16 b de aynı örneğin EDS enerji spektroskopisi ölçüm sonucunu göstermektedir. Şekil 4.16 a' da görüldüğü gibi oluşturulan ince filmin EDS analiz sonuçları yukarıda bahsedildiği gibi tüm yüzeyin spektrum ortalaması alınarak verilmiştir. Şekil 4.16 b' de görüldüğü gibi enerji dağılım spektrumunda In, Sn, O, Cl ve Si elementleri görülmektedir. Spektrumda görülen Si elementinin şiddeti, en kalın film olan ~ 1,84 µm kalınlığa sahip örneğe oldukça yakındır. Cam altlıktan Si elementinin pikinin çok az gelmesi oluşturulan filmin oldukça homojen bir yapıda olması ile açıklanabilir. Şekil 4.16 b' de ise 475 °C' de ve 250 L/saat akış hızına sahip azot ortamında ısıl işleme tabi tutulan SF kodlu ITO ince filmin spektrumunda, Cl elementinin yapıdan hemen hemen ayrıldığı görülmektedir. Eğer ince film yeteri kadar ısıl işleme tabi tutulsaydı spektrumda görülen Cl elementinin pikinin görülmeyeceği düşünülmektedir. Ancak ince filmin ısıl işleme tabi tutulması, kristal yapının oluşmaya başladığı aynı numune için hem Şekil 4.4' de gösterilen XRD analiz sonucuyla hem de yine bu örneğe ait Şekil 4.15' deki homojen dörtgen piramitler şeklindeki SEM görüntüsü ile de desteklenmektedir.



Şekil 4.16. 250 L/saat azot ortamında tavllanmış SF kodlu ITO ince filmin a) EDS alanı ve b) EDS SEM görüntüleri

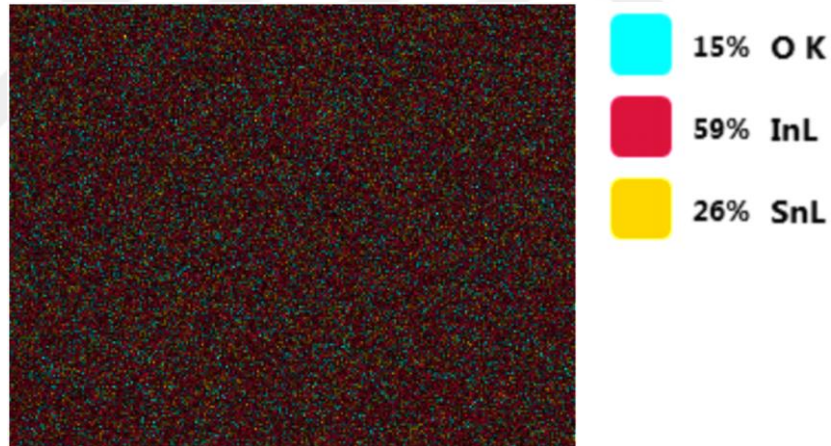
Hazırlanan tüm ITO ince film örneklerinin yüzey morfolojileri ve element analizleri atmosfer koşullarında 475 °C sıcaklıkta ısıl işlem uygulanan bütün örnekler için benzer sonuçları vermiştir. Bundan dolayı aynı kalınlıktaki ve farklı atmosfer ortamlarında ısıl işleme tabi tutulan ITO ince film örnekler için haritalama yöntemiyle (mapping, EDS) EDS analiz sonucu verilmiştir. Haritalama yöntemi ile verilen EDS sonucunda her element farklı bir renkle gösterilerek yüzdeleri de verilmiştir.

Şekil 4.17, 475 °C ve atmosfer ortamında ısıl işleme tabi tutulan ~ 1 μm kalınlığındaki SC kodlu ITO ince filminin haritalama yöntemi ile yapılmış EDS sonucunu göstermektedir.



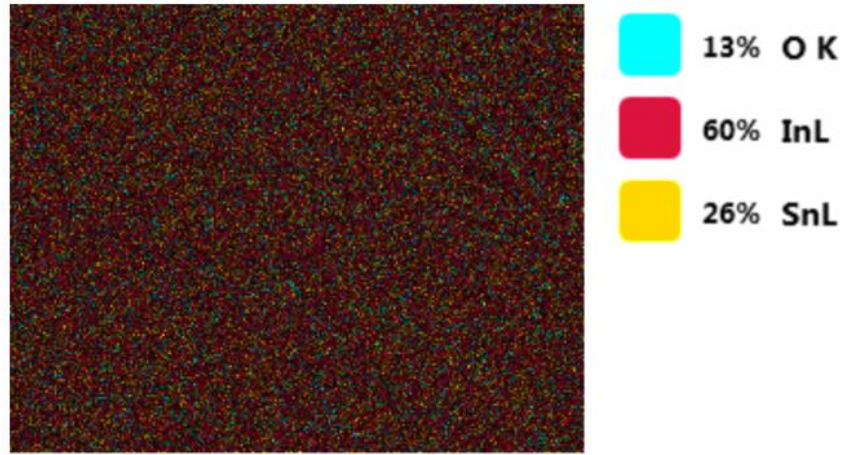
Şekil 4.17. Atmosfer ortamında tavllanmış SC kodlu ITO ince film örneğinin haritalama yöntemi ile yapılan EDS SEM görüntüsü

Şekil 4.18, 475 °C ve 150 L/saat akış hızına sahip azot ortamında ısıl işleme tabi tutulan ~ 1 µm kalınlığındaki SE kodlu ITO ince filminin haritalama yöntemi ile yapılmış EDS sonucunu göstermektedir.



Şekil 4.18. 150 L/h azot ortamında tavllanmış SE kodlu ITO ince film örneğinin haritalama yöntemi ile yapılan EDS SEM görüntüsü

Şekil 4.19, 475 °C ve 250 L/saat akış hızına sahip azot ortamında ısıl işleme tabi tutulan ~ 1 µm kalınlığındaki SF kodlu ITO ince filminin haritalama yöntemi ile yapılmış EDS sonucunu göstermektedir.



Şekil 4.19. 250 L/h azot ortamında tavllanmış SF kodlu ITO ince film örneğinin haritalama yöntemi ile yapılan EDS SEM görüntüsü

EDS haritalama sonuçları tavlama koşullarının örnekler üzerindeki etkisini göstermektedir. Tavlama ortamındaki azot miktarı arttıkça yapıya oksijen bağlanamamakta ve oksijen miktarı gittikçe azalmaktadır. EDS haritalama fotoğrafları oluşturulan tüm filmlerindeki element kompozisyonlarının homojen olduğunu göstermektedir. Elektriksel iletkenliği en iyi olan ~ 950 nm kalınlığındaki ve 250 L/saat 475 °C' de tavlama işlemi yapılan örnek SF' nin Şekil 4.19' da görüldüğü gibi yüzeyi homojendir ve In, Sn ve O elementlerinin renk dağılımından da filmin homojen olduğu anlaşılmaktadır. Kimyasal kompozisyonundaki elementlerinin yüzdeleri ise ticari olarak satılan ITO ince filmlerindeki yüzdelerden farklıdır. Ticari olarak satılan ITO ince filmlerin In:Sn:O oranları 90:10:10' dur. USP sistemi ile üretilen SF örneğinin In:Sn:O oranı ise 60:26:13 olarak karakterize edilmiştir. Elektriksel direncin fazla çıkması, In elementinin az, oksijen elementinin fazla olması, optik geçirgenliğinin kötü olması da Sn elementinin fazla çıkması ile açıklanabileceği düşünülmektedir. In elementinin az olması ticari olarak istenen bir durumdur ama bu ITO filmlerin elektriksel özelliklerini kötüleştirir. Kimyasal kompozisyondaki oranlar ticari ITO ince filmlerindeki oranlara yaklaştırılabilirse, USP sistemi ile üretilen ITO ince filmlerin elektrik ve optik özelliklerinin geliştirilebileceği düşünülmektedir. Diğer yandan oksijen miktarındaki azalmanın azot akış hızının artması ile daha da azaltılabileceği bu tez çalışmasında açıkça görülmüştür.

4.3. Atomik Kuvvet Mikroskop (AFM) Ölçümleri

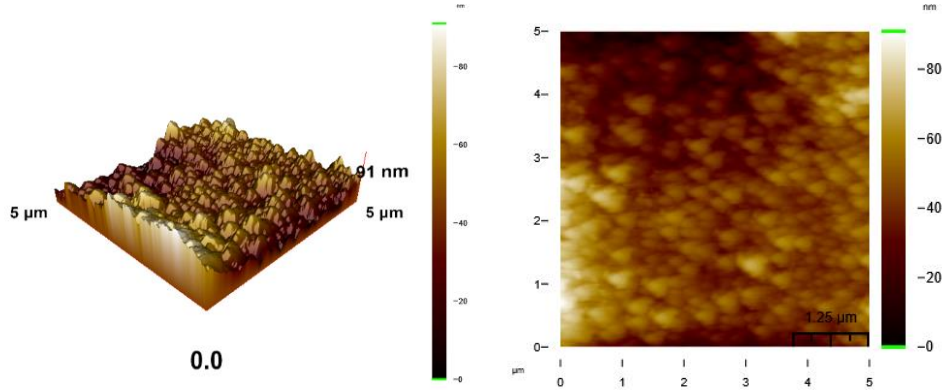
Bu bölümde, üretilen ince film örneklerinin AFM görüntüleri ve bu görüntülerden yararlanarak elde edilen örneklerin yüzey profil parametrelerinin yorumları detaylı bir şekilde verilmektedir.

Topoğrafya, sadece ITO ince filmlerin değil, birçok materyalin de teknik özelliklerini etkileyen en önemli yüzey fiziksel özelliklerinden biridir.

Ortalama yüzey pürüzlülük (Ra) parametresi, çalışılan bütün yüzey boyunca hesaplama yapılan pik ve vadilerin ortalama değeridir. Bundan dolayı, bütün profil yükseklik karakteristiklerindeki değişiklikleri saptamak faydalıdır. Ortalama karekök pürüzlülüğü yüzey yüksekliğindeki dağılımın kareköküdür ve ortalama pürüzlülüğünden daha hassas bir sonuç verir. Bu da profil yüksekliklerinin standart sapmasını gösterir ve çarpıklık ve kürtosisin hesaplanmasında kullanılır. Yüzey çarpıklığı, ortalama çizgi etrafındaki yüzey değişmelerinin simetrilerini ölçmekte kullanılır ve derin vadiler veya piklere daha duyarlıdır. Yüzey kürtosisi ortalama çizginin üzerindeki veya altındaki sivri uçların dağılımını ölçmekte kullanılır. Bu ince filmin yüzey profil parametreleri, ortalama karekök (Rms), çarpıklık (Rsk), kürtosis (Rku), maksimum (Rp) ve seçilen on yüksekliğin ortalaması (Rz) değerlerini temsil etmektedir.

Şekil 4.20, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ alanda taranan SA kodlu ITO ince film örneğinin iki boyutlu ve üç boyutlu AFM görüntüsünü ve yüzey profilini göstermektedir.

Şekil 4.20' de görüldüğü gibi, film yüzeyi yarım küreler şeklinde dağılmış yükseltilerden oluşmuş bir görüntüye sahiptir. AFM yüzey görüntüsünden anlaşılacağı gibi SA kodlu ITO ince filmin tanecik boyutları oldukça küçüktür. Taneciklerin küçük olması optik geçirgenlik için faydalı bir durum oluştururken elektriksel özellikler için de bir dezavantaj oluşturmaktadır.



Şekil 4.20. SA kodlu ITO ince film örneğinin AFM görüntüsü

Çizelge 4.3’ de oluşturulan tüm ITO ince filmlerin ortalama karekök (Rms), çarpıklık (Rsk), kürtosis (Rku), maksimum (Rp) ve seçilen on yüksekliğin ortalaması (Rz) değerleri verilmektedir.

Çizelge 4.3. ITO ince filmlerin AFM yüzey profil parametreleri

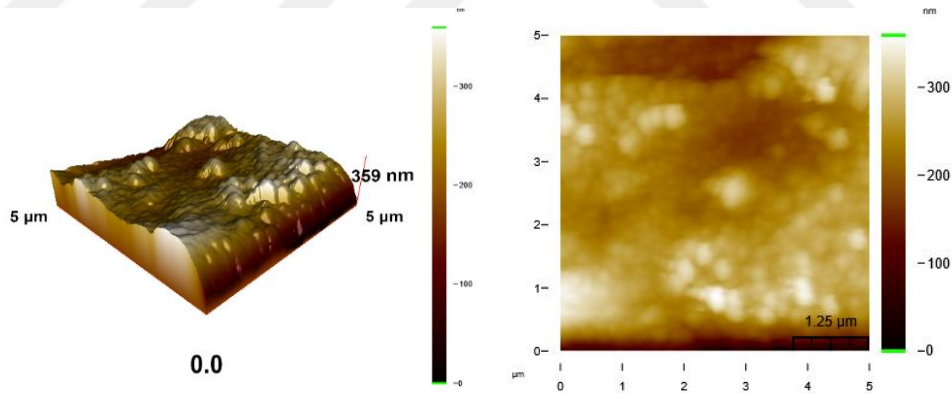
Oluşturulan ITO ince film örneklerinin kodları ve AFM parametreleri						
Yüzey profil parametreleri	SA	SB	SC	SD	SE	SF
Ortalama yüzey pürüzlülük (Ra) (nm)	10,29	38,17	90,97	160	93,02	106,60
Ortalama Karekök (Rms)(nm)	13,50	49,45	117,29	200	118,72	137,40
Çarpıklık (Rsk)	0,044	-0,849	-1,301	-0,662	0,537	-1,368
Kürtosis (Rku)	3,351	4,547	5,804	2,727	3,475	4,751
Maksimum (Rp) (nm)	90,93	359,15	778,42	1020	851,96	777,84
Seçilen on yüksekliğin ortalaması (Rz) (nm)	90,66	358,88	778,13	1020	848,27	775,76

Çizelge 4.3’ de görüldüğü gibi, SA kodlu ITO örneğinin ortalama pürüzlülük değeri 10,29 nm’ dir ve bu değerin oldukça küçük olduğu görülmektedir. Bir ince filmde

pürüzlülüğün küçük olması onun ışık geçirgenliğinin büyük olması anlamına gelir ve oluşturulan diğer örneklerle karşılaştırıldığı zaman bu yorumun doğru olduğu literatürle de desteklenmektedir (Thirumoorthi ve Prakash, 2016). Bu özellik bir taraftan avantaj olurken diğer taraftan bir dezavantajdır. Yüzey pürüzlülüğün küçük olması optik geçirgenliğinin artması anlamına gelirken, elektriksel iletkenliğinin azalması anlamına gelmektedir. Direncin fazla olması, kristalleşmenin iyi oluşmamasından kaynaklanmakta ve literatürdeki bazı çalışmalarla da bu sonuç desteklenmektedir.

Film pürüzlülüğünün azalması, gelen ışığın saçılmasının azalmasına yardım eder ve bu da optik geçirgenliğin artmasıyla sonuçlanır. Diğer taraftan, ısıl işleme tabi tutulmayan SA kodlu ITO örneğinin kristal yapısının tam olarak oluşmadığı bu örnek için verilen Şekil 4.1' deki XRD ölçüm sonucu ile desteklenmektedir.

Şekil 4.21, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ alanda taranan SB kodlu ITO ince film örneğinin iki boyutlu ve üç boyutlu AFM görüntüsünü ve yüzey profilini göstermektedir.



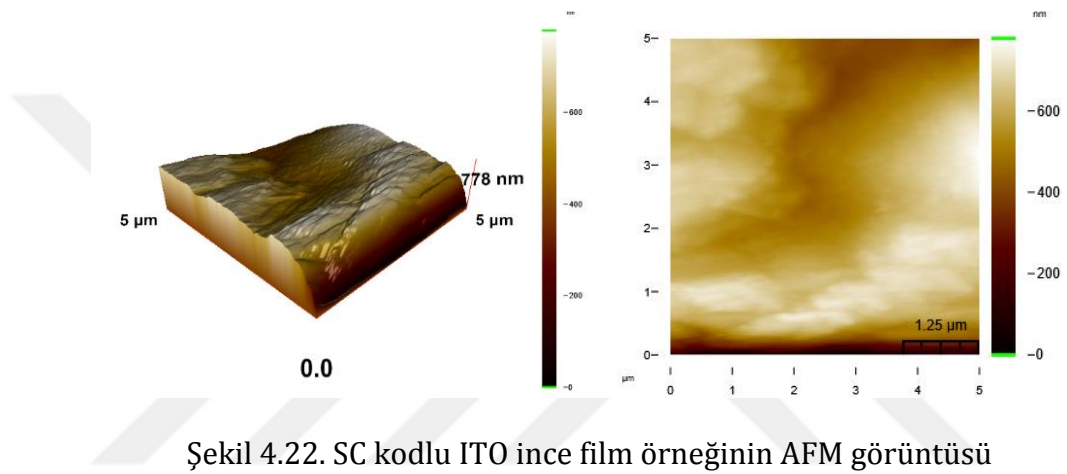
Şekil 4.21. SB kodlu ITO ince film örneğinin AFM görüntüsü

Şekil 4.20, tavlama yapılmamış SA, Şekil 4.21, tavlama işlemi yapılmış SB kodlu ITO ince filmlerin AFM yüzey görüntülerinden anlaşılacağı gibi tavlama öncesi ve tavlama sonrası yapıda ciddi bir iyileşme görülmektedir.

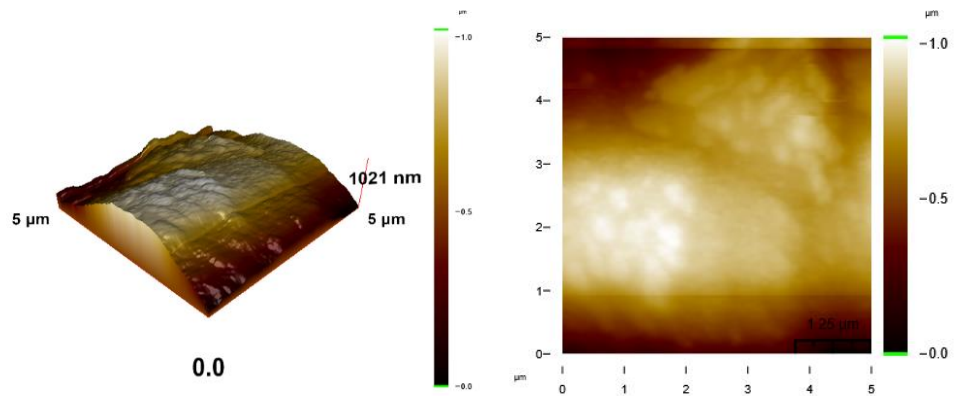
Tavlama öncesi yüzey pürüzlülüğü ortalama 10,29 nm iken, tavlama sonrası ortalama pürüzlülük değeri 38,17 nm bulunmuştur. Bu da bize kristalleşmenin tavlama işlemi gerçekleştikten sonra arttığını göstermektedir.

Şekil 4.22, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ alanda taranan SC kodlu ITO ince film örneğinin iki boyutlu ve üç boyutlu AFM görüntüsünü ve yüzey profilini göstermektedir.

SC kodlu ITO ince filmin Şekilde 4.22' deki görüntüsünden anlaşılacağı üzere kalınlığın artması ile adacıklar arasındaki sınırlar kapanmaya başlamıştır. Böylece tanecik sınırları azalan homojen ITO ince filmler oluşmaya başlamıştır. SC kodlu ITO ince filmin SEM yüzey görüntüsü ve AFM yüzey profili homojen yapının oluştuğuna dair birbirini destekler niteliktedir.

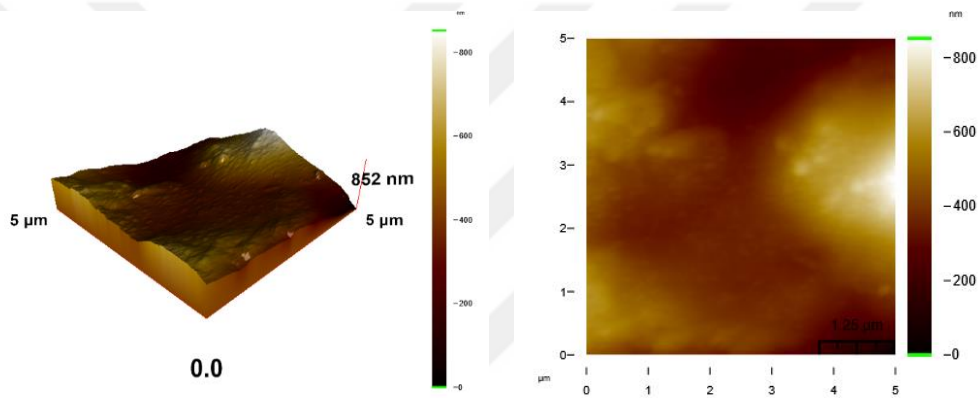


Şekil 4.23, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ alanda taranan SD kodlu ITO ince film örneğinin iki boyutlu ve üç boyutlu AFM görüntüsünü ve yüzey profilini göstermektedir.



SD kodlu ITO ince filmi bu tez çalışmasındaki en kalın filmidir. Şekil 4.23' te üç boyutlu yüzey profilinden kalınlığın artması ile tepelikler halinde bir yapı oluştuğu görülmektedir. Ayrıca SC kodlu ITO ince film örneğinde görülen tanecik sınırlarındaki daralma, SD kodlu en kalın ITO ince film örneğinde daha da artmaktadır. SC kodlu ITO ince film örneğinin ortalama yüzey pürüzlülüğü 90,97 nm, SD kodlu ITO ince filmin ortalama yüzey pürüzlülüğü 160 nm' dir. Kalınlığın artması ile ortalama yüzey pürüzlülüğünde bir artış olduğu gözlenmiştir.

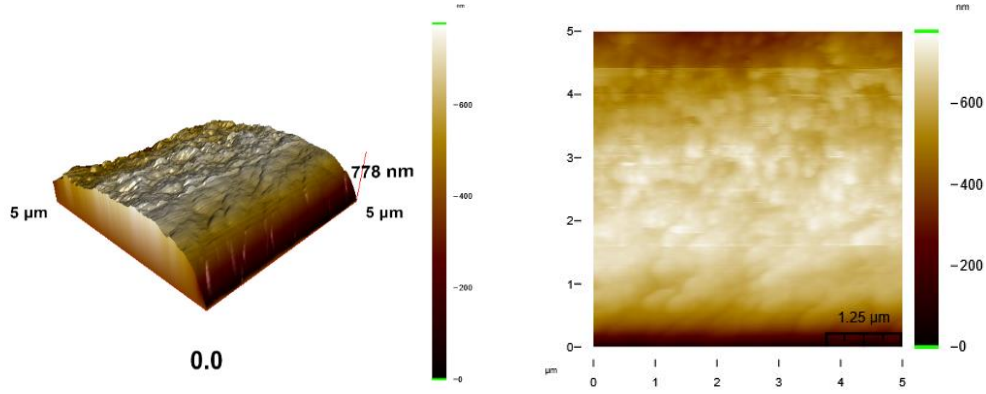
Şekil 4.24, 475 °C ve 150 L/saat azot akış hızına sahip ortamda tavlanan SE ITO ince film örneğinin iki boyutlu ve üç boyutlu AFM görüntüsünü ve yüzey profilini göstermektedir.



Şekil 4.24. 150 L/saat azot ortamında tavllanmış SE kodlu ITO ince film örneğinin AFM görüntüsü

150 L/saat azot ortamında ısıl işleme tabi tutulan SE kodlu örnek ile normal atmosfer ortamında ısıl işlem uygulanan SC kodlu ITO ince film örneklerinin AFM yüzey görüntüleri oldukça bezerdir. Üç boyutlu yüzey profil görüntülerinin benzerliğini, SC için 90,97 nm ve SE için 93,02 nm olan ortalama yüzey pürüzlülük değerleri desteklemektedir.

Şekil 4.25, 475 °C ve 250 L/saat azot akış hızına sahip ortamda tavlanan SF ITO ince film örneğinin iki boyutlu ve üç boyutlu AFM görüntüsünü ve yüzey profilini göstermektedir.



Şekil 4.25. 250 L/saat azot ortamında tavllanmış SF kodlu ITO ince film örneğinin AFM görüntüsü

SE ve SF kodlu ITO ince filmleri karşılaştırıldığında, 250 L/saat azot akış hızına sahip ortamda tavlanan SF örneğinin yüzey yapısının oldukça farklı olduğu görülmektedir. SF örneğinin AFM üç boyutlu görüntüsünden kristalleşmenin diğer örneklere göre çok daha iyi olduğu görülmektedir. Aynı örnek için yukarıda tartışılan SEM görüntüsündeki adacıklar ve dörtgen piramitler şeklindeki benzer yapılar AFM üç boyutlu yüzey görüntüsünde de görülmektedir. Ayrıca SF kodlu ITO ince film örneği için ortalama yüzey pürüzlülüğü 106,60 nm olarak ölçülmüştür. Yüzey pürüzlülüğündeki bu artış hem SEM görüntüsünü hem de AFM yüzey görüntüsünü destekler niteliktedir.

4.4. Elektriksel Ölçümler

Yarıiletkenlerin elektriksel özelliklerini tek başına malzemenin direnci ile açıklamak mümkün değildir. Bu nedenle, malzemenin elektriksel özelliklerinin tam anlaşılabilmesi için, yük taşıyıcı yoğunluğu (n), yaprak yük taşıyıcı yoğunluğu (n_y), öz direnci (ρ), yüzey direnci ($\rho_{\text{yüzey}}$), Hall sabiti (R_H), ve Hall mobilitesi (μ) gibi parametrelerin de bilinmesi gerekir. Yapılan bu tez çalışmasında, ilk önce ITO ince filmlerin Hall mobilitesinin, yük taşıyıcı elektron yoğunluğunun, öz direncinin ve yüzey direncinin sıcaklıkla değişimi incelenmiş ve yapılan Hall deneyi sonuçları Çizelge 4.4' te verilmiştir.

Elektriksel özellikleri incelenen tüm örneklere, 1 mA akım ve 1 Tesla manyetik alan uygulanmıştır.

Öncelikle $1,0 \times 10^{-6}$ m kalınlığındaki SC kodlu ITO ince film örneğine sıcaklık bağımlı ölçüm yapılmış ve Çizelge 4.4' te SC kodlu ITO ince film örneğinin elektriksel özellikleri verilmiştir. Çizelge 4.4' te görüldüğü gibi 100, 200, 300, 400 ve 500 K değerlerindeki farklı sıcaklıklarda yapılan ölçümde, malzemenin elektriksel özelliklerinde anlamlı bir değişim gözlemlenmemiştir. Malzemenin elektriksel özelliklerinde önemli bir değişim olmamasından dolayı diğer numuneler için yapılan ölçümler oda sıcaklığında aynı akım ve manyetik alan değerlerinde yapılmıştır.

Çizelge 4.4. SC örneğinin farklı sıcaklıklarda yapılan Hall deneyi ile elde edilen elektriksel parametrelerinin sayısal değerleri

SC Örneğinin Elektriksel Ölçüm Parametreleri	Ölçüm yapılan sıcaklıklar, T (K)				
	100	200	300	400	500
Yaprak Direnci, $\rho_{\text{yüzey}}$, ($\times 10^2$) (Ω/\square)	1,63	1,64	1,65	1,67	1,67
Öz Direnç, ρ , ($\times 10^{-2}$) ($\Omega \text{ cm}$)	1,63	1,64	1,65	1,67	1,67
Hall Voltajı, V_H , ($\times 10^{-5}$) (V)	-6,29	-6,14	-6,15	-6,15	-6,12
Hall Mobilitesi μ (cm^2/Vs)	3,50	3,41	3,39	3,36	3,32
Yaprak Yük Taşıyıcı Yoğunluğu, n_y , ($\times 10^{16}$) (cm^{-2})	1,09	1,12	1,12	1,12	1,12
Bulk taşıyıcı yoğunluğu, n , ($\times 10^{20}$) (cm^{-3})	1,09	1,12	1,12	1,12	1,12

Çizelge 4.4' te görüldüğü gibi SC kodlu ITO ince film örneği için sıcaklık bağımlı Hall ölçümlerindeki parametrelerde kayda değer bir değişim gözlemlenmemiştir. Ancak SC kodlu ITO ince filmi için Hall voltajı, V_H ' nin negatif işaretli olması,

örneğin n - tipi bir yarıiletken olduğu anlamına gelmektedir. Ayrıca Zhang vd., (2017) tarafından yapılan çalışmada 500 °C sıcaklıkta üretilen filmlerin yaprak dirençlerinin en küçük değer, 700 °C sıcaklıkta üretilenlerin ise en büyük yaprak dirence sahip oldukları rapor edilmiştir (Zhang vd., 2017). Yapılan bu tez çalışmasında tavlama sıcaklığı olan 475 °C' nin literatürle uyumlu olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.5' de, SB, SC, SD, SE ve SF örneklerinin oda sıcaklığında yapılan Hall deneyi ile elde edilen elektriksel özellikleri verilmiştir. Çizelge 4.5' de görüldüğü gibi farklı kalınlık ve farklı atmosferdeki tavlama koşullarına göre ITO ince filmlerin elektriksel özelliklerinde değişim gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.5. SB, SC, SD, SE ve SF örneklerinin oda sıcaklığında yapılan Hall deneyi ile elde edilen elektriksel parametreleri

Örneklerin Elektriksel Ölçüm Parametreleri	SB	SC	SD	SE	SF
Yaprak Direnci, $\rho_{yüzey}$, ($\times 10^2$) (Ω/\square)	2,78	1,65	1,10	1,26	1,19
Öz Direnç, ρ , ($\times 10^{-2}$) ($\Omega \text{ cm}$)	2,78	1,65	0,551	1,26	1,19
Hall Voltajı, V_H , ($\times 10^{-5}$) (V)	-11,6	-6,15	-3,12	-5,97	-5,23
Hall Mobilitesi, μ , (cm^2/Vs)	3,81	3,39	2,58	3,80	4,32
Yaprak Yük Taşıyıcı Yoğunluğu, n_y , ($\times 10^{16}$) (cm^{-2})	0,59	1,12	2,20	1,14	1,31
Bulk taşıyıcı yoğunluğu, n , ($\times 10^{20}$) (cm^{-3})	0,59	1,12	3,90	1,14	1,32

Çizelge 4.5' de de görüldüğü gibi Sn^{4+} iyonlarının In^{3+} iyonlarından bir elektron fazla olması sebebiyle, boşta kalan elektronun elektriksel iletkenliğe

katılmasından dolayı ITO ince filmler n-tipi yarıiletken özelliği göstermektedirler. Hall voltajlarının negatif işaretli olması da bu durumu doğrulamaktadır.

ITO ince filmleri 300 °C ve üzeri sıcaklıklara maruz bırakıldıklarında elektriksel dirençleri 3 kattan daha fazla artar. Bir elektron tedarikçisi gibi işlev gören ITO ince filmleri içerisindeki oksijen boşluklarının, filmler ısıtıldığı zaman atmosferden tekrar oksijen atomlarını yakalaması ve böylece elektronların hareket kabiliyetini kısıtlaması bu davranışa sebep olan şeydir (Kawashima vd., 2003). Kawashima vd. (2003) tarafından yapılan çalışmada 300 °C üzeri sıcaklıklarda direncin en az üç kat artması, bu tez çalışmasında tam tersi sonuçlar vermiştir. Tavlama öncesi mega-ohm seviyelerinde olan direnç değerleri, tavlama sonrası ohm mertebelerine kadar düşmüştür.

Yüzey pürüzlülüğünün artması, pürüzlü yüzeydeki tane sınırları arasındaki uzun mesafe yüzünden elektronların ortalama serbest yollarının artmasına neden olur. Elektronların ortalama serbest yollarının artması ise Hall mobilitesinde bir azalmaya neden olacaktır. Ortalama karekök (Rms) değeri düşük olan, yani daha homojen filmlerdeki tane sınırlarındaki elektronların saçılmasında bir azalma eğilimi vardır. Bu nedenle, ITO filmlerin yüzey morfolojisindeki gelişme, onların iletkenliklerinde de bir artış sağlar (Rozati ve Ganj, 2004).

Seki vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada daha büyük tanecik boyutuna sahip ince filmlerde, tanecik yüzey ve tanecik sınırlarındaki elektron saçılmalarının az olması nedeniyle daha yüksek mobilite değerine ulaşıldığı rapor edilmiştir (Seki vd., 2012).

Lee vd. (2015) tarafından yapılan bir diğer çalışmada da tanecik boyutlarının artmasıyla mobilitenin arttığı rapor edilmiştir. Tane sınırındaki boşlukların, yani elektronları tuzaklama alanlarının sayısını azaltarak mobilitenin (hareketliliğin) arttırılabileceğinin mümkün olduğunu göstermişlerdir (Lee vd., 2015).

Bir diğerk çalışmada, hava ve azot ortamında ısıl işleme tabi tutulan ITO ince filmler arasında en dūřuk direnç değerinin azot ortamında tavlanan ITO ince film örnekleri olduğu bildirilmiştir. ITO ince filmlerin taşıyıcı konsantrasyonunu belirlemek için ortamdaki oksijen miktarının önemine vurgu yapılmıştır. Oksijenin kısmi basıncı azaldığında ve daha yüksek oksijen boşluk yoğunluğu üretildiğinde taşıyıcı konsantrasyonun arttığı rapor edilmiştir. (Guillén ve Herrero, 2007).

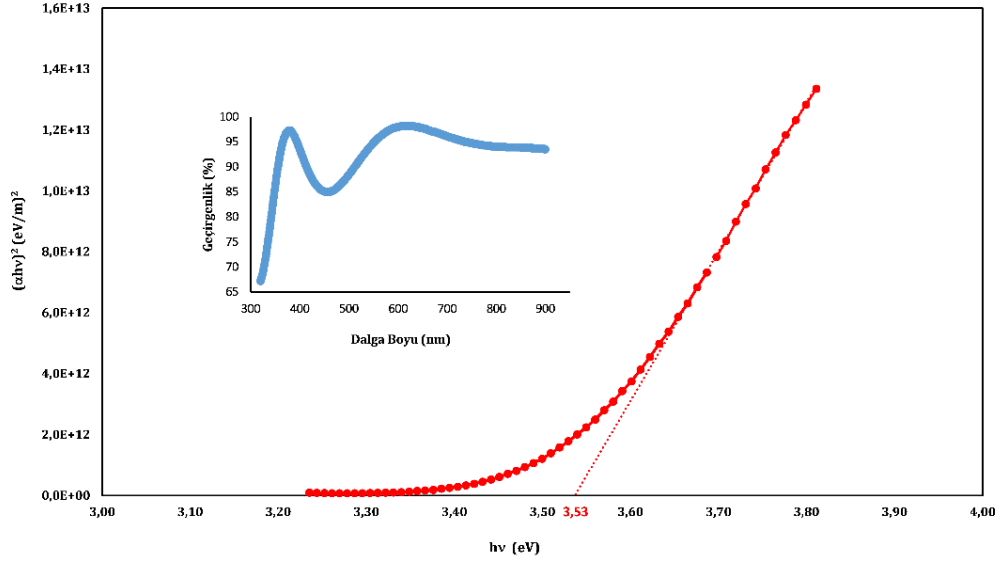
Yapılan bu tez çalışmasında ortamdaki oksijenin kısmi basıncını azaltmak için hem üretim esnasında hem de tavlama esnasında ortama azot verilmiştir. Ortama azot verilmesi ile ITO ince filmlerin direnç değerleri dūřmekle kalmamış aynı zamanda taşıyıcı konsantrasyonları da artmıştır.

XRD, SEM ve AFM sonuçları hem sıcaklığın hem de tavlama ortamındaki azot miktarının artması ile tanecik boyutlarının arttığını göstermiştir. Dolayısıyla tanecik boyutlarının artması ile Hall deney sonuçlarından, direnç değerlerinin dūřerken mobilite değerlerinin arttığı gör÷lmektedir ve bu sonuç yukarıda bahsedilen literatürdeki sonuçlarla uyum içindedir.

4.5 UV-VİS Optik Ölç÷mler

şekil 4.26, film kalınlığı 110 nm olan ticari ITO' nun $(\alpha hv)^2$ ' nin hv ' ye karşı çizilen grafiği gör÷lmektedir. Bu örneğin yasak enerji aralığı değerini elde etmek için şekil 4.26' de gör÷ldüğü gibi, ekstrapolasyon yöntemi kullanıldı. Bunun için, eğrinin lineer olduğu noktadan itibaren çizgiye teğet çizildi. Bu çizilen teğetin hv eksenini kestiği noktadaki enerji değeri örneğin yasak enerji aralığı, E_g , değerini verir. Buna göre, ticari ITO' nun yasak enerji aralığı, E_g , değeri 3,53 eV' dir.

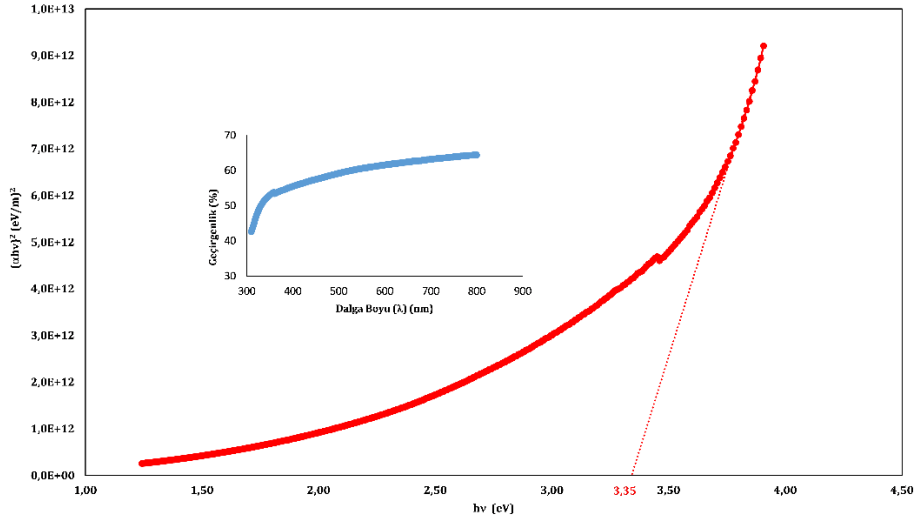
Değişik yöntemlerle oluşturulan ITO örneklerinin yasak enerji aralığı, E_g , onların film kalınlığına, kristal yapısına, yüzey yapısına ve katkılama yüzdesine bağlı olarak 3,38 eV' den 4,15 eV' ye kadar değişmektedir. Ticari ITO örneği için, elde edilen yasak enerji aralık değeri, E_g ' nin literatürde benzer çalışmalar için elde edilen değerlerle uyum içinde olduğu gör÷lmektedir.



Şekil 4.26. Ticari ITO için $(\alpha hv)^2$ ' nin $h\nu$ ' ye karşı grafiği ve ekstrapolasyon yöntemiyle bulunan yasak enerji aralığı değeri

Şekil 4.27, SA kodlu ~ 1,375 μm kalınlığındaki ITO örneği için $(\alpha hv)^2$ ' nin $h\nu$ ' ye karşı grafiğini göstermektedir.

Bu örneğin yasak enerji aralığı değerini elde etmek için Şekil 4.27' de görüldüğü gibi, yukarıda da bahsedilen ekstrapolasyon yöntemi kullanılmıştır.

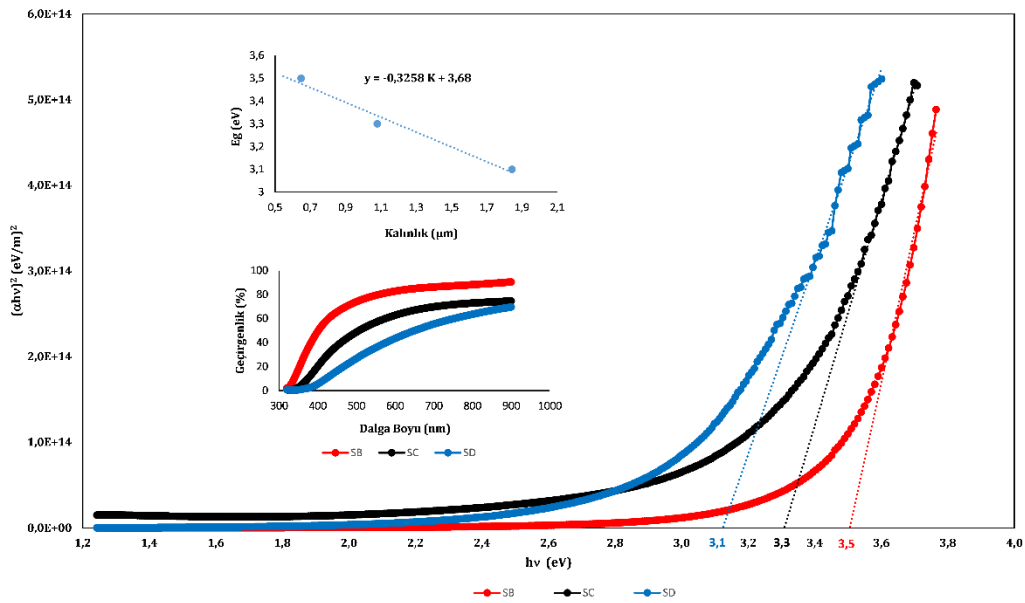


Şekil 4.27. SA kodlu ITO ince film örneğinin $(\alpha hv)^2$ ' nin $h\nu$ ' ye karşı grafiği ve ekstrapolasyon yöntemiyle bulunan yasak enerji aralığı değeri

Buna göre, SA örneğinin yasak enerji aralığının ~ 3,35 eV olduğu görülmektedir. Bu değer de yukarıda literatürde verilen yasak enerji aralığı değerlerine çok

yakın bir değerdir. Diğer taraftan UV-Vis analizi, ısı işleme maruz bırakılmayan ITO ince filmin küçük yüzey pürüzlülüğünün sonucu olarak, diğer örneklerden daha iyi optik geçirgenliğe sahip olduğunu doğrulamıştır.

Şekil 4.28' te, SB, SC ve SD kodlu ITO ince film örneklerinin $(\alpha hv)^2$ ' nin $h\nu$ ' ye karşı grafikleri görülmektedir. Şekil 4.28' te görüldüğü gibi, yine ekstrapolasyon yöntemi uygulanarak SB, SC ve SD için elde edilen yasak enerji değerleri sırasıyla 3,5, 3,3 ve 3,1 eV olarak elde edilmiştir.



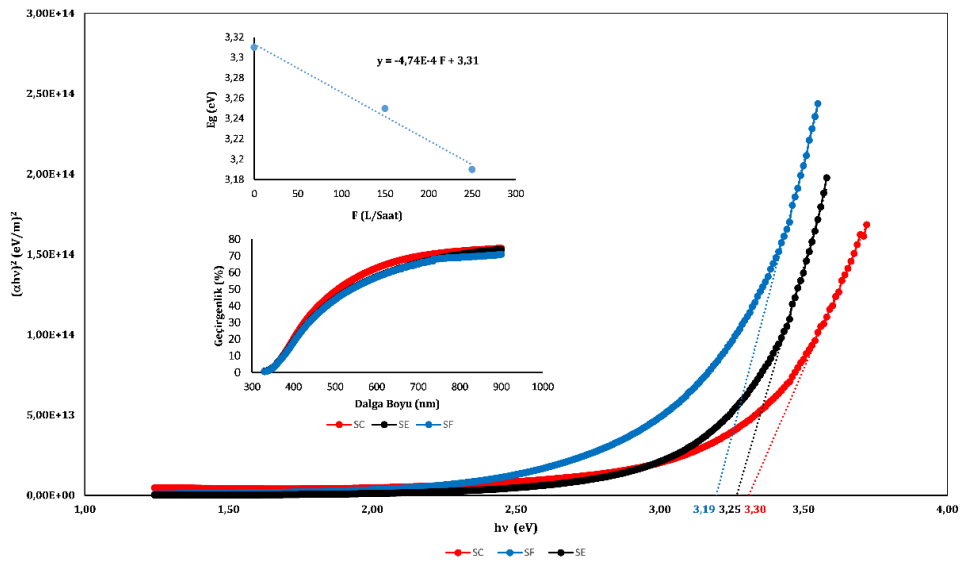
Şekil 4.28. SB, SC ve SD kodlu ITO ince film örneklerinin $(\alpha hv)^2$ ' nin $h\nu$ ' ye karşı grafikleri ve ekstrapolasyon yöntemiyle bulunan yasak enerji aralık değerleri

Buna göre, örneklerin yasak enerji aralık değerlerinin kalınlık arttıkça azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni, bu örneklerin XRD ölçümlerinin de ortaya koyduğu gibi film kalınlığının artmasıyla kristalleşme daha iyileşmekte ve buna bağlı olarak da adacıkların boyutları daha büyük duruma gelmelerinden kaynaklanmaktadır. Literatürde bu sonucu destekleyen birçok çalışma vardır. Bunlardan biri Matheswaran vd. (2012) tarafından rapor edilen çalışmadır. Araştırmacılar bu çalışmalarında, hazırladıkları örneklerin yasak enerji aralık değerlerinin kalınlıkla azaldığını göstermişlerdir (Matheswaran vd., 2012).

Chander ve Dhaka (2018) tarafından yapılan çalışmada, hazırladıkları örneklerde yasak enerji aralığının azalmasını film kalınlığı arttıkça kristalleşmenin iyileşmesine bağlı olarak elektronların banttan banda geçişlerin kolaylaşması ile açıklamışlardır (Chander ve Dhaka, 2018). Bu sonuçlar ile film kalınlığı ve filmin morfolojisinin doğrudan doğruya optik geçirgenlik ve yasak enerji aralığını etkilediği söylenebilir. Ayrıca filmlerin kalınlığının artmasıyla optik geçirgenliğin azaldığı görülmüştür.

Şekil 4.29' da SC, SE ve SF kodlu ITO ince film örneklerinin $(\alpha h\nu)^2$ ' nin $h\nu$ ' ye karşı grafikleri görülmektedir.

Şekil 4.29' da görüldüğü gibi, ekstrapolasyon yöntemi uygulanarak her bir örnek için elde edilen yasak enerji değerleri SF, SE, ve SC için sırasıyla 3,19, 3,25 ve 3,3 eV bulunmuştur. Örneklerin kalınlıklarının birbirine çok yakın olmasından dolayı yasak enerji aralık değerlerinin aynı çıkması beklenmekteydi. Ancak az da olsa yasak enerji aralık değerlerinde fark vardır. Bu farkın, örneklerin farklı azot akış hızı ortamındaki tavlamadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Yasak enerji aralığı üzerindeki azotun etkisi literatürle uyum içindedir (Jongthammanurak vd., 2013).



Şekil 4.29. SC, SE ve SF kodlu ITO ince film örneklerinin $(\alpha h\nu)^2$ ' nin $h\nu$ ' ye karşı grafikleri ve ekstrapolasyon yöntemiyle bulunan yasak enerji aralık değerleri

Beji vd. (2016) tarafından yapılan çalışmada FTO ince filmler üretilmiş ve filmler üzerinde azot ortamında tavlamanın etkisi araştırılmıştır. Yapılan bu çalışmada azot ortamında tavlamanın filmlerin fiziksel özelliklerini iyileştirdiği rapor edilmiş ancak azot akış hızı ile nasıl değiştiği konusunda bir bilgi verilmemiştir (Beji vd., 2016).

Bu tez çalışmasında tavlama işlemi yapılırken, azot gaz akış miktarının artması ile filmlerin hem yasak enerji aralıklarında hem de optik geçirgenliklerinde bir miktar azalma görülmüştür. Örneklerin optik geçirgenlikleri atmosfer ortamındaki tavlama için % 63, 150 L/saat azot ortamındaki tavlama için % 58 ve 250 L/saat azot ortamındaki tavlama için % 57 olarak bulunmuştur. Aynı zamanda yasak enerji aralıkları, tavlama esnasında ortamda hiç azot yokken 3,30 eV, 150 L/saat azot varken 3,25 eV ve 250 L/saat azot varken de 3,19 eV hesaplanmıştır.

Guillén ve Herrero (2007) tarafından yapılan çalışmada azot ortamında 250 – 400 °C sıcaklık aralığında ısıtılma tabii tutulan ITO ince filmlerin optik geçirgenliklerinde bir azalma olduğu rapor edilmiştir. Yapılan bu çalışmadaki üretim yöntemi her ne kadar farklı bir yöntem (saçırma) olsa da, optik geçirgenliklerindeki değişim tarafımızdan yapılan çalışma ile benzerlik göstermektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada, 300 °C alttaş sıcaklık ve oksijen seviyesi % 10' a indirilmiş atmosfer ortamında Ultrasonik Sprey Piroiliz (USP) tekniği ile farklı kalınlıklarda ITO ince filmler üretilmiştir. Farklı kalınlıkları elde etmek için 20, 40 ve 60 dakikalık üç farklı püskürtme süresinde kaplama yapılmıştır. 40 dakika süre ile üretilen ITO filmlerden bir kısmı ısıl işleme tabi tutulmadan bırakılmıştır. Örneklerden geriye kalanların bir kısmı 475 °C' de atmosfer ortamında tavlarken bir kısmı da yine aynı sıcaklıkta 150 ve 250 L/saat azot akış hızına sahip ortamda tavlansmıştır.

Tavlama işlemi yapılmayan örneklerin XRD analiz sonuçlarına bakılacak olursa kristal yapının tam olarak ITO piklerini vermediği görülmektedir. Bunun sebebi, başlangıç solüsyonu olarak kullanılan eriyiğin içindeki C, H ve Cl gibi safsızlık elementlerinin ısıl işleme tabi tutulmayan ITO ince filmlerin yapısından henüz ayrılmamasındandır. Yani ITO ince filmlerin kristal yapısının oluşabilmesi için yeterli sıcaklık ve sürede ısıl işleme tabi tutulması (tavlama) gerekmektedir. XRD analizi ile tavlansmamış ITO ince filmlerin kristal boyutu ~ 171 Å olarak tespit edilmiştir ve bu ısıl işleme tabi tutulan örneklerle karşılaştırıldığında daha küçüktür. Ancak sıcaklık bağımlı ölçüm sırasında 300 °C' de 30 dakika tavlansığında kristal boyutu ~ 196 Å olarak elde edilmiştir. Bu sonuç, tavlama ile kristal boyutunun arttığını göstermektedir. Isıl işleme tabi tutulmayan ITO ince filmlerin SEM görüntüleri incelendiğinde, çatlak ve boşlukların olmadığı, homojen bir film yüzeyi görülmektedir. Ancak filmlerin bazı bölgelerinde vadiler ve tepecikler şeklinde farklı yapılar tespit edilmiştir. Homojen olmayan bu vadi ve tepeciklerin, 300 °C olan alttaş sıcaklığının, solüsyon çözücüsünün (ethanol) kaynama sıcaklığından (78,4 °C) yüksek olması nedeniyle oluştuğu düşünülmektedir. Yüksek alttaş sıcaklığı nedeniyle çözücü hızlı bir şekilde damlacıktan uzaklaşmakta ve diğer spreyci damlacıkları ile bağlanma/tutunma mekanizması gerçekleşmeden topaklanma meydana gelmektedir. Bu vadi ve tepecikler, tavlama işlemi uygulandıktan zaman azalmaktadır. Bu sonuç XRD analizindeki kırınım desenleri ile de desteklenmektedir. SEM yüzey görüntülerinden ısıl işleme tabi tutulmayan ITO ince filmlerin adacık boyutu

yaklaşık olarak ~ 70 nm ve kesit görüntülerinden film kalınlığı ~ 1,3 µm olarak ölçülmüştür. 40 dakikalık biriktirme süresinde 475 °C sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulan örneğin kalınlığı (~ 1,0 µm) ile tavlama işlemi yapılmayan ITO ince filmin kalınlığı karşılaştırıldığında, ısıl işlem görmeyen ince filmlerin daha kalın olduğu görülmüştür. EDS spektrumunda Cl elementi tespit edilmiş ve bu tavlama işlemi yapılmayan filmlerde dekompozisyon sıcaklığına ulaşamamasına bağlanmıştır. Tavlama ile Cl ve C gibi elementler yapıdan ayrılmakta ve ince film yapısı oluşarak film kalınlığı azalmaktadır. EDS spektrumunda Cl ve C gibi elementlerin görülmesi, kristal yapının tam olarak oluşmadığını gösteren XRD analiz sonuçları ile de uyumludur. Ayrıca EDS spektrumunda görülen Si elementi cam altlıklardan gelmektedir. AFM analizi ile ısıl işleme tabi tutulmayan ITO ince film yüzeyinin homojen yapıya sahip ve ortalama yüzey pürüzlülük değerinin 10,29 nm olduğu tespit edilmiştir. UV - Vis analizi ile filmin ışık geçirgenliği görünür bölgede yaklaşık % 60 iken yasak enerji aralığı 3,35 eV bulunmuştur.

Üretilen ince filmlerin kalınlıklarının iyi bir şekilde belirlenmesi oldukça önemlidir. ITO ince filmlerin elektro - optik özellikleri, kalınlık ile önemli ölçüde değişmiştir. Bu yüzden, farklı kalınlıkta ince filmler oluşturulmuş ve bu ince filmlerin kalınlıkları üç farklı biriktirme zamanı için ~ 650 nm, ~ 1 µm ve ~ 1,8 µm olarak SEM kesit görüntülerinden tespit edilmiştir.

Farklı kalınlıklardaki ITO ince filmlerin XRD analizi ile yapı özellikleri incelenmiş ve PDF kütüphanesi ile yapılan karşılaştırmada, tüm ince filmlerin kübik yapıda indiyum kalay oksit olduğu belirlenmiştir. XRD desenleri incelendiğinde farklı düzlemlerde kristal pikleri vermesi, ince filmlerin çok fazlı kübik kristal yapıda olduğunu açıkça göstermektedir. Kristaller (222) düzleminde en şiddetli ve keskin piki vermiştir. Yine XRD analizlerinden kalınlığın artması ile pik konumlarında kayda değer bir değişiklik olmamış ancak pik şiddetlerinde artış olduğu görülmüştür. Üç farklı kalınlık için (~ 650 nm, ~ 1 µm ve ~ 1,8 µm) ince filmlerin kristal boyutları sırasıyla 195,4 Å, 212,9 Å ve 322,8 Å olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan farklı kalınlıklardaki ITO ince filmler için düzlemlerarası mesafe, $d \sim 2.92 \text{ Å}$ civarındadır ve asıl faz (222) değişmediği için bu beklenen sonuçtur. 20 ve 40 dakikalık ince filmlerin yüzeyleri yarım küre

şeklindeki parçacıklardan meydana gelen homojen bir yapıya sahiptir. SEM cihazı ile adacıkların boyutları, 20 ve 40 dakikalık biriktirme süreleri için sırasıyla 140 ve 180 nm olarak tespit edilmiştir. 60 dakika biriktirme süreli ince filmler de homojen bir yapıya sahip olmasına rağmen yüzey görüntüsü ısıl işleme tabi tutulmayan örneklerle benzerlik göstermektedir. Bu benzeşmenin, tavlama esnasında yeteri kadar ısıl işleme tabi tutulmamasından olduğu düşünülmektedir. Yani 60 dakika süre ile üretilen örnek $\sim 1,8 \mu\text{m}$ kalınlıkta olduğu için çözücünün yapıdan tam olarak ayırlamadığı düşünülmektedir. 60 dakikalık örnek için adacık boyutu ise SEM cihazı ile 225 nm olarak ölçülmüştür. EDS sonuçları üç farklı kalınlık için de benzer karakter göstermesine rağmen, kalınlığın artması ile camdan gelen Si elementinin şiddeti azalmış, In, Sn ve O elementlerinin şiddetleri görece artmıştır. Bu sonuç kalınlık arttığı için beklendiği gibidir. AFM yüzey görüntüleri de SEM yüzey görüntülerini desteklemektedir. AFM analizi ile üç farklı kalınlık için ortalama yüzey pürüzlülükleri sırasıyla, 38,17, 90,97 ve 160,00 nm olarak bulunmuştur. Ortalama yüzey pürüzlülük değerleri ile SEM cihazı ile elde edilen adacık boyutlarındaki artış uyum içerisindedir. UV - Vis ölçümlerinden görünür bölgede geçirgenlik değerleri üç farklı kalınlık için % 83, % 63 ve % 42 olarak belirlenmiştir. Ayrıca UV - Vis ölçüm sonuçlarının analizinden yasak enerji aralıklarının film kalınlıklarının artması ile sırasıyla 3,5, 3,3 ve 3,1 eV olarak azaldığı hesaplanmıştır. Kalınlığın artması ile yasak enerji aralık değerleri azalma eğilimi göstermesi literatürdeki çalışmalarla uyum içerisindedir. Üç farklı kalınlık için ITO ince film örneklerinin öz direnç değerleri (ρ) dört nokta ölçüm tekniği ile sırasıyla $2,78 \times 10^{-2}$, $1,65 \times 10^{-2}$ ve $0,551 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ olarak belirlenmiştir.

20 dakikalık sürede üretilen ITO ince filmlerin optik geçirgenlik değeri % 80' nin üzerinde olmasına rağmen direnç değerleri yüksektir. Diğer taraftan 60 dakikalık sürede biriktirilen ITO ince filmlerin direnç değerleri düşükken optik geçirgenlikleri azalmıştır. 20 ve 60 dakika ile üretilen numunelerin bu sonuçlar göz önünde bulundurularak, 40 dakika üretim süresine sahip ITO ince filmler, optimum üretim kalınlığı olarak belirlenmiş ve farklı atmosfer ortamlarında tavlama ile elektro - optik özelliklerinin değişimi incelenmiştir.

Farklı atmosferik ortamlarda 475 °C' de ısıtılma tabii tutulan 40 dakika süre ile üretilen ITO ince filmler çok fazlı kübik kristal yapıdadır. (222) ana düzleminde yönelen kristallerin boyutları, atmosfer ortamında tavlanan örnek için 212,9 Å, 150 L/saat azot akış hızındaki ortamda tavlanan örnek için 269,3 Å ve 250 L/saat azot akış hızındaki ortamda tavlanan örnek için 275,5 Å olduğu XRD analizi ile belirlenmiştir. Tavlama esnasında kristal faz değişimi gerçekleşmediği için ITO ince filmlerin düzlemlerarası mesafesi diğer örneklerde olduğu gibi ~ 2,92 Å' dur. Farklı atmosfer ortamında tavlanan ITO ince filmlerin SEM ve AFM yüzey görüntülerinden filmlerin homojen yapıda oldukları anlaşılmaktadır. Ancak tavlama ortamındaki azot akış hızının artmasıyla adacıklar daha belirgin hale gelmiştir. Hatta 250 L/saat azot akış hızı altında ısıtılma tabii tutulan ITO ince filmin SEM yüzey görüntüsü sonuçlarının, saçırma yöntemi ile üretilen ITO ince film örneklerinin yüzey görüntülerine oldukça benzediği görülmüştür. AFM analizi ile ortalama yüzey pürüzlülükleri farklı atmosfer ortamdaki tavlama için sırasıyla 90,97, 93,02 ve 106,6 nm olarak bulunmuştur. AFM yüzey görüntüleri de SEM yüzey görüntülerini desteklemektedir.

UV - Vis optik ölçümlerden örneklerin optik geçirgenlikleri, atmosfer ortamındaki tavlama için % 63, 150 L/saat azot ortamındaki tavlama için % 58 ve 250 L/saat azot ortamındaki tavlama için % 57 olarak bulunmuştur. Aynı zamanda yasak enerji aralıkları, tavlama esnasında ortamda hiç azot yokken 3,30 eV, 150 L/saat azot varken 3,25 eV ve 250 L/saat azot varken de 3,19 eV hesaplanmıştır. Ortamdaki azot miktarının artmasıyla yasak enerji aralığı azalmaktadır ve bu sonuç literatürdeki bazı çalışmalarla uyum içerisindedir. Farklı azot ortamlarında tavlanan ITO ince filmlerin öz dirençleri sırasıyla, $1,65 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$, $1,26 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ ve $1,9 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ hesaplanmıştır. Hall etkisi karakterizasyonu yapılan örneklerin mobiliteleri; atmosfer ortamında tavlanan SC kodlu örnek için, $3,39 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 150 L/saat azot akış hızına sahip ortamda tavlanan SE kodlu örnek için $3,80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ve 250 L/saat azot akış hızına sahip ortamda tavlanan SF kodlu örnek için $4,32 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ olarak belirlenmiştir. Azot akış hızının artması ile öz dirençte bir azalma, Hall mobilitesinde ise bir artış gözlenmiştir.

Kalınlığın artması ile ITO ince filmlerin tüm elektro - optik özelliklerinde önemli ölçüde değişiklikler tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, 300 °C alttaş sıcaklığında üretilen ve 475 °C' de 1 saat tavlama işlemine tabi tutulan ITO ince filmlerin sıcaklık bağımlı ölçümlerindeki öz direnç ve Hall mobilitelerinde tavlama ortamının değişmesi ile kayda değer bir değişim gözlenmemiştir.

Aynı zamanda ısı işlem sırasında ortama azot verilmesinin, ITO ince filmlerin yüzey morfolojilerini ve elektro - optik özelliklerini olumlu yönde etkilediği görülmüştür.

Bu çalışmada tavlama ortamındaki azot gazı seviyesinin artmasının, dolayısıyla oksijen seviyesinin azalmasının ITO filmlerin elektriksel ve optik özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiği tespit edilmiştir. Buna paralel olarak üretim sırasındaki oksijen seviyesinin ayarlanmasının da ITO filmlerin elektro-optik özellikleri üzerinde önemli bir etken olacağı öngörülmektedir. Bu çalışmada elde edilen ideal kalınlık ve ideal tavlama sıcaklığı değerleri kullanılıp üretim sırasındaki oksijen seviyesi düşürülerek optik geçirgenliği ve elektriksel iletkenliği yüksek ITO ince filmler ultrasonik püskürtme yöntemi ile oluşturulabilir.

KAYNAKLAR

- Abdullah, Mikrajuddin and Khairurrijal, 2008. Derivation of Scherrer Relation Using an Approach in Basic Physics Course. *Jurnal Nanosains & Nanotnologi*, 1(1), 28–32.
- Aegerter, M. A., and Al-Dahoudi, N., 2003. Wet-chemical processing of transparent and antiglare conducting ITO coating on plastic substrates. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 27(1), 81–89.
- Ali, D., Butt, M. Z., Muneer, I., Bashir, F., and Saleem, M., 2017. Correlation between structural and optoelectronic properties of tin doped indium oxide thin films. *Optik*, 128, 235–246.
- Aouaj, M. A., Diaz, R., Belayachi, A., Rueda, F., and Abd-Lefdil, M. 2009. Comparative study of ITO and FTO thin films grown by spray pyrolysis. *Materials Research Bulletin*, 44(7), 1458–1461.
- Bädeker, K., 1907. Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen. *Annalen Der Physik*, 327(4), 749–766.
- Bilgen, Y., 2008. Sol-gel yöntemiyle üretilen nanokristal ZnO:Ga ince filmlerinin optik ve mikroyapısal özelliklerinin incelenmesi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, YL, 73 sayfa, İzmit.
- Beji, N., Ajili, M., and Turki, N. K., 2016. Effect of Heat Treatment Under Nitrogen Atmosphere on Sprayed Fluorine Doped In₂O₃ Thin Films. *Journal of Electronic Materials*, 45(7), 3251–3258.
- Bilgin, V., Akyuz, I., Ketenci, E., Kose, S., and Atay, F., 2010. Applied Surface Science Electrical , structural and surface properties of fluorine doped tin oxide films. *Applied Surface Science*, 256(22), 6586–6591.
- Borazan, H., 2007. Yarıiletkenlerde Kinetik (Taşınma) Olayların Deneysel Araştırma Yöntemleri. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, YL, 44 sayfa, Van.
- Chander, S., and Dhaka, M. S., 2018. Enhancement in microstructural and optoelectrical properties of thermally evaporated CdTe films for solar cells. *Results in Physics*, 8, 1131–1135.
- Chopra, K. L., and Kaur, I. 1983. Thin Film Device Applications. Springer, 304, US.
- Çolak, H., 2010. Değişik Metal Katkılı II-IV tipi Yarıiletkenlerin Sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve Elektriksel İletkenliklerinin Ölçülmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dok. Tezi, 193 sayfa, Kayseri.
- Dedova, T., Acik, I. O., Krunks, M., Mikli, V., Volobujeva, O., and Mere, A., 2012. Effect of substrate morphology on the nucleation and growth of ZnO

- nanorods prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 520(14), 4650–4653.
- Eren, O., 2006. Alüminyum katkılı ZnO ince filmlerinin bazı fiziksel özellikleri. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, YL, 78 sayfa, Eskişehir.
- Exarhos, G. J., and Zhou, X. D., 2007. Discovery-based design of transparent conducting oxide films. *Thin Solid Films*, 515(18), 7025–7052.
- Fauzia, V., Yusnidar, M. N., Lalasari, L. H., Subhan, A., and Umar, A. A., 2017. High figure of merit transparent conducting Sb-doped SnO₂ thin films prepared via ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 720, 79–85.
- Fortunato, E., Ginley, D., Hosono, H., and Paine, D. C., 2007. Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics. *MRS Bulletin*, 32(3), 242–247.
- Ginley, D. S., Bright, C., and Editors, G., 2000. Transparent. *MRS Bull*, August, 15–18.
- Granqvist, C. G., 2007. Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(17), 1529–1598.
- Granqvist, C. G., and Hultåker, A., 2002. Transparent and conducting ITO films: new developments and applications. *Thin Solid Films*, 411(1), 1–5.
- Guillén, C., and Herrero, J., 2007. Structure, optical, and electrical properties of indium tin oxide thin films prepared by sputtering at room temperature and annealed in air or nitrogen. *Journal of Applied Physics*, 101(7).
- Gupta, S., Yadav, B. C., Dwivedi, P. K., and Das, B., 2013. Microstructural, optical and electrical investigations of Sb-SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis. *Materials Research Bulletin*, 48(9), 3315–3322.
- Hao, L., Diao, X., Xu, H., Gu, B., and Wang, T., 2008. Thickness dependence of structural, electrical and optical properties of indium tin oxide (ITO) films deposited on PET substrates. *Applied Surface Science*, 254(11), 3504–3508.
- Hosono, H., 2007. Recent progress in transparent oxide semiconductors: Materials and device application. *Thin Solid Films*, 515 (15 SPEC. ISS.), 6000–6014.
- Jadsadapattarakul, D., Euvananont, C., Thanachayanont, C., Nukeaw, J., and Sooknoi, T., 2008. Tin oxide thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis. *Ceramics International*, 34, 1051–1054.
- Jain, V. K., Kumar, P., Kumar, M., Jain, P., Bhandari, D., and Vijay, Y. K., 2011. Study

- of post annealing influence on structural, chemical and electrical properties of ZTO thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(8), 3541–3546.
- Jimenez Gonzalez, A. E., and Santiago, S. G., 2007. Structural and optoelectronic characterization of TiO₂ films prepared using the sol–gel technique. *Semiconductor Science and Technology*, 22, 709–716.
- Jongthammanurak, S., Witana, M., Cheawkul, T., and Thanachayanont, C., 2013. The effects of carrier gas and substrate temperature on ZnO films prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(3), 625–632.
- Kaid, M. A., and Ashour, A., 2007. Preparation of ZnO-doped Al films by spray pyrolysis technique. *Applied Surface Science*, 253(6), 3029–3033.
- Karakaya, S., and Ozbas, O., 2015. Boron doped nanostructure ZnO films deposited by ultrasonic spray pyrolysis. *Applied Surface Science*, 328, 177–182.
- Kawashima, T., Matsui, H., and Tanabe, N., 2003. New transparent conductive films: FTO coated ITO. *Thin Solid Films*, 445(2), 241–244.
- Kim, S. S., Choi, S. Y., Park, C. G., and Jin, H. W., 1999. Transparent conductive ITO thin films through the sol-gel process using metal salts. *Thin Solid Films*, 347(1–2), 155–160.
- Kırmızıgül, F., 2008. CdO ince filmlerin püskürtme yöntemi ile hazırlanması. Çukurova Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü, YL, 108 sayfa, Adana.
- Lee, J. H., Kim, Y. H., Ahn, S. J., Ha, T. H., and Kim, H. S., 2015. Grain-size effect on the electrical properties of nanocrystalline indium tin oxide thin films. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 199, 37–41.
- Lin, C., Chiang, M., and Chen, Y., 2009. Temperature dependence of Fluorine-doped tin oxide films produced by ultrasonic spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 518(4), 1241–1244.
- Livage, J., and Ganguli, D., 2001. Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 68(3–4), 365–381.
- Löffler, J., 2005. *Transparent Conductive Oxides for Thin-Film Silicon Solar Cells*. Utrecht University Repository, Dok. Tezi, 147, Hollanda.
- Luangchaisri, C., Dumrongrattana, S., and Rakkwamsuk, P., 2012. Effect of heat treatment on electrical properties of fluorine doped tin dioxide films prepared by ultrasonic spray pyrolysis technique. *Procedia Engineering*, 32, 663–669.

- Matheswaran, P., Gokul, B., Abhirami, K. M., and Sathyamoorthy, R., 2012. Thickness dependent structural and optical properties of In/Te bilayer thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 15(5), 486–491.
- Minami, T., 2005. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semiconductor Science and Technology*, 20(4).
- Moholkar, A. V., Pawar, S. M., Rajpure, K. Y., Almari, S. N., Patil, P. S., and Bhosale, C. H., 2008. Solvent-dependent growth of sprayed FTO thin films with mat-like morphology. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(11), 1439–1444.
- Moholkar, A. V., Pawar, S. M., Rajpure, K. Y., Patil, P. S., Bhosale, C. H., and Kim, J. H., 2010. Temperature-dependent properties of spray-deposited ITO thin films. *Journal of Thermal Spray Technology*, 19(3), 531–540.
- Motaung, D. E., Mhlongo, G. H., Kortidis, I., Nkosi, S. S., Malgas, G. F., Mwakikunga, B. W., and Kiriakidis, G., 2013. Structural and optical properties of ZnO nanostructures grown by aerosol spray pyrolysis: Candidates for room temperature methane and hydrogen gas sensing. *Applied Surface Science*, 279, 142–149.
- O'Brien, S., Nolan, M. G., Çopuroglu, M., Hamilton, J. A., Povey, I., Pereira, L., and Pemble, M., 2010. Zinc oxide thin films: Characterization and potential applications. *Thin Solid Films*, 518(16), 4515–4519.
- Park, J.-T. P. J.-T., and Colinge, J.-P., 2002. Multiple-gate SOI MOSFETs: device design guidelines. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 49(12), 2222–2229.
- Rivera, M. J., Ramírez, E. B., Juárez, B., González, J., García-León, J. M., Escobar-Alarcón, L., and Alonso, J. C., 2016. Low temperature-pyrosol-deposition of aluminum-doped zinc oxide thin films for transparent conducting contacts. *Thin Solid Films*, 605, 108–115.
- Rozati, S. M., and Ganj, T., 2004. Transparent conductive Sn-doped indium oxide thin films deposited by spray pyrolysis technique. *Renewable Energy*, 29(10), 1671–1676.
- Sarioğlu, E., 2008. Bor katkılı silisyumun optiksel özellikleri. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, YL, 80 sayfa, Kütahya.
- Seki, Y., Sawada, Y., Wang, M. H., Lei, H., Hoshi, Y., and Uchida, T., 2012. Electrical properties of tin-doped indium oxide thin films prepared by a dip coating. *Ceramics International*, 38(SUPPL. 1), S613–S616.
- Studtmann, G. D., Gunshor, R. L., Kolodziejcki, L. A., Melloch, M. R., Cooper, J. A., Pierret, R. F., and Otsuka, N., 1988. Pseudomorphic ZnSe/ *n*-GaAs doped-

channel field-effect transistors by interrupted molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 52(15), 1249–1251.

Tarwal, N. L., Rajgure, A. V., Inamdar, A. I., Devan, R. S., Kim, I. Y., Suryavanshi, S. S., and Patil, P. S., 2013. Growth of multifunctional ZnO thin films by spray pyrolysis technique. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 199, 67–73.

Thirumoorthi, M., and Thomas Joseph Prakash, J., 2016. Structure, optical and electrical properties of indium tin oxide ultra thin films prepared by jet nebulizer spray pyrolysis. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 4(1), 124–132.

Untila, G. G., Kost, T. N., and Chebotareva, A. B., 2018. Fluorine and tin-doped indium oxide films grown by ultrasonic spray pyrolysis: Characterization and application in bifacial silicon concentrator solar cells. *Solar Energy*, 159, 173–185.

Untila, G. G., Kost, T. N., Chebotareva, A. B., and Timofeyev, M. A., 2012. Effect of the tin content on the composition and optical and electrical properties of ITO films deposited onto silicon and glass by ultrasonic spray pyrolysis. *Semiconductors*, 46(7), 962–968.

Yacobi, B. G., Martin, S., Davis, K., Hudson, A., and Hubert, M., 2002. Adhesive bonding in microelectronics and photonics. *Journal of Applied Physics*, 91(10 I), 6227–6262.

Yavaş, H., 2012. İndiyum kalay oksit (İTO) nanoparçacık katkılı şeffaf iletken ince filmlerin geliştirilmesi. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, YL, 131 sayfa, Ankara.

Zhang, L. H., Guo, S. H., Zhou, C. J., Peng, J. H., Ju, S. H., and Lan, J. B., 2016. Synthesis of indium tin oxide nano-polycrystalline powders by ultrasonic spray pyrolysis. *Rare Metals*, 1–6.

Zhang, L., Lan, J., Yang, J., Guo, S., Peng, J., Zhang, L., and Xie, W., 2017. Study on the physical properties of indium tin oxide thin films deposited by microwave-assisted spray pyrolysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 728, 1338–1345.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Murat KOÇ
Doğum Yeri ve Yılı : Isparta, 1987.
Medeni Hali : Bekâr
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : muratkoc@sdu.edu.tr

Eğitim Durumu

Lise : Şehit Ali İhsan Kalmaz Lisesi, 2004.
Lisans : SDÜ, Fizik Bölümü, 2009.
Yüksek Lisans : SDÜ, Fizik Bölümü, 2012.

Mesleki Deneyim

SDÜ Teknik Bilimler MYO 2014 - (halen)

Yayınlar

- Kaleli, M., Al – Salihi, Z., Bayram, A. B., Demirchi, S., **Koç, M.**, Akyürekli, S., Yavru, C. A., 2017. Effect of Annealing Temperature on Zinc Doped Titanium Dioxide Thin Films. International Congress on Semiconductor Materials and Devices, page 34, Konya, Turkey.
- Kaleli, M., Bayram, A. B., Pekeroğlu, M., **Koç, M.**, Akyürekli, S., Yavru, C. A., Eren, E., 2017. Deposition and Characterization of Titanium Dioxide Thin Films by Ultrasonic Spray Pyrolysis Method. 8th International Advanced Technologies Symposium, page 112, Elazığ, Turkey.
- Kaleli, M., Demirci, S., Bayram, A. B., AL-Salihi, Z. H. T., Akyürekli, S., **Koç, M.**, Eren, E., Yavru, C. A., Pekeroğlu, M., Öztürk, M., Özek, N., 2017. Ultrasonik Sprey Piroliz Yöntemi İle Üretilmiş Pt Katkılı TiO₂ İnce Filmlerin Yapısal Karakterizasyonu. Adım Fizik Günleri VI, sayfa 54, Balıkesir.
- Kaleli, M., Yavru, A., **Koç, M.**, Akyürekli, S., Bayram, A., 2017. Production and Structural Characterization of CuInSe₂ Thin Films. 13th Nanoscience and Nanotechnology Conference, page 124, Antalya, Turkey.

- Kaleli, M., Yavru, A. Y., **Koç, M.**, Akyürekli, S., Bayram, A. B., 2017. Termal buharlaştırma yöntemi ile hazırlanan Ga katkılı CuInSe₂ ince filmlerin yapısal özelliklerinin incelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi, 12 (2): 19-32.
- Koç, M.**, Akyürekli, A. G., Gürbüz, M., Öztürk, M., Özek, N., Doğan, A., 2012. Elektrostatik Sol Sprey Yöntemiyle TiO₂ Filmlerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu. Adım Fizik Günleri II, sayfa 81, Denizli.
- Öztürk, M., Berkama, B., Özek, N., **Koç, M.**, 2011. Isparta için Global Güneş Radyasyonu Tahmininde Bazı Modellerin Değerlendirilmesi. VI. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, Denizli.
- Öztürk, M., Özek, N., Batur, H., **Koç, M.**, 2011. Fotovoltaik (PV) Sistemlerin ve Fotovoltaik-Termal (PV-T) Kollektörlerin Termodinamik Değerlendirmesi, Mühendis ve Makina Dergisi, Cilt 52, Sayı 619, pp. 50-62.
- Öztürk, M., Özek, N., Batur, H., **Koç, M.**, 2012. Thermodynamic and Life Cycle Assessment of Flat-Plate Collector, Photovoltaic System and Photovoltaic-Thermal Collector. International Journal of Exergy, 11-2, 229-251.
- Öztürk, M., Salman, Ö., **Koç, M.**, 2011. Artificial Neural Network Model for Estimating the Soil Temperature. Canadian Journal of Soil Science, 91:(4), pp. 551-562, 2011.
- Öztürk, M., Salman, Ö., **Koç, M.**, Özek, Ö., 2010. Yapay Sinir Ağları ile Aylık Ortalama Güneşlenme Radyasyonunun Modellenmesi. Adım Fizik Günleri I, sayfa 68, Afyon.