

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SAYDAM-İLETKEN METAL OKSİT FİLMLEİN
ELDE EDİLMESİ VE
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
BİRSEL CAN**

İSTANBUL 1992

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

23890

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmam sırasında beni yönlendiren ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın hocam Yrd.Doç.Dr.Süha AKÇİZ'e teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca yakın ilgisi ve yardımları için Sayın hocam Prof.Dr.Durul ÖREN'e de teşekkür ederim.

Aileme'de öğretim hayatım boyunca bana göstermiş oldukları destek ve emeklerinden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Saygılarımla

Birsel Can

Eylül 1992

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZET

SUMMARY

GİRİŞ	1
1. SAYDAM - İLETKEN METAL OKSİT FİLMLERİNİ OLUŞTURMA TEKNİKLERİ	3
1.1. VAKUM YÖNTEMLERİ	3
1.2. KİMYASAL YÖNTEMLER	5
1.2.1. KİMYASAL BUHAR DEPOLAMA (CVD: CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION)	5
1.2.2. PUSKURTME YOLUYLA PİROHİDROLİZ (SPRAY PYROHYDROLYSIS)	6
2. SAYDAM - İLETKEN METAL OKSİT FİMLERİN OLUŞMASINI ETKİLEYEN FAKTÖRLER	7
2.1. CAM TAŞIYICININ CİNSİ	7
2.2. KULLANILAN ÇÖZELTİNİN ETKİSİ	9
2.3. TAŞIYICI SICAKLIĞI	9
3. KATKILARIN SAYDAM - İLETKEN SnO ₂ FİMLER ÜZERİNE ETKİLERİ	11
4. SAYDAM - İLETKEN METAL OKSİT İNCE FİMLERİN OPTİK PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ	14
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	23
5.1. FİMLERİN ELDE EDİLMESİNDE KULLANILAN DÜZENEK	23
5.1.1. DÖNER TAŞIYICI ISITICISI	25

5.1.2. ELEKTRONİK SICAKLIK KONTROL ÜNİTESİ	25
5.1.3. ÖN ISITICI	25
5.1.4. BASINÇLI GAZ (HAVA) KAYNAĞI	26
5.1.5. PÜSKÜRTEÇİ	26
5.2. FİMLERİN OLUŞTURULMASINDA KULLANILAN ÇÖZELTİ	27
5.3. CAM TAŞIYICILARIN TEMİZLENMESİ	28
5.4. FİMLERİN KARE DİRENÇLERİNİN ÖLÇÜLMESİ	29
5.5. FİMLERİN OPTİK GEÇİRGENLİKLERİNİN ÖLÇÜLMESİ	30
5.6. ELDE EDİLEN SAF VE KATKILI SnO ₂ FİMLERİN ÖZELLİKLERİ	31
6. TARTIŞMA VE SONUÇ	43
KAYNAKLAR	46
ÖZGEÇMİŞ	49

ÖZET

Bu çalışmada, püskürtme yoluyla pirohidroliz yöntemi kullanılarak saf ve katkılı kalay oksit (SnO_2) filmlerin elde edilmesi ve elde edilen bu filmlerin özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Cam taşıyıcılar üzerine kaplanan saf ve katkılı SnO_2 filmlerin optik geçirgenlik eğrileri elde edilmiş ve bu eğrilerin maksimum ve minimum noktalarından geçecek şekilde çizilen zarf eğrilerinden yararlanılarak, filmin kalınlığı, kırılma indisi ve söndürme indisi hesaplanmıştır.

Çalışmada elde edilen saf SnO_2 filmlerin öz dirençlerinin kalınlığa bağlı değişimi ve yaklaşık aynı d kalınlığında katkılı SnO_2 filmlerde öz direncin katkı miktarına bağlı değişimi incelenmiştir.

Ayrıca, saf ve katkılı SnO_2 filmlerin k söndürme indisinin dalga boyuna göre değişimi de incelenmiştir.

SUMMARY

In this work, it is aimed to obtain pure and doped tin oxide (SnO_2) films using the method of pyrohydrolysis by spraying and investigate their properties. Having got the optical transmittance curves of both pure and doped SnO_2 films coated on glass substrate and making use of the enveloping curves drawn to pass through the maximum and minimum points, the thickness of the film and the refractive and extinction indices have been computed.

The dependence of the resistivity of pure SnO_2 films obtained in this work on thickness and the variation of resistivity of doped SnO_2 films having almost the same thickness d , with the amount of doping have been examined.

Besides, the variation of the extinction index k of SnO_2 films both pure and doped, with wavelength has been searched.

GİRİŞ

Kalay oksit (SnO_2), indiyum oksit (In_2O_3) ve indiyum kalay oksit (ITO) gibi metal oksit filmlerin saydam-iletken özellik gösterdiği uzun süreden beri bilinmektedir [1]. Saf halde geniş yasak band aralığına ($E_g > 3.5$ eV) sahip n-tipi birer yarıiletken olan kalay oksit veya indiyum oksit filmler saydam olmalarının yanında yüksek iletkenlik gösterirler [2-3].

Uygun cins ve miktardaki katkıların ilavesiyle bu filmlerin elektrik iletkenlikleri arttırılmaktadır. Farklı cinsten cam taşıyıcılar üzerine yüksek oranda yapışan, fiziksel ve kimyasal etkilere karşı dayanıklı olan antimon veya flor katkılı kalay oksit ince filmler, gösterdikleri yüksek elektrik iletkenlik ve görünür bölgedeki (350-1000nm) optik geçirgenlikleri nedeniyle güneş pillerinde, sıvı kristal gösterge elemanlarında, saydam ısıtıcılarda (NESA glass) ve ışık veren diyodlarda (LED: Light emitting diods) saydam elektrod olarak kullanılmaktadırlar, ayrıca metal dirençlerin yapımında da kullanılırlar [1-3-4].

Bu filmler, kızıl berisi (IR: infrared) bölgedeki yüksek yansıtıcı özelliklerinden dolayı güneş kolektörlerinde ve binaların pencere camlarında ısı yalıtımını sağlamak amacıyla kullanılmaktadırlar [5-6].

Çalışmamızın birinci bölümünde; saydam - iletken SnO_2 filmlerin oluşturulmasında kullanılan teknikler açıklanmıştır.

İkinci bölümde; kimyasal yöntemler kullanılarak saydam - iletken SnO_2 filmlerin elde edilmesinde rol oynayan

etkenler anlatılmıştır.

Üçüncü bölümde; antimon ve flor katkısının saydam-iletken SnO₂ filmler üzerine etkileri incelenmiştir.

Dördüncü bölümde; SnO₂ filmlerin optik parametrelerinin belirlenmesinde kullanılan metotlardan bahsedilmiştir.

Beşinci bölümde; elde edilen saf ve katkılı SnO₂ filmlerin oluşturulmasında kullanılan düzenek, çözelti, katkılar ve cam taşıyıcıların temizlenmesi hakkında bilgi verilmiştir. Filmlerin elektrik iletkenliklerini ve optik geçirgenliklerini belirlemede kullandığımız düzeneklerle ilgili bilgilerde bu bölümde yer almıştır.

Son bölümde ise; elde edilen saf ve katkılı SnO₂ filmlerin sonuçları değerlendirilmiştir.

1. SAYDAM - İLETKEN METAL OKSİT FILMLERİNİ OLUŞTURMA TEKNİKLERİ

Saydam-iletken özellik gösteren saf ve antimon veya flor katkılı kalay oksit filmlerini çeşitli türden taşıyıcılar üzerinde oluşturmak için vakum tekniklerinden ve kimyasal yöntemlerden yararlanılmaktadır [1-2-4-7]. Bu bölümde, filmlerin oluşturulmasında kullanılan bu teknikleri kısaca inceleyeceğiz.

1.1. VAKUM TEKNİKLERİ

Çeşitli türden cam taşıyıcılar üzerine saydam - iletken filmleri oluşturmak için değişik vakum teknikleri kullanılmaktadır. Bu teknikler ile filmleri kaplamak için oksidi oluşturulacak metalin kendisi veya bu metal oksidin sıkıştırılmış tozu kullanılmaktadır. Elde edilecek saf veya katkılı metal oksidin sıkıştırılmış tozu, grafit veya porselenden yapılan potalara konur ve üzerine elektron demeti düşürülerek buharlaşma sağlanır. Buharlaşan metal oksit molekülleri taşıyıcı üzerine ulaşarak metal oksit filmi oluşturur [8]. Bu filmleri, metal oksidi vakumda buharlaştırarak taşıyıcı üzerine kaplamak için 1500°C'nin üzerindeki sıcaklıklara çıkılması gerekmektedir. Yüksek sıcaklıklara ısıtılan metal oksit buharlaşırken bozunarak daha düşük oksitlere dönüşmekte ve taşıyıcı üzerine kaplanan filmlerin özellikleri üzerinde etkili olmaktadır [9]. Bu nedenle, taşıyıcı üzerine kaplanması istenen metal oksidin kendisinin buharlaştırılması yerine oksidi oluşturulacak metalin oksitleyici bir ortamda buharlaştırılması (reactive

evaporation), doğru gerilim altında katodik sıçratma (d.c.sputtering) ve yüksek frekanslı gerilim uygulayarak sıçratma (r.f.sputtering) gibi farklı vakum teknikleri geliştirilmiştir [9].

Oksitleyici bir vakum ortamında metali buharlaştırma tekniğinde (reactive evaporation), oksidi oluşturulacak metal; oksijen, hava ve argon içeren ($10^{-2} - 10^{-4}$)mmHg basıncındaki bir vakum ortamında ısı yoldan buharlaştırılmaktadır. Buharlaştırılan metal atomları taşıyıcıya ulaşana kadar aldıkları yol boyunca oksijen molekülleri ile çarpışarak oksitlenirler ve taşıyıcı yüzeyine metal oksit olarak kaplanırlar [8-9].

Saydam - iletken metal oksit filmleri oluşturmada kullanılan vakum tekniklerinden biri olan oksitleyici vakum ortamında doğru gerilimle sıçratma tekniğinde (d.c.sputtering) ise; oksidi oluşturulmak istenen metal katoda, metal oksit film ile kaplanması istenen taşıyıcı anoda yerleştirilerek anot ve katot arasına bir doğru gerilim uygulanır [9]. Katodu oluşturan metalden kopan metal atomlarının anoda (taşıyıcı yüzeyine) doğru giderken oksijen molekülleri ile çarpışarak oksitlenmeleri sonucunda taşıyıcı üzerinde metal oksit filmi oluşur [1].

Bir diğer vakum tekniği olan yüksek frekanslı (13.56MHz) gerilim altında sıçratma (r.f.SPATTERING) tekniğinde ise taşıyıcı üzerine kaplanması istenilen metal oksidi hedef alınarak saydam - iletken metal oksit filmler elde edilmektedir.

Masraflı ve karmaşık bir sistem gerektiren vakum

teknikleri, sınırlı büyüklük ve miktarda üretime olanak vermeleri nedeni ile kimyasal yöntemler daha fazla tercih edilmektedir.

1.2. KİMYASAL YÖNTEMLER

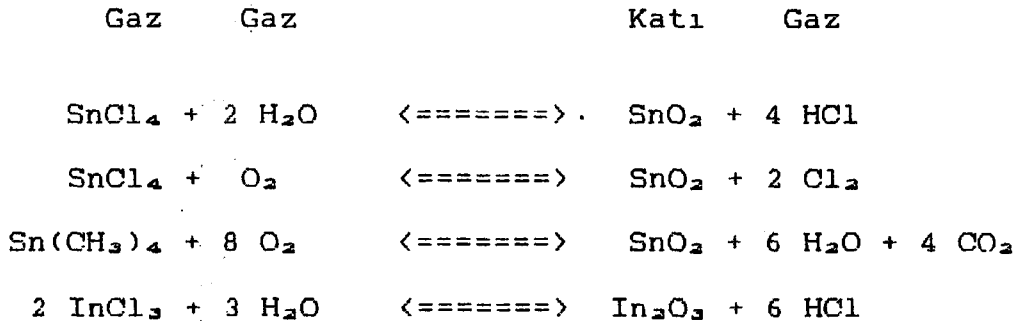
Bu bölümde, saydam-iletken metal oksit filmlerin elde edilmesinde kullanılan kimyasal yöntemlerden bahsedilecektir. Kimyasal yöntemler, büyük çapta üretime elverişli, ucuz ve kullanışlı olmalarından dolayı saydam-iletken filmleri hazırlamadaki metotların en kolayıdır [7-9].

Saydam - iletken kalay oksit (SnO_2) filmleri oluşturmada kullanılan kimyasal yöntemler iki grupta toplanır.

1.2.1. KİMYASAL BUHAR DEPOLAMA YOLUYLA KAPLAMA

(CVD: CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION)

Saydam - iletken metal oksit filmleri kimyasal buhar depolama yoluyla elde etmek için yararlanılan bazı tepkimeler aşağıda verilmiştir [1].



Reaksiyonların hepsi endotermik (ısı soğurucu) ve tersinirdir. Isı soğurucu türden reaksiyon olmaları nedeniyle oksit film ile kaplanması istenen taşıyıcıların yeterince ısıtılmış olmaları gerekmektedir.

Bu yöntemle metal oksit film, buhar fazındaki kalay veya indiyum bileşiklerinin, oksijen veya su buharı içeren oksitleyici bir ortamda, 400-550°C aralığında yeterince ısıtılmış cam taşıyıcılar üzerinde tepkimeye girmeleri sonucunda oluşur [1-9].

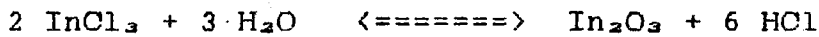
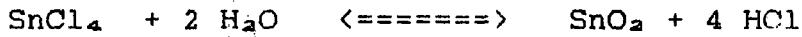
Uygun kimyasal buhar karışımını sağlamak için kalay veya indiyum bileşiklerinin buharı ile oksijen veya su buharı, kaplanacak olan taşıyıcının bulunduğu kapalı ortama uygun bir taşıyıcı gaz (N₂) ile gönderilir. Reaksiyon sonucunda ortaya çıkan klor gazı (Cl₂) veya hidrojen klorür (HCl) farklı bir kanaldan dışarı atılır [9].

1.2.2. PÜSKÜRTME YOLUYLA PİROHİDROLİZ

(SPRAY PYROHYDROLYSIS)

Püskürtme yoluyla pirohidroliz yöntemi, saydam - iletken tabakaları hazırlamak için en elverişli metottur [1].

Bu yöntemde; su, alkol ve kalay dört klorür (SnCl₄) ile veya su, alkol ve indiyum klorür (InCl₃) ile hazırlanan çözeltilerden biri yaklaşık 500 °C'ye kadar ısıtılmış taşıyıcılar üzerine püskürtülür [1].



Kimyasal tepkimeleri sonucunda metal oksit filmleri taşıyıcı yüzeyinde oluşur. Burada su, oksitleyici madde olarak kullanılmıştır. Pirohidroliz metodunda kullanılan tepkimeler endotermik olduğundan taşıyıcıların yeterince ısıtılması gerekmektedir [4].

Bu çalışmada elde edilen saf ve katkılı kalay oksit filmler püskürtme yoluyla pirohidroliz metodu kullanılarak cam taşıyıcılar üzerine kaplanmıştır. Bu teknik için gerekli olan kaplama düzeneğinin bölümümüz laboratuvarlarında gerçekleştirilebilir olması ve ayrıca, SnO_2 filmleri elde etmek için kullanılan kimyasal bileşiklerin teminindeki kolaylık bu yöntemi seçmemizdeki en önemli nedenlerdir.

2. SAYDAM - İLETKEN METAL OKSİT FİMLERİN OLUŞMASINI ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Saydam-iletken filmleri oluştururken kullanılan kimyasal yöntemler büyük çapta üretime elverişli, ucuz ve kullanışlı olmalarına karşılık elde edilen filmlerin özellikleri üzerinde etkili olan bazı faktörler vardır.

Bu bölümde, kimyasal yöntemler kullanıldığı zaman kaplanan filmlerin özellikleri üzerinde etkili olan faktörler hakkında kısa bilgi verilecektir.

2.1. CAM TAŞIYICININ CİNSİ

Kimyasal yöntemler kullanılarak oluşturulan saydam-iletken metal oksit filmlerin kaplanmasında, cam taşıyıcının cinsi önemli bir etkidir. Taşıyıcı olarak kullanılan camlar arasında başta soda camı olmak üzere, Na_2O oranı yüksek olan borosilikat camları (pyrex) üzerinde metal oksit filmi oluştururken (Na^+) alkali iyonları filmin yapısı içine difüzlennmektedir. Bu alkali iyonlar (katyonlar) p-tipi katkı maddesi olarak davranırlar ve iletkenliğin bozulmasına neden olurlar [9]. Film yapısı içine difüzlenn alkali iyonları,

metal oksit filmlerin puslu bir görünüm almasına ve ayrıca filmlerin optik geçirgenliklerinin, özdirençlerinin ve yapısal özelliklerinin bozulmasına neden olurlar [4].

J.C.Manifacier ve J.P.Fillard [4], soda camı taşıyıcılar- da SiO_2 oranının % 70-75 'in altına düşmesinin ve Na_2O oranının % 10-15 'in üzerine çıkmasının filmlerin üzerinde etkili olduğunu belirtmektedirler.

J.Kane, H.P.Schweizer ve W.Kern [7], CVD metodunda soda- lime camı kullanıldığında katkısız kalay oksit filmler için kare direncin yüksek bir değer verdiğini ve alkali kontaminasyonunun etkisinin fazla olmasından dolayı, bu tür taşıyıcılar üzerine filmler oluşturulmadan önce taşıyıcı yüzeyinin alkali iyonlarından arındırılmasının gerektiğini belirtmişlerdir. D.E.Carlson, K.W.Hang ve G.F.Stockdale [10] ise, bu problemten sakınmak için Na_2O oranı yüksek taşıyıcı yüzeyi elektrolitik yöntemle alkali iyonlarından arındırma (SID: Surface Ion Depletion) işlemini kullanmışlardır. Ve ayrıca, bu işlemin daha etkili ve kalıcı olacağını da belirtmişlerdir. Na_2O oranı yüksek cam taşıyıcılar üzerinde saydam-iletken metal oksit filmlerin oluşturulmasında ortaya çıkan bu etkiye makalelerinde geniş yer veren J.C.Manifacier, J.P.Fillard ve J.M.Bind [4], $\text{SnO}_2:\text{F}$ veya $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ve ITO gibi yüksek katkılı ince filmler için alkali iyonların konsantrasyonunun daha az önem taşıdığını da ekliyorlar.

2.2. KULLANILAN ÇÖZELTİNİN ETKİSİ

J.C.Manifacier, J.P.Fillard ve J.M.Bind [4], püskürtme tekniğini kullanarak saydam - iletken metal oksit filmleri oluştururken genellikle SnCl_4 çözeltisi kullanıldığını belirtmişlerdir. H_2O ; SnO_2 veya ITO kaplamaları için en uygun oksitlenme maddesidir, fakat, Z.M.Jarzebski ve J.P.Morton [11], SnCl_4 'ün su ile tepkimesinin çok hızlı olduğunu belirterek homojen ve kusursuz filmlerin elde edilebilmesi için çözeltinin genellikle alkol ile seyreltilmesinin gerekli olduğunu belirtmişlerdir.

J.C.Manifacier, J.P.Fillard ve J.M.Bind [4] ise, hazırlanan çözeltiyi seyreltmek için kullanılması gereken en uygun alkollerin metanol (CH_3OH) veya etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) olduğunu belirtiyorlar. Ayrıca, iletkenliği yüksek kusursuz filmleri elde etmek için püskürtülen çözeltinin kimyasal yapısını değiştirmektense püskürtme zamanını arttırmanın daha etkili olduğunu da ekliyorlar.

2.3. TAŞIYICI SICAKLIĞI

Saydam - iletken metal oksit filmleri oluşturmak için kullanılan vakum teknikleri ve kimyasal yöntemlerde taşıyıcı sıcaklığı önemli bir etkidir. Bu etken, elde edilen filmlerin elektrik, optik ve yapısal özelliklerini etkilemektedir.

Metal oksit filmlerin oluşturulmasında kullanılan kimyasal yöntemlerde yararlanılan kimyasal tepkimelerin hepsinin ısı soğurucu türden reaksiyonlar olmalarından dolayı, metal oksit ile kaplanması istenilen taşıyıcının

yeterince ısıtılması gerekmektedir [9].

Bu bölümde, taşıyıcı sıcaklığının, kimyasal yöntemler kullanılarak elde edilen kalay oksit filmler üzerindeki etkileri incelenecektir.

J.C.Manifacier ve J.P.Fillard [4], taşıyıcı sıcaklığının, saydam - iletken filmleri oluştururken çok önemli bir parametre olduğunu ve yüksek taşıyıcı sıcaklığının (T_s), kaplanma hızını arttırdığını, düşük taşıyıcı sıcaklığının ise Cl^- kontaminasyonuna neden olduğunu belirtmişler, ayrıca, geçirgenlik ve iletkenlik arasında en iyi uyum elde edilen bir optimum sıcaklık olduğunu ve bu sıcaklığın püskürtme metodunda $450-500^{\circ}C$ aralığında olduğunu bildirmişlerdir.

J.Kane, H.P.Schweizer ve W.Kern [7] ise, CVD tekniğini kullanarak elde ettikleri $SnO_2:Sb$ filmlerini incelemişlerdir. Bu araştırmacılar, taşıyıcı sıcaklığı yükseldikçe ($400-500^{\circ}C$), bu filmlerin kare dirençlerinde bir azalma olmasına karşılık, $1000^{\circ}C$ deki taşıyıcı sıcaklığında filmlerin kare dirençlerinde hiçbir değişiklik olmadığını göstermişlerdir. Püskürtme tekniğini kullanarak $500-725^{\circ}C$ aralığındaki taşıyıcı sıcaklığında elde ettikleri $SnO_2:Sb$ filmlerin özelliklerini inceleyen S.Kulaszwicz [12] ise, yüksek taşıyıcı sıcaklıklarında elde edilen filmlerde film kalınlığının arttığını ve kare direnç değerlerinin azaldığını belirtmiştir. Aynı tekniği kullanarak taşıyıcı sıcaklığının, elde edilen saydam - iletken kalay oksit filmler üzerindeki etkilerini inceleyen J.C.Manifacier'de [1], taşıyıcı sıcaklığının $500^{\circ}C$ nin üzerinde olması halinde

soda camı ve pyrex taşıyıcılardan difüzlenen alkali iyonlar nedeniyle saf haldeki SnO_2 filmlerde iletkenliğin azaldığını belirtmiştir.

G.N.Advani, A.G.Jordan, C.H.P.Lupis ve R.L.Longini [5] kare direnci $80\Omega / \square$ olan pürüzsüz saydam filmleri 600°K taşıyıcı sıcaklığında elde ettiklerini, daha yüksek taşıyıcı sıcaklıklarında elde ettikleri filmlerde ise iletkenliğin azaldığını, 1000°K taşıyıcı sıcaklığında elde edilen filmlerin ise yalıtkan olduğunu söylemektedirler.

3. KATKILARIN SAYDAM-İLETKEN SnO_2 FİMLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ

Püskürtme tekniği kullanılarak saydam - iletken SnO_2 filmlerin elektrik iletkenliklerini arttırmak için katkılardan yararlanılmaktadır. Katkılı filmler elde etmek için SnCl_4 , su ve alkolden oluşan çözeltiye seçilen katkının uygun bir kimyasal bileşiği ilave edilmektedir. Bu katkı malzemeleri, elektrik iletkenliği arttırmakla beraber, SnO_2 filmlerin optik geçirgenliklerini ve yapısal özelliklerini de etkilemektedir.

Saydam-iletken SnO_2 filmlerini elde etmek için kullanılan çözeltiye katılan uygun cins ve orandaki kimyasal bileşiklerin ilavesi ile birlikte, püskürtme sırasında taşıyıcı sıcaklığının yüksek tutulması halinde Na_2O oranı yüksek taşıyıcılardan film yapısı içine difüzlenen alkali iyonları da katkı davranışı göstererek filmlerin özellikleri üzerinde etkili olmaktadır.

Bu bölümde, katkıların saydam - iletken SnO_2 filmler üzerindeki etkilerini bu konuda çalışma yapan araştırmacıla-

rın verdikleri bilgilere dayanarak inceleyeceğiz. Katkısız halde kalay oksit, geniş yasak band aralığına (3.5-4eV) sahip n-tipi bir yarıiletkenidir. Katkılı SnO₂ filmler elde etmek için, püskürtme tekniği kullanılarak saf SnO₂ filmlerin oluşturulmasında kullanılan SnCl₄, su ve C₂H₅OH (etil alkol)' den oluşan çözeltiliye uygun oranda antimon veya flor gibi katkı maddelerini içeren kimyasal bileşikler katılır ve katkı malzemesinin SnCl₄ ile birlikte taşıyıcı yüzeyinde birikmesi sağlanır.

5.grup elementi olan antimon, bu filmlerde n-tipi katkı davranışı göstermekte ve akım taşıyıcı konsantrasyonunda artmaya neden olduğundan SnO₂ filmlerin iletkenliğini arttırmaktadır. Yapı içine giren katkılar aynı zamanda taşıyıcı mobilitesinin küçülmesine neden olmaktadır. Katkılarının ilavesiyle taşıyıcı konsantrasyonundaki artmaya karşılık mobilitenin küçülmesi filmlerin iletkenliklerinin çok yüksek olmasını engellemektedir [9].

Antimon ile katkılanan SnO₂ filmlerde elektrik iletkenliğinin artmasına karşılık optik geçirgenliğin bir azalma göstermesi, bu konuda çalışma yapan araştırmacıları daha uygun bir katkı arayışına yönlendirmiştir. Bu araştırmacılar, flor katkısının da SnO₂ filmlerde elektrik iletkenliğini arttırdığını, buna karşılık optik geçirgenliklerini fazla etkilemediğini belirtmişlerdir [9].

R.Pommier, C.Gril ve J.Marucchi [13], SnO₂ filmlerin saf halde dahi n-tipi bir yarıiletken davranışı göstermeleri nedeninin yapıdaki O²⁻ iyon boşluklarından ileri geldiğini ve F⁻ iyonlarının O²⁻ iyonlarının yerini alarak taşıyıcı

konsantrasyonunu daha da arttırdığını öne sürüyorlar.

Sb katkılı saydam - iletken kalay oksit tabakalarını hazırlamak için CVD tekniğini 400-550 °C aralığındaki taşıyıcı sıcaklığında kullanan J.Kane ve H.P.Schweizer [7], bunu, saf haldeki filmlerden daha yüksek iletkenlikteki filmleri elde etmek için gerçekleştirmişlerdir. Aynı araştırmacılar, soda camı taşıyıcılar üzerinde elde ettikleri SnO₂:Sb filmlerin 1500-3600 Å aralığında bir kalınlığa, 50-150 Ω/□ aralığında bir kare dirence ve 1.5.10⁻³ - 3.2.10⁻³ (Ωcm) aralığında bir öz dirence sahip olduklarını belirtmişlerdir. Ayrıca, optik geçirgenlikleri % 85-91 ve optimum katkı konsantrasyonu SnO₂:Sb de Sb / Sn atomik oranı % 0.6-2.7 aralığında olacak şekildedir. Bunlara ek olarak, antimon ile katkılanan SnO₂ filmlerde, elektrik iletkenliğin büyük ölçüde artmasına rağmen, optik geçirgenliğin azalma gösterdiğini de ekliyorlar.

Optimum antimon katkı miktarı denel olarak bulunabilir. Bu optimum katkı miktarı, filmlerin renginde herhangi bir bozulma meydana getirmez. Eğer, bu optimum katkı konsantrasyonu aşılsa, filmler açık mavi renkte olur ve optik geçirgenliklerinde bir kayıp oluşur [7].

En yüksek ışık geçirgenliğinin (net % 85) ve en düşük öz direncin (2-3.10⁻³ Ωcm), ortalama bir katkı miktarı ile 450°C de oluşturulan filmlerde elde edildiğini ifade eden J.Kane ve H.P.Schweizer [7], en iyi filmin ise Sb / Sn atomik oranınının 0.0075 olduğu zaman elde edildiğini de eklemişlerdir.

J.C.Manifacier [1], birkaç yüz nanometre aralığında bir

kalınlığa sahip olan flor katkılı kalay oksit filmler için minimum öz direncin, F / Sn atomik oranının yaklaşık 0.2-0.3 mertebesinde olan çözeltiler için $4-6 \cdot 10^{-4}$ Ωcm aralığında olduğunu belirtiyor. Bu filmler püskürtme metodu kullanılarak pyrex taşıyıcılar üzerinde elde edilmiştir. Ayrıca, flor katkılı SnO_2 filmlerin kare direncinin $10 \Omega/\square$ olduğunu, $0.45 - 1.0 \mu\text{m}$ dalga boyu aralığında % 80 - 90' lık bir geçirgenliğe sahip olduğunu bulmuştur.

4. SAYDAM - İLETKEN METAL OKSİT İNCE FİMLERİN OPTİK PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ

Bu bölümde, saydam bir taşıyıcı üzerine kaplanan metal oksit filmlerin n kırılma indisi, k söndürme indisi ve d kalınlığının bulunması için kullanılan metotlardan bahsedilecektir.

Bu metotlar;

- a) Mekanik metotlar
- b) Elektriksel metotlar
- c) Optik metotlar

olmak üzere üç grupta toplanmaktadır [14].

Mekanik metotlardan ilki ağırlık ölçüm metodudur. Bu yöntemde, yoğunluğu ρ , kütlesi m olan paralel yüzlü bir film den alınan A alanı mikroterazide tartılır. Kalınlık,

$$d = \frac{m}{\rho \cdot A}$$

bağıntısı ile verilir.

Eğer film homojen değilse ve de çok ince ise bu yöntem uygulanamaz. $400-500 \text{ \AA}$ arasındaki kalınlıklardaki filmler

için uygun değildir. Bu metotla, 1-2 atom katmanı kadar bir alanda ölçüm yapılabilir.

Mekanik metotlardan Moleküler Işın Yöntemiyle sadece kalınlık belirlenebilmekte, atom katmanı parçası kadar bir bölgede ölçüm yapılabilir.

Elektriksel Metotlar; Langmuir'in iyonizasyon metodu, Elektrolitik metot ve Rezistans ölçümleri olmak üzere üç grupta toplanmaktadır.

Langmuir'in iyonizasyon metodu, kalınlığı belirlemeye yarar. Alkali ve toprak alkali elementlerden oluşan filmlerle ilgili ölçümlerde kullanılmaktadır. Atom katmanı kadar kalınlıkta ölçüm yapılabilir.

Film kalınlığını belirlemeye yarayan Elektrolitik metodunda sadece elektrolitler kullanılmaktadır. Atom katmanı kadar bir kalınlıkta ölçüm yapılabilir.

Bir başka kalınlık ölçüm metodu olan Rezistans ölçümleri metodu ise, ince katmanlar için pek güvenilir sonuçlar vermemektedir.

Optik metotların uygulanabilmesi için aşağıdaki niceliklerin ölçümlerinden yararlanılmaktadır [14].

- Interferens franjlardaki kaymalar
- Yoğun maksimum ve minimumların olduğu dalga boyları
- Yansıyan ve geçen ışığın şiddeti
- Yansıyan ışığın polarizasyon durumu

Çok katlı interferens metotları olarak bilinen Fizeau franjları (eş kalınlık franjları) ve F.E.C.O franjları'ndan (Eşit kromatik mertebeli franjları) yararlanılarak, yüksek oranda doğrulukla film kalınlığı bulunabilmektedir [14].

Fizeau franjlarından yararlanılarak yapılan ölçümlerden film kalınlığı $\pm 10A^\circ$ doğrulukla belirlenebilmektedir. Ölçüm alanı $25 A^\circ$ den birkaç λ 'ya kadar olan bölgedir.

FECO franjları ile hesaplanan kalınlıktaki hata ise $\pm 5 A^\circ$ kadardır. $15 A^\circ$ den film sisteminin üzerine düşürülen ışığın dalga boyunun birkaç katı kadar kalınlığa sahip olan bir bölgede ölçüm yapılabilir.

Buraya kadar anlatılan yöntemler sadece filmin kalınlığını belirlemeye yarayan yöntemlerdir. Kırılma indisi ve film kalınlığının ikisini birden belirlemeye yarayan metotlarda mevcuttur [14].

Absorblayıcı olmayan filmler için uygun bir yöntem olan Abeles-Brewster açısı yöntemi [15], hem filmin kırılma indisinin hem de film kalınlığının belirlenmesine olanak sağlayan bir metottur. Bu yöntem ile kırılma indisi ± 0.002 , film kalınlığı da $1-2 \%$ doğrulukla belirlenebilmektedir. Kalınlık, $100 A^\circ$ den kullanılan ışığın dalga boyunun değişik değerlerine kadar olan bir bölge ele alındığında ölçülebilmektedir [14].

Film kalınlığı yeterince büyükse filmin kırılma indisi ve kalınlığı Fochs'un Michelson interferometresi metodu ile bulunabilir. Bu metotla kırılma indisi ± 0.003 , film kalınlığı da 0.2% doğrulukla belirlenebilmektedir [14].

Abbe refraktometresinin kullanıldığı Schultz metodu uniform olmayan filmler için kullanılmaktadır. Bu metot, filmin kırılma indisini 0.001 doğrulukla bulmaya yarar. Film kalınlığı, kullanılan ışığın dalga boyunun birkaç katı kalınlıkta ölçülmektedir [14].

Film kalınlığını ve kırılma indisini belirlemeye yarayan diğer bir metot ise polarimetrik metottur. Bu metotla kırılma indisi 0.0005, kalınlık ise 0.2 % doğrulukla bulunabilmektedir [14].

Tablo 4.1 'de film kalınlığını ve kırılma indisini belirleme metotları özet olarak verilmiştir.

Metot	Yapılan Ölçümler	Ölçüm Alanı	Doğruluk Oranı
Ağırlık ölçme	d	1-2 atom katmanı	—
Moleküler Işın	d	Atom katmanı parçası	—
iyonizasyon	d	" "	—
Elektrolitik	d	" "	—
Rezistans Ölçümü	d	" "	—
Fizeau Franđları	d	25 A° den birkaç λ 'ya	$\pm 10 A^\circ$
FECO Franđları	d	15 A° den birkaç λ 'ya	$\pm 5 A^\circ$
Abeles-Brewster Açısı	n,d	birkaç 100A°den değişik dalga boylarına	n : ± 0.002 d : 1-2 %
Michelson Interferometresi	n,d	1-2 λ 'dan değişik dalga boylarına	n : ± 0.003 d : ± 0.2 %
Abbe Refraktometresi	n	2 μ 'dan yukarısı	n : ± 0.001
Polarimetri	n,d	< 100 A° den değişik dalga boylarına	n : ± 0.0005 d : ± 0.2 %

Tablo 4.1.

Bir filmin optik parametrelerinin tek tek bulunduğu yöntemlerin yanında, tüm optik parametrelerin (n , k , d) birlikte belirlendiği yöntemler de bulunmaktadır. Bu yöntemler, geçirgenliğin veya yansıtmanın ya da her ikisinin birden ölçüldüğü yöntemler [16-17] ile geçen ya da yansıyan ışığın polarizasyon durumunda oluşan değişikliğin ölçüldüğü "elipsometrik yöntemler" dir [18-19].

Bir filmin optik parametrelerinin tümünün birlikte ya da interferometrik yöntemlerle bulunmuş olan kalınlığın dışındaki parametrelerinin (kırılma ve söndürme indisinin) belirlenmesinde kullanılan, geçirgenlik ve yansıtmanın ya da her ikisinin birden ölçüldüğü şiddet yöntemlerinde filmin geçirgenlik ve yansıtması kullanılan ışığın dalga boyunun fonksiyonları olarak ölçülür. Böylece, filmin geçirgenlik ve yansıtma spektrumları elde edilmiş olur. Bundan dolayı bu yöntemlere "spektrofotometrik yöntemler" de denir.

Film kalınlığı, interferometre ile belirlenmişse, herhangi bir dalga boyuna ait geçirgenlik ve yansıtmadan, bu dalga boyuna ait n ve k indisleri belirlenebilir [15].

Spektrofotometrik geçirgenlik ve yansıtma eğrilerinin ekstremumlarından yararlanılarak geliştirilen yöntemlerden, ince filmin optik parametrelerinin tümünün yalnızca geçirgenlik eğrisinin analizinden yararlanılarak elde edilebileceğini gösteren yöntem, $T(\lambda)$ eğrilerinin ekstremumlarının yerlerinin ve bu noktalardaki geçirgenliklerinin değerlendirilmesine dayanmaktadır. Daha genişletilmiş bir yöntemde ise tek tek ekstremumların değerlendirilmesi yerine, ekstremumlardan geçen eğriler

gözönüne alınmaktadır [15]. Bu çalışmada kullandığımız yöntemde de, saydam bir taşıyıcı üzerindeki filmin n kırılma indisi, k söndürme indisi ve d kalınlığının hesaplanması için $T(\lambda)$ geçirgenlik eğrisine çizilen yardımcı eğrilerden yararlanılmaktadır.

Optik parametreleri bilinmeyen bir filme ait geçirgenlik eğrisinden hareketle bu parametrelerin hesaplanmasına yönelik yöntemimiz, yeterli sayıda interferens ekstremumu gösteren spektrofotometrik geçirgenlik eğrilerinin analizine dayanır. Ayrıca, hiçbir ön yaklaşım gerektirmeden elde edilmiş bağıntılardan yararlanarak filmin n, k, d optik parametrelerinin tümünün belirlenmesini sağlar [15].

T geçirgenliği ; ince filmin n kırılma indisinin, k söndürme indisinin, filmin d kalınlığının, filmin üzerinde yer aldığı taşıyıcının s kırılma indisinin, dalga boyunun fonksiyonları olarak

$$T = T(\lambda, n, k, d, s)$$

ile verilir [15].

Taşıyıcı indisi s,

$$s = \frac{1}{T_{\infty}} + \left[\frac{1}{T_{\infty}^2} - 1 \right]^{1/2}$$

bağıntısı ile hesaplanır. T_{∞} , dalga boyunun bir fonksiyonu olan çıplak taşıyıcının optik geçirgenliğidir [20].

$T(\lambda)$ geçirgenlik eğrisi, film kalınlığına bağlı olarak çok sayıda maksimum ve minimum değer vermektedir. Film kalınlıklarının hesaplanması için $T(\lambda)$ geçirgenlik eğrisinin maksimum ve minimumlarından geçen yardımcı eğrilerden

yararlanılmaktadır. Bu eğriler $T(\lambda)$ eğrisinin zarf eğrileridir [14]. Zarf eğrileri periyodik değişim gösteren geçirgenlik eğrisinin maksimum ve minimum noktalarından geçen eğrilerdir ve film kalınlığının hesaplanmasına olanak sağlarlar [15]. Filmler ve taşıyıcı, geçirgenlik eğrilerinin incelendiği 400-800nm dalga boyu aralığında absorblayıcı taşıyıcı üzerine kaplı zayıf absorblayıcı film davranışındadır.

Maksimum geçirgenlik için,

$$T_m = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (1)$$

Minimum geçirgenlik için ise,

$$T_m = \frac{Ax}{B + Cx + Dx^2} \quad (2)$$

bağıntıları kullanılır [22].

Burada,

$$A = 16s(n^2+k^2)$$

$$B = \left[(n+1)^2+k^2 \right] \left[(n+1)(n+s^2)+k^2 \right]$$

$$C = \left[(n^2-1+k^2)(n^2-s^2+k^2)-2k^2(s^2+1) \right] 2\cos\theta$$

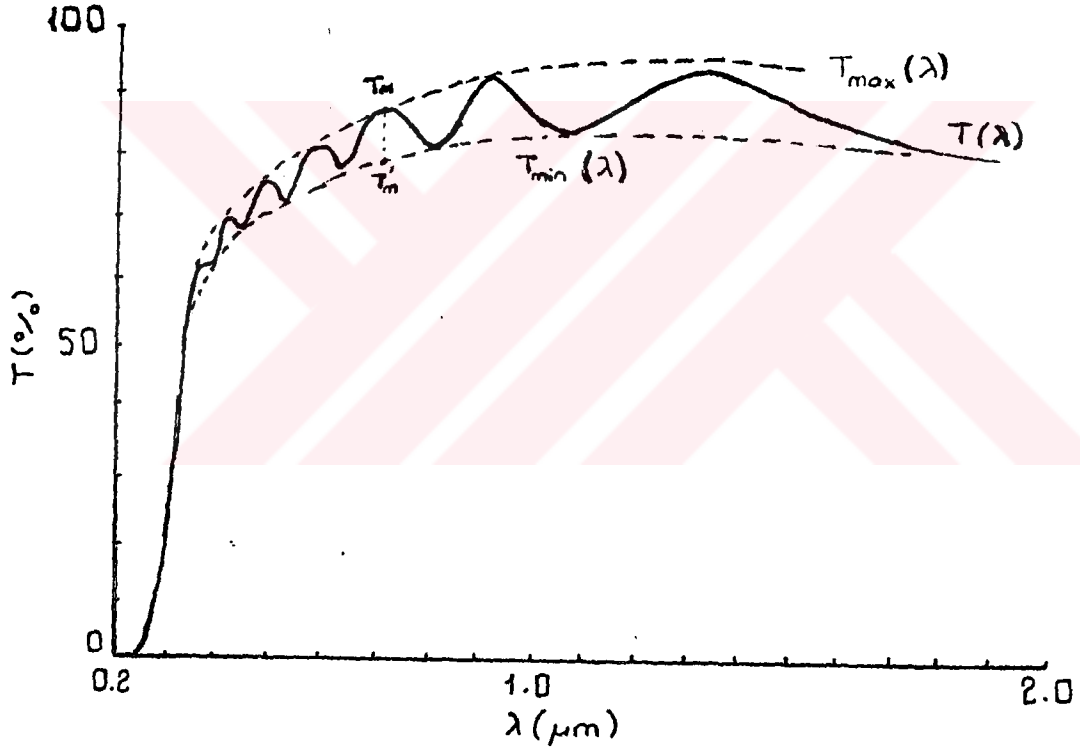
$$-k \left[2(n^2-s^2+k^2)+(s^2+1)(n^2-1+k^2) \right] 2\sin\theta$$

$$D = \left[(n-1)^2+k^2 \right] \left[(n-1)(n-s^2)+k^2 \right]$$

$$\phi = 4\pi nd / \lambda \quad , \quad x = \exp(-\alpha d) \quad , \quad \alpha = 4\pi k / \lambda$$

olarak alınmaktadır [20].

Kalınlığı hesaplamak için gerekli olan, maksimum geçirgenliğe karşılık gelen minimum değeri ve minimum geçirgenliğe karşılık gelen maksimum değeri bulmak için geçirgenlik eğrilerine çizilen zarf eğrilerinden yararlanılmaktadır. Şekil 4.2 'de, bir SnO₂ filminin geçirgenlik eğrisine çizilen zarf eğrisi ile kalınlığın hesaplanması için gerekli olan maksimum ve minimum değerler görülmektedir [14].



Şekil 4.1. Bir SnO₂ film için geçirgenlik eğrisi

Ard arda gelen iki maksimum veya minimum için d kalınlığı,

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (3)$$

bağıntısı ile verilir [20]. Burada λ_1 ve λ_2 , ard arda gelen iki maksimum veya minimum geçirgenliğe karşılık gelen dalga boylarıdır. n_1 ve n_2 ise bu dalga boylarındaki kırılma indisleridir [21].

(1), (2) ve (3) bağıntısı kullanılarak filmin n , k , d optik parametrelerinin hepsi aynı anda EUREKA bilgisayar programı ile iterasyon tekniği kullanılarak hesaplanabilmektedir. Spektrofotometre ile elde edilen geçirgenlik eğrisinde, ard arda gelen maksimum veya minimum değerler kullanıldığından (1) ve (2) denklemi her iki dalga boyu için ayrı ayrı yazılarak dört denklem elde edilmektedir. Bu dört denklemle birlikte (3) denkleminde de faydalanarak beş denklem elde edilmiş ve filmin n_1 , k_1 , n_2 , k_2 ve d optik parametreleri bilgisayarda bu teknikte bulunmuştur. Absorbsiyonun az olduğu 500-700nm dalga boyu aralığında hesaplanan d kalınlıklarının ortalaması alınmıştır.

Aynı dalga boyundaki n ve k değerlerinin aynı olması beklenirken yapılan hesaplamalarda n değerlerinin aynı olmasına karşılık, k değerlerinin farklılık gösterdiği görülmektedir. Bunun için, absorpsiyonun az olduğu bölgede hesaplanan d kalınlığı sabit tutulup, tekrar iterasyon yapılarak bulunan k değerlerinin de birbirini takip etmesi sağlanmıştır.

Burada, spektrofotometre ile elde edilen geçirgenlik eğrileri hava referans alınarak ölçülmüştür.

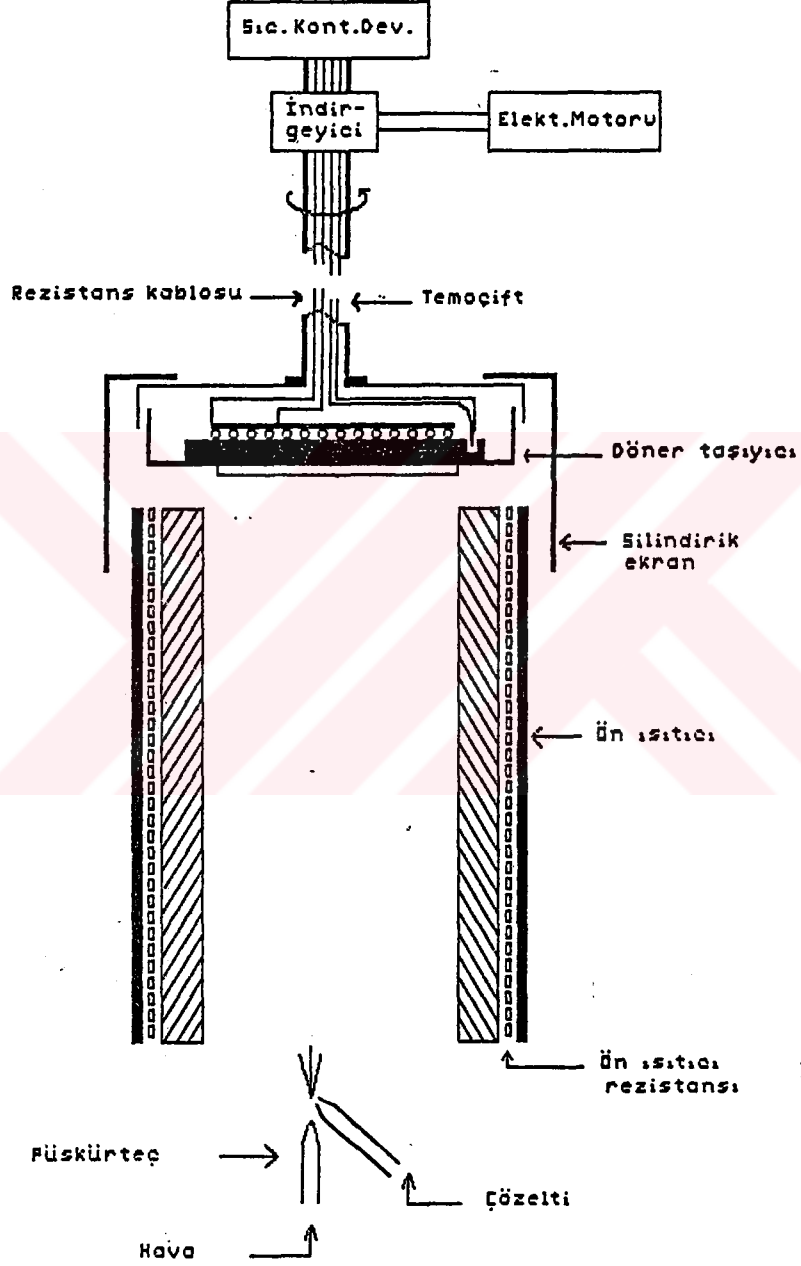
5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. FILMLERİN ELDE EDİLMESİNDE KULLANILAN DÜZENEK

Püskürtme yoluyla pirohidroliz metodunu kullanarak, cam taşıyıcılar üzerinde oluşturulan saf ve katkılı saydam-iletken kalay oksit filmlerin elde edilmesinde kullanılan düzener beş kısımdan oluşmaktadır. Kaplama düzeneği ön ısıtmalı ve döner taşıyıcılı olup, püskürtme işlemi düşey doğrultuda aşağıdan yukarı doğru yapılmaktadır.

Bu geometride, ön ısıtıcı içerisinden yükselen hava akımından yararlanıldığı için püskürtme işlemi daha az miktarda gaz sarfıyla yapılmaktadır. Uygun püskürtme hızı ile püskürtülen çözeltinin yeterince ısıtılmış cam taşıyıcılar üzerine buhar fazında ulaşması sağlanmaktadır. Ayrıca, bu geometri taşıyıcı yüzeyine püskürtülen çözeltinin sıvı damlacıklı halde gelmesini engellemektedir. Taşıyıcı ısıtıcısının döner olması da saydam-iletken SnO_2 filmlerin homojen bir dağılımda kaplanmasını sağlamaktadır. Püskürtme işlemi az miktarda gaz sarfıyla yapılabildiğinden ısıtılmış taşıyıcılardaki sıcaklık değişimi az olmakta, sürekli ve uzun süreli kaplamaların yapılmasına olanak vermektedir [9].

Bölümümüz laboratuvarlarında gerçekleştirilen kaplama düzeneği Şekil 5.1'de görülmektedir.



Şekil 5.1. Saf ve katkılı saydam - iletken SnO_2 filmlerin elde edilmesinde kullanılan düzenegin prensip şeması

5.1.1. DÖNER TAŞIYICI ISITICISI

Döner taşıyıcı ısıtıcısının rezistansı yuvarlak krom-nikel telden, gücü 1200 V.A max. olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık iletiminin hızlı olması ve sıcaklığın homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak için döner taşıyıcının taban kısmına 10mm kalınlığında ve 140mm çapında alüminyum bir disk kullanılmıştır.

Saydam-iletken filmlerin homojen bir dağılımda kaplanmasını sağlamak için döner taşıyıcı ısıtıcısına bir elektrik motoru ve indirgeyici düzenek yardımıyla, dakikada 2 devirlik sabit dönme hızı verilmiştir.

Kaplama sırasında, döner taşıyıcı ısıtıcısına buhar fazında ulaşan püskürtülen malzemenin taşıyıcı yüzeyinde homojen bir şekilde kaplanması için, etrafına döner taşıyıcı ısıtıcısı ile birlikte dönecek şekilde paslanmaz çelikten bir kılıf geçirilmiştir [8-9].

5.1.2. ELEKTRONİK SICAKLIK KONTROL ÜNİTESİ

Döner taşıyıcının elektronik sıcaklık kontrol ünitesinde sıcaklık sensörü olarak kromel-alumel termoçifti kullanılmıştır. Sıcaklıktaki ani değişimlerin hemen algılanması için termoçift alüminyum diskin iç kısmına, dış yüzeye 3mm kalacak şekilde yerleştirilmiştir ve döner taşıyıcı ısıtıcısı ile birlikte dönecek şekilde monte edilmiştir [8].

5.1.3. ÖN ISITICI

Ön ısıtıcı, 80mm iç çaplı, 275mm uzunluğunda porselen bir boru üzerine 2.5 x 0.3mm kalınlığında yassı krom-nikel tel

sarılarak gerçekleştirilmiştir. Isı yalıtımını sağlamak için üzeri 1.5cm kalınlığında amyant iplikle sarılıp su camı (sodyum-potasyum silikat) ile sertleştirilmiştir [8].

1200 V.A max. gücünde olan ön ısıtıcıda sıcaklığı kontrol etmek için faz kontrol devresi kullanılmıştır [8].

Ön ısıtıcı, püskürtülen malzemenin taşıyıcı yüzeyine erişmeden önce yeterli sıcaklığa gelmesi sağlanır [9].

5.1.4. BASINÇLI GAZ (HAVA) KAYNAĞI

Filmlerin oluşturulması sırasında, basınçlı gaz kaynağı olarak hava kompresörü kullanılmıştır. Saydam-iletken kalay oksit filmlerinin oluşturulması sırasında sıcak taşıyıcı yüzeyine püskürtülen çözelti miktarı ve püskürtme süresi, basınç ayar musluğu (regülatör) yardımıyla püskürtece gelen çözeltinin basıncı değiştirilerek kontrol edilmektedir [9].

5.1.5. PÜSKÜRTEÇ

Kaplama düzeneğinin en önemli elemanlarından biri olan püskürteç, püskürtülen çözeltinin taşıyıcı yüzeyine sıvı damlacıksız halde, homojen bir dağılımda, konik bir geometri halinde çözelti püskürtmesini sağlayacak ve minimum miktarda gaz geçişine olanak verecek şekilde gerçekleştirilmiştir.

Püskürtülen çözeltinin, püskürteç ile kimyasal tepkimeye girmemesi için cam ve plastik malzeme kullanılmıştır.

Gaz ve çözelti geçişini sağlayan iki adet cam borudan yapılmış olan püskürtecin, püskürtmeyi sağlayan uç kısımları bölümümüz laboratuvarında inceltilmiş ve aralarına 45° 'lik

açı verilerek püskürtülen çözeltinin homojen bir şekilde dağılmasını sağlayacak uygun bir geometriye getirilmiştir [8].

5.2. FİMLERİN OLUŞTURULMASINDA KULLANILAN ÇÖZELTİ

Püskürtme yoluyla pirohidroliz metodu kullanılarak, cam taşıyıcılar üzerinde saf SnO₂ filmlerini oluşturmak için destile su, etil alkol (C₂H₅OH) ve kalay dört klorür (SnCl₄)'den oluşan çözelti kullanılmıştır. Saydam-iletken SnO₂ filmlerinin oluşturulmasında kullanılan çözelti, malzeme oranları

SnCl ₄	3/12
H ₂ O	5/12
C ₂ H ₅ OH	4/12

olacak şekilde hazırlanmıştır [9].

Bu oranlar, saf ve antimon veya flor katkılı SnO₂ filmleri oluşturulurken değiştirilmeden kullanılmıştır. Sadece, antimon katkılı SnO₂ filmlerin oluşturulması için yukarıdaki oranlarda hazırlanan çözeltiliye Sb / Sn atomik oranı 0.002, 0.0045, 0.0066, 0.0075, 0.01, 0.012 ve 0.016 olacak şekilde SbCl₃ bileşiği ilave edilmiştir.

Flor katkılı SnO₂ filmlerin oluşturulmasında, saf SnO₂ filmleri elde etmek için hazırlanan çözeltiliye F / Sn atomik oranı 0.05, 0.11, 0.20 ve 0.30 olacak şekilde NHF₄ bileşiği katılmıştır.

Hem flor hem de antimon katkılı SnO₂ filmlerin elde

edilmesinde ise su, alkol ve SnCl_4 'den oluşan çözeltiye Sb/Sn atomik oranı 0.008 olacak şekilde SbCl_3 bileşiği ve F/Sn atomik oranı 0.10 olacak şekilde NH_4F bileşiği katılmıştır.

Saf ve katkılı SnO_2 filmlerin elde edilmesinde hazırlanan çözeltinin ve katkıların kimyasal bileşiklerinin yapıları ile bu malzemelerin özellikleri aşağıdaki gibidir.

- SnCl_4	MERCK (7810)	Mol. Ağ.	260.5 g, extra pure
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	T.C. TEKEL İDARESİ		Nominal % 96
- SbCl_3	MERCK (7833)	Mol. Ağ.	228.11 g, extra pure
- NH_4F	MERCK (1164)	Mol. Ağ.	37.04 g, selectipure

5.3. CAM TAŞIYICILARIN TEMİZLENMESİ

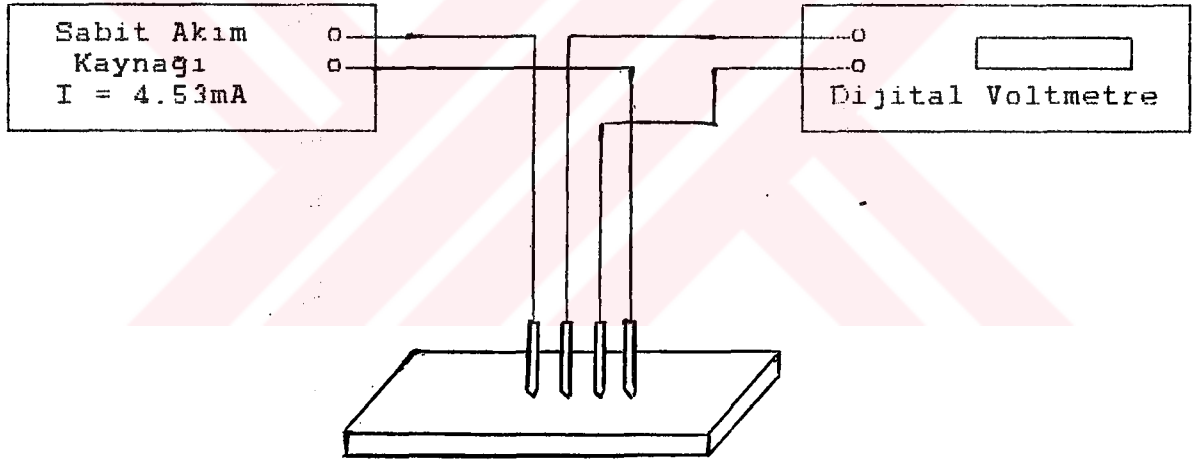
Saydam - iletken SnO_2 filmlerin cam taşıyıcı yüzeyine iyi yapışması ve lekeli halde kaplanmaması için, cam taşıyıcıların temizliği önemlidir.

Bunun için, cam taşıyıcılar yıkandıktan sonra sülfirik asit ve potasyum bikromattan oluşan kromik asit banyosunda kaynatılmıştır [22]. Böylece taşıyıcı, üzerindeki organik maddelerden arındırılmıştır. Kromik asit banyosundan çıkarılan cam taşıyıcılar tekrar destile su ile yıkanıp, kurutularak döner taşıyıcı ısıtıcısına yerleştirilmiştir Cam taşıyıcıların, döner taşıyıcı ısıtıcısına yerleştirildikten sonra ısınmaları için 3-4 dakika kadar beklenmiş ve daha sonra malzeme püskürtülmüştür.

5.4. FILMLERİN KARE DİRENÇLERİNİN ÖLÇÜLMESİ

Elde edilen saydam - iletken SnO_2 filmlerin elektrik iletkenliklerinin kalınlığa bağlı değişimlerini incelemek için gerekli olan kare direnç değerleri (R_{\square}), "DÖRT NOKTA TEKNİĞİ" ile ölçülmüştür. Bu tekniği teorik açıdan inceleyen L.B.Valdes (1954), bu tekniğin uygulanışına ait bilgiler vermektedir [23].

Bu teknikle, kare direnç ölçümleri yapılan dört nokta probu birbirinden bağımsız olarak hareket edebilen dört tane uçtan oluşmaktadır (Şekil 5.4.1).



Şekil 5.4.1. Dört nokta probun prensip şeması

Dıştaki iki uç, bölümümüz laboratuvarında hazırlanan sabit akım kaynağına bağlanarak 4.53 mA şiddetinde I akımı geçirilmiş ve filme temas eden iç iki uç arasına düşen V potansiyel farkı ölçülmüştür.

L.B. Valdes'in verdiği

$$R_{\square} = \frac{\rho}{d} = \frac{\pi}{\ln 2} * \frac{V}{I} = 4.53 * \frac{V}{I}$$

bağıntısından da görüldüğü gibi I akımını sabit 4.53mA'e ayarlayarak V potansiyel farkını ölçen dijital multimetrenin göstereceği değer, filmin kare direncini doğrudan vermesini sağlamış oluruz.

İç iki uç arasına düşen potansiyel farkı KIKUSUI marka DME 1400 model dijital multimetre ile ölçülmüştür.

Elde edilen saf ve katkılı SnO₂ filmlerin kare direnç değerleri, geçirgenlik eğrisinin çizildiği ve kalınlığın hesaplandığı bölgenin farklı noktalarında ölçülüp ortalama değerleri alınmıştır.

Bu tekniğin kullanılmasının en önemli sebebi, ölçüm alınan filme zarar vermeksizin farklı noktalardaki kare direnç değerlerinin ölçülmesine olanak sağlamasıdır [9].

5.5. FILMLERİN OPTİK GEÇİRGENLİKLERİNİN ÖLÇÜLMESİ

Elde edilen saf ve katkılı SnO₂ filmlerin optik geçirgenlik eğrileri, Fakültemiz Kimya Bölümünde bulunan, 300-900nm dalga boyu aralığında ölçüm yapabilen PHILIPS marka PU8700 Series UV/Vis Scanning Spectrophotometer ile hava referans alınarak ölçülmüştür. Ölçümler, 400nm'den daha kısa dalga boylarında cam taşıyıcıların absorpsiyonunun yüksek olmasından dolayı, 400 - 800nm dalga boyu aralığında yapılmıştır.

Kullandığımız spektrofotometrenin ölçümler sırasındaki ayar konumları Tablo 5.5.1' de verilmiştir.

Mode % T	
Start	400nm
Stop	800nm
Bandwidth	0.2nm
Scanspeed	250nm/min
Smoothing	VERY HIGH
Peak Table	OFF
High % T	100

Tablo 5.5.1.

5.6. ELDE EDİLEN SAF VE KATKILI SnO₂ FİMLERİN ÖZELLİKLERİ

Bu bölümde, elde edilen saf SnO₂ filmlerin özdirençlerinin, optik geçirgenlik eğrilerinden yararlanarak hesaplanan kalınlıklara bağlı değişimleri, katkılı SnO₂ filmlerde ise özdirençin katkı miktarına göre nasıl değiştiği incelenmektedir.

Saf ve katkılı SnO₂ filmlerin ortalama optik geçirgenlik değerleri 400 - 800nm dalga boyu aralığında hava referans alınarak cam taşıyıcı ile birlikte ölçülen geçirgenlik eğrilerinden hesaplanmıştır.

İncelenen saf SnO₂ filmlerin kare direnç, kalınlık, özdirenç ve ortalama optik geçirgenlik değerleri Tablo 5.6.1 de verilmiştir.

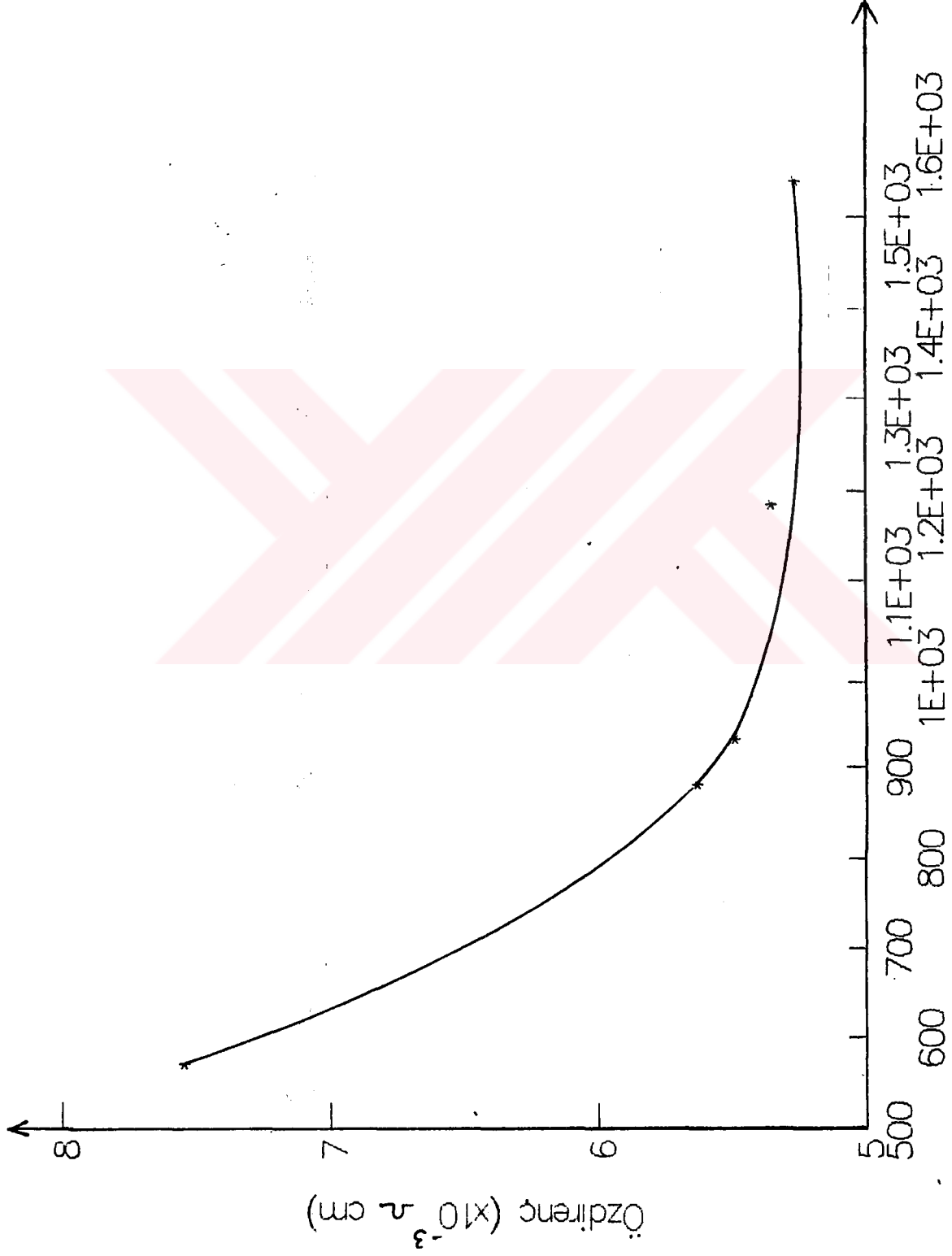
$R_{\square} (\Omega / \square)$	d (nm)	ρ (Ωcm)	% \bar{T} (400-800nm)
132	571	$7.54 \cdot 10^{-3}$	78.4
64	880	$5.63 \cdot 10^{-3}$	76.8
59	930	$5.49 \cdot 10^{-3}$	74.5
45	1190	$5.35 \cdot 10^{-3}$	73.8
34	1547	$5.26 \cdot 10^{-3}$	66.7

Tablo 5.6.1

Özdirencin kalınlığa bağlı değişimini incelemek için, farklı miktarda malzeme püskürterek değişik kalınlıkta filmler elde edilmiştir. Optimum kalınlığın elde edildiği çözeltili miktarı (25cc) F, Sb ve hem Sb hem F katkılı SnO_2 filmler elde etmek için de kullanılmıştır.

Hesaplanan bu değerlerle Şekil 5.6.1' de verilen $\rho = f(d)$ grafiği çizilmiştir. Bu grafikten, özdirencin belli bir kalınlığa kadar azaldığı, optimum bir kalınlığa (1100nm) eristikten sonra ise fazla değişmediği görülmüştür.

İncelediğimiz flor katkılı SnO_2 filmlerine ait kare direnç, kalınlık, özdirenç ve ortalama optik geçirgenlik değerleri Tablo 5.6.2 'de verilmiştir. Bu tabloda, ayrıca, saf SnO_2 filmlerini oluşturmak için hazırlanan çözeltiliye katılan katkı miktarı da verilmiştir. Oluşturduğumuz $\text{SnO}_2:\text{F}$ filmler aynı miktarda malzeme püskürtülerek elde edilmiştir.



Kalınlık (nm)

Sekil 5.6.1. Saf SnO₂ filmlerin öz direncin kalınlığa

bağılı değişimi

Katkı miktarı	$R_{\square} (\Omega/\square)$	d(nm)	$\rho (\Omega\text{cm})$	$\% \bar{T} (400-800\text{nm})$
F / Sn=0.05	22.1	1030	$2.28 \cdot 10^{-3}$	70.1
F / Sn=0.11	13.8	1060	$1.46 \cdot 10^{-3}$	74.8
F / Sn=0.20	11.2	1120	$1.25 \cdot 10^{-3}$	74.2
F / Sn=0.30	9.45	1320	$1.25 \cdot 10^{-3}$	73

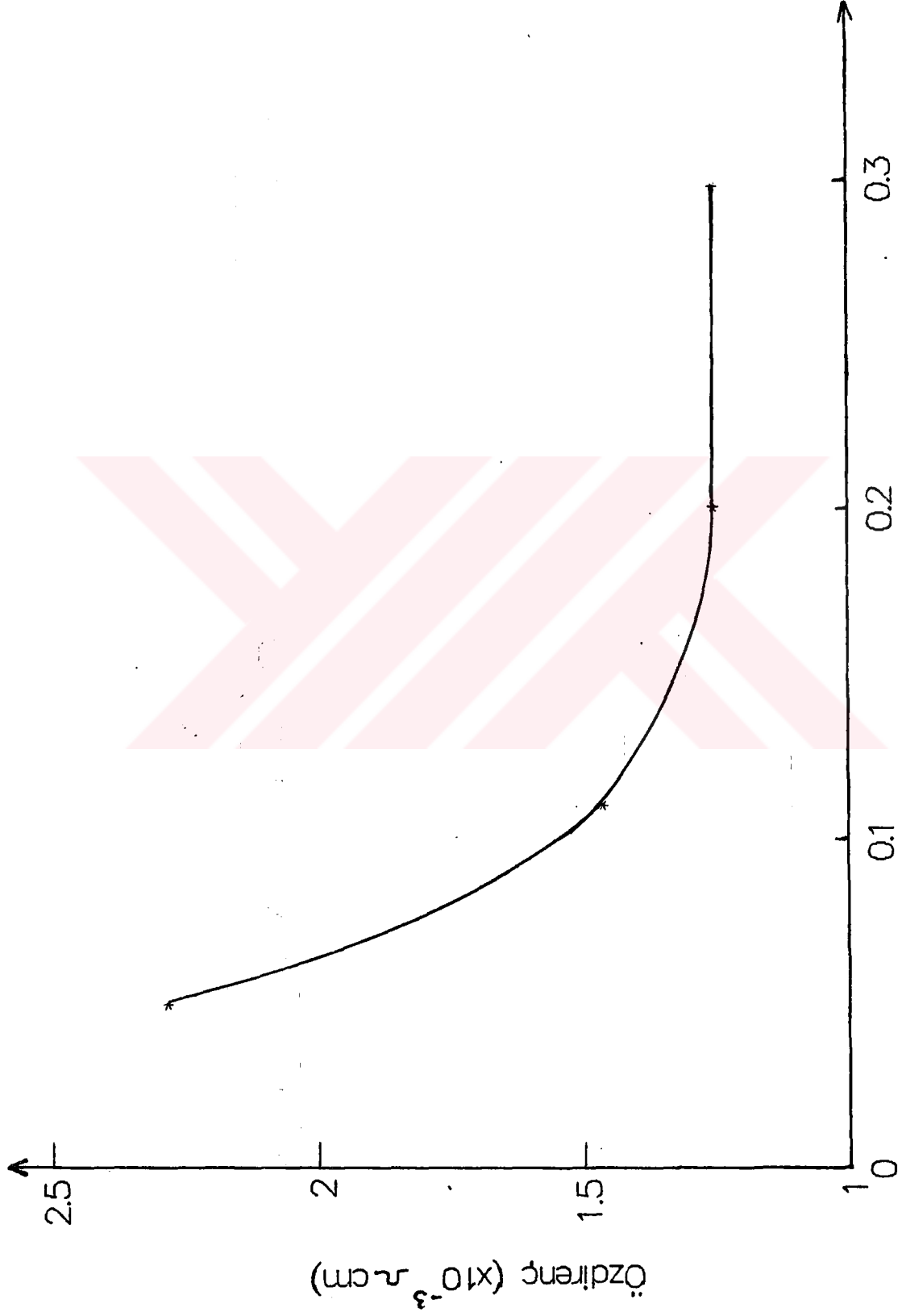
Tablo 5.6.2

Özdirencinin katkı miktarına bağlı değişimini incelemek için yaklaşık aynı kalınlıktaki filmler seçilmiştir. Şekil 5.6.2 'de çizilen $\rho = f(F / Sn)$ grafiğinden, öz direncin katkı miktarı arttıkça azaldığı ve belli bir katkı miktarından sonra belirgin bir değişim göstermediği gözlenmiştir.

Sb katkılı SnO_2 filmlerine ait kare direnç, kalınlık, öz direnç, 400-800nm dalga boyu aralığındaki ortalama optik geçirgenlikleri ve saf SnO_2 filmlerini oluşturmak için hazırlanan çözeltiye katılan katkı miktarı değerleri de Tablo 5.6.3 'de verilmiştir.

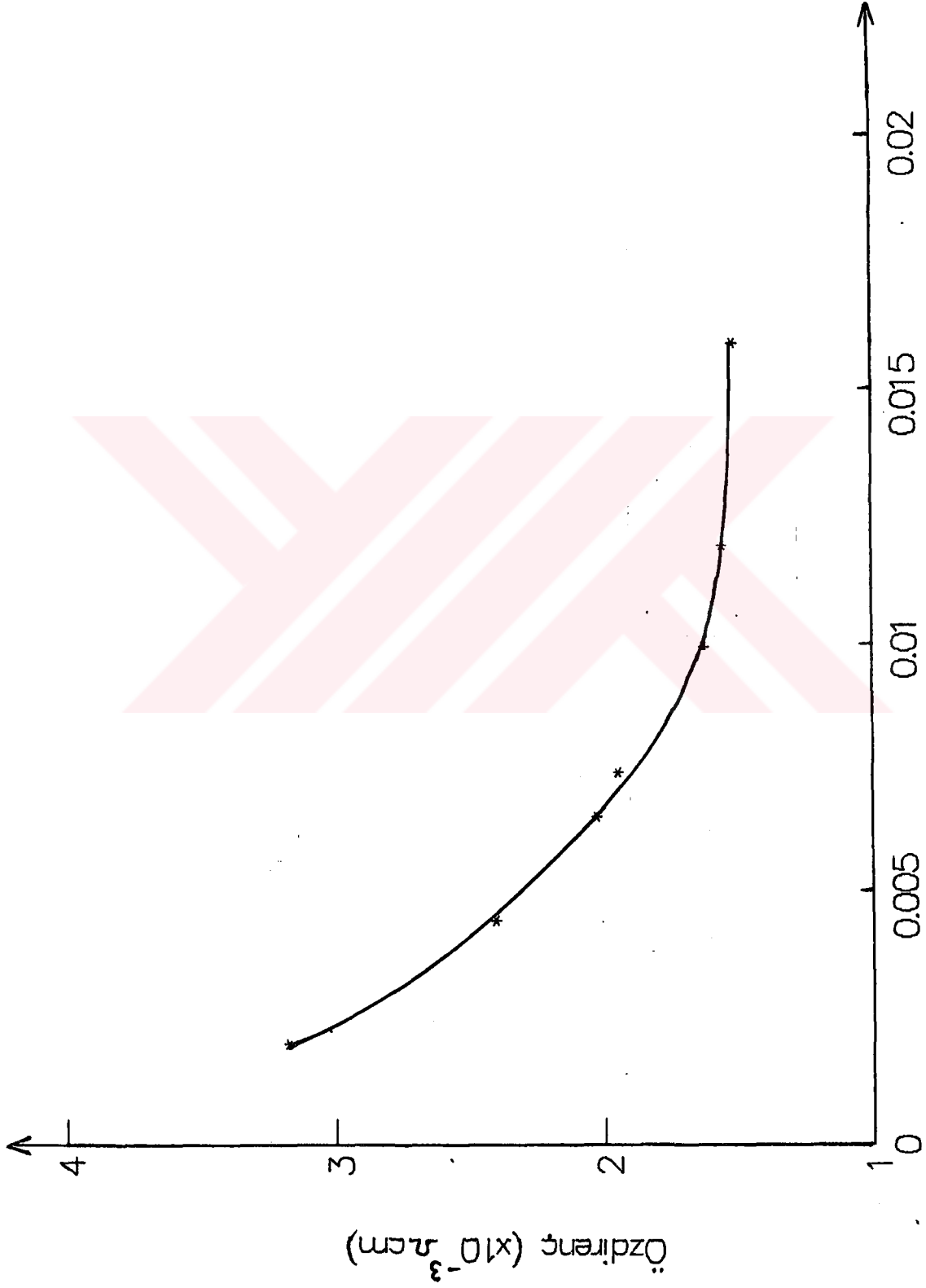
Katkı miktarı	$R_{\square} (\Omega/\square)$	d(nm)	$\rho (\Omega\text{cm})$	$\% \bar{T} (400-800\text{nm})$
Sb / Sn=0.002	17	1863	$3.17 \cdot 10^{-3}$	73.7
Sb / Sn=0.0045	14.44	1662	$2.4 \cdot 10^{-3}$	71.9
Sb / Sn=0.0066	11.92	1697	$2.02 \cdot 10^{-3}$	71
Sb / Sn=0.0075	13.11	1481	$1.94 \cdot 10^{-3}$	71.7
Sb / Sn=0.01	8.65	1878	$1.62 \cdot 10^{-3}$	66.9
Sb / Sn=0.012	8	1932	$1.55 \cdot 10^{-3}$	64.4
Sb / Sn=0.016	6.7	2260	$1.51 \cdot 10^{-3}$	62

Tablo 5.6.3



Katkı Miktarı (F / Sn)

Şekil 5.6.2. F katkılı SnO₂ filmlerde öz direncin katkı miktarına bağlı değişimi



Katkı Miktarı (Sb / Sn)

Sekil 5.6.3. Sb katkılı SnO₂ filmlerde özdirencin katkı

miktarına bağlı değişimi

Hesaplanan ρ değerleri ile katkı miktarı arasında çizilen grafikten (Şekil 5.6.3), katkı miktarı arttıkça özdirencin azaldığı, belli bir katkı değerinden sonra ise fazla değişmediği gözlenmiştir.

% 10 F ve % 0.8 Sb katkılı SnO₂ filmi için hesaplanan kare direnç, kalınlık, özdirenç ve ortalama optik geçirgenlik değerleri de Tablo 5.6.4' de verilmiştir.

$R_{\square} (\Omega / \square)$	d (nm)	ρ (Ωcm)	% \bar{T} (400-800nm)
7.54	2233	$1.68 \cdot 10^{-3}$	58.7

Tablo 5.6.4

Saf ve katkılı SnO₂ filmlerde k söndürme indisinin dalga boyuna bağlı değişimini incelemek için $k = f(\lambda)$ grafikleri çizilmiştir .

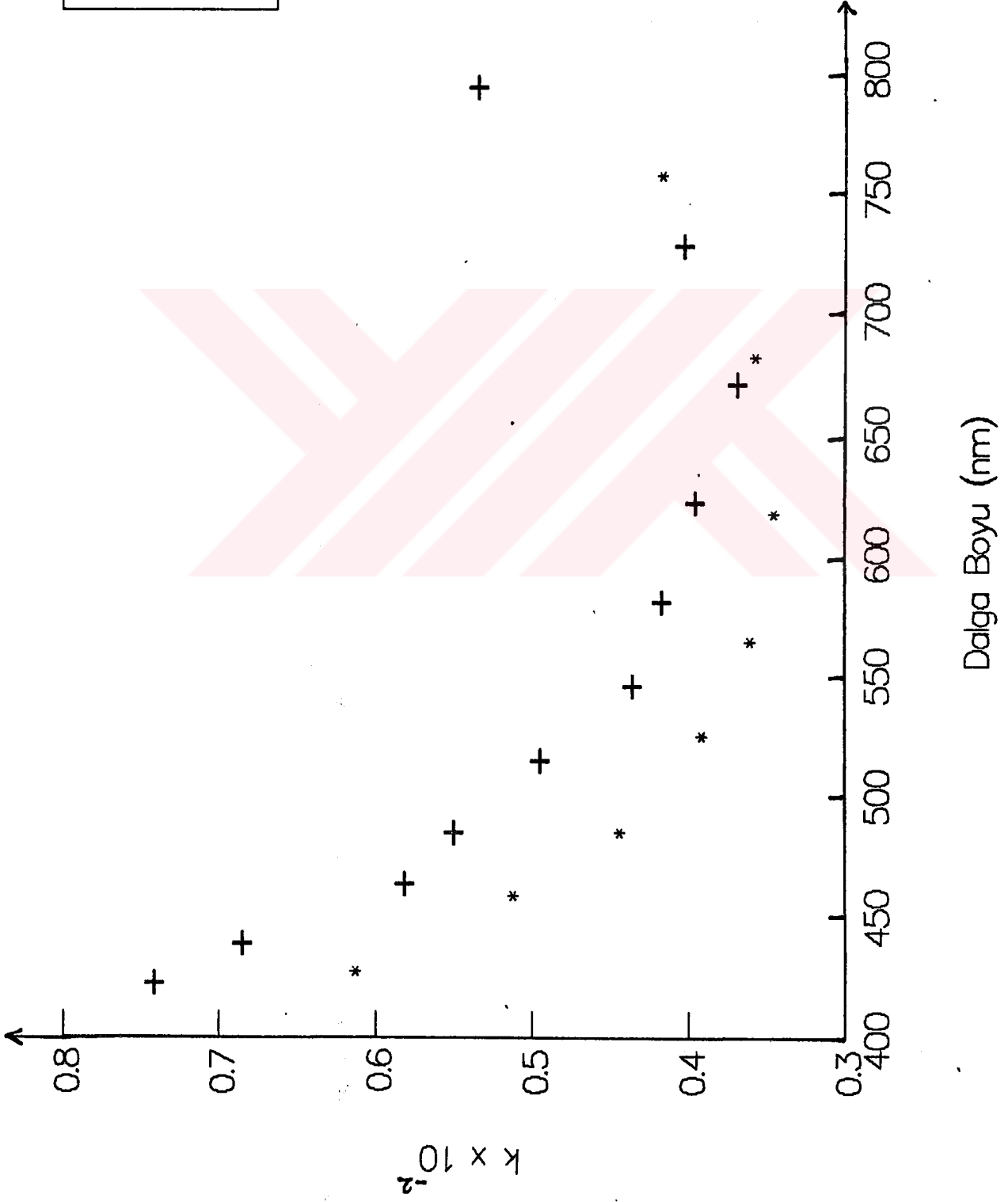
Farklı kalınlıktaki saf SnO₂ filmler için hesaplanan k söndürme indisinin dalga boyuna bağlı değişiminin incelendiği Şekil 5.6.4' ten, kalınlık arttıkça, k söndürme indisinin minimumunun yüksek dalga boylarına doğru kaydığı görülmüştür.

F / Sn atomik oranları % 11 ve % 20 olan SnO₂:F filmleri için hesaplanan k söndürme indislerinin dalga boyuna bağlı değişimini gösteren Şekil 5.6.5'deki $k = f(\lambda)$ eğrisi incelendiğinde, katkı konsantrasyonu arttıkça k söndürme indisinin minimumunun düşük dalga boylarına doğru kaydığı gözlenmiştir.

Sb/Sn atomik oranları % 0.45 ve % 0.66 olan SnO₂:Sb filmleri için hesaplanan k değerlerinin dalga boyuna bağlı

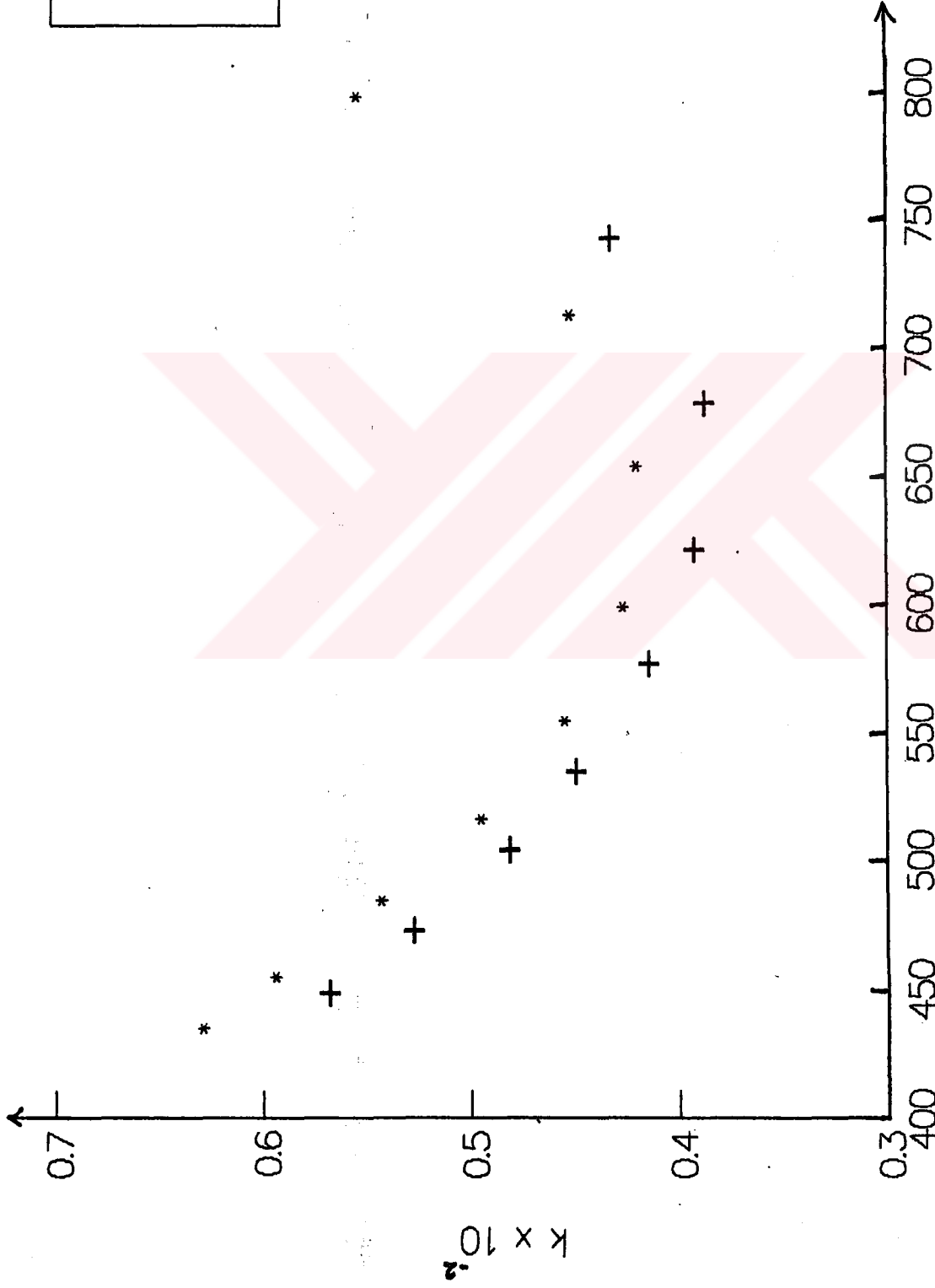
değişimi Şekil 5.6.6'da verilmiştir. Bu eğriden, Sb katkılı SnO₂ filmlerde k söndürme indisinin minimumunun, katkı konsantrasyonuna bağlı olarak belirgin bir değişim göstermediği görülmüştür.

Sb ve F katkısının SnO₂ filmlerde k söndürme indisini nasıl etkilediğini incelemek için saf SnO₂, SnO₂:F ve SnO₂:Sb filmlerden herbiri için aynı grafik üzerinde k'nın dalga boyuna bağlı değişimi çizilmiştir (Şekil 5.6.7). Bu grafikten, absorpsiyonun en az saf SnO₂ filmlerde, en fazla ise Sb katkılı filmlerde olduğu görülmektedir.



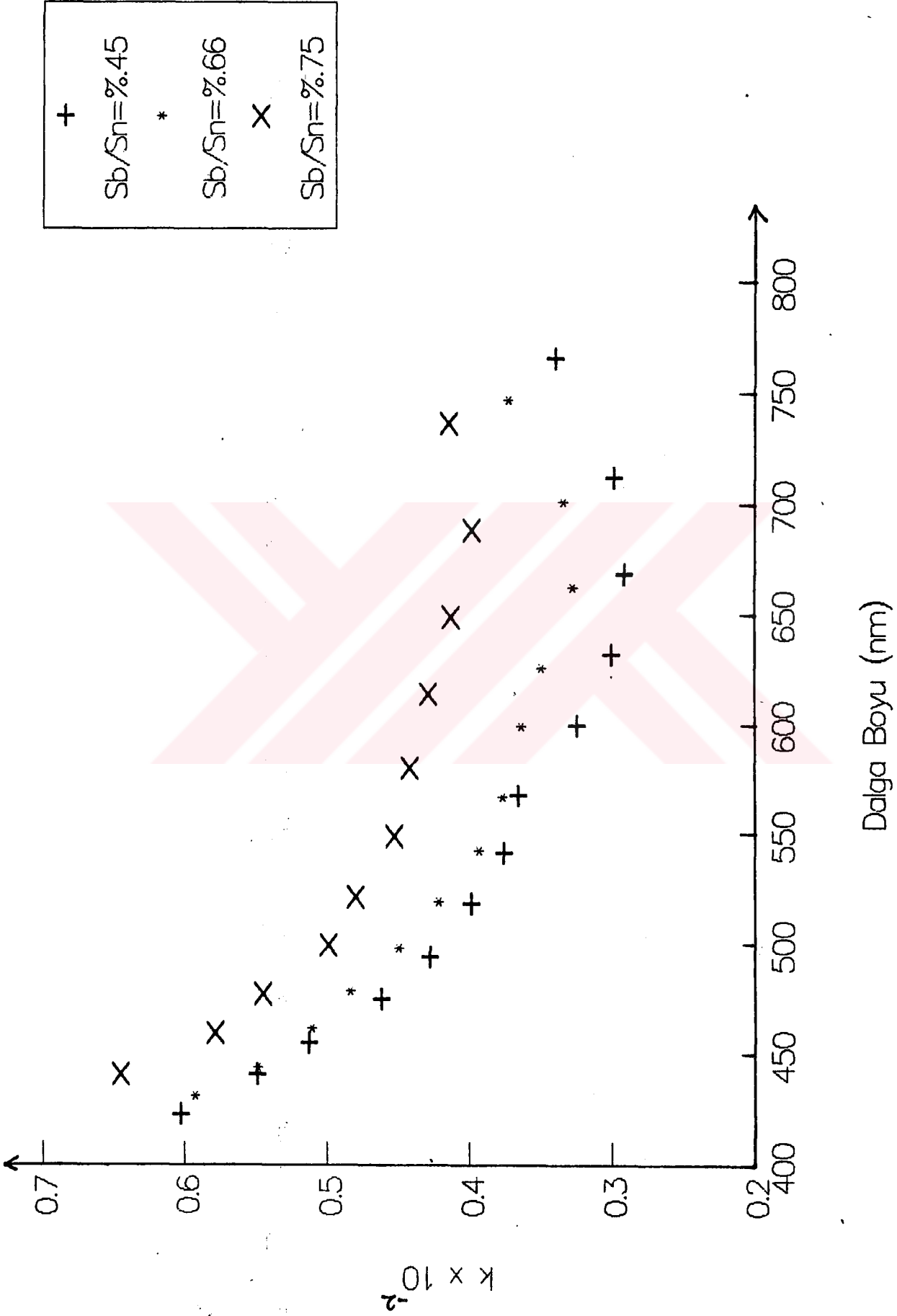
Dalga Boyu (nm)

Şekil 5.6.4. Saf SnO₂ filmlerde söndürme indisinin dalga boyuna bağlı değişimi

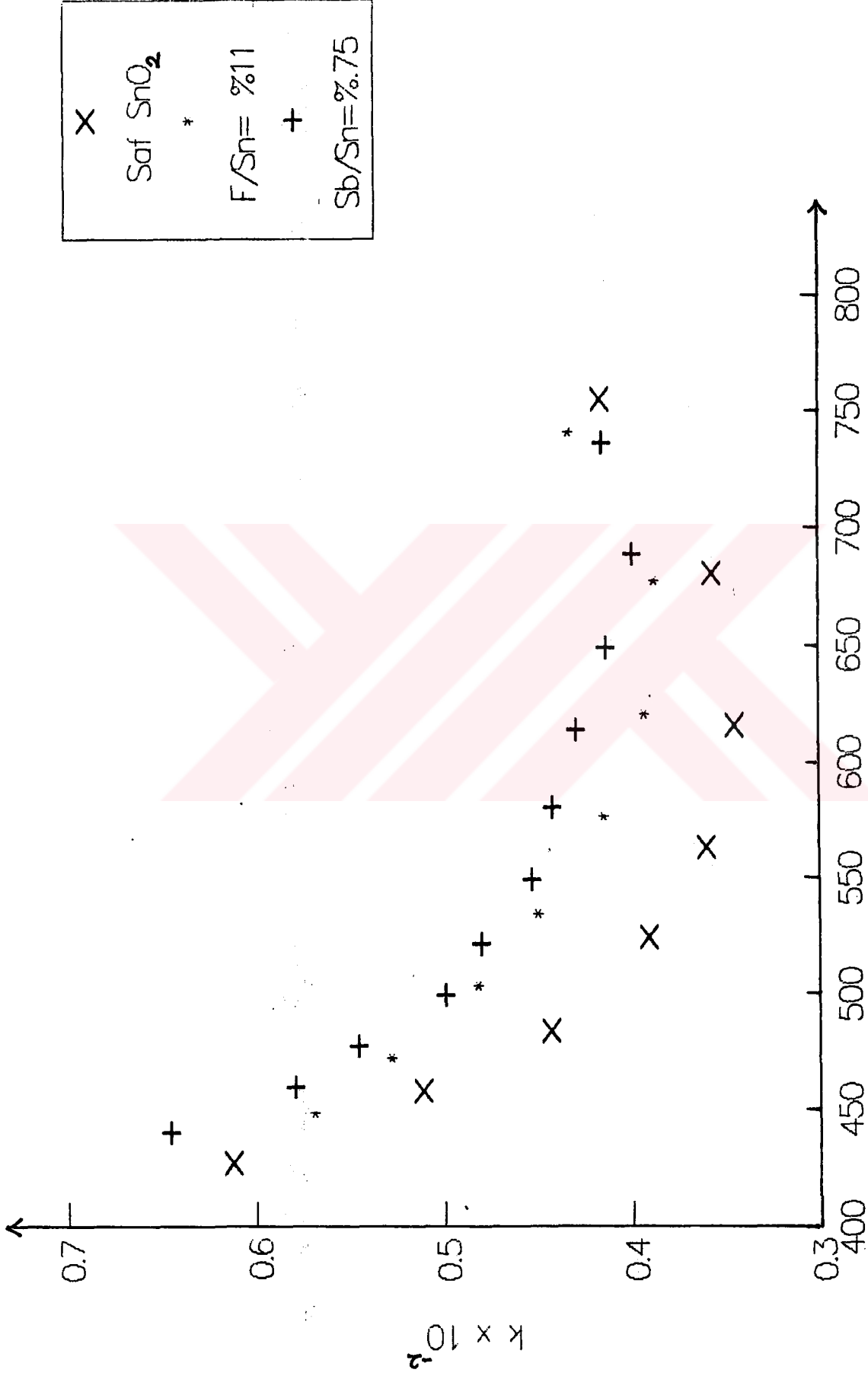


Dalga Boyu (nm)

Sekil 5.6.5. SnO₂:F filmlerde söndürme indisinin dalga boyuna bağlı değişimi



Şekil 5.6.6. SnO₂:Sb filmlerde söndürme indisinin dalga boyuna bağlı değişimi



Dalga Boyu (nm)

Sekil 5.6.7. Saf, F ve Sb katkılı SnO₂ söndürme indisinin dalga boyuna bağlı değişimi

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Püskürtme yoluyla pirohidroliz metodunu kullanarak elde ettiğimiz saf ve katkılı SnO₂ filmler, pyrex taşıyıcıların temininde karşılaşılan güçlükler nedeni ile piyasadan temin edilen soda camı lamlar üzerine kaplanmıştır.

Bu çalışmada, filmlerin özdirencinin saf SnO₂ filmlerde kalınlığa, katkılı SnO₂ filmlerde ise katkı konsantrasyonuna bağlı olarak değişimlerinin incelenmesi amaçlandığından film kalınlıklarının belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla filmlerin optik geçirgenlik eğrilerine ait sayısal veriler kullanılarak optik parametreler (n, k, d) bilgisayarda iterasyon programı kullanılarak hesaplanmıştır. Kullandığımız yöntemin duyarlılığını belirlemek üzere; optik parametreleri önceden bilinen teorik geçirgenlik eğrisinden yararlanılmıştır. Optik parametreler kullandığımız yöntemle yeniden hesaplanarak bunlar üzerindeki bağıl hatalar hesaplanmıştır. Bunun sonucunda kalınlıkta yapılan bağıl hatanın % 0.26, k söndürme indisinde yapılan hatanın ise % 1.67 olduğu belirlendikten sonra filmlere ait optik parametreler hesaplanmıştır.

Saf SnO₂ filmlerde özdirencin kalınlığa bağlı değişimini incelemek için, püskürteç ve sistem geometrisi, taşıyıcı ve ön ısıtıcı sıcaklığı ile püskürtme süreleri sabit tutulup, sadece püskürtülen çözelti miktarı değiştirilerek farklı kalınlıkta filmler elde edilmiştir. Üzerinde ölçüm yapılan örneklerde, püskürtülen çözelti miktarı arttıkça kare direncin ve özdirencin azaldığı, belli bir kalınlığa erişildikten sonra ise özdirencin fazla değişmediği

gözlenmiştir.

Saf SnO₂ filmlerde optimum kalınlığın elde edildiği malzeme miktarı (25cc) yaklaşık aynı kalınlıktaki F ve Sb katkılı SnO₂ filmler oluşturmak içinde kullanılmıştır.

F katkılı SnO₂ filmlerde, katkı miktarı arttıkça öz direncin, F/Sn atomik oranı 0.20 olana kadar azaldığı, bu optimum katkı miktarından sonra ise sabit kaldığı gözlenmiştir. En iyi iletkenliğin elde edildiği F katkılı SnO₂ filmde kare direnç $9.45 \Omega/\square$, ortalama optik geçirgenlik ise % 73 olarak bulunmuştur. Aynı miktarda malzeme püskürtülmesine karşılık, elde edilen filmlerin kalınlıklarındaki farklılığın püskürtme sürelerinin farklılığından ileri geldiği söylenebilir. Bu çalışmada elde ettiğimiz SnO₂:F filmlerin minimum öz direnci $1.25 \cdot 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 'dir. Püskürtme tekniğini kullanarak pyrex taşıyıcılar üzerinde elde ettiği SnO₂:F filmlerin özelliklerini inceleyen J.C.Manifacier [1], F / Sn atomik oranının 0.2-0.3 mertbesinde olan çözeltiler için $4-6 \cdot 10^{-4} \Omega \text{cm}$ aralığında olduğunu belirtmiştir.

Sb katkılı SnO₂ filmlerde, artan katkı miktarına karşılık optik geçirgenlik ve kare direnç değerleri azalmaktadır. Öz direnç ise belli bir katkı miktarına kadar azalmakta, optimum katkı miktarına (Sb / Sn atomik oranı 0.01) ulaştıktan sonra fazla değişmemektedir. J.Kane ve H.P.Schweizer [7], CVD metodunu kullanarak soda camı taşıyıcılar üzerinde elde ettikleri SnO₂:Sb filmlerin 1500-3600 Å aralığında bir kalınlığa, $50-150 \Omega/\square$ aralığında bir kare dirence ve $1.5 \cdot 10^{-3}-3.2 \cdot 10^{-3} \Omega \text{cm}$ aralığında bir

özdirence sahip olduklarını belirtmişlerdir. Bu çalışmada bulduğumuz sonuçların , J.Kane ve H.P.Schweizer'in elde ettikleri sonuçlarla karşılaştırılabilir yakınlıkta olduğu görülmektedir. Aynı miktar malzeme püskürtmemize karşılık, elde edilen $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ filmlerin kalınlıklarının artmasının püskürtecin geometrisinin değişmesinden ve püskürtme sürelerinin uzamasından ileri geldiği söylenebilir.

Elde edilen hem Sb hem F katkılı SnO_2 filmin kare direnci $7.54 \Omega/\square$, ortalama optik geçirgenlik değeri cam taşıyıcı ile birlikte ölçüldüğünde % 58.7, özdirenci ise $1.68 \cdot 10^{-9} \Omega \text{cm}$ bulunmuştur.

k söndürme indisinin dalga boyuna bağlı değişimi;

- 1) Saf SnO_2 filmlerde farklı kalınlıktaki filmler,
- 2) Sb ve F katkılı SnO_2 filmlerde farklı katkı konsantrasyonundaki filmler

için incelenmiştir. Katkının söndürme indisini nasıl etkilediğini görmek için saf, Sb ve F katkılı SnO_2 filmlerden herbiri için aynı grafik üzerinde k'nın dalga boyuna bağlı değişimi çizilmiştir. Bu grafikten, absorpsiyonun en fazla Sb katkılı , daha sonra F katkılı SnO_2 filmlerde olduğu gözlenmiştir. Absorpsiyonun en az olduğu film ise saf SnO_2 'tir.

KAYNAKLAR

1. J.C. MANIFACIER , Thin Solid Films
90, (1982), 297-308
2. K.KIM, T.G.FINSTAD and W.K.CHU
X.B.COX. and R.W.LINTON , University of North Carolina
Vapor Deposition : Evidence of Chlorine Removal by Auger
Electron Spectroscopy and Rutherford Back - Scattering
Spectrometry Studies
3. I.CHAMBOULEYRON , C.CONSTANTIONO , M.FANTINI and M.FARIAS
Solar Energy Materials , 9, (1983), 127-138
4. J.C.MANIFACIER and J.P.FILLARD, J.M.BIND
Thin Solid Films, 77, (1981), 67-80
5. G.N.ADVANI, A.G.JORDAN, C.H.P.LUPIS and R.L.LONGINI
Thin Solid Films, 62, (1979), 361-368
6. P.GROSSE and F.J.SCHMITTE
G.FRANK and H.KOSTLIN
Thin Solid Films, 90, (1982), 309-315
7. James KANE and H.P.SCHWEIZER, Werner KERN
J.Electrochem. Soc. 123 (1976), 270-277
8. Kemal TOKMANOGLU, Yüksek Lisans Tezi,
Yıldız Üniversitesi 1990
9. Süha AKÇİZ, Doktora Tezi
İstanbul Üniversitesi 1984

10. D.E.CARLSON, K.W.HANG, G.F. STOCKDALE,
J.Am.Ceram.Soc. , 57, (1974), 295
11. Z.M.JARZEBSKI, J.P.MORTON
J.Electrochem. Soc. , 123,(1976), 1990
12. S. Kulaszewicz, Thin Solid Films, 74 (1980), 211
13. R.Pommier, C.Gril and J.Marucchi
Thin Solid Films, 77 (1981), 91
14. Merih SERİN, Yüksek Lisans Tezi
Yıldız Üniversitesi 1989
15. Ender AKTULGA , Doktora Tezi
Istanbul Üniversitesi 1983
16. W.N.HANSEN, Anal. Chem. , 37 (1965) 1142
17. N.J.HARRICK, J.Opt Soc. Am. , 55 (1965) 851
18. R.M. AZZAM and R.M. BASHARA,
" Ellipsometry and Polarized Light "
North Holland Publ. , 1977
19. M. DELFINO and R.R. RAZOUK,
J. Appl. Phys. , 51 (1981) 366
20. R.SWANEPOEL , Journal Of Physics E : sci . Instrument
16 , (1983) , 1214
21. Hülya BİREY , İ.U.Fen.Fak.Mec.Seri C ,
44 , (1979) , 185-192

22. L.Holland CHAPMAN and HALL

The Properties Of Glass Surfaces , (1964), 256

23. L.B.VALDES , Prodeeing I-R-E (1954) , 420



ÖZGEÇMİŞ

1967 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da tamamladı.

1989 yılında Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü bitirdi.

1991 yılından beri Y.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.