

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SOL-JEL YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLEN KALAY OKSİT FİMLERİN
ELEKTRİKSEL VE OPTİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Aysun ARSLAN

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA

2010

Her hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

Aysun ARSLAN tarafından hazırlanan “Sol-Jel Yöntemiyle Büyütülen Kalay Oksit Filmlerin Elektriksel Ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 22/06/2010. tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : *Prof. Dr. Necmi SERİN*

Jüri Üyeleri:

Başkan: *Prof. Dr. Bora ALKAN*

(Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi)

Üye : *Doç. Dr. Şemsettin ALTINDAL*

(Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi)

Üye : *Prof. Dr. Necmi SERİN*

(Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi)

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof.Dr.Orhan ATAKOL

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SOL-JEL YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLEN KALAY OKSİT FİMLERİN ELEKTRİKSEL VE OPTİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Aysun ARSLAN

Ankara Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Necmi SERİN

Bu çalışmanın amacı Sol-Jel yöntemi ile hazırlanan Saf ve Sb katkılı SnO₂ ince filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerinin incelenmesidir. Bu amaçla, saf ve farklı oranlarda antimon katkılı SnO₂ ince filmler farklı kalınlıklarda hazırlanmıştır. Filmlerin, kalınlığına ve katkı miktarına bağlı olarak yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerindeki değişim incelenmiştir. Filmlerin yapısal özellikleri XRD kullanılarak incelenmiştir. Saf ve Sb katkılı SnO₂ ince filmlerin tetragonal kristal yapıda olduğu görülmüştür. Kalınlığın ve katkı miktarının optiksel özellikler üzerine etkisi filmlerin UV-Vis-NIR geçirme spektrumları çekilerek incelenmiştir. Saf SnO₂ filmler için optiksel bant aralığı 3,80 eV olarak bulunmuştur. Katkı miktarının artmasıyla bant aralığının azaldığı görülmüştür. Filmlerin elektriksel iletkenlikleri sıcaklığın fonksiyonu olarak iki nokta yöntemiyle ölçülmüştür. Arrhenius çizimi yapılarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisinin katkı miktarı artarken azaldığı görülmüştür.

Haziran 2010, 45 sayfa.

ANAHTAR KELİMELER: Sol-Jel, optiksel özellik, elektriksel iletkenlik, yapısal özellik, SnO₂ ince filmler, Sb:SnO₂ ince filmler, UV-Vis-NIR, XRD

ABSTRACT

Masters Thesis

THE INVESTIGATION OF ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF TIN OXIDE FILMS GROWTH BY SOL-JEL METHOD

Aysun ARSLAN

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Science

Department of Engineering Physics

Supervisor: Prof. Dr. Necmi SERİN

The aim of this study is to examine the structural, optical and electrical characteristics of Sb:SnO₂ thin films prepared by Sol-Jel method. Therefore, Sb doped SnO₂ and undoped SnO₂ thin films were prepared with different thickness. Structural, optical and electrical properties of the films were observed by means of doping amount and thickness of the films. The structural properties of the films were examined by XRD spectrums of the films. Sb doped SnO₂ and undoped SnO₂ thin films were observed in the form of tetragonal structure. The effect of doping amount and thickness of the films on the optical properties were examined by UV-Vis-NIR. It was found that optical band gap for undoped SnO₂ thin films is 3,8 eV. It was observed that by increasing the doping amount optical band gap decreases. Electrical conductivity of the films was measured by two points method as a function of temperature. Activation energy was calculated by Arrhenius method. It was observed activation energy decrease that with by increasing the doping amount.

June 2010, 45 pages.

Key Words : Sol-Jel, optical characteristics, electrical conductivity, structural characteristics, SnO₂ thin films, Sb:SnO₂ thin films, UV-Vis-NIR, XRD.

TEŐEKKÖR

Tez alıőmam boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren hocalarım Sayın Prof. Dr. Tölay SERİN ve Sayın Prof. Dr. Necmi SERİN'e sonsuz teőekkör ederim.

Deneysel çalıőmalarımnda yardımlarını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Abdullah YILDIZ' a, Sayın Araő. Gör. Sibel GÖRAKAR' a, sayın Yrd. Doç. Dr. Can Doğan VURDU' ya teőekkörü borç bilirim.

Ayrıca tez yazım aőamasındaki desteğinden ötürü değerli eőim Ümit ALSAÇ' a teőekkör ederim.

Bu tez alıőması, AU - BAP 2007 - 07 - 45 - 054 numaralı proje kapsamında Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) tarafından desteklenmiőtir.

Aysun ARSLAN

Ankara, Haziran 2010

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|------|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT | ii |
| TEŞEKKÜR | iii |
| SİMGELER DİZİNİ | vi |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | viii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | x |
| 1.GİRİŞ | 1 |
| 2.KURAMSAL TEMELLER..... | 3 |
| 2.1 Kristal Yapılar..... | 3 |
| 2.1.1 Kristallerde Kırınım | 4 |
| 2.1.2 Bragg Yasası | 4 |
| 2.2 Yarıiletkenler ve Genel Özellikleri..... | 7 |
| 2.3 İnce Filmlerde Elektriksel İletkenlik..... | 9 |
| 2.4 Safsızlık Bandı İletkenliği ve Mekanizmaları..... | 11 |
| 2.4.1 Giriş | 11 |
| 2.4.2 Özgün ve Katkılı İletkenlik | 12 |
| 2.4.3 Safsızlık Bandı İletkenliği | 12 |
| 2.4.4 Sıçrama İletkenlik | 12 |
| 2.5 İnce Filmlerin Optisel özellikleri. | 15 |
| 2.5.1 UV-Vis-NIR Spektrumları | 15 |
| 2.6 İnce Filmlerde Kalınlık Hesabı | 17 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM..... | 19 |
| 3.1 Sol-Jel Yöntemi | 19 |
| 3.2 Sol-Jel Daldırma Yöntemi | 20 |
| 3.3 Alt Tabakaların temizlenip Çözeltilinin Hazırlanması..... | 22 |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI..... | 24 |
| 4.1 İnce Filmlerin Yapısal Özelliklerin XRD ile İncelenmesi | 24 |
| 4.2 İnce Filmlerin Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi | 28 |
| 4.3 İnce Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi | 32 |
| 5. SONUÇ..... | 39 |

| | |
|------------------------|-----------|
| KAYNAKLAR | 43 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 45 |

SİMGELER DİZİNİ

| | |
|----------------------------------|--------------------------------------|
| A | Filmin kesit alanı |
| ATO | Antimon katkılı kalay dioksit |
| cm | Santimetre |
| C ₂ H ₅ OH | Etanol |
| eV | Elektron volt |
| E | Elektriksel alan |
| E _a | Aktivasyon enerjisi |
| E _a | Alıcı (acceptor) enerji seviyesi |
| E _c | İletim bandı |
| E _d | Verici (donor) enerji seviyesi |
| E _g | Yasak enerji bant aralığı |
| E _v | Değerlik bandı |
| g | Gram |
| hν | Foton enerjisi |
| HCl | Hidroklorik asit |
| I | Akım |
| <i>I</i> | Geçen ışığın şiddeti |
| I ₀ | Gelen ışığın şiddeti |
| k | Boltzmann sabiti |
| K | Kelvin |
| l | Filmin uzunluğu |
| MIT | Metal-yalıtkan geçişi |
| ml | Mililitre |
| n | Taşıyıcı yoğunluğu |
| n _s | Camın kırılma indisi |
| n _f | Filmin kırılma indisi |
| nm | Nanometre |
| NNH | En yakın komşuya sıçrama iletkenliği |
| R | Filmin direnci |
| SbCl ₃ | Amonyum tri klorür |

| | |
|------------------|--|
| SnO ₂ | Kalay dioksit |
| t | Filmin kalınlığı |
| T | Sıcaklık |
| T | Geçirgenlik |
| T _m | UV-Vis-NIR spektrumunda elde ettiğimiz maksimum piklere karşılık gelen geçirgenlik |
| UV-Vis-NIR | Ultraviole-Visible (Morötesi ve görünür bölge) |
| V | Gerilim |
| VRH | Değişebilir mesafeli sıçrama iletkenliği |
| w | Filmin genişliği |
| α | Soğurma katsayısı |
| ⁰ C | Celcius |
| Å | Angström |
| λ | Dalga boyu |
| σ | İletkenlik |
| ρ | Özdirenç |
| Ω -cm | ohm-cm |
| % | Yüzde |
| XRD | X- ışınları toz kırınımı |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Şekil 2.1 Bragg yasasının şematik gösterimi | 5 |
| Şekil 2.2 Tetragonal yapının şematik gösterimi..... | 6 |
| Şekil 2.3 a. Saf , b. n-tipi , c. p-tipi yarıiletkenlerin enerji bant yapısı | 8 |
| Şekil 2.4 Üzerinden I akımı geçen filmin şematik gösterimi..... | 9 |
| Şekil 2.5 Sıcaklığa bağlı akım- gerilim değerlerini ölçmek için kurulan düzeneğin şematik görünüşü | 11 |
| Şekil 2.6 Yarı iletkenlerde ışık soğurmasını ölçmek için şematik diyagram..... | 15 |
| Şekil 2.7 UV-Vis-NIR Spektrumu ile elde edilen geçirgenlik-dalga boyu grafiği | 16 |
| Şekil 2.8 Maksimum noktalarının gösterildiği UV-Vis-NIR spektrumu | 17 |
| Şekil 3.1 Sol-jel tekniği ile kaplanan ince film hazırlanması..... | 19 |
| Şekil 3.2 Film hazırlama aşamalarının şematik gösterimi | 22 |
| Şekil 4.1 15 katlı ince filmlerin farklı orandaki katkılama miktarlarında x- ışını kırınım spektrumları..... | 25 |
| Şekil 4.2 Farklı daldırma sayılarında hazırlanan ince filmlerin UV-Vis-NIR spektrumları | 29 |
| Şekil 4.3 10 Katlı numune için farklı katkılama miktarlarına göre UV-Vis-NIR spektrumları | 30 |
| Şekil 4.4 %2 oranında katkılandırılmış ince filmler için farklı daldırma sayılarına göre $(\alpha hv)^2 - hv$ grafiği | 31 |
| Şekil 4.5 15 katlı numune için farklı katkılandırma miktarlarına göre $(\alpha hv)^2 - hv$ grafiği | 33 |
| Şekil 4.6 10 katlı numune için farklı katkılama miktarlarında $\ln(\sigma) - 1000/T$ grafiği .. | 33 |
| Şekil 4.7 5 katlı numune için farklı katkılama miktarlarında $\ln(\sigma) - 1000/T$ grafiği | 33 |

| | |
|--|----|
| Şekil 4.8 15 katlı numune için farklı katkılama miktarlarında $\ln(\sigma) - 1000/T$ grafiği..... | 34 |
| Şekil 4.9 Saf SnO ₂ için $\ln\sigma-T^{-0,25}$ grafiği | 35 |
| Şekil 4.10 %2 oranında katkılandırılmış filmlerin farklı daldırma sayılarına göre $\sigma - T^{1/2}$ grafiği | 37 |
| Şekil 4.11 %4 oranında katkılandırılmış filmlerin farklı daldırma sayılarına göre $\sigma - T^{1/2}$ grafiği | 37 |
| Şekil 4.12 %6 oranında katkılandırılmış filmlerin farklı daldırma sayılarına göre $\sigma - T^{1/2}$ grafiği | 38 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Çizelge 2.1 Üç boyutlu uzayda kristal sistemleri..... | 3 |
| Çizelge 3.1 Sol-Jel Yönteminin avantajları ve dezavantajları | 20 |
| Çizelge 3.2 Daldırma yönteminin avantajları | 21 |
| Çizelge 4.1 15 katlı ince filmler için farklı katkılandırma miktarlarında XRD sonuçlarından elde edilen 2θ değerleri, düzlemler arası mesafeler, yarı şiddet genişlikleri ve kristalit boyutları..... | 26 |
| Çizelge 4.2 15 katlı filmlerde SnO ₂ için örgü parametreleri a , c' nin değerleri | 27 |
| Çizelge 4.3 15 katlı filmlerde %2 Sb katkılı SnO ₂ için örgü parametreleri a , c' nin değerleri | 27 |
| Çizelge 4.4 15 katlı filmlerde %4 Sb katkılı SnO ₂ için örgü parametreleri a , c' nin değerleri | 27 |
| Çizelge 4.5 15 katlı filmlerde %6 Sb katkılı SnO ₂ için örgü parametreleri a , c' nin değerleri | 27 |
| Çizelge 4.6 Farklı daldırma sayılarına göre enerji bant aralıkları..... | 31 |
| Çizelge 4.7 15 Katlı numune için farklı katkılama miktarlarına göre enerji bant aralıkları | 32 |
| Çizelge 4.8 Farklı katkılama oranları ve daldırma sayılarına göre aktivasyon enerjilerinin (E_a) değişimi..... | 34 |
| Çizelge 4.9 Katkısız numuneler için σ_0 , T_0 , σ_0' sabitleri | 36 |
| Çizelge 4.10 Katkısız numuneler için $N(E_f)$, R, W sabitleri..... | 36 |
| Çizelge 4.11 SnO ₂ bileşiğinin farklı katkılama oranları ve farklı daldırma sayılarına göre $\sigma = \sigma_0 + mT^{1/2}$ denklemindeki m değerleri | 38 |
| Çizelge 4.12 SnO ₂ bileşiğinin farklı katkılama oranları ve farklı daldırma sayılarına göre $\sigma = \sigma_0 + mT^{1/2}$ denklemindeki σ_0 değerleri..... | 38 |

1.GİRİŞ

Kalınlığı 1µm' den küçük olan filmlere ince film denir. İnce filmler çeşitli özellikleri dikkate alınarak farklı teknolojik uygulamalarda kullanılırlar. Birkaç örnek verilecek olursa, elektriksel özellikleri sayesinde yarıiletken cihazlarda, yalıtım ve iletim kaplamalarında, optiksel özelliklerinden dolayı yansıtıcı ve yansıtıcı olmayan kaplamalarda, girişim filtrelerinde, manyetik özelliklerinden dolayı hafıza disklerinde ve bunlar gibi daha birçok uygulamada ince film kullanılmaktadır. (Horzum 2005). Elektrik alan şiddeti birim kalınlık başına potansiyel farkı olarak tanımlanır. Bu yüzden ince filmlerdeki elektrik alan şiddeti, düşük potansiyel farklarında bile yüksek değerlere ulaşabilmektedir. Ayrıca ince film boyutlarının diğer malzemelere oranla çok daha küçük olmasından dolayı elektronik devre tasarımında büyük kolaylık sağlar (Serin vd. 2005).

Kalay oksit ince filmler (SnO_2), elektriksel iletkenliklerinin büyük ve optiksel geçirgenliklerinin yüksek olmasından dolayı araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Ayrıca SnO_2 ince filmler mekanik dayanıklılıkları ve çevresel açıdan zararsız oluşları sebebiyle de geniş bir araştırma alanına sahiptir (Terrier vd. 1997). Son yıllarda opto-elektronik elemanlara artan ihtiyaç saydam ve elektriksel iletkenliği büyük ince filmlerin önemini arttırmış ve üzerinde çok tartışılan bir konu haline getirmiştir (Shokr vd. 1999). Fotovoltaik hücreler, sıvı kristal ekranlar, fotodedektörler gibi geniş uygulama alanlarında saydam iletken ince filmlere olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Saf veya katkılı yarı iletken oksit filmler genelde bu aygıtların yapımında kullanılır(Terrier vd. 1997).

Saf SnO_2 ince filmlerin bant aralıkları 3,8 eV civarında bulunmuştur (Serin vd. 2010). SnO_2 'yi Sb ile katkılandırmanın ise yasak enerji bant aralığını azalttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca SnO_2 ince filmlerin elektriksel iletkenliği Sb katkılandırılmasıyla artmaktadır. Yapılan bilimsel çalışmalar SnO_2 Sb^{+5} ile katkılandırılmasının direnci küçülttüğü yani iletkenliği önemli ölçüde arttırdığını göstermiştir (Giraldi vd. 2004). Yine son yıllarda

yapılan çalışmalar SnO₂ ince filmlere ait aktivasyon enerjisi değerlerinin katkılamayla 0,3 eV değerine göre küçüldüğünü göstermiştir (Shkor vd. 1999).

SnO₂ filmlerin büyütülmesi için birçok yöntem vardır. Bunlardan bazıları buharlaştırma, sputtering, püskürtme, kimyasal buhar biriktirme veya sol-jel (batırıp kaplama) teknikleridir. Bu çalışmada kolay ve ekonomik olup elde edilen film kalitesi diğer yöntemler düzeyinde olan sol-jel yöntemini kullandık. Sol-jel yönteminde film döndürme (spinning) ve daldırma (dipping) olmak üzere iki şekilde büyütülebilmektedir. Bu alışma da daldırma yöntemi kullanılmıştır.

Sol-jel yöntemi kimyasal reaksiyonlara dayanan, seramik ve cam malzemeler yapmak için oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Genel olarak sol-jel sürecinde sistem sıvı fazdan (sol) katı faza (jel) geçiş yapar. Bu süreçte ana malzeme bir seri hidroliz ve polimerizasyon tepkimeleri ile sol'e dönüşür. Devam eden süreç sonunda da ince bir film tabakası yani jel oluşur.

Bu çalışmada sol-jel yöntemiyle hazırlanan ince filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2.KURAMSAL TEMELLER

2.1 Kristal Yapılar

Kristal, atomların veya atom gruplarının üç boyutlu uzayda periyodik olarak tekrarlanmasından meydana gelir. Atom gruplarının oluşturduğu birim hücreler birbiriyle özdeş ve paraleldir.

Üç boyutlu uzayda yedi kristal sistemi vardır. Bunlar triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, trigonal ve hegzagonaldır. Bu kristal sistemlerin örgü yapıları ve örgü parametreleri çizelge 2.1’ de verilmiştir. Dört temel Bravais hücresi olmak üzere üç boyutlu uzayda toplam 14 tane Bravais hücresi vardır:

Dört temel Bravais hücreleri aşağıda verilmiştir;

- 1.) Basit hücre (P tipi): Yalnızca köşelerde atom bulunur.
- 2.) Hacim merkezli hücre (I tipi): Köşelerde ve tam merkezde atom bulunur.
- 3.) Yüzey Merkezli hücre (F tipi): Köşeler ve tüm yüzey merkezlerde atom bulunur.
- 4.) Yan Merkezli hücre (C tipi): Köşeler, taban ve tavan merkezlerinde atom bulunur.

Çizelge 2.1 Üç boyutlu uzayda kristal sistemleri

| Kristal Sistemi | Örgü Sayısı | Örgü Parametreleri |
|-----------------|-------------|--|
| Triklinik | 1(P) | $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ |
| Monoklinik | 2(P,C) | $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ |
| Ortorombik | 4(P,C,F,I) | $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Tetragonal | 2(P,I) | $a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Kübik | 3(P,I,F) | $a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Trigonal | 1(P) | $a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$ |
| Hekzagonal | 1(P) | $a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ |

2.1.1 Kristallerde Kırınım

Kristal yapısı foton, nötron ve elektronların kırınımı yolu ile incelenebilir. Kırınım kristal yapısına ve gelen parçacığın dalga boyuna bağlıdır. Dalga boyu 5000 Å' a kadar olan dalgaların kristal atomlarından saçılması sonucu optik kırınım meydana gelir. Kırınım olayının basit bir açıklaması W.L. Bragg tarafından yapılmıştır ve Bragg yasası olarak bilinir (Kittel 1996).

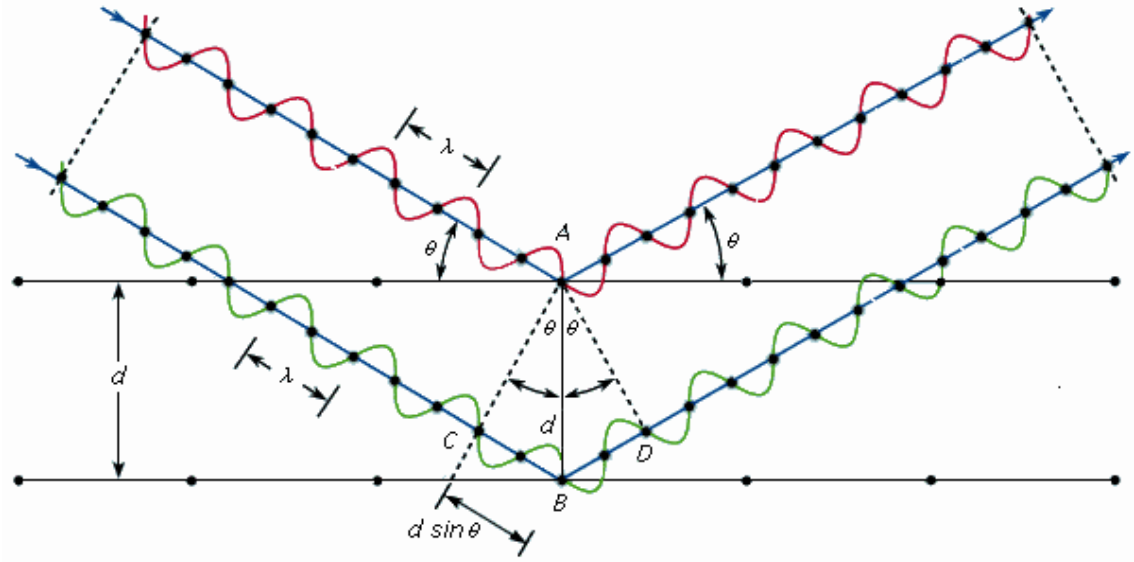
2.1.2 Bragg Yasası

Kristal yapı gösteren malzemelerde atomlar arası uzaklık $1\text{Å} = 10^{-8}\text{cm}$ ile 3,5 - 4,0Å arasında değişir. Yani atomların birbirleri ile yaptığı bağlar angström (Å) mertebesinde ve atomlar arası bağ enerjileri bu uzaklık ile orantılıdır. Kristal üzerine bağ enerjisinden çok daha büyük enerjili parçacık veya ışınlar gönderirsek bağlar kopabilir ve dolayısıyla kristal yapı bozulur. Aralarındaki uzaklık mikron mertebesinde olan bir kırınım ağı gelen ışınımı saçar. Yani girişim-kırınım olayı gözlenir. Bunun nedeni kırınım ağı ile ışığın dalga boyunun aynı mertebede olmasıdır. İyi bir fizik deneyi yapabilmek için etkileşen maddelerin enerjileri birbirine yakın olmalıdır. Kristal içindeki atomlar arası Å mertebesinde olduğu için gelen ışığın dalgaboyu da Å mertebesinde olmalıdır. X-ışınları $10^{-1} - 10^2$ Å dalgaboylu elektromanyetik radyasyon olarak tanımlandığı için kristal yapı inceleme işleminde çok uygundur. Tıpkı bir kırınım ağının görünür ışıkla etkileşmesi gibi x-ışınları da kristalle etkileşir. Yani kristalle yansıtılır. Bu yansıtıma kırınım denir. X-ışınımı kırınımı, kristal yüzeye gelen ve yansıyan ışınların aldıkları yol farkı dalga boyunun tam katına eşit olduğu zaman gerçekleşmektedir. Eğer alınan yol farkı dalga boyunun tam katları değil ise ışınlar birbirlerini söndürerek kaybolacaktır. Kırınım demetlerinin şiddeti birim hücre içindeki atomların yerleri hakkında bilgi verir. Kırınım doğrultuları ise yalnız birim hücrenin şekli ve büyüklüğü ile belirlenir.

İlk başta x-ışınlarının kristalden kırınımı ile görünür ışığın aynadan yansımaları çok benzer görünür. Çünkü her iki olayda da geçiş açısı yansıma açısına eşittir. Fakat kırınım ve yansıma birbirinden oldukça farklı olaylardır. Görünür ışığın yansımaları

herhangi bir geliş açısında olur ve yansıma hemen hemen yüzde yüz verimli olur. Bir kristalin kırınım demeti, gelen demetin yolu üzerinde bulunan kristal atomlarının saçtığı ışınlar tarafından meydana gelmektedir. Kırınıma uğramış x-ışını demetinin şiddeti, gelen demetin şiddetine göre çok zayıftır.

Bir kristal kırınım olayının basit bir açıklaması W. L. Bragg tarafından yapıldı. Bragg teorisi basit olmasına rağmen deneysel sonuçları doğru olarak öngörebilmektedir. Gelen bir dalganın kristaldeki atomların oluşturduğu düzlem tabakalardan yansımasının bir düzlem aynadaki gibi olduğu varsayılır. Her tabaka, gümüş kaplı bir ayna gibi, gelen ışının bir kısmını yansıtacaktır(Kittel 1996).



Şekil 2.1 Bragg yasasının şematik gösterimi

Paralel örgü düzlemlerinin d aralıklarla sıralandığı varsayılır. Gelen ışın kağıt düzlemi içindedir. Komşu iki düzlem arasındaki yol farkı $2d \sin \theta$ olur ve θ düzlemle olan açıdır. Yapıcı girişim olayı için, ardışık düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki bu yol farklarının dalga boyunun tam katları olması gerekir. X-ışını difraktometresi kullanılarak kırınım açıları elde edilir ve düzlemler arası mesafeler hesaplanır. Malzemenin kristal yapısına uygun olarak bu mesafelere karşılık gelen (hkl) miller indisleri bulunur.

Kristallerde düz örgü ve ters örgü vektörleri arasında

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V} \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V} \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V} \quad (2.1)$$

şeklinde bir bağıntı vardır.

Burada a, b, c düz örgü vektörleri, V düz örgü hacmidir.

$$V = abc(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha \cos\beta \cos\gamma)^{1/2} \quad (2.2)$$

α, β, γ düz örgü vektörleri arasındaki açılarıdır.

$$\cos\alpha^* = \frac{\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha}{\sin\beta\sin\gamma} \quad \cos\beta^* = \frac{\cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta}{\sin\alpha\sin\beta} \quad \cos\gamma^* = \frac{\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma}{\sin\alpha\sin\beta} \quad (2.3)$$

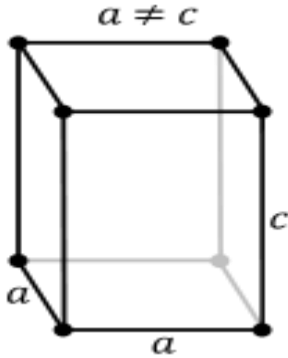
$\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ ters örgü vektörleri arasındaki açılarıdır.

Düzlemler arası mesafe;

$$d_{hkl} = (h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma^* + 2hla^*c^*\cos\beta^* + 2klb^*c^*\cos\alpha^*)^{-1/2} \quad (2.4)$$

h, k, l miller indisleridir.

SnO_2 tetragonal yapıda kristallenir (şekil 2.2).



Şekil 2.2 Tetragonal yapının şematik gösterimi.

Tetragonal yapının örgü parametreleri $a = b \neq c$ dir. Örgü vektörleri arasındaki açılar ise $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$ dir.

Tetragonal yapı için denklem (2.4) denklem (2.5) haline dönüşür.

$$1/(d_{hkl})^2 = (h^2 + l^2 + k^2)/(a^2 + l^2)/c^2 \quad (2.5)$$

Metaller birkaç örnek dışında kristaldir ve tek kristaller dışındakiler, grain sınırı olarak bilinen iç sınırlar içerirler. Malzemenin oluşumu ya da tavlama sırasında yeni bir grain oluştuğunda, atom içinde oluşan her bir grain malzemenin kristal yapısına bağlı olarak dizilir. Büyüme ile her bir grain diğerine çarpıp ve ara yüzey formunda atomik yönelimler farklıdır.

Grain boyutu; atomik kuvvet mikroskobundan elde edilen görüntülerden yapılan hesaplamalarla ya da XRD analizlerinden elde edilen verilerin Scherrer formülünde kullanılmasıyla hesaplanabilir. Grain boyutunun büyümesi malzemede kristalleşmenin arttığı anlamına gelir.

Kristalin herhangi bir hkl doğrultusundaki grain boyutu Scherrer formülü kullanarak aşağıdaki eşitlikten elde edilir.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.6)$$

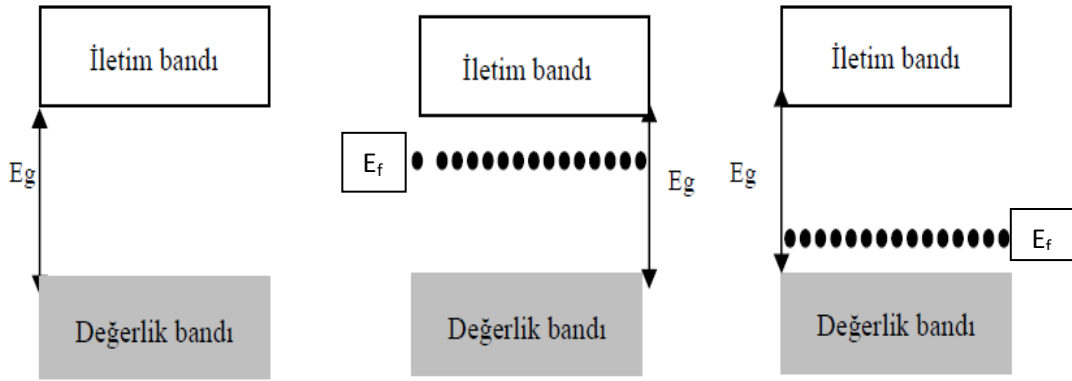
Burada λ , θ ve β sırasıyla kullanılan x-ışınının dalga boyu, kırınım açısı ve kırınım açısına karşı gelen pik şiddetinin yarı-maksimum genişliğidir.

2.2 Yarıiletkenler ve Genel Özellikleri

Elektrik iletimlerine göre malzemeler yalıtkanlar, metaller ve yarıiletkenler olmak üzere üçe ayrılırlar. Yarıiletkenlerin öz dirençleri sıcaklık, optiksel uyarılma ve içerisine

yerleştirilen katkı maddesi ile büyük ölçüde değiştirilebilir. Elektriksel özelliklerindeki bu çeşitlilik ve değişim elektronik aygıt tasarlanmasında yarıiletkenleri önemli kılmıştır. Saflık derecesi yüksek bir yarıiletkende mutlak sıfır sıcaklığında iletkenlik bandı tamamen boş olup, değerlik bandından E_g kadar bir enerji ile ayrılmıştır. Yarıiletkenlerde dolu iletim bandı ile boş iletim bandı arasındaki enerji aralığı $4eV$ ' tan küçüktür.

Yarıiletkenlerde değerlik bandındaki elektronlar ısı, ışık, gerilim gibi uyarılmalarla iletkenlik bandına geçerler. Elektronun geçişi ile değerlik bandında elektron boşluğu meydana gelir. Bir dış elektrik ya da manyetik alan uygulandığında budeşikler pozitif yük gibi davranırlar. Bir yarıiletkende elektrik akımı, iletkenlik bandındaki elektronların hareketi ve değerlik bandındakideşiklerin hareketlerinin toplamı olarak kabul edilir.



Şekil 2.3 (a).Saf , (b).n-tipi , (c). p-tipi yarıiletken için oluşan safsızlık enerji düzeyleri

Yarıiletkenler saf yarıiletkenler ve saf olmayan yarıiletkenler olmak üzere iki grupta incelenir. Saf yarıiletkenlerde mutlak sıfırda yük taşıyıcıları yoktur ve yalıtkandırlar. İletim bandı boş, değerlik bandı tamamıyla doludur. Sıcaklık artışı ile değerlik bandındaki elektronların iletim bandına geçişi ile yük taşıyıcıları oluşur. İletim bandındaki elektronlar ile değerlik bandındakideşik yoğunlukları birbirine eşittir. Saf olmayan yarıiletkenler n veya p-tipi olmak üzere ikiye ayrılırlar. Elektron yoğunluğunundeşik yoğunluğundan fazla olduğu yarıiletkenlere n-tipi,deşik

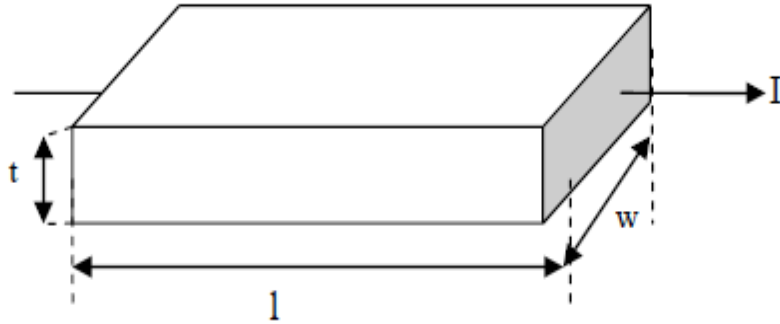
yoğunluğunun elektron yoğunluğundan fazla olduğu yarıiletkenlere p-tipi yarıiletken denir şekil (2.3).

2.3 İnce Filmlerde Elektriksel İletkenlik

İnce filmler elektriksel özellikleri incelenerek, taşıdığı özelliklere uygun olarak mikroskobik boyutlu ince tabanlı entegre devre çipleri, güneş pilleri gibi çeşitli teknolojik uygulama alanlarında kullanılmaktadır (Horzum 2005).

Şekil (2.4) de gösterildiği gibi belirli bir geometriye sahip filmin direnç ifadesi denklem (2.7)' de verilmiştir. Burada özdirenç yalnız bırakıldığında aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$R = \frac{\rho l}{A} \quad (2.7)$$



Şekil 2.4 Üzerinden I akımı geçen filmin şematik görünüşü

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (2.8)$$

Burada $(A=w.t)$ ' dir. Elektriksel iletkenlik özdirençin tersi olduğu için ;

$$\sigma = \frac{l}{Rwt} \quad (2.9)$$

İletkenliğin sıcaklığa bağlı denklemi;

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad (2.10)$$

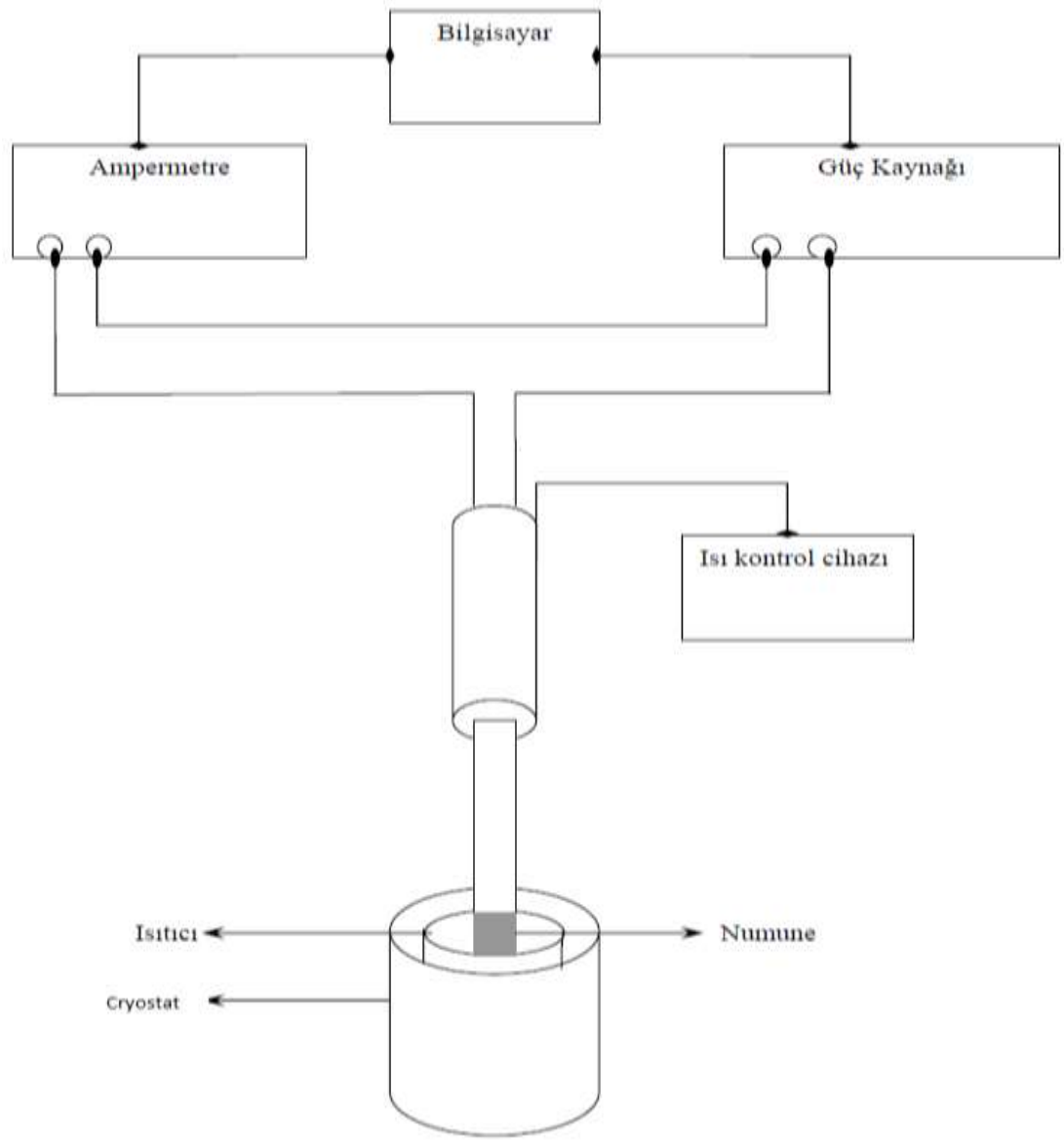
Burada σ_0 : orantı sabiti, E_a : aktivasyon enerjisi, T: mutlak sıcaklık, k: Boltzmann sabiti'dir. Denkleminde her iki tarafın logaritması alınır;

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \left(\frac{E_a}{kT} \right) \quad (2.11)$$

İletkenlik sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülür, $\ln \sigma - 1/T$ grafiği çizilirse denklem (2.11)'e göre grafiğin eğimi E_a / k ifadesine eşit olacaktır. Buradan kolayca aktivasyon enerjisini bulabiliriz.

Sıcaklığa bağlı iletkenlik değerleri iki nokta yöntemiyle numunelerden geçen akım sabit gerilim altında sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülür. Bu ölçüm için şekil 2.6'da şematik olarak gösterilen düzenek kullanılmıştır. Bu düzenekte Keithley 228A güç kaynağı, Keithley 485 piko ampermetresi ve Lake Shore 330 sıcaklık kontrol sistemi kullanılmıştır. Ölçülen akım–gerilim belirtkenlerinden farklı sıcaklıklardaki direnç değerleri bulunmuştur.

Daha sonra bu direnç değerlerinden yararlanarak denklem (2.9)'da verilen bağıntı yardımıyla iletkenlikler hesaplanmıştır.



Şekil 2.5 Sıcaklığa bağlı akım - gerilim değerlerini ölçmek için kurulan düzeneğin şematik görünüşü

2.4 Safsızlık Bandı İletkenliği ve Mekanizmaları

2.4.1 Giriş

Safsızlık bandı iletkenliği, iletkenlik bandındaki safsızlık elektronlarını ya da değerlik elektronlarını uyarmaksızın yarıiletkenler de meydana gelen bir iletkenlik sürecidir.

2.4.2 Özgün ve Katkılı İletkenlik

Bir yarıiletken, mutlak sıfır sıcaklığında tamamen boş bir iletkenlik bandı ve tamamen dolu bir değerlik bandı arasında yasak enerji aralığına sahip bir materyal olarak tanımlanabilir. Bir yarıiletken bu yüzden, mutlak sıfır sıcaklığında mükemmel bir yalıtkandır. Fakat sıfırdan büyük sıcaklıklarda elektronların çoğu termal olarak değerlik bandında deşikler bırakarak iletkenlik bandına uyarılacaklardır.

Hem uyarılmış elektronlar hem de deşikler hareketlidirler ve bir dış elektrik alan uygulandığında, taşıyıcı sayısı ile ters orantılı olan sonlu bir özdirenç değerini verirler. Buna *özgün iletkenlik* denir.

Özgün iletkenliğin meydana gelmediği, yeterince düşük sıcaklıklar için, iletkenlik, iletkenlik bandına uyarılan safsızlık elektronlarından kaynaklanır. Buna *katkılı iletkenlik* denir ve özdirenç yine sıcaklıkla ters orantılıdır.

2.4.3 Safsızlık Bandı İletkenliği

Yeterince düşük sıcaklıklarda katkı yarıiletkenlerde iletim etkileri iletkenlik bandındaki serbest taşıyıcılardan kaynaklanmaz. İletim, elektronların iletkenlik bandına girmeksizin safsızlık atomları arasında yasak enerji aralığında meydana gelir. Bu tip iletim *safsızlık bandı iletimi* olarak bilinir. Safsızlık bandında, safsızlık merkezleri arasında iki iletim mekanizması olabilir. Bunlar sıçrama iletimi ve metalik iletimdir (Mott 1990).

2.4.4 Sıçrama İletkenlik

Sıçrama kelimesi genelde, lokalize seviyeler arasındaki parçacıkların geçişleri için kullanılır. Sıçramanın oluşmasındaki en temel neden düzensizliktir (Pollak vd. 2002). Katkılı n-tipi bir yarıiletken için, yeterince düşük sıcaklıklarda, serbest elektronların çoğu vericiler tarafından tekrar yakalanırlar. Bunun bir sonucu olarak, serbest elektron bant iletkenliği daha az önemli hale gelir ve safsızlık bandında, vericiler arasında, direkt

olarak elektron sıçrama iletkenliğe ana katkıyı yapar. n-tipi bir yarıiletken için, böyle bir iletkenliğin sebebi, iletkenlik bandına girmeksizin dalga fonksiyonu üst üste binme olan kusurlar tarafından oluşturulan bir bantta, dolu (nötral) bir verici seviyesinden, diğer boş (ionize) bir verici seviyesine düşük sıcaklıklarda hareket eden elektrondan kaynaklanır (Mott 1990). p-tipi yarıiletkenlerdeki durum bu anlatılanlara benzerdir. Bu durum, kusurların yüksek konsantrasyonda olmasını gerektirir ve oluşan bant yalnızca kısmi olarak ionizedir. Böyle iletkenlik “sıçrama iletkenlik” olarak bilinir (Mott 1990). Katkılama sıçrama iletkenlikte önemli bir rol oynar, çünkü ionize olmuş ya da olmamış verici merkezlerine ihtiyaç duyulur.

Genel olarak sıçrama mekanizması, *en yakın komşu sıçrama mekanizması (NNH)* ve *değişebilir aralıklı sıçrama mekanizması (VRH)* olmak üzere ikiye ayrılır. Sıçrama iletkenlik, safsızlık seviyeleri arasındaki sıçrama olasılığı ile kontrol edilir. Yeterince yüksek sıcaklıklarda, sıçrama olasılığı, safsızlıkların rastgele uzaysal dağılımı ile baskın hale getirilir. Sonuç olarak, sıçrama iletkenlik öncelikle en yakın komşu sıçrama ile belirlenir. Buna *en yakın komşu sıçrama (NNH) mekanizması* denir. Bu mekanizmada iletkenlik;

$$\sigma = \sigma_3 \exp\left(\frac{-\varepsilon_3}{kT}\right) \quad (2.12)$$

$$\sigma_3 = \sigma_0 \exp\left(\frac{-\alpha}{N_D^{1/3} a_B}\right) \quad (2.13)$$

α bir sabit, N_D verici konsantrasyonudur. a_B Bohr yarıçapıdır. ε_3 , düşük sıcaklıklarda safsızlık bandı iletkenliği için aktivasyon enerjisidir.

Daha düşük sıcaklıklarda, en yakın komşu safsızlıklar arasındaki tipiksel özdirenç, Fermi seviyesinin içerisinde enerji seviyelerine sahip olan safsızlıklar arasındakinden daha büyük hale gelir. Bu yüzden, bu safsızlık arasında sıçrayan elektronlar iletkenliğe hükmeder. Fermi seviyesine yakın seviyeli safsızlıklar, uzaysal pozisyonlarda uyum gerektirmediklerinden, her bir sıçrama için sıçrama uzunluğu değişebilir. Bu yüzden buna *değişebilir aralıklı sıçrama (VRH) mekanizması* denir.

Sıcaklık çok küçük olduğunda, komşu safsızlıklar arasındaki tipiksel özdirenç daha uzaktaki safsızlıkların arasındakinden daha büyük olur. Bu uzak safsızlıkların enerji seviyeleri, Fermi seviyesine çok yaklaşır ve sıçrama mekanizması *NNH* mekanizmasından *VRH* mekanizmasına değişir.

Lokalize seviyeler arasındaki sıçrama, hem bu seviyeler arasındaki mesafeye hem de seviyeler arasındaki enerji farkına bağlıdır. Bu yüzden bir elektron için, enerjik olarak uygun olduğu zaman daha yakın komşu yerine daha uzak yere, sıçrama durumları olabilir. Elektronların sıçrama mesafesi değişebileceğinden, sıçrama iletkenliğinin bu formuna *VRH iletkenlik* denir . *VRH* iletkenliğinde, bir elektron bir lokalize seviyeden dalga fonksiyonlarının üst üste binme olduğu başka bir seviyeye atlar. Öz enerjiler arasındaki fark, fonon yayılması veya soğurulmasına karşılık gelir. *VRH* sürecinde iletkenliğin (σ) sıcaklığa bağımlılığı;

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^4 \right] \quad (2.14)$$

ile verilir. Denklem (2.14)' de σ_0 ön üstel parametredir. Ayrıca burada T_0 karakteristik sıcaklık katsayısı olup, Fermi seviyesinde durum yoğunluğuna $N(E_f)$ şöyle bağımlıdır ;

$$T_0 = \frac{16\alpha^3}{k_B N(E_f)} \quad (2.15)$$

Denklem (2.15)'de α sabit olup $0,124\text{\AA}^{-1}$ olup k_B ise Boltzmann sabitidir. Sıçrama mesafesi R ve sıçrama enerjisi W ise denklem (2.16) ve denklem (2.17) ile bulunur.

$$R = \left[\frac{9}{8\pi \alpha k_B T N(E_f)} \right]^{1/4} \quad (2.16)$$

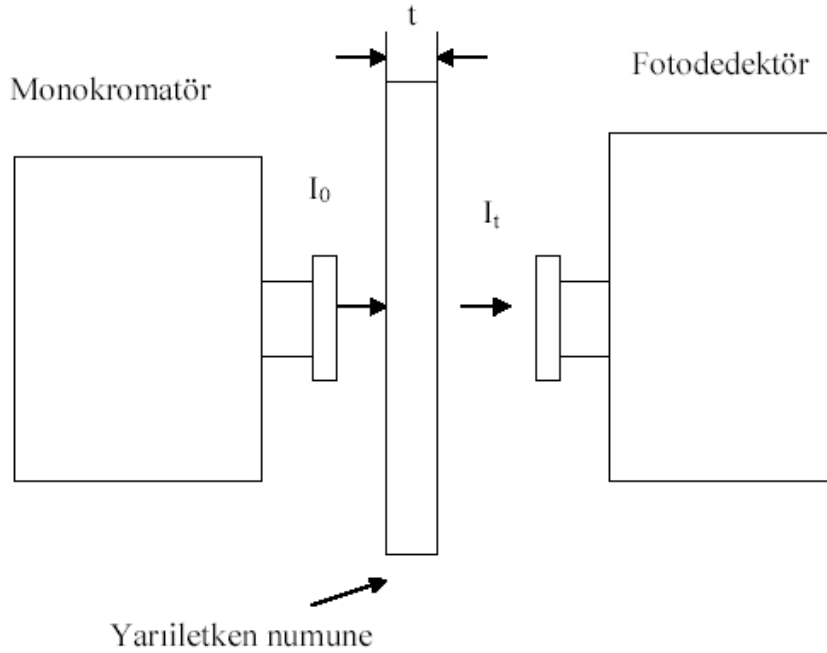
$$W = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_f)} \quad (2.17)$$

2.5 İnce Filmlerin Optiksel Özellikleri

Malzemelerin optiksel özelliklerini inceleyebilmek için UV-Vis-NIR spektrometresi kullanılmıştır.

2.5.1 UV-Vis-NIR Spektrumları

Bir yarı iletkende foton enerjisinin, malzemenin soğurma katsayısına etkisi ölçülerek enerji bant aralığında elde edilebilir. Eğer fotonun enerjisi, enerji bant aralığından daha büyük ise fotonlar soğurulur, enerji bant aralığından daha küçük değerlikli fotonlar ise soğurulmadan geçerler.



Şekil 2.6 Yarı iletkenlerde ışık soğurmasını ölçmek için şematik diyagram

Şekil 2.6' da t kalınlıklı numuneye I_0 ışık şiddetli ve λ dalga boylu bir ışık demeti gönderilir. Geçen ışının şiddeti gelen ışının şiddetine, fotonun dalga boyuna ve numunenin kalınlığına bağlıdır.

$$I_t = I_0 e^{-at} \quad (2.18)$$

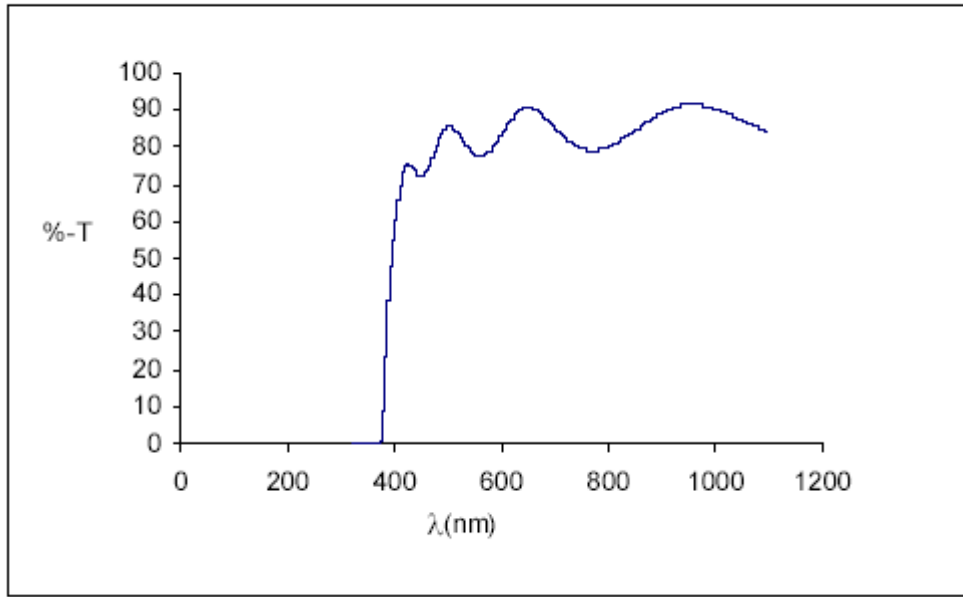
$$e^{at} = \frac{I_0}{I_t} \quad (2.19)$$

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right) \quad (2.20)$$

(2.20) böylece elde edilir.

α katsayısı soğurma katsayısı olarak bilinir ve birimi cm^{-1} dir. Bu katsayı fotonun dalga boyuna ve numuneye bağlı olarak değişir.

Şekil 2.6 da şematik olarak gösterilen UV-Vis-NIR spektrumu ile, şekil 2.7' de gösterildiği gibi her bir dalga boyuna karşılık geçirgenlik değerleri elde edilir.



Şekil 2.7 UV-Vis-NIR Spektrumu ile elde edilen geçirgenlik-dalga boyu grafiği α soğurma katsayısı;

$$\alpha = \left(\frac{1}{t}\right) \ln\left(\frac{100}{T}\right) \quad (2.21)$$

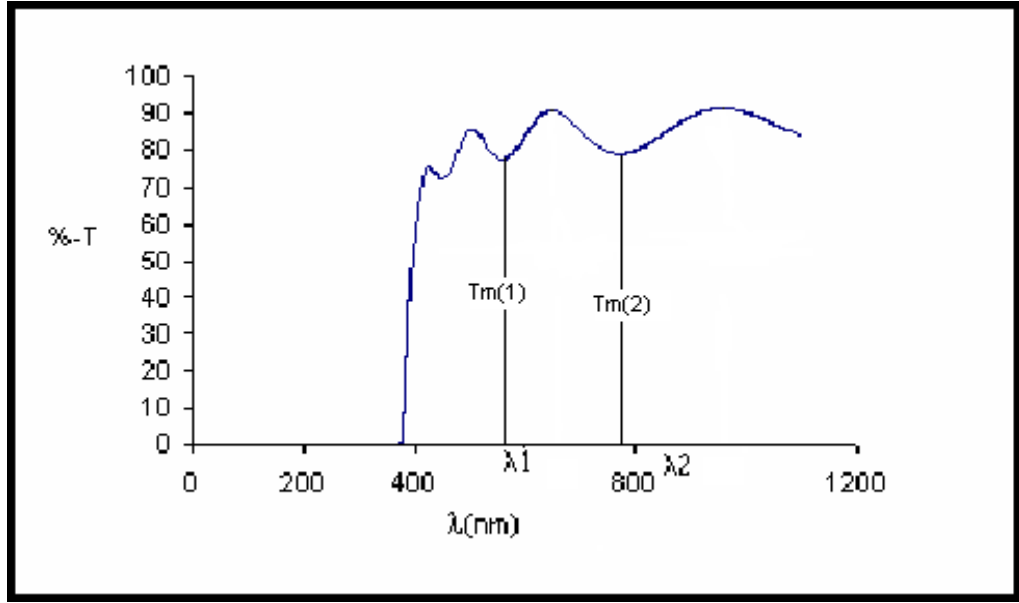
denklemleri ile hesaplanır.

t : Filmin kalınlığı

T : Geçirgenlik

2.6 İnce Filmlerde Kalınlık Hesabı

İnce filmlerin elektriksel, optiksel ve yapısal özelliklerini incelerken filmin kalınlığı önemli rol oynar. İnce filmlerin kalınlığı kalınlık ölçen cihazlarla bulunduğu gibi UV-Vis-NIR spektrumundan yararlanarak da hesaplanabilir. UV-Vis-NIR spektrumunda pik veren filmlerde, piklerin maksimum veya minimumlarından yararlanılır.



Şekil 2.8 Maksimum noktalarının gösterildiği T_m :UV-Vis-NIR maksimum - minimum spektrumu

T_m : UV-Vis-NIR spektrumunda elde ettiğimiz maksimum piklere karşılık gelen geçirgenlik

$$n_f = \left[\left(\frac{n_s(2-T_m) + 2n_s(1-T_m)^{1/2}}{T_m} \right) \right]^{1/2} \quad (2.22)$$

n_s : camın kırılma indisi

Denklem (2.22)'de $T_m(1)$ ve $T_m(2)$ değerleri yazılarak $n_f(1)$ ve $n_f(2)$ değerleri hesaplanır. Filmin kalınlığı:

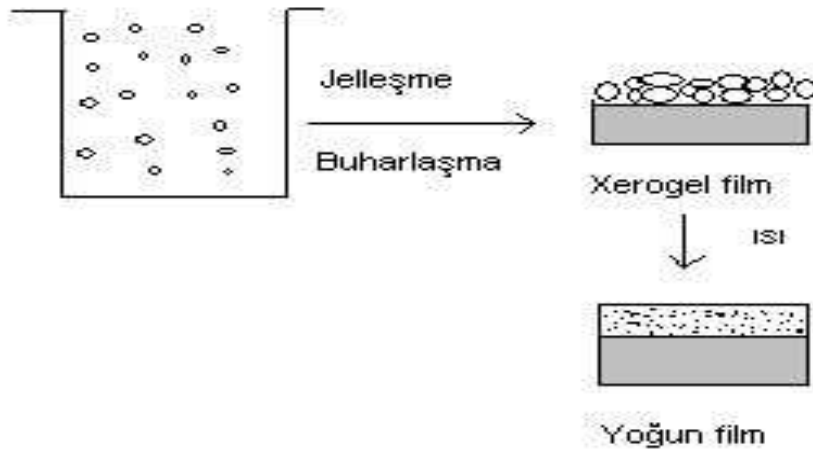
$$t = \frac{(\lambda_1 \lambda_2)}{(2(n_f(1)\lambda_2 - n_f(2)\lambda_1)} \quad (2.23)$$

(2.23) denkleminde $n_f(1)$ ve $n_f(2)$ değerleri yazılarak hesaplanabilir (Şener 2006).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel teknolojisi çözelti formundan yola çıkılarak farklı uygulama alanlarına yönelik seramik, cam ve kompozit malzemeler üretme tekniğine verilen genel isimdir. Genel olarak sol-jel sürecinde sistem sıvı fazdan (sol) katı faza (jel) geçiş yapar. Bu yöntemde ilk adım metal organik bileşiklerin alkol bazlı çözeltiler içerisinde çözünmesi ile öncü çözeltinin hidrolize edilmesidir. Daha sonra polimerleşme sonucunda oluşan çözelti dehidrolize edilir. Elde edilen çözelti ince filmlerin üretiminde kullanılan altlıklar üzerine döndürme, daldırma yada sprey tekniği ile kaplanır. Bu tekniklerin herhangi biri ile elde edilen amorf film genellikle 500-800°C' de tavlanarak kristalleşir ve yoğunlaştırılır. Böylece homojen filmler elde edilmiş olur (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Sol-jel tekniği ile kaplanan ince film üretimi (Menşur 2002).

Sol-jel yönteminin birçok avantajı vardır. Bu yöntemde kullanılan alet ve malzemeler çok basittir. Bu yöntemle kaplanarak elde edilmiş filmlerin kalınlığı yüzeyin her yerinde aynıdır ve saf bir kaplama elde edilir. Enerji tasarrufu sağlar, hazırlanan ortamla etkileşimde bulunmaz ve her türlü geometrik şekle sahip malzemeler üzerine bu yöntemle kaplama yapılabilir. Ancak bu avantajlarının yanında bazı dezavantajları da

bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; malzemenin maliyeti fazladır ve kaplama sırasında malzeme kaybı fazla olur. Ayrıca kullanılan kimyasallar sağlığa zararlı olabilir.

Çizelge 3.1 Sol-Jel Yönteminin avantaj ve dezavantajları (Turhan 2000).

| Avantajları | Dezavantajları |
|--|--|
| Kaplanan filmin mikro yapısının kolaylıkla kontrol edilmesine olanak sağlar. | Malzeme maliyeti fazladır. |
| Gerekli alet ve malzeme çok basittir. | Filmlerde karbon çökeltisi kalır. |
| Kaplanan malzemenin her yerinde aynı kalınlık elde edilebilir. | Kullanılan malzeme sağlığa zararlı olabilir. |
| Saf kaplama elde edilebilir | İşleme sırasında malzeme kaybı fazladır. |
| Düşük işleme ısısı gerektirir. | |
| Hava kirliliğine sebep olmaz. | |
| Enerji tasarrufu sağlar. | |
| Hazırlanan ortamla etkileşimde bulunmaz. | |
| Yeni malzemelerin bulunabilmesi için uygun bir yöntemdir. | |
| Gözenekli yapı oluşur. | |
| Her türlü geometriye sahip malzemeye uygulanabilir. | |

3.2 Sol-Jel Daldırma Yöntemi

Daldırma tekniği, hazırlanan sole taşıyıcının belirli bir hızla daldırılması ve aynı hızla çıkarılması esasına dayanır. Daldırma sırasında alt tabakanın sarsıntısız ve oldukça düzgün hareketi sağlanmalıdır. İnce ve düzgün kaplama akıcı bir yüzeye, alt tabakanın minimum titreşimine ve doğru hız kontrolüne bağlıdır. Kaplama kalınlığı esas olarak çekiş hızı, katının kalınlığı ve sıvının akışkanlığına bağlı olarak tanımlanır.

Alkol gibi çözücülerle yapılan kaplamalarda, süzülme safhasına gerek yoktur. Hareket halindeki taşıyıcı, sole daldırıldığı an akışkanlar mekaniği gereği kaplama alanı

üzerinde sol ihtiva eden bir sınır tabaka oluşur. Kaplama ve süzülme aşamasında sözü edilen sınır tabaka, iç tabaka ve dış tabaka olmak üzere ikiye ayrılır. İç tabaka taşıyıcı ile birlikte hareket ederken dış tabaka ters yöne doğru hareket ederek sole geri döner. Filmin kalınlığı aşağı ve yukarı hareket eden tabakaları ayıran ana akıntının şiddetine bağlıdır. Film oluşumu yönlerinden başlıca kuvvetler şöyle sıralanabilir; yukarı hareket eden taşıyıcının sıvı ile oluşturduğu sürtünme kuvveti, yerçekimi kuvveti, taşıyıcıya tutunmaya çalışan solun yüzey gerilimi, kaplama alanına ulaşan solün eylemsizlik momenti ve ayırıcı ya da birleştirici basınç (Şener 2006).

Çizelge 3.2 Daldırma yönteminin avantajları

| Daldırma Yönteminin Avantajları |
|--|
| Düzgün bir kaplama elde edilir. |
| Kaplama kalınlığı, kolayca kontrol edilebilir. |
| Çok katlı kaplama yapılabilir. |
| Değişik optik özellikleri olan bir yöntemdir. |
| Kaplanacak cismin geometrisi ne olursa olsun aynı özellikte kaplama elde edilir. |

Daldırma yöntemiyle film oluşturma işleminin şematik gösterimi şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Film oluşum aşamalarının şematik gösterimi (Tıǧlı 2000).

3.3 Alt Tabakaların Temizlenip Çözeltinin Hazırlanması

Kaliteli film elde edebilmek için alt tabaka temizliği oldukça önemlidir. Kullanılan altlık malzemedeki kirlilik deneysel çalışmada istenilen sonuçlara ulaşılmasını engelleyebilir. Filmlerin yapımında alt tabaka olarak 75mmx25mmx1mm boyutlarında mikroskop camları kullanılmıştır. Temizleme işleminde; cam alt tabakalar ultrasonik su banyosunda sırasıyla 5 dakika etanolde, 5 dakika saf suda, tekrar 5 dakika etanolde ve 5 dakika saf suda bekletilip temizlenen camlar son olarak kompresör yardımıyla kurutulup kaplama yapmaya hazır hale getirilmiştir.

Çözelti hazırlanırken 4,185g SnO₂ 50ml etanol ile 1 saat süreyle aşağıdan 50 °C sıcaklıkta ısıtılıp yukarıdan da soğutmalı olarak manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Ayrıca katkılanmak istenen miktarda Sb de 25ml etanol ile aşağıdan 50 °C sıcaklıkta ısıtılıp yukarıdan da soğutmalı olarak manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Ardından iki karışımında 70 °C ısıtılarak buharlaştırılıp geriye kalan katı kısımlar birleştirilip 50ml etanolde 2 saat süreyle karıştırılıp 1gün süreyle bekletilir. Böylece kaplama yapacağımız çözelti hazırlanmış olur.

Yukarıda anlatılan işlemlerden geçirilerek temizlenmiş olan mikroskop camları hazırlanan çözeltime düşey olarak oldukça düzgün bir biçimde 19 s'de daldırılıp çözeltilinin içinde hiç bekletilmeden yine aynı sürede geri çekilmiştir. Çözelti içersinden çıkarılan camlar düşey bir şekilde oda koşullarında 2 dak. bekletilerek camın üzerindeki

fazlalığın süzülmesi ve homojen bir dağılım elde edilmesi sağlanmıştır. Farklı özelliklerde Sb katkılı SnO₂ ince filmler elde edebilmek için farklı daldırma sayıları ve farklı katkılandırma miktarları kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

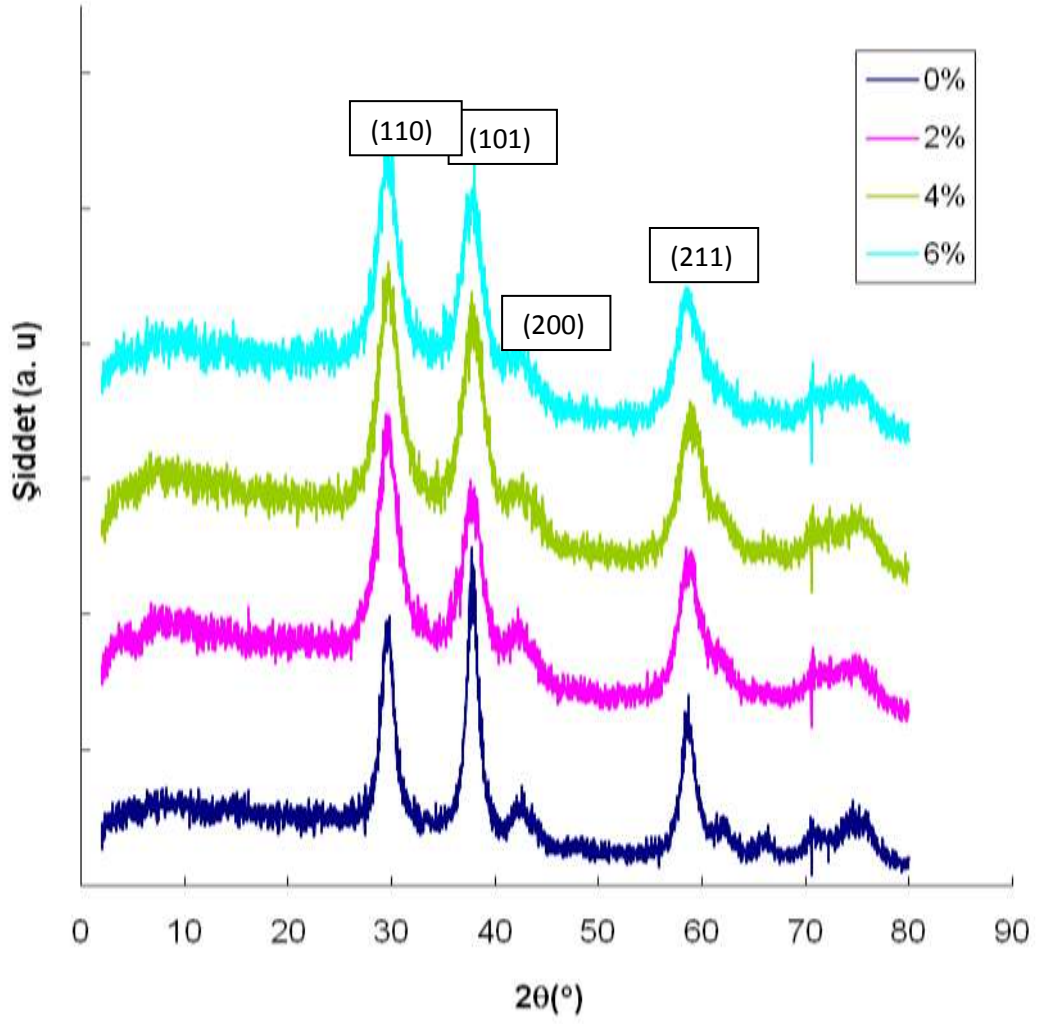
Deneyde katkısız SnO₂ %2, %4, %6 oranında SbCl₃ ile katkılandırılarak çözeltiler hazırlanmış ve elde edilen çözeltilerle çeşitli kalınlıklarda (5kat, 10kat, 15kat) sol-jel yöntemiyle kaplama yapıp, elde edilen ince filmlerin optiksel ve elektriksel özellikleri incelenmiştir.

4.1 İnce Filmlerin Yapısal Özelliklerinin XRD ile İncelenmesi

Kalay oksit ve antimon katkılı kalay oksit ince filmlerin yapısal özelliklerini incelemek amacıyla x-ışını toz kırınımı (XRD) çekilmiştir. X-ışını kırınımı; dalga boyu 1,78897Å olan CoK_α radyasyonlu Inel-EQUINOX 1000 difraktometresi ile elde edilmiştir.

Elde edilen pikler yardımı ile Bragg yasası ($2d\sin\theta = n\lambda$) kullanılarak her bir filmin düzlemler arası mesafesi (d) hesaplanmış böylelikle kristal yönelimleri bulunmuştur.

Şekil 4.1' de 15 daldırma yapılarak elde edilen ince filmlerin x-ışını kırınım spektrumu görülmektedir. ASTM kartıyla karşılaştırılınca bu piklerin SnO₂'nin karakteristik pikleri olduğu ve kaplanan filmlerin SnO₂ ince filmler olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.1 15 katlı ince filmlerin farklı orandaki katkılama miktarlarında x-ışını kırınım spektrumları

Çizelge 4.1’ de farklı katkı miktarlarında hazırlanmış filmlerin 2θ değerleri, düzlemler arası mesafeler, yarı şiddet genişlikleri ve kristalit boyutları verilmiştir.

Çizelge 4.1 15 katlı ince filmler için farklı katkılandırma miktarlarında XRD sonuçlarından elde edilen 2θ değerleri, düzlemler arası mesafeler, yarı şiddet genişlikleri ve kristalit boyutları

| Filmler | 2θ (°) | d_{hkl} | $D(\text{Å})$ | β (°) | hkl |
|------------|---------------|-----------|---------------|-------------|-----|
| Saf | 29,8500 | 3,4747 | 52,28 | 1,827 | 110 |
| | 37,2356 | 2,8031 | 64,71 | 1,505 | 101 |
| | 42,8169 | 2,4517 | | | 200 |
| | 58,6970 | 1,8258 | | | 211 |
| %2 Katkılı | 29,8840 | 3,4708 | 36,96 | 2,670 | 110 |
| | 34,0458 | 2,7456 | 41,71 | 2,340 | 101 |
| | 42,2468 | 2,4832 | | | 200 |
| | 59,2295 | 1,8109 | | | 211 |
| %4 Katkılı | 29,7940 | 3,4810 | 35,77 | 2,584 | 110 |
| | 37,7458 | 2,7666 | 35,65 | 2,736 | 101 |
| | 43,1769 | 2,4322 | | | 200 |
| | 59,2590 | 1,8101 | | | 211 |
| %6 Katkılı | 30,1240 | 3,4438 | 35,40 | 2,610 | 110 |
| | 37,9858 | 2,7497 | 50,05 | 1,950 | 101 |
| | 42,0367 | 2,4951 | | | 200 |
| | 58,9340 | 1,8191 | | | 211 |

Hazırladığımız ince filmlerde daha önceki çalışmalarla uyumlu olarak (110), (101), (200), (211) noktalarında pikler gözlenmiştir. Bu noktalardan yararlanarak a , b , c örgü parametreleri denklem (2.5)' de yerine konularak bulunmuştur. 15 katlı katkısız SnO₂ için çizelge 4.2, %2 katkılı SnO₂ için çizelge 4.3, %4 katkılı SnO₂ için çizelge 4.4, %6 katkılı SnO₂ için çizelge 4.5 çizilmiştir.

Çizelge 4.2 15 katlı filmlerde SnO₂ için örgü parametreleri a, c' nin değerleri

| (hkl) Düzlemi | a (Å) | c (Å) |
|---------------|-------|-------|
| (110) | 4,91 | 3,34 |
| (101) | - | - |
| (200), | 4,90 | 3,33 |
| (211) | - | - |

Çizelge 4.3 15 katlı filmlerde %2 Sb katkılı SnO₂ için örgü parametreleri a, c' nin değerleri

| (hkl) Düzlemi | a (Å) | c (Å) |
|---------------|-------|-------|
| (110) | 4,87 | 3,30 |
| (101) | - | - |
| (200) | 4,85 | 3,35 |
| (211) | - | - |

Çizelge 4.4 15 katlı filmlerde %4 Sb katkılı SnO₂ için örgü parametreleri a, c' nin değerleri

| (hkl) Düzlemi | a (Å) | c (Å) |
|---------------|-------|-------|
| (110) | 4,86 | 3,28 |
| (101) | - | - |
| (200), | 4,87 | 3,24 |
| (211) | - | - |

Çizelge 4.5 15 katlı filmlerde %6 Sb katkılı SnO₂ için örgü parametreleri a, c' nin değerleri

| (hkl) Düzlemi | a (Å) | c (Å) |
|---------------|-------|-------|
| (110) | 4,80 | 3,21 |
| (101) | - | - |
| (200) | 4,84 | 3,25 |
| (211) | - | - |

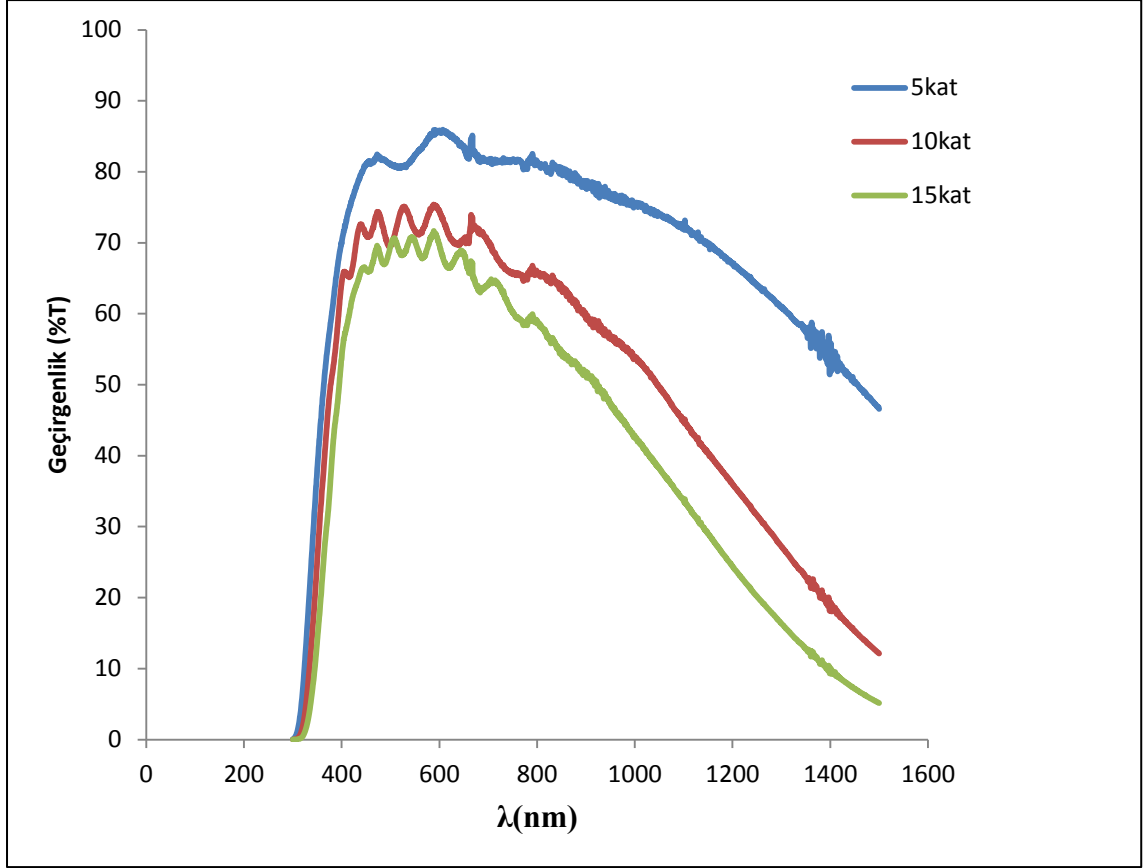
Örgü parametreleri a , c ' nin ortalama değeri literatüre uygun olarak $a=b= 4,85 \text{ \AA}$, $c= 3,28\text{\AA}$ bulunmuştur. Ortalama olarak $c/a= 0,67$ bulunmuştur.

4.2 İnce Filmlerin Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi

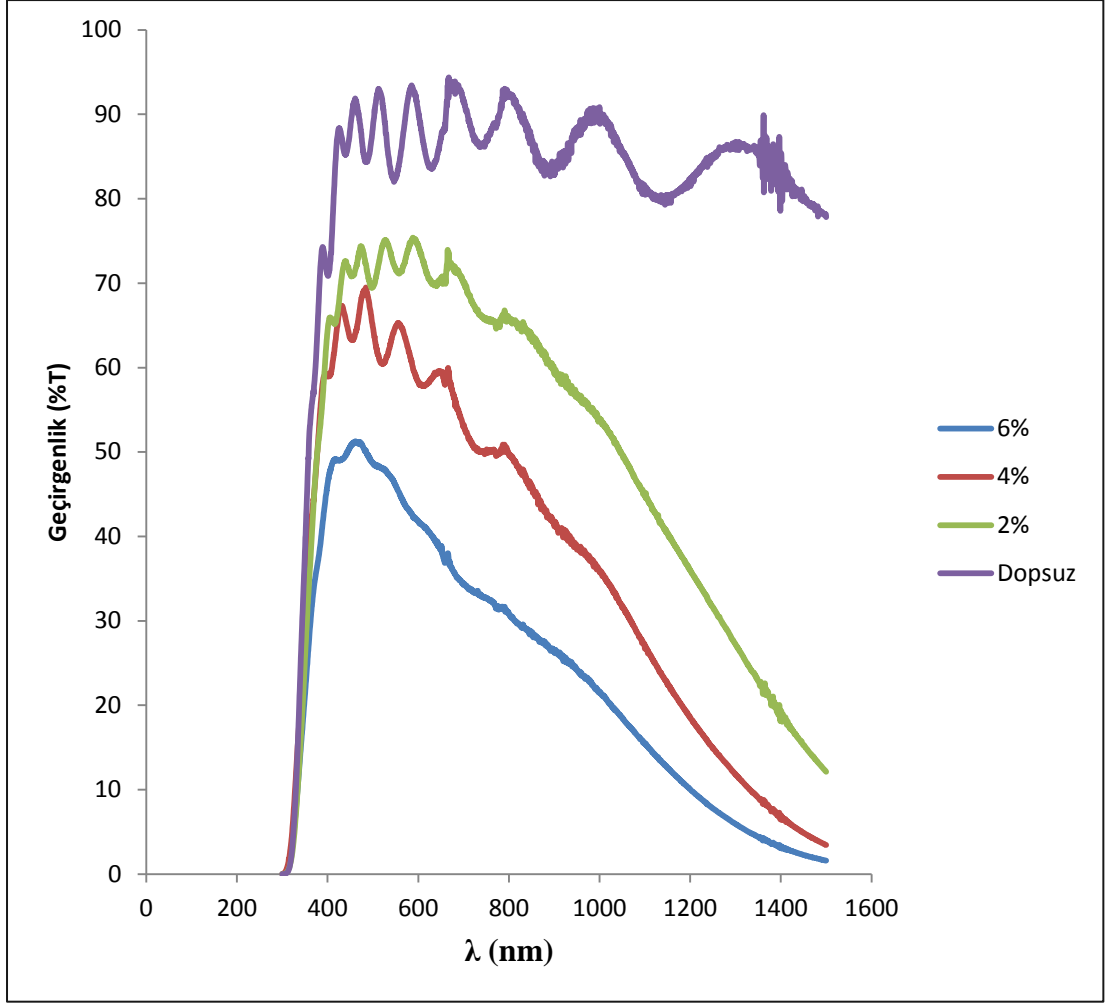
Farklı şekillerde hazırlanan (farklı daldırma sayılarında ve farklı katkılama miktarlarında) kalay oksit ince filmlerin UV-Vis-NIR spektrumları 300-1500 nm dalga boyu aralığında UV-3600 Shimadzu UV-Vis-NIR spektrometresi ile ölçülmüştür.

Farklı daldırma sayılarında olan Sb-SnO₂ ince filmlerin UV-Vis-NIR spektrumları şekil 4.2' de, farklı katkılandırma miktarlarında ince filmlerin UV-Vis-NIR spektrumları ise şekil 4.3'de gösterilmiştir. Çizelge 4.6'da görüldüğü gibi daldırma sayısı arttıkça enerji bant aralığı küçülmüştür. Ayrıca çizelge 4.7'de görüldüğü gibi katkılama miktarı arttıkça enerji bant aralığında yine azalma olmuştur.

Farklı daldırma sayılarındaki spektrumlar kıyaslandığında daldırma sayısı arttıkça kalınlık artacağından geçirgenliğin azaldığı, kalay oksidin antimon ile katkılandırma miktarı arttıkça ise yine geçirgenliğin arttığı görülmektedir.



Şekil 4.2 Farklı daldırma sayılarında hazırlanan ince filmlerin UV-Vis-NIR spektrumları



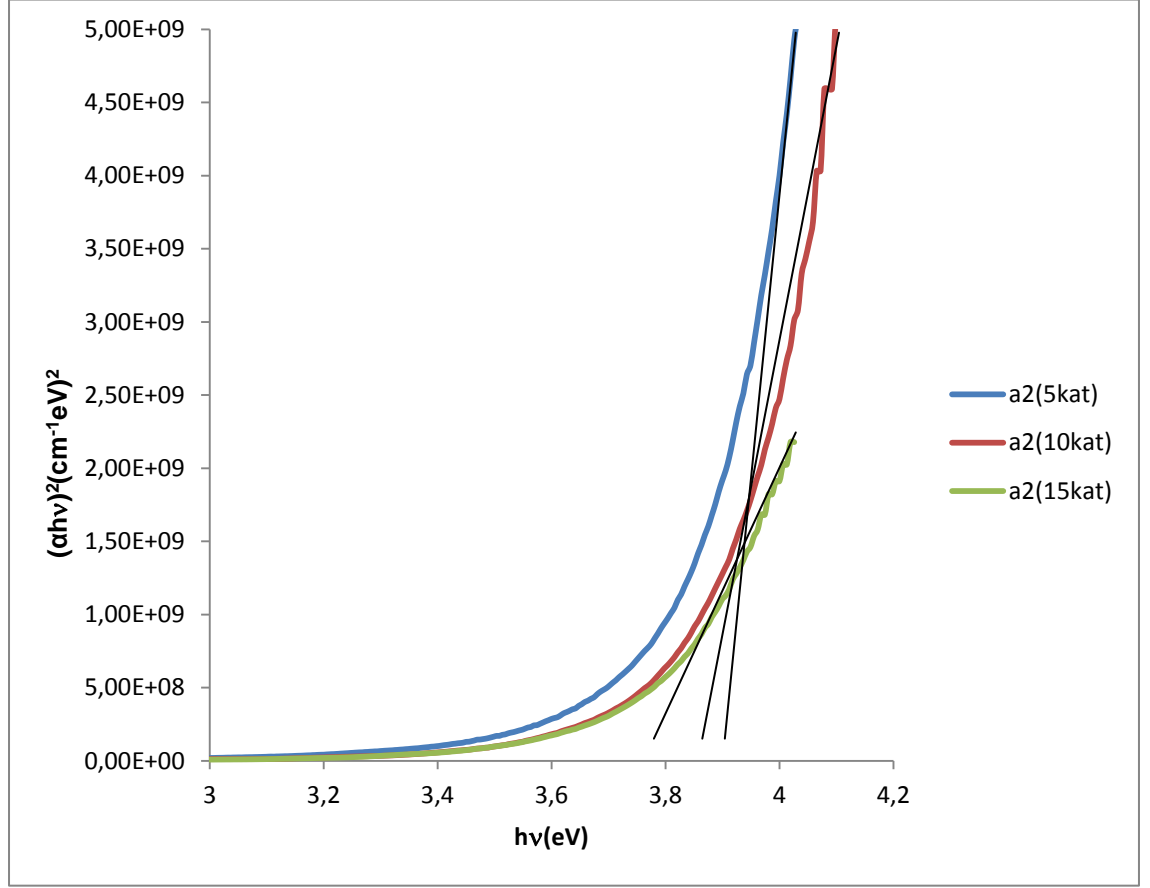
Şekil 4.3 10 Katlı numune için farklı katkılama miktarlarına göre UV-Vis-NIR spektrumları

UV-Vis-NIR spektrumlarından yararlanarak filmlerin bant aralıkları bulunmuştur. Bunun için öncelikle filmlerden geçen ışık şiddetleri ve (2.18) denklemi (2.20) denklemine dönüştürülerek $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafikleri çizilmiştir. Geliştirilen tüm numuneler polikristal olup; $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ eğrileri kristalin direk izinli geçişleri ile

$$\alpha = A^* (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (4.1)$$

bağıntısına bağlıdır.

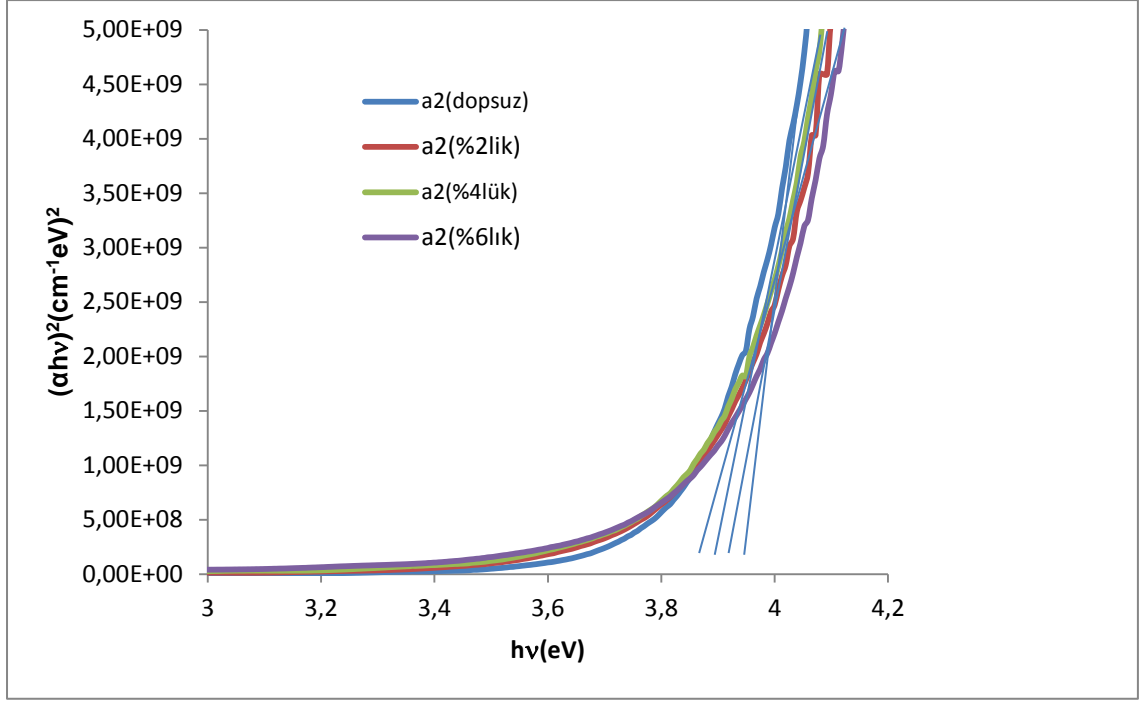
Farklı daldırma miktarlarında kaplanan filmler için çizilen $(\alpha hv)^2 - hv$ grafiği şekil 4.4' de verilmiştir. Bu grafikten faydalanarak bulunan enerji bant aralıkları çizelge 4.6' da verilmiştir.



Şekil 4.4 %2 oranında katkılandırılmış ince filmler için farklı daldırma sayılarına göre $(\alpha hv)^2 - hv$ grafiği

Çizelge 4.6 Farklı daldırma sayılarına göre enerji bant aralıkları

| Daldırma sayısı | 5 | 10 | 15 |
|-----------------|------|------|------|
| E_g (eV) | 3,88 | 3,85 | 3,78 |



Şekil 4.5 15 katlı numune için farklı katkılandırma miktarlarına göre $(\alpha hv)^2-hv$ grafiği

Çizelge 4.7 15 katlı numune için farklı katkılama miktarlarına göre enerji bant aralıkları

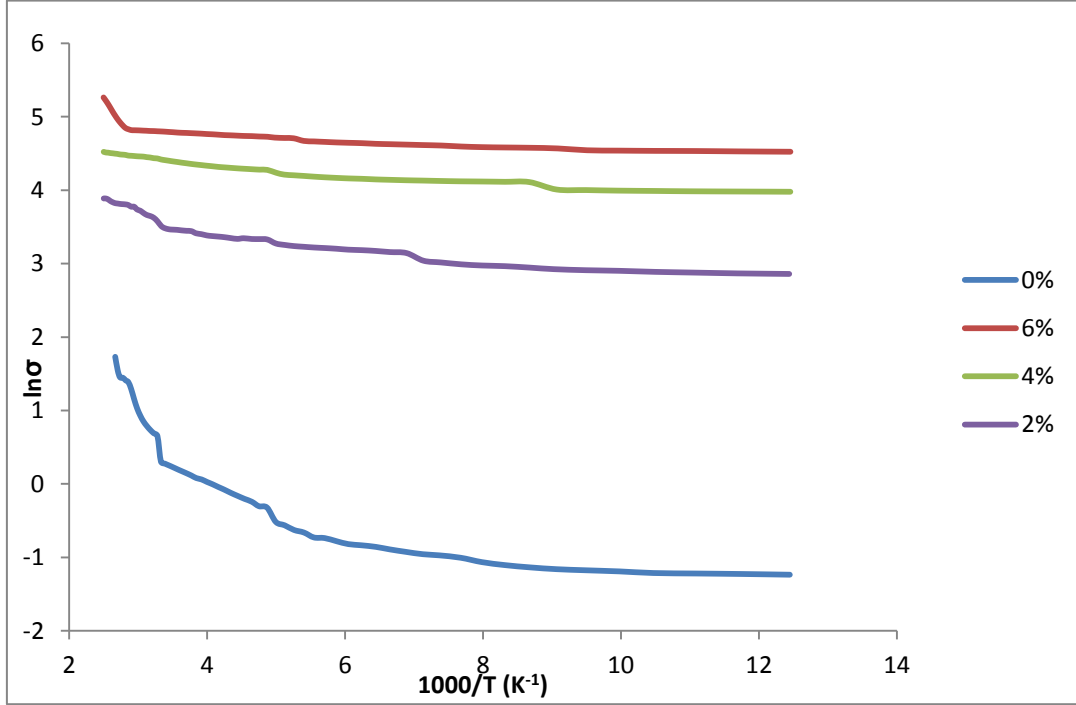
| Katkılama Miktarı | Katkısız | %2 katkılı | SbCl ₃ | %4 katkılı | SbCl ₃ | %6 katkılı | SbCl ₃ |
|----------------------|----------|---------------|-------------------|---------------|-------------------|---------------|-------------------|
| Eg(eV) | 3,90 | 3,85 | | 3,83 | | 3,82 | |

Daldırma sayısı arttıkça filmin kalınlığının arttığı ve enerji bant aralığının azaldığı ayrıca katkılama miktarı arttıkça da yine yasak enerji bant aralığının azaldığı görülmektedir.

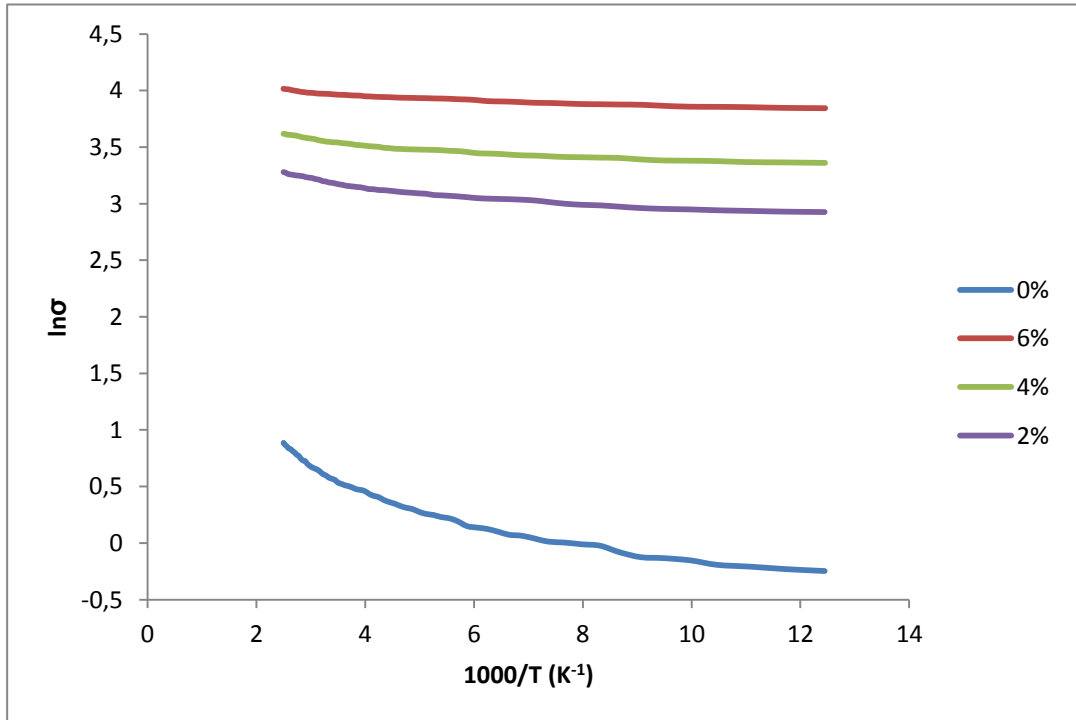
4.3 İnce Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

Farklı katkılama miktarları ve farklı kalınlıklarda hazırlanmış olan saf SnO₂ ve Sb:SnO₂ ince filmlerin elektriksel iletkenlikleri incelenmiştir. Bunun için iki nokta yöntemi kullanılmıştır. Filmler 2,5 - 0,5cm ebatlarında kesilerek, üzeri bakır kaplı fiberlerin bakır kısmı iyice zımparalanıp parlatılıp film bunun üzerine yapıştırılmış daha sonra her iki ucundan gümüş pasta yardımı ile omik kontak alınmıştır.

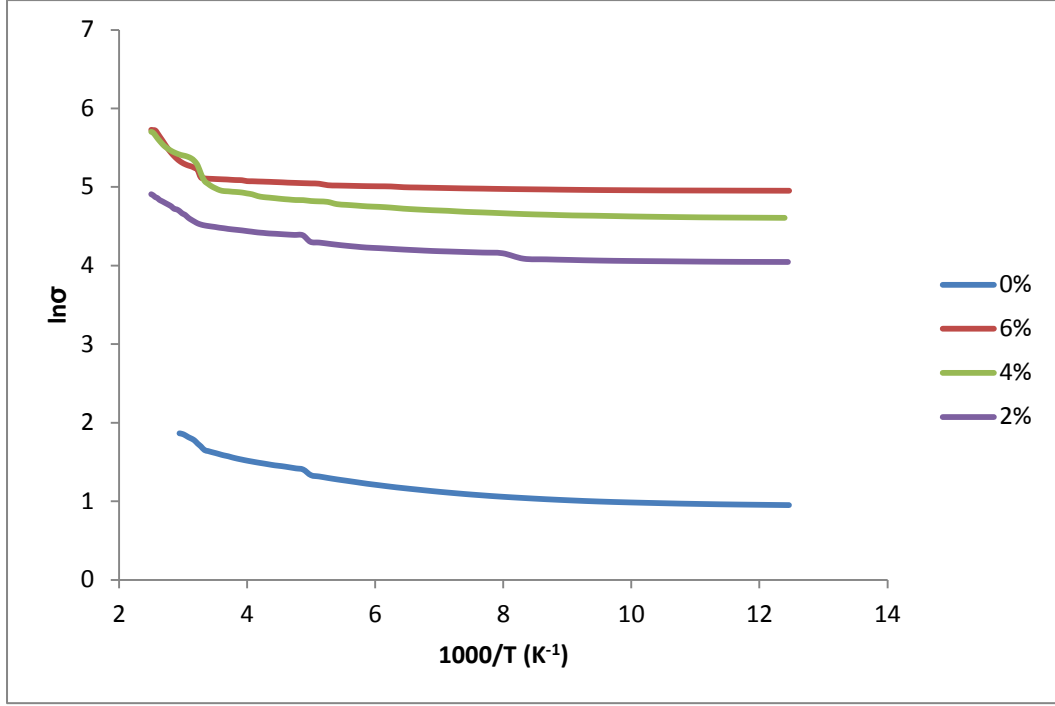
Farklı kalınlıklar ve farklı katkılama miktarları için $\ln(\sigma) - 1000/T$ grafikleri Şekil 4.6, şekil 4.7 ve şekil 4.8' de verilmiştir.



Şekil 4.6 10 katlı numune için farklı katkılama miktarlarında $\ln(\sigma) - 1000/T$ grafiği



Şekil 4.7 5 katlı numune için farklı katkılama miktarlarında $\ln(\sigma) - 1000/T$ grafiği



Şekil 4.8 15 katlı numune için farklı katkılama miktarlarında $\ln(\sigma) - 1000/T$ grafiği.

Çizelge 4.8 Farklı katkılama oranları ve daldırma sayılarına göre aktivasyon enerjilerinin (E_a) değişimi

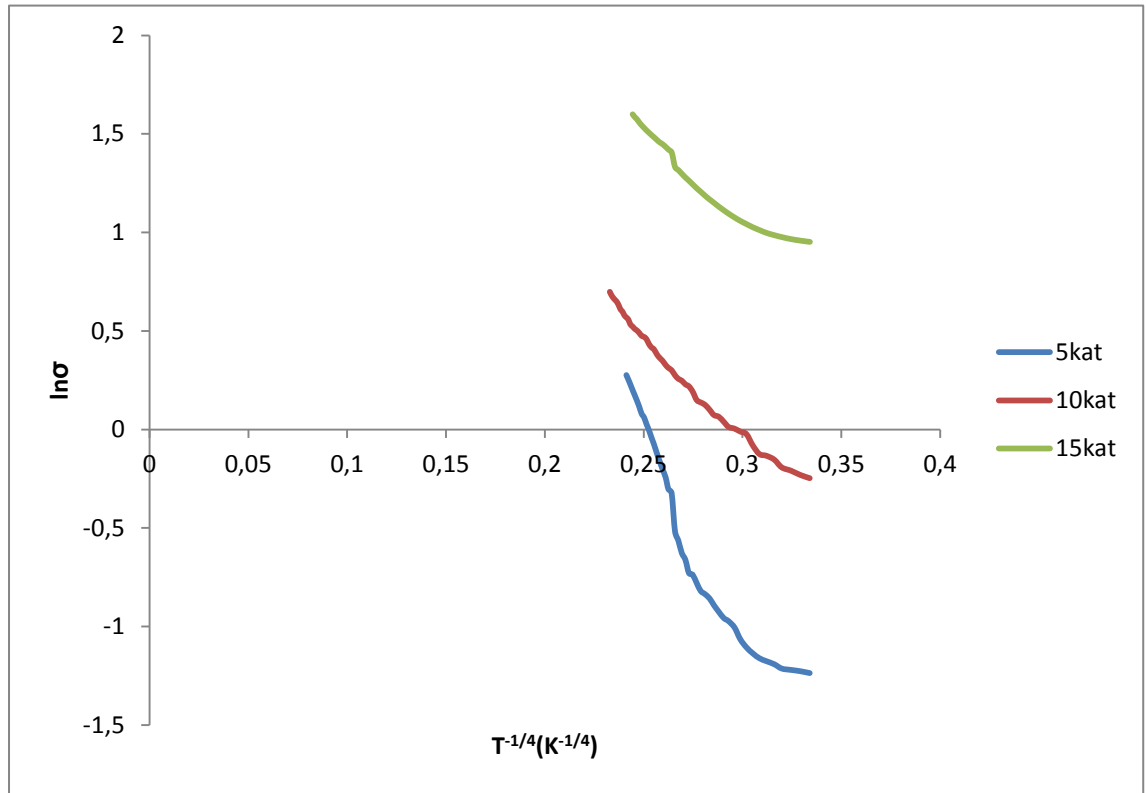
| Katkılama Oranı (%) | E_a (eV) | | |
|---------------------|------------|-------|-------|
| | 5kat | 10kat | 15kat |
| %0 | 0,307 | 0,340 | 0,384 |
| %2 | 0,128 | 0,135 | 0,140 |
| %4 | 0,011 | 0,065 | 0,080 |
| %6 | 0,009 | 0,007 | 0,005 |

Şekil 4.6, şekil 4.7, şekil 4.8’de farklı Sb katkı oranlarında katkılanmış SnO_2 numuneleri için Arrhenius ($\ln(\sigma) - 1000/T$) grafikleri görülmektedir. Şekle göre Sb katkıladıkça katkısız numenelere göre iletkenlik artmaktadır. Katkısız numuneler %6 oranında katkılandığında iletkenliğin en yüksek değere ulaştığı görülmektedir. Ayrıca artan katkı oranıyla birlikte çizelge 4.8’de görüldüğü gibi aktivasyon enerjisinin azaldığı ve neredeyse sıfır olduğu görülmektedir.

Katkısız numunelere ait eğriler lineer değildir bu durumda iletkenlik Mott'un minimum metalik iletkenliği göz önünde tutulduğunda VRH (sıçrama iletkenliği) ile açıklanabilir. Çünkü saf SnO₂ için $\sigma < \sigma_{\min}$ dir. Bu durumda elektron-elektron etkileşimleri ihmal edilebilir ve VRH şöyle ifade edilir:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right] \quad (4.2)$$

Denklem (4.2)'nin logaritması alınır ve $\ln\sigma - T^{-0,25}$ grafiği çizilirse (şekil 4.9) grafikten yararlanarak σ_0 ve T_0 değerleri bulunabilir.



Şekil 4.9 Saf SnO₂ için $\ln\sigma - T^{-0,25}$ grafiği.

Bu grafikten yararlanarak bulunan σ_0 , T_0 ve σ_0' , $N(E_f)$, R , W değerleri çizelge 4.9 ve çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.9 Katkısız numuneler için farklı daldırma sayılarına göre σ_0 , T_0 , σ_0' sabitleri

| Sb/Sn | $10^{-2} \sigma_0$ ($W^{-1} cm^{-1}$) | $10^{-5} T_0$ (K) | $10^{-3} \sigma_0'$ ($\Omega^{-1} cm^{-1} K^{1/2}$) |
|-------|---|-------------------|--|
| 0 | 31,589-668,369 | 1,082-0,276 | 0,036-0,061 |

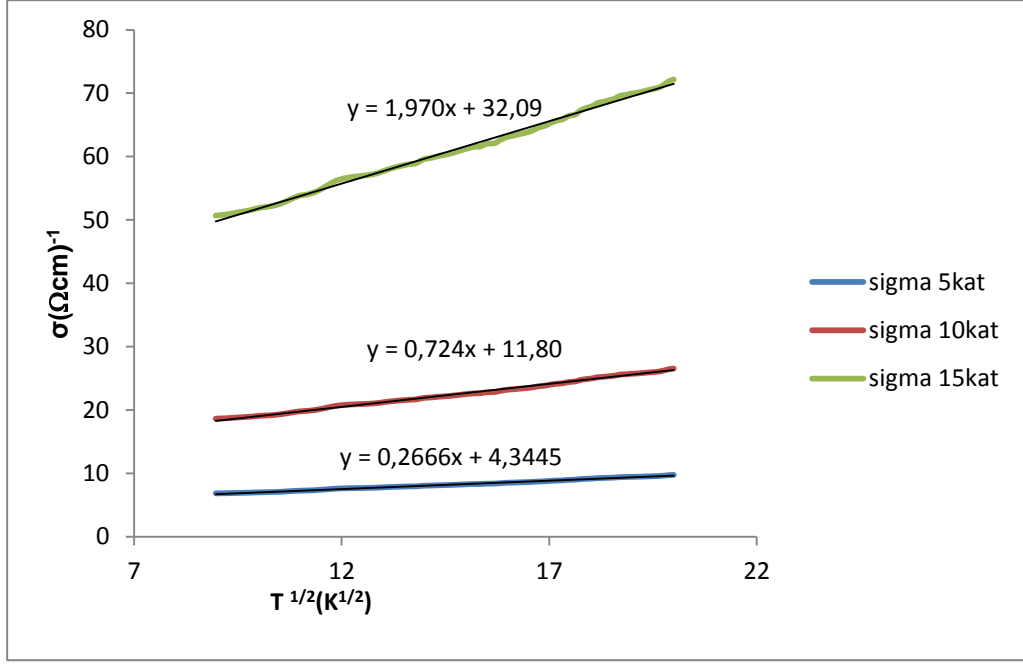
Çizelge 4.10 Katkısız numuneler için farklı daldırma sayılarına göre $N(E_f)$, R , W değerleri

| $10^{21} N(E_f)$ | $10^7 R_{hop}$ (cm) | W (meV) |
|------------------|---------------------|--------------|
| 3,269-12,784 | 1,746-1,271 | 13,720-9,087 |

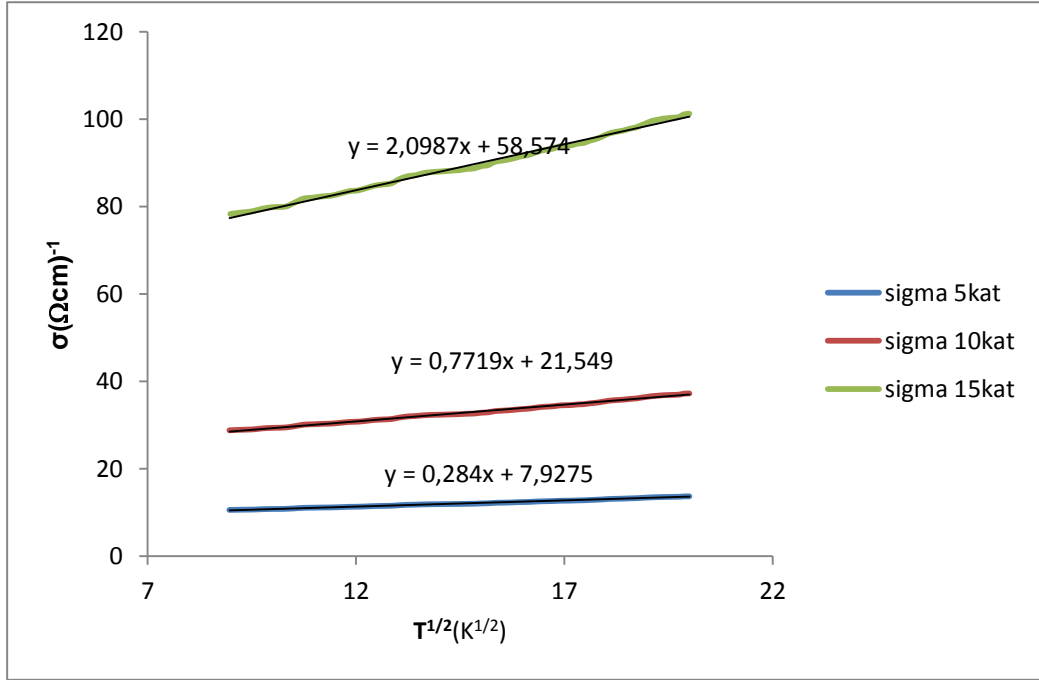
Katkılı numunelerde ise $\sigma \gg \sigma_{min}$ olmasına rağmen iletkenlik sıcaklıktan bağımsızdır. Böyle durumlarda Arrhenius davranışı yerine denklem (4.3) kullanılır.

$$\sigma = \sigma_0 + mT^{1/2} \quad (4.3)$$

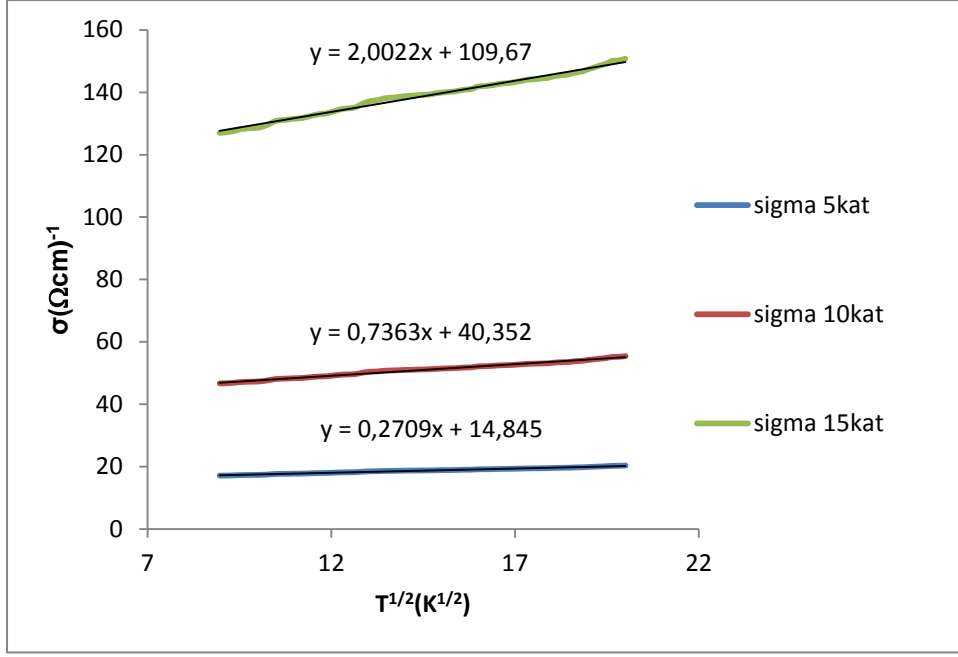
Burada $\sigma - T^{1/2}$ grafikleri şekil 4.10 ve şekil 4.11 ve 4.12'de görülmektedir. Grafikten yararlanılarak m ve σ_0 değerleri bulunmuştur (çizelge 4.11, çizelge 4.12).



Şekil 4.10 %2 oranında katkılandırılmış filmlerin farklı daldırma sayılarına göre $\sigma - T^{1/2}$ grafiği



Şekil 4.11 %4 oranında katkılandırılmış filmlerin farklı daldırma sayılarına göre $\sigma - T^{1/2}$ grafiği



Şekil 4.12 %6 oranında katkılandırılmış filmlerin farklı daldırma sayılarına göre $\sigma - T^{1/2}$ grafiği

Çizelge 4.11 SnO₂ bileşiğinin farklı katkılama oranları ve farklı daldırma sayılarına göre $\sigma = \sigma_0 + mT^{1/2}$ denklemindeki m değerleri

| Katkılama Miktarı | 5 Kat | 10 Kat | 15 Kat |
|-------------------|-------|--------|--------|
| %2 | 0,266 | 0,724 | 1,970 |
| %4 | 0,270 | 0,736 | 2,002 |
| %6 | 0,284 | 0,771 | 2,098 |

Çizelge 4.12 SnO₂ bileşiğinin farklı katkılama oranları ve farklı daldırma sayılarına göre $\sigma = \sigma_0 + mT^{1/2}$ denklemindeki σ_0 (S/cm) değerleri

| Katkılama Miktarı | 5 Kat | 10 Kat | 15 Kat |
|-------------------|--------|--------|---------|
| %2 | 4,344 | 11,800 | 32,090 |
| %4 | 7,927 | 21,540 | 58,070 |
| %6 | 14,840 | 40,350 | 109,060 |

5. SONUÇ

Bu çalışmada sol-jel daldırma yöntemi kullanılarak hazırlanan SnO₂ ve çeşitli oranlarda Sb ile katkılandırılarak Sb katkılı SnO₂ ince filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Aynı zamanda film kalınlığındaki değişimin filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Numunelerin yapılarını incelemek için x-ışını kırınım sonuçları kullanılmıştır. Optiksel özelliklerini incelemek için UV-Vis-NIR spektrumları çekilmiştir. Elektriksel iletkenlik ise sabit gerilim altında farklı sıcaklıklarda üzerinden geçen akım ölçülerek hesaplanmıştır.

Şekil 4.1’de farklı katkılama miktarlarına göre SnO₂’nin x ışını toz kırınım deseni görülmektedir. XRD spektrumlarından 2θ değerleri ve bu açılarda yönelimlerin gerçekleştiği (hkl) düzlemleri elde edilmiştir. Hazırlanan filmlerde (110), (101), (200), (211) yönelimli dört pik oluşmaktadır. Buradan düzlemler arası uzaklık ve tetragonal kristal yapısındaki ATO’nun örgü parametreleri olan a, c değerleri hesaplanmış ve çizelge 4.2, çizelge 4.3, çizelge 4.4, çizelge 4.5’de verilmiştir. Çizelgelerde verilen değerler ASTM 41-1445 numaralı kartla verilen değerler ile uyumludur. Bu bize ATO’nun tetragonal yapıda olduğunu ve katkılama miktarının değişmesiyle yapısında bir değişiklik olmadığını gösterir. Elde edilen bu sonuçlar Thangaraju (2002), Elangovan vd. (2004), Elangovan and Ramamurthi (2005), Kasar vd. (2008), Zhang vd. (2005) ile uyum göstermektedir.

Katkılama oranı değiştirilerek hazırlanan ATO ince filmlerin XRD spektrumlarına bakılarak elde edilen 2θ değerlerinin Debye-Scherrer bağıntısında yerine konmasıyla bulunan kristalit boyutları çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelgede de görüldüğü gibi kristalit boyutları katkılama miktarı arttıkça azalma göstermiştir.

Daldırma sayısı değiştirilerek hazırlanan ATO ince filmlerin UV-Vis-NIR spektrumları şekil 4.2’de görülmektedir. Bu spektruma baktığımızda daldırma sayısındaki artışın yani kalınlığın artmasının geçirgenliği azalttığı görülmektedir.

Katkılama oranı değiştirilerek hazırlanan ATO ince filmlerin UV-Vis-NIR spektrumları şekil 4.3’de görülmektedir. Bu spektrumlara bakıldığında katkılama miktarı arttıkça geçirgenliğin azaldığı görülmektedir. Katkılandırma oranı arttıkça taşıyıcı yoğunluğu artmakta kalınlık artarak geçirgenlik azalmaktadır. Bu sonuç Shanti vd. (1980) ile uyum göstermektedir.

Hazırladığımız ince filmlerin soğurma katsayıları denklem (2.21) kullanılarak bulunmuştur. Şekil 4.4’de farklı daldırma sayılarına göre soğurma katsayıları grafiği görülmektedir. Şekil 4.5’de ise farklı katkılama miktarlarına göre soğurma katsayılarına ait grafik verilmiştir. Grafiklere teğetler çizilerek x-eksenini kestiği noktalar bulunmuştur. Bu noktalar filmlerin E_g bant aralıklarıdır. E_g değerleri çizelge 4.6 ve çizelge 4.7’de verilmiştir. Buna göre katkılama miktarı arttıkça E_g ’nin azaldığı görülmektedir. Aynı şekilde daldırma sayısı arttıkça da yine E_g azalmıştır. Bu sonuç Terrier vd. (1997) ile uyum göstermektedir.

Farklı katkılama miktarları ve farklı daldırma sayılarına göre Arrhenius ($\ln\sigma-1000/T$) grafikleri şekil 4.6, şekil 4.7, şekil 4.8’de verilmiştir. Buna göre katkılama yapılıncı iletkenliğin arttığı görülmektedir. Katkisız numuneler %6 oranında katkılandığı zaman iletkenliğin en yüksek değere ulaştığı anlaşılmaktadır. Artan katkı oranıyla beraber ayrıca çizelge 4.8’de görüldüğü gibi aktivasyon enerjisinin (E_a) azaldığı neredeyse sıfır olduğu görülmektedir. Bu davranış, malzemenin yüksek iletkenliği göz önünde tutulduğunda dejenere yarıiletken karakteristikleri sergilemesiyle açıklanır (Serin vd. 2010). n-tipi SnO_2 numunelerde dejenere olmayan durumda taşıyıcı yoğunluğu, metal yalıtkan geçişi (MIT) için tanımlanan kritik taşıyıcı yoğunluğundan (n_c) düşük olması beklenir. Bizim çalışmamızda $n > n_c$ olması beklenir. Malzemeler MIT geçiş noktalarının metalik tarafındadır. Dejenere yarıiletkenlerde yüksek taşıyıcı konsantrasyonundan dolayı verici atomları arasındaki etkileşmeler artar. Bu yeni enerji seviyelerinin oluşmasına ve verici bandının genişleyip iletkenlik bandı içerisine girmesine neden olur. Bu durumda Fermi enerji seviyesi (E_f) iletkenlik bandının içerisindedir. Verici bandından iletkenlik bandına bir aktivasyon enerjisiyle geçiş (Arrhenius davranışı) bu durumda beklenmez. Bunun yerine $E_a \rightarrow 0$ ‘a gider.

Katkısız numunelerde ise $\ln\sigma-1000/T$ grafiği lineer olmadığından ve iletkenlik çok küçük olduğundan ($\sigma < \sigma_{\min}$), eğriler fit edildiğinde Mott'un NNH sıçrama iletkenliğine değil VRH modeline uygun olduğu görülür. Bu da Shokr vd. (1999) ile uyum göstermektedir. Bu durumda iletkenlik Mott'un minimum metalik iletkenliği (σ_{\min}) göz önünde tutulduğunda VRH (Variable Range Hopping) sıçrama iletkenliğiyle açıklanabilir. Çünkü SnO_2 $\sigma < \sigma_{\min}$ dir. Literatürde $\sigma_{\min} = 7.18\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Serin vd. 2010). Yani $\ln \sigma_{\min} = 2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ dir. Bizim alışmamızda $\ln\sigma-1000/T$ grafiğine bakılırsa σ değerleri saf SnO_2 için 2'nin altında iken katkılı filmler için 2'nin üzerindedir. Bununla beraber bir E_a ile donör seviyesinden iletkenlik seviyesine geçiş beklenir.

Katkısız numuneler için denklem (4.3) geçerlidir. Bu durumda şekil (4.9)'dan yararlanarak $N(E_f)$ Fermi enerjisi durum yoğunluğu, T_0 karakteristik sıcaklığı, R_{hop} sıçrama uzaklığı, W sıçrama enerjisidir. Bu değerler için bulunan değerler izelge 4.9 ve 4.10'da verilmiştir. Bulunan sonuçlar Shokr vd. (1999) ile uyum göstermektedir.

Katkılı numunelerde $\sigma \gg \sigma_{\min}$ olmasına rağmen tamamen metalik iletkenlik gözlenmez. Çünkü normal metallerde iletkenliğin sıcaklıkla azalması beklenir. Böyle bir durum malzemenin düzensiz yapısıyla karakterize edilir. Polikristal büyütülen SnO_2 numunelerde grain bölgelerinde oluşan kusurlar, oksijen eksikliği (atomun olması gereken yerde olmaması) ve stokiyometri oranının bozukluğu (2 oksijen-1 kalay) yapıda bu gibi kusurlara neden olur. Bu yüzden bu çalışmadaki katkılı numuneler yüksek iletkenlikleri ve artan sıcaklıkla artan iletkenlikleriyle düzensiz metallere olarak nitelendirilirler (Serin vd. 2010). Böyle bir durumda iletkenlik yüksek elektron konsantrasyonu ile Coulombic etkilerden kaynaklanan elektron – elektron etkileşmesiyle açıklanır. Bu durumda iletkenlik Arrhenius davranışı yerine $\sigma = \sigma_0 + mT^{1/2}$ davranışı sergiler. şekil 4.10, şekil 4.11 ve 4.12'de $\sigma - T^{1/2}$ grafikleri görülmektedir. Bu grafiklerin eğimleri bize m değerini verirken x-eksenini keştiği noktalar da σ_0 değerini vermektedir. Çizelge 4.11'de farklı katkılama oranları ve farklı daldırma sayılarına göre bu denklemde m değerleri verilmiştir. Buradan anlaşıldığı gibi katkılama miktarı arttıķa m değerleri artmaktadır. m 'nin katkılandırma arttıķa artması elektron – elektron etkileşmelerinin artmasından yani dejenereliğin artmasından

dolayıdır. Çünkü katkılandırma arttıkça elektron – elektron etkileşimleri ve dejenerelik artacaktır. m değeri literatürde 10^{-2} ile 10^1 mertebesinde olmalıdır (Serin vd. 2010). Bu çalışmada çizelge 4.11’de görüldüğü gibi literatürle uyum içindedir.

Çizelge 4.12’de ise σ_0 değerleri bulunmuştur. σ_0 ise Drude iletkenliğidir ve çizelgeye göre katkılama oranı arttıkça artmaktadır. Bu da beklenen bir durumdur ve literatürle uyum göstermektedir (Serin vd. 2010).

Tüm bunlar Sb:SnO₂’de düzensiz metalik iletkenliğin (elektron – elektron etkileşmelerinin) elektriksel iletkenliği kontrol eden mekanizma olduğunu doğrular.

KAYNAKLAR

- Elangovan, E. Ramamurthi, K. 2005. A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films. *Applied Surface Science*, 249; 183-196.
- Elangovan, E., Ramesh, K. and Ramamurthi, K. 2004. Studies on the structural and electrical properties of spray deposited SnO₂:Sb thin films as a function of substrate temperature. *Solid State Communications*, 130; 523-527.
- Horzum, Ş. 2005. Kimyasal Olarak Kaplanmış Cu₂O ince Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kasar, R. R., Deshpande, N. G., Grudage, Y. G., Vyas, J. C. And Sharma, R. 2008. Studies and correlation among the structural, optical and electrical parameters of spray deposited tin oxide (SnO₂) thin films with different substrate temperatures. *Physica B*, 403; 3724-3729.
- Kittel, C. 1996. Katılmal Fiziğine Giriş, Güven Yayınları, 434s., İstanbul.
- Menşur, E. 2002 Sol-Jel Yöntemi ile CuO İnce Filmlerin ve Mikroyapısal ve Optik Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Mott, N., "Metal-Insulator Transitions", *Taylor & Francis*, London, 151-155 (1990).
- Serin, T., Serin, N., Karardeniz, S., Sari, H., Tugluoglu, N., Pakma, O., 2005. Electrical, structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis. *J. Non-Crystalline.*, 352; 209-215.
- Pollak, M., (2002). Hopping-past, present and future, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 230 (1): 1295-304
- Serin, T., Yildiz A., Serin, N., Yidirim N., Ozyurt, F., Kasap, M., 2010. Electron-electron interactions in Sb-doped SnO₂ thin films. *J. Electronic Materials*. DOI: 10.1007/S11664-010-1252-y.

- Shanthi, E., Dutta, V., Banerjee, A. and Chopra, K. L., 1980. Electrical and optical properties of undoped antimony-doped tin oxide films. *J. Appl. Phys.*, 51;6243-6251.
- Shokr, Kh. E., Wakkad, M. M., Abd El-Ghanny, H. A., Ali, H. M., 1999. Sb-doping effects on optical and electrical parameters of SnO₂ films. *J. Physics and Chemistry of Solids.*, 61; 75-85.
- Sze, S. M. 1981. *Physics of Semiconductor Devices*. 2nd Ed, 654, New York.
- Şener, D. 2006. Sol-Jel Yöntemiyle Hazırlanan Metal Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Tauc, J. 1972. *Optical Properties of Solids*. North-Holland Publ., 279, Amsterdam.
- Terrier, C., Chatelon, J. P., Roger, J. A., 1997. Electrical and optical properties of Sb:SnO₂ thin films obtained by the sol-gel method. *Thin Solid Films.*, 295; 95-100.
- Thangaraju, B. 2002. Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ thin films from SnCl₂ precursor. *Thin Solid Films*, 402; 71-78
- Yalçın, H. 2005. Malzeme Analiz Teknikleri Ders Notları. Cumhuriyet Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Sivas.
- Zhang, D., Tao, L., Deng, Z., Zhang, J. and Chen, L. 2005. Surfaces morphologies and properties of pure and antimonydoped tin oxide films derived by sol-gel dip coating processing. *Materials Chemistry and Physics*, 100; 275-280.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Aysun ARSLAN

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 06/09/1983

Medeni Hali : Evli

Eğitim Durumu

Lise : Yahya Kemal Beyatlı Lisesi (1997-2000)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği
Bölümü (2001-2006)

Yüksek lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği
Anabilim Dalı (2007-2010)

İş Deneyimi

Araştırma Görevlisi: Kastamonu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi (2008-)