

**ERZİNCAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SILAR TEKNİĞİ İLE BÜYÜTÜLEN
SnO₂ İNCE FİMLERİN ÖZELLİKLERİNİN TAVLAMA
SICAKLIĞINA BAĞLI İNCELENMESİ**

Emine FEDAKAR SAKAR

FİZİK ANABİLİM DALI

**ERZİNCAN
2016**

Her Hakkı Saklıdır


Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.


Adı-Soyadı:Emine FEDAKAR SAKAR

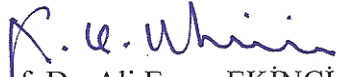
İmza

: 

“SILAR Tekniği İle Büyütölen SnO₂ İnce Filmlerin Özelliklerinin Tavlama Sıcaklığına Bağlı İncelenmesi” adlı Yüksek Lisans tezi, Erzincan Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi 'ne uygun olarak hazırlanmıştır.



Emine FEDAKAR SAKAR
Tezi Hazırlayan


Doç. Dr. M. Ali YILDIRIM
Danışman


Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ
ABD Başkanı

Doç. Dr. M. Ali YILDIRIM danışmanlığında, Emine FEDAKAR SAKAR tarafından hazırlanan bu çalışma 30/05/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından, Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.


Başkan: Doç. Dr. Mutlu KUNDAKÇI

İmza : 

Üye: Doç. Dr. M. Ali YILDIRIM

İmza : 

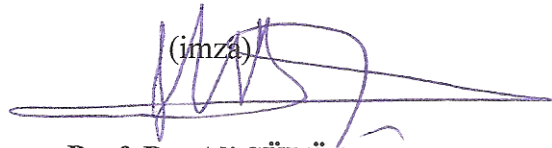
Üye: Yrd. Doç. Dr. Aykut ASTAM

İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım

27/06/2016

(imza)



Prof. Dr. Ali SÜLÜN

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

**SILAR TEKNİĞİ İLE BÜYÜTÜLEN SnO₂ İNCE FİLMLERİN
ÖZELLİKLERİNİN TAVLAMA SICAKLIĞINA BAĞLI İNCELENMESİ**

Emine FEDAKAR SAKAR

Erzincan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. M. Ali YILDIRIM

Saydam iletken oksit malzemelerden olan SnO₂ ince filmler, Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) tekniği kullanılarak cam taban malzemeler üzerine oda sıcaklığında büyütüldü. SnO₂ ince filmler 30 dakika oksijen atmosferinde 200, 300, 400, 500 ve 600 °C'de tavlama işlemine tabi tutuldu. Filmlerin yapısal, yüzeysel, optik ve elektriksel özellikleri farklı analiz teknikleri ile incelendi ve bu özellikler üzerine tavlama sıcaklığının etkisi araştırıldı. X-ışını kırınımı ve taramalı elektron mikroskobu ölçümleri, filmlerin polikristal yapıda olduğunu ve taban malzeme yüzeyine kaplandığını gösterdi. Optik soğurma ve sıcaklığa bağlı *I-V* ölçümleri yardımıyla, tavlama sıcaklığı ile filmlerin yasak enerji aralığı değerleri 3,73 eV'tan 3,66 eV'ta; oda sıcaklığında elektriksel özdirenç değerlerinin ise $13,5 \times 10^{-1} \Omega\text{-cm}$ 'den $9,0 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$ 'ye azaldığı belirlenmiştir. Kırılma indisi (*n*), statik dielektrik (ϵ_0) ve yüksek frekans (ϵ_∞) dielektrik sabiti değerleri tavlama sıcaklığına bağlı olarak hesaplandı. Sonuç olarak, tavlama sıcaklığının filmlerin karakteristik özelliklerinde dikkate değer etkiler yarattığı ve bu özelliklerin tavlama sıcaklığı ile iyileştiği görüldü.

2016, 78 Sayfa**Anahtar Kelimeler:** SnO₂ İnce Film, SILAR, SEM, XRD, Tavlama Sıcaklığı, Kırılma İndisi, Dielektrik Sabiti

ABSTRACT

Master Thesis

**THE INVESTIGATION OF PROPERTIES OF SnO₂ THIN FILMS GROWN
SILAR TECHNIQUE AS A FUNCTION OF ANNEALING TEMPERATURE**

Emine FEDAKAR SAKAR

Erzincan University
Graduate School of Naturel and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. M. Ali YILDIRIM

Transparent conducting oxides, such as SnO₂ thin films were grown on glass substrates using Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) technique at room temperature. SnO₂ thin films were annealed at 200, 300, 400, 500 and 600 °C for 30 min. in oxygen atmosphere. The structural, surface, optical and electrical properties of the films were characterized with different analysis techniques and the annealing temperature effect on these properties was investigated. The X-ray diffraction and scanning electron microscopy measurements showed that the films are covered well on substrates and have polycrystalline structure. With the help of optical absorption and temperature-dependent *I-V* measurements, it was determined that band gap values of films decreased from 3,73 eV to 3,66 eV; electrical resistivity decreased from $13,5 \times 10^{-1} \Omega\text{-cm}$ to $9,0 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$ at room temperature with annealing temperature. The refractive index (*n*), optical static (ϵ_0) and high frequency (ϵ_∞) dielectric constants values were calculated as a function of the annealing temperature. Consequently, it was seen that the annealing temperature have noticeable effects on the characteristic properties of the films and these properties were improved with annealing temperature.

2016, 78Pages**Keywords:** SnO₂, Thin Film, SILAR, SEM, XRD, Annealing Temperature, Refractive Index, Dielectric Constant

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Erzincan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde hazırlanmıştır. Çalışmalarım süresince her türlü desteğini benden esirgemeyen kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. M. Ali YILDIRIM'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansım süresince benden yardımlarını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Sümeyra TUNA YILDIRIM'a teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmanın gerçekleşmesine imkân sağlayan Erzincan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünün değerli öğretim üyelerine ve Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün değerli yöneticilerine teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca her türlü desteklerini esirgemeyen sevgili eşim Abdurrahman SAKAR'a , kızım Meryem Sena SAKAR'a ve ablam Ayşe YİKİT'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Emine FEDAKAR SAKAR

Mayıs, 2016

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	10
2.1. Yarıiletkenler Hakkında Genel Bilgi	10
2.2. Katkılı Yarıiletkenler	11
2.2.1. n-tipi yarıiletkenler.....	12
2.2.2. p-tipi yarıiletkenler.....	14
2.3. Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığına Etki Eden Faktörler.....	16
2.3.1. Sıcaklığın yarıiletkenin yasak enerji aralığına etkisi.....	16
2.4. Bir Yarıiletkende Fotonun Soğurulması.....	18
2.5. Yarıiletkenlerde Bant Geçişleri.....	19
2.5.1. Direk bant geçişleri	19
2.5.2. İndirek bant geçişleri.....	20
2.6. Yarıiletkenlerde Özdirencin Sıcaklıkla Değişimi.....	21
2.7. İnce Filmler.....	22
2.7.1. İnce film büyütme işlemi.....	23
3. MATERYAL ve YÖNTEM	27
3.1. Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction (SILAR)Tekniği.....	27
3.2. SILAR Tekniğinde İnce Film Büyümesine Etki Eden Parametreler	30
3.2.1. Çözeltilerin konsantrasyonu.....	31
3.2.2. Çözeltilerin pH değeri.....	31
3.2.3. SILAR döngü sayısı.....	32
3.3. X-Işını Kırınımı Tekniği.....	33
3.4. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM).....	36

3.4.1. Demet numune etkileşimi ve sonuçları.....	37
3.4.2. SEM için numune hazırlanması.....	39
3.5. Soğurma Ölçümlerinin Alınması.....	40
3.6. İki Nokta Uç Yöntemi ile Akım-Voltaj Ölçümü.....	42
3.7. Yarıiletkenin İletkenlik Tipinin Belirlenmesi .	43
3.8. SnO ₂ İnce Filmlerinin Büyütülmesi.....	45
3.9. Film Kalınlıklarının Ölçümü.....	47
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	48
4.1. Yapısal Karakterizasyon .	48
4.1.1. İnce filmlerin X-ışını kırınım ölçüleri.....	48
4.1.2. İnce filmlerin yüzey görüntüleri.....	52
4.2. Optik Karakterizasyon.....	55
4.2.1. İnce filmlerin optik soğurma ölçüler.....	55
4.3. Elektriksel Karakterizasyon.....	59
4.3.1. İnce filmlerin akım-voltaj ölçüleri.....	59
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	63
5.1. X-İşını Kırınım (XRD) Ölçülerin Değerlendirilmesi.....	66
5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçülerin Değerlendirilmesi.....	69
5.3. Optik Soğurma Ölçülerinin Değerlendirilmesi.....	70
5.4. Akım-Voltaj Ölçülerinin Değerlendirilmesi.....	71
KAYNAKLAR	74
ÖZGEÇMİŞ	78

SİMGELER ve KISALTMALAR

SİMGELER

\AA	Angstrom
$C_{n,p}$	Elektronların ve Hollerin Kristalde Bozulma Sabitleri
cm	Santimetre
d	Film Kalınlığı
d	Kristal Düzlemler Arası Mesafe
D	Tane Boyutu
E_g	Yasak Enerji Aralığı
E_C	İletkenlik Bant Enerjisi
E_V	Valans Bant Enerjisi
E_a	Akseptör Enerji Seviyesi
E_d	Donor Enerji Seviyesi
E_H	Hidrojen Atomunun İyonlaşma Enerjisi
eV	Elektron Volt
h	Planck Sabiti
$h\nu$	Fotonun Enerjisi
$\hbar k_e$	Elektronun Kristaldeki Momentumu
$\hbar k_h$	Hollerin Kristaldeki Momentumu
I_{hkl}	(hkl) Düzleminin Şiddeti
I-V	Akım-Voltaj
k	Boltzman Sabiti
k_q	Fotonun Dalga Vektörü
M	Molarite
m_e	Elektron Kütlesi
m_h	Hol Kütlesi
m^*_e	Elektronun Etkin Kütlesi
m^*_h	Holün Etkin Kütlesi
n	Kırılma İndeksi
n_i	Asal Elektron Konsantrasyonu

nm	Nanometre
ρ	Film Yoğunluğu
ρ	Özdirenç
R_H	Hall Sabiti
T	Mutlak Sıcaklık
μ_n	Elektron Mobilitesi
μ_p	Hol Mobilitesi
β	Kristal Düzlemin Yarı Pik Genişliği
δ	Dislokasyon Yoğunluğu
ϵ_s	Yarıiletkenin Dielektrik Sabiti
ϵ_r	Bağlı Dielektrik Sabiti
ϵ_i	Arayüzey Tabakasının Dielektrik Sabiti
ϵ_∞	Optik Yüksek Frekans Dielektrik Sabiti
ϵ_0	Optik Statik Frekans Dielektrik Sabiti
S	Yüzey Alanı
Θ	Kristallerin Üzerine Düşen Işınlardan Düzlemle Yaptıkları Açısı
β	Kristal Düzlemin Yarı Pik Genişliği

KISALTMALAR

AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
BSE	Geri Saçılan Elektron Görüntüsü
CBD	Chemical Bath Deposition
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
ECD	Elektrokimyasal Deposition
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Analizi
MOCVD	Metalorganik kimyasal Vapor Deposition
TEMK	Termal Elektromotor Kuvveti
TCO	Saydam İletken Oksit
XRD	X-ışını Kırınımı

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. (a) P atomu katkılanan n-tipi Si kristali ve (b) iletim elektronunun oluşumu.....	12
Şekil 2.2. n-tipi bir yarıiletkenin enerji bant diyagramı.....	13
Şekil 2.3. (a) B atomu katkılanan p-tipi Si kristali ve (b) hol hareketi.....	15
Şekil 2.4. p-tipi bir yarıiletkenin enerji-bant diyagramı.....	16
Şekil 2.5. Yarıiletken tarafından bir fotonun optik soğrulması.....	18
Şekil 2.6. Yarıiletkenlerde (a) direk, (b) indirek bant geçişleri.....	20
Şekil 2.7. Bir metalin (a) ve bir yarıiletkenin (b) özdirencinin sıcaklıkla değişimi...21	
Şekil 2.8. Temel büyütme işlemleri (a) adacık (island) tipi, (b) tabaka (layer) tipi ve (c) karışık (Stranski –Krastanov) tip.....	25
Şekil 3.1. SILAR büyütme tekniğinin şematik gösterimi.....	29
Şekil 3.2. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımına uğratılması.....	34
Şekil 3.3. Taramalı elektron mikroskopunun şematik yapısı.....	37
Şekil 3.4. Elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim.....	38
Şekil 3.5. Soğurma ölçümünün blok şematik gösterimi.....	41
Şekil 3.6. İki nokta uç yöntemiyle özdirenç ölçme devresi.....	43
Şekil 3.7. Yarıiletkenlerde (a) sıcaklığın ve (b) elektron konsantrasyonunun dağılımı.....	44
Şekil 3.8. Termal EMK yöntemiyle (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenin iletkenlik tipini ölçme devresi.....	45
Şekil 3.9. SnO ₂ ince filmlerin SILAR tekniğiyle büyütülme mekanizması.....	46
Şekil 4.1. SnO ₂ ince filminin X-ışını kırınım deseni.....	49
Şekil 4.2. 200 °C’de 30 dakika oksijen ortamında tavlanmış SnO ₂ ince filminin X ışını kırınım deseni.....	49

Şekil 4.3. 300 °C’de 30 dakika oksijen ortamında tavllanmış SnO ₂ ince filminin X ışını kırınım deseni.....	50
Şekil 4.4. 400 °C’de 30 dakika oksijen ortamında tavllanmış SnO ₂ ince filminin X ışını kırınım deseni.....	50
Şekil 4.5. 500 °C’de 30 dakika oksijen ortamında tavllanmış SnO ₂ ince filminin X ışını kırınım deseni.....	51
Şekil 4.6. 600 °C’de 30 dakika oksijen ortamında tavllanmış SnO ₂ ince filminin X ışını kırınım deseni.....	51
Şekil 4.7. Tavlınmamış SnO ₂ ince filminin 25000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	52
Şekil 4.8. 200 °C’de 30 dakika oksijen ortamında tavllanmış SnO ₂ ince filminin 25000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	53
Şekil 4.9. 300 °C’de 30 dakika oksijen ortamında tavllanmış SnO ₂ ince filminin 25000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	53
Şekil 4.10. 400 °C’de 30 dakika oksijen ortamında tavllanmış SnO ₂ ince filminin 25000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	54
Şekil 4.11. 500 °C’de 30 dakika oksijen ortamında tavllanmış SnO ₂ ince filminin 25000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	54
Şekil 4.12. 600 °C’de 30 dakika oksijen ortamında tavllanmış SnO ₂ ince filminin 25000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	55
Şekil 4.13. SnO ₂ ince filminin oda sıcaklığındaki soğurma spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2$ ’nin enerjiye bağlı değişimi.....	56
Şekil 4.14. 200 °C’de 30 dakika oksijen ortamında tavllanmış SnO ₂ ince filminin oda sıcaklığındaki soğurma spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2$ ’nin enerjiye bağlı değişimi.....	57

Şekil 4.15. 300 °C’de 30 dakika oksijen ortamında tavllanmış SnO ₂ ince filminin oda sıcaklığındaki soğurma spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2$ ’nin enerjiye bağlı değişimi.....	57
Şekil 4.16. 400 °C’de 30 dakika oksijen ortamında tavllanmış SnO ₂ ince filminin oda sıcaklığındaki soğurma spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2$ ’nin enerjiye bağlı değişimi	58
Şekil 4.17. 500 °C’de 30 dakika oksijen ortamında tavllanmış SnO ₂ ince filminin oda sıcaklığındaki soğurma spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2$ ’nin enerjiye bağlı değişimi.....	58
Şekil 4.18. İki nokta uç yöntemi ile özdirenç ölçümü için deney düzeneği.....	59
Şekil 4.19. SnO ₂ ince filminin $\ln\rho-1000/T$ değişimi	60
Şekil 4.20. 200 °C’de 30 dakika oksijen ortamında tavllanmış SnO ₂ ince filminin $\ln\rho-1000/T$ değişimi.....	61
Şekil 4.21. 300 °C’de 30 dakika oksijen ortamında tavllanmış SnO ₂ ince filminin $\ln\rho-1000/T$ değişimi.....	61
Şekil 4.22. 400 °C’de 30 dakika oksijen ortamında tavllanmış SnO ₂ ince filminin $\ln\rho-1000/T$ değişimi.....	62
Şekil 4.23. 500 °C’de 30 dakika oksijen ortamında tavllanmış SnO ₂ ince filminin $\ln\rho-1000/T$ değişimi.....	62

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 5.1. SnO ₂ ince filmine ait 2θ ve d değerlerinin tavlama sıcaklığı ile değişimi.....	68
Tablo 5.2. SnO ₂ ince filmine ait yarı pik genişliği (β), tane büyüklüğü (D) ve dislokasyon yoğunluğu (δ) değerlerinin tavlama sıcaklığı ile değişimi.....	69
Tablo 5.3. SnO ₂ ince filminin yasak enerji aralığının (E_g) kırılma indisinin (n), statik dielektrik sabitinin (ϵ_0) ve yüksek dielektrik sabitinin (ϵ_∞) tavlama sıcaklığı ile değişimi.....	71
Tablo 5.4.SnO ₂ ince filminin özdirenç (ρ)değerinin ve aktivasyon enerjisinin (E_a) tavlama sıcaklığı ile değişimi.....	73

1. GİRİŞ

İnsanoğlu, varlığının başlangıcından bu yana enerji ihtiyacı içerisinde olmuştur. Karbona dayalı enerji kaynaklarının tükenmek üzere olduğu bilgisi, dünya nüfusunun artışı ve teknolojinin gelişmesi enerji ihtiyacı konusunda bilim insanlarını yenilenebilir enerji kaynakları ile enerji elde etme üzerine yoğunlaştırmıştır. Bu yenilenebilir enerji kaynaklarından en göze çarpanı güneş enerjisini elektrik enerjisine viren güneş pilleridir. Böylece güneş pil üretim teknolojisinde önemli yere sahip olan tek kristal ve ince film yarıiletkenler üzerindeki araştırmaların artmasına sebep olmuştur.

İnce film tarihi 1838 yılında elektroliz yoluyla başlamış ve daha sonra 1852 yılında Bunsen Kimyasal Tepkime Yöntemi ile ve Grove ise Glowdischarge Sputtering Yöntemi ile metal filmleri büyütmesi ile devam etmiştir. Bu gelişmeleri izleyen çalışmalar şu şekilde özetlenebilir: 1857'de Faraday asal gaz içerisinde buharlaştırma ile ilk metal filmi, 1887'de Nahrwold Joule ısıtması ile Pt ince filmleri ve 1888'de Kundt yine aynı yöntemi kullanarak değişik metal filmleri büyütmüşlerdir (Zor, 1982).

İnce filmler genel olarak atomların ya da moleküllerin kaplanacakları yüzeye tek tek dizilmesi ile hazırlanan ve kalınlıkları 100 Å ile birkaç m arasında değişen kaplamalardır. İnce filmler, hacimli malzemelerin yüzeyine kaplandığında onlara tek başına sağlayamadıkları birçok özellik kazandırdıklarından dolayı optik, elektronik, manyetik, kimyasal ve mekanik alanlarını ilgilendiren endüstrilerde ileri teknoloji malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca, ince filmler hacimli malzemelere göre birçok üstün özellik gösterebilirler. Bu üstünlüklerinin bazıları: hacimli malzemelerde olmayan lde saf malzemelerin elde edilmesi; atomik büyütme, dolayısıyla filme özgü malzeme özelliklerinin elde edilmesi ve bu özelliklerin kontrol edilebilmesi; kk geometrilerin üç boyutta oluşturulabilmesi ve homojenliğin kontrol edilebilmesi; ardışık işlemlere imkân vermesi ve böylece çok katlı ve çok değişik özelliklerde filmlerin elde edilebilmesi; kalınlık, kristal yönelimi

ve çok katlı yapılardan kaynaklanan kuantum boyut etkilerinin kontrol edilebilmesi, hızlı ve ekonomik olması şeklinde sıralanabilir (Yıldırım, 2010).

Son yirmi yılda çeşitli yöntemler ile elde edilen yarıiletken ince filmler, katıların yapısı ve fiziksel özellikleri arasındaki ilişkiyi araştırmada ve entegre devreler, optik ile ilgili aygıtlar, anahtarlama ve manyetik bilgi depolayan aletler gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Başta güneş enerjisi sistemleri olmak üzere, elektronik ve optoelektronik devre elemanlarında kullanılan yarıiletken ince filmlerin yapısal, optik, elektrik ve manyetik özelliklerinin incelenmesi teknoloji açısından büyük önem arz etmektedir (Kundakçı, 2007).

Birçok yönüyle üstünlüklerinden bahsettiğimiz ince filmler, yarıiletken sanayisinin ilgisini çekmiştir. Bilindiği üzere yarıiletkenler, normalde yalıtkan özellik gösteren bir malzemenin ışık, sıcaklık, manyetik alan gibi bir dış etkiler ile iletken hale gelen malzemelerdir. Bu yüzden yarıiletkenler, uzay araçlarından evimizdeki televizyona kadar çok farklı alanlarda ve çok farklı teknolojilerde kullanılmaktadırlar. Kaplama teknikleri ve kaplama koşullarındaki farklılıklar sayesinde yarıiletken ince filmler, güneş pilleri, gece görüş dürbünleri gibi optik algılayıcılar, optik ve manyetik kayıt cihazları, gaz sensörleri, fiziksel ve kimyasal aşınmaya dirençli sert ve dekoratif kaplamalarda kullanılmaya başlanmıştır.

Son yıllarda SnO_2 , ZnO , CdO , ITO , TiO_2 vs. gibi saydam iletken oksit malzemeler, opto-elektronik aygıtlardaki ve güneş enerji teknolojisindeki kullanım alanlarından dolayı hem akademik hem de teknolojik açıdan ilgi odağı olmuşlardır. Üstün optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle saydam iletken oksit malzemeler fotovoltaik güneş pillerinde, fototransistörlerde, ışık yayan diyotlarda, sıvı kristal göstergelerde, optiksel ısıtıcılarda, gaz sensörlerde, saydam elektrotlarda ve diğer opto-elektronik aygıtlarda kullanılmaktadırlar (Yıldırım ve Ateş, 2010).

1.1. SnO₂ Yarıiletken İnce Filmi

Kalay (Sn), periyodik cetvelde IV A grubunda yer alır. Atom numarası 50, atom ağırlığı 118,69 g/mol ve elektronik düzeni $[[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2]$ şeklindedir. Kalay dolmamış 5p yörüngesinde nötral halde 5 değerlik elektronuna sahiptir. Gümüşümsü parlak gri renkli bir katıdır. Kalay az indirgen bir metaldir. Atmosferin etkisine direnç gösterdiğinden çeşitli metallerin (demir,bakır,vb) kalaylanmasında kullanılır. Yüksek sıcaklıkta, oksijenli ortamda yükseltgenerek SnO₂ verir ve tutuşarak beyaz bir alevle yanar. Oksijen (O), periyodik cetvelde VI A grubu elementi olup atom numarası 8, atom ağırlığı 15,9994 g/mol ve elektronik düzeni $[[\text{O}] 1s^2 2s^2 2p^4]$ şeklindedir. Kütleli olarak, hidrojen ve helyumdan sonra evrende en bol bulunan elementtir.

Kalay oksit (SnO₂), IV-VI grubu yarıiletken saydam geçirgen oksit malzemedir. Oda sıcaklığında geniş yasak enerji aralığına ($E_g \sim 3,6$ eV) sahip direk bant geçişli ve n-tipi elektriksel iletkenliğe sahiptir. SnO₂ ince filmi tetragonal yapıda kristalleşir ve düşük elektriksel özdirence, görünür bölgede yüksek optik geçirgenliğe, yüksek kimyasal, termal ve mekanik kararlılığa sahiptir (Khan *et al.*, 2010). SnO₂ ince filmler gaz sensörleri, güneş pilleri, organik ışık yayan diyotlar, manyetik kayıt ortamları gibi birçok alanda uygulama bulabilmektedir (Lee *et al.*, 2008). SnO₂'nin bu farklı alanlardaki kullanımları arasında en önemli yeri gaz sensörü alanındaki uygulamaları tutmaktadır. Çok sayıdaki metal oksit arasında, kimyasal ve ısı kararlılığı, mekanik dayanıklılığı, hızlı cevap vermesi, görünür bölgedeki küçük absorpsiyon katsayısı, uzun ömürlü oluşu ve birçok altaşa iyi yapışma özelliğine sahip olması gibi nedenlerden dolayı SnO₂, metal oksit yarıiletken tabanlı gaz sensörlerinde en çok aranan algılayıcı malzemelerden biridir. SnO₂ gaz sensörleri H₂, CO ve NO₂ gibi indirgeyici gazların yanı sıra H₂S gibi yükseltgen gazların ve etanol, toluen ve n-oktan gibi uçucu organik bileşik buharlarının algılanmasında da kullanılmaktadır (Terrier *et al.*,1997; Sakai *et al.*, 2001; Baker *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2007).

SnO₂ filmlerini hazırlamak için günümüzde pek çok teknik kullanılmaktadır. Bunlar: Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction (SILAR), Chemical Vapor Deposition (CVD), Chemical Bath Deposition (CBD), Radio Frequency (RF) Magnetron Sputtering, Metal-Organic Deposition, Vacuum Evaporation, Pulsed Laser Deposition, Sol-gel v.s gibi tekniklerdir (Khan *et al* 2009; Yıldırım *et al* 2012; Benhaoua *et al* 2015).

Liu *et al.* (2004), SnO₂ ince filmler PECVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition) tekniği ile büyütülmüştür. Film büyüme sıcaklığı arttıkça yüzey direnci azalmış ve oksijen akışı arttıkça yüzey direnci artmıştır. Büyüme sıcaklığı 200 °C den 500 °C'ye arttıkça film amorf yapıdan polikristal yapıya değişmiştir. Ayrıca, Sb elementi ile katkılanan SnO₂ ince filminin CO ve C₂H₅OH gazlarına karşı duyarlılığı gözlenmiştir.

Demir (2005), SnO₂ ince filmler ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile 200, 250, 300 ve 350 °C taban sıcaklıklarında elde edilmiştir. Filmlerin kalınlıklarının 1,66-4 µm arasında değiştiği ve artan taban sıcaklıklarına bağlı olarak kalınlıklarının azaldığı belirlenmiştir. XRD desenlerinde tüm filmlerin polikristal yapıda oldukları belirlenmiştir. SEM görüntülerinden ise filmlerin taban sıcaklıklarının artmasıyla homojenliğinin arttığı gözlenmiştir. Filmlerin iletim mekanizmalarını incelemek amacıyla elde edilen I-V karakteristiklerinden filmlerin omik özellik gösterdikleri tespit edilmiştir. Filmlerin karanlıkta iletkenliklerinin $5,40 \times 10^{-1} - 2,24 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ arasında değiştiği gözlenmiştir. Film iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı değişimlerinden düşük ve yüksek sıcaklık bölgeleri için donör ve donör gibi davranan tuzakların enerjilerinin sırasıyla 0,28-2,10 eV ve 0,049-0,082 arasında değiştiği görülmüştür.

Mansur (2007), SnO₂ ince filmler püskürtme tekniği kullanılarak 380–440 °C de cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Cam tabanlar üzerinde elde edilen SnO₂ ince filmlerin kırınım desenleri $2\theta=10^\circ-70^\circ$ arasında alınmış ve elde edilen filmlerin hepsinde çok keskin pikler gözlenmiştir. Yapılan hesaplamalardan sonra filmlerin tetragonal fazda (110), (101), (200), (211), (220), (310), (301) düzlemleri boyunca

büyüdükleri görülmüştür. SnO₂ ince filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değeri elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde %85–95 aralığında olduğu belirlenmiştir. SnO₂ ince filmlerin yasak enerji aralığı değeri soğurma ölçümleri yardımı ile 4,08–4,11 eV civarında bulunmuştur. Görünür bölgede SnO₂ filmlerinin kırılma indisi değeri 1,92 değeri hesaplanmıştır. Bulunan bu değeri SnO₂ 'nin görünür bölgedeki standart kırılma indisi değeri (1.90) ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

Karlıoğlu (2007), SnO₂ ince filmler farklı sıcaklıklarda cam taban malzemeler üzerine kimyasal buhar biriktirme (CVD) tekniği ile büyütmüştür. Büyütme zamanı 15 dakika ile 60 dakika arasında 15 dakika aralıklar ile değeriştirilmiş ve biriktirme zamanının etkisi incelenmiştir. Bu denemeler sonucu üretilen numuneler SEM, XRD, AFM, dört noktalı öz direnç ölçümü, optik ve kızılötesi (Infrared) spektrometreleri ile incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, büyütmeye sıcaklıklarında (400-600 °C) SnO₂'nin kararlı olduğu görülmüştür. Sıcaklık ve süre değerişimiyle SnO₂'nin büyüme düzlemleri değeriştir. Çekirdekleşme sonrası büyümenin önce belirli düzlemlerde başladığı ve ilerlediği belirli bir değerienden sonra büyümen yön değeriştirerek tanelerin genişlediği görülmüştür. Büyütme sıcaklığı ve süresinin artmasıyla öz dirençte azalma iletkenlikte artma görülmüştür.

Deshpande *et al.* (2008), SnO₂ nanokristal ince filmler modifiye edilmiş SILAR tekniği kullanılarak cam taba malzemeler üzerine büyütmüştür. Büyütme parametreleri (çözelti konsantrasyonu, çözelti pH'sı, döngü sayısı ve daldırma süreleri gibi) optimize edilmiş ve filmler 1 saat oksijen atmosferinde 500 °C'de tavlammıştır. Tavlammamış ve tavlammış filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. XRD ölçümleri, tavlammamış filmin tetragonal yapıda ve SnO fazında olduğu; tavlama işlemleri ile SnO fazın SnO₂ kararlı fazına dönüştüğü gözlenmiştir. AFM ölçümleri, film yüzeyinde tanecik dağılımının homojen olduğu, tavlama işlemleri ile ortalama tanecik boyutunun 86 nm'den 94 nm'ye arttığı belirlenmiştir. Tavlama işlemleri ile filmin yasak enerji aralığının 3,62 eV'tan 3,51

eV'ta azaldığı ve bu azalmanın tavlama işlemi ile tanecik boyutundaki artışa, hidroksit fazının ve kusurların filmin yapısından uzaklaştırılmasına atfedilmiştir.

Yadav *et al.* (2009), SnO₂:F ince filmler cam taba malzemeler üzerine kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak farklı sıcaklıklarda büyütülmüştür. Büyütülen ince filmin XRD, SEM, optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. XRD analizinin sonucuna göre film düşük sıcaklıklarda amorf, yüksek sıcaklıklarda kristal bir yapı göstermiştir. 475 °C de büyütülmüş ince film, $3,91 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ gibi en küçük öz direnç değerine sahip olduğu görülmüştür.

Khan *et al.* (2009), SnO₂ ince filmler RF magnetron saçtırma tekniği ile cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Bu filmler 100-500 °C sıcaklık aralığında 15 dakika tavllanmış ve yapısal, elektriksel özellikleri analiz edilmiştir. XRD ölçümleri, hem tavlansız ve hem de tavlansız filmlerin polikristal ve tetragonal yapıda kristalleştiği göstermiştir. Tavlama sıcaklığı ile film kristalliğinin iyileştiği ve 200 °C tavlama sıcaklığından sonraki sıcaklıklarda SnO fazına ait (102) zayıf pikin görüldüğü belirlenmiştir. Filmlerin elektriksel öz direnç değerleri tavlama sıcaklığının fonksiyonuna bağlı olarak ölçülmüş ve 1,25 ile 1,38 mΩ-cm aralığında tavlama sıcaklığı ile değiştiği gözlenmiştir.

Korotcenkov *et al.* (2009), SnO₂ ince filmler püskürtme tekniği ile farklı film kalınlıklarında büyütülmüş ve bu ince filmler için film kalınlığının gaz sensörlerinin operasyonel karakteristikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Film kalınlığının gaz sensörlerinin tepkileri, cevap verme süreleri ve çalışma sıcaklığı gibi önemli özelliklerini etkilediği gözlenmiştir. Gaza duyarlı tabakanın optimal kalınlığı 3 önemli faktöre göre belirlenmesi gerektiği görülmüştür. Bunlar: gaz sensörünün gereken yanıt verme sıklığı, belirlenmesi gereken hedef gazın yapısı ve gerekli çalışma sıcaklığıdır. Yüksek hızlı sensör elde etmek için ince film kullanmanın gerektiği görülmüştür. Çünkü film kalınlığı azaldıkça metal oksit sensörlerinin cevap verme süresi kısalmıştır.

Ahn *et al.* (2010), SnO₂ ince filmler etilen gaz sensörü fabrikasyonu için RF magnetron saçtırma tekniği ile alüminyum taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Saçtırma gazı içerisindeki argon-oksijen oranı ve tavlama sıcaklığı gibi iki büyütme parametresinin, SnO₂ ince filmlerin yapısal ve gaz algılama özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Argon-oksijen oranları 15:15 ile 27,3:2,7 değer aralığında ve tavlama işlemi 650 °C'de hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Filmlerin mikro yapıları ve kristal özellikleri, argon-oksijen oranından çok tavlama işleminden etkilenmiştir. Etilen gaz algılamada, tavllanmış filmler tavlansız filmlerden daha yüksek duyarlılığa sahip olduğu görülmüş fakat argon-oksijen oranı etkisinin algılama üzerinde belirgin bir etkisi gözlenmemiştir.

Khan *et al.* (2010), SnO₂ ince filmler electron beam vapor deposition tekniği ile büyütülmüş ve filmler 350 °C ve 550 °C sıcaklıkları arasında 2 saat süre ile hava ortamında tavlansızdır. Elde edilen sonuçlara göre 350 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda tavlansız filmler tetragonal yapıya sahip kristal özellik sergilemiştir. Amorf yapıdaki SnO₂'nin yasak enerji aralığı 3,61 eV iken kristalleştikten sonra bu değer 4,22 eV'a çıkmıştır. Filmlerin özdirenç değerleri 350-400 °C'de azalmış fakat 400 °C'den sonra az bir artış gözlenmiştir. Bunun sebebinin ise yük taşıyıcı yoğunluğundaki azalma ve stokiyostrideki iyileşme olduğu düşünülmüştür.

Yıldırım *et al.* (2012), SnO₂ ince filmler SILAR tekniği ile cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Film kalınlığının yapısal, yüzeysel, optik ve elektriksel özellikleri nasıl etkilediği araştırılmıştır. Ayrıca bu ince filmler oksijen ortamında 400 °C'de 30 dakika oksijen atmosferinde tavlansız ve filmlerin karakteristik özellikleri incelenmiştir. XRD ve SEM analizleri filmlerin polikristal yapıda olduğu, taban malzeme yüzeyine iyi kaplandığı ve film kalınlığının artması ile film kristalliliğinin ve yüzey özelliklerinin iyileştiği gözlenmiştir. Ancak 380 nm film kalınlığından sonra ise kristallik ve yüzey özellikleri bozulmuştur. Yasak enerji aralığı değerleri 3,90 dan 3,54 eV'e azalmış, kırılma indisi (n) 2,11 den 2,35'e artmıştır. Filmlerin elektriksel iletkenlik değerleri 0,015 (Ω-cm)⁻¹'den 0,815 (Ω-cm)⁻¹'e arttığı görülmüştür. Sonuç olarak, film kalınlığı ve tavlama sıcaklığının

karakteristik özellikler üzerinde önemli bir role sahip olduğu ve SILAR tekniğinin ise uygun bir kaplama tekniği olduğu kanısına varılmıştır.

Lee *et al.* (2014), ZnO-SnO₂ ince filmi sol-gel tekniği ile cam taban malzemeler üzerine farklı kalınlık değerlerinde (110, 150, 200 ve 270 nm) büyütülmüştür. Filmin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri üzerinde film kalınlığının ve tavlama sıcaklığının (400, 500, 600 ve 700 °C) etkisi incelenmiştir. XRD ölçümlerinden, ZnO-SnO₂ ince filminin yaklaşık olarak 500 °C tavlama sıcaklığında ve 150 nm film kalınlığında sonra oluşmaya başladığı belirlenmiştir. Film kristalliğinin, film kalınlığının ve tavlama sıcaklığının artması ile iyileştiği gözlenmiştir. Fakat film kristalliği, 270 nm film kalınlığında ve 700 °C tavlama sıcaklığında bozulduğu görülmüştür. Film kalınlığındaki ve tavlama sıcaklığındaki artış yüzey morfolojisinde pürüzlülüğe ve tanecik boyutunda artışa sebep olmuştur. Optik özelliklerde film kalınlığının ve tavlama sıcaklığının artması ile bozulmuştur. Filmin özdirenç değeri 200 nm film kalınlığına kadar azalmış, 200 nm film kalınlığından sonra artmıştır. 600 °C tavlama sıcaklığında en düşük özdirenç değeri gözlenmiştir.

Liu *et al.* (2015), SnO₂/Ag/SnO₂ nano-çok katmanlı yapısı kuartz camlar üzerine RF-DC magnetron saçırma tekniği ile elde edilmiş ve 120, 200, 300, 400 °C'de hava ortamında bir saat tavlammıştır. Bu yapının yapısal, optik ve elektriksel özellikleri üzerinde tavlama sıcaklığının etkisi incelenmiştir. SEM ve XRD analizleri, tavlama sıcaklığı ile numune kristalliğinin ve yüzey özelliklerinin iyileştiği gözlenmiştir. 4,4 Ω/sq yüzey direnç değerine ve 500 nm dalga boyunda %91 maksimum geçirgenliğe sahip yüksek kaliteli saydam iletken filmler 200 °C tavlama sıcaklığında elde edilmiştir. Analizler sonucunda, bu nano-çok katmalı filmler optoelektronik aygıtların saydam iletken elektrotlarında kullanılacağı sonucuna varılmıştır.

Alkhayatt ve Hussian (2015), saf ve florin katkılı SnO₂ ince filmler (ITO ve FTO) püskürtme tekniği ile farklı katkılama oranlarında (0,15, 0,25 ve 0,35 mol/l) 450 °C taban malzeme sıcaklığında cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. XRD ölçümlerinden, filmlerin tetragonal yapıda kristalleştiği, ortalama kristal boyutunun

katkılama ile azaldığı gözlenmiştir. SEM görüntülerinden, filmlerin yüzeyleri homojen ve pürüzsüz olduğu belirlenmiştir. EDX ölçümlerinden, filmlerin stokiometrik olduğu tespit edilmiştir. Optik analizlerden, görünür bölgede filmlerin optik geçirgenliklerinin katkılama ile %83-98 aralığında değiştiği, temel soğurma kenarının daha yüksek enerjiye (maviye) kaydığı gözlenmiştir. Saf SnO₂ ince filminin yasak enerji aralığı 3,95 eV olduğu, katkılama ile 4,04-4,1 eV aralığında değiştiği belirlenmiştir.

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma, SILAR tekniği ile cam taban malzeme üzerine SnO₂ ince filmlerin büyütülmesi ve yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özelliklerinin tavlama sıcaklığına bağlı karakterizasyonunu içermektedir. Birinci bölümde SnO₂ yarıiletken ince filmlerin genel özellikleri ve bu ince filmler ile ilgili literatür taramasından oluşan bir giriş bulunmaktadır. İkinci bölümde, çalışmamızla ilgili temel kuramsal bilgiler, üçüncü bölümde yapılan çalışmada kullanılan materyal ve yöntem hakkında detaylı bilgi, dördüncü bölümde alınan ölçüm sonuçlarının verildiği araştırma bulguları, beşinci bölümde ise alınan ölçümlerin değerlendirildiği tartışma ve sonuç bölümü yer almaktadır. Son bölümde ise yararlanılan kaynaklar verilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1.Yarıiletkenler Hakkında Genel Bilgi

Akademik araştırmalarda ve elektronik endüstrisinde önemli bir yere sahip olan yarıiletkenlerin tarihi Edmond Becquerel ve Faraday'a kadar uzanır. 1839'da Edmond Becquerel aynı elektrolit içine batırılmış iki elektrotdan biri üzerine ışık düşürüldüğü zaman bunlar arasında potansiyel farkının meydana geldiğini gözlemiştir. 1883 yılında Faraday, gümüş sülfatın direncinin sıcaklık ile değişim katsayısının negatif olduğunu keşfetmiştir. 1923'de Schottky kuru redresörlerin teorisini yayınlamış ve bu yarıiletkenlerin teorik incelenmesinde ilk adım olmuştur. 1947 yılında John Bardeen, Walter Brattain ve William Shockley ilk yarıiletken tabanlı transistörü yapmışlardır.

Katılar elektriksel ve optik özelliklerine göre iletkenler, yalıtkanlar ve yarıiletkenler olmak üzere üç grupta toplanırlar. Bu grupların enerji-bant yapıları arasında temel farklılıklar vardır. Valans bandı tamamen dolu ve iletim bandı tamamen boş ise böyle katılara "yalıtkanlar" adı verilir. Yalıtkanlarda yasak enerji aralığı geniştir ve oda sıcaklığında elektronların valans bandından iletim bandına geçmeleri oldukça zordur. Bu nedenle yalıtkan materyaller elektriği iletmezler. Valans ve iletim bantları üst üste binen yani yasak enerji aralığı olmayan katılara "iletkenler" denir. İletken materyaller elektriği iyi iletirler. Yarıiletkenlerin ise yasak enerji aralığı öyle bir değere sahiptir ki, ısıl uyarılma ile erime noktalarının altındaki sıcaklıklarda bile elektriksel iletkenlik gösterirler. Bu nedenle yarıiletkenlerde oda sıcaklığında elektronlar valans bandından iletim bandına geçebilirler ve iletim sağlayabilirler.

İletkenlerde sıcaklık ve kirlilik yoğunluğu arttıkça elektriksel öz direnç yarıiletkenlerin aksine artmaktadır. Bununla birlikte, metallerde sıcaklık arttıkça iletkenliğin azalmasına karşın yarıiletkenlerde sıcaklık ile elektriksel iletkenlik artmaktadır. Bu durum iletkenler ile yarıiletkenler arasındaki en önemli farktır.

Yalıtkan materyaller ise elektriksel özdirençlerinin oldukça büyük olması nedeniyle elektriği iletmezler.

Yarıiletkenlerin karakteristik özelliklerinden birisi de sıcaklık mutlak sıfıra ($T=0K'e$) yaklaşırken direncinin oldukça yüksek bir değere ulaşarak yarıiletkenin yalıtkan özellik göstermesidir. Mutlak sıfırda yarıiletkenler mükemmel yalıtkandırlar.

Teknolojide oldukça önemli bir yere sahip olan yarıiletken materyallerin ince ayrıntılar dışında fiziksel özellikleri birbirlerine benzer. Yarıiletkenlerin en önemli iki özelliği serbest elektronların bulunduğu iletim (conduction) bandı ile bağlı elektronların (valans elektronlarının) bulunduğu valans (valance) bandı arasında bir enerji aralığının bulunması ve bu materyallere yapılacak çok düşük orandaki uygun katkılamanın yarıiletkenlerin fiziksel özelliklerine büyük ölçüde etkisi olmasıdır.

2.2. Katkılı Yarıiletkenler

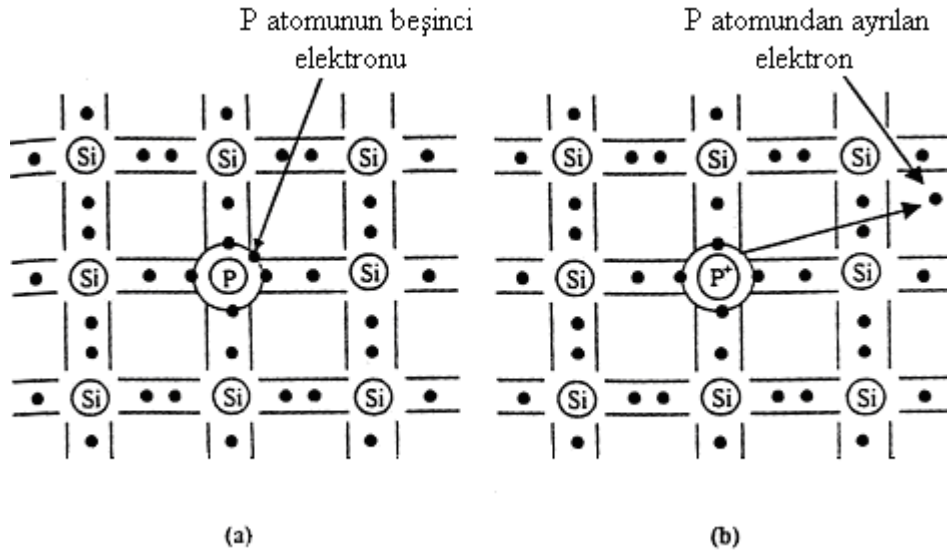
Katkılı yarıiletkenler sadece tek bir taşıyıcı tipinin (ya elektronlar ya da holler) elektriksel iletimi sağladığı yarıiletkenlerdir. Katkılama yapılan yarıiletkenlerin elektriksel özelliklerinde önemli ölçüde değişim gözlenir. Katkılama işlemi, uygun katkı atomlarının yarıiletken içerisine çeşitli teknikler ile katılmasıyla yapılır. Katkılama işlemi sayesinde istenilen özelliklere sahip bir yarıiletken elde edilir.

Bir yarıiletken materyale katılan safsızlık (impurity) atomları istenilen özelliğe göre ya elektron verici (donor) ya da elektron alıcı (akseptör) olarak işlev görürler. Katkılama işlemi ile yarıiletkenler n-tipi veya p-tipi özellik gösterirler (Kittel 1986).

2.2.1. n-tipi yarıiletkenler

n-tipi yarıiletkenlerde elektriksel iletkenliğe katkıda bulunan çoğunluk taşıyıcılar elektronlardır. Başka bir deyişle, serbest elektron yoğunluğu hol yoğunluğundan daha büyüktür. Yarıiletken, donör (elektron verici) atomları ile katkılanmıştır.

Şekil 2.1’de gösterilen silisyum kristal örgüsü için iki boyutlu kovalent bağ modelini ele alalım. Eğer bir VA gurubu elementlerinden bir katkı atomu, örneğin fosfor (P), IVA gurubunda bulunan bir silisyum atomu ile yer değiştirir ise, silisyum örgüsünde tetrahedral kovalent bağ için gerekli olan dört elektronun dışında bir elektron daha bulunacaktır. Bu ekstra elektron pozitif olarak yüklenmiş fosfor çekirdeğine zayıf bir şekilde bağlıdır. Bu elektronun bağlanma enerjisi, bir iletim elektronunun saf silisyumun 1,12 eV’luk enerji aralığına geçmesi için gerekli olan enerjinin yaklaşık olarak %5’idir. Yani bu elektron fosfor atomundan kolaylıkla ayrılabilir. Elektrik alan uygulanması durumunda ise, bu ekstra elektron iletim için gerekli olan serbest bir elektron haline gelir. Fosfor atomu pozitif bir yük kazanarak iyonlaşır.



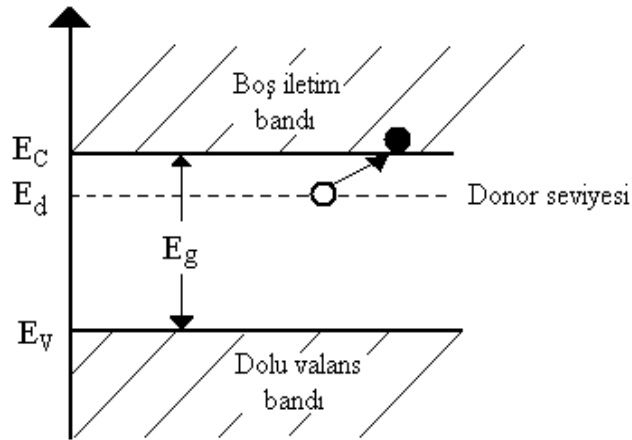
Şekil 2.1. (a) P atomu katkılanan n-tipi Si kristali ve (b) iletim elektronunun oluşumu (Smith 1990)

P, As ve Sb gibi VA grubu katkı atomları silisyuma ya da germanyuma katkılı olduklarında elektriksel iletim için kolayca iyonlaşmış elektronlar sağlarlar. Bu nedenle VA grubu katkı atomları donör katkı atomları olarak adlandırılır.

Şekil 2.2’de P atomu katkılanan n-tipi Si kristalinin enerji bant diyagramı görülmektedir. Katkı atomunun ekstra elektronu boş iletim bandının çok az aşağısında yasak enerji aralığında bir enerji seviyesinde bulunur. Böyle bir enerji seviyesi, bir donör katkı atomu sağladığı için donör seviyesi olarak adlandırılır. Bu durumda küçük enerji değerlerinde donör atomları kolayca iyonlaşarak iletim bandına geçebilirler ve elektriksel iletkenliğe katkıda bulunurlar. Katkı atomlarının neden olduğu elektriksel iletim katkılı iletkenlik adını alır. Donör enerji seviyesi E_d ,

$$E_d = \left(\frac{1}{\epsilon_r}\right)^2 \left(\frac{m_e^*}{m_e}\right) E_H \quad (2.1)$$

bağıntısı ile verilir. Bu denklemde, ϵ_r yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti, m_e ve m_e^* sırasıyla elektronun kütlesi ve elektronun etkin kütlesi ve E_H ise 13.6 eV olmak üzere hidrojen atomu için iyonlaşma enerjisidir.



Şekil 2.2. n-tipi bir yarıiletkenin enerji bant diyagramı (Smith 1990)

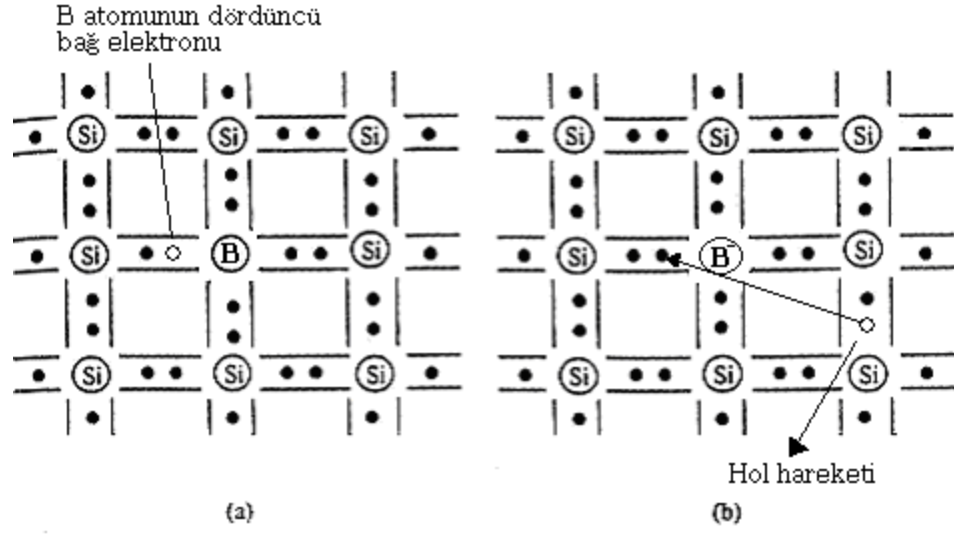
n-tipi yarıiletkenlerde donör atomunun iyonlaşması sonucu donör enerji seviyesinden iletim bandına geçen elektronlara karşılık valans bandında holler oluşmaz. Bu nedenle bu tip yarıiletkenlerde elektron yoğunluğu donör yoğunluğuna bağlıdır ve çoğunluk taşıyıcıları (n_n) elektronlar ve azınlık taşıyıcıları (p_n) ise hollerdir. Diğer bir deyişle, elektronların elektriksel iletkenliğe katkısı hollerden daha fazladır.

2.2.2. p-tipi yarıiletkenler

Periyodik tablonun IV. grup elementlerinden olan Si veya Ge kristaline bu kez de In, Ga, Al, B gibi III. grup elementlerinden herhangi birisi katkılanır ise katkılama yapılan yarıiletken p-tipi özellik gösterir. p-tipi yarıiletkenlerde ise n-tipi yarıiletkenlerin aksine çoğunluk yük taşıyıcılar hollerdir. Hol yoğunluğu elektron yoğunluğundan daha büyüktür. Bu nedenle bu tip yarıiletkenlerde katkı atomları akseptörler yani, elektron alıcı atomlardır.

Şekil 2.3'te gösterilen Si örgüsü içerisine periyodik tablonun III. Grup elementlerinden B'un katkılanmasını ele alalım. Bu durumda bağ orbitallerinden birisinin bir elektronu eksik olacaktır ve bu bağı başka bir Si-Si bağından bir elektron ile doldurabilir. Böylece kovalent bağ yapısında ekstra bir hol oluşur ve B atomu iyonize olur. Bor atomuna bir elektron transferi için gerekli olan enerji 0.045 eV'tur. Bu enerji, Si kristalinde valans bandından iletim bandına bir elektronun geçmesi için gerekli olan 1.1 eV'luk enerjiden oldukça küçüktür. Elektrik alan varlığında B atomunun iyonlaşması ile oluşturulan hol pozitif yük taşıyıcısı olarak davranır ve Si örgüsü içerisinde hareket edebilir.

Bu durumda akseptör (elektron alıcı) B atomu ile katkılanan Si kristali p-tipi yarıiletken özellik gösterir. Akseptör atomlarının yarıiletken içerisinde buldukları enerji seviyesi akseptör enerji seviyesi olarak adlandırılır.



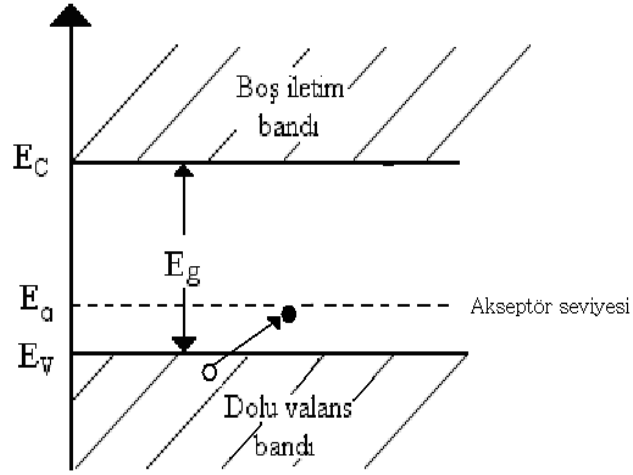
Şekil 2.3. (a) B atomu katkılanan p-tipi Si kristali ve (b) hol hareketi (Smith 1990)

Şekil 2.4'ten görüldüğü gibi akseptör enerji seviyesi E_a , yasak enerji aralığı içinde valans bandın üst sınırına daha yakın olarak yer alır. Akseptör enerji seviyesi E_a ,

$$E_a = \left(\frac{1}{\epsilon_r}\right)^2 \left(\frac{m_h^*}{m_h}\right) E_H \quad (2.2)$$

bağıntısı ile verilir. Burada, m_h hol kütlesi ve m_h^* ise hol etkin kütlesidir.

p-tipi yarıiletkenlerde, çoğunluk taşıyıcıları (p_p) hollerin yoğunluğu akseptör yoğunluğuna bağlıdır ve elektriksel iletkenliğe hollerin katkısı azınlık taşıyıcıları (n_p) olan elektronlardan daha fazladır.



Şekil 2.4. p-tipi bir yarıiletkenin enerji-bant diyagramı (Smith 1990)

2.3.Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığına Etki Eden Faktörler

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığını değiştiren faktörlerden bazıları şunlardır:

1. Sıcaklık
2. Kusur konsantrasyonu
3. Manyetik alan
4. Elektrik alan
5. Basınç

olarak sıralanabilir. Bu faktörlerden sadece sıcaklığın yasak enerji aralığı üzerine olan etkisi incelenecektir.

2.3.1. Sıcaklığın yarıiletkenin yasak enerji aralığına etkisi

Sıcaklık arttıkça kristal örgünün titreşimi artar ve kristal örgüsü genişler. Çoğu yarıiletkenlerde sıcaklıkla yasak enerji aralığı küçülür. Bu ise temel soğurmanın uzun

dalga boylu bölgeye kaymasına sebep olur. Sıcaklık arttıkça elektron-fonon etkileşmesi artar. Bu dikkate alınırsa yasak enerji bandının termal değişim değeri aşağıdaki gibi ifade edilir,

$$\frac{dE_g}{dT} = \left(\frac{dE_g}{dT} \right)_p + \left(\frac{dE_g}{dT} \right)_{e-f} \quad (2.3)$$

Bu ifadedeki ilk terim sabit basıncın etkisini ifade etmektedir. Basınçla kristalde bir bozulma meydana gelecektir ve kristal örgü değişecektir. Bunun sonucunda da yasak enerji aralığı değişecektir. Bu değişim,

$$\left(\frac{dE_g}{dT} \right)_p = 2b(\pm C_n \pm C_p) \quad (2.4)$$

ile ifade edilir. Burada C_n , elektronların, C_p ise boşlukların kristalde bozulma sabitleridir. Kristalde basınç iki şekilde meydana gelmektedir:

1. Dışarıdan uygulanan basınç
2. Kristal örgüsünün içinde oluşan basınç

Enerjinin sıcaklığa bağlılığı, Debye sıcaklığından düşük sıcaklık bölgesinde

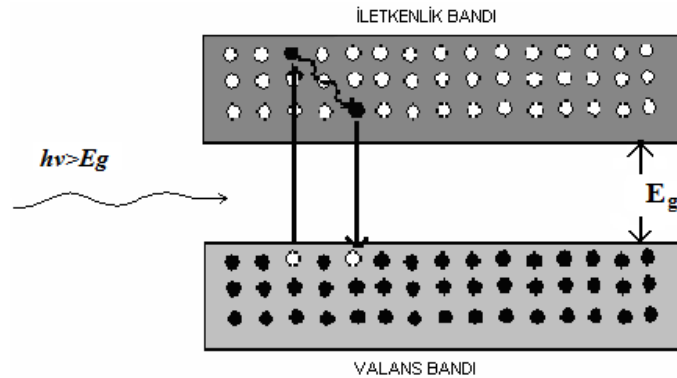
$$E_g(T) = E_{go} - \alpha \frac{T^2}{T + \theta} \quad (2.5)$$

denklemleri ile verilir. Buradaki $\alpha = dE_g/dT$, θ debye sıcaklığı, E_{go} mutlak sıfırda yasak enerji aralığının değeridir. $T > \theta$ olduğunda yasak enerji aralığı sıcaklığa kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Elektron-fonon etkileşmesi fazladır ve değerce negatiftir. Düşük sıcaklıklarda E_g sabittir ve sıcaklığa fazla bağlı değildir.

2.4. Bir Yarıiletkende Fotonun Soğurulması

Foton-yarıiletken etkileşmesinde pek çok durum mümkündür. Örneğin fotonlar yarıiletken örgüsüyle etkileşip bunun sayesinde ısıya dönüşebilirler veya fotonlar akseptör veya donör kirlilik atomlarıyla ya da yarıiletken içindeki başka kusurlarla etkileşebilirler. Bununla birlikte temel foton etkileşmesi valans bandındaki elektron ile olmaktadır.

Bir yarıiletken üzerine ışık düşürüldüğü zaman gelen ışığın enerjisine ve yarıiletkenin yasak enerjisine bağlı olarak foton soğurulabilir veya soğurulmadan geçebilir. Tabii ki bu olayda ışığın bir kısmının da yarıiletkenin yüzeyinden saçılması her zaman vardır. Eğer gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığından küçükse ($E=h\nu < E_g$) bu durumda foton soğurulmaz ve yarıiletken üzerine gelen bu foton için geçirgendir. Eğer gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığından büyükse ($E=h\nu > E_g$), bu durumda foton bir valans elektronu ile etkileşir ve gelen fotonun enerjisini alarak iletkenlik bandına geçer. Valans bandı çok sayıda elektron, iletkenlik bandı da çok sayıda boş enerji seviyesi içerdiğinden dolayı $h\nu > E_g$ olduğu zaman bu etkileşme oldukça yüksektir. Şekil 2.5'te görüldüğü gibi, bu etkileşme sonunda iletkenlik bandında bir elektron valans bandında bir boşluk, yani bir elektron-boşluk çifti meydana gelir. Bu şekilde fazladan taşıyıcıların oluşumu sağlanmış olur.



Şekil 2.5. Yarıiletken tarafından bir fotonun optik soğurulması

2.5. Yarıiletkenlerde Bant Geçişleri

Yarıiletkenlerde band geçişleri, valans bandından iletkenlik bandına elektron geçiş durumlarına göre direk ve indirek olmak üzere iki gruba ayrılır. Yasak enerji aralığı ve band geçiş tiplerinin belirlenmesinde en kesin sonucu optik yöntemler verir.

2.5.1. Direk bant geçişleri

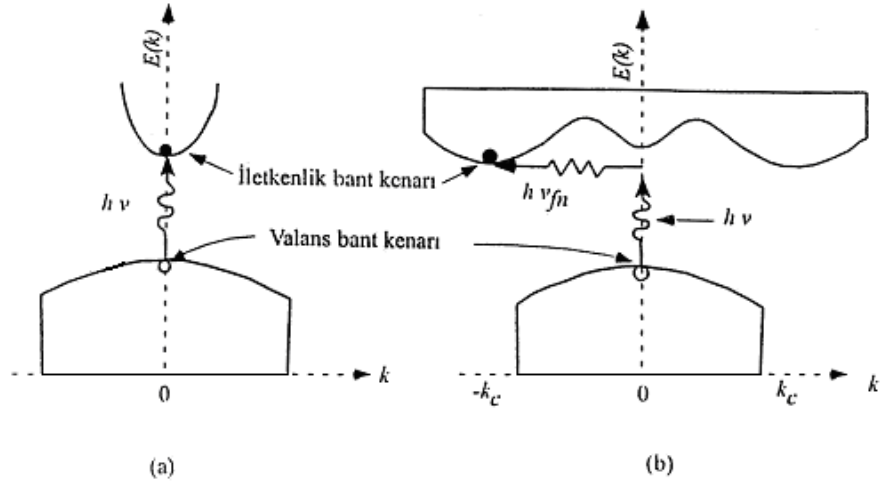
Direk bant yapılı yarıiletkenlerde, iletkenlik band kenarının en alt noktası ile valans bandının üst kenarı enerji-momentum uzayında $k=0$ değerinde bulunmaktadır. Direk bant yapısı şematik olarak Şekil 2.6.a'da verilmiştir. Direk bant yapılı yarıiletkenlerde bir valans elektronu, enerjisi en az yasak enerji aralığının değerine eşit veya daha büyük olan bir fotonu ($h\nu \geq E_g$) soğurması ile iletkenlik bandına geçer. Bu geçişte elektronlar dalga vektörlerini değıştirmezler ve $k=0$ 'da momentum korunur. Bu,

$$\hbar k_e + \hbar k_h = 0 \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\hbar k_e$ ve $\hbar k_h$ elektronların ve hollerin kristal içerisindeki sahip oldukları kristal momentumlarıdır. Direk geçişte frekansı ν olan bir fotonun enerjisi,

$$h\nu = E_c - E_h \geq E_c - E_v \quad (2.7)$$

şeklinde verilir. Burada E_e ve E_h sırasıyla elektronların ve deliklerin iletkenlik ve valans bandları içerisinde herhangi bir konumdaki enerjileri, E_c ve E_v ise $k=0$ 'da sırasıyla iletkenlik bandının alt ve valans bandının üst enerji seviyeleridir. Direk band geçişlerde enerji korunmaktadır.



Şekil 2.6. Yarıiletkenlerde (a) direk, (b) indirek bant geçişleri

2.5.2. İndirek bant geçişleri

İndirek bant geçişi Si ve Ge yarıiletkenlerinde olduğu gibi, iletkenlik bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k değerinde olmadığı durumda görülür. Şekil 2.6.b'de görüldüğü gibi, bu durumda valans bandından iletim bandına bir elektronun momentumunu koruyarak geçiş yapabilmesi için bir fononun soğurulması veya salınması gerekir. Bu durumda momentum korunumu,

$$\hbar k = \hbar k_c \pm \hbar k_q = 0 \quad (2.8)$$

şeklinde verilir (Kittel 1986). Burada k_q fotonun dalga vektörü, k_c ise k uzayında valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu arasındaki farktır. İndirek geçişte fononun enerjisi,

$$h\nu = E_g \pm h\nu_{fn} \quad (2.9)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $h\nu_{fn}$ fononun enerjisi olup artı (+) işaretli durumda fonon salınmakta, eksi (-) işaretli durumda ise fonon soğurulmaktadır.

2.6. Yarıiletkenlerde Özdirencin Sıcaklıkla Değişimi

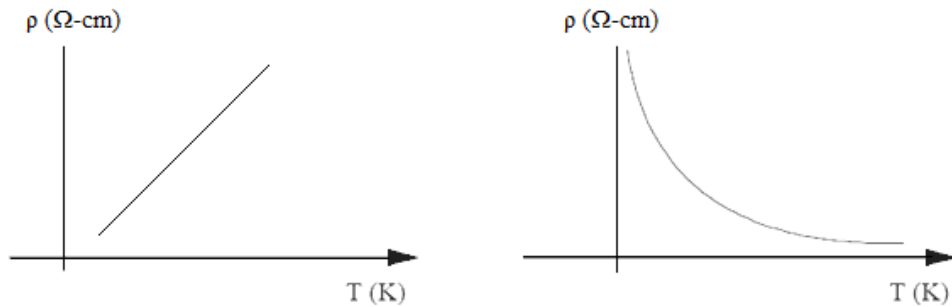
Katı cisimler, elektriksel özdirençlerine göre üç guruba ayrılırlar: Metaller (iletkenler), yalıtkanlar ve yarıiletkenler. Süperiletkenler oda sıcaklığında metal özelliği göstermektedirler ve düşük sıcaklıklarda süperiletkenliğe sahiptirler. Katı cisimlerin özdirençlerine göre sınıflandırılması şu şekildedir:

1. Metaller: $\rho=10^{-6}-10^{-4} \Omega\text{-cm}$
2. Yarıiletkenler: $\rho=10^{-4}-10^{10} \Omega\text{-cm}$
3. Yalıtkanlar: $\rho \geq 10^{10} \Omega\text{-cm}$

Özdirenç kriterleri açık değildir. Çünkü bir malzemeden diğerine geçildiğinde özdirenç değerleri üst üste gelmektedir. Metaller ve yarıiletkenler arasındaki fark, özdirencin sıcaklıkla değişiminden daha açık bir şekilde görülebilir. Kimyasal olarak temiz metallerde özdirenç sıcaklıkla lineer olarak artmaktadır.

$$\rho = \rho_0[1+\alpha\Delta T] \quad (2.10)$$

Burada ρ_0 metalin 0°C 'de ki özdirenci, $\alpha=1/273$ direncin termal genişleme katsayısı, T mutlak sıcaklıktır. Şekil 2.7 sırasıyla bir metalin (a) ve bir yarıiletkenin (b) özdirencinin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi metallerde sıcaklık arttıkça özdirenç artar.



Şekil 2.7. Bir metalin (a) ve bir yarıiletkenin (b) özdirencinin sıcaklıkla değişimi

Temiz (katkısız) yarıiletkenlerin özdirenci, metallerin aksine sıcaklık arttıkça eksponansiyel olarak azalır.

$$\rho = A \exp\left(\frac{E_g}{kT}\right) \quad (2.11)$$

Burada E_g yarıiletkenin yasak enerji aralığı, k Boltzmann sabiti ve A da bir sabittir. Metallerin ve yarıiletkenlerin özdirencinin veya iletkenliğinin (σ) şu şekilde verildiği bilinmektedir;

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{ne\mu} \quad (2.12)$$

Burada n elektron konsantrasyonu, e elektronun yükü ($e=1,6 \times 10^{-19} \text{C}$) ve μ elektronların mobilitesidir. Metallerde atomlar tam iyonlaşmış durumdadırlar. Bu nedenle elektron konsantrasyonu çok yüksektir ve sıcaklığa bağlı değildir. Metallerde sıcaklık arttıkça elektron konsantrasyonu değişmemekte, fakat mobilite bir miktar küçülmektedir. Sonuçta (2.12) eşitliğine uygun olarak metallerin özdirenci sıcaklıkla artmakta veya iletkenliği azalmaktadır. Katkısız yarıiletkenlerde, metallerin aksine elektron konsantrasyonu sıcaklık arttıkça eksponansiyel olarak artmakta ve elektron mobilitesi az miktarda küçülmektedir. Bu iki mekanizmanın sonucunda yarıiletkenlerin özdirenci sıcaklık arttıkça (2.12) eşitliğine uygun olarak eksponansiyel bir şekilde azalmaktadır (Caferov 1998).

2.7. İnce Filmler

Alt tabaka olarak katı bir malzeme üzerine malzemenin temel özelliklerinin ölçülmesinde hem doğrudan bir fiziksel işlemle hem de bir kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyonlarla ince film şeklinde katı bir malzeme oluşturulur. Yalnız başına atomik, moleküler ya da iyonik durumlar hem buharlaştırma hem de

sıvı formunda oluşturulabilir. İnce film depolama teknikleri iki ana kategoriye ayrılabilir:

1. Buhar halde katkılama
2. Sıvı/çözelti halde katkılama

Burada üzerinde durulması gereken, filmin önemli bir özelliği ve filmin özelliklerini sınırlayan parametre olan, küçük film kalınlığının ölçülmesinin basit olmadığıdır. Bir alt tabaka üzerine doğrudan dağıtılarak ya da yapıştırılarak oluşturulan filmler kalınlıklarından dolayı kalın filmler olarak adlandırılır ve bunların özellikleri önemli ölçüde ince filmlerden farklıdır.

İnce filmler küçük kalınlıkları, geniş yüzeye karşı hacim oranı ve büyütme tekniklerinin direk sonucu olarak iyi bir fiziksel yapı oluştururlar. İnce filmler oluşurken bunu oluşturan maddenin toz halindeki özellikleri ile ince film oluştuktan sonraki özellikleri arasında sapmalar başlar. Değişik ortam koşullarında; ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri üzerinde oldukça fazla çalışma yapılmaktadır (Chopra 1983).

2.7.1. İnce film büyütme işlemi

Herhangi bir ince film katkılama işlemi üç ana basamak içerir:

1. Uygun atomik, moleküler yada iyonik türlerin üretimi
2. Bunların alt tabakaya geçişini sağlayacak bir ortam
3. Alt tabaka üzerine yoğunlaştırma

İnce filmin oluşumu genel olarak basamak basamak çeşitli deneylerle ve teorik çalışmalarla büyütme işlemlerinin ortaya çıkması aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Alt tabaka ile etkileşecek olan maddenin hızı alt tabakada normale düşürülür (çarpışma enerjisinin çok yüksek olmaması sağlanır) ve bu maddeler fiziksel olarak alt tabaka yüzeyinde soğurulurlar.
2. Soğurulmuş malzemeler başlangıçta alt tabaka ile ısısal dengede değildirler ve alt tabakanın yüzeyine doğru hareket ederler. Bu işlem sırasında birçoğu birbirleriyle etkileşime girer. Böylece düzenlenim daha büyük kümeleri oluşturur.
3. Kümeler ya da çekirdek olarak isimlendirilen düzenlenim termodinamik olarak kararlı değildir ve katılama parametrelerine bağlı olarak bir zaman sonra yüzeyden ayrılma eğilimindedir. Şayet katılama parametrelerine bağlı olarak böyle bir küme ile yüzeyden ayrılmaya başlamamış soğurulmuş türler çarpışma yapıyorsa, kümenin büyüklüğü artmaya başlar. Belli bir kritik büyüklüğe ulaştıktan sonra küme termodinamik olarak kararlı olmaya başlar ve çekirdek sınırlarına ulaşıldığı söylenir. Kararlı, kimyasal olarak soğurulmuş, kritik-büyüküklü çekirdek oluşumunu içeren bu basamak çekirdek evresi olarak adlandırılır.
4. Kritik çekirdek, çekirdek doyurma yoğunluğuna ulaşıncaya kadar hem sayısı hem de büyüklüğü artmaktadır. Çekirdek yoğunluğu ve ortalama çekirdek büyüklüğü; türlere etki eden enerji, etkinin oranı, soğurma aktivasyon enerjisi, ayrılma, ısısal difüzyon, sıcaklık ve alt yapının kimyasal doğası gibi parametrelere bağlıdır. Bir çekirdek hem alt tabaka yüzeyine paralel olarak soğurulmuş türlerin difüzyonuyla büyütüldüğü gibi alt tabakaya dik olarak direk çarpışan türlerin etkileşmesi ile de büyür. Buna rağmen, genellikle bu evredeki yanıl (paralel) büyüme oranı dik olarak büyümeden daha yüksektir. Bu büyütülmüş çekirdekler adalar olarak adlandırılır.
5. Film oluşumu için bundan sonraki evre birleşme evresidir. Bu evre, küçük adaların birbirleriyle yüzey alanını küçültmek üzere birleşmeye çalıştıkları evredir. Büyük adaları oluşturma eğilimi “topluluk” olarak adlandırılır ve topluluk soğurulmuş türlerin yüzeydeki mobilitesini iyileştirir. Örnek olarak alt tabaka sıcaklığını artırarak

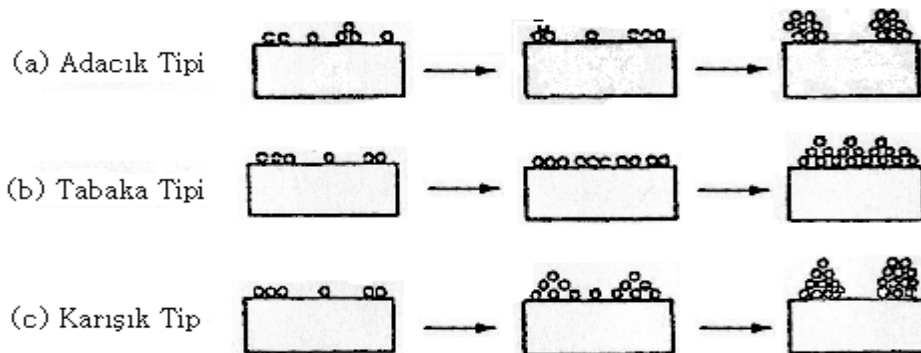
bu iyileştirme sağlanabilir. Bazı durumlarda yeni çekirdeğin oluşumu bir birleşme sonucu temiz bir alanda meydana gelebilir.

6. Daha büyük adalar kaplanmamış alt tabakaların delikleriyle ve kanalların ayrılmasıyla birlikte büyür. Bu evredeki filmlerin yapısı tümüyle sürekli film deliklerinin ve kanalların doldurulması şartıyla sürekli olmayan ada tiplerinden gözenekli ağ tiplerine kadar değişir. Büyütme işlemi çekirdeğin bir istatistiksel üretimine dayandırılarak yüzey difüzyonunun üç boyutta taneciklerin büyütülmesinin kontrol edilmesi, bir ağ yapısının oluşturulması ve sürekli bir film vermesi için bunun en sonunda doldurulması olarak özetlenebilir.

Katkılanmanın ve alt tabaka yüzeyinin termodinamik parametrelerine, başlangıçtaki çekirdeğe ve büyütme evrelerine bağlı olarak büyüme;

- a. adacık (island) tipi
- b. tabaka (layer) tipi
- c. karışık (Stranski-Krastanov) tip

olarak üç grupta toplanabilir. Bu evreler Şekil 2.8'de gösterilmiştir. Hemen hemen bütün pratik durumlarda, büyütme ada oluşumunu meydana getirerek oluşturur.



Şekil 2.8. Temel büyütme işlemleri (a) adacık (island) tipi , (b) tabaka (layer) tipi ve (c) karışık (Stranski –Krastanov) tip (Chopra 1983)

Özel durumların dışında kristolografik düzenlenim ve farklı adaların topografiksel ayrıntıları rastgele dağıtılmıştır. Böylece büyütme esnasında adaların birbirine temas etmesi, geometriksel şekillenimlerin ve kristolografik düzenlenimlerin yanlış eşlenmesinden dolayı tane sınırları, çeşitli nokta ve çizgi bozuklukları oluşur. Eğer taneler rasgele düzenlenirse, bir halka tipi kırınım örneği gösterir ve buna polikristal denir. Ancak, eğer tane genişliği 20\AA 'dan küçükse, bu filmlerin kırınım desenleri halo tipi (ışık halkası) olan çok fazla düzensiz yani amorf (kristal olmayan) yapıya benzer. Eğer farklı adaların düzenlenimleri uygun tek kristalli alt tabaka üzerinde özel katkılama içererek aynı devam ediyorsa, bu filmin bir tek kristali içermeyeceği sonucunu doğurur. Bunun yanında tek kristal filmini oluşturan taneler birbirlerine paralel olarak yerleşirler ve birbirlerine düşük açılı tane sınırlarıyla bağlanırlar. Bu filmlerin kırınım desenleri tek kristalin kırınım deseniyle benzerdir ve epitaxial/tek-kristal film olarak adlandırılır. Alt tabaka-film yapısının uygun olmaması, ince film doğasında olan büyük gerilimlere katkıda bulunur ve bunun sonucunda filmin alt tabaka yüzeyine kadar boşlukların devam etmesi gibi sebeplerden dolayı ince filmler içinde boşluklar oluşabilir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

İnce filmler, akademik ve endüstriyel çalışmalarda fiziksel ve kimyasal teknikler kullanılarak büyütülürler. Büyütme tekniği seçiminde fiziksel, kimyasal, teknolojik, teknik ve ekonomik özellikler rol oynar. Fiziksel tekniklerde filmi oluşturacak malzeme, bir hedef kaynaktan taban malzeme yüzeyine doğru hareket eder. Fiziksel teknikler, hem buharlaştırma hem de bir etki işlemiyle gaz halinde çökeltilmenin yapıldığı vakum buharlaştırma ve püskürtme tekniklerini içermektedir. Kimyasal reaksiyonları içeren kimyasal tekniklerde ise, çoğunlukla bileşenler taban malzemenin yüzeyinde veya çevresinde bir reaksiyona maruz kalmaktadır. İnce filmlerin oluşumunda kullanılan kimyasal teknikler kendi içinde, gaz fazı ve çözelti fazı olmak üzere ikiye ayrılır. Kimyasal teknikler, Chemical Vapor Deposition (CVD), lazer CVD, Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) gibi gaz fazı kimyasal teknikleri ve Electrochemical Deposition (ECD), Chemical Bath Deposition (CBD), Sol-gel, Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction (SILAR) gibi sıvı faz kimyasal teknikleridir.

SnO_2 ince filmini büyütme için, sahip olduğumuz imkânlar dâhilinde ve pratik olması, fazla zaman kaybına sebep olmaması, maliyetinin düşük olması, büyüme boyunca çözelti konsantrasyonu, sıcaklık ve film kalınlığı gibi parametrelerin kolaylıkla kontrol edilebilmesine imkân veren bir teknik olması sebebiyle SILAR tekniğinin kullanılmasına karar verilmiştir.

3.1. Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction (SILAR) Tekniği

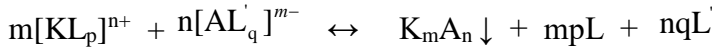
İnce filmlerin oluşumunda en yeni çözelti tekniklerinden birisi, SILAR tekniğidir. SILAR, taban malzeme-çözelti ara yüzeyindeki ardışık reaksiyonları içeren sulu çözelti tekniğidir. İnce filmlerin, her bir türün iyonlarını içeren sulu çözeltiler içerisine taban malzemenin belli bir sıra ile batırılarak, taban malzeme üzerinde çökmesi ile oluşmasını sağlayan basit bir tekniktir. SILAR tekniği ucuz, basit ve

geniş bir aralıkta çökeltme yapmak için elverişlidir. Reaksiyon oda sıcaklığında veya oda sıcaklığı civarındaki sıcaklıklarda ve çözeltileri kaplayan basınç altında gerçekleştirildiği için yalıtkan, yarıiletken, metal ve sıcaklığa duyarlı (polyester gibi) çeşitli taban malzemeler kullanılabilir. Bir düşük sıcaklık işlemi olduğu için taban malzemenin oksidasyonu ve korozyonu da önlenir. SILAR tekniği ile iyi kalitede ince filmler elde etmek için asıl gerekli olan şey, öncüllerin konsantrasyonu, karşıt iyonları, öncül çözeltilerin pH'sı ve adsorpsiyonu, reaksiyon ve durulama zamanı gibi hazırlama şartlarını düzenlemektir.

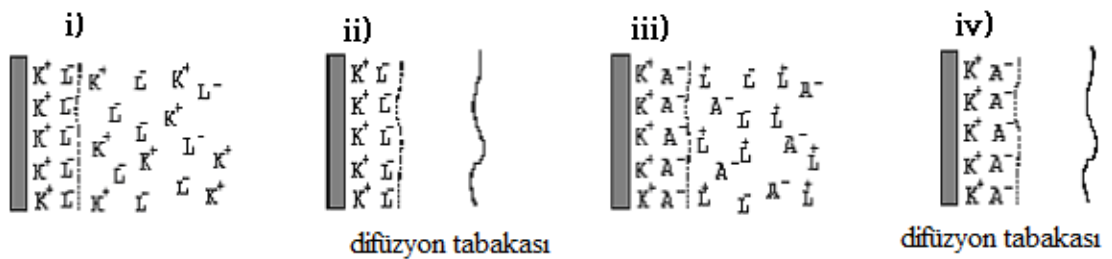
İnce film oluşumu için en yeni çözüm tekniklerinden birisi olan SILAR tekniği, basitliğine rağmen birçok avantaja sahiptir: Bunlar (i) Filmi, herhangi bir elementin herhangi bir oranında katkılanmak için, sadece onu katyonik çözeltinin bazı formlarına katmak yeterlidir ve bu oldukça kolay bir yoldur. (ii) Vakum altında buharlaştırma tekniklerinden farklı olarak SILAR, ne yüksek kalitede hedef veya altlık, ne de herhangi bir aşamada vakum gerektirmemektedir ki bu durum tekniğin endüstriyel uygulamalarda kullanılması halinde büyük avantaj sağlar. (iii) Çökeltme oranı ve filmin kalınlığı, çökeltme döngüsünü değiştirmek suretiyle geniş bir aralıkta kolaylıkla kontrol edilebilir. (iv) Oda sıcaklığında yapılan işlemlerle, daha sağlıklı malzemeler üzerine film büyütülebilir. (v) Yüksek enerjili tekniklerden farklı olarak çökeltilecek materyal için zararlı olabilecek ısınmalara yol açmaz ve (vi) altlık malzeme, boyutlar ve yüzey profili ile ilgili neredeyse hiçbir sınırlama yoktur. Bundan başka diğerlerine göre ucuz, basit ve geniş alanda çökeltme yapmak için kullanışlıdır. Başlangıç malzemeleri çoğunlukla kolay elde edilebilir ve ucuz malzemelerdir. Kimyasal bir yöntem olmasından dolayı çok çeşitli altlıklar kullanılabilir. Böylece çözeltinin kolaylıkla ulaşabileceği herhangi bir çözünmez yüzey çökeltme için uygun altlık olacaktır. Stokiyometrik çökeltme kolaylıkla elde edilebilir. Temel yapı malzemeleri atomlar yerine iyonlar olduğu için, hazırlık parametreleri kolaylıkla kontrol edilebilir, en iyi yönelim ve tanecik yapısı elde edilebilir (Pathan *et. al.* 2004).

SILAR tekniği, oldukça yeni bir tekniktir. İlk defa 1985'de Ristov *et al.* tarafından bildirilmiştir. Bu teknikte SILAR ismi Nicolau tarafından 1985 yılında atfedilmiş, Nicolau *et al.* (1988) ve meslektaşları tarafından ZnS, CdS ve CdZnS ile ilgili yapılan çalışmada tartişılmıştır. SILAR tekniği I-VI, II-VI, III-VI, V-VI, VIII-VI, ikili ve I-III-VI, II-II-VI, II-III-VI, II-VI-VI ve II-V-VI üçlü sülfürlü, oksitli ve muhtelif filmleri büyütmek için kullanışlı bir tekniktir.

SILAR tekniği ile bir ince film tabakası oluşumu aşamaları şu şekildedir: Örneğin $K_m A_n$ bileşiği için gerekli olan katyonik ve anyonik çözeltileri sırasıyla $[KL_p]^{n+}$ ve $[AL_q]^{m-}$ şeklinde olsun. $[KL_p]^{n+}$ katyonu ve $[AL_q]^{m-}$ anyonu reaksiyona girerek $K_m A_n$ bileşiğini oluşturur. Toplam reaksiyon



şeklinde verilir. SILAR tekniği ile büyütmek şekil 3.1'de görüldüğü gibi dört adımdan oluşur. i) adsorption, ii) rinsing 1 (alkalama 1), iii) reaction (reaksiyon), iv) rinsing 2 (alkalama 2).



Şekil 3.1. SILAR büyütmek tekniğinin şematik gösterimi

Bir SILAR döngüsünün ilk adımı, taban malzemenin başlangıç katyonik çözeltisine $[KL_p]^{n+}$ batırılması ve belli bir süre bekletildikten sonra taban malzeme yüzeyinde bir elektriksel çift tabaka oluşması ile sonuçlanır. Bu tabaka, daha i (pozitif yüklü) ve daha dış (negatif yüklü) iki tabakadan oluşur. Pozitif tabaka katyonları (K⁺),

negatif tabaka ise katyonların karşıt iyonlarını (L^-) içerir. Taban malzemenin, saf su veya deiyonize su içerisinde geçirilmesi sonucunda zayıf bağlı ve reaksiyona girmemiş K^+ ve L^- iyonları difüzyon tabakasından uzaklaştırılır. Bu işlem çalkalama 1 adımıdır gerçekleştirilir. Böylece doygun bir elektriksel çift tabaka oluşur. Bu da SILAR döngüsünün ikinci adımıdır. Doymuş bir elektriksel çift tabaka oluşturduktan sonra taban malzeme başlangıç anyonik çözeltisine $[AL'_q]^{m-}$ batırılır. Bu adım da kimyasal reaksiyonlar gerçekleşmesinden dolayı reaksiyon fazı olarak da adlandırılır. $K_m A_n$ katı malzemenin düşük çözünürlüğünden dolayı ($K^+ A^-$) tabakası ara yüzeyde oluşur. Reaksiyon fazı, SILAR döngüsünün üçüncü adımıdır. Son adım ise taban malzemenin tekrar ayrı saf su veya deiyonize su içerisinde geçirilerek her iki başlangıç çözeltisindeki karşıt iyonları (L^- , L^+) ve zayıf bağlı A^- iyonları difüzyon tabakasından uzaklaştırılır. Bu adım çalkalama 2 adımı olarak adlandırılır. Bu dört adıma bir SILAR döngüsü adı verilir. Bu döngünün tekrarlanması sonucunda istenilen kalınlıkta $K_m A_n$ ince filmi elde edilmiş olur. Dikkat edilmesi gereken önemli nokta, her bir farklı malzeme için batırma süreleri farklıdır.

Yukarıda bahsedildiği gibi her bir SILAR döngüsünde film kalınlığındaki maksimum artış teorik olarak bir tek tabakadır. Ölçülen toplam film kalınlığı SILAR döngü sayısına bölünürse, döngü başına büyüme oranı belirlenir (Nicolau and Menard 1988). Bu, verilen şartlar altında büyüme oranı için sayısal bir değer verir. Eğer ölçülen büyüme oranı, malzemenin örgü sabitini aşarsa çözeltide homojen bir çökeltme vuku bulur. Pratikte, yine de kalınlık artışı tipik olarak bir tabakadan daha azdır.

3.2. SILAR Tekniğinde İnce Film Büyümesine Etki Eden Parametreler

SILAR tekniğinde ince film büyümesine etki eden bazı önemli parametreleri; kullanılan çözeltilerin konsantrasyonları (molarite), pH değerleri, SILAR döngü sayısı ve daldırma ve çalkalama süresi şeklinde ifade edebiliriz.

3.2.1. Çözeltilerin konsantrasyonu

SILAR tekniğinde en önemli parametrelerden birisi kullanılan çözeltilerin konsantrasyonudur. Kullanılan anyonik ve katyonik çözeltilerin uygun konsantrasyonda olması çok önemlidir. Eğer kullanılan çözeltilerin konsantrasyonu olması gereken değerden düşük olursa bu durumda filmler istenilen kalitede büyümeyebilirler. Bu da kristal yapıda film değil de amorf yapıda ince filmlerin elde edilmesi demektir. Çözeltilerin konsantrasyonu arttıkça iyonların da konsantrasyonu artmaktadır. Böylece film büyümesi daha hızlı gerçekleşmektedir. Bu durumda daha kararlı bir yapı oluşacağından dolayı, yapı içerisine dışarıdan girmek isteyen yabancı atomların bu kararlı yapıya girmeleri pek mümkün olamamaktadır. Çözelti konsantrasyonu arttıkça tanecikler arasındaki boşluklar daha da azalır ve böylece öz direncin daha da azaldığı kaliteli ince filmler elde edilebilir. Çözelti konsantrasyonunun çok yüksek olması da uygun olmamaktadır. Çözelti konsantrasyonunun aşırı olması durumunda da filmler aşırı büyümekte ve yine kristal yapıda filmler yerine amorf yapıda filmler elde edilmektedir. Filmler taban malzeme üzerine aşırı birikmekte ve taban malzeme yüzeyinde tortu oluşturmaktadırlar.

3.2.2. Çözeltilerin pH değeri

Bilindiği gibi pH bir çözeltinin asitlik veya bazlık derecesini tarif eden bir ölçü birimidir. $pH = -\log [H^+]$ olup çözelti içerisindeki hidrojen iyonun eksi logaritması olarak verilir. pH $[H^+]$ iyonu ile $[OH^-]$ iyonlarının konsantrasyonlarının doğrudan oranına bağlıdır. Eğer H^+ konsantrasyonu OH^- konsantrasyonundan fazla ise çözelti asidik; yani pH değeri 7'den düşüktür. Eğer OH^- derişimi H^+ konsantrasyonundan fazla ise çözeltimiz bazik; yani pH değeri 7'den büyüktür. Eğer OH^- ve H^+ iyonlarından eşit miktarlarda mevcutsa, madde 7 pH değerine sahip olmak üzere nötrdür. Asit ve bazlar her biri serbest hidrojen ve hidroksil iyonlarına sahiptirler. Belli koşullarda ve belli bir çözeltide hidrojen ve hidroksil iyonlarının ilişkileri sabit olduğu için, birini tesbit etmek diğerini bilmek ile mümkündür. SILAR tekniğinde kullanılan katyonik çözeltiler asidik, anyonik çözeltiler bazik özellik göstermek

zorundadır. Çözeltileri hazırlarken pH değerleri en uygun seviyesine ayarlanmalıdır. Çözeltilerin pH'sı ayarlanırken eklenen çözeltilerin özgün çözeltinin konsantrasyonunu değiştirmemesine dikkat edilmelidir. Uygun pH seçimi film büyümesinde son derece önemlidir. Metallerin hidroksil iyonuna karşı ilgisi olup, pH arttıkça yani çözelti bazik özellik kazandıkça metallerinin hidroksil iyonuna karşı olan ilgileri artacak ve hidroksil iyonu ile birleşip çökelebilecektir. Bu ilginin artması ile bu metal iyonların taban malzemeye olan ilgilerinin azalması ve dolayısıyla taban malzeme üzerine tutunmamalarına neden olacak, bu da filmlerin büyümemesi anlamına gelecektir. Anyonik çözeltide de (örneğin Na_2S çözeltisi) bazik pH önemlidir. Çünkü pH azaldıkça yani çözelti asidik özellik kazandıkça Na_2S çözeltisinde bulunan sülfür iyonlarının H_2S şeklinde çözeltiden uzaklaşma ihtimali çok yüksektir. Bu durum, filmlerde sülfür eksikliğinden kaynaklanan kusurların oluşmasına neden olacaktır. Katyonik çözeltilerin çok fazla asidik ve anyonik çözeltilerin çok fazla bazik özellik göstermemesine dikkat edilmelidir.

3.2.3. SILAR döngü sayısı

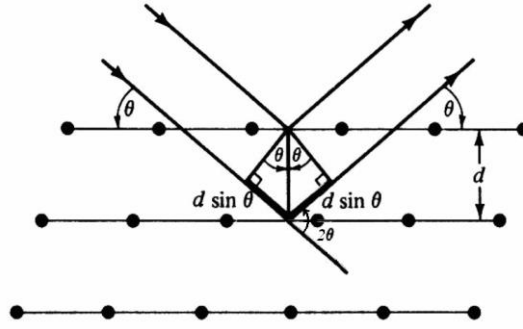
SILAR tekniğinde kontrol edilebilen parametrelerden birisi de SILAR döngü sayısıdır. Döngü sayısı film kalınlığının kontrol edilmesinde etkilidir. Her döngü sayısı başına film kalınlığı daha da artmaktadır. Eğer döngü sayısı az olursa film kalınlıkları oldukça ince olacağından dolayı amorf yapıda filmler elde edilecektir. Döngü sayısı arttıkça, film kalınlığı arttığı için daha kararlı bir yapı oluşacağından dolayı, yapı içerisine dışarıdan girmek isteyen yabancı atomların bu kararlı yapıya girmelerine izin verilmez. Film kalınlığı arttıkça tanecikler arasındaki boşluklar daha da azalır. Böylece daha kaliteli ince filmler elde edilebilir. Yüksek SILAR döngü sayısı da uygun değildir. Çünkü film kalınlığı belli bir değer üzerine ulaştıkça bu defa iyonlar artık tortu şeklinde yüzeyde birikmeye başlayacaklar ve böylece filmlerin kalitesi kötüleşecektir.

3.3. X-Işını Kırınımı Tekniği

Katı kristallerin kristal yapılarının incelenmesinde kullanılan en önemli tekniklerden birisi X-ışınları kırınımı (XRD) tekniğidir. XRD ile analizde kullanılacak malzeme tahrip olmaz ve küçük bir parçası bu analiz için yeterlidir. XRD ile elde edilen desenler malzemenin karakteristik bir özelliğidir ve her malzeme için farklı bir kırınım deseni elde edilir. Bu özellik aynen insanda parmak izinin belirleyici bir özellik olmasına benzer. Desenlerdeki piklerin şiddetleri ve pik genişlikleri baz alınarak filmlerin kristalleşme seviyeleri hakkında bilgi edinilebilir.

Katıların kristal yapıları, katıyı oluşturan atom, atom grupları ve moleküllerin üç boyutlu uzayda belirli bir geometrik düzende sıralanarak bir araya gelmesiyle oluşur. Kristal yapıların analizinde X-ışınlarının kırınımından yararlanılmaktadır. X-ışınları, uygun şartlarda kristal içerisinde kırınıma uğrarlar. Kırınıma uğrayan ışınların doğrultusu; kristalin birim hücrenin şekli ve boyutları hakkında, bu ışınların şiddeti ise; birim hücredeki atomların konumları hakkında bilgi vermektedir. Bir X-ışınının enerjisi, dalgaboyuyla ters orantılıdır ve enerjisi $E=hc/\lambda$ şeklindedir. Dalgaboyları, görünür ışığın dalgaboylarından daha küçük olup 0,1 Å ile 100 Å arasında değişir. Kristal yapılarıyla ilgili çalışmalarda, dalgaboyları 0,2 Å ile 2,5 Å arasında olan X-ışınları kullanılır. Bu çalışmada dalgaboyu $\lambda=1,5405$ Å olan $CuK\alpha$ ışını kullanılmıştır. X-ışınlarının kristal içerisinde kırınıma uğraması için belirli geometrik şartların gerçekleşmesi gerekir. Bir kristal materyale, tek dalgaboylu elektromanyetik dalgalar olan X-ışınları gönderildiği zaman, kristaldeki atomlara ait elektronlar aynı frekansta titreşmeye zorlanırlar. Bu nedenle kristaldeki elektronlar, her yönde aynı dalgaboyuna sahip ışın yayınlırlar. Böylece kristaldeki her atomun bütün elektronları, X-ışınlarının saçılmasına katkıda bulunurlar ve küresel dalga şeklinde aynı faz ile aynı frekansta ışına yaparlar. Bu durumda, kristal içinde örgü noktalarındaki atomların her biri aynı faz ve frekansta ışına yapan birer kaynak gibi davranırlar. Bu ışımalar atomların düzenli bir biçimde dizili olmalarından dolayı, bazı yönlerde birbirini kuvvetlendirirken, bazı yönlerde ise birbirini zayıflatırlar. Yani bu ışımalar bazı yönlerde yapıcı, bazı yönlerde ise yıkıcı girişim yaparlar.

Girişim ile kuvvetlenmiş ışınlar, bir fotoğraf filmi üzerinde desen oluşturarak görünür hale getirilebilirler. Kuvvetlenmenin olduğu yönlerin bağlı bulunduğu kurallar Bragg yasası ile verilir.



Şekil 3.2. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımına uğratılması

Bir kristalde kırınım olayının açıklanması W.L.Bragg tarafından yapılmıştır. Bu yasayı açıklamak için Şekil 3.2’de gösterildiği gibi aralarındaki mesafe d olan birbirine paralel bir düzlemler takımı ele alalım. Bu paralel düzlemlere λ dalgaboylu X-ışınları θ açısında gelsinler. Ancak X-ışınlarının kırılmadığını kabul edelim. Bu durumda, her düzlemdeki atomlardan; X-ışınları, düzlemle θ açısı yapacak şekilde Snell yasasına (geliş açısı ile yansıma açısı birbirine eşittir) göre yansır. Bu ışınlar, yol farkından dolayı birbirini kuvvetlendirici veya zayıflatıcı yönde etkilerler. Kuvvetlendirici girişimi düzlemden yansıyan aynı fazdaki ışınlar meydana getirir. Bu şartın sağlanabilmesi için Şekil 3.2’de görülebileceği gibi gelen ışınlar arasındaki yol farkının λ dalgaboyunun tam katları olmasıdır. Böylece gelen ışınlar arasındaki yol farkı,

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (3.1)$$

elde edilir ve bu eşitlik Bragg yasası olarak bilinir. Burada, d ; kristal düzlemleri arasındaki mesafe, n ; 1,2,3... değerlerini alabilen yansıma mertebesi, λ ; gelen ışının dalgaboyu ve θ ise; kristal düzlemleri üzerine düşen ışınların düzlemlerle yaptıkları açıdır. Bu ifadeye göre gelen ışınlar arasındaki yol farkı ancak gelen ışının bazı

açılarında dalgaboyunun tam katları olur. Bu açığa Bragg açısı denir. X-ışını kristalografisinde genellikle birinci mertebe ile çalışılır ($n=1$). Çünkü kırınımına uğrayan ışının şiddeti hızla azalır. Deneysel bakımdan Bragg yasasından iki şekilde faydalanılır. λ dalgaboyu bilinen X-ışınını kullanarak, Bragg açısı θ 'nın ölçülmesiyle kristal içindeki paralel düzlemler arası mesafe 'd' bulunabilir. Buna ilave olarak, kristal içindeki atom koordinatlarını veren Bragg yansımalarının şiddeti ölçülerek kristal yapı analizi gerçekleştirilir. Buna, X-ışınları kristal yapı analizi denir.

Bir malzemedeki deformasyon iki tip kırınım etkisine neden olabilir. Eğer deformasyon düzgün ise (çekme veya sıkışma) makro gerilme olarak adlandırılır ve desendeki kırınım piklerinde kaymaya neden olur. Bu durumda birim hücre mesafeleri daha büyük ya da daha küçük olacaktır. Makro gerilme örgü parametrelerini değiştirerek piklerde kaymalara neden olur.

Mikro gerilmeler çekme ve sıkışma kuvvetlerinin bir dağılımı ile oluşur ve kırınım piklerinde genişlemeye neden olur. Tanelerdeki mikro gerilme dislokasyonlar, boşluklar ve kesilmiş düzlemlerden kaynaklanabilir. Bu etki, gerilme olmamış pik pozisyonu etrafında dağılmış pikler ve kırınım desenindeki piklerde bir genişleme şeklinde görülür. Büyük boyutlu taneler (örneğin binlerce birim hücre) için kırınım Bragg açısının tam ve kesin değerlerinde kırınım pikleri verecektir. Bunun nedeni, büyük kristal yapısındaki örgü düzlemleriyle olan diğer açılardaki koherent olmayan saçılmayla kırınımın yok olmasıdır. Parçacık boyutu küçük ise (öyle ki Bragg açısına yakın açılardaki tüm koherent saçılmaları yok edecek kadar örgü düzlemi yok) net sonuç, Bragg açısı etrafında kırınım piklerinin genişlemesidir. Küçük tanelerde Bragg açısında olan küçük sapmaların birbirini tam yok edememesi ile ilgili olan kırınım piklerindeki bu genişleme "parçacık boyutu genişlemesi" olarak bilinir. Bu kavram, cihaza bağlı etkilerden kaynaklanan genişlemeden farklıdır. Çoğu durumda, parçacık boyutu genişlemesi 1 μm 'den büyük tane boyutları için gözlenemeyecektir. Bir kırınım pikinin genişlemesi (β), ortalama tane boyutuna (D) Scherrer formülü ile bağlıdır.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.2)$$

Burada D tane boyutu, β ilgili kristal yönü için yarı pik genişliği ve θ Bragg açısıdır (Cullity and Stock 2001).

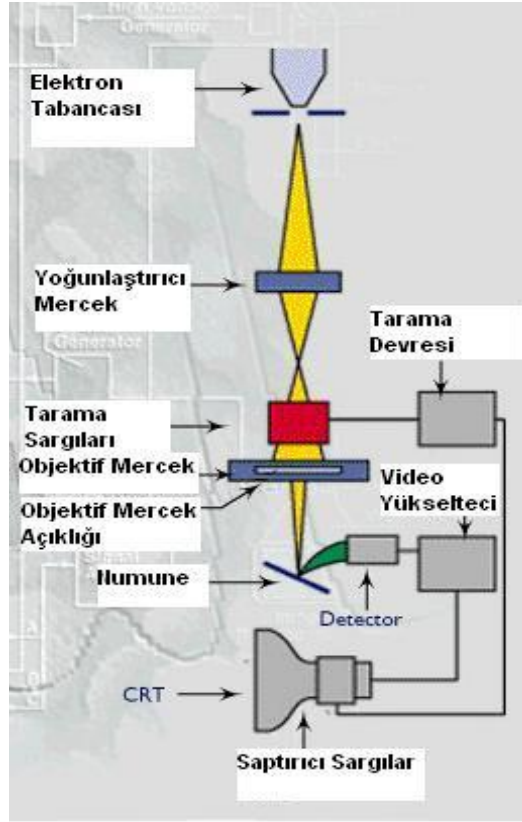
Dislokasyon yoğunluğu (δ), bir malzemenin belli bir kısmında bulunan dislokasyonların sayısının bir ölçüsüdür. Dislokasyon çizgisel bir kusur olduğu için δ , dislokasyonun birim hacimdeki toplam uzunluğu olarak da tanımlanır. Yani, birim alanı kesen dislokasyon çizgisi sayısıdır. Dislokasyon yoğunluğu (δ),

$$\delta = \frac{n}{D^2} \quad (3.3)$$

ifadesi kullanılarak hesaplanabilir. Minimum δ değeri için $n=1$ alınır. Küçük δ değerleri malzemenin kristalleşme seviyesinin iyi olduğunu gösterir (Callister 1997).

3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobunun yapısı şematik olarak Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Elektron tabancasının V-şeklindeki tungsten filamanı vakum içerisinde yaklaşık 2800 °C'lik sıcaklığa kadar ısıtılır. Termoyonik olayla tungstenden elektronlar salınır ve bunlar ~ 30 kV'luk negatif bir potansiyel yardımıyla filamandan itilirler. Havası boşaltılmış tüp içerisinden geçen elektronlar, tüpün etrafına yerleştirilmiş olan elektromanyetik mercekler (2 veya 3 tane) yardımıyla numune üzerine odaklanırlar. Tarayıcı bobinler odaklanmış elektron demetinin, numuneyi bir baştan bir başa taramasını sağlar.



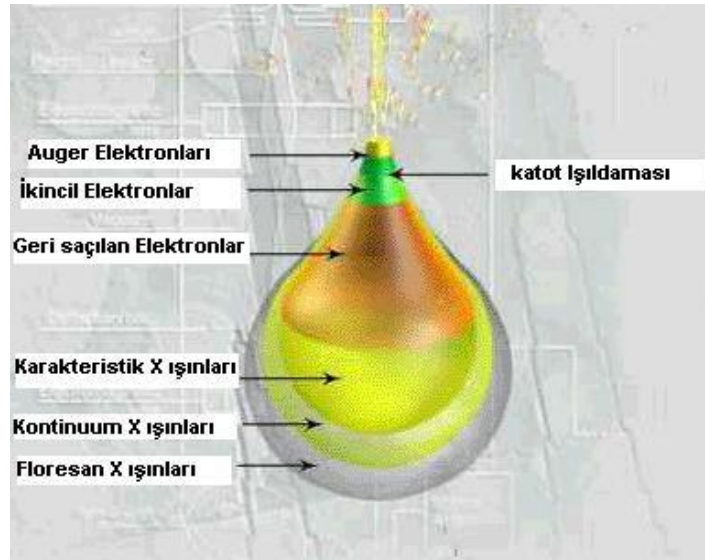
Şekil 3.3. Taramalı elektron mikroskobunun şematik yapısı

Numuneden yayınlanan elektronlar detektörler tarafından toplanarak, gelen demet ile eş zamanlı olarak taranan, katot ışınları tüpü üzerinde görüntü oluştururlar. Görüntü kontrastı, elektronik kontrol düğmelerinin ayarlanması ile geniş ölçüde değiştirilebilir.

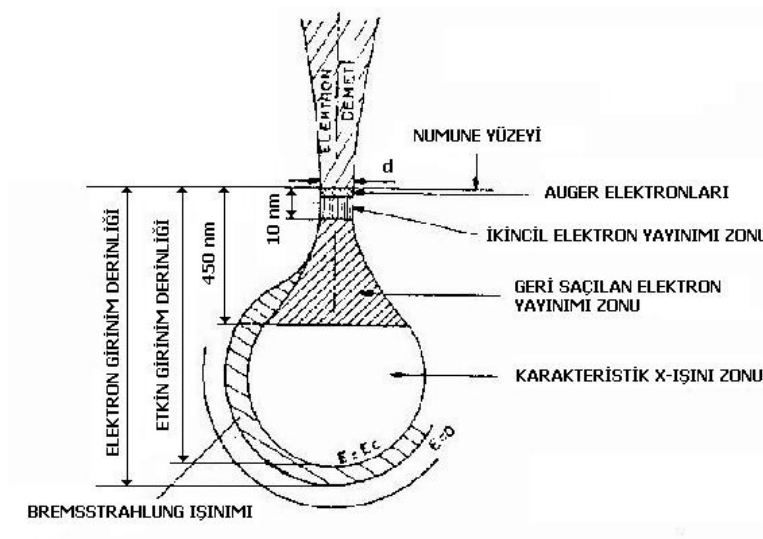
3.4.1. Demet numune etkileşimi ve sonuçları

Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim sonuçları Şekil 3.4'te şematik olarak gösterilmektedir. Bu girişim hacmi su damlası görünümü olarak tanımlanır. Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan

girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (secondar electrons) olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır.



(a)



(b)

Şekil 3.4. Elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim

Ayrıca numune atomları ile elektron demeti arasında elastik olmayan girişimler sonucu numunede karakteristik X-ışınları ve sürekli ışımlar da meydana gelmektedir. Karakteristik ışımlar, dalga boyu veya enerji dağılımlı X-ışını analitik sistemlerde değerlendirildiğinde, numunenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi vermektedir. Bu yöntem Elektron Mikroskop Analizi olarak bilinir.

Numune üzerine odaklanan elektron demeti, numune atomları ile ayrıca elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu girişimlerde demet elektronları, numune atomlarının çekirdeğinin çekim kuvveti ile saptırılarak numune yüzeyinden geri saçılmaktadır. Bu elektronlar geri saçılmış (back scattered) elektronlar olarak tanımlanır ve objektif merceğin altında yer alan özel üç adet silikon dedektörde (A, B, C) toplanarak görüntü oluşumunda kullanılır. Böyle bir görüntü geri saçılmış (back scattered) elektron görüntüsü olarak tanımlanır.

Geri saçılmış elektron miktarı, numunenin atom numarasıyla orantılıdır. Bu nedenle geri saçılmış elektron görüntüsü özellikle çok fazlı sistemlerde atom numarası farkına dayanan kontrast içerir. Geri saçılmış elektron dedektöründe sinyaller toplandığında (A+B) atom numarası kontrastına bağlı kompozisyon görüntüsü elde edilir. Eğer sinyal farkı alınarak görüntü elde edilirse (A-B), topografik bileşim görüntüsü oluşur. Ayrıca üçüncü algılayıcı (C), bir açı altında tutulup sinyaller toplandığında (A+B+C) gölge görüntüsü (shadow) de elde edilir. Geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlara göre numune yüzeyinin daha derin bölgesinden geldiği için görüntünün ayırım gücü düşük olmaktadır. Bu nedenle geri saçılmış elektron görüntüleri en fazla x2000 büyütmeye kadar olan incelemelerde kullanılmaktadır.

3.4.2. SEM için numune hazırlanması

SEM'in kullanımında, numunenin elektriksel olarak yüklenmesini önlemek için, demet içerisindeki fazla elektronların toprağa akmasını sağlamak gerekir. Bunun için numunenin, numune tutucusu ile elektriksel temas halinde olması gerekir. Yalıtkan

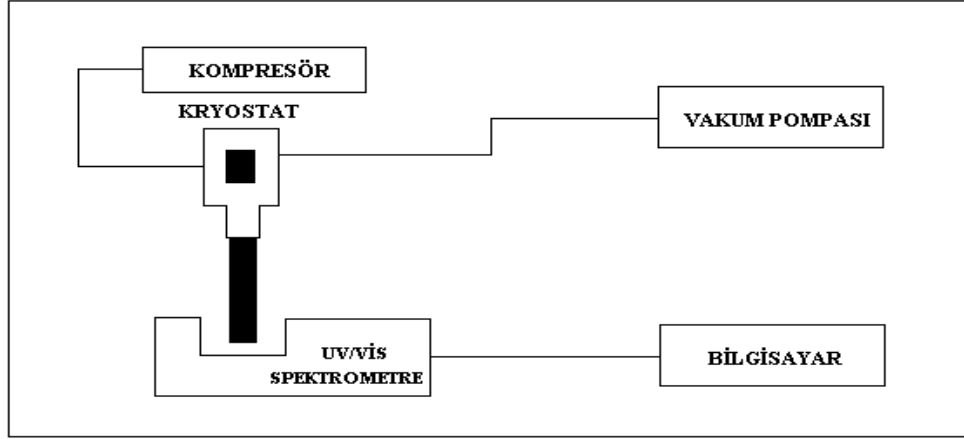
malzemelerde yüklenmenin eliminasyonu için numune yüzeyi çok ince bir iletken tabaka ile kaplanır. Bunun için karbon veya altın gibi elementler vakum içerisinde buharlaştırılarak numune üzerine püskürtülür. Enerji dağılımlı X-ışınları verileri veya geri saçılan elektron görüntü (BSE) metoduyla atom numarası kontrastı elde etmek isteniyorsa, mutlaka karbon kullanılmalıdır. Altın kaplama, elektriksel iletkenlik sağladığı gibi ayrıca organik malzemelerin incelenmesinde ikincil elektron görüntüsünün verimini artırır. Metaller üzerindeki oksit film tabakaları bölgesel boşalma problemleri doğurarak ayırma gücünün azalmasına sebep olurlar. Numunenin uygun çözeltiler içerisinde temizlemek veya altınla kaplamak suretiyle bu problem önlenir. BSE metoduyla düzgün yüzeylerin metalografik incelenmesi için, geleneksel metalografide olduğu gibi, numune mekanik metotlarla parlatılır ve yüzey dağlanır.

Özet olarak; kullanışlı ve değişik uygulama metot ve alanlarına sahip SEM, hasar ve malzeme problemlerinin incelenmesinde iyi bir başlangıç noktası teşkil eder. İyi ayırma gücü ve yüksek alan derinliğine sahip olması sebebiyle bu sistem, özellikle pürüzlü yüzeylerin incelenmesinde çok kullanışlıdır. Ayrıca SEM parlatılmış ve dağlanmış düzgün yüzeylerden yüksek büyütmelemlerle malzemelerin mikroyapılarını gösteren görüntüler verir. Bir enerji dispersif X-ışınları dedektörü ile birlikte kullanıldığında SEM, incelenen alan içerisindeki farklı elementlerin dağılımlarını veya belli bölgelerin yarı-kantitatif kimyasal analizlerini verir.

3.5. Soğurma Ölçümlerinin Alınması

Soğurma ölçümleri, bir yarıiletkenin yasak enerji aralığını belirlemek için en çok kullanılan metotlardan birisidir. Yapılan bu ölçümler neticesinde numune zarar görmediği için oldukça tercih edilmektedir. Kaynaktan gelen ışın monokromatörden geçerek ışın bölücüye gelmekte, ışın bölücü de birisi referans diğeri numune hücrelerine gönderilmek üzere ikiye ayrılmakta ve aynalar vasıtasıyla bu hücrelere gönderilmektedir. İnce filmlerde tamamen filmde gelen soğurmayı ölçmek için spektrometrenin referans gözüne üzerine film büyütülen taban malzemenin

konulması gerekir. Böylece soğurulduktan sonra her iki fotodedektöre gelen ışınlar fark yükseltecinde kıyaslanarak bilgisayara gönderilir. Filmden gelen soğurma bilgisayardaki uygun yazılım sonucunda ölçülür. Şekil 3.5'te soğurma ölçümünün blok şematik diyagramı verilmektedir.



Şekil 3.5. Soğurma ölçümlerinin yapıldığı sistemin blok diyagramı

Yarıiletken malzemelerin kırılma indisi (n) ve dielektrik sabiti (ϵ) değerleri, bu malzemelerin elektrik ve optik özelliklerini belirlemede oldukça önemlidir. Güneş pili uygulamalarının yanı sıra opto-elektronik aygıtlarda, heteroyapıya sahip lazerlerin fabrikasyonunda kullanılan malzemelerin kırılma indisi değerlerinin bilinmesi gerekir. İnce filmlerin kırılma indisi değerleri, filmlerin yasak enerji aralığı ile direk ilişkili olan Moss ilişkisi kullanılarak hesaplanabilir (Hannachi *et. al.* 2009; Yıldırım 2012):

$$E_g n^4 = k \quad (3.4)$$

Burada, k 108 eV değerine sahip bir sabiti, E_g yasak enerji aralığını ve n kırılma indisini ifade etmektedir. Kırılma indisi ve yasak enerji arasındaki farklı bir ilişki Herve ve Vandamme tarafından sunulmuştur (Mezrag *et. al.* 2010; Yıldırım 2012). Bu ilişki:

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2} \quad (3.5)$$

şeklindedir. Burada, A ve B sırasıyla 13,6 eV ve 3,4 eV gibi nümerik sabitlerdir.

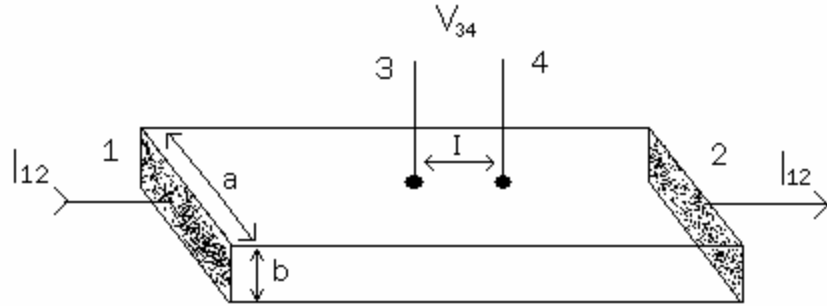
Katıların dielektrik davranışı birçok elektronik aygıt için önemlidir. Filmlerin statik (ϵ_0) ve yüksek frekans (ϵ_∞) dielektrik sabiti değerleri sırasıyla kırılma indisi ve yasak enerji aralığı değerlerinin fonksiyonu olarak hesaplanabilir (Hannachi *et. al.* 2009; Mezrag *et. al.* 2010; Yıldırım 2012)

$$\epsilon_0 = 18,52 - 3,08E_g \quad (3.6)$$

$$\epsilon_\infty = n^2 \quad (3.7)$$

3.6. İki Nokta Uç Yöntemi ile Akım-Voltaj Ölçümü

Yarıiletken malzemelerin özdirenç ölçümleri için en çok iki uçlu, dört uçlu ve Wan der Pauw yöntemleri kullanılmaktadır. Örnekten akım geçerken belli bir bölgedeki elektriksel potansiyel farkı ölçümleri bu yöntemin temelidir. İki uçlu yöntem ölçümleri için örneklerin şekli tam belirli olmalıdır. Dört uçlu ve Wan der Pauw yöntemlerinde kullanılan örneklerin şekli serbest olabilir. İki uçlu yöntemde kullanılan örnekler düzgün dikdörtgen geometrik şeklinde ve sabit kesit alana sahip olmalıdırlar. Örneğin iki karşı kenar yüzeylerinde akım için kullanılan omik kontaklar bulunmalıdır (Şekil 3.6)



Şekil 3.6. İki nokta uç yöntemiyle özdirenç ölçme devresi

Gerilim ölçümleri (V_{34}) için, akım çizgileri üzerine 3 ve 4 küçük alanlı, birbirinden l uzaklıkta omik kontaklar yapılmaktadır. Homojen bir örnekte özdirenç değeri şu şekilde verilir:

$$\rho = \frac{S V_{34}}{l I_{12}} \quad (3.8)$$

Burada I_{12} 1 ve 2 numaralı kontaklardan geçen sabit akım, V_{34} 3 ve 4 kontakları arasında oluşan gerilim, $S=ab$ akımın yönüne dik olan örneğin kesit alanı, l ise 3 ve 4 gerilim uçları arasındaki uzaklıktır.

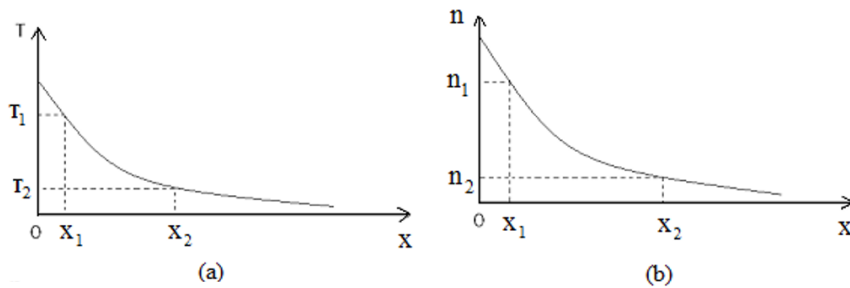
Akımın birimi amper, gerilimin birimi volt, örnek boyutlarının birimi santimetre olduğu zaman (3.8) formülüyle hesaplanan özdirenç birimi ohm-cm (Ω -cm) olur. Özdirenç ölçümlerinde kontakların direncinin etkisini ortadan kaldırmak için yüksek iç dirençli voltmetreler kullanılmaktadır.

3.7. Yarıiletkenin İletkenlik Tipinin Belirlenmesi

Yarıiletkenlerin iletkenlik tipini (n-tipi veya p-tipi) bulmak için, birkaç yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan biri Hall olayı, diğeri ise Termal elektromotor kuvveti

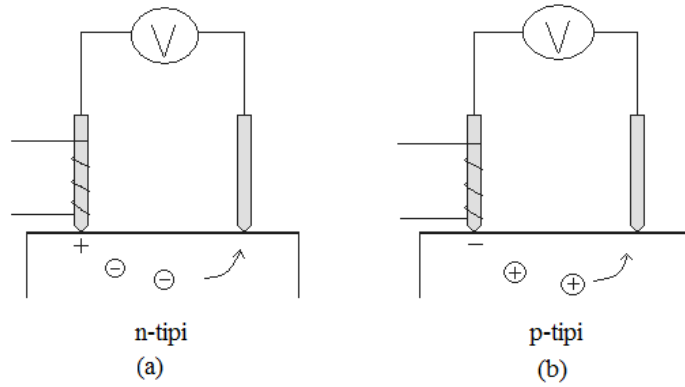
ölçümleridir. n-tipi yarıiletken için Hall sabitinin (R_H) işareti negatiftir, p-tipi yarıiletken için Hall sabitinin işareti pozitifdir.

Termoelektrik ölçümlerden yarıiletkenin iletkenlik tipi belirlenebilir. Önce, yarıiletkenlerde termoelektrik olayı göz önüne alalım. Yarıiletken (örneğin n-tipi yarıiletken) homojen olamayacak şekilde ısıtıldığında $T_1(x_1) > T_2(x_2)$ (Şekil 3.7.a) elektronların konsantrasyonu daha sıcak bölgede artmakta, x-eksenin pozitif yönünde elektronların konsantrasyon gradyenti oluşmakta ve bu nedenle elektronlar daha sıcak bölgeden daha soğuk bölgeye doğru hareketlenmektedirler (Şekil 3.7.b). n-tipi yarıiletkende elektronların daha sıcak bölgeden soğuk bölgelere difüzyonu neticesinde, daha sıcak bölgede pozitif hacimsel yük (pozitif yüklü donör iyonlarından oluşmuş) ve daha soğuk bölgede elektron konsantrasyonunun fazlalığından oluşmuş negatif yük meydana gelmektedir. Böylece, sıcaklık gradyenti şartında ısınan yarıiletkende, x_1 ve x_2 noktaları arasında termal elektromotor kuvveti (TEMK) oluşmaktadır. Eğer yarıiletkenin bu noktaları kapalı devre haline getirilirse, bu durumda devreden termoelektrik akımı geçecektir. p-tipi yarıiletkende tersine, pozitif yüklü boşlukların daha sıcak bölgeden daha soğuk bölgeye difüzyonu nedeniyle, daha sıcak bölgede hacimsel negatif elektrik yükü oluşmaktadır. n-tipi yarıiletkende, elektronlardan oluşmuş akım ve p-tipi yarıiletkende, boşluklardan oluşmuş akım daha sıcak bölgelerden daha soğuk bölgeler yönünde hareket etmektedir. n-tipi yarıiletkende daha sıcak bölgenin elektrik kutbu pozitif, p-tipi yarıiletkende ise daha sıcak bölgenin elektrik kutbu negatiftir.



Şekil 3.7. Yarıiletkenlerde (a) sıcaklığın ve (b) elektron konsantrasyonunun dağılımı

Şekil 3.8 termal elektromotor kuvveti yöntemiyle yarıiletkenin yük taşıyıcılarının tipini bulmak için kullanılan devreleri göstermektedir. Bu yöntemde iki uç kullanılır. Probu birisi (T_1) ısıtılmakta (yaklaşık $200-300^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar) ikinci ucunun sıcaklığı (T_2) oda sıcaklığında tutulmaktadır.



Şekil 3.8. Termal EMK yöntemiyle (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenin iletkenlik tipini ölçme devresi

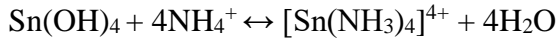
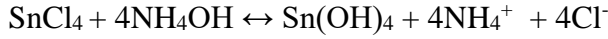
n-tipi yarıiletkende elektronlar daha sıcak (T_1) ucu civarından, oda sıcaklığında (T_2) tutulan ucun yönünde hareketlenmektedirler. Neticede, daha sıcak ucun civarındaki yarıiletken bölgesinin elektrik kutbu pozitifdir ve bu işaret devredeki voltmetre ile kaydedilmektedir (Şekil 3.8.a). p-tipi yarıiletkende ise tersine, daha sıcak ucun elektrik kutbu negatif olmaktadır (Şekil 3.8.b).

Deneysel ölçümlerde yarıiletken örneklerin iletkenlik tipini bulmak için, öncelikle belirli tipe sahip yarıiletkenin TEMK ölçümü ile devredeki voltmetrenin kalibrasyonu yapılır ve daha sonra incelenen örneğin tipi belirlenir (Caferov, 1998).

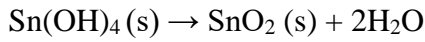
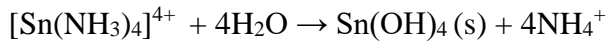
3.8. SnO₂ İnce Filmlerinin Büyütülmesi

SnO₂ ince filmlerinin üretimi için ($[\text{Sn}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$) kalay-amonyak kompleksi kullanılır. Kalay-amonyak kompleksini hazırlamak için 0,1M SnCl₄ (pH \approx 5,5) ve 0,8M %25-28 NH₃ çözeltileri [1:8] molar oranında karıştırılır. SnO₂ ince filmlerin

SILAR tekniğiyle büyütülme mekanizması Şekil 3.9'da şematik olarak gösterilmiştir. Büyüme aşamasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:

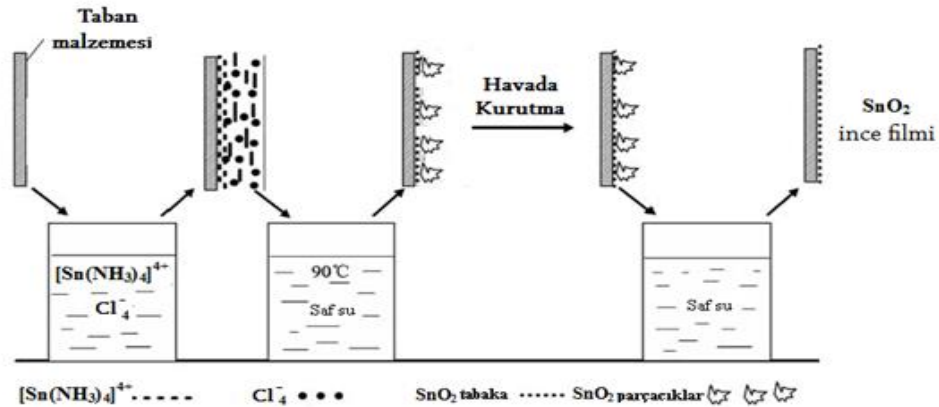


SnCl_4 ve NH_3 çözeltileri karıştırıldığında yukarıdaki reaksiyonlar gerçekleşir ve $[\text{Sn}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$ ($\text{pH} \approx 10$) kompleksi oluşur. Taban malzemesi 90°C deki su içerisine batırıldığında ise;



reaksiyonları gerçekleşir ve SnO_2 ince filmi taban malzemesi üzerinde oluşur.

Taban malzemesi $[\text{Sn}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$ çözeltisi içerisinde 20 saniye bekletilir ve $[\text{Sn}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$ kompleksini içeren bir sulu ince film tabakası taban malzeme yüzeyine kaplanır. Taban malzemesi çözelti içerisinden çıkarılır ve 90°C sıcaklığındaki saf su içerisinde 7 saniye bekletilir. Burada amaç, $\text{Sn}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{SnO}_2$ dönüşümünü sağlamaktır.



Şekil 3.9. SnO_2 ince filmlerin SILAR tekniğiyle büyütülme mekanizması

Taban malzemesi 90 °C sıcaklığındaki saf su içerisinde 60 saniye boyunca hava ortamında kurutulur. Son olarak taban malzemesi oda sıcaklığındaki saf su içerisinde 40 saniye çalkalanır. Böylece bir SILAR turu tamamlanarak katı bir SnO₂ tabakası elde edilir. Döngü sayısını artırarak istenilen kalınlıkta filmler elde edilir. Bu SILAR döngüsünü 100 kez tekrarlayarak SnO₂ ince filmler elde edildi.

3.9. Film Kalınlıklarının Ölçümü

Cam taban malzemeler üzerine elde edilen SnO₂ filminin kalınlıkları tartım metoduyla belirlenmiştir. Tartım işlemi 0,0001 gram hassasiyete sahip elektronik terazi ile yapılmıştır. Tartım işlemleri iki aşamada yapılmıştır. Cam taban malzemeler büyütme işleminden önce tek tek tartılıp taban malzemeler numaralandırılmıştır. Aynı taban malzemeler, üzerine film oluşturulduktan sonra tekrar tartılmıştır. İki tartım arasındaki fark taban malzeme üzerinde oluşan filmin kütlesini vermektedir. Elde edilen film kalınlıkları,

$$d = \frac{\Delta m}{S\rho} \quad (3.9)$$

belirlenmiştir. Burada; ρ film yoğunluğunu, Δm film kütlesini, S filmin yüzey alanını, d ise filmin kalınlığını ifade etmektedir. SnO₂ bileşiğinin yoğunluğu (ρ) 6900 kg/m³ şeklindedir. Tartım metodu kullanılarak cam taban malzemesi üzerine büyütülen SnO₂ ince filminin kalınlığını 350 nm olarak hesaplanmıştır. SILAR tekniği ile cam taban malzeme üzerine büyütülen SnO₂ ince filmlerinin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri üzerinde tavlama sıcaklığının etkisini incelemek için filmler tavlama işlemine tabi tutulmuştur. SnO₂ ince filmi 200, 300, 400, 500 ve 600 °C'de 30 dakika oksijen ortamında tavlansmıştır. Büyütülen SnO₂ ince filmi için tavlama işleminden önce ve her bir tavlama sıcaklığından sonra XRD, SEM, optik soğurma ve akım-voltaj (*I-V*) ölçümleri yenilenmiş ve tavlama işleminin filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri üzerinde etkisi incelenmiştir.

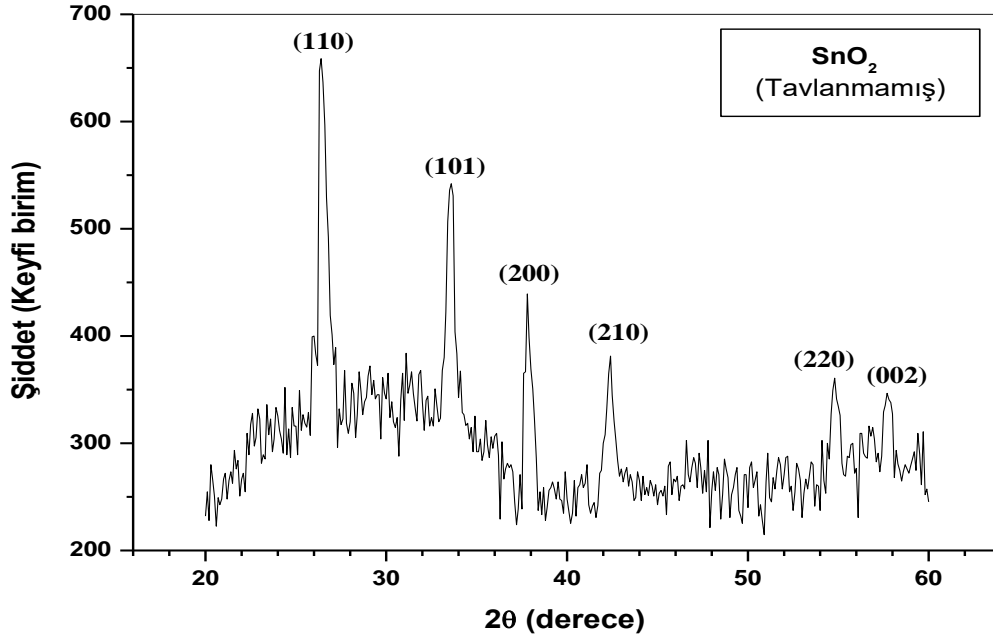
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Yapısal Karakterizasyon

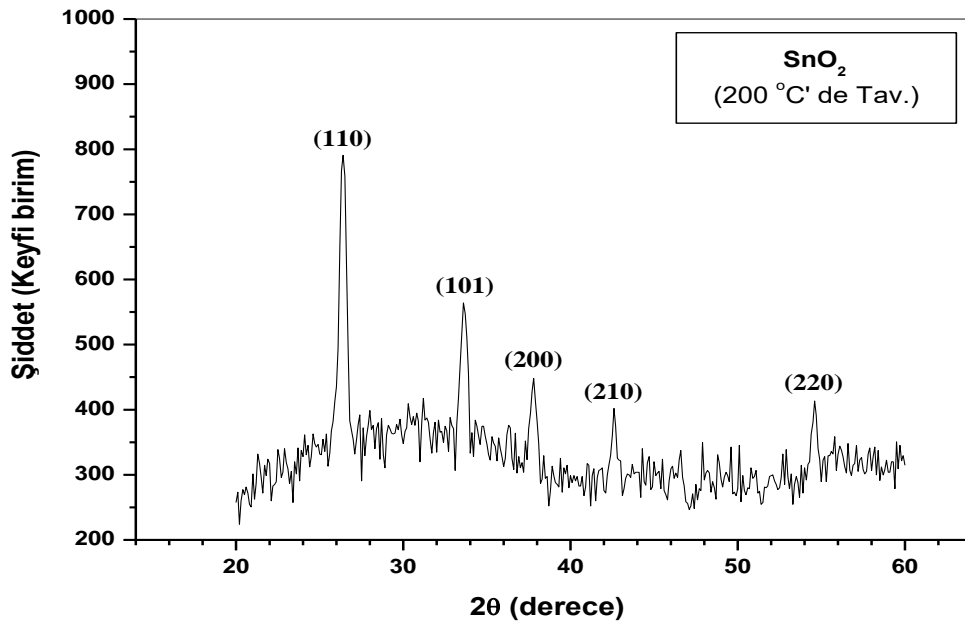
4.1.1. İnce filmlerin X-ışını kırınım ölçüleri

SILAR tekniği ile büyütülen ince filmlerinin yapısal özelliklerini ve tavlama işleminin bu özellikler üzerinde etkisini incelemek amacıyla filmlerin XRD desenleri Rigaku 2200D/Max Difraktometre cihazında $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ dalgaboylu $\text{CuK}\alpha$ ışını kullanılarak $2\theta=20-60^\circ$ aralığında 0.1° lik adımlarla alınmıştır. Bu desenler yardımı ile filmlerin kristalleşme seviyeleri araştırılmış ve bazı yapısal parametreler hesaplanarak filmlerin yapısal özellikleri analiz edilmiştir. Bu amaçla, XRD desenlerinden alınan kırınım açısı (2θ), yarı pik genişliği (FWHM) değerleri ve (3.1)-(3.3) ifadeleri kullanılarak; düzlemler arası mesafe (d), tane boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu (δ) değerleri hesaplanmış ve bu değerler yardımıyla yapısal özellikler açıklanmaya çalışılmıştır. Elde edilen SnO_2 filminin X-ışını kırınım desenlerinde, piklerin üzerine parantez içerisinde ilgili düzlemlerin Miller indisleri belirtilmiştir.

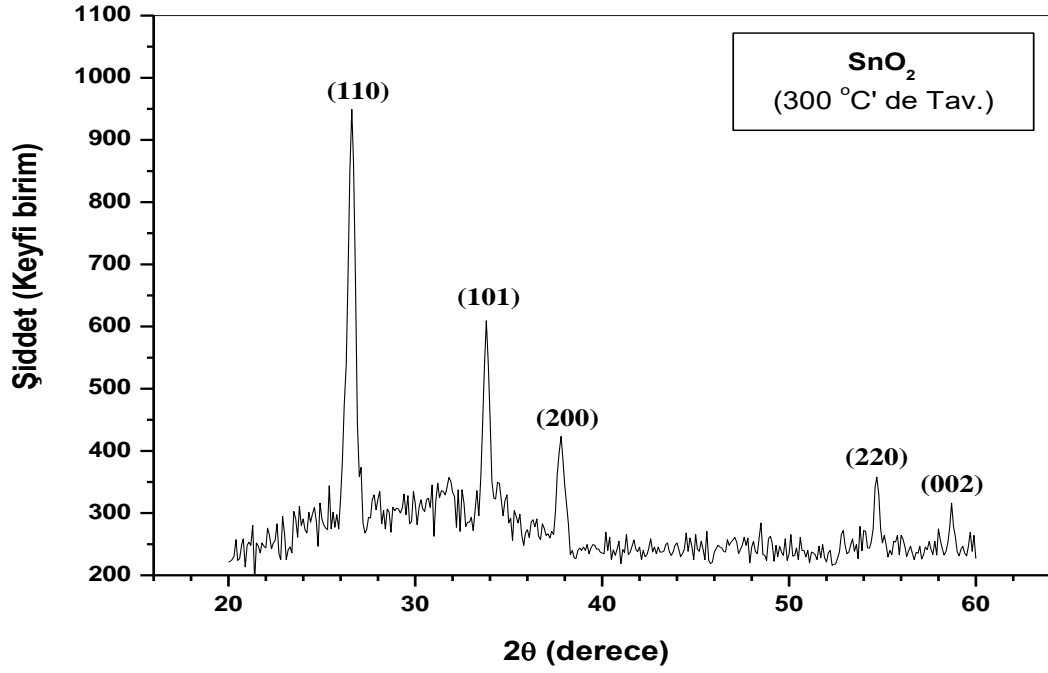
Filmlerin kırınım desenleri incelendiğinde piklerin genişlikleri ve şiddetleri her tavlama sıcaklığında farklılık göstermektedir. Kırınım desenlerindeki piklerin şiddetleri büyük ve genişlikleri dar ise filmlerde kristalleşmenin iyi olduğu, piklerin şiddetleri küçük ve genişlikleri büyük ise filmlerde kristalleşmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir. Pik genişlikleri büyük olan filmlerin amorf yapıya yakın olduğu düşünülmektedir. SILAR tekniği ile cam taban malzeme üzerine büyütülen tavlannamış ve farklı sıcaklıklarda tavlanan SnO_2 ince filminin XRD desenleri sırası ile Şekil 4.1 ve Şekil 4.2-6'da verilmiştir.



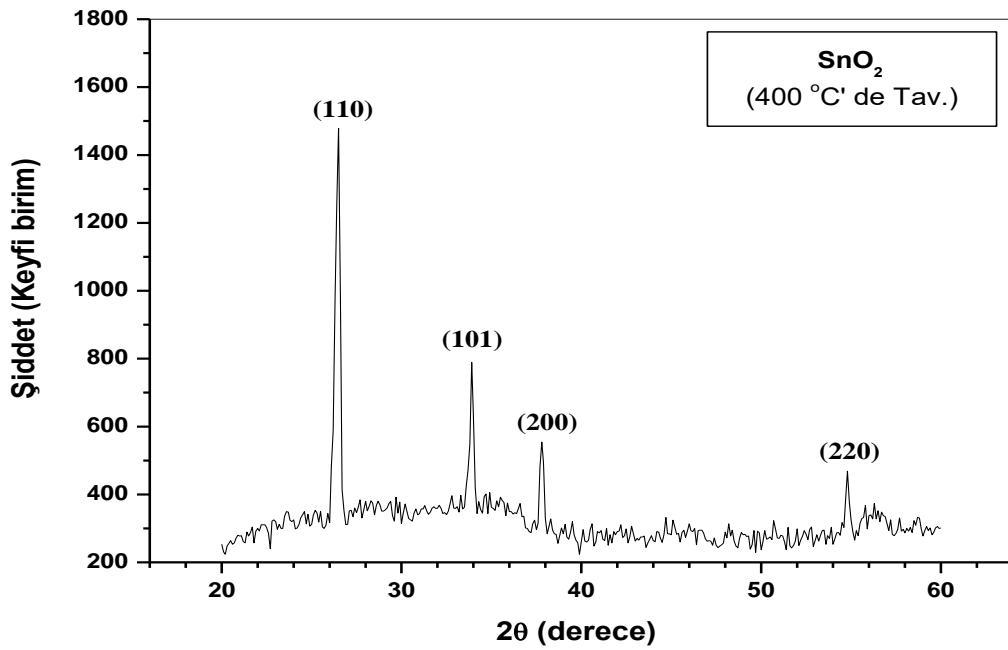
Şekil 4.1. SnO₂ ince filminin X-ışını kırınım deseni



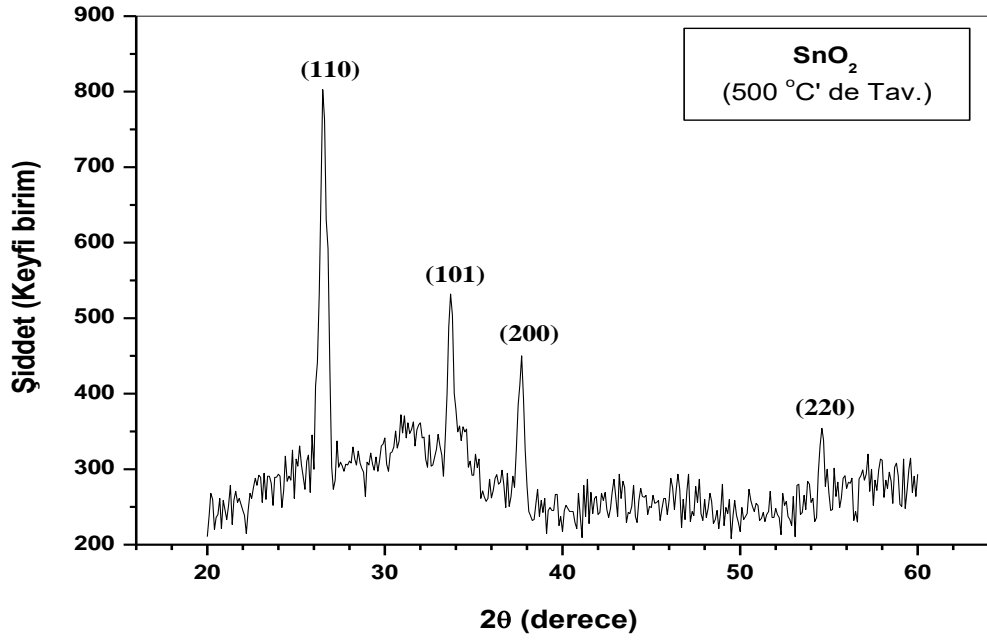
Şekil 4.2. 200 °C'de 30 dakika oksijen ortamında tavlanmış SnO₂ ince filminin X ışını kırınım deseni



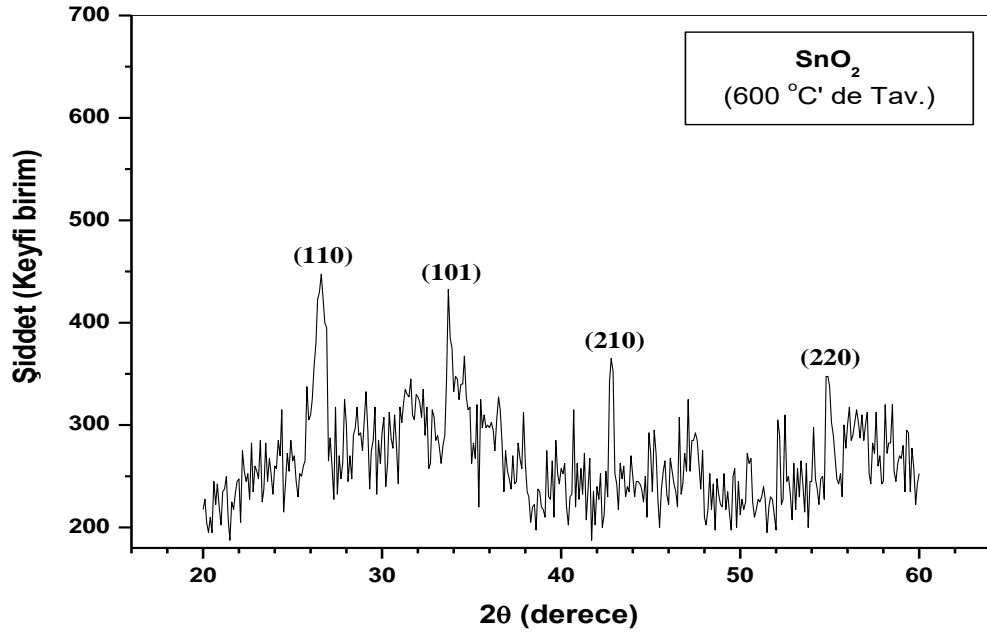
Şekil 4.3. 300 °C'de 30 dakika oksijen ortamında tavllanmış SnO₂ ince filminin X ışını kırınım deseni



Şekil 4.4. 400 °C'de 30 dakika oksijen ortamında tavllanmış SnO₂ ince filminin X ışını kırınım deseni



Şekil 4.5. 500 °C'de 30 dakika oksijen ortamında tavllanmış SnO₂ ince filminin X ışını kırınım deseni

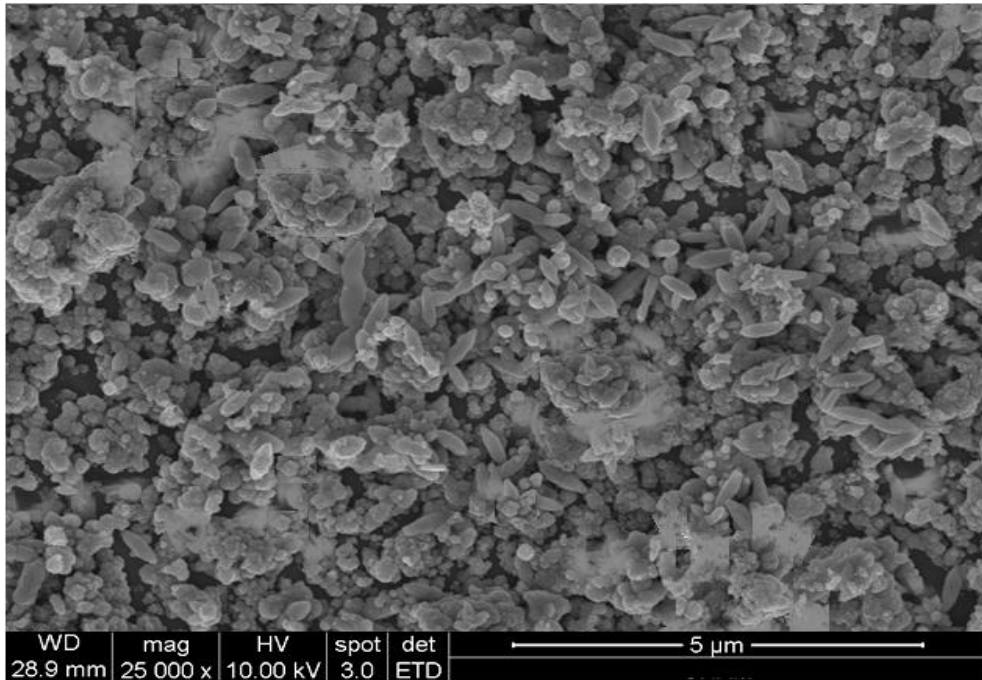


Şekil 4.6. 600 °C'de 30 dakika oksijen ortamında tavllanmış SnO₂ ince filminin X ışını kırınım deseni

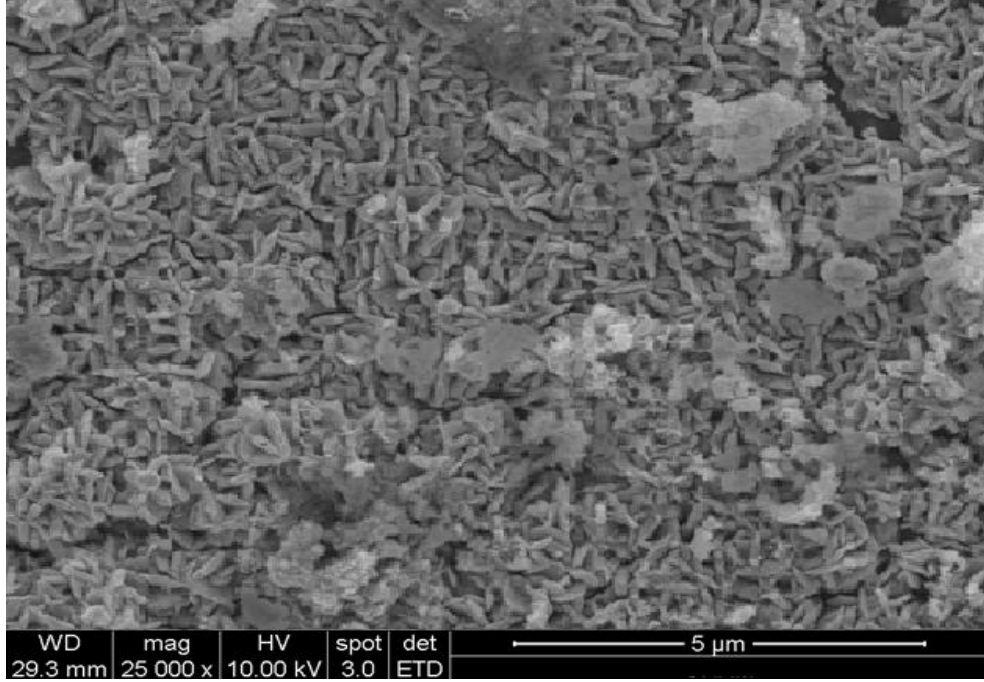
4.1.2. İnce filmlerin yüzey görüntüleri

Büyütülen filmlerin yüzeysel özellikleri ayrıntılı bir şekilde analiz etmek için kullanılan en yaygın tekniklerden biri de taramalı elektron mikroskopudur (SEM). SEM incelemesi sonucunda büyütülen filmin pürüzlülüğü, tabana tutunması, homojenliği ve yüzey kusurları hakkında bilgi edinilebilir. SnO₂ ince filminin yüzey görüntüleri FEI Quanta 200 FEG model Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) cihazı kullanılarak alınmıştır.

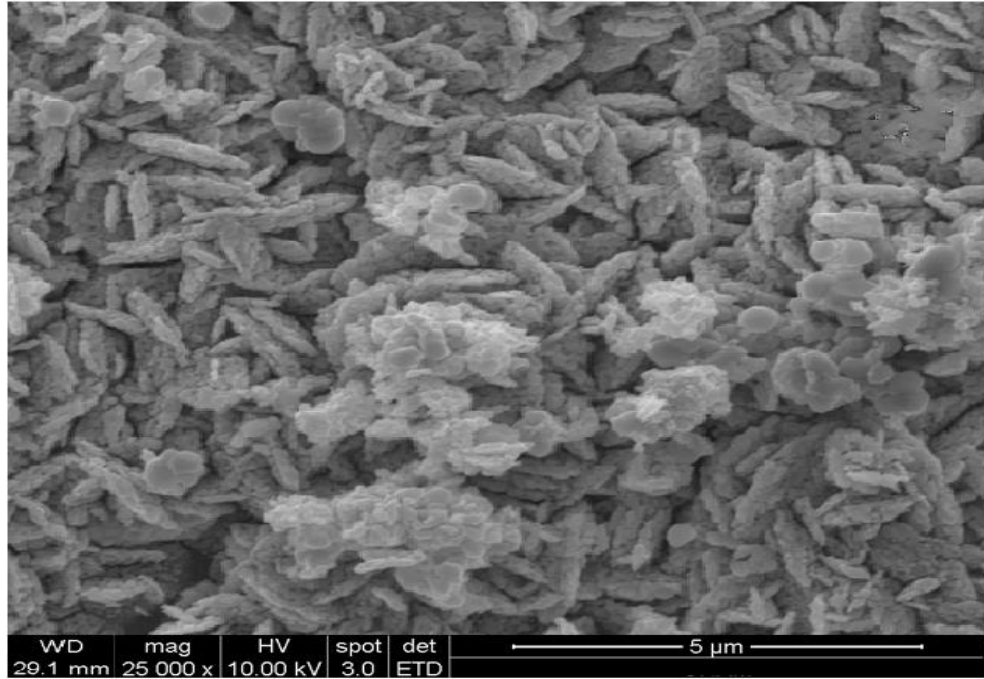
SILAR tekniği ile büyütülen SnO₂ ince filminin yüzey özelliklerini ve tavlama işleminin bu özellikler üzerinde etkisini incelemek amacıyla filmlerin SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.7 ve Şekil 4.8-12'de sırası ile tavlınmamış ve farklı sıcaklıklarda tavlanan SnO₂ ince filmlerinin 25000 büyütmedeki SEM görüntüleri verilmiştir.



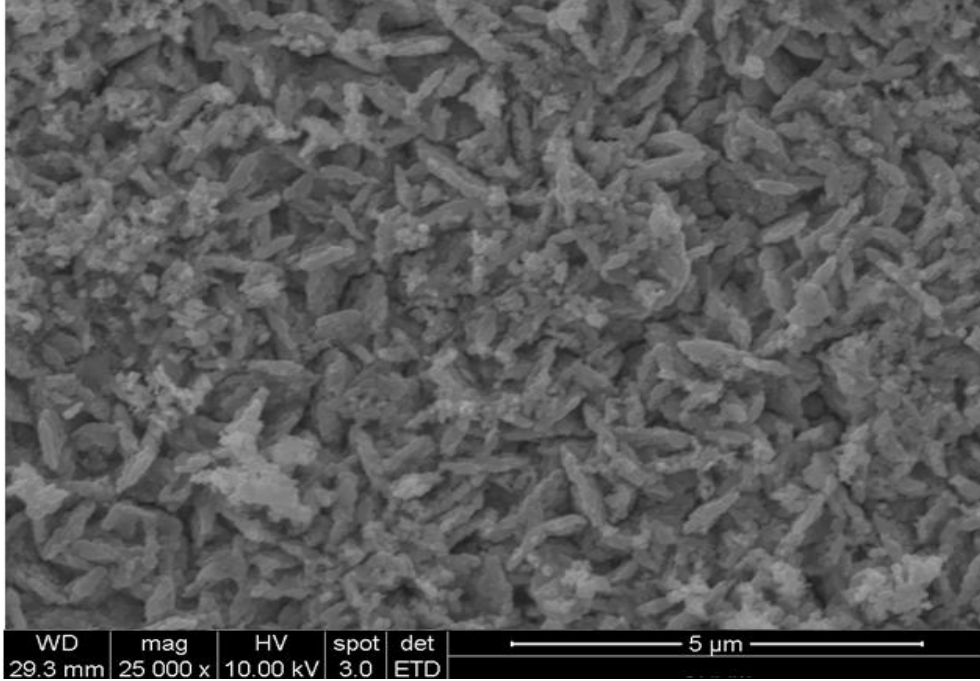
Şekil 4.7. Tavlınmamış SnO₂ ince filminin 25000 büyütmedeki SEM görüntüsü



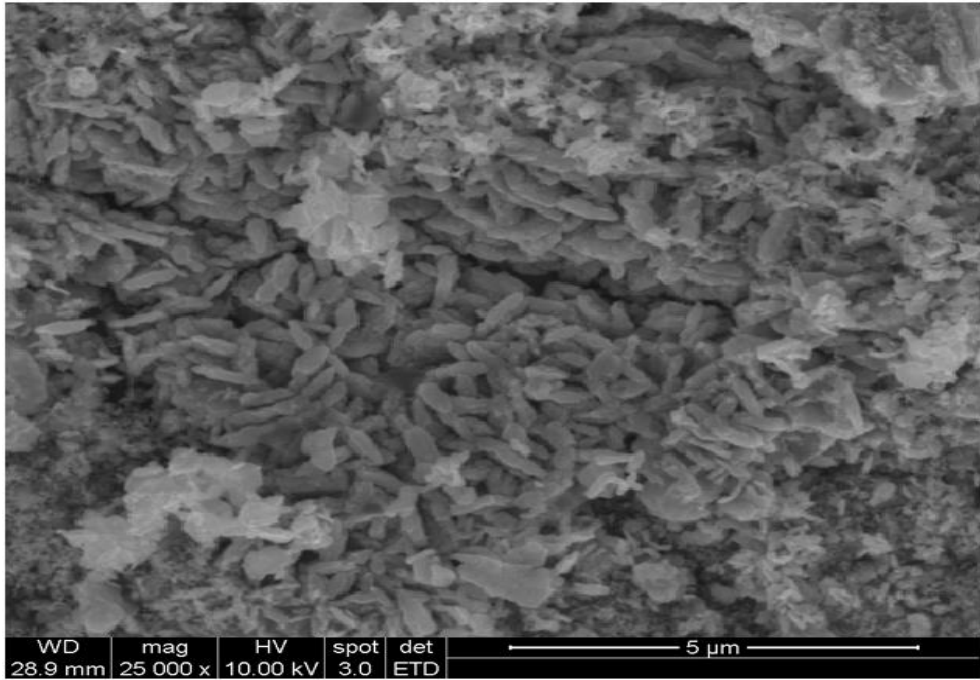
Şekil 4.8. 200 °C’de 30 dakika oksijen ortamında tavllanmış SnO₂ ince filminin 25000 büyütmedeki SEM görüntüsü



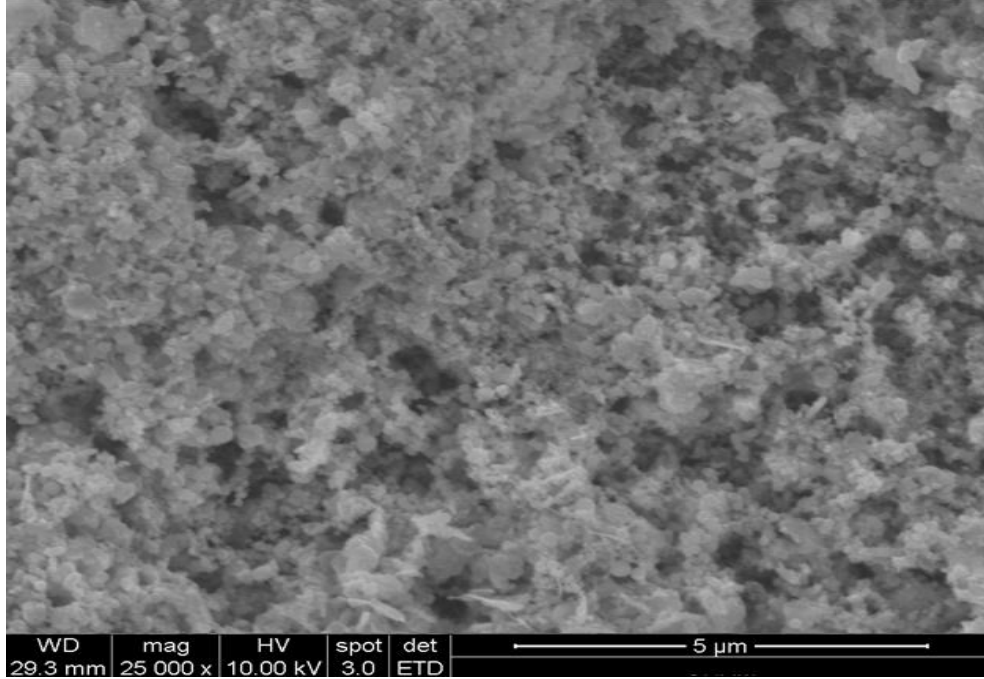
Şekil 4.9. 300 °C’de 30 dakika oksijen ortamında tavllanmış SnO₂ ince filminin 25000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 4.10. 400 oC’de 30 dakika oksijen ortamında tavlanmış SnO₂ ince filminin 25000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 4.11. 500 °C’de 30 dakika oksijen ortamında tavlanmış SnO₂ ince filminin 25000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 4.12. 600 °C’de 30 dakika oksijen ortamında tavllanmış SnO₂ ince filminin 25000 büyütmedeki SEM görüntüsü

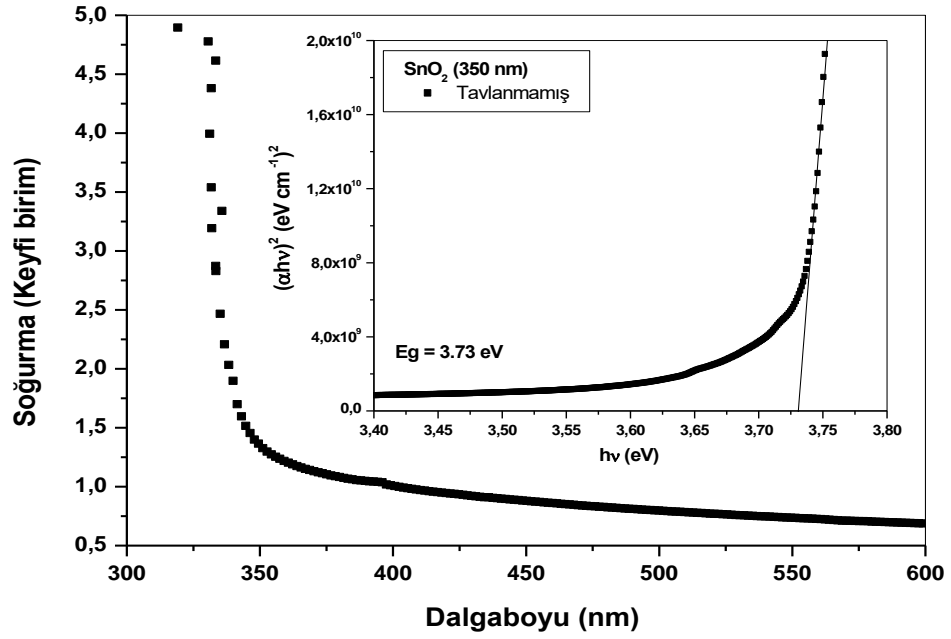
4.2. Optik Karakterizasyon

4.2.1. İnce filmlerin optik soğurma ölçüleri

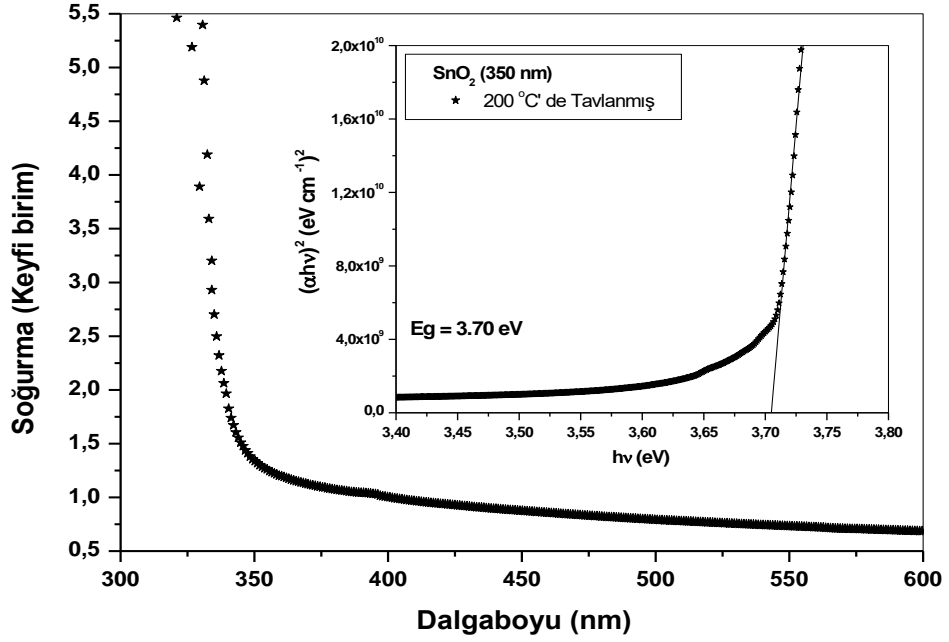
SILAR tekniği ile büyütülen ince filmlerinin optik özelliklerini ve tavlama işleminin bu özellikler üzerinde etkisini incelemek amacıyla filmlerin optik soğurma ölçümleri ± 0.3 nm hassasiyete sahip ve çalışma aralığı dalga boyu cinsinden 190-1100 nm olan Perkin Elmer UV/VS Lambda 2S spektrometresi ile alınmıştır. Oda sıcaklığında alınan soğurma ölçüleri kullanılarak soğurma spektrumu ve $(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2}$ denklemine göre $(\alpha h\nu)^2$ (eVcm^{-1})²,nin enerjiye bağlı grafikleri çizilmiştir. Bu grafikler yardımıyla ince filmlerin yasak enerji aralığı belirlenmiş ve tavlama işlemi ile yasak enerji aralığının değişimi incelenmiştir.

SILAR tekniği ile cam taban malzeme üzerine büyütülen tavlammamış ve farklı sıcaklıklarda tavlanan SnO₂ ince filmi için oda sıcaklığında alınan soğurma ölçüleri kullanılarak çizilen soğurma spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2$ (eVcm^{-1})²,nin enerjiye bağlı

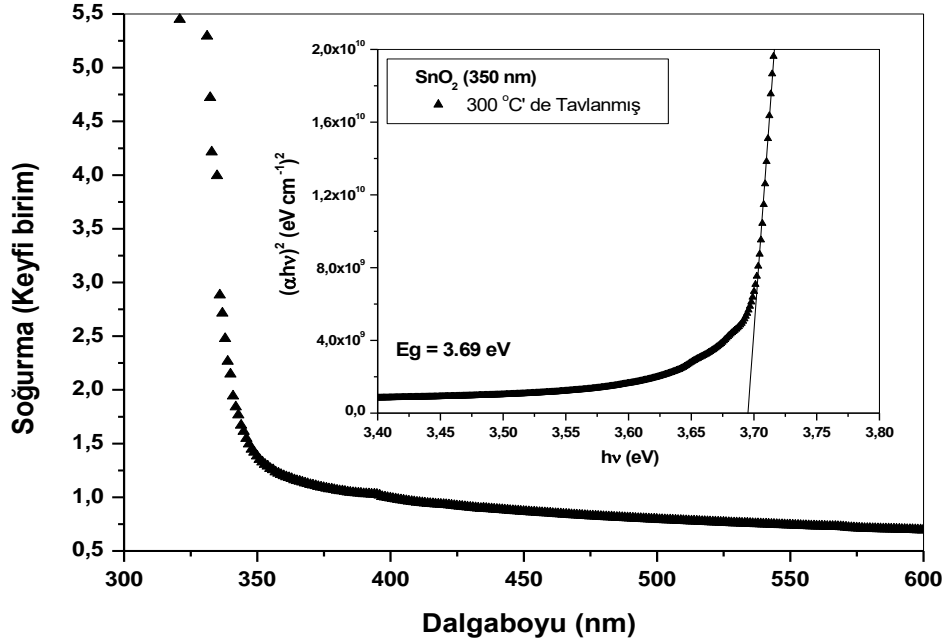
grafikleri sırası ile Şekil 4.13 ve Şekil 4.14-17'de verilmiştir. XRD ve SEM ölçülerinden de görüldüğü gibi 600 °C tavlama sıcaklığında SnO₂ ince filmi bozulduğu için bu sıcaklıkta soğurma ölçümü alınamamıştır.



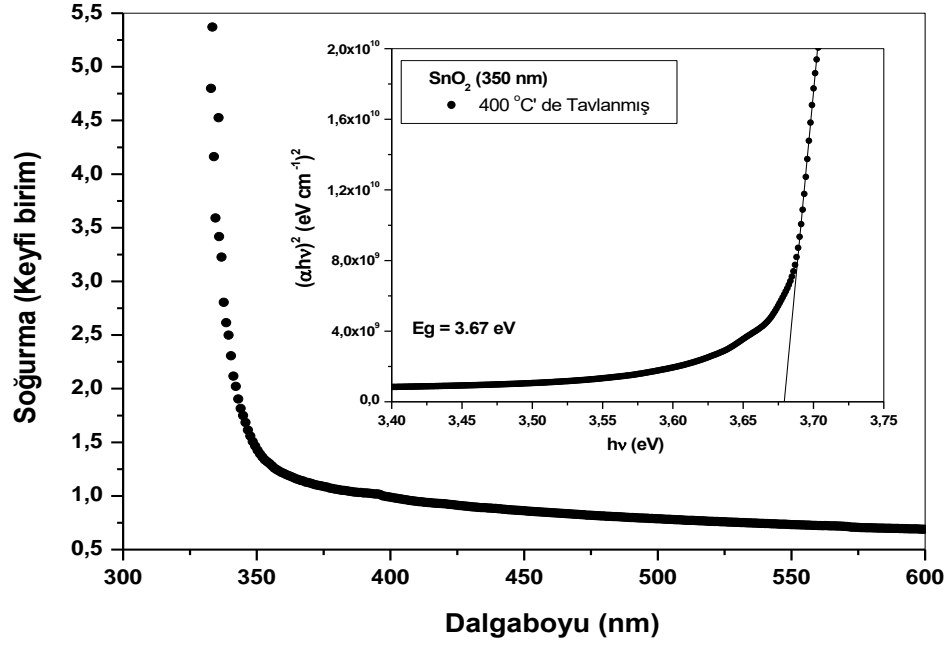
Şekil 4.13. SnO₂ ince filminin oda sıcaklığındaki soğurma spektrumu ve $(\alpha hv)^2$ 'nin enerjeye bağlı değişimi



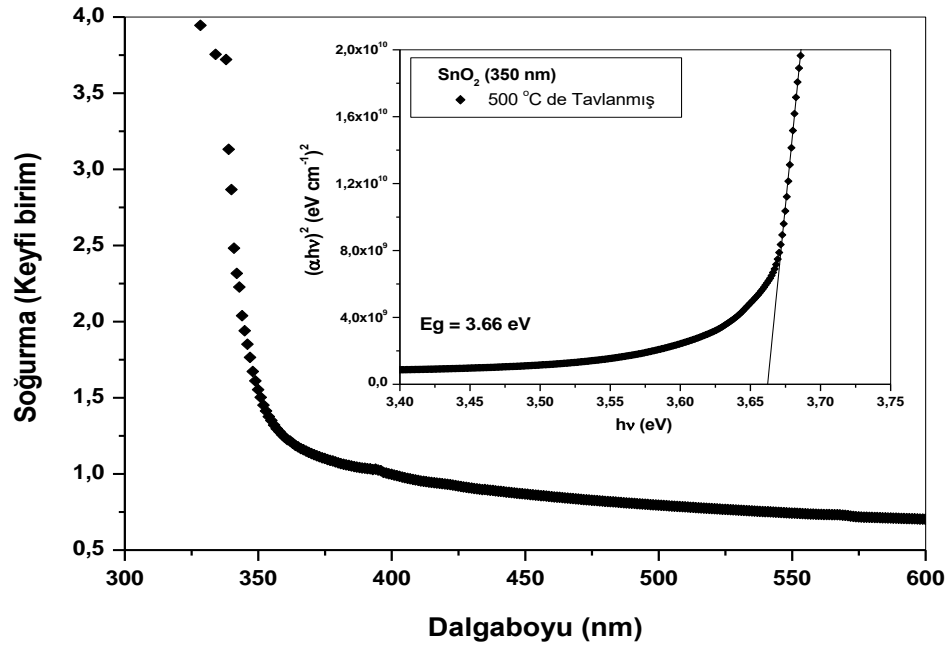
Şekil 4.14. 200 °C’de 30 dakika oksijen ortamında tavllanmış SnO_2 ince filminin oda sıcaklığındaki soğurma spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2$ ’nin enerjiye bağlı değişimi



Şekil 4.15. 300 °C’de 30 dakika oksijen ortamında tavllanmış SnO_2 ince filminin oda sıcaklığındaki soğurma spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2$ ’nin enerjiye bağlı değişimi



Şekil 4.16. 400 °C’de 30 dakika oksijen ortamında tavlanmış SnO_2 ince filminin oda sıcaklığındaki soğurma spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2$ ’nin enerjiye bağlı değişimi

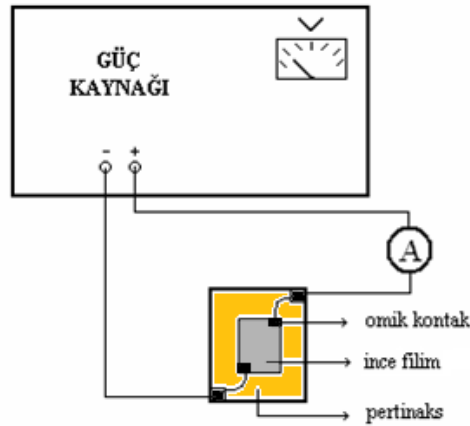


Şekil 4.17. 500 °C’de 30 dakika oksijen ortamında tavlanmış SnO_2 ince filminin oda sıcaklığındaki soğurma spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2$ ’nin enerjiye bağlı değişimi

4.3. Elektriksel Karakterizasyon

4.3.1. İnce filmlerin akım-voltaj ölçüleri

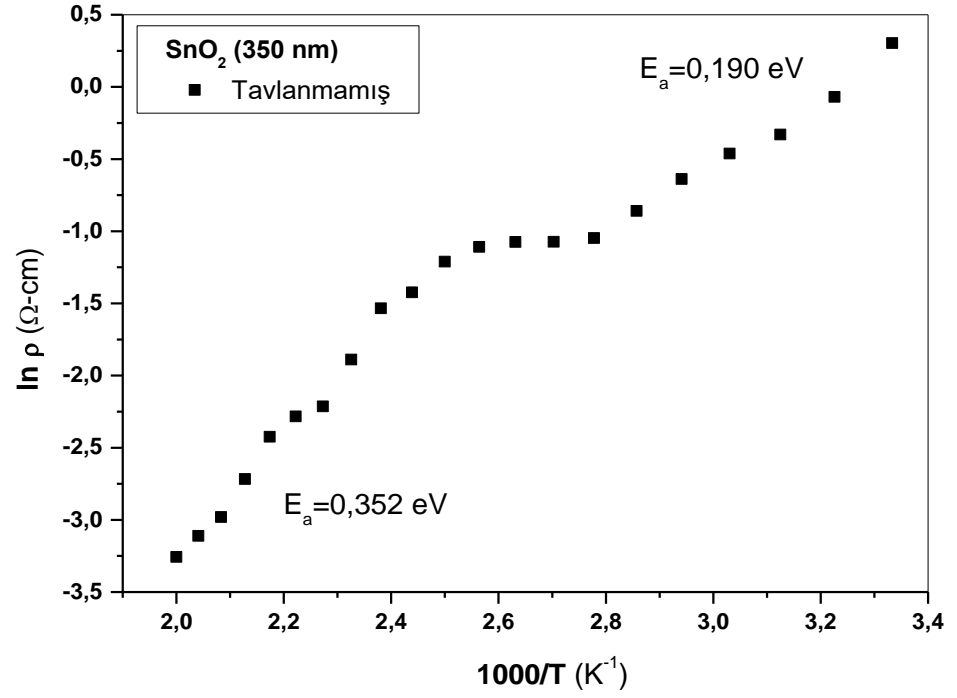
Tavlama sıcaklığının, SILAR tekniği ile büyütülen ince filmlerin öz direnci üzerindeki etkisini araştırmak için iki nokta uç yöntemi kullanılarak sıcaklığa bağlı akım-voltaj ($I-V$) ölçüleri alınmıştır. Büyütülen filmler ilk olarak, belli bölgelerindeki bakır kısımları hidroklorik asit (HCl) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) karışımı kullanılarak baskı devresi çıkarılan bakır pertinaks üzerine yapıştırıldı. Sonra numune ve pertinaks üzerine Şekil 4.18'de gösterildiği gibi kontaklar yapılarak ölçüm alınmıştır. Akım ölçme işlemi $0,000001\mu A$ hassasiyetine sahip Keithley 487 pikoampermetresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sistem önce 300 K sıcaklığına getirildi ve kontaktardan numuneye 80 V sabit gerilim uygulayarak numune üzerinden geçen akım ölçüldü. Aynı işlem 500 K sıcaklık değerine kadar 10 K adımlarla tekrarlandı. Her bir sıcaklık değişiminde sistem dengeye gelmesi için birkaç dakika beklendi. Elde edilen ölçümler ve (3.8) ifadesi yardımıyla SnO_2 ince filmlerin öz direncinin sıcaklığa bağlı değişimi incelendi.



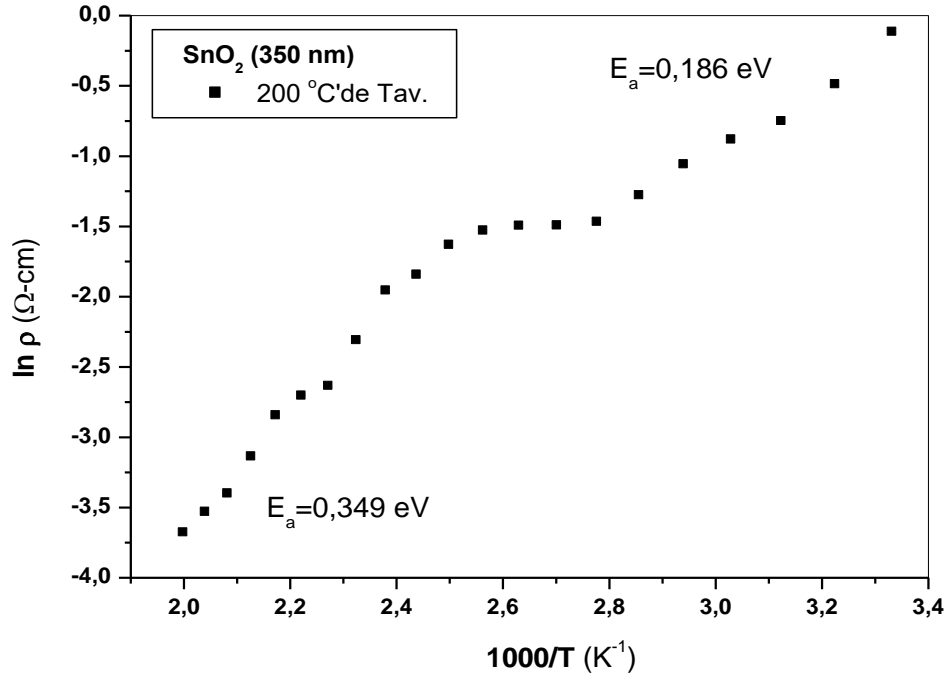
Şekil 4.18. İki nokta uç yöntemiyle öz direnç ölçümü için deney düzeneği

SILAR tekniği ile cam taban malzeme üzerine büyütülen tavlannmamış ve farklı sıcaklıklarda tavlanan SnO_2 ince filmi için sıcaklığa bağlı alınan $I-V$ ölçüleri

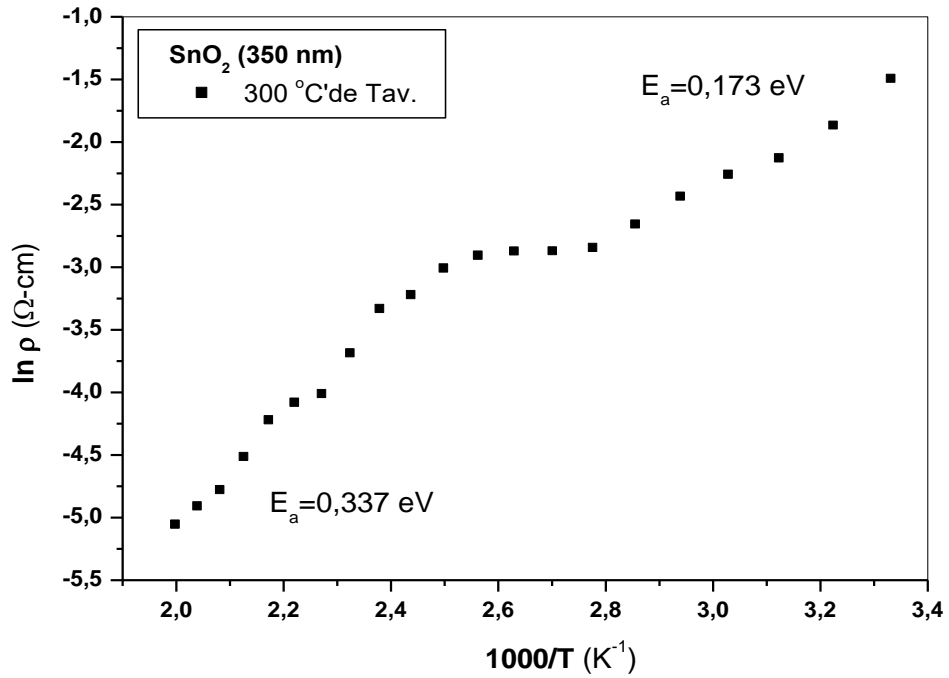
kullanılarak çizilen sıcaklığa bağlı öz direnç değişimleri sırasıyla Şekil 4.19 ve Şekil 4.20-23 'te verilmiştir.



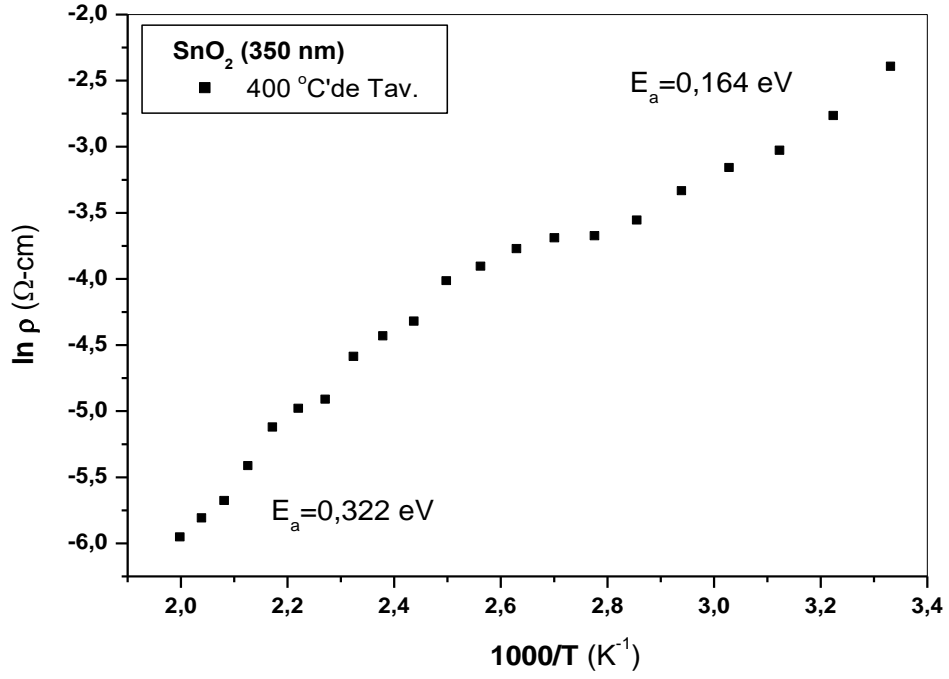
Şekil 4.19. SnO₂ ince filminin $\ln\rho$ - $1000/T$ değişimi



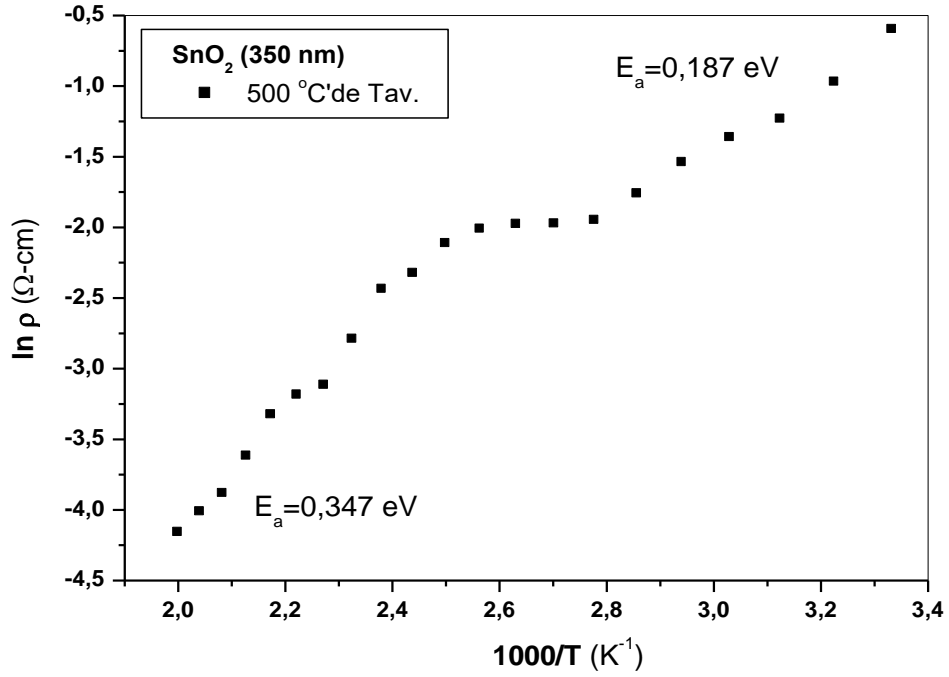
Şekil 4.20. 200 °C’de 30 dakika oksijen ortamında tavlanmış SnO_2 ince filminin $\ln \rho$ -1000/T değişimi



Şekil 4.21. 300 °C’de 30 dakika oksijen ortamında tavlanmış SnO_2 ince filminin $\ln \rho$ -1000/T değişimi



Şekil 4.22. 400 °C'de 30 dakika oksijen ortamında tavlanmış SnO₂ ince filminin $\ln \rho$ -1000/T değişimi



Şekil 4.23. 500 °C'de 30 dakika oksijen ortamında tavlanmış SnO₂ ince filminin $\ln \rho$ -1000/T değişimi

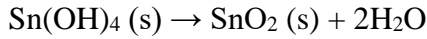
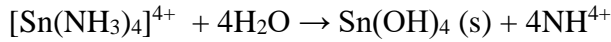
5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada, son yıllarda opto-elektronik gaz sensörleri alanlarında önemi giderek artan saydam iletken oksit malzemelerden (TCO) olan SnO₂ ince film incelenmiştir. Bu ince film, vakum gerektirmeyen, geniş yüzeylere film büyütme imkanı sunan, uygulanabilirliği ve kontrol edilebilen parametreleri açısından ucuz ve basit olması nedeniyle SILAR tekniği kullanılarak cam üzerine büyütülmüştür. Büyütme işleminde büyütme şartları ve kullanılacak çözeltilerin türlerinin, konsantrasyonunun ve karışma oranlarının en uygun değerleri için SILAR tekniği ve bu ince filmler ile ilgili literatür çalmalarının detaylı incelenmesi yapılmış ve yapılan birçok deneysel çalışma sonucunda mümkün en uygun değerler belirlenmiştir:

Büyütme işleminde kullanılan çözeltilerin türleri ve konsantrasyon (molarite) değerleri kaliteli ince film elde etmek için çok önemlidir. Eğer kullanılan çözeltilerin konsantrasyonu olması gereken değerden düşük olursa bu durumda filmlerin kristal yapıda değil amorf yapıda elde edilmesi demektir (Salunkhe *et al.* 2008). Çözeltilerin konsantrasyonu arttıkça iyonlarında konsantrasyonu artmakta ve böylece film büyümesi kararlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu durumda daha kararlı bir yapı oluşacağından dolayı, yapı içerisine dışarıdan girmek isteyen yabancı atomların bu kararlı yapıya girmeleri pek mümkün olamamaktadır. Çözelti konsantrasyonu arttıkça tanecikler arasındaki boşluklar daha da azalır ve böylece özdirencin daha da azaldığı kaliteli ince filmler elde edilebilir. Çözelti konsantrasyonunun çok yüksek olması durumunda ise filmler aşırı büyümekte ve filmlerin kristalliliğinin bozulmasına neden olmaktadır. Lindroos *et al.* 1997; Rodriguez *et al.* 2006; Salunkhe *et al.* 2008; Deshpande *et al.* 2008 ve Eneşca *et al.* 2010 tarafından sırasıyla ZnS, ZnO, CdO ve SnO₂ ince filmler için çözelti konsantrasyonunun etkisi araştırılmış ve konsantrasyonun filmler için çok önemli bir parametre olduğunu belirlemişlerdir. SnO₂ ince filmler için farklı çözeltiler, farklı konsantrasyon değerleri ve farklı karışma oranları kullanılarak birçok deney yapılmıştır. Her bir değer için elde edilen filmlerin yapısal, optik ve elektriksel ölçümleri sonucunda filmler için en uygun değerler belirlenmiştir. SnO₂ ince filmleri için 0,1M SnCl₄ (pH≈5,5) ve 0,8M %25-28

NH₃ çözeltileri [1:8] molar oranında karıştırılarak [Sn(NH₃)₄]⁴⁺ kompleksi elde edilmiş ve büyütme işleminde kullanılmıştır.

SnO₂ filmlerin SILAR tekniği ile büyütülme mekanizması Şekil 3.9 şematik olarak gösterilmiştir. Büyütülme mekanizmasının ikinci aşamasında kullanılan suyun sıcaklığı yüksek kalitede SnO₂ ince filmi elde etmek için önemli bir faktördür. Taban malzemesi [Sn(NH₃)₄]⁴⁺ kompleksinden oluşan çözelti içerisinde belli bir süre bekletilerek taban malzemesi yüzeyinde bu kompleksleri içeren sulu ince film tabakalarının oluşması sağlanmıştır. Daha sonra taban malzemesi sıcak su içerisinde batırıldığında taban malzemesi yüzeyinde oluşan kompleks ince film tabakaları içinde aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşmektedir:



Bu reaksiyonların sonucu olarak [Sn(NH₃)₄]⁴⁺ kompleksinin Sn(OH)₄ fazına ve daha sonra bu fazdaki ince filmin SnO₂ ince filmlere dönüşümü 90 °C sıcaklığa sahip saf suyun kullanılması ile gerçekleşmektedir (Jimenez-Gonzalez 1997; Gao *et al.* 2004; Yıldırım ve Ateş, 2009; Yıldırım *et al.* 2012). Buda taban malzeme yüzeyinde homojen, iyi kristalleşmiş ve yoğun SnO₂ ince filmini elde etmek için kullanılan suyun sıcaklığının ne kadar önemli olduğunu göstermektedir. Bu amaçla, kullanılan su sıcaklığının en uygun değerini belirlemek için birçok deney yapılmış ve ince filmler için en uygun sıcaklık değerinin 90 °C olduğu sonucuna varılmıştır.

SnO₂ ince filminin SILAR tekniği ile büyütülmesi işleminde taban malzeme-çözelti ara yüzeyindeki reaksiyon süresi de filmlerin özelliklerini etkileyen önemli bir faktördür. Şekil 3.9'da görüldüğü gibi SnO₂ ve ince filmlerin SILAR tekniği ile büyütülme mekanizmaları dört aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada taban malzemesi, SnO₂ ince filmi için [Sn(NH₃)₄]⁴⁺ çözeltilinde 20 s bekletilmiştir. İkinci aşamada taban malzemesi 90 °C sıcaklığındaki su içerisinde 7 s bekletilmiştir. Üçüncü aşamada taban malzemesi hava ortamında 60 s bekletilerek taban malzeme

yüzeyinde oluşan sulu fazdaki SnO₂ ince filmlerin kuruması sağlanmıştır. Dördüncü aşamada ise taban malzemesi oda sıcaklığındaki saf su içerisinde 40 s çalkalanarak zayıf bağlı SnO₂ parçacıklarının yüzeyden atılması sağlanmıştır. Böylece bir SILAR turu tamamlanarak katı SnO₂ ince film tabakası elde edilmiştir. Eğer bu süreler olması gereken değerden küçük veya büyük olursa bu durumda istenilen özellikte, kalitede ve yapıda filmler elde edilemez. Birinci aşamada taban malzeme-çözelti ara yüzeyindeki reaksiyon süresinin yetersiz olması, filmin oluşması için gerekli olan reaksiyonların tamamlanamaması anlamına gelmektedir ve böylece film taban malzeme yüzeyinde büyümemektedir. Reaksiyon süresinin fazla olması durumunda ise filmler aşırı büyümekte, filmlerin homojenliğinin ve kristalliliğinin bozulmasına neden olmaktadır. İkinci aşamadaki sıcak su içerisindeki bekleme süresinin yetersiz olması Sn(OH)₄ nin SnO₂ fazına dönüşümü tam olarak sağlanamaz ve hidroksit fazlarında ince filmin büyümesine neden olmaktadır. Bekleme süresinin fazla olması durumunda ise sıcak suyun taban malzeme yüzeyinde oluşan filmin yüzeyden ayrılmasına neden olmaktadır. Üçüncü aşamada ki kuruma süresi de filmler için önemlidir. Bu sürenin kısa olması durumunda, sulu fazdaki ince filmlerin kuruması gerçekleşmeyecek ve filmlerin taban malzemeye tutunması azalacaktır. Sürenin uzun olması durumunda ise film yüzeyinde çatlakların oluşmasına neden olacaktır. Özellikle bu durum, ilk SILAR turlarında daha belirgin görülmektedir. Bu dört aşamada kullanılan sürelerin uygun değerleri, ilgili literatür (Vargas-Hernandez *et al.* 2008; Salunkhe *et al.* 2009; Yıldırım *et al.* 2012) ve yapılan birçok deney sonucunda belirlenmiştir.

SILAR döngü (tur) sayısı da kaliteli film büyütülmesi için önemlidir. Döngü sayısı film kalınlığının kontrol edilmesinde etkilidir (Shinde *et al.* 2007; Deshpande *et al.* 2008; Yıldırım ve Ateş, 2010; Yıldırım *et al.* 2012). Eğer döngü sayısı az olursa film kalınlıkları oldukça ince olacağından dolayı amorf yapıda filmler elde edilecektir. Döngü sayısı arttıkça, film kalınlığı arttığı için daha kararlı bir yapı oluşacağından dolayı, yapı içerisine dışarıdan girmek isteyen yabancı atomların yapıya girmelerine izin verilmez ve tanecikler arasındaki boşluklar daha da azalacaktır. Böylece daha kaliteli ince filmler elde edilebilir. Yüksek SILAR döngü sayısı da uygun değildir.

Çünkü film kalınlığı belli bir değerin üzerine ulaşıncaya bu defa iyonlar artık tortu şeklinde yüzeyde birikmeye başlayacaklar ve böylece filmlerin kalitesi kötüleşecektir. Yapılan deneyler sonucunda, bu SILAR döngü sayısı SnO₂ ince filmler için 100 olarak belirlenmiştir.

SILAR tekniği ile cam taban malzeme üzerine büyütülen SnO₂ ince filmin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri üzerinde tavlama sıcaklığının etkisini incelemek için filmler tavlama işlemine tabi tutulmuştur. SnO₂ ince filmi 200, 300, 400, 500 ve 600 °C'de 30 dakika oksijen ortamında tavlansmıştır. Tavlama işleminin oksijen ortamında yapılması SnO₂ ince filmi için önemlidir. Çünkü oksijenin buharlaşma ısısı kalay ile kıyaslandığında küçüktür ve herhangi bir ısıl işlemle mutlaka oksijenin SnO₂ filminden ayrılması ile sonuçlanacaktır. Buda ince filmin stokiometrik olmamasına ve filmin yapısında kusur yoğunluğunun artmasına neden olacaktır. Eğer tavlama işlemi oksijen ortamında gerçekleştirilirse oksijenin buharlaşması sonucu filmlerden ayrılan oksijenin tavlama ortamında bulunan oksijen tarafından telafi edileceği düşünülmektedir (Deshpande *et al.* 2008; Gujar *et al.* 2008; Yıldırım *et al.* 2012). Yapılan birçok deney sonucunda oksijen ortamının ve bu tavlama sürelerinin film için en mümkün değerler olduğu sonucuna varılmıştır.

Cam taban malzeme üzerine elde edilen SnO₂ ince filminin kalınlığı tartım metoduyla belirlenmiştir. (3.9) ifadesi kullanılarak, cam taban malzemesi üzerine büyütülen ince filminin kalınlığını 350 nm olarak hesaplanmıştır.

5.1. X-Işını Kırınım (XRD) Ölçülerin Değerlendirilmesi

SILAR tekniği ile cam taban malzeme üzerine büyütülen tavlansmamış ve farklı sıcaklıklarda tavlansan SnO₂ ince filminin XRD desenleri sırası ile Şekil 4.1 ve Şekil 4.2-6'da verilmiştir. Cam taban malzeme üzerine büyütülen SnO₂ ince filmi 200, 300, 400, 500 ve 600 °C'de 30 dakika oksijen ortamında tavlama işlemine tabi tutulmuş ve yapısal özellikleri üzerinde tavlama sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Kırınım desenlerinde bulunan farklı şiddetlere ve yönelimlere sahip pikler filmin

polikristal yapıda olduğunu göstermiştir. Bu piklerin SnO₂ ince filmine ait olduğu ve filmin tetragonal yapıda kristalleştiği tespit edilmiştir (Khan *et al.* 2009; Khan *et al.* 2010; Yıldırım *et al.* 2012). Bu pikler (110), (101), (200), (210), (220), (002) şeklindedir. Filmin kırınım desenleri incelendiğinde piklerin genişlikleri ve şiddetleri her tavlama sıcaklığında farklılık göstermektedir. Tavlama işlemine tabi tutulan SnO₂ ince filminin kırınım desenlerinden, tavlama sıcaklığı 400 °C'ye arttıkça taban şiddetlerinde düzelleme, pik şiddetlerinde artış ve yarı pik genişliklerinde azalma olduğu görülmüştür. Böylece tavlama sıcaklığı ile film kristalliğinin iyileşmesi ve filmin daha kararlı bir hale gelmesi sağlanmıştır. Ancak 400 °C tavlama sıcaklığından sonra pik şiddetlerinde azalma, yarı pik genişliklerinde artış ve taban şiddetinde artış görülmüştür. Bu durum ise, 400 °C tavlama sıcaklığından sonra film kristalliğinin bozulduğunu göstermiştir. 600 °C tavlama sıcaklığında ise filmin kristalliğinin bozulduğu, filmin amorfleştiği görülmüştür. Cam taban malzeme üzerine büyütülen SnO₂ ince filmi için maksimum tavlama sıcaklığının 500 °C olduğunu göstermiştir (taban malzemenin özelliğinden dolayı).

X-ışını kırınım ölçüleri ve (3.1) ifadesi kullanılarak (hkl) yansıma düzlemlerine ait 2θ açılarının ve düzlemler arası mesafenin (d) tavlama sıcaklığı ile değişimi Tablo 5.1'de verilmiştir. Tablo 5.1'den, ölçülen düzlemler arası mesafe değerlerinin standart değerleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Tavlama sıcaklığı ile 2θ açıları ve buna bağlı olarak d değerlerinde çok küçük farklılıklar oluşmuştur. Bu farklılıklar, yapı içerisinde oluşan kusurlardan ve taban malzeme ile filmin termal genişleme katsayılarının farklı olmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz. Bu farktan dolayı, tavlama işlemi filmin yapısında bir gerilmeye ve bu gerilmeye kırınım açıları (2θ) kaymalarına neden olacaktır.

Tablo 5.1. SnO₂ ince filmine ait 2 θ ve d değerlerinin tavlama sıcaklığı ile değişimi

(hkl)	Standart d (Å)	Tavlınmamış		200 °C		300 °C		400 °C		500 °C		600 °C	
		2 θ (der.)	d (Å)	2 θ (der.)	d (Å)	2 θ (der.)	d (Å)	2 θ (der.)	d (Å)	2 θ (der.)	d (Å)	2 θ (der.)	d (Å)
(110)	3,3503	26,4	3,3731	26,4	3,3731	26,6	3,3482	26,5	3,3606	26,5	3,3606	26,6	3,3482
(101)	2,6441	33,6	2,6649	33,6	2,6649	33,8	2,6496	33,9	2,6420	33,7	2,6573	33,7	2,6573
(200)	2,3690	37,8	2,3779	37,8	2,3779	37,8	2,3779	37,8	2,3779	37,7	2,3840	-	-
(210)	2,1189	42,4	2,1300	42,6	2,1204	-	-	-	-	-	-	42,8	2,1110
(220)	1,6751	54,8	1,6737	54,6	1,6794	54,7	1,6766	54,8	1,6737	54,6	1,6794	54,9	1,6709
(002)	1,5933	57,9	1,5913	-	-	58,7	1,5715	-	-	-	-	-	-

SnO₂ ince filmleri için şiddeti en yüksek olan (110) düzleminin kırınım ölçüleri, (3.2) ve (3.3) ifadeleri kullanılarak tane büyüklüğü (D) ve dislokasyon yoğunluğu (δ) değerleri hesaplanmış ve Tablo 5.2’de verilmiştir. İlgili düzlemin yarı pik genişliği (β), tane büyüklüğü ve dislokasyon yoğunluğu filmin kristalleşme seviyesi hakkında bilgi verir. Tane büyüklüğünün büyük, yarı pik genişliğinin ve dislokasyon yoğunluğunun küçük olması filmin kristalleşme seviyesinin iyi olduğunu gösterir (Callister, 1997; Yıldırım *et al.* 2012). Tavlama işlemi ile taneler birleşerek tane büyüklüğünün artmasına neden olurlar (Ghosh *et al.* 2009; Yıldırım ve Ateş, 2010). Tane büyüklüğünün artması ile taneler arasındaki yarıkların ve dislokasyon olarak görünen tane sınırlarının sayısında bir azalma olacaktır. Tablo 5.2’de görüldüğü gibi tavlama sıcaklığı arttıkça tane büyüklüğünün arttığı, dislokasyon yoğunluğunun ve yarı pik genişliğinin azaldığı belirlenmiştir. 400 °C tavlama sıcaklığında tane büyüklüğünün en büyük ve dislokasyon yoğunluğunun en küçük olduğu görülmüştür. Buda 400 °C tavlama sıcaklığında SnO₂ ince filminin kristalleşme seviyesinin en iyi olduğunu göstermiştir. 500 ve 600 °C tavlama sıcaklığında film kristalliliğinin bozulduğu ve film yapısında kusur yoğunluğunun arttığı Tablo 5.2’den de görülmektedir.

Tablo 5.2. SnO₂ ince filmine ait yarı pik genişliği (β), tane büyüklüğü (D) ve dislokasyon yoğunluğu (δ) değerlerinin tavlama sıcaklığı ile değişimi

SnO ₂ (350 nm)	Tavlınmamış	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C
FWHM	0,7652	0,5382	0,5029	0,3433	0,5456	0,7919
D (nm)	10,663	15,160	16,229	23,773	14,957	10,307
$\delta \times 10^{-4} (\text{nm}^{-2})$	87,95	43,51	37,96	17,69	44,70	94,13

5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçüleri Değerlendirilmesi

SnO₂ ince filminin yüzey özelliklerini ve tavlama işleminin bu özellikler üzerinde etkisini incelemek amacıyla filmlerin SEM görüntüleri alınmıştır. Cam taban malzemesi üzerine büyütülen SnO₂ ince filmi 200, 300, 400, 500 ve 600 °C’de 30 dakika oksijen ortamında tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 4.7 ve Şekil 4.8-12’de sırası ile tavlınmamış ve farklı sıcaklıklarda tavlınan SnO₂ ince filminin 25000 büyütmedeki SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerde parlak bölgelerle birlikte nispeten karanlık bölgeler de görülmektedir. Filmin daha karanlık görüldüğü bölgelerdeki oluşumlar daha küçük tanelerden veya boşluklardan oluşmakta, nispeten daha kalın olan parlak bölgelerde ise daha büyük tanelerden oluştuğu görülmüştür. Şekil 4.7’te tavlınmamış SnO₂ filminin görüntüsünden, taban malzeme yüzeyinde yoğun bir tabakalaşmanın olduğu ve homojenliği bozan bölgesel yığılımların oluşumu görülmektedir. Şekil 4.8-10’deki görüntülerden, tavlama sıcaklığı arttıkça boşlukların ve yüzey pürüzlüğünün azaldığı, bölgesel yığılımların birbirleriyle birleşerek daha homojen ve düzgün bir tabakalaşmanın oluştuğu gözlenmiştir (Yıldırım ve Ateş 2010). Özellikle 400 °C’deki tavlama işlemi ile filmin yüzeyi diğer görüntülerle karşılaştırıldığında daha yoğun, homojen ve taban malzeme yüzeyinde tabakalaşmanın daha iyi olduğu görülmüştür. Şekil 4.11 -12’deki görüntülerden, 500 °C’de tavlama sıcaklığı ile film yüzeyinin bozulduğu, çatlakların ve yığılımların oluştuğu; 600 °C’de ise film yüzeyinin tamamen bozulduğu gözlenmiştir.

5.3. Optik Soğurma Ölçülerinin Değerlendirilmesi

SILAR tekniği ile cam taban malzemesi üzerine büyütülen tavlamanmamış ve farklı sıcaklıklarda tavlanan SnO₂ ince filmi için oda sıcaklığında alınan soğurma ölçüleri kullanılarak çizilen soğurma spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2$ (eVcm⁻¹)²'nin enerjiye bağlı grafikleri şekil 4.13-17'de verilmiştir. XRD ve SEM ölçülerinden görüldüğü gibi 600 °C tavlama sıcaklığında SnO₂ ince filmi bozulduğu için soğurma ölçümü alınamamıştır. Bu grafiklerdeki soğurma spektrumundan, tavlama sıcaklığının artması ile soğurma kenarının daha keskinleştiği ve soğurma şiddetinin arttığı görülmüştür. Tavlama işlemi ile filmin yüzey homojenliğinin artması ve tanelerin daha iyi paketlenmesi ile filmdeki boşlukların ve çatlakların azaldığını ve soğurmanın arttığını düşünmekteyiz. Tablo 5.3'te SnO₂ ince filminin yasak enerji aralığının tavlama sıcaklığı ile değişimi verilmiştir. SnO₂ ince filminin yasak enerji aralığının tavlama sıcaklığı ile 3,73 eV'tan 3,66 eV'a azaldığı belirlenmiştir. Bu azalmanın üç farklı nedeni olabilir: Birincisi, filmin yapısında az miktarda bulunan ve tane sınırları boyunca yerleşmesi sonucu XRD ölçümleri ile tespit edilemeyen Sn(OH)₄ fazının tavlama işlemi ile SnO₂ fazına dönüşümü gerçekleşmiştir (Wang *et al.* 2005; Shinde *et al.* 2005; Deshpande *et al.* 2008; Ghosh *et al.* 2009, Yıldırım ve Ateş 2010). İkincisi, tavlama işlemi ile film kristalliğinin ve yüzey özelliklerinin iyileşmesi ve tane boyutunun artması yasak enerji aralığının azalmasına neden olmuştur (Deshpande *et al.* 2008; Ghosh *et al.* 2009; Yıldırım ve Ateş 2010). Üçüncüsü, büyütme işlemi süresince filmin iletkenlik bandı kenarında oluşan ve donör özellik gösteren (Yıldırım *et al.* 2012) bazı kusur seviyelerinin (oksijen boşluğu V_O ve kalay arayer atomu Sn_i) tavlama işlemi ile iletkenlik bandı ile birleşerek bant aralığının azalmasına neden olmuştur.

Optik soğurma ölçümleri ve (3.4-7) ifadeleri kullanılarak filmlerin kırılma indisi ve dielektrik sabiti değerleri hesaplanmıştır. Tablo 5.3'te SnO₂ ince filmlerinin kırılma indisi, statik dielektrik sabiti (ϵ_0) ve yüksek frekans dielektrik sabiti (ϵ_∞) değerlerinin tavlama sıcaklığı ile değişimi verilmiştir.

Tablo 5.3. SnO₂ ince filminin yasak enerji aralığının (E_g), kırılma indisinin (n), statik dielektrik sabitinin (ϵ_0) ve yüksek frekans dielektrik sabitinin (ϵ_∞) tavlama sıcaklığı ile değişimi.

SnO ₂ (350 nm)	E_g (eV)	ϵ_0	Moss Bağıntısı		Herve & Vandamme	
			n	ϵ_∞	n	ϵ_∞
Tavlanmamış	3,73	7,031	2,319	5,377	2,153	4,635
200 °C	3,70	7,124	2,324	5,401	2,160	4,665
300 °C	3,69	7,154	2,325	5,406	2,163	4,678
400 °C	3,67	7,216	2,329	5,424	2,168	4,700
500 °C	3,66	7,247	2,330	5,429	2,170	4,708

5.4. Akım-Voltaj Ölçülerinin Değerlendirilmesi

SILAR tekniği ile büyütülen SnO₂ ince filminin elektriksel özellikleri üzerinde tavlama sıcaklığının etkisini araştırmak için iki nokta uç yöntemi kullanılarak sıcaklığa bağlı akım-voltaj (I - V) ölçüleri alınmıştır. XRD ve SEM ölçülerinden görüldüğü gibi 600 °C tavlama sıcaklığında SnO₂ ince filmi bozulduğu için I - V ölçümü alınamamıştır. I - V ölçüleri ve (3.8) ifadesi kullanılarak filmlerin özdirenç değerleri her bir sıcaklıkta hesaplanmıştır. Tavlanmamış ve farklı sıcaklıklarda tavllanmış SnO₂ ince filmlerin sıcaklığa bağlı I - V ölçüleri kullanılarak sıcaklığa bağlı özdirenç değişimleri Şekil 4.19-23'te verilmiştir.

Her bir grafik için düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerinde aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve genel olarak yüksek sıcaklık bölgesindeki aktivasyon enerjisinin düşük sıcaklık bölgesine göre daha büyük değerler aldığı belirlenmiştir. Tablo 5.4'te SnO₂ ince filmlerinin özdirenç değerinin ve aktivasyon enerjisinin tavlama sıcaklığı değişimi verilmiştir. SnO₂ ince filmlerinin özdirenç değerinin 400 °C tavlama sıcaklığına kadar tavlama sıcaklığı ile azaldığı görülmüştür. Özdirenç değerinin tavlama sıcaklığı ile azalmasının nedenleri şunlar olabilir: Tavlama sıcaklığının artması ile film kristalliliğinin ve yüzey özelliklerinin iyileşmesi; filmin yapısında az miktarda bulunan, tane sınırları boyunca yerleşen ve elektriksel iletkenliğe direnç gösteren hidroksit fazının tavlama sıcaklığı ile azalması; tanecik boyutunun tavlama

sıcaklığı ile büyümesi gösterilebilir. Tanecik boyutunun büyümesi ile taşıyıcı yüklerin tane sınırlarındaki saçılması ve/veya yakalanması azaltılabilir. Ayrıca, büyütme işlemi süresince filmin iletkenlik bandı kenarında oluşan ve donör özellik gösteren bazı kusur seviyelerinin (oksijen boşluğu V_O ve kalay arayer atomu Sn_i) tavlama işlemi ile iyonlaşması ve böylece iletkenlik bandındaki elektron yoğunluğu artarak özdirencin azalmasına neden olmuştur (Elengovan *et al.* 2004; Shinde *et al.* 2005; Khan *et al.* 2010; Yıldırım ve Ateş 2010; Yıldırım *et al.* 2012). SnO_2 ince filmin özdirenç değerinin 500 °C tavlama sıcaklığında arttığı görülmüştür. Bu artış, film kristalliğinin ve yüzey özelliklerinin kötüleşmesine atfedilmiştir. (Yıldırım ve Ateş 2010; Yıldırım *et al.* 2012).

Şekil 4.19-23'ten, yarıiletken karaktere uygun olarak özdirencin artan sıcaklık ile azaldığı görülmüştür. Sıcaklığa bağlı özdirenç ölçümlerinden akseptör ve donör tipi tuzak seviyelerinin varlığını görmekteyiz. Sıcaklık arttıkça özdirenç azalmakta, belli bir sıcaklık seviyesinde bir plato bölgesi oluşturup doyuma ulaşmıştır. Sıcaklık artırılmaya devam ettikçe özdirenç tekrar azalmaya devam ettiği görülmüştür. Öncelikle sıcaklık artırıldığında iletkenlik bandının altında bulunan donör tipi tuzak seviyeleri iyonlaşmaktadır. Bu sayede iletkenlik bandında ki elektron sayısı arttığı için özdirenç azalmaktadır (düşük sıcaklık bölgesi). Sıcaklık artırılmaya devam edildikçe tüm donör enerji seviyeleri iyonlaşarak bir doyum bölgesi (plato) oluşmaktadır. Sıcaklık arttırılırsa bu defa da akseptör tipi tuzak seviyeleri iyonlaşmaya başlar. Sıcaklık daha da arttırıldığında iyonlaşan akseptör tipi tuzaklara valans bandından elektronlar geçer. Belli bir sıcaklık aralığında sıcaklığın artmasına rağmen özdirencin azalmaması bir plato bölgesinin oluşmasına sebep olur. Sıcaklık daha da arttırıldığında artık tuzak seviyelerinin tamamı iyonlaşmıştır ve elektron geçişi sadece valans bandından iletkenlik bandına olur. Böylece iletkenlik bandındaki elektron sayısı artar ve bu artış özdirencin azalmasına sebep olur (yüksek sıcaklık bölgesi). Aktivasyon enerjileri de bu tuzak seviyelerinin varlığını göstermektedir. Düşük sıcaklık bölgesindeki kusur seviyeleri donör tipi kusur seviyeleri olup bunları küçük aktivasyon enerjileri ile uyarabiliriz. Yüksek sıcaklık

bölgesindeki akseptör tipi kusur seviyelerini uyarmak daha zordur. Bunlar için daha yüksek aktivasyon enerjileri gerekmektedir.

Tablo 5.4. SnO₂ ince filminin öz direnç (ρ) değerinin ve aktivasyon enerjisinin (E_a) tavlama sıcaklığı ile değişimi

SnO ₂ (350 nm)	ρ (Ω -cm)		E_a (eV)	
	300 K	500 K	Düşük Sıcaklık Bölgesi	Yüksek Sıcaklık Bölgesi
Tavlanmamış	$13,5 \times 10^{-1}$	$3,85 \times 10^{-2}$	0,190	0,352
200 °C Tavlanmış	$8,8 \times 10^{-1}$	$2,52 \times 10^{-2}$	0,186	0,349
300 °C Tavlanmış	$2,2 \times 10^{-1}$	$6,34 \times 10^{-3}$	0,173	0,337
400 °C Tavlanmış	$9,0 \times 10^{-2}$	$2,57 \times 10^{-3}$	0,164	0,322
500 °C Tavlanmış	$5,4 \times 10^{-1}$	$1,56 \times 10^{-2}$	0,187	0,347

Termal elektromotor kuvveti ölçümü tekniği ile SnO₂ ince filmlerinin n-tipi elektriksel iletkenliğe sahip olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmayla; son yıllarda opto-elektronik teknolojisinde özellikle gaz sensörleri alanında önemi giderek artan saydam iletken oksit malzemelerden (TCO) olan SnO₂ ince filmleri vakum gerektirmeyen, geniş yüzeylere film büyütme imkanı sunan, uygulanabilirliği ve kontrol edilebilen parametreleri açısından ucuz ve basit olması nedeniyle SILAR tekniği ile cam taban malzemeler üzerine başarılı bir şekilde büyütülebileceği belirlenmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda, SILAR tekniği kullanılarak SnO₂ ve diğer saydam iletken oksit malzeme tabanlı gaz sensörlerinin üretimi ve karakterizasyonu yapılacaktır.

KAYNAKLAR

- Ahn, H., Noh, J.H., Kim, S.B., Overfelt, R.A., Yoon, Y.S., Kim, D.J., "Effect of annealing and argon-oxygen ratio on sputtered SnO₂ thin film sensor for ethylene gas detection" ,**Material Chemistry and Physics** 124, 563-568 (2010).
- Alkhayatt, A.H.O., Hussian, S., "Fluorine highly doped nanocrystalline SnO₂ thin films prepared by SPD technique", **Materials Letters** ,155,109–113 (2015).
- Baker, P.G.L., Sanderson R.D., Crouch A.M., "Sol-gel Preparation and Characterisation of Mixed Metal Tin Oxide Thin Films", **Thin Solid Films**, 515, 6691–6697 (2007).
- Benhaoua, A., Rahal, A., Benhaoua, B., Jlassi, M., "Effect of fluorine doping on the structural, optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by spray ultrasonic", **Superlattices and Microstructures** 70, 61–69 (2014).
- Caferov, T., Yarıiletken Fiziği-1. **Y.T.Ü. Basım-Yayın Merkezi**, Sayı: YTÜ.FE.DK.-. 98.0365 , (1998).
- Callister, W. D.,. **Materials science and engineering-an introduction**. New York, John Wiley and Sons, New York (1997).
- Cullity, B. D., Stock, S. R., Elements of X-Ray Diffraction. **Third Ed. Prentice-Hall**, New York, (2001).
- Chopra, K., Kaur, I., **Thin Film Device Applications, Plenum Pres**, New York, 244,(1983).
- Demir, M. "SnO₂ filmlerinin bazı fiziksel özellikleri üzerine taban sıcaklığının etkisi." Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi,**Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Eskişehir, 35-40 (2005).
- Deshpande, N.G., Jagdish, C.V., Sharma, R., "Preparation and characterization of nanocrystalline tin oxide thin films deposited at room temperature", **Thin Solid Films** 516, 8587–8593 (2008).
- Elangovan, E, Singh ,M.P., Ramomurthi,K. "Studies on structural and electrical properties of spray deposited SnO₂:F thin films as a function of film thickness" **Materials Science and Engineering B** 113, 143–148 (2004).
- Eneşça, A., Duta, A., "The influence of the precursor concentration on the properties of SnO₂ thin films", **Thin Solid Films**, 519, 568–572 (2010).

- Gao, X. D., Li, X. M., Yu, W. D., "Synthesis and optical properties of ZnO nanocluster porous films deposited by modified SILAR method." *Applied Surface Science*, 229, 275-281 (2004).
- Gao, X.D.,Li,X.M., Yu, W. D., "Preparation, structure and ultraviolet photoluminescence of ZnO films by a novel chemical method." *Journal of Solid State Chemistry*,177,3830-3834 (2004).
- Ghosh, A., Deshpande, N. G., Gudage, Y. G., Joshi, R. A., Sagade, A. A., Phase, D. M., Sharma, R., "Effect of annealing on structural and optical properties of zinc oxide thin film deposited by successive ionic layer adsorption and reaction technique", *Journal of Alloys and Compounds*, 469, 56-60 (2009).
- Gujar, T. P., Shinde, V. R., Kim, W. Y., Jung, K. D., Lokhande, C. D., Joo, O., "Formation of CdO films from chemically deposited Cd(OH)₂ films as a precursors", *Applied Surface Science* ,254, 3813-3818 (2008).
- Hannachi, L., Bouarissa, N., "Band parameters for cadmium and zinc chalcogenide compounds", *Physica B* 404, 3650–3654 (2009).
- Jimenez-Gonzalez, A. E., "Modification of ZnO thin films by Ni, Cu and Cd Doping", *Journal of Solid State Chemistry*, 128, 176-180 (1997).
- Liu, P.Y, Chen,J.F, Sun,W.D, "Characterizations of SnO₂ and SnO₂:Sb thin films prepared PECVD", *Vacuum* 76, 7–11 (2004).
- Lindroos, S., Kanninen, T., Leskela, M.,. "Growth of ZnS thin films by the SILAR method on polyester substrates". *Materials Research Bulletin*, 32, No.12, 1631-1636 (1997)
- Karshoğlu, R. "kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle SnO₂ kaplamaların üretilmesi." *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 50-60 (2007).
- Khan, A.F., Mehmood, M., Aslam, M., Ashraf, M., "Characteristics of electron beam evaporated nanocrystalline SnO₂ thin films annealed in air", *Applied Surface Science*, 256, 2252-2258 (2010).
- Khan, A.F., Mehmood, M., Rana, A.M., Bhatti, M.T., "Effect of annealing on electrical resistivity of rf-magnetron sputtered nanostructured SnO₂ thin films", *Applied Surface Science*. 255, 8562-8565 (2009).
- Kittel, C.,. *Introduction to Solid State Physics. John Wiley & Sons, Inc., USA.* (1986).
- Kundakçı, M., "In₂S₃, CdS ve In_{1-x}Cd_xS yarıiletken ince filmlerinin silar metodu ile büyütülmesi ve karakterizasyonu", Yayınlanmış Doktora Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, 10-15 (2007).

- Korotcenkova, G., Chob, B.K., "Thin film SnO₂-based gas sensors: Film thickness influence". *Sensors and Actuators B* 142, 321–330 (2009).
- Lee, Y.C., Huang H., Tan O.K., Tse M.S., "Semiconductor Gas Sensor Based on P-doped SnO₂ Nanorod Thin Films", *Sensors and Actuators B*, 132, 239–242, (2008).
- Lee, S.M., Joo, Y.H., Kim, C.I., "Influences of film thickness and annealing temperature on properties of sol-gel derived ZnO–SnO₂ nanocomposite thin film", *Applied Surface Science*, 320, 494–501 (2014).
- Liu, L., Ma, S., Wu, H., Zhu, B., Yang, H., Tang, J., Zhao, X., "Effect of the annealing process on electrical and optical properties of SnO₂/Ag/SnO₂ nanometric multilayer film", *Mater. Letters*, 149, 43–46 (2015).
- Mezrag, F., W.K.Mohamed, N.Bouarissa, , *Physica B*, 405, 2272–2276, (2010).
- Mansur, F. "Püskürtme yöntemi ile hazırlanan SnO₂ ince filmlerin özellikleri" Yayınlanmamış Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 75 (2007).
- Nicolau, Y. F., and Menard J. C., Solution growth of ZnS, CdS and Zn_{1-x}Cd_xS thin films by the successive ionic-layer adsorption and reaction process; growth mechanism. *Journal of Crystal Growth*. 92, 128–142 (1988).
- Pathan, H. M., Lokhande, C. D., "Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method". *Bull. Mater. Sci.*, 27(2), 85–111 (2004)
- Ristov, M., Sinadinovski, Gj., Grozdanov, I., "Chemical deposition of Cu₂O thin films". *Thin Solid Films*, 123, 63–67 (1985).
- Sakai, G., Baik N.S., Miura N., Yamazoe N., "Gas Sensing Properties of Tin Oxide Thin Films Fabricated from Hydrothermally Treated Nanoparticles Dependence of CO and H₂ Response on Film Thickness", *Sensors and Actuators B*, 77, 116–121 (2001).
- Salunkhe, R. R., Dhawale, D. S., Gujar, T. P., Lokhande, C. D., "Structural, electrical and optical studies of SILAR deposited cadmium oxide thin films: Annealing effect". *Materials Research Bulletin*, 44, 364–368 (2009).
- Shinde, V. R., Gujar, T. P., Lokhande, C. D., Mane, R. S., Han, S., "Development of dependent chemically deposited nanocrystalline ZnO films for liquefied petroleum gas (LPG) sensor". *Sensors and Actuators B*, 123, 882–887, (2007).

- Shinde, V. R., Lokhande, C. D., Mane, R. S., Han, S., "Hydrophobic and textured ZnO films deposited by chemical bath deposition: annealing effect" *Applied Surface Science*, 245, 407-413,(2005).
- Smith, W. F., "Principles of Materials Science and Engineering", McGraw-Hill, Inc, USA,(1990).
- Terrier, C., Chaleton J.P., Roger J.A., "Electrical and optical properties of Sb:SnO₂ thin films obtained by the sol-gel method " *.Thin solid films.*, 295, 95-100,(1997).
- Vargas-Hernandez, C., Jimenez-Garcia, F. N., Jurado, J. F., Henao Granada, V. ., "Comparison of ZnO thin films deposited by three different SILAR processes" *Microelectronics Journal*, 39, 1349-1350, (2008).
- Wang, Q., Wang G., Jie J., Han X., Xu Bo., Hou J. G. "Annealing effect on optical properties of ZnO films fabricated by cathodic electrodeposition". *Thin Solid Films*, 492, 61-65,(2005).
- Yadav, A.A., E.U., Masumdar., A.V ,Moholkar., Neumann-Spallart. M., Rajpure, K.Y., Bhosale C.H. "Electrical, structural and optical properties of SnO₂:F thin films: Effect of the substrate temperature" *Journal of Alloys and Compounds* 488 ,350–355,(2009)
- Yıldırım, M. A., Ateş, A., "Structural, optical and electrical properties of CdO/Cd(OH)₂ thin films grown by the SILAR method". *Sensors and Actuators A; Physical*, 155, 272-277,(2009).
- Yıldırım, M. A., Ateş, A., "Influence of films thickness and structure on the photo- . response of ZnO films". *Optics Communications*, 283, 1370-1377 (2010).
- Yıldırım, M. A., Akaltun, Y., Ateş, A., "Characteristics of SnO₂ thin films prepared by SILAR", *Solid State Sciences*, 14, 1282-1288 (2012).
- Zhang, W-M., Hu J-S., Song W-G., Wan Li-J., "Detection of VOCs and Their Concentrations by a Single SnO₂ Sensor Using Kinetic information", *Sensors and Actuators B*, 123, 454–460, (2007).
- Zor, M., "Spray-Pyrolysis ile elde edilen AgInS₂ bileşiğinin bazı fiziksel özellikleri", Doçentlik Tezi, *Hacettepe Üniversitesi*, Ankara, 66 (1982).

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Kahramanmaraş'ta doğan Emine FEDAKAR SAKAR ilkokul, ortaokul ve lise öğrenimi Kahramanmaraş'ta tamamladı. 2001 yılında Boğaziçi Üniversitesi Eğitim Fakültesi, Fizik Öğretmenliği Bölümü'nü kazandı ve 2008 yılında aynı bölümden mezun oldu. 2011 yılında Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans yapmaya başladı. 2013 yılından itibaren Adalet Bakanlığı Ceza Tevkifevleri Genel Müdürlüğüne bağlı Ceza İnfaz Kurumlarında öğretmen olarak çalışmaya başladı. Evli ve 1 kız çocuğu annesi olup iyi derecede İngilizce bilmektedir.