

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İNDİYUM KALAY OKSİT İNCE FİMLERİN OPTOELEKTRONİK
ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Seniz TÜRKÜZ**

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

EKİM 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İNDİYUM KALAY OKSİT İNCE FİMLERİN OPTOELEKTRONİK
ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Seniz TÜRKÜZ
(506022076)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 31 Mayıs 2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 15 Ekim 2010**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Serdar ÖZGEN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN (İTÜ)
Prof. Dr. Ender AKTULGA (MSÜ)
Prof. Dr. Fatma TEPEHAN (İTÜ)
Prof. Dr. Hatem AKBULUT (SAÜ)**

EKİM 2010

Engin ve Ender'e

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında değerli fikirlerinden faydalandığım, bana her konuda destek olan, yardımlarını esirgemeyen kıymetli hocam Prof. Dr. Serdar ÖZGEN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda bana yardımcı olan ve deneylerin yorumlanmasında büyük destek aldığım değerli hocalarım Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e ve Prof. Dr. Ender AKTULGA'ya içtenlikle teşekkür ederim.

Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş. Şişecam Araştırma Merkezi'nin imkanlarını açan Araştırma ve Teknoloji Genel Müdür Yardımcısı Dr. Yıldırım TEOMAN'a, çalışmaları destekleyen Araştırma ve Mühendislik Müdürü Sayın Jülide BAYRAM'a, Projeler Müdürü Sayın Gülçin ALBAYRAK'a, deneylerin yürütülmesinde emeği geçen Sayın Hüseyin Ateş PARLAR'a, Oğuzhan KAFALI'ya ve tüm Şişecam Araştırma Merkezi çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Taramalı Elektron Mikroskobu çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen ODTÜ Merkez Laboratuvarı çalışanlarına teşekkür ederim.

AFM çalışmalarına destek sağlayan İTÜ Fizik Mühendisliği Bölümü'ne ve değerli hocam Prof. Dr. Fatma TEPEHAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Hall ölçümleri ve XPS analizlerinde yardımcı olan tüm ODTÜ Merkez Laboratuvarı personeline teşekkür ederim.

Tüm öğrenim hayatım boyunca verdikleri destek için aileme sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Sevgili eşim Dr. Cenk TÜRKÜZ'e ve sevgili oğullarım Ender ve Engin'e sonsuz teşekkür ederim.

Mayıs 2010

Seniz TÜRKÜZ

(Metalurji ve Malzeme Y. Müh.)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xix
SUMMARY.....	xxi
1. GİRİŞ	1
2. İNDİYUM KALAY OKSİT (ITO) FİLMER	3
2.1 ITO Filmlerin Tanıtımı.....	3
2.2 Kristal Yapısı.....	3
2.3 ITO Filmlerin Elektriksel Özellikleri.....	4
2.3.1 Serbest taşıyıcı yoğunluğu.....	5
2.3.1.1 Empürite iyonları ve yeralan konumlu kalay (Sn*)	5
2.3.1.2 Nötral kusurlar (Sn ²⁺ O ²⁻)	5
2.3.1.3 Nötral kusurlar (Sn ₂ O ₄)*	6
2.3.1.4 (Sn ²⁺ O ²⁻)(Sn ₂ O ₄)* kusuru	6
2.3.1.5 Oksijen boşluğu (Vo ²⁺)	6
2.3.2 Serbest taşıyıcı hareketliliği.....	6
3. ITO FİMLERİ BİRİKTİRME TEKNİKLERİ.....	9
3.1 Sıçratma Tekniği.....	9
3.1.1 Magnetron dc sıçratma tekniği.....	11
3.1.2 Radyo frekansıyla (rf) sıçratma	13
3.1.3 Reaktif sıçratma	14
4. ITO FİLM ÖZELLİKLERİNE BİRİKTİRME PARAMETRELERİNİN	
ETKİLERİ.....	17
4.1 Altlık Sıcaklığı.....	17
4.2 Oksijen Kısmi Basıncı.....	18
4.3 Hedef-Altlık Uzaklığı.....	19
4.4 Toplam Basınç	20
4.5 Sıçratma Gücü.....	21
4.6 Kaplama Sonrası Tavlama İşlemi	21
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	23
5.1 Numune Hazırlama	23
5.2 ITO Filmlerin Biriktirilmesi	24
5.3 Filmlerin Karakterizasyonu	27
5.3.1 Yüzey direncinin ölçülmesi	27
5.3.2 Kaplama kalınlığının ölçümü.....	28
5.3.3 Spektrofotometrik ölçümler	29
5.3.4 X-ışını difraksiyon (XRD) tekniği	30

5.3.5 Tane boyutu ölçümleri	30
5.3.6 Latis deformasyonu ve iç gerilme.....	30
5.3.7 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri.....	31
5.3.8 Serbest taşıyıcı yoğunluğu ve taşıyıcı hareketliliği ölçümleri.....	31
5.3.9 X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) ölçümleri.....	31
5.3.10 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizleri.....	31
6. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ	33
6.1 Deney Yöntemi.....	33
6.2 Isıl İşlem Çalışmaları.....	36
6.2.1 200 °C ısıl işlemi.....	36
6.2.2 300 °C ısıl işlemi.....	38
6.2.3 350 °C ısıl işlemi.....	41
6.2.4 400 °C ısıl işlemi.....	43
6.3 Absorpsiyon	44
6.4 Isıl İşlemde Eşdeğer Süre Hesaplamaları.....	45
6.4.1 Fırın ısınma rejimi	46
6.4.2 Fırın soğuma rejimi.....	48
6.4.3 Isınma ve soğuma eğrilerinin zamana bağlı integralleri.....	49
6.4.4 Eşdeğer ısıl işlem süresi yaklaşımına göre yapılmış ısıl işlem çalışması	52
6.5 Film Karakterizasyonları.....	56
6.6 XRD Analiz Sonuçları	57
6.6.1 Kristal yapı	57
6.6.2 Latis deformasyonu.....	61
6.6.3 Tane boyutu ölçümleri	66
6.7 Taşıyıcı Yoğunluğu ve Hareketliliği	69
6.8 Yasak Enerji Aralığı Ölçümleri.....	77
6.9 XPS Analiz Sonuçları.....	81
6.9.1 Oksijene ait XPS çalışmaları	81
6.9.2 İndiyuma ait XPS çalışmaları.....	85
6.9.3 Kalaya ait XPS çalışmaları.....	89
6.10 SEM Analizleri	93
6.11 AFM Çalışmaları	95
7. ARGON ATMOSFERİNDE VE OKSİJENCE ZENGİN ATMOSFERDE TAVLANAN FİMLERİN KARAKTERİZASYON SONUÇLARININ İRDELENMESİ.....	97
7.1 Geçirgenlik ve Direnç.....	97
7.2 Kristal Yapı	99
7.3 Latis Deformasyonu.....	100
7.4 Tane Boyutu	102
7.5 Taşıyıcı Yoğunluğu ve Hareketliliği	103
7.6 Yasak Enerji Aralığı	105
7.7 XPS Analizi.....	106
7.8 SEM Çalışması	109
7.9 AFM Çalışması.....	110
8. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	113
8.1 Genel Sonuçlar	113
8.2 Öneriler	116
KAYNAKLAR.....	121
EKLER	127
ÖZGEÇMİŞ.....	163

KISALTMALAR

ITO	: İndiyum Kalay Oksit
TCO	: Saydam İletken Oksit
In₂O₃	: İndiyum Oksit
SnO₂	: Kalay Oksit
ZnO	: Çinko Oksit
Sn*	: Yeralan Konumlu Kalay
Sn₂*O_i"	: Yüksüz Kalay Bileşigi (Nötral Kusur)
O_i"	: Arayer Konumlu Oksijen
(Sn₂O₄)^x	: Nötral Kalay Kusuru
Vo**	: Oksijen Boşluğu
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme
RF	: Radyo Frekansı
DC	: Doğru Akım
Ts	: Altlık Sıcaklığı
qo₂	: Oksijen Kısmi Basıncı
Ar	: Argon
UV	: Morötesi Bölge
IR	: Kızılötesi Bölge
XRD	: X-ışını Difraksiyonu
JCPDS	: Standart X-ışını Difraksiyon Paternleri
FWHM	: Difraksiyon Pikinin Yarı Yüksekliğinin Genişliği
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XPS	: X-ışını Fotoelektron Spektrometresi
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
In₂O_{3-x}	: Oksijence Doymamış Stokiyometri Altı İndiyum Oksit
SnO	: Oksijence Doymamış Stokiyometri Altı Kalay Oksit
Eg	: Yasak Enerji Aralığı
eV	: Elektrovolt
O_{530,3}	: 530,3 eV Değerine Karşılık Gelen XPS Oksijen 1s Piki
Sn₃O₄	: Kararsız Kalay Oksit Fazı
Tvis	: Görünür Bölge Işık Geçirgenliği ($\lambda = 380-780$ nm aralığı)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 5.1 : Başlangıç deneylerinde kullanılan değişken parametreler	5
Çizelge 5.2 : İkinci aşama deneylerde kullanılan değişken parametreler.....	25
Çizelge 5.3 : Üçüncü aşama deneylerde kullanılan değişken parametreler.....	26
Çizelge 5.4 : Karakterizasyon için ayrılan kaplama numuneleri	27
Çizelge 6.1 : Üç farklı güç değeri için belirli kalınlıkta kaplanmış filmlerin yüzey dirençleri.....	33
Çizelge 6.2 : Eşdeğer ısınma süresine bağlı geçirgenlik ve yüzey direnci değişimi. .	52
Çizelge 6.3 : Filmlerin tavlama koşullarına bağlı direnç ve görünür bölge geçirgenliklerinin değişimi	57
Çizelge 6.4 : Deney numunelerine ait latis sabitleri ve latis deformasyon oranları. .	62
Çizelge 6.5 : Deney numunelerine ait tane boyutları	66
Çizelge 6.6 : Deney numunelerine ait taşıyıcı yoğunluğu, hareketliliği ve iletkenlik sonuçları.	70
Çizelge 6.7 : Deney numunelerine ait yasak enerji aralığı (Eg) değerleri	78
Çizelge 6.8 : Deney numunelerine ait XPS oksijen 1s piklerinin şiddet ve oranları. .	83
Çizelge 6.9 : Deney numunelerine ait XPS In 3d _{5/2} piklerinin şiddet ve oranları.....	86
Çizelge 6.10 : Deney numunelerine ait XPS In 3d _{3/2} piklerinin şiddet ve oranları. .	87
Çizelge 6.11 : XPS indiyum piklerinden hesaplanan ortalama In ₂ O ₃ fazı yüzdeleri. .	87
Çizelge 6.12 : Çeşitli kalay bileşiklerine ait bağ enerjileri	90
Çizelge 6.13 : Deney numunelerine ait XPS Sn 3d _{5/2} piklerinin şiddet ve oranları. .	90
Çizelge 6.14 : Deney numunelerine ait XPS Sn 3d _{3/2} piklerinin şiddet ve oranları. .	91
Çizelge 6.15 : XPS kalay piklerinden hesaplanan ortalama SnO ₂ fazı yüzdeleri.	91
Çizelge 7.1 : Oksijence zengin atmosferde, hava ortamında ve argon atmosferinde tavlanan numunelerin görünür bölge ışık geçirgenliği (T _{vis}) ve yüzey direnci değerleri.....	97
Çizelge 7.2 : Oksijence zengin atmosferde, hava ortamında ve argon atmosferinde tavlanan filmlerin latis sabitleri ve latis deformasyon oranları.....	101
Çizelge 7.3 : Oksijence zengin atmosferde, hava ortamında ve argon atmosferinde tavlanan filmlerin tane boyutları	103
Çizelge 7.4 : Oksijence zengin atmosferde, hava ortamında ve argon atmosferinde tavlanan filmlerin taşıyıcı yoğunluğu, hareketliliği ve iletkenlik değerleri	104
Çizelge 7.5 : Oksijence zengin atmosferde, hava ortamında ve argon atmosferinde tavlanan filmlerin yasak enerji aralığı (Eg) değerleri	106
Çizelge 7.6 : Oksijence zengin atmosferde, hava ortamında ve argon atmosferinde tavlanan filmlerin %O _{530,3} , %In ₂ O ₃ ve %SnO ₂ değerleri.....	108

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : İndiyum oksit (In_2O_3) kristal yapısı.	4
Şekil 3.1 : Magnetron sıçratma prensibinin 3 boyutlu ve 2 boyutlu gösterimi.	12
Şekil 3.2 : Planar magnetron yapısı ve mekanizması.	13
Şekil 3.3 : Radyo frekansı ile sıçratma tekniği.	14
Şekil 5.1 : DC reaktif magnetron sıçratma cihazının görünüşü.	24
Şekil 5.2 : Dört nokta prob yöntemi.	28
Şekil 5.3 : Kalınlık ölçme cihazının görünüşü.	29
Şekil 5.4 : Spektrofotometre cihazının görünüşü.	29
Şekil 6.1 : Farklı güç değerlerinde kaplama kalınlığına bağlı yüzey direnci değişimleri.	34
Şekil 6.2 : Farklı güçler kullanılarak elde edilen 150 nm kalınlıktaki filmlerin geçirgenlik eğrileri.	35
Şekil 6.3 : Kaplama kalınlığının artışına bağlı olarak görünür bölge geçirgenliğinin değişimi.	35
Şekil 6.4 : 200°C ısıtma işlemi sonrasında ısıtma işlem süresine bağlı olarak filmin ışık geçirgenliğinin değişimi.	36
Şekil 6.5 : 200 °C ısıtma işlemi sonrasında ısıtma işlem süresine bağlı olarak filmin yüzey direncinin değişimi.	37
Şekil 6.6 : 200 °C ısıtma işlem süresinin görünür bölge geçirgenliğine etkisi.	37
Şekil 6.7 : Farklı dalga boyları için geçirgenliğin 200 °C ısıtma işlem süresine bağlı değişimi.	38
Şekil 6.8 : 300 °C ısıtma işlemi sonrasında ısıtma işlem süresine bağlı olarak geçirgenliğin değişimi.	39
Şekil 6.9 : 300 °C ısıtma işleminde ısıtma işlem süresine bağlı olarak filmin yüzey direncinin değişimi.	40
Şekil 6.10 : Farklı dalga boyları için geçirgenliğin 300 °C ısıtma işlem süresine bağlı değişimi.	40
Şekil 6.11 : 350 °C ısıtma işlemi sonrasında ısıtma işlem süresine bağlı olarak geçirgenliğin değişimi.	41
Şekil 6.12 : 350 °C ısıtma işleminde ısıtma işlem süresine bağlı olarak filmin yüzey direncinin değişimi.	42
Şekil 6.13 : Farklı dalga boyları için geçirgenliğin 350 °C ısıtma işlem süresine bağlı değişimi.	42
Şekil 6.14 : 400 °C ısıtma işlemi sonrasında ısıtma işlem süresine bağlı olarak geçirgenliğin değişimi.	43
Şekil 6.15 : 400 °C ısıtma işleminde ısıtma işlem süresine bağlı olarak yüzey direncinin değişimi.	44
Şekil 6.16 : 300 °C ısıtma işleminde ısıtma işlem süresine bağlı olarak filmin absorpsiyonunun değişimi.	44
Şekil 6.17 : 400 °C ısıtma işleminde ısıtma işlem süresine bağlı olarak filmin absorpsiyonunun değişimi.	45
Şekil 6.18 : Tavlama fırınının ısınma ve soğuma rejimlerinin taslak gösterimi.	46

Şekil 6.19 : 300 °C, 350 °C, 400 °C ve 500 °C'lik hedef sıcaklıklar için fırın ısınma eğrileri ve regresyonları.	47
Şekil 6.20 : Fırının 400 °C için ısınma eğrisi ve teorik yaklaşım.	48
Şekil 6.21 : 12,5 cm fırın kapak açıklığı ile 300 °C'den soğuma ve teorik soğuma eğrisi.	49
Şekil 6.22 : 12,5 cm fırın kapak açıklığı ile 400 °C'den soğuma ve teorik soğuma eğrisi.	49
Şekil 6.23 : Deneysel ısınma eğrisi ve zamana bağlı integrali.	50
Şekil 6.24 : 300 °C'den soğuma sürecinin I büyüklüğüne katkı miktarı.	51
Şekil 6.25 : 250 °C ısıtma işlemi sonrasında ısıtma işlem süresine bağlı olarak geçirgenliğin değişimi.	53
Şekil 6.26 : 300 °C ısıtma işlemi sonrasında ısıtma işlem süresine bağlı olarak geçirgenliğin değişimi.	54
Şekil 6.27 : 350 °C ısıtma işlemi sonrasında ısıtma işlem süresine bağlı olarak geçirgenliğin değişimi.	54
Şekil 6.28 : 250 °C, 300 °C ve 350 °C ısıtma işleminde uygulanan I büyüklüğüne bağlı olarak görünür bölge ışık geçirgenliğinin değişimi.	55
Şekil 6.29 : 250 °C, 300 °C ve 350 °C ısıtma işleminde uygulanan I büyüklüğüne bağlı olarak direncin değişimi.	56
Şekil 6.30 : Isıtma işlem görmemiş ITO filmin XRD paterni.	58
Şekil 6.31 : 250 °C sıcaklıkta 17 dakika ısıtma işlem uygulanan ITO filmin XRD paterni.	58
Şekil 6.32 : 250 °C sıcaklıkta 140 dakika ısıtma işlem uygulanan ITO filmin XRD paterni.	58
Şekil 6.33 : 300 °C sıcaklıkta 21 dakika ısıtma işlem uygulanan ITO filmin XRD paterni.	59
Şekil 6.34 : 300 °C sıcaklıkta 140 dakika ısıtma işlem uygulanan ITO filmin XRD paterni.	59
Şekil 6.35 : 300 °C sıcaklıkta 257 dakika ısıtma işlem uygulanan ITO filmin XRD paterni.	59
Şekil 6.36 : 350 °C sıcaklıkta 22 dakika ısıtma işlem uygulanan ITO filmin XRD paterni.	60
Şekil 6.37 : Tavlama işlemi sıcaklığına ve süresine bağlı olarak latis parametresinin değişimi.	63
Şekil 6.38 : Tavlama işlemi sıcaklığına ve süresine bağlı olarak latis deformasyonunun değişimi.	63
Şekil 6.39 : Latis deformasyon oranına bağlı görünür bölge ışık geçirgenliğinin değişimi.	65
Şekil 6.40 : Latis deformasyon oranına bağlı yüzey direncinin değişimi.	65
Şekil 6.41 : Tavlama işlemi sıcaklığına ve süresine bağlı olarak tane boyutunun değişimi.	67
Şekil 6.42 : Tane boyutuna bağlı görünür bölge ışık geçirgenliğinin değişimi.	68
Şekil 6.43 : Tane boyutuna bağlı yüzey direncinin değişimi.	68
Şekil 6.44 : Tavlama işlemi sıcaklığına ve süresine bağlı olarak taşıyıcı yoğunluğunun değişimi.	70
Şekil 6.45 : Tavlama işlemi sıcaklığına ve süresine bağlı olarak taşıyıcı hareketliliğinin değişimi.	71
Şekil 6.46 : Tavlama işlemi sıcaklığına ve süresine bağlı olarak film iletkenliğinin değişimi.	71

Şekil 6.47 : Taşıyıcı yoğunluğu, taşıyıcı hareketliliği ve film iletkenliği arasındaki etkileşim.	72
Şekil 6.48 : Taşıyıcı yoğunluğuna bağlı görünür bölge ışık geçirgenliğinin değişimi.	73
Şekil 6.49 : Taşıyıcı yoğunluğuna bağlı yüzey direncinin değişimi.	73
Şekil 6.50 : Taşıyıcı hareketliliğine bağlı görünür bölge ışık geçirgenliğinin değişimi.	74
Şekil 6.51 : Taşıyıcı hareketliliğine bağlı yüzey direncinin değişimi.	74
Şekil 6.52 : Tavlama koşullarına bağlı Eg değerlerinin değişimi.	78
Şekil 6.53 : Eg değerine bağlı görünür bölge ışık geçirgenliğinin değişimi.	79
Şekil 6.54 : Eg değerine bağlı yüzey direncinin değişimi.	79
Şekil 6.55 : Çeşitli koşullarda tavlama işlemi yapılan filmler için oksijene ait XPS eğrileri.	81
Şekil 6.56 : Tavlama koşullarına bağlı olarak $O_{530,3}$ yüzdesinin değişimi.	83
Şekil 6.57 : $O_{530,3}$ oranına bağlı görünür bölge ışık geçirgenliğinin değişimi.	84
Şekil 6.58 : $O_{530,3}$ oranına bağlı yüzey direncinin değişimi.	85
Şekil 6.59 : Çeşitli koşullarda tavlama işlemi yapılan filmler için indiyuma ait XPS eğrileri.	85
Şekil 6.60 : Tavlama koşullarına bağlı olarak In_2O_3 yüzdesinin değişimi.	87
Şekil 6.61 : $%In_2O_3$ oranına bağlı görünür bölge ışık geçirgenliğinin değişimi.	88
Şekil 6.62 : $%In_2O_3$ oranına bağlı yüzey direncinin değişimi.	89
Şekil 6.63 : Çeşitli koşullarda tavlama işlemi yapılan filmler için kalaya ait XPS eğrileri.	89
Şekil 6.64 : Tavlama koşullarına bağlı olarak SnO_2 yüzdesinin değişimi.	91
Şekil 6.65 : $%SnO_2$ oranına bağlı görünür bölge ışık geçirgenliğinin değişimi.	92
Şekil 6.66 : $%SnO_2$ oranına bağlı yüzey direncinin değişimi.	93
Şekil 6.67 : Tavlama işlemi yapılmamış ve yapılmış filmlere ait taramalı elektron mikroskobu (SEM) yüzey görüntüleri: (a) Tavlama yapılmamış, (b) 300 °C sıcaklıkta 140 dakika süreyle tavlama yapılmış.	93
Şekil 6.68 : Tavlama işlemi yapılmamış ve yapılmış filmlere ait SEM kırılma kesiti görüntüleri: (a) Tavlama yapılmamış, (b) 300 °C sıcaklıkta 140 dakika süreyle tavlama yapılmış.	94
Şekil 6.69 : Tavlama işlemi yapılmamış ve yapılmış filmlere ait AFM yüzey görüntüleri: (a) Tavlama yapılmamış, (b) 300 °C sıcaklıkta 140 dakika süreyle tavlama yapılmış.	95
Şekil 7.1 : 300 °C sıcaklıkta 140 dakika süreyle çeşitli ortamlarda tavllanmış film numunelerine ait geçirgenlik eğrileri.	98
Şekil 7.2 : 300 °C sıcaklıkta 140 dakika süreyle çeşitli ortamlarda tavllanmış film numunelerine ait yüzey direnci değerleri.	98
Şekil 7.3 : 300 °C sıcaklıkta 140 dakika süreyle çeşitli ortamlarda tavllanmış film numunelerine ait x-ışını difraksiyon pikleri.	100
Şekil 7.4 : Tavlama ortamına bağlı olarak latis parametresinin değişimi.	101
Şekil 7.5 : Tavlama ortamına bağlı olarak latis deformasyon oranının değişimi.	102
Şekil 7.6 : Tavlama ortamına bağlı olarak tane boyutunun değişimi.	103
Şekil 7.7 : Tavlama ortamına bağlı olarak taşıyıcı yoğunluğunun, hareketliliğinin ve film iletkenliğinin değişimleri.	104
Şekil 7.8 : Tavlama ortamına bağlı olarak Eg değerlerinin değişimi.	106
Şekil 7.9 : 300 °C sıcaklıkta 140 dakika süreyle çeşitli ortamlarda tavllanmış film numunelerine ait XPS eğrileri: (a) Oksijen eğrisi, (b) İndiyum eğrisi, (c) Kalay eğrisi.	107

Şekil 7.10 : Tavlama ortamına bağlı olarak %O _{530,3} , %In ₂ O ₃ ve %SnO ₂ değerlerinin değişimi.....	108
Şekil 7.11 : Çeşitli atmosferlerde tavlama işlemi yapılmış filmlere ait SEM fotoğrafları: (a) Argon atmosferi, (b) Oksijence zengin atmosfer, (c) Hava ortamı.	110
Şekil 7.12 : Çeşitli atmosferlerde tavlama işlemi yapılmış filmlere ait AFM görüntüleri: (a) Argon atmosferi, (b) Oksijence zengin atmosfer, (c) Hava ortamı.	111
Şekil 8.1 : Çeşitli tavlama koşullarında k.t değerine bağlı latis sabiti değişimleri. .	118
Şekil 8.2 : Tavlama sıcaklığına bağlı yapısal değişim süre katsayılarının değişimi.	118
Şekil E.1.1 : Film numunelerine ait ($\alpha.E$) ² -E grafikleri.	132
Şekil E.2.1 : Film numunelerine ait ($\alpha.E$) ² -E grafikleri.	133
Şekil E.3.1 : Film numunelerine ait ($\alpha.E$) ² -E grafikleri.	134
Şekil E.4.1 : Film numunelerine ait ($\alpha.E$) ² -E grafikleri.	135
Şekil E.5.1 : Film numunelerine ait ($\alpha.E$) ² -E grafikleri.	136
Şekil F.1.1 : 350 °C sıcaklıkta 22 dakika tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS oksijen eğrisi.	137
Şekil F.2.1 : 300 °C sıcaklıkta 140 dakika tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS oksijen eğrisi.	138
Şekil F.3.1 : 300 °C sıcaklıkta 21 dakika tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS oksijen eğrisi.	139
Şekil F.4.1 : 300 °C sıcaklıkta 257 dakika tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS oksijen eğrisi.	140
Şekil F.5.1 : 250 °C sıcaklıkta 140 dakika tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS oksijen eğrisi.	141
Şekil F.6.1 : Tavlama işlemi yapılmamış filme ait XPS oksijen eğrisi.	142
Şekil G.1.1 : 350 °C sıcaklıkta 22 dakika tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS indiyum eğrisi.....	143
Şekil G.2.1 : 300 °C sıcaklıkta 21 dakika tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS indiyum eğrisi.....	144
Şekil G.3.1 : 300 °C sıcaklıkta 140 dakika tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS indiyum eğrisi.....	145
Şekil G.4.1 : 300 °C sıcaklıkta 257 dakika tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS indiyum eğrisi.....	146
Şekil G.5.1 : 250 °C sıcaklıkta 140 dakika tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS indiyum eğrisi.....	147
Şekil G.6.1 : Tavlama işlemi yapılmamış filme ait XPS indiyum eğrisi.	148
Şekil H.1.1 : 350 °C sıcaklıkta 22 dakika tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS kalay eğrisi.	149
Şekil H.2.1 : 300 °C sıcaklıkta 21 dakika tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS kalay eğrisi.	150
Şekil H.3.1 : 300 °C sıcaklıkta 140 dakika tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS kalay eğrisi.	151
Şekil H.4.1 : 300 °C sıcaklıkta 257 dakika tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS kalay eğrisi.	152
Şekil H.5.1 : 250 °C sıcaklıkta 140 dakika tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS kalay eğrisi.	153
Şekil H.6.1 : Tavlama işlemi yapılmamış filme ait XPS kalay eğrisi.	154

Şekil I.1 : Eg hesaplamasında kullanılan $(\alpha.E)^2$ -E grafikleri: (a) argon atmosferinde tavlama, (b) oksijence zengin atmosferde tavlama.....	155
Şekil J.1.1 : 300 °C sıcaklıkta 140 dakika argon atmosferinde tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS oksijen eğrisi.....	156
Şekil J.2.1 : 300 °C sıcaklıkta 140 dakika oksijence zengin atmosferde tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS oksijen eğrisi.	157
Şekil K.1.1 : 300 °C sıcaklıkta 140 dakika argon atmosferinde tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS indiyum eğrisi.	158
Şekil K.2.1 : 300 °C sıcaklıkta 140 dakika oksijence zengin atmosferde tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS indiyum eğrisi.....	159
Şekil L.1.1 : 300 °C sıcaklıkta 140 dakika argon atmosferinde tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS kalay eğrisi.	160
Şekil L.2.1 : 300 °C sıcaklıkta 140 dakika oksijence zengin atmosferde tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS kalay eğrisi.	161

İNDİYUM KALAY OKSİT İNCE FİMLERİN OPTOELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

ÖZET

Günümüzde ITO (İndiyum Kalay Oksit) ince filmler düzlemsel güneş toplayıcılar, düşük yayınlı pencere camları, saydam ısı yansıtıcı paneller, antistatik pencereler ve elektriksel perde uygulamaları gibi yaygın elektronik ve opto-elektronik uygulama alanlarına sahiptirler. Ticari değeri olan ITO filmlerin %80'in üzerinde görünür bölge ışık geçirgenliğine ve 20 ohm/kare değerinin altında yüzey direncine sahip olması gereklidir; bir başka deyişle filmin saydamlığının ve elektrik iletkenliğinin yüksek olması istenmektedir.

ITO filmlerin optik ve elektriksel özellikleri biriktirme parametrelerine hassas biçimde bağlıdır. Genel olarak, oksijence fakir ITO filmler yüksek oranda stokiometri altı oksit fazları içerdikleri ve bu alt oksitlerin geçirgenliği düşük olduğu için, bu filmlerde yüksek geçirgenlik değerleri elde edilememektedir. Ayrıca oksijence fakir filmler yüksek miktarda nokta hataları, latis hataları ve empüritelere gibi yapısal hatalar içerdiği için ve bu hatalar optik saçılmaya neden olduğu için film iletkenliği ve geçirgenliği istenen düzeyde olmamaktadır.

Diğer yandan, oksijence aşırı zengin filmlerde yapıdaki oksijen boşluklarının tamamı oksijen atomları tarafından doldurulduğu için, bu filmlerde taşıyıcı yoğunluğu ve taşıyıcı hareketliliği azalmakta ve bunun sonucunda filmin geçirgenliği yüksek olmasına karşın, film iletkenliği düşük düzeyde kalmaktadır.

Oda sıcaklığında biriktirilen ITO filmler amorf yapıya sahiptir. Bu filmler herhangi bir x-ışını difraksiyon paternine ve kristal yapıya sahip değildir ve yüksek oranda yapısal hata içermektedirler. Ayrıca amorf yapıda +3 değerlikli indiyum ile +4 değerlikli kalay arasındaki yer değiştirme reaksiyonu meydana gelmediği için ve film yapısı yüksek oranda empürite içerdiği için taşıyıcı yoğunluğu ve taşıyıcı hareketliliği de oldukça düşük düzeyde kalmaktadır. Kristal yapının mevcut olmaması nedeniyle yasak enerji aralığı (E_g) değeri de düşük düzeydedir. Ayrıca yapıda yüksek miktarda oksijene doymamış alt oksit fazları bulunmaktadır ve bunlar da filmin geçirgenliğini ve iletkenliğini azaltmaktadır.

Tavlama işlemi ile film yapısında kristallenme meydana gelmekte, yapısal hatalar azalmakta, amorf yapıda zayıf bağlı indiyum-oksijen bağlarının kırılması sonucu ilave oksijen boşlukları oluşmakta ve bunların sonucunda taşıyıcı yoğunluğu ve taşıyıcı hareketliliği artmaktadır. Ayrıca tavlama işlemi sonucu gerçekleşen tane büyümesi ile optik saçılmaya yol açarak filmin geçirgenliğini azaltan tane sınırlarının miktarı azalmakta ve bunun sonucu filmin optik özellikleri gelişmektedir. Bunlara ek olarak, tavlama ile film yapısındaki kararsız oksit fazlarının stokiometrik oranda oksidasyonu gerçekleşmekte; filmin geçirgenliği ve iletkenliği artmaktadır.

Özetle, birbiriyle ters orantılı olarak değişen film iletkenliği ve film geçirgenliğinin uygun bir kombinasyonunun elde edilebilmesi için kristal yapıya sahip, düşük oranda yapısal hata ve empürite içeren, tane sınırı miktarı az olan (büyük taneli), yüksek taşıyıcı yoğunluğuna ve taşıyıcı hareketliliğine sahip ve kararlı oksit fazları içeren bir ITO filmin elde edilmesi gerekmektedir. Film özellikleri biriktirme parametrelerine karşı çok hassas olduğu için, biriktirme işlemi sırasında tüm bu istenen film özelliklerinin aynı anda elde edilmesini kontrol etmek kolay değildir. Bu nedenle, biriktirme işlemi sonrasında film yapısında gerekli düzenlemeleri sağlayacak bir son tavlama işlemi, istenen film özelliklerinin eldesi konusunda kritik öneme sahiptir.

Bu çalışmada öncelikle dc magnetron sıçratma tekniğiyle oksijensiz ortamda ITO filmler biriktirilmiştir. Üretilen bu filmler %65 ışık geçirgenliğine ve 214 ohm/kare yüzey direncine sahip, yarı saydam ve yalıtkan özelliktedir ve ticari değere sahip değildir. Üretilen bu filmlere çeşitli sıcaklık ve süre koşullarında tavlama işlemleri yapıldığında, film geçirgenliği önemli oranda artmakta ve yüzey direnci hızla azalmaktadır.

Düşük sıcaklıklarda yapılan tavlama işlemlerinde film özelliklerindeki gelişimin çok yavaş gerçekleştiği; yüksek tavlama sıcaklıkları uygulandığında ise bu gelişimin çok hızlı ve kontrolsüz biçimde meydana geldiği belirlenmiştir. En ideal geçirgenlik-direnç kombinasyonuna, 300 °C sıcaklıkta 140 dakika süreyle yapılan tavlama işlemi sonucunda ulaşılmıştır. Bu koşullarda yapılan tavlama işlemi sonucu, filmin %84 geçirgenliğe ve 16 ohm/kare yüzey direncine sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bu film ticari değere sahiptir. Film özelliklerindeki bu gelişmelerin mekanizmaları, x-ışını difraksiyonu (XRD), x-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS), Hall ölçümleri, yasak enerji aralığı (Eg) hesaplamaları, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analiz ve ölçümleri ile incelenmiştir.

Çalışmanın son aşamasında, oksijen zengin atmosfer, argon atmosferi ve hava ortamlarında yapılan tavlama işlemlerinin film özelliklerine etkileri incelenmiştir. Tüm tavlama ortamlarında film özelliklerinde gelişmelerin meydana geldiği belirlenmiştir. Bu sonuç, film kristallenmesinin filmin optik ve elektriksel özellikleri üzerinde en önemli etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

Bu çalışmanın sonucunda, oksijensiz ortamda cam altlık üzerine kaplanan ITO filmlerin uygun koşullarda tavlama ile %80'in üzerinde geçirgenliğe ve 20 ohm/kare değerinin altında yüzey direncine sahip, evrensel ölçekte ticari değeri olan saydam iletken ITO filmlerin Türkiye'de tekrarlanabilir üretimi gerçekleştirilmiş ve elde edilen ürünler, ihtiyacı olan kurumlara sunulmuş olarak ülkemizin bu konuda yurtdışına bağımlılığı ortadan kaldırılmıştır.

IMPROVEMENT OF THE OPTO-ELECTRONIC PROPERTIES OF INDIUM TIN OXIDE THIN FILMS

SUMMARY

At the present days, ITO (Indium Tin Oxide) thin films have a common electronic and opto-electronic application area such as flat solar collectors, low emissive window coatings, antistatic window glasses, heat mirrors and electrical screening. Commercial ITO films should have a transmission in the visible region more than 80% and a surface resistivity less than 20 ohm/square; in the other words, it is desired to have the films with high transparency and conductivity.

Optical and electrical properties of ITO films sensitively depend on the deposition parameters. Generally, oxygen-deficient ITO films contain a high amount of substoichiometric oxide phases and the transparency of those sub-oxides are low, so high optical transmission cannot be obtained with those films. Furthermore, oxygen-deficient films have a high percentage of structural defects such as point defects, lattice defects, and impurities. Those defects cause optical scattering, thus transparency and conductivity of those films do not reach the desirable levels. On the other hand, all the oxygen vacancies in the film are filled by oxygen atoms in excessively oxygen-rich films. Therefore the carrier density and the carrier mobility decrease in these over-saturated films, so that conductivity of those films remain at low levels although their transparencies are still high.

ITO films deposited in room temperature have amorphous structure. These films do not have any x-ray diffraction pattern, namely any crystal structure. They have large amount of structural defects. In addition, in amorphous ITO, Sn^{+4} does not substitute for In^{+3} and the film structure contains many impurities, so that too low free carrier density and mobility can be obtained. As the crystal structure is not formed, optical band gap (E_g) is also at low level which means low optical transmittance. Furthermore, the film structure contains a huge amount of sub-oxide phases which decrease the transparency and conductivity of the film.

Film crystallization takes place after a post-annealing process, so that structural defects decrease, and as the result of the relaxation of distorted In-O bonds in the amorphous phase, the creation of oxygen vacancies which increase the carrier density and the carrier mobility occurs. In addition, grain growth which takes place during post-annealing leads to decrease the number of grain boundaries; thus the optical properties of the film improve. Moreover, stoichiometric oxidation of unstable oxide phases in the film happens by annealing process, and it causes an increase on film transparency and conductivity.

Briefly, in order to obtain a proper combination of the film conductivity and transparency which change each other inversely, an ITO film which has a crystal structure, low structural defects, low amount of impurities and grain boundaries, high free carrier concentration and mobility, and stable oxide phases should be produced. As the film properties are sensitively due to deposition parameters, it would not be

easy to control obtaining all the desirable film properties concurrently. Therefore, a post-annealing application in order to provide all the necessary modifications in the film structure after deposition process has got a critical consideration to get all the desirable film properties.

In the first stage of this study, ITO films are deposited without using oxygen atmosphere by dc magnetron sputtering technique. Those films have 65% optical transmittance and 214 ohm/square surface resistivity. They are translucent, insulative and do not have any commercial value. These films are annealed under various temperatures and durations after deposition. It is determined that after annealing processes, film transmission in the visible region considerably increases and the film resistivity rapidly decreases.

It is seen that, the improvements of the film properties takes too much time when low post-annealing temperatures are applied. However, those improvements occur too fast and uncontrollable when high post-annealing temperatures are applied. It is understood that, ideal combination of transmittance and resistivity is obtained for the film annealed at 300 °C and 140 minutes conditions. After this annealing process, the film has got 84% transmittance in the visible region and 16 ohm/square surface resistivity. This film has got a commercial value. The mechanisms of the improvements on the film properties are examined by using x-ray diffraction (XRD), x-ray photoelectron spectrometry (XPS), Hall measurements, optical band gap calculations, scanning electron microscope (SEM), and atomic force microscope (AFM) analysis and measurements.

In the final stage of this study, the effects of post-annealing environment on the film properties are investigated. Air atmosphere, argon atmosphere, and oxygen-rich atmosphere are used for this purpose. It is determined that, all the annealing environments cause improvements on the film properties. This result suggests that film crystallization has the most important effect on the optical and electrical properties of the film.

As the result of this study, a commercial transparent conductive ITO film is repeatably manufactured by post-annealing of the films which deposited without oxygen environment under appropriate conditions. Those products are ready to serve to the associations in Turkey who need them, thus the dependency of our country to the abroad for ITO films is ceased.

1. GİRİŞ

İlk iletken ince film kadmiyum oksit Badeker tarafından 1907'de üretilmiştir [1-3]. İlk geniş çaplı uygulaması askeri alanda olan saydam iletken oksitler İkinci Dünya Savaşı süresince uçaklarda elektrik ile ısıtılan buzlanmayı önleyici rüzgar kalkanı olarak kullanılmıştır. 1950'lerin başında araştırmalar daha derinleşmiş ve mevcut uygulamalara saydam ısı yansıtıcı aynalar, antistatik pencereler ve elektriksel perdeleme uygulamaları katılmıştır. 1960'lar ve 1970'lerin başında saydam iletkenler giderek daha önem kazanan enerji tasarruf uygulamalarında yer almaya başlamıştır. Bunların başlıcaları, düzlemsel güneş ışığı toplayıcılar ve düşük yayınlı pencere camlarıdır. Günümüzde saydam iletkenler, elektronik ve opto-elektronik gibi konularda geniş uygulama alanı bulmaktadır [1,4-5]. En yaygın kullanım alanına sahip saydam iletkenler kalay oksit (SnO_2), indiyum oksit (In_2O_3), indiyum kalay oksit ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ veya ITO) ve çinko oksit (ZnO) şeklinde sıralanabilir [2].

Saydam iletken oksit (TCO) terimi, görünür bölgede ışık geçirgenliğine ve yüksek elektrik iletkenliği sağlayacak düzeyde geniş bant boşluğuna (≥ 3 eV) sahip, yoğun katkılanmış oksit yarı iletkenleri tanımlamaktadır. Yüksek iletkenlikleri nedeniyle bu filmler aynı zamanda kızılötesi bölgede yüksek yansıtıcı özellik sergilemektedir [2]. Stokiyometrik olmayan ve katkılanmış kalay, indiyum, kadmiyum, çinko, kalay ve bunların çeşitli alaşımları yüksek geçirgenlik ve metale yakın iletkenlik göstermektedir. Tüm bu saydam iletkenler arasında ITO, %80'in üzerinde ışık geçirgenliği ve $10^4 \text{ Ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ iletkenliği ile elektronik ve opto-elektronik uygulamalarda en fazla tercih edilen saydam iletken oksit filmidir [3].

Bu çalışmada ITO filmler 2,2 mm cam üzerine dc magnetron sıçratma yöntemi ile kaplanmıştır. Oksijensiz ortamda kaplanan örneklerle çeşitli sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanmıştır. Bu çalışmanın amacı oksijensiz ortamda kaplanan ITO filmlerin ısıl işlem etkisi ile mikroyapılarında meydana gelen değişimin, optik ve elektronik özelliklerini geliştirme mekanizmasını açığa çıkarmaktır.

Literatürde ITO filmlere yapılan son tavlama işlemiyle ilgili çalışmaların tamamında, ITO filmlerin biriktirilmesi oksijen içeren atmosferlerde yapılmaktadır. Ayrıca

çalışmaların önemli bir kısmında, film biriktirme sırasında taban malzemeye bir sıcaklık uygulanarak filmin kaplama sırasında kristallenmesi sağlanmaktadır. Bu nedenle film biriktirmeyle eş zamanlı oksitlenen ve kristallenen ITO filmler elde edilmekte ve son tavlama işlemi ile yapıdaki aşırı oksijenin uzaklaştırılması incelenmektedir. Dolayısıyla bu çalışmalar son tavlama ile oksijen boşluklarının doldurulması, amorf filmin kristallenmesi, kristallenmenin artmasının film özelliklerine etkileri, filmin kimyasal bileşiminin değişimi, stokiyometrik oksit fazlarının meydana getirdiği etkiler ve amorf-kristal geçişinin serbest taşıyıcılara etkileri gibi mekanizmaları tam olarak açıklayamamaktadır.

Bu çalışma, oksijensiz ortamda ve amorf yapıda kaplanan ITO filmlere yapılan son tavlama işleminin hem kristallenmeye hem de oksitlenmeye etkilerini inceleyen, tavlama koşullarına bağlı gerçekleşen fiziksel ve kimyasal değişim mekanizmalarını irdeleyen ve bunun sonucu filmlerde meydana gelen optik ve elektronik gelişmeleri açıklayan ilk literatür çalışması olması nedeniyle orjinal ve özgün bir araştırmadır. Yukardaki paragrafta sözü edilen tüm mekanizmalar bu çalışmada ana hatlarıyla analiz edilmiştir.

2. İNDİYUM KALAY OKSİT (ITO) FİLMLER

2.1 ITO Filmlerin Tanıtımı

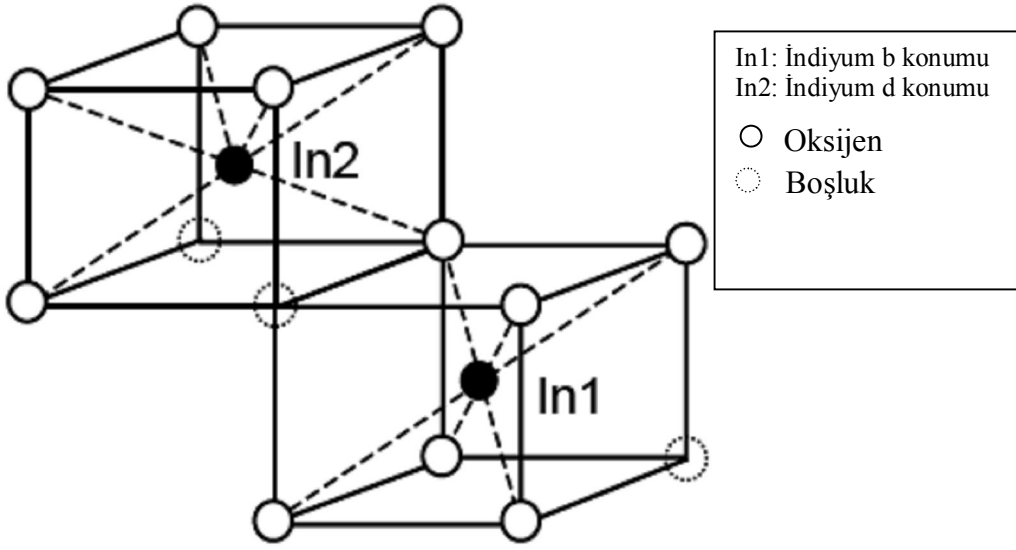
Metalik filmlerin çok ince biriktirildiğinde, kabul edilebilir bir iletkenlik düzeyinde ve kısmen saydam olarak üretilebilmesine karşın, stokiyometrik malzemeler için aynı anda hem yüksek iletken hem de geçirgenliği sağlamaları doğaları gereği mümkün değildir. Bu her iki özelliği de aynı anda sağlamanın tek yolu geniş bant boşluklu stokiyometrik olmayan ve/veya uygun şekilde katkılanmış bir yapı oluşturmaktır [3].

ITO iyi bilinen bir saydam iletken oksittir; indiyum oksit (In_2O_3) yapısına kalay (Sn) atomu katkılanması ile elde edilen yüksek derecede yapısı bozulmuş n-tipi geniş bant boşluklu yarı iletkendir. ITO filmler, görünür bölgede yüksek ışık geçirgenliğine ve yüksek iletkenliğe eş zamanlı sahip oldukları için, likit kristal ekranlar, güneş pilleri, foto diyotlar ve anti statik kaplamalar gibi çeşitli elektronik ve opto-elektronik uygulamalarda kullanım alanına sahiptir [2].

ITO filmler teknolojik olarak, yüksek görünür bölge ışık geçirgenliği, yüksek kızılötesi yansıtıcılık, iyi elektrik iletkenliği, altlığa mükemmel yapışma, sertlik, ve kimyasal kararlılık gibi önemli özelliklerin birlikteliğine sahiptir. ITO filmlerin üretilmesinde çok sayıda yöntem kullanılmaktadır. Her bir proses için, optik ve elektriksel özelliklerin biriktirme parametrelerine sıkı biçimde bağlı olduğu bilinmektedir [2].

2.2 Kristal Yapısı

Normal basınç ve oda sıcaklığında In_2O_3 'ün kristal yapısı birim kafesinde 80 atom bulunan florür benzeri kübik bikspayt yapısında olup 4 anyonundan birisi kayıptır. Latis parametresi 1,0118 nm'dir. Yoğunluğu $7,12 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Şekil 2.1'de In_2O_3 'ün kristal yapısı gösterilmiştir [3].



Şekil 2.1: İndiyum Oksit (In_2O_3) kristal yapısı [3].

Kafes yapısında $\langle 111 \rangle$ doğrultusundaki oksijen anyonlarının dörtte biri eksiktir. İndiyum katyonları, Şekil 2.1’de görüldüğü gibi iki denge dışı konumda bulunmaktadır. Şekil 2.1’de, “In1” konumunda, 8 tane In^{+3} iyonu üçgen şeklinde çarpılmış oksijen oktahedronlarının merkezinde bulunmaktadır (b konumu). “In2” konumunda ise kalan 24 tane In^{+3} iyonu daha fazla çarpılmış oktahedronların merkezinde bulunmaktadır (d konumu).

Yük taşıyıcıların yoğunluğunu indiyum okside kalay katkılanmasında olduğu gibi dışarıdan bir madde ile katkılayarak arttırmak mümkündür. Kalay atomları indiyum oksit kafese katkılanmasıyla, Sn^{+4} katyonları In^{+3} ’ün yerini almaktadır. Sn atomları, genişleyen In_2O_3 kafesinde tercihli olarak daha az çarpılmış “b” latis konumlarına girmektedir.

In_2O_3 yapısına %5-6 oranında Sn katkılındığında, Sn^{+4} iyonunun iyonik yarıçapı (0,71 Å), In^{+3} iyonunun iyonik yarıçapından (0,81 Å) daha küçük olmasına rağmen, latis sabitinde %0,05 kadar bir genişleme meydana gelmektedir [1-3].

2.3 ITO Filmlerin Elektriksel Özellikleri

ITO filmlerin elektriksel özellikleri serbest taşıyıcı yoğunluğu n_e , taşıyıcı hareketliliği μ , elektriksel iletkenlik σ veya özdirenç ρ_e ile karakterize edilebilir. Bu nitelikler arasındaki bağıntılar aşağıdaki gibidir:

$$\sigma = n_e \mu_e \quad (2.1)$$

$$\sigma = 1 / \rho_e \quad (2.2)$$

Burada e elektron yüküdür. Yüksek iletkenliğe sahip filmler elde etmek için, yüksek taşıyıcı yoğunluğu ve hareketliliği beraberce dikkate alınmalıdır.

2.3.1 Serbest taşıyıcı yoğunluğu

ITO filmlerde serbest taşıyıcılar, yeralan 4 değerlikli kalay atomu ve 2 değerlikli oksijen boşluklarından kaynaklanan iki farklı mekanizmanın etkisiyle oluşmaktadır. Serbest taşıyıcı yoğunluğu, biksbayt yapı içinde mevcut hatalarla ilişkilidir. Bu konudaki en bilinen çalışma Frank ve Köstlin tarafından yapılmıştır [3]. Çalışmalarında spreylendirme yöntemi ile biriktirilmiş çeşitli Sn konsantrasyonlarına sahip filmleri, oksitleyici ve redükleyici ortamlarda ısıl işlemleri sonrasında karakterize etmişlerdir. Bu çalışmaların sonuçlarına göre 5 temel kafes hatası belirlenmiştir. Bunlar aşağıdaki bölümlerde incelenmiştir.

2.3.1.1 Empürite iyonları ve yeralan konumlu kalay (Sn^*)

Kalay, In_2O_3 kafeste katyonik katkı olarak davranır ve indiyumun yerini alır. In_2O_3 yapısında indiyum +3 değerlikli olduğu için kalay ilavesi, bir elektronun iletim bandına geçmesine neden olarak n-tipi katkı olarak sonuçlanmaktadır. Bunun sonucu toplam yük nötrlüğü korunmaktadır [1,3,6-7].



2.3.1.2 Nötral kusurlar ($\text{Sn}_2^* \text{O}_i''$)

En yakın komşuluk konumunda olmayan iki Sn^{4+} iyonu bir arayer oksijen iyonuna zayıf bağlandığında, $\text{Sn}_2^* \text{O}_i''$ yüksüz bileşiği oluşur. Bu arayer kusur, indirgen atmosferde yapılan tavlamalarda ayrışır ve O_i , gaza dönüşebilir ($\text{Sn}_2^* \text{O}_i'' \Leftrightarrow 2\text{Sn}^* + 2e + 1/2 \text{O}_{2(\text{g})}$). Dolayısıyla bu tür bir hata zararlı sonuçlara yol açmamaktadır.



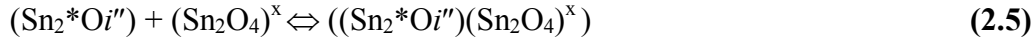
O_i^* burada arayer konumlu oksijen olup, $''$ iki eksi yükü göstermektedir [1,3,7].

2.3.1.3 Nötral kusurlar (Sn₂O₄)^x

En yakın komşu iki Sn⁴⁺ iyonu alışılmış anyon konumlarında bulunan üç en yakın komşuya ve bir ilave arayer oksijen iyonuna bağlandığında Ca₂F₄ yapısına benzer yapıdaki (Sn₂O₄)^x oluşur. Bu durum yüksek katkılama düzeylerinde oluşur. Sn-O bağı kuvvetli bir bağ olduğu için, ısı işlem ile kırılmaz, bu nedenle zararlı bir oluşumdur [1,3,7].

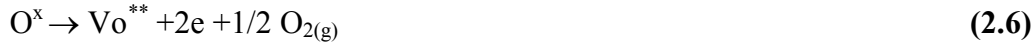
2.3.1.4 (Sn₂*O^{i''})(Sn₂O₄)^x kusuru

Yukarda anlatılan iki kusurun, birbirleriyle zayıf veya kuvvetli bağ oluşturmasıyla meydana gelir. Bu yüksüz kusurlar, çok yoğun katkılanmış sistemlerde yaygın bir olgu olarak gerçekleşmektedir [1,3,6-7].



2.3.1.5 Oksijen boşluğu (V_o^{**})

Oksijen boşlukları iki yüklü verici iyon olarak davranır ve elektrik iletimine iki elektron ile aşağıdaki eşitliğe bağlı olarak katkıda bulunur.



Biriktirme oksijence zengin bir atmosferde yapıldığında film yapısı oksijene doyar. Sıcaklığın artışı ile (2.4) ve (2.5) eşitlikleri, serbest elektronlar yaratarak ve arayer konumlu oksijen ile yeralan konumlu kalayı çözündürerek sola doğru yönelirler. Arayer konumlu oksijen (O_i), ITO latisi boyunca yayınabilir ve tane sınırlarına ulaşabilir. Tane sınırlarında, ortama bağlı olarak oksijen (O_{2(a)}) yoğunlaşabilir veya parçalanabilir. Buna karşılık ortama bağlı olarak tersi reaksiyonun oluşması da mümkündür [3,7].

2.3.2 Serbest taşıyıcı hareketliliği

Saydam elektrot olarak kullanılan ITO filmler için, elektrik iletkenliği ile ışık geçirgenliği arasında bir denge kurmak gereklidir. Dirençte meydana gelen bir azalma, ya taşıyıcı yoğunluğunda ya da taşıyıcı hareketliliğindeki artışla ilişkilidir. Ancak taşıyıcı yoğunluğundaki artış aynı zamanda görünür ışığın soğurulmasını da arttırıcı etkiye sahiptir. Bundan dolayı, ITO filmlerde istenen elektriksel ve optik

özelliklerin elde edilmesi için, özellikle taşıyıcı hareketliliğinin artırılması büyük öneme sahiptir.

Serbest taşıyıcı hareketliliği şu formülle tanımlanır:

$$\mu = e \cdot \tau / m \quad (2.7)$$

Burada μ serbest taşıyıcı hareketliliği, τ elektronların ortalama çarpışma süresi, m ise iletim bandındaki elektron kütlesidir. Diğer bir deyişle elektronların birim zamandaki çarpışma sayılarının azalması ve elektron kütlesinin azalması serbest taşıyıcı hareketliliğini arttırmaktadır. Ayrıca taşıyıcı hareketliliğini etkileyen elektron saçılım kaynakları mevcuttur. Bunların başlıcaları:

- İyonlaşmış empürite saçılımı
- Nötral empürite saçılımı
- Tane sınırı saçılımı
- Fonon saçılımı
- Latis hatası saçılımı

Burada nötral empürite saçılımı, katılanan Sn miktarı ile ilgilidir.

Özellikle latis deformasyonunun azalmasıyla; diğer bir deyişle iyi bir kristallenmeyle ideal latis yapısına yaklaşılmaya ve tane büyümesi sonucu tane sınırı miktarının azalmasıyla, bu hatalı yapıların neden olduğu saçılım azalmakta ve bunun sonucu taşıyıcı hareketliliği artmaktadır [2,3,6-7].

3. ITO FİMLERİ BİRİKTİRME TEKNİKLERİ

ITO filmlerin biriktirilmesinde kullanılan çeşitli teknikler mevcuttur. Bunların başlıcaları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Isıl buharlaştırma
- Sprey Pirofiz
- Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)
- Magnetron Sıçratma
- Radyo Frekans (rf) Sıçratma
- Reaktif Sıçratma

Bunlar içinde, Doğru Akım (dc) Magnetron Sıçratma tekniğı, hem yüksek biriktirme hızlarına sahip olması, hem de yüksek kalitede film üretimini sağlaması nedeniyle ön plana çıkmaktadır. Bu bölümde, çeşitli sıçratma teknikleri ana hatları ile incelenmiştir [8].

3.1 Sıçratma Tekniğı

Sıçratma, ince film biriktirme işleminde kullanılan en yaygın metotlardan birisidir. Sıçratmanın yaygın olarak kullanılması, içerdiği fiziksel proseslerin sadeliğı, tekniğın kullanılmasındaki kolaylık, parametrelerin değışimindeki esneklik gibi birçok özelliğinden kaynaklanmaktadır. Bu teknik, yarıiletken, fotovoltaik, kayıt ve otomotiv endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bu biriktirme yöntemi sensör, dekoratif cam, optik cam gibi özel üretimlerde de uygulama alanı bulmaktadır [8].

Sıçratma, enerji yüklü partiküllerin yüzey bombardımanı sonucunda momentum transferi ile sıvı veya katı yüzeyinden malzemenin sökülerek fırlatılması prosesidir. Bu proseste vakum ortamında biriktirme yapılmaktadır. Hedef olarak isimlendirilen kaplama malzemesi kaynağı, altlık ile birlikte bir vakum odasına yerleştirilir ve oda vakuma alınarak, basınç 5.10^{-4} ila 5.10^{-7} Torr arasında bir değere getirilir.

Bombardıman ağır bir inert gaz ile yapılmaktadır. Argon, bu yöntemde tercih edilmekte olan en yaygın inert gazdır. Sıçratılmış malzeme en çok atomik formda dışarı fırlatılır. Sıçratılmış atomların altlığa doğru yönlenmesi için, altlıklar hedefin önüne yerleştirilmektedir [1,6,8].

İyon bombardımanı oluşturmanın en yaygın yolu, boşaltılmış odayı inert gaz kullanarak, basıncı 1–100 mtorr arasında bir değere getirmek ve hedefe yakın bölgede kullanılan gazın iyonizasyonunu sağlamak amacıyla bir elektrik deşarjı oluşturmaktır. Bu düşük basınçlı elektrik deşarjı *ışılıtlı deşarj* (glow discharge) olarak isimlendirilmektedir. Altlık yüzeyinin plazmadan gelen pozitif iyonlarla bombardıman edilmesi için hedef negatif olarak yüklenmektedir. Plazma oluşumu ve hedefin iyon bombardımanını sağlamanın en yaygın yolu, hedefi elektrot deşarjının katodu veya negatif elektrotu yapmaktır. Hedef ile anot arasında uygulanan potansiyeller genellikle 500–5000 V arasında değişmektedir. Bu şekilde tasarlanan bir sıçratma aparatı diyot olarak isimlendirilmektedir [1,6,8].

Kaplama malzemesi, buhar fazına kimyasal veya termal proseten ziyade mekanik olarak, diğer bir deyişle momentum transferi ile geçmektedir ve bu nedenle hemen her malzeme kaplama malzemesi olarak kullanılabilir. DC magnetron sistemi genellikle metallerin sıçratma işlemi için kullanılmaktadır.

Bombardıman iyon enerjileri tipik olarak 100–1000 eV arasındadır. Bir katı yüzeyindeki atomlar tipik olarak 2–10 eV enerji ile bağlıdır. Sıçratılmış atomların ortalama enerjileri 5 eV' tur. Argon için iyonizasyon enerjisi 15,76 eV' dir. Sıçratma prosesi, diğer proseslerle karşılaştırıldığında nispeten daha yüksek enerji gerektiren bir prosetir.

Sıçratma aparatları, uygulamaya bağlı olarak sınırsız farklı konfigürasyonda olabilmektedirler. En basiti 5–10 cm aralıkla karşılıklı yerleştirilen tipik olarak 10–30 cm çapındaki iki elektrottan ibarettir. Bu elektrotlardan bir tanesi hedef malzemedir, diğer elektrot ise altlığın yerleştirildiği tabladır. DC güç kaynağı ile çalışılırken altlığın olduğu elektrot anot yapılır. Son yıllarda planar diyotlar, sıçratma teknolojisinin gelişiminde önemli rol oynamış olup, en yaygın kullanılan aparat şeklidir [1,6,8].

Planar diyot sisteminde altlıklar plazma ile etkileşim halindedirler. Bu, sıçratma işlemi ile altlığın temizlenebilmesini ve sıçratma işlemlerinin nispeten daha kolay

yapılabilmesini sağlamaktadır. Sıçratma teknolojisi üstün nitelikte yapışma elde etme özelliğine sahiptir. Bu ayırt edici özellik büyük olasılıkla plazma bombardımanının altlığı sıçratma ile temizleme etkisi nedeniyledir, fakat plazma ve elektron bombardımanından kaynaklanan ısınma, planar diyotların ısıl hassasiyete sahip altlıkların kaplanmasında kullanılmasını engellemektedir.

Planar diyot elektrot geometrisinde şiddetli plazma deşarjını devam ettirmek zordur. Bu yüzden 20–75 mtorr (3–10 Pa) gibi nispeten yüksek çalışma basınçları gereklidir ve akım yoğunlukları düşüktür ($\approx 1 \text{ mA/cm}^2$). Yüksek basınç, hedeften altlığa kaplama malzemesi transferinin büyük oranda difüzyon ile gerçekleşmesine neden olmaktadır. Düşük akım yoğunlukları ile birleştirildiğinde, bu genellikle biriktirme hızlarının 1000 Å/dakika olmasını sağlamaktadır. Magnetron olarak isimlendirilen *manyetik plazma hapsi* özelliğine sahip sıçratma prosesinin yaygınlaşması ile sıçratma prosesi daha da geliştirilmiştir.

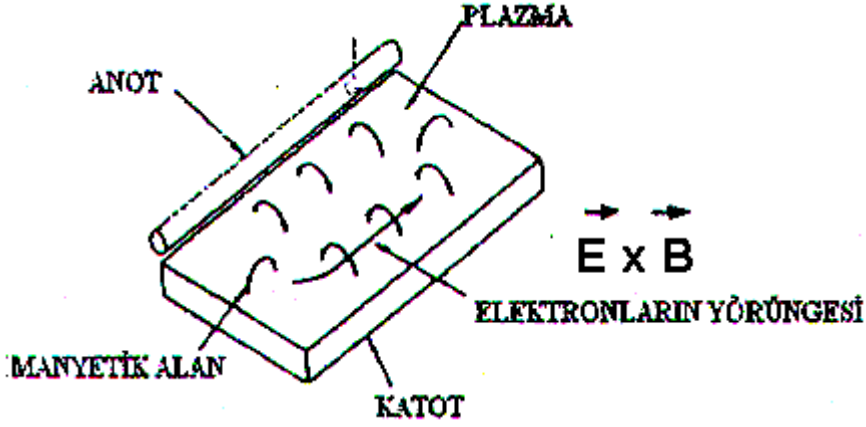
Sıçratma prosesinde, her gelen partikülün fırlattığı hedef atomlarının sayısı ile ifade edilen sıçratma verimi sayısal olarak modellenilebilmektedir. Sıçratma verimi, hedef ve bombardıman malzemesinin cinsine, enerjisine ve geliş açısına bağlıdır. Moleküler bombardıman malzemeleri sanki molekülün atomları ayrı ayrı molekülün kendi sıçratmalarını gerçekleştirmiş gibi davranırlar. Bombardıman partikülleri kütlesi, hedef atomlarınınki ile aynı büyüklükte veya daha büyük olduğunda sıçratma verimi artmaktadır. Bu bağlamda, malzemelerle olan kütle uyumu ve ucuzluğu nedeniyle genellikle argon gazı tercih edilmektedir.

Enerji yönünden bakıldığında, sıçratma verimliliği düşük bir tekniktir. Enerjinin büyük bir kısmı hedefin ısıtılması için harcanmaktadır. Bu nedenle, sıçratılacak hedefler su ile soğutulmaktadır. Altlıklar, uygulamaya göre ısıtılabilen ya da soğutulabilmektedirler [1,6,8].

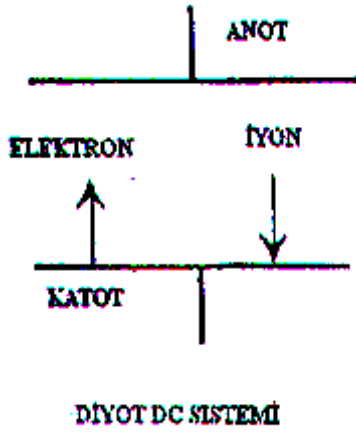
3.1.1 Magnetron dc sıçratma tekniği

Magnetron katotlarını, manyetik alanın bir elektron tuzağı oluşturarak ExB elektron akımlarının birbirlerinin üzerine kapandığı diyot tipteki katotlar olarak tanımlamak mümkündür. Elektronların hareket doğrultusu aynı zamanda hem elektrik hem de manyetik alana diktir. Dolayısıyla bu yöntemde, elektronlar doğru akımla çalışan diyot tekniğine göre daha büyük enerji üretmekte ve çok daha fazla yol alabilmektedirler. İyonlaştırıcı çarpışmalar çok daha fazla sayıda olmakta ve bu

nedenle hedef üzerindeki iyonik akım yoğunluğu da çok daha yüksek değerlere çıkmaktadır. Şekil 3.1’de Magnetron katotla sıçratma tekniği prensibi yer almaktadır [8].



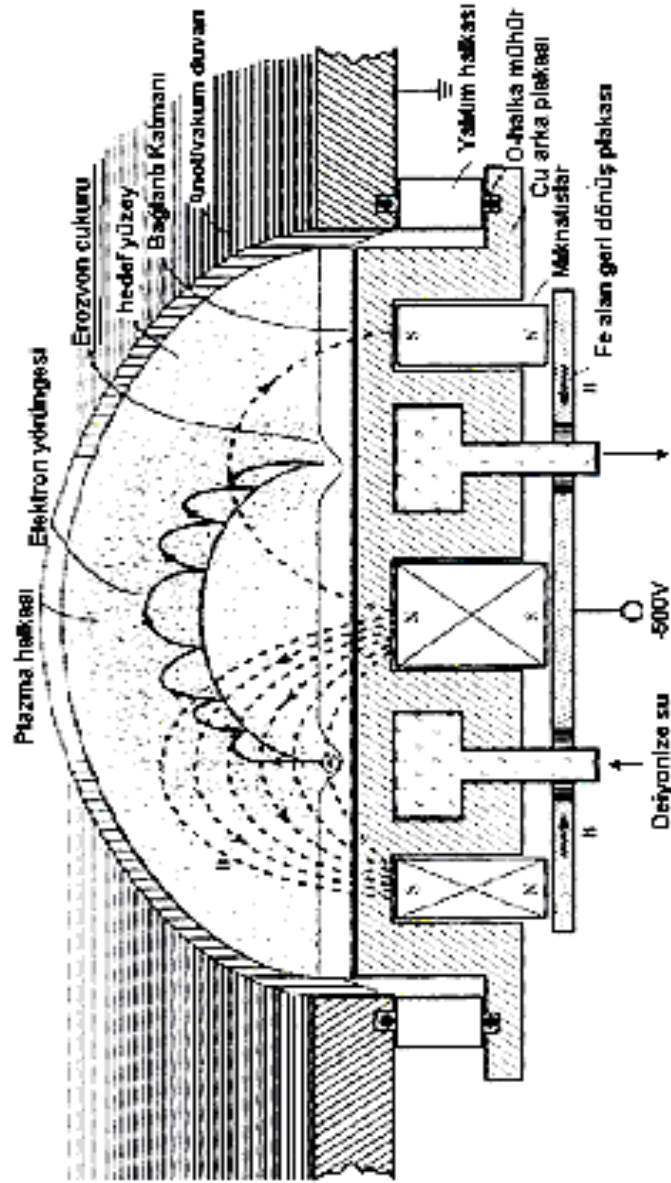
(a)



(b)

Şekil 3.1: Magnetron sıçratma prensibinin 3 boyutlu ve 2 boyutlu gösterimi [8].

Bu şekilde oluşturulan yoğun plazmalar, düşük basınç altında yüksek sıçratma hızlarının elde edilmesini sağlamaktadır. Şekil 3.2’de planar magnetron yapısı ve mekanizması gösterilmektedir. Burada elektron yörünge çapı, kolay anlaşılması için gerçek boyutundan çok daha büyük gösterilmiştir. Magnetron sıçratma kaynakları; magnetron olarak adlandırılan sıçratma kaynakları sınıfındadır ve hedef yüzeye paralel yaklaşık 50-500 Gauss’luk magnetik alana sahiptirler.

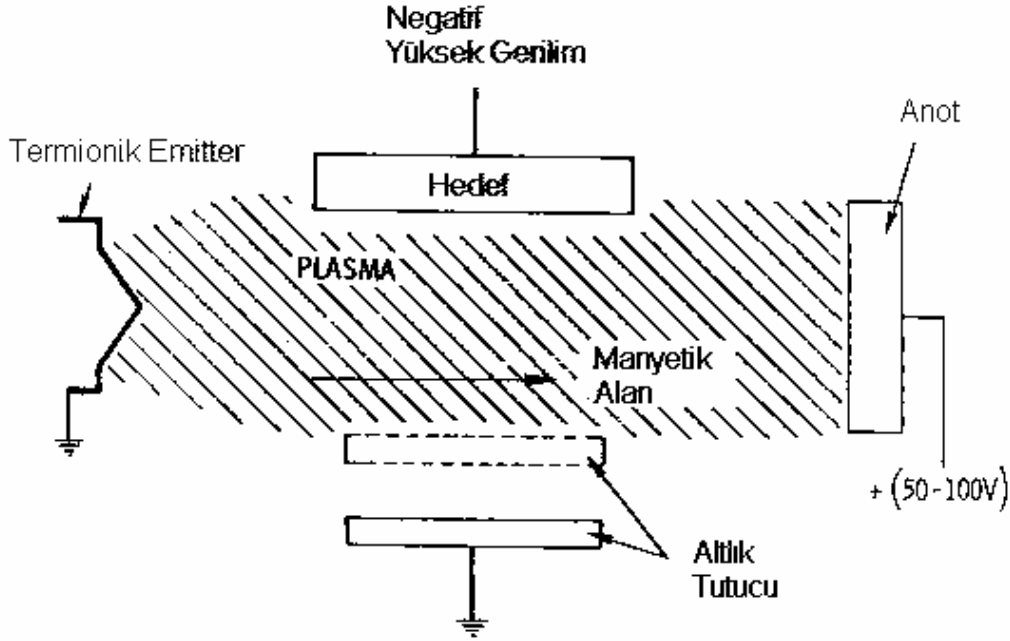


Şekil 3.2: Planar magnetron yapısı ve mekanizması [8].

3.1.2 Radyo frekansıyla (rf) sıçratma

Katodu (hedef malzemeyi) polarize etmek için doğru akımların kullanıldığı yöntemler, sadece iletken malzemeleri biriktirmek amacıyla kullanılabilirler. Çünkü bu teknikte yükler, hedefin üzerine yığılmak suretiyle sıçratma işleminin çok çabuk sona ermesine neden olmaktadır. Bu zorluğu aşabilmek amacıyla radyo frekansı ile sıçratma adı verilen bir teknik kullanılmaktadır. Bu teknik, tek bir cihazla iletken, yarıiletken ve yalıtkan ince tabakaların biriktirilmesine olanak vermektedir. Örneğin bu teknik ile GaAs, GaN, AlN, CdSe, PbTe, SiC, Bi₄Ti₃O₁₂, SiO₂, In₂O₃,

Al_2O_3 , ZnO gibi malzemeler kolaylıkla biriktirilebilmektedir. Birden fazla malzeme biriktirmek de bu yöntemle mümkün olabilmektedir. Şekil 3.3'te radyo frekansı ile sıçratma tekniğinin prensibi görülmektedir. Radyo frekansında gerilim uygulamak suretiyle, iyonlar ile elektronlar arasındaki hareket farklılığı sayesinde yüzeyde negatif bir polarizasyon gerçekleşmektedir [1,6,8].



Şekil 3.3: Radyo frekansı ile sıçratma tekniği [8].

Yalıtkan hedef, iki elektrot arasında bir kondansatör görevi görmektedir. Kullanılan frekansta (genellikle 13,56 MHz) iyonlar, kütleleri nedeniyle radyo frekansının geçici değişimlerini takip edemezken, elektronlar bunu yapabilmektedirler. Dolayısıyla bu durumu, az hareketli bir iyon denizinin ortasında bir elektrottan diğerine hareket eden bir elektron bulutu benzetmesiyle açıklamak mümkündür. Elektron bulutu, bir elektrota yaklaştığında diğer elektrotun etrafını iyon açısından zenginleştirmekte ve pozitif bir kazanım oluşturmaktadır. Doğru akımla çalışan diyoit sıçratma yapan bir cihazın çalışma prensibinde olduğu gibi, burada da bu kazanım uygulanan gerilemenin tamamına yakını absorbe etmektedir.

3.1.3 Reaktif sıçratma

Reaktif sıçratma, film tabakası oluşturması planlanan bileşenlerden en az bir tanesinin biriktirme hücreğine gaz fazında girdiği bir tekniktir. Örneğin oksijen reaktif gaz olarak kullanılarak Al sıçratma ile Al_2O_3 ; Ti sıçratma ile TiO_2 , In

sıçratma ile In_2O_3 elde edilebilmektedir. Bazı durumlarda istenilen kompozisyonda biriktirilecek malzemeyi temin etmek mümkün olmamaktadır, ancak bu yöntem ile metal hedef ile reaktif gazın istenilen oranlarında altlık üzerinde biriktirilmesi mümkün olabilmektedir. Reaktif sıçratmanın temel avantajları şunlardır:

- Metal hedefler kullanılabilir.
- Metal hedefler, yüksek ısı iletkenliğine sahip oldukları için çatlak oluşmaksızın yüksek güç yoğunluklarında (50 W/cm^2) işlem yapmak mümkündür.
- Hazırlanması son derece basit olan metalik hedef malzemelerden film tabakaları halinde çok sayıda kompleks bileşik biriktirmek mümkündür.
- Doğru akımla çalışılarak, yalıtkan filmler biriktirmek mümkün olmaktadır.
- Reaktif gazın oranı değiştirilerek, farklı bileşimlere sahip film tabakaları biriktirmek mümkündür.

Reaktif sıçratma işleminin temel dezavantajı karmaşık bir yöntem olmasıdır. Reaksiyonlar hedef malzemenin yüzeyinde gerçekleşebileceği gibi, gaz fazında fırlatılmış olan atomların altlığa ulaşması esnasında ve altlık üzerinde de gerçekleşebilmektedir [1,6,8].

Reaktif sıçratma ile üretilen en önemli bileşikler aşağıda sıralanmıştır:

- Oksitler (oksijen): Al_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5
- Nitrürler (azot, amonyum): TaN , TiN , AlN , Si_3N_4
- Karbürler (metan, asetilen, propan): TiC , WC , SiC
- Sülfürler: CdS , CuS , ZnS
- Ti , Ta , Al ve Si ' nin oksikarbür ve oksinitrürleri.

4. ITO FİLM ÖZELLİKLERİNE BİRİKTİRME PARAMETRELERİNİN ETKİLERİ

Sıçratma yöntemi ile hazırlanan ITO filmler, oksijen kısmi basıncı, altlık sıcaklığı, sıçratma gazları, basınç ve altlık-hedef arası mesafe gibi çeşitli biriktirme parameterlerinden hassas olarak etkilenmektedir.

4.1 Altlık Sıcaklığı

Elektron tabancası buharlaştırma yöntemi ile yapılan bir çalışmada, çok kristalli yapıda ITO film üretiminin ancak kristallenme sıcaklığının 150-160 °C üstünde altlık sıcaklıkları (T_s) ile çalışıldığında mümkün olduğu bildirilmiştir. Oysa sıçratma yöntemi ile düşük toplam gaz basıncında çalışıldığında, yaklaşık oda sıcaklığında çok kristalli ITO film elde etmenin mümkün olduğu bilinmektedir [3,9]. Oda sıcaklığındaki altlık sıcaklıklarında biriktirilen ITO filmlerin, amorf alt tabaka ve çok kristalli üst tabaka olarak iki tabakalı yapıya sahip olduğu gözlenmiştir [3].

Altlık üzerindeki adatom kümelerinin hareketliliği, enerjileri ile uyumlu olarak altlık sıcaklığının yükselmesiyle artmaktadır. Bu nedenle, altlık sıcaklığı ITO filmin yönlenmesini ve mikroyapısını etkilemektedir. Yapılan çalışmalarda, altlık sıcaklığının artışı ile baskın yönlenim (222)'den (400)'e dönüştüğü raporlanmıştır. Altlık yüzeyindeki adatomların hareketliliğinin artışı, film büyümesinin $\langle 100 \rangle$ ve $\langle 001 \rangle$ tercihli yönlenmelere sahip olmasına yol açmaktadır [3,7].

Latis distorsiyonunun altlık sıcaklığının artışı ile azaldığı; altlık sıcaklığının artışı ile film yoğunluğunun arttığı ve tane büyümelerinin etkinlik kazandığı gözlemlenmiştir [9]. Yüksek altlık sıcaklığının, tane sınırlarından ve arayer latis konumlarından, In_2O_3 latis konumuna yayılan kalay atomu sayısında artışına neden olduğu ve bunun da daha yüksek elektron yoğunluğuna yol açtığı raporlanmıştır [3]. Tane boyutu ve taşıyıcı yoğunluğunun altlık sıcaklığının (T_s) artışı ile birlikte arttığı gözlemlenmiştir.

Altlık sıcaklığı, alaşım hedef kullanılması durumunda biriktirme hızını etkileyecektir. Altlık sıcaklığı (T_s) 200 °C'den daha yüksek olduğunda biriktirme

hızının artmaya başladığı raporlanmıştır [9]. Altlığın ısıtılması hedef malzemenin ısıtılmasına ve gaz deşarjına neden olmaktadır. İndiyum metali 157 °C gibi çok düşük ergime noktasına sahip olduğu için, hedef malzeme yüzeyindeki küçük bir sıcaklık artışı, indiyum atomlarının enerjisini ciddi biçimde attıracak, böylece sıçratma verimi de artacaktır. Bu durum yalnız alaşım hedef malzemeler için geçerlidir.

4.2 Oksijen Kısmi Basıncı

Oksijen kısmi basıncı (p_{O_2}), oksijen akışının inert gaz akışına oranı olarak tanımlanır. Metalik hedef malzeme kullanılarak film biriktirme işleminin yapıldığı uygulamalarda oksijen kullanımı gerekli ve önemlidir [3]. Yüksek oksijen yoğunluğu filmin saydam olmasını sağlayabilir ancak yüzey direncini yükseltir. Düşük oksijen yoğunluğu ise düşük yüzey direnci ve bir miktar metalik görünüme neden olur. Bu durumda film yetersiz oksijenli veya metalik farz edilir [10].

Oksijen kısmi basıncı, ITO filmlerin oksit hedef malzeme kullanılarak üretiminde, filmin optik ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde oldukça önemlidir. Oksijen kısmi basıncı (p_{O_2}) arttığında ulaşılan bir minimum elektriksel direncin varlığı pek çok araştırmacı tarafından gözlenmiştir [11-12]. Bu durum, oksijen kısmi basıncının elektriksel dirence etkisinden kaynaklanmaktadır. Bu bulgu, birbiriyle zıt etkiye neden olan iki etken ile açıklanabilir: Oksijen kısmi basıncının artışı, ITO filmin yüksek taşıyıcı hareketliliğine sahip olmasına öncülük eden kristal yapı oluşumunu artırır; öte yandan oksijen kısmi basıncının artışı taşıyıcı yoğunluğunu azaltmaktadır [3,12]. Taşıyıcı yoğunluğu oksijen kısmi basıncı arttıkça azalmaktadır; çünkü oksijen kısmi basıncı arttıkça oksijen boşluklarının sayısı azalmaktadır. Bir oksijen boşluğu iletkenlik için iki elektron katkı sağlamaktadır, ancak yüksek oksijen yetersizliğine sahip bir film, daha fazla empürite saçılması olacağından dolayı düşük optik geçirgenlik gösterecek, bant aralığı düşük olacak, zayıf kalay katkılama etkisine ve daha düşük taşıyıcı hareketliliğine sahip olacaktır [13-14]. Bu nedenle, filmlerin geçirgenliği oksijen kısmi basıncının artışı ile gelişmektedir [12,14].

ITO filmlerin oksijen içeriği incelendiğinde, filmlerin oksijen içeriğinin oksijen kısmi basıncının artışı ile arttığı gözlenmiştir [15]. Oksijen içeriğinin artışı sonucu, In_2O_3 bikspayt yapısını gösteren (222) pikinin şiddetinin artışı nedeniyle, ITO filmin kristallenmesi de artmaktadır. Ancak aşırı oksijen basıncında biriktirilen ITO filmin

kristallenmesinin azaldığı raporlanmıştır [3,7]. Ayrıca filmin aşırı oksitlenmesi durumunda tane sınırlarında ve yapıdaki mikroçatlaklarda kalıntı oksijen birikmekte ve bu kalıntı oksijen filmin geçirgenliğini azaltmaktadır. Bu nedenle oksijence çok zengin filmlerin elektrik iletkenliğinin yanı sıra geçirgenliği de azalma eğilimine girmektedir [16].

Genel olarak, ITO filmlerin kristal büyümesi oksijen konsantrasyonuna bağlıdır. Eğer film In_2O_3 'in stokiometrik oranını destekleyecek düzeyde yeterli oksijen içermekte ise (222) düzleminde tercihli kristal büyümesi gerçekleşecektir. Aksi durumda, stokiometrik bileşimden uzak, kristal büyümesi daha hızlı ve $\langle 100 \rangle$ tercihli yönelmesine sahip filmler elde edilmektedir [13]. Biriktirilmiş ITO filmlerin latis sabiti, uygulanan oksijen basıncının artışı ile artmaktadır [3,7].

4.3 Hedef-Altık Uzaklığı

Sıçratma tekniklerinde, sıçratılan hedef malzeme atomu veya molekülü, altlık malzeme üzerine taşınımı sırasında ortamdaki gaz atomları ile çarpışmalara maruz kalır ve enerjisinin bir bölümünü kaybeder [3]. Sıçratılan atom veya moleküllerin enerjisi, sonlu sayıda çarpışma sonunda hedef malzemeden h mesafe uzaklıkta kT ısı enerjisine dönüşür [17]. Isı enerjisine dönüşüm mesafesi, sıçratma gücüne ve sıçratma basıncına bağlıdır.

Çok küçük altlık-hedef mesafesi için filmin rasgele yönelme ve çok zayıf pik şiddeti gösterdiği bildirilmiştir [3]. Bu durum hedef-altlık mesafesi azaldığında filmin kristallenme düzeyinin düştüğünü göstermektedir. Diğer yandan altlık-hedef mesafesi çok arttığında, $I_{(222)}/I_{(440)}$ piklerinin şiddetleri oranı ve serbest taşıyıcı hareketliliği azalmakta ve bunun sonucu elektrik direnci artmaktadır.

4.4 Toplam Basıncı

Dc sıçratmada genel olarak ortam basıncı limitleri, hem ışıltılı deşarjın (glow discharge) hem de film biriktirmenin gereksinimleri tarafından belirlenir. Işıltılı deşarj, plazma deşarjını desteklemek için daha düşük basınç limitine ayarlanır. DC deşarjda 30 mTorr' un altında akım düzeylerinde hedefe iyon akışı ve sıçratma oranı giderek azalır. Diğer yandan sıçratılan partiküllerin altlığa ulaşırken gaz atomları ile çarpışmaları ve enerji kaybetmeleri basıncın artışı ile artacağından, ortam basıncı için

belli bir aralığa gereksinim duyulmaktadır. Çarpışmalar sonucu biriktirme hızı azalmaktadır. Yaklaşık 100 mtorr'un üzerindeki ortam basınçlarında, saçılma prosesi ciddi şekilde rol almaya başlar. Bu nedenle her iki limit dikkate alınmalıdır. Sonuçta, yaklaşık 30-120 mtorr arası ortam toplam basıncı, dc sıçratma prosesi için uygun çalışma aralığı olarak kabul edilmektedir [3,7].

Genellikle sıçratılan partiküller buharlaştırılan partiküllerden daha yüksek kinetik enerjiye sahiptirler (yaklaşık 1-3 eV). Bu kinetik enerji, altlık yüzeyine ulaşan sıçratılmış atomların yüzey hareketliliğini arttıracak ve filmin kristalizasyonu bu durumdan dikkate değer biçimde etkilenecektir. Böylece, oda sıcaklığında bile çok kristalli yapıya ulaşmış ITO filmler elde edilebilmektedir. Diğer yandan, toplam basınç arttıkça, sıçratılan atomların kinetik enerjileri çarpışma saçılmasından dolayı azalır. Sıçratılan partiküller, yüzey göçünü arttıracak kadar yüksek enerjili değilse, amorf yapılı ITO film biriktirilmiş olur [3].

Bombardımanda kullanılan Ar^+ ve O^- iyonları da ITO filmin büyümesini etkileyecektir. Bu partiküller genellikle yüksek enerjili partiküller olarak kabul edilirler. Bombardımanda 40 eV civarında enerjiye sahip Ar iyonları kullanıldığında ITO filmin kristallenmesinin arttığının raporlanmasına [3,18] karşın, kullanılan enerji 50 eV' dan daha büyük olduğunda filme zarar vermektedir. Çok düşük toplam basınç, filmin kristal yapısında yüksek enerjili partiküllerin bombardımanından kaynaklanan hasara neden olmaktadır.

Rf magnetron sıçratma yöntemi kullanılarak biriktirilen ITO filmlerde toplam basıncın etkisi üzerine de çalışmalar yapılmıştır [3]. Toplam basınç 8×10^{-4} ile $7,6 \times 10^{-3}$ mbar düzeyinde tutulmuştur. Araştırmalarda, sıçratma basıncı arttıkça filmin kristal yönelmesinin (222)'den (440)'a dönüştüğü ve basınç azaldıkça filmin daha yoğun bir yapıda olduğu belirlenmiştir. Yüksek basınçta biriktirilen filmlerin elektron saçılımı düşük basınçta biriktirilenlerden daha fazladır [3,7].

4.5 Sıçratma Gücü

Sıçratma gücü, sıçratılan atomların kinetik enerjilerindeki artışı ve yüksek enerjili iyon bombardımanının meydana gelmesini etkilemektedir. Sıçratma gücünün artması ile filmin kristallenmesi kolaylaşmaktadır. Ayrıca ITO filmlerdeki taşıyıcı yoğunluğu, sıçratma gücüyle doğru orantılı olarak artmaktadır [13]. Bu duruma,

sıçratma gücünün artışıyla daha fazla oksijen boşluğu oluşumuna neden olan plazma yoğunluğu neden olmaktadır.

4.6 Kaplama Sonrası Tavlama İşlemi

Son tavlama ısıl işleminin üç olası etkisi vardır: (1) kristallenmeyi geliştirmek, (2) oksijen boşluğu oluşturmak ve (3) aşırı oksijeni film yapısından uzaklaştırmak [3]. Ancak son ısıl işlemin etkinliği, biriktirilmiş ITO filmin özelliklerine bağlıdır [10]. ITO filmin hava atmosferinde, biriktirilme sıcaklığının daha üstündeki sıcaklıklarda tavlama; eğer filmde oksijen yetersizliği varsa ITO'ya oksijen sağlamak, eğer aşırı oksijen varsa da azaltmaktadır. Böylece, eğer film optimum koşullarda biriktirilmiş ise ısıl işlem film özelliklerini optimize edebilir. Tavlama aynı zamanda tane boyutunu arttırmakta ve yapısal hataları gidererek yapıyı düzenlemektedir. Tane boyutunun artması yük taşıyıcıların hareketliliğini arttırarak, hem direnci hem de saçılma sonucu meydana gelen optik özellik kayıplarını azaltmaktadır [10]. ITO filme 473 °K'de uyguladıkları bir son ısıl işlemle, taşıyıcı yoğunluğunun ve taşıyıcı hareketliliğinin arttığı belirlenmiştir [3]. Bu bulgu, indiyum ve kalay iyonlarına zayıf bağlarla bağlı ve yüksüz empürite kusuru ($\text{Sn}_{\text{In}}''\text{O}''$) gibi davranan oksijenin tümüyle serbest kaldığını göstermektedir. Ayrıca ikincil ısıl işlem sonrası latis sabiti önemli oranda değişmediği için, bu aşırı oksijenin temelde tane sınırlarında yer aldığı tahmin edilmektedir. Buna ek olarak, ITO filmlerin geçirgenliği tavlama sıcaklığının artışı ile artmaktadır [12].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, float cam altlık üzerine oda sıcaklığında ve oksijensiz ortamda biriktirilen ITO filmlerin elektriksel ve optik özelliklerine, kaplama işlemi sonrasında yapılan son tavlama işleminin etkileri incelenmiştir.

Bu amaçla öncelikle farklı sıçratma güçlerinde ve farklı kalınlıklarda filmler üretilmiş, bu filmlerin yüzey dirençleri ölçülerek, en düşük yüzey direncine sahip filmin elde edildiği sıçratma gücü ve film kalınlığı tespit edilmiştir. Çalışmanın sonraki aşamasında, belirlenen sıçratma gücü ve film kalınlığı parametreleri sabit tutularak üretilen ITO filmlere farklı sıcaklık ve sürelerde atmosferik basınçta tavlama işlemleri yapılmış, sonrasında yüzey direnci ve optik geçirgenlik değerleri ölçülmüştür. Bunun sonucunda en düşük yüzey direncine (diğer bir deyişle en yüksek yüzey iletkenliğine) ve en yüksek ışık geçirgenliğine sahip film elde etmek için uygulanması gereken tavlama sıcaklık ve süreleri tespit edilmiştir.

5.1 Numune Hazırlama

5x5 cm boyutlarında 2,2mm kalınlıklı düz camlar Finn-Sonic W V-120/90 yıkama kabiniinde bazik, asidik ve ultrasonik olarak yıkanıp saf su ile durulanmış ve kurutulmuştur.

Cam altlık yıkama ünitesi 6 tanktan oluşmaktadır. Kaplanacak numuneler metal sepetlere yerleştirildikten sonra ilk olarak 60 °C sıcaklığa sahip konsantrasyonu %10 olan NaOH içeren bazik çözeltisinin bulunduğu 1 numaralı bazik temizleme tankında 9 dakika süreyle ultrasonik olarak temizlik işlemine tabi tutulmuş ve 2 numaralı saf su tankına daldırılarak durulanmıştır. Buradan tekrar 60 °C sıcaklığa sahip konsantrasyonu %2-4 olan H₃PO₄ içeren asidik çözeltisinin bulunduğu 3 numaralı tankta ultrasonik olarak 9 dakika süreyle temizlenmiştir. İşlem sonucunda tanktan alınan sepet önce 2 numaralı saf su tankına ve sonrasında 4 numaralı deiyonize su tanklarına daldırılarak durulanmıştır. Yıkama işleminin bitmesi ile numune sepeti 5 ve 6 numaralı tanklardan oluşan kurutma ünitesine alınmıştır. Bu ünite

numunelere, 110 °C sıcaklıkta 30 dakika süre ile kurutma işlemi uygulanarak kaplama öncesi numune hazırlama işlemi tamamlanmıştır.

5.2 ITO Filmlerin Biriktirilmesi

Yıkama ünitesinde ön işleme tabi tutulduktan sonra numuneler, DC-reaktif magnetron sıçratma tekniği ile Balzers Process Systems Z600 marka cihazda kaplanmıştır. Şekil 5.1’de kaplama cihazının fotoğrafı yer almaktadır.



Şekil 5.1: DC-reaktif magnetron sıçratma cihazının fotoğrafı.

Deneyel çalışmanın ilk aşamasında, farklı sıçratma güçlerinde ve farklı kalınlıklarda ITO filmler üretilmiştir. Oluşturulan deney setinde kullanılan çeşitli sıçratma güçleri ve kaplama kalınlıkları için, film örneklerinin yüzey dirençleri ve optik geçirgenlik değerleri Çizelge 5.1’de gösterilmiştir.

Yapılan ölçümlerde, sıçratma gücünün filmin elektriksel ve optik özelliklerini belirgin biçimde etkilemediği belirlenmiş ve en iyi film özelliklerine 150 nm film kalınlığında ulaşıldığı anlaşılmıştır. Bu nedenle, ikinci etap deney çalışmalarında sıçratma gücü 0,6 kW ve film kalınlığı 150 nm olarak sabit tutulmuştur.

Çizelge 5.1: Başlangıç deneylerinde kullanılan değişken parametreler.

Sıçratma Gücü (kW)	Film Kalınlığı (nm)	Yüzey Direnci (Ohm/Kare)	Görünür Bölge Geçirgenliği (%)
0.4	50	380	67.20
0.4	76	330	64.78
0.4	100	295	68.14
0.4	125	240	68.00
0.4	150	196	61.67
0.4	175	166	54.44
0.4	200	143	51.72
0.6	46	370	67.20
0.6	72	345	63.73
0.6	100	290	67.67
0.6	126	226	67.69
0.6	154	187	61.86
0.6	178	158	53.70
0.6	200	137	51.16
0.8	26	393	77.78
0.8	50	380	66.15
0.8	76	326	64.36
0.8	100	287	67.40
0.8	125	227	68.31
0.8	150	198	62.89
0.8	174	155	54.96
0.8	200	130	51.63

Bundan sonraki aşamada, hazırlanan ikinci deney setinde, 0,6 kW sıçratma gücünde 150 nm kalınlıkta üretilmiş ITO filmlerde, çeşitli süre ve sıcaklıklarda yapılan son tavlama işleminin filmin elektriksel ve optik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu deneylerde kullanılan değişken parametreler Çizelge 5.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.2: İkinci aşama deneylerde kullanılan değişken parametreler.

Sıçratma Gücü (kW)	Film Kalınlığı (nm)	Tavlama Süresi (saat)	Tavlama Sıcaklığı (°C)
0,6	150	5	200
0,6	150	10	200
0,6	150	15	200
0,6	150	20	200
0,6	150	25	200
0,6	150	30	200
0,6	150	40	200
0,6	150	45	200
0,6	150	50	200
0,6	150	60	200
0,6	150	0,5	300
0,6	150	1	300
0,6	150	1,5	300
0,6	150	2	300
0,6	150	2,5	300
0,6	150	0,08	350
0,6	150	0,33	350
0,6	150	0,08	400
0,6	150	0,50	400

Deneyler sonucunda elde edilen tüm kaplama numunelerinin yüzey dirençleri ve optik geçirgenlikleri ölçülmüştür. Yapılan ölçümlerde, 200 °C tavlama işleminde filmin optik ve elektriksel özelliklerinin gelişmesi için yapılması gereken tavlama süresinin çok uzun olduğu (>20 saat) ve en iyi sonuçların (yüksek ışık geçirgenliği ve düşük yüzey direnci) 300 °C’de yapılan tavlama işlemiyle elde edildiği belirlenmiştir. Bu nedenle, hem çok uzun tavlama sürelerinden kaçınmak, hem de 300 °C tavlama sıcaklığının yakın aralığını incelemek amacıyla, üçüncü aşama deneyleri planlanmıştır. Bu deney setinde 300 °C ve 350 °C tavlama sıcaklıkları için daha geniş bir süre aralığında deneyler tekrarlanmış ve bu aşama deney programına 250 °C tavlama sıcaklığı da dahil edilmiştir. Deneylerde sadece numunenin seçilen sıcaklıkta durma süresi göz önüne alınmıştır; oysa ki fırının ısınma ve soğuması aşamalarında da numuneler bir ısı enerjisi almaktadırlar ve bu durum deney standardını bozmaktadır. Bu sorunun üstesinden gelmek için, bu deneylerde ısı işlem fırınının ısınma ve soğuma rejimleri de modellenerek, her film numunesinin tavlama işlemi sırasında aldığı eşdeğer ısılar hesaplanmış ve ölçümlerde hesaplanan eşdeğer ısılar dikkate alınarak fırın rejimi optimize edilmiştir. Bu deneylerde kullanılan değişken parametreler Çizelge 5.3’te gösterilmiştir.

Çizelge 5.3: Üçüncü aşama deneylerde kullanılan değişken parametreler.

Numune No.	Tavlama Sıcaklığı (°C)	Tavlama Süresi (dak.)	Eşdeğer Süre (t _e) (dak.)
N-1	Isıl işlem görmemiş örnek		
N-2	250	0	33
N-3	250	17	50
N-4	250	38	71
N-5	250	60	93
N-6	250	140	191
N-7	300	0	40
N-8	300	21	61
N-9	300	43	83
N-10	300	90	130
N-11	300	140	180
N-12	300	200	240
N-13	300	257	297
N-14	350	0	46
N-15	350	22	68
N-16	350	70	116
N-17	300 (argon atmosferi)	140	180
N-18	300 (oksijence zengin atmosfer)	140	180

Bundan sonraki aşamada, filmlerin tavlama sırasında oksitleyici ve indirgeyici atmosferlerin film özelliklerine etkilerinin saptanması amacıyla, 300 °C sıcaklıkta 140 dakika tavlama işlemi oksijence zengin atmosferde ve oksijen içermeyen argon atmosferinde tekrarlanmıştır. Yapılan tavlama işlemlerinin yol açtığı yapısal farklılıkların belirlenmesi için, son aşamada kaplanan numunelerin bir kısmı ileri karakterizasyon için ayrılmıştır. Yapısal karakterizasyon için ayrılan numuneler ve tavlama koşulları Çizelge 5.4’te gösterilmiştir.

Çizelge 5.4: Karakterizasyon için ayrılan kaplama numuneleri.

Numune No.	Fırın koşulları ve ısıtma işlem süreleri
N-1	Isıtma işlem görmemiş örnek
N-6	250 °C, 140 dakika hava atmosferli fırın
N-8	300 °C, 21 dakika hava atmosferli fırın
N-11	300 °C, 140 dakika hava atmosferli fırın
N-13	300 °C, 257 dakika hava atmosferli fırın
N-15	350 °C, 22 dakika hava atmosferli fırın
N-17	300 °C, 140 dakika argon atmosferli vakum fırını
N-18	300 °C, 140 dakika oksijence zengin tüp fırın

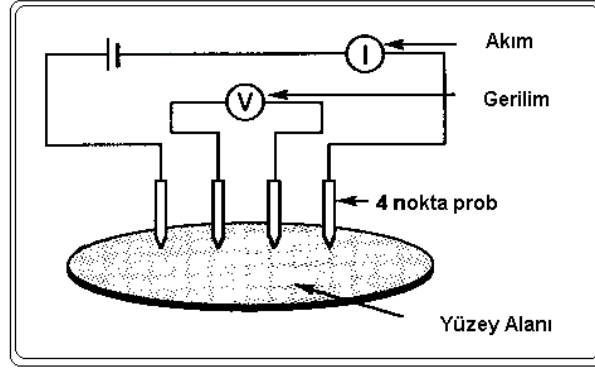
5.3 Filmlerin Karakterizasyonu

ITO film numunelerinin elektriksel, optik özelliklerinin, fazların ve kristal yapı oluşumunun belirlenmesinde aşağıdaki karakterizasyon yöntemleri izlenmiştir.

5.3.1 Yüzey direncinin ölçülmesi

Ölçüm sistemi Keithley Model 224 akım kaynağı, Keithley Model 2000 Multimetre ve Signatone Resistivity Probing System marka 4 Nokta Prob Direnç Ölçer cihazlarının birleşiminden oluşmaktadır. Şekil 5.2’de dört nokta prob yönteminin şematik görünüşü yer almaktadır.

Direnç ölçer belli bir basınçla, çok keskin ve ince uçlu olan nokta teması ile kontak kuran 4 noktadan yüzeye temas eder. İki dış nokta Keithley Model sabit akım kaynağına, iki iç nokta potansiyel farkı ölçmek üzere multimetreye bağlıdır. Akım kaynağı istenilen akım çıkışına programlanır ve sonlu bir plakada, logaritmik artan bir potansiyel gösterir. Böylece ölçülen numunenin direnci $P_s=4.5324 \cdot V/I$ olarak hesaplanır [19].



Şekil 5.2: Dört nokta prob yöntemi.

5.3.2 Kaplama kalınlığının ölçümü

Kaplama kalınlığı ölçümünde Tencor Alpha Step 500 marka, bilgisayar kontrollü, yüksek hassaslıkta çalışan yüzey profil cihazı kullanılmaktadır.

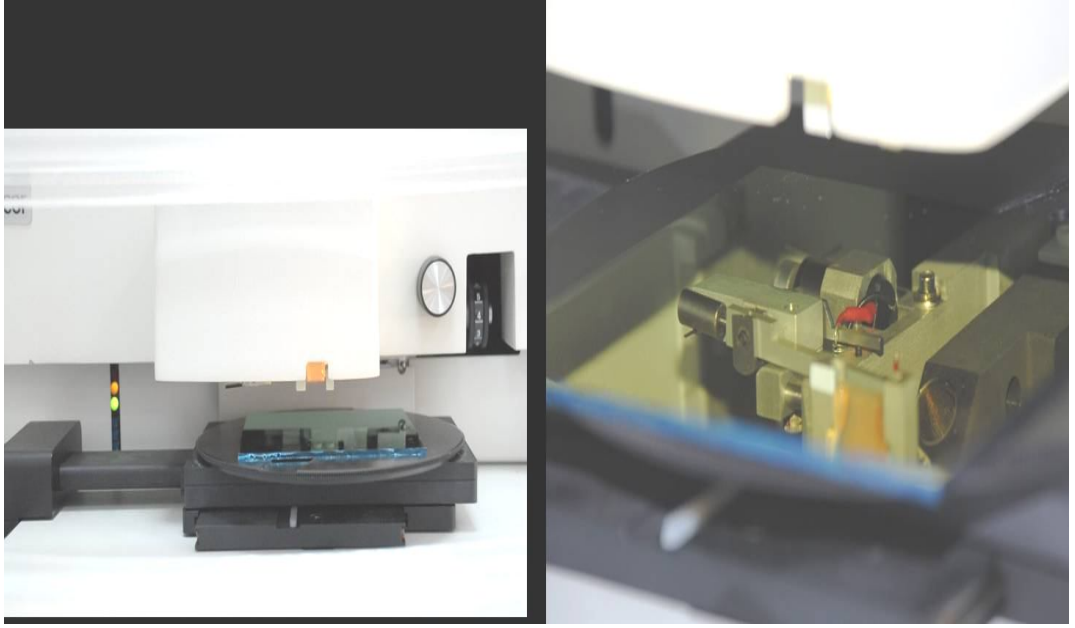
Değişik uygulamalara yönelik olarak, yüzey pürüzlülüğünü, yüzeydeki dalgalanmaları ve kaplamalı ile kaplamasız yüzeyler arasındaki adım yüksekliğinin belirlenmesinde kullanılabilir. Ana cihaz; monitör, klavye ve bilgisayar olmak üzere 4 ana birimden oluşmaktadır.

Sistemi yöneten bilgisayar ölçüm kontrolü ve data saklama ve analiz işlevlerini görür. Bu cihaz ile manyetik disklerin, yarıiletken waferların, hassas işlenmiş ve parlatılmış yüzeylerin, mikro-elektronik uygulamalarda kullanılan seramiklerin, düz gösterge panellerinde kullanılan camların ve optik yüzeylerin yüzey profilleri elde edilebilmektedir.

Sistemin çalışma prensibi bir iğne şeklindeki probun yüzey üzerinde yatay hareket ederek yüzeyin mekanik olarak izlemesi prensibine dayanmaktadır. Probun yatay ve aşağı yukarı hareketleri optik olarak izlenerek bilgisayarda değerlendirilmekte, gerek grafik gerekse de nümerik sonuçlar elde edilebilmektedir.

Numuneler kaplanmadan önce üzerlerine alkol ile silinebilir kalem ile 3 tane çizgi çizilip ve kaplama yapıldıktan sonra alkol ile bu çizgiler silinerek kaplanmamış yüzey elde edilmiştir. Numune cihaza yerleştirilmiş ve konik uç numuneye temas ettirilmiştir. Cihazın bu teması ile bir yüzey profili elde edilmiş ve bu profil yardımıyla kaplamanın kalınlığı tespit edilmiştir.

Şekil 5.3'te kaplama cihazının fotoğrafı yer almaktadır.



Şekil 5.3: Kalınlık ölçme cihazının fotoğrafı.

5.3.3 Spektrofotometrik ölçümler

Kaplamalı ve kaplamasız çeşitli cam türleri için spektrofotometrik ölçümler, PE Lambda 900 marka spektrofotometre cihazı ile yapılmaktadır. Spektrumun mor ötesi (UV), görünür bölge, yakın IR bölgelerde 185-3200 nm dalga boyu aralığında % ışık geçirgenliği, % film tarafı (r) ve % cam tarafı yansımaları (rr) ve % absorpsiyon ölçüm değerlerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bilgisayar kontrollü çift ışın, çift monokromatör bir spektrofotometredir.

Şekil 5.4'te spektrofotometrik ölçümlerin gerçekleştirildiği cihazın fotoğrafı yer almaktadır.



Şekil 5.4: Spektrofotometre cihazının fotoğrafı.

5.3.4 X-ışını difraksiyon (XRD) tekniği

Üretilen ITO filmlerdeki fazların, kristal yapılarının ve büyüme düzlemlerinin belirlenmesi için Rigaku Rint 2200 marka düşük açılı x-ışını difraksiyon (XRD) cihazı kullanılmıştır. Çalışma sonunda elde edilen x-ışını difraksiyon paternleri, standart JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) paternleriyle (JCPDS No: 06-0416 ve 44-1087) karşılaştırılarak, kaplama içersindeki fazlar, kristal yapıları ve büyüme düzlemleri tayin edilmiştir.

5.3.5 Tane boyutu ölçümleri

Filmlerin tane boyutları, XRD ile elde edilen piklerin 2θ açıları ve bu açılara karşılık gelen piklerin FWHM değerleri belirlenerek hesaplanmıştır. Hesaplama kullanılan formül aşağıda verilmiştir.

$$\text{TaneBoyutu (nm)} = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\frac{\text{FWHM}}{2} \cdot \cos \theta} \cdot \frac{1}{10} \quad (5.1)$$

Burada λ x-ışını dalga boyu (1,54 Å), θ her bir pike ait difraksiyon açısı, FWHM (Full Width Half Maximum) piklerin yüksekliğinin orta noktasındaki genişliğidir.

5.3.6 Latis deformasyonu ve iç gerilme

Latis sabiti (a) aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmaktadır [20,21]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (5.2)$$

Burada d XRD pikinden elde edilen düzlemler arası mesafe, a ise latis sabitidir.

Kristalin latis deformasyon oranı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanabilir [20,22]:

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0} \quad (5.3)$$

Burada ε latis deformasyon oranı, d XRD pikinden elde edilen düzlemler arası mesafe, d_0 ise hiç deformasyona uğramamış ideal latis sabiti kullanılarak hesaplanan düzlemler arası mesafedir.

Filmin iç gerilmesi aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanır [22]:

$$\sigma_{\phi} = \frac{\varepsilon.E}{(1-\nu).\sin \psi} \quad (5.4)$$

Burada σ_{ϕ} yüzeye paralel düzlemdeki iç gerilme, ε latis deformasyonu, E elastisite modülü, ν poisson oranı, ψ ise ölçülen düzlem ile film yüzeyi arasındaki açıdır.

5.3.7 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri

Filmlerin tane yapılarının ve büyüme morfolojilerinin belirlenmesi için Quanta 400F marka alan saçılmalı (Field Emission) taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Bu amaçla, ITO kaplı camlar kırılarak, kırık yüzeylerin kesiti SEM ile incelenmiştir.

5.3.8 Serbest taşıyıcı yoğunluğu ve taşıyıcı hareketliliği ölçümleri

Film yapısındaki serbest taşıyıcı yoğunlukları ve taşıyıcı hareketlilikleri filmin elektriksel ve optik özelliklerini önemli oranda etkilemektedir. Bu amaçla Hall ölçüm düzeneği kullanılmıştır.

5.3.9 X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) ölçümleri

Film yapısında mevcut indiyum, kalay ve oksijene ait bağların bağ enerjilerinin ölçümü XPS analiz tekniği ile yapılmıştır. XPS çalışmaları ODTÜ Merkezi Laboratuvarı'nda Specs marka cihazla yapılmış, Peakfit programı ile fit edilmiştir. Önce üst yüzey katmanı sıçratma ile giderilmiş, sonra film tabakası analiz edilmiştir.

5.3.10 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizleri

Filmlerin yüzey topoğrafyasını incelemek amacıyla Schimadzu marka AFM mikroskobu kullanılmıştır.

6. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

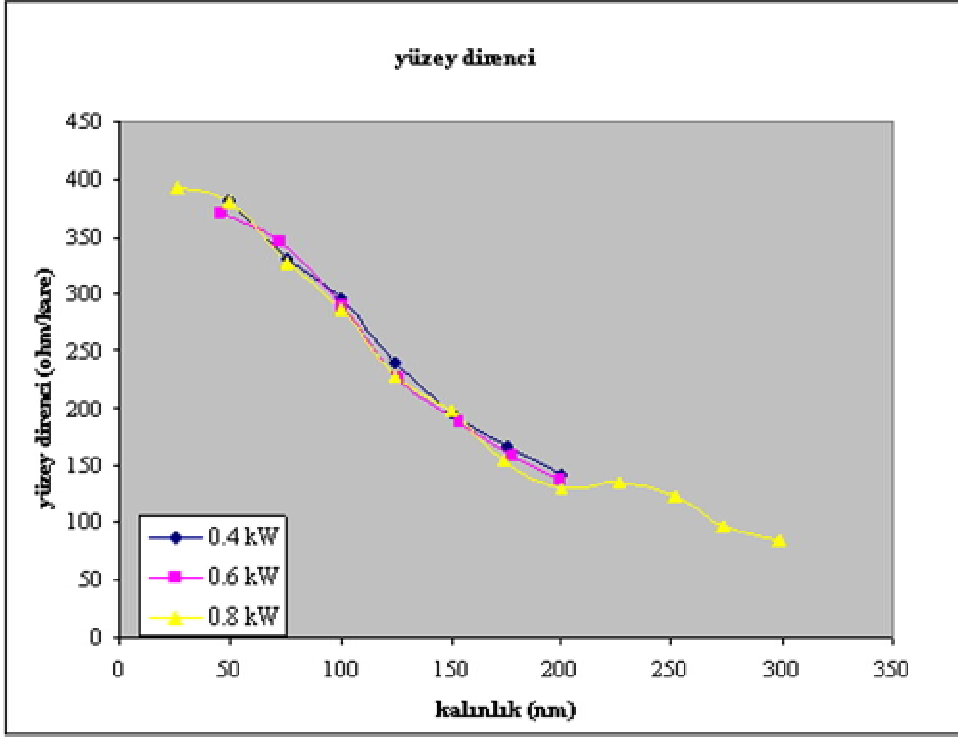
6.1 Deney Yöntemi

5x5 cm boyutlarında 2,2 mm kalınlıklı düz camlar Finn-Sonic yıkama kabinde bazik, asidik ve ultrasonik olarak yıkanıp saf su ile durulanmış ve kurutulmuştur. Örnekler 0,4; 0,6 ve 0,8 kW güçler kullanılarak 25 nm'lik artışlar ile 50-200 nm kalınlık aralığında kaplanmıştır. Ayrıca 0,8 kW güç kullanılarak 25-300 nm kalınlık aralığında örnekler kaplanmıştır. Farklı güçlerde üretilen kaplamaların yüzey dirençleri Çizelge 6.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.1: Üç farklı güç değeri için belirli kalınlıkta kaplanmış filmlerin yüzey dirençleri.

Kalınlık (nm)			Yüzey direnci (Ohm/kare)		
0,4 kW	0,6 kW	0,8 kW	0,4 kW	0,6 kW	0,8 kW
		26			393
50	46	50	380	370	380
76	72	76	330	345	326
100	100	100	295	290	287
125	126	125	240	226	227
150	154	150	196	187	198
175	178	174	166	158	155
200	200	200	143	137	130
		226			135
		251			124
		273			97
		298			85

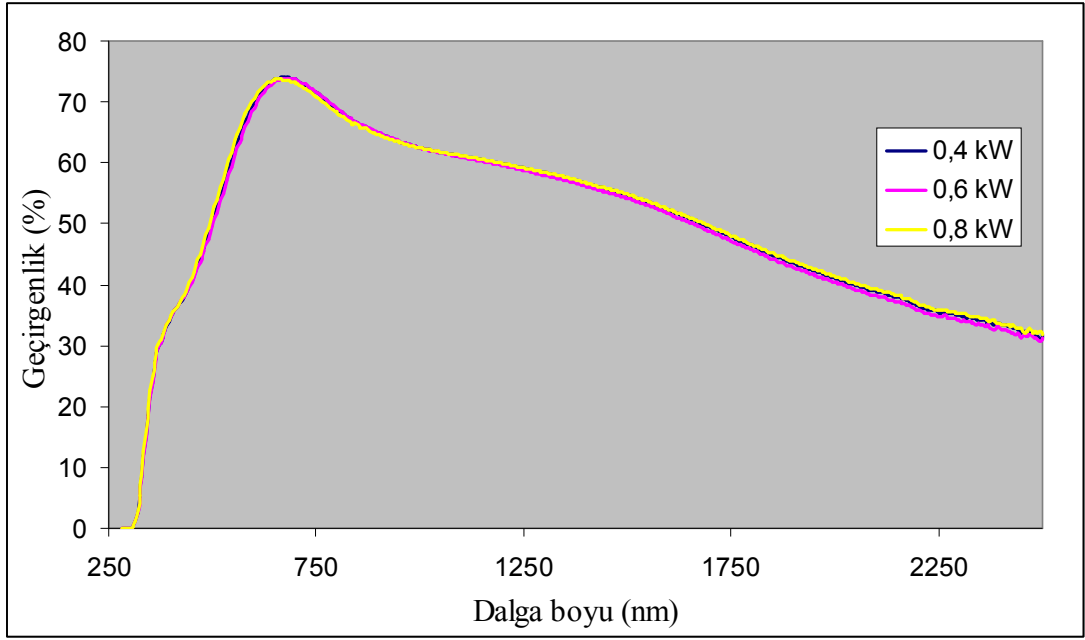
Çizelgeden görüldüğü gibi farklı güçlerde üretilen aynı kalınlıktaki kaplamalar için yüzey dirençleri yaklaşık aynı seviyededir. Çalışılan güç aralığında, gücün yüzey direncine etkisi gözlenmemiştir. Farklı güç değerlerinde kaplama kalınlığına bağlı yüzey direnci değişimleri Şekil 6.1'de gösterilmiştir.



Şekil 6.1: Farklı güç değerlerinde kaplama kalınlığına bağlı yüzey direnci değişimleri.

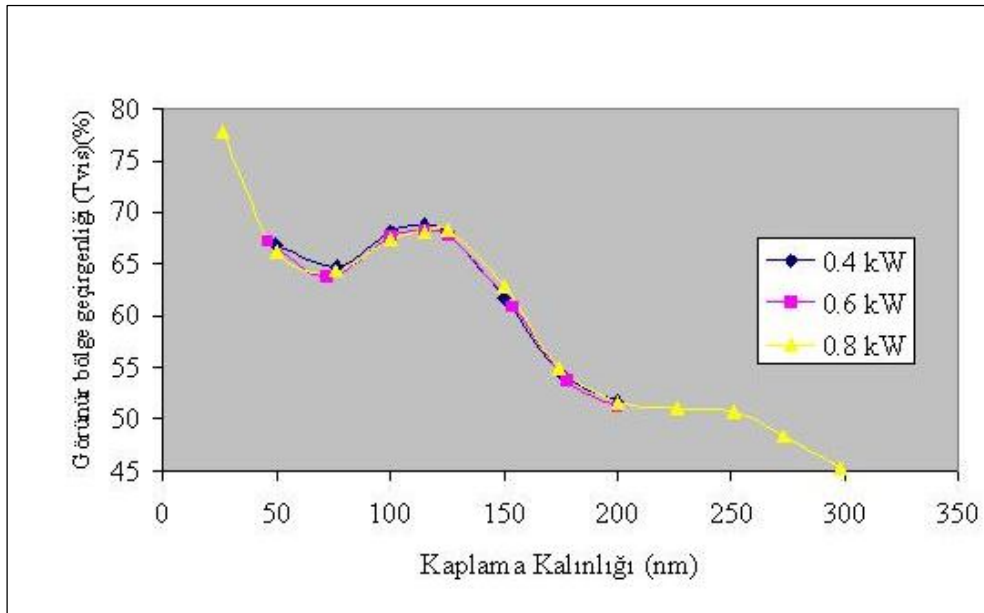
Şekil 6.1’de görüldüğü gibi kaplama kalınlığı arttıkça yüzey direnci azalmaktadır. 200 nm’ den daha kalın filmlerde ise bu etki azalmaktadır.

Farklı güçler kullanılarak elde edilen, 150 nm kalınlıkta filmlerin geçirgenlik eğrileri Şekil 6.2’de gösterilmiştir. Aynı kalınlığa sahip filmlerde, kullanılan gücün değişiminin geçirgenlik eğrisinde farklılığa yol açmadığı görülmüştür. Her güç değeri için geçirgenlik eğrileri tümüyle özdeştir.



Şekil 6.2: Farklı güçler kullanılarak elde edilen, 150 nm kalınlıkta filmlerin geçirgenlik eğrileri.

Farklı güç değerlerinde, kaplama kalınlığının artışına bağlı olarak görünür bölge geçirgenliğinin (380-780 nm dalga boyu aralığı) değişimi Şekil 6.3'te gösterilmiştir.



Şekil 6.3: Kaplama kalınlığının artışına bağlı olarak görünür bölge geçirgenliğinin değişimi.

Şekil 6.3'te görüldüğü gibi, görünür bölge geçirgenliği 50 nm' den daha düşük film kalınlıklarında ve 100-150 nm kalınlık aralığında en yüksek değerlerindedir. Diğer taraftan, düşük film kalınlıklarında yüzey direnci çok yüksek olmaktadır. 100-150 nm aralığı, her iki özelliği de sağlayan kalınlık aralığıdır. Film kalınlığı daha da

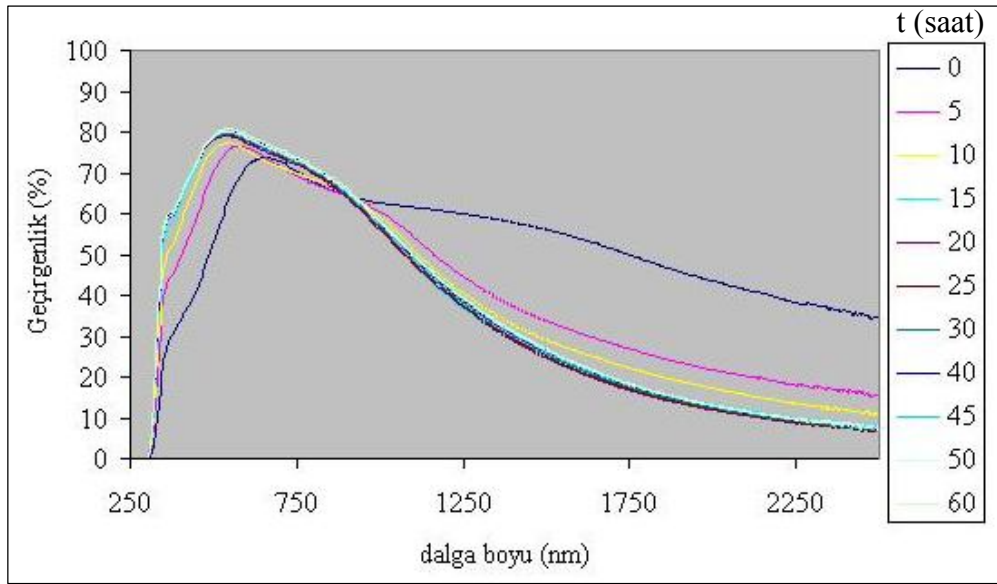
arttırıldığında, yüzey direnci düşmekle birlikte geçirgenlik de azalmaktadır. Yaklaşık 250 nm film kalınlığında bir sonraki maksimum gözlenmektedir, ancak şiddeti oldukça azalmıştır.

6.2 Isıl İşlem Çalışmaları

0,6 kW güç kullanılarak kaplanmış 150 nm kalınlıklı örnekler 200, 300, 350 ve 400 °C sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanmış ve ısıl işlem sonrası geçirgenlikleri ile yüzey dirençleri ölçülmüştür.

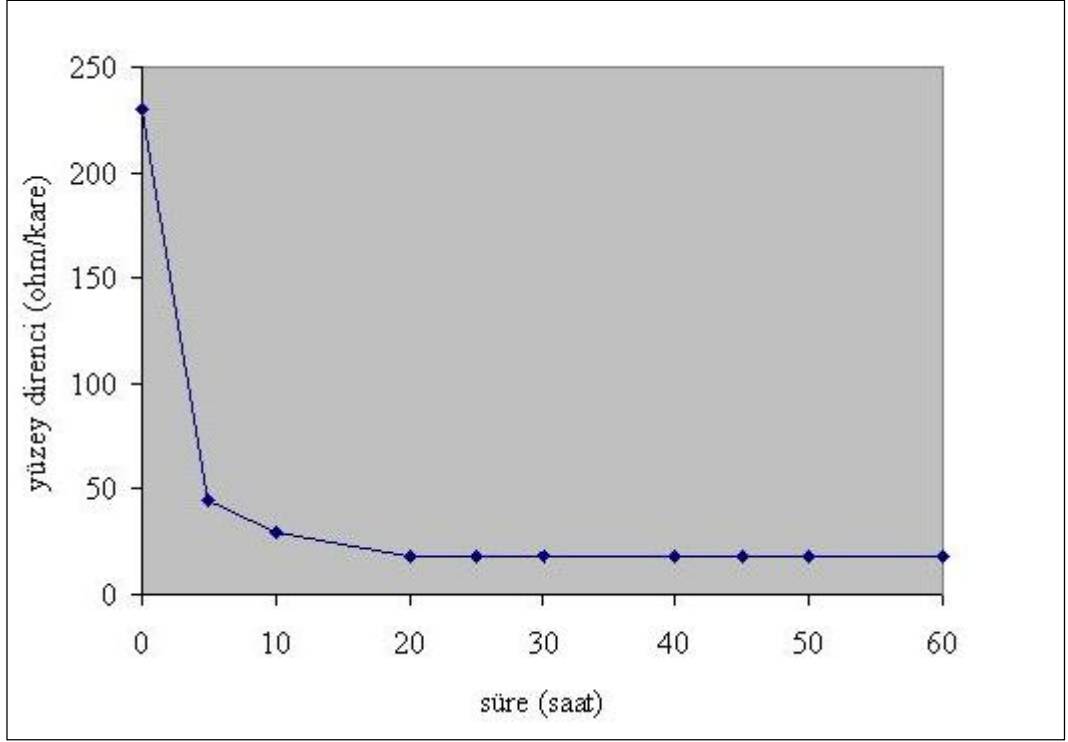
6.2.1 200 °C ısıl işlemi

Örnek kaplamanın ısıl işlem uygulanmadan önce ve çeşitli sürelerde ısıl işlem uygulandıktan sonra geçirgenliği ölçülmüş, sonuçlar Şekil 6.4'te verilmiştir. Isıl işlem süresi toplam 60 saattir. Şekil 6.4'teki grafikte ısıl işlem süresi arttıkça tepe noktasının yukarı ve sola ötelendiği görülmektedir; diğer bir deyişle filmin geçirgenliği artmaktadır. Eğrinin daha yüksek dalga boylarındaki davranışı ise azalma yönündedir.



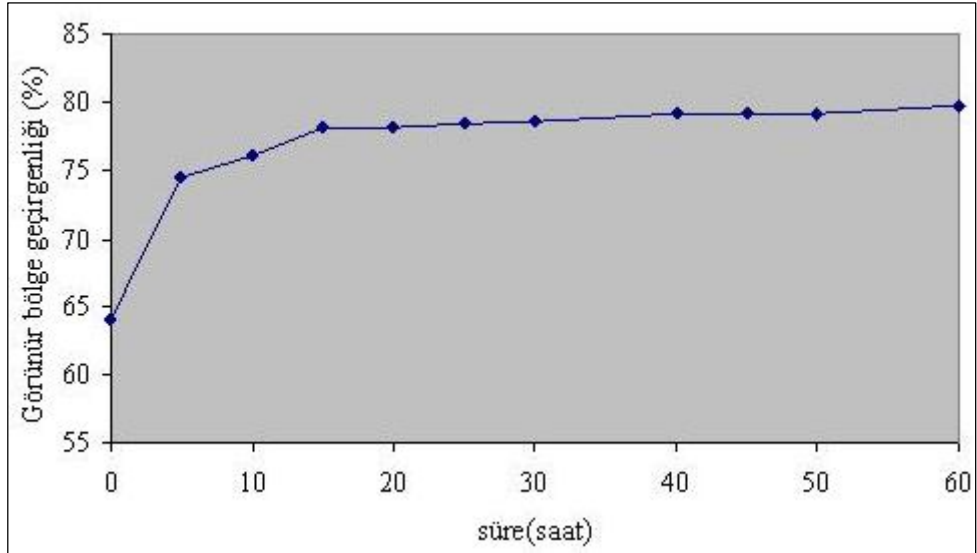
Şekil 6.4: 200 °C ısıl işlemi sonrasında, ısıl işlem süresine bağlı olarak filmin ışık geçirgenliğinin değişimi.

Isıl işlem süresine bağlı olarak filmin yüzey direncinin değişimi Şekil 6.5'te görülmektedir. Görüldüğü gibi, ısıl işlem filmlerin yüzey direncini düşürmektedir; ancak 20. saatten sonra yüzey direnci hemen hemen değişmemekte, yaklaşık 18 ohm/kare düzeyinde sabit kalmaktadır.



Şekil 6.5: 200 °C ısıtma işlemi sonrasında, ısıtma işlem süresine bağlı olarak filmin yüzey direncinin değişimi.

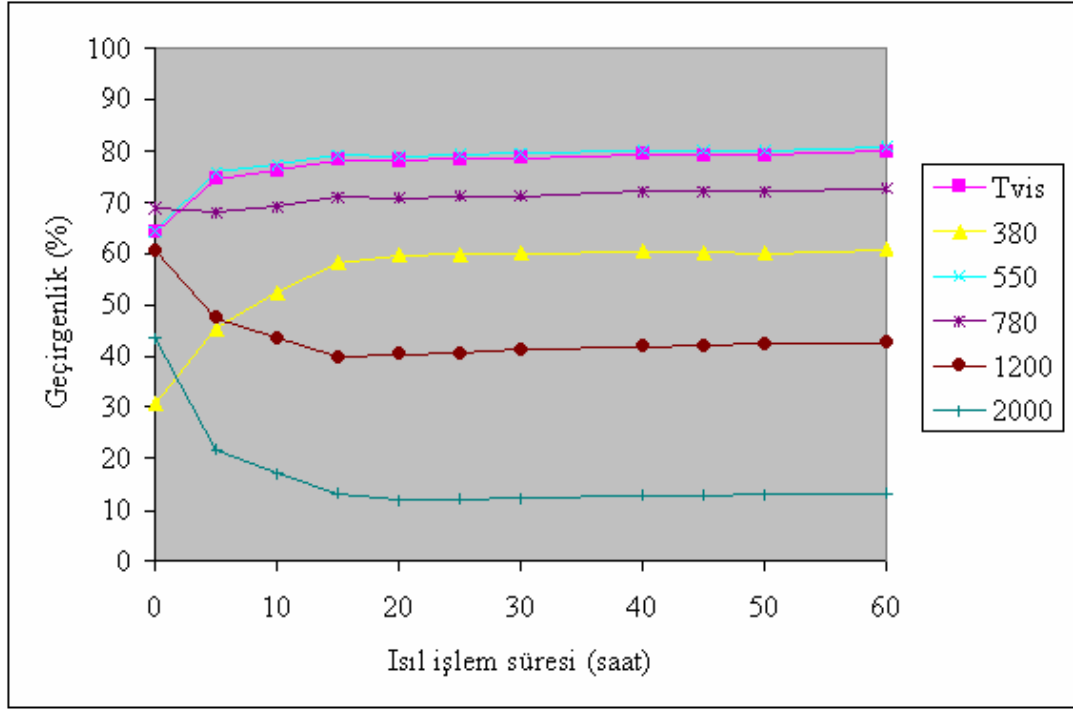
Isıtma işleminin görünür bölge geçirgenliğine (380-780 nm dalga boyu aralığı) etkisi Şekil 6.6'da gösterilmiştir. Görünür bölge geçirgenliği ısıtma işleminin ilk 20 saatinde hızlı sonrasında yavaş olarak artarak, tüm uygulama süresi boyunca yükselmeye devam etmiş ve % 80'e ulaşmıştır.



Şekil 6.6: 200 °C ısıtma işlem süresinin görünür bölge geçirgenliğine etkisi.

Farklı dalga boyları için görünür bölge geçirgenliğinin ısıtma işlem süresine bağlı değişimi Şekil 6.7'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi görünür bölge geçirgenliğinin

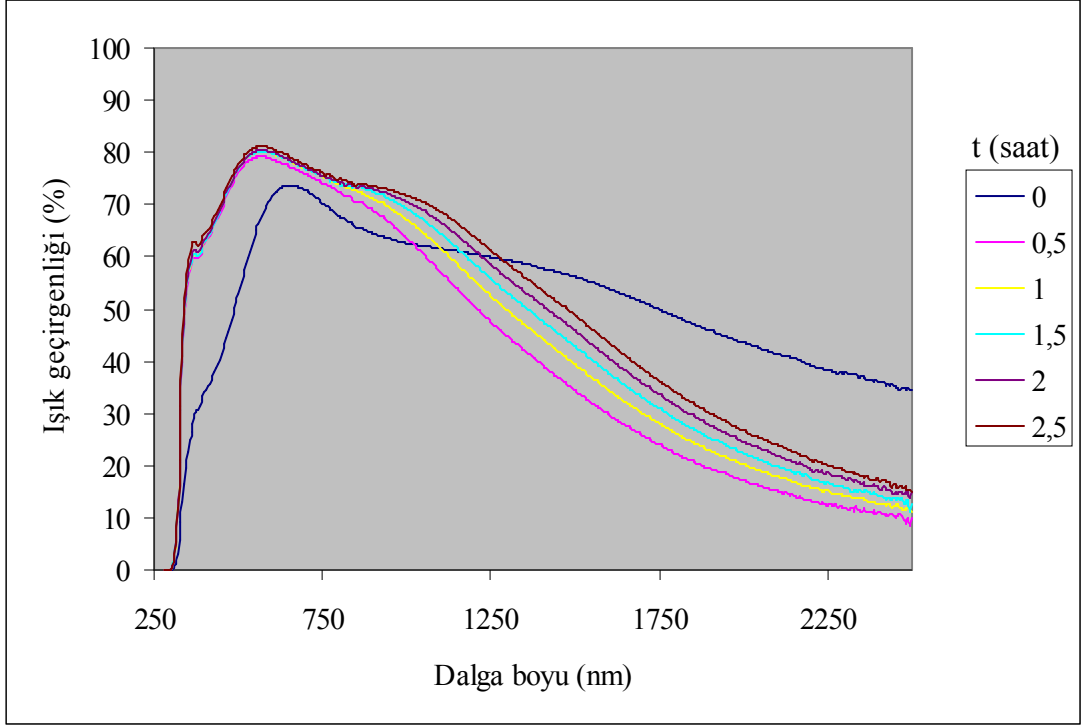
(T_{vis}) ısıtma işlem süresi ile değişimi 550 nm dalga boyunun değişimi ile yaklaşık aynı olup süre arttıkça artmakta, 380 nm için de benzer değişim gözlenmektedir. 780 nm dalga boyu için değişim oldukça düşük seviyededir, daha yüksek dalga boylarında ise bir azalma eğilimi söz konusudur.



Şekil 6.7: Farklı dalga boyları için geçirgenliğin 200 °C ısıtma işlem süresine bağlı değişimi.

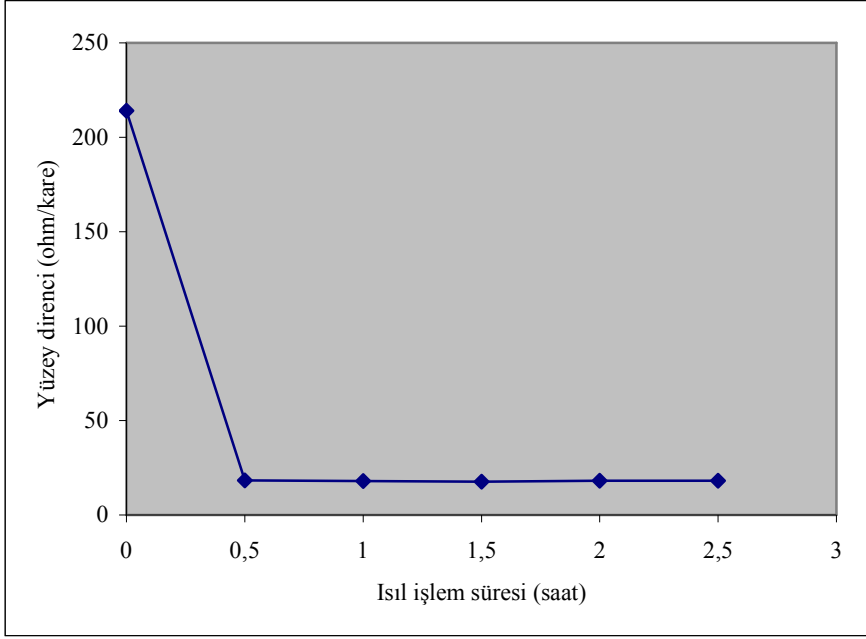
6.2.2 300 °C ısıtma işlemi

0,6 kW güç kullanılarak kaplanmış 150 nm kalınlıklı örnekler üzerine uygulanan 300 °C ısıtma işlemi için, geçirgenliğin ısıtma işlem süresine bağlı olarak değişimi Şekil 6.8’de gösterilmiştir. 200 °C ısıtma işleminde olduğu gibi, ısıtma işlem süresinin artmasıyla, filmin görünür bölge geçirgenliğinin arttığı görülmektedir. Bu artış ilk 1 saat hızlıdır, sonra yaklaşık sabit kalmaktadır.



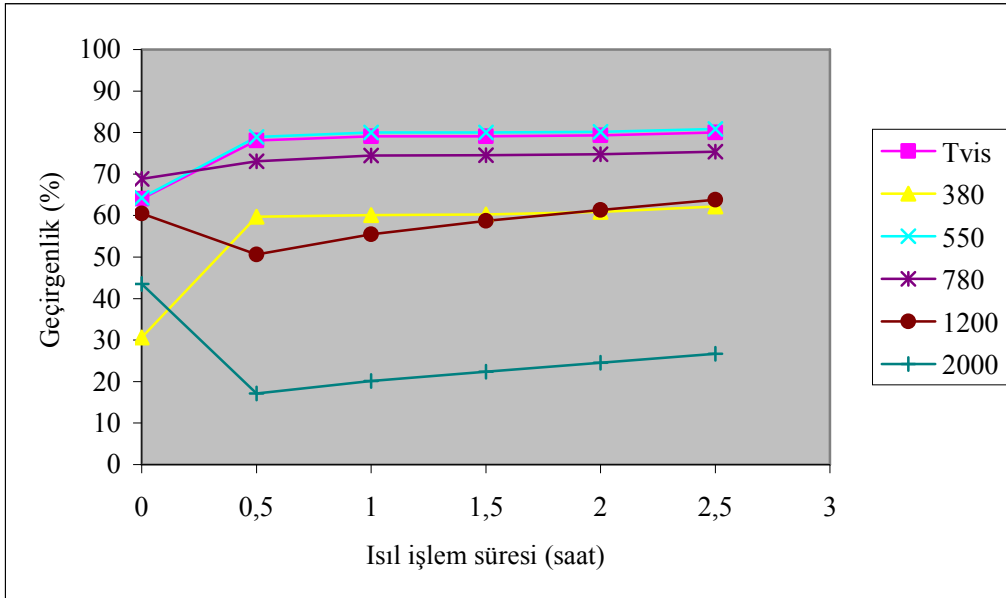
Şekil 6.8: 300 °C ısıtılması sonrası, ısıtılması süresine bağı olarak geçirgenliğin değışimi.

300 °C ısıtılması işleminde, ısıtılması süresine bağı olarak filmin yüzey direncinin değışimi Şekil 6.9'da görülmektedir. 200 °C ısıtılması işleminde olduğu gibi, 300 °C ısıtılması işleminde de filmlerin yüzey direncini düşürmektedir; ancak 200 °C ısıtılması işleminde 20. saatten sonra elde edilen yüzey direnci değeri (yaklaşık 18 ohm/kare), 300 °C ısıtılması işleminde yarım saatte ulaşmaktadır. Başka bir deyişle, ısıtılması işlem sıcaklığının artması film özelliklerinin değışimini önemli oranda hızlandırmaktadır. Yarım saatten daha uzun ısıtılması sürelerinde yüzey direnci yaklaşık sabit kalmaktadır. Geçirgenlik ise küçük bir miktar daha artmaktadır.



Şekil 6.9: 300 °C ısıtılmasında, ısıtılma süresine bağılı olarak filmin yüzey direncinin değışimi.

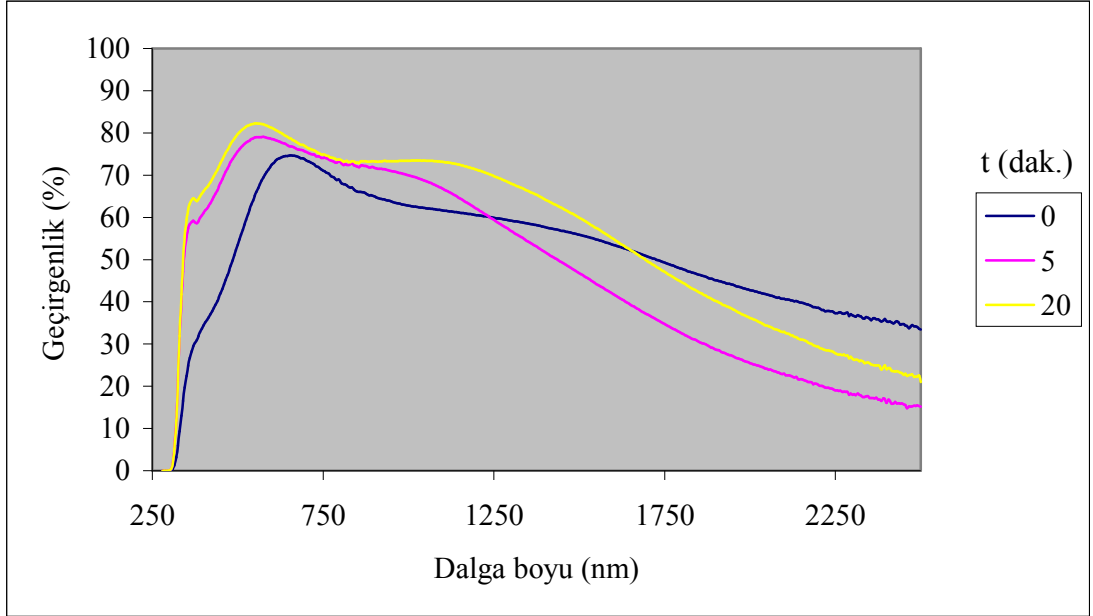
Farklı dalga boyları için görünür bölge geçirgenliğinin ısıtılma süresine bağılı değışimi Şekil 6.10'da gösterilmiştir. 300 °C ısıtılma ile elde edilen sonuçların, 200 °C ısıtılma ile elde edilenlere benzer olduğu görülmektedir. Isıtılma süresinin uzamasıyla görünür bölge dalga boylarındaki geçirgenlik artarken, görünür bölgenin ötesindeki yüksek dalga boylarında geçirgenlik ısıtılma ile birlikte önce azalmakta sonra da artmaya başlamaktadır.



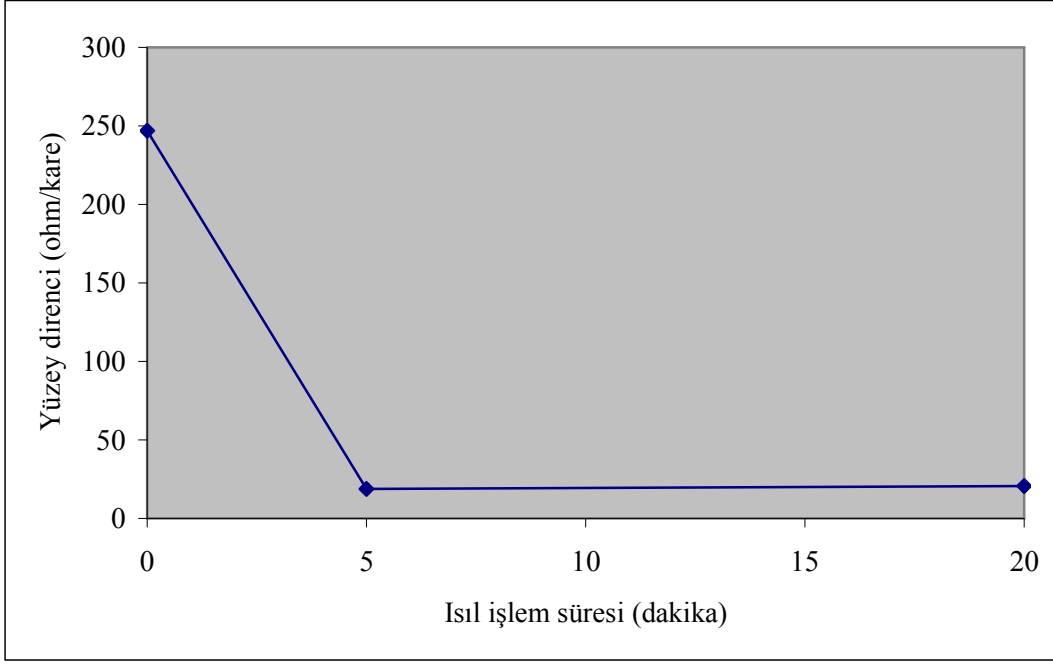
Şekil 6.10: Farklı dalga boyları için geçirgenliğin 300 °C ısıtılma süresine bağılı değışimi.

6.2.3 350 °C ısıtılması

350 °C ısıtılması uygulaması sonunda elde edilmiş olan geçirgenlikler sürelerle ilgili olarak Şekil 6.11’de gösterilmiştir. Isıtılması süresine ilgili yüzey direncinin değişimi de Şekil 6.12’de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, filmin yaklaşık %80 görünür bölge geçirgenliğine ve 18 ohm/kare yüzey direncine sahip olabilmesi için 350 °C sıcaklıkta 5 dakikalık ısıtılması yeterli olmuştur. Bu sonuçlar bağlamında, yüksek ısıtılması sıcaklıklarında film oksidasyonunun hızlı olduğu ve çok daha kısa ısıtılması sürelerinde istenen film özelliklerinin elde edilebileceğini göstermektedir. Bu sıcaklıkta 20 dakikalık bir ısıtılması uygulandığında, yüzey direncinin artış eğilimine girdiği, diğer bir deyişle aşırı oksitlenmenin başladığı görülmektedir.

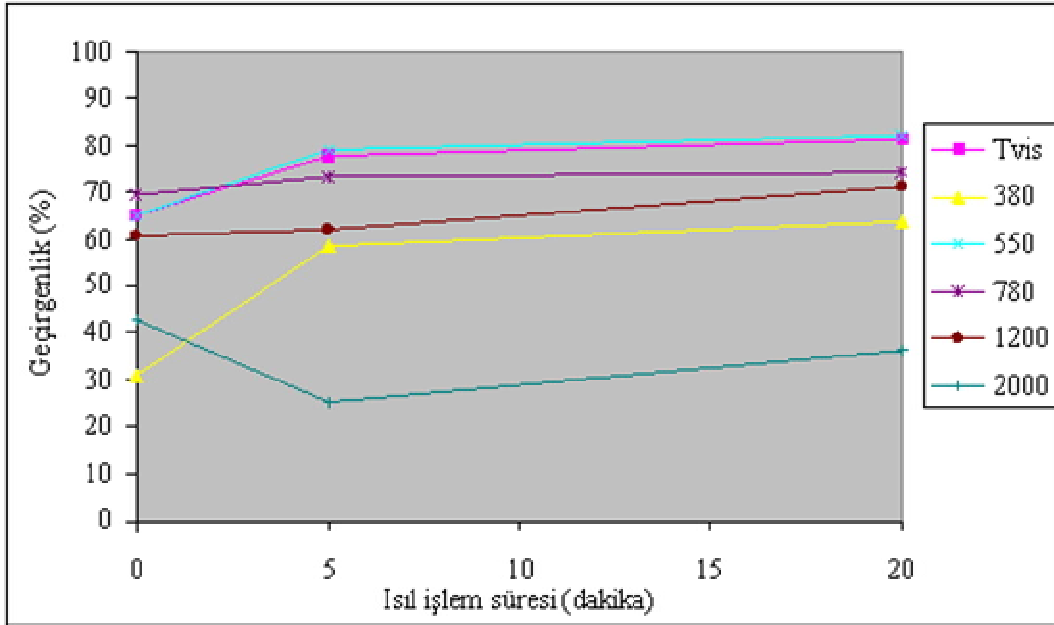


Şekil 6.11: 350 °C ısıtılması sonrasında, ısıtılması süresine ilgili olarak geçirgenliğin değişimi.



Şekil 6.12: 350 °C ısıtılmasında, ısıtılma süresine bağılı olarak filmin yüzey direncinin değışimi.

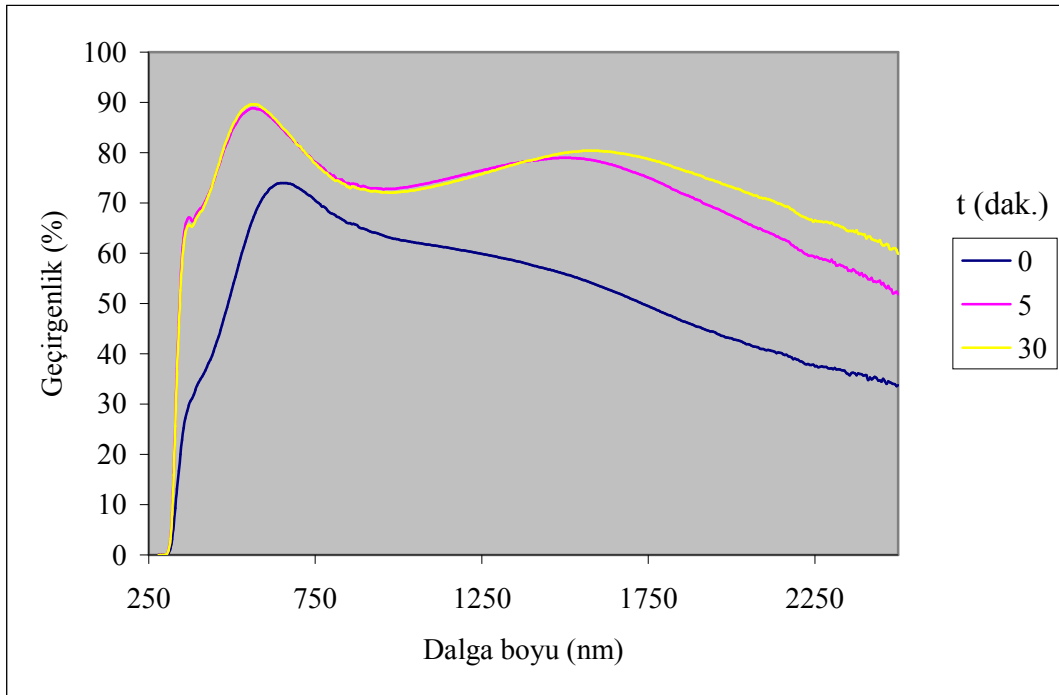
Farklı dalga boyları için görünür bölge geçirgenliğinin ısıtılma süresine bağılı değışimi Şekil 6.13'te gösterilmiştir. 350 °C ısıtılma ile elde edilen sonuçlar, 200 °C ve 300 °C ısıtılma ile elde edilenlere benzerdir. Ancak görünür bölgenin ötesindeki yüksek dalga boylarında geçirgenliğin azalması daha az belirgin hale gelmiştir.



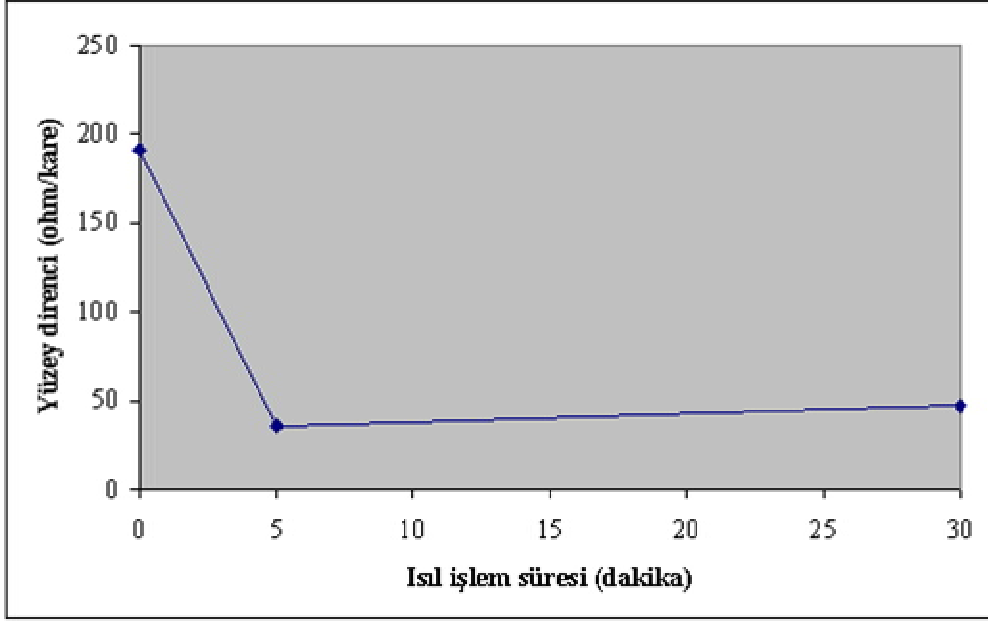
Şekil 6.13: Farklı dalga boyları için geçirgenliğin 350 °C ısıtılma süresine bağılı değışimi.

6.2.4 400 °C ısıt işlemleri

400 °C ısıt işlemleri uygulaması sonunda elde edilmiş olan geçirgenlikler sürelerle bağı olarak Şekil 6.14'te gösterilmiştir. Isıt işlemleri süresine bağı yüzey direncinin değışimi de Şekil 6.15'te gösterilmiştir. Isıt işlemleri sonrası filmin geçirgenliğinin arttığı, ancak filmin yüzey direncinin düşük sıcaklık ısıt işlemlerinde olduğu kadar düşmediğı görülmüştür. Bu sonuçlar, 400 °C ısıt işlemlerinde film oksidasyonunun çok hızlı olduğunu bu nedenle bu kadar yüksek bir ısıt işlemleri sıcaklığında film özelliklerini kontrol etmenin oldukça zor olduğunu göstermektedir.



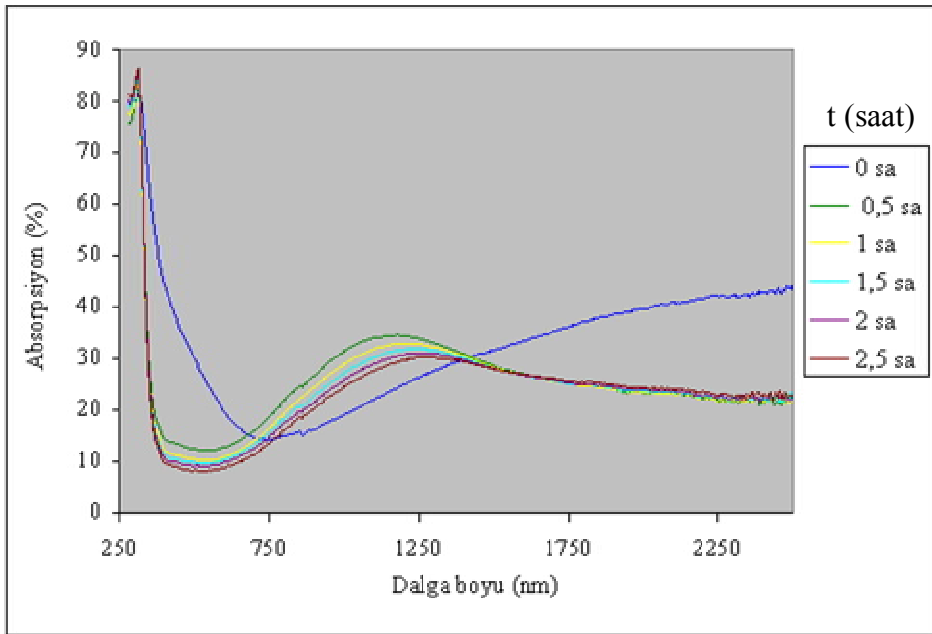
Şekil 6.14: 400 °C ısıt işlemleri sonrasında, ısıt işlemleri süresine bağı geçirgenliğin değışimi.



Şekil 6.15: 400 °C ısıtılmasında, ısıtılma süresine bağılı olarak yüzey direncinin değışimi.

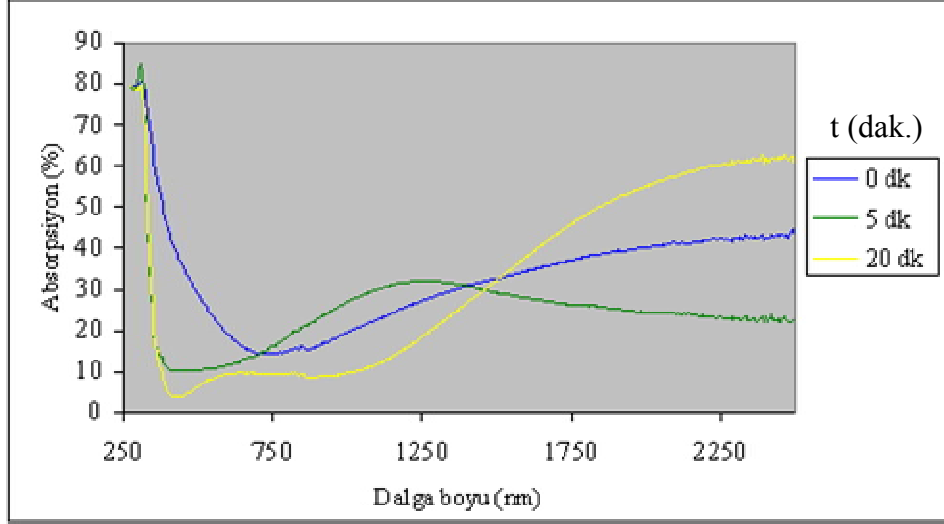
6.3 Absorpsiyon

300 °C ısıtılma örneği olarak alındığında, çeşitli sürelerde ısıtılma uygulanan filmlerin absorpsiyonlarının süreye bağılı değışimi Şekil 6.16'da gösterilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi, ısıtılma uygulaması ile film absorpsiyonu görünür bölgede azalmaktadır.



Şekil 6.16: 300 °C ısıtılmasında, ısıtılma süresine bağılı olarak filmin absorpsiyonunun değışimi.

400 °C ısıtma işlemi uygulaması sonunda elde edilmiş olan absorpsiyonlar sürelerle bağlı olarak Şekil 6.17'de gösterilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi absorpsiyon ısıtma işlemi uygulaması ile azalmaktadır. İşlem süresinin artışı absorpsiyonda büyük bir fark yaratmamıştır. Bu durumun işlem sıcaklığının yüksek oluşundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

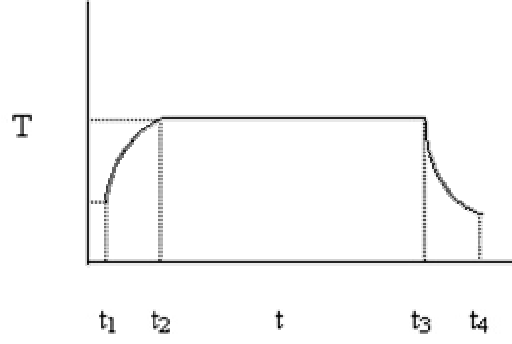


Şekil 6.17: 400 °C ısıtma işleminde, ısıtma işlem süresine bağlı olarak filmin absorpsiyonunun değişimi.

6.4 Isıl İşlemlerde Eşdeğer Süre Hesaplamaları

Oksijensiz ortamda kaplanan ITO filmlere, istenilen opto-elektronik özelliklere sahip olabilmesi için ısıtma işlemi uygulanmaktadır. Bu ısıtma işlemi, numuneyi oda sıcaklığında fırına koyup belirli bir T sıcaklığına ulaşmasını sağlamak, sonra bu sıcaklıkta belirli bir süre bekletmek, daha sonra da fırın kapağını aralayarak soğumasını sağlamak şeklinde üç aşamadan oluşmaktadır. Fırının sabit sıcaklığa ulaşma aşaması (1. aşama) ve soğuma aşaması (3. aşama) da ısıtma işlemine katkı yapmaktadır. Bu nedenle ısıtma işlemi süresi için, numunenin sabit T sıcaklığında bekletilme süresi olan t yerine, ısınma ve soğuma aşamalarının katkısını da belirten t_e eşdeğer süresinin alınması daha doğru olacaktır.

Şekil 6.18'de cisme uygulanan ısıtma işleminin yukarıda sözü edilen üç aşamasını gösterilmiştir. Cisim t_1 'den t_2 'ye kadarki süre içinde, içinde bulunduğu ortamla birlikte belirli bir başlangıç sıcaklığından T sıcaklığına kadar ısıtılmakta, t_2 'den t_3 'e kadar t süresince T sıcaklığında tutulmakta, t_3 ile t_4 arasında da belirli bir sıcaklığa kadar ortamda bekletilmektedir.



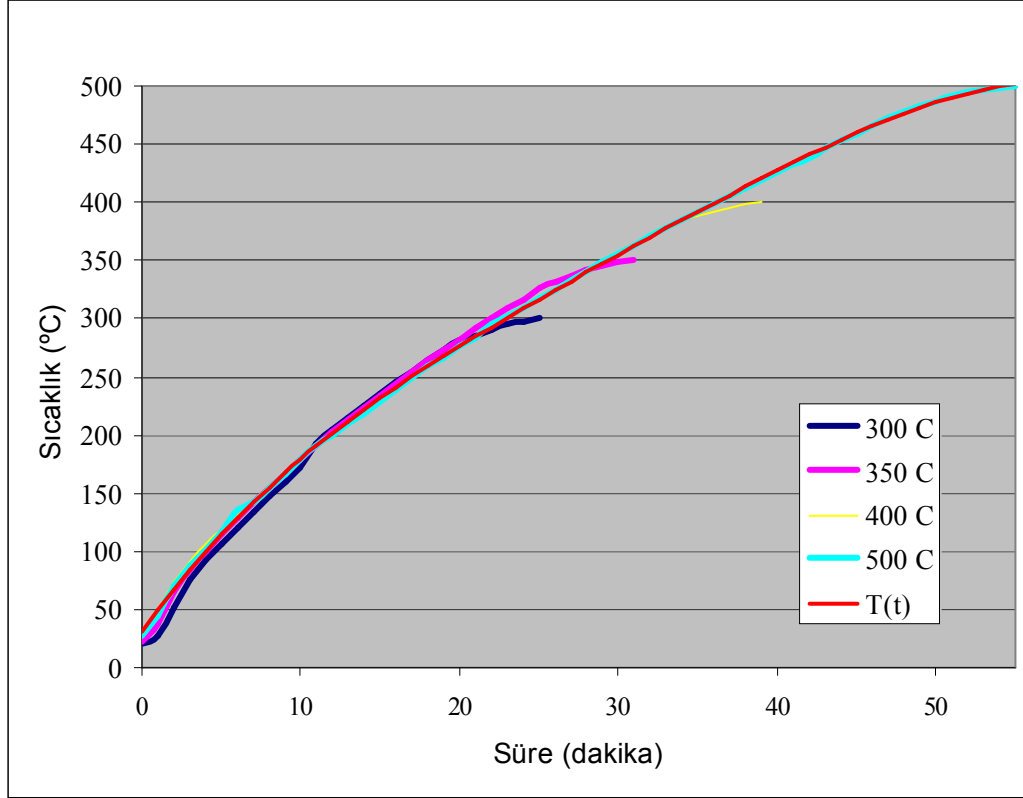
Şekil 6.18: Tavlama Fırınının ısınma ve soğuma rejimlerinin taslak gösterimi.

Isınma eğrisi $T_H(t)$, soğuma eğrisi de $T_C(t)$ ile gösterilecek olursa, cisme uygulanan ısı işlem için eşdeder süre (t_e) aşağıdaki gibi hesaplanabilir [23]:

$$t_e = \frac{\int_{t_1}^{t_2} T_H(t) dt}{T} + (t_3 - t_2) + \frac{\int_{t_3}^{t_4} T_C(t) dt}{T} \quad (6.1)$$

6.4.1 Fırın ısınma rejimi

(6.1) denklemindeki $T_H(t)$ olarak gösterilen ısınma eğrisinin ve bunun integralinin elde edilmesi amacıyla, kullanılacak olan fırının ısınma rejimi araştırılmıştır. Sırasıyla 300 °C, 350 °C, 400 °C ve 500 °C'lik sıcaklık hedefleri için, fırın (maksimum hız seçeneği kullanılarak) ısıtılmış ve sıcaklık artışlarının zamana bağımlılığı Şekil 6.19'da gösterilmiştir.



Şekil 6.19: 300 °C, 350 °C, 400 °C ve 500 °C'lik hedef sıcaklıklar için fırın ısınma eğrileri ve regresyonları.

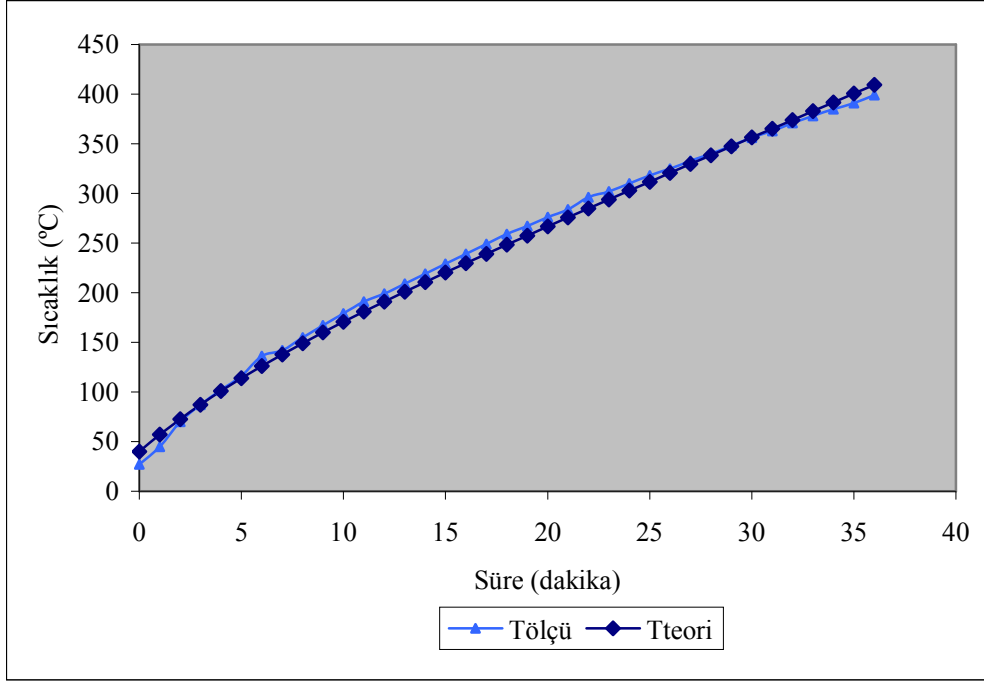
Grafikten, ısınmanın (sıcaklık artışının), hedef sıcaklıklarının yakınındaki sıcaklıklar dışında, hedef sıcaklıktan bağımsız olduğu gözlemlenerek, ısınmanın (fırın sıcaklığının zamana bağlı olarak artışının) regresyonunun, 4. dereceden bir polinom yardımıyla yapılabileceği görülmüştür.

Isınma eğrisinden görüldüğü gibi, ısınma hızı sabit kalmamakta, sıcaklığın artmasıyla birlikte düşüş göstermektedir. Bu eğrinin klasik, ısı kayıplı (soğumalı) ısıtma modelinden elde edilen (EK-A) teorik eğriye benzediği görülmektedir [23]:

$$T_H(t) = + \frac{j}{k} [1 - \exp(-kt)] + T_\zeta \quad (6.2)$$

(6.2) denklemi ile verilen teorik ısınma eğrisinin, k (soğuma katsayısı), j (ısınma hızı) ve T_ζ (çevre sıcaklığı) parametrelerinin, $k = 0.027 \text{ 1/}^\circ\text{C}$, $j = 15.7 \text{ }^\circ\text{C/dakika}$ ve $T_\zeta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ değerleri için, deneysel eğri ile çok iyi bir uyum sağladığı görülmüştür:

Bu nedenle ısınma eğrisi için regresyon formülleri yerine, söz konusu teorik formül de kullanılabilir. 400 °C için hesaplanan ısınma eğrisi ile teorik eğri Şekil 6.20'de gösterilmiştir.



Şekil 6.20: Fırının 400° C için ısınma eğrisi ve teorik yaklaşım.

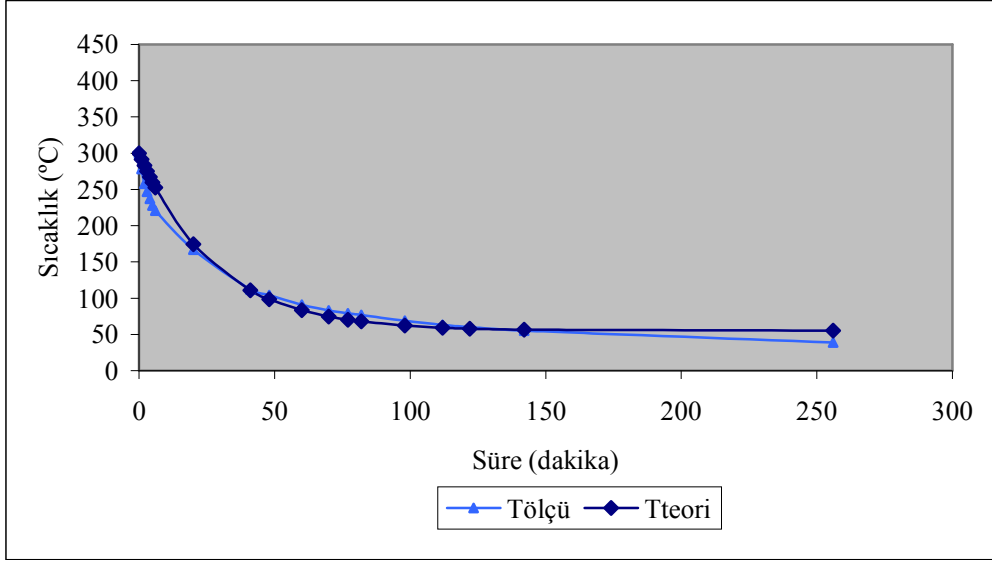
Bu nedenle ısınma eğrisi için söz konusu regresyon formülü yerine, (6.2) denklemi ile verilen teorik formül de kullanılabilir.

6.4.2 Fırın soğuma rejimi

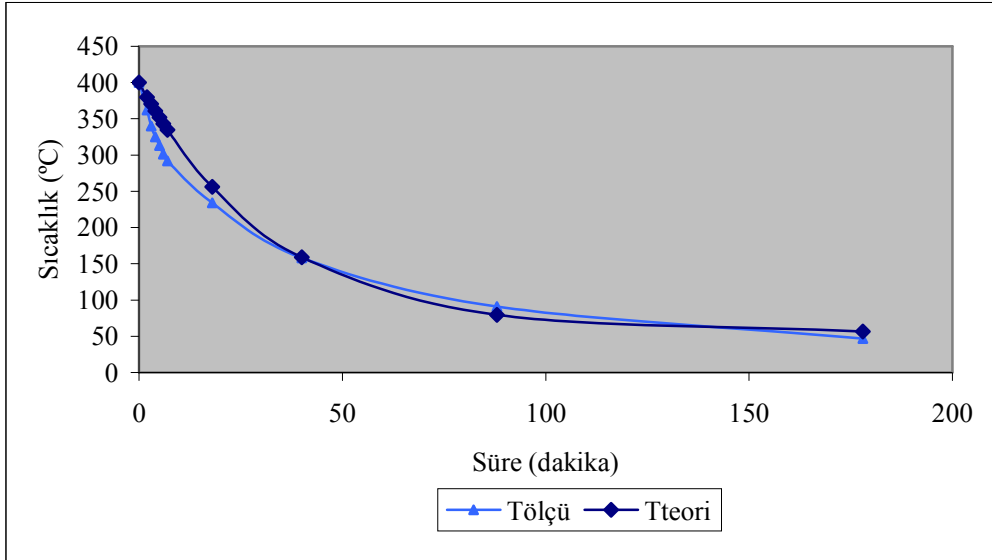
(6.1) denklemindeki $T_C(t)$ olarak gösterilen soğuma eğrisinin ve bunun integralinin elde edilmesi amacıyla, kullanılacak olan fırının soğuma rejimi araştırılmıştır. Bu amaçla fırın, 300 °C'deyken soğutulmaya başlatılmış, fırın kapak açıklığı, sıcak camın çatlamasına neden olmamak için 12,5 cm'de tutulmuştur. Soğuma, Şekil 6.21'de gösterildiği gibi gerçekleşmiştir. Deney, fırının sıcaklığı 400 °C'deyken yinelenmiştir [23]. Bu kez de Şekil 6.22'deki soğuma eğrisi elde edilmiştir (EK-B).

$$T_C(t) = (T_{ilk} - T_ç) \exp(-kt) + T_ç \quad (6.3)$$

(6.3) denklemi ile verilen teorik ısınma eğrisinin, k (soğuma katsayısı) ve $T_ç$ (çevre sıcaklığı) parametrelerinin, $k = 0.036$ 1/°C ve $T_ç = 55$ °C değerleri için, deneysel eğriler ile çok iyi bir uyum sağlanmıştır:



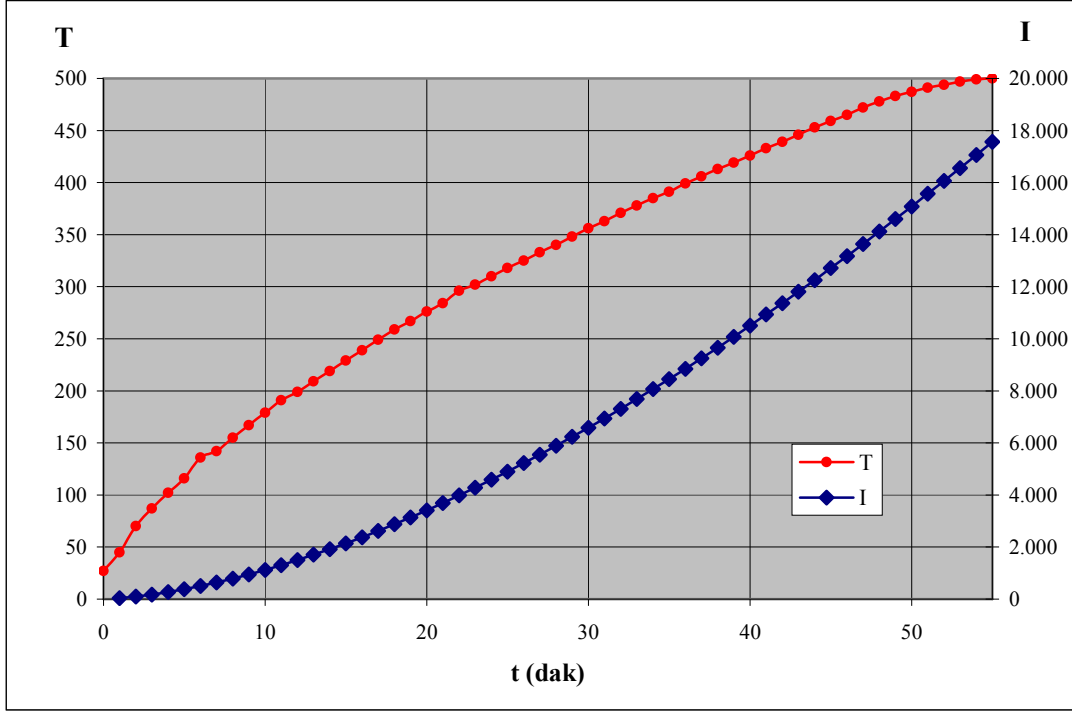
Şekil 6.21: 12,5 cm fırın kapak açıklığı ile 300 °C'den soğuma ve teorik soğuma eğrisi.



Şekil 6.22: 12,5 cm fırın kapak açıklığı ile 400 °C'den soğuma ve teorik soğuma eğrisi.

6.4.3 Isınma ve soğuma eğrilerinin zamana bağlı integralleri

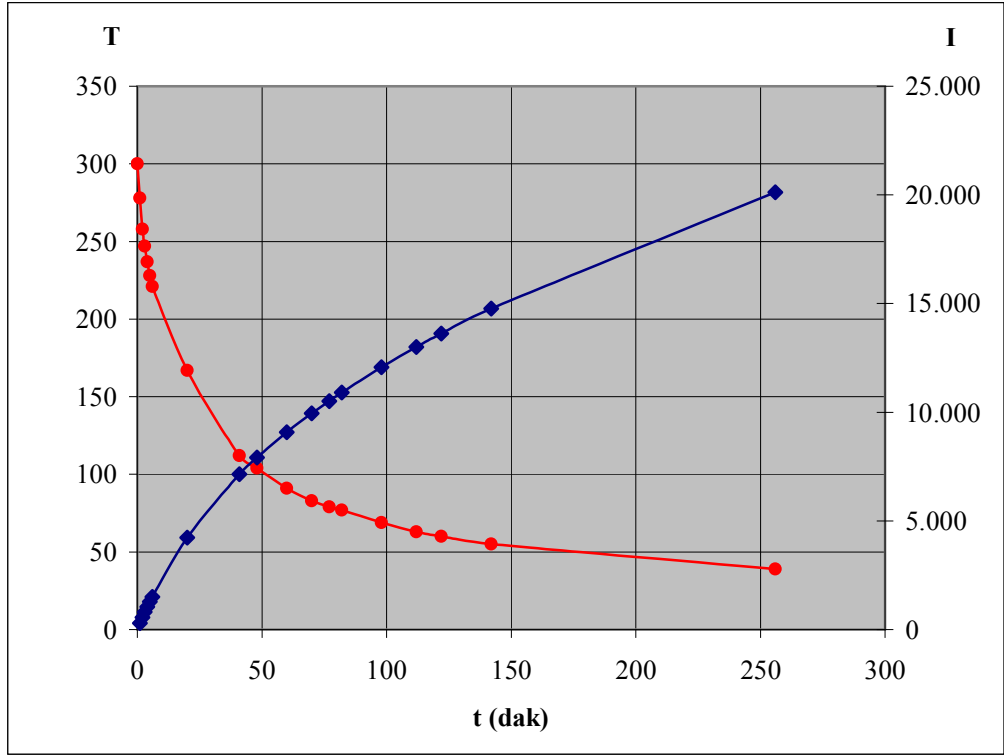
Şekil 6.23'teki T eğrisi, 500 °C hedef alınarak elde edilmiş olan deneysel ısınma eğrisidir. I eğrisi ise T eğrisinin nümerik integrasyonu ile elde edilmiştir.



Şekil 6.23: Deneysel ısınma eğrisi ve zamana bağlı integrali.

T eğrisinden, fırının 300 °C'ye yaklaşık 23 dakikada ulaştığı, I eğrisinden de, T eğrisinin 0 ile 23 dakika arasındaki integralinin yaklaşık 4200 °C.dakika olduğu, buna göre (1) denklemindeki ilk terimin $4200 \text{ °C.dakika} / 300 \text{ °C} = 16 \text{ dakika}$ olarak elde edilebileceği anlaşılmaktadır.

Şekil 6.24'teki T eğrisi, fırının 12,5 cm kapak açıklığı ile 300 °C'den soğumasını göstermektedir. I eğrisi de T eğrisinin nümerik integrasyonu ile elde edilmiştir. I büyüklüğüne katkı miktarı grafikleştirilmiştir.



Şekil 6.24: 300 °C'den soğuma sürecinin I büyüklüğüne katkı miktarı.

T eğrisinden, fırının sıcaklığının 300 °C'den 150 °C'ye 25 dakikada indiği görülmektedir. I eğrisinden de, T eğrisinin 0 ile 25 dakika arasındaki integralinin yaklaşık 5000 °C.dakika olduğu, buna göre (1) denklemindeki üçüncü terimin 5000 °C.dakika /300 °C = 17 dakika olarak elde edilebileceği anlaşılmaktadır.

Buna göre, oda sıcaklığında fırına alınan, fırın sıcaklığı 300 °C'ye getirilinceye dek ısınan, bu sıcaklıkta 120 dakika (2 saat) bekletilen ve fırın 12,5 cm kapak açıklığı ile 150 °C' ye soğutulunduktan sonra fırından alınan numuneye uygulanan ısıl işlemin eşdeğer süresi, (6.1) denklemine göre (16 + 120 + 17) dakika = 153 dakika olarak elde edilmektedir.

Deneysel ısınma ve soğuma eğrilerinin nümerik integrasyonları yerine, teorik ısınma ve soğuma eğrilerinin matematik integrasyonlarını kullanmak kolaylık sağlayacaktır.

(6.2) denklemiyle verilen $T_H(t)$ fonksiyonunun, zamana bağlı $I_H(t)$ integrali aşağıdaki gibidir (EK-C):

$$I_H(t) = \frac{j}{k^2} [tk + \exp(-kt) - 1] + T_c t \quad (6.4)$$

(6.4) denkleminde, $k = 0.027 \text{ 1/}^\circ\text{C}$, $j = 15.7 \text{ }^\circ\text{C/dakika}$ ve $T_{\check{c}} = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ parametreleri için $t = 23$ dakika değerine karşılık olarak hesaplanacak olan $I_H = 4217 \text{ }^\circ\text{C.dakika}$ değeri yukarıda nümerik integrasyon sonucu elde edilen değerle ($4200 \text{ }^\circ\text{C.dakika}$) çok iyi bir uyum göstermektedir [23].

(6.3) denklemini ile verilen $T_C(t)$ fonksiyonunun, zamana bağlı $I_C(t)$ integrali de aşağıdaki gibidir (EK-D):

$$I_C(t) = \frac{1}{k} [T_{ilk} - T_{\check{c}}] [1 - \exp(-kt)] + T_{\check{c}}t \quad (6.5)$$

(6.5) denkleminde, $k = 0.036 \text{ 1/}^\circ\text{C}$, $T_{ilk} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $T_{\check{c}} = 55 \text{ }^\circ\text{C}$ parametreleri için $t = 25$ dakika değerine karşılık olarak hesaplanacak olan $I_C = 5414 \text{ }^\circ\text{C.dakika}$ değeri de yine, yukarıda nümerik integrasyon sonucu elde edilen değerle ($5000 \text{ }^\circ\text{C.dakika}$) oldukça iyi bir uyum göstermektedir. Aradaki fark, ölçünün $t = 25$ dakika çevresinde sık aralıklarla yapılmamış olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir [23].

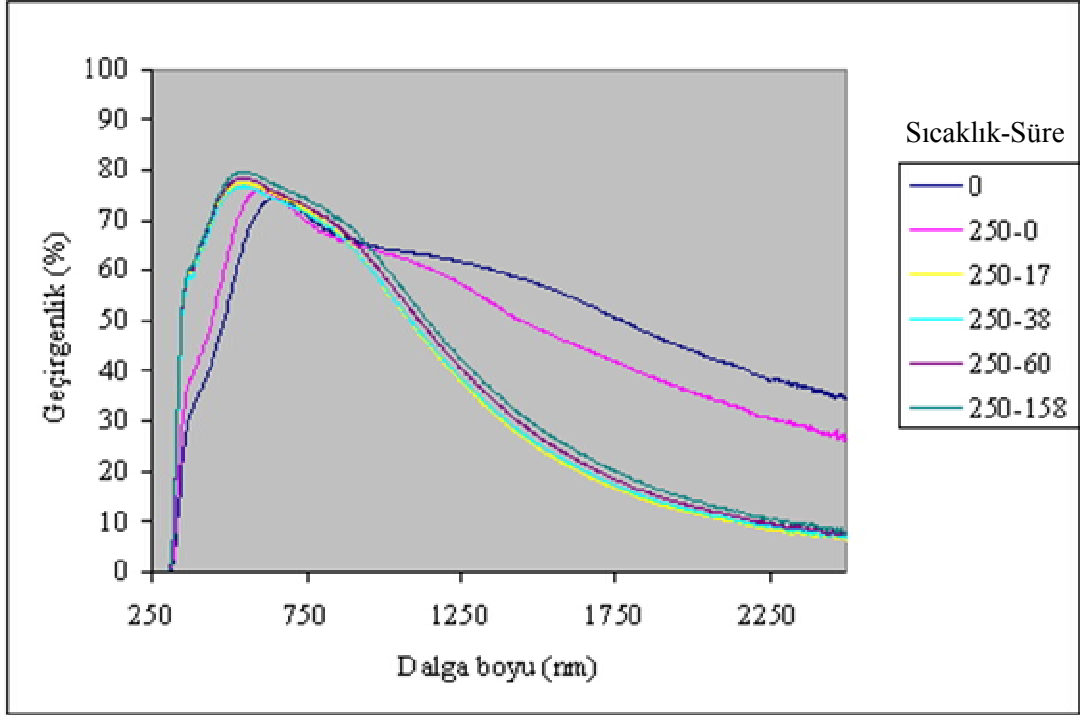
6.4.4 Eşdeğer ısı işlem süresi yaklaşımına göre yapılmış ısı işlem çalışması

140 nm kalınlıklı örnekler 250, 300 ve 350 °C sıcaklıklarda uygulanan ısı işlemlerin sürelerini belirleme amacı ile yukarıdaki yaklaşımdan yararlanılmış ve ısı işlem sonrası görünür bölge geçirgenlikleri ile yüzey dirençleri ölçülmüştür. Sonuçlar Çizelge 6.2’de gösterilmiştir.

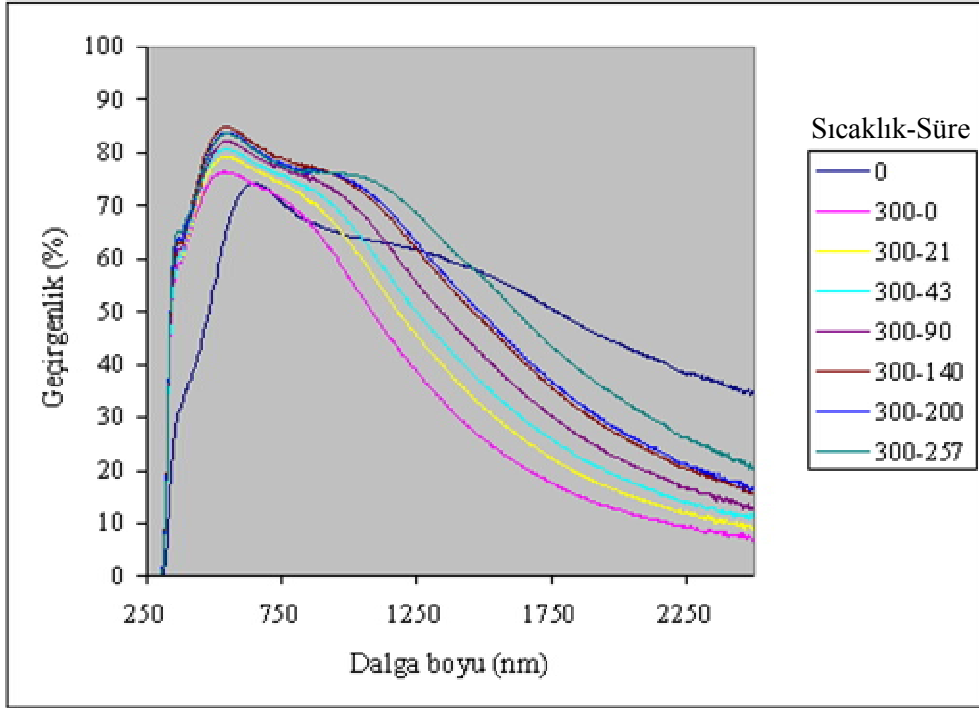
Çizelge 6.2: Eşdeğer ısınma süresine bağlı geçirgenlik ve yüzey direnci değişimi.

I	T (°C)	Süre (dakika)	Direnç	Geçirgenlik (%)
0		0	214	65,6
8088	250	0	66,5	72,2
11488	250	17	19,9	76,8
15688	250	38	19,1	77,1
20088	250	60	19,0	77,5
39688	250	140	18,3	78,8
0		0	214	65,6
11545	300	0	19,4	75,8
15745	300	21	18,5	78,5
20145	300	43	18,5	79,9
29545	300	90	17,8	81,3
39545	300	140	16,6	83,9
51545	300	200	17,1	83,0
62945	300	257	18,9	82,8
0		0	214	65,6
15669	350	0	18,1	80,7
20069	350	22	19,8	82,9
29669	350	70	33,5	86,4
51669	350	180	52	88,7

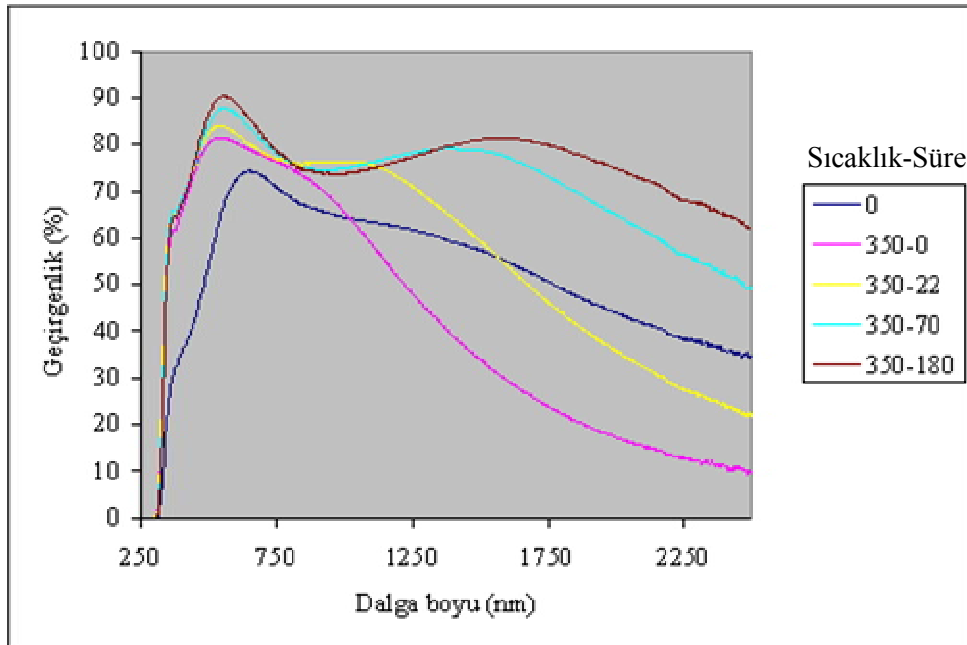
Çizelge 6.2' den görüldüğü gibi farklı sıcaklıklar için benzer integrasyon değerlerine sahip bazı sıcaklık ve sürelerde işlem görmüş örneklerin ısıtma sonucu geçirgenlik ve yüzey dirençleri benzerlik göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda ise benzer integrasyon değerinin etkisi yanında sıcaklığın oksidasyona etkisinin de sisteme katılarak benzerlikten daha yüksek geçirgenlik ve yüzey direncine neden olduğu düşünülmektedir. Yukarıdaki integrasyon hesaplarından yola çıkılarak yapılmış ısıtma işlemlere ait örneklerin geçirgenlik eğrileri şekil 6.25, 6.26 ve 6.27'de görülmektedir.



Şekil 6.25: 250 °C ısıtma işlemi sonrasında, ısıtma süresine bağlı olarak geçirgenliğin değişimi.



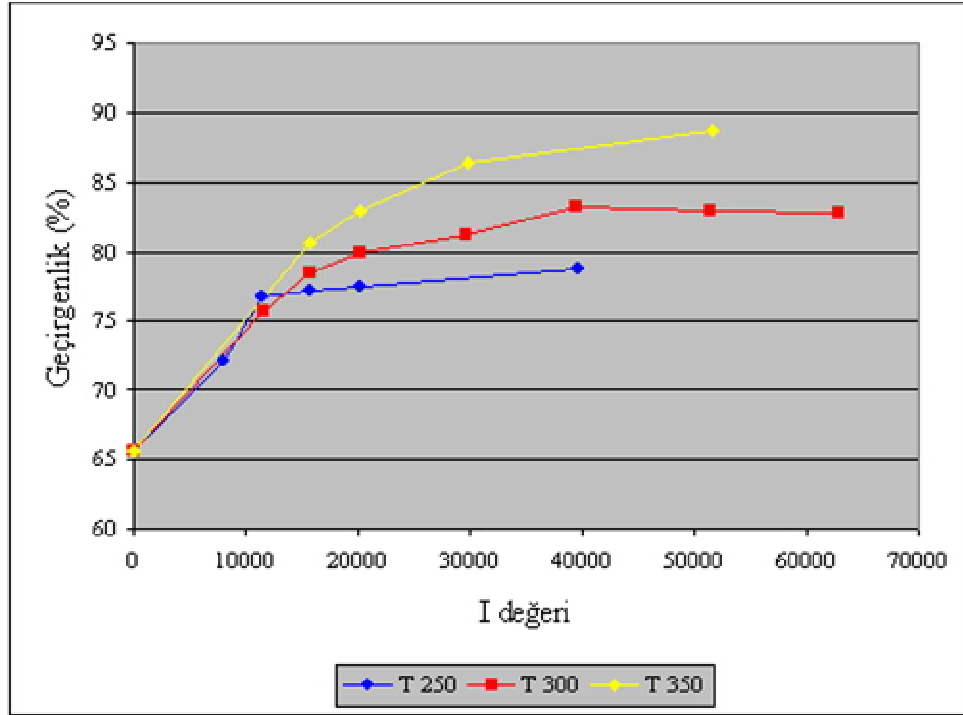
Şekil 6.26: 300 °C ısıtma işlemi sonrasında, ısıtma süresine bağlı olarak geçirgenliğin değişimi.



Şekil 6.27: 350 °C ısıtma işlemi sonrasında, ısıtma süresine bağlı olarak geçirgenliğin değişimi.

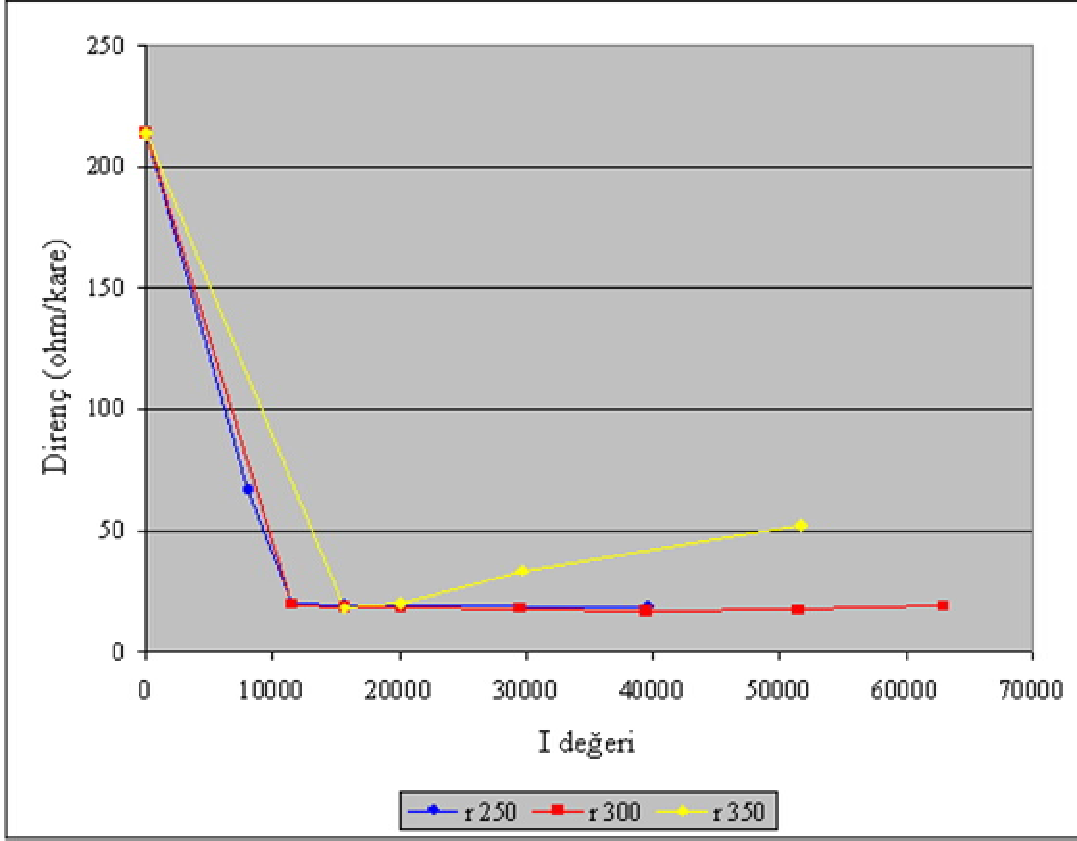
Görüldüğü gibi her üç sıcaklık için de ısıtma süresinin uzamasıyla görünür bölge dalga boylarındaki geçirgenlik artarken, görünür bölgenin ötesindeki yüksek dalga boylarında geçirgenlik ısıtma işlemiyle birlikte önce azalmakta sonra da artmaya başlamaktadır.

Her üç ısıtım sıcaklığı için örneklere uygulanan ısıtım işlemlerinin integrasyon değerlerine göre görünür bölge geçirgenliğindeki (380-780 nm dalga boyu aralığı) değişim Şekil 6.28’de yer almaktadır. Görüldüğü gibi uygulanan integrasyon arttıkça tüm sıcaklıklarda ısıtım işlemi uygulanmış örneklerin geçirgenlikleri başlangıçta hızlı sonrasında azalarak artmıştır. Örneklerin küçük integrasyon değerleri için geçirgenlikleri yakındır; integrasyon büyüdükçe (uygulama sıcaklığı, süresi) geçirgenlikleri birbirinden farklılaşmaktadır. Bu farklılıkta, işlem sıcaklığının oksidasyonu etkilemesi rol oynamaktadır.



Şekil 6.28: 250, 300 ve 350 °C ısıtım işleminde uygulanan I büyüklüne bağlı olarak görünür bölge geçirgenliğinin değişimi.

Şekil 6.29, örneklere uygulanan ısıtım işlemlerinin integrasyon değerlerine göre yüzey direncindeki değişimi göstermektedir.



Şekil 6.29: 250, 300 ve 350 °C ısıtılmasında uygulanan I büyüklüğüne bağlı olarak direncin değişimi.

Görüldüğü gibi her üç sıcaklık için integral değerinin 15000 ve 20000 civarında olduğu sürelerde ısıtılma gören örnekler birbirine yakın yüzey direnci değerlerine ulaşmışlardır. Bu değerlerin daha ilerisine gidildiğinde 350 °C ısıtılma işlemi uygulanan örneğin yüzey direncinin, 250 °C ve 300 °C ısıtılma işlemi örneklerinin yüzey direnci değerinden uzaklaştığı; integral değerinin artışı ile bu farklılığın da arttığı görülmektedir. Bu durum 350 °C’de oksidasyonun etkinliğinin diğer iki sıcaklıktan daha fazla olduğunu göstermektedir.

6.5 Film Karakterizasyonları

Çeşitli sıcaklık ve sürelerde tavlama işlemi yapılan ITO filmlerin, yüzey elektrik dirençleri ve görünür bölge geçirgenlikleri Çizelge 6.3’te gösterilmiştir. Çizelgenin üçüncü sütununda yer alan süreler ise söz konusu ısıtılma işlemler için (6.1) denklemi yardımıyla hesaplanmış eşdeğer sürelerdir.

Çizelge 6.3: Filmlerin tavlama koşullarına bağlı direnç ve görünür bölge geçirgenliklerinin değişimi.

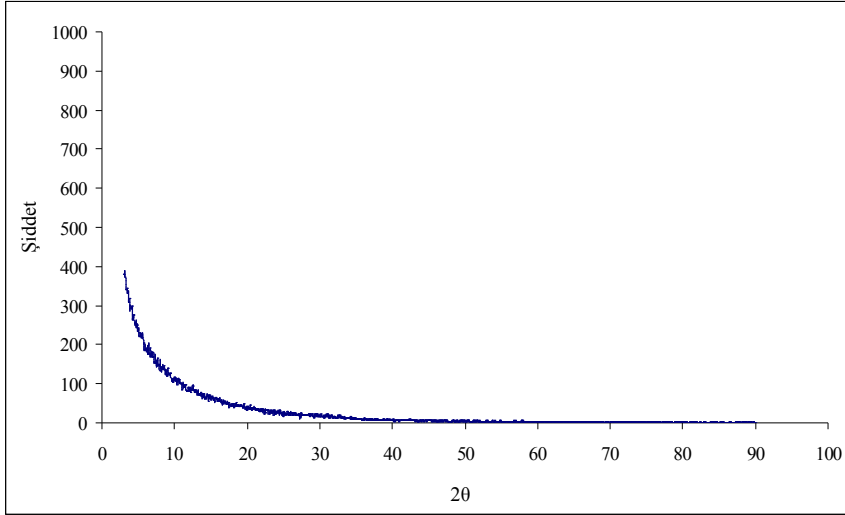
Numune No.	T (°C)	T (dakika)	t _e (dakika)	Direnç (ohm/kare)	Geçirgenlik (%)
N-1			0	214,0	65,6
N-2	250	0	33	66,5	72,2
N-3	250	17	50	19,9	76,8
N-4	250	38	71	19,1	75,9
N-5	250	60	93	19,0	77,5
N-6	250	140	191	18,3	78,8
			0	214,0	65,6
N-7	300	0	40	19,4	75,8
N-8	300	21	61	18,5	78,5
N-9	300	43	83	18,5	79,9
N-10	300	90	130	17,8	81,3
N-11	300	140	180	16,6	83,9
N-12	300	200	240	17,1	83,0
N-13	300	257	297	18,9	82,8
			0	214,0	65,6
N-14	350	0	46	18,1	80,7
N-15	350	22	68	19,8	82,9
N-16	350	70	116	33,5	86,4

Çizelge 6.3'te gösterilen numunelerin bazıları ileri karakterizasyon ölçümleri için seçilmiş ve bu numunelere XRD yöntemiyle kristal yapı, tane boyutu ölçümü ve latis deformasyonu analizi, Hall düzeneği ile taşıyıcı yoğunluğu ve hareketliliği ölçümleri, XPS karakterizasyonu ile kimyasal yapı ve faz analizleri, filmlere ait optik geçirgenlik eğrileri analiz edilerek yasak enerji aralığı hesaplamaları, AFM incelemeleri ve FE-SEM çalışmaları yapılmıştır. Karakterizasyon ölçümleri için Çizelge 5.4'te sunulmuş olan numuneler seçilmiştir.

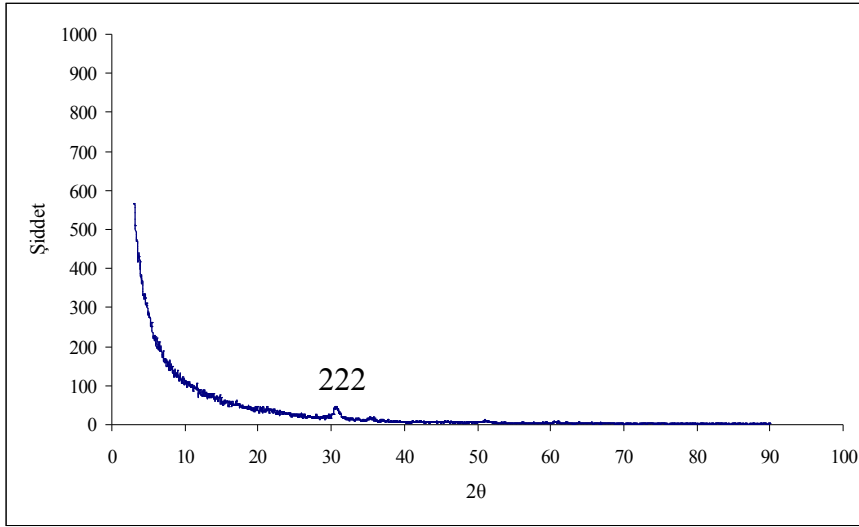
6.6 XRD Analiz Sonuçları

6.6.1 Kristal yapı

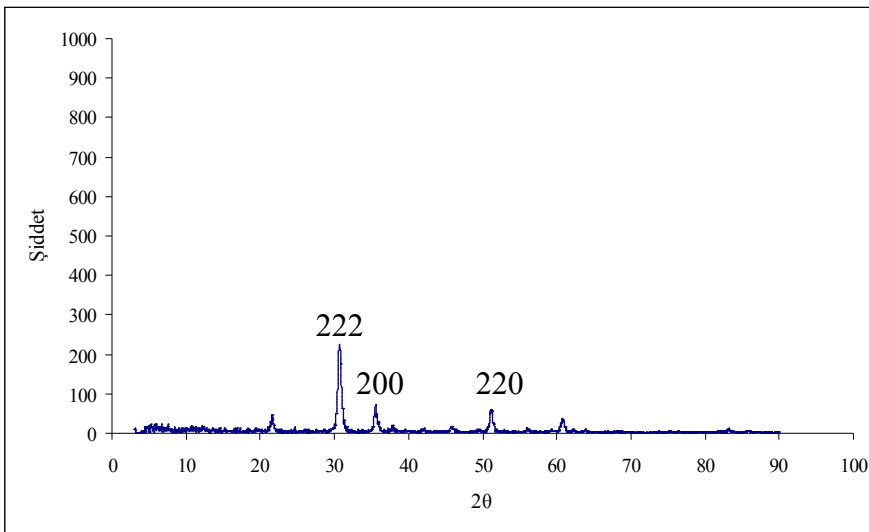
Deney numunelerinin X-ışını difraksiyon paternleri Şekil 6.30-6.36'da sunulmuştur.



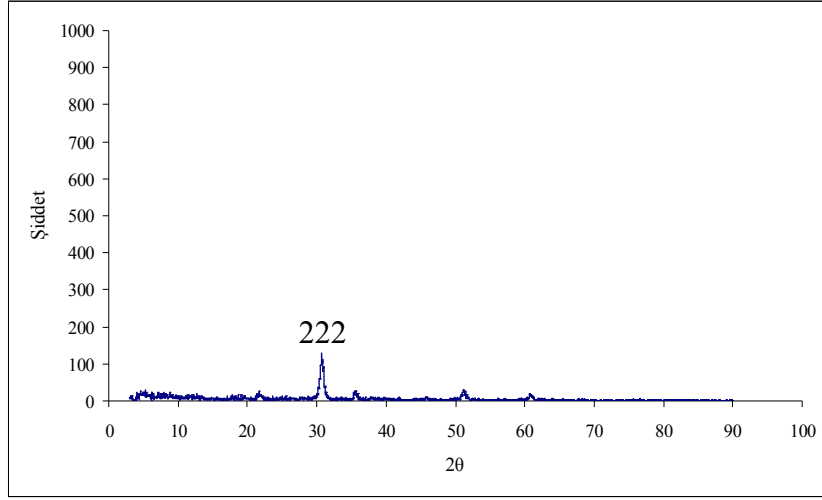
Şekil 6.30: Isıl işlem görmemiş ITO filmin XRD paterni.



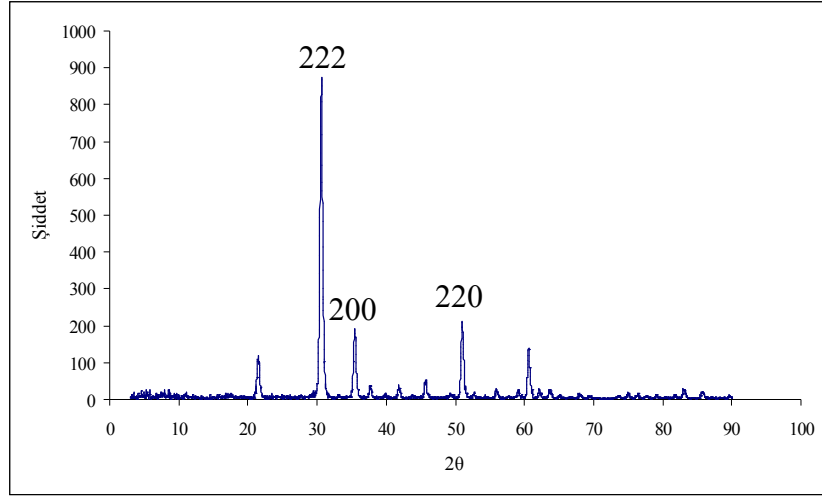
Şekil 6.31: 250 °C sıcaklıkta 17 dakika ısıl işlem uygulanan ITO filmin XRD paterni.



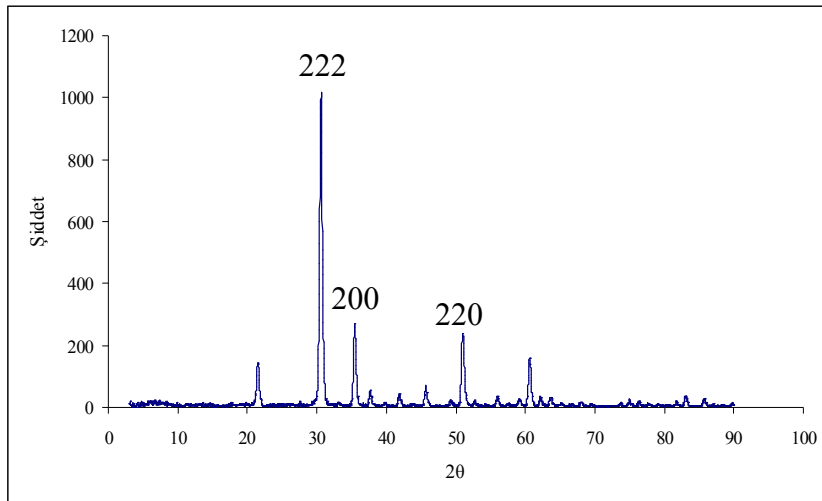
Şekil 6.32: 250 °C sıcaklıkta 140 dakika ısıl işlem uygulanan ITO filmin XRD paterni.



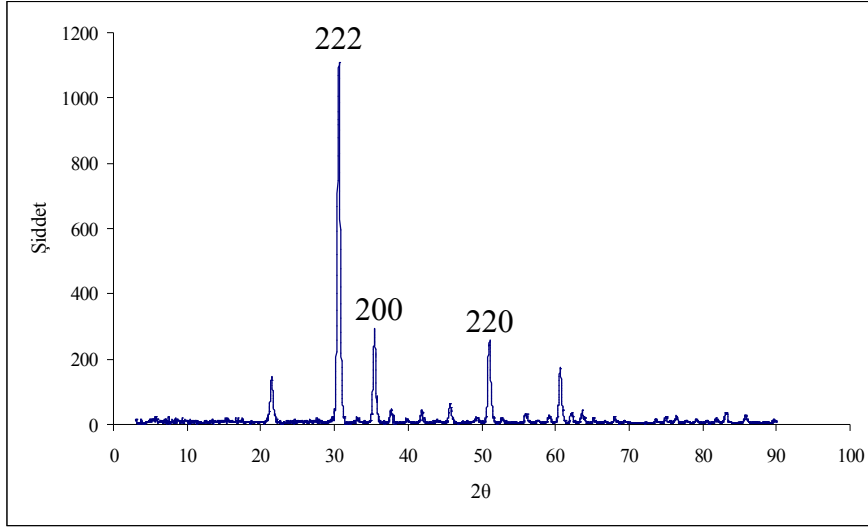
Şekil 6.33: 300 °C sıcaklıkta 21 dakika ısıl işlem uygulanan ITO filmin XRD paterni.



Şekil 6.34: 300 °C sıcaklıkta 140 dakika ısıl işlem uygulanan ITO filmin XRD paterni.



Şekil 6.35: 300 °C sıcaklıkta 257 dakika ısıl işlem uygulanan ITO filmin XRD paterni.



Şekil 6.36: 350 °C sıcaklıkta 22 dakika ısıtma işlemi uygulanan ITO filmin XRD paterni.

Şekil 6.30'da görüldüğü gibi ısıtma işlemi görmemiş numune amorf yapıdadır ve XRD piklerine sahip değildir. Isıtma işlemi görmüş numunelerde ise kristalleşme başlamakta ve XRD pikleri oluşmaktadır. Şekil 6.31-6.33'te görüldüğü gibi düşük tavlama sıcaklıklarında ve kısa tavlama sürelerinde piklerin şiddeti zayıftır, başka bir deyişle filmin amorf karakteri tamamen ortadan kalkmamıştır. Isıtma işlemi sıcaklığı ve süresi arttığında ise piklerin şiddeti artmakta, diğer bir deyişle daha etkin kristalleşme elde edilmektedir (Şekil 6.34-6.36).

Grafiklerden görüldüğü gibi, ısıtma işlemi gören filmlerin baskın büyüme düzlemi (222)'dir [24-26]. (222) difraksiyon pikleri ITO filmler için tercihli yönelme düzlemdir. Bu piklerin görülmesi, tavlama işlemi sırasında In_2O_3 ve $In_2O_xSn_y$ kristallerinin oluşumunu göstermektedir [24]. (222) düzlemi büyüme için minimum enerjiye sahip düzlemdir ve etkinliği kalay doplamadan etkilenmez [25]. (200) tercihli yönelmesi ise ITO filmlerde oksijen eksikliğiyle ilgilidir. Oksijen eksikliğine sahip veya 200 °C'nin üzeri sıcaklıklarda tavlanan filmlerde (200) difraksiyon piki gözlenmektedir [27].

ITO filmlerin (222) tercihli yönelmesi sergilemesinin nedeni, filmin çekirdeklenmesi aşamasında taban malzeme üzerindeki indiyum atomlarının, biksbayt kafes yapısındaki (222) düzlemine yakın yoğun paketli (111) düzlemine kümelenmesidir [28]. Yüksek taban malzeme sıcaklığında kaplama işlemi yapıldığında (400) düzleminde büyüme görülmektedir. Bu düzlemde büyüme, taban malzeme üzerindeki atomların hareketliliğine bağlıdır [28-29]. Oda sıcaklığında

kaplama işlemi yapıldığında, adatom hareketliliği sınırlı olacağı için, film amorf yapıya sahip olmaktadır. 200-400 °C aralığında tavlama işlemi yapıldığında film kristallenmekte ve (222) tercihli yönlenmesi göstermektedir [26,28]. Kalay atomları In_2O_3 latisi içersinde yeralan bileşik oluşturduğu için, metalik kalay veya kalay oksit piklerinin oluşumu beklenmemektedir [28,30].

Ayrıca düşük sıcaklıkta biriktirilen filmler yüksek oranda kristal hataları içermektedir ve bunun sonucu olarak film yapısı amorf yapıya yakın olmaktadır. Oksijen ortamında tavlama işlemi yapıldığında ise, filmdeki İndiyum/Oksijen oranı ideal stokiyometrik orana yaklaşmaktadır. Bu durum muhtemelen hata oranının azalmasıyla ve bunun sonucu daha az elektron saçılımıyla ilgilidir [31]. Oksijen ortamında yapılan tavlama işleminde, yapıdaki oksijen boşluğu konsantrasyonu azalmakta ve tercihli büyüme (222) düzleminde gerçekleşmektedir [29-31].

Bu çalışmada üretilen filmler de oda sıcaklığında kaplandığı için başlangıçta amorf yapıdadır. Yapılan tavlama işlemiyle kristalleşme meydana gelmektedir. Baskın kristal büyüme düzleminin (222) olması ve (200) piklerinin düşük şiddette olması, tavlama işlemi sırasında filmin kristalleşmesiyle, filmin stokiyometrik oranda oksitlenmesinin aynı anda gerçekleştiği anlamına gelmektedir. Bu nedenle, filmlerde (200) difraksiyon pikleri çok kısıtlı miktar ve şiddette oluşmuşlardır. Film büyümesi de tüm tavlama koşullarında, yeterli oksitlenmenin bir sonucu olarak minimum büyüme enerjisine sahip (222) düzleminde gerçekleşmiştir.

6.6.2 Latis deformasyonu

XRD patern dataları kullanılarak, (5.2) ve (5.3) formülleri yardımıyla deney numunelerine ait latis sabitleri ve latis deformasyon oranları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.4'te sunulmuştur. Isıl işlem görmemiş örneğe ait difraksiyon pikleri mevcut olmadığından, diğer bir deyişle bu örnek kristal yapıya sahip olmadığından, latis parametresi ve latis deformasyonu hesaplanamamıştır.

Kalay katkılama yapılmamış In_2O_3 için latis parametresi 10,118 °Å'dır. Ancak Bölüm 2.2'de açıklandığı gibi In_2O_3 yapısına %5-6 Sn katkılama yapıldığında latis sabitinde %0,05 kadar bir genişleme meydana gelmektedir. Yapılan çalışmalarda [29,32], latis yapısına Sn atomlarının yeralan olarak girmesi ve In_2O_3 latisini deforme etmesi nedeniyle, Sn katkılanmış filmlerin latis parametresinin daha büyük olduğu belirlenmiştir [32]. %4 Sn katkılanmış filmlerde latis parametresinin 10,123 °Å

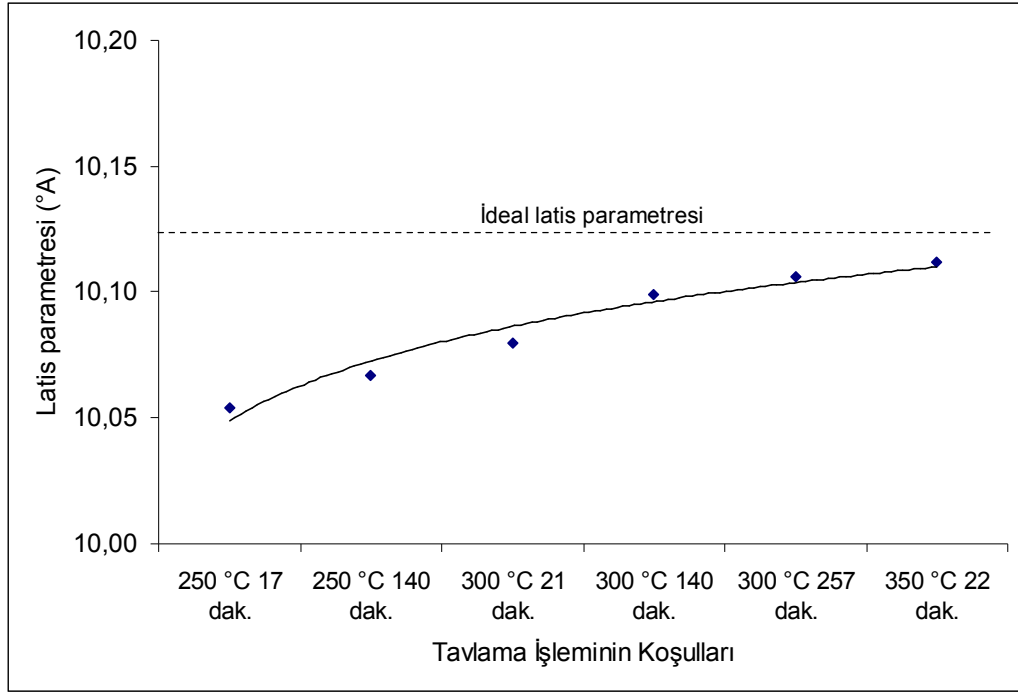
olduğu, %8-12 oranında Sn katkılanmış In_2O_3 için ise 10,124 °A olduğu ölçülmüştür. Bu çalışmada %10 Sn katkılanmış In_2O_3 kullanıldığı için, latis deformasyonu hesaplarında ideal latis parametresi 10,124 °A kabul edilmiştir.

Çizelge 6.4: Deney numunelerine ait latis sabitleri ve latis deformasyon oranları.

Numune No.	Isıl işlem koşulları	Latis parametresi (a)	Latis deformasyon oranı (%)	Geçirgenlik (T _{vis}) (%)	Direnç (ohm/kare)
N-3	250 °C 17 dak.	10,054	%0,69	76,8	19,9
N-6	250 °C 140 dak.	10,067	%0,56	78,8	18,3
N-8	300 °C 21 dak.	10,080	%0,43	78,5	18,5
N-11	300 °C 140 dak	10,099	%0,24	83,9	16,6
N-13	300 °C 257 dak	10,106	%0,17	82,8	18,9
N-15	350 °C 22 dak	10,112	%0,11	82,9	19,8

Çizelge 6.4'ten görüldüğü gibi, kaplama sonrası filmlere uygulanan ısıl işlemin sıcaklığı ve süresi, latis deformasyonunun azaltılması hususunda önemli etkiye sahiptir. Örneğin 350 °C'de 22 dakika tavlama işlemi yapılmış filmlerin latis deformasyonu, 250 °C'de hemen hemen aynı süre ısıl işlem yapılmış filmin latis deformasyonundan yaklaşık 7 kat daha azdır. Aynı şekilde, 300 °C'de 140 dakika tavlama işlemi yapılan filmin latis deformasyonu, 250 °C'de aynı süre tavlama işlemi yapılan filmin latis deformasyonunun yarısından daha azdır.

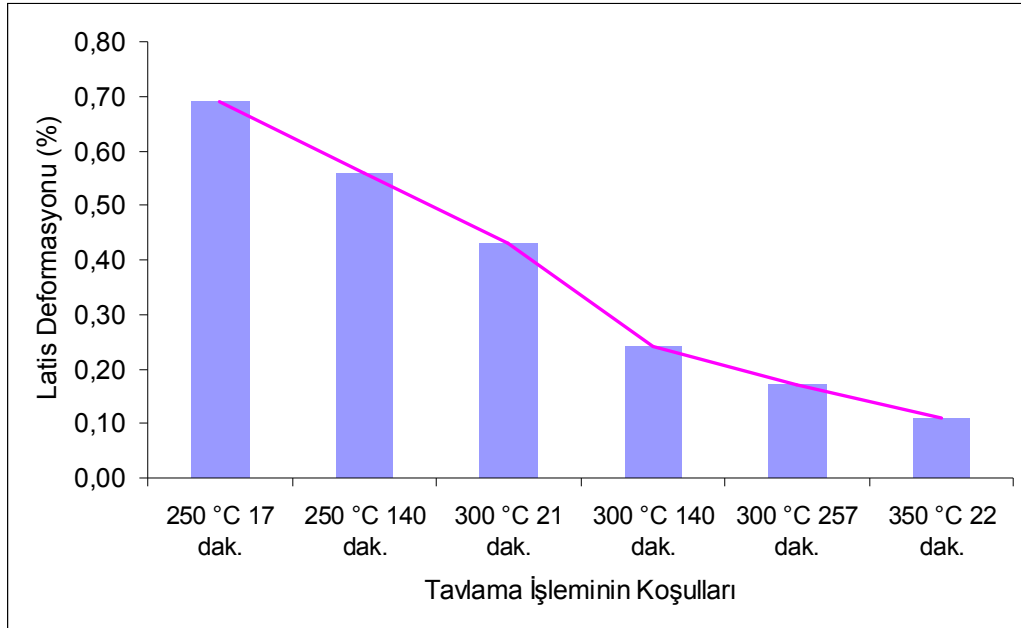
Tavlama işlemi sıcaklığına ve süresine bağlı olarak latis parametresinin değişimi ve elde edilen latis parametrelerinin, kalay katkılanmış In_2O_3 için ideal latis parametresiyle karşılaştırması Şekil 6.37'de sunulmuştur.



Şekil 6.37: Tavlama işlemi sıcaklığına ve süresine bağlı olarak latis parametresinin değişimi.

Şekil 6.37’de görüldüğü gibi, tavlama işleminin sıcaklığı ve süresi arttıkça, elde edilen filmin latis parametresi ideal latis parametresine yaklaşmaktadır. Bu durum, tavlama işleminin film yapısındaki latis hatalarını azalttığını göstermektedir.

Tavlama işlemi sıcaklığına ve süresine bağlı olarak latis deformasyonunun değişimi Şekil 6.38’de gösterilmiştir.

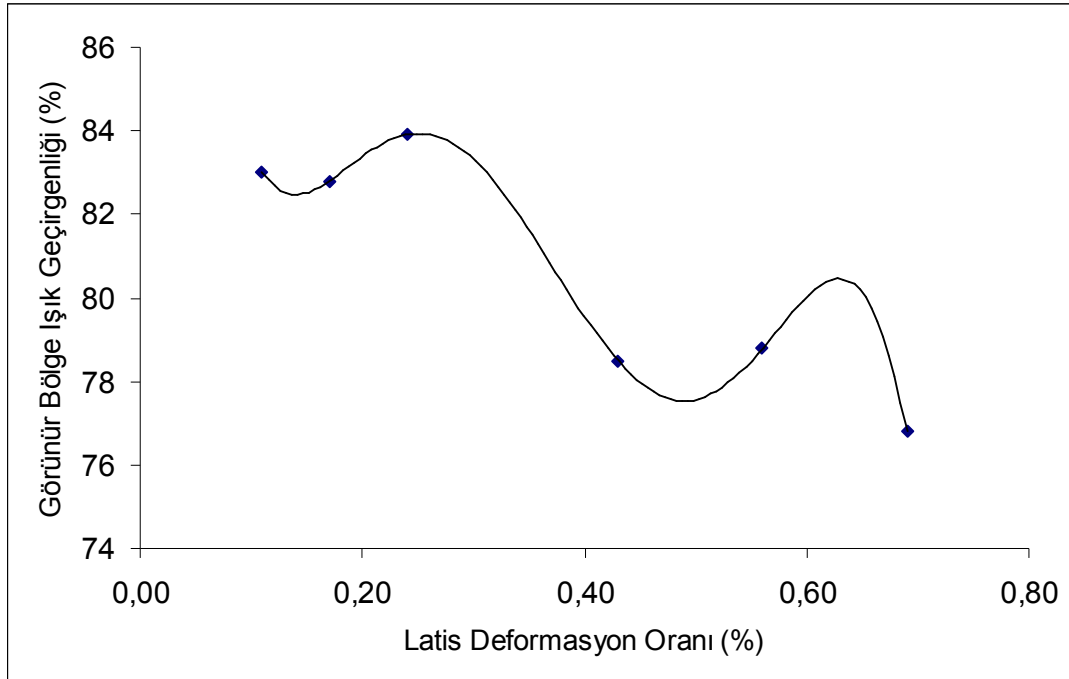


Şekil 6.38: Tavlama işlemi sıcaklığına ve süresine bağlı olarak latis deformasyonunun değişimi.

Görüldüğü gibi, tavlama işleminin sıcaklığı ve süresi arttıkça, film kristallerinin latis deformasyonu hızlı bir şekilde azalmaktadır. Bu durum uygulanan tavlama işlemi ile latis hatalarının etkin bir şekilde azaldığını göstermektedir.

Yapılan çalışmalarda [29-30,32-33], uygulanan tavlama prosesinin hem film yapısındaki metalik veya yetersiz oksitlenmiş indiyum ve kalayın oksidasyonunu sağladığı, hem de ITO kristal yapısındaki latis hatalarını (boşluklar, arayer empüriteleri vb.) azalttığı için optik geçirgenliği arttırdığı gözlenmiştir [33]. Tavlama sıcaklığının artışıyla bant boşluğu (Eg)'nin da arttığı ve bunun sonucunda görünür bölgede düşük absorpsiyon ve yüksek geçirgenlik sağlandığı belirlenmiştir [33]. Ayrıca, stokiometri altı ve üstü oksijen içeren filmlerde latis deformasyonunun ve latis hatalarının daha yüksek oranda olduğu, latis deformasyonunun yüksek oranda olması durumunda bu yapısal hatalar ve aşırı oksijen bir elektron tuzağı gibi davrandığı için taşıyıcı yoğunluğunu da azalttığı rapor edilmektedir [29-30]. Tavlama işlemi sonucunda, yapıdaki nokta hataları ve kalayın arayer empüriteleri azaldığı için taşıyıcı yoğunluğunda ve hareketliliğinde artış sağlanmıştır [32]. Taşıyıcı hareketliliğindeki artışın, latis hatalarının azalması sonucu empürite saçılımındaki azalmayla bağlantılı olduğu belirlenmiştir [32]. Bu etkenlerin hepsi ilerki bölümlerde detaylı olarak incelenecektir.

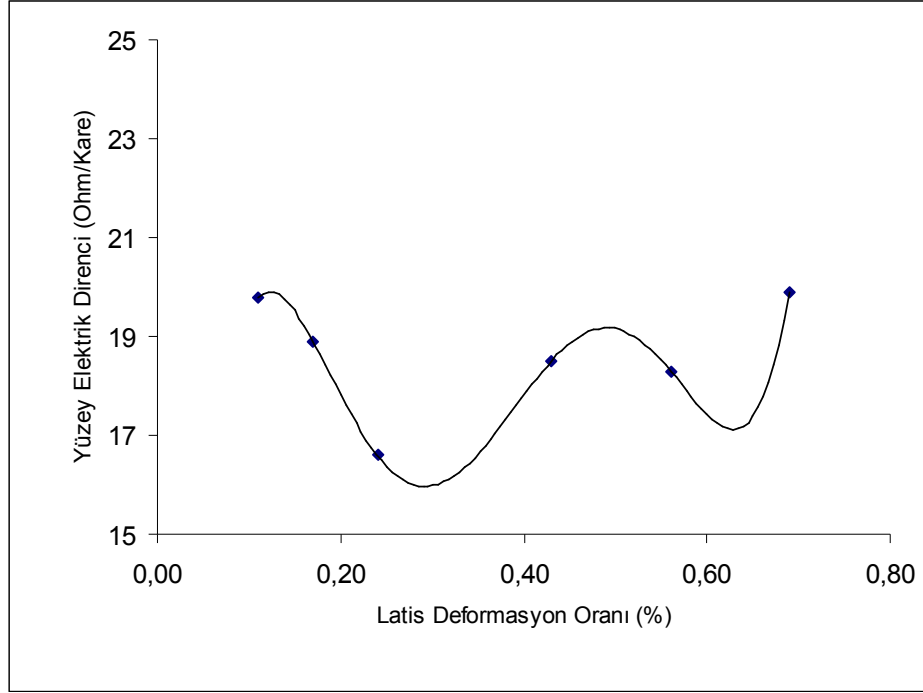
Film yapısındaki latis deformasyon oranına bağlı olarak görünür bölge ışık geçirgenliğinin değişimi Şekil 6.39'da sunulmuştur.



Şekil 6.39: Latis deformasyon oranına bağlı görünür bölge geçirgenliğinin değişimi.

Görüldüğü gibi latis deformasyon oranının azalmasıyla görünür bölge ışık geçirgenliğinde önemli artışlar meydana gelmektedir. Bu bulgu, beklentileri desteklemektedir.

Film yapısındaki latis deformasyon oranına bağlı olarak yüzey direncinin değişimi Şekil 6.40'da gösterilmiştir.



Şekil 6.40: Latis deformasyon oranına bağlı yüzey direncinin değişimi.

Şekil 6.40'da görüldüğü gibi, uygulanan tavlama işlemi ile latis deformasyonunun azalmasıyla yüzey direncinde de azalma meydana gelmektedir; başka bir deyişle filmin elektrik iletkenliği artmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda uzun süreli tavlama uygulanması halinde, latis deformasyon oranı azaldığı halde yüzey direncinde artış eğilimi göze çarpmaktadır. Bu sonuç yüksek sıcaklıkta ve uzun süreli tavlama işlemlerinde filmde aşırı oksitlenmenin meydana geldiğini ve bu mekanizmanın da film yapısındaki oksijen boşluklarını doldurarak filmin yalıtkan bir oksit film olarak davranmasına neden olduğunu göstermektedir. Bu mekanizmalar ilerki bölümlerde açıklanacaktır.

Bu çalışmada filmin iç gerilme ölçümleri yapılmamıştır. Ancak (5.4) formülü incelendiğinde, filmin iç gerilmesinin, latis deformasyonu ile doğru orantılı olduğu görülmektedir. Diğer bir deyişle, tavlama işlemi ile latis deformasyonunun

azaltılması, aynı zamanda filmin iç gerilmesinin de azaltılması anlamına gelmektedir. Bu sonuç, kaplama sonrası yapılan tavlama işlemiyle, düşük iç gerilmeye sahip, düşük hata yoğunluğu içeren ideale yakın bir kristal yapının elde edilebildiğini göstermektedir.

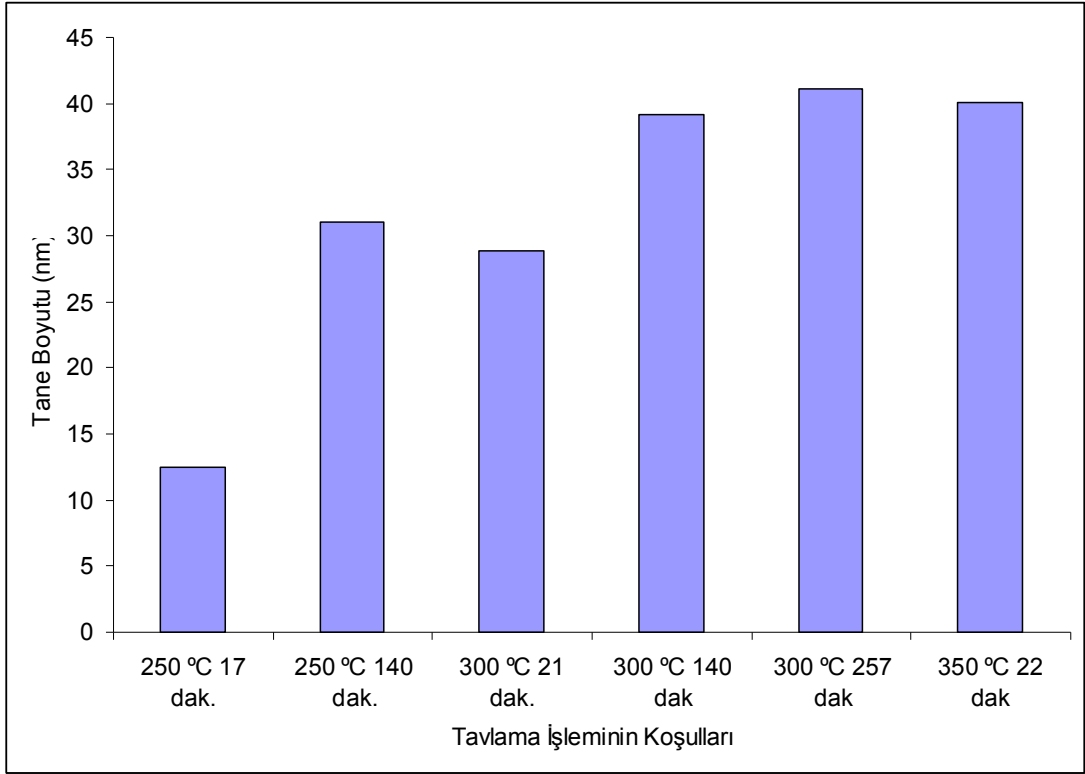
6.6.3 Tane boyutu ölçümleri

ITO kaplamaların tane boyutları, x-ışını difraksiyon verilerinden, her numune için difraksiyon piklerinin olduğu 2θ açıları ve bu açılara karşılık gelen FWHM (Full Width Half Maximum) değerleri ölçülerek, (5.4) formülüne göre hesaplanmıştır. FWHM, x-ışınları difraksiyon piklerinin yüksekliğinin orta noktasındaki genişliktir. Tane boyutu ölçüm sonuçları Çizelge 6.5'te gösterilmiştir. Tane boyutu hesaplamaları yapılırken, her kaplama numunesi için XRD incelemeleri sonucu belirlenen en baskın yönlenme düzlemi olan (222) büyüme düzlemine karşılık gelen pikler baz alınmıştır.

Çizelge 6.5: Deney numunelerine ait tane boyutları.

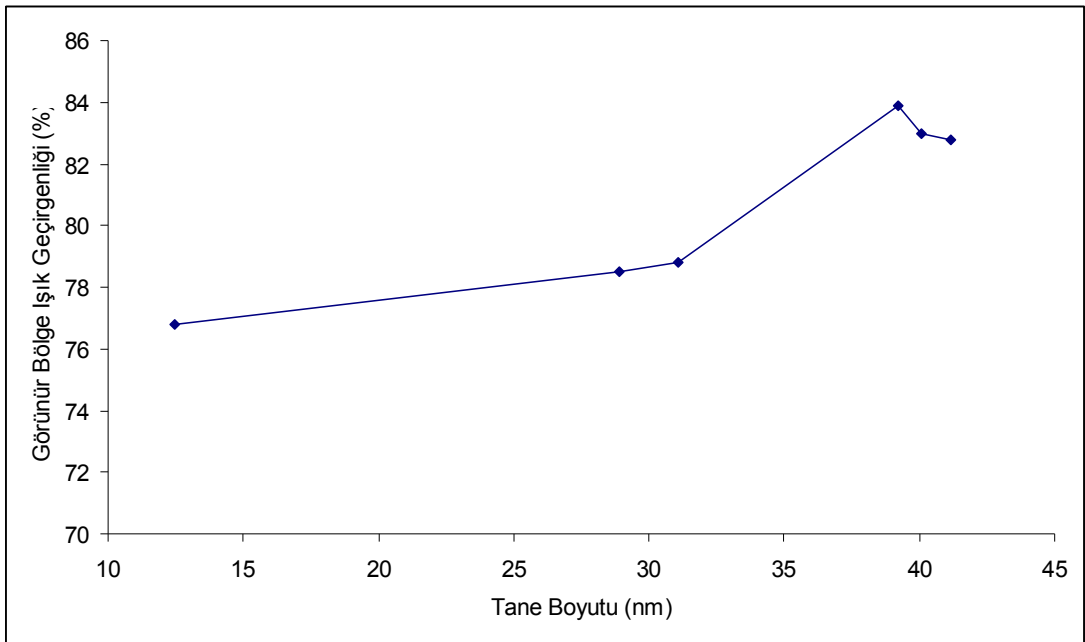
Numune No.	Isıl işlem koşulları	Tane boyutu (nm)
N-3	250 °C 17 dak.	12,47
N-6	250 °C 140 dak.	31,07
N-8	300 °C 21 dak.	28,90
N-11	300 °C 140 dak	39,21
N-13	300 °C 257 dak	41,16
N-15	350 °C 22 dak	40,05

Tavlama işlemi sıcaklığına ve süresine bağlı olarak tane boyutunun değişimi Şekil 6.41'de gösterilmiştir.

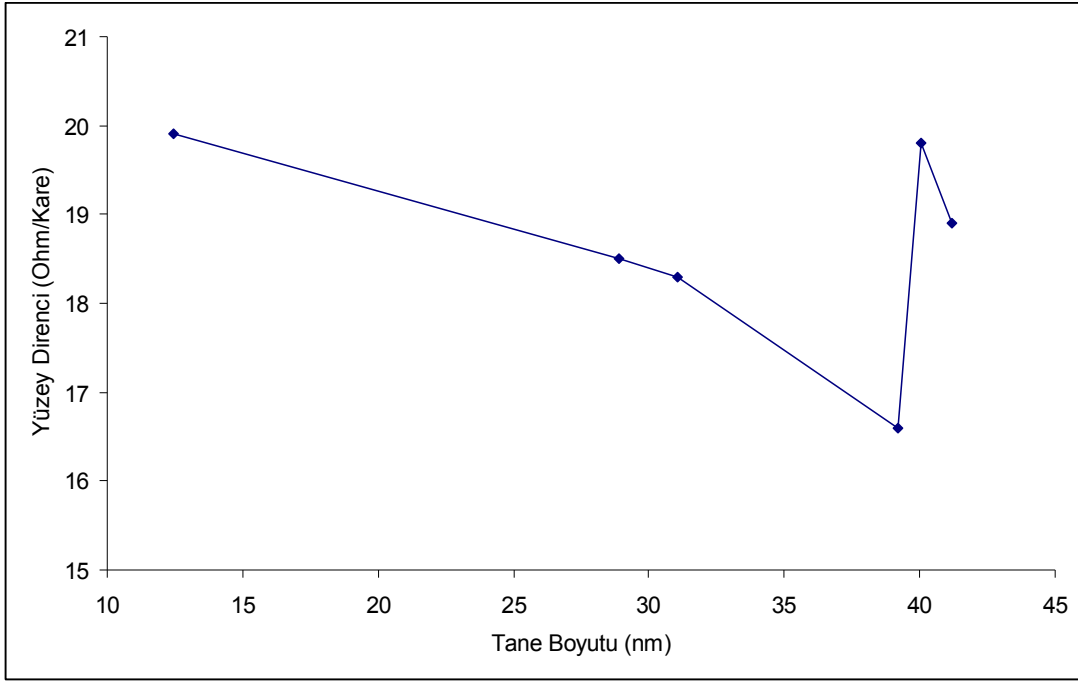


Şekil 6.41: Tavlama işlemi sıcaklığına ve süresine bağlı olarak tane boyutunun değişimi.

Şekil 6.41 incelendiğinde, tavlama işleminin sıcaklığının ve süresinin artmasına bağlı olarak tane boyutunun da arttığı görülmektedir. Tane boyutuna bağlı olarak görünür bölge ışık geçirgenliğinin ve yüzey direncinin değişimleri Şekil 6.42 ve 6.43'te gösterilmiştir.



Şekil 6.42: Tane boyutuna bağlı görünür bölge ışık geçirgenliğinin değişimi.



Şekil 6.43: Tane boyutuna bağlı yüzey direncinin değişimi.

Şekil 6.42 ve 6.43'te görüldüğü gibi, tane boyutunun artmasıyla filmin görünür bölge ışık geçirgenliğinde artış, yüzey direncinde ise azalma eğilimi göze çarpmaktadır. Yüksek sıcaklıkta ve uzun süreli yapılan tavlama işlemlerinde ise tane boyutu daha da artmakta, ancak bu koşullarda filmin ışık geçirgenliğinde azalma ve yüzey direncinde artma eğilimi başlamaktadır. Bu durumun, yüksek sıcaklıkta ve uzun süreli tavlama işlemlerinin neden olduğu aşırı oksitlenmeye bağlı olduğu düşünülmektedir.

Genel olarak, oda sıcaklığında biriktirilen ITO filmler amorf yapıda veya çok küçük tane boyutuna sahip olmaktadır [24,32]. Tavlama işlemi ile kristallenme meydana gelmekte ve filmin elektriksel ve optik özellikleri gelişmektedir. Amorf yapıda ve/veya nano taneli filmler daha fazla tane sınırına sahiptir ve bunlar da tane sınırı saçılımını artırarak filmin iletkenliğini ve ışık geçirgenliğini azaltmaktadır [24,31]. Kaplama sonrası tavlama işlemi ile tane boyutu arttırıldığında, yapıda tane sınırlarının yoğunluğu ve miktarı azalır. Bunun sonucunda, daha az sayıda taşıyıcı tane sınırlarında alıkonulur ve bu da daha yüksek miktarda serbest taşıyıcının oluşumunu sağlar. Bu durum Burstein-Moss etkisiyle de uyumludur [21]. Diğer bir deyişle tane boyutu arttığında, tane sınırlarının yüklü taşıyıcıların hareketine etkisi azalmaktadır. Tane sınırları film yapısında elektron hareketlerine bir engel oluşturduğu için, tane büyümesi sonucu tane sınırlarının elektron hareketlerini engelleme etkisi azalmakta ve yapıdaki taşıyıcı hareketliliği artmaktadır [34-38].

Ayrıca, tane boyutunun artması daha iyi bir kristal yapının meydana gelmesi anlamına gelmektedir. Tane sınırı miktarının azalmasıyla paketlenme yoğunluğu da artmaktadır. Tavlama işleminin sıcaklık ve süresi arttığında, filmin amorf doğası azalmakta ve daha kristal hale gelmektedir. Bunun sonucunda, tane sınırı saçılımında ve empürite saçılımındaki azalmaya bağlı olarak hem taşıyıcı hareketliliğinde hem de optik geçirgenlikte artış meydana gelmektedir [29,32,39,40].

Son olarak, düşük oksijen kısmi basıncı altında veya oksijensiz ortamda kaplanan ITO filmlerde InO_x ve SnO_x gibi oksijene doymamış alt oksit yapıları oluşmaktadır. Bu alt oksitler görünür bölgede soğrulmaya (absorpsiyon) ve saçılmaya neden olmaktadır. Tavlama işlemi ile bu alt oksitler stokiometrik yapıya oksitlenmektedir. Ancak kalıntı oksijen, tane sınırları gibi hatalı bölgelere kümelenmektedir. Bu kalıntı oksijen, optik absorpsiyona ve optik saçılmaya neden olarak ışık geçirgenliğini azaltmaktadır. Tane büyümesi ile, yapıdaki hatalı bölge miktarı azaltılarak bu etki hafifletilmekte ve ışık geçirgenliği artırılabilir [16,36,40-41].

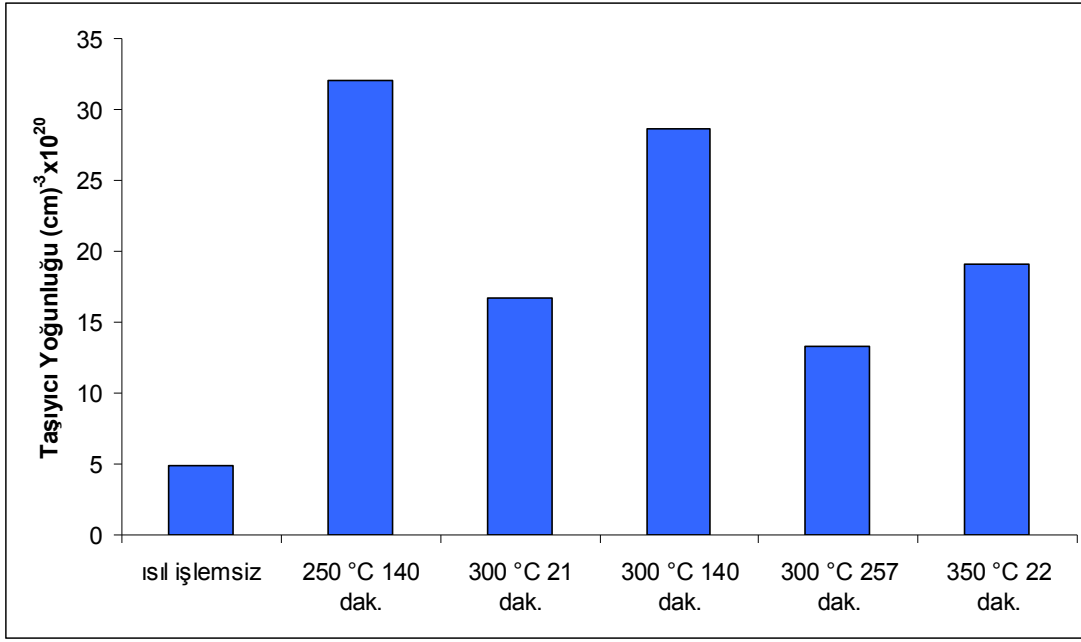
6.7 Taşıyıcı Yoğunluğu ve Hareketliliği

Deney numunelerine ait Hall ölçümleri yapılmış, ölçülen taşıyıcı yoğunluğu, taşıyıcı hareketliliği ve elektrik iletkenliği sonuçları Çizelge 6.6'da sunulmuştur.

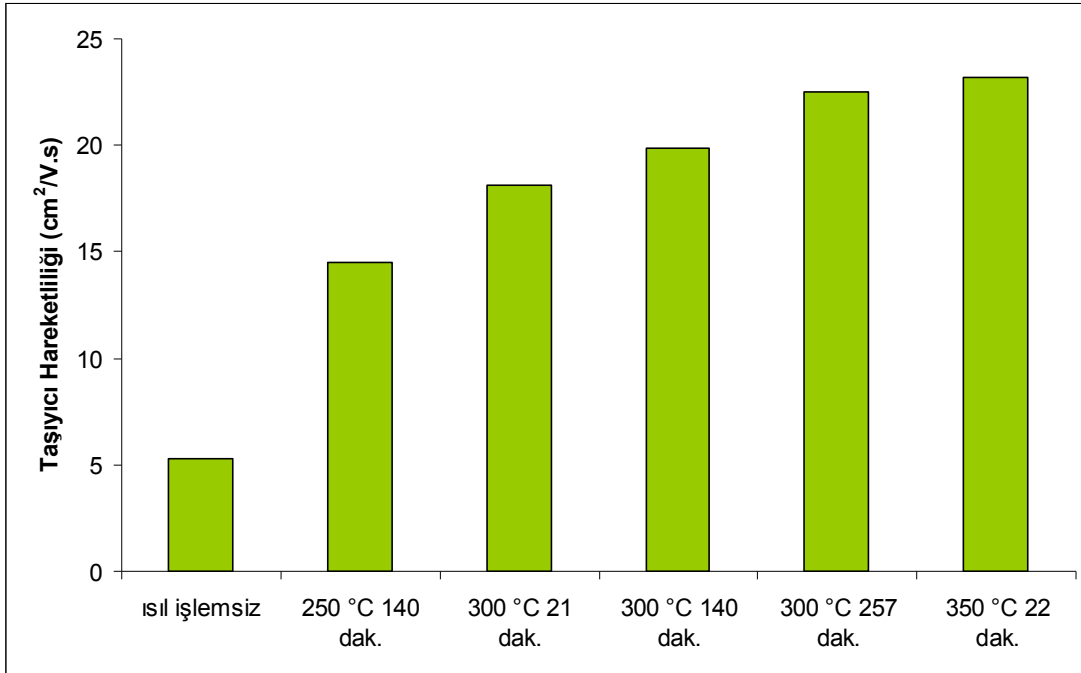
Çizelge 6.6: Deney numunelerine ait taşıyıcı yoğunluğu, hareketliliği ve iletkenlik sonuçları.

Numune No.	Isıl işlem koşulları	Taşıyıcı yoğunluğu (cm^{-3})	Taşıyıcı hareketliliği ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	İletkenlik ($\Omega.\text{cm}$) ⁻¹
N-1	Isıl işlemsiz	$4,89.10^{20}$	5,26	412
N-6	250 °C 140 dak.	$3,20.10^{21}$	14,5	7450
N-8	300 °C 21 dak.	$1,67.10^{21}$	18,1	4840
N-11	300 °C 140 dak	$2,86.10^{21}$	19,9	7740
N-13	300 °C 257 dak	$1,33.10^{21}$	22,5	4780
N-15	350 °C 22 dak	$1,91.10^{21}$	23,2	7110

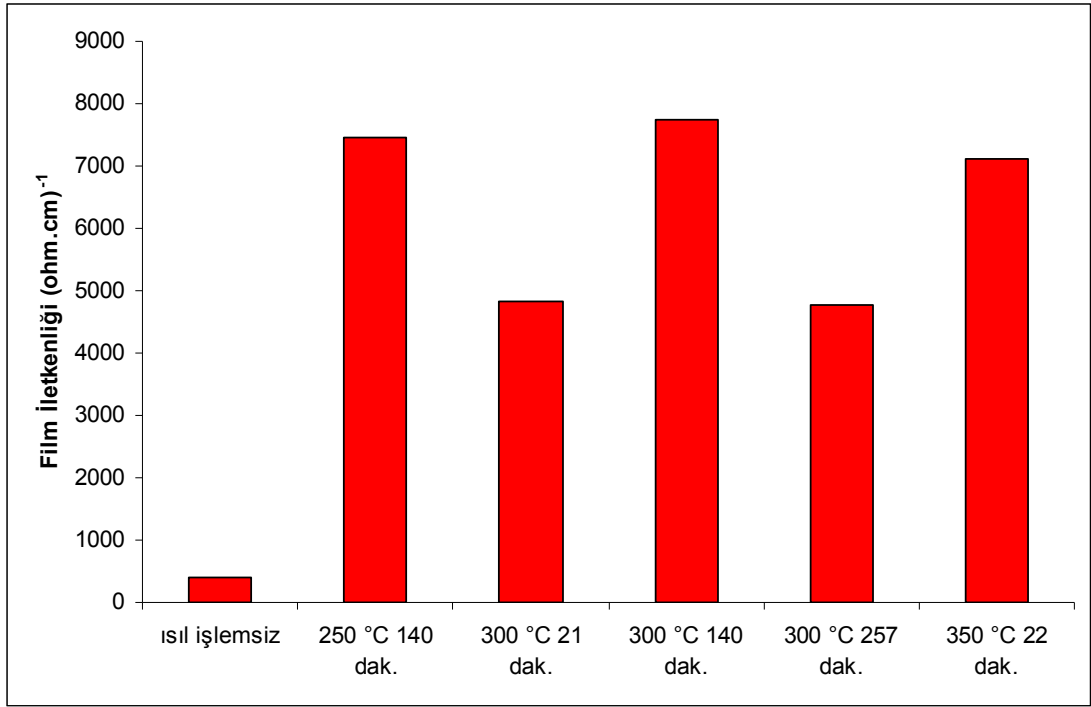
Tavlama işlemi sıcaklığına ve süresine bağlı olarak taşıyıcı yoğunluğunun, taşıyıcı hareketliliğinin ve film iletkenliğinin değişimi Şekil 6.44-6.46'da gösterilmiştir.



Şekil 6.44: Tavlama işlemi sıcaklığına ve süresine bağlı olarak taşıyıcı yoğunluğunun değişimi.



Şekil 6.45: Tavlama işlemi sıcaklığına ve süresine bağlı olarak taşıyıcı hareketliliğinin değişimi.



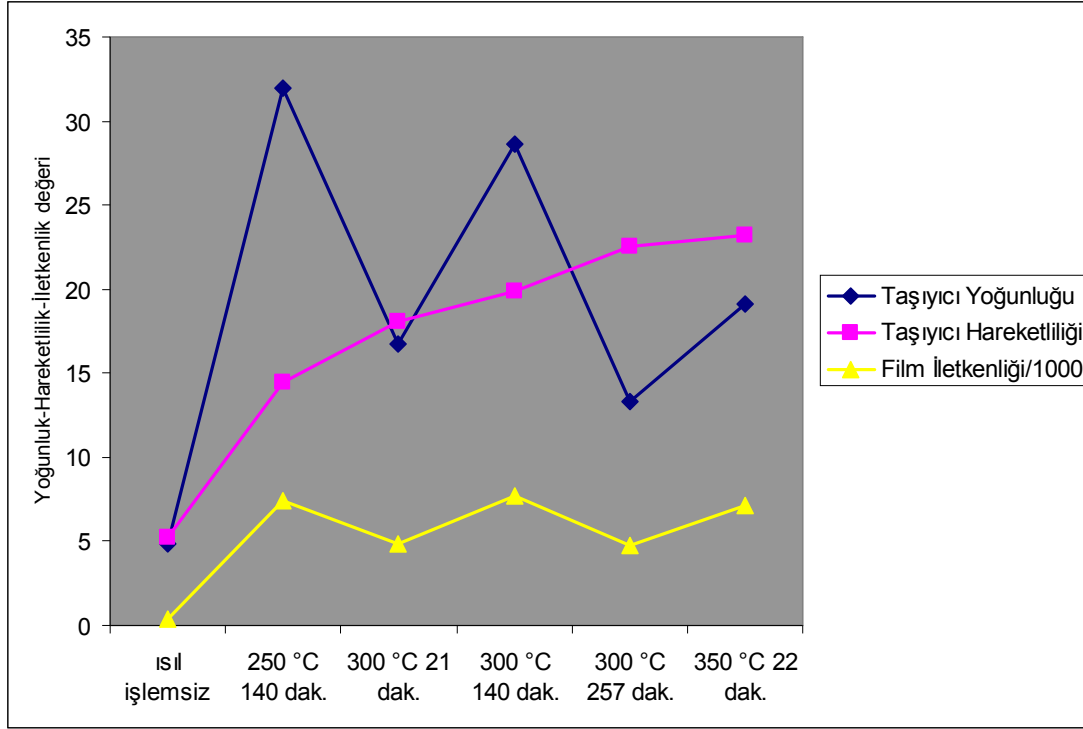
Şekil 6.46: Tavlama işlemi sıcaklığına ve süresine bağlı olarak film iletkenliğinin değişimi.

Şekil 6.44 incelendiğinde, tavlama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak taşıyıcı yoğunlukları değişiminin oldukça değişken bir karaktere sahip olduğu görülmektedir. Uygulanan ısıl işlemin ilk aşamalarında taşıyıcı yoğunluğu hızla artmakta, ısıl işlemin sıcaklığı ve süresi arttıkça azalma eğilimine girmektedir. Bu durum tavlama işleminin başlangıcında yapıdaki oksijen boşluklarının hızla artması sonucu taşıyıcı miktarındaki artışla açıklanabilir. Tavlamanın ilerleyen aşamalarında ise filmin oksidasyonu sonucu bu oksijen boşlukları dolmakta ve serbest taşıyıcı miktarında bir azalma eğilimi başlamaktadır.

Şekil 6.45 incelendiğinde ise, tavlama süresinin ve sıcaklığının artmasıyla taşıyıcı hareketliliğinde artış meydana geldiği göze çarpmaktadır. Tavlama sıcaklığının taşıyıcı hareketliliği üzerindeki etkisinin, tavlama süresinden daha baskın olduğu görülmektedir.

Şekil 6.46 incelendiğinde, film iletkenliğinin değişiminin taşıyıcı yoğunluğu değişimiyle aynı karakterde olduğu anlaşılmaktadır. Diğer bir deyişle film yapısındaki serbest taşıyıcı yoğunluğunun artmasıyla film iletkenliği de artmaktadır. Serbest taşıyıcılar elektriksel yükü taşıdıkları ve filmin elektrik iletkenliğini sağladıkları için, bu beklenen bir sonuçtur. Film yapısındaki taşıyıcı yoğunluğu,

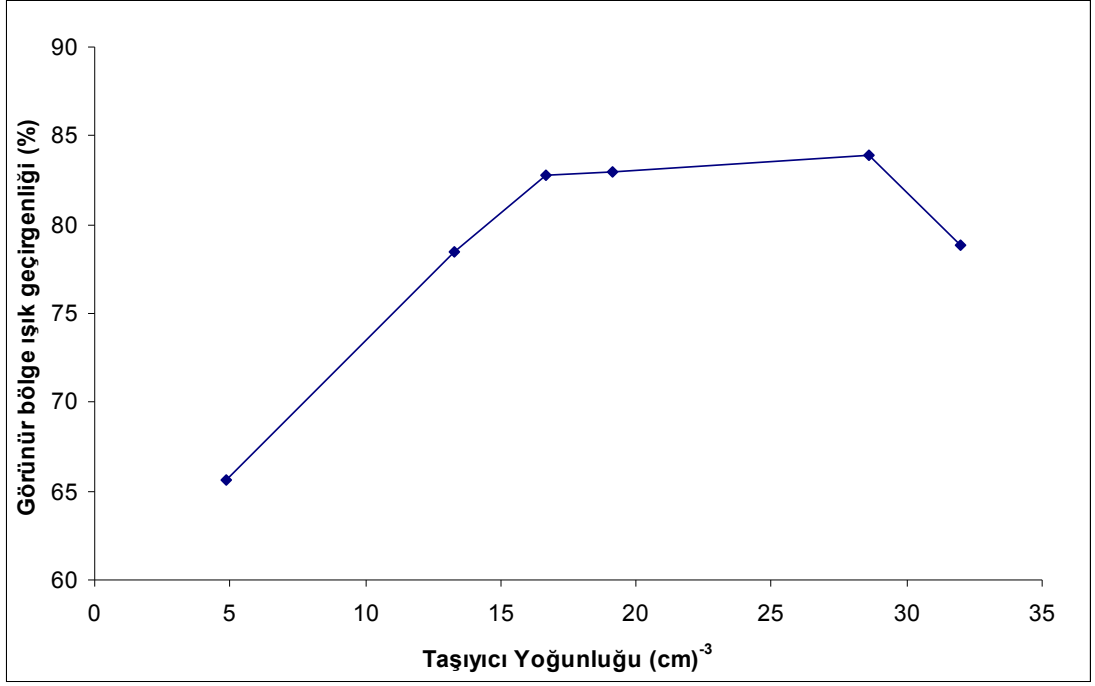
taşıyıcı hareketliliği ve film iletkenliği arasındaki etkileşim Şekil 6.47’de sunulmuştur.



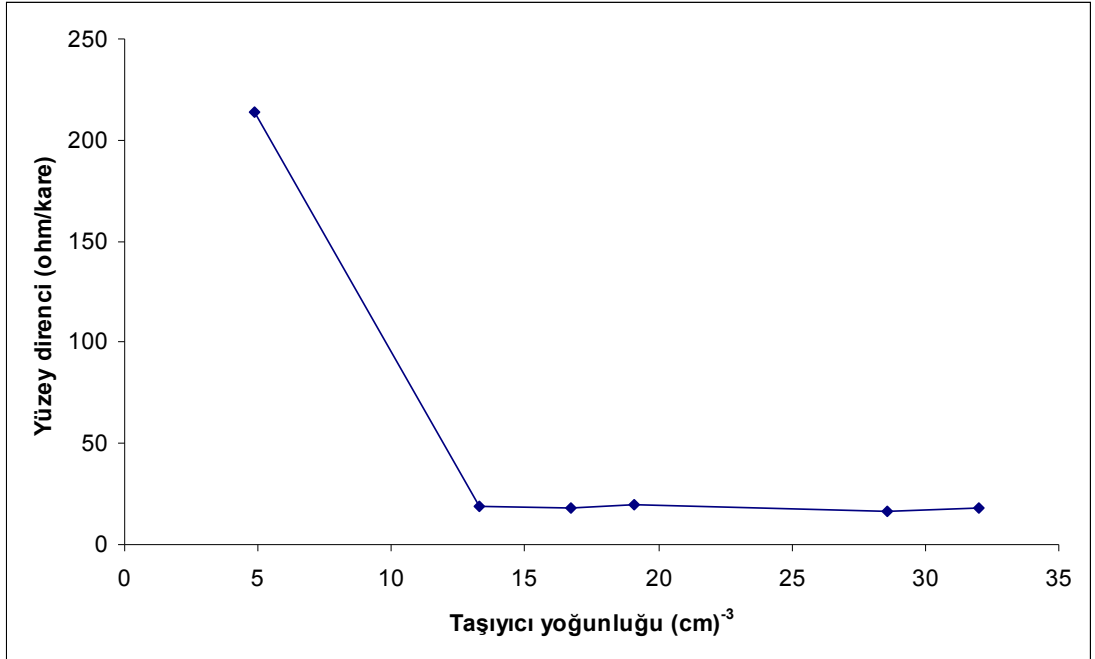
Şekil 6.47: Taşıyıcı yoğunluğu, taşıyıcı hareketliliği ve film iletkenliği arasındaki etkileşim.

Şekil 6.47’de görüldüğü gibi film iletkenliği özellikle taşıyıcı yoğunluğundan etkilenmektedir. Taşıyıcı hareketliliğinin etkisi daha sınırlı düzeydedir.

Taşıyıcı yoğunluğuna bağlı olarak görünür bölge ışık geçirgenliğinin ve yüzey direncinin değişimleri Şekil 6.48 ve 6.49’da gösterilmiştir.

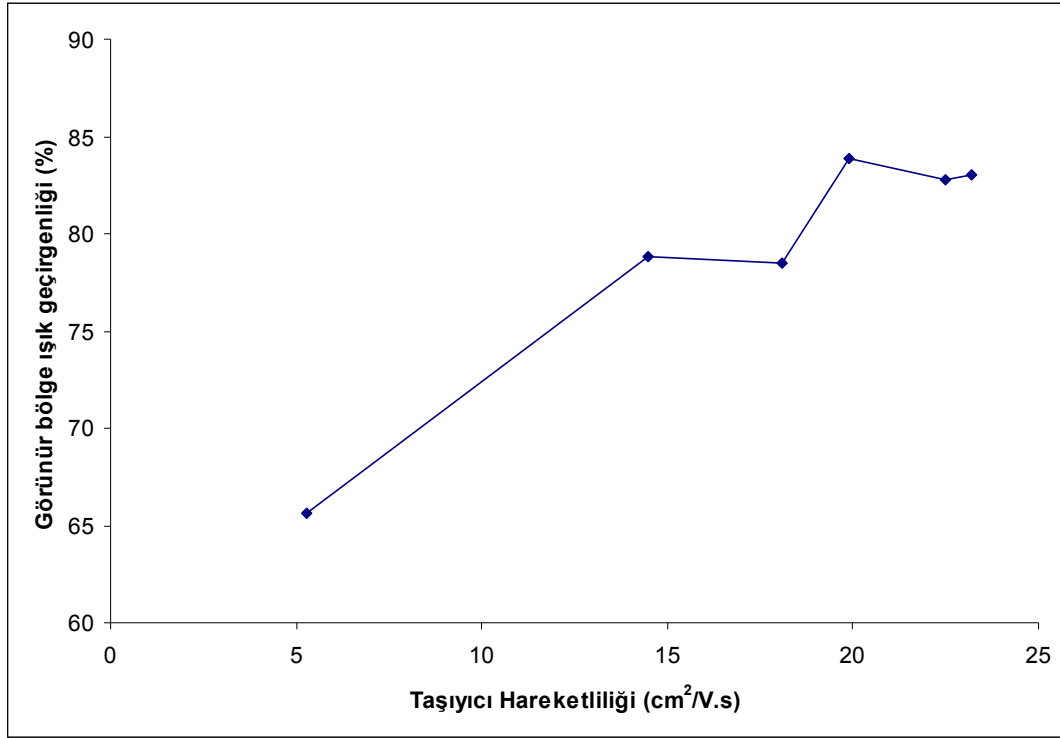


Şekil 6.48: Taşıyıcı yoğunluğuna bağlı görünür bölge ışık geçirgenliğinin değişimi.

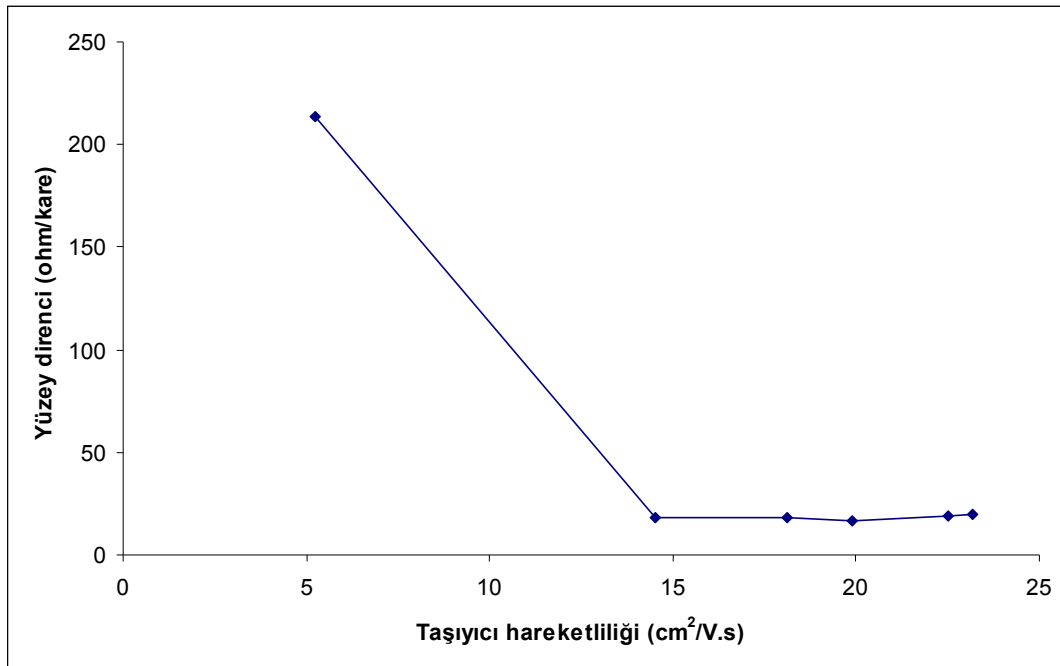


Şekil 6.49: Taşıyıcı yoğunluğuna bağlı yüzey direncinin değişimi.

Taşıyıcı hareketliliğine bağlı olarak görünür bölge ışık geçirgenliğinin ve yüzey direncinin değişimleri Şekil 6.50 ve 6.51’de gösterilmiştir.



Şekil 6.50: Taşıyıcı hareketliliğine bağlı görünür bölge ışık geçirgenliğinin değişimi.



Şekil 6.51: Taşıyıcı hareketliliğine bağlı yüzey direncinin değişimi.

Şekil 6.48’de görüldüğü gibi, taşıyıcı yoğunluğunun artmasıyla filmin ışık geçirgenliği başlangıçta artmakta, yüksek taşıyıcı yoğunluğu değerlerinde ise azalma eğilimine girmektedir. Film yapısındaki taşıyıcı miktarının çok fazla artması optik saçılmaya yol açacağından, bu beklenen bir sonuçtur. Şekil 6.49’da görüldüğü gibi,

taşıyıcı yoğunluğunun artmasıyla yüzey direnci azalmaktadır. Filmin elektriksel iletkenliği, serbest taşıyıcı miktarına bağlı olduğu için bu bulgu mantıklıdır.

Şekil 6.50 ve 6.51'de görüldüğü gibi, taşıyıcı hareketliliğinin artmasıyla, filmin ışık geçirgenliği artmakta, elektrik direnci ise azalmaktadır.

Genel olarak taşıyıcı yoğunluğunun değişimi başlangıçta direnci daha fazla etkilemekte, daha uzun süreli tavlama işlemlerinde daha iyi kristallenmeye bağlı olarak taşıyıcı hareketliliği de etkinlik kazanmakta ve bu etkiye eşlik etmektedir. Tavlama işleminin başlangıç aşamalarında yalıtkan ve geçirgenliği düşük stokiyometri altı oksitlerin oksidasyonu ile serbest kalan elektronların artışı nedeniyle direnç azalmaktadır. Tavlama işleminin ikinci aşamasında ise filmin stokiyometrik bileşimde kristallenmesi ile elektron hareketliliği hızla artmakta ve direnç daha fazla düşmektedir. Tavlamanın üçüncü aşamasında ise kristallenmenin daha da artmasıyla yapıdaki kalay, indiyumun yerini almakta ve fazladan bir elektron vererek yapıdaki taşıyıcı yoğunluğunu daha da arttırmaktadır. Taşıyıcı yoğunluğundaki bu artış, film iletkenliğinin de artmasını sağlamaktadır. Ayrıca yapıdaki stokiyometrik oksit oranının artmasıyla, filmin ışık geçirgenliğinde de artış meydana gelmektedir [25,42-45]. Tavlama prosesi ile taşıyıcı yoğunluğunun artmasının yapıda oksijen boşluklarının oluşumu ile ilgili olduğu da düşünülmektedir. Kolonsal amorf film yapısında kolonlar arası sınırlarda oksijen ve su molekülleri bulunmaktadır. Tavlama işleminin ilk aşamasında amorf kolonların arasındaki oksijen ve su moleküllerinin kaybı ile ilave oksijen boşlukları oluşmaktadır. Amorf ITO filmlerde Sn^{+4} , In^{+3} 'un yerini almaz ve genellikle bir oksijen anyonuyla birleşerek yüksüz bir empürite halinde bulunur [46-47]. Tavlama ile Sn^{+4} ile O^{-2} iyonlarının nötral bileşik oluşturma ihtimali azalır ve bu yer değiştirme gerçekleşerek serbest elektron yoğunluğunda artış ve buna paralel dirençte azalma meydana gelir [47]. Bu oluşum filmin kristallenmesiyle eş zamanlı olarak gerçekleşmektedir ve kalayın aktifleşmesi iletim bandına ilave bir elektron sağlamaktadır; diğer bir deyişle serbest elektron yoğunluğu filmin kristallenme derecesiyle doğru orantılı olarak artmaktadır [46,48-50].

Ayrıca uygulanan tavlama işlemi ile amorf yapıdaki zayıf bağlı In-O bağları kırılmakta ve zayıf bağlı oksijenin dışarı atılmasıyla oksijen boşlukları oluşmaktadır [51-56]. Her oksijen boşluğu iki elektron vererek taşıyıcı yoğunluğunun artmasına katkı sağlamaktadır [28]. Bu nedenle ITO film amorf yapıdayken bile tavlama ile

elektron yoğunluğunda hızlı bir artış meydana gelmektedir [52-54]. Oksijen ortamında tavlama işleminde oksijen boşluklarının dolmaya başlamasıyla taşıyıcı yoğunluğu azaldığı halde, taşıyıcı hareketliliği arttığı için film direnci azalmaktadır [21,51]. Uzun süreli tavlamalarda ise tüm oksijen boşlukları oksijen radikalleri ile doldurulduğu ve yapıda yüksek miktarda oksijen kimyasal olarak absorbe olduğu için dirençte artış meydana gelmektedir [34,51,57]. Kimyasal olarak absorbe olan oksijen, serbest taşıyıcılar için kuvvetli bir tuzak gibi davrandığı için taşıyıcı yoğunluğu da hızla azalmaktadır [34,57]. Bu nedenle ITO filmlerin oksijen içeriği, filmin elektriksel özellikleri açısından kritik öneme sahiptir [51]. 250 °C'nin altındaki tavlama sıcaklıklarında kalay empüritelerinin ve zayıf bağlı oksijenin parçalanmadığı, bu nedenle ilave oksijen boşluklarının oluşumunun, diğer bir deyişle taşıyıcı yoğunluğu artışının son derece sınırlı olduğu belirlenmiştir [35]. Ayrıca düşük sıcaklıkta uzun süreli tavlama ile, zaten sınırlı sayıda olan oksijen boşlukları oksitlenerek dolduğu için taşıyıcı yoğunluğunda azalma meydana gelmektedir. Tavlama sıcaklığı 250°C üzerinde olduğunda ise, başlangıçta çok sayıda oksijen boşluğu oluşumu nedeniyle taşıyıcı yoğunluğu artmakta, daha sonraki aşamada filmin oksidasyonu sonucu oksijen boşlukları dolmasına rağmen, film yapısındaki kalayın yapıda çözünmesi, aktifleşmesi ve indiyumun yerini alarak ilave elektron vermesi daha fazla etkinlik kazanmakta ve bu durum taşıyıcı yoğunluğunun daha da artmasına yol açmaktadır [35,52]. Daha yüksek sıcaklıkta ve daha uzun süreli tavlama işlemlerinde ise, tüm oksijen boşluklarının tamamen dolması sonucu taşıyıcı konsantrasyonu ve film iletkenliği azalmaktadır [28,58-59].

Taşıyıcı hareketliliği ise tavlama sıcaklığı ve süresiyle doğru orantılı olarak artmaktadır. Bunun nedeni tavlama işlemi ile gerçekleşen kristallenme ve tane büyümesi sonucu, taşıyıcı hareketliliğini kısıtlayan latis hataları, arayer empüriteleri ve tane sınırları gibi yapısal hataların azalmasıdır [31-32,35]. Ayrıca kristal hatalarının azalması ve tane büyümesi sonucu yapıdaki SnO₂'in dislokasyonlara, tane sınırlarına ve kristal hatalarına absorpsiyonu azalmakta; bu nedenle taşıyıcı hareketliliği ve film iletkenliği artmaktadır [32,35].

Ancak yüksek sıcaklıkta çok uzun süre tavlama işlemlerinde, oksijen boşluklarının dolmasıyla taşıyıcı yoğunluğu azalmakta, ayrıca SnO gibi hatalı oksit yapılarının oluşması sonucu saçılma oranı artmakta ve taşıyıcı hareketliliği de azalmaktadır [29].

Taşıyıcı yoğunluğunun azalması filmin ışık geçirgenliğini arttırmakla beraber, film direnci de oksit bir yalıtkan filmde olduğu gibi hızla artmaktadır [32,60-61].

Bu nedenle filmin biraz oksijence eksik olması yeterli geçirgenlik ve elektrik iletkenliği kombinasyonunun elde edilmesi için istenen bir durumdur. Ama film oksijence çok fakirse, metalik bir film gibi davranmaya başlar [59,61-62]. Bu durumda kalayın tam olarak oksitlenememesi sonucu koyu kahverengi renge sahip, yarı geçirgen filmler elde edilmektedir [60,62-63]. Burada amaç, hem kalayın hem de indiyumun uygun stokiometrik oranda oksitlenmesidir. Böylece istenen ışık geçirgenliği ve elektrik direnci değerleri aynı anda elde edilebilir [61,64].

6.8 Yasak Enerji Aralığı Ölçümleri

Optik bant boşluğu enerjisi ya da diğer deyişle yasak enerji aralığı (E_g), ince filmlerin optik özellikleri üzerinde doğrudan etkiye sahiptir. E_g değerinin hesaplanmasında, her bir ışık dalga boyu için foton enerjisi ve soğurma katsayısı ölçümlerinden faydalanılır. Foton enerjisi aşağıdaki bağıntıyla hesaplanır [65-66]:

$$E = \frac{h.c}{\lambda} \quad (6.6)$$

Burada E foton enerjisi, h Planck sabiti, c ışık hızı ve λ ışığın dalga boyutudur. Bu bağıntı kullanılarak her bir dalga boyu için foton enerjileri hesaplanabilir.

Soğurma katsayısı aşağıdaki bağıntı kullanılarak hesaplanabilir [21,67-68]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{T}{100} \right] \quad (6.7)$$

Burada α soğurma katsayısı, d film kalınlığı ve T filmin yüzde cinsinden ışık geçirgenliğidir. Bu bağıntı kullanılarak, belli kalınlıktaki bir filmde her bir ışık geçirgenliği değeri için soğurma katsayıları hesaplanabilir.

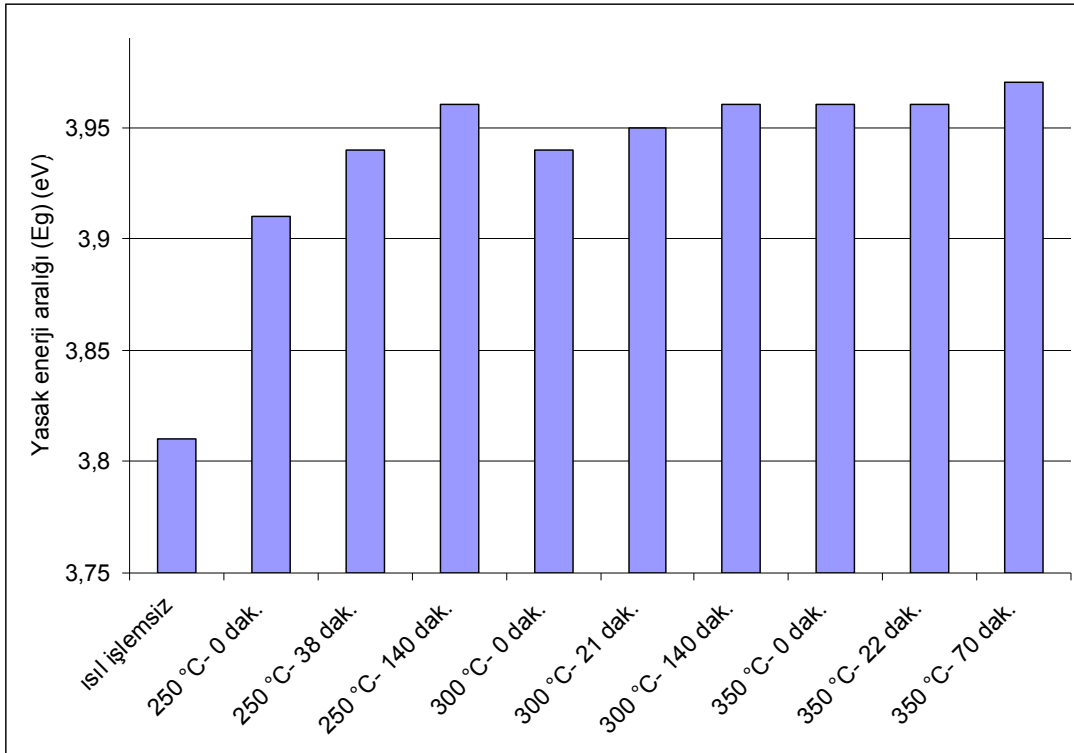
Bir sonraki aşamada, her bir dalga boyuna ait foton enerjileri ile bu dalga boyundaki ışık geçirgenliğine karşılık gelen soğurma katsayısının foton enerjisiyle çarpımının karesinin grafiği çizilir; diğer bir deyişle $E - (\alpha.E)^2$ grafiği oluşturulur. Elde edilen eğrinin teğetinin enerji eksenini kestiği noktada aldığı değer yasak enerji aralığını (E_g) verir [16,20-21,33,47,67].

Yapılan ölçümlerde, (6.6) ve (6.7) bağıntıları kullanılarak her numune için E ve α değerleri hesaplanmış ve her numune için $(\alpha.E)^2-E$ grafikleri hazırlanarak, E_g değerleri ölçülmüştür. Hazırlanan grafikler EK-E’de gösterilmiştir. Hesaplanan E_g değerleri Çizelge 6.7’de sunulmuştur.

Çizelge 6.7: Deney numunelerine ait yasak enerji aralığı (E_g) değerleri.

Numune No.	Isıl işlem koşulları	E_g (eV)
N-1	Isıl işlemsiz	3,81
N-2	250 °C 0 dak.	3,91
N-4	250 °C 38 dak.	3,94
N-6	250 °C 140 dak.	3,96
N-7	300 °C 0 dak.	3,94
N-8	300 °C 21 dak.	3,95
N-11	300 °C 140 dak.	3,96
N-14	350 °C 0 dak.	3,96
N-15	350 °C 22 dak.	3,96
N-16	350 °C 70 dak.	3,97

Tavlama işlemi sıcaklığına ve süresine bağlı olarak E_g değerlerinin değişimi Şekil 6.52’de gösterilmiştir.

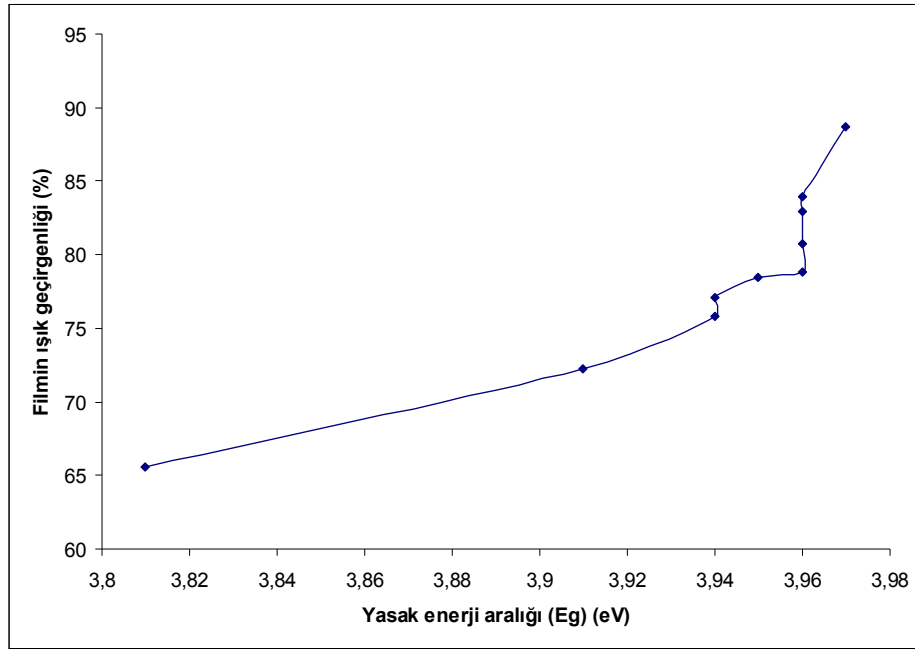


Şekil 6.52: Tavlama koşullarına bağlı E_g değerlerinin değişimi.

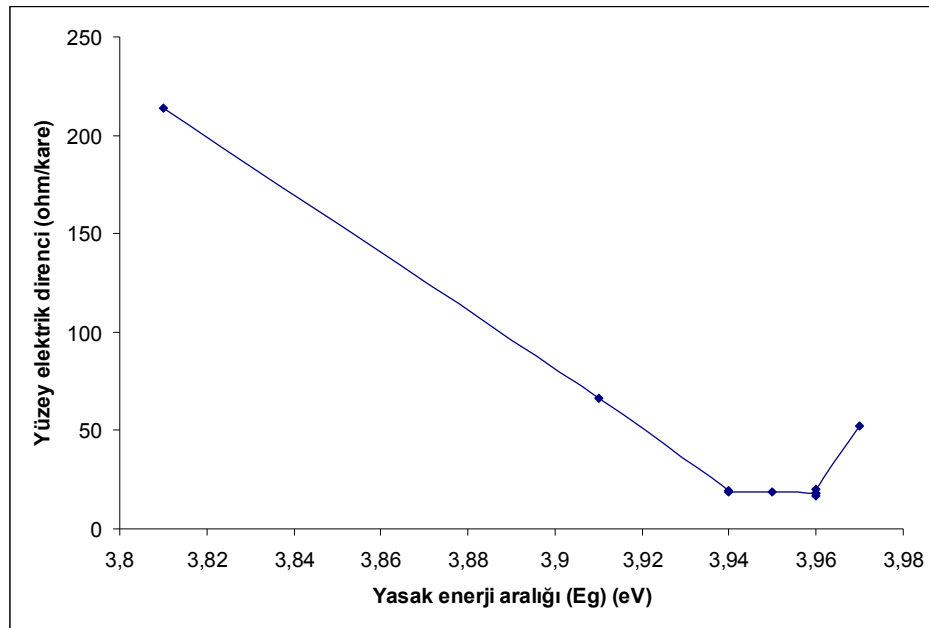
Şekil 6.52’den görüldüğü gibi, tavlama sıcaklığı ve süresi arttıkça filmlere ait E_g değerleri de artmaktadır. En yüksek yasak enerji aralığı değerleri, en yüksek

sıcaklıkta ve en uzun tavlama sürelerinde elde edilmektedir. Bunun nedeni tavlama ile filmin kristallenmesi ve buna bağlı taşıyıcı yoğunluğunun ve hareketliliğinin artması, ayrıca tane büyümesi, empüritelere ve latis hatalarının azalması ile, filmde optik saçılmaya neden olan hatalı bölgelerin azalmasıdır.

Yasak enerji aralığına bağlı olarak filmin görünür bölge ışık geçirgenliğinin (380-780 nm dalga boyu aralığı) ve yüzey direncinin değişimleri Şekil 6.53 ve 6.54'te gösterilmiştir.



Şekil 6.53: Eg değerine bağlı görünür bölge ışık geçirgenliğinin değişimi.



Şekil 6.54: Eg değerine bağlı yüzey direncinin değişimi.

Şekil 6.53'te görüldüğü gibi, tüm deneylerde yasak enerji aralığının, diğer bir deyişle bant boşluğunun artmasıyla filmin ışık geçirgenliği de artmaktadır. Başlangıçtaki artışın, filmin kristallenmesi ve taşıyıcı yoğunluğunun artmasıyla ilgili olduğu düşünülmektedir. Daha yüksek tavlama sıcaklık ve sürelerinde E_g 'nin ve ışık geçirgenliğinin artmaya devam etmesi ise yapıdaki latis hatalarının azalmasının, tane büyümesi sonucu optik saçılmaya neden olan tane sınırı miktarının azalmasının ve taşıyıcı yoğunluğu azaldığı halde taşıyıcı hareketliliğinin artmasının etkin hale geldiğini göstermektedir.

Şekil 6.54'te görüldüğü gibi, yasak enerji aralığının artmasıyla filmin elektrik direnci başlangıçta hızla azaldığı, yüksek tavlama sıcaklık ve sürelerinde elde edilen yüksek E_g değerlerinde ise tekrar yükselme eğilimine girdiği görülmektedir. Başlangıçtaki azalmanın, Bölüm 6.7'de incelendiği gibi tavlama işlemiyle filmin kristalleşme oranının ve taşıyıcı yoğunluğunun artmasına bağlı olduğu, yüksek tavlama sıcaklığı ve sürelerinde artmaya başlamasının ise filmin oksidasyonu sonucu film yapısındaki oksijen boşluklarının dolması nedeniyle taşıyıcı yoğunluğunun azalmasıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Yapılan çalışmalarda [20,25,28,33-34,39,69], tavlama sıcaklığının artmasıyla yasak enerji aralığının arttığı gözlenmiştir. E_g değerinin artışı, düşük optik absorpsiyona yol açmaktadır. Görünür bölgede düşük absorpsiyon, 3 eV'un üzerinde bant boşluğuna sahip metal oksit yarı iletkenler için çok önemli bir özelliktir ve optik geçirgenliğe katkı sağlamaktadır [33]. E_g değerinin tavlama ile artışı, yüksek serbest elektron yoğunluğunun bir sonucudur ve aşağıdaki bağıntı ile ilişkilidir [11,16,32].

$$E_g = E_{g_0} + \frac{h^2}{8m_{vc}^*} \left[\frac{3n}{\pi} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (6.8)$$

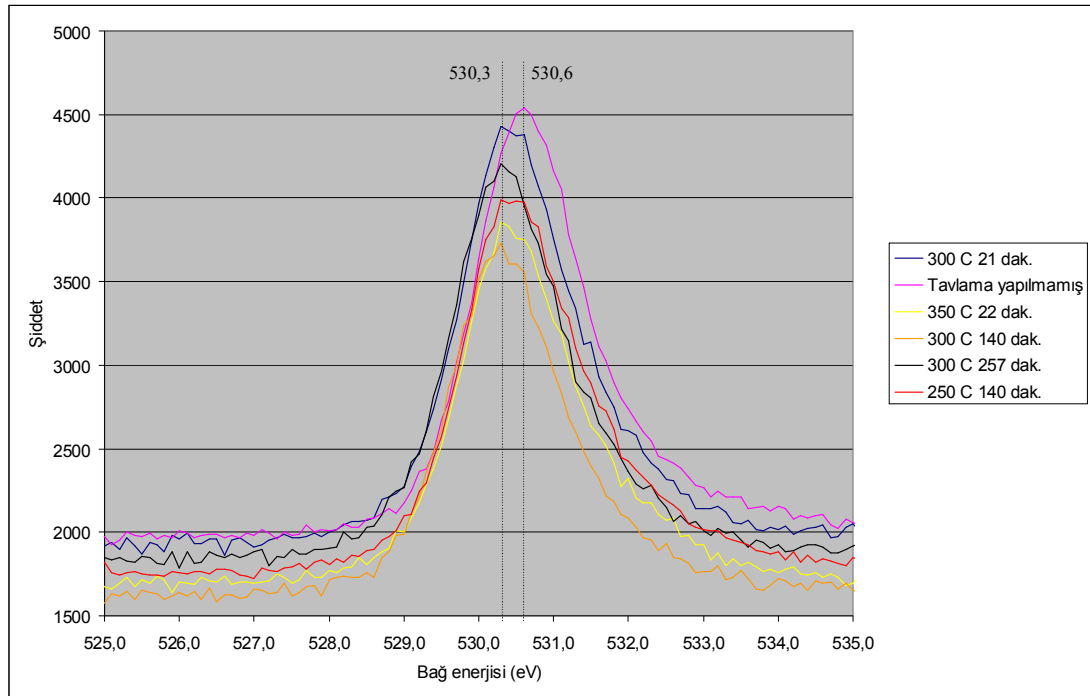
Burada E_{g_0} iç enerji bant boşluğu (ITO için yaklaşık 3,65 değerine sahiptir), h planck sabiti, m_{vc}^* elektron-elektron etkileşiminde efektif kütle (bu değer ihmal edilebilir) ve n taşıyıcı yoğunluğudur. Diğer bir deyişle taşıyıcı yoğunluğunun artmasıyla E_g artmaktadır ve bu da kısa dalga boylarında geçirgenliğin artmasına yol açmaktadır [32]. Tavlama işlemiyle filmin kristallenmesi artmakta ve enerji bant boşluğu kenarında hata yoğunluğu azalmakta ve geçirgenlik artmaktadır. Ana boşluk civarında daha yüksek taşıyıcı yoğunluğunun oluşmasıyla, optik geçirgenlik eğrisinin mor ötesi bölgesi yakınındaki absorpsiyon kenarı daha küçük dalga boylarına doğru

kaymaktadır. Bu durum Burnstein-Moss etkisi olarak bilinmektedir [20,25,35,69]. Bunun sonucu enerji bant boşluğu da genişlemektedir. Eg değerinin artışı, iletim bandının en düşük seviyesinin yüklü taşıyıcılarla doldurulması nedeniyle iletim bant kenarının daha yüksek enerji seviyesine çıkmasının sonucudur [28,34-35,47,58]. Geniş bant boşluğu, yarı iletkenlerde yüksek optik geçirgenliğe neden olur [63].

6.9 XPS Analiz Sonuçları

6.9.1 Oksijene ait XPS çalışmaları

XPS ölçümleri sonucu elde edilen, film yapısındaki oksijene ait oksijen 1s eğrileri Şekil 6.25'te sunulmuştur.



Şekil 6.55: Çeşitli koşullarda tavlama işlemi yapılan filmler için oksijene ait XPS eğrileri.

Şekil 6.55'te görüldüğü gibi, numunelere ait XPS oksijen 1s eğrileri kesikli çizgilerle gösterilen 530,6 ve 530,3 eV bağ enerjisi değerlerinde pikler yapmaktadır. Tavlama işlemi yapılmamış numuneye ait eğri parabolik bir karakter sergilemekte ve sadece 530,6 eV değerinde pik yapmaktadır. Tavlama işlemi yapılan numunelerde ise 530,6 ve 530,3 eV değerlerinde iki adet pik oluşmakta, tavlama sıcaklık ve süresinin artmasıyla 530,3 eV pikinin şiddeti artmaktadır.

Daha kesin yargılara ulaşabilmek için eğrilerin fitlenmesi; başka bir deyişle bileşenlerine ayrılması gerekmektedir. Bu amaçla Peakfit v4.12 isimli bilgisayar programı kullanılmış ve tüm numunelere ait XPS oksijen 1s eğrileri bileşenlerine ayrılmıştır. Fitleme işlemi yapılmış eğriler EK-F’de verilmiştir.

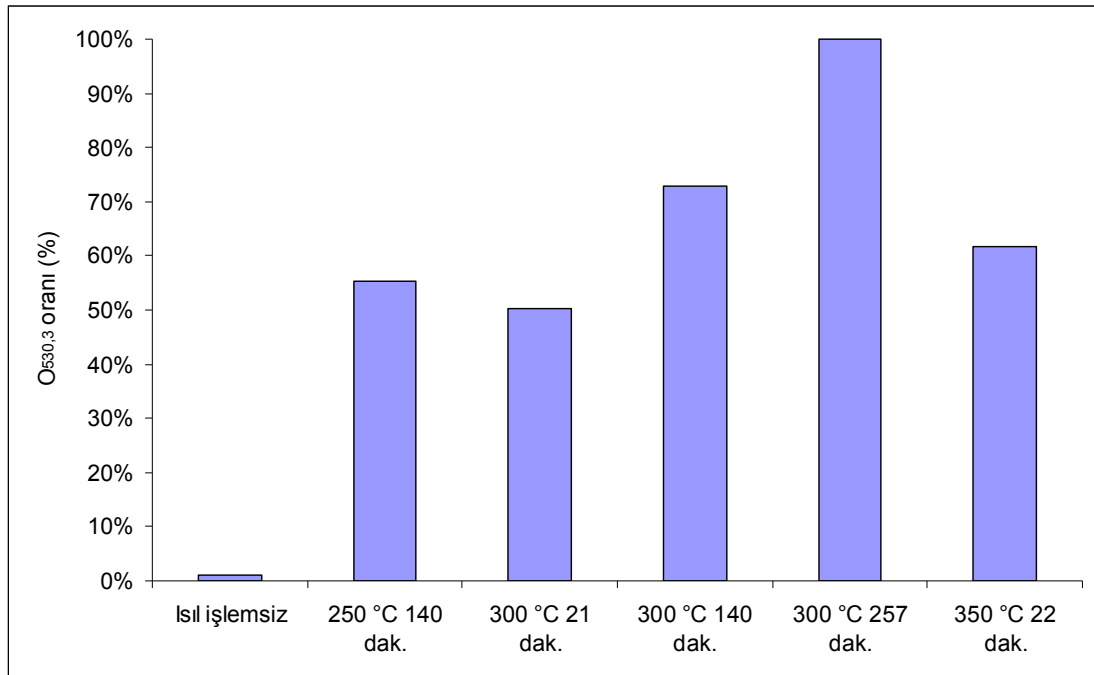
EK-F’deki eğriler incelendiğinde, tüm numunelerde oksijen 1s eğrilerinin 530,6 ve 530,3 eV değerlerinde piklere sahip olduğu görülmektedir. Eğrilerde tavlama işlemine bağlı önemli değişiklikler meydana gelmektedir. Gerçekte her bir O 1s eğrisi $530,3 \pm 0,1$ eV, $530,8 \pm 0,3$ eV ve $532,2 \pm 0,7$ eV bağ enerjilerinde 3 farklı bileşene ayrılabilir. Bu üç bileşen piklerin aralarındaki şiddet oranlarının tavlama ortamıyla değiştiği bilinmektedir. Diğer bir deyişle tavlama koşullarına göre oksijenin kimyasal yapısı farklılaşmaktadır. $O_{532,2}$ piki, filmin üst yüzeyindeki kalıntı oksijenden ve yapıda yoğunlaşmış olan sudan gelmektedir. $O_{530,3}$ piki In_2O_3 yapısındaki oksijene, $O_{530,8}$ piki de In_2O_{3-x} yapısındaki stokiometri altı indiyum oksitlere karşılık gelmektedir [24-26,64,70]. $O_{530,3}/O_{530,8}$ pik şiddet oranı tavlama işlemi sırasında oksijen katılımı ve uzaklaştırılması reaksiyonlarını yansıtmaktadır. Tavlama işlemi öncesi filmler genellikle metalik indiyum içermektedir. Film tavlendiğinde ise film içinde, filmin üst yüzeyinde ve film-taban malzeme arayüzeyinde bulunan kalıntı oksijen, ayrıca tavlama ortamındaki oksijen indiyum atomlarıyla reaksiyona girerek In_2O_3 ve In_2O_{3-x} fazlarını oluşturmaktadır. Ayrıca oksitlenme reaksiyonu, oksijence fakir yapıdaki In_2O_{3-x} fazının oksijenle birleşerek In_2O_3 oluşturmasıyla da gerçekleşebilmektedir. Sadece argon atmosferinde tavlama işlemi yapıldığında bile, taban malzeme ve film yapısındaki oksijenin yüzeye difüzyonu sonucu oksidasyon meydana gelmekte ve $O_{530,3}/O_{530,8}$ oranı artmaktadır [24]. Bu oranın artmasıyla, daha yüksek optik geçirgenliğe sahip ITO filmler elde edilmektedir. Tavlama işlemi sonucu film geçirgenliğinin artmasında filmin kristallenmesinin ve tane sınırı miktarının azalmasının etkisi çok büyüktür; ancak bunların yanı sıra yapıdaki metalik indiyumun ve oksijence fakir indiyum oksitlerin In_2O_3 fazı oluşturacak düzeyde oksidasyonu ile filmin optik geçirgenliğinde önemli artışlar sağlanmaktadır [24-25,27,64].

Bu çalışmada $530,8 \pm 0,3$ piki 530,6 eV değerinde elde edilmiştir. Bu nedenle oksidasyon düzeyinin belirlenmesinde $O_{530,3}/O_{530,6}$ oranı kullanılmıştır. EK-F’de verilen XPS O 1s eğrilerinden elde edilen veriler doğrultusunda, her bir numune için hesaplanan $O_{530,3}/O_{530,6}$ oranları ve $\%O_{530,3}$ değerleri Çizelge 6.8’de gösterilmiştir.

Çizelge 6.8: Deney numunelerine ait XPS oksijen 1s piklerinin şiddet ve oranları.

Numune No.	Isıl işlem koşulları	O _{530,3} pik şiddeti	O _{530,3} + O _{530,6} pik şiddeti	O _{530,3} / O _{530,3} +O _{530,6}	% O _{530,3}
N-1	Isıl işlemsiz	0	2520	0	%0
N-6	250 °C 140 dak.	2218	4014	0,553	%55,3
N-8	300 °C 21 dak.	2501	4969	0,502	%50,2
N-11	300 °C 140 dak.	2128	2921	0,728	%72,8
N-13	300 °C 257 dak.	2384	2384	1	%100
N-15	350 °C 22 dak.	2189	3551	0,616	%61,6

Tavlama işlemi sıcaklığına ve süresine bağlı olarak %O_{530,3} değerlerinin değişimi Şekil 6.56’da gösterilmiştir.

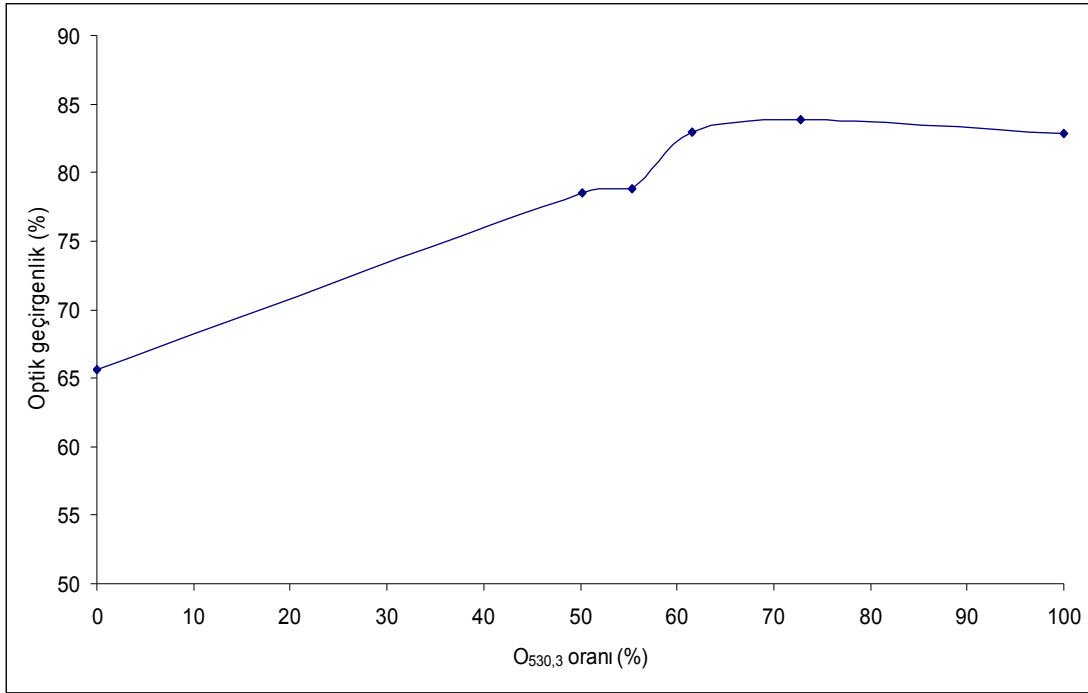


Şekil 6.56: Tavlama koşullarına bağlı olarak O_{530,3} yüzdesinin değişimi.

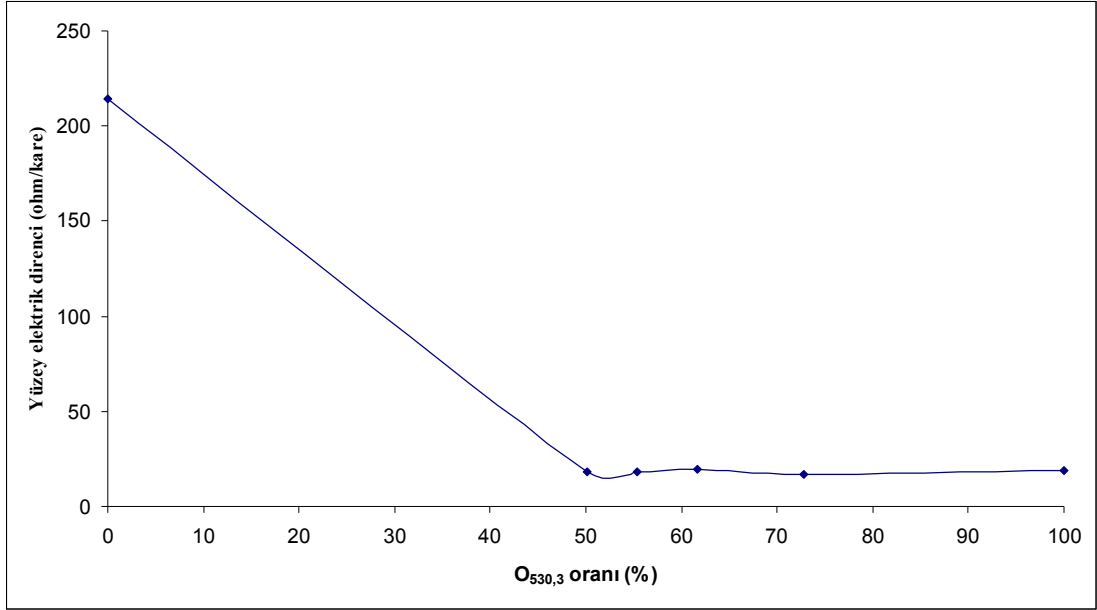
Şekil 6.56’da görüldüğü gibi, tavlama işlemi yapılmamış numuneye ait XPS oksijen 1s eğrisi sadece O_{530,6} pikinden oluşmakta, O_{530,3} pikini içermemektedir. Yukardaki paragrafta açıklandığı gibi, bu durum film yapısındaki tüm oksijenin stokiyometri altı, yani oksijence fakir oksit yapılarından geldiğini, yapıda stokiyometrik indiyum oksit (In₂O₃) fazının mevcut olmadığını göstermektedir. Diğer bir deyişle, film yapısındaki tüm indiyum oksit fazları, In₂O_{3-x} gibi kararsız oksitler halinde bulunmaktadır. Tavlama işlemi yapıldığında ise, O_{530,3} pikinin yüzde değerinin hızla arttığı, hatta 300 °C’de 257 dakika tavlama işlemi yapılan numunede %100’e ulaştığı görülmektedir. Diğer bir deyişle yüksek sıcaklıkta uzun süreli tavlama yapıldığında, film yapısındaki tüm indiyumun oksidasyon sonucu stokiyometrik In₂O₃ fazına

dönüştüğü anlaşılmaktadır. Film yapısında bulunan In_2O gibi alt oksitler filmin düşük optik geçirgenliğe sahip olmasına yol açmaktadırlar. Tavlama işlemiyle bu kararsız fazların oksitlenerek giderilmesi, filmin optik ve elektriksel özelliklerinin geliştirilmesine önemli katkılar sağlamaktadır. Bu alt oksitler geçirgen değildir ve yüksek elektrik direncine sahiptir [25].

Film yapısındaki $\%O_{530,3}$ değerinin artışının, filmin görünür bölge ışık geçirgenliğine (380-780 nm dalga boyu aralığı) ve yüzey direncine etkisi Şekil 6.57 ve 6.58’de gösterilmiştir.



Şekil 6.57: $O_{530,3}$ oranına bağlı görünür bölge ışık geçirgenliğinin değişimi.

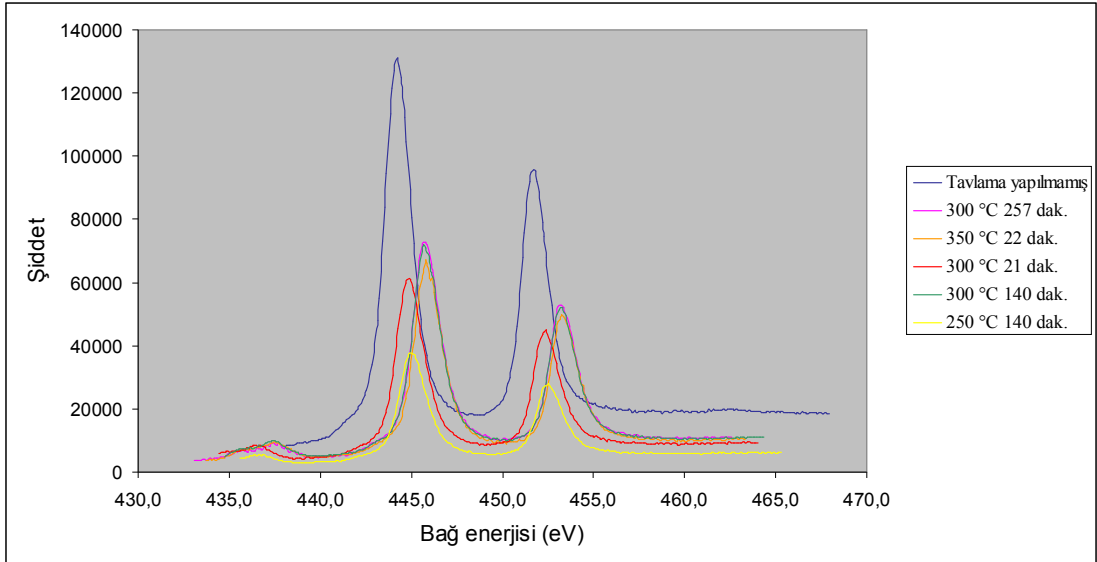


Şekil 6.58: O_{530,3} oranına bağlı yüzey direncinin değişimi.

Şekil 6.57 ve 6.58'de görüldüğü gibi, film yapısındaki O_{530,3} oranının artmasıyla, filmin ışık geçirgenliği artmakta ve yüzey direnci azalmaktadır. Bu durum da, filmin daha saydam ve daha iletken olmasını sağlamaktadır.

6.9.2 İndiyuma ait XPS çalışmaları

XPS ölçümleri sonucu elde edilen, film yapısındaki indiyuma ait In 3d_{3/2} ve In 3d_{5/2} eğrileri Şekil 6.59'da gösterilmiştir.



Şekil 6.59: Çeşitli koşullarda tavlama işlemi yapılan filmler için indiyuma ait XPS eğrileri.

Şekil 6.59 incelendiğinde, indiyuma ait XPS eğrilerinden herhangi bir anlam çıkartmanın mümkün olmadığı görülmektedir. Eğrilerin yorumlanabilmesi için, bir fitleme işlemi yapılması ve eğrilerin bileşenlerine ayrılması gerekmektedir. Bu amaçla Peakfit v4.12 bilgisayar programı kullanılmıştır. Bileşenlerine ayrılan eğriler EK-G’de sunulmuştur.

EK-G’deki eğriler incelendiğinde, In 3d_{5/2} pikinin iki alt pike ayrıştığı görülmektedir. Bunlar yaklaşık 444 eV ve 445 eV bağ enerjilerine karşılık gelmektedir. Benzer şekilde, In 3d_{3/2} piki de iki alt pike ayrılmaktadır. Bunlar da yaklaşık 452 eV ve 453 eV bağ enerji seviyelerine karşılık gelmektedir.

444 ve 452 eV değerlerine karşılık gelen pikler, yapıdaki metalik indiyuma veya oksijence fakir In₂O_{3-x} fazına karşılık gelmektedir. 445 eV ve 453 eV değerlerine karşılık gelen pikler ise kararlı In₂O₃ fazını tanımlamaktadır [12,27,64,71-72].

Bir metal, oksijenle reaksiyona girerek oksit yapısı oluşturduğunda, iç kabuk elektronlarının bağ enerjisi bir miktar artmaktadır. Bağ enerjisindeki bu artış, indiyum metalinin In₂O₃ yapısı oluşturacak şekilde oksitlenmesinin bir sonucudur [24].

Özetle, 445 ve 453 eV bağ enerjilerine karşılık gelen piklerin indiyuma ait toplam piklere oranı, film yapısındaki In₂O₃ yüzde oranı olarak kabul edilebilir. Bu amaçla, EK-G’de verilen XPS In 3d_{5/2} eğrilerinden elde edilen veriler doğrultusunda, her bir numune için hesaplanan In₄₄₅ / In_{toplam} oranları ve %In₂O₃ değerleri Çizelge 6.9’da gösterilmiştir.

Çizelge 6.9: Deney numunelerine ait XPS In 3d_{5/2} piklerinin şiddet ve oranları.

	In ₄₄₅ pik şiddeti	In _{toplam} pik şiddeti	In ₄₄₅ / In _{toplam}	% In ₂ O ₃
Isıl işlemsiz	15169	208669	0,073	%7,3
250 °C 140 dak.	14422	48451	0,298	%29,8
300 °C 21 dak.	15808	70778	0,223	%22,3
300 °C 140 dak.	64992	71740	0,906	%90,6
300 °C 257 dak.	65980	71639	0,922	%92,2
350 °C 22 dak.	60590	76367	0,793	%79,3

Benzer şekilde, In 3d_{3/2} eğrilerinden elde edilen veriler doğrultusunda, her bir numune için hesaplanan In₄₅₃ / In_{toplam} oranları ve %In₂O₃ değerleri Çizelge 6.10’da gösterilmiştir.

Çizelge 6.10: Deney numunelerine ait XPS In 3d_{3/2} piklerinin şiddet ve oranları.

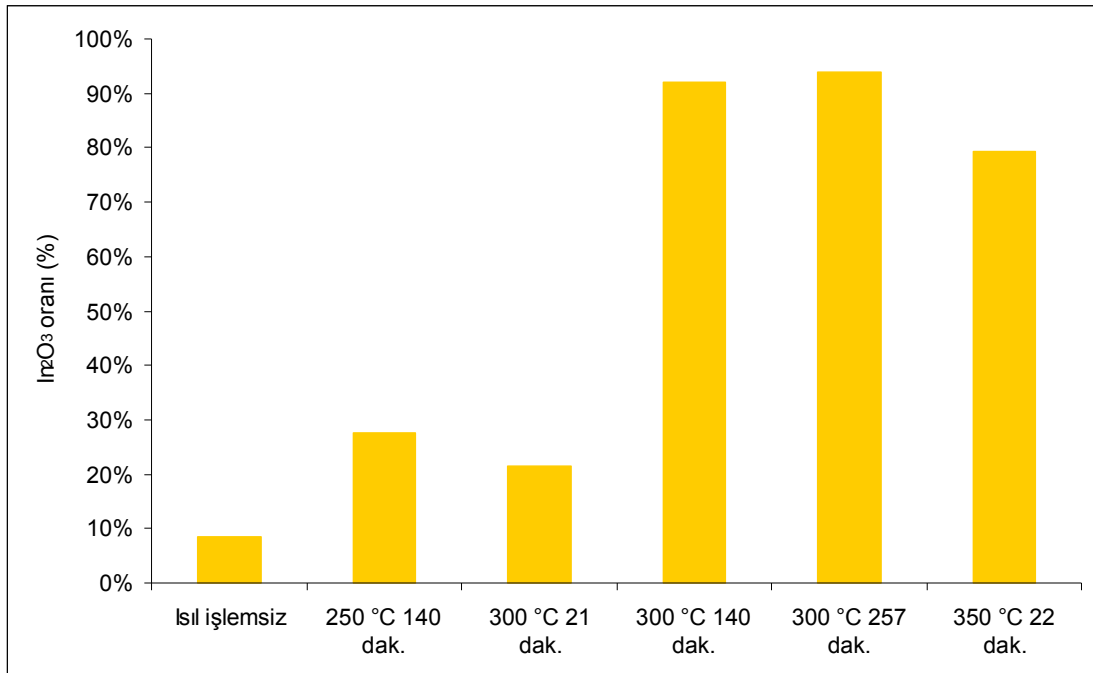
	In ₄₅₃ pik şiddeti	In _{toplam} pik şiddeti	In ₄₅₃ / In _{toplam}	% In ₂ O ₃
Isıl işlemsiz	8609	89538	0,096	%9,6
250 °C 140 dak.	7788	30364	0,256	%25,6
300 °C 21 dak.	9728	47647	0,204	%20,4
300 °C 140 dak.	43797	46866	0,934	%93,4
300 °C 257 dak.	44119	46124	0,956	%95,6
350 °C 22 dak.	41664	52450	0,794	%79,4

Bu veriler doğrultusunda, In 3d_{3/2} ve In 3d_{5/2} piklerinden elde edilen %In₂O₃ değerlerinin ortalaması alınarak ortalama % In₂O₃ değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 6.11’de gösterilmiştir.

Çizelge 6.11: XPS indiyum piklerinden hesaplanan ortalama In₂O₃ fazı yüzdeleri.

	% In ₂ O ₃ (ortalama)
Isıl işlemsiz	%8,5
250 °C 140 dak.	%27,7
300 °C 21 dak.	%21,4
300 °C 140 dak.	%92,0
300 °C 257 dak.	%93,9
350 °C 22 dak.	%79,4

Tavlama işlemi sıcaklığına ve süresine bağlı olarak %In₂O₃ değerlerinin değişimi Şekil 6.60’da gösterilmiştir.

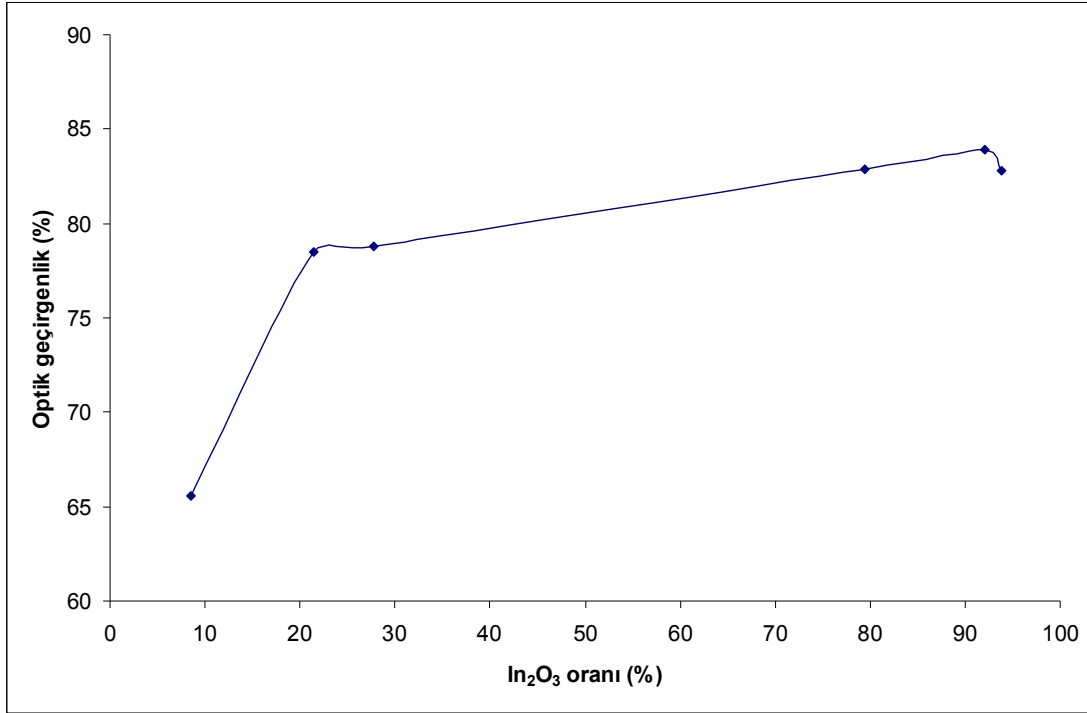


Şekil 6.60: Tavlama koşullarına bağlı olarak In₂O₃ yüzdesinin değişimi.

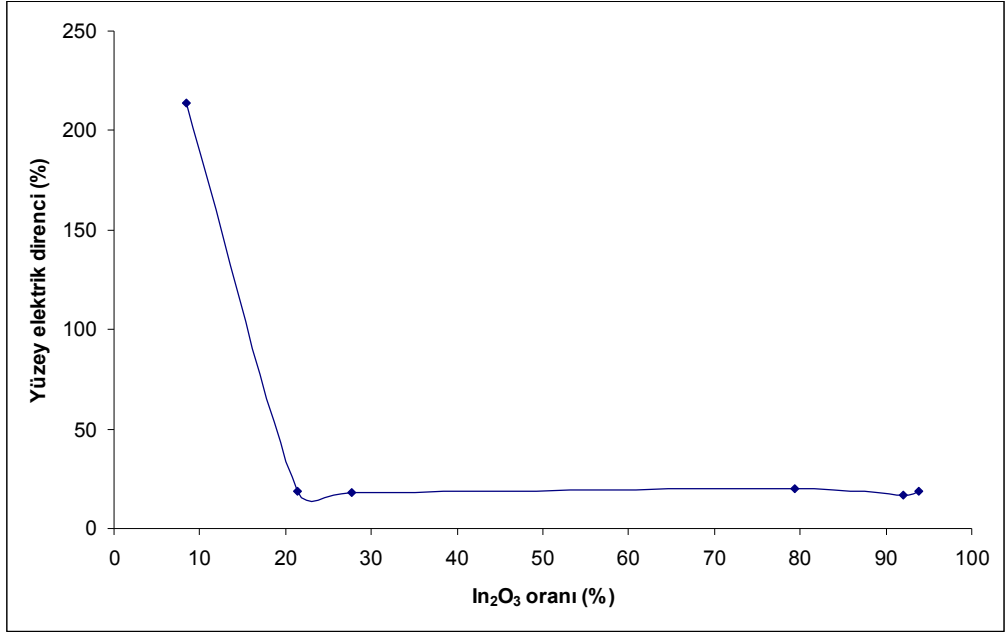
Çizelge 6.11 ve Şekil 6.60'dan anlaşıldığı gibi, tavlama işlemi yapılmamış numunede film yapısındaki indiyumun sadece %8'i In_2O_3 fazındayken, tavlama işleminin yol açtığı oksidasyon sonucu film yapısındaki metalik indiyum ve ara oksit fazları oksitlenerek In_2O_3 fazına dönüşmektedir. Tavlama sıcaklığının ve süresinin artmasıyla, yapıdaki In_2O_3 fazının miktarı da düzenli olarak artmaktadır. 300 °C sıcaklıkta 257 dakika tavlanan numunede, film yapısındaki indiyumun %94'ü In_2O_3 fazına dönüşmektedir.

Bölüm 6.7'de bahsedildiği gibi, film yapısındaki metalik indiyum ve alt oksitler filmin ışık geçirgenliğinin düşmesine yol açmaktadır ve tavlama işlemiyle bu yapıların oksitlenerek giderilmesi, filmin optik özelliklerini geliştirmektedir. Ayrıca bu alt oksitlerin elektrik direnci yüksektir ve bunların giderilmesi film iletkenliğini de arttırmaktadır [25].

Film yapısında In_2O_3 fazının miktarındaki artışın, filmin görünür bölge ışık geçirgenliğine (380-780 nm dalga boyu aralığı) ve yüzey direncine etkisi Şekil 6.61 ve 6.62'de gösterilmiştir.



Şekil 6.61: % In_2O_3 oranına bağlı görünür bölge ışık geçirgenliğinin değişimi.

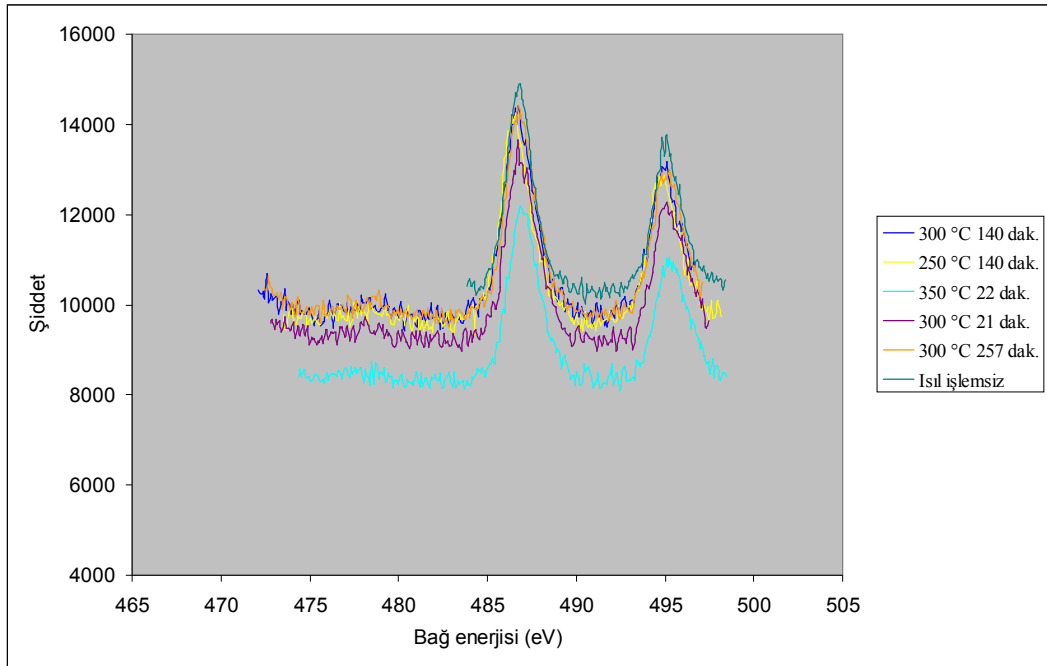


Şekil 6.62: %In₂O₃ oranına bağlı yüzey direncinin değişimi.

Şekil 6.61 ve 6.62'de görüldüğü gibi, film yapısındaki %In₂O₃ oranının artmasıyla, filmin ışık geçirgenliği artmakta ve yüzey direnci azalmaktadır.

6.9.3 Kalaya ait XPS çalışmaları

XPS ölçümleri sonucu elde edilen, film yapısındaki kalaya ait Sn 3d_{3/2} ve Sn 3d_{5/2} eğrileri Şekil 6.63'te gösterilmiştir.



Şekil 6.63: Çeşitli koşullarda tavlama işlemi yapılan filmler için kalaya ait XPS eğrileri.

Şekil 6.63'teki eğriler mevcut halleriyle yorumlanamadıkları için, Peakfit v4.12 bilgisayar programı kullanılarak bileşenlerine ayrılmışlardır. Her bir deney numunesi için bileşenlerine ayrılmış XPS kalay 3d eğrileri EK-H'de verilmiştir.

Kalayın çeşitli bileşiklerine ait bağ enerjileri Çizelge 6.12'de gösterilmiştir [16,27,32,45,64,72].

Çizelge 6.12: Çeşitli kalay bileşiklerine ait bağ enerjileri.

Kalay bileşiği	Sn 3d _{5/2} bağ enerjisi (eV)	Sn 3d _{3/2} bağ enerjisi (eV)
Metalik Sn	484,7-484,9	493,1-493,3
SnO	487,2	495,7
SnO ₂	486,4-486,7	494,7-495,2
Sn ₃ O ₄	486,6	495,1

EK-H'deki eğriler incelendiğinde, tavlama işlemi yapılmamış numune de dahil olmak üzere hiçbir film yapısında metalik kalay bulunmadığı, kalayın önemli bir kısmının SnO₂ fazında bulunduğu, kalanının da SnO fazında bulunduğu görülmektedir. Sadece tavlama işlemi yapılmamış numunede ayrıca bir miktar Sn₃O₄ fazının varlığı göze çarpmaktadır.

Diğer bir deyişle, 486 ve 495 eV bağ enerjilerine karşılık gelen piklerin kalaya ait toplam piklere oranı, film yapısındaki SnO₂ yüzde oranı olarak kabul edilebilir EK-H'de verilen XPS Sn 3d_{5/2} eğrilerinden elde edilen veriler doğrultusunda, her bir numune için hesaplanan Sn₄₈₆ / Sn_{toplam} oranları ve %SnO₂ değerleri Çizelge 6.13'te gösterilmiştir.

Çizelge 6.13: Deney numunelerine ait XPS Sn 3d_{5/2} piklerinin şiddet ve oranları.

	Sn ₄₈₆ pik şiddeti	Sn _{toplam} pik şiddeti	Sn ₄₈₆ / Sn _{toplam}	% SnO ₂
Isıl işlemsiz	4806	8742	0,549	%54,9
250 °C 140 dak.	4725	6318	0,748	%74,8
300 °C 21 dak.	4638	6231	0,744	%74,4
300 °C 140 dak.	4380	5160	0,848	%84,8
300 °C 257 dak.	4785	5720	0,836	%83,6
350 °C 22 dak.	4006	5109	0,785	%78,5

Benzer şekilde, Sn 3d_{3/2} eğrilerinden elde edilen veriler doğrultusunda, her bir numune için hesaplanan Sn₄₉₅ / Sn_{toplam} oranları ve %SnO₂ değerleri Çizelge 6.14'te gösterilmiştir.

Sn 3d_{3/2} ve Sn 3d_{5/2} piklerinden elde edilen %SnO₂ değerlerinden hesaplanan ortalama %SnO₂ değerleri Çizelge 6.15'te gösterilmiştir.

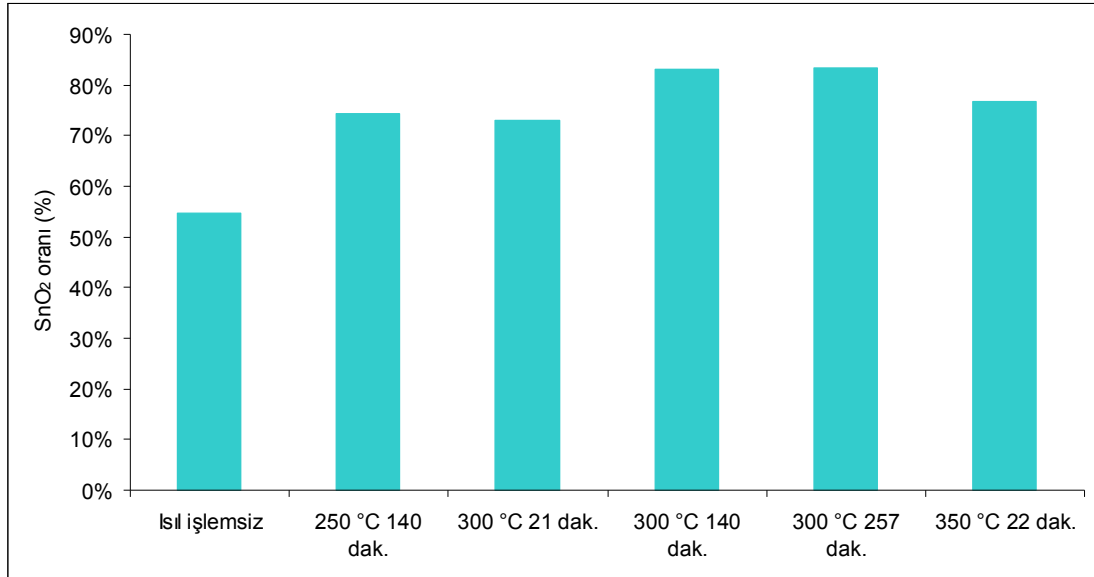
Çizelge 6.14: Deney numunelerine ait XPS Sn 3d_{3/2} piklerinin şiddet ve oranları.

	Sn ₄₉₅ pik şiddeti	Sn _{toplam} pik şiddeti	Sn ₄₉₅ / Sn _{toplam}	% SnO ₂
Isıl işlemsiz	3475	6345	0,547	%54,7
250 °C 140 dak.	3219	4348	0,740	%74,0
300 °C 21 dak.	3279	4569	0,718	%71,8
300 °C 140 dak.	2484	3032	0,813	%81,3
300 °C 257 dak.	3097	3774	0,829	%82,9
350 °C 22 dak.	2932	3919	0,749	%74,9

Çizelge 6.15: XPS kalay piklerinden hesaplanan ortalama SnO₂ fazı yüzdeleri.

	% SnO ₂ (ortalama)
Isıl işlemsiz	%54,8
250 °C 140 dak.	%74,4
300 °C 21 dak.	%73,1
300 °C 140 dak.	%83,1
300 °C 257 dak.	%83,3
350 °C 22 dak.	%76,7

Tavlama işlemi sıcaklığına ve süresine bağlı olarak %SnO₂ değerlerinin değişimi Şekil 6.64'te gösterilmiştir.



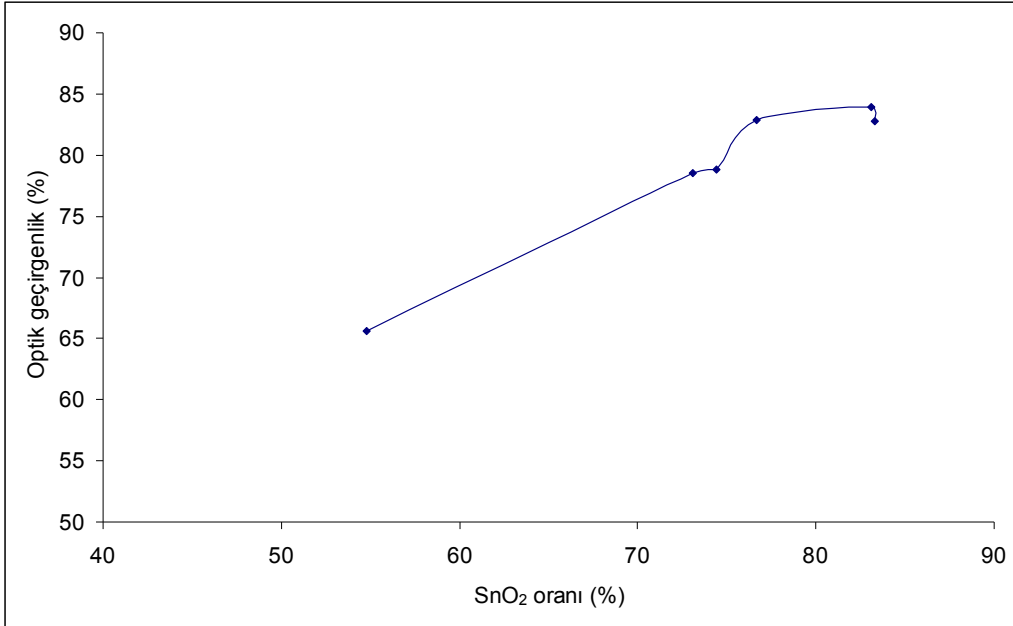
Şekil 6.64: Tavlama koşullarına bağlı olarak SnO₂ yüzdesinin değişimi.

Çizelge 6.15 ve Şekil 6.64'te görüldüğü gibi, tüm numunelerde film yapısındaki kalayın çoğu SnO₂ fazında bulunmaktadır. Tavlama sıcaklığı ve süresi arttıkça yapıdaki SnO₂ fazının miktarı da artmaktadır. Tavlama işlemi yapılmamış film yapısındaki toplam kalayın %55'i SnO₂ fazında iken, 300 °C sıcaklıkta 257 dakika tavlama işlemi yapılan filmde, SnO fazının oksitlenmesinin sonucu olarak SnO₂ fazının oranı %83'e ulaşmaktadır.

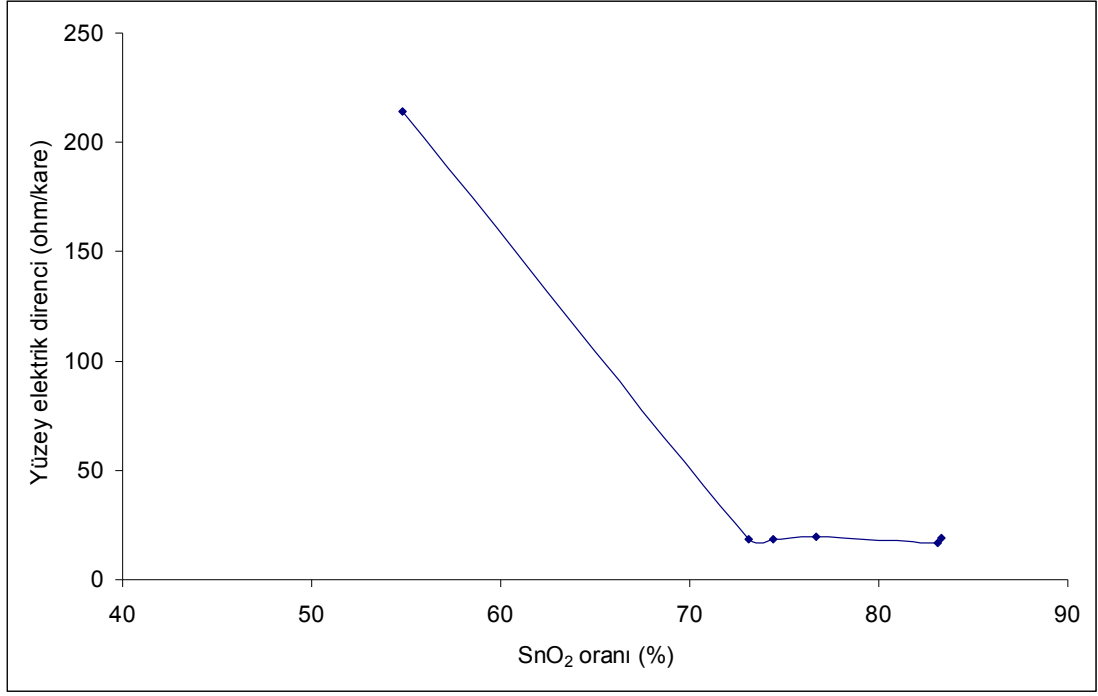
ITO filmlerde, Sn_3O_4 fazı filmin geçirgenliğini azalttığı bilinmektedir. SnO fazı ise filmin iletkenliğini azaltmaktadır. Sn_3O_4 ve SnO alt oksit yapıları tavlama işlemiyle oksitlenerek SnO_2 formuna dönüştürüldüğünde, filmin hem ışık geçirgenliğinde hem de elektrik iletkenliğinde artış elde edilebilmektedir [16].

Ayrıca Bölüm 6.7’de incelendiği gibi, ITO filmlerde taşıyıcı yoğunluğunun, dolayısıyla film iletkenliğinin artması; kalay ile indiyum atomları arasındaki bir yer değiştirme reaksiyonunun sonucudur. Diğer bir deyişle 4 değerlikli kalay (Sn^{+4}), 3 değerlikli indiyumun (In^{+3}) yerini aldığı anda ortama fazladan bir elektron vermekte, bu da taşıyıcı yoğunluğunu arttırmaktadır. Bu reaksiyonun gerçekleşebilmesi için ortamda mümkün olduğu kadar yüksek oranda 4 değerlikli kalay; diğer bir deyişle SnO_2 fazı bulunmalıdır. SnO formunda bulunan 2 değerlikli kalay, böyle bir reaksiyonun gerçekleşmesini sağlayamaz ve taşıyıcı yoğunluğunun artmasına katkıda bulunamaz. Dolayısıyla film özelliklerinin geliştirilmesi açısından film yapısındaki kalayın SnO_2 formunda olması tercih edilmektedir. Tavlama işlemi de SnO fazının oksitlenerek SnO_2 formuna dönüşmesini sağlamaktadır.

Film yapısında SnO_2 fazının miktarındaki artışın, filmin görünür bölge ışık geçirgenliğine (380-780 nm dalga boyu aralığı) ve yüzey direncine etkisi Şekil 6.65 ve 6.66’da gösterilmiştir.



Şekil 6.65: % SnO_2 oranına bağlı görünür bölge ışık geçirgenliğinin değişimi.

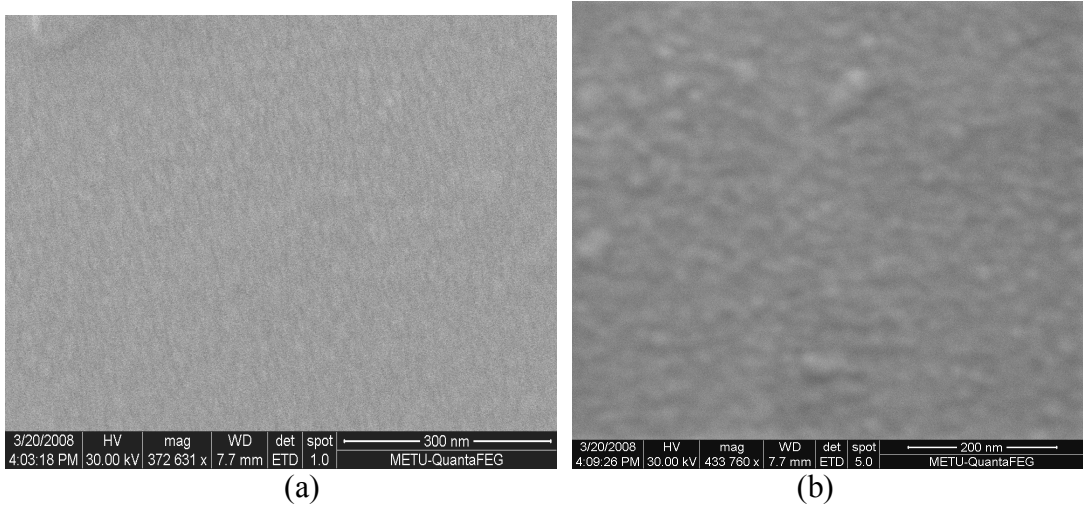


Şekil 6.66: %SnO₂ oranına bağlı yüzey direncinin değişimi.

Şekil 6.65 ve 6.66'da görüldüğü gibi, film yapısındaki %SnO₂ oranının artmasıyla, filmin görünür bölge ışık geçirgenliği artmakta ve yüzey direnci azalmaktadır.

6.10 SEM Analizleri

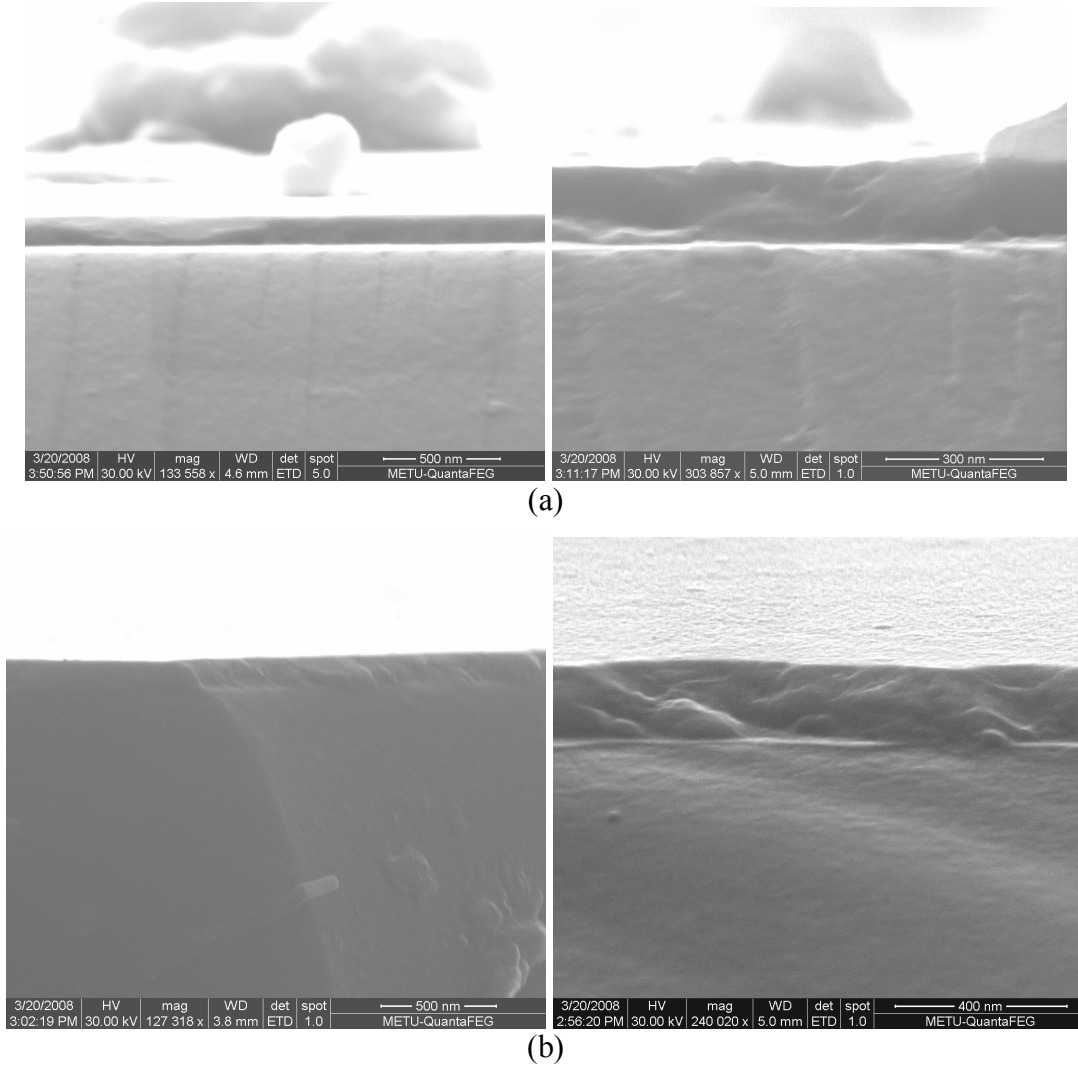
Tavlama işlemi yapılmamış ve 300 °C sıcaklıkta 140 dakika süreyle tavlama işlemi yapılmış filmlere ait Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) yüzey görüntüleri Şekil 6.67'de sunulmuştur.



Şekil 6.67: Tavlama işlemi yapılmamış ve yapılmış filmlere ait Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) yüzey görüntüleri: (a) Tavlama yapılmamış, (b) 300 °C sıcaklıkta 140 dakika süreyle tavlama yapılmış.

Şekil 6.67’de görüldüğü gibi, tavlama işlemi yapılmamış filmin yüzeyi, 300 °C sıcaklıkta 140 dakika tavlama işlemi yapılmış filmin yüzeyinden çok daha düzgündür. Tavlama işlemi yapılan filmin yüzey pürüzlülüğü çok daha fazladır. Bu durum, tavlama işleminin neden olduğu kristallenme ve tane büyümelerinin bir sonucudur.

Tavlama işlemi yapılmamış ve yapılmış filmlere ait kırılma kesiti fotoğrafları Şekil 6.68’de gösterilmiştir.



Şekil 6.68: Tavlama işlemi yapılmamış ve yapılmış filmlere ait SEM kırılma kesiti görüntüleri: (a) Tavlama yapılmamış, (b) 300 °C sıcaklıkta 140 dakika süreyle tavlama yapılmış.

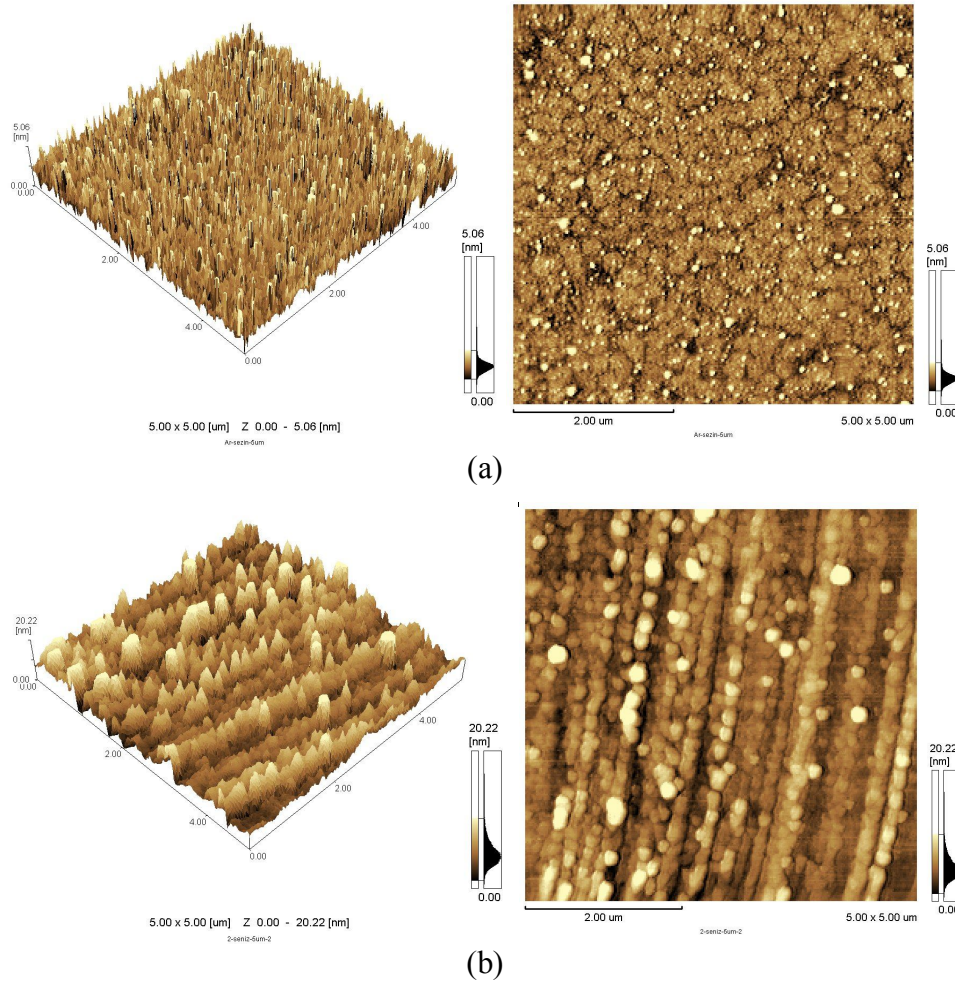
Şekil 6.68’de görüldüğü gibi, tavlama işlemi yapılmamış filmin kırılma yüzeyi camsı bir görünüm sergilemektedir ve kırılma görünümü cam altlığın kırık yüzeyinden çok farklı değildir. Herhangi bir kristal yapı veya tane sınırı göze çarpmamaktadır. Tavlama işlemi yapılmış filmde ise kırılma yüzeyi bir kristal yapı kırılma görüntüsü

sergilemektedir. Kırılma yüzeyi düzgün değildir ve liflidir. Kırılma tane sınırları boyunca gerçekleşmiştir. Bu durum, tavlama işlemi ile kristal yapı oluşumunun bir sonucudur.

Farklı sıcaklık ve sürelerde tavlama işlemi yapılan filmlerin kırılma yüzeyleri arasında belirleyici bir farklılık gözlemlenmemiştir. Bu sebeple, farklı sıcaklık ve sürelerde tavlanan filmlerin kırık yüzey görüntüleri bu çalışma kapsamına dahil edilmemiştir.

6.11 AFM Çalışmaları

Tavlama işlemi yapılmamış ve 300 °C sıcaklıkta 140 dakika süreyle tavlama işlemi yapılmış filmlere ait Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) yüzey görüntüleri Şekil 6.69'da gösterilmiştir.



Şekil 6.69: Tavlama işlemi yapılmamış ve yapılmış filmlere ait AFM yüzey görüntüleri: (a) Tavlama yapılmamış, (b) 300 °C sıcaklıkta 140 dakika süreyle tavlama yapılmış.

Şekil 6.69'dan anlaşıldığı gibi, tavlama yapılmamış filmin yüzey pürüzlülüğü, tavlama işlemi yapılmış filme göre çok daha düşüktür. Tavlama işlemi yapılan filmin yüzeyi çok sayıda düzensiz ve gelişigüzel yapılı tepe ve vadilerden oluşmaktadır. Bunun nedeni tavlama işlemi sonucunda kristallenmenin ve tane büyümelerinin meydana gelmesidir [29,47,49,73]. Tavlama yapılmamış film ise amorf yapıda olduğu için, yapıda kristal oluşumu ve bunun yol açtığı pürüzlülük artışı söz konusu değildir.

Tavlama işlemi yapılmamış filmde yüzey pürüzlülüğü düşük olmasına rağmen, filmin geçirgenliği de en düşük düzeydedir. Bu nedenle, yüzey pürüzlülüğünün filmin geçirgenliği üzerinde başat etkiye sahip olmadığı, kristallenme, tane büyümesi ve yapısal düzenlenmelerin çok daha önemli etkiye sahip olduğu, bu yapısal düzenlenmelere sahip filmlerin yüksek yüzey pürüzlülüğüne karşın çok daha yüksek oranda geçirgenliğe sahip olduğu söylenebilir.

Farklı sıcaklık ve sürelerde tavlama işlemi yapılan filmlerin AFM görüntülerinde belirleyici farklılıklar bulunamadığı için, çalışma kapsamından hariç tutulmuşlardır.

7. ARGON ATMOSFERİNDE VE OKSİJENCE ZENGİN ATMOSFERDE TAVLANAN FİMLERİN KARAKTERİZASYON SONUÇLARININ İRDELENMESİ

Argon atmosferinde tavlama işlemi, 300 °C sıcaklıkta 140 dakika süreyle vakum kabininde yapılmıştır. İşlemden önce, 3.10^{-5} torr vakum altında 2.10^{-4} torr argon kısmi basıncı kullanılmıştır. Sisteme argon gazı akışı 25 sccm değerinde tutulmuştur. Sisteme oksijen girişi tamamen engellenmiştir.

Oksijence zengin atmosferde tavlama işleminde tüp fırın kullanılmıştır. Tavlama işlemi, fırına harici bir oksijen gazı kaynağı bağlanarak, hava ve oksijen gazı karışımında, 300 °C sıcaklıkta 140 dakika süreyle yapılmıştır. Böylece kuvvetli oksitleyici bir ortam sağlanmıştır. Tavlama sırasında, ortamdaki hava/oksijen oranı ölçülmemiştir.

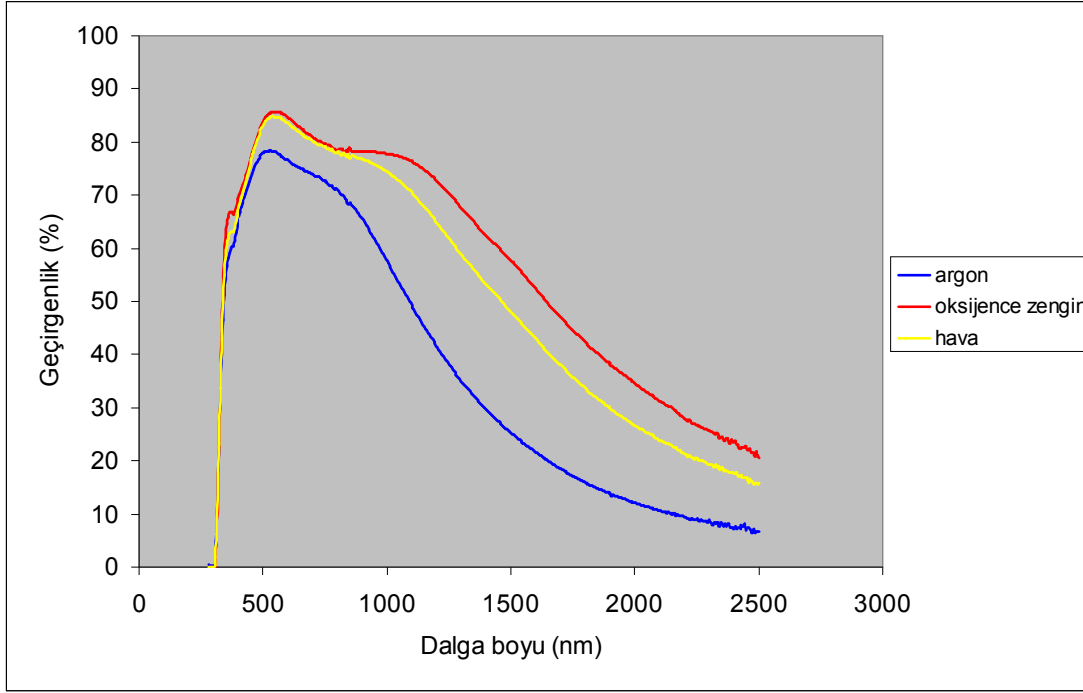
7.1 Geçirgenlik ve Direnç

Oksijence zengin atmosferde ve argon atmosferinde tavlanan numunelerin görünür bölge ışık geçirgenliği (T_{vis}) ve yüzey direnci değerleri Çizelge 7.1’de sunulmuştur. Önceki bölümlerde incelenen, 300 °C sıcaklıkta 140 dakika süreyle hava ortamında tavlama işlemi yapılan numune de referans numune olarak çalışmaların bu aşamasına eklenmiş ve referans numuneyle kıyaslamalı sonuçlar değerlendirilmiştir.

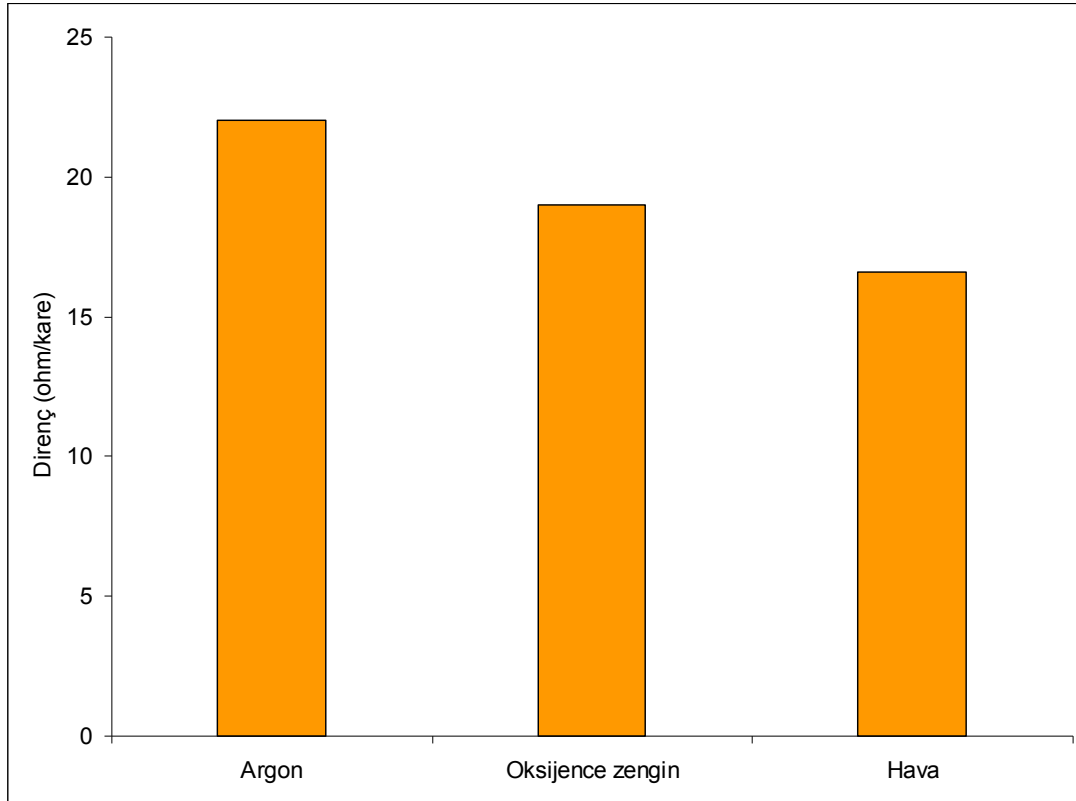
Çizelge 7.1: Oksijence zengin atmosferde, hava ortamında ve argon atmosferinde tavlanan numunelerin görünür bölge ışık geçirgenliği (T_{vis}) ve yüzey direnci değerleri.

Numune No.	Tavlama koşulları	Tavlama ortamı	Görünür bölge geçirgenliği (%)	Yüzey direnci (ohm/kare)
N-17	300 °C 140 dak.	Argon	77,3	22,0
N-18	300 °C 140 dak.	Oksijence zengin	84,8	19,0
N-11	300 °C 140 dak.	Hava	83,9	16,6

Oksijence zengin atmosferde, hava ortamında ve argon atmosferinde tavlanan numunelerin geçirgenlik eğrileri Şekil 7.1’de, yüzey direnci değerleri de Şekil 7.2’de gösterilmiştir.



Şekil 7.1: 300 °C sıcaklıkta 140 dakika süreyle çeşitli ortamlarda tavllanmış film numunelerine ait geçirgenlik eğrileri.



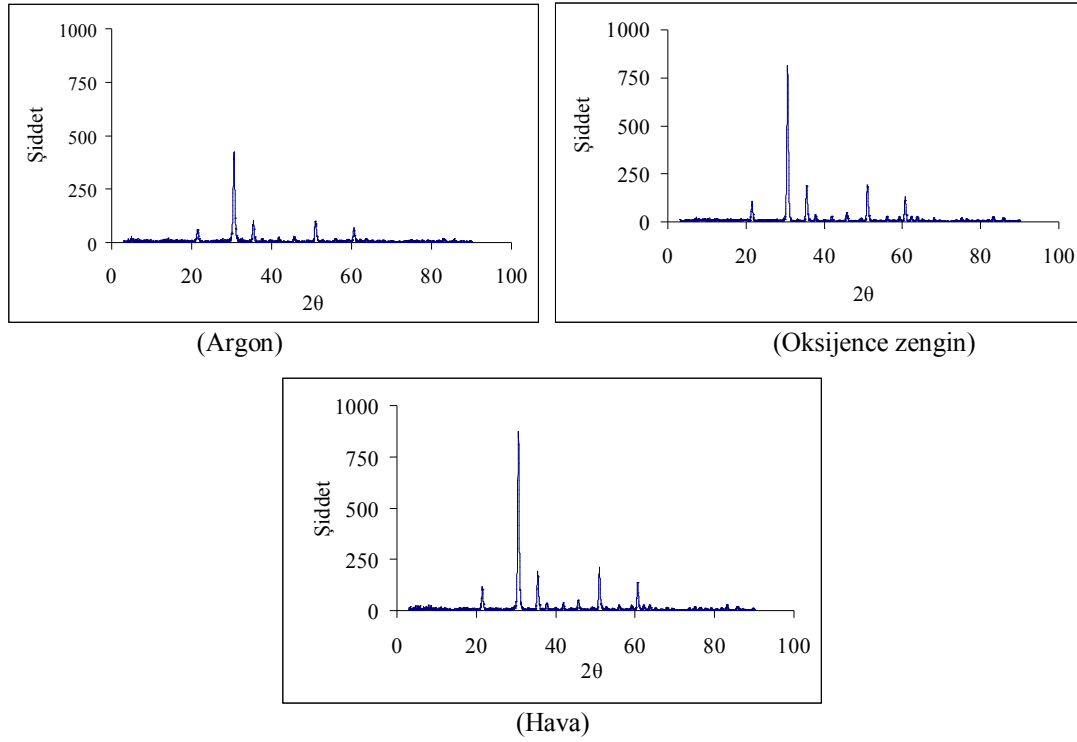
Şekil 7.2: 300 °C sıcaklıkta 140 dakika süreyle çeşitli ortamlarda tavllanmış film numunelerine ait yüzey direnci değerleri.

Şekil 7.1’de görüldüğü gibi, oksijence zengin atmosferde ve hava ortamında tavlama işlemi yapılan filmlerin geçirgenlik eğrileri birbirine çok benzemektedir. Çizelge

7.1’de görüldüğü gibi bu filmlerin görünür bölge geçirgenlikleri de birbirine yakındır. Oksidasyonun daha etkili olması sebebiyle, oksijence zengin atmosferde tavlanan filmin görünür bölge geçirgenliği, hava ortamında tavlanan filmin görünür bölge geçirgenliğinden biraz daha yüksektir. Buna karşılık Şekil 7.2’de görüldüğü gibi, oksijence zengin atmosferde tavlanan numunenin yüzey direnci de hava ortamında tavlanan numuneye kıyasla daha yüksektir. Bunun nedeninin oksijence zengin ortamda şiddetli oksidasyon sonucu film yapısındaki oksijen boşluklarının daha yüksek oranda dolması olduğu düşünülmektedir. Ayrıca oksijence zengin atmosferde tavlanan filmin kızıl ötesi dalga boylarında daha yüksek geçirgenliğe sahip olması, filmin bir oksit film karakteri sergilediğini göstermektedir. Bu durum, film yapısındaki serbest taşıyıcı yoğunluğundaki azalmanın bir sonucudur. Çünkü serbest taşıyıcıların yüksek olması filme metalik bir karakter katarak kızıl ötesi bölgede geçirgenliği azaltmaktadır [40,64,74]. Bu durum argon atmosferinde tavlanan filmin geçirgenlik eğrisinde oldukça belirgindir. Bu filmin tavlama ortamında oksijen olmadığı için, film oksidasyonu Bölüm 6.9.1’de açıklandığı gibi sadece film üst yüzeyinde ve film-taban malzeme arayüzeyinde bulunan kalıntı oksijenin ve yapıda yoğunlaşmış olan suyun etkisiyle sınırlı ölçüde meydana gelmektedir. Diğer bir deyişle filmin oksidasyonu sınırlı olduğu için film metalik bir karakter sergilemekte ve kızıl ötesi bölgede geçirgenlikteki düşüş çok şiddetli olmaktadır. Bu sonuç, argon atmosferinde tavlanan filmde taşıyıcı yoğunluğunun çok yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Argon atmosferinde tavlanan filmde oksidasyonun yetersiz olması sebebiyle film geçirgenliği daha düşük düzeyde kalmaktadır. Aynı nedenle filmin yüzey direnci de diğer filmlerden daha yüksektir.

7.2 Kristal Yapı

Oksijence zengin atmosferde ve argon atmosferinde tavlanan numunelerin, ayrıca aynı koşullarda hava ortamında tavlama işlemi yapılan referans numunenin x-ışını difraksiyon pikleri Şekil 7.3’te gösterilmiştir.



Şekil 7.3: 300 °C sıcaklıkta 140 dakika süreyle çeşitli ortamlarda tavllanmış film numunelerine ait x-ışını difraksiyon pikleri.

Şekil 7.3'te görüldüğü gibi argon atmosferinde tavlama işlemi yapılan numunede piklerin şiddeti, hava ortamında ve oksijence zengin ortamda tavlanan numunelerden daha düşüktür. Bu bulgu, argon atmosferinde tavlanan numunede kristallenmenin daha düşük düzeyde olduğunu işaret etmektedir; başka bir deyişle tavlama ortamında oksijen bulunması, muhtemel yapısal hataların (nokta hataları, boşluklar, empüriteler, stokiyometri altı oksitler vb.) miktarını azaltarak kristalleşme oranını arttırmaktadır. Bu bulgular ışığında, tavlama sıcaklığı ve süresi aynı olmasına karşın, filmin oksijen eksikliğinden kaynaklanan yapısal hataların filmin kristallenmesine bir engel teşkil ettiği anlaşılmıştır. Film oksidasyonunun artmasıyla kristallenme de artmaktadır. Hava ortamında ve oksijence zengin hava ortamında tavlama işlemi yapılmış numunelerde ise piklerin şiddeti birbirine yakındır, diğer bir deyişle kristallenme oranı açısından önemli bir fark gözlenmemiştir.

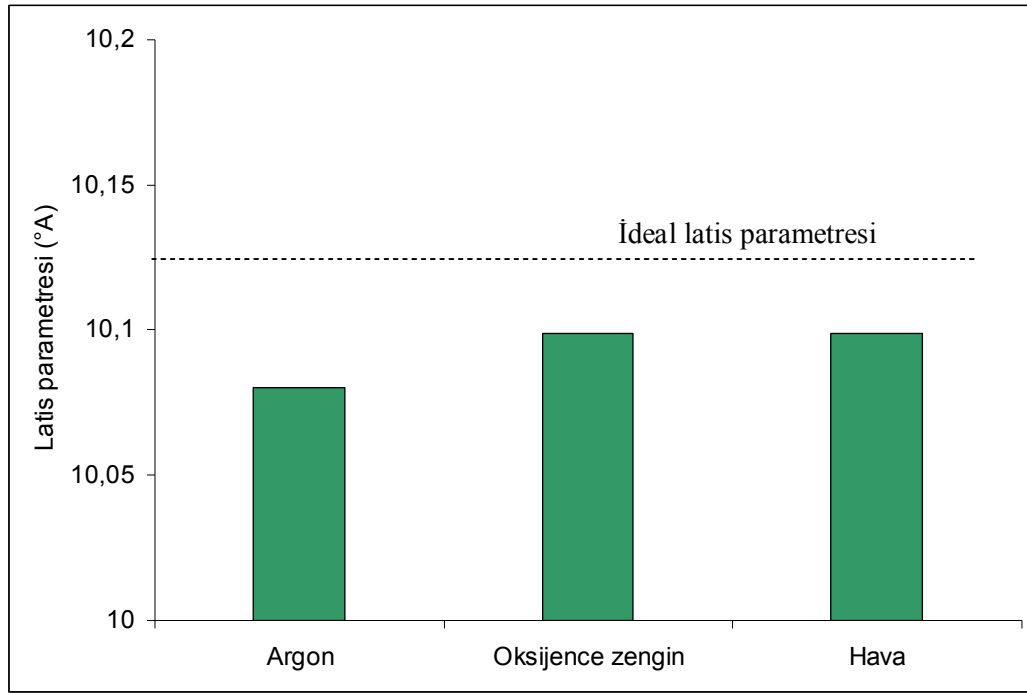
7.3 Latis Deformasyonu

Bölüm 6.6.2'de uygulandığı gibi, farklı ortamlarda tavllanmış filmlerin XRD patern dataları kullanılarak, (5.2) ve (5.3) formülleri yardımıyla deney numunelerine ait latis sabitleri ve latis deformasyon oranları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.2'de sunulmuştur.

Çizelge 7.2: Oksijence zengin atmosferde, hava ortamında ve argon atmosferinde tavlama filmlerin latis sabitleri ve latis deformasyon oranları.

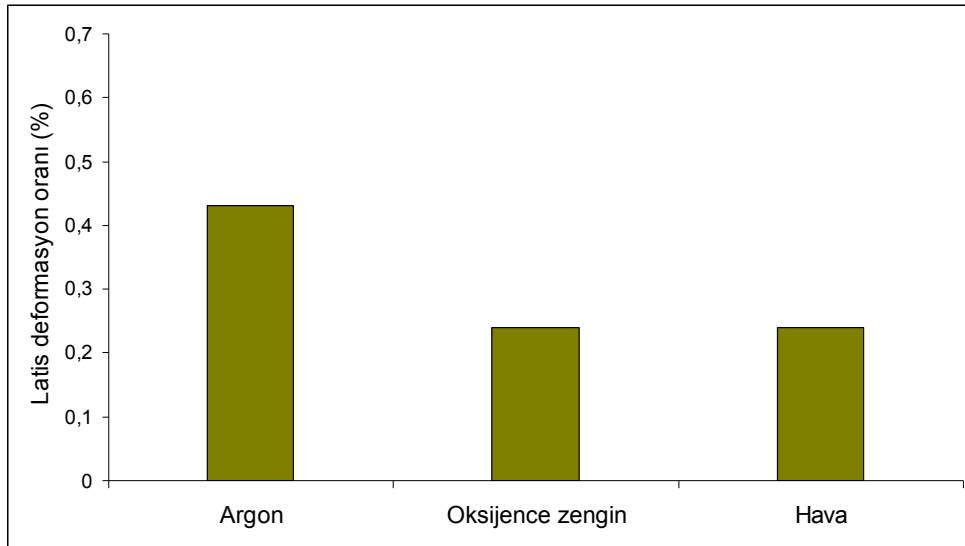
Numune No.	Tavlama koşulları	Tavlama ortamı	Latis parametresi (a)	Latis deformasyon oranı (%)
N-17	300 °C 140 dak.	Argon	10,080	0,43
N-18	300 °C 140 dak.	Oksijence zengin	10,099	0,24
N-11	300 °C 140 dak.	Hava	10,099	0,24

Tavlama ortamına bağlı olarak latis parametresinin değişimi Şekil 7.4'te gösterilmiştir.



Şekil 7.4: Tavlama ortamına bağlı olarak latis parametresinin değişimi.

Tavlama ortamına bağlı olarak latis deformasyon oranının değişimi Şekil 7.5'te gösterilmiştir.



Şekil 7.5: Tavlama ortamına bağlı olarak latis deformasyon oranının değişimi.

Şekil 7.4 ve 7.5 incelendiğinde, oksijence zengin atmosferde ve hava ortamında tavlanan filmlerin latis parametrelerinin ve latis deformasyon oranlarının birbiriyle aynı olduğu; ancak latis deformasyon oranının argon atmosferinde tavlanan filme kıyasla daha düşük düzeyde olduğu görülmektedir. Argon atmosferinde yapılan tavlama işleminde yüksek sıcaklık ve uzun süre nedeniyle gerçekleşen görece iyi kristallenmeye karşın, yetersiz oksidasyon sonucu yapısal hataların, oksijenli ortamda yapılan tavlamalardaki kadar iyi giderilemediğini ve muhtemelen oksijence fakir fazların stokiometrik oranda oksidasyonunun oksijenli ortamda tavlama işlemi kadar etkili gerçekleşmediğini göstermektedir. Bölüm 6.6.2’de incelendiği gibi, yapıda bulunan empüriteler ve stokiometri altı oksit fazları latis hatalarının yüksek oranda olmasına yol açmaktadır. Yine de yüksek sıcaklık ve yeterli süre nedeniyle gerçekleşen etkili kristallenme, argon atmosferinde yapılan tavlama işleminde bile latis hatalarının etkili bir şekilde azalmasını sağlamıştır. Argon atmosferinde, diğer bir deyişle oksijensiz ortamda yapılan tavlama işlemi bile yapıda yeterli kristallenme nedeniyle daha düşük sıcaklıklarda hava ortamında yapılan tavlama işlemlerine göre çok daha düşük oranda latis deformasyonuna sahip ve ideal latise yakın film yapısının elde edilmesini sağlamıştır.

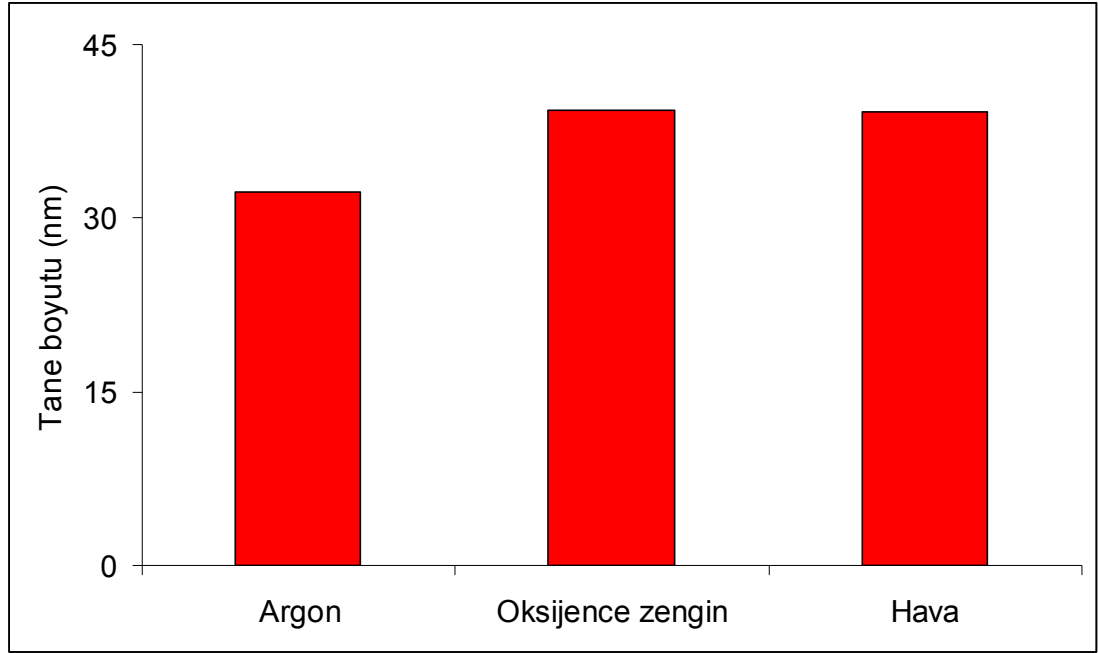
7.4 Tane Boyutu

Bölüm 6.6.3’te uygulandığı gibi, farklı ortamlarda tavllanmış filmlerin XRD patern dataları kullanılarak, (5.4) formülü yardımıyla deney numunelerine ait tane boyutları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.3’te sunulmuştur.

Çizelge 7.3: Oksijence zengin atmosferde, hava ortamında ve argon atmosferinde tavlama filmlerin tane boyutları.

Numune No.	Tavlama koşulları	Tavlama ortamı	Tane boyutu (nm)
N-17	300 °C 140 dak.	Argon	32,30
N-18	300 °C 140 dak.	Oksijence zengin	39,30
N-11	300 °C 140 dak.	Hava	39,21

Tavlama ortamına bağlı olarak tane boyutunun değişimi Şekil 7.6’da gösterilmiştir.



Şekil 7.6: Tavlama ortamına bağlı olarak tane boyutunun değişimi.

Şekil 7.6 incelendiğinde, oksijence zengin atmosferde ve hava ortamında tavlama filmlerin tane boyutlarının birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bölüm 6.6.3’te incelendiği gibi, tane boyutunun artması daha iyi bir kristal yapının oluşması anlamına gelmektedir. Tane büyümesi sonucu tane sınırı miktarının azalmasıyla paketlenme yoğunluğu da artmakta, filmin amorf doğası azalmakta ve daha kristal hale gelmektedir. Argon atmosferinde tavlama işlemi yapılan filmde tane boyutu daha küçüktür. Bu sonuca, argon atmosferinde tavlama filminde yapısal hatalar nedeniyle kristallenmenin daha geç başlamasının neden olduğu düşünülmektedir.

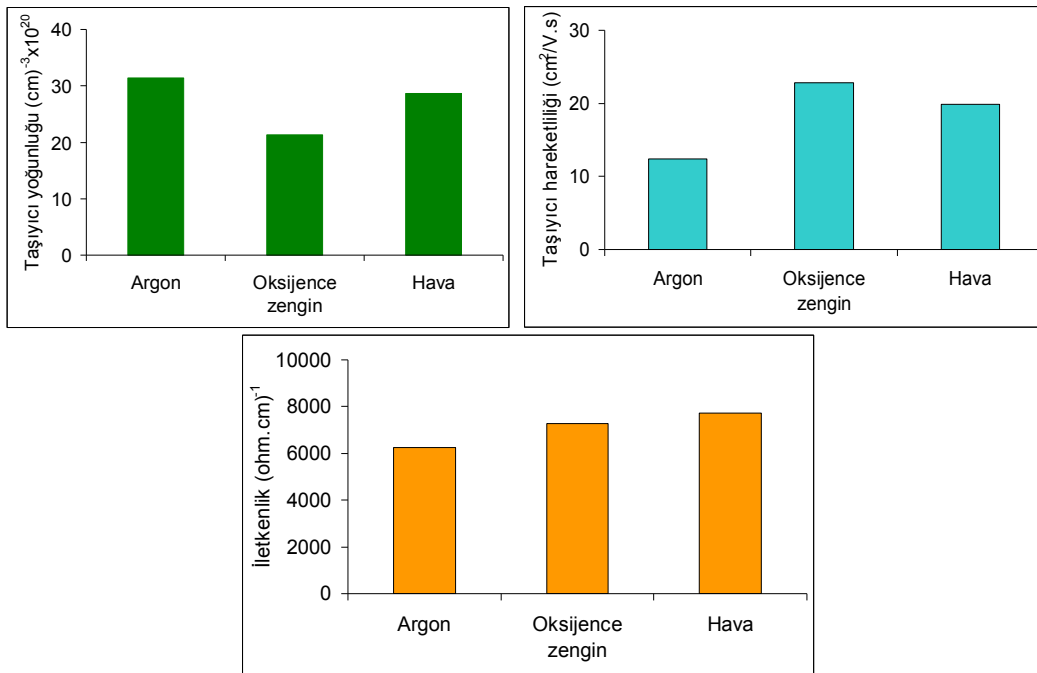
7.5 Taşıyıcı Yoğunluğu ve Hareketliliği

Farklı ortamlarda tavlama işlemi yapılmış filmlere yapılan Hall ölçümleri ile elde edilen taşıyıcı yoğunluğu, taşıyıcı hareketliliği ve elektrik iletkenliği sonuçları Çizelge 7.4’te gösterilmiştir.

Çizelge 7.4: Oksijence zengin atmosferde, hava ortamında ve argon atmosferinde tavlama filmlerin taşıyıcı yoğunluğu, hareketliliği ve iletkenlik değerleri.

Tavlama koşulları	Tavlama ortamı	Taşıyıcı yoğunluğu (cm^{-3})	Taşıyıcı hareketliliği ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	İletkenlik ($\Omega.\text{cm}$) ⁻¹
300 °C 140 dak.	Argon	$3,14.10^{21}$	12,4	6240
300 °C 140 dak.	Oksijence zengin	$2,13.10^{21}$	22,8	7260
300 °C 140 dak.	Hava	$2,86.10^{21}$	19,9	7740

Tavlama ortamına bağlı olarak taşıyıcı yoğunluğunun, hareketliliğinin ve film iletkenliğinin değişimleri Şekil 7.7’de gösterilmiştir.



Şekil 7.7: Tavlama ortamına bağlı olarak taşıyıcı yoğunluğunun, hareketliliğinin ve film iletkenliğinin değişimleri.

Bölüm 6.12.1’de, geçirgenlik eğrisinin incelenmesi sonucu öngörüldüğü gibi, argon atmosferinde tavlama filmin taşıyıcı yoğunluğu en yüksek değere sahiptir. Bunun muhtemel nedeni, tavlama işlemi sırasında kristallenme ile taşıyıcı sayısının hızla artması ve ortamda oksijen olmadığı için filmde aşırı oksidasyon oluşmaması nedeniyle film yapısındaki oksijen boşluklarının dolmamasıdır. Bölüm 6.7’de açıklandığı gibi, zayıf bağlı oksijenin parçalanması sonucu oluşan oksijen boşlukları elektron kaynağı gibi davranarak yapıdaki taşıyıcı miktarının artmasına yol açmaktadır. Ayrıca tavlama sıcaklığı yüksek olduğu için yapıdaki kalayın aktifleşmesi ve indiyumun yerini alarak ilave elektron vermesi de etkinlik kazanmaktadır. Bu nedenle argon atmosferinde tavlama filmler çok yüksek taşıyıcı

yoğunluğuna sahiptir. Şekil 7.7’de bu durumun tersinin de doğru olduğu görülmektedir. Oksijence zengin ortamda tavlanan filmlerde muhtemelen aşırı oksitlenme sonucu yapıdaki oksijen boşlukları daha yüksek oranda dolduğu için taşıyıcı yoğunluğunda azalma meydana gelmiştir. Öyle ki, oksijence zengin ortamda tavlanan filmin taşıyıcı yoğunluğu, hava ortamında tavlanan filmde %25, argon atmosferinde tavlanan filmde %32 daha düşüktür.

Şekil 7.7’deki taşıyıcı hareketliliği grafiği incelendiğinde ise, oksijence zengin ortamda tavlanan filmin taşıyıcı hareketliliğinin en yüksek; argon atmosferinde tavlanan filmin taşıyıcı hareketliliğinin ise en düşük olduğu görülmektedir. Bölüm 6.7’de açıklandığı gibi taşıyıcı hareketliliği temelde taşıyıcı hareketliliğini kısıtlayan latis hataları, arayer empüriteleri ve alt oksitler gibi yapısal hataların varlığından etkilenmektedir. Oksijence zengin atmosferde yapılan tavlama işleminde bu yapısal hataların giderilme oranı arttığı için taşıyıcı hareketlerini kısıtlayan merkezlerin miktarı azalmakta ve taşıyıcı hareketliliği artmaktadır. Argon atmosferinde tavlanan filmde ise yetersiz oksitlenme sonucu empüriteler ve alt oksitler gibi yapısal hatalar yüksek oranda giderilemediği için taşıyıcı hareketliliği de düşük düzeyde kalmaktadır.

Şekil 7.7’deki film iletkenliği grafiği incelendiğinde ise, hava ortamında tavlama işlemi yapılan filmin en yüksek iletkenliğe sahip olduğu görülmektedir. Oksijence zengin ortamda yapılan tavlama işleminde oksijen boşluklarının dolması nedeniyle taşıyıcı yoğunluğu azalmakta; argon atmosferinde tavlanan filmde ise yapısal hataların ve stokiometri altı oksit fazlarının oranının yüksek olması sebebiyle taşıyıcı hareketliliği azalmakta ve bu da film iletkenliğinin azalmasına yol açmaktadır.

7.6 Yasak Enerji Aralığı

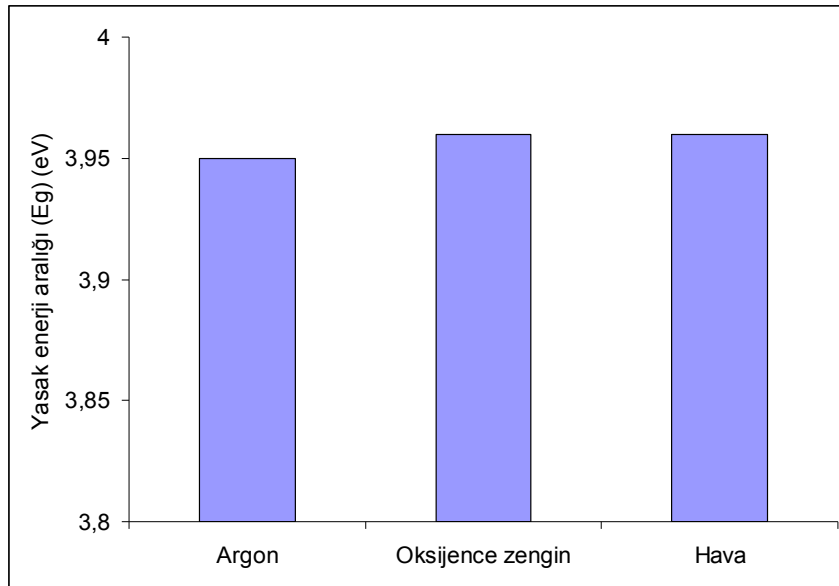
Farklı atmosferlerde tavllanmış filmlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinde, Bölüm 6.8’de uygulandığı gibi (6.6) ve (6.7) bağıntıları kullanılarak hesaplanan foton enerjileri ve soğurma katsayıları yardımıyla $E-(\alpha.E)^2$ grafikleri oluşturulmuş ve elde edilen eğrinin teğetinin enerji eksenini kestiği noktada aldığı değer yasak enerji aralığı (E_g) olarak kabul edilmiştir. Elde edilen grafikler EK-I’da verilmiştir.

Farklı ortamlarda tavlama işlemi yapılmış filmlere ait E_g değerleri sonuçları Çizelge 7.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 7.5: Oksijence zengin atmosferde, hava ortamında ve argon atmosferinde tavlanan filmlerin yasak enerji aralığı (E_g) değerleri.

Numune No.	Tavlama koşulları	Tavlama ortamı	E_g (eV)
N-17	300 °C 140 dak.	Argon	3,95
N-18	300 °C 140 dak.	Oksijence zengin	3,96
N-11	300 °C 140 dak.	Hava	3,96

Tavlama ortamına bağlı olarak E_g değerlerinin değişimi Şekil 7.8'de gösterilmiştir.

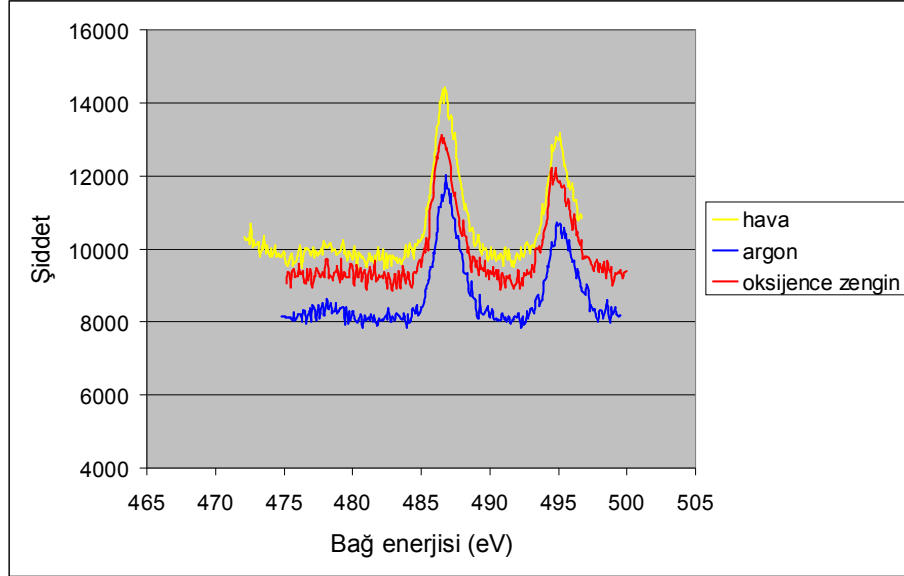
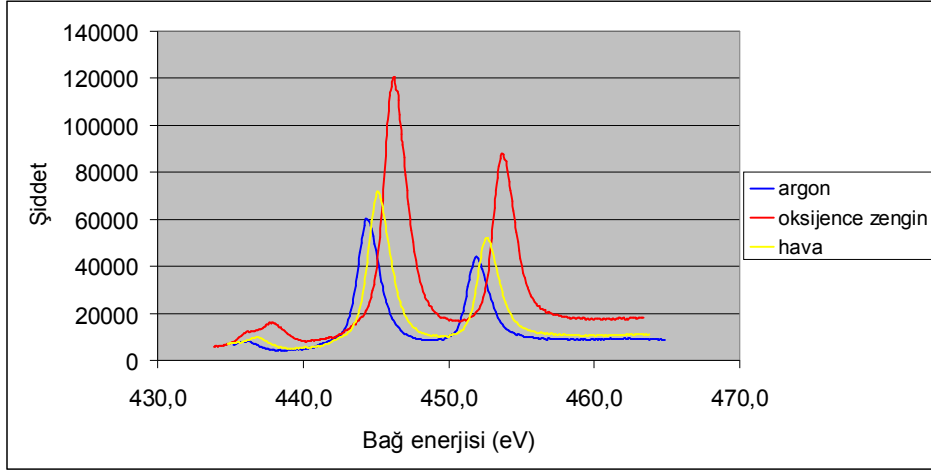
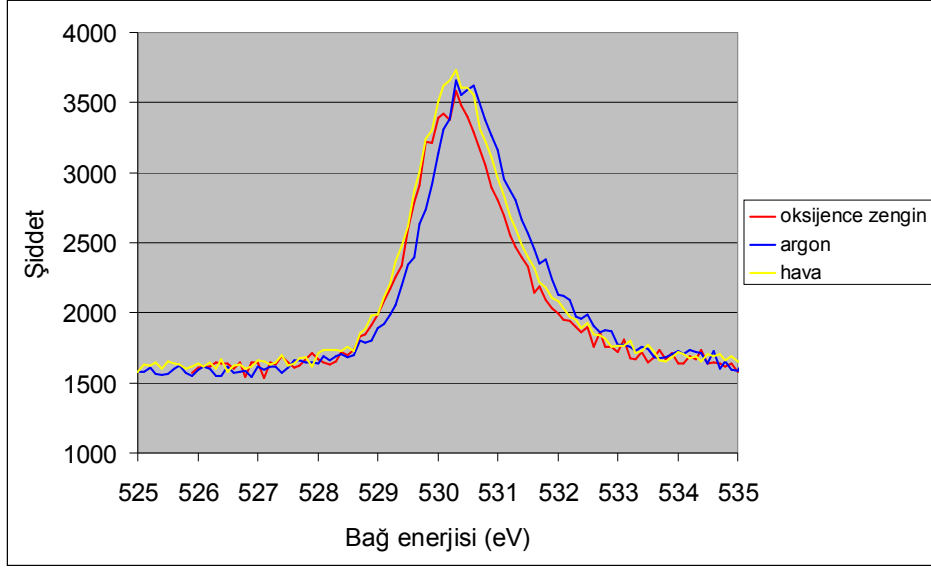


Şekil 7.8: Tavlama ortamına bağlı olarak E_g değerlerinin değişimi.

Şekil 7.8'de görüldüğü gibi, tüm tavlama ortamlarında filmler yaklaşık aynı düzeyde yasak enerji aralığına sahiptir. Argon atmosferinde tavlanan filmin yüksek bir yasak enerji aralığına sahip olması, film yapısındaki taşıyıcı yoğunluğunun yüksek olmasıyla ilintilidir. Oksijence zengin ortamda ve hava ortamında tavlanan filmlerin E_g değerlerinin, argon ortamında tavlanan filmde biraz daha yüksek olması, muhtemelen oksijenli ortamda kristallenmenin daha iyi olmasına ve filmdeki tane sınırı miktarının daha az olmasına; bir başka deyişle tane boyutunun daha büyük olmasına bağlıdır.

7.7 XPS Analizi

Çeşitli ortamlarda tavlama işlemi yapılan filmlerde oksijen, indiyum ve kalaya ait XPS eğrileri Şekil 7.9'da sunulmuştur.



Şekil 7.9: 300 °C sıcaklıkta 140 dakika süreyle çeşitli ortamlarda tavllanmış film numunelerine ait XPS eğrileri: (a) oksijen eğrisi, (b) indiyum eğrisi, (c) kalay eğrisi.

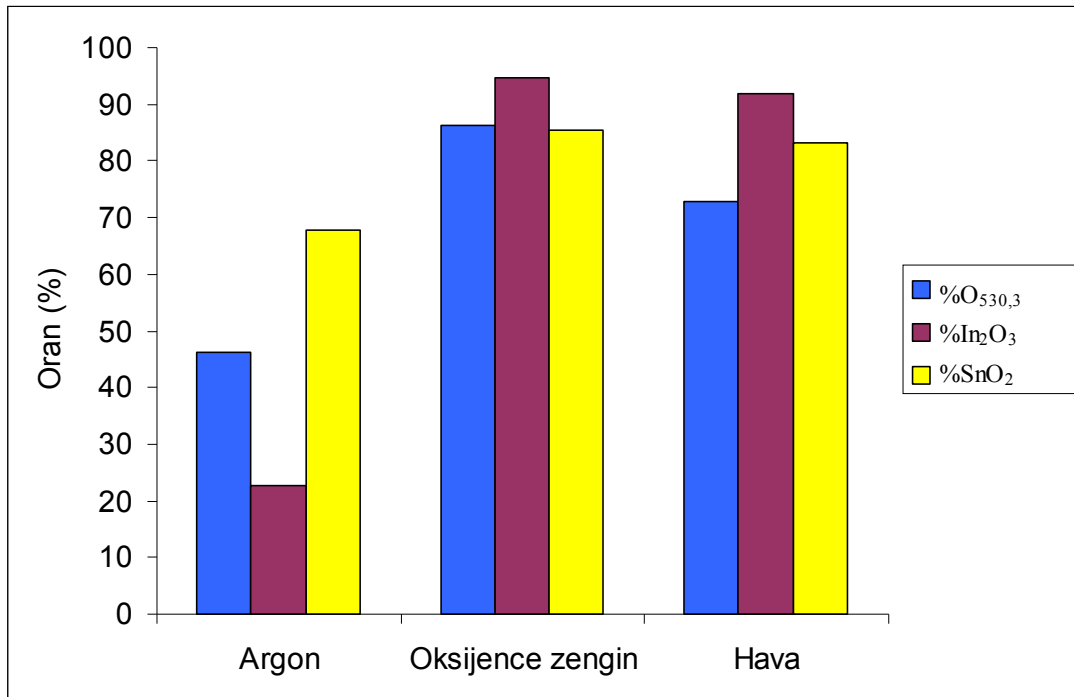
Bölüm 6.9’da uygulandığı gibi, elde edilen XPS eğrileri fitleme işlemi yapılarak bileşenlerine ayrılmıştır. Bileşenlerine ayrılmış eğriler EK-J, EK-K ve EK-L’de sunulmuştur.

Yine Bölüm 6.9’deki uygulamaya paralel biçimde, EK-J, EK-K ve EK-L’de verilen fitlenmiş eğriler üzerinden çalışılarak $\%O_{530,3}$, $\%In_2O_3$ ve $\%SnO_2$ değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 7.6’da gösterilmiştir.

Çizelge 7.6: Oksijence zengin atmosferde, hava ortamında ve argon atmosferinde tavlama filmlerin $\%O_{530,3}$, $\%In_2O_3$ ve $\%SnO_2$ değerleri.

Tavlama koşulları	Tavlama ortamı	$\%O_{530,3}$	$\%In_2O_3$	$\%SnO_2$
300 °C 140 dak.	Argon	46,2	22,7	67,7
300 °C 140 dak.	Oksijence zengin	86,3	94,8	85,4
300 °C 140 dak.	Hava	72,8	92,0	84,8

Tavlama ortamına bağlı olarak $\%O_{530,3}$, $\%In_2O_3$ ve $\%SnO_2$ değerlerinin değişimi Şekil 7.10’da gösterilmiştir.



Şekil 7.10: Tavlama ortamına bağlı olarak $\%O_{530,3}$, $\%In_2O_3$ ve $\%SnO_2$ değerlerinin değişimi.

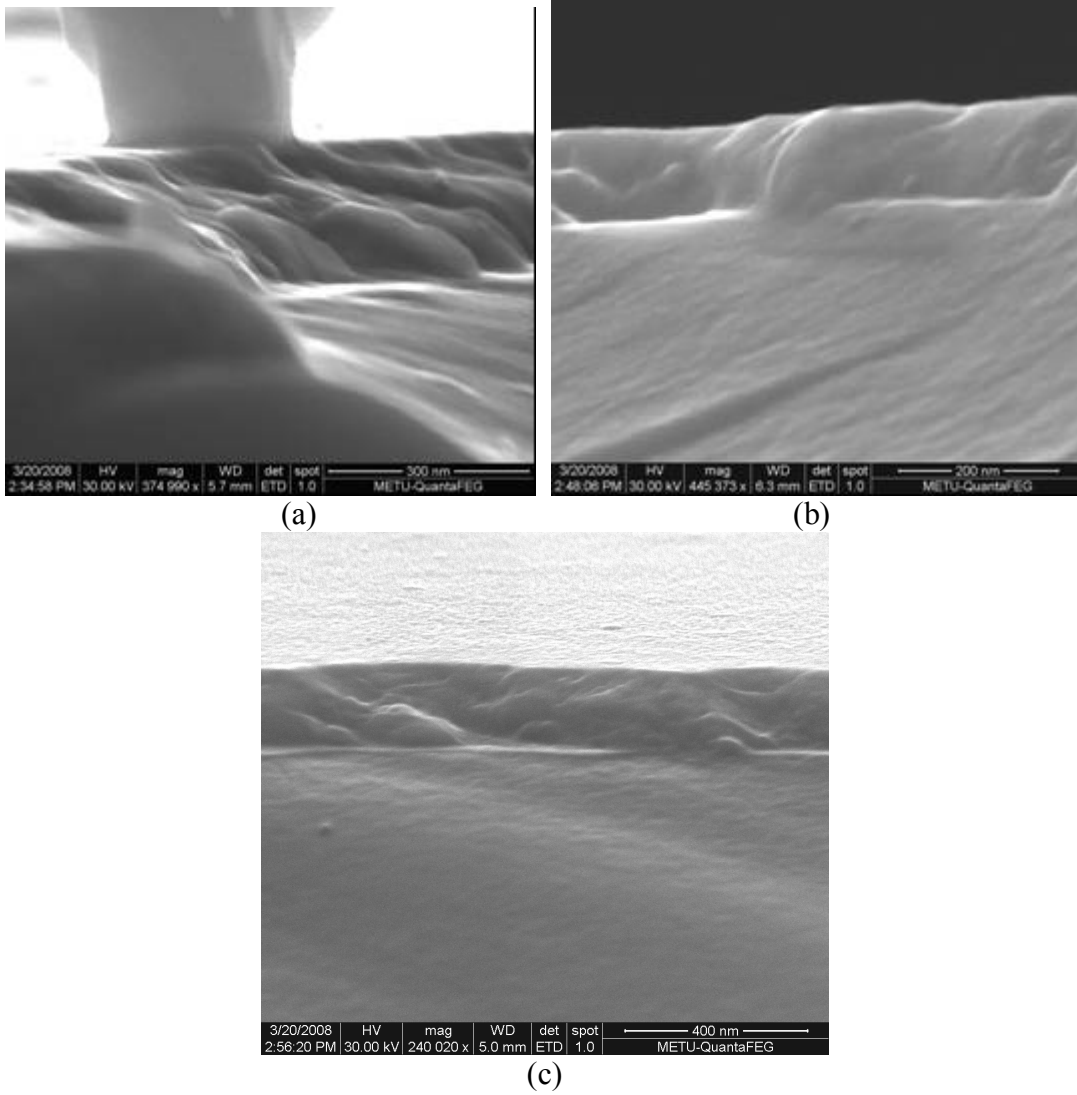
Şekil 7.10’da görüldüğü gibi, oksijence zengin atmosferde tavlama işlemi yapılan filmde, yapının etkili oksitlenmesi sonucu $\%O_{530,3}$, $\%In_2O_3$ ve $\%SnO_2$ değerlerinin tümü en yüksek düzeydedir. Argon atmosferinde tavlama işlemi yapılan filmde ise bu değerler daha düşük düzeyde kalmıştır. Bölüm 6.9’da incelendiği gibi, $\%O_{530,3}$,

$\%In_2O_3$ ve $\%SnO_2$ değerlerinin artması, film yapısındaki In_2O_{3-x} , In_2O , SnO ve Sn_3O_4 gibi stokiyometri altı ve kararsız oksit fazlarının oksitlenerek kararlı In_2O_3 ve SnO_2 fazlarının oranının artması anlamına gelmektedir. Bu kararlı oksit fazlarının oranının artması da filmin optik ve elektriksel özelliklerini geliştirmektedir. Oksijence zengin atmosferde tavlanan filmin, hava ve argon atmosferlerinde tavlanan filmlerden daha kararlı bir stokiyometrik oksit yapısına sahip olduğu görülmektedir. Bu bulgu, oksijence zengin ortamda film oksidasyonunun daha etkin olmasının bir sonucudur.

Argon atmosferinde tavlama işlemi yapılan filmde kararlı oksit fazlarının oranı, hava ve oksijence zengin atmosferde tavlanan filmlerinkinden daha düşük düzeyde olmakla birlikte, tavlama ortamında oksijen olmamasına rağmen filmde sınırlı da olsa oksitlenmenin meydana geldiği anlaşılmaktadır; çünkü bu filmdeki kararlı oksit fazlarının oranı Bölüm 6.9'da incelenen tavlama işlemi yapılmamış filmde çok daha yüksektir. Argon atmosferindeki kısmi oksidasyonun, film yüzeyinde ve film-altlık arayüzeyinde bulunan oksijenin ve yüzeyde yoğuşmuş olan suyun etkisiyle gerçekleştiği düşünölmektedir.

7.8 SEM alışması

Çeşitli atmosferlerde tavlama işlemi yapılmış filmlere ait SEM kırılma kesiti fotoğrafları Şekil 7.11'de sunulmuştur.

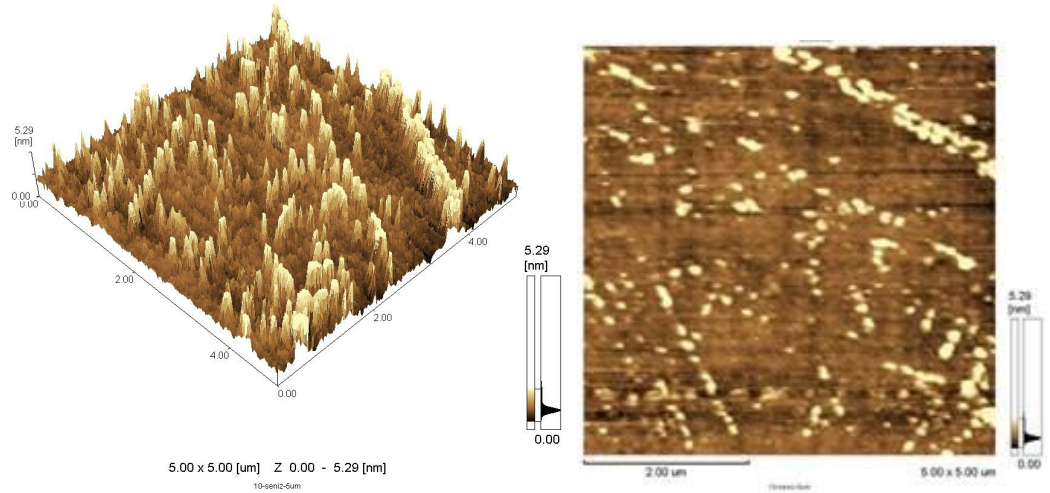


Şekil 7.11: Çeşitli atmosferlerde tavlama işlemi yapılmış filmlere ait SEM fotoğrafları: (a) argon atmosferi, (b) oksijen zengin atmosfer, (c) hava ortamı.

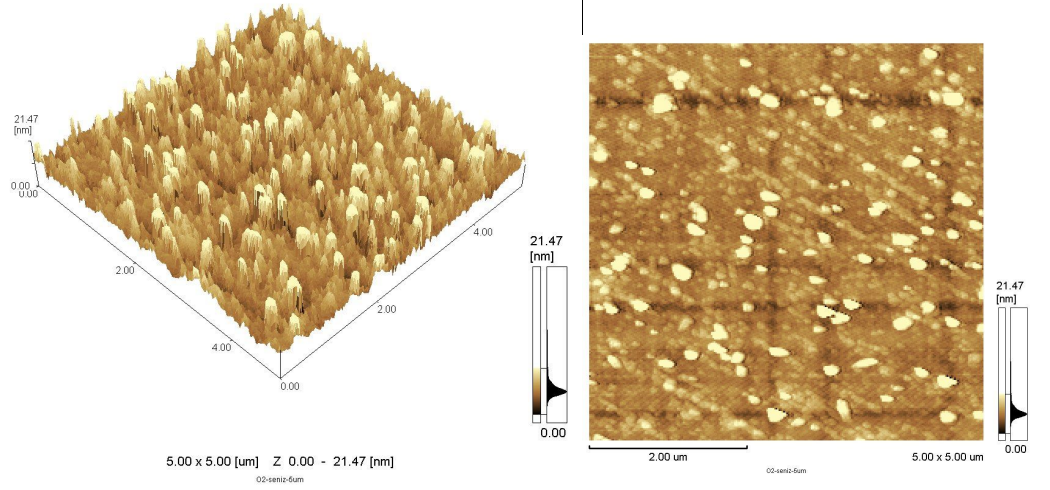
Şekil 7.11 incelendiğinde, farklı ortamlarda tavlanan filmlerin kırılma yüzeylerinde ayırt edici bir unsur göze çarpmamaktadır. Sadece, tüm filmlerin kristal yapıya sahip olduğu ve kırılmanın taneler arasında gerçekleştiği göze çarpmaktadır. Bu nedenle, SEM kırık yüzey fotoğrafları incelenerek, farklı tavlama ortamlarının yol açtığı yapısal farklılıklar konusunda herhangi bir yorum yapmanın mümkün olmadığı görülmektedir.

7.9 AFM Çalışması

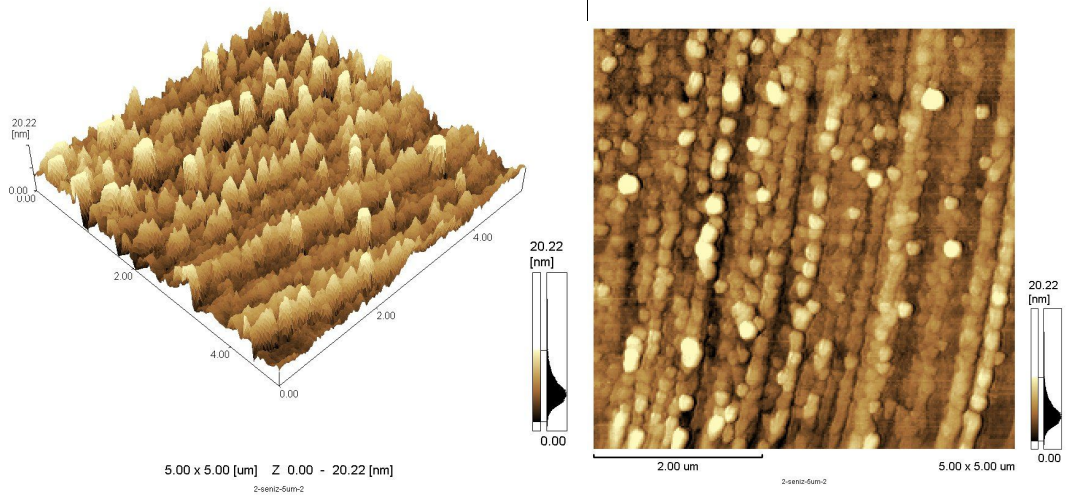
Çeşitli atmosferlerde tavlama işlemi yapılmış filmlere ait AFM görüntüleri Şekil 7.12’de sunulmuştur.



(a)



(b)



(c)

Şekil 7.12: Çeşitli atmosferlerde tavlama işlemi yapılmış filmlere ait AFM görüntüleri: (a) argon atmosferi, (b) oksijen zengin atmosfer, (c) hava ortamı.

Şekil 7.12 incelendiğinde, hava ortamında ve oksijence zengin atmosferde tavlama işlemi yapılan filmlerin yüzey pürüzlülüklerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Argon atmosferinde tavlanan filmin yüzey pürüzlülüğü ise diğer filmlerden daha düşüktür. Argon atmosferinde tavlanan filmin yüzey pürüzlülüğü en düşük olmasına rağmen geçirgenliğinin de görece düşük olması, filmin ışık geçirgenliği üzerinde yüzey pürüzlülüğünün çok önemli etkiye sahip olmadığını göstermektedir. Bu bulgu literatürle de uyumludur [24].

Ayrıca Şekil 7.12 incelendiğinde, filmlerde farklı boyutta taneciklerin bir arada bulunduğu, bu taneciklerin düzensiz biçimlere ve farklı ayrımlara sahip olduğu görülmektedir. Ek olarak, tavlama işleminin neden olduğu kristallenme ve tane boyutunun artmasıyla, filmin yüzey pürüzlülüğünün, diğer bir deyişle yapıdaki vadi, tepe ve adacık boyutlarının da arttığı anlaşılmaktadır. Bu bulgu da, daha önce yapılan çalışmaların sonuçlarıyla uyumludur [29,47,73].

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

8.1 Genel Sonuçlar

Magnetron sıçratma tekniğiyle cam altlık üzerine kaplanan ITO filmlerin optik ve elektronik özelliklerine, kaplama sonrası tavlama işleminin etkisinin incelendiği bu çalışmada, yapılan karakterizasyon deneylerinden elde edilen sonuçlar yardımıyla ulaşılan bulgular ve literatüre yapılan orijinal katkılar aşağıda sıralanmıştır.

- 0,6 kW güç kullanılarak 150 nm kalınlıkta kaplanan ITO filmlere 200, 300, 350 ve 400 °C sıcaklıklarda tavlama işlemi uygulanmış ve işlem sonrası geçirgenlikleri ve yüzey dirençleri ölçülmüştür. 200 °C’de yapılan tavlama işleminde kristallenme, film oksidasyonu ve bunun sonucunda filmin geçirgenliğinin ve iletkenliğinin artışı çok uzun sürelerde gerçekleşmektedir. İstenen değerlere ulaşabilmek için en az 15 saat tavlama işlemi gerekmektedir. 400 °C’de yapılan tavlama işleminde ise filmin kristallenmesi ve yapısal değişimi çok hızlı ve kontrolsüz biçimde gerçekleşmektedir. Bu nedenle, filmin optik ve elektriksel özelliklerindeki iyileşmenin görece hızlı ve kontrollü olarak gerçekleştiği tavlama sıcaklık aralığının 300-350 °C olduğu belirlenmiştir.
- Uygulanan tavlama işleminin, filmlerin geçirgenliğini ve iletkenliğini önemli oranda arttırdığı belirlenmiştir. 300 °C sıcaklıkta 140 dakika tavlanan filmin geçirgenliğinin, tavlama işlemi yapılmamış filmin geçirgenliğinden %28 daha fazla olduğu, yüzey direncinin ise yaklaşık 13 kat daha düşük olduğu anlaşılmıştır. 300 °C sıcaklıkta 140 dakika süreyle tavlama işlemi yapılan filmin yüksek geçirgenliğe ve en düşük yüzey direncine sahip olduğu belirlenmiştir.
- Tavlama işleminin süresi ve sıcaklığının integrasyonu ile türetilen eşdeğer ısı yaklaşımının, filmin optik ve elektriksel özellikleri üzerinde öngörülen etkiyi sağladığı belirlenmiştir. Tüm tavlama koşullarında filmlerin geçirgenlik ve yüzey direnci değerleri, eşdeğer ısının miktarıyla orantılı olarak değişmektedir.
- XRD analizlerinde, tavlama öncesi amorf yapıda olan filmlerin tavlama işlemi ile kristallendiği anlaşılmıştır. Tavlama sıcaklığının ve süresinin artmasıyla, filmin

kristallenme düzeyi de artmaktadır. Kristal büyümesinin tercihli olarak en düşük büyüme enerjisine sahip (222) düzleminde gerçekleştiği belirlenmiştir. Bikspayt kafes yapısında (222) düzlemi en yoğun paketli ve ideal büyüme düzlemi olduğu için, kristallenme sırasında (222) tercihli yönelmesi, tavlama sırasında filmlerin yapısındaki hata oranlarının azaldığı ve filmlerin kristallenmesi ile eş zamanlı olarak stokiyometrik oranda oksitlendiği anlamına gelmektedir. Bu oksitlenme etkisi özellikle yüksek sıcaklık ve/veya uzun süre tavlamalarında daha baskındır.

- XRD verileri kullanılarak filmlerin latis sabitleri ve ideal latise göre latis deformasyonları hesaplanmıştır. Tavlama işleminin sıcaklığı ve süresiyle doğru orantılı olarak latis deformasyonunun azaldığı ve bu bulgunun tavlama işlemi ile yapıdaki boşluklar, arayer empüriteleri gibi latis hatalarının azalmasının bir sonucu olduğu, ayrıca latis deformasyonuna neden olan stokiyometri altı ve zayıf bağlı alt oksit fazlarının tavlama işlemi ile film oksitlenmesine bağlı olarak giderildiği anlaşılmıştır. Latis deformasyon oranının azalmasıyla filmin geçirgenliği ve iletkenliği artmaktadır.
- Tavlama işlemi sonucu kristallenen filmlerin tane boyutları 12-41 nanometre aralığında değişmektedir ve genel olarak tavlama sıcaklığının ve süresinin artmasıyla tane boyutu da artmaktadır. Tane boyutunun artmasıyla film geçirgenliğinin ve iletkenliğinin de arttığı belirlenmiştir. Tane boyutunun artması daha iyi bir kristal yapının meydana gelmesi anlamına gelmektedir.
- Tavlama yapılmış ve yapılmamış numunelere ait taşıyıcı yoğunlukları karşılaştırıldığında, tavlama işleminin taşıyıcı yoğunluğunu hızla arttırdığı belirlenmiştir. Ancak yüksek sıcaklıkta çok uzun süreli tavlamalarda filmde aşırı oksitlenme meydana gelmesi nedeniyle taşıyıcı yoğunluğu azalma eğilimine girmektedir. 300 °C sıcaklıkta 140 dakika tavlanan filmin taşıyıcı yoğunluğunun, tavlama işlemi yapılmamış filmin taşıyıcı yoğunluğundan 6 kat daha fazla olduğu belirlenmiştir. Taşıyıcı yoğunluğunun fazla olması, yapıdaki serbest elektron sayısının fazla olması anlamına geldiğinden filmin iletkenliğini arttırıcı etkiye sahiptir.
- Tavlama yapılmış ve yapılmamış numunelere ait taşıyıcı hareketlilikleri karşılaştırıldığında, tavlama süresinin ve sıcaklığının artışıyla taşıyıcı hareketliliğinin de arttığı belirlenmiştir. 300 °C sıcaklıkta 140 dakika tavlanan

filmin taşıyıcı hareketliliğinin, tavlama işlemi yapılmamış filmin taşıyıcı hareketliliğinden yaklaşık 4 kat daha fazla olduğu anlaşılmıştır. Genel olarak, taşıyıcı yoğunluğunun film iletkenliği üzerinde taşıyıcı hareketliliğinden daha önemli etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

- Tavlama işleminin sıcaklığının ve süresinin artmasıyla filmin yasak enerji aralığının (E_g) doğru orantılı olarak arttığı belirlenmiştir. 300 °C sıcaklıkta 140 dakika tavlanan filmin yasak enerji aralığının, tavlama işlemi yapılmamış filmin yasak enerji aralığından yaklaşık %4 daha yüksek olduğu anlaşılmıştır. Yasak enerji aralığının artışı metal oksit yarı iletkenler için önemli bir özelliktir ve geçirgenliğe katkı sağlamaktadır.
- XPS analizleri sonucunda, tavlama işlemiyle, film yapısındaki stokiyometri altı oksit fazlarının oksitlenerek, filmin stokiyometrik oksit yapısına ulaştığı belirlenmiştir. Tavlama işleminin sıcaklığının ve süresinin artmasıyla film oksidasyonu da artmakta ve bunun sonucu yapıdaki stokiyometrik In_2O_3 ve SnO_2 fazlarının miktarı da artmaktadır. Yapıdaki metalik ve alt oksit fazlarının miktarı azaldığı için, bu artış filmin optik ve elektronik özelliklerine katkı sağlamaktadır. 300 °C sıcaklıkta 140 dakika tavlanan filmin In_2O_3 ve SnO_2 faz oranlarının, tavlama işlemi yapılmamış filme göre sırasıyla 11 kat ve 1,5 kat arttığı gözlenmiştir.
- Yapılan SEM çalışmalarında, tavlama yapılmamış filmin kırılma yüzeyinin oldukça camsı olduğu, tavlama yapılmış filmlerde ise kırılmanın tane sınırları boyunca gerçekleştiği ve kırılma yüzeyinin düzgün olmadığı belirlenmiştir. Bu bulgu, tavlama işlemiyle gerçekleşen kristallenmenin ve tane büyümesinin bir sonucudur.
- Yapılan AFM çalışmalarında, tavlama yapılmamış filmin yüzeyinin tavlama işlemi yapılmış filmlerden daha düzgün yapıda olduğu ve yüzey pürüzlülüğünün daha düşük olduğu belirlenmiştir. Tavlama yapılmış filmlerin yüzeyleri daha pürüzlüdür ve çok sayıda gelişigüzel dağılmış engelerden oluşmaktadır. Bu durum, film kristallenmesinin ve tane büyümesinin sonucudur. Tavlama işlemi yapılmamış filmin yüzey pürüzlülüğü düşük olmasına karşın, geçirgenliği en düşük düzeydedir. Bu bağlamda, yüzey pürüzlülüğünün film geçirgenliği üzerinde

baskın etkiye sahip olmadığı, kristallenmenin ve yapısal düzenlenmelerin filmlerin optik özellikleri üzerinde çok daha baskın olduğu belirlenmiştir.

- Argon atmosferinde ve oksijence zengin atmosferlerde tavlama işlemi yapılmış filmler hava ortamında tavlanan film ile karşılaştırıldığında, tüm tavlama ortamlarında kristallenmenin, yapısal hata giderilmesinin, tane büyümesinin ve film oksidasyonunun gerçekleştiği, bunun sonucu tüm tavlama ortamlarında filmlerin optik ve elektronik özelliklerinin iyileştiği belirlenmiştir. Argon atmosferinde tavlama işleminde bu oluşumlar daha yavaş gerçekleşmiş, hava ve oksijence zengin tavlama ortamları arasında ise fazla fark görülmemiştir. Argon atmosferinde vakum altında yapılan tavlama işleminde filmde meydana gelen sınırlı oksidasyonun, film yüzeyinde veya film-altlık arayüzeyinde bulunması muhtemel oksijen ve su moleküllerinin etkisiyle gerçekleştiği düşünülmektedir.
- Düşük sıcaklıkta ve/veya kısa süreli tavlama işlemlerinin filmin uygun oranda kristallenmesi, yapısal hataların giderilmesi ve istenen oksit fazlarının oluşumu için yetersiz kaldığı; bu nedenle optik ve elektronik özelliklerin istenen düzeyde gelişemediği anlaşılmıştır. Diğer yandan yüksek sıcaklık ve/veya uzun süreli tavlama işlemleri sonucunda filmin aşırı oksitlendiği, filmin geçirgenliğinin fazla değişmediği ancak oksijen boşluklarının tamamen dolması sonucu filmin yüzey direncinin hızla arttığı belirlenmiştir. Bu nedenle orta düzeyde sıcaklık ve sürelerde filmin yüksek geçirgenlik ve düşük direnç kombinasyonuna aynı anda sahip olabildiği anlaşılmıştır. Bu çalışmada, 300 °C sıcaklıkta ve 140 dakika süreyle yapılan tavlama işleminin yüksek geçirgenliğe ve en düşük oranda yüzey direncine sahip olduğu; bunun sonucunda bu tavlama koşulunda en iyi geçirgenlik-direnç kombinasyonunun elde edildiği belirlenmiştir.
- Sonuç olarak, son tavlama işlemiyle ITO filmlerin optik ve elektronik özelliklerinin gelişmesi sadece filmin kristallenmesi sebebiyle olmamaktadır. Kristallenmenin yanı sıra, son tavlama sıcaklık ve süresinin artmasıyla filmin latis deformasyonunun azalması, tane büyümesi, taşıyıcı yoğunluğunun ve hareketliliğinin artması, yasak enerji aralığının artması, zayıf bağlı In-O bağlarının kırılmasıyla oksijen boşluklarının oluşması, film oksidasyonu sonucu stokiometrik oksit fazlarının oluşumu, yüksüz empüritelerin parçalanması ve stokiometrik oksidasyon ile +4 değerlikli kalay oranının artması ve kalayın aktifleşerek indiyumun yerini alması sonucu ilave serbest elektronların oluşması

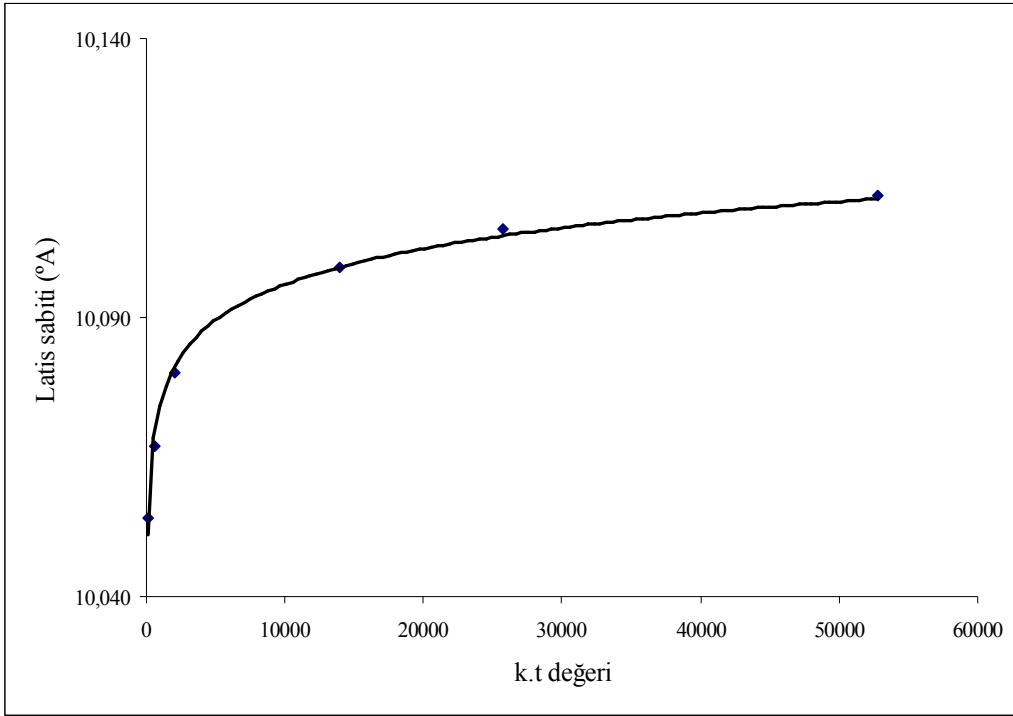
gibi karmaşık fiziksel ve kimyasal mekanizmalar etkinleşmekte ve bu mekanizmaların topluca etkin hale gelmesi sonucu ITO filmlerin optik ve elektronik özellikleri önemli oranda gelişmektedir.

- Bu çalışmanın sonucunda, oksijensiz ortamda cam altlık üzerine kaplanan ITO filmlerin uygun koşullarda tavlama ile %80'in üzerinde geçirgenliğe ve 20 ohm/kare değerinin altında yüzey direncine sahip, evrensel ölçekte ticari değeri olan saydam iletken ITO filmlerin Türkiye'de tekrarlanabilir üretimi gerçekleştirilmiş ve elde edilen ürünler, ihtiyacı olan kurumlara sunulmuş olarak ülkemizin bu konuda yurtdışına bağımlılığı ortadan kaldırılmıştır.

8.2 Öneriler

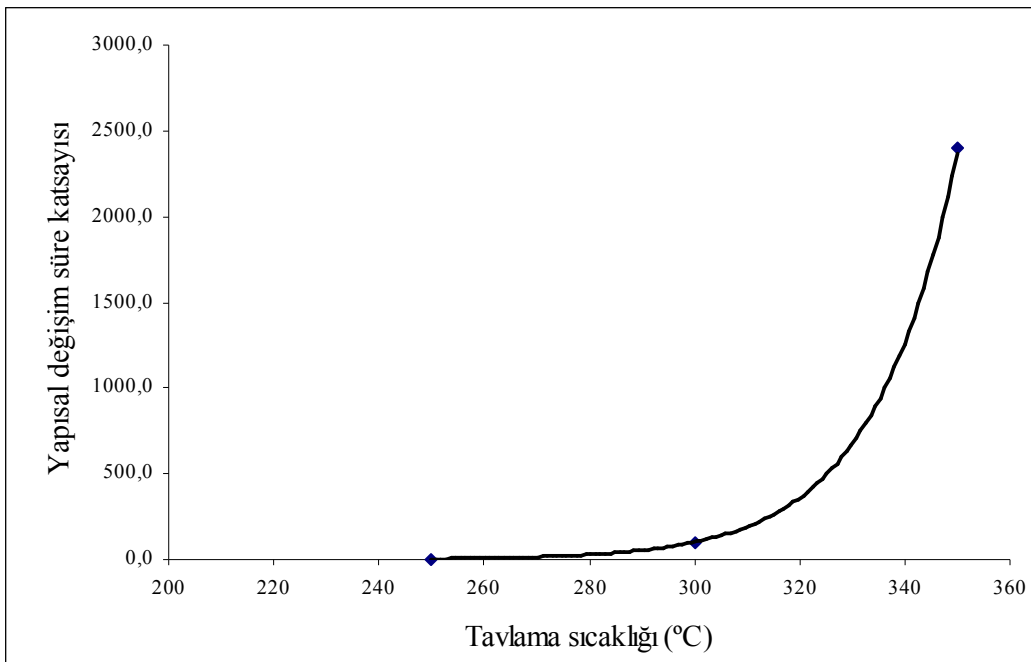
Bu çalışmada oksijensiz ortamda kaplanan ITO ince filmlere uygulanan son tavlama işleminde, elde edilecek sonuçlar ve yapısal değişimlerin hızı önceden bilinmediği için sıcaklık aralığı genişletilmiştir. Bu amaçla 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C ve 400 °C tavlama sıcaklıkları kullanılarak denemeler yapılmıştır. Düşük tavlama sıcaklıklarında yapısal değişimler çok uzun sürede gerçekleşmektedir ve bu sıcaklıklar verimsiz olarak kabul edilebilir. Yüksek tavlama sıcaklıklarında ise bu değişimler çok hızlı ve kolayca kontrol edilemez biçimde gerçekleşmektedir.

Dolayısıyla, bundan sonraki süreçte bu konuyla ilgili yapılacak çalışmalarda uygun tavlama sıcaklık aralığının daha dar bir aralıkta ve daha kesin olarak saptanabilmesi için, filmin tavlama sıcaklığına bağlı yapısal değişikliklerinden biri olan latis deformasyon oranı örnek olarak seçilerek, eşdeğer ısınma süresine bağlı bir modelleme yapılmıştır [23]. Yapılan modellemede latis deformasyon oranının tavlama süresine bağlı logaritmik fonksiyonu oluşturularak, her bir tavlama süresi için tavlama sıcaklığına bağlı "k" katsayıları hesaplanmıştır. Sonuç olarak $y = 0,0092 \ln(x) + 10,011$ fonksiyonu elde edilmiş ve k katsayıları 250 °C tavlama sıcaklığı için 4.5, 300 °C için 100, 350 °C için 2400 olarak belirlenmiştir. Bu modelleme sonucunda elde edilen, çeşitli tavlama koşullarında k.t değerine bağlı latis sabiti değişimleri Şekil 8.1'de gösterilmiştir. Burada t tavlama süresi, k ise tavlama sıcaklığına bağlı bir katsayıdır.



Şekil 8.1: Çeşitli tavlama koşullarında k.t değerine bağlı latis sabiti değişimleri.

Bu fonksiyon yardımıyla, tavlama sıcaklığına bağlı yapısal değişimlerin oluşum süresi modellenmiş ve sonuç olarak $y = 6,7631.10^{-7}.e^{0,062791.x}$ eksponansiyel fonksiyonu elde edilmiştir. Bu fonksiyon kullanılarak, tavlama sıcaklığına bağlı yapısal değişim süre katsayılarının grafiği oluşturulmuş ve bu grafik Şekil 8.2'de gösterilmiştir [23].



Şekil 8.2: Tavlama sıcaklığına bağlı yapısal değişim süre katsayılarının değişimi.

Şekil 8.2’de görüldüğü gibi, 290 °C’nin altındaki tavlama sıcaklıklarında yapısal değişim katsayısı çok küçük değerlere sahiptir ve bu da yapısal değişimlerin düşük tavlama sıcaklıklarında sınırlı oranda gerçekleştiğini göstermektedir. 320 °C’den daha yüksek tavlama sıcaklıklarında ise, katsayı değeri eksponansiyel olarak artmaktadır ve kontrol edilmesi zordur.

Bu nedenle, ITO filmlere uygulanacak son tavlama işlemiyle ilgili bundan sonra yapılacak çalışmaların, 290-320 °C aralığı gibi dar bir tavlama sıcaklığı aralığında detaylandırılması önerilmektedir. Bu dar sıcaklık aralığında yapılacak kapsamlı bir tavlama çalışmasıyla, daha ayrıntılı sonuçların elde edilebileceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Hultaker, A.**, 2002. Transparent conductive tin doped indium oxide. *PhD Thesis*, Uppsala University, Department of Materials Science, Uppsala, Sweden. Chapter 1, pp. 1-12.
- [2] **Ederth, J.**, 2003. Electrical transport in nanoparticle thin films of gold and indium tin oxide. *PhD Thesis*, Uppsala University, Department of Materials Science, Uppsala, Sweden. Chapter 1, pp. 1-8.
- [3] **Qiao, Z.**, 2003. Fabrication and study of ITO thin films prepared by magnetron sputtering. *PhD Thesis*, Duisburg University, Department of Physics, Duisburg-Essen, May 2003. Chapter 2, pp. 3-11.
- [4] **Klein, A.**, 2000. Electronic properties of In₂O₃ surfaces. *Applied Physics Letters*, Vol. 77, no. 13, pp. 2009-2011.
- [5] **Bartella, J., Schroeder, J., and Witting, K.**, 2001. Characterization of ITO- and TiO_xN_y films by spectroscopic ellipsometry, spectrophotometry and XPS. *Applied Surface Science*, 179, p. 181-190.
- [6] **Mias, C., Tsakonas, C. and Oswald, C.**, 2002. An investigation into the feasibility of designing frequency selective windows employing periodic structures. *Final Report for the Radiocommunications Agency*, The Nottingham Trent University, Department of Electrical and Electronic Engineering, Nottingham, U.K. Chapter 7, pp. 75-94.
- [7] **Bashar, S. A.**, 1998. Study of indium tin oxide (ITO) for novel optoelectronic devices. *PhD Thesis*, University of London, Department of Electronic Engineering, London, UK, Chapter 5, pp. 112-126.
- [8] **Çolak, S.**, 2002. Reaktif DC magnetron sıçratma ile ITO üretimi ve karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Seramik Programı, İstanbul, Mayıs 2002. Bölüm 2, sf. 20-29.
- [9] **Meng, L. J. and Dos Santos, M. P.**, 1998. Properties of indium tin oxide films prepared by rf reactive magnetron sputtering at different substrate temperature. *Thin Solid Films*, 322 (1), p. 55-62.
- [10] **Karasawa, T. and Miyata, Y.**, 1993. Electrical and optical properties of indium tin oxide thin films deposited on unheated substrates by dc reactive sputtering. *Thin Solid Films*, 233, p. 135-139.
- [11] **Bender, M., Seelig, W., Daube, C., Frankenberger, H., Ocker, B., and Stollenwerk, J.**, 1998. Dependence of oxygen flow on optical and electrical properties of DC-magnetron sputtered ITO films, *Thin Solid Films*, 326, p. 72-76.
- [12] **Joshi, R. N., Singh, V. P., and McClure J. C.**, 1995. Characteristics of indium tin oxide films deposited by r.f. magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 257, p. 32-35.

- [13] **Terzini, E., Thilakan, P., and Minarini, C.**, 2000. Properties of ITO thin films deposited by RF magnetron sputtering at elevated substrate temperature. *Materials Science and Engineering*, **B77 (1)**, p. 110-114.
- [14] **Kim, S. H., Park, N. M., Kim, T., and Sung, G.**, 2004. Electrical and optical characteristics of ITO films by pulsed laser deposition using a 10 wt.% SnO₂-doped In₂O₃ ceramic target. *Thin Solid Films*, **475**, p. 262-266.
- [15] **Honda, S., Watamori, M., and Oura, K.**, 1996. The effects of oxygen content on electrical and optical properties of indium tin oxide films fabricated by reactive sputtering. *Thin Solid Films*, **281-282**, p. 206-208.
- [16] **Li, S., Qiao, X. and Chen, J.**, 2006. Effects of oxygen flow on the properties of indium tin oxide films. *Materials Chemistry and Physics*, **98**, p. 144-147.
- [17] **Wu, W. F. and Chiou, B. S.**, 1994. Properties of radio-frequency magnetron sputtered ITO films without in-situ substrate heating and post-deposition annealing. *Thin Solid Films*, **247**, p. 201-207.
- [18] **Shigesato, Y., Paine, D.C. and Haynes, T. E.**, 1993. Lattice defects in O⁺ implanted tin-doped indium oxide films. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, p. 1352-1355.
- [19] **Türküz, M. C.**, 2006. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile yapılan zirkonyum nitrür ince film kaplamanın kaplama parametrelerinin incelenmesi ve optimizasyonu. *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı, İstanbul, Şubat 2006. Bölüm 8, sf. 113-115.
- [20] **Sathiaraj, T. S.**, 2008. Effect of annealing on the structural, optical and electrical properties of ITO films by RF sputtering under low vacuum level. *Microelectronics Journal*, **39**, p. 1444-1451.
- [21] **Fallah, H. R., Ghasemi, M., Hassanzadeh, A., and Steki, H.**, 2006. The effect of deposition rate on electrical, optical and structural properties of tin-doped indium oxide (ITO) films on glass at low substrate temperature. *Physica*, **B 373**, p. 274-279.
- [22] **King, H. W., Brown, J. D., and Caughlin, T. A.**, 1997. Temperature dependence of residual stress in TiN films on 316 stainless steel. *Department of Materials Engineering, University of Western Ontario, London, ON, N6A 5B9, Canada.*
- [23] **Aktulga, E.**, 2009. Kişisel görüşme.
- [24] **Wang, R. X., Beling, C. D., Fung, S., Djurisic, A. B., Ling, C. C., and Li, S.**, 2005. Influence of gaseous annealing environment on the properties of indium-tin-oxide thin films. *Journal of Applied Physics*, **97**, **033504**, p. 1-5.
- [25] **Mori, N., Ooki, S., Masubuchi, N., Tanaka, A., Kogoma, M., and Ito, T.**, 2002. Effects of postannealing in ozone environment on opto-electrical properties of Sn-doped In₂O₃ thin films. *Thin Solid Films*, **411**, p. 6-11.

- [26] **Wang, Z., and Hu, X.**, 2001. Structural and electrochemical characterization of 'open structured' ITO films. *Thin Solid Films*, **392**, p. 22-28.
- [27] **De, A., Biswas, P. K., and Manara, J.**, 2007. Study of annealing time on sol-gel indium tin oxide films on glass. *Materials Characterization*, **58**, p. 629-636.
- [28] **Balasundaraprabhu, R., Monakhov, E. V., Muthukumarasamy, N., Nilsen O., and Svensson, B. G.**, 2009. Effect of heat treatment on ITO film properties and ITO/p-Si interface. *Materials Chemistry and Physics*, **114**, p. 425-429.
- [29] **Qiao, Z., and Mergel, D.**, 2005. Comparison of radio-frequency and direct-current magnetron sputtered thin $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ films. *Thin Solid Films*, **484**, p. 146-153.
- [30] **Qiao, Z., Latz, R., and Mergel, D.**, 2004. Thickness dependence of $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ film growth. *Thin Solid Films*, **466**, p. 250-258.
- [31] **Kim, D., Han, Y., Cho, J. S., and Koh, S. K.**, 2000. Low temperature deposition of ITO thin films by ion beam sputtering. *Thin Solid Films*, **377-378**, p. 81-86.
- [32] **Wohlmuth, W., and Adesida, I.**, 2005. Properties of R.F. magnetron sputtered cadmium-tin-oxide and indium-tin-oxide thin films. *Thin Solid Films*, **479**, p. 223-231.
- [33] **Kalhor, D., Ketabi, S. A., Ebrahimzad, A., and Rezaei, M. M.**, 2009. Annealing effects on opto-electronic properties of thermally-evaporated ITO/Ag/ITO multilayered films for use in color filter electrodes. *World Applied Sciences Journal*, **6 (1)**, p. 83-87.
- [34] **Bouderbala, M., Hamzaoui, S., Adnane, M., Sahraoui, T., and Zerdali, M.**, 2009. Annealing effect on the properties of transparent and conducting ZnO thin films. *Thin Solid Films*, **517**, p. 1572-1576.
- [35] **Yang, C. H., Lee, S. C., Lin, T. C., and Zhuang, W. Y.**, 2007. Effect of tin doping on the properties of indium-tin-oxide films deposited by radio frequency magnetron sputtering. *Materials Science and Engineering*, **B 138**, p. 271-276.
- [36] **Exharos, G. J., and Zhou, X. D.**, 2007. Discovery-based design of transparent conducting oxide films. *Thin Solid Films*, **515**, p. 7025-7052.
- [37] **Lee, H. C.**, 2006. The behaviors of the carrier concentrations and mobilities in indium-tin-oxide thin films by DC and RF-superimposed DC reactive magnetron sputtering at the various process temperatures. *Applied Surface Science*, **252**, p. 2647-2656.
- [38] **Lee, H. C.**, 2006. Electron scattering mechanisms in indium-tin-oxide thin films prepared at the various process conditions. *Applied Surface Science*, **252**, p. 3428-3435.

- [39] **Huang, C. H., Shih, W. C., and Chen, W. R.**, Study of optimum post-annealing nitrogen ambient of indium tin oxide for organic light-emitting diode. Department of Electrical Engineering, Southern Tawian University of Technology, Tainan, Taiwan, R.O.C. <<http://www.electrochem.org/dl/ma/203/pdfs/2423.pdf>>, alındığı tarih 04.10.2009.
- [40] **Canhola, P., Martins, N., Raniero, L., Pereira, S., Fortunato, E., Ferreira, I., and Martins, R.**, 2005. Role of annealing environment on the performances of large area ITO films produced by rf magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, **487**, p. 271-276.
- [41] **Choi, S. K. and Lee, J. I.**, 2001. Effect of film density on electrical properties of indium tin oxide films deposited by dc magnetron reactive sputtering. *The Journal of Vacuum Science and Technology A*, **19(5)**, p. 2043-2047.
- [42] **Sohn, M. H., Kim, D., Kim, S. J., and Paik, N. W.**, 2003. Super-smooth indium-tin oxide thin films by negative sputter ion beam technology. *The Journal of Vacuum Science and Technology A*, **21(4)**, p. 1347-1350.
- [43] **Brewer, H. S. and Franzen, S.**, 2004. Calculation of the electronic and optical properties of indium tin oxide by density functional theory. *Chemical Physics*, **300**, p. 285-293.
- [44] **Quaas, M., Eggs, C., and Wulff, H.**, 1998. Structural studies of ITO thin films with the Rietveld method. *Thin Solid Films*, **332**, p. 277-281.
- [45] **Sawada, M. and Higuchi, M.**, 1998. Electrical properties of ITO films prepared by tin ion implantation in In₂O₃ film. *Thin Solid Films*, **317**, p. 157-160.
- [46] **Rogozin, A., Vinnichenko, M., Shevchenko, N., Kreissig, U., Kolitsch, A., and Möller, W.**, 2009. Real-time evolution of electrical properties and structure of indium oxide and indium tin oxide during crystallization. *Scripta Materialia*, **60**, p. 199-202.
- [47] **Liu, J., Wu, D. and Zeng, S.**, 2009. Influence of temperature and layers on the characterization of ITO films. *Journal of Materials Processing Technology*, **209**, p. 3943-3948.
- [48] **Bender, M., Trube, J. and Stollenwerk, J.**, 1999. Deposition of transparent and conducting indium-tin-oxide films by the r.f.-superimposed DC sputtering technology. *Thin Solid Films*, **354**, p. 100-105.
- [49] **Konry, T. and Marks, R. S.**, 2005. Physico-chemical studies of indium tin oxide coated fiber optic biosensors. *Thin Solid Films*, **492**, p. 313-321.
- [50] **Leterrier, Y., Medico, L., Demarco, F., Manson, J.-A. E., Betz, U., Escola, M. F., Olsson, M. K., and Atamny, F.**, 2004. Mechanical integrity of transparent conductive oxide films for flexible polymer-based displays. *Thin Solid Films*, **460**, p. 156-166.

- [51] **Wuu, D., Lien, S., Mao, H., Wang, J., Wu, B., Yao, P., Hsieh, I., Peng, H., Horng, R., and Chuang, Y.,** 2006. Improvement of indium-tin oxide films on polyethylene terephthalate substrates using hot-wire surface treatment. *Thin Solid Films*, **501**, p. 346-349.
- [52] **Rogozin, A., Shevchenko, N., Vinnichenko, M., Prokert, F., Cantelli, V., Kolitsch, A., and Möller, W.,** 2004. Real-time evolution of the indium tin oxide film properties and structure during annealing in vacuum. *Applied Physics Letters*, **85**, Issue-2, p. 212-214.
- [53] **Rogozin, A., Shevchenko, N., Prokert, F., Cantelli, V., Kolitsch, A., Möller, W., and Vinnichenko, M.,** 2005. In-situ studies of ITO film properties and structure during annealing in vacuum. Forschungszentrum Rossendorf, *Wissenschaftlich-Technische Berichte, Bi-annual Report 2003-2004*, **FZR-418**, The Rossendorf Beamline at ESRF, dated January 2005.
- [54] **Aperathitis, E., Modreanu, M., Bender, M., Cimalla, V., Ecke, G., Androulidaki, M., and Pelekanos, N.,** 2004. Optical characterization of indium tin oxynitride fabricated by RF-sputtering. *Thin Solid Films*, **450**, p. 101-104.
- [55] **Yaglioglu, B., Huang, Y., Yeom, H., and Paine, D. C.,** 2006. A study of amorphous and crystalline phases in In_2O_3 -10 wt.% ZnO thin films deposited by DC magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, **496**, p. 89-94.
- [56] **Rogozin, A., Vinnichenko, M., Shevchenko, N., Kolitsch, A., and Möller, W.,** 2006. Plasma influence on the properties and structure of indium tin oxide films produced by reactive middle frequency pulsed magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, **496**, p. 197-204.
- [57] **Minami, T., Yamamoto, T., Toda, Y., and Miyata, T.,** 2000. Transparent conducting zinc-co-doped ITO films prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, **373**, p. 189-194.
- [58] **Gonçalves, G., Elangovan, E., Barquinha, P., Pereira, L., Martins, R., and Fortunato, E.,** 2007. Influence of post-annealing temperature on the properties exhibited by ITO, IZO and GZO thin films. *Thin Solid Films*, **515**, p. 8562-8566.
- [59] **Maurya, D. K.,** 2007. Effects of post-thermal treatment on the properties of rf reactive sputtered ITO films. *Microelectronics Journal*, **38**, p. 76-79.
- [60] **Rozati, S. M. and Ganj, T.,** 2005. Characterization of transparent conductive thin films of In_2O_3 :Sn by spray pyrolysis technique. *American Journal of Applied Science*, **2 (6)**, p. 1106-1108.
- [61] **Jun, S., McKnight, T., Simpson, M. L., and Rack, P. D.,** 2005. A statistical parameter study of indium tin oxide thin films deposited by radio-frequency sputtering. *Thin Solid Films*, **476**, p. 59-64.
- [62] **Guillen, C. and Herrero, J.,** 2005. Comparison study of ITO thin films deposited by sputtering at room temperature onto polymer and glass substrates. *Thin Solid Films*, **480-481**, p. 129-132.

- [63] **Bashar, S. A.**, 1998. Study of indium tin oxide (ITO) for novel optoelectronic devices. *PhD Thesis*, University of London, Department of Electronic Engineering, London, UK, Chapter 2, Section 1, pp. 22-26.
- [64] **Kachouane, A., Addou, M., Bougrine, A., El Idrissi, B., Messoussi, R., Regragui, M., and Bernede, J. C.**, 2001. Preparation and characterization of tin-doped indium oxide films. *Materials Chemistry and Physics*, **70**, p. 285-289.
- [65] **Url-1** <<http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch6/bohr.html>>, alındığı tarih 08.11.2009.
- [66] **Url-2** <http://heasarc.gsfc.nasa.gov/docs/xte/learning_center/universe/ener_act.html>, alındığı tarih 08.11.2009.
- [67] **Kara, K.**, 2008. Atmalı filtreli katodik vakum ark depolama yöntemi ile p-tipi ZnO (çinko oksit) üretimi ve yapısal özellikleri. *Doktora Tezi*, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Adana, Bölüm 3, sayfa 22-27.
- [68] **Ahmed, N. M., Sauli, Z., Hashim, U., Al-Douri, Y.**, 2009. Investigation of the absorption coefficient, refractive index, energy band gap and film thickness for $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$, $\text{Al}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}$ and GaN by optical transmission method. *Int. J. Nanoelectronics and Materials*, **2**, p. 189-195.
- [69] **Fallah, H. R., Ghasemi, M., and Hassanzadeh, A.**, 2007. Influence of heat treatment on structural, electrical, impedance and optical properties of nanocrystalline ITO films grown on glass at room temperature prepared by electron beam evaporation. *Physica*, **E 39**, p. 69-74.
- [70] **Tang, C., Feller, L., Rossbach, P., Keller, B., Vörös, J., Tosatti, S., and Textor, M.**, 2006. Adsorption and electrically stimulated desorption of the triblock copolymer poly (propylene sulfide-bl-ethylene glycol) (PPS-PEG) from indium tin oxide (ITO) surfaces. *Surface Science*, **600**, p. 1510-1517.
- [71] **Li, Y., Zhao, G., Zhi, X., and Zhu, T.**, 2007. Microfabrication and imaging XPS analysis of ITO thin films. *Surface and Interface Analysis*, **39**, p. 756-760.
- [72] **Stoev, M. D., Touskova, J., and Tousek, J.**, 1997. X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy and optical transmittance studies of indium tin oxide and cadmium sulphide thin films for solar cells. *Thin Solid Films*, **299**, p. 67-71.
- [73] **Raoufi, D.**, 2009. Morphological characterization of ITO thin films surfaces. *Applied Surface Science*, **255**, p. 3682-3686.
- [74] **Al-Dahoudi, N. and Aegerter, M. A.**, 2006. Comparative study of transparent conductive $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) coatings made using a sol and a nanoparticle suspension. *Thin Solid Films*, **502**, p. 193-197.

EKLER

EK A: Isınma eğrisinin elde edilmesi.
EK B: Soğuma eğrisinin elde edilmesi.
EK C: Isınma eğrisinin integrali.
EK D: Soğuma eğrisinin integrali.
EK E.1: Film numunelerine ait $(\alpha.E)^2$ -E grafikleri.
EK E.2: Film numunelerine ait $(\alpha.E)^2$ -E grafikleri.
EK E.3: Film numunelerine ait $(\alpha.E)^2$ -E grafikleri.
EK E.4: Film numunelerine ait $(\alpha.E)^2$ -E grafikleri.
EK E.5: Film numunelerine ait $(\alpha.E)^2$ -E grafikleri.
EK F.1: 350 °C’de 22 dakika tavlama için XPS oksijen eğrisi.
EK F.2: 300 °C’de 140 dakika tavlama için XPS oksijen eğrisi.
EK F.3: 300 °C’de 21 dakika tavlama için XPS oksijen eğrisi.
EK F.4: 300 °C’de 257 dakika tavlama için XPS oksijen eğrisi.
EK F.5: 250 °C’de 140 dakika tavlama için XPS oksijen eğrisi.
EK F.6: Tavlama işlemi yapılmamış numuneye ait XPS oksijen eğrisi.
EK G.1: 350 °C’de 22 dakika tavlama için XPS indiyum eğrisi.
EK G.2: 300 °C’de 21 dakika tavlama için XPS indiyum eğrisi.
EK G.3: 300 °C’de 140 dakika tavlama için XPS indiyum eğrisi.
EK G.4: 300 °C’de 247 dakika tavlama için XPS indiyum eğrisi.
EK G.5: 250 °C’de 140 dakika tavlama için XPS indiyum eğrisi.
EK G.6: Tavlama işlemi yapılmamış numuneye ait XPS indiyum eğrisi.
EK H.1: 350 °C’de 22 dakika tavlama için XPS kalay eğrisi.
EK H.2: 300 °C’de 21 dakika tavlama için XPS kalay eğrisi.
EK H.3: 300 °C’de 140 dakika tavlama için XPS kalay eğrisi.
EK H.4: 300 °C’de 257 dakika tavlama için XPS kalay eğrisi.
EK H.5: 250 °C’de 140 dakika tavlama için XPS kalay eğrisi.
EK H.6: Tavlama işlemi yapılmamış numuneye ait XPS kalay eğrisi.
EK I: Eg hesaplamasında kullanılan $(\alpha.E)^2$ -E grafikleri.
EK J.1: Argon atmosferinde tavlama yapılmış filme ait XPS oksijen eğrisi.
EK J.2: Oksijence zengin atmosferde tavlama yapılmış filme ait XPS oksijen eğrisi.
EK K.1: Argon atmosferinde tavlama yapılmış filme ait XPS indiyum eğrisi.
EK K.2: Oksijence zengin atmosferde tavlama yapılmış filme ait XPS indiyum eğrisi.
EK L.1: Argon atmosferinde tavlama yapılmış filme ait XPS kalay eğrisi.
EK L.2: Oksijence zengin atmosferde tavlama yapılmış filme ait XPS kalay eğrisi.

EK A

$T(t)$: t zamanındaki sıcaklık.

T_{ζ} : Çevre sıcaklığı.

j : Isınma/ısıtma hızı.

k : Soğuma katsayısı.

$$\frac{dT(t)}{dt} = j - k(T(t) - T_{\zeta})$$

$$\frac{dT(t)}{dt} + kT(t) = j + kT_{\zeta}$$

1) *Homojen kısmın çözümü*

$$\frac{dT(t)}{dt} + kT(t) = 0$$

$$\frac{dT(t)}{T(t)} = -k dt$$

$$\ln T(t) = -kt + \ln c$$

$$T(t) = c \exp(-kt)$$

2) *Özel çözüm*

$$kT(t) = j + kT_{\zeta}$$

$$T(t) = \frac{j}{k} + T_{\zeta}$$

$$T(t) = c \exp(-kt) + \frac{j}{k} + T_{\zeta}$$

$$T(0) = T_{\zeta} \Rightarrow T_{\zeta} = c \exp(0) + \frac{j}{k} + T_{\zeta} \Rightarrow c = -\frac{j}{k}$$

$$T(t) = +\frac{j}{k}[1 - \exp(-kt)] + T_{\zeta}$$

EK B

$T(t)$: t zamanındaki sıcaklık.

T_{ilk} : İlk sıcaklık, başlangıç sıcaklığı.

T_{ζ} : Çevre sıcaklığı.

k : Soğuma katsayısı.

$$\frac{dT(t)}{dt} = -k(T(t) - T_{\zeta})$$

$$\frac{dT(t)}{dt} + kT(t) = kT_{\zeta}$$

1) *Homojen kısmın çözümü*

$$\frac{dT(t)}{dt} + kT(t) = 0$$

$$\frac{dT(t)}{T(t)} = -k dt$$

$$\ln T(t) = -kt + \ln c$$

$$T(t) = c \exp(-kt)$$

2) *Özel çözüm*

$$kT(t) = kT_{\zeta}$$

$$T(t) = T_{\zeta}$$

$$T(t) = c \exp(-kt) + T_{\zeta}$$

$$T(0) = T_{ilk} \Rightarrow T_{ilk} = c \exp(0) + T_{\zeta} \Rightarrow c = T_{ilk} - T_{\zeta}$$

$$T(t) = (T_{ilk} - T_{\zeta}) \exp(-kt) + T_{\zeta}$$

EK C

$T(t)$: t zamanındaki sıcaklık.

$I(t)$: $T(t)$ ısınma fonksiyonunun zamana bağlı integrali.

T_{φ} : Çevre sıcaklığı.

j : Isınma/ısıtma hızı.

k : Soğuma katsayısı.

τ : İntegrasyon değişkeni.

$$I(t) = \int_0^t dT(\tau) d\tau = \int_0^t \left(\frac{j}{k} [1 - \exp(-k\tau)] + T_{\varphi} \right) d\tau$$

$$I(t) = \frac{j}{k} \left[\tau + \frac{1}{k} \exp(-k\tau) \right] + T_{\varphi} \tau \Big|_0^t$$

$$I(t) = \frac{j}{k} \left[t + \frac{1}{k} \exp(-kt) \right] + T_{\varphi} t - \frac{j}{k} \left[\frac{1}{k} \right]$$

$$I(t) = \frac{j}{k^2} [tk + \exp(-kt) - 1] + T_{\varphi} t$$

EK D

$T(t)$: t zamanındaki sıcaklık.

$I(t)$: $T(t)$ ısınma fonksiyonunun zamana bağlı integrali.

T_{ilk} : İlk sıcaklık, başlangıç sıcaklığı.

T_{ζ} : Çevre sıcaklığı.

k : Soğuma katsayısı.

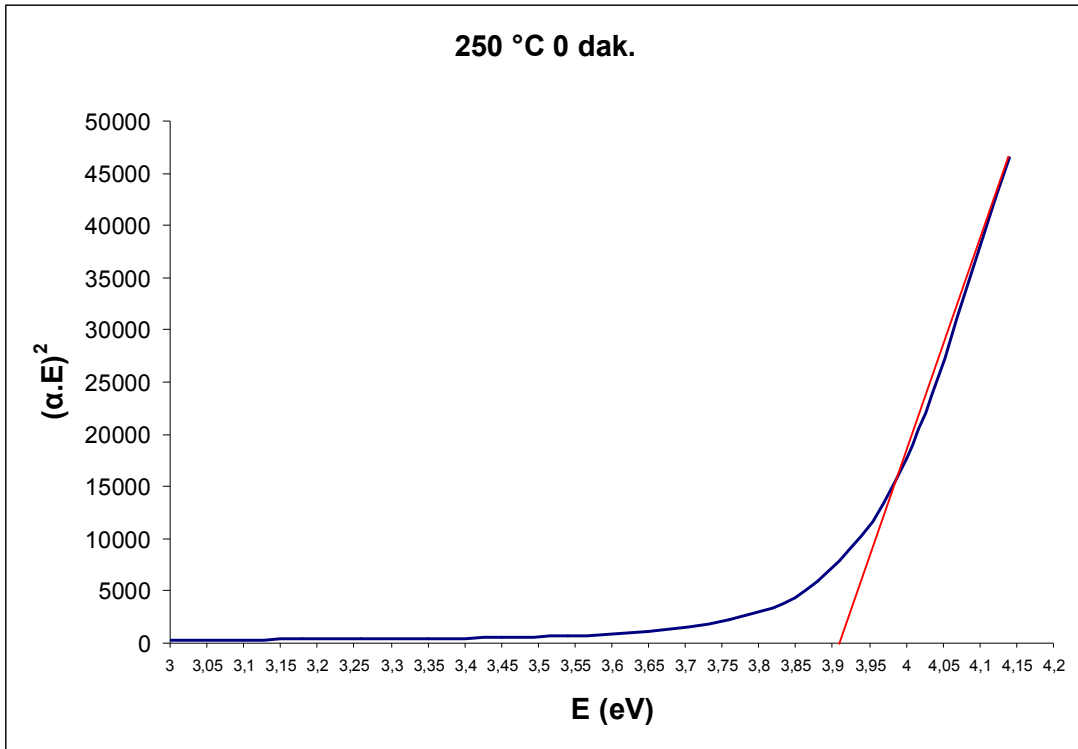
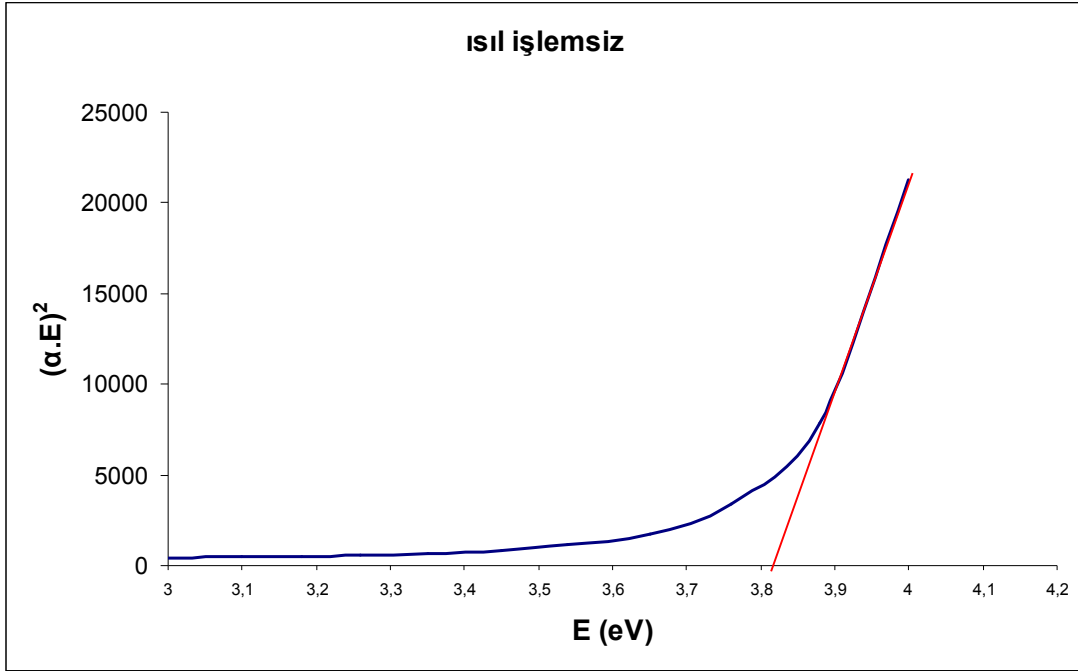
τ : İntegrasyon değişkeni.

$$I(t) = \int_0^t dT(\tau) d\tau = \int_0^t \left([T_{ilk} - T_{\zeta}] \exp(-k\tau) + T_{\zeta} \right) d\tau$$

$$I(t) = -\frac{1}{k} [T_{ilk} - T_{\zeta}] \exp(-k\tau) + T_{\zeta} \tau \Big|_0^t$$

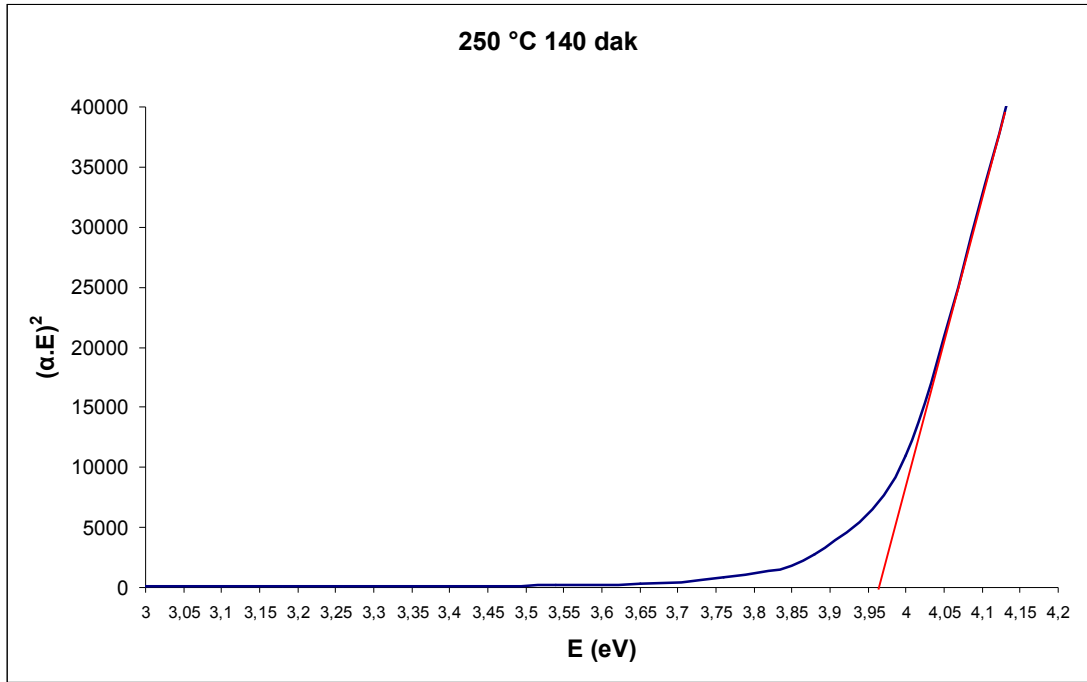
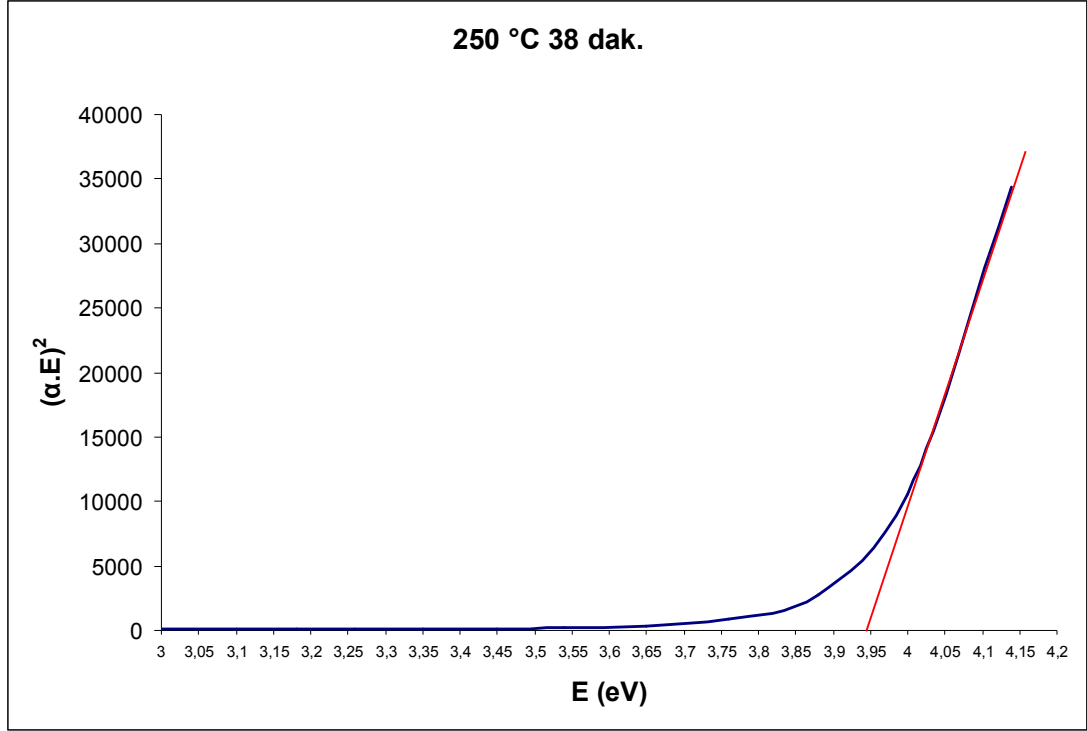
$$I(t) = \frac{1}{k} [T_{ilk} - T_{\zeta}] [1 - \exp(-kt)] + T_{\zeta} t$$

EK E.1



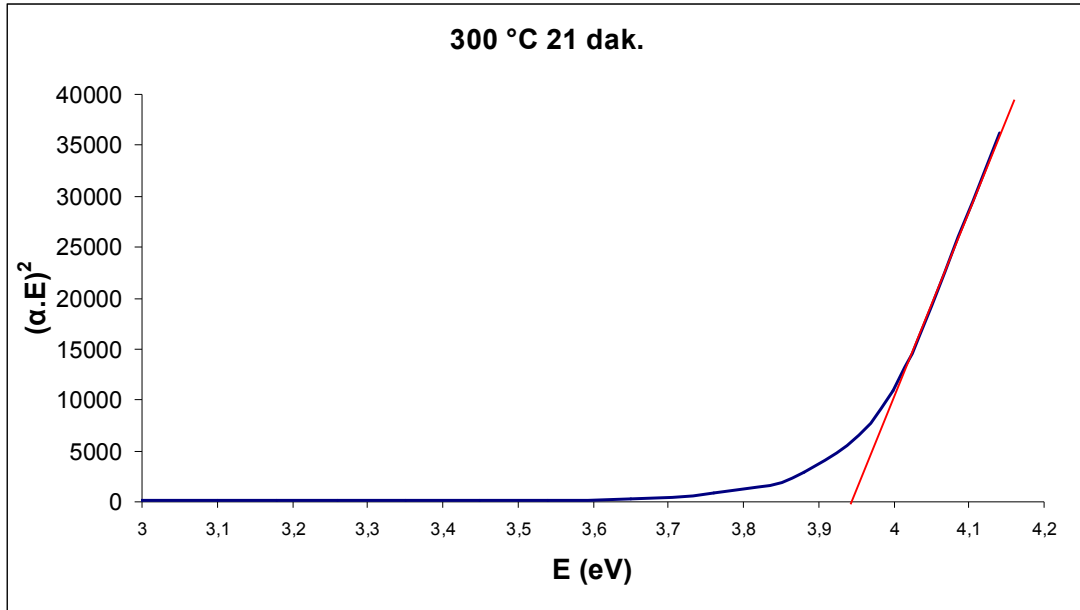
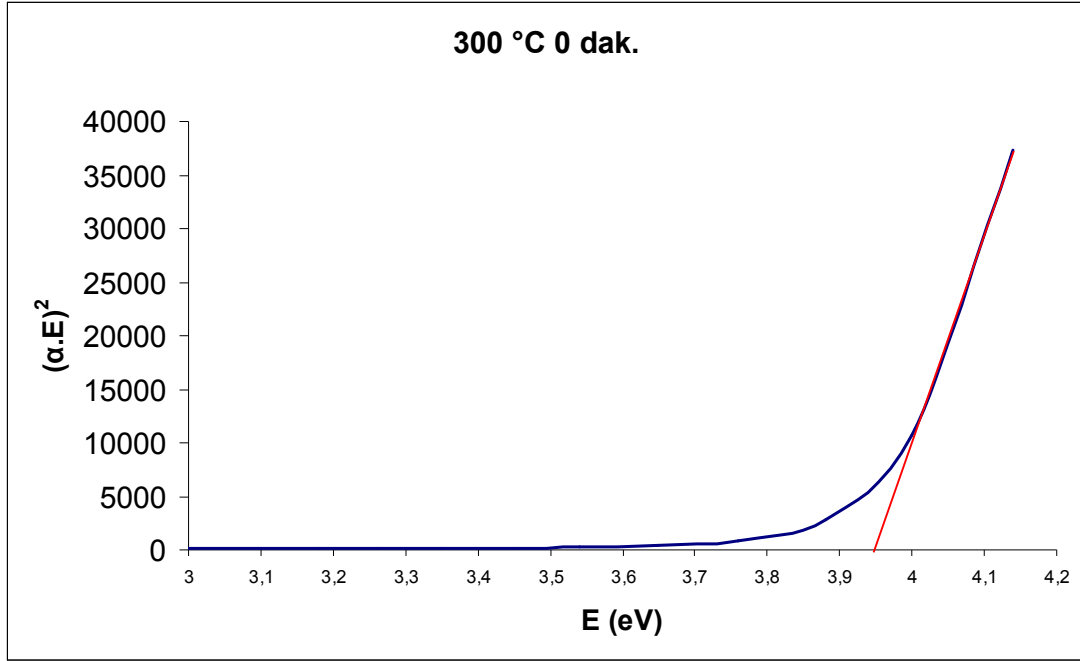
Şekil E.1.1: Film numunelerine ait $(\alpha.E)^2$ -E grafikleri.

EK E.2



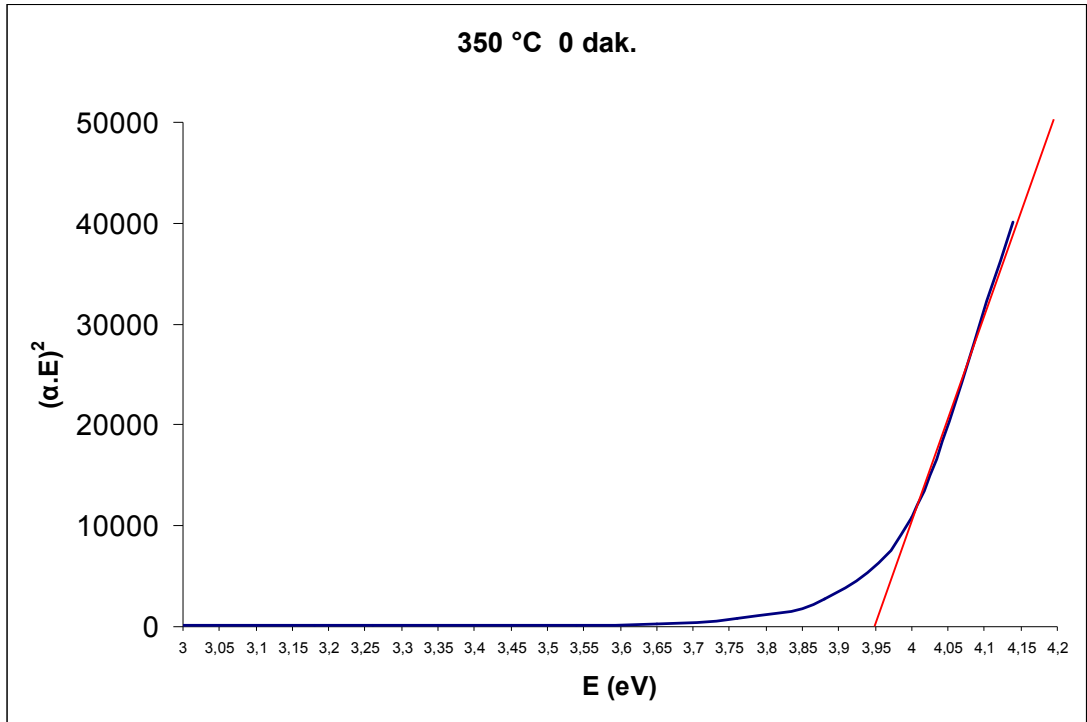
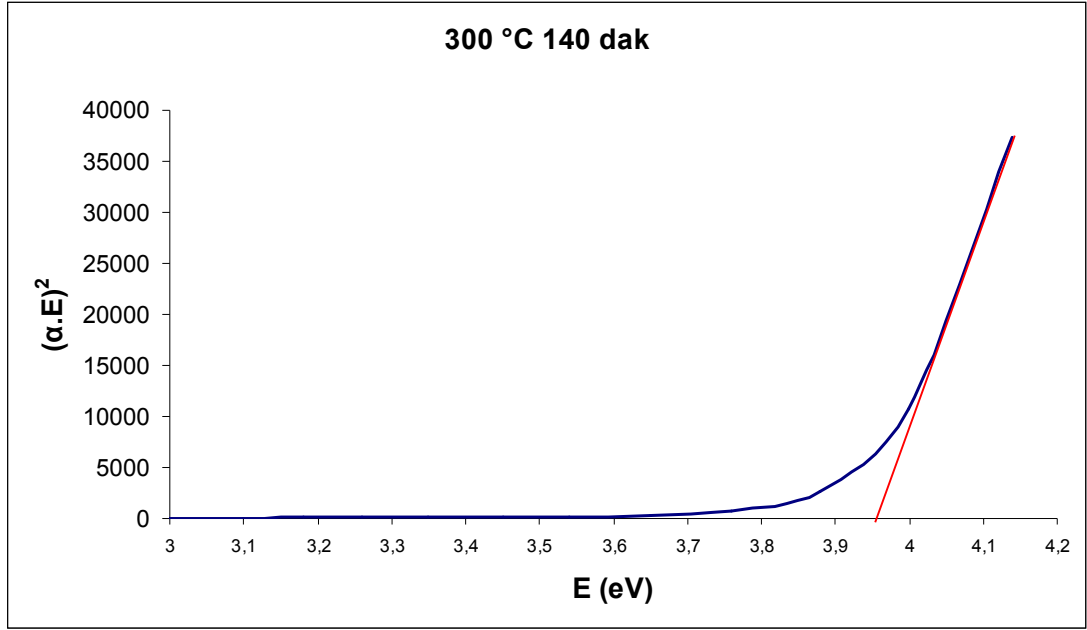
Şekil E.2.1: Film numunelerine ait $(\alpha.E)^2$ -E grafikleri.

EK E.3



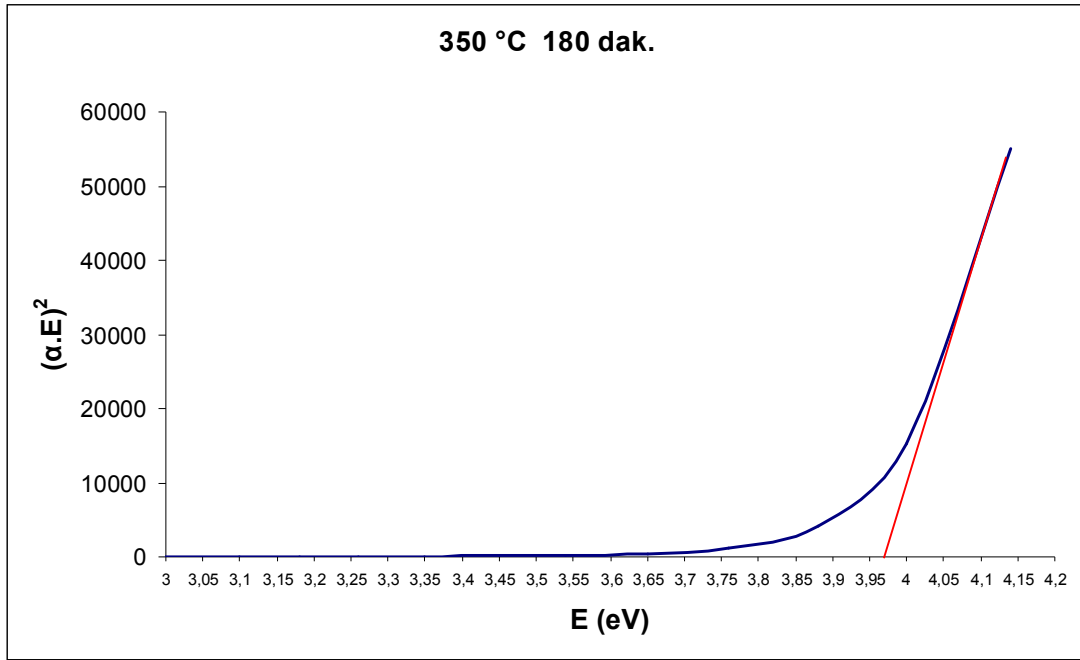
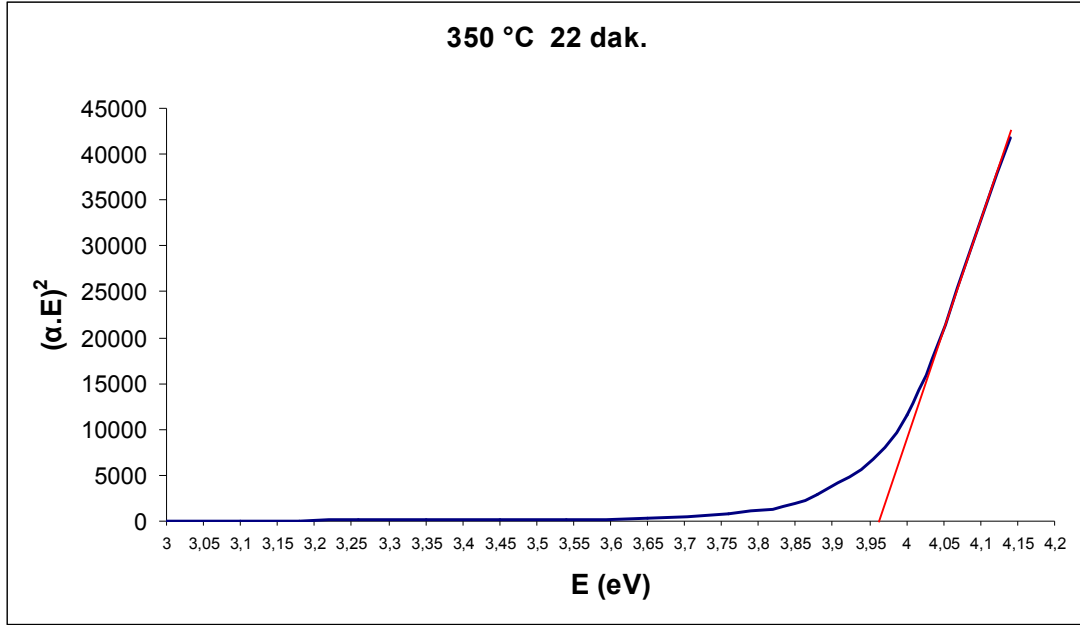
Şekil E.3.1: Film numunelerine ait $(\alpha.E)^2$ -E grafikleri.

EK E.4



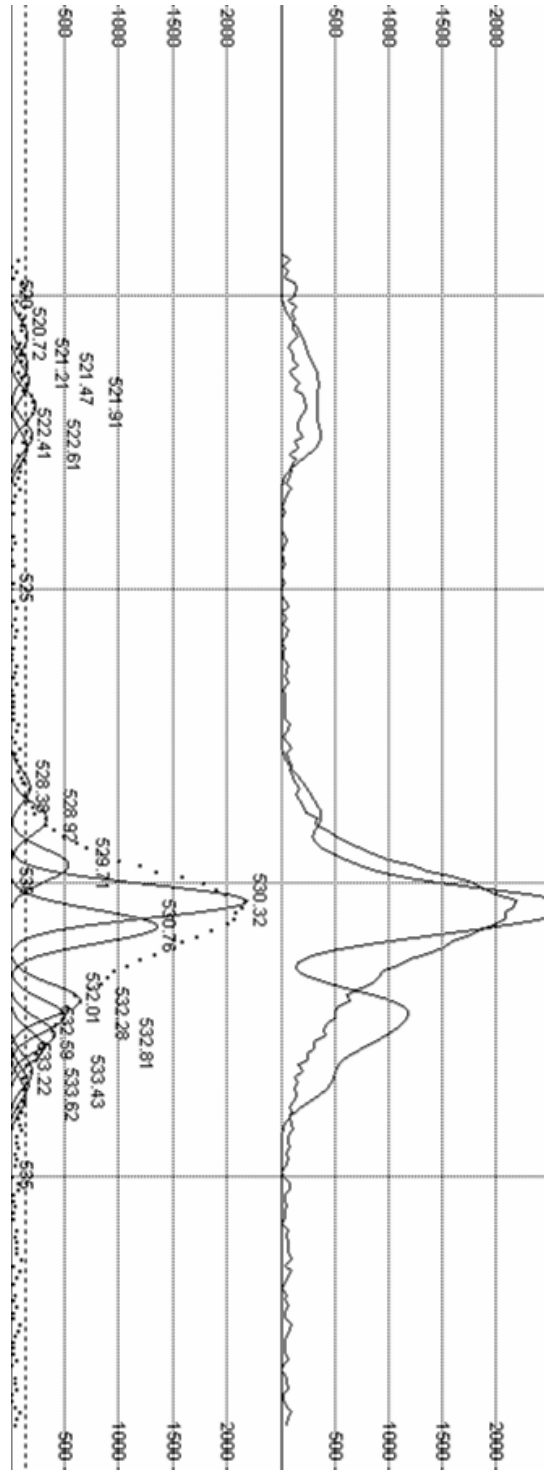
Şekil E.4.1: Film numunelerine ait $(\alpha \cdot E)^2$ -E grafikleri.

EK E.5



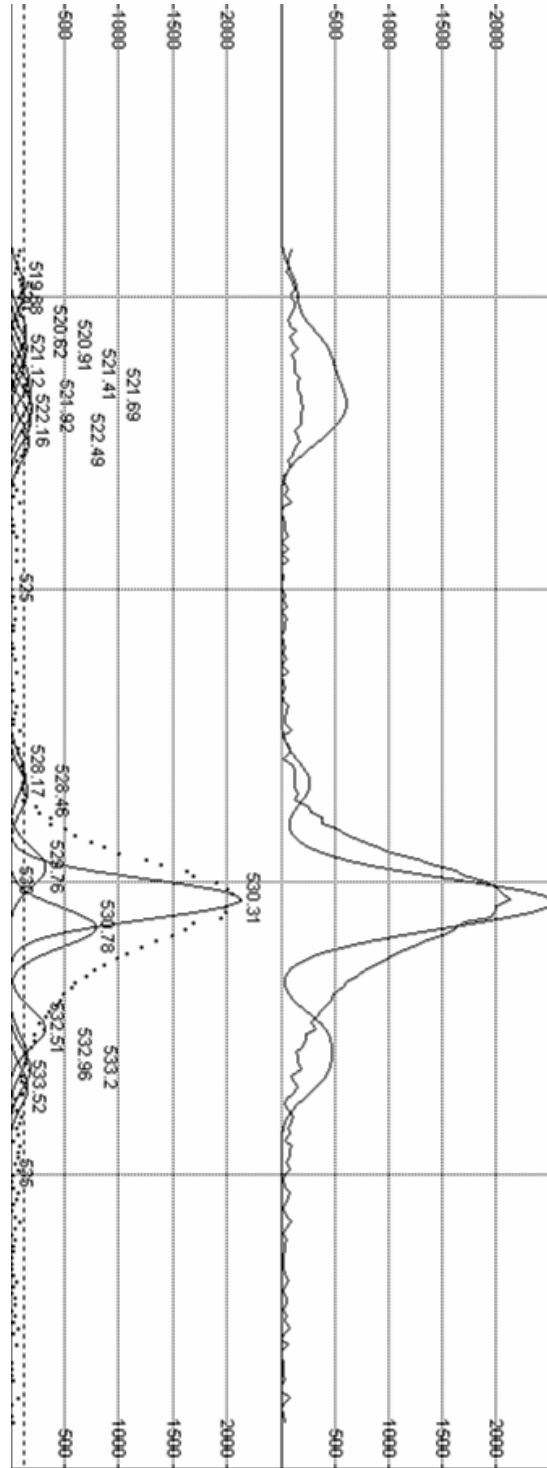
Şekil E.5.1: Film numunelerine ait $(\alpha.E)^2$ -E grafikleri.

EK F.1



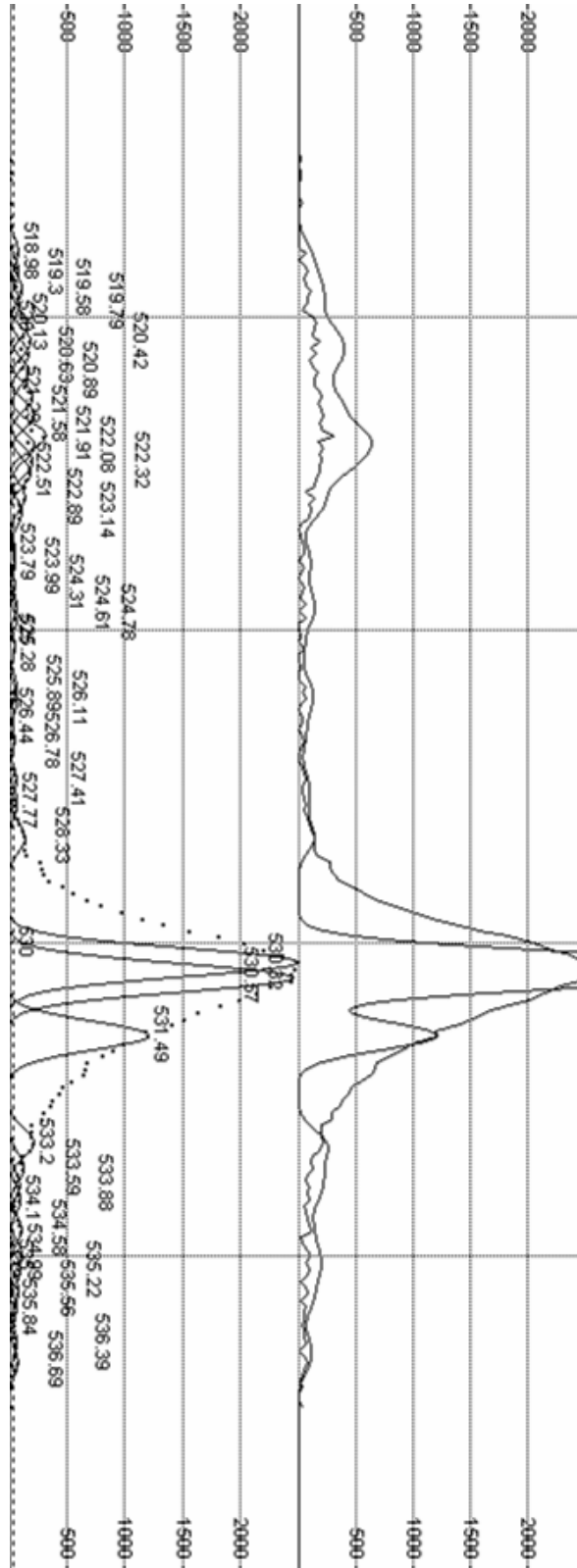
Şekil F.1.1: 350 °C sıcaklıkta 22 dakika tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS oksijen eğrisi.

EK F.2



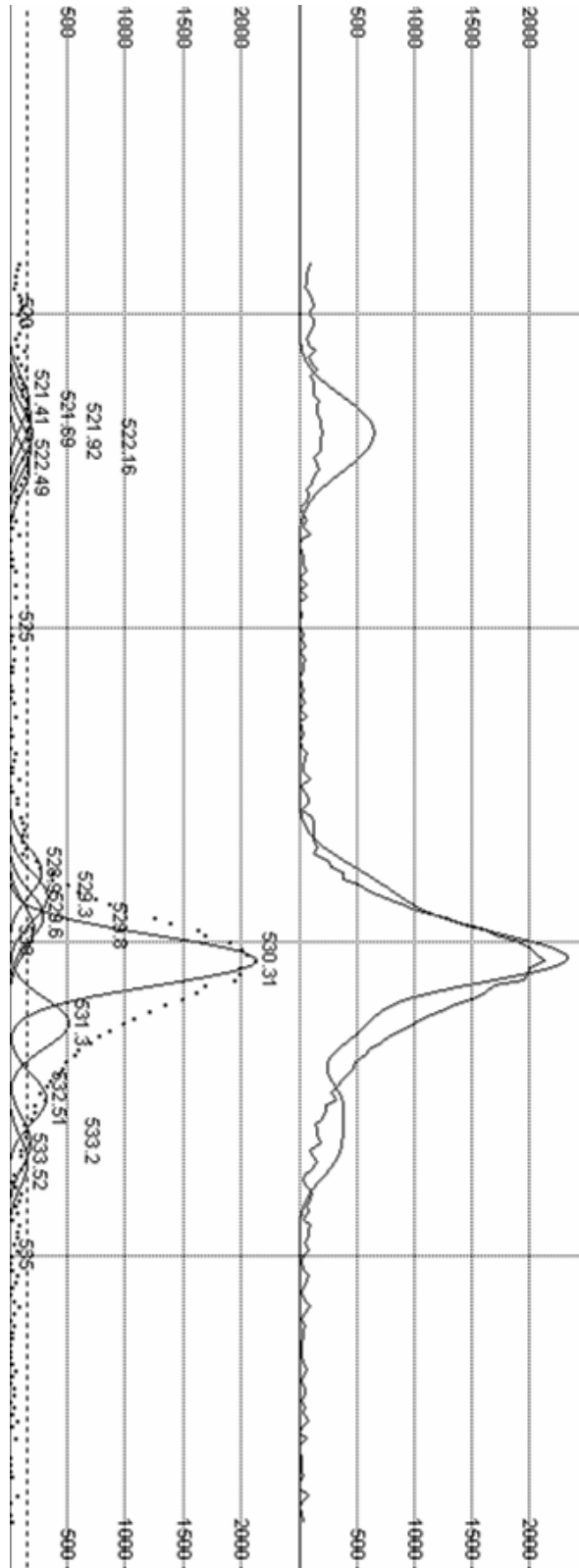
Şekil F.2.1: 300 °C sıcaklıkta 140 dakika tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS oksijen eğrisi.

EK F.3



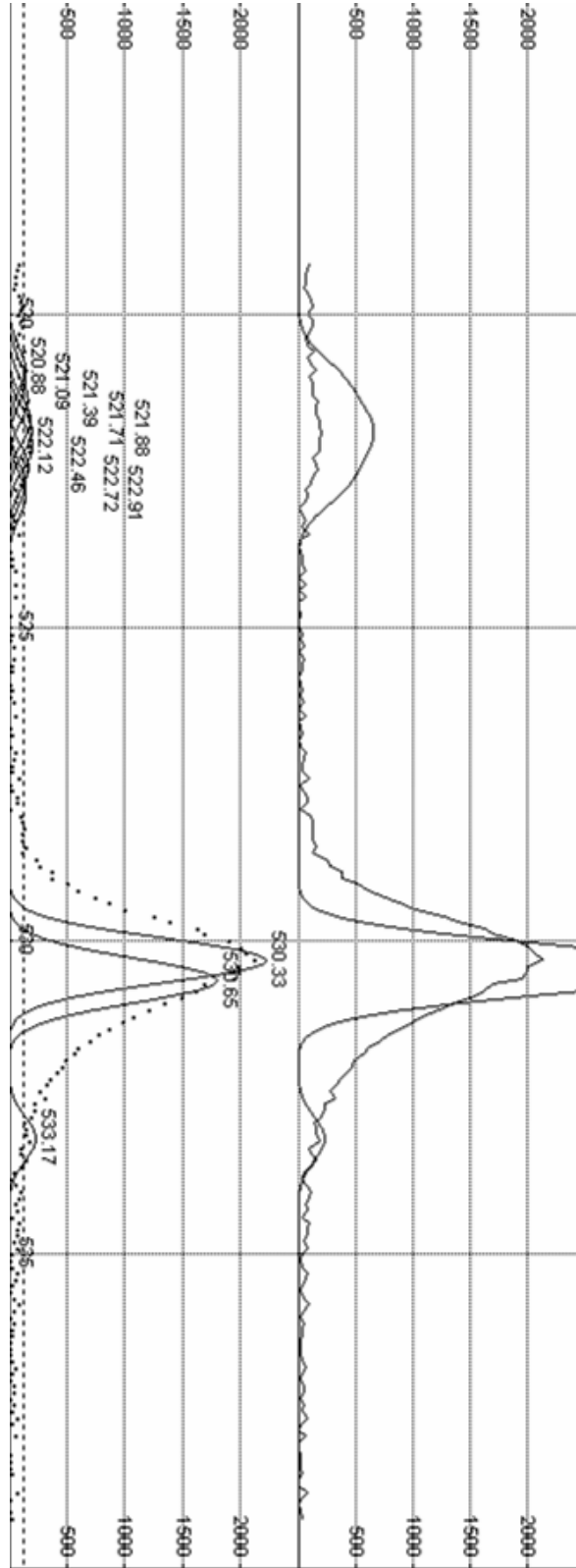
Şekil F.3.1: 300 °C sıcaklıkta 21 dakika tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS oksijen eğrisi.

EK F.4



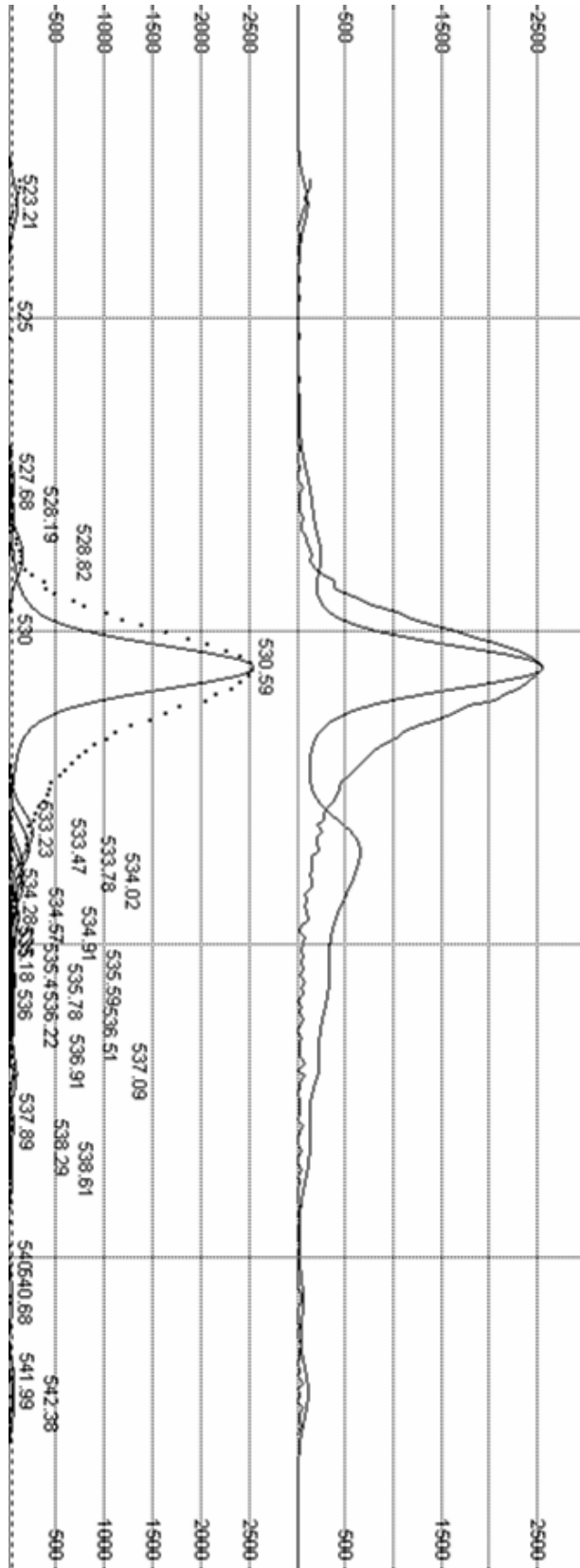
Şekil F.4.1: 300 °C sıcaklıkta 257 dakika tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS oksijen eğrisi.

EK F.5



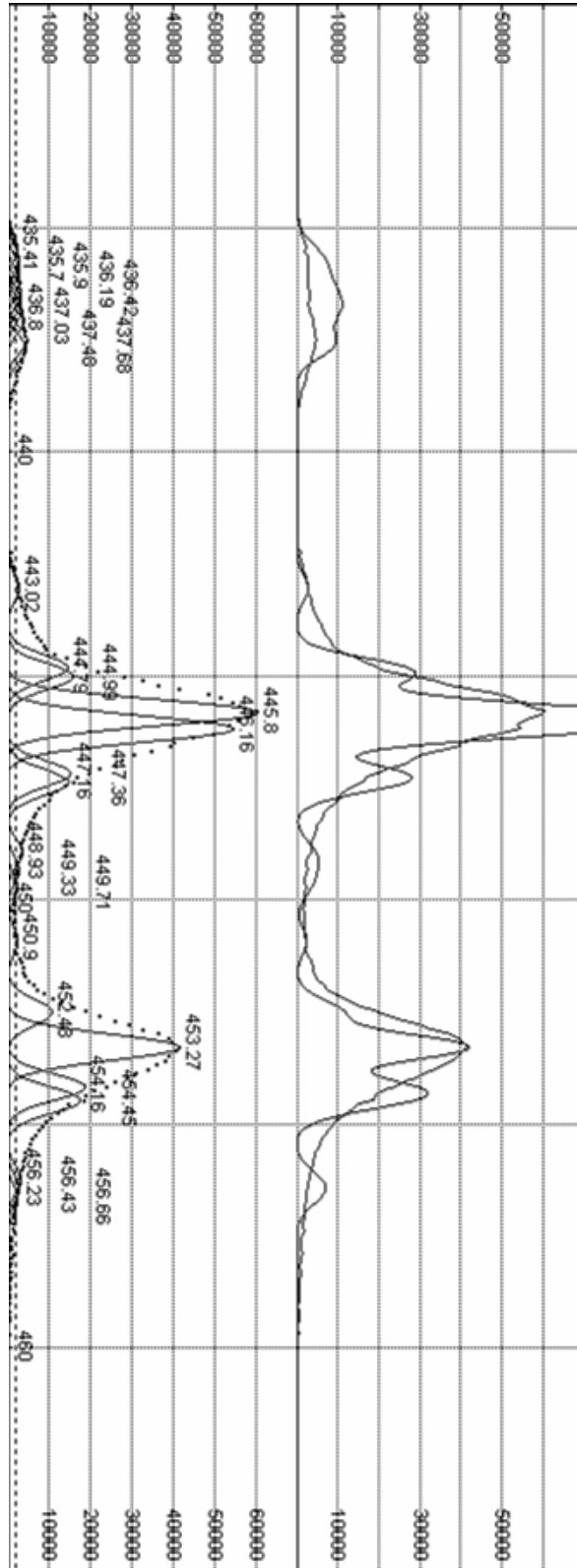
Şekil F.5.1: 250 °C sıcaklıkta 140 dakika tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS oksijen eğrisi.

EK F.6



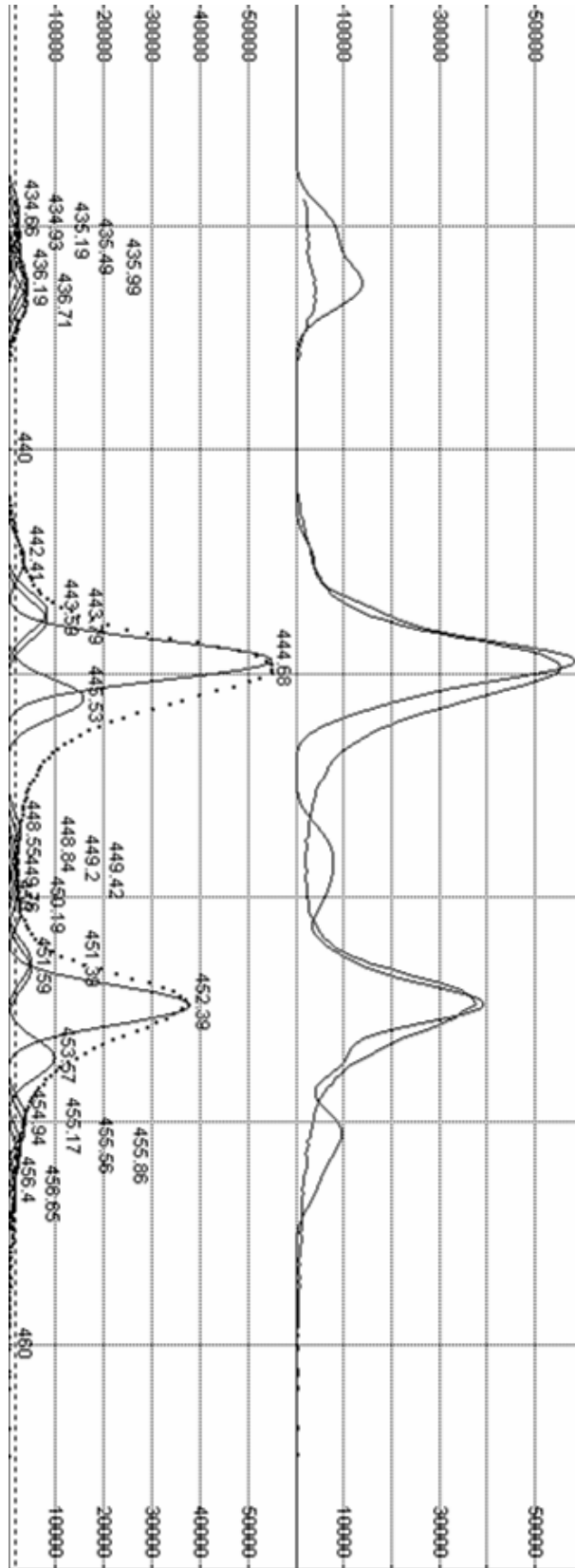
Şekil F.6.1: Tavlama işlemi yapılmamış filme ait XPS oksijen eğrisi.

EK G.1



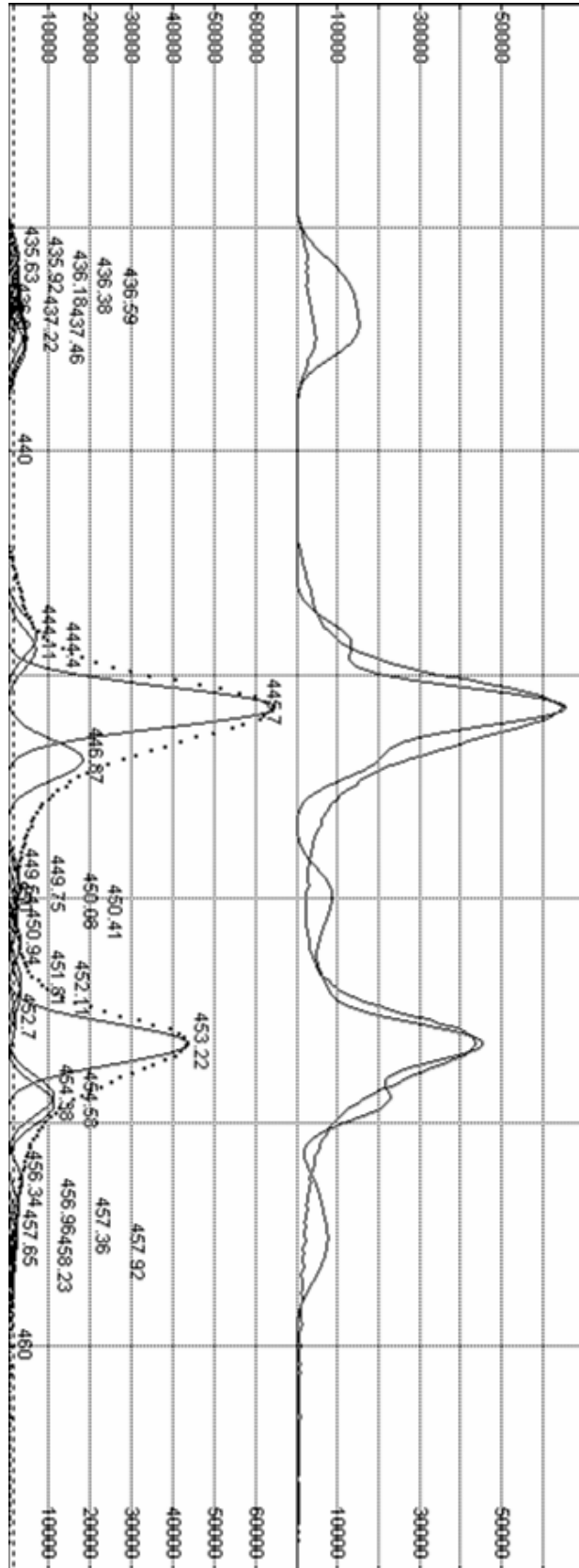
Şekil G.1.1: 350 °C sıcaklıkta 22 dakika tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS indiyum eğrisi.

EK G.2



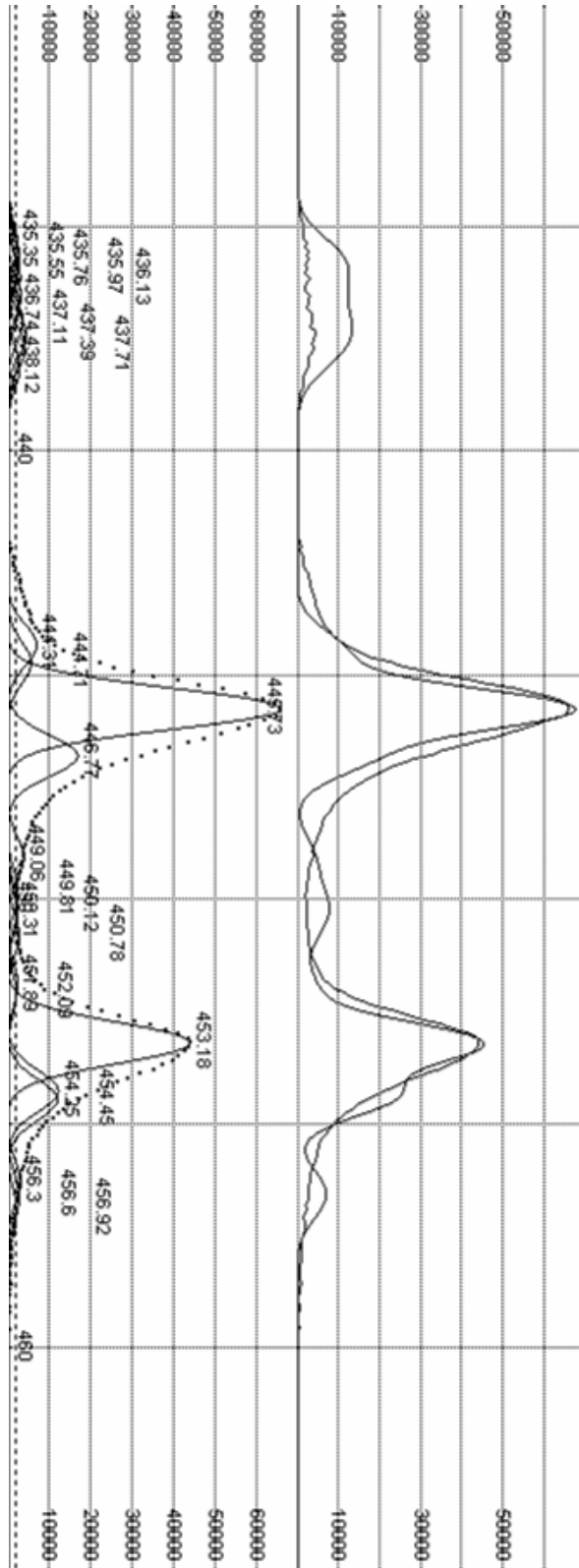
Şekil G.2.1: 300 °C sıcaklıkta 21 dakika tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS indiyum eğrisi.

EK G.3



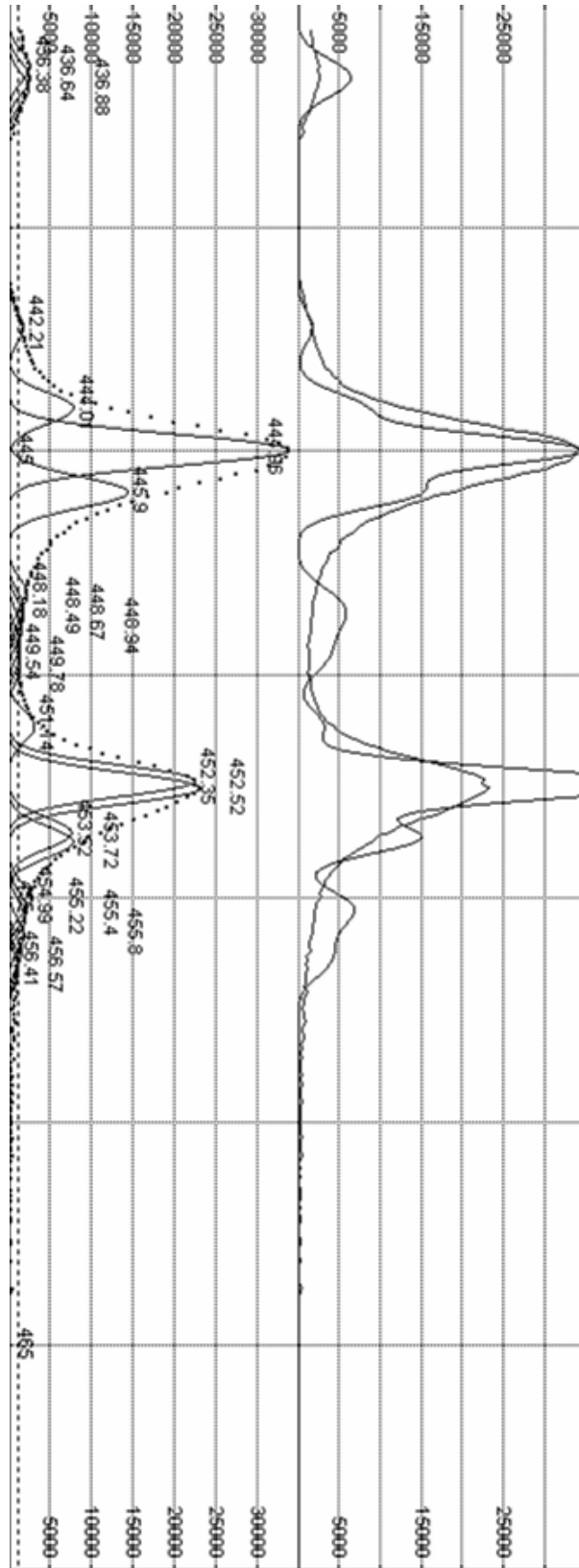
Şekil G.3.1: 300 °C sıcaklıkta 140 dakika tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS indiyum eğrisi.

EK G.4



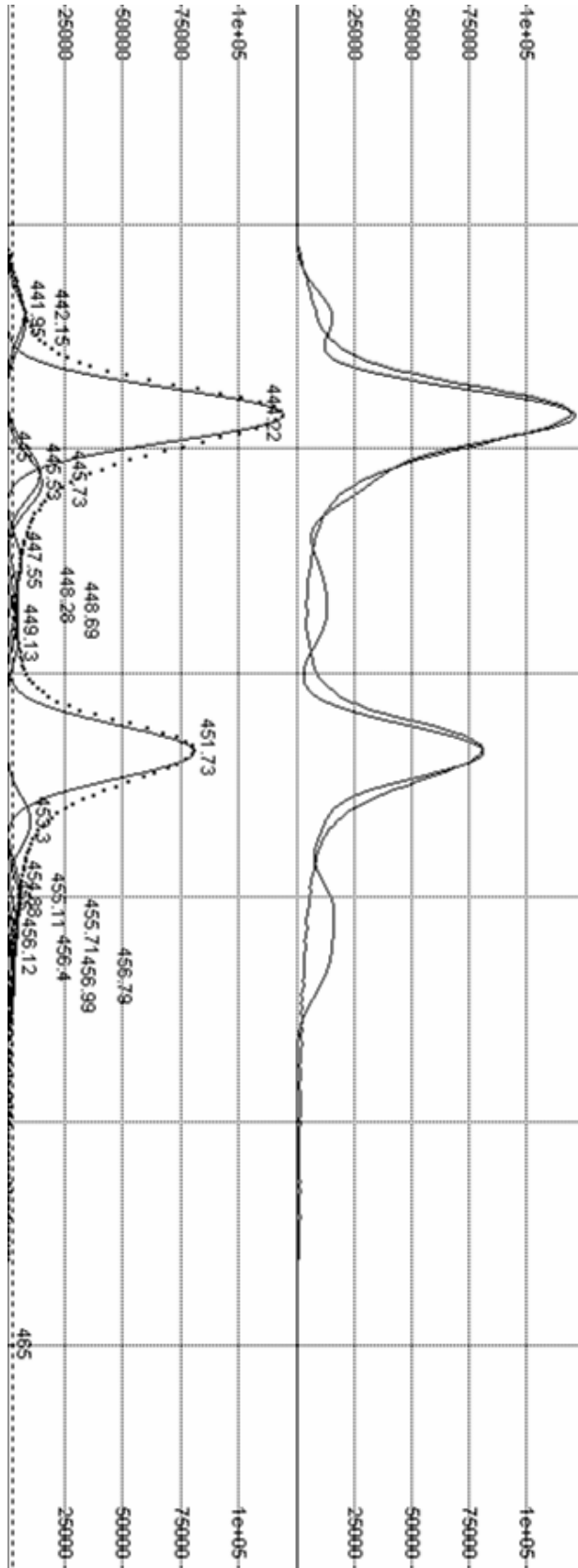
Şekil G.4.1: 300 °C sıcaklıkta 257 dakika tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS indiyum eğrisi.

EK G.5



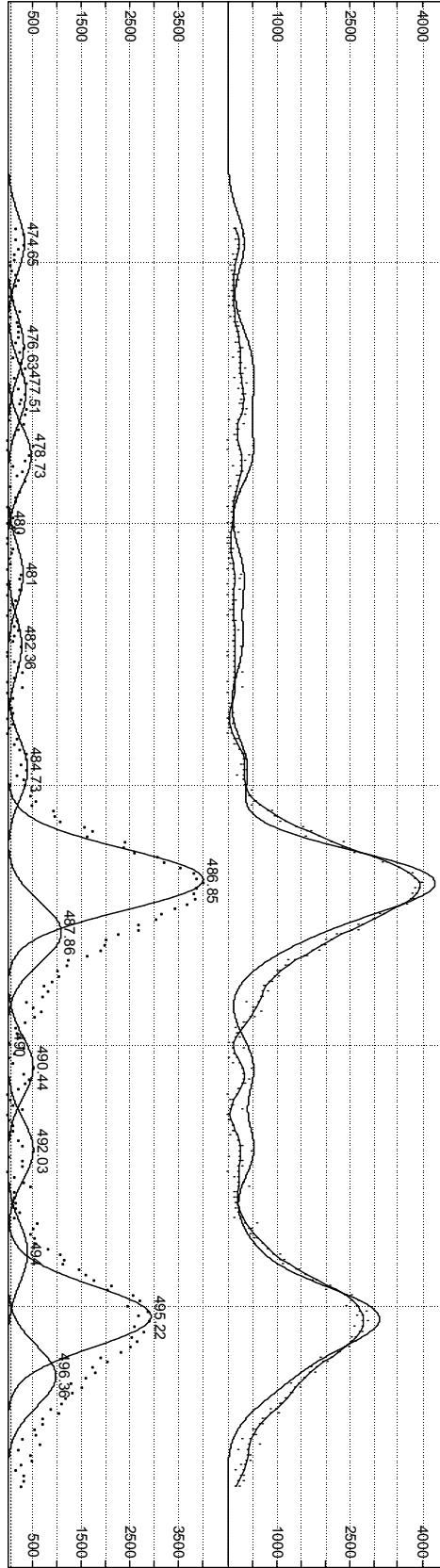
Şekil G.5.1: 250 °C sıcaklıkta 140 dakika tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS indiyum eğrisi.

EK G.6



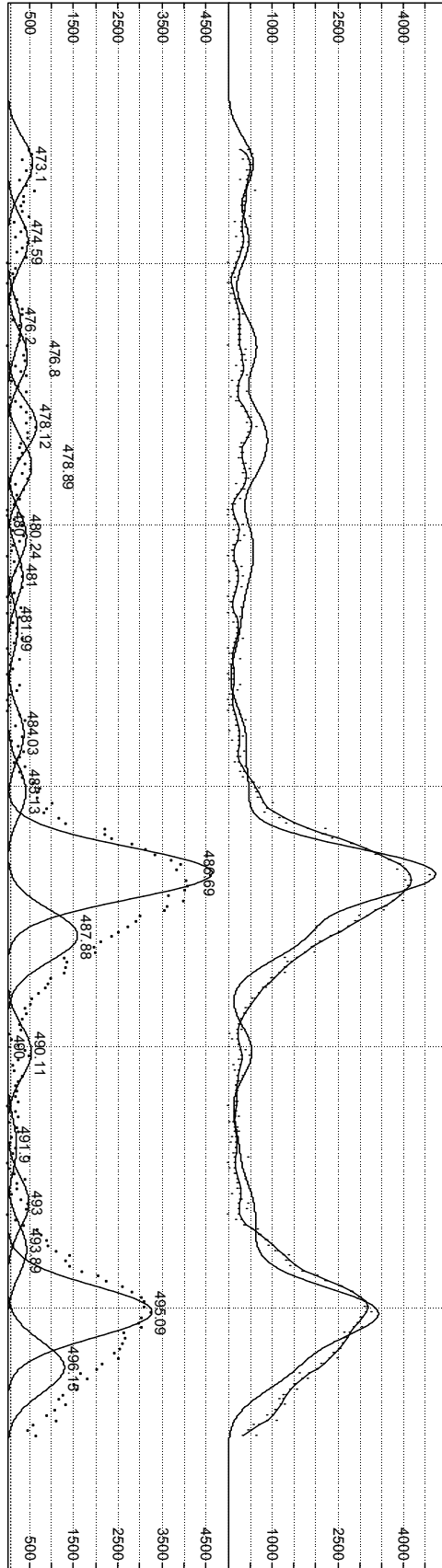
Şekil G.6.1: Tavlama işlemi yapılmamış filme ait XPS indiyum eğrisi.

EK H.1



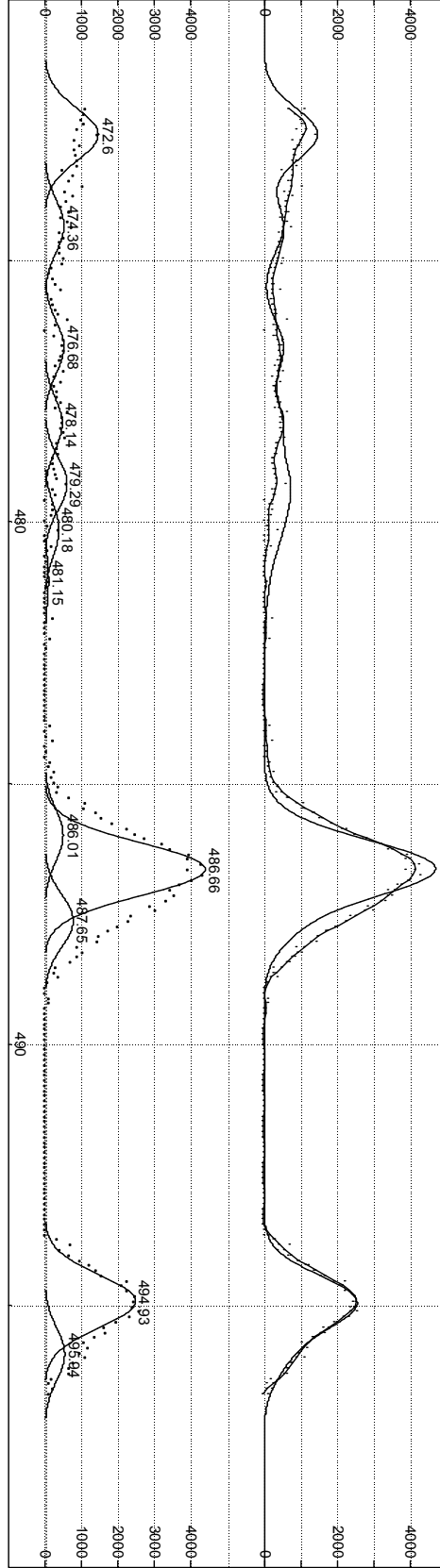
Şekil H.1.1: 350 °C sıcaklıkta 22 dakika tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS kalay eğrisi.

EK H.2



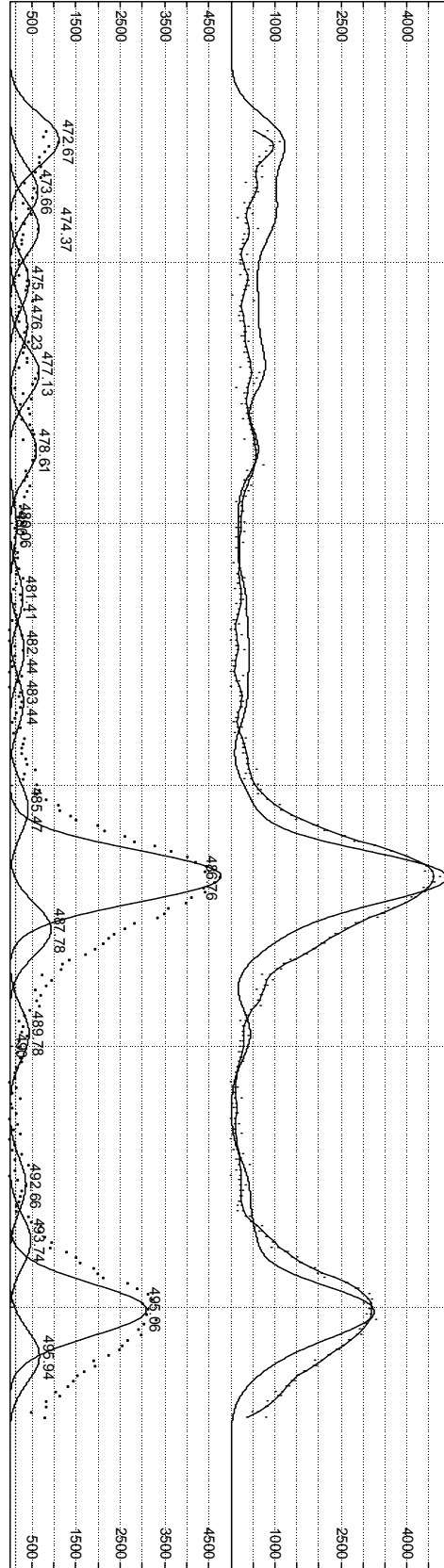
Şekil H.2.1: 300 °C sıcaklıkta 21 dakika tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS kalay eğrisi.

EK H.3



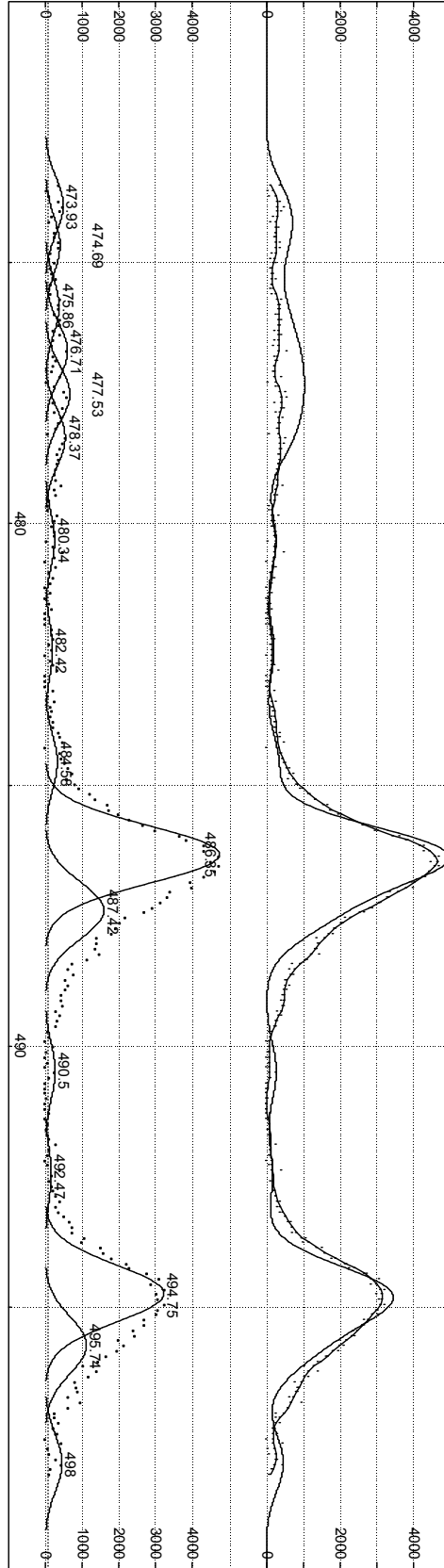
Şekil H.3.1: 300 °C sıcaklıkta 140 dakika tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS kalay eğrisi.

EK H.4



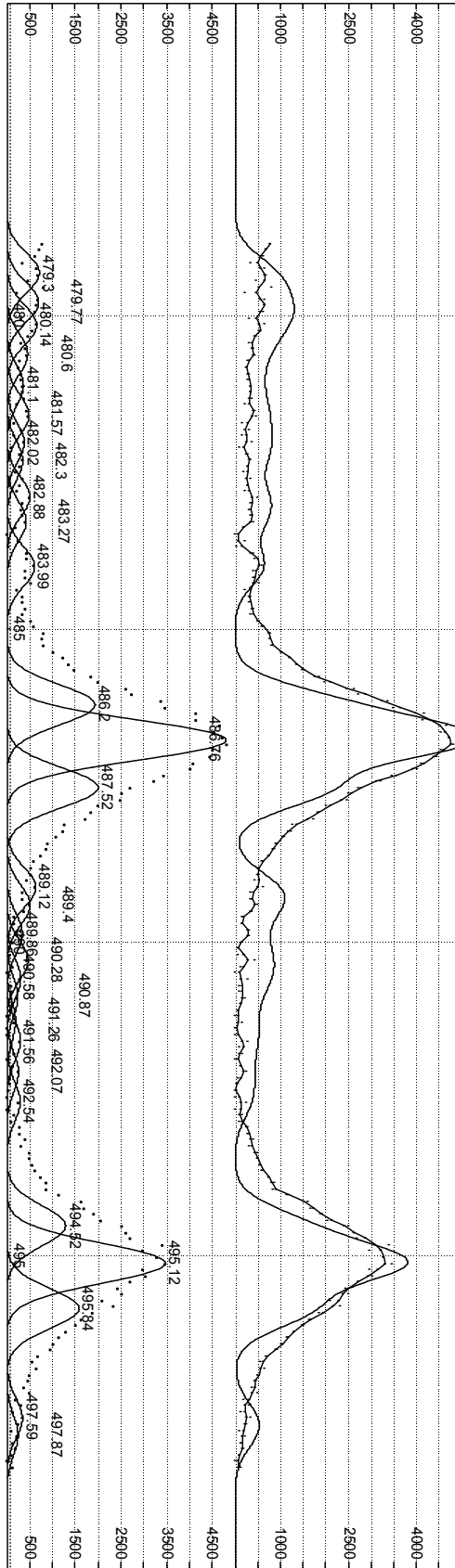
Şekil H.4.1: 300 °C sıcaklıkta 257 dakika tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS kalay eğrisi.

EK H.5



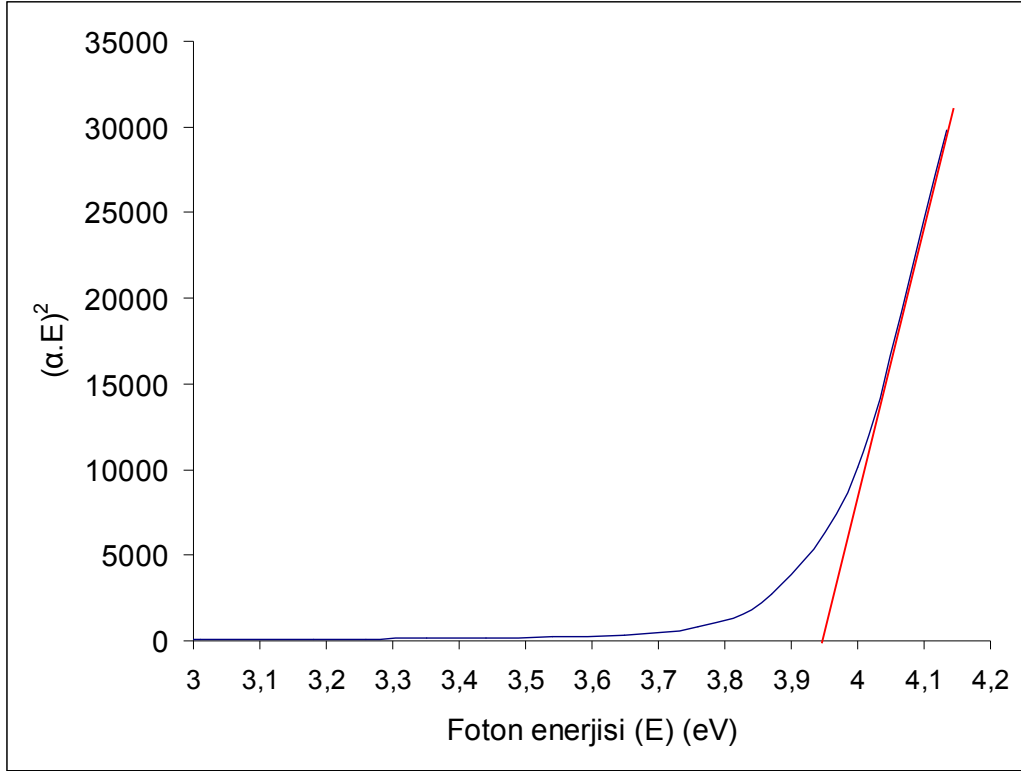
Şekil H.5.1: 250 °C sıcaklıkta 140 dakika tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS kalay eğrisi.

EK H.6

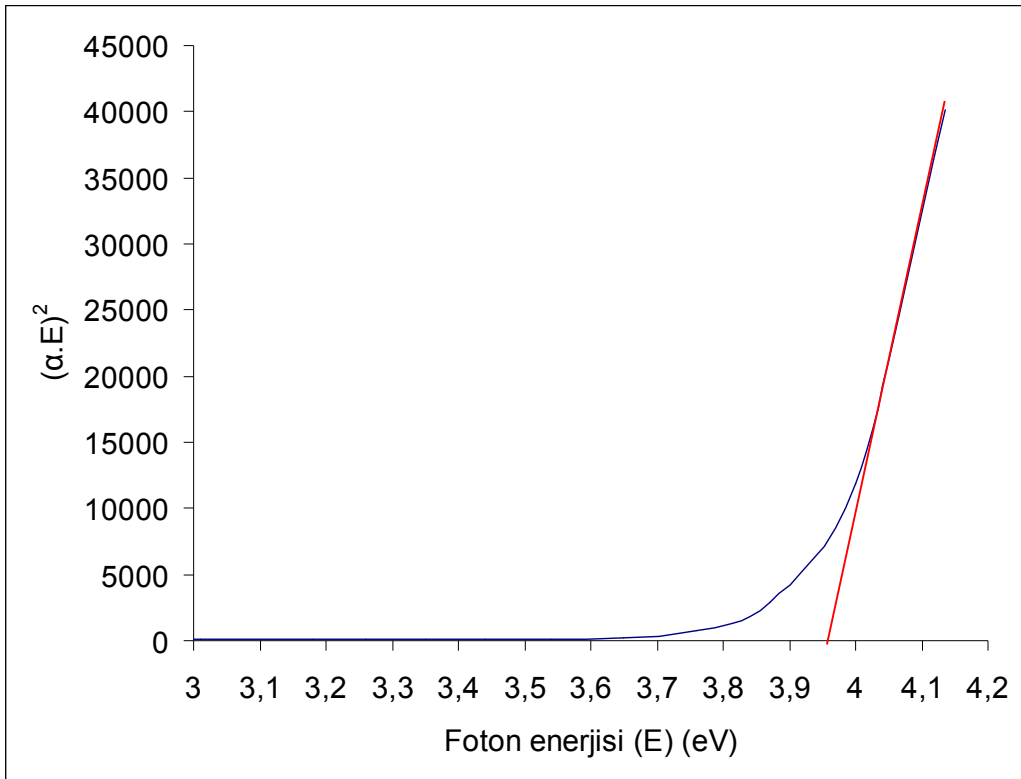


Şekil H.6.1: Tavlama işlemi yapılmamış filme ait XPS kalay eğrisi.

EK I



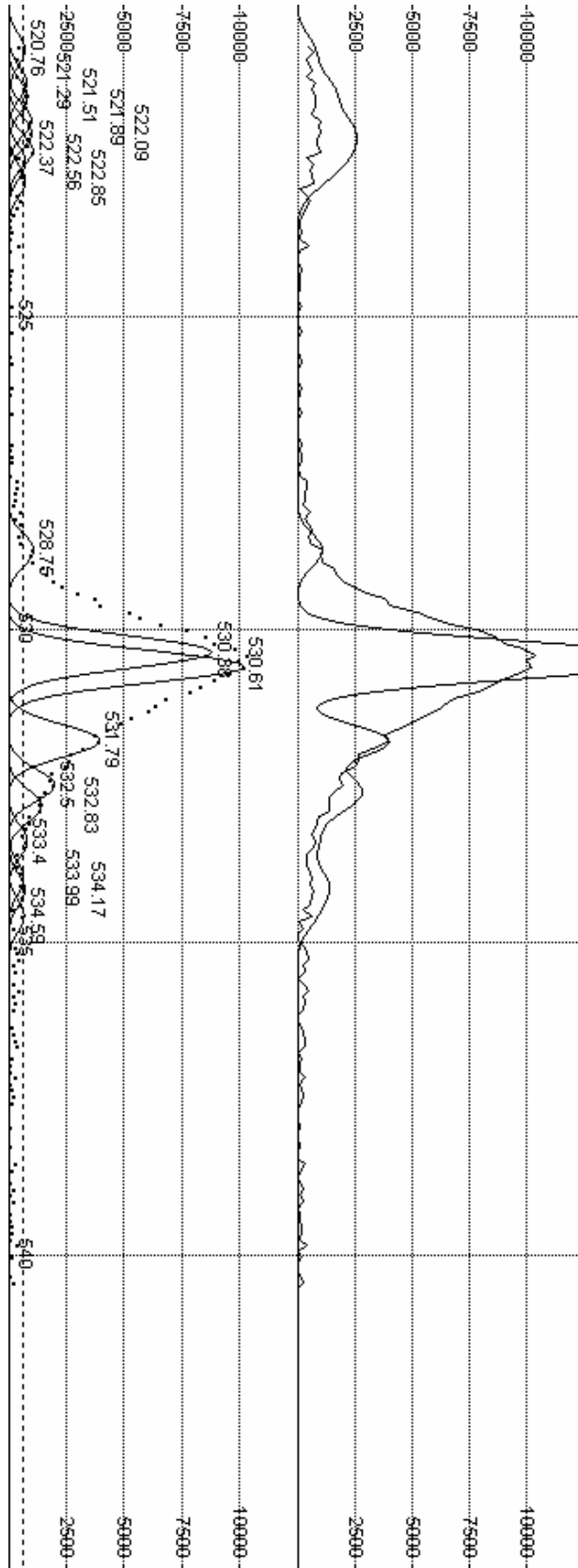
(a)



(b)

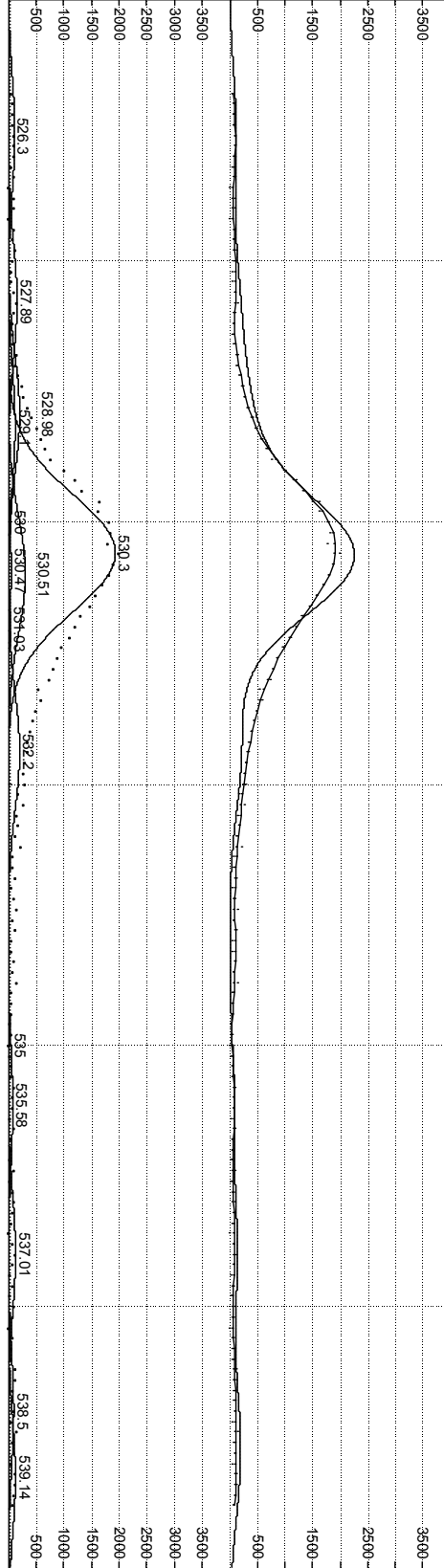
Şekil I.1: Eg hesaplamasında kullanılan $(\alpha \cdot E)^2$ -E grafikleri: (a) argon atmosferinde tavlama, (b) oksijence zengin atmosferde tavlama.

EK J.1



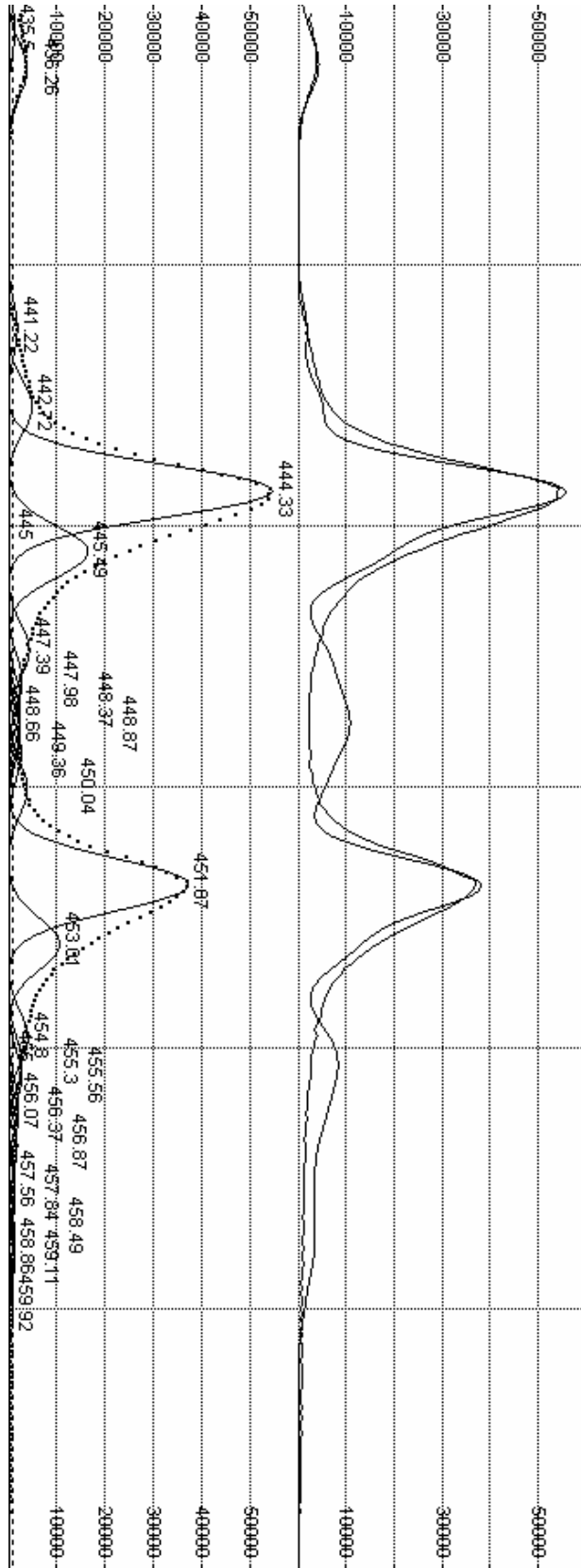
Şekil J.1.1: 300 °C sıcaklıkta 140 dakika argon atmosferinde tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS oksijen eğrisi.

EK J.2



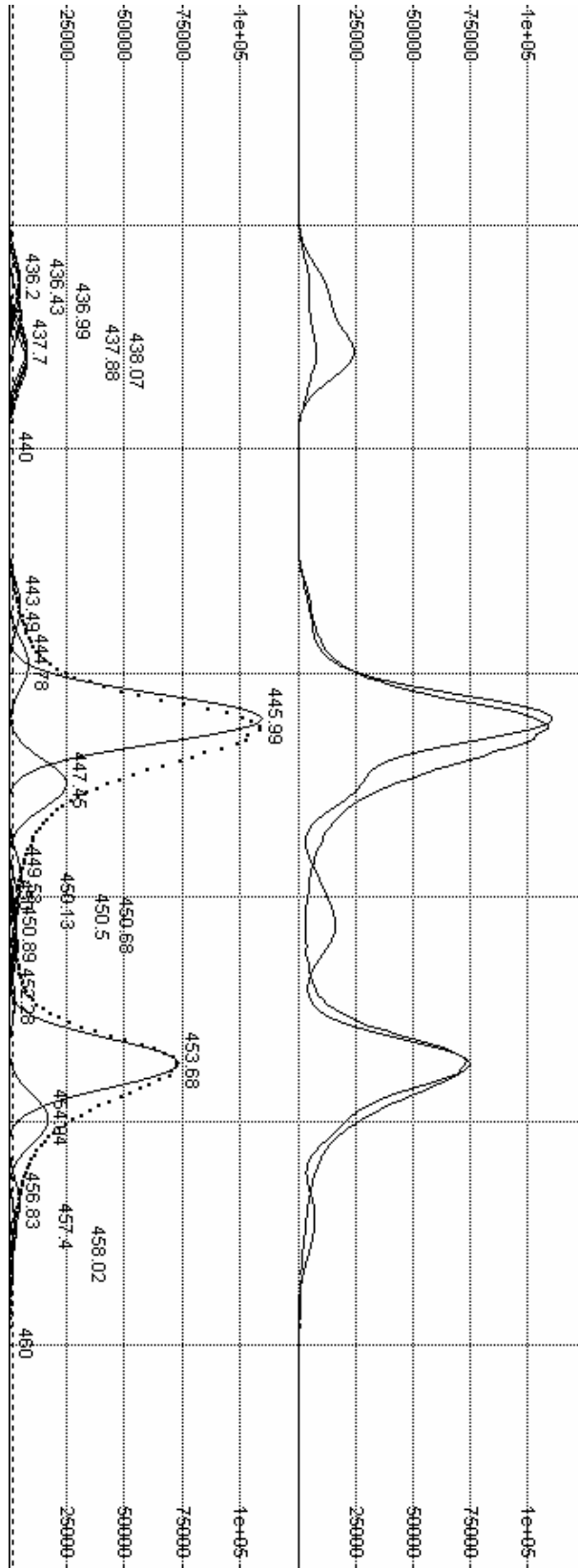
Şekil J.2.1: 300 °C sıcaklıkta 140 dakika oksijen zengin atmosferde tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS oksijen eğrisi.

EK K.1



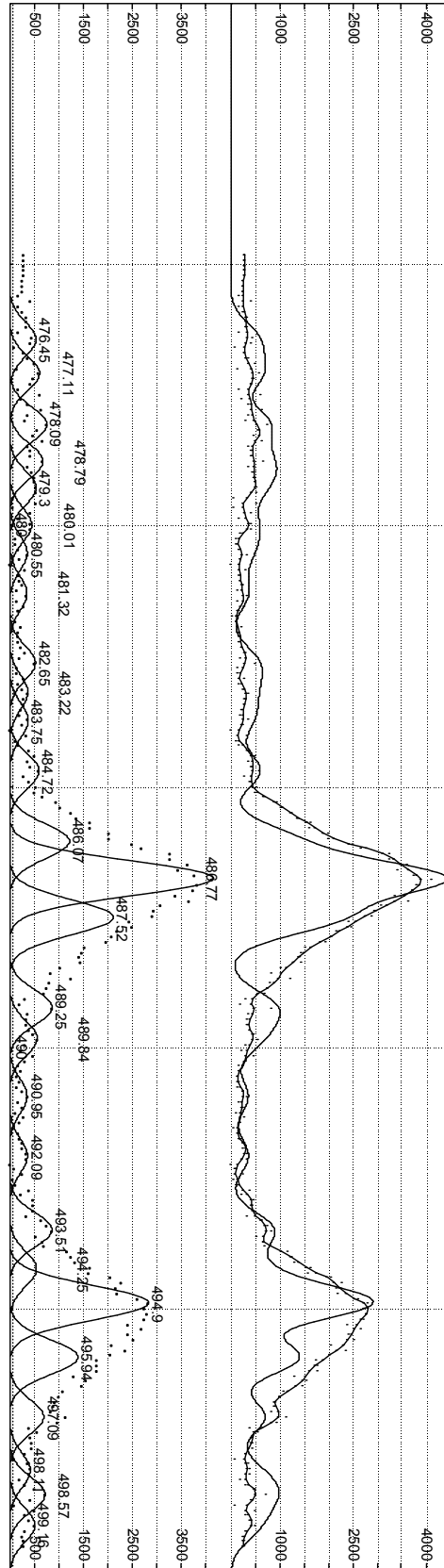
Şekil K.1.1: 300 °C sıcaklıkta 140 dakika argon atmosferinde tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS indiyum eğrisi.

EK K.2



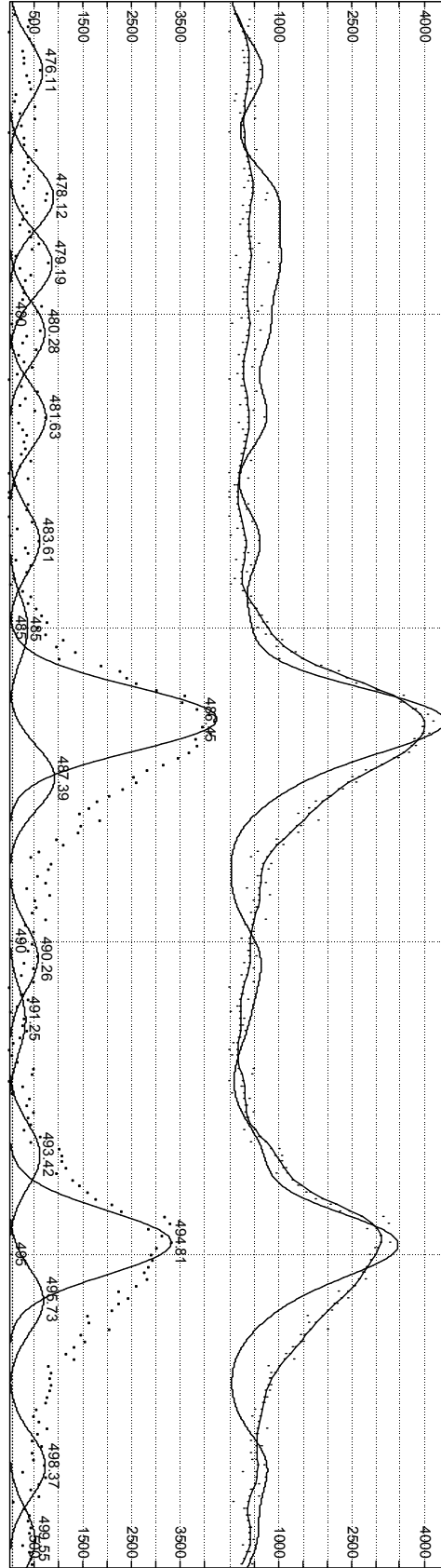
Şekil K.2.1: 300 °C sıcaklıkta 140 dakika oksijence zengin atmosferde tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS indiyum eğrisi.

EK L.1



Şekil L.1.1: 300 °C sıcaklıkta 140 dakika argon atmosferinde tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS kalay eğrisi.

EK L.2



Şekil L.2.1: 300 °C sıcaklıkta 140 dakika oksijence zengin atmosferde tavlama işlemi yapılmış filme ait XPS kalay eğrisi.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Seniz TÜRKÜZ

Doğum Yeri ve Tarihi: Bandırma, 16.11.1973

Adres: Şişecam A.Ş. Araştırma Merkezi, Davutpaşa-İstanbul.

Lisans Üniversitesi: İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 1998.

Yüksek Lisans: İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Seramik Programı, 2002.

Yayın Listesi:

- Parlar, H. ve **Türküz, S.**, 2004: İletken Kaplamalı Camlar ve Gelişmeler. *Şişecam Teknik Bülten 2004/4*, sf. 42-48.
- Parlar, H., **Türküz, S.** ve Özgen, S., 2005: ITO Kaplamalar ile Yüksek İletken Malzemelerin Geliştirilmesi. *12. Metalurji ve Malzeme Kongresi*, Kasım 2005, İstanbul-Türkiye.
- Parlar, H. ve **Türküz, S.**, 2006: Low-E Türü Kaplamalı Cam Ürünlerinin Nem Dayanımının Arttırılması. *Şişecam Araştırma ve Mühendislik Müdürlüğü Bülteni*, Şubat 2006, Rapor No: 737, İstanbul-Türkiye.
- Parlar, H. ve **Türküz, S.**, 2006: Krom ve Mavi Oto Aynalarının Geliştirilmesi ve Üretim Hattına Uyarlanması. *Şişecam Araştırma ve Mühendislik Müdürlüğü Bülteni*, Mart 2006, Rapor No: 738, İstanbul-Türkiye.
- **Türküz, S.**, 2006: LCD Teknolojisi. *Şişecam Teknik Bülten 2006/2*, sf. 23-27.