ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Figen MANSUR

PÜSKÜRTME YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN SnO_2 İNCE FİLMLERİN ÖZELLİKLERİ

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA, 2007

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PÜSKÜRTME YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN SnO_2 İNCE FİLMLERİN ÖZELLİKLERİ

Figen MANSUR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez ……..Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

İmza……	**İmza…….**	**İmza…….....**
Y.Doç.Dr.Cebrail GÜMÜŞ	**Y.Doç.Dr.Süleyman ÇABUK**	**Y.Doç.Ramazan BİLGİN**
DANIŞMAN	**ÜYE**	**ÜYE**

Bu tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ

Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PÜSKÜRTME YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN SnO_2 İNCE FİLMLERİN ÖZELLİKLERİ

Figen MANSUR

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Cebrail GÜMÜŞ

Yıl: 2007, Sayfa:81

Jüri: Yrd. Doç. Dr. Cebrail GÜMÜŞ

: Yrd. Doç. Dr. Süleyman ÇABUK

: Yrd. Doç. Dr. Ramazan BİLGİN

Bu çalışmada, püskürtme yöntemi kullanılarak 380–440 ^{o}C de cam alttabanlar üzerine SnO_2 ince filmleri elde edildi. Bu filmlerin yapısal (x-ray), optiksel (%T, α, Eg, n, t) ve elektriksel (ρ) özellikleri bulundu.

Anahtar Kelimeler: Püskürtme yöntemi, SnO_2, İnce film.

ABSTRACT

MSc THESIS

PROPERTIES OF SnO_2 THIN FILMS DEPOSITION BY SPRAY METHOD

Figen MANSUR

DEPARTMENT OF PHYSICS
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF ÇUKUROVA

Supervisor: Assis. Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ

Year: 2007, Pages: 81

Jury : Assis. Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ

: Assis. Prof. Dr. Süleyman ÇABUK

: Assis. Prof. Dr. Ramazan BİLGİN

.

In this work, SnO_2 thin films deposition on glass substrate using spray pyrolysis method at 380–440 ^oC. Structural (x-ray), optical (%T, α, Eg, n, t) and electrical (ρ) properties of this films are obtained.

Key Words: Spray pyrolysis method, SnO_2, Thin film.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında bana her anlamda destek veren değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Cebrail GÜMÜŞ' e, yüksek lisans eğitimi konusunda beni yüreklendiren ve hayatın her anında yanımda olan sevgili babam Nazım ÇINKIR'a ve annem Telli ÇINKIR'a çalışmalarım esnasında her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili eşim Hasan MANSUR'a, manevi desteklerinden dolayı kardeşim Filiz KOÇ' a ve eşi Utku KOÇ' a teşekkür ederim. Ayrıca tezime deneysel ölçümler konusunda yardım eden Anadolu Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Arş. Gör. Fatma GÖDE' ye ve tez çalışmalarımda katkılarını esirgemeyen değerli arkadaşım Semiray GİRGİS 'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ.....I

ABSTRACT.....II

TEŞEKKÜR.....III

İÇİNDEKİLER.....IV

SEMBOL VE KISALTMALAR.....VII

ÇİZELGELER DİZİNİ.....VIII

ŞEKİLLER DİZİNİ.....IX

1.GİRİŞ.....1

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....3

3.MATERYAL VE METOD.....13

3.1. Kristal Örgüsü..... 13

3.2. Miller İndisleri.....17

3.3. X-Işınları.....20

3.3.1. X-Işınları Kırınım Yöntemleri…….....21

3.3.1.1. Laue Yöntemi…….22

3.3.1.2. Döner Kristal Yöntemi…….....22

3.3.1.3. Toz Yöntemi…….....23

3.3.2. Bragg Yasası…….....24

3.4. Yarıiletken Tipleri…….....26

3.5. Ohm Yasası ve Elektriksel İletkenlik……27

3.6. Metaller, Yalıtkan ve Yarıiletkenin Enerji Bant Diyagramı….....29

3.6.1. Metaller…….....30

3.6.2.Yalıtkanlar…….31

3.6.3. Yarıiletkenler…….....33

3.7. Güneş Işınlarının Yarıiletkenlerle Etkileşmesi…….....34

3.8. Işığın Soğrulması…….....36

3.8.1.Doğrudan Bant Aralıklı Yarıiletkenler…….....36

3.8.2.Dolaylı Bant Aralıklı Yarıiletkenler…….....38

3.9. Soğurma Katsayısının Hesaplanması…….....39
3.10. Film Kalınlığının Belirlenmesi……44
3.11. SnO_2 İnce Filmlerin Püskürtme Yöntemiyle Hazırlanması.....45
3.12. Cam Alttabanların Hazırlanması…….....46
3.13. Kimyasal Çözeltinin Hazırlanması ve Deneysel Koşulları…….....47
4. BULGULAR VE TARTIŞMA……...48
4.1. SnO_2 Filmlerin X-Işını Çalışmaları……...48
4.2. SnO_2 'nin Örgü Parametrelerinin Hesaplanması……...62
4.3. Filmlerin Tanecik Büyüklüklerinin Bulunması…….63
4.4. SnO_2 İnce Filmlerin Oda Sıcaklığındaki Özellikleri……..63
4.4.1. SnO_2 İnce Filmlerin %T (geçirgenlik) Değerlerinin Bulunması…….63
4.4.2. SnO_2 'nın Enerji Bant Aralığının (E_g) Bulunması……...65
4.4.3. SnO_2 İnce Filmlerin Kalınlık Değerlerinin Hesaplanması……...72
4.4.4. SnO_2 Filmlerin Kırılma İndisi Değerlerinin Hesaplanması…..……72
4.5. SnO_2 Filmlerin Elektriksel Ölçümleri……73
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER…...…….75
5.1. SnO_2 İnce Filmlerin Yapısal Sonuçları…… 75
5.2. SnO_2 İnce Filmlerin Optik Sonuçları…….....75
5.3. SnO_2 İnce Filmlerin Elektriksel Sonuçları…….76
5.4. Öneriler……...76
KAYNAKLAR……...77
ÖZGEÇMİŞ……81

SİMGELER VE KISITLAMALAR

CBD: Chamical bath deposition

SEM: Scannig electron microscope

EDAX: Energy dispersive x-ray

FWHM: Full-width half-maximum

G: Grain Size

RBS: Refractive backscattering; Rutherfort backscattering spectroscopy

TRMC: Time resolved microvave conductivity

TEM: Transmission electron microscopy; transverse electromagnetic

HRTEM: Righ resolution transmission electron microscopy

LED: Light emitting diode

RF: Radio frequency

CVD: Chemical vapor deposition

MBE: Moleculer beam epitaxy

Eg: Enerji bant aralığı

ASTM: American Society for Testing and Materials.

FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy.

SPT: Spray pyrolsis techinique

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 4.1. 380 ºC de ve 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filminin bazı yapısal özellikleri……...49
Çizelge 4.2. 400 ºC de ve 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filminin bazı yapısal özellikleri 51
Çizelge 4.3. 420 ºC de ve 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filminin bazı yapısal özellikleri….....52
Çizelge 4.4. 440 ºC de ve 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filminin bazı yapısal özellikleri ……..54
Çizelge 4.5. 400 ºC de ve 20 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filminin bazı yapısal özellikleri……...55
Çizelge 4.6. 400 ºC de ve 25 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filminin bazı yapısal özellikleri……...57
Çizelge 4.7. 400 ºC de ve 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filminin bazı yapısal özellikleri…… 58
Çizelge 4.8. 400 ºC de ve 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filminin bazı yapısal özellikleri……...60
Çizelge 4.9. 400 ºC de ve 40 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filminin bazı yapısal özellikleri……...61

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 3.1. (a) Basit örgü ve (b) onun birim hücresi……..……..13
Şekil 3.2. (a) Basit, (b) taban merkezli, (c) hacim merkezli ve (d) yüzey merkezli örgüler ……..……..15
Şekil 3.3. Kristal Sistemler……17
Şekil 3.4. Miler İndisleri……19
Şekil 3.5. Miller İndisleri…….....19
Şekil 3.6. Miller İndisleri……20
Şekil 3.7. Laue yöntemi için deneysel düzenek…….……22
Şekil 3.8. Döner-kristal yöntemi için deneysel düzenek ……23
Şekil 3.9. Toz deseninin ortaya çıkışı……24
Şekil 3.10. Bragg kırınımı……...25
Şekil 3.11. n ve p tipi yarı iletkenlerin enerji seviye diyagramları…….26
Şekil 3.12. Atomları birbirine yaklaştığında, atomların enerji düzeylerinden enerji bantlarının oluşmasının gösterimi (ΔE_1, ΔE_2, ΔE_3 enerji veya izinli bantlar; Eg_1, Eg_2 yasak bantlar)…….....30
Şekil 3.13. (a) Na metalinin kısmen elektronlarla dolmuş değerlik bandı; (b) Mg Metalinin elektronlarla tamamen dolmuş 3s-değerlik bandı ve serbest 3p-bandının kısmen üst üste gelmesi……..31
Şekil 3.14. (a) Yalıtkanın, (b,c) yarıiletkenin enerji bant diyagramı (Eg enerji bant genişliği)……...32
Şekil 3.15. Bir yarı iletken üzerine gelen tek renkli bir ışınım……...34
Şekil 3.16. Doğrudan bant aralıklı bir yarıiletkende bir fotonun soğurulması……...37
Şekil 3.17. Dolaylı bant aralıklı bir yarıiletkende fonon yayınlama veya soğurma yoluyla fotonun soğurulması……....38
Şekil 3.18. İnce bir tabakadaki soğurma……40
Şekil 3.19. İnce bir filmde çok yansımalı ışık geçirimi……..41
Şekil 4.1. 380 ^oC de 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için kırınım deseni ($CuK\alpha_1$, λ=1.5405 Å)…….49
Şekil 4.2. 400 ^oC de 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için

kırınım deseni (CuKα_1, λ=1.5405 Å)…….50
Şekil 4.3. 420 ^oC de 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için kırınım deseni (CuKα_1, λ=1.5405 Å)…….....52
Şekil 4.4. 440 ^oC de 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için kırınım deseni (CuKα_1, λ=1.5405 Å)…….....53
Şekil 4.5. 400 ^oC de 20 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için kırınım deseni (CuKα_1, λ=1.5405 Å)…….55
Şekil 4.6. 400 ^oC de 25 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için kırınım deseni (CuKα_1, λ=1.5405 Å)…….56
Şekil 4.7. 400 ^oC de 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için kırınım deseni (CuKα_1, λ=1.5405 Å)…….58
Şekil 4.8. 400 ^oC de 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için kırınım deseni (CuKα_1, λ=1.5405 Å)…….59
Şekil 4.9. 400 ^oC de 40 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için kırınım deseni (CuKα_1, λ=1.5405 Å)…….61
Şekil 4.10. 380-440 ^oC de 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmlerin optik geçirgenliklerinin oda sıcaklığında dalga boyuna bağlı değişimi…….64
Şekil 4.11. 400 ^oC de 20-40 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmlerin optik geçirgenliklerinin oda sıcaklığında dalga boyuna bağlı değişimi…….65
Şekil 4.12. 380 ^oC de 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için α^2-hν değişimi……..66
Şekil 4.13. 400 ^oC de 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için α^2- hν değişimi……67
Şekil 4.14. 420 ^oC de 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için α^2- hν değişimi…….68
Şekil 4.15. 440 ^oC de 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için α^2- hν değişimi……68
Şekil 4.16. 400 ^oC de 20 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için

α^2- hν değişimi……69
Şekil 4.17. 400 ^oC de 25 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için α^2- hν değişimi…….70
Şekil 4.18. 400 ^oC de 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için α^2- hν değişimi…….70
Şekil 4.19. 400 ^oC de 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için α^2- hν değişimi…….71
Şekil 4.20. 400 ^oC de 40 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için α^2- hν değişimi…….71
Şekil 4.21. Kontak oluşturulan SnO_2 -Au yapıların üstten görünüşü……...……..74

1. GİRİŞ

Yarıiletken tarihi, 18.yüzyılın ortalarına kadar uzanmaktadır. Yarıiletken fiziğinin gelişimi uygulamadaki ihtiyaçlardan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle yarıiletken fiziği ile ilgili bilgiler bu konu ile uğraşan fizikçilerin yanı sıra diğer uzmanlara, özellikle mühendislere lazımdır. Günlük yaşantımızda hemen hemen her alanda kullandığımız yarıiletken aygıtlar içerisinde önemli bir yere sahip olan ince filmlerin elektriksel, optiksel, yapısal analizlerinin yapılması bilimsel açıdan son derece önemlidir. Yarıiletkenler gerçekleşen gelişmelerle birlikte endüstri tekniğinde, uzay araçlarında ve tıp gibi birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır. Yarıiletken malzemeler renkli televizyon tüpünde kullanılmasından dolayı büyük ilgi toplamıştır. Günümüzde yarıiletken malzemelerin fotodiyod, transistör, lazer, sensör, güneş pili, gösterim cihazları, optik ulaşım sistemleri ve askeri savunma tekniğinde kullanımı yaygındır. Ayrıca yarıiletken ince filmlerin; manyetik film, mikroelektronik aygıt, interference filtre gibi birçok alanda uygulamaları vardır. Yarıiletkenler malzemeler birçok yöntemle hazırlanabilmektedir. Püskürtme, Vakumda buharlaştırma, RF Suputtering, Moleküler tabaka büyütme, Kimyasal depolama, Sol-jel filmlerin üretiminde kullanılan yöntemlerden bazılarıdır.

Yapmış olduğumuz çalışmada, SnO_2 ince filmleri püskürtme yöntemiyle üretilmiştir. Filmler oda sıcaklığında %85–95 oranında optik geçirgenliğe sahiptir. Yasak enerji aralığı yaklaşık Eg=4 eV olduğundan güneş pillerinde pencere materyali olarak kullanılması uygundur. 19. yüzyıl insanoğlunun enerji kaynaklarına bakış açısı değişmeye başladığı bir yüzyıl olmuştur. Petrol ve diğer fosil yakıtların tükenmeye başlaması, çevre kirliliği, doğal ısınma gibi etkilerden dolayı yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılmasını zorunlu hale getirmiştir. Yeni enerji kaynağı arayışına giren insanoğlu, mevcut diğer enerji kaynaklarına göre kıyaslanamayacak kadar uzun ömürlü, bitmek tükenmek bilmez bir kaynak olarak gözüken güneşi keşfetmiş ve bu kaynaktan yararlanabilmek için yoğun bir araştırma temposuna girmiştir. Bu arayışım sonucunda, güneş enerjisinin günlük hayatta kullanılması isteği ile güneş pilleri bulunmuştur.

Bir güneş pili güneş ışınımını doğrudan elektrik enerjisine çeviren bir p-n eklemidir. Yüksek verime sahip güneş pilleri ilk kez 1954 yılında diffuze edilmiş bir silisyum p-n eklemi kullanılarak Chapin, Fuller ve Pearson tarafından geliştirilmiştir. Güneş pillerinin yapımı bir ölçüde kolay olup, iyi kullanılırsa ömürleri uzun, yüksek verim için sıcaklık gerektirmeyen bir aygıt olması, verdikleri enerjiye göre kütlesi çok küçük olması, artıkları ve çevreye zararı olmaması, çok kolay taşınabilme özellikleriyle kullanım alanını gün geçtikçe artıracağa benzer. SnO_2 ince filmlerin bu gelişmelere katkıda bulunması amaçlanmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Püskürtme tekniği ilk olarak 1940 yılında geçirgen oksit filmlerin hazırlanması için ortaya atılmıştır. Bu tekniği ilk uygulayanlardan birisi Chamberlin ve arkadaşlarıdır. Bu çalışmada sülfit ve selenit ince filmleri, püskürtme tekniği kullanılarak elde edilmiştir (Chamberlin ve ark., 1966).

Kalay klorür'ün silikon yüzeydeki hidroliziyle elde edilen SnO_2 filmlerinin özellikleri tanımlandı. Bu metotla geliştirilen tabakalar kendilerini fotovoltaik uygulamalar için ilginç kılan belirli karakterlere sahiptir. Çok büyük yüzey "rekombinasyon" hız azalmasıyla beraber silisyum-hava ara yüzeyinde ters yansıma etkiler de gösterir. Bu son etki arabirim "dangling" bağlarının tamamlanması yolu ile SnO_2 ara biriminde hidrojen veya klor adsorpsiyonu olarak açıklanır. Bu açıklamayı destekleyen deneysel kanıtlar ve teorik düşünceler açıklama olarak verilmiştir. Ama klorün pasifleştirici rol oynayıp oynamadığı sorusu hala cevaplanamamıştır. Son olarak Sb katkılı SnO_2 tabakaların Si güneş pillerindeki kullanımına dair düşünceler vardır (Chambouleyron ve E.Saucedo., 1978).

Püskürtme tekniği ile SnO_2 filmleri 400–460 ºC arasında $SnCI_4$'ün hidrolik çözeltisi ile hazırlanmıştır. Elde edilen SnO_2 filmleri 0,12-0,18 μm kalınlıkta ve $(1,5\text{-}2)\cdot10^{-3}$ Ωcm özdirençte bulunmuştur (Rodriguez ve ark., 1979).

Kimyasal püskürtme tekniği ile SnO_2 ince filmleri 250-400 ºC arasında $SnCl_4\cdot5H_2O$ + etanol çözeltisi kullanılarak oluşturulmuştur. Bu filmlerin bir takım elektriksel ve optiksel özellikleri incelenmiştir (Chambouleyron ve E.Saucedo., 1979).

n-SnO_2/n-CnTe ve SnO_2/p-CdTe fotovoltaik yapılarının püskürtme metoduyla üretim parametreleri ve bu yapıların elektriksel ve optoelektronik ölçümleri yapılmıştır. Basit bir heterokavşak model olarak fotovoltaj çıktılarının ölçümleri yapılmıştır. SnO_2/n-CdTe yapıları için teorik ve deneysel sonuçlar uyuşur. SnO_2/p-CdTe güneş pilleri için zorluklar ve geliştirilmeleri için mümkün olanlar analiz edilmiştir (J.Calderer ve ark., 1981).

SnO_2/n-Si ve In_2O_3-Sn/n-Si kavşaklı güneş pillerinin yüzeysel kararlılığı incelenmiştir. 200 ºC 'nin altında muhafaza edildiğinde uzun bir süre durumunu koruduğu gözlemlendi. Fakat uygun yalıtım eksikliğinde veya yüksek sıcaklıkta SnO_2/n-Si ve InO_2/n-Si güneş pillerinin özellikleri iki farklı mekanizma, biri optik, diğeri termal kalite kaybına uğrar. Her iki durumda V_{oc}' deki kayıplar karanlıkta akım voltaj karakteristiğindeki değişimlerle ilişkilendirilebilir. Işık basıncı "karanlık doygunluk akımı" J_o 'yu artırır. Bu sırada ısı basıncı, diyod kalitesi n'yi azaltır. Her iki düşüş (kayıp) mekanizması da iletken oksit ve silikon arasındaki SiO2 interfaz bölgesinde depolanan yüklerdeki değişimlerle alakalıdır. Termal (ısısal) süreç sadece 300 ºC üzerindeki sıcaklıklarda etkilidir, fakat optik süreç sadece hücreye mor ötesi ışık geldiğinde gözlemlenir. Böylece 200 ºC 'nin altında ve uygun UV emici filtrenin arkasında hücreler belirsizce kararsız kalır (H.P.Maruska ve ark., 1983).

SnO_x filmlerinin fiziksel özellikleri incelenmiştir. Değişik x değerleri için SnO_x filmler sputtering yöntemi ile elde edilmiştir. Bu filmlerin yayınım ürünü δ, fiziksel yoğunluk (γ) ve elektriksel özdirenci (ρ) tespit edilmiştir. Diğer SnO ve SnO_2 den daha yüksek δ bulunmuştur. Deney sonuçlarında x'in ortalaması sonucu δ, γ ve ρ' nun arttığı görülmüştür. Geçiş enerjisi E_c, birincil elektron enerjisi (δ =1 için) x ile azalmıştır. Deneylerin analizi ve teori şu sonuca götürür: Ana faktörü belirleyen maksimum ikincil elektron yayılımı ürünü δ kaçış olasılığı ve iş fonksiyonu arasındaki orandır (N.Croitoru, ve ark., 1984).

Flor katkılı SnO_2 filmlerinin optiksel özellikleri incelenmiştir.3 Ω / □ alttaban dirençli iletken ince cam tabakalar borosilicate cam slaytlar üzerinde kimyasal olarak depolandı. İletken cam, silikonla karşılaştırıldığında solar maksimum (0.5) civarında yüksek geçirgenlik ve yansıma özelliği gösterir. İletken camın oda sıcaklığında optiksel incelenmesinde 0,085 eV destekleyici fonon ile birlikte 4,13 eV da izin verilmiş iletim ve dolaylı 2,69 eV da izinli geçiş gözlenmiştir. (A.K.Abass ve M.T. Mohammad., 1985).

Püskürtme yöntemiyle direnci 9.10^{-4} Ωcm' e kadar düşük olan antimon katkılı SnO_2 filmler hazırlanmıştır. Yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinin antimon konsantrasyonu, film kalınlığı ve depozisyon sıcaklığı ile değişimi üzerinde çalışıldı. Üretim parametrelerinin sistematik optimizasyonu ile antimon katkılı SnO_2 film için

görünür bölgede yaklaşık % 94 geçirgenlik ve % 87 kızıl ötesi yansıtman tespit edildi. Katkılı SnO_2 filmler için en iyi kombinasyon olarak görünür bölgede % 87 ve % 76 kızılötesinde yansıma mümkündür (I.S.Mulla ve ark., 1986).

P.Lostak ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada % 10 mol SnO_2 ile karıştırılan ZnO-SnO_2 'in yapısı ve özelikleri üzerinde ısı davranışının (24 h, 500 ºC 'de) etkisi incelenmiştir. SnO_2 içeriğindeki artış; ZnO 'un örgü parametresinde azalmaya, elektrik iletkenliğinde artışa, ısıl-davranışlı ZnO-SnO_2 örneklerindeki yeşil parlaklığın şiddetinde azalmaya neden olur. Bu sonuçlar ZnO taneciklerinde oluşan SnO_2 tabakasından gelen oksijen atomları ile Zn_i' ve Zn_i'' atomların etkileşimi olarak açıklanır. Bu da ZnO örgü parametrelerinin azalmasına neden olur. SnO_2 'nin oksijen atomları ZnO 'deki yüksüz oksijeni kaplar. Dolayısıyla onun yeşil parlaklığını tanımlanan etkileşimin ZnO kristallerinin üzerindeki SnO_2'nin oluşumunun bir sonucu olduğu düşünülür (P.Lostak ve ark., 1987).

Püskürtme yöntemiyle hazırlanan SnO_2 filmlerinin optik özellikleri incelenmiştir. Kalay oksit filmlerin kırılma indisleri n(λ) ve sönüm katsayısı k(λ) ve film kalınlıkları görünür ve UV bölgede spektrofotometrik özelliklerinden bulunur. Girişim etkisi IR bölgesindeki optik soğrulma ile önlendiğinden, hem yansıtıcılık hem iletim spektrumu n(λ) ve k(λ) değerlerinin bulunmasında kullanılır. Püskürtme-çökeltme TO filmler 1.0 μm ($k \leq 10^{-3}$) minimum soğrulma ve ~3.7 eV enerji aralığı gösteren dolaylı bant aralığı maddesi olmak için bulunur (H.Demiryont, ve ark., 1987).

Püskürtme yöntemi ile hazırlanmış flor katkılı SnO_2 filmlerinin özellikleri çalışılmıştır. Flor katkılı geçirgen iletken amorf SnO_2 filmleri 400 ºC'ye kadar ısıtılmış borosilikat cam plakalar üzerinde $SnCl_4$ ve NH_4F çözeltisinin püskürtülmesi yöntemiyle hazırlanmıştır. 3 Ω / □ dirençli 0.7 μm kalınlığındaki filmler 0.2 ile 0.8 μm boyunca % 90 ortalama geçirgenlik gösterir. Dielektrik sabitinin sanal kısmı ile birlikte tespit edilen optik bilgi elektronik geçişin yorumlanmasında kullanılır. 0.08 eV 'lük yardımcı fonon ile birlikte bir 4.1 eV'lik direkt geçiş ve 2.32 eV 'lik dolaylı geçiş gözlenir (M.T.Mohammad ve W.A.Ghafor., 1988).

Püskürtme yöntemiyle hazırlanmış SnO_2:F filmlerin yapısal özellikleri incelenmiştir. Bu filmlerin yapısal ve elektriksel geçirgenlik özelliklerinde karışım

sıcaklığının etkisi incelenmiştir. ASTM bilgisinden bu filmlerin standart sapması diğer işlem parametreleri ile en iyi değerlerdeki işlem mekanizmasını açıklar (C.Agashe ve ark.,1988).

Ucuz ve kolay üretilebilen cam-sprey sistem kullanılarak değişik içerikli ve özellikli SnO_2 filmleri incelenmiştir. Bu filmlerin özellikleri en iyi şekilde kullanıldığında, en iyi şekilde kurulan ve geniş olarak raporlanan sistemdekilerle karşılaştırılır. Üretilen filmlerin, elektriksel özelliklerinin, çalışan kimyasalların yoğunluğu, üretilen filmlerin kalınlığı, kullanılan gazın basıncı ve atmosfer şartlarının altındaki yıkılma derecesine bağımlılığı incelenmiştir. Ayrıca filmlerin optiksel özelliklerinin bu değişkenlerden bazılarına göre bağlılığı da incelenmiştir. (I.Onyia ve C.E.Okeke., 1990).

Püskürtme metoduyla hazırlanan SnO_2 ince filmleri üretilmiştir. Hall etkisinin ve direncin ölçümü ile 80–600 K sıcaklık aralığında, değişkenlik ve serbest elektron yoğunluğu belirlenmiştir. Serbest elektron ölçümünden, Fermi enerjisinin serbest elektron yoğunluğunun 2/3 ile orantılı olduğu bulundu. Tabakanın değişkenliği 4.10^3 $m^2 V^{-1}s^{-1}$ ise bu nötr ve iyonik "impurit"'nin bileşik etkisi ve kafes salınımlar olarak tanımlanır. Kafes salınım, artan sıcaklık için taşınırlığın azalmasına neden olur. Eğer mobilite 10^{-3} $m^2V^{-1}s^{-1}$ veya altında ise bu aynı zamanda tanecik sınır saçılımı ile sınırlanmıştır. Grainboundaries etkisi Petritz eşitliği ile tanımlanır (J.J.PH.Elich ve ark., 1989).

Püskürtme yöntemiyle hazırlanmış antimon katkılı SnO_2 filmlerin karakterizasyonu çalışılmıştır. Yüksek geçirgen ve iletken antimon katkılı kalay oksit filmler $SbCl_3$, $SnCl_4$, CH_3CH_2, CH_2OH, H_20 ve HCl'den oluşan püskürtme çözeltisiyle hazırlanmıştır. Film karakteristiklerindeki parametrik değişimlerin etkileri ve bunun büyüme oranı üzerinde etkileri çalışılmıştır. Kullanılan makul ucuzlukta ve basit püskürtme sistemin, tatminkâr özelliklere sahip ince filmlerin elde edilmesine uygun olduğu gözlenmiştir. Genel performansı geliştirmek için, filmlerin oluşumunu etkileyen parametrelerin etkin bir şekilde kontrol edildiği bir sistem dizayn edilmiştir. İncelenen film özellikleri yüzey morfolojisi, Hall etkisi, elektriksel iletkenlik, görünür bölgedeki optik geçirgenlik ve bant aralığını içerir. En iyi karakteristik özelliklere sahip filmleri elde etmek için gereken deney koşulları

başarılı bir şekilde belirlenmiştir. Yüksek optik geçirgenliğe (> 85 % , 450-800 nm arasında), düşük özdirence (10^{-3} Ωcm) ve yasak enerji aralığına (Eg=3.82 eV) sahip filmler 430 ºC sıcaklık, görece yüksek katkı oranı ve iyi kristalleşme ortamında oluşturulmuştur (A.L.Unaogu ve C.E.Okeke., 1990).

SnO_2 ince filmler uygun ve tekrar üretilebilir şekilde püskürtme metoduyla hazırlanmıştır. Bu metot indiyum gibi yabancı materyallerin SnO_2 ortamına bileşimini sağlar. İndiyum bileşiminin hazırlanan filmlerde iletkenlik ve optik özellikteki etkileri çalışılmıştır. Film içindeki İndiyum kümeleri iletkenliği artırırken optik özellikleri ciddi biçimde etkilemez. Hazırlanan SnO_2 filmlerdeki enerji boşlukları farklı kalınlıktaki saf ve In katkılı SnO_2 filmleri için hesaplanmıştır. Heterokavşaklı n-Si/SnO_2–In güneş pilleri hazırlanmıştır ve standart gerilim denetleyici tekniği kullanılarak incelenmiştir (W.A.Badawy ve ark., 1990).

SnO_2 filmlerinin makroskopik ve mikroskobik özellikleri arasındaki ilişki incelenmiştir. Üç çeşit SnO_2 filmleri incelendi;

1-SnO_2 zerreciklerinin ısısal buharlaşması sonucu oluşan amorf filmler.

2-Zayıf kristal yapılı (DBDA film) püskürtme SnO_2 filmler.

3-Yüksek kristal yapılı SnO_2 filmleri.

Bu filmlerin optik özellikleri kalay oksitin makroskopik özelliklerine bağlı olarak değerlendirildi. Yapısal araştırma için x-ışınları difraksiyonu, bağ özellikleri için FTIR spektra kullanılmıştır. Bunlar mikro-makro özellik ilişkisi için yapıldı (U.R.Chaudhuri ve ark., 1990).

Püskürtme yöntemi ile hazırlanan SnO_2 film elektrotların foto elektrokimyasal dönüşüm davranışları, depolama parametrelerinin ve eklenen Sb miktarının bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. 400 ºC'ye kadar fotoakım sıcaklıkla artmış, 400 ºC'den sonra ise azalmıştır. Püskürtme çözeltisinin konsantrasyonu artıkça fotoakım yoğunluğu en yüksek değerine 0.05 M da ulaşmıştır. Sb katkılı SnO_2 film elektrotlarında fotoakım hareketliliğinin ve tüketim tabaka genişliğinin düşmesi sebebiyle azalmıştır. Bu sonuçlar mikro yapı ve elektriksel özellikler bakımından açıklanabilir (T.H.Kim ve K.H.Yoon., 1991).

Püskürtme metoduyla hazırlanan SnO_2 filmlerin, fiziki yapısıyla depolama sıcaklığı arasındaki ilişki incelenmiştir. SnO_2 filmler sıcak oluşum alt tabaka üzerine püskürtme metoduyla hazırlanmıştır. Depolama sıcaklığının püskürtme metoduna göre yüksek olduğunda bulunan yapılar geleneksel CVD tekniğine uygun oluşturulan modellerle karşılaştırılarak analiz edilmiştir (F.Caillaud ve ark., 1991).

Z.C.Orel ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, flor katkılı SnO_2 filmlerin püskürtme metoduyla cam ve siyah çelik mine üzerine kaplamaları açıklanmıştır. Hazırlanan kaplamaların optik özellikleri Drude modelleme yöntemiyle belirlenmiştir. Siyah çelik minenin düşük ışınımlı tayfi seçiciliği a_s=0.9 ve e_t=0.13(80 ºC) ve düşük ışınımlı e_t=0.11 (80 ºC) olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar her iki tip kaplamanın da kolektör (toplayıcı) paneller için tayfi seçici kaplama veya güneş kolektörleri (toplayıcı) için tayfi seçici cam kapak olarak kullanılabileceği ispatlanmıştır (Z.C.Orel ve ark., 1991).

Püskürtme metoduyla hazırlanan SnO_2 ince filmlerin üzerine foto etkileşimle depolanan platin (açık devre koşullarında ve xenon lamba tarafından sağlanan şiddetli UV radyasyonu altında) çalışılmıştır. Depolanan platin miktarı zamanın bir fonksiyonu Energy Dispersive X-ray Analysis (EDAX) ve Rutherford Back Scattering kullanılarak ölçülmüştür (J.Bruneaux ve ark., 1991).

Polikristal SnO_2 filmlerin iletim özellikleri çalışıldı. Püskürtme metoduyla hazırlanan SnO_2 polikristal tabakalar yapısal, elektriksel ve iletim özelliklerine göre karakterize edilmiştir. Araştırılan örnekler yüksek hareketlilik özellikleri göstermiştir (30–70 $cm^2V^{-1}s^1$). Taşıyıcı yoğunluğunun ve kristal büyüklüğünün bir fonksiyonu olarak raporlanan hareketlilik davranışı, taşımanın tanecikli sınırlarda olan süreçlerle belirlendiğini göstermiştir. Dahası hareketlilik davranışının sıcaklıkla ilişkisini tanecikler arası potansiyel engellerin aşılması mekanizması tarafından belirlendiği güçlü bir biçimde ortaya koymuştur. Bu da termiyonik yayılma sürecinin önemini ortadan kaldırır (A.Antonaia ve ark., 1992).

Aerosol püskürtmesiyle sentezlenen SnO_2 'nin doku gelişimi incelenmiştir. İçi boş küresel SnO_2 parçacıkları yüksek frekanslı $SnCl_2$ iletici çözeltiden oluşan aerosolun püskürtülmesiyle hazırlanmıştır. Oluşan kürelerin 500 ºC'nin altında ki sıcaklıklarda amorf yapılı olduğu bulunmuştur. Ancak 600 ºC'den yüksek

sıcaklıklarda kristalleşmiştir. Örneklerin 500 ºC ile 1100 ºC arasında tavlanmalarında küresel yapı korunmuştur ancak yapısı polikristal olmuştur. Kristal büyüklüğü ise tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak bulunmuştur (Vragel ve ark., 1992).

Küresel SnO_2 tanecikleri $SnCl_4$ sulu çözeltisinin ultrasonik püskürtme metoduyla hazırlanmıştır. Kaynak çözeltideki yoğunluk değişimine rağmen parçacık büyüklüğünün, ortalama çap değeriyle normalizasyonu sonucu bulunan değerler hemen hemen aynıdır. SnO_2 parçacıklarının ortalama çapları kaynak çözeltinin yoğunluğuyla orantılı olarak 0.2-0.8 μm aralığında değişmektedir. Her bir küresel parçacık birçok parçacıktan oluşmuş ve katı mikro gözenekli bir yapı göstermiştir (J.H.Lee ve S.J.Park., 1992).

K.H.Yoon ve J.S.Song'un yaptığı çalışmada, püskürtme metoduyla hazırlanmış flor katkılı SnO_2 filmlerinin özellikleri incelenmiştir. Flor katkılı SnO_2 filmleri Corning 7059 'da ısıtılmış, normal atmosfer koşullarında cam alt tabakaya $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, NH_4F, CH_3OH, H_2O, HCl 'den oluşan çözeltilerle püskürtme metodunun uygulanmasıyla elde edilmiştir. Alttaban sıcaklığının ve çözeltilerin kimyasal bileşiminin depolama oranını ve SnO_2: F filminin özelliğini büyük oranda etkilediği bulunmuştur. En iyi depolama koşulları altında kalınlığı yaklaşık 0.6 μm olan film için özdirenç yaklaşık $4{,}3.10^{-14}$ Ωcm ve optik geçirgenlik yaklaşık %79 'a ulaşabilmektedir. X-ışınları difraksiyonu ölçümleri göstermiştir ki, bu filmler tetrogonal kalay yapısıyla polikristaldir ve (200) yönünde yönelim vardır. Alttaban sıcaklığı 450 ºC'nin üzerinde iken yüzey yapısının küresel şekilden piramit şekline dönüştüğü elektron mikroskobuyla gözlenmiştir. Benzer bir yüzey yapısı değişikliği çözeltideki CH_3OH/H_2O mol oranının 0.1 den küçük olduğu durumda da gözlenmiştir. X-ışınları difraksiyonu ölçümleri göstermiştir ki, başlangıç çözeltisindeki flor yoğunluğunun artmasıyla filmdeki flor yoğunluğu artmıştır. Ancak filmdeki flor yoğunluğunun başlangıç çözeltisine göre önemli oranda düştüğü gözlenmiştir (K.H.Yoon ve J.S.Song., 1992).

Püskürtme metoduyla oluşturulan, hızlı büyüme gösteren, şeffaf ve iletken SnO_2 filmler için alışılmışın dışında bir yöntem kullanılmıştır. İnce filmlerin püskürtülmesi sırasında damlacıklardaki taşıyıcı güçlerin etkin manipülasyonu için alışılmışın dışında bir mekanizma önerilmiştir. Bu yeni mekanizmada damlacıkları

taşıma ve depolama koşullarını ayarlamak için bir patlama model püskürtme yöntemi kullanılmıştır. Bu metotla hazırlama şeffaf, iletken, katkısız ince SnO_2 filmleri büyütme oranında önemli gelişmeler göstermiştir. Filmlerin iyi kalitede olduğu bulunmuştur. Filmler kimyasal olarak homojen ve (200) yönünde yönlenmiştir (L.Kameswara Rao ve V.Vinni., 1993).

Püskürtme yöntemi hazırlanan SnO_2-Sb filmlerinde x-ışınları difraksiyonu incelenmiştir. Antimon katkılı SnO_2 filmleri Corning 7059 alt tabakası üzerinde püskürtme metoduyla hazırlandı. Farklı katkı miktarlarına sahip filmler için yapısal ve elektriksel özellikleri çalışıldı. Yapısal özelliklerdeki göreli değişiklikler, yapı faktör hesaplamaları temel alınarak açıklanmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki, antimon atomlarının birleşmesi sadece yer değiştirme bölgelerinde olmuştur. Beklendiği üzere antimon kalay yer değiştirmesi filmin özgür iletkenliği yoğunluğunu kayda değer bir şekilde etkilemiştir (D.J.Goyal, C.Agashe ve ark., 1993).

Görünür bölgedeki iletim artışı için SnO_2 filmlerine UV-lazer uygulaması çalışılmıştır. Ticari olarak kullanılan SnO_2 örnekleri KrF eximer lazer işlemlerinden geçirilmiştir (248 nm). Bu uygulamalar normal optik emilim ve VIS-NIR bölgesindeki iletim üzerine karakterize edilmiştir. Bu uygulamayla görünür bölgedeki normalize edilmiş entegre iletim %15 geliştirilmiştir (H.Galindo ve ark., 1993).

Püskürtme yöntemi ile depo edilmiş SnO_2' in özelliğinde taşıyıcı gazın etkileri çalışılmıştır. Flor katkılı polikristal SnO_2' nin, farklı tipteki taşıyıcı gazlar kullanılarak püskürtme metodu ile depo edilmiş, elektriksel, optik ve yapısal özellikleri daha önceden araştırılmıştır. Taşıyıcı gaz alternatifleri olarak nitrojen veya oksijen kullanılarak farklı sıcaklıklarda bir dizi örnek çalışmanın birikimi ile özdirenç ölçümleri, optik geçirgenlik, x-ışınları difraksiyonu ve SEM mikroskobik incelemeleri yapılmıştır. Her sıcaklık aralığında, oksijen kullanılarak yapılmış örneklerde düşük özdirenç saptanmıştır. Spekular optik geçirgenlik, taşıyıcı gaza tamamen bağlı değildir. Elektro-optik özellik ile yapısal özellik arasındaki bağıntılar incelenmiştir (E.Ocampo ve ark., 1994).

S.Shanthi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, flor katkısının püskürtme metoduyla oluşturulan SnO_2 filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerine etkisi

çalışılmıştır. Alkali-free corning borosilicate cam üzerine püskürtme metoduyla 375-450 ºC sıcaklık aralığında, çözücü olarak etanol ve su karışımının kullanıldığı, flor katkılı SnO_2 filmleri ve iyi elektrik ileten SnO_2 filmleri incelendi. Bu filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri madde sıcaklığının ve püskürtme çözeltisindeki katkı bileşiminin bir fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Hemen hemen tüm durumlarda filmler (100) yönünde yönlenmiştir. Filmlerin görünür geçirgenliği ve elektriksel direnci flor konsantrasyonu artışıyla ters orantılı olarak azalmıştır. En iyi optik özellikler, ortalama geçirgenlik % 88 ve elektrik özdirenci 10^{-3} Ωcm, flor katkı yoğunluğunun yaklaşık % 57 ve madde sıcaklığının 425 ºC olduğu durumda gözlenmiştir (S.Shanthi ve ark., 1998).

D.H.Zhang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ADCVD yöntemiyle hazırlanmış flor katkılı saydam SnO_2 filmlerinin yapısal, elektriksel ve optiksel özellikleri incelenmiştir. Polikristal SnO_2:F filmleri önerilen 5.10^{-5} Ωcm kadar düşüklükteki özdirence uyum sağlayan uygun bir değişkene sahiptir. Taşıyıcı konsantrasyonu $(3,5–7)\cdot10^{20}$ cm^{-3}, Hall değişkenliği 15,7 den 20,1 $cm^2/V/s$ 'e kadardır. Ortalama optik geçirgenlik görünür spektrumda % 94 e varan değerdedir (D.H.Zhang ve ark., 1999).

Katkılanmamış SnO_2 ince filmler SPT (Spray Pyrolsis Technique) kullanılarak amorf cam tabanlar üzerinde oluşturulmuştur. Filmler 300–500 ºC aralığında değişik alttaban sıcaklıklarında 50 ºC aralıklarla oluşturulmuştur. Taban sıcaklığının yapısal, elektriksel ve optiksel özellikler üzerindeki etkileri çalışılmıştır. X-ışınları kırınımı difraksiyon çalışmaları göstermektedir ki; tüm filmler (100) düzlemi boyunca büyük yönelim göstermekle beraber polikristaldir. 450 ºC de katkılandırılan filmler en düşük özdirenci (0,7 Ωcm) sergilemiş ve sonuç olarak tüm örnekler n-tipi iletkenlik göstermişlerdir. Filmlerin 3.36eV'dan 3.87 eV 'e değişen enerji bant aralığı gösterildi. 630 nm de geçirgenlik taban sıcaklığının artışıyla % 85 ile % 73 arasında değişmektedir (P.S.Patil ve ark., 2003).

Sulu bir çözeltiden fotokimyasal depolama yöntemi ile çok yüksek basınçta civa lambasının UV ışınlarını kullanarak plastik levha ve silikon silisyum pul üzerinde SnO_2 filmleri elde edildi. Çözelti 10 nm $SnSO_4$ içermekte ve çözeltinin pH değeri 0.1 ile 0.025 arasında H_2SO_4 eklenerek ayarlanmıştır. Bu filmlerin x-ışını

kırınım difraksiyonu, enerji dağılım spektroskopisi ve fotoelektron spektroskopisi analiz edilmiştir (M.Ichimura ve ark., 2004).

G.Korotcenhov ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, silisyum alttabanı üzerinde püskürtme yöntemi ile oluşturulan SnO_2 filmleri incelenmiştir. Bu filmlerin (35-300 nm) 350-535 ºC püskürtme sıcaklığında kristalografik yönelimlerin değişimi incelenmiştir. Örnekler XRD, SEM ve MRTEM ile karekterize edildi. Değişik püskürtme sıcaklıklarında elde edilen SnO_2 nanokristallerin bazı kristalografik modelleri, MRTEM mikrogramların dijital görüntü işleme yoluyla yapılması amaçlanmıştır. Bu modeller bilgisayar görüntü simülasyonu ile karşılaştırıldı ve deneysel görüntülerle test edildi. En kalıcı düzleme (100) ilave olarak SnO_2 filmlerinin nanokristallerin dış yüzeyleri diğer yapısal ve elektronik yapılandırma ile oluşturulabilir. Düzlemler (111), (200), (100), (011), (-1-12) ve (210) (G.Korotcenhov ve ark., 2005).

S.Rani ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada sol-gel yöntemiyle demir katkılı SnO_2 ince filmlerinin gaz hassasiyet özelliklerini incelenmiştir.. Filmler iki farklı konsantrasyon ile demir katkılandırılmıştır (% 2–5 aralığında). SnO_2 filmlerindeki demir bileşeninin yoğunluğunun artması sonucu hata yığınının artışını azaltmak için bulunmuştur. Gaz hassasiyet özellikleri karbon monoksit (CO), amonyak (NH_3) ve etanol (C_2H_5OH) gibi farklı hedef gazlar için incelenmiştir. %2 demir içeren filmler karbon monoksit gazı ile kıyaslanan 200 ºC deki diğer gazlardan daha yüksek tepki ve kusursuz seçicilik gösterdiler. Fakat karbon monoksit gazına gösterilen tepki faktörü NH_3 ve etanol için artarken % 5 demir içerenlerde azalmaktadır. Ancak, yüksek miktarda demir içeren filmlerde karbon monoksit gazı için daha hızlı tepki ve geri dönüşüm süreleri gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, kimyasal kusurlar ve SnO_2 ince filmlerindeki demir bileşiminden kaynaklanan kristalin boyunun etkileri ile ilişkilendirilmiştir (S.Rani ve ark., 2006).

3. METARYAL VE METOD

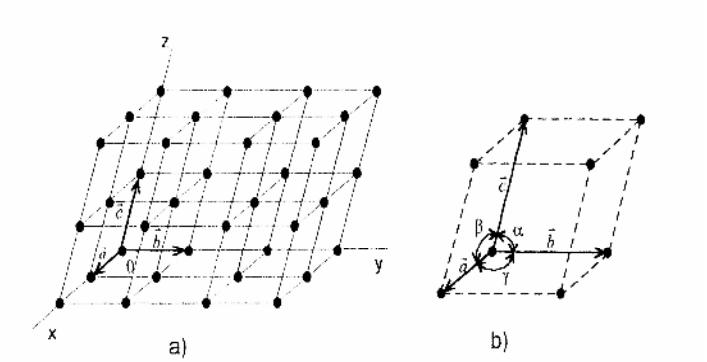
3.1. Kristal Örgüsü

Kristal yapı belirli bir düzen içerisinde bir araya gelen atomların bu düzenlerini üç boyutta periyodik olarak devam ettirmeleri sonucu oluşur. Atomların ortaya çıkardığı düzeni bir nokta ile gösterecek olursak, üç boyutta oluşan kristal, noktalardan yapılmış bir kafes gibi düşünülebilir. Bu kafese örgü denir. Örgüde alınan bir noktadan çıkan üç boyutta $\vec{a},\vec{b},\vec{c}$ vektörlerinin kristal içerisinde belirlediği hacme birim örgü hücresi denir.

Kristalin düzenli iç yapısı, kristal örgüsü adı ile tanımlanır. Kristal örgüsü uzaysal ağ gibi gösterilir ve bu ağın düğümlerinde atomlar veya iyonlar yerleşmektedirler.Ve,

$$\vec{r} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c} \tag{3.1}$$

vektörü ile belirlenir. Burada $\vec{a},\vec{b},\vec{c}$ temel yer değiştirme vektörleridir ve onların modülleri yer değiştirme peryotlarıdır. Burada m, n, p tam sayılardır. Her hangi bir düğümdeki atomun paralel yer değiştirme yöntemiyle oluşan örgüye yer değiştirme örgüsü veya Bravis örgüsü denir. $\vec{a},\vec{b},\vec{c}$ vektörlerinde kurulan en küçük paralel kenar prizma, kristal örgüsünün birim hücresi olarak tanımlanır.



Şekil 3.1. (a) Basit örgü ve (b) onun birim hücresi (Caferov, 1998)

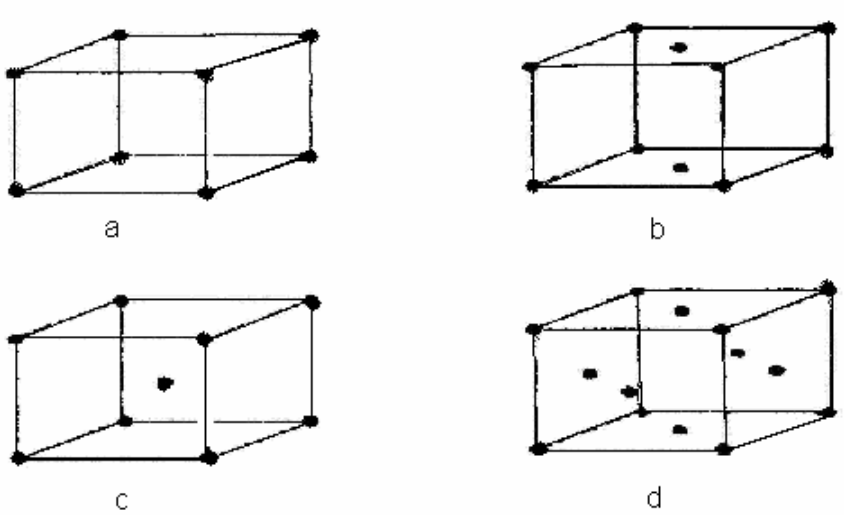
Birim hücreyi karakterize etmek için altı parametre gereklidir: hücrenin üç kenarının uzunluğu a, b, c ve onların arasındaki açılar a, b, g (şekil3.1.b). $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$'nin değerleri örgü parametreleri olarak tanımlanır. Örgüyü oluşturan tüm birim hücrelerin hacmi ve biçimi aynıdır.

Biçimlerine göre, birim hücreleri yedi tipe veya simetri sistemine ayrılırlar: Kübik, tetragonal, hekzagonal, trigonal (veya rombohedral), rombik (veya ortorombik), monoklinik ve triklinik:

1 - Kübik	a=b=c	$a = b = g = 90$
2 - Tetragonal	a=b≠ c	$a = b = g = 90$
3 - Hekzagonal	a=b≠ c	$a = b = 90$, $g = 120$
4 - Trigonal (rombohedral)	a=b=c	$a = b = g \neq 90$
5 – Rombik (ortorombik)	$a \neq b \neq c$	$a = b = g = 90$
6 - Monoklinik	$a \neq b \neq c$	$a = g = 90; b \neq 90$
7 - Triklinik	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq g \neq 90$

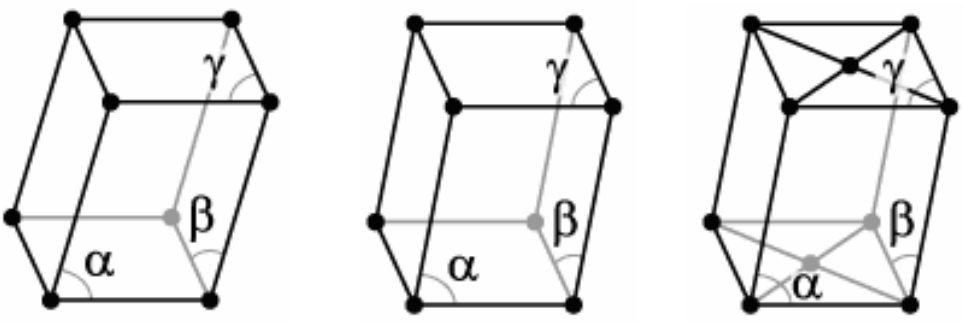
Birim hücredeki düğümlerin (veya atomların) sayısına göre örgüler basit ve bileşik olabilir. Basit örgüde birim hücrede bir atom bulunur. Bileşik hücrede ise birden fazla atom bulunabilir. Basit örgüde atomlar sadece birim hücrenin düğümlerinde yerleşebilir.

Bileşik örgülerde ise, birim hücrenin düğümlerinden başka, atomlar taban yüzeyinin merkezinde (taban merkezli örgü), uzay köşegenlerinin kesişmesinde (hacim merkezli örgü) ve tüm yüzeylerin merkezinde (yüzey merkezli örgü) yerleşebilir (şekil 3.2. b, c, d). Böylece, taban merkezli, hacim merkezli ve yüzey merkezli örgünün birim hücresinde sırasıyla iki, iki ve dört atom yerleşebilir.

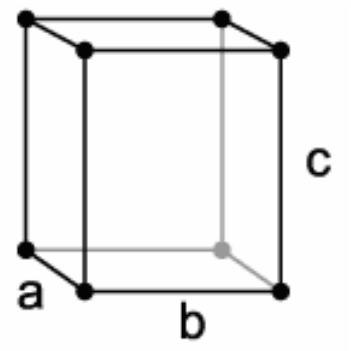


Şekil 3.2. (a) Basit, (b) taban merkezli, (c) hacim merkezli ve (d) yüzey merkezli örgüler (Caferov,1998)

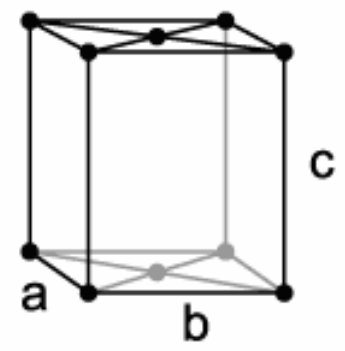
Katıların kristal örgüsünün yapısı, yani $\vec{a},\vec{b},\vec{c}$ örgü parametrelerinin ve açılarının belirlenmesi, x-ışınları (x- ışınları kırınımı), elektron ışınları ve nötron ışınları kırınımı yöntemleriyle araştırılmaktadır (Caferov, 1998).



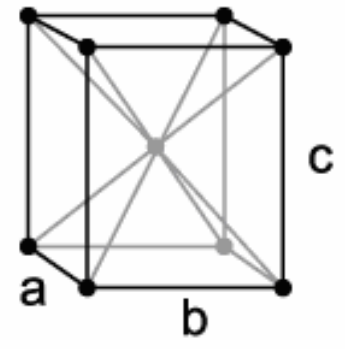
Triklinik Monoklinik: Basit Taban Merkezli



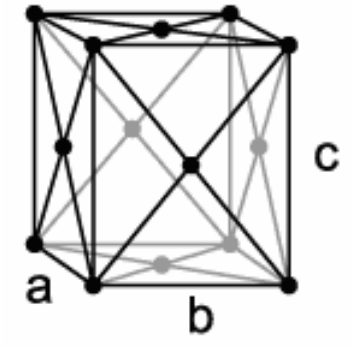
Ortorombik: Basit



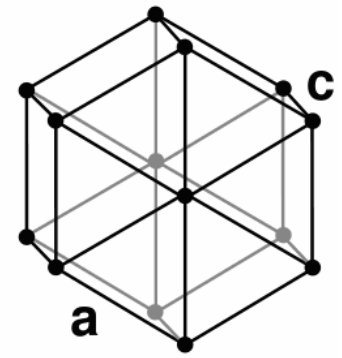
Ortorombik: Taban Merkezli



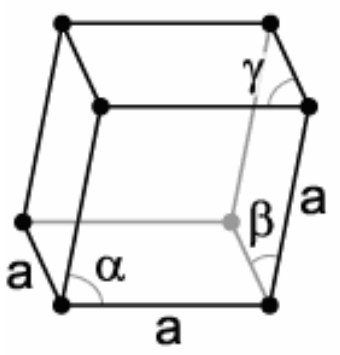
Ortorombik: Hacim Merkezli



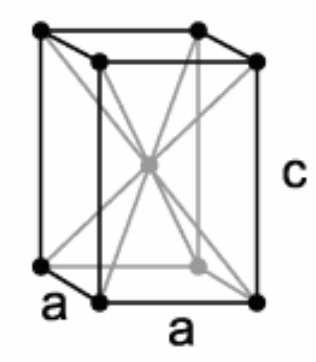
Ortorombik: Yüzey Merkezli



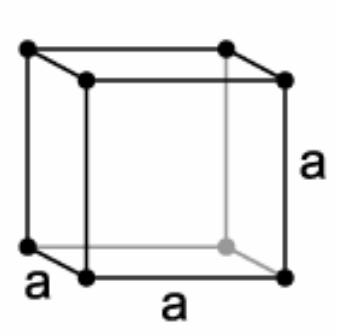
Hekzagonal



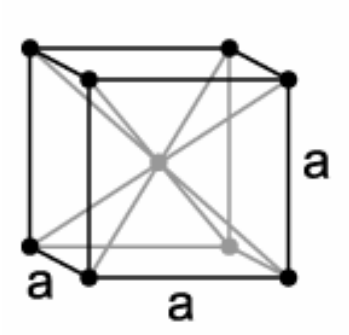
Tetragonal: Basit



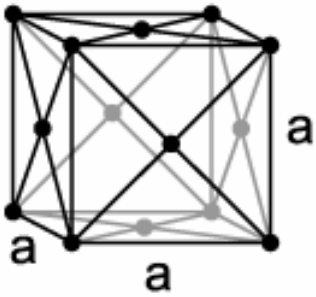
Tetragonal: Hacim Merkezli



Kübik: Basit



Hacim Merkezli



Yüzey Merkezli

Şekil 3.3. Kristal sistemleri

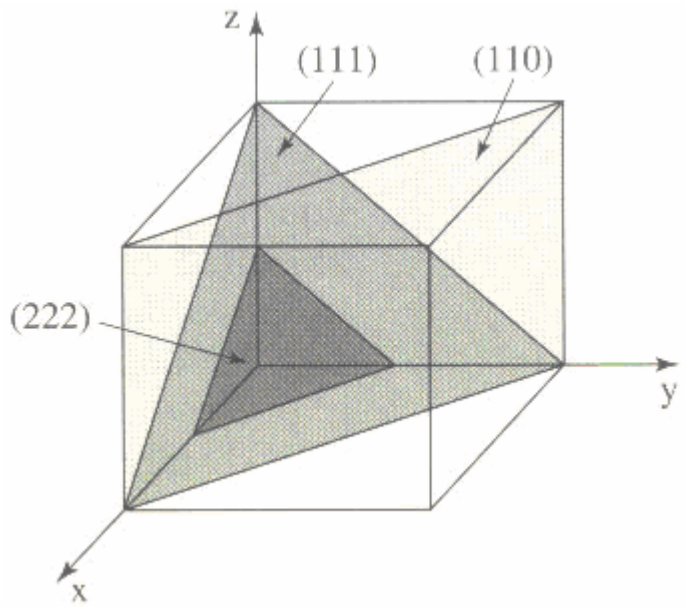
3.2. Miller İndisleri

Kristallerde, doğrultuları ve düzlemleri göstermek üzere bazı özel gösterimler kullanılır. Başlangıçtan herhangi bir uvw noktasına uzanan doğrultuyu ele alırsak, [ ] şeklinde bir köşeli parantez ve içerisindeki [uvw] rakamları uvw doğrultusunu gösterir. Bu yukarıda da söylendiği gibi kolaylık amacıyla geliştirilmiş uluslararası bir gösterimdir. Böyle bir gösterimde, doğrultuyu belirlemeye yettiği için en küçük

tam sayılar kullanılır. Örnek vermek için, [2, 2, 0] doğrultusu düşünülürse, bu doğrultuyu belirleyen çizgi [1, 1, 0] dan geçecektir, o halde; 2, 2, 0 yerine en küçük tam sayılar kullanılarak 1, 1, 0 alınabilir. Eksi indisler ise sayının üzerine çizilecek bir çizgi ile belirlenir. Böylece, [2 3 0]'ın 0, 0, 0 ile 2, 3, 0'dan geçen doğrultu olduğu hemen anlaşılabilir. Kristaldeki simetri dolayısı ile kristal içerisindeki pek çok doğrultu birbirine özdeştir. Böyle özdeş doğrultuların takımı da< uwv > şeklinde bir parantez ile gösterilir. Bir örnek vermek istersek; kübik birim hücrenin kenarları < 100 > şeklinde gösterilebilir.

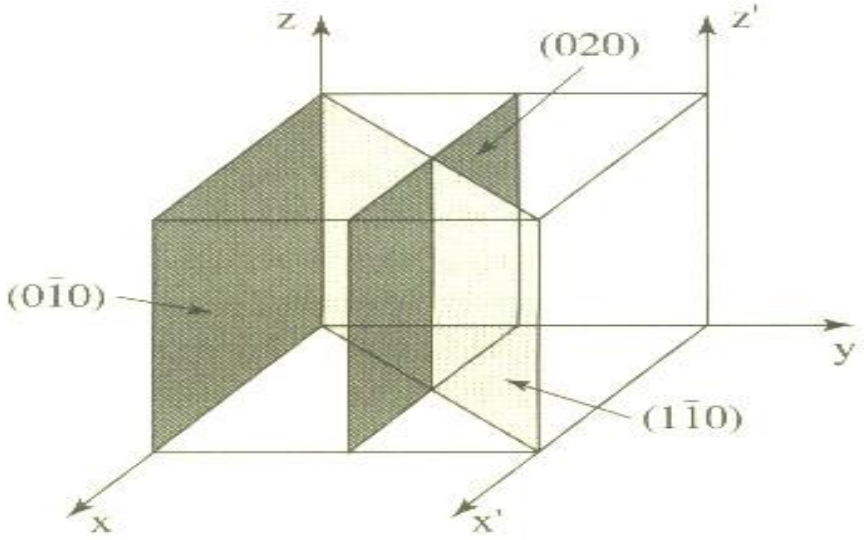
Bir kristal içerisindeki yüzeyleri veya düzlemleri belirlerken, herhangi bir başlangıç noktası vermeden bunları belirleyecek bir gösterim şekli de kullanılabilir. Bunun kolay bir yolun Miller tarafından bulunmuştur ve bu yüzden bu gösterim için kullanılan indislere Miller indisleri denir. Bir düzlemin Miller indislerini bulabilmek için, öncelikle düzlemin birim hücre eksenleri ile kesişme noktaları bulunur, sonra bu noktalara ait uzaklığın birim hücrenin koordinatlarına oranları belirlenir ve bu oranın tersi alınır, bulunan sayılar hepsi en küçük tam sayılar olacak şekilde ortak bir sayı ile çarpılır. Sonuçta bulunan sayılar ortak parantez içerisinde toplanır (J.R.Hook ve ark.,1999).

Kristalin birçok özellikleri kristalografik doğrultulara bağlı olarak değişmektedir. Doğrultuları belirlemek için miller indisleri kullanılmaktadır. Kristal doğrultuları karşılıklı indisli düzlemlere diktirler. Kristal örgüsünde her hangi bir doğrultuya paralel olarak, sonsuz sayıda doğrultular vardır. Bu tür fiziksel eşdeğer doğrultular [hkl] işaretiyle gösterilmektedir. Doğrultu vektörü [hkl], karşılıklı (hkl) düzlemine diktir.



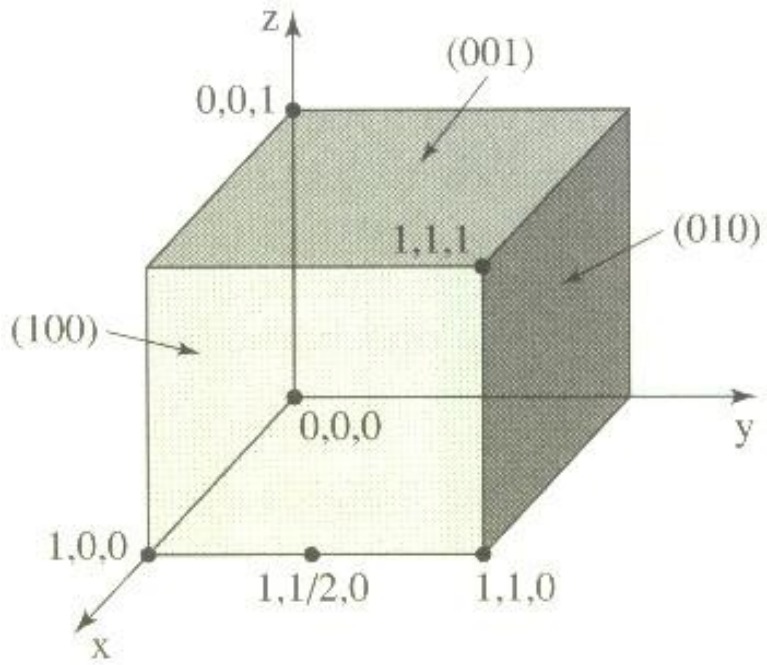
Şekil 3.4. Miler İndisleri (E. Erdik, 1984)

(2 2 2) düzlemi hücreyi ½, ½, ½ noktalarında keser. (1 1 1) düzlemi ise hücreyi 1, 1,1 noktalarında keser. (1 1 0) köşegen düzlemi ise hücreyi 1, 1, ∞ noktalarında keser.



Şekil 3.5 . Miller İndisleri (E. Erdik, 1984)

Eğer bir düzlem, koordinat sisteminin orijininden geçerse bu düzlemin indislerini tanımlamak için xyz eksen sistemini uygun şekilde *x'y'z'* eksen sistemine hareket ettirilmesi gerekir. Negatif sayıların gösterimi, şekil 3.5 'te görüldüğü gibi, sayının üzerine – işaretiyle sağlanır.



Şekil 3.6. Miller indisleri (E. Erdik, 1984)

3.3. X-Işınları

X ışınlarının dalga boyu, katılardaki atomlar arası mesafelerle kıyaslanabilir büyüklükte tipik olarak 1Å 'dur. Bu durum x-ışınları için kristalin, üç-boyutlu kırınım ağı gibi davranacağı anlamına gelir. Optiksel bir kırınım deneyinde, kırınım ağı üzerindeki çizgilerin mesafesini kırınım maksimumlarının aralarındaki uzaklıkların ölçülmesinden elde etmek mümkündür. Farklı mertebelerdeki maksimumların bağıl şiddetini ölçerek de ağ üzerindeki çizgilerin yapısı hakkında bilgi elde edilebilir. Tümüyle benzer bir yolla, bir kristalden oluşan x ışını kırınım maksimumlarının aralarındaki uzaklıkların ölçülmesi, birim hücrenin büyüklüğünü belirlememize izin verir ve kırınıma uğramış demetlerin şiddetlerinden de hücre

içindeki atomların düzenlenmesinde hakkında bilgi elde ederiz (J.R. Hook ve H.E. Hall, 1999).

Kristal yapısı tayin edilmeyen bir maddenin fiziksel özellikleri tam olarak belirlenemez. Elektronik sanayinde kullanılan kristallerin yapılarının belirlenebilmesi için maddelerin sıcaklık ile faz değişiklikleri arasındaki ilişkilerin ve polikristallerin özelliklerinin bilinmesi gerekir. Bunun yanı sıra kristallerin elektriksel, manyetik, iletkenlik, kapasitif, elastikiyet ve benzeri özellikleri kristal yapısına ve anizotropik maddeler için kristallerin doğrultularına bağlıdır. Kristal yapı tayininde kullanılan teknikler elektron difraksiyonu, nötron difraksiyonu ve X-ışını difraksiyonudur (S.Yılmaz ve ark, 2001).

3.3.1. X-Işınları Kırınım Yöntemleri

Kristal yapıyı fotonların, nötronların ve elektronların kırınımı yardımıyla inceleriz. Bir X-ışını fotonunun enerjisi, l dalgaboyuna :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \tag{3.2}$$

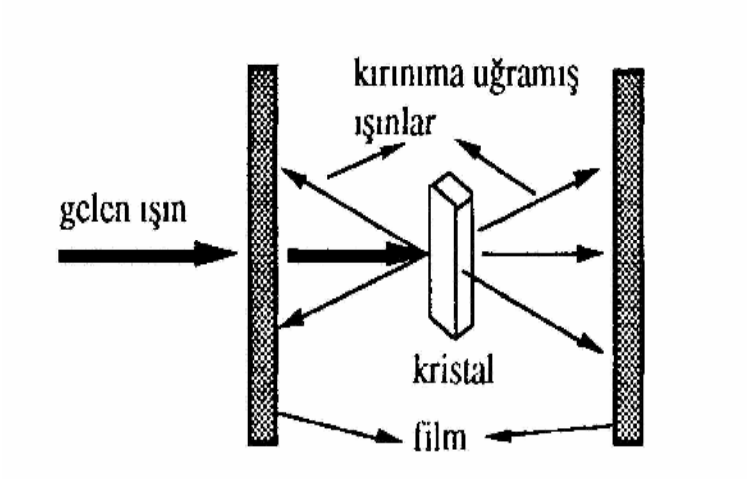
ile bağlıdır. Burada h=6.62·10^{-32} J-sn olan planck sabitidir. (3.2) eşitliğinde verilen ifadeyi

$$\lambda = \frac{12400}{E(eV)} \tag{3.3}$$

şeklinde yazabiliriz. Bragg yasası, l ve q 'nın uyuşmasını gerektirir. Üç boyutlu bir kristale gelişi güzel bir açıyla gelen l dalga boylu tek renkli x-ışınları genel olarak yansıtılmayacaklardır. Bragg yasasını sağlamak için bir rastlantı gerekir ve bunu yaratmak için ya dalgaboyu, ya da açı taranması gerekmektedir. Kırınım yöntemleri özellikle bunları gerçekleştirmek için düzenlenmiştir (Kittel, 1969).

3.3.1.1. Laue Yöntemi

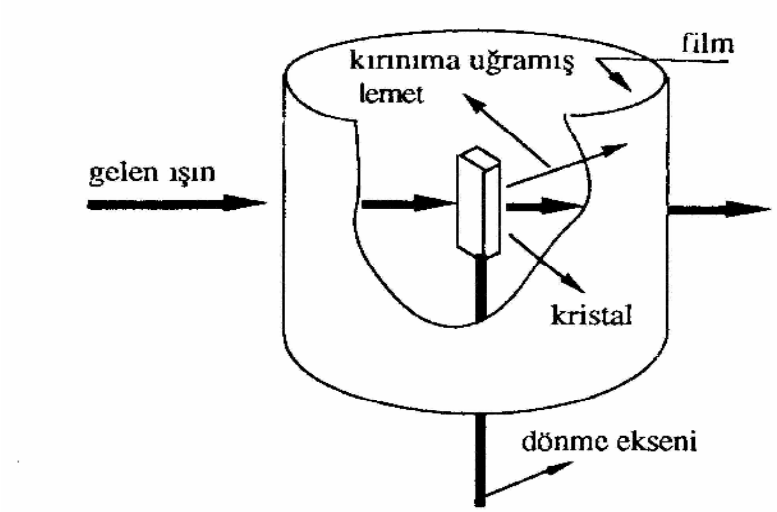
Laue yönteminde sürekli dalga boylu x-ışını ya da nötron ışınımı demetinde tekli bir kristal hareketsiz durur. Bu kristal Bragg yasasını sağlayan d aralıklı ve q gelme açılı düzlemler için l 'nın kesikli değerlerini seçer ve saçılmaya uğratır. Geniş dalgaboyu aralığında 0,2 Å dan 2 Å a kadar x-ışını verecek şekilde bir kaynak kullanılır.



Şekil 3.7. Laue yöntemi için deneysel düzenek (Dikici, 1993)

3.3.1.2. Döner Kristal Yöntemi

Tek kristal, tek renkli x-ışını veya nötron demetinin yolu üzerine, sabit bir eksen etrafında kolayca dönebilecek şekilde yerleştirilir. Dönme ekseni ile aynı eksenli silindirin iç yüzeyine fotoğraf filmi yerleştirilir. Gelen ışın bir süzgeçten geçirilerek veya bir kristalden yansıtılarak tek renkli (tek dalga boylu) hale getirilir. Yine, kristalin belirli düzlemlerinden birinin dönme eksenine paralel hale getirilmesine dikkat edilir.



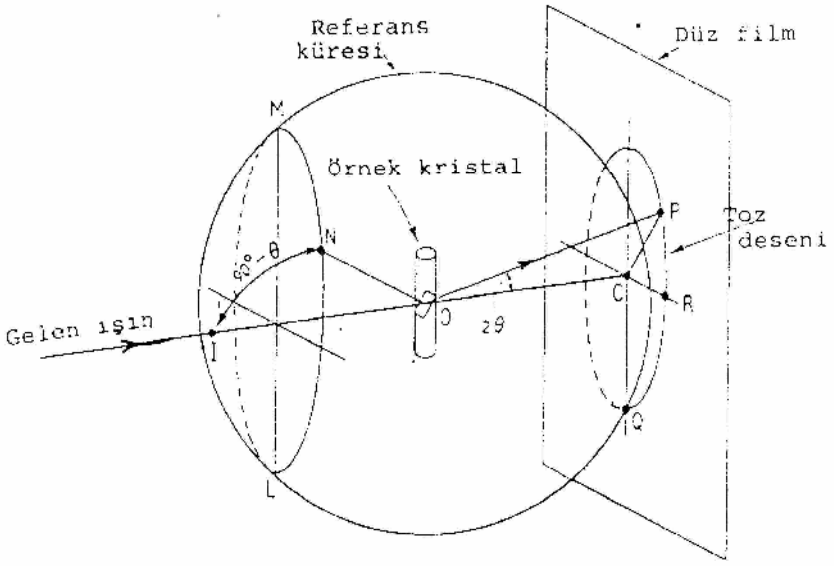
Şekil 3.8. Döner kristal yöntemi için deneysel düzenek (Dikici, 1993)

Kristal, ekseni etrafında döndürüldükçe, değişik düzlemler Bragg yansıması için uygun konumlara gelirler. Gelen demetteki ışınların dalga boyu sabit olduğundan, ışının düştüğü paralel düzlem takımı için gelme açısı q ve düzlemler arası d uzaklığı Bragg yasasını sağladığı zaman kırınım meydana gelir. Düşey dönme eksenine paralel bütün düzlemlerden yansıyan ışınlar yatay düzlem içinde meydana gelen sıfır tabaka çizgisini oluşturacak şekilde kırınım verir. Diğer tabakalar ise yansıma verirler. Değişik kristal yönelimleri için, açılar ve şiddetler kırınım deseninden çıkarılarak birim hücredeki atomların yerleri ile birim hücrenin şekli ve büyüklüğü tayin edilir (Dikici, 1993).

3.3.1.3. Toz Yöntemi

Bu yöntemde, toz haline getirilmiş örnek kullanılır**.** Toz örnek**,** merkezinden geçen bir eksen etrafında kolayca dönebilen silindirik bir cam tüpün içine konulur. Tek renkli ışın, bu tüpün dönme eksenine dik olarak gelecek şekilde, yeteri kadar ince bir demet şeklinde olmalıdır. Kırınımın kaydedileceği film ise, tüpün dönme ekseni ile aynı eksenli silindirin iç yüzeyine yerleştirilmelidir (Şekil.3.9).

Çok sayıda küçük kristal taneleri tüpte rasgele yöneldiğinden, her zaman Bragg yasasını sağlayacak şekilde yönelmiş yeterli sayıda kristal tanesi bulunur. Bundan dolayı kırınıma uğramış ışın saçılır. *l* ve *q* 'nın her ikisi birden ölçülebildiğinden, düzlemler arası d uzaklığı hesaplanır. Tüpün içindeki örnek, tüple beraber döndürülürse, her yeni durum için, başka kristal taneleri kırınım konumuna geçer. Böylece, aynı dalga boylu ışın için, farklı her düzlem uzaklığına karşı gelen bir kırınım oluşur. Kristal yapının türü önceden bilinirse, örgü sabiti büyük bir duyarlılıkla tayin edilir (Durlu, 1992).



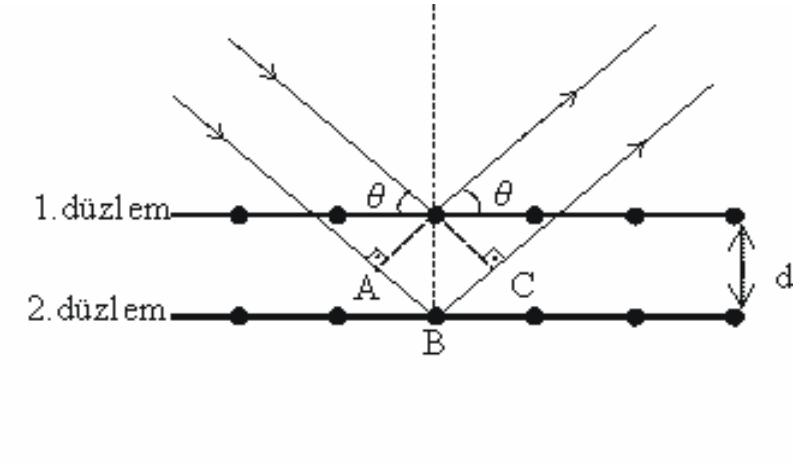
Şekil 3.9. Toz deseninin ortaya çıkışı (Durlu, 1992)

3.3.2. Bragg Yasası

Elektron dalgalarının (elektronlar için de Broglie dalgaları) dalgaboylarını ölçülmek için çeşitli yöntemler kullanılabilir. Bu yöntemlerden bir tanesi elektron dalgalarının Bragg kırınımı yardımıyla belirlenmesidir. Bu yöntem, Davisson ve Germer tarafından 1927 yılında, de Broglie varsayımını doğrulamak için kullanılmıştır. Bragg kırınımı, kristal yapıdaki katı maddelerden dalgaların saçılması sırasında meydana gelir. Şekil 3.10'de kristal yapı üzerine gönderilen elektron

dalgaları görülmektedir. Kristal katılarda moleküller, belirli geometrik şekillerde bir araya gelerek düzlem katmanlar halinde katıyı oluştururlar. Katıya gönderilen dalgalar, kristal yapıdaki farklı düzlemlerden saçılabilir. Bu ise saçılan dalgalar arasında bir yol farkı oluşmasına neden olur. Komşu düzlemlerden saçılan dalgalar arasındaki yol farkı, d bu düzlemler arasındaki uzaklık olmak üzere $2d\sin\theta$ kadardır. Burada θ yansıyan dalganın, katının yüzeyi ile yaptığı açıdır (şekil 3.10). Bu durumda kırınım şartı;

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{3.4}$$



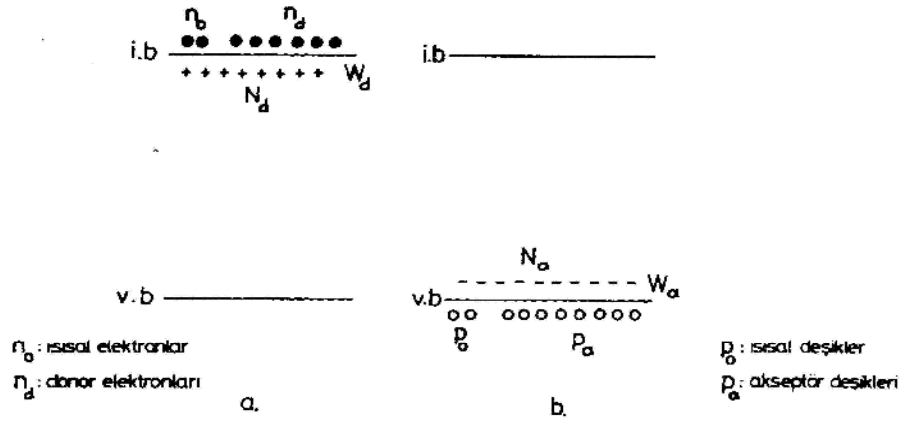
Şekil 3.10 Bragg kırınımı (J. Hook, 1999)

n = 0, 1, 2, ... olacaktır. Bu formül Bragg kırınım şartı olarak bilinir.
Buradaki [AB] + [BC] uzunluğu optik yol farkıdır.

3.4. Yarıiletken Tipleri

Yarıiletkenler, önce saflıklarına göre, saf ve saf olmayan yarıiletkenler olmak üzere ikiye ayrılır. Saf iletkenler, içinde safsızlık maddesi bulunmayan katılardır. İletkenlik bandındaki elektron sayısı, değerlik bandındaki deşik sayısına eşittir. Örneğin, Si da bu sayı yaklaşık olarak cm^3 başına 10^{10}, Ge da ise 10^{13} kadardır. Saf Si ve Ge un özdirençleri de yüksektir; Si'un $2 \cdot 10^5$ Ωcm, Ge'un 42 Ωcm dir.

İçine belirli bir oranda safsızlık maddesi karıştırılan yarıiletkene " saf olmayan yarıiletken" adı verilir. Bunlar, iletkenliğin çoğunlukla elektronlar yardımıyla sağlandığı n tipi, iletkenliğin daha ziyade deşiklerle taşındığı p tipi olmak üzere iki tiptir. n-tipi yarıiletkenler , 4 değerli Si veya Ge' a , belirli yöntemlerle As, Sb, P, N, ….vb gibi 5 değerli maddelerin katılmasıyla elde edilir. Safsızlık maddesinin 4 elektronu kristalin 4 elektronu ile "elektron-çifti" bağı yapar bir elektron serbest kalır. Yani safsızlık atomları iyonize olur. Safsızlık atomlarına "donor", bulundukları enerji seviyesine "donor seviyesi" denir. n-tipi yarıiletkenin enerji diyagramı şekil 3.11 de gösterilmiştir. Şekil 3.11' de görüldüğü gibi donor seviyesi iletkenlik bandına çok yakındır; serbest olan donor elektronları ise iletkenlik bandında bulunarak, yarıiletkenin serbest elektron sayısını artırır.



Şekil.3.11. n ve p tipi yarı iletkenlerin enerji seviye diyagramları (U.Büget, 1984)

Si ve Ge yarıiletkenlerine B, Ga, In, Al, ….vb gibi 3 değerli maddelerin katılması ile p tipi yarıiletken elde edilir. Safsızlık atomlarının 3 elektronu Si veya Ge un 4 elektronu ile "elektron-çifti" bağı yapar, fakat her bir bağ için bir boşluk, yani bir deşik oluşur. Deşik, kristal örgüsü içinde serbesttir ve değerlik bandında bulunur. İyonize olan bu 3 değerli safsızlık atomlarına "akseptör", işgal ettikleri enerji seviyesine de "akseptör seviyesi" denir. Değerlik bandına çok yakın olan akseptör seviyesi şekil 3.11. b' de gösterilmektedir. Bu suretle yarıiletkenin serbest deşik sayısı artmış, akımın çoğunlukla deşikler yardımıyla taşınması sağlanmış olur. Yasak enerji bölgeleri sırasıyla 1, 12 eV ve 0,72 eV olan Si ve Ge yarıiletkenlerinde genellikle donor seviyeleri iletkenlik bandının 0.04-0.08 eV kadar altında, akseptör seviyeleri ise değerlik bandının aynı enerji büyüklüğü kadar üstünde uzanır.

n-tipi bir yarıiletkende elektronlara "çoğunluk taşıyıcıları", deşiklere "azınlık taşıyıcıları" denir. p-tipi yarıiletkende ise; deşikler çoğunluk, elektronlar azınlık taşıyıcılarıdır (U.Büget, 1984).

3. 5 Ohm Yasası ve Elektriksel İletkenlik

Ohm yasası basit tanımlama yapılırsa devre parametreleri olan, I=V/R cinsinden tanımlanır. Akım ve gerilim değişken, direnç ise orantı sabitidir.

Ohm yasası aynı zamanda;

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \tag{3.5}$$

$\vec{J}$'nin akım yoğunluğu, σ 'nın elektriksel iletkenlik ve $\vec{E}$'nin elektrik alan olduğu durumda (3.5) denklemiyle tanımlanabilir. Eğer, A materyalin kesit alanı ve l elektrotlar arası uzaklıksa iki ohm yasası arasındaki ilişki; $\vec{J} = \vec{I} / A$, E=V/I ve $\sigma = (\frac{1}{R})\frac{I}{A}$ şeklinde yazılabilir. Ohm yasası geçerli olması için σ, $\vec{J}$ veya $\vec{E}$ den bağımsız olmalıdır.

Elektriksel akım yoğunluğu ;

$$\vec{J} = nqv_d \tag{3.6}$$

ile verilir. *n* serbest taşıyıcıların yoğunluğu, *q* bunların yükü ve V_d' de elektrik alanla oluşturulan sürüklenme hızıdır. Sürüklenme hızı rasgele yönü olan $V = (2kT / m^*)^{1/2}$ termal hızından elde edilir. V_d sürüklenme hızı elektrik alanla orantılı olduğundan, genellikle bunu birim elektrik alandaki hız olan mobilite, μ, cinsinden tanımlarız,

$$\left|\vec{V}_d\right| = \mu\vec{E} \tag{3.7}$$

denklemleri birleştirirsek

$$\sigma = nq\mu \tag{3.8}$$

şeklinde elde edilir. Benzer bir ifade hem elektronlar hem de deşikler için yazılırsa en genel şekliyle;

$$\sigma = q\left(n\mu_n + p\mu_p\right) \tag{3.9}$$

elde edilir. n ve p elektron ve deşiklerin yoğunlukları, μ_n ve μ_p de elektron ve deşiklerin mobiliteleridir. (3.9) denklemini düşünürsek, ohm yasasının geçerliği, hem n hem de μ ' nün elektrik alanın fonksiyonu olmamasını gerektirir. Bununla beraber uygun koşullarda hem n hem de μ elektrik alanın fonksiyonu haline gelir ve ohm yasası geçerliliğini yitirir.

Artan elektrik alan *n*' nin değişik birçok mekanizma ile artmasına sebep olur.

a. Elektrottan taşıyıcıların enjeksiyonu termal denge taşıyıcılarını baskın hale getirir ve uzay yük nötralizasyonun olmadığı durumda uzay yük durumlarıyla sınırlandırılan akımın artmasını sağlar.

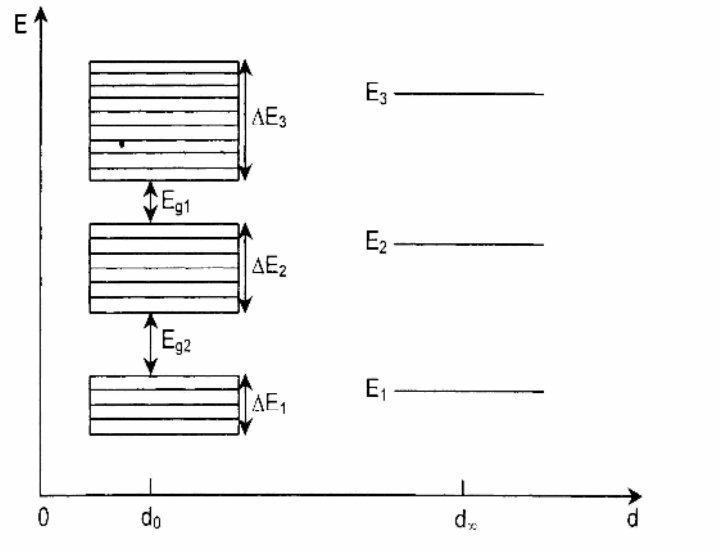
b. Bazı serbest taşıyıcılar kusurlarda bulunan taşıyıcılara aktarmak için yeterli miktarda elektrik alandan sağlar.

c. Kusurlardaki yerleşik taşıyıcılar veya değerlik bandındaki elektronlar elektrik alanları yardımıyla en yakın banda tünelleme ile alan yayınımı sağlayarak geçerler.

Mobilite aynı zamanda, mobiliteyi kontrol eden saçılma işlemleri taşıyıcı enerjisinin fonksiyonu ise elektrik alanın fonksiyonu haline gelir. Örneğin, yarıiletkende akustik örgü saçılması için saçılma durulma zamanı, artan taşıyıcı enerjisiyle azalır, çünkü artan enerjinin anlamı yüksek hız ve birim zamanda yüksek saçılma olasılığıdır (Köroğlu, 2005).

3.6. Metal, Yalıtkan ve Yarıiletkenin Enerji Bant Diyagramı

Katı cisimler birbiriyle etkileşen, çok sayılı atomlardan oluşmaktadır. Bu nedenle kristal oluşturulduğunda çok sayılı atomu birbirine yaklaştırırken atomların ayrık enerji düzeyleri yerine, enerji bantları meydana gelmektedir. Her enerji bandı uygun atomların enerji düzeyinden oluşmaktadır. Neticede, d_0 atomlar arası uzaklığa sahip olan kristalin enerji bant diyagramı sırasıyla izin verilmiş ve yasak bantlardan oluşmaktadır. Enerji arttıkça enerji bandının genişliği (ΔE) artmakta ve yasak bantların genişliği (Eg) azalmaktadır. En üst enerji bandı iletim bandı ve onun altındaki bant değerlik bandı olarak tanımlanır. Mutlak sıfırda değerlik bandı elektronlarla tam dolmuştur. Hâlbuki iletim bandı kısmen dolmuş veya tam boştur. Metallerin iletim bandı elektronlarla kısmen dolmuş, yalıtkanların ve yarıiletkenlerin iletim bandı mutlak sıfırda boştur. Elektronların sınırlı sayısına göre, katılarda yalnız bir kaç alt enerji bantları elektronlarla dolmuş olur.



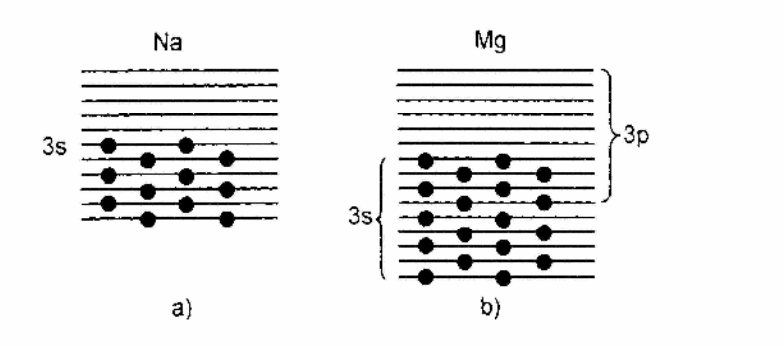
Şekil 3.12. Atomları birbirine yaklaştığında, atomların enerji düzeylerinden enerji bantlarının oluşmasının gösterimi (ΔE_1, ΔE_2, ΔE_3 enerji veya izinli bantlar; Eg_1, Eg_2 yasak bantlar)(Caferov, 2000)

3.6.1. Metaller

a. Değerlik bandı kısmen elektronlarla dolmuştur. Bu türlü değerlik bant alkali metallerde (Li, Na, K, Rb, Cs) ve has maden metallerde (Cu, Ag, Au) mevcuttur. Örnek olarak, sodyum atomunun on bir elektronu atom kabuklarında $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$ şeklinde dağılmaktadır. Kristal oluştuğu zaman, atom düzeyleri bantlara ayrılır ve 1s, 2s, 2p bantları elektronlarla dolmuş haldedir. Atomların 3s düzeylerinden oluşmuş sodyum değerlik bandı N tane elektronda kısmen (yarısı) işgal olmuş ve 3s bandın üst düzeyleri boştur. Bu tür kristallerde bir dış elektrik alanı uygulandığında, elektronlar değerlik bandındaki serbest üst düzeylere geçebilir ve kristalden elektrik akımı geçebilir.

b**.** Elektronlarla tam dolmuş değerlik bandı serbest bantlarla kısmen üst üste gelir.

Bu tür malzemelerde elektronlar değerlik bandından, serbest bandın boş düzeylerine geçebilir ve böylece elektrik akımı oluşur. Örnek olarak elementleridir periyodik cetvelin 2. grup elementleridir. (Mg, Be) Mg' un kabuklarında on iki



Şekil 3.13. (a) Na metalinin kısmen elektronlarla dolmuş değerlik bandı; (b) Mg metalinin elektronlarla tamamen dolmuş 3s-değerlik bandı ve serbest 3p-bandının kısmen üst üste gelmesi (Caferov, 2000)

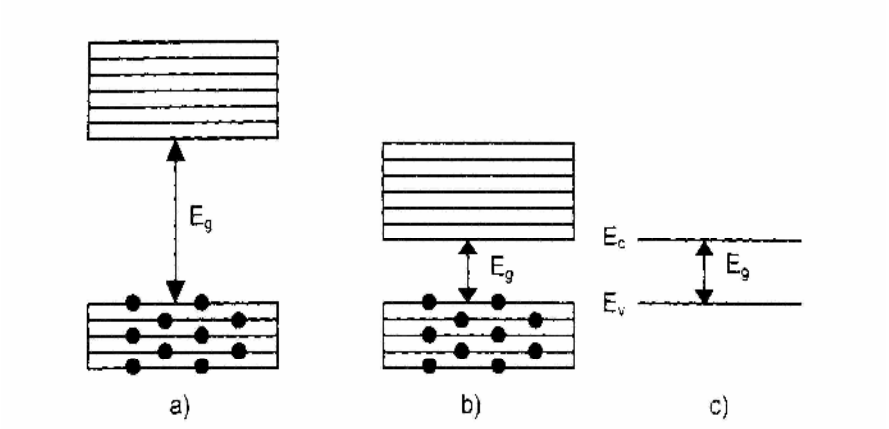
elektronun dağılımı şu şekildedir: $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$. Magnezyumun 3s (elektronla dolmuş) değerlik bandı ve üst 3p (boş) iletim bandı (şekil 3.13.b)

Bu nedenle, 3s bandındaki elektronlar kolayca 3p bandındaki boş düzeylerine geçebilir ve bu bantlarda elektronlar yük taşıyıcıları rolü oynarlar.

Yukarıda gösterilen iki tür bant yapısına sahip malzemeler metaller veya iletkenler olarak tanımlanır. Böylece, metallerde elektronlarla tam dolmuş bandın üstünde kısmen elektronlarla dolmuş bant gelmekte veya tam dolmuş (değerlik) bant, üstündeki boş bantla kısmen üst üste gelmektedir.

3.6.2. Yalıtkanlar

Bu tür katılarda değerlik (elektronlarla tam dolmuş) bandın üstünde iletim (boş) bandı yerleşmektedir (şekil 3.13.a). Değerlik ve iletim bantlarının arasında geniş bir yasak bant vardır. Yalıtkanlarda yasak bandın genişliği büyüktür. (Eg>4 eV). Yalıtkanlarda değerlik bandının enerji durumları değerlik elektronlarının sayısına eşittir. Her enerji düzeyinde iki elektron (zıt yönlü spinli) yerleşmektedir. Yalıtkanlarda dış elektrik alan elektrik akımı oluşturmaz, zira elektronlar tam dolmuş değerlik bandında hareket edemezler. Örnek olarak, NaCl' yi alalım. Bu kristal oluştuğu zaman, Na atomunun bir değerlik elektronu Cl atomuna geçer.



Şekil 3.14. (a) Yalıtkanın, (b,c) yarıiletkenin enerji bant diyagramı (Eg yasak bant genişliğidir) (Caferov, 2000)

Neticede pozitif yüklü Na^+ iyonu ve negatif yüklü Cl^- iyonu meydana gelir. Bu Na atomundan Cl atomuna elektron geçişi ve sonucunda kristalde Na^+, Cl^- iyonlarının meydana gelmesi aşağıda gösterilmektedir.

Atomlar Na ($1s^2\ 2s^2\ 3s^1$) Cl ($1s^2 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$**)**

NaCl kristali $Na^+(1s^2\ 2s^2\ 2p^6)$ $\rightarrow$ $Cl^-(\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6)$

Kristaldeki Cl^- iyonun 3p durumunda 6 elektronu vardır. Bu durum denklenmiş enerji durumuna uyar. 3p bandındaki tüm enerji durumları elektronlarla işgal edilmişlerdir ve bu bant NaCl kristalinin değerlik bandıdır. Na^+ iyonun ise 3s durumunda elektronu yoktur. Bu durumda boş 3s bandı oluşur. Bu bant iletim bandı olarak tanımlanır. NaCl gibi iyonik kristalde, değerlik ve iletim bantları arası genişlik büyüktür. (Eg>5eV) ve dış elektrik alan etkisiyle elektronu değerlik bandından iletim bandına geçirmek mümkün değildir. Neticede, dış elektrik alanı NaCl yalıtkan kristalinde yönlenmiş kristal hareketi (elektrik akımı) oluşturmaz. Elmas (C) , oksitler (AlO_3, MgO, CoO, SiO_2) yalıtkanlar gurubuna girerler. Elmasın enerji bant genişliği Eg=5.2 eV, AlO_3 'ün Eg=7 eV tur.

3.6.3. Yarıiletkenler

Yarıiletkenlerin bant diyagramı (T=0º K), yalıtkanların bant diyagramına benzer (şekil 3.14.b). Aralarındaki fark, sadece onların yasak bant genişlikleridir. Yarıiletkenlerin yasak bant genişlikleri daha küçüktür (Eg =0.1- 4 eV). Örnek olarak Ge, Si ve GaAS yarıiletkenlerinin yasak bant genişlikleri sırasıyla 0.66 eV, 1.2 eV ve 1.43 eV tur.

Yarıiletkenlerin çok kullanılan, daha basit bir bant diyagramı şekil 3.14 c'de gösterilmektedir. Bu basit diyagramda sadece iletim bandındaki dip enerji düzeyi Ec (iletim bandının en düşük enerjisidir) ve değerlik bandının tavan düzeyi Ev (değerlik bandının en büyük enerjisidir) gösterilmektedir ve düzeyler arası uzaklık (Eg) yasak bant genişliğine eşittir.

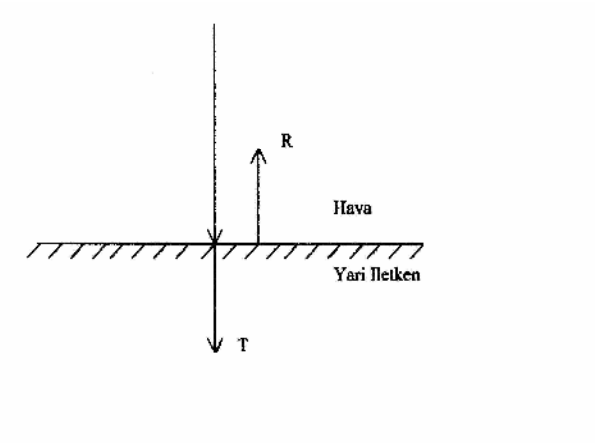
Şimdi, metallerde ve yarıiletkenlerde dış elektrik alanın etkisiyle elektrik akımın oluşma mekanizmasını göz önüne alalım. Dış elektrik alan (E) etkisiyle kristalde elektron hızlarının dağılımındaki simetri bozulmaktadır. Elektriksel kuvvete karşı (F=-eE) karşı hareket eden elektronların hızları küçülür ve elektriksel kuvvet yönünde hareket eden elektronlar hızlanırlar. Elektronun ivmesi ve frenlenmesi elektronun bir enerji durumundan diğerine geçmesine bağlıdır. Bu oluşum, bantta komşu üst düzeylerde boş durumların olması durumunda meydana gelir. Dış elektrik alan elektronlara ilave momentum verebilir ve bu nedenle elektron boş üst düzeylere geçebilir. Böylece, elektronlar büyük ölçüde elektrik alanın karşısında (karşı yönünde) hareketlenirler, dolayısıyla kristalde elektriksel akım oluşur. Orta değerli elektrik alanda ($E=10^3$ V/cm) elektron enerjisi $U=e\times Eq=e\times(10^3 V/cm)\cdot(5\times10^{-8}$ cm)$=5\times10^{-5}$ eV kadar değişebilir. Elektronun dış elektrik alanda kazandığı enerji (5×10^{-5} eV) enerji bandındaki düzeyler arası enerjiden (10^{-22} eV) çok büyüktür ve elektronu bandın içinde üst düzeylere geçirmek için yeterlidir. Bu türlü elektrik akım oluşma mekanizması metalleri karakterize etmektedir.

Yalıtkanlarda değerlik bandı elektronlarla dolmuştur. Yasak bant genişliği çok büyüktür(E>4-5eV). Bu nedenle yüksek elektrik alan bile $E=10^6$ V/cm elektronları değerlik bandından iletim bandına geçirmez. Neticede, yalıtkanlarda dış elektrik alanda elektronların hız dağılımı değişmez ve bu nedenle elektrik akımı oluşamaz.

Yarıiletkenlerin yasak bant genişliği (yalıtkanlara göre) daha küçüktür. (Eg=0.1–4 eV) ve ısısal enerjileri nedeniyle, elektronlar değerlik bandından boş iletim bandına geçebilirler ve böylece elektrik akımı oluşturabilirler. Bundan başka, yarıiletkenlerde katkılarla ve dış etkilerle (sıcaklık, ışık, basınç, gama ışınları ve elementer parçacıklarla bombardıman vs.) iletim bandında yük taşıyıcılarının yaratılması mümkündür (Caferov, 2000).

3.7. Güneş Işınlarının Yarıiletkenlerle Etkileşmesi

Bir yarıiletken üzerine gelen tek renkli bir ışınım Şekil 3.15 teki gibi güneş ışınları yatay duran bir yarıiletken üzerine normal olarak gelsin. Gelen ışınımların R kadarı geriye yansır, geri kalanı (T) ise yarıiletken içine girer. Yarıiletken içine giren ışınım, eğer ışınım enerjisi $h\upsilon > E_g$ ise, elektron-deşik çiftleri oluşturarak yarıiletken tarafından soğurulur. Eğer $h\upsilon < E_g$ ise ışınım enerjisini yarı iletken atomlarına aktararak yarıiletkenin ısınmasına neden olarak yok olur.



Şekil 3.15. Bir yarıiletken üzerine gelen tek renkli bir ışınım (Green, 1982)

Bu soğurucu malzemenin kırılma indisi n_c = n-ik olarak verilir. k' ya sönüm katsayısı denilmektedir. Ve buradan (3.10) eşitliği sonucuna varılır.

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \tag{3.10}$$

Yarıiletken içine giren ışınımın şiddeti soğurulmalar nedeniyle azalır. Belli bir dalga boyunda ışığın soğurulması ışığın şiddeti (foton akısı=birim yüzeye birim zamanda gelen foton sayısı) ile orantılıdır ve yarı iletkende foton akısının (Φ) azalışı

$$\Phi(x) = \Phi(x_0)e^{-\alpha(x-x_o)} \tag{3.11}$$

ile verilir. Dalga boyuna bağlı olan α ya soğurma katsayısı denilmektedir. α, foton akısının ne kadar malzeme içine gireceği ile ilgili bir parametre olduğundan güneş pili tasarımında α ile k birbiri ile ilişkilidir. Işınımla ilgili elektrik alanı bir düzlem dalga olarak

$$E = E_0 e^{i2\pi\nu\left(t-\frac{x}{V}\right)} \tag{3.12}$$

ile gösterilsin. Dalganın yayılma hızı v ile ışık hızı c ve kırılma indisi n_c arasında

$$V = \frac{c}{n_c} \qquad \text{veya} \qquad \frac{1}{v} = \frac{n}{c} - \frac{ik}{c} \tag{3.13}$$

olduğu hatırlanarak (3.12) eşitliği

$$E = E_0 e^{i2\pi\nu t} e^{i2\pi x n\nu/c} e^{-2\pi\nu k x/c} \tag{3.14}$$

olur. (3.14) eşitliğindeki son terim sönüm çarpanıdır. Işınımın gücü, elektrik alanın karesiyle azaldığından (3.14) eşitliğinin karesi alınarak

$$E^2 = {E_0}^2 e^{-\frac{4\pi\nu k}{c}x} \tag{3.15}$$

bulunur. (3.15)ve (3.11) eşitlikleri karşılaştırılarak

$$\alpha = \frac{4\pi\nu k}{k} \tag{3.16}$$

elde edilir. ν ışınım frekansıdır.

3.8 Işığın Soğurulması

3.8.1 Doğrudan Bant Aralıklı Yarıiletkenler

Doğrudan bant aralıklı bir yarıiletkenin şematik enerji-momentum ilişkisi (bant yapısı) şekil 3.16 de gösterilmiştir. Elektron değerlik bandından iletim bandına geçişinde ($h\nu$ enerjili fotonun soğurulmasıyla)

$$E_f - E_i = h\nu \tag{3.17}$$

eşitliği sağlanır(Enerjinin korunumu). Elektronun bu geçişinde momentum veya dalga vektörü de korunur. Elektron ve deşiğin bantlardaki enerjileri sırasıyla

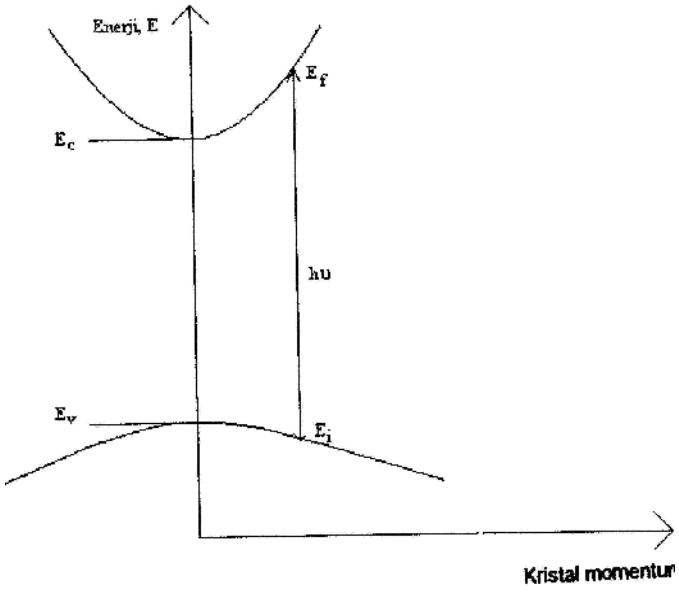
$$E_f - E_c = \frac{p^2}{2m_e} \tag{3.18}$$

$$E_\nu - E_i = \frac{p^2}{2m_h} \tag{3.19}$$

dir. Dolayısıyla doğrudan soğurma

$$h\nu - E_g = \frac{p^2}{2}\left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right) \tag{3.20}$$

eşitliği ile verilen kristal momentumunun özel bir değerinde olmaktadır. Bu eşitlik (3.18), (3.19), (3.20) eşitliklerinin taraf tarafa toplanmasıyla elde edilmektedir.



Şekil 3.16. Doğrudan bant aralıklı bir yarıiletkende bir fotonun soğurulması (Engin, 1995)

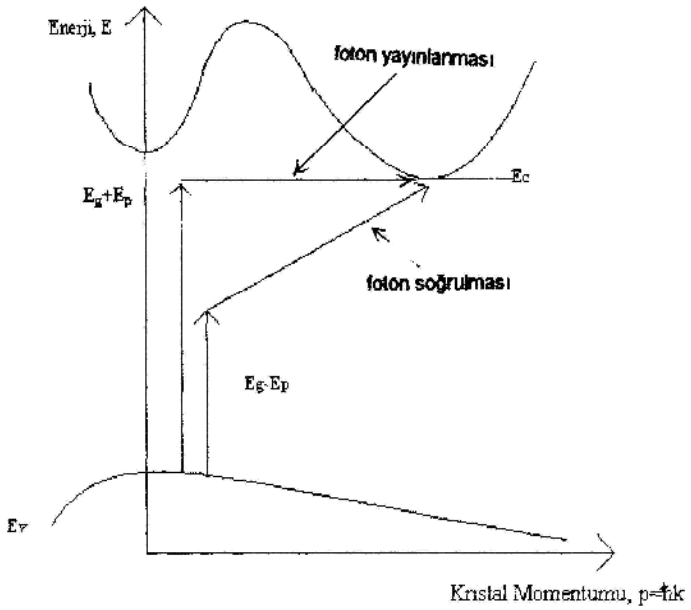
Bir fotonun soğurulması hem fotonun enerjisine hem de elektronların bantlardaki yoğunluğuna bağlıdır. Doğrudan bant aralıklı bir yarıiletken için soğurulma katsayısı teorik olarak

$$\alpha(h\nu) \cong A^{*}(h\nu - E_g)^{1/2} \tag{3.21}$$

eşitliği ile verilmektedir. (3.21) eşitliğindeki $\alpha(cm^{-1})$ olarak alındığında, $A^{*} = 2.10^{4} cm^{-1}(eV)^{-1/2}$ olan bir sabit olup hν ve E_g , eV olarak alınır.

3.8.2 Dolaylı Bant Aralıklı Yarıiletkenler

Bu yarıiletkenlerde değerlik bandı kenarı ile iletim bandı kenarı aynı kristal momentumunda veya dalga vektöründe olmaz.



Şekil 3.17. Dolaylı bant aralıklı bir yarıiletkende fonon yayınlama veya soğurma yoluyla fotonun soğurulması (Engin, 1995)

Minimum enerjili bir fotonla bir elektronu değerlik bandından iletim bandına geçirmek için fonon (titreşim kuantumu) denilen bir parçacığa gerek olur (lineer momentumun korunumu için). Dolaylı soğurma için enerjinin ve dalga vektörünün korunumu

$$h\nu = E_g - E_p \quad \text{(fonon soğurulmasında)} \tag{3.22}$$

$$h\nu = E_g + E_p \quad \text{(fonon salınımında)} \tag{3.23}$$

$$\vec{k} = \vec{k}_c + \vec{k}_p \cong 0 \tag{3.24}$$

olur. Ep , $\vec{k}_p$ fononun enerjisi ve dalga vektörü , $\vec{k}$ fotonun dalga vektörü , $\vec{k}_c$ ise iletim bandı kenarına karşılık gelen dalga vektörüdür. Dolaylı bant aralıklı bir yarı iletkende fonon yayınlama veya soğurma yoluyla fotonun soğurulması (Şekil 3.17.).

Dolaylı soğurmada fazlalık bir parçacık gerektiğinde bu soğurma olasılığı doğrudan soğurmaya göre küçüktür (Engin, 1995).

3.9. Soğurma Katsayısının Hesaplanması

Tek renkli ışık demetinin soğurucu özelliğe sahip örnek üzerine düşürüldüğünü düşünelim ve gelen ışığın bir kısmının ilk yüzeyden ve diğer bir kısmında ışığın örnekten ayrıldığı yüzeyden yansıdığı gerçeğini ihmal edelim. Böylece gelen ışığın şiddeti I_0 ve ortamdan geçen ışığın şiddeti I_T olmak üzere iki değere sahip oluruz. Örneğin çok ince olduğunu düşünürsek ışık Δ x'e bağlıdır.

$$-\Delta I = I_T - I_o = I_0 \alpha \Delta x \tag{3.25}$$

eşitliği geçerli olur. Burada a soğurma katsayısıdır. Soğurucu ortamın ve ışığın dalga boyunun karakteristiğini gösterir. Işığın şimdi iki ya da daha fazla ince Δx kalınlığındaki tabanlardan geçtiğini düşünelim. Soğurma katsayısı, verilen materyalin karakteristiğini gösterecek ve gelen ışın şiddetinden bağımsız olacaktır. Böylece Δx, kalınlığındaki plakanın arkasına yerleştirilen ikinci plaka ile ilk plakadan geçen ışığın şiddeti biraz daha azalacaktır. Fakat buraya gelen ışık şiddeti birinciye gelenden az olduğundan daha az kayıp olacaktır. Mutlak kayıp az olsa da her iki tabakadan her iki tabakadan olan ışık kaybı oranı eşit olacaktır.

$$\Delta I = -I_0 \alpha \Delta x \tag{3.26}$$

$$\alpha = -\left(\frac{\Delta I}{I_0 \Delta x} \right) \tag{3.27}$$

elde edilecektir. Burada a soğurucu materyalin her birim kalınlıktan kaynaklanan azalma oranını veya soğuruculuğunu göstermektedir. Katmanları dx gibi çok küçük kalınlıklara indirgersek, ışık her katmanı geçerken soğrulan ilk ışık şiddeti oranının kesri olan $(dI/I_0)=-a\,dx$ şekline gelecektir.

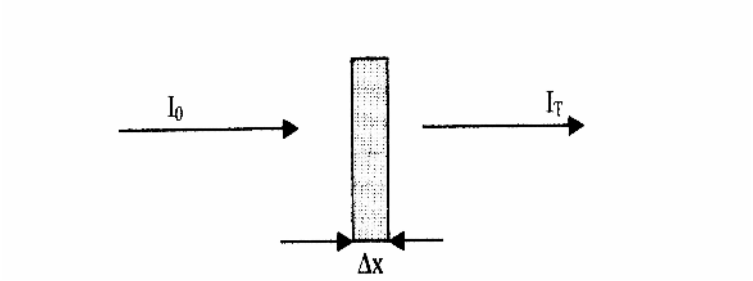
Toplam x kalınlıktan geçen ışık şiddetindeki azalmayı bulmak için bu ifade, x = 0 'da I_0 ve x = x de I_T olmak üzere integre edilirse;

$$\int_{I_0}^{I_T} \frac{dI}{I} = -a \int_0^x dx \tag{3.28}$$

$$In\left(\frac{I_T}{I_0}\right) = -\alpha x \tag{3.29}$$

$$I_T = I_0 . e^{-\alpha x} \tag{3.30}$$

Elde edilen bu üstel soğurma yasasıdır ve Lambert tarafından geliştirilmiştir.



Şekil 3.18. İnce bir tabakadaki soğurma (Mayer, 1972)

Buradan gördüğümüz gibi soğurma için Beer Lambert yasası;

$$\alpha = \frac{1}{I(\lambda)} \cdot \frac{dI(\lambda)}{dx}\, a \tag{3.31}$$

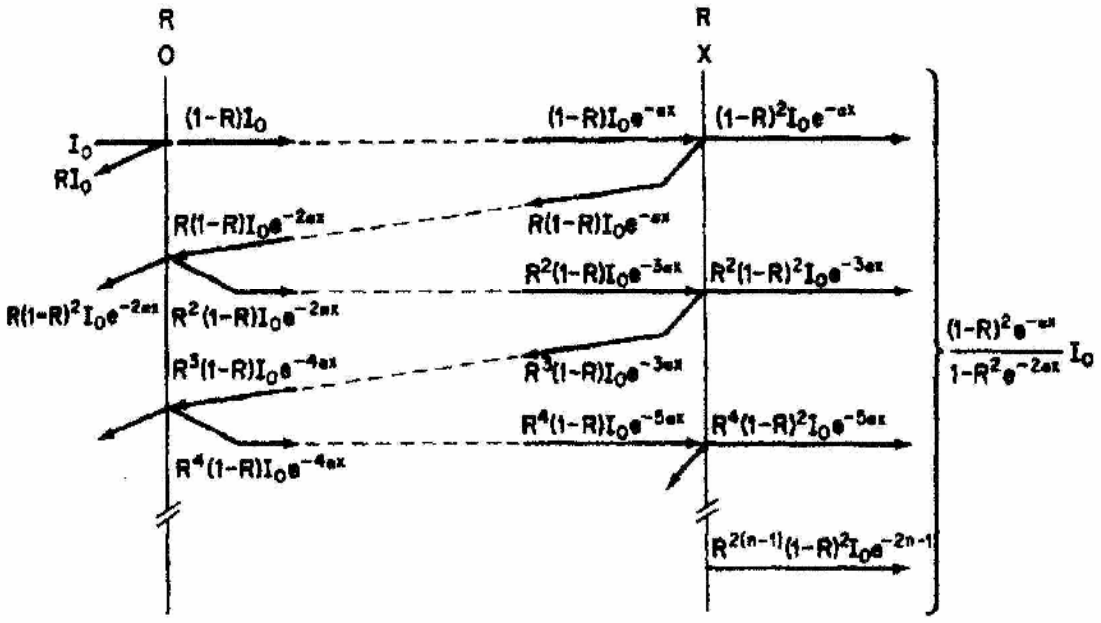
şeklinde yazılabilir. Burada $I(\lambda)$ ışık şiddetini, x ortam içindeki gidilen yolu ve a soğurma katsayısını göstermektedir. Yansıma R;

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k^2}{(n_2 + n_1)^2 + k^2} \tag{3.32}$$

şeklinde verilir. n ve k kırılma indisinin gerçek ve sanal kısımlarıdır. Görünür bölgede k ve n çok küçük olduğundan

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \tag{3.33}$$

şekline gelir. Toplam geçirgenliği bulmak için şekilde gösterildiği gibi iki bölge alabiliriz.



Şekil 3.19. İnce bir filmde çok yansımalı ışık geçirimi (Pankov, 1975)

Girişim ihmal edildiği zaman d kalınlığındaki bir ince filme Io şiddetinde tek renkli ışık düşürülürse film içine giren ışık miktarı I;

$$I=(1-R).Io \tag{3.34}$$

şeklinde yazılabilir. Filmden geçen ışık miktarı;

$$I=Io.(1-R).e^{-\alpha d} \tag{3.35}$$

Bu şekilde iç yansımalar devam ettirilirse yansıyan ışık miktarının her yansımada bir;

$$I = R^{2n}(1-R)^2 Io.e^{-(2n+1).\alpha d} \tag{3.36}$$

terimi kadar artığı görülür. Bu artış göz önüne alınırsa filmin toplam ışık geçirgenliğini;

$$I = (1-R)^2 I_0 e^{\alpha d}\left(\sum R^{2n} e^{-2n\alpha d}\right) \tag{3.37}$$

olduğu görülür. Toplam geçirgenlik örnek tarafından yansıtılan ışık şiddetinin örnek üzerine gelen ışık şiddetine oranı şeklinde tanımlanır.

$$T = \frac{I}{I_0} \tag{3.38}$$

Ve bu iç yansımalar şeklinde gösterildiği gibi devam ettirilirse toplam geçirgenlik;

$$T = \frac{(1-R)^2 I_0 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \tag{3.39}$$

Optik yoğunluk;

$$O.Y = \log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) \tag{3.40}$$

şeklinde tanımlanır. Bunu geçirgenlik cinsinden yazarsak;

$$T=10^{-(O.Y)} \tag{3.41}$$

elde edilir. (3.39) denklemini kullanırsak;

$$IR^2e^{-2ad}+(1-R)^2e^{-ad}-T=0 \tag{3.42}$$

şeklinde bir denklem elde edilir. Burada $y=e^{-ad}$ ve $e^{-2ad}=y^2$ yaklaşımını kullanarak;

$$TR^2y^2+(1-R)^2y-T = 0 \tag{3.43}$$

$$y = \frac{-(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2T^2}}{2TR^2} \tag{3.44}$$

$$a = -\frac{1}{d} In\left[-\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^2 + 4R^2T^2}}{2TR^2}\right] \tag{3.45}$$

elde edilir. Böylece optik yoğunluk yardımıyla geçirgenlik belirlenebilir. Ve yukarıda son bulduğumuz (3.45) denklem sayesinde soğurma katsayısı hesaplanıp optik karakterizasyonunda kullanılabilir (Esen, 1986).

3.10. Film Kalınlığının Belirlenmesi

Bir boyutta +x yönünde ilerleyen bir elektromanyetik dalga;

$$\mathbf{r}\ \mathbf{r}\ E = E_0 e \times p\left[i2pv\left(t - \frac{x}{v} \right) \right] \tag{3.46}$$

ile verilir. Burada E ve Eo elektrik alanı, V_1 elektromanyetik dalganın ortam içindeki hızını, f frekansını, t ise zamanı göstermektedir. Elektromanyetik dalga n kırılma indisli, x kalınlıklı bir film içine girildiğinde film çıkışındaki düzlem dünyanın faz değişimi;

$$q = \frac{n}{c} 2pvx = 2p \frac{n}{l} x \tag{3.47}$$

olur. İçten yansıyan bir ışının ilk dalga ile faz farkı 3θ, 5θ vb. gibi değerler alır. m bir tam sayı olmak üzere yapıcı ve yıkıcı girişim gözlenir.

$$x = \frac{(2m+1)}{2n} l \tag{3.48}$$

$$x = \frac{(2m+1)}{4n} l \tag{3.49}$$

Böylece ince bir filmden çıkan elektromanyetik dalganın şiddeti cosθ gibi bir faz farkıyla modüle edilmiş olur (Pankove, 1975). İki ardışık tepe değerinin gözlendiği λ_1 ve λ_2 dalga boylarının farkı alınırsa (3.48) eşitliğinden;

$$n = \frac{1}{\left(\frac{1}{\Delta l}\right)x} \tag{3.50}$$

bulunur. Eşitlikten kırılma indisi bilindiğinde, film kalınlığı ya da diğer yönüyle kırılma indisi hesaplanabilir. Eğer farklı dalga boylarına ait kırılma indisleri olursa denklem şu şeklinde yazılabilir (Gümüş, 1998)

$$X = \left\{2\left[\frac{n(\lambda_1)}{\lambda_1} - \frac{n(\lambda_2)}{\lambda_2}\right]\right\}^{-1} \tag{3.51}$$

3.11. SnO_2 İnce Filmlerin Püskürtme Yöntemiyle Hazırlanması

Kalay oksit ince filminin özellikleri, kullanılan büyütme yöntemine ve filmin kalınlığına bağlıdır.

Filmin kalitesi, alttaban sıcaklığı, püskürtme oranı ve filmin kalınlığı gibi deneysel parametrelerle değişir. Aynı zamanda püskürtme başlığının çapı , püskürtme başlığının alttabandan uzaklığı, saf su oranı, çözeltideki ve hidroklorik asit gibi deneysel parametreleri de iyi kalitede film elde edilmesinde önemlidir (Agashe ve ark.,1988).

Püskürtülen çözeltinin damlacık büyüklüğü, filmin kalitesi üzerine büyük bir etkiye sahiptir. Çökeltme işlemi ile damlacık büyüklüğü arasındaki ilişki şu şekilde özetlenebilir:

1- Çok iri damlacık büyüklüğü: Bu durumda, damlacığın alttabana yolculuğu sırasında, çevresinden alacağı ısısal enerji, ısınmış tabakaya ulaşıncaya kadar buharlaşmaya yetmez. Damlacık yüzeyde bir süre kaldıktan sonra buharlaşır ve alttabanda yöresel nokta ve kusurlar oluşturarak filmin kalitesinin düşmesine neden olur.

2- Orta büyüklükte damlacık: Damlacıktaki çözeltinin bir kısmı, alttabana ulaşmadan önce buharlaşarak eriye buharlaşmadan sonra arta kalan parçacıklar kalır. Bu artık maddeler alttabana çökerek burada erir, buharlaşır ve sonuçta yine kusurlu film oluşur.

3- İdeal damlacık büyüklüğü: Bu durumda çözeltinin tümü, alttabana ulaşmadan önce tamamen buharlaşır. Daha sonra çöken parçacıklar (bunlar çökmesi istenen malzemenin parçacıklarıdır) alttabanda erir, buharlaşır veya alttaban yüzeyine difüzyon ederler. Burada reaksiyona giren moleküller, soğurularak tabaka büyütme işlemine yol açar. Artık işe yaramayan ürünler ise, yüzeyden dışarıya buharlaşarak uzaklaşır.

4- Çok küçük damlacık: Damlacık, püskürtme başlığının ucundan alttabana yolculuğu sırasında tamamen buharlaşarak tüm reaksiyonun bitmesine yol açar ve alttaban üzerinde film oluşmaz (Çabuk., 1992).

3.12. Cam Alttabanların Hazırlanması

Camın ultrasonik olarak temizlenmesinde takip edilen yollar:

1 - Cam deterjanlı suda ultrasonik olarak temizlenir.

2 - Musluk suyunda yıkanır.

3 - Saf suyla yıkanır.

4 - Üç dakika metil alkolde bekletilir ve kurutulur.

Bu işlemlerden sonra cam alttabanlar ultrasonik olarak temizlenmiş olur.

3.13. Kimyasal Çözeltinin Hazırlanması ve Deney Koşulları

1) Kimyasal bileşikler:10 ml $SnCl_4$, 20 ml saf su, 60 ml Metil Alkol, 10 ml HCl bileşikler kullanılarak 100ml çözelti oluşturulur.

2) Püskürtme başlığının çapı:0.1–0.3 mm

3) Püskürtme başlığının alttabana uzaklığı :20-40 cm

4) Alttaban sıcaklığı:380–440 ^oC

5) Püskürtme oranı:8–10 ml/dak.

Deneyde reaksiyon mekanizması basit olarak aşağıdaki şekilde oluşmaktadır:

$$SnCl_4 + O_2 \rightarrow SnO_2 + 2Cl_2$$

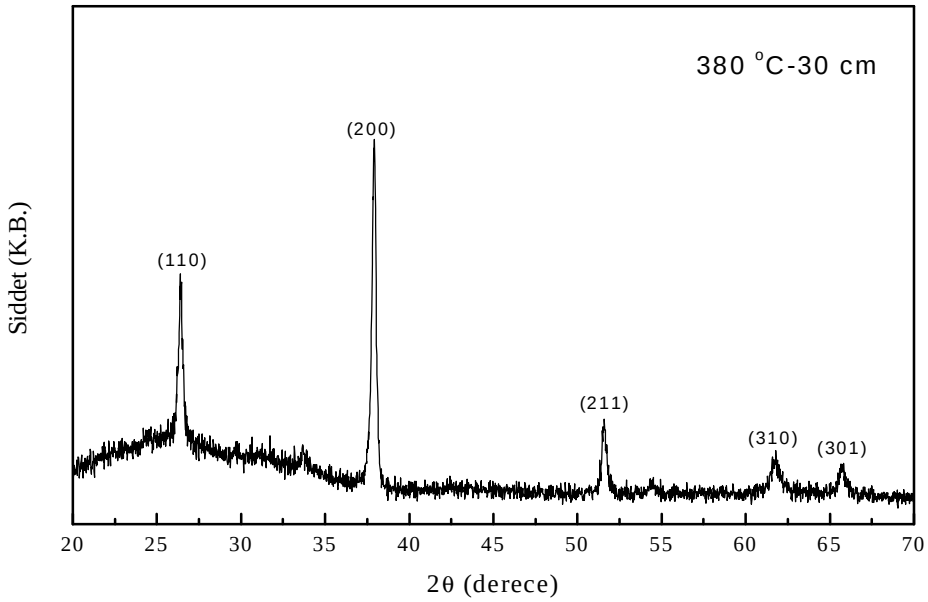
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. SnO_2 Filmlerin X-Işını Analizleri

Püskürtme yöntemi ile farklı sıcaklık (380-440 ^oC) ve püskürtme mesafelerinde elde edilen SnO_2 ince filmlerin X-ışını analizleri Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümünde bulunan Rigaku Rint 2000 difraktometre sistemi ($CuK\alpha_1$,1.5405Å,40 kV, 30 mA, tarama hızı 6 derece/dakika) ile yapıldı. 380 ^oC de ve 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için kırınım deseni şekil 4.1 de görülmektedir. Dikey eksen kırınım ışık şiddetini, yatay eksen q Bragg kırılma açısı olmak üzere $2q$ 'yı göstermektedir. Şekil 4.1 görüldüğü gibi $2q$ =26.40^o , $2q$ =37.90^o, $2q$ =51.57^o, $2q$ =61.79^o, $2q$ =65.68^o de pikler görülmektedir. Bu açılar yardımı ve Bragg eşitliği,

$$n\lambda = 2d \sin\theta \qquad (4.1)$$

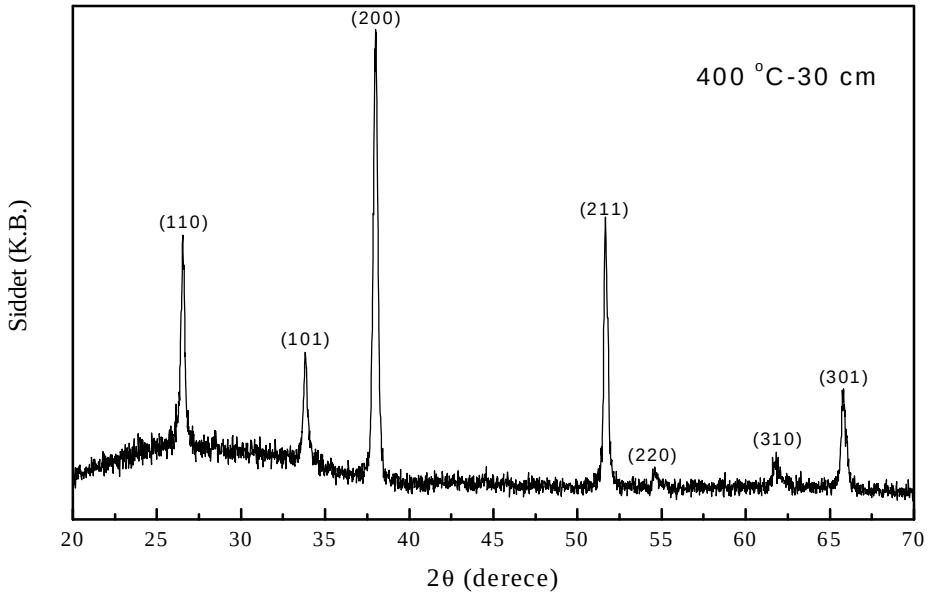
kullanılarak bu piklerden sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki d aralıkları bulundu. Bulunan, $2q$ ve d değerleri SnO_2 nin PDF 41–1445 standart kartındaki değerler ile karşılaştırıldı bu değerlerin birbiriyle uyumlu olduğu ve SnO_2 filmin tetragonal fazda çok iyi polikristal yapıda büyüdüğü görüldü. 380 ^oC de ve 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için bulunan d değerleri ve atom düzlemleri çizelge 4.1 de görülmektedir.



Şekil 4.1. 380 °C de 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için kırınım deseni ($CuK\alpha_1$, λ=1.5405 Å)

Çizelge 4.1. 380 °C de ve 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filminin bazı yapısal özellikleri

2θ (°)	Standart d(Å)	Hesaplanan d(Å)	FWHM	G(Å)	(hkl) Düzlemi
26.40	3.34	3.37	0.282	309	(110)
----	2.64	----	----	----	----
33.66	2.36	2.37	0.265	342	(200)
51.57	1.76	1.77	0.322	288	(211)
----	1.67	----	----	----	----
61.79	1.49	1.50	0.427	223	(310)
65.68	1.41	1.42	0.433	225	(301)



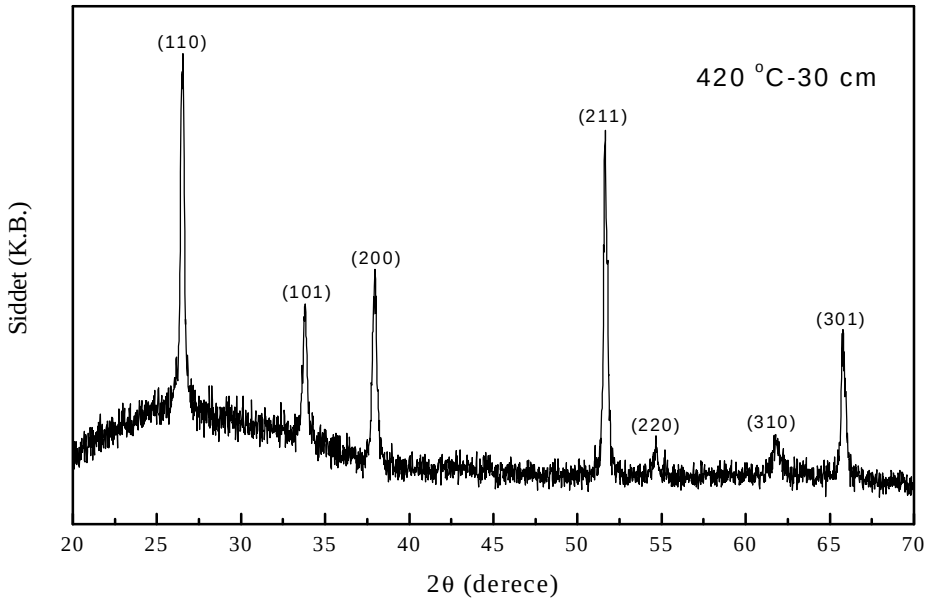
Şekil 4.2. 400 °C de 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için kırınım deseni ($CuK\alpha_1$, λ=1.5405 Å)

400 °C de ve 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için kırınım deseni şekil 4.2 de görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi $2q$ =26.52°, $2q$ =33.93°, $2q$ =38.07°, $2q$ =51.7°, $2q$ =54.57°, $2q$ =61.90°, $2q$ =65.84° de pikler görülmektedir. Bu açılar yardımı ile ve Bragg eşitliğinden bu piklerden sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki d aralıkları bulundu. Bulunan d değerleri ve atom düzlemleri çizelge 4.2 de görülmektedir.

Çizelge 4.2. 400 ^{o}C de ve 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filminin bazı yapısal özellikleri

2θ (^{o})	Standart d(Å)	Hesaplanan d(Å)	FWHM	G(Å)	(hkl) Düzlemi
26.52	3.34	3.35	0.309	279	(110)
33.93	2.64	2.63	0.209	452	(101)
38.07	2.36	2.36	0.260	350	(200)
51.70	1.76	1.76	0.250	385	(211)
54.57	1.67	1.68	0.138	935	(220)
61.90	1.49	1.49	0.301	327	(310)
65.84	1.41	1.41	0.317	315	(301)

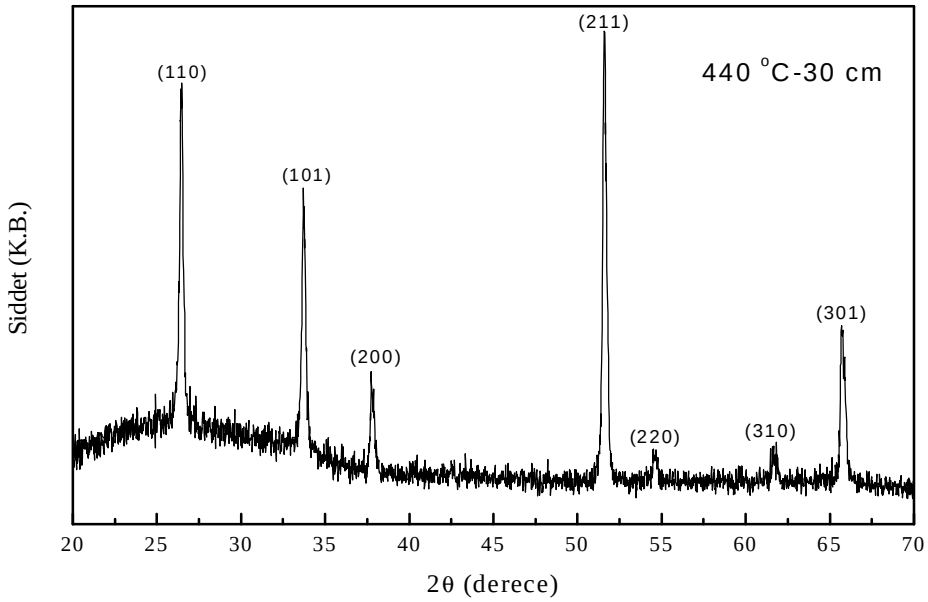
420 ^{o}C de ve 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için kırınım deseni şekil 4.3 te görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi $2q$ =26.46^{o}, $2q$ =33.76^{o}, $2q$ =37.94^{o}, $2q$ =51.63^{o}, $2q$ =54.66^{o}, $2q$ =61.68^{o}, $2q$ =65.79^{o} de pikler görülmektedir. Bu açılar yardımı ile ve Bragg eşitliğinden bu piklerden sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki d aralıkları bulundu. Bulunan d değerleri ve atom düzlemleri çizelge 4.3 te görülmektedir.



Şekil 4.3. 420 °C de 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için kırınım deseni ($CuK\alpha_1$, λ=1.5405 Å)

Çizelge 4.3. 420 °C de ve 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filminin bazı yapısal özellikleri

2θ (°)	Standart d(Å)	Hesaplanan d(Å)	FWHM	G(Å)	(hkl) Düzlemi
26.46	3.34	3.36	0.245	366	(110)
33.76	2.64	2.65	0.235	390	(101)
37.94	2.36	2.36	0.276	326	(200)
51.63	1.76	1.76	0.228	430	(211)
54.66	1.67	1.67	0.178	608	(220)
61.68	1.49	1.50	0.343	282	(310)
65.79	1.41	1.41	0.208	520	(301)



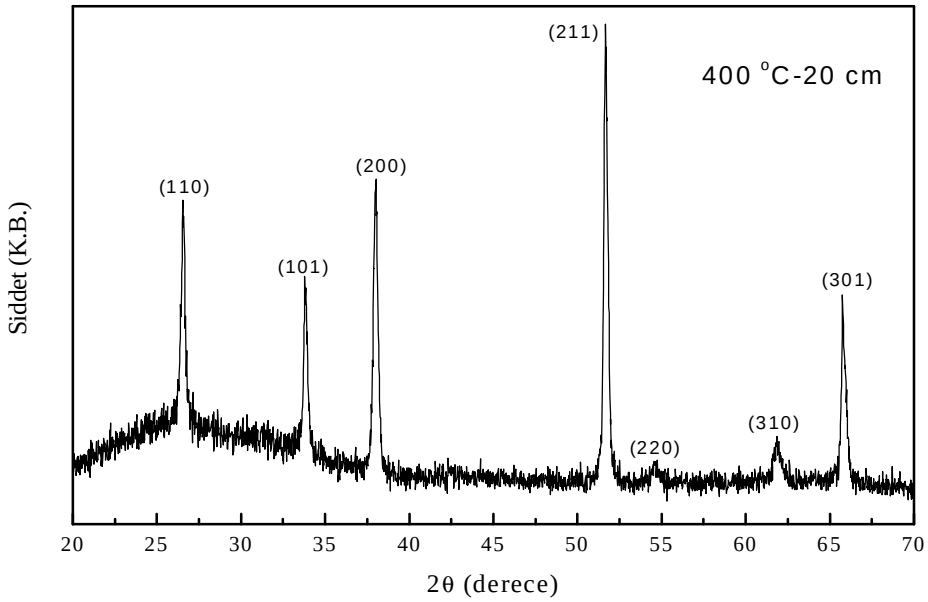
Şekil 4.4. 440 °C de 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için kırınım deseni ($CuK\alpha_1$, λ=1.5405 Å)

440 °C de ve 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için kırınım deseni şekil 4.3 te görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi $2q$ =26.42°, $2q$ =33.70°, $2q$ =37.74°, $2q$ =51.59°, $2q$ =54.50°, $2q$ =61.63°, $2q$ =65.70° de pikler görülmektedir. Bu açılar yardımı ile ve Bragg eşitliğinden bu piklerden sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki d aralıkları bulundu. Bulunan d değerleri ve atom düzlemleri çizelge 4.4 te görülmektedir. 380–440 °C ler de elde edilen x-ışını grafiklerinden sıcaklık artışı ile pik şiddetlerinin artığı görüldü. 440 °C de pik şiddetlerinin standart SnO_2 nin pik şiddetleri ile değerlere yaklaştığı görüldü.

Çizelge 4.4. 440 ^{o}C de ve 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filminin bazı yapısal özellikleri

2θ (^{o})	Standart d(Å)	Hesaplanan d(Å)	FWHM	G(Å)	(hkl) Düzlemi
26.42	3.34	3.37	0.239	377	(110)
33.70	2.64	2.65	0.212	445	(101)
37.74	2.36	2.38	0.209	458	(200)
51.59	1.76	1.76	0.207	488	(211)
54.50	1.67	1.68	----	----	(220)
61.63	1.49	1.50	0.347	278	(310)
65.70	1.41	1.42	0.222	478	(301)

400 ^{o}C de ve 20 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için kırınım deseni şekil 4.5 te görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi $2q$ =26.54^{o}, $2q$ =33.80^{o}, $2q$ =37.96^{o}, $2q$ =51.66^{o}, $2q$ =54.63^{o}, $2q$ =61.85^{o}, $2q$ =65.76^{o} de pikler görülmektedir. Bu açılar yardımı ile ve Bragg eşitliğinden bu piklerden sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki d aralıkları bulundu. Bulunan d değerleri ve atom düzlemleri çizelge 4.5 te görülmektedir.

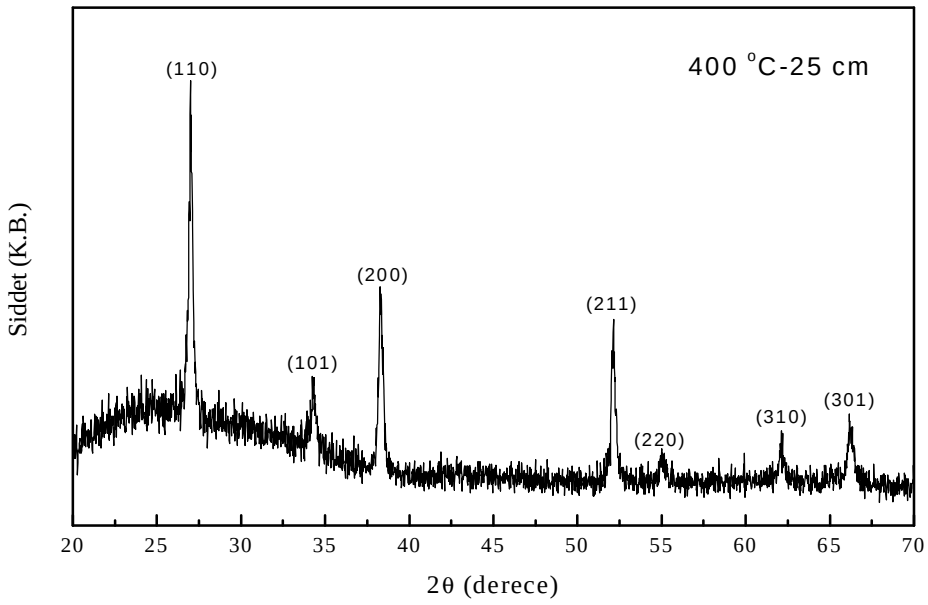


Şekil 4.5. 400 °C de 20 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için kırınım deseni ($CuK\alpha_1$, λ=1.5405 Å)

Çizelge 4.5. 400 °C de ve 20 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filminin bazı yapısal özellikleri

2θ (°)	Standart d(Å)	Hesaplanan d(Å)	FWHM	G(Å)	(hkl) Düzlemi
26.54	3.34	3.35	0.275	318	(110)
33.80	2.64	2.64	0.243	375	(101)
37.96	2.36	2.36	0.282	319	(200)
51.66	1.76	1.76	0.234	417	(211)
54.63	1.67	1.67	0.279	343	(220)
61.85	1.49	1.49	0.384	250	(310)
65.76	1.41	1.41	0.229	460	(301)

400 ^{o}C de ve 25 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için kırınım deseni şekil 4.6 da görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi $2q$ =27.0^{o}, $2q$ =34.26^{o}, $2q$ =38.27^{o}, $2q$ =52.12^{o}, $2q$ =55.01^{o}, $2q$ =62.09^{o}, $2q$ =66.17^{o} de pikler görülmektedir. Bu açılar yardımı ile ve Bragg eşitliğinden bu piklerden sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki d aralıkları bulundu. Bulunan d değerleri ve atom düzlemleri çizelge 4.6 da görülmektedir.



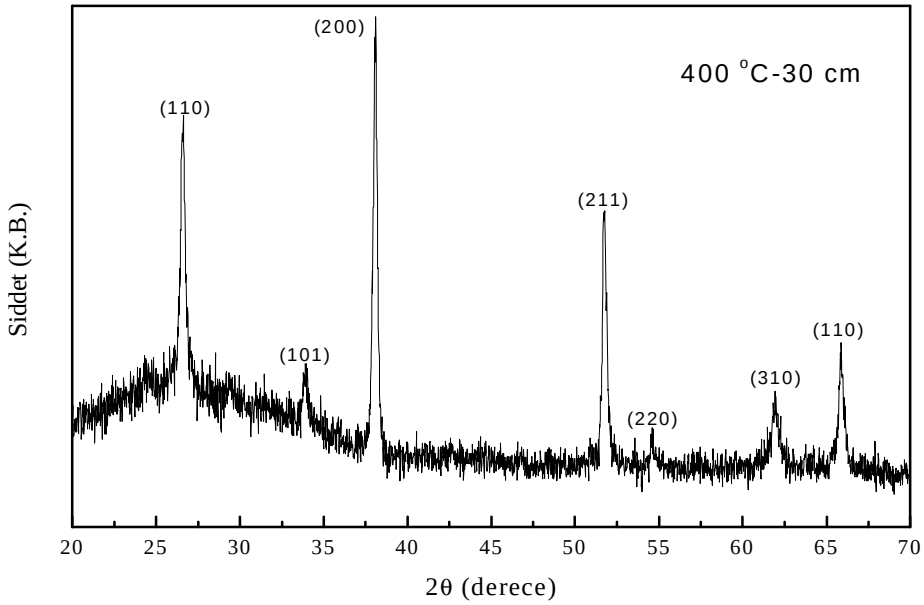
Şekil 4.6. 400 ^{o}C de 25 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için kırınım deseni (CuKα_1, λ=1.5405 Å)

Çizelge 4.6. 400 ^{o}C de ve 25 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince

filminin bazı yapısal özellikleri

2θ (^{o})	Standart d(Å)	Hesaplanan d(Å)	FWHM	G(Å)	(hkl) Düzlemi
27.00	3.34	3.29	0.202	466	(110)
34.26	2.64	2.61	0.255	354	(101)
38.27	2.36	2.34	0.245	375	(200)
52.12	1.76	1.75	0.253	381	(211)
55.01	1.67	1.66	0.215	470	(220)
62.09	1.49	1.49	0.254	397	(310)
66.17	1.41	1.41	0.279	365	(301)

400 ^{o}C de ve 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için kırınım deseni şekil 4.7 de görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi $2q$ =26.53^o, $2q$ =33.82^o, $2q$ =37.99^o, $2q$ =51.65^o, $2q$ =54.58^o, $2q$ =61.70^o, $2q$ =65.79^o de pikler görülmektedir. Bu açılar yardımı ile ve Bragg eşitliğinden bu piklerden sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki d aralıkları bulundu. Bulunan d değerleri ve atom düzlemleri çizelge 4.7 de görülmektedir.

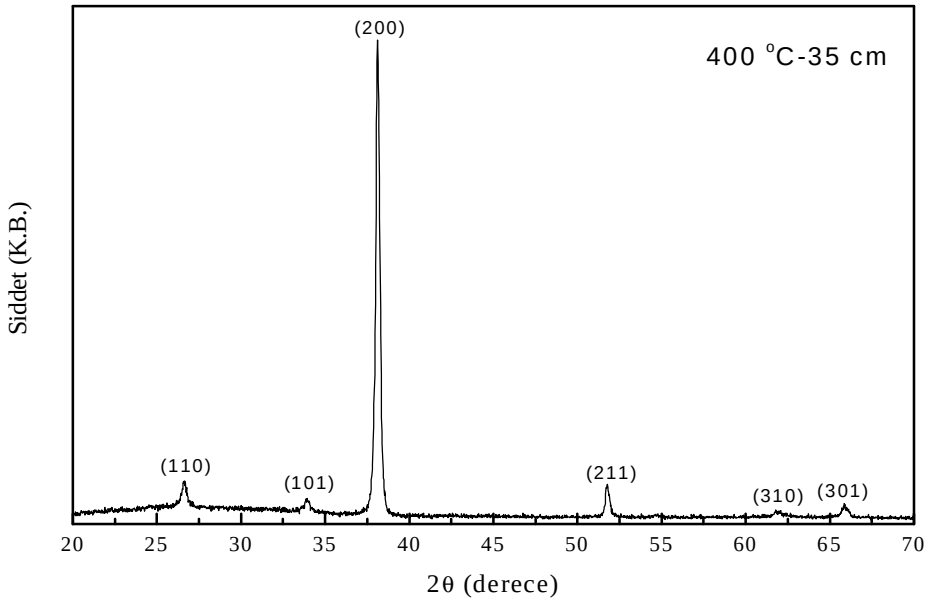


Şekil 4.7. 400 °C de 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için kırınım deseni ($CuK\alpha_1$, λ=1.5405 Å)

Çizelge 4.7. 400 °C de ve 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filminin bazı yapısal özellikleri

2θ (°)	Standart d(Å)	Hesaplanan d(Å)	FWHM	G(Å)	(hkl) Düzlemi
26.53	3.34	3.35	0.255	348	(110)
33.82	2.64	2.64	0.267	336	(101)
37.99	2.36	2.36	0.277	325	(200)
51.65	1.76	1.76	0.224	439	(211)
54.58	1.67	1.68	0.443	207	(220)
61.70	1.49	1.50	0.357	270	(310)
65.79	1.41	1.41	0.265	386	(301)

400 ^{o}C de ve 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için kırınım deseni şekil 4.8 de görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi $2q$ =27.0^{o}, $2q$ =34.26^{o}, $2q$ =38.27^{o}, $2q$ =52.12^{o}, $2q$ =55.01^{o}, $2q$ =62.09^{o}, $2q$ =66.17^{o} de pikler görülmektedir. Bu açılar yardımı ile ve Bragg eşitliğinden bu piklerden sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki d aralıkları bulundu. Bulunan d değerleri ve atom düzlemleri çizelge 4.8 de görülmektedir.

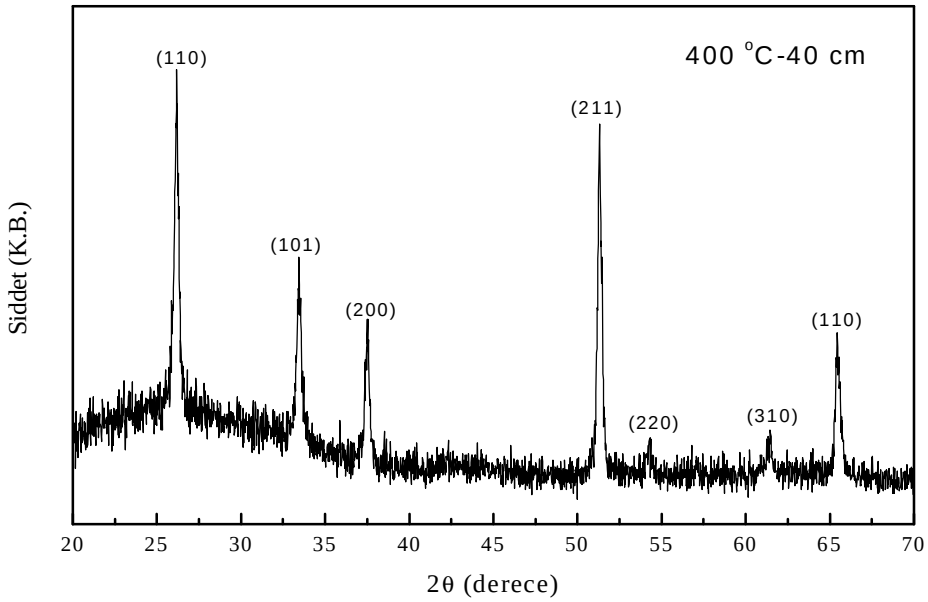


Şekil 4.8. 400 ^{o}C de 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için kırınım deseni (CuKα_1, λ=1.5405 Å)

Çizelge 4.8. 400 ^{o}C de ve 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filminin bazı yapısal özellikleri

2θ (^{o})	Standart d(Å)	Hesaplanan d(Å)	FWHM	G(Å)	(hkl) Düzlemi
26.58	3.34	3.35	0.299	290	(110)
33.94	2.64	2.63	0.326	268	(101)
38.10	2.36	2.36	0.259	352	(200)
51.75	1.76	1.76	0.256	374	(211)
----	1.67	----	----	----	(220)
62.07	1.49	1.49	0.340	285	(310)
65.86	1.41	1.41	0.311	322	(301)

400 ^{o}C de ve 40 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için kırınım deseni şekil 4.9 da görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi $2q$ =27.0^{o}, $2q$ =34.26^{o}, $2q$ =38.27^{o}, $2q$ =52.12^{o}, $2q$ =55.01^{o}, $2q$ =62.09^{o}, $2q$ =66.17^{o} de pikler görülmektedir. Bu açılar yardımı ile ve Bragg eşitliğinden bu piklerden sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki d aralıkları bulundu. Bulunan d değerleri ve atom düzlemleri çizelge 4.9 da görülmektedir.



Şekil 4.9. 400 °C de 40 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için kırınım deseni ($CuK\alpha_1$, λ=1.5405 Å)

Çizelge 4.9. 400 °C de ve 40 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filminin bazı yapısal özellikleri

2θ (°)	Standart d(Å)	Hesaplanan d(Å)	FWHM	G(Å)	(hkl) Düzlemi
26.16	3.34	3.40	0.313	275	(110)
33.43	2.64	2.67	0.266	337	(101)
37.52	2.36	2.39	0.249	368	(200)
51.30	1.76	1.77	0.220	451	(211)
54.26	1.67	1.68	0.228	437	(220)
61.34	1.49	1.51	0.239	424	(310)
65.43	1.41	1.42	0.271	376	(301)

Çizelge 4.1-4.9 dan görüleceği gibi tüm numunelerin hesaplanan d aralıkları standart d aralıkları ile çok uyumlu bulunmuştur. Farklı püskürtme mesafelerinde (20–40 cm) ve sabit sıcaklıkta (T=400 ^{o}C) elde edilen x-ışını kırınım desenlerinden SnO_2 nin en iyi kristalleşmesi 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilmiştir. Bu sonuç şekil 4.8 de görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı gibi (200) baskın pikinin yanında (110), (101), (211), (310), (301) pikleri çok küçük şiddette çıkmışlardır. Bu da SnO_2 atomlarının (200) yönünde büyüdüğünü göstermektedir.

4.2. SnO_2 nin Örgü Parametrelerinin Hesabı

Yapılan x-ışını ölçümlerinden elde edilen sonuçlar SnO_2 filmlerinin teragonal fazda kristalleştiği bulundu. Tetragonal kristal yapının birim hücreleri a=b≠ c gibi iki değişken parametre ve düzlemler arası uzaklığı,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{4.2}$$

eşitliği ile karakterize edilir (Cullty,1966). 400 ^{o}C de ve 20 cm (şekil 4.5) püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filminin x-ışını kırınım deseninden bulunan (hkl)=(110) düzlemi ve d=3.35 Å değeri yukarıdaki denklemde yerine yazılarak a örgü parametresi 4.737 Å olarak bulundu**.** Bu değer SnO_2 nin PDF 41–1145 kartında verilen standart a değeri (4.738 Å) ile uyum içindedir. 400 ^{o}C de ve 25 cm (Şekil 4.6) püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filminin x-ışını kırınım deseninden bulunan (hkl)=(211) düzlemi ve d=1.75Å değeri yukarıdaki denklemde yerine yazılarak c örgü parametresi için 3.207 Å değeri bulundu, bu değer SnO_2 nin PDF 41–1145 kartında verilen standart c değeri (3.187 Å) ile uyum içindedir. Ayrıca bu değerler (S.Shanthi ve ark., 1998) makalesindeki değerlerle uyum içindedir.

4.3. Filmlerin Tanecik Büyüklüklerinin Bulunması

SnO_2 ince filmlerinin tanecik büyüklükleri için Scherrer eşitliği

$$G = \frac{0.94\lambda}{B\cos\theta} \tag{4.3}$$

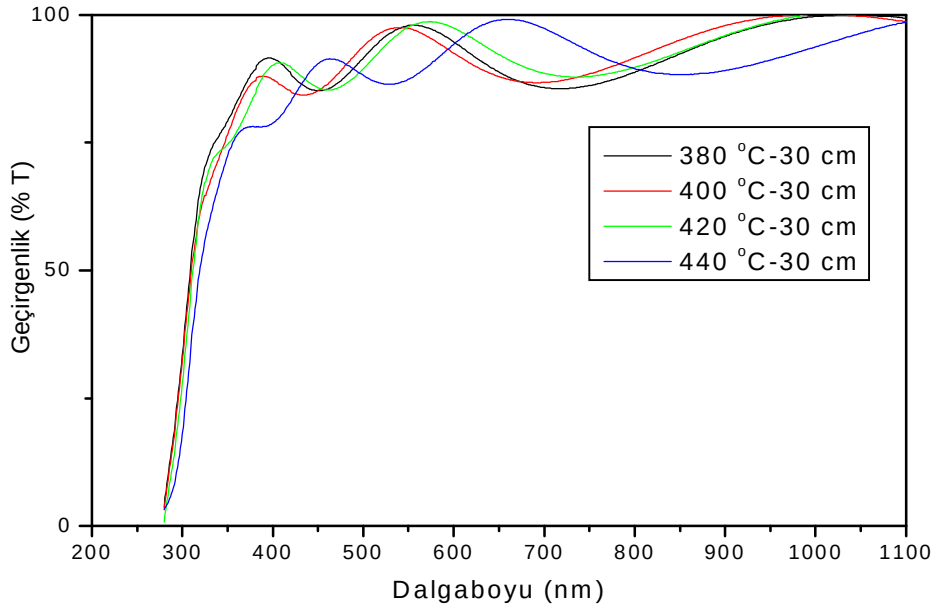
kullanıldı. Burada G tanecik büyüklüğünü, λ dalga boyunu (1.5405 Å), B genişliği maksimum şiddetin yarısına eşit şiddet (FWHM) radyan cinsinden ölçülür. Bütün örnekler için tanecik büyüklükleri hesaplandı. Bu değerler bütün numuneler için çizelge 4.1–4.9 da ayrı ayrı verilmiştir.

4.4. SnO_2 İnce Filmlerin Oda Sıcaklığındaki Optik Özellikleri

4.4.1. SnO_2 İnce Filmin %T (geçirgenlik) Değerlerinin Belirlenmesi

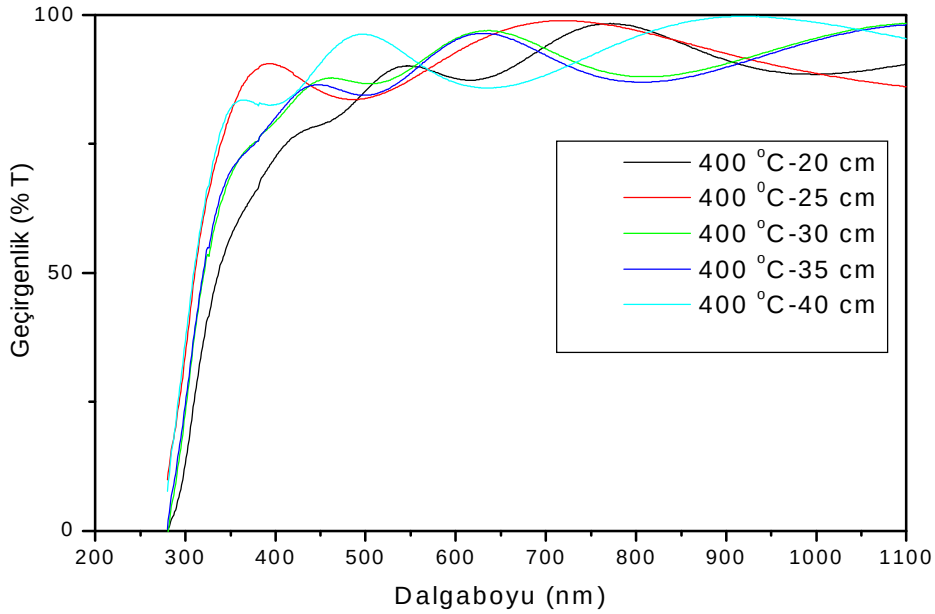
Katkısız SnO_2, doğrudan bant aralıklı (E_g=4 eV) ve dolaylı bant aralıklı (E_g=2.6 eV) olmak üzere n-tipi tetragonal yapıda bir yarıiletkendir. Görünür bölgede kırılma indisi n=1.9 dur. SnO_2 ince filmlerinin optik özellikleri film eldesin de kullanılan yöntemlere, film kalınlığına, çözelti konsantrasyonuna, alttaban ve sıcaklığına sıkı bir şekilde bağlıdır.

SnO_2 ince filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik ölçümleri Perkin Elmer UV/VIS Lamda 2S spektrofotometresi (λ=190–1100 nm) ile yapıldı. Sistemin önce zemin düzeltmesi yapılarak camdan geçen ışınım %100 olarak normalize edildi. Böylece numuneler üzerinden okunacak oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri alttaban (cam) soğurmasından bağımsız hale getirildi. 380–440 ^oC de elde edilen SnO_2 ince filmleri için oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik eğrileri şekil 4.10 da verilmiştir.



Şekil 4.10. 380-440 °C de 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmlerin optik geçirgenliklerinin oda sıcaklığında dalga boyuna bağlı değişimi

400 °C de 20–40 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmleri için oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik eğrileri Şekil 4.11 de verilmiştir. Şekil 4.10 ve 4.11 den görüldüğü gibi filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri 390–1100 nm de ortalama olarak % 90 dolaylarında olduğu görülmektedir. Bu yüksek geçirgenlikten dolayı SnO_2 ince filmlerin güneş pillerinde n tabakası (pencere materyali) olarak kullanılması uygundur.



Şekil 4.11. 400 °C de 20-40 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmlerin optik geçirgenliklerinin oda sıcaklığında dalga boyuna bağlı değişimi

4.4.2. SnO_2 nin Enerji Bant Aralığının (Eg) Bulunması

SnO_2 ince filmlerin yasak enerji aralığını bulmak için aşağıdaki temel eşitlik göz önüne alınır,

$$ahn = K\left(hn - E_g\right)^{n/2} \tag{4.4}$$

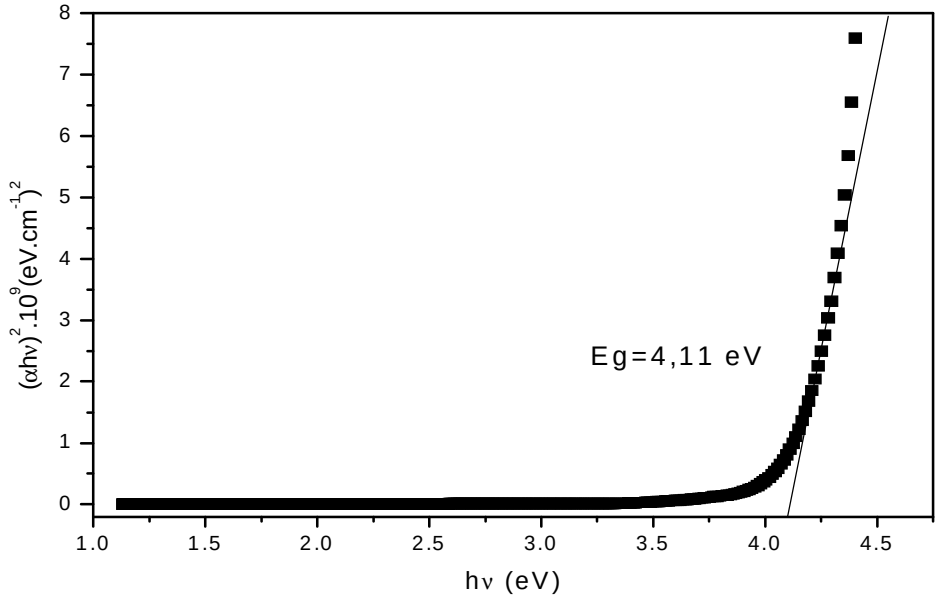
Burada, α soğurma katsayısı, K sabit bir sayı, hν foton enerjisi, E_g yarıiletkenin enerji bant aralığı ve n sabit bir sayıdır. Doğrudan bant aralıklı yarıiletkenler için n=1, dolaylı bant aralıklı yarıiletkenler için n=4 tür. SnO_2 nin doğrudan bant aralığı için değerlik bandı ve iletim bandı arasındaki geçiş göz önüne alınır ve n=1 kullanılarak 4.3 eşitliği aşağıdaki gibi olur.

$$ahn = K\left(hn - E_g\right)^{1/2} \tag{4.5}$$

Filmlerin soğurma katsayı değerleri aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplandı;

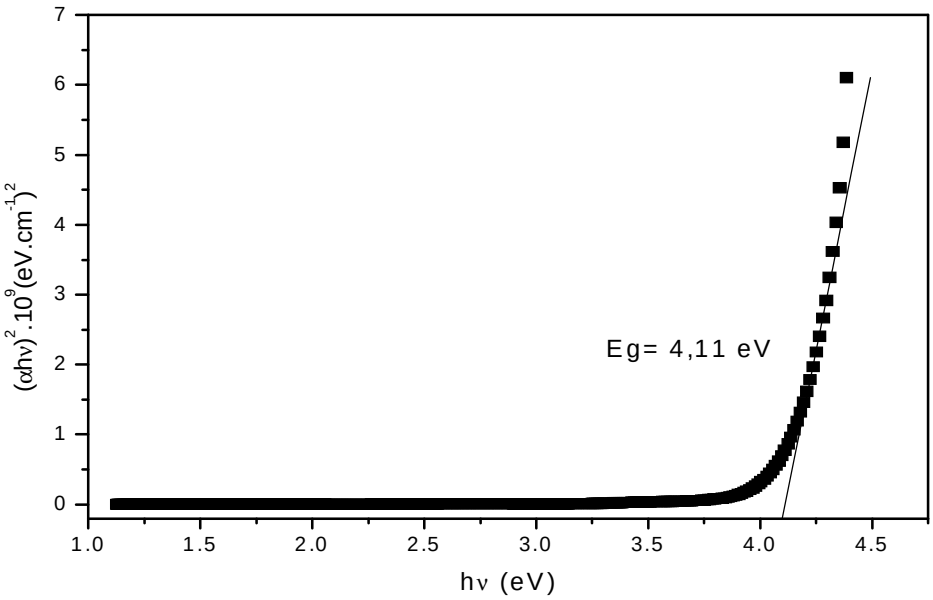
$$a = -\frac{1}{t}\ln(\frac{T}{T_o}) \tag{4.6}$$

Burada t filmin kalınlığını, T_o gelen ışığın değerini ve T ile geçen ışığın değerini göstermektedir. SnO_2 ince filmlerin soğurma katsayısı değerleri bulunduktan sonra bu değerleri enerji ile çarpıp kareleri alınarak enerjiye karşı grafiği çizildi. Bu grafik şekil 4.12 de görülmektedir. Bu grafiğin enerji eksenini kestiği nokta bize filmin yasak enerji aralığını vermektedir. 380 ^oC de 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmler için enerji bant aralığı 4.11 eV bulunmuştur.

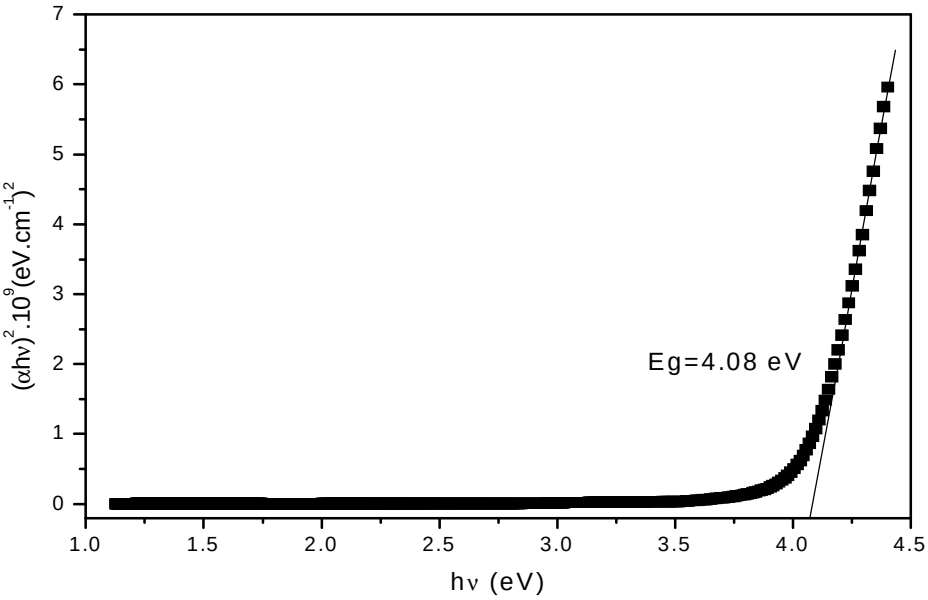


Şekil 4.12. 380 ^oC de 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için α^2-hν değişimi

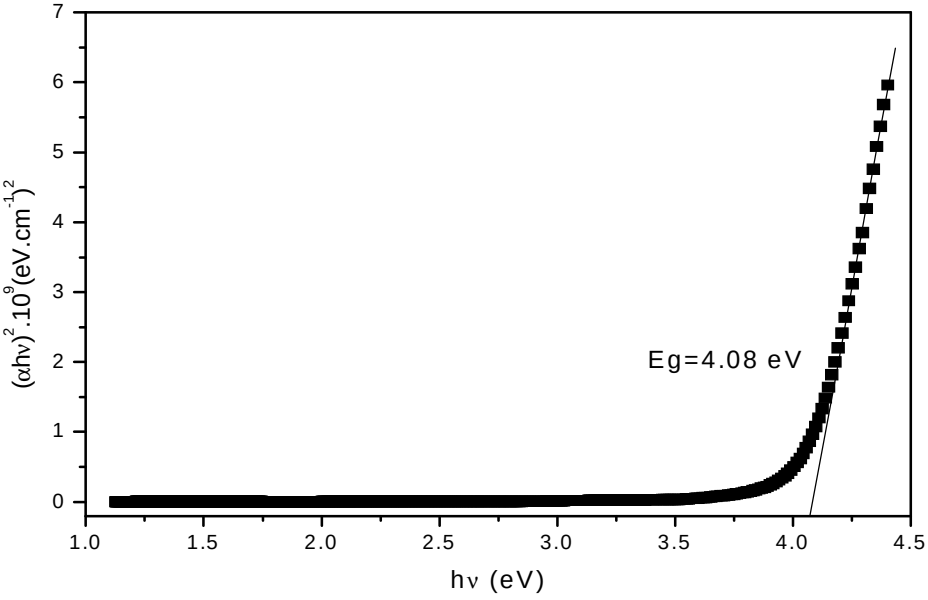
Aynı şekilde 400, 420, 440 ^{o}C de 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen α^2-hν değişimlerinden SnO_2 ince filmlerinin enerji bant aralıkları sırasıyla 4.11, 4.08, 4.08 eV olarak bulundu. 380–440 ^{o}C de bulunan enerji bant aralıkları birbirleriyle uyumlu çıkmıştır. Bulunan bu değerlerin literatürdeki değerlerle uyum içindedir (P.S. Patil ve ark., 2003). Filmlerin α^2- hν değişimleri şekil 4.13, şekil 4.14, şekil 4.15 te görülmektedir.



Şekil 4.13. 400 ^{o}C de 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için α^2-hν değişimi

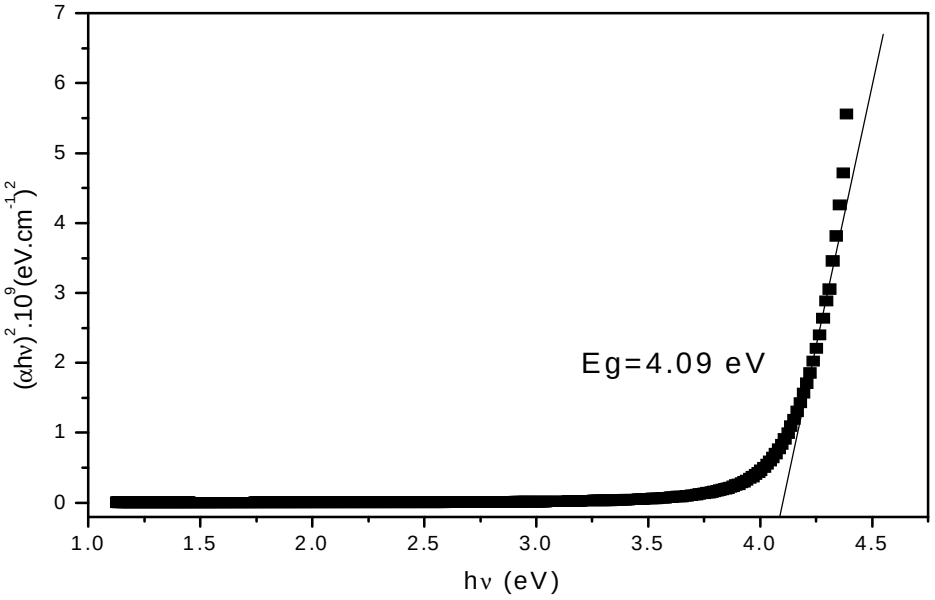


Şekil 4.14. 420 °C de 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için α^2-hν değişimi

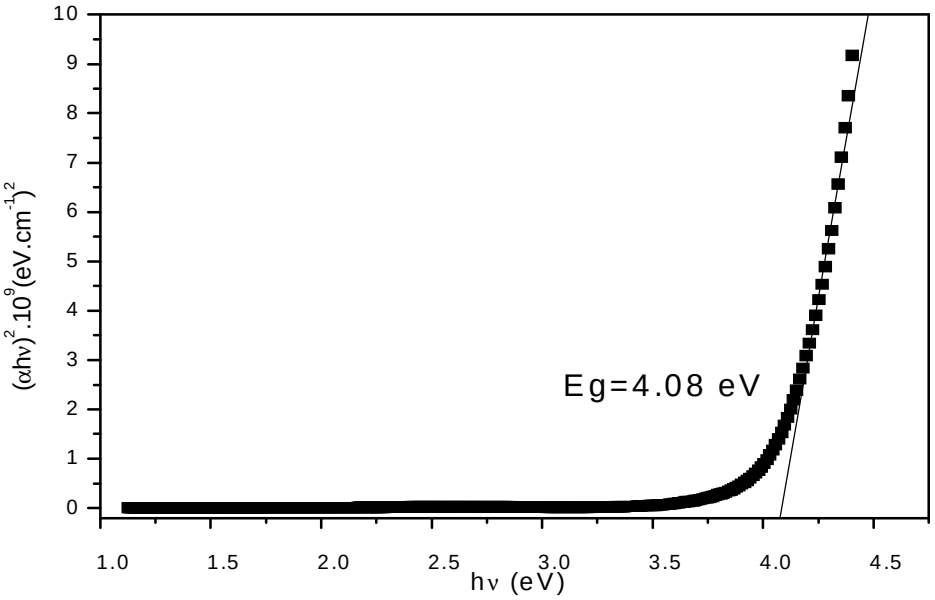


Şekil 4.15. 440 °C de 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için α^2-hν değişimi

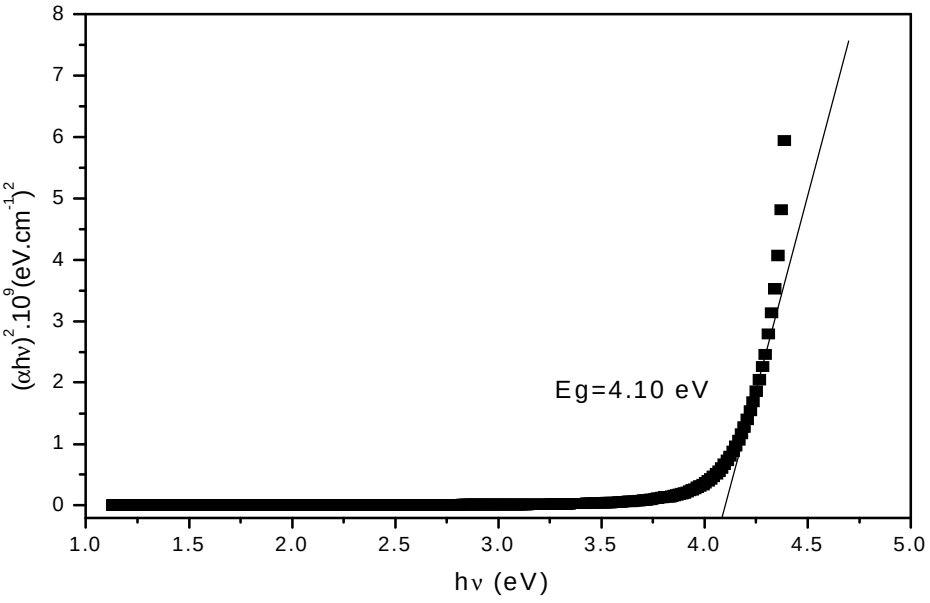
400 ^{o}C de farklı püskürtme mesafelerinde elde edilen filmlerin enerji bant değerleri 4.08–4.11 eV bulunmuştur. Filmlerin α^2-hν değişimleri şekil 4.16, şekil 4.17, şekil 4.18, şekil 4.19 ve şekil 4.20 de görülmektedir. Bulunan numunelerin tüm E_g değerleri literatür ile uyum içindedir [Abass ve ark., 1986].



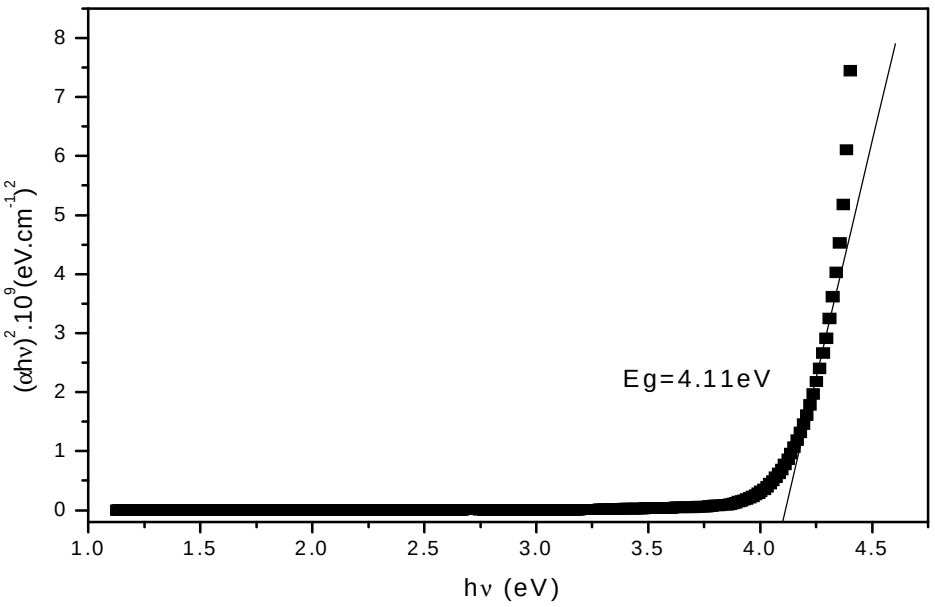
Şekil 4.16. 400 ^{o}C de 20 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için α^2-hν değişimi



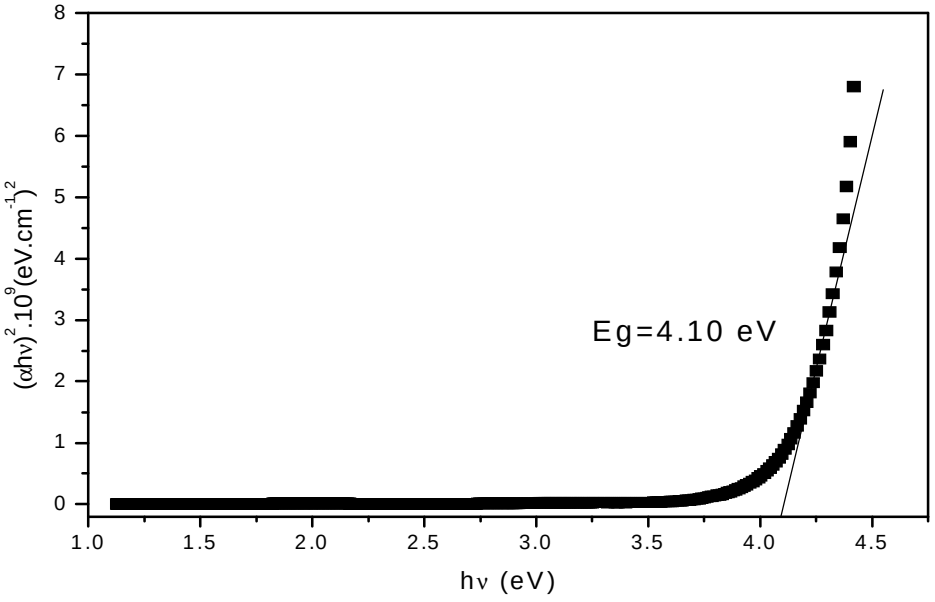
Şekil 4.17. 400 ^oC de 25 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için α^2-hν değişimi



Şekil 4.18. 400 ^oC de 30 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için α^2-hν değişimi



Şekil 4.19. 400 ^oC de 35 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için α^2-hνdeğişimi



Şekil 4.20. 400 ^oC de 40 cm püskürtme mesafesinde elde edilen SnO_2 ince filmi için α^2-hν değişimi

4.4.3. SnO_2 İnce Filmlerin Kalınlık Değerlerinin Hesaplanması

Elde edilen filmlerin kalınlık (t) değerleri, oda sıcaklığında spektrofotometre ile ölçülen optik geçirgenlik-dalga boyu (%T- l) eğrisinden yararlanılarak hesaplandı. SnO_2 ince filmi için %T- l eğrileri şekil 4.10. da verilmişti. Şekilde görüldüğü gibi girişim saçakları oluşmuştur. Işığın birbirini desteklediği yerde tepe, birbirini yok ettiği yerde çukur noktaları meydana gelmektedir. Görünür bölgedeki ardışık iki tepe, iki çukur veya bir tepe bir çukur arasındaki dalga boyları l_1, l_2 ve bu bölgedeki kırılma indisi değerleri kullanılarak kalınlık değerleri aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplandı. İki ardışık tepe veya iki ardışık çukur için,

$$t = \left[\frac{n(\lambda_1)}{\lambda_1} - \frac{n(\lambda_2)}{\lambda_2} \right]^{-1} \qquad (4.7)$$

eşitliği tepe-çukur için ise,

$$t = \left\{ 2\left[\frac{n(\lambda_1)}{\lambda_1} - \frac{n(\lambda_2)}{\lambda_2} \right] \right\}^{-1} \qquad (4.8)$$

eşitliği kullanıldı. SnO_2 ince filmlerin kalınlıkları 0.41–1.11 μm arasında bulundu.

4.4.4. SnO_2 Filmlerin Kırılma İndisi Değerlerinin Hesaplanması

Püskürtme yöntemi ile farklı alttaban sıcaklıklarında ve püskürtme mesafelerinde cam alttabanlar üzerinde elde edilen SnO_2 filmlerin kırılma indisi değerleri ve oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri zarf yöntemi kullanılarak hesaplandı. SnO_2 örnekleri için oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik spektrumları şekil 4.10 ve şekil 4.11 de verilmiştir. Girişim deseni bir zarf içine alınır. Zarfın üst kısmı $T^+(l)$ ile alt kısmı $T^-(l)$ ile belirtilir. Bu değerler dalga boyuna bağlı olarak bulunur ve aşağıdaki eşitlikte yerine yazılarak SnO_2 filmlerinin kırılma indisi değerleri hesaplandı.

$$n_{film} = \frac{1}{2}\{ \left[8n_{alt}C(l)+(n_{alt}+1)^2\right]^{\frac{1}{2}} + \left[8n_{alt}C(l)+(n_{alt}-1)^2\right]^{\frac{1}{2}} \} \quad (4.9)$$

Burada; n_{alt} alttaban olarak kullanılan camın kırılma indisi ve C(l) ise aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

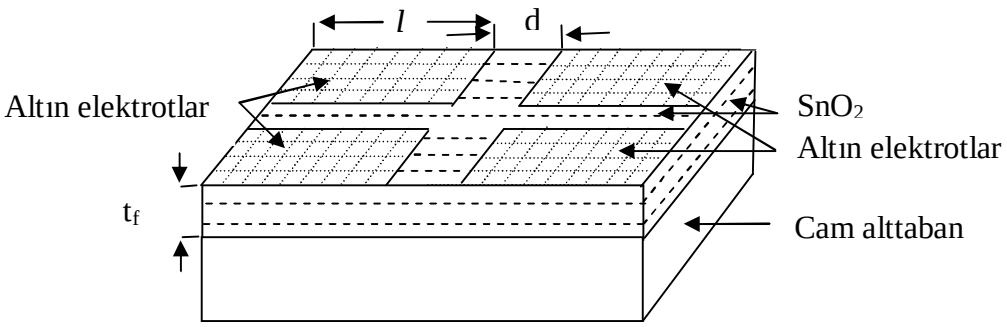
$$C(l) = \frac{T^{+}(l) - T^{-}(l)}{2T^{+}(l)\cdot T^{-}(l)} \quad \text{dir.} \quad (4.10)$$

SnO_2 filmlerinin görünür bölgedeki (400–700 nm) kırılma indisi ortalama 1.92 olarak bulunmuştur. Bulunan bu değer literatürdeki standart (1.90) değeri ile uyum içindedir (Demiryont ve ark., 1987).

4.5. SnO_2 Filmlerinin Elektriksel Ölçümleri

Yarıiletken materyallerin dc iletkenlik özellikleri hakkında bilgi edinebilmek için metal-yarıiletken-metal yapıların oluşturulması gereklidir. Elde edilen filmlere vakumda kimyasal buhar depolama yöntemiyle altın kontak yapılmıştır. Filmlere metal kontak kaplama işlemi Leybold Heraus 300 Univex model vakumda kimyasal buhar depolama deney setinde yapılmıştır. Akım-voltaj *I(V)* ölçümleri HP4140B pA meter/DC voltage kaynağı, HP34401 Model Dijital Multimetre ve Vee One Lab 6.1 bilgisayar programı kullanılarak elde edilmiştir.

Metal-yarıiletken yapılar oluşturulurken iki metal kontak arasında kalacak olan yarıiletken bölge alüminyum folyo ile kapatılmış açıkta kalan kısımlara vakumda kimyasal buhar depolama yöntemi ile 10^{-5} Torr basınç uygulanarak altın için yaklaşık 4700 Å kalınlığında elektrot kaplanarak metal-yarıiletken yapılar oluşturulmuştur. Şekil 4.21 kontak oluşturulan metal-yarıiletken yapıların şematik olarak üstten görünüşünü göstermektedir.



Şekil 4.21. Kontak oluşturulan SnO_2-Au yapıların üstten görünüşü

Yukarıdaki şekilde elektrotlar arası uzaklık *d*, elektrot boyu l ve t_f film kalınlığını göstermektedir. İlk önce akım-voltaj değerleri hesaplandı. Aşağıdaki eşitlik yardımıyla filmlerin elektriksel özdirenç değerleri $(2.47\text{-}7.13)\cdot 10^{-4}$ Ωcm olarak bulundu. Bulunan bu değer literatürle uyum içindedir (I. S. Mulla ve ark., 1986).

$$R = \rho \frac{l}{A} \tag{4.11}$$

Burada, R direnç, ρ özdirenç, A kesit alanı dır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. SnO_2 İnce Filmlerin Yapısal Sonuçları

SnO_2 ince filmleri püskürtme yöntemi ile 380–440 ^oC lerde cam alttabanlar üzerinde elde edildi. Cam alttabanlar üzerinde elde edilen SnO_2 ince filmlerin kırınım desenleri $2\theta=10^o$-70° arasında alındı ve elde edilen filmlerin hepsinde çok keskin pikler gözlendi. Yapılan hesaplamalardan sonra filmlerin tetragonal fazda (110), (101), (200), (211), (220), (310), (301) düzlemleri boyunca büyüdükleri görüldü. SnO_2 nin hesaplanan x-ışını kırınım değerlerinden hareketle örgü parametreleri a=4.737 Å , c=3.207 Å olarak bulundu. Bu değerlerin literatürde verilen değerler ile uyum içinde olduğu görüldü.

Elde edilen filmlerin kalınlık (t) değerleri, oda sıcaklığında spektrofotometre ile elde edilen optik geçirgenlik-dalga boyu (% T-λ) eğrisinden yararlanılarak hesaplandı. Filmlerin aynı koşullarda tekrarlanabildiği görüldü. Çözelti sıcaklığı, pH, konsantrasyon ve miktarının, alttaban ve alttaban sıcaklığın film üretiminde çok önemli yer tuttuğu yapılan deneyler sonucunda gözlendi.

5.2. SnO_2 İnce Filmlerin Optik Sonuçları

SnO_2 ince filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri elektromagnetik spektrumun görünür bölgesinde (400–700 nm) %85–95 dolaylarında olduğu %T-λ grafiklerinden görüldü. İnce filmlerin bu yüksek geçirgenlik değerlerinden dolayı güneş pillerinde pencere materyali olarak kullanılması çok uygundur. SnO_2 ince filmlerin yasak enerji aralığı değerleri soğurma değerleri yardımı ile 4.08–4.11 eV civarında bulundu bu değerlerin doğrudan bant aralıklı SnO_2 filmin yasak enerji aralığı değeri ile uyum içinde olduğu görüldü. Filmlerin kırılma indisi (n) değerleri %T-λ eğrisi ve zarf yöntemi kullanılarak hesaplandı. Görünür bölgede SnO_2 filmlerinin kırılma indisi değerleri 1.92 değerinde bulundu. Bulunan bu değer SnO_2 nin görünür bölgedeki standart kırılma indisi değerleri (1.90) ile uyum içinde olduğu görüldü.

5.3. SnO_2 İnce Filmlerin Elektriksel Sonuçları

SnO_2 ince filmlerinin ölçülen elektriksel özdirençleri filmin kalınlığına bağlı olarak $(2.47\text{-}7.13)\cdot 10^{-4}$ Ωcm bulundu. Bulunan bu değer literatür değerleri ile uyum içinde olduğu görüldü.

5.4. Öneriler

Bu çalışmada, SnO_2 ince filmleri püskürtme yöntemi ile 380–440 ^{o}C lerde cam alttabanlar üzerinde elde edildi. SnO_2 filmlerinden elde ettiğimiz yapısal, optiksel ve elektriksel sonuçların literatürdeki sonuçlarla uyum içinde olduğunu gördük. Bundan sonraki çalışmalarımızda, SnO_2 ince filmlerini elde ederek bu ince filmlerin tavlama sıcaklığı ile optiksel, yapısal ve elektriksel özelliklerin nasıl değiştiği araştırılacak ve filmlerinin oda sıcaklığındaki yüksek optik geçirgenliğinden dolayı güneş pili yapımında pencere (n-tipi) materyali olarak kullanılması düşünülmektedir. Ayrıca Schottky diyot üretimi gerçekleştirilecektir.

KAYNAKLAR

ABASS, A.K., MOHAMMAD, M.T., 1985. Optical properties of fluorine doped SnO_2 films, J.Appl. Phys. 59(5):1641–1643

AGASHE, C., MARATHE, B.R., TAKWALE, M.G., BHIDE,V.G., 1988. Structural properties of SnO_2: F deposited by spray pyrolysis technique, Thin Solid Films. 164:261–264

ANTONAIA, A., MENNA, P., ADDONİZİO, M.L., CROCCHIOLO, M., 1992. Transport properties of polycrystalline tin oxide films, Solar Energy Materials and Solar Cells. 28:167–173

BADAWY, W.A., AFIFY, H.H., ELGIAR, E.M., 1990. Optical and Photovoltaic Characteristics of In-Modified SnO_2 Thin Films, J.Electrochem. Soc. 5:1592-1595

BRUNEAUX, J., CACHET, H., FROMENT, M., MESSAD, A., 1991. Electrochemical properties of surface modified sprayed SnO_2 films, Electrochimica acta. 11:1787–1792

CAFEROV, T., 1998. Yarıiletken Fiziği. Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi, İstanbul. 200s.

CAILLAUD, F., SMITH, A., BAUMARD, J.F., 1992. İnter-relationship between deposition temperature and morphology of SnO_2 films deposited by a pyrosol process, Thin Solid Films. 208:4–6

CALDERER, J., ESTA, J., LUQUET, H., SAVELLİ, M.,1981. Preparation and characterization of SnO_2 (spray) / CdTe n or p photovoltaic cells, Solar Energy Materials. 5:337–347.

CHAMBOULEYRON, I., SAUCEDO, E., (1979). Properties of Chemically Sprayed SnO_2 Antireflecting Films on Si Solar Cells, Sol. Energy Mater. 1:299–311

CHAUDHURI, U.M., RAMKUMAR, K., SATYAM, M., 1990. Variation of resistivity with thickness of tin oxide films grown by spray pyrolysis, J.Appl.Phys. 23:994–995

CROITORU, N., SEIDMAN, A., YASSIN, K., 1984. Physical properties of SnO_x films, J.Appl.Phys. 57:102–104

ÇABUK,S., 1992. İnce Film SnO_2 / Cu_2O Güneş Pilleri.Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.

DEMİRYONT, H., NIETERING,K.E., SUROWİEC, R., BROWN, F.I., PLATTS, D.R.,1987. Optical properties of spray-deposited tin oxide films. Applied Optics. 18:3803–3810

DURLU, T., 1992. Katıhal Fiziğine Giriş. Set ofset Ltd, Ankara. 313s.

ELICH, J.J., BOSLOGPER, E.C., HAITJEMA, H., 1989. Electrical Properties of Sprayed Tin Oxide Layers, Thin Solid Films. 177:17–33

ENGİN, R.,1995. Güneş Pilleri, Van 1995. 152s

ESEN, R., 1986. Amorf Silisyum Karbür Filmlerin Hazırlanması ve Çeşitli Fiziksel Özelliklerin Ölçümü. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi. 1-107.

GALINDO, H.,VINCENT, A.B., SANCHEZ, J.C., LAUDE, L.D., 1993. UV Laser treatment of tin oxide films for transmittance enhancement in the visible region, J.Phys.:Condens.Matter. 5:A333-A334

GOYAL, D.J., AGASHE, C., TAKWALE, M.G., BHIDE, V.G.,1993. X-ray diffraction studies of sprayed SnO_2 :Sb films, Journal of Ctystal Growth. 130:567–570

GÜMÜŞ, C.,1998. ZnS:Mn İnce Film Elektrolüminans Çalışması. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora tezi. 145s

HOOK, J.R., ve HALL, H.E.,1999. Katıhal Fiziği.

ICHİMURA, M., SHİBAYAMA, K., MASUİ, K., 2004. Fabrication of SnO_2 thin films by a photochemiral deposition method, Thin Solid Films. 466:34–36

KABAK, M., 2004. X-Işınları Kristalografisi. Bıçaklar Kitabevi, Ankara. 234s

KAMESWARA, R.L., VİNNİ, V., 1993. Novel mechanism for high speed growth of transparent and conducting tin oxide thin films by spray

pyrolsis, Appl.Phys.Lett. 63:608–610

KİM, T.H.,YOON, K.H., 1991. Photoeffects in SnO_2 films electrodes deposited by spray pyrolysis, J.Appl.Phys. 70:2738–2744

KİTTEL, C., 1986. Introduction to Solid State Physics. Library of Congress Cataloging in Publication in Canada. 646s

KOROTCENKOV, G., CORNET, A., ROSSİNYOL, E., ARBİOL,J., BRİNZARİ, V., BLİNOV, Y.,2005. Faceting characterization of tin dioxide by spray pyrolsis from stannic chloride water solution, Thin Solid Films. 471:310–319

KÖROĞLU, G., 2005. Bileşik Yarıiletken Filmlerde Fotoiletkenlik Ölçümleri. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi. 94s

LEE, J.H., SOON, J.P., 1992. Preparation of Spherical SnO_2 Powders by Ultrasonic spray pyrolsis, J.Appl.Phys. 22:1204–1210

LOSTAK, P., PREDOTA, M., BENES, L., HORAK, J., 1987.An effect of heat treatment on the real structure of components of ZnO-SnO_2 mixtures, Journal of Materials Science. 22:1240–1242

MARUSKA, H.P., GROSH, A.K., EUSTACE, D.J., FENG, T.,1983. İnterfacial stability of SnO_2 / n-Si and In_2O_3 : /n-Si heterojunction solar cells, J.Appl.Phys. 54:2489–2494

MOHAMMAD,M.T., ABDUL,W.A., 1988. Properties of Fluorine-Doped SnO_2 Films , Phys.Stat.Sol. 106:479–483

MULLA, I.S., SONI, H.S., RAO, V.J., SINHA, P.B.,1986.Deposition of improved optically selective conductive tin oxide films by spray pyrolysis, Journal of Materials Science. 21:1280–1288.

ONYIA, A.I., OKEKET, C.E.,1988. Fabrication and characterisation of tin oxide (SnO2) thin films using simple glasss-spray systems, J.Phys.D:Appl.Phys. 22 1515–1517

OREL, Z.C., OREL,B., GUNDE, M.K.,1992. Spectrally selective SnO_2 : F film on glass and black enamelled steel substrates:spray pyrolytical deposition and

optical properties, Solar Energy Materials and Solar Cells . 26:105–116

PATIL, P.S., KAVAR, R.K., SETH, T., AMALNERKAR, D.P., CHIGARE, P.S., 2003. Effect of subtrate temperature on structural , electrical and optical properties of sprayed tin oxide (SnO_2) thin films, Ceramics International. 29:725–734

RANİ, S., ROY, S.C., BHATNAGAR, M.C., 2006. Effect of Fe doping on the gas sensing properties of nano-crystalline SnO_2 thin films, Science Direct.

RODRIGUEZ, T., SANZ MAUDES, J., DEHESA, C., (1979). An Anomalous Photocurrent In SnO_2-Si Hetero-junction Solar Cells, J. Appl. Phys.,:Condens Matter.4:7153–7168

SHANTHI, S., ANURATHA, H., SUBRAMANİAN, C., RAMASAMY, P., 1998. Effect of fluorine doping on structural , electrical and optical properties of sprayed SnO_2 thin films, Journal of Crystal Growth.194:369-373

UNAOĞLU, A.L.,OKEKE, C.E.,1990. Antımıny-deped tin oxide films prepared by spray pyrolsis, Solar Energy Meterials. 20:29–36

YOON, K.H., SONG, J.S.,1993. Properties of fluorine-doped SnO_2 films prepared by the pyrosol deposition method, Solar Energy Materials and Solar Cells. 28:317- 327

ÖZGEÇMİŞ

22 Haziran 1978 yılında Kahramanmaraş' ta doğdum. 1997 yılında Antakya Süper Lisesi'nden mezun oldum. Üniversite eğitimini 2001 yılında, 19 Mayıs Üniversitesi Amasya Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümünde tamamladım. 2002 yılında Fen Bilgisi Öğretmeni olarak göreve başladım. Halen Sonnur Yalnızoğlu İlköğretim Okulunda Fen Bilgisi Öğretmeni olarak çalışmaktayım.