

TİTANYUM OKSİT YARIİLETKEN FİLMİNİN ELDE
EDİLMESİ, OPTİK VE KRİSTAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Serhat YAŞAR

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Temmuz, 2012

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Serhat Yaşar'ın "Titanyum Oksit Yarıiletken Filminin Elde Edilmesi, Optik ve Kristal Özelliklerinin Belirlenmesi" başlıklı **Fizik** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 13/07/2012 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Doç.Dr.A. Şenol AYBEK	
Üye :	Doç.Dr. Metin KUL	
Üye :	Yard.Doç.Dr. Tevfik ÜNALDI	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun.....
tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof.Dr. Rıdvan SAY

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TİTANYUM OKSİT YARIİLETKEN FİLMİNİN ELDE EDİLMESİ, OPTİK VE KRİSTAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Serhat YAŞAR

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. A. Şenol AYBEK
2012, 73 sayfa

Bu çalışmada TiO_2 yarıiletken filmleri döndürerek kaplama yöntemi ile elde edilmiştir. TiO_2 filmlerinin yüksek sıcaklıklarda faz geçişine uğrayacağı dikkate alınarak elde edilen filmler 400°C sıcaklıkta ve hava ortamında tavlama işlemine tabi tutulmuştur. TiO_2 filmlerinin kalınlıkları tartı yöntemi kullanılarak hesaplanmış ve hesaplanan değerler 58-670 nm aralığında bulunmuştur. Filmlerin x-ışını kırınım desenlerinden 03-065-5714 numaralı PDF kartına göre anataz TiO_2 yapısında olduğu belirlenmiştir. TiO_2 filmlerinin kristal yapısının [101] doğrultusunda tercihli yönelime sahip olduğu saptanmıştır. Filmlerin kristal yapısının tane boyutları yaklaşık 30-37 nm aralığında hesaplanmıştır. 190-3300 nm dalgaboyu aralığında incelenen optik absorpsiyon ölçümlerinden TiO_2 filmlerinin yasak enerji aralığı değerlerinin 3,50-3,70 eV arasında değiştiği ve direkt bant geçişli olduğu saptanmıştır. FESEM cihazı kullanılarak filmlerin yüzey görüntüleri incelenmiştir.

Anahtar sözcükler: TiO_2 yarıiletken film, döndürerek kaplama yöntemi, x-ışını kırınım deseni, optik absorpsiyon.

ABSTRACT**Master of Science Thesis****PRODUCTION OF TITANIUM OXIDE
SEMICONDUCTOR FILM AND INVESTIGATION OF
OPTICAL AND CRYSTAL STRUCTURE****Serhat YAŞAR****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Physics Program****Supervisor: Assoc. Prof. Dr. A. Şenol AYBEK
2012, 73 pages**

In this study, TiO_2 semiconductor films were obtained using spin coating method. Considering that TiO_2 goes phase transition under high temperature, films were processed and annealed under 400 °C and air condition. The thickness of TiO_2 films were obtained based on weight method and the values calculated were between 58-670 nm. The films showed the characteristics of one of the x-ray diffraction patterns which were based on the PDF card number 03-065-5714 and the results were anatase TiO_2 . In addition, it was found that the crystal structure of TiO_2 films [101] direction had preferential orientation. The grain sizes of the films were calculated approximately among the ranges of 30-37 nm. When examined the optic absorption measures between the 190-3300 nm wavelength, it was found that the band gap measures of TiO_2 film values were between 3,50-3,70 eV and allowed direct band transition. After that through using field emission scanning electron microscope (FESEM), the surface appearances of the films were examined.

Key words: TiO_2 semiconductor film, spin coating method, x-ray diffraction pattern, optic absorption.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın ortaya çıkmasında birçok değerli bilim insanının çok önemli katkısı olmuştur. Öncelikle çalışmanın kurgulanmasından raporlaştırılmasına değin yapıcı ve yönlendirici önerileriyle beni sürekli destekleyen ve tüm içtenliğiyle heyecanımı paylaşıp yüreklendiren değerli hocam, danışmanım Sayın Doç. Dr. A. Şenol AYBEK'e çok teşekkür ederim.

Bilimsel tutum ve davranışları nedeniyle kendisini her zaman rol model olarak benimsediğim hocam, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Anabilim Dalı Başkanı Prof.Dr. Musin ZOR'a şükran borçluyum.

Akademik kariyerin ilk aşaması olan yüksek lisansın ders alma sürecinde, görüş ve önerileriyle bilimsel ufukumun gelişmesine önemli katkılar sağlayan, değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. Metin KUL ve Sayın Doç. Dr. Evren TURAN'a çok teşekkür ederim.

Fizik alanında lisans düzeyinde bilgi birikiminin oluşmasına önemli katkılar sağlayan, ayrıca tezimin deney aşamasında çalışma ortamlarından yararlanmama olanak tanıyan Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyelerinden değerli hocalarım Sayın Yard. Doç. Dr. Tevfik ÜNALDI, Sayın Yard. Doç. Dr. Mehmet PEKER ve Sayın Yard. Doç. Dr. Derya PEKER'a ne kadar teşekkür etsem azdır.

Bu çalışma ile ortaya konan SEM görüntülerinin elde edilmesi aşamasında bana yardımcı olan Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü öğretim elemanlarından Sayın Araş. Gör. Turan TAŞKÖPRÜ'ye çok teşekkür ederim.

Son olarak, bana sıcak, huzurlu ve güvenli bir ortam sağlayan, yaşamımın her aşamasında maddi ve manevi desteğini esirgemeyen ailemin bu çalışmanın gerçekleştirilmesi sırasında da önemli katkıları olmuştur. Bu nedenle, babam Şefik YAŞAR, annem Mesude YAŞAR ve ağabeyim Ferhat YAŞAR'a ne kadar teşekkür etsem azdır.

Serhat YAŞAR

Temmuz, 2012

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
ÇİZELGELER LİSTESİ	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
 1. GİRİŞ	 1
1.1. TiO ₂ Bileşiğinin Özellikleri.....	4
1.1.1. Brookit TiO ₂ bileşiğinin özellikleri	4
1.1.2. Rutil TiO ₂ bileşiğinin özellikleri	5
1.1.3. Anataz TiO ₂ bileşiğinin özellikleri	6
1.2. Amaç	7
 2. YARIİLETKENLER	 8
2.1. Katılarda Bant Oluşumu ve Yarıiletkenlerde Bant Yapısı	8
2.2. Has Yarıiletkenler	11
2.3. Katkılı Yarıiletkenler	16
2.3.1. n-tipi yarıiletkenler	18
2.3.2. p-tipi yarıiletkenler	19
2.4. Elektriksel İletkenlik ve Mobilite	21
 3. FİMLERİN ELDE EDİLMESİ	 25
3.1. Film Kaplanacak Tabanın Hazırlanması	25
3.2. Sol-Jel Yöntemi	25
3.3. Döndürerek Kaplama Yöntemi	26
3.4. Tavlama	31

3.5. TiO ₂ Filmlerinin Elde Edilmesi	31
3.6. TiO ₂ Filmlerinin Kalınlıklarının Belirlenmesi	33
4. ELDE EDİLEN FİLMLERİN KRİSTAL YAPISI	35
4.1. Giriş	35
4.2. TiO ₂ Filminin X-Işını Kırınım Desenleri	38
5. TiO₂ FİLMLERİNİN OPTİK ÖZELLİKLERİ	44
5.1. Giriş	44
5.2. Temel Absorpsiyon	45
5.2.1. Direkt bant geçişi	46
5.2.2. İndirekt bant geçişi	48
5.3. Absorpsiyon Yöntemi ile Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi	51
5.4. TiO ₂ Filmlerinin Absorpsiyon Yöntemi ile Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi	52
5.4.1. Bir kez kaplanan TiO ₂ filminin yasak enerji aralığının Belirlenmesi	52
5.4.2. İki kez kaplanan TiO ₂ filminin yasak enerji aralığının belirlenmesi	54
5.4.3. Üç kez kaplanan TiO ₂ filminin yasak enerji aralığının belirlenmesi	56
5.4.4. Dört kez kaplanan TiO ₂ filminin yasak enerji aralığının belirlenmesi	58
5.4.5. Beş kez kaplanan TiO ₂ filminin yasak enerji aralığının belirlenmesi	60
6. TiO₂ FİLMİNİN TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (FESEM) GÖRÜNTÜLERİ	64
6.1. Giriş	64
6.2. TiO ₂ Filminin FESEM Görüntüleri	65

6.2.1. Beş kez kaplanmış TiO ₂ filminin FESEM görüntüleri	65
7. TARTIŞMA VE SONUÇ	69
KAYNAKÇA	71

ÇİZELGE LİSTESİ

3.1: TiO ₂ Filmlerinin Kalınlıkları	34
5.1: Elde Edilen TiO ₂ Filmlerinin Kalınlıkları ve E _g Değerleri	63

ŞEKİLLER LİSTESİ

1.1: Bir katının bant yapısı ve metal, yarı-metal, yarıiletken ve yalıtkan için yasak enerji aralığı durumları	2
1.2: $g(E) - E$ değişim grafiği	3
1.3: Brukit TiO_2 'in makro görünümü	5
1.4: Brukit TiO_2 'in birim hücresi	5
1.5: Rutil TiO_2 'in makro görünümü	6
1.6: Rutil TiO_2 'in birim hücresi	6
1.7: Anataz TiO_2 'in makro görünümü	7
1.8: Anataz TiO_2 'in birim hücresi	7
2.1: Karbon kristalindeki enerji yarılımları	9
2.2: $T = 0 K$ 'de bir yarıiletkenin basit bant yapısı	10
2.3: Isıl yolla uyarılmış bir yarıiletkende elektron ve holler	11
2.4: Bir has yarıiletkenin fermi enerji seviyesinin gösterimi	15
2.5.a: Donör katkılı yarıiletkenin bant yapısı	17
2.5.b: Akseptör katkılı yarıiletkenin bant yapısı	17
2.6: n-tipi yarıiletkenin bant yapısı	18
2.7: p-tipi yarıiletkenin bant yapısı	20
3.1: Elde edilen bir filmdeki kuyruklu yıldız kusuruna ilişkin örnek görüntüler	27
3.2: Elde edilen bir filmdeki desenleme kusurlarına ilişkin örnek görüntüler	28
3.3: Döndürerek film kaplama sürecinin evreleri	28
3.4: Film kalınlığının döndürme süresine ilişkin değişim grafiği	30
3.5: Film kalınlığının döndürme hızına ilişkin değişim grafiği	30
3.6: WS-400-6NPP-Lite Laurell döndürerek kaplama cihazı	32
3.7: Cihazda tabanın vakum altında tutulduğu yer	33
4.1: Kırınım olayı	35
4.2: Bruker D8 Advance cihazı	38
4.3: TiO_2 filminin bir kaplama sonrası x-ışını kırınım deseninin görünümü	39

4.4: TiO ₂ filminin iki kaplama sonrası x–ışını kırınım deseninin görünümü	40
4.5: TiO ₂ filminin üç kaplama sonrası x–ışını kırınım deseninin görünümü	41
4.6: TiO ₂ filminin dört kaplama sonrası x–ışını kırınım deseninin görünümü	42
4.7: TiO ₂ filminin beş kaplama sonrası x–ışını kırınım deseninin görünümü	43
5.1: Yarıiletkenlerde temel absorpsiyonun dalgaboyuna göre değişimi	45
5.2: Tipik bir direkt bant geçiş örneği	47
5.3: İndirekt bant geçiş örneği	49
5.4: $(\alpha h\nu)^{1/n}$ değerinin $h\nu$ değerine göre değişim grafiği	51
5.5: Bir kez kaplanan TiO ₂ yarıiletken filmin absorpsiyon $\sim$ dalgaboyu değişim grafiği	53
5.6: Bir kez kaplanan TiO ₂ yarıiletken filmine ait $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ değişim grafiği	54
5.7: İki kez kaplanan TiO ₂ yarıiletken filmine ait absorpsiyon $\sim$ dalgaboyu değişim grafiği	55
5.8: İki kez kaplanan TiO ₂ yarıiletken filmine ait $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ değişim grafiği	56
5.9: Üç kez kaplanan TiO ₂ yarıiletken filmine ait absorpsiyon $\sim$ dalgaboyu değişim grafiği	57
5.10: Üç kez kaplanan TiO ₂ yarıiletken filmine ait $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ değişim grafiği	58
5.11: Dört kez kaplanan TiO ₂ yarıiletken filmine ait absorpsiyon $\sim$ dalgaboyu değişim grafiği	59
5.12: Dört kez kaplanan TiO ₂ yarıiletken filmine ait $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ değişim grafiği	60
5.13: Beş kez kaplanan TiO ₂ yarıiletken filmine ait absorpsiyon $\sim$ dalgaboyu değişim grafiği	61
5.14: Beş kez kaplanan TiO ₂ yarıiletken filmine ait $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ değişim grafiği	62

6.1: Taramalı elektron mikroskopunun şematik görünümü.....	64
6.2 (a): Beş kez kaplanmış TiO ₂ filminin FESEM görüntüsü (1.00 kX)	66
6.2 (b): Beş kez kaplanmış TiO ₂ filminin FESEM görüntüsü (10.00 kX)	66
6.2 (c): Beş kez kaplanmış TiO ₂ filminin FESEM görüntüsü (76.62 kX)	67
6.2 (d): Beş kez kaplanmış TiO ₂ filminin FESEM görüntüsü (150.00 kX)	67
6.2 (e): Beş kez kaplanmış TiO ₂ filminin FESEM görüntüsü (150.00 kX)	68

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- $\vec{k}_e$: Elektronla eşlik eden dalga vektörü
 $\vec{k}_{fn}$: Fonona eşlik eden dalga vektörü
 $\vec{k}_h$: Hole eşlik eden dalga vektörü
 $\vec{\vartheta}_e$: Elektronun hızı
 $\vec{\vartheta}_h$: Holün hızı
 $\vec{E}$: Elektrik alanı
 E_F : Fermi enerji seviyesi
 E_{Fi} : Has yarıiletkenin fermi enerjisi
 E_H : Hidrojen enerjisi
 E_a : Akseptör enerji seviyesi
 E_c : İletim bandının en alt enerji değeri
 E_d : Donör enerji seviyesi
 E_e : Elektronun enerjisi
 E_{fn} : Fonon enerjisi
 E_g : Yasak enerji aralığı
 E_k : Katkılı yarıiletkenlerde katkı atomlarının enerji seviyesi
 E_v : Valans bandının en üst enerji değeri
 E_λ : Soğurulan ışığın enerjisini
 I_0 : Kristale düşen ışığın şiddeti
 $\vec{J}$: Akım yoğunluğu
 N_V : Valans bandındaki hollerin etkin durum yoğunluğunu
 N_a : Akseptör yoğunluğu
 N_c : iletim bandındaki etkin durum yoğunluğunu
 N_d : Donör yoğunluğu
 $g_c(E)$: İletim bandındaki elektronların durum yoğunluğu
 $g_v(E)$: Valans bandındaki hollerin durum yoğunluğu

$\vec{k}$: Dalga vektörü

m_e : Elektronun kütlesi

m_e^* : elektronun etkin kütlesi

m_h : Holün kütlesi

m_h^* : holün etkin kütlesi

n_i : has yarıiletkenin taşıyıcı yoğunluğu

n_n : n-tipi yarıiletkenin iletim bandındaki elektron yoğunluğu

n_p : p-tipi yarıiletkenin iletim bandındaki elektron yoğunluğu

p_n : n-tipi yarıiletkenin valans bandındaki hol yoğunluğu

p_p : p-tipi yarıiletkenin valans bandındaki hol yoğunluğu

θ_B : Bragg açısı

λ_g : Yasak enerji aralığına karşılık gelen dalgaboyu

μ_e : Elektronun mobilitesi

μ_h : Holün mobilitesi

ρ_e : Elektronlar için yük yoğunluğu

ρ_h : Holler için yük yoğunluğu

σ_T : Katkılı yarıiletken için toplam elektriksel iletkenlik

σ_e : Elektronlar tarafından oluşturulan elektriksel iletkenlik

σ_h : Holler tarafından oluşturulan elektriksel iletkenlik

σ_i : Has yarıiletkenin elektriksel iletkenliği

σ_k : Katkılı yarıiletkenin iletkenliği

σ_{0i} : Has yarıiletkene ait elektriksel iletkenlik sabiti

σ_{0k} : Katkılı yarıiletkene ait elektriksel iletkenlik sabiti

τ_e : Elektronun yarı ömrü

τ_h : Holün yarı ömrü

ϵ_R : Yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti

$^{\circ}C$: Santigrat derece

μm : Mikrometre

$\text{\AA}$: Angstrom

$\hbar$: İndirgenmiş Planck sabiti

A : Absorpsiyon

D : Tane boyutu

E : Enerji

I : Malzemeyi geçen ışığın şiddeti

K : Kelvin

T : Sıcaklık

FESEM : Taramalı elektron mikroskobu

a, b, c : Örgü sabitleri

cm : Santimetre

d : Kristal düzlemleri arasındaki mesafe

e : Elektronun yükü

eV : Elektron volt (enerji birimi)

$f(E)$: Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu

g : Gram

$g(E)$: Durum yoğunluğu

h : Planck sabiti

k : Boltzman sabiti

m : Metre

mA : Miliamper

$mbar$: Milibar

n : İletim bandındaki serbest elektron konsantrasyonu, kırılma indisi, tamsayı

nm : Nanometre

p : Valans bandındaki hol konsantrasyonu

rpm : Dakikadaki radyan biriminde dönme miktarı

t : Kalınlık

ΔE : Enerji değeri arasındaki fark

Ω : Ohm

α : Absorpsiyon katsayısı

θ : Açık değeri

λ : Dalgaboyu

μl : Mikrolitre

ρ : Özdirenç

σ : Elektriksel iletkenlik

ν : Frekans

B : Pikin yarı yüksekliğindeki radyan cinsinden tam genişlik

E : Enerji, Elektrik alan şiddeti

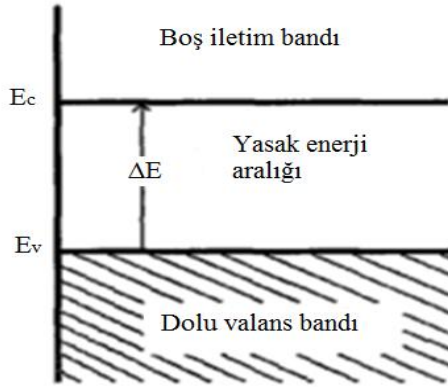
1. GİRİŞ

Tarih boyunca insan “kendisinin ne olduğu” ve “dünyanın nasıl bir yer olduğu” soruları ile zihnini sürekli meşgul etmiştir (Bacanlı, 2011). Bu bağlamda insan, içinde bulunduğu dünyayı anlamlandırmak adına sürekli çevresi ve çevresini saran maddelerle yakından ilgilenmiş ve bu maddelerden en üst düzeyde yararlanmanın yollarını arama çabası içinde olmuştur.

İnsanın maddeyle ilgili yaptığı araştırmalar literatürde geniş yer tutmaktadır. Özellikle maddenin iç yapısına ilişkin fikir veren x-ışını kırınımının 1912 yılında keşfi, maddeyle ilgili araştırmalara farklı bir boyut getirmiş, maddenin elektronik yapısının incelenmesi açısından daha önemli olan periyodik yapılarla ilgili nicel ve nitel bilgiler kazandırmıştır (Kittel, 2005). Maddenin katı, sıvı ve gaz hallerinden sadece katılar periyodik yapıya sahiptir. Bu durum, katı maddeleri ayrı bir araştırma konusu yapmıştır.

Bilindiği üzere maddeler atomlardan oluşur. Atomların birbirlerine uzak olması durumunda, bir atomun elektronları diğer atomun elektronlarıyla etkileşmez. Bununla birlikte, atomlar birbirlerine yaklaştıklarında elektronların sahip oldukları dalga fonksiyonları çakışır. Fermiyon tipi parçacıkların aynı kuantum durumunda olamayacağını vurgulayan Pauli dışarlama ilkesi uyarınca, çakışma sonunda elektronların enerji seviyelerinde yarılmanın oluşacağını belirtmektedir (Tyagi, 1991).

Bu enerji yarılmaları arasındaki fark, çok sayıda atoma sahip tipik bir katıda $1 \cdot 10^{-19} \text{ eV}$ kadardır. Bu ölçüde küçük bir fark ayırt edilemeyeceğinden dolayı, enerji düzeyleri bant şeklinde görülür. Oluşan bu bant yapısı, katının elektriksel iletkenlik fazını belirler. Katılar elektriksel iletkenlik fazlarına göre, iletken (metal, yarı-metal), yarıiletken ve yalıtkan olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Bu fazlar yasak enerji aralıklarına göre Şekil 1.1’de gösterilmiştir.



$$E_g = E_c - E_v = 0 \Rightarrow \text{Metal}$$

$$E_g = E_c - E_v < 0 \Rightarrow \text{Yarı - Metal}$$

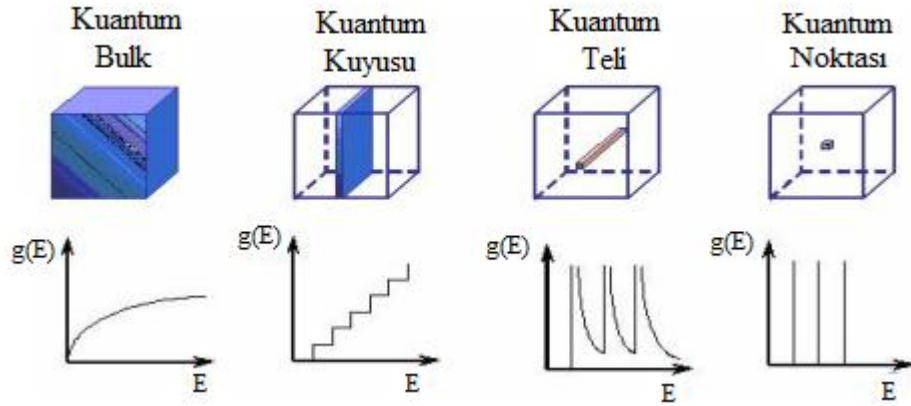
$$E_g = E_c - E_v > 0 \Rightarrow \text{Yarıiletken}$$

$$E_g = E_c - E_v \gg 0 \Rightarrow \text{Yalıtkan}$$

Şekil.1.1 Bir katının bant yapısı ve metal, yarı-metal, yarıiletken ve yalıtkan için yasak enerji aralığı durumları (Smith, 1990)

Mutlak sıfırda ($T = 0\text{ K}$), yarıiletkenler yalıtkan özellik gösterirken, yarıiletkenin ısı yolla uyarılması sonucu, oda sıcaklığında ($T = 300\text{ K}$), elektriksel iletkenliği artar. Yarıiletkenler sıcaklık arttıkça azalan öz dirençlere sahiptirler (Kittel, 2005). Katkı atomları aracılığıyla, yarıiletkenlerin öz dirençleri gereksinimlere göre artırılabilir ya da azaltılabilir. Yarıiletkenler bu özellikleri nedeniyle endüstride yaygın olarak kullanılır.

Elektronların sonsuz küçük enerji aralığında bulunabileceği durumlar, incelenen maddenin fiziksel özelliklerine ilişkin fikir sahibi olunmasını sağlayan durum yoğunluğunu verir. Söz konusu maddenin sahip olduğu boyuta göre sahip olduğu durum yoğunlukları Şekil 1.2’de gösterilmiştir.



Şekil 1.2 $g(E)$ - E değişim grafiği

Şekil 1.2 incelendiğinde, iki boyutlu sistemlerin yani kuantum kuyularının, belirli enerjiler arasında sabit kalması, stabilite gerektiren sistemler için daha kullanışlı olduğunu gösterir.

Doğada mükemmel bir kuantum kuyusu yoktur. Dolayısıyla kuantum kuyusu olarak, kuantum kuyusu özelliği gösteren, kalınlığı $1 \mu\text{m}$ 'den az olan ve ince film olarak adlandırılan filmler kullanılır (Özbey, 2004). Suya, neme, mekanik aşınmalara ve kimyasallara karşı koruyucu tabaka özelliği göstermesi nedeniyle ince filmler endüstride ve günlük yaşamda yaygın bir biçimde kullanılmaktadır.

Günümüzde ince film kaplama yöntemi olarak MBE, sputter, CVD, spray pyrolysis, kimyasal banyo ve döndürerek kaplama gibi birçok yöntem ortaya çıkmıştır. Ekonomik, kolay ve hızlı üretilebilmesi, üretilen filmlerin homojen dağılım göstermesi, endüstriyel amaçlarla üretimin uygulanabilirliği ve üretim için laboratuvar ortamı gerektirmemesi gibi etmenler göz önünde bulundurulduğunda, döndürerek kaplama yönteminin uygun bir yöntem olduğu söylenebilir. Nitekim, TiO_2 ince film üretme sürecinde verimli bir yöntem olup birçok araştırmacı tarafından yaygın bir biçimde kullanılmaktadır.

1.1. TiO₂ Bileşiğinin Özellikleri

TiO₂ geniş bant aralığına (~3,00 eV – 5,00 eV) sahip olup, yüksek geçirgenlik özelliğini geniş dalgaboyu aralığında göstermektedir. Bununla birlikte, TiO₂ yüksek kırılma indisine ($n \sim 2,3$) ve yüksek erime sıcaklığına (1850 °C) sahip olması nedeniyle opto-elektronik uygulamalar için uygun bir malzemedir. Hidrojen bağları kurarak suya bağlanabilme özelliğinin düşük düzeyde olması nedeniyle günlük yaşamda kendiliğinden temizlenen yüzeyler için tercih edilmektedir.

TiO₂ güçlü oksidasyonu ve kimyasal stabilitesinin yanı sıra, toksik olmaması gibi nedenlerden dolayı birçok yarıiletkenle göre daha kullanışlıdır. TiO₂ parçaları kaplanacak yüzeye tutunmakta zorlanırlar, yüksek konsantrasyonlarda kümelenme eğilimi gösterirler ve sürekli bir yapı özelliğine sahip değildirler. TiO₂ ince filmler hava ve su arıtımı, gaz algılayıcı ve güneş pili, dielektrik materyal, dalga kılavuzu vb. uygulamalar için elverişlidir. Bu özellikleri nedeniyle TiO₂ ince filmler son zamanlarda önemli bir araştırma konusu olarak literatürde geniş yer tutmuştur (Hu ve Yuan, 2005). TiO₂'in anataz, brukit ve rutil olmak üzere üç fazı bulunmaktadır.

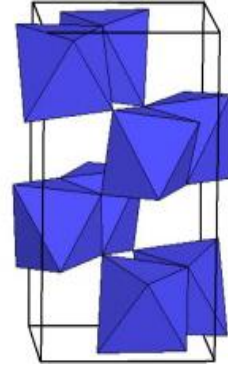
1.1.1. Brukit TiO₂ bileşiğinin özellikleri

Brukit, TiO₂ kristalinin en düşük aktivasyon enerjisine sahip olan fazıdır. Daha çok güneş hücrelerinde kullanılan brukit TiO₂'in üretimi diğer fazlara göre daha zordur. Brukit fazdaki TiO₂ yüksek sıcaklıklarda rutil faza dönüşeceğinden düşük sıcaklıklarda üretilir. Genelde, brukit TiO₂ doğada minerallerin yapısında bulunur.

Birim hücreinde 24 atom ve 8 molekül bulunduran brukit TiO₂'in katı içerisinde oluşturduğu hücreler ortorombik bir yapı gösterirler. Brukit TiO₂'in örgü sabitleri $a = 9,18 \text{ Å}$, $b = 5,45 \text{ Å}$ ve $c = 5,15 \text{ Å}$ olup yoğunluğu $3,99 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 'tür (Mo, 1995). Brukit TiO₂ kristaline ilişkin örnekler Şekil 1.3 ve Şekil 1.4'te gösterilmiştir.



Şekil 1.3 Brukit TiO_2 'in makro görünümü



Şekil 1.4 Brukit TiO_2 'in birim hücresi

Brukit TiO_2 yaklaşık 3,4-3,55 eV yasak enerji aralığı ve 2-2,4 kırılma indisine sahip indirekt bant aralığı olan kristaldir. Ayrıca brukit TiO_2 kristali tavlama sıcaklıklarına göre değişen tane boyutlarına da sahiptir. Brukit TiO_2 kristali 400 - 800 °C derece arasında tavlama durumunda 6,1 - 12,9 nm arasında değişen tanecik boyutlarına sahip olur (Akkaya Arıer ve Tepehan, 2011).

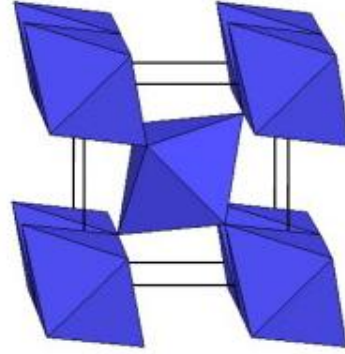
1.1.2. Rutil TiO_2 bileşiğinin özellikleri

TiO_2 'in üç fazı arasında, kimyasal ve termal dengesi en yüksek olan rutil fazıdır. Stabilite gerektiren sistemlerde rutil fazın kullanılması daha uygun olur.

Birim hücreinde 6 atom ve 2 molekül bulunduran rutil TiO_2 'in katı içerisinde oluşturduğu hücreler tetragonal bir yapı gösterir. Rutil TiO_2 'in örgü sabitleri $a = 4,59 \text{ Å}$ ve $c = 2,96 \text{ Å}$ olup yoğunluğu $4,13 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 'tür (Mo, 1995). Rutil TiO_2 kristaline ilişkin örnekler Şekil 1.5 ve Şekil 1.6'da gösterilmiştir.



Şekil 1.5 Rutil TiO_2 'in makro görünümü



Şekil 1.6 Rutil TiO_2 'in birim hücresi

Rutil TiO_2 yaklaşık 3,0 eV yasak enerji aralığı ve 2,7 civarında kırılma indisine sahip direkt bant aralığı olan kristaldır (Fujishima ve ark., 1999). Rutil TiO_2 kristali diğer fazlara göre daha yüksek sıcaklıklarda üretilir. Diğer fazlardaki TiO_2 kristallerinin ısı yolla rutil faza dönüşmesi, bu fazdaki TiO_2 kristalinin üretimini kolaylaştırır.

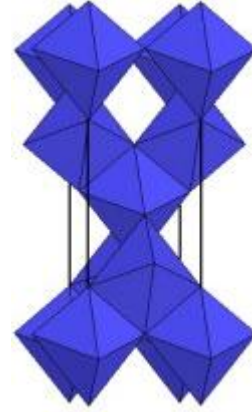
1.1.3. Anataz TiO_2 bileşiğinin özellikleri

TiO_2 kristalinin üstün yönleri incelendiğinde, fotoiletkenliği, elektron-hol çifti üretiminin kolaylığı ve homojen yük dağılımı sağlayabiliyor olması gibi özellikleri ön plana çıkmaktadır. TiO_2 'in üç fazı arasında, bu özellikleri en belirgin olarak gösteren anataz fazıdır (Hu ve Yuan 2005). Bu nedenle anataz fazı TiO_2 kristallerinin diğer fazlarına göre araştırmacıların dikkatini daha fazla çekmektedir.

Birim hücresinde 12 atom ve 4 molekül bulunduran TiO_2 'in katı içerisinde oluşturduğu hücreler tetragonal bir yapı oluşturmaktadır. Örgü sabitleri $a = 3,78 \text{ Å}$ ve $c = 9,52 \text{ Å}$ 'dur. Yoğunluğu $3,79 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 'tür (Mo, 1995). Anataz TiO_2 kristaline ilişkin örnekler Şekil 1.7 ve Şekil 1.8'de gösterilmiştir.



Şekil 1.7 Anataz TiO_2 'in makro görüntüsü.



Şekil 1.8 Anataz TiO_2 'in birim hücresi

Anataz TiO_2 yaklaşık 3,2 eV yasak enerji aralığı ve 2 - 2,4 kırılma indisine sahip direkt bant aralıklı kristaldir (Karvinen ve ark., 2003).

Anataz TiO_2 kristali tavlama sıcaklıklarına göre değişen tane boyutlarına sahiptir. TiO_2 kristali 400 - 800 °C dereceleri arasında tavlaniırsa, 6,2 - 21,1 nm arasında değişen parçacık boyutlarına sahip olur (Akkaya Arıer ve Tepehan, 2011). Anataz TiO_2 'in 600 °C ve üstündeki tavlama sıcaklıklarında rutil faza dönüşeceği (El-Maghraby ve ark., 2008) dikkate alındığında, tavlama sıcaklığının 400-600 °C olarak seçilmesi daha uygun olur.

1.2. Amaç

Bu çalışmanın amacı, döndürerek kaplama yöntemini kullanarak TiO_2 yarıiletken filmini elde etmek ve elde edilen filmi optik ve fiziksel özellikleri itibarıyla incelemektir.

2. YARIİLETKENLER

Maddeler genelde elektriksel iletkenliklerine göre sınıflandırılır. Maddelerin elektriksel iletkenlik fazlarının öz direnç değerlerine göre değişimi şöyle gösterilmektedir (Kittel, 2005):

$$10^{-4} \Omega \cdot m \geq \rho \geq 10^{-6} \Omega \cdot m, Metal \quad (2.1)$$

$$10^{10} \Omega \cdot m \geq \rho \geq 10^{-6} \Omega \cdot m, Yarıiletken \quad (2.2)$$

$$\rho \geq 10^{10} \Omega \cdot m, Yalıtkan \quad (2.3)$$

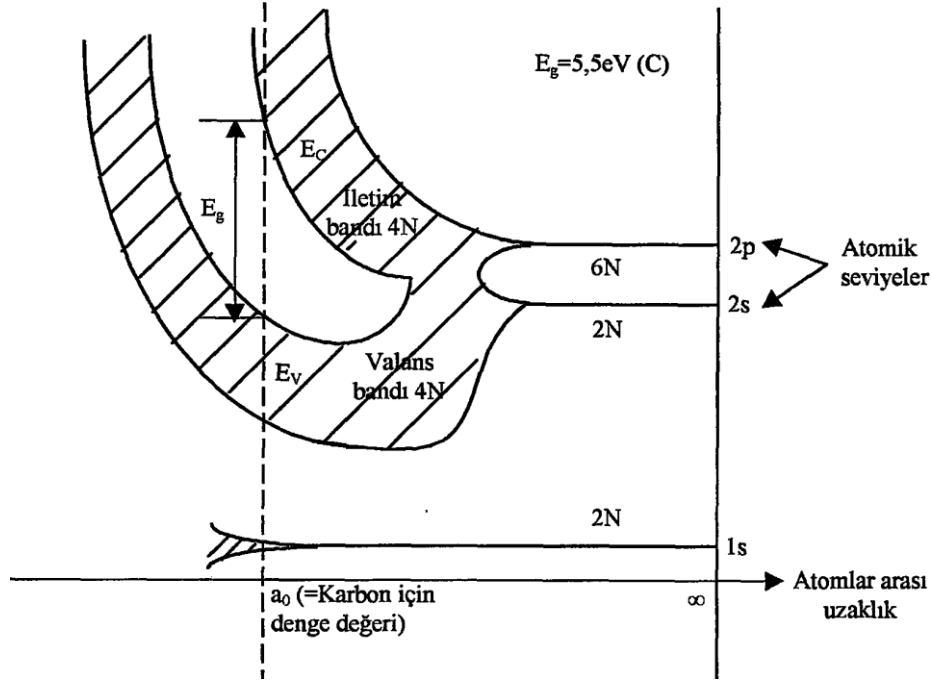
Yarıiletkenlerde elektriksel iletim, yarıiletkenin iletim bandındaki serbest elektronlar ve valans bandındaki holler tarafından sağlanır. Bant yapıları, tamamen dolu değerlik bandı ve boş olan iletkenlik bandından oluşur. Bu bant yapısı yalıtkanların bant yapısıyla benzerlik gösterse de değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasında kalan yasak enerji aralığı yalıtkanlardan daha küçüktür.

Yarıiletkenin ısı yolla uyarılması elektriksel iletkenliğinin artmasını sağlar. Bununla birlikte, katkı atomlarıyla malzemenin öz direncinin azaltılması yarıiletkenleri metallerden ayıran en önemli özelliktir. Bu özellikleri nedeniyle, yarıiletkenler elektronik cihaz üretimi bakımından uygun malzemeler olarak tercih edilir.

2.1. Katılarda Bant Oluşumu ve Yarıiletkenlerde Bant Yapısı

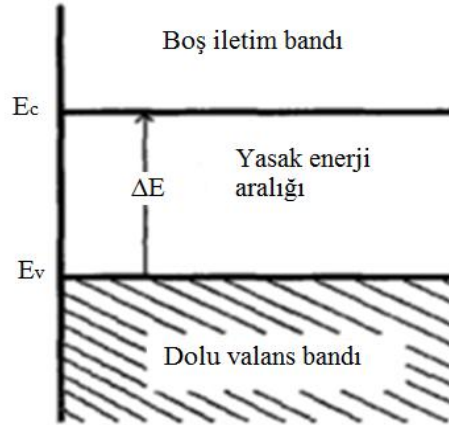
Her atomun elektronlarının sahip olduğu enerji seviyeleri vardır. Maddenin sıvı ve gaz fazlarında, atomların sahip oldukları enerji seviyeleri birbirlerini etkilemeyecek kadar uzaktayken, katı fazında atomların enerji seviyeleri birbirleriyle etkileşmesi sonucu fermiyon tipi parçacıklar aynı kuantum durumunda

olamayacağından (Pauli dışarlama ilkesi) enerji seviyelerinde yarılmalara ortaya çıkmaktadır (Tyagi, 1991). Örneğin, karbon kristalindeki enerji yarılmaları Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Karbon kristalindeki enerji yarılmaları (McKelvey, 1966)

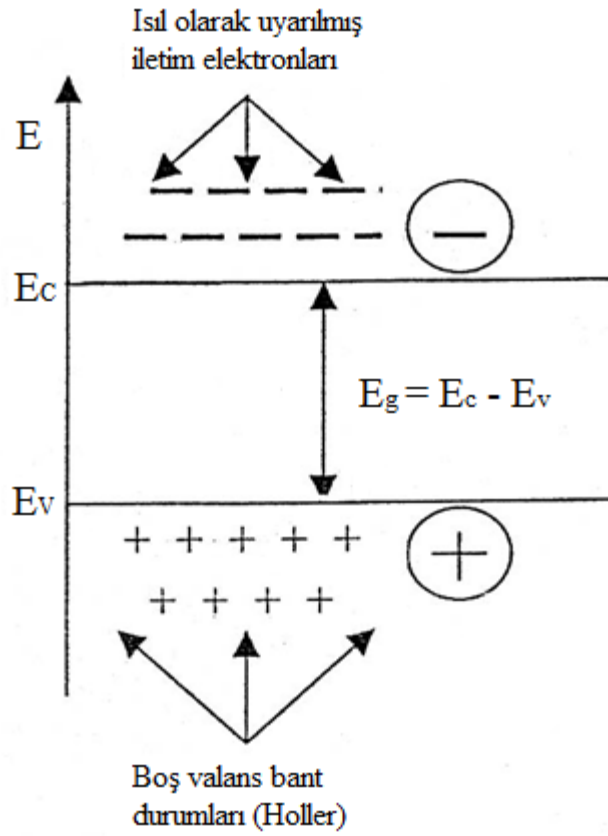
Tipik bir katı için enerji yarılmaları arasındaki fark yaklaşık $1 \cdot 10^{-19} \text{ eV}$ değerindedir. Böylesi küçük enerji farkının ayırt edilememesi nedeniyle, incelenen katının elektronlarının sahip olduğu enerji farkları süreklilik gösterir ve bant teorisiyle incelenir. Bir katının bant yapısı, o katının elektriksel ve optik özellikleri hakkında bilgi vermesi nedeniyle oldukça önemlidir. Örneğin, $T = 0 \text{ K}$ ’de bir yarıiletkenin basit bant yapısı Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 $T = 0\text{ K}$ 'de bir yarıiletkenin basit bant yapısı (Smith, 1990)

Şekil 2.2'deki E_v bağı elektronların bulunduğu valans bandının sahip olabileceği en yüksek, E_c ise iletme katkıda bulunan serbest elektronların sahip olabileceği en düşük enerji seviyesini gösterir. E_c ve E_v enerjileri arasında bulunan $\Delta E = E_c - E_v$ bandı yasak enerji bandını ifade eder. Yasak enerji aralığı olarak da ifade edilen bu bölgede elektron bulunmamaktadır. $T = 0\text{ K}$ 'de yarıiletkenin bütün elektronları valans bandında bulunurlar. Dolayısıyla elektriksel iletim gözlenmez, malzeme mükemmel bir yalıtkan özelliği gösterir. Başka bir deyişle, valans bandında bulunan elektronlar iletim bandına geçemezler (Kittel, 2005).

Yarıiletken, yasak enerji aralığına eşit ya da daha büyük bir enerji ile ısı veya ışık yoluyla uyarılırsa, valans bandında bulunan elektronlar iletim bandına geçerler. İletim bandına geçen elektronlar, valans bantlarında hol adı verilen boşluklar bırakır. Bir hol valans bandında bulunan başka bir elektron tarafından doldurulabilir. Holü dolduran elektronun yerinde başka bir hol oluşur. Böylece, pozitif yüklü kabul edilen holün valans bandı içerisinde yer değiştirmesi sağlanır. Böylece elektriksel iletim, iletim bandındaki elektronlar ve valans bandındaki holler aracılığıyla gerçekleşmiş olur. Sıcaklığın artmasıyla elektronlar ve hollerin sayısı artar. Bu özellik, yarıiletkenlerin iletkenliğinin sıcaklıkla artmasını sağlar. Isıl yolla uyarılmış bir yarıiletkenin elektron ve hollerinin görünümü Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3 Isıl yolla uyarılmış bir yarıiletkende elektron ve holler (Smith, 1990)

Yarıiletken malzemenin elektriksel iletimi, iletim bandındaki elektronlar ve valans bandındaki holler aracılığıyla gerçekleşir. Yarıiletkenlere yapılan yabancı atom katkıları, onların elektriksel iletkenliklerini değiştirir. Yarıiletkenler, bu özellikleri nedeniyle has ve katkılı yarıiletkenler olmak üzere iki ayrı grupta incelenebilir (Tyagi, 1991).

2.2. Has Yarıiletkenler

Aynı cins atom ya da moleküllerin oluşturduğu yarıiletkenlere has yarıiletkenler denir. Bu tip yarıiletkenlerde iletim bandına çıkan her elektrona karşılık valans bandında bir hol oluşur. Hol yoğunluğu daima iletim elektronlarının

yoğunluğuna eşit olmalıdır. Yarıiletkende, $T = 0 K$ iken iletim elektronları yoktur. $T = 0 K$ 'de yarıiletkenler, elektriksel iletkenlik bakımından yalıtkan gibi davranış gösterir. $T > 0 K$ iken has yarıiletkenin ısı yolla uyarılması sonucu valans banttan iletim bandına çıkan iletim elektronları bulunur. (Tyagi, 1991).

Has olmayan bir yarıiletkende iletim bandındaki elektron yoğunluğunun valans bandındaki hol yoğunluğuna oranı malzemenin safsızlığı hakkında bilgi verir. Yarıiletkenler, elektron yoğunluğu (n) hol yoğunluğundan (p) fazla ise n-tipi yarıiletken, hol yoğunluğu elektron yoğunluğundan fazla ise p-tipi yarıiletken olarak tanımlanır.

Yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliğinin belirlenmesinde serbest yük yoğunluklarının bilinmesi önemlidir. Bu nedenle taşıyıcıların yoğunluğunu belirlemek için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu kullanılır. T sıcaklığında, belirli bir E enerji seviyesinin bir elektron tarafından işgal edilme olasılığını belirten Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu,

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}} \quad (2.4)$$

denklemleriyle gösterilir. Burada;

E_F : Fermi enerjisini

k : Boltzman sabitini

T : Sıcaklığı göstermektedir.

Bu denkleme göre, mutlak sıfır değerinde, E_F Fermi enerji seviyesinden daha büyük enerjiye sahip bir elektronun olamayacağı açıktır. Dolayısıyla Fermi enerji seviyesini, bir katıda mutlak sıfır sıcaklığında katının sahip olduğu elektronların bulunabileceği en yüksek enerji seviyesi olarak tanımlamak olanaklıdır.

$(E - E_F) \gg kT$ olması durumunda, Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu Maxwell – Boltzman dağılım fonksiyonuna dönüşür ve bu fonksiyon

$$f(E) = e^{-\frac{E-E_F}{kT}} \quad (2.5)$$

şeklinde gösterilir.

Yarıiletkenlerde taşıyıcı yoğunluğunu belirlemek için dağılım fonksiyonlarından yararlanılır. n ile gösterilen iletim bandındaki elektron yoğunluğu,

$$n = \int_{E_{C_1}}^{E_{C_2}} f(E) g_C(E) dE = \frac{8\sqrt{2\pi}}{h^3} m_e^{*3/2} e^{\frac{E_F}{kT}} \int_{E_C}^{\infty} \sqrt{E - E_C} e^{-\frac{E}{kT}} dE \quad (2.6)$$

denklemleriyle gösterilir. Burada;

$g_C(E)$: İletim bandındaki elektronların durum yoğunluğunu

$g_C(E)dE$: E ile $E + dE$ enerji aralığında bulunan durum sayısını

E_{C_1} : İletim bandının alt enerji değerini

E_{C_2} : İletim bandının üst enerji değerini.

m_e^* : Elektronun etkin kütlesini ifade etmektedir.

Böylece, iletim bandındaki elektron yoğunluğu,

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m_e^*}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_C - E_F}{kT}} = N_C e^{-\frac{E_C - E_F}{kT}} \quad (2.7)$$

denklemleri ile ifade edilir. Bu denklemde,

N_C : İletim bandındaki etkin durum yoğunluğunu

h : Planck sabitini gösterir.

Benzer şekilde, valans bandındaki hol yoğunluğu ise,

$$p = \int_{E_{V_1}}^{E_{V_2}} [1 - f(E)] g_V(E) dE = 2 \left(\frac{2\pi m_h^*}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_F}{kT}} \int_{-\infty}^{E_V} \sqrt{E_V - E} e^{\frac{E}{kT}} dE \quad (2.8)$$

eşitliği ile hesaplanır. Bu eşitlikte,

$g_V(E)$: Valans bandındaki hollerin durum yoğunluğunu

$g_V(E)dE$: E ile $E + dE$ enerji aralığında bulunan durum sayısını

E_{V_1} : Valans bandının üst enerji değerini

E_{V_2} : Valans bandının alt enerji değeri

m_h^* : Valans bandındaki holün etkin kütlelerini ifade eder.

Böylece, valans bandındaki mevcut hol yoğunluğu,

$$p = 2 \left(\frac{2\pi m_h^*}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_V - E_F}{kT}} = N_V e^{-\frac{E_F - E_V}{kT}} \quad (2.9)$$

denklemlerle gösterilir. Burada, N_V , valans bandındaki etkin durum yoğunluğunu ifade eder.

Has yarıiletkenlerde $n = p$ olmasından dolayı, has durumdaki yarıiletkenlerin serbest taşıyıcı yoğunluğu n_i ile gösterilir.

$$n_i = 2 \left[\frac{2\pi (m_e^* m_h^*)^{1/2} kT}{h^2} \right]^{3/2} e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (2.10)$$

Bu denklemden de anlaşılacağı gibi taşıyıcı yoğunluğu sıcaklığa, taşıyıcıların etkin kütlelerine ve yasak enerji aralığına bağlı olarak değişmektedir.

$$n_i = n_i(T, m_e^*, m_h^*, E_g) \quad (2.11)$$

İncelenen bir yarıiletkenin etkin kütleleri ve yasak enerji aralığının sabit olması göz önünde bulundurulduğunda toplam taşıyıcı yoğunluğunun sıcaklığa bağlı olarak değiştiği görülür.

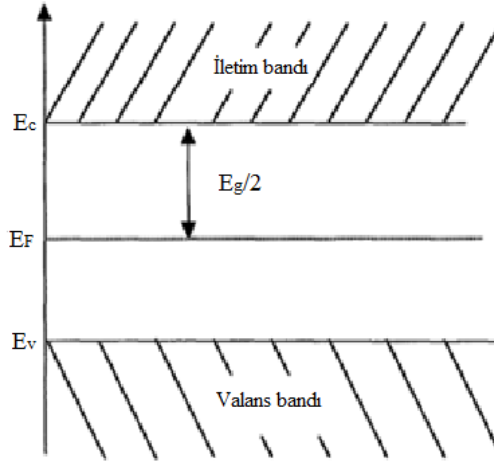
$$n = n(T) \quad (2.12)$$

$$p = p(T) \quad (2.13)$$

Has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi,

$$E_F = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} kT \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \quad (2.14)$$

denklemleri ile ifade edilir. $m_e^* \cong m_h^*$ kabul edilirse, Fermi enerji seviyesi yasak enerji aralığının ortasında yer alır. Bir has yarıiletkenin Fermi enerji seviyesi Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Bir has yarıiletkenin Fermi enerji seviyesinin gösterimi (Smith, 1990)

2.3. Katkılı Yarıiletkenler

Çoğu endüstriyel uygulamada iletimi holler ya da elektronlar aracılığıyla yapan malzemelere, başka bir deyişle katkılı yarıiletkenlere gereksinim duyulur. Bu bağlamda, uygun safsızlık atomlarının ya da moleküllerinin yarıiletkeneye uygun tekniklerle katkılanmasıyla, elektriksel iletimin yalnızca elektronlar ya da holler aracılığıyla gerçekleştiği katkılı yarıiletkenler oluşturulabilir.

Yarıiletkenlerin elektriksel özelliklerinde önemli değişikliklere yol açan katkılama işlemi sonrasında, eğer yarıiletken donör atomlarıyla katkılanmışsa, n-tipi; akseptör atomlarıyla katkılanmışsa, p-tipi iletim gösterir.

Yarıiletkenlerin tipi elektron ve hol yoğunluğu sembollerine alt indis olarak yazılır. Eğer yarıiletken çoğunluk taşıyıcıları elektronlar olan n-tipi bir yarıiletken ise serbest elektron ve hol yoğunlukları,

$$n = n_n \quad (2.15)$$

$$p = p_n \quad (2.16)$$

olarak, çoğunluk taşıyıcıları holler olan p-tipi yarıiletken ise serbest elektron ve hol yoğunlukları,

$$n = n_p \quad (2.17)$$

$$p = p_p \quad (2.18)$$

olarak gösterilir.

Yarıiletkenlerin iletim elektronlarının yoğunlukları ile hol yoğunluklarının arasındaki bağıntıyı ifade eden Mass-action yasası katkılı yarıiletkenler için de geçerlidir.

$$n_n \cdot p_n = n_p \cdot p_p = n_i^2(T) \quad (2.19)$$

Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, yasak enerji aralığında katkı atomlarının cinsine ve yoğunluğuna bağlı olarak değişir ve

$$E_F = E_{Fi} + kT \sinh^{-1} \left(\frac{N_D - N_A}{2n_i} \right) \quad (2.20)$$

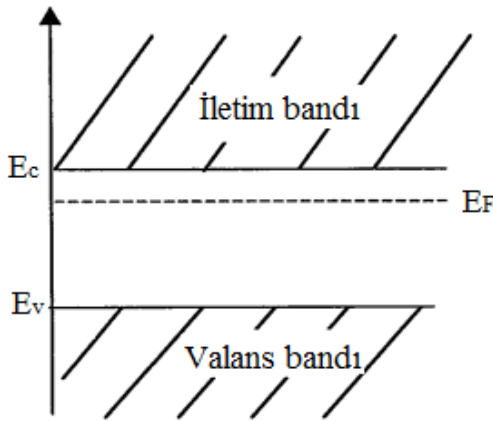
denklemiyle ifade edilir. Burada,

E_{Fi} : Has yarıiletken için fermi enerjisini

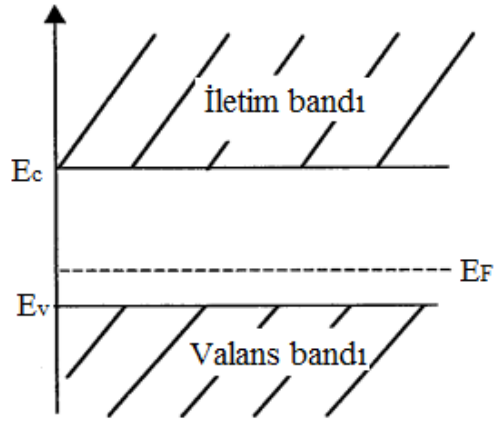
N_d : Donör yoğunluğunu

N_a : Akseptör yoğunluğunu gösterir.

Denklemden de anlaşılacağı gibi, Fermi enerji seviyesi, yarıiletkene donör atomları katkılıandığında iletim bandına, akseptör atomu katkılıandığında valans bandına doğru bir kayma gösterecektir. Fermi enerji seviyesine ilişkin kayma durumları Şekil 2.5’de gösterilmiştir.



Şekil 2.5.a Donör katkılı yarıiletkenin bant yapısı (Smith, 1990)



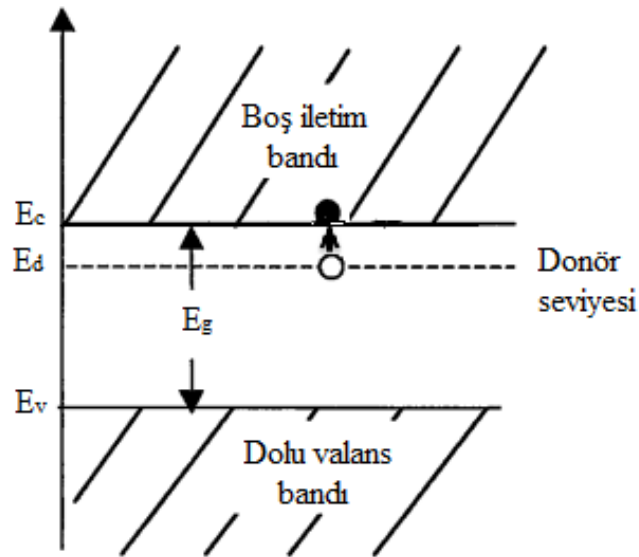
Şekil 2.5.b Akseptör katkılı yarıiletkenin bant yapısı (Smith, 1990)

2.3.1. n-tipi yarıiletkenler

n-tipi yarıiletkenler serbest elektron konsantrasyonu hol konsantrasyonundan daha fazla olan yarıiletkenlerdir.

$$n_n > p_n \quad (2.21)$$

n-tipi yarıiletkenler donör atomları katkılanarak elde edilirler. Elektriksel iletkenliğe katkıda bulunan çoğunluk taşıyıcılarını elektronlar oluşturur. Katkı atomlarından gelen elektronlar iletim bandına yakın bir seviyede, yasak enerji aralığında bulunan donör enerji seviyesinden gelir. Donör atomlarından kaynaklı oluşan bu seviye, donör seviyesi olarak adlandırılır ve E_d ile gösterilir. n-tipi yarıiletkenin bant yapısı Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6 n-tipi yarıiletkenin bant yapısı (Smith, 1990)

n-tipi yarıiletken için donör enerji seviyesini veren denklem,

$$E_d = \left(\frac{1}{\epsilon_R}\right)^2 \frac{m_e^*}{m_e} E_H \quad (2.22)$$

ile gösterilir. Burada,

ϵ_R : Yarıiletkenin bağıl dielektrik sabitini

m_e^* : Elektronun etkin kütlesini

m_e : Elektronun kütlesini

E_H : Hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisini ifade eder.

Şekil 2.6'dan da anlaşılacağı üzere n-tipi yarıiletkenlerde bir donör atomunun iyonlaşması, donör enerji seviyesinden iletim bandına elektron geçişi anlamına gelir. Dolayısıyla iletim bandına serbest elektronun geçişi valans bandında hol oluşturmaz. Bu tip yarıiletkenlerin elektron yoğunluğu, donör yoğunluğuyla yakından ilişkilidir (Tyagi, 1991).

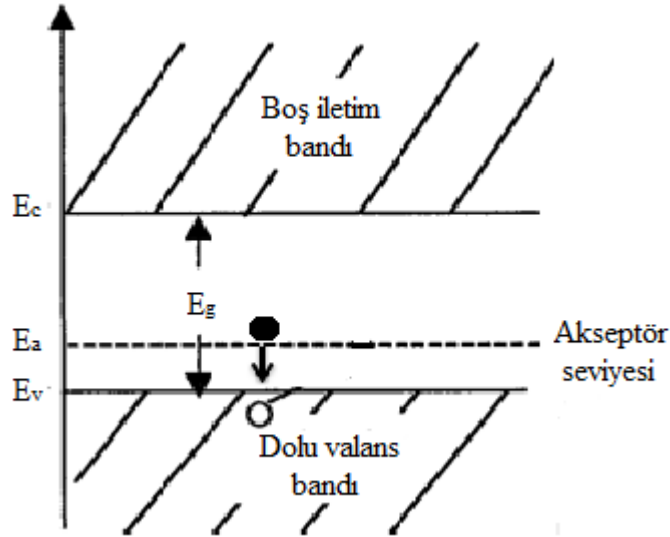
2.3.2. p-tipi yarıiletkenler

p-tipi yarıiletkenler hol konsantrasyonu serbest elektron konsantrasyonundan daha fazla olan yarıiletkenlerdir.

$$p_p > n_p \quad (2.23)$$

p-tipi yarıiletkenler akseptör atomları katkılanarak elde edilirler. Elektriksel iletkenliğe katkıda bulunan çoğunluk taşıyıcıları pozitif yük taşıyıcı özelliği gösteren hollerdir. Katkı atomlarından kaynaklı olarak oluşan holler valans bandına yakın bir seviyede, yasak enerji aralığında bulunur. Akseptör atomlarından kaynaklı oluşan bu

seviye, akseptör seviyesi olarak adlandırılır ve E_a ile ifade edilir. p-tipi yarıiletkenin bant yapısı Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



Şekil 2.7 p-tipi yarıiletkenin bant yapısı (Smith, 1990)

p-tipi yarıiletken için akseptör enerji seviyesini veren denklem,

$$E_a = \left(\frac{1}{\epsilon_R}\right)^2 \frac{m_h^*}{m_h} E_H \quad (2.24)$$

ile gösterilir. Burada,

ϵ_R : Yarıiletkenin bağıl dielektrik sabitini

m_e^* : Elektronun etkin kütlesini

m_e : Elektronun kütlesini

E_H : Hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisini ifade eder.

Bu tip yarıiletkenlerin hol yoğunluğu, akseptör yoğunluğuyla yakından ilişkilidir. Elektriksel iletkenliğe daha çok holler katkıda bulunur.

p-tipi yarıiletkenlerde akseptör atomunun iyonlaşması, valans bandından akseptör enerji seviyesindeki holün yerini dolduracak elektron geçişi anlamını taşır. Dolayısıyla hol valans bandının en üst enerji seviyesine düşer. Valans bandına düşen bu hol, serbest taşıyıcı özelliği gösterir. Bu tip yarıiletkenlerin hol yoğunluğu, akseptör yoğunluğuyla yakından ilişkilidir (Tyagi, 1991).

2.4. Elektriksel İletkenlik ve Mobilite

Bir yarıiletkene bir $\vec{E}$ elektrik alanı uygulanması halinde, elektronlar elektrik alana zıt, holler ise elektrik alan yönünde hareket eder. Etkisi altında kaldığı elektrik alan sonucunda, elektronların ve hollerin sahip oldukları sürüklenme hızı uygulanan elektrik alan şiddetinin büyüklüğü ile doğru orantılı olur. Sürüklenme hızının, birim elektrik alan şiddetine oranı sabittir. Bu sabit mobiliteye eşit olup μ ile gösterilir. Bir yarıiletkenin elektron ve hol mobilitesi,

$$\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e^*} = \frac{v_e}{E} \quad (2.25)$$

$$\mu_h = \frac{e\tau_h}{m_h^*} = \frac{v_h}{E} \quad (2.26)$$

denklemleri ile ifade edilir. Burada,

v_e : elektronun süratini

v_h : holün süratini

τ_h : holün yarı ömrünü

τ_e : elektronun yarı ömrünü gösterir.

Bu durumda mobilite, birim elektrik alan şiddeti başına düşen yüklü parçacığın sürati olarak tanımlanabilir.

Mobilite, yarıiletkenin saflığına ve sıcaklığına bağlı olarak değişir. Yarıiletkenlerde elektriksel iletim, iletim bandındaki elektronlar ve valans bandındaki holler aracılığıyla sağlanır. Elektronların ve hollerin oluşturduğu akım yoğunluğu taşıyıcıların yük yoğunlukları ile hızlarının çarpımına eşittir. $\vec{E}$ elektrik alanı uygulanan bir yarıiletkende oluşan toplam akım yoğunluğu,

$$\vec{J} = \rho_e \vec{v}_e + \rho_h \vec{v}_h = -en\vec{v}_e + ep\vec{v}_h \quad (2.27)$$

denklemleri ile gösterilir. Burada,

$\vec{J}$: akım yoğunluğunu

ρ_e : elektronlar için yük yoğunluğunu

ρ_h : holler için yük yoğunluğunu

$\vec{v}_e$: elektronların katı içerisindeki sürüklenme hızını

$\vec{v}_h$: hollerin katı içerisindeki sürüklenme hızını

e : elektronun yükünü

p : hol yoğunluğunu

n : elektron yoğunluğunu gösterir.

Elektriksel iletkenlik, birim elektrik alan başına düşen akım yoğunluğu olarak tanımlanır ve

$$\sigma = \frac{J}{E} \quad (2.28)$$

şeklinde gösterilir. Böylece, $\vec{E}$ elektrik alanı uygulanan bir yarıiletkende toplam akım yoğunluğu ifadesi,

$$\vec{J} = e(n\mu_e + p\mu_h)\vec{E} \quad (2.29)$$

şeklinde yazılabilir. Buradan da elektronlar ve holler tarafından oluşturulan elektriksel iletkenlik,

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad (2.30)$$

şeklinde düzenlenebilir. Bu denklemden de anlaşılacağı üzere, elektriksel iletkenlik taşıyıcıların yoğunlukları ve mobiliteler ile değişen bir yapı gösterir.

Has yarıiletkenlerde elektriksel iletkenlik σ_i ile ifade edilir ve

$$\sigma_i = en_i(\mu_e + \mu_h) \quad (2.31)$$

bağıntısı ile gösterilir. Buradan,

$$\sigma_i = 2e(\mu_e + \mu_h) \left[\frac{2\pi(m_e^*m_h^*)^{1/2}}{h^2} \right]^{3/2} e^{-\left(\frac{E_g}{2kT}\right)} = \sigma_{0i} e^{-\left(\frac{E_g}{2kT}\right)} \quad (2.32)$$

denklemini elde edilir. Benzer şekilde, katkı yarıiletkenlerde ise elektriksel iletkenlik σ_k ile ifade edilir ve

$$\sigma_k = \sigma_{0k} e^{-\left(\frac{E_k}{2kT}\right)} \quad (2.33)$$

bağıntısı ile gösterilir. Burada,

E_k : katkı yarıiletkenlerde katkı atomlarının enerji seviyesini

σ_{0k} : yarıiletkenin, $T = 0K$ 'deki iletkenliğini gösterir.

Katkılı yarıiletken için toplam elektriksel iletkenlik σ_T ile ifade edilir ve

$$\sigma_T = \sigma_i + \sigma_k = \sigma_{0i} e^{-\left(\frac{E_g}{2kT}\right)} + \sigma_{0k} e^{-\left(\frac{E_k}{2kT}\right)} \quad (2.34)$$

denklemleri ile gösterilir. Yüksek sıcaklıklarda σ_i baskın olup, has yarıiletken özelliği gösterir. Düşük sıcaklıklarda ise σ_k baskın olup, katkılı yarıiletken özelliği gösterir.

3. FİLMLERİN ELDE EDİLMESİ

3.1. Film Kaplanacak Tabanın Hazırlanması

İnce film üretiminde, filmin tabana tutunabilmesi ve homojen dağılımının sağlanabilmesi için taban seçimi büyük önem taşır. Filmin kaplanacağı taban düz ve temiz olmalıdır. Bir başka deyişle, tabanda daha önceden oluşmuş toz ve yağ tabakaları ya da çizikler bulunmamalıdır. Ayrıca, film kaplanacak tabanın tavlama sıcaklığına dayanıklı olması gerekir.

Seçilen tabanı film kaplamaya hazırlamak için birtakım fiziksel ve kimyasal işlemler gerçekleştirilir. Bu amaçla önce, tabanların boyutları kullanılacak deneysel yöntem göz önünde bulundurularak hesaplanır ve cam, uygun ebatlarda kesilir. Daha sonra kesilen tabanlar, saf ya da deiyonize su ve çeşitli kimyasal çözücüler kullanılarak temizlenir. Eğer taban daha sonra kullanılmak üzere hazırlanmış ise, fiziksel ve kimyasal etkileşmelerle karşılaşabileceği dikkate alınarak izole edilmiş ortamlarda saklanmalıdır.

3.2. Sol-Jel Yöntemi

Epitaksiyal yöntemlerle film üretimi yüksek sıcaklık ortamlarında çalışmayı gerektirir. Çalışılan yüksek sıcaklıklar, tabanın ya da üretilecek olan filmin kimyasal yönden etkilenmesine, dolayısıyla zarar görmesine yol açabileceğinden epitaksiyal yöntemler ucuz, hızlı ve seri üretim için endüstride kullanımı pek tercih edilmez. Bu nedenle, endüstride daha çok düşük sıcaklıklarda çalışmaya olanak sağlayan yöntemler kullanılır. Bu yöntemlerden biri de sol-jel yöntemidir.

Sol-jel yöntemi cam, seramik ve metal gibi çeşitli tabanlar kullanılarak malzemeye optik, elektronik, kimyasal ve mekanik vb. özellikler kazandırmak amacıyla uygulanan bir kaplama yöntemidir (Atay, 2008). Bu yöntem uyarınca önce, öncül tuz ve kimyasal çözücülerini kullanılarak çözelti elde edilir. Sonra, bu çözelti

eskitme ve buharlaştırma gibi birtakım işlemlere tabi tutularak jele dönüştürülür. Böylece jel kaplamaya hazır hale getirilmiş olur. Bu yöntem birçok tek ya da çok bileşenli oksit filmlerin üretiminde tercih edilir ve endüstride yaygın biçimde kullanılır. Sol-jel yönteminin üstünlükleri şöyle sıralanabilir (Altuncu, 2012):

- Geniş yüzeylerde kolayca uygulanabilir.
- Başka yöntemlere göre daha düşük çalışma sıcaklıkları gerektirir.
- Pürüzlü ve pürüzsüz yüzeylerin homojen olarak kaplanmasını olanaklı kılar.
- Nanokristal yapılar elde edilebilir.
- Çok katmanlı kaplamalar yapılabilir.
- Kaplama süreci laboratuvar koşullarını gerektirmez.

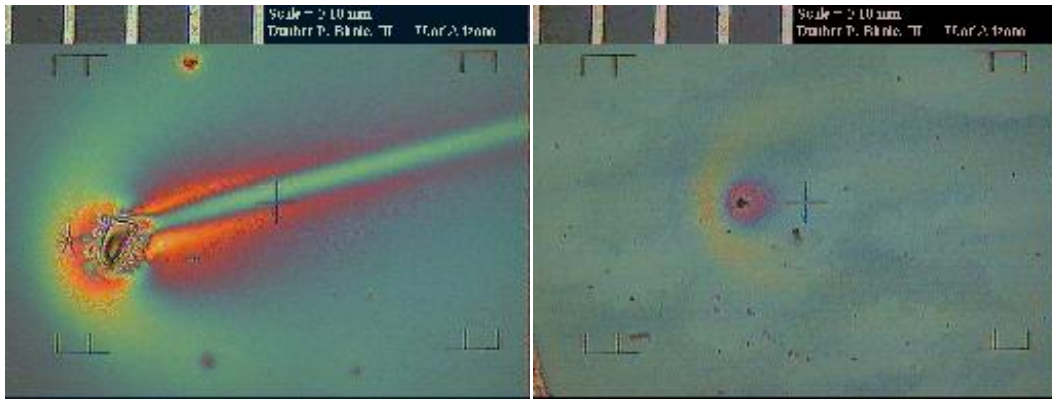
3.3. Döndürerek Kaplama Yöntemi

Döndürerek kaplama, kaplanacak pürüzlü ya da pürüzsüz sert ve geniş tabanların homojen dağılım sergileyecek bir biçimde filmle kaplanması söz konusu olduğunda, endüstride sıkça tercih edilen bir yöntemdir. Bu yöntem ile düşük sıcaklıklarda film kaplanması olanaklıdır. Tabanın yalnızca bir yüzeyinin kaplanması istendiğinde bu yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemin uygulanması sürecinde, merkezci kuvvet, jelin viskozitesi, jelin yüzey gerilimi ve tavlama sıcaklığı filmin kalınlığını oluşturan parametreler olarak görülmektedir (Wafar Soh, 2006). Bu yöntem endüstride seri üretim yoluyla film kaplamada sıkça tercih edilmektedir.

Döndürerek film kaplama yönteminin belli başlı üstünlükleri şöyle sıralanabilir (Altuncu, 2012):

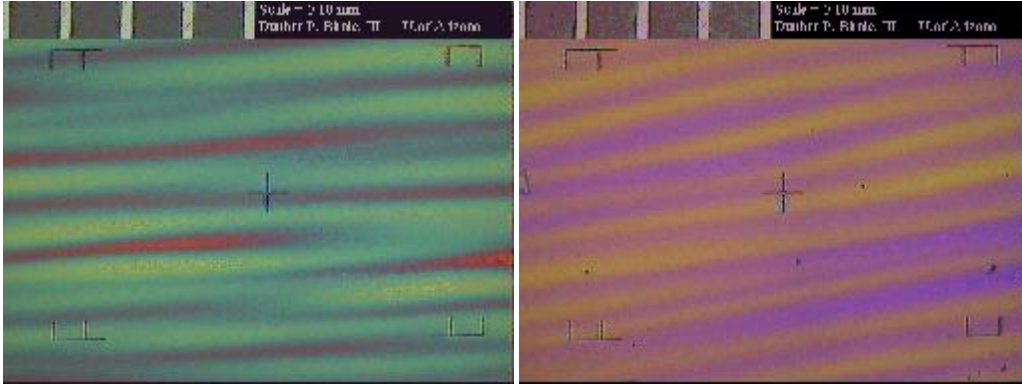
- Tabanın yalnızca bir yüzeyi kaplanmak istendiğinde tercih edilir.
- Üretimin ekonomik olarak gerçekleşmesini olanaklı kılar.
- Filmin homojen bir biçimde kaplanmasını sağlar.
- Filmin çok katmanlı olarak kaplanmasına olanak sağlar.
- Laboratuvar koşulları ve vakum altında çalışmayı gerektirmez.

Bu üstünlüklerinin yanı sıra döndürerek film kaplama yönteminin bir takım sınırlılıkları bulunmaktadır. Örneğin, film kaplanacak tabanın uygun bir biçimde hazırlanamaması ya da kaplama sürecinde kullanılacak jelin uygun bir biçimde oluşturulamaması durumunda, kuyruklu yıldız olarak adlandırılan birtakım yüzey kusurları ortaya çıkabilmektedir. Elde edilen bir filmdeki kuyruklu yıldız kusuruna ilişkin örnek görüntüler Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1 Elde edilen bir filmdeki kuyruklu yıldız kusuruna ilişkin örnek görüntüler (Bilgen, 2008)

Döndürerek film kaplama sürecinde uygun hava basıncı ve uygun viskoziteye sahip jelin kullanılmaması durumunda, jel tabanda homojen bir dağılım sergilememektedir. Bunun sonucunda yüzeyde desenleme adı verilen birtakım yüzey kusurları oluşabilmektedir. Elde edilen bir filmdeki desenleme kusuruna ilişkin örnek görüntüler Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2 Elde edilen bir filmdeki desenleme kusuruna ilişkin örnek görüntüler (Bilgen, 2008)

Döndürerek film kaplama süreci, damlatma ve döndürme olmak üzere iki temel evreden oluşur. Bu sürece ilişkin evreler Şekil 3.3'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Döndürerek film kaplama sürecinin evreleri

Şekil 3.3'ten de anlaşılacağı üzere, bu yöntemde önce, film kaplanacak taban cihaza yerleştirilir. Sonra hazırlanmış olan jel tabanın ortasına uygun bir biçimde damlatılır ve döndürme işlemi gerçekleştirilir. Böylece, film kaplanmış taban tavlama işlemi için hazır hale getirilmiş olur.

Döndürerek kaplama sürecinde elde edilecek filmin sahip olması istenen absorpsiyon, geçirgenlik, kalınlık, vb. nitelikler dikkate alınarak damlatılacak jel miktarı, döndürme hızı ve döndürme süresi belirlenir.

Döndürerek kaplama sürecinde tavlama öncesi filmin kalınlığı,

$$h(t) = \frac{h_0}{\sqrt{1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\eta}}} \quad (3.1)$$

denklemlerle ifade edilir. Burada,

h_0 : damlatılan jelin yüksekliğini

ρ : jelin yoğunluğunu

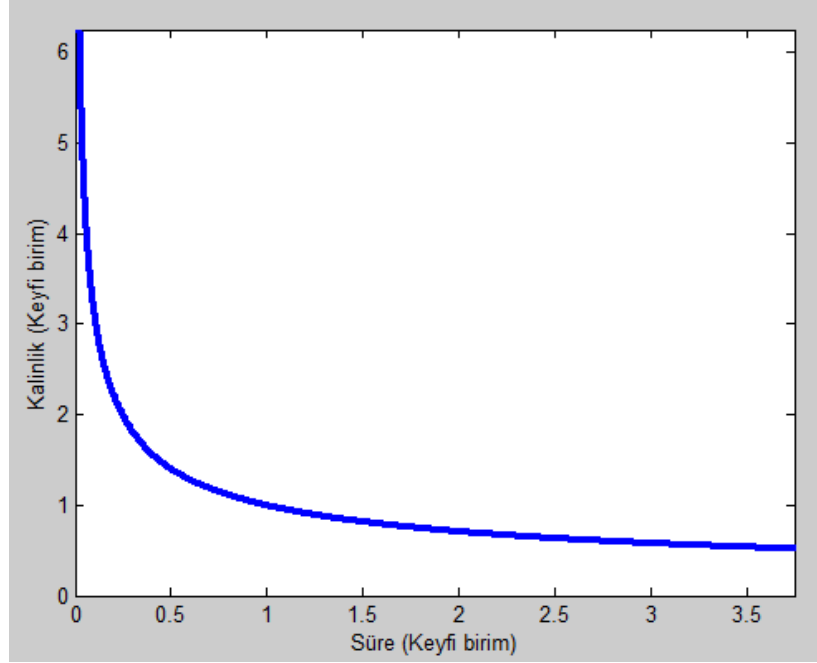
ω : döndürülen tabanın açısal hızı

t : döndürme süresini

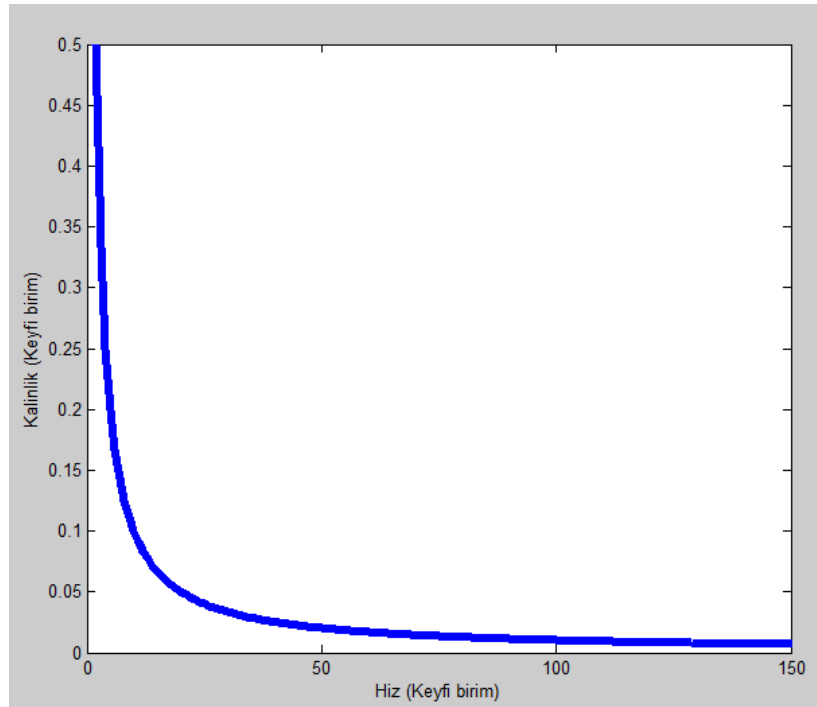
η : jelin viskozitesini

$h(t)$: döndürme süresinin fonksiyonu olan kalınlığı gösterir.

Denklemden de anlaşılacağı gibi, belirli bir jelden oluşturulacak filmin tavlama öncesi kalınlığına etki eden parametreler yalnızca tabanın döndürülme hızı ve döndürülme süresidir. Bununla birlikte, birtakım çözücüler yardımıyla jelin viskozitesini azaltıp, daha düşük kalınlıkta film elde etmek olanaklıdır. Film kalınlığının döndürme süresine ilişkin değişim grafiği ile film kalınlığının döndürme hızına ilişkin değişim grafiği Şekil 3.4 ve Şekil 3.5’de gösterilmiştir.



Şekil 3.4 Film kalınlığının döndürme süresine ilişkin değişim grafiği



Şekil 3.5 Film kalınlığının döndürme hızına ilişkin değişim grafiği

3.4. Tavlama

Tavlama, kaplanan filmin kristal yapısının iyileştirilmesi amacıyla kullanılan çözücülerini buharlaştıracak ve ısı enerjisi yoluyla filmi oluşturan bileşiklerini titreştirip, moleküllerinin bulunması en olası yerlere yerleşmesini sağlayacak olan bir işlemdir. Tavlama sürecinde tavlama sıcaklığı ve tavlama süresi kaplanan filmin özellikleri göz önünde bulundurularak belirlenir. Örneğin organik bileşiklerin 400 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda moleküler yapısının bozulacağı dikkate alınarak düşük tavlama sıcaklıkları tercih edilir.

3.5. TiO₂ Filmlerinin Elde Edilmesi

TiO₂ filmlerin elde edilmesini amaçlayan bu çalışmada, film kaplanacak taban olarak mikroskop camları kullanılmıştır. Döndürerek kaplama yöntemiyle üzerine film elde edilecek olan camlar 1x1 cm² boyutlarında kesilmiştir. Kesilen camlar nitrik asit (HNO₃) banyosunda bekletilmiş, sonra saf su ile yıkanmıştır. Saf sudan geçirilen camlar basınçlı hava ile kurutulmuş ve kurutulan camlar asetondan [(CH₃)₂CO] geçirilmiştir. Daha sonra camlar, etanol (EtOH) banyosunda ultrasonik olarak temizlenmiş ve saf sudan geçirilerek basınçlı hava ile tekrar kurutulmuştur. Bu haliyle cam tabanlar film üretilmek üzere izole edilmiş kaplarda saklanmıştır.

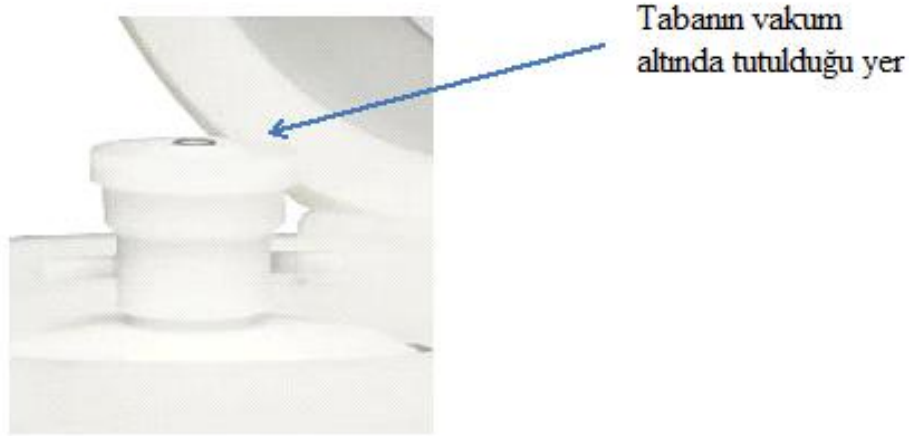
TiO₂ filmlerin elde edilmesi sürecinde döndürerek film kaplama yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem için sol-jel, 1 ml titanyumbütoksit [Ti(OBu)₄] ile 10 ml etanol (EtOH) karıştırılarak bir çözelti elde edilmiş; sonra, elde edilen çözeltiye pH değeri 4 olacak şekilde asetik asit (AcAc) ilave edilmiştir. Daha sonra, bu çözelti üç saat süreyle oda sıcaklığında karıştırılıp jelle dönüştürülmüştür.

Bu çalışmada, Bölüm 3.3'te vurgulanan üstünlükleri dikkate alınarak, döndürerek film kaplama yöntemi uygulanmıştır. Yöntemin uygulanması sürecinde WS-400-6NPP-Lite Laurell cihazı kullanılmıştır. WS-400-6NPP-Lite Laurell cihazı

Şekil 3.6’da, cihazda tabanın vakum altında tutulduğu yer ise Şekil 3.7’de gösterilmiştir.



Şekil 3.6 WS-400-6NPP-Lite Laurell döndürerek kaplama cihazı



Şekil 3.7 Cihazda tabanın vakum altında tutulduğu yer

Yöntem uyarınca önce, hazırlanan jelden tabanın üzerine 5 μ l damlatılmış; sonra, taban 1000 rpm (revolution per minute) hızında döndürülmüştür.

Daha sonra TiO₂ kaplanmış film, TiO₂'in faz geçişleri göz önünde bulundurularak 400 °C' de bir saat süreyle hava ortamında tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Filmin oluşturulması sürecinde gerçekleştirilen bu işlemler beş kez yinelenmiştir.

3.6. TiO₂ Filmlerinin Kalınlıklarının Belirlenmesi

Fiziksel özelliklerin belirlenmesi açısından kaplanan filmin kalınlığı büyük önem taşımaktadır. Filmin kalınlığını belirlemek amacıyla, TEM, elipsometri ve tartı gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan tartı yöntemi, ölçüm sırasında filme zarar vermemekte ve endüstriyel üretimde gerçekleştirilecek kalınlık ölçümlerine uygun düşmektedir. Bu özellikleri nedeniyle tartı yöntemi endüstride yaygın biçimde kullanılmaktadır. Tartı yöntemi, tabanın yüzeyine film kaplanmadan önceki kütlesi ile film kaplandıktan sonraki kütlesi arasında oluşan değişimin incelenmesi esasına dayanır. Tabanın kütlesindeki bu değişim filmin kütlesini vermektedir.

Yöntem uyarınca, filmin tabanda homojen dağılıma sahip olduğu kabul edilir ve filmin kalınlığı,

$$t = \frac{\Delta m}{S \cdot \rho_f} \quad (3.2)$$

denklemlerle ifade edilir. Burada,

t : filmin kalınlığını

Δm : filmin kütlesini

S : filmin kaplandığı yüzeyin alanını

ρ_f : filmi oluşturan bileşiğin yoğunluğunu gösterir.

Bu çalışmada elde edilen $3,79 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ yoğunluğa sahip anataz TiO_2 filmleri (Mo, 1995), 10^{-5} g duyarlılıkta tartı ile tartılmış ve filmlerin 58 - 670 nm arasında değişen kalınlıklara sahip olduğu saptanmış ve bu değerler Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 TiO_2 filmlerinin kalınlıkları

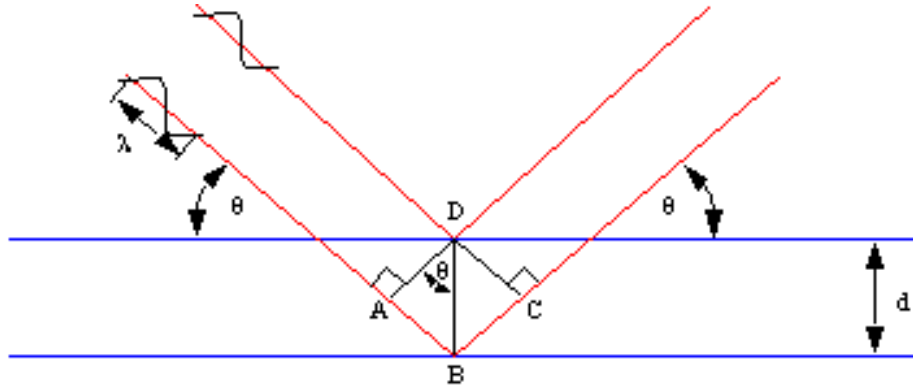
Elde edilen TiO_2 filmlerinin tartı yöntemiyle hesaplanan kalınlıkları	
Kaplama Sayısı	Kalınlık (nm)
1	212
2	58
3	670
4	107
5	189

4. ELDE EDİLEN FİLMLERİN KRİSTAL YAPISI

4.1. Giriş

Kristaller, atomların üç boyutlu uzayda düzgün tekrarlanan dizilmeleriyle oluşturdukları katılardır. Katıların kristal yapısı, yapıyı oluşturan atomların ya da moleküllerin yapısına özgü belirli bir geometrik düzende bir araya gelmesiyle oluşur (Cullity, 1996).

Kristal yapının incelenebilmesi, atomlar arası mesafeyle eşit ya da bu mesafeden daha kısa dalgaboyuna sahip ışık gerektirir. Katıların kristal yapılarına ilişkin araştırmalar dalgaboyları $0,1\text{\AA}$ ile $100\text{\AA}$ arasında değişen x-ışınlarının keşfi ile başlamıştır. Kristali oluşturan atomlar saçılma merkezi özelliği gösterip, maruz kaldıkları x-ışınlarını paralel düzlemleri tarafından saçarlar (Kittel, 2005). Kristal yapıda oluşan ve kristalin yapısına ilişkin fikir veren bu saçılmaları kırınım denir. Kristal düzlemlerde gerçekleşen saçılma, başka bir deyişle kırınım Şekil 4.1 de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Kırınım olayı

Kırınım olayı, yansımayla benzerlik gösterse de yalnızca yüzeyden yansımaması, yansıyan ışınların şiddetinin gelen ışınlara göre düşük şiddette olması ve her açıda gerçekleşmemesi gibi nedenlerden dolayı yansımadan farklıdır (Cullity, 1996).

X-ışınlarının kırınımına uğrayıp uğramayacağını ve kırınımına uğrayacaksa hangi açı ile kırınımın gerçekleşeceği kırınım koşulu olarak da bilinen Bragg yasasıyla açıklanmaktadır.

Bragg yasası,

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

şeklinde ifade edilir. Burada,

n : bir tamsayıyı

λ : gelen ışının dalgaboyunu

d : kristal yapının düzlemleri arasındaki mesafeyi

θ : gelen x – ışınının düzlemle yaptığı açısını gösterir.

Düzlemler arası mesafe olan d değerinin incelenen malzemeye bağlı bir sabit olduğu düşünüldüğünde, denklemden de anlaşılacağı gibi λ ve θ değerleri kırınım koşulu için değişkenleri oluşturur. Kristalin içyapısı bu değişkenler aracılığıyla belirlenir. Bu amaçla Laue yöntemi, döner kristal yöntemi ve toz kırınım yöntemi geliştirilmiştir.

Laue yönteminde, sabit açı ve değişken dalgaboyu kullanılır. Bu yöntemde 0,2 Å'dan 2 Å'a kadar artan dalgaboyuna sahip ışık tek kristal üzerine düşürülür.

Döner kristal yönteminde, sabit dalgaboyuna sahip ışınlar ve değişen açılar kullanılır. Tek kristal üzerine sabit dalgaboyuna sahip ışık değişen açılarda düşürülürken, incelenen kristal döndürülür.

Toz kırınım yönteminde, döner kristal yöntemine benzer şekilde, sabit dalgaboyu ve değişen açılar kullanılır. Toz kırınım yöntemi, döner kristal yönteminden farklı olarak polikristal yapıları belirlemede tercih edilir. Toz kırınım yönteminde polikristal yapıdaki malzeme toz haline getirilerek incelenir. Toz halindeki malzeme içinde kristalcikler rastgele dağılırlar. Numune çeşitli açılarda döndürülerek kristal yapısı incelenir. Toz kırınım yöntemi ile atomlar arası uzaklık ve kristalin kırınımına uğradığı açılar hesaplanır. Hesaplanan değerler Bragg yasasını ifade eden formülde yerine konularak kristal yapı belirlenir.

Belirlenen kristal yapının kırınım desenleri büyük önem taşır. Çünkü bu desenlerde oluşan piklerin şiddetleri bize atomların dizilimleri hakkında fikir verir. Ayrıca piklerin oluştuğu açı değerleri birim hücrenin yapısını gösterir. Anataz TiO_2 'nin sahip olduğu tetragonal yapıdaki bir kristalin örgü parametreleri,

$$\sin^2(\theta_B) = \left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2 (h^2 + k^2) + \left(\frac{\lambda}{2c}\right)^2 l^2 \quad (4.2)$$

denklemleriyle hesaplanır (Cullity, 1966).

Kristal yapı için bir diğer önemli parametre, kristali oluşturan kristalciklerin (grain) büyüklüğü olup, bu büyüklük Scherrer denklemleriyle,

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (4.3)$$

hesaplanır. Burada,

D : kristalin tanecik boyutunu

B : kristalden elde edilen pikin yarı yüksekliğindeki radyan cinsinden genişliğini

θ_B : pikin oluştuğu radyan birimindeki açıyı gösterir.

4.2. TiO₂ Filminin x-ışını Kırınım Desenleri

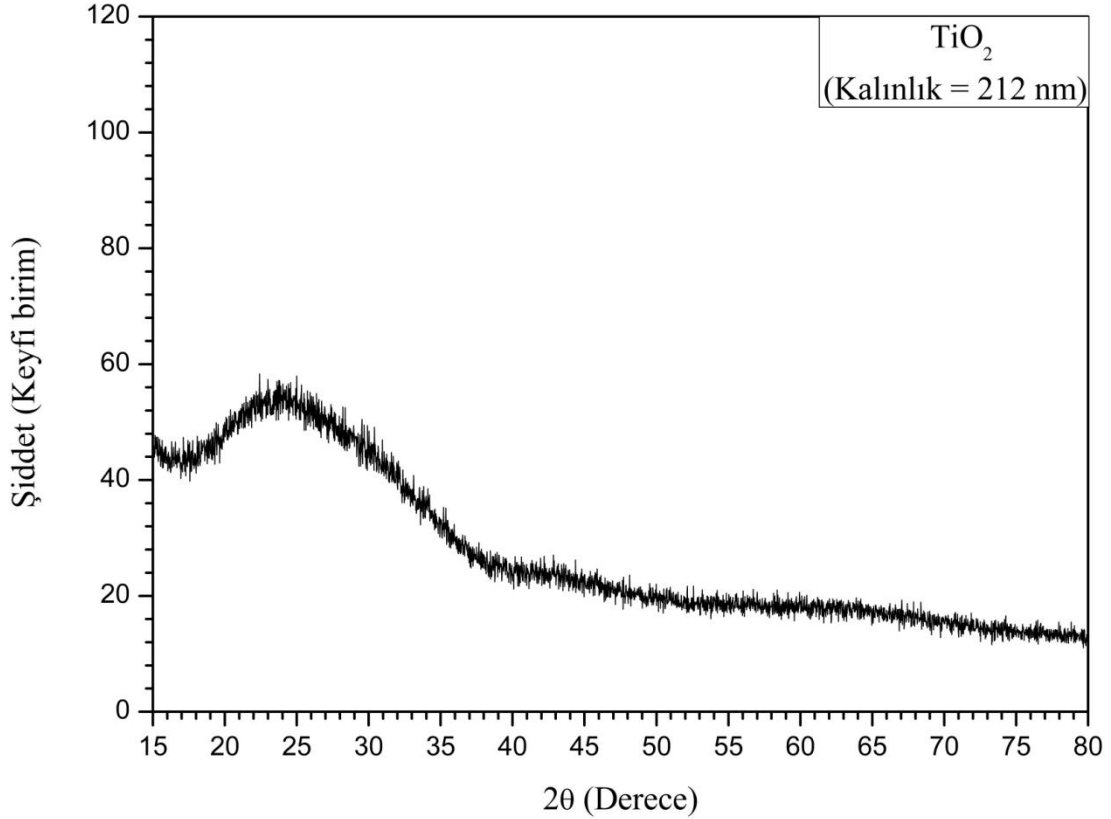
Daha önce vurgulandığı üzere, x-ışını kırınım deseni filmin kristal yapısına ilişkin fikir vermektedir. Cam tabanlar üzerine büyütülen filmlerin kırınım desenlerindeki pikler, kristal yapının oluştuğunu gösterir. Kırınım desenlerindeki piklerin keskinliği ve genişliği kristal yapının kalitesini gösterir.

Bu çalışmada, TiO₂ filmlerinin kristal yapıları toz kırınım yöntemiyle incelenmiştir. X-ışını kırınım desenleri, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi'ndeki Bruker D8 Advance cihazıyla, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ dalga boyuna sahip $\text{Cu}_{K\alpha}$ ışını kullanılarak $15^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında elde edilmiştir. Bruker D8 Advance Cihazı Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2 Bruker D8 Advance cihazı

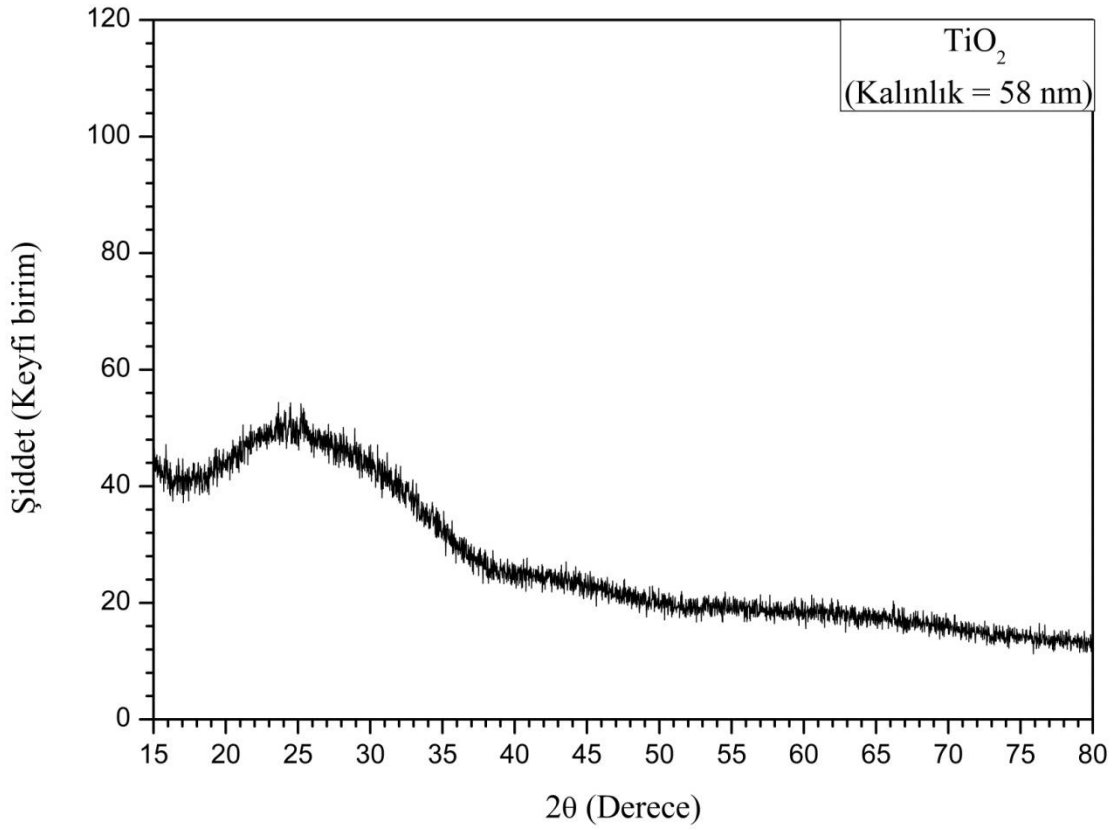
Bir kaplama sonrası TiO_2 filminin x-ışını kırınım deseni $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ dalgaboyuna sahip $\text{Cu}_{K\alpha}$ ışını kullanılarak $15^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında elde edilmiştir. Elde edilen filmin x-ışını kırınım deseni ile ilgili görüntü Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3 TiO_2 filminin bir kaplama sonrası x-ışını kırınım deseninin görünümü

Şekil 4.3 dikkatlice incelendiğinde, kristal yapıyı temsil edecek bir pik gözlenmemektedir. Başka bir deyişle, elde edilen filmin amorf yapıya sahip olduğu söylenebilir.

İki kaplama sonrası TiO_2 filminin x-ışını kırınım deseni $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ dalgaboyuna sahip $\text{Cu}_{K\alpha}$ ışını kullanılarak $15^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında elde edilmiştir. Elde edilen filmin x-ışını kırınım deseni ile ilgili görüntü Şekil 4.4'te verilmiştir.

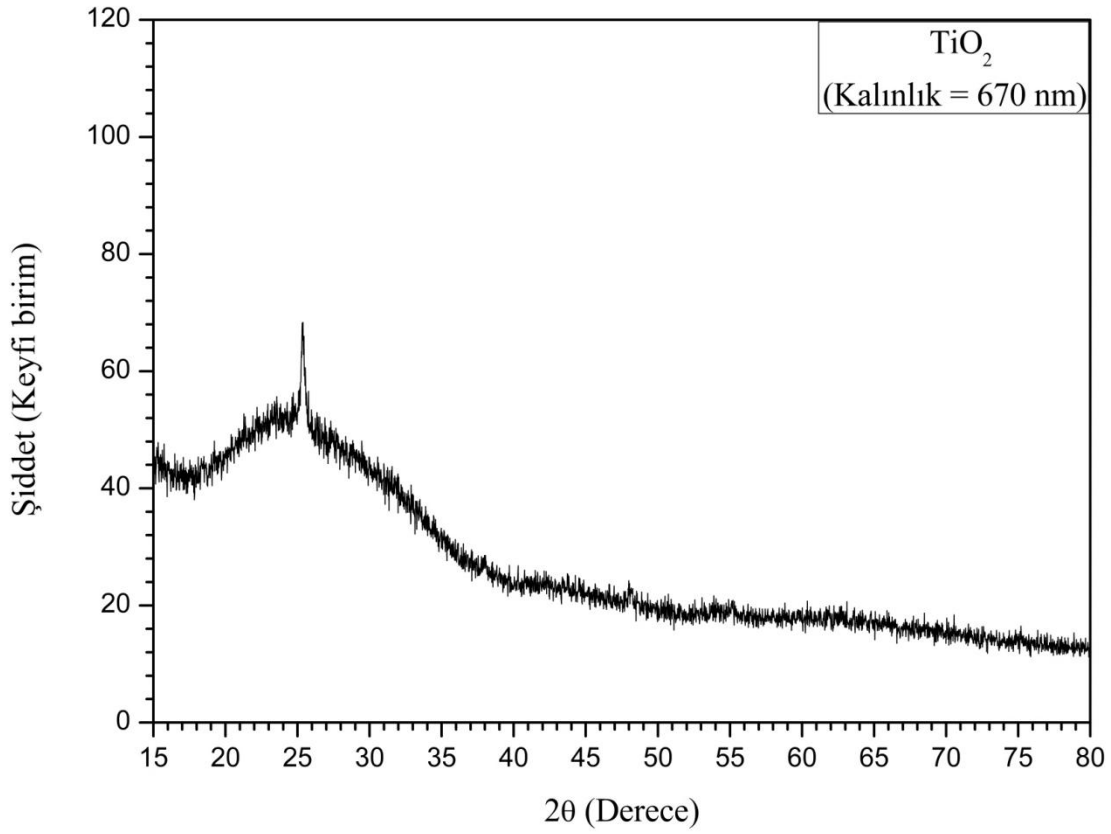


Şekil 4.4 TiO₂ filminin iki kaplama sonrası x-ışını kırınım deseninin görünümü

Şekil 4.4 incelendiğinde, yine kristal yapıyı temsil edecek bir pik gözlenmemektedir. Başka bir deyişle, elde edilen bu filmin de amorf yapıya sahip olduğu söylenebilir.

Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te verilen kırınım desenlerini oluşturan filmlerin kalınlıkları da dikkate alındığında, tabanlar üzerinde kristal yapının oluşmasını sağlayacak miktarda film oluşmadığı söylenebilir.

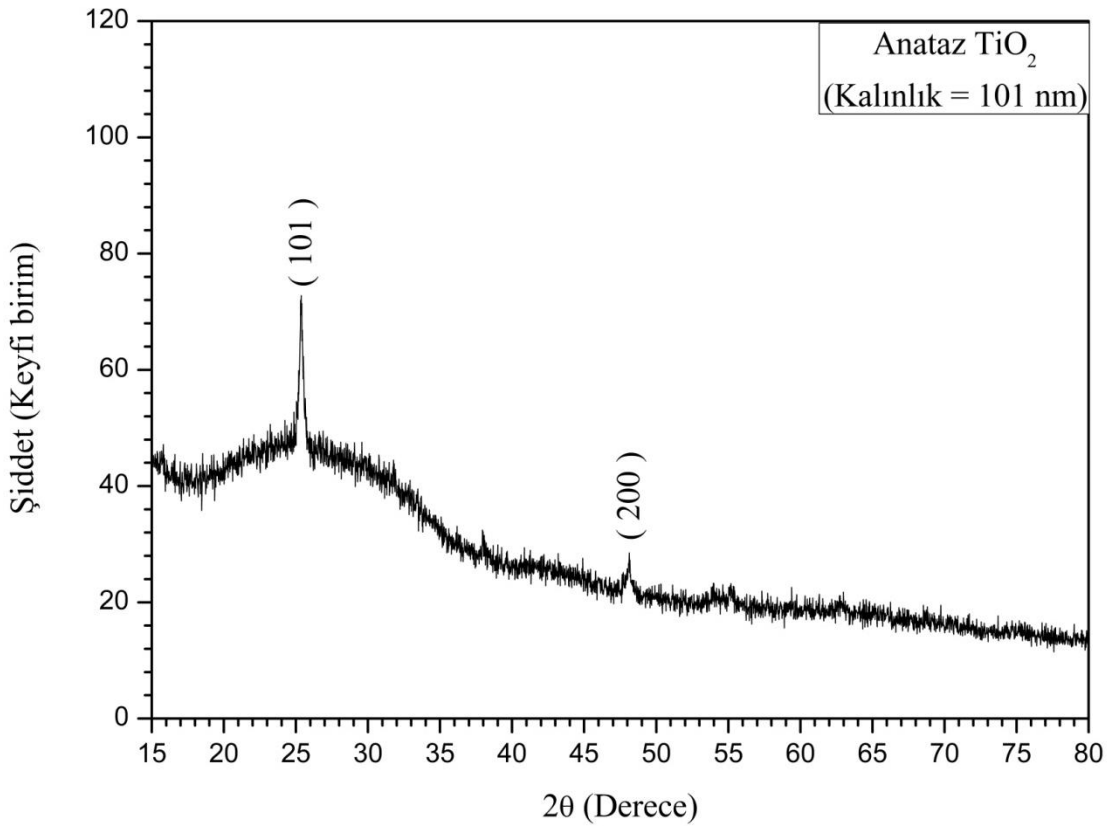
Üç kaplama sonrası TiO₂ filminin x-ışını kırınım deseni $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ dalgaboyuna sahip $Cu_{K\alpha}$ ışını kullanılarak $15^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında elde edilmiştir. Elde edilen filmin x-ışını kırınım deseni ile ilgili görüntü Şekil 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.5 TiO₂ filminin üç kaplama sonrası x-ışını kırınım deseninin görünümü

Şekil 4.5 dikkatlice incelendiğinde, bir pik oluştuğu gözlenmektedir. Oluşan pikten de anlaşılacağı üzere film kalınlığının artmasıyla kristal yapının oluşmaya başladığı söylenebilir. Tek bir pik göz önüne alındığında hangi kristal yapıya sahip olduğu belirlenemez. Burada tanecik büyüklüğü, Scherrer denklemiyle yaklaşık 37 nm olarak hesaplanmıştır.

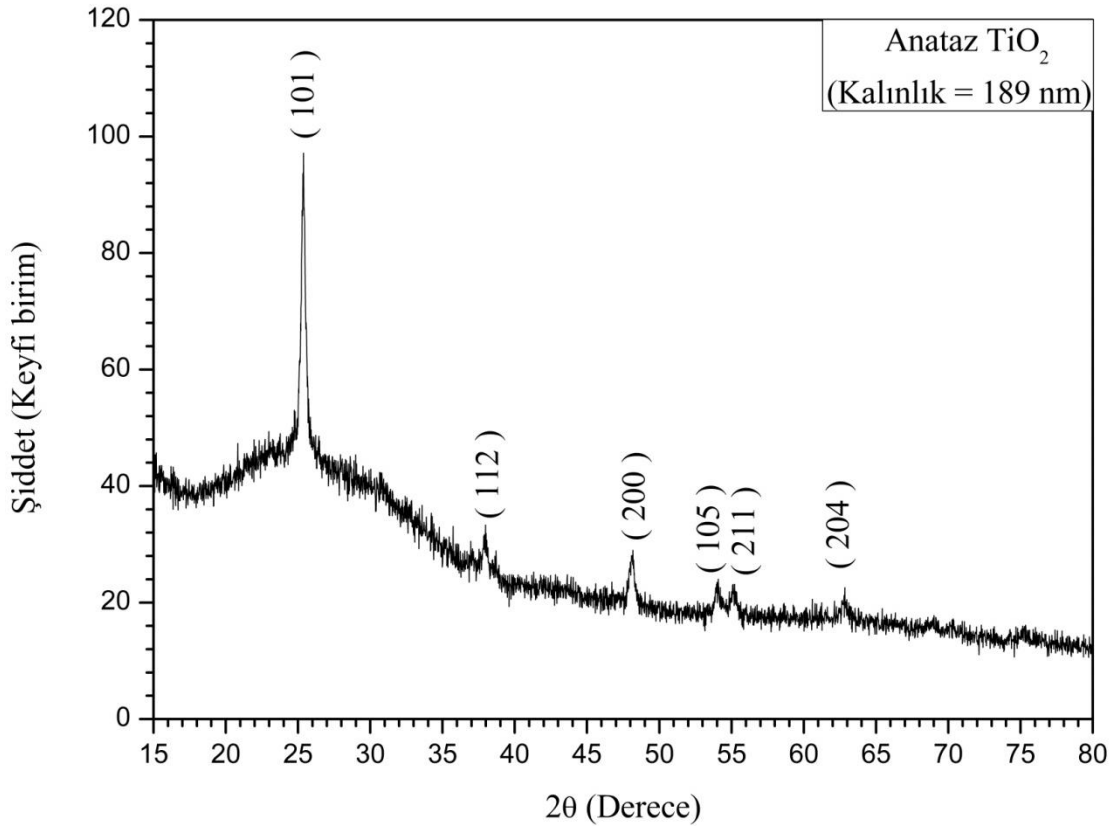
Dört kaplama sonrası TiO₂ filminin x-ışını kırınım deseni $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ dalgaboyuna sahip $Cu_{K\alpha}$ ışını kullanılarak $15^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında elde edilmiştir. Elde edilen filmin x-ışını kırınım deseni ile ilgili görüntü Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6 TiO₂ filminin dört kaplama sonrası x-ışını kırınım deseninin görünümü

Şekil 4.6 incelendiğinde, (101) tercihli yönelime ve (200) düzlemine sahip bir kristalin oluştuğu gözlenmektedir. Oluşan bu kristal, 03-065-5714 numaralı PDF kartına göre anataz TiO₂ yapısını göstermektedir. Literatürde anataz TiO₂ kristalinin örgü parametreleri 03-065-5714 PDF kartına göre $a = 3,78 \text{ Å}$ ve $c = 9,51 \text{ Å}$ 'dur. Dört kaplama sonrası elde edilen TiO₂ filminin (101) ve (200) pikleri dikkate alınmış ve örgü parametreleri $a = 3,77 \text{ Å}$ ve $c = 9,51 \text{ Å}$ olarak hesaplanmıştır. Burada tanecik büyüklüğü, Scherrer denklemiyle yaklaşık 32 nm olarak belirlenmiştir.

Beş kaplama sonrası TiO₂ filminin x-ışını kırınım deseni $\lambda = 1,54 \text{ Å}$ dalgaboyuna sahip $Cu_{K\alpha}$ ışını kullanılarak $15^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında elde edilmiştir. Elde edilen filmin x-ışını kırınım deseni ile ilgili görüntü Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7 TiO_2 filminin beş kaplama sonrası x-ışını kırınım deseninin görünümü

Şekil 4.7 incelendiğinde, burada da (101) tercihli yönelime sahip bir kristalin oluştuğu gözlenmektedir. Oluşan bu kristal, 03-065-5714 numaralı PDF kartına göre anataz TiO_2 yapısını göstermektedir. Beş kaplama sonrası elde edilen TiO_2 filminin (101) ve (200) pikleri dikkate alınmış ve örgü parametreleri $a = 3,77 \text{ \AA}$ ve $c = 9,51 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. Burada tanecik büyüklüğü, Scherrer denklemiyle yaklaşık 30 nm olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak, elde edilen TiO_2 filmlerinin x-ışını kırınım desenlerinden de anlaşılacağı üzere yeterli kalınlığa sahip filmlerde kristal yapı özelliği görülmektedir. Bu durum TiO_2 kristalinin oluşumunda kalınlığın önemli bir parametre olduğuna işaret etmektedir.

5. TiO₂ FİMLERİNİN OPTİK ÖZELLİKLERİ

5.1. Giriş

Bir malzemenin üzerine ışık gönderildiğinde, ışık malzemenin elektriksel yükleriyle etkileşir. Bu süreçte ışık, üzerine düştüğü malzemenin bir elektronunu uyararak, elektronun sahip olduğu enerji seviyesini daha yüksek bir seviyeye çıkararak enerji kaybına uğrar. Bu olay absorpsiyon (soğurma) olarak adlandırılır. Absorpsiyon, yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarına ve bant tiplerine ilişkin bilgileri en kesin ve en net biçimde veren bir yöntem olması nedeniyle önemli uygulama alanlarına sahiptir. Kalınlığı t olan bir malzeme üzerine düşen I_0 şiddetindeki bir ışının malzemeden soğurulmadan geçen şiddeti,

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (5.1)$$

denklemleri ile ifade edilir (Pankove, 1971). Burada,

I_0 : kristale düşen ışığın şiddetini

I : malzemeyi geçen ışığın şiddetini

α : absorpsiyon katsayısını

t : ışığın malzeme içerisinde aldığı yolu göstermektedir.

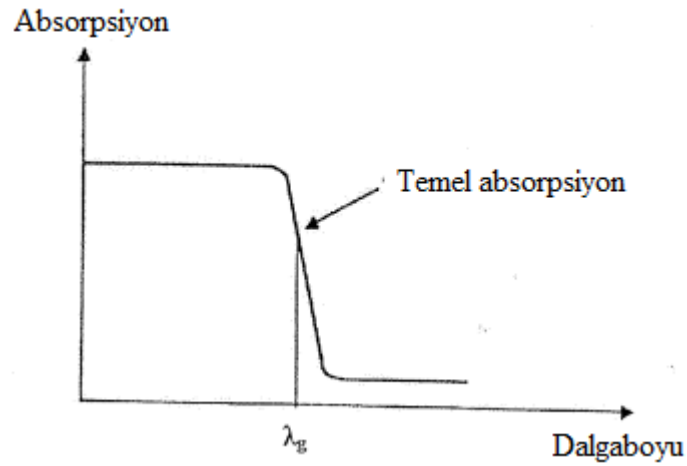
Denklemden de anlaşılacağı üzere, malzemeden geçen ışığın şiddeti $\propto$ absorpsiyon katsayısıyla üssel olarak azalmaktadır. Başka bir deyişle, absorpsiyon katsayısının artması malzemeden geçen ışığın şiddetini azaltmaktadır. Absorpsiyon katsayısının belirlenmesi, incelenen maddenin yasak enerji aralığının elde edilebilmesi açısından önem taşır. Bu amaçla Urbach kuralına başvurulur ve bu kural

$$\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^n \quad (5.2)$$

şeklinde gösterilir. Burada n , $1/2$, 2 , $3/2$ ve 3 değerlerini alabilen ve aldığı değer itibariyle bant yapısına ilişkin fikir veren bir katsayıyı ifade etmektedir.

5.2. Temel Absorpsiyon

Bir elektronun uyarılarak, valans bandından iletim bandına geçmesi “temel absorpsiyon” olarak adlandırılır (Pankove, 1971). Temel absorpsiyonun gerçekleşebilmesi için soğurulacak fotonun sahip olduğu enerjisinin, yasak enerji aralığına eşit ya da daha büyük olması gerekmektedir. Yarıiletkenlerde temel absorpsiyonun dalgaboyuna göre değişimi Şekil 5.1’de gösterilmiştir.



Şekil 5.1 Yarıiletkenlerde temel absorpsiyonun dalgaboyuna göre değişimi (Pankove, 1971)

Burada, λ_g yasak enerji aralığına eşit enerjili fotonun dalgaboyunu gösterir ve

$$\lambda_g = \frac{hc}{E_g} \quad (5.3)$$

denklemleri ile ifade edilir.

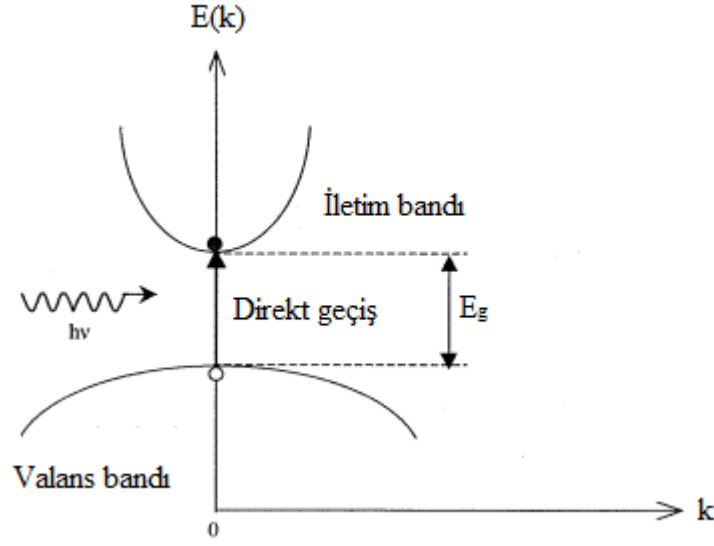
λ_g dalga boyu değerine eşit ya da daha küçük dalga boyuna sahip fotonlar yarıiletken tarafından soğurulurken daha büyük dalga boyuna sahip fotonlar soğurulmadan geçerler. Temel absorpsiyon spektrumunda temel absorpsiyon sınırı olarak tanımlanan λ_g değerine yakın dalga boylarından itibaren absorpsiyonda keskin bir artış gözlenir. λ_g dalga boyundan daha büyük değerlerde absorpsiyon bir denge değerine ulaşır ve malzeme geçirgen bir yapı gösterir. Temel absorpsiyonun direkt ve indirekt bant geçişi olmak üzere iki tür geçişi bulunmaktadır.

5.2.1. Direkt bant geçişi

Direkt bant geçişi, valans bandında bulunan bir elektronun momentumunda bir değişiklik olmaksızın yaptığı bir geçiş olup,

$$\vec{\Delta k} = \vec{0} \quad (5.4)$$

denklemleri ile ifade edilir. Burada, $\vec{k}$ fotonun momentumunu gösterir. Tipik bir direkt bant geçişine ilişkin örnek Şekil 5.2’de gösterilmiştir.



Şekil 5.2 Tipik bir direkt bant geçiş örneği

Şekil 5.2’den de anlaşılacağı gibi, yasak enerji aralığına eşit ya da daha büyük bir enerjiyi soğurarak valans bandından iletim bandına geçen elektron beklendiği üzere valans bandında bir hol bırakır. Bu geçiş sırasında iletim bandına geçen elektronun momentumunda herhangi bir değişim söz konusu değildir. Benzer şekilde, valans bandına geçen holün momentumunda da bir değişim olmaz. Buna göre enerjinin ve momentumun korunumuna ilişkin denklemler,

$$\frac{hc}{\lambda} = E_e - E_\lambda \geq E_g \quad (5.5)$$

$$\hbar \vec{k}_e + \hbar \vec{k}_h = \vec{0} \quad (5.6)$$

şeklinde ifade edilir. Burada,

E_e : elektronun enerjisini,

E_λ : soğurulan ışığın enerjisini,

$\vec{k}_e$: elektrona eşlik eden dalga vektörünü,

$\vec{k}_h$: hole eşlik eden dalga vektörünü gösterir.

Direkt bant geçişlerinde n, geçiş izinliyse $1/2$, geçiş yasaklıysa $3/2$ değerini alır ve

$$\alpha_{hv} \sim (hv - E_g)^{1/2}, \text{izinli geçiş} \quad (5.7)$$

$$\alpha_{hv} \sim (hv - E_g)^{3/2}, \text{yasaklı geçiş} \quad (5.8)$$

denklemleri ile ifade edilir.

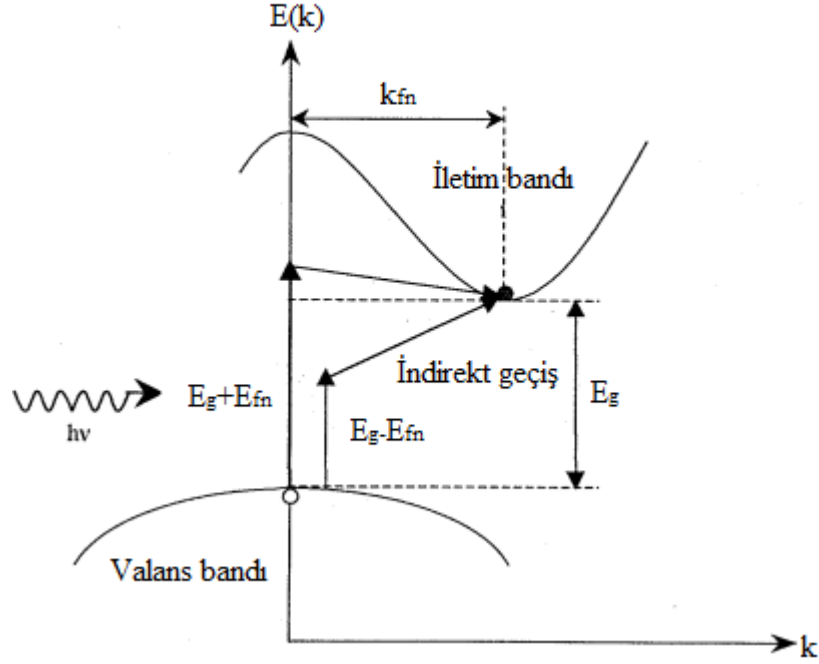
5.2.2. İndirekt bant geçişi

İndirekt bant geçişi, valans bandının en üst sınırının iletim bandının en alt sınırıyla aynı momentum değerine sahip olmadığı durumlarda gerçekleşir ve

$$\vec{k}_e + \vec{k}_h \neq \vec{0} \quad (5.9)$$

$$\vec{\Delta k} \neq \vec{0} \quad (5.10)$$

denklemleri ile ifade edilir. İndirekt bant geçişine ilişkin bir örnek Şekil 5.3'te gösterilmiştir.



Şekil 5.3 İndirekt bant geçiş örneği

Şekil 5.3'te de görüldüğü üzere, valans bandındaki bir elektron, yasak enerji aralığına eşit enerjili bir foton ile uyarılmasına karşın iletim bandına geçemez. Elektronun valans bandından iletim bandına geçebilmesi, yeterli enerjinin yanında momentumunda da değışiklik gerektirir. Bu durumda geçiş doğrudan değil, başka bir deyişle, indirekt olarak gerçekleşir. İndirekt bant geişı iki aşamada gerçekleşir. Önce valans bandındaki bir elektron tıpkı direkt geçişte olduğu gibi bir fotonu soğurur. Sonra iletim bandının en alt sınırına ulaşabilmesi için gerekli enerjiye sahip bir fononu soğurur ya da yayımlar. Momentumun korunumu için gerekli olan enerji fononun yayımlanması ya da soğurulmasıyla sağlanır ve

$$\hbar \vec{k} = \hbar \vec{k}_e \pm \hbar \vec{k}_{fn} \quad (5.11)$$

denklemleri ile ifade edilir. Burada,

$\vec{k}$: fotona eşlik eden dalga vektörünü

$\vec{k}_{fn}$: fonona eşlik eden dalga vektörünü gösterir.

$\vec{k}_{fn}$ vektörünün işaretinin pozitif olması fononun yayıldığı, negatif olması ise fononun soğurulduğu anlamına gelir. Yarıiletkenlerle çalışma sürecinde absorpsiyon için gerekli olan enerjinin en az 1 eV olması gerekir. Fononun sahip olduğu yaklaşık 0,05 eV değerindeki enerji, fotonun enerjisiyle karşılaştırıldığında ihmal edilebilecek seviyede olup, momentumun korunumu,

$$\hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}_e \pm \hbar\vec{k}_{fn} = \vec{0} \quad (5.12)$$

denklemini ifade edilir (Tyagi, 1991).

İndirekt bant geçişinde enerjinin korunumu ise,

$$E = E_g \pm E_{fn} \quad (5.13)$$

şeklinde ifade edilir. Burada, E_{fn} fononun enerjisini gösterir. Momentumun korunumunda olduğu gibi, E_{fn} enerjisinin işaretinin pozitif olması fononun yayıldığı, negatif olması ise fonon soğurulduğu anlamına gelir.

İndirekt bant geçişinde Urbach kuralı,

$$\alpha h\nu \sim \frac{(E-E_g+E_{fn})^n}{\exp\left(\frac{E_{fn}}{kT}\right)-1} + \frac{(E-E_g-E_{fn})^n}{1-\exp\left(-\frac{E_{fn}}{kT}\right)} \quad (5.14)$$

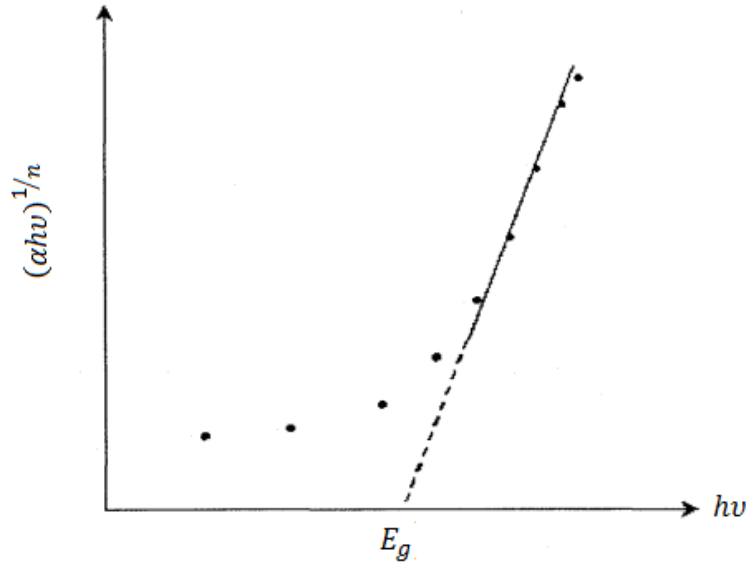
denklemini ifade edilir. Burada n, geçiş izinliyse 2; geçiş yasaklıysa 3 değerini alan bir sabittir. Denklemin sağ tarafındaki ilk terim fonon absorpsiyonunu, ikinci terim ise fononun oluşumunu gösterir (Mott ve Davis, 1971).

5.3. Absorpsiyon Yöntemi ile Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi

Optik absorpsiyon basit ve net sonuçlar vermesi nedeniyle yarıiletkenlerin yasak enerji aralığının belirlenmesinde en yaygın biçimde kullanılan yöntemlerden biridir. Yasak enerji aralığının belirlenmesinde,

$$\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^n \quad (5.15)$$

bağıntısından yararlanılır. Bu yöntemde, $(\alpha h\nu)^{1/n}$ değerinin $h\nu$ değerine göre değişimi belirlenir. Bu değişimi örnekleyen grafik Şekil 5.4'te gösterilmiştir.



Şekil 5.4 $(\alpha h\nu)^{1/n}$ değerinin $h\nu$ değerine göre değişim grafiği

Şekil 5.4 incelendiğinde, çizilen doğrunun $h\nu$ eksenini kestiği noktadaki $[(\alpha h\nu)^{1/n} = 0]$ enerji değeri incelenen maddenin yasak enerji aralığına karşılık gelir.

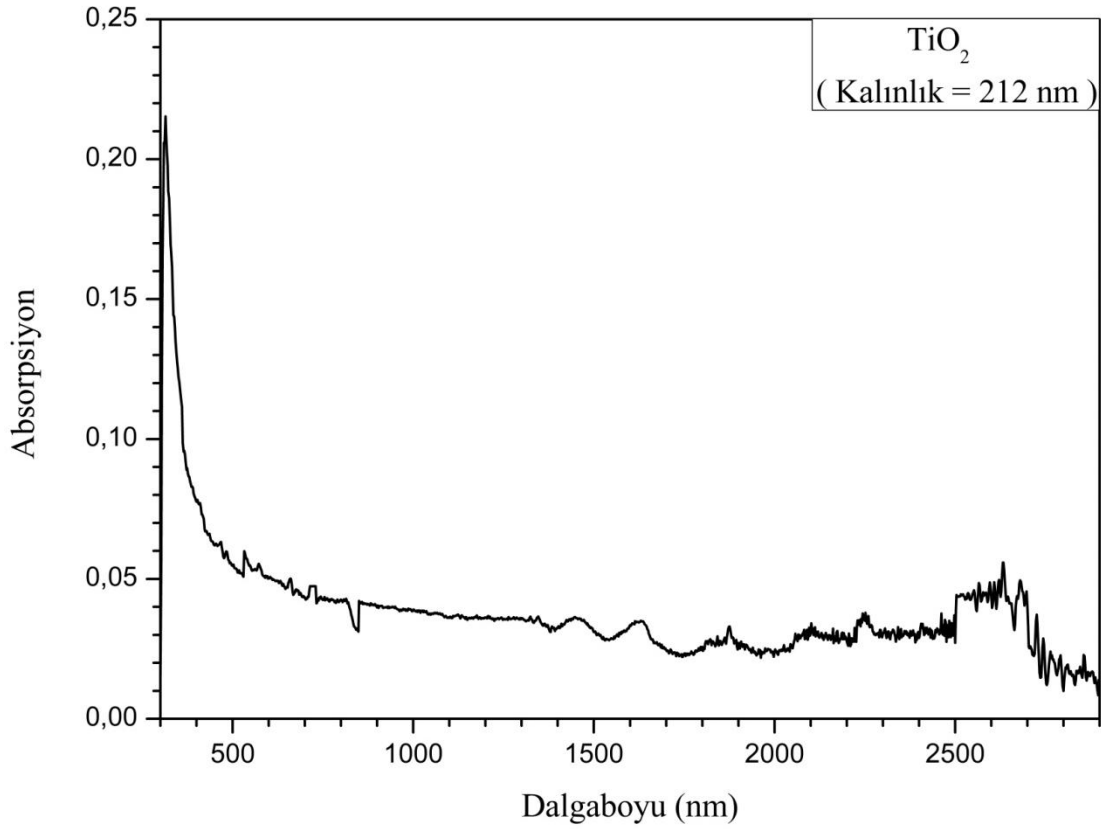
Çizilen grafiğin, $(\alpha h\nu)^{1/n}$ değerinde üssel kısımda bulunan n 'in çeşitli değerleri için eğri uyumu araştırılır. Böylece maddenin direkt ya da indirekt bant aralığına sahip olduğu, izinli ya da yasak geçişe olanak tanıdığı belirlenir.

5.4. TiO₂ Filmlerinin Absorpsiyon Yöntemi ile Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi

Bu çalışmada, döndürerek kaplama yöntemiyle oluşturulan anataz TiO₂ filmlerinin absorpsiyon ve geçirgenlik spektrumları, oda sıcaklığında 190-3300 nm dalgaboyu aralığında Solid Spec-3700 DUV Spectrophotometer cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak, $(\alpha h\nu)^{1/n}$ değerinin $h\nu$ değerine göre değişim grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerden anataz TiO₂ filmlerinin bant tipi ve yasak enerji aralıkları belirlenmiştir.

5.4.1. Bir kez kaplanan TiO₂ filminin yasak enerji aralığının belirlenmesi

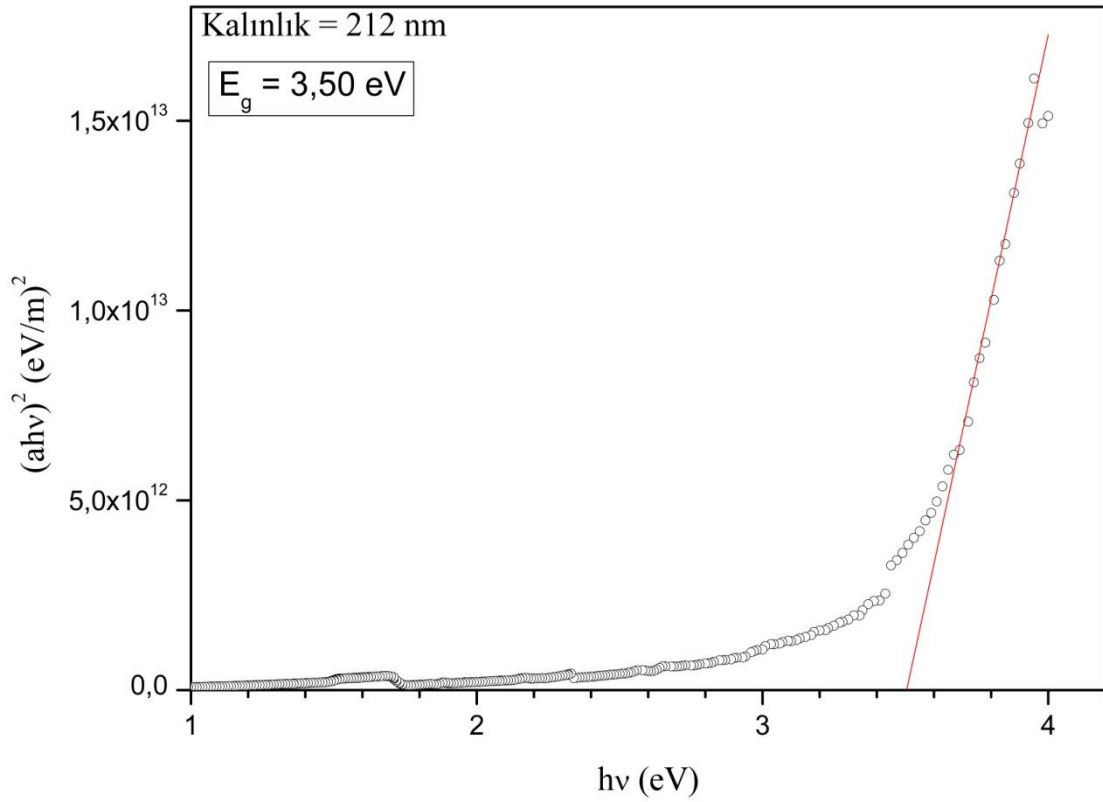
Bir kez kaplama sonrası elde edilen 212 nm kalınlığına sahip TiO₂ yarıiletken filmin absorpsiyon ~ dalgaboyu değişim grafiği Şekil 5.5'de verilmiştir.



Şekil 5.5 Bir kez kaplanan TiO₂ yarıiletken filmin absorpsiyon ~ dalgaboyu değişim grafiği

Şekil 5.5 dikkatlice incelendiğinde, dalgaboyunun büyük değerlerden küçük değerlere değişmesiyle absorpsiyon değerinin küçük değerlere sahip olduğu, dalgaboyunun yaklaşık 530 nm değerinden itibaren absorpsiyonda artışın olduğu gözlenmektedir. Dalgaboyunun yaklaşık 355 nm değerinde absorpsiyonda ani artışın olduğu görülmektedir. Bu değer yarıiletkenin yasak enerji aralığı değerine karşılık gelmektedir.

Bir kez kaplanan TiO₂ yarıiletken filmine ait $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ değişim grafiği Origin 8.0 programı kullanılarak oluşturulmuş ve Şekil 5.6'da verilmiştir.

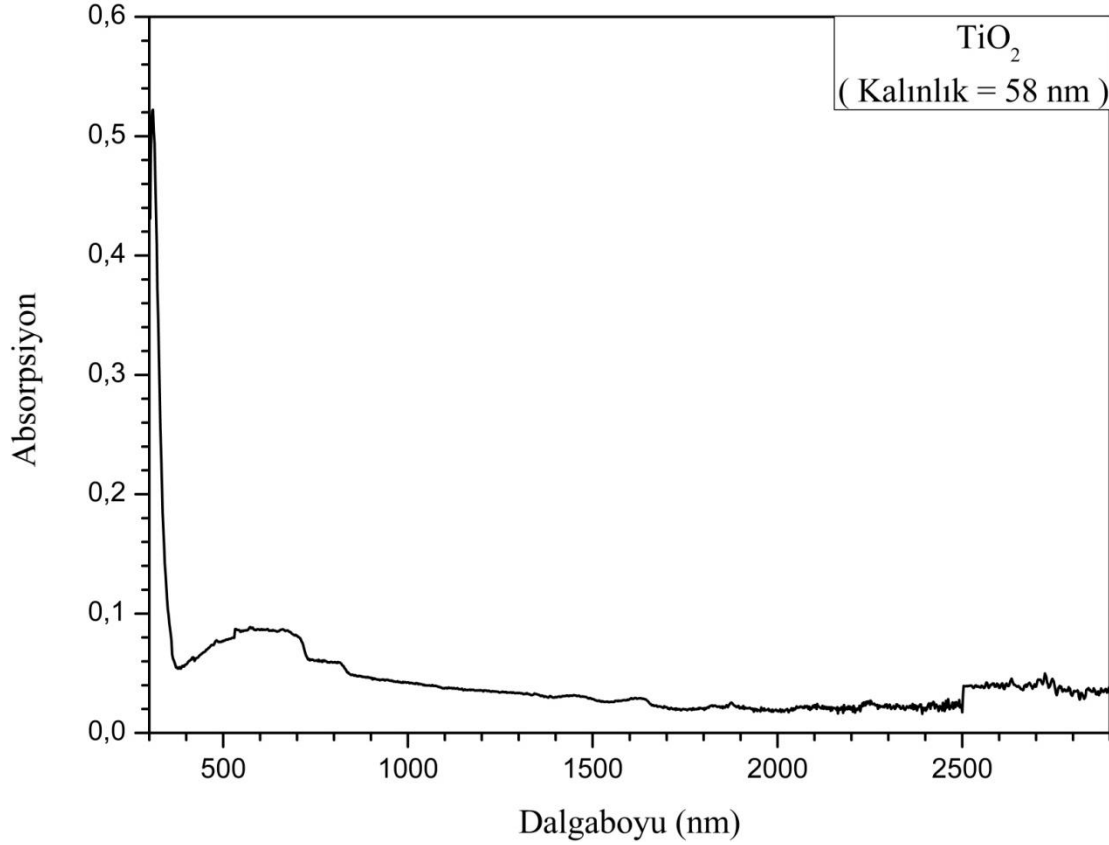


Şekil 5.6 Bir kez kaplanan TiO₂ yarıiletken filmine ait $(\alpha hv)^{1/n} \sim hv$ değişim grafiği

Şekil 5.6'daki grafik Origin 8.0 programı ile Marquardt – Levenberg algoritması kullanılarak oluşturulmuştur. Oluşturulan grafiğin $(\alpha hv)^2$ 'ye uyumlu olduğu belirlenmiştir. Buna göre, $n = 1/2$ olduğundan filmin yapısının direkt geçişli olduğu söylenebilir. Aynı program ile eğrinin lineer bölümüne extrapolasyon işlemi uygulanmıştır. Eğrinin lineer bölümünün hv eksenini kestiği uzantısı yaklaşık 3,50 eV olarak hesaplanmıştır.

5.4.2. İki kez kaplanan TiO₂ filminin yasak enerji aralığının belirlenmesi

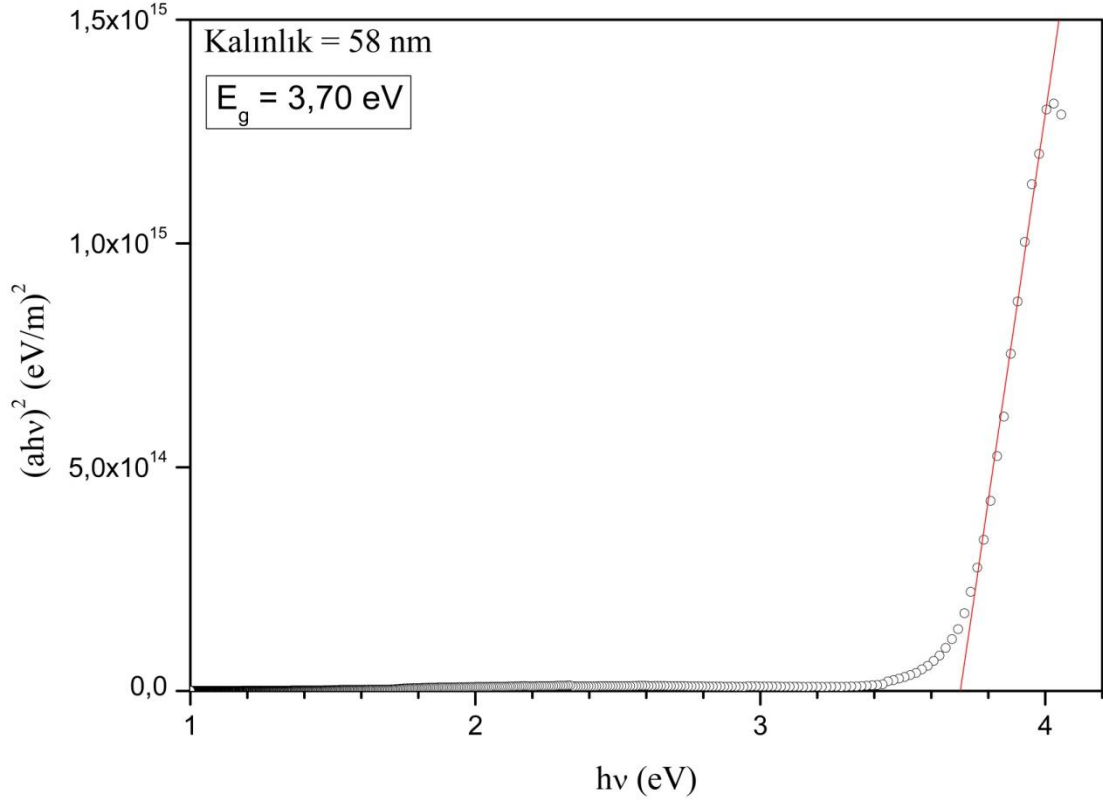
İki kez kaplama sonrası elde edilen 58 nm kalınlığına sahip TiO₂ yarıiletken filmin absorpsiyon ~ dalgaboyu değişim grafiği Şekil 5.7’de verilmiştir.



Şekil 5.7 İki kez kaplanan TiO₂ yarıiletken filmine ait absorpsiyon ~ dalgaboyu değişim grafiği

Şekil 5.7 dikkatlice incelendiğinde, dalgaboyunun büyük değerlerden küçük değerlere doğru değişmesiyle absorpsiyon değerindeki değişimin küçük değerlere sahip olduğu gözlenmektedir. Nitekim, dalgaboyunun yaklaşık 336 nm değerindeki absorpsiyonda ani artışın olduğu gözlenmektedir. Bu değer yarıiletkenin yasak enerji aralığı değerine karşılık gelmektedir.

İki kez kaplanan TiO₂ yarıiletken filmine ait $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ değişim grafiği Origin 8.0 programı kullanılarak oluşturulmuş ve Şekil 5.8’de verilmiştir.

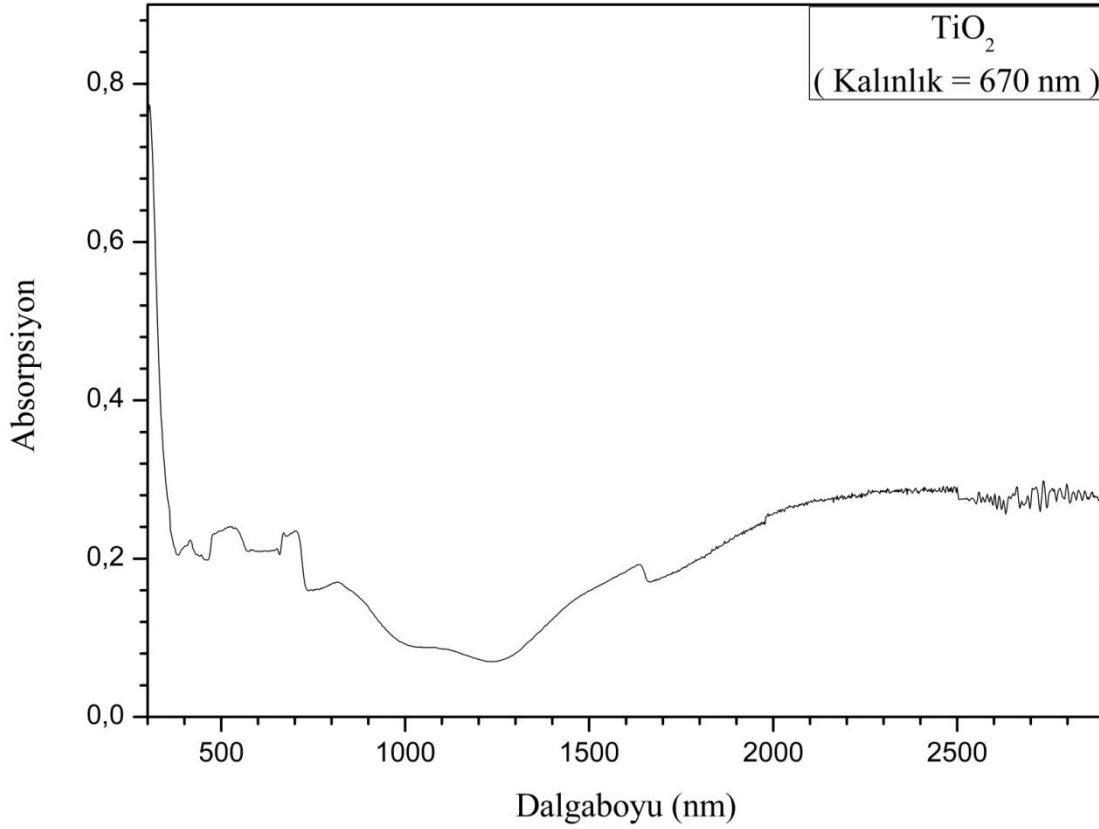


Şekil 5.8 İki kez kaplanan TiO₂ yarıiletken filmine ait $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ değişim grafiği

Şekil 5.8'deki grafik Origin 8.0 programı ile Marquardt – Levenberg algoritması kullanılarak oluşturulmuştur. Oluşturulan grafiğin $(\alpha h\nu)^2$ 'ye uyumlu olduğu belirlenmiştir. Buna göre, $n = 1/2$ olduğundan filmin yapısının direkt geçişli olduğu söylenebilir. Aynı program ile eğrinin lineer bölümüne extrapolasyon işlemi uygulanmıştır. Eğrinin lineer bölümünün $h\nu$ eksenini kestiği uzantısı yaklaşık 3,70 eV olarak hesaplanmıştır.

5.4.3. Üç kez kaplanan TiO₂ filminin yasak enerji aralığının belirlenmesi

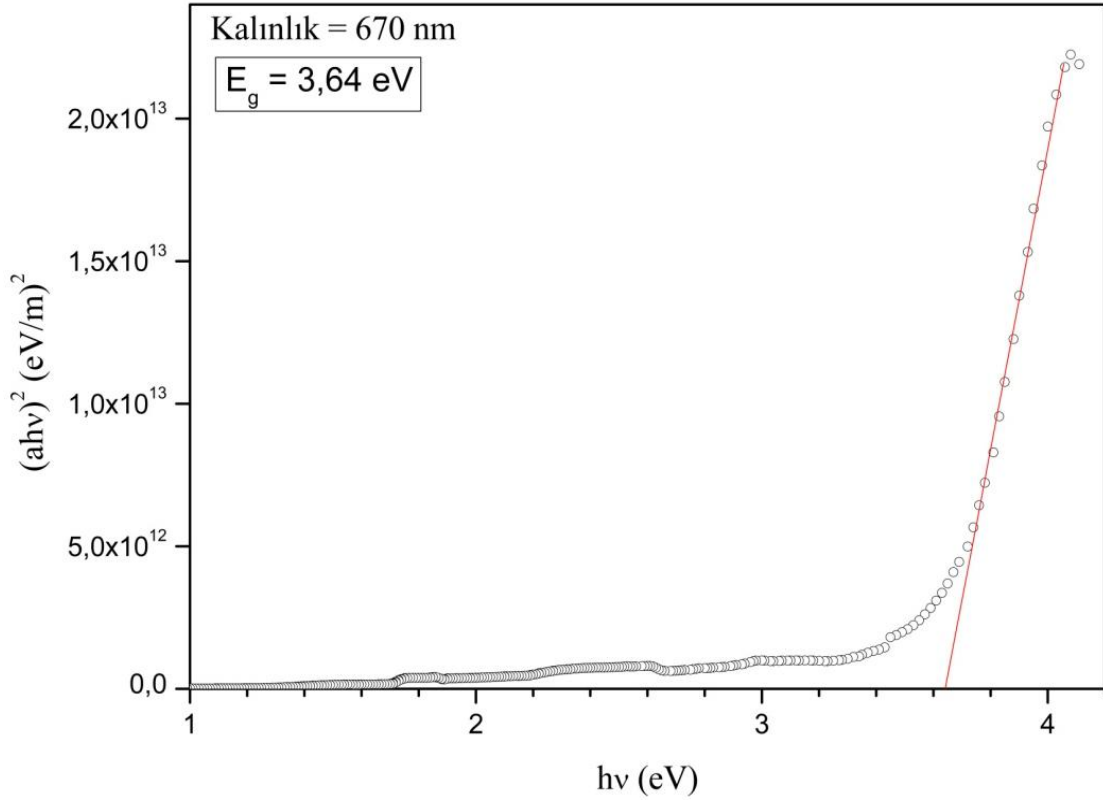
Üç kez kaplama sonrası elde edilen 670 nm kalınlığına sahip TiO_2 yarıiletken filmin absorpsiyon ~ dalgaboyu değişim grafiği Şekil 5.9'da verilmiştir.



Şekil 5.9 Üç kez kaplanan TiO_2 yarıiletken filmine ait absorpsiyon ~ dalgaboyu değişim grafiği

Şekil 5.9 dikkatlice incelendiğinde, dalgaboyunun büyük değerlerden küçük değerlere doğru değişmesiyle absorpsiyon değerindeki değişimin küçük değerlere sahip olduğu gözlenmektedir. Nitekim, dalgaboyunun yaklaşık 341 nm değerindeki absorpsiyonda ani artışın olduğu gözlenmektedir. Bu değer yarıiletkenin yasak enerji aralığı değerine karşılık gelmektedir.

Üç kez kaplanan TiO_2 yarıiletken filmine ait $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ değişim grafiği Origin 8.0 programı kullanılarak oluşturulmuş ve Şekil 5.10'da verilmiştir.

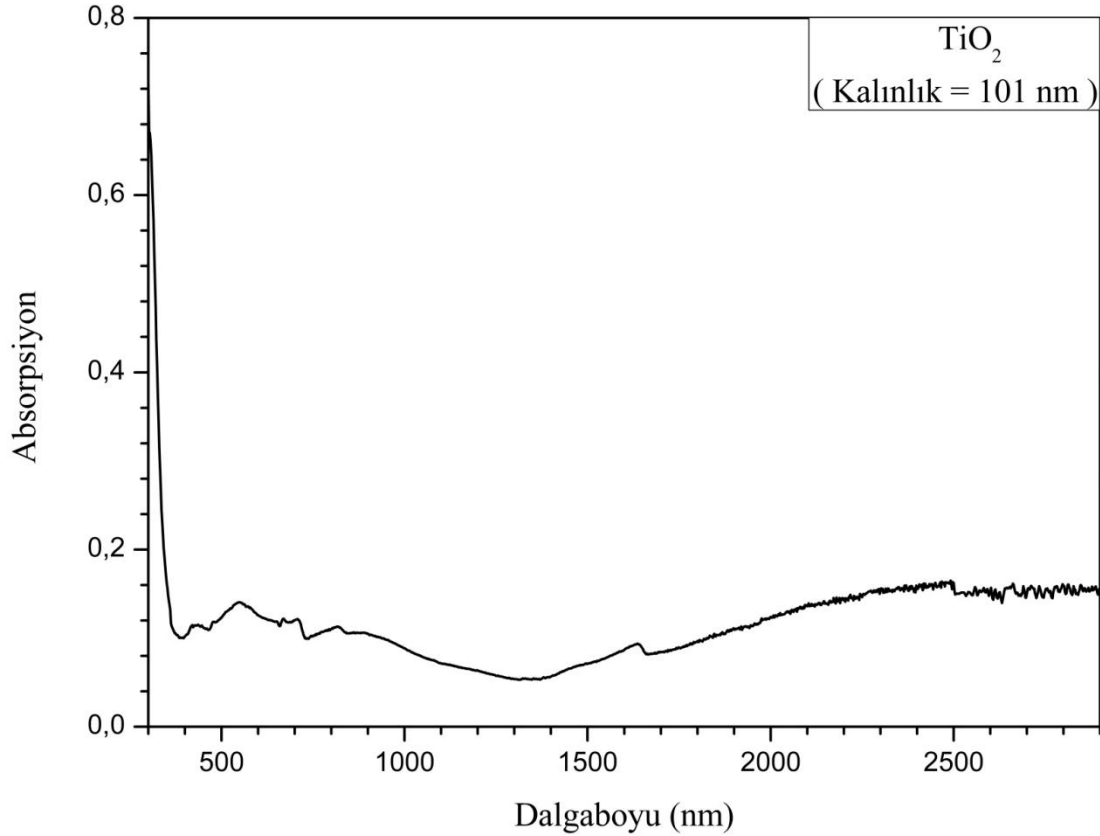


Şekil 5.10 Üç kez kaplanan TiO₂ yarıiletken filmine ait $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ değişim grafiği

Şekil 5.10'daki grafik Origin 8.0 programı ile Marquardt – Levenberg algoritması kullanılarak oluşturulmuştur. Oluşturulan grafiğin $(\alpha h\nu)^2$ 'ye uyumlu olduğu belirlenmiştir. Buna göre, $n = 1/2$ olduğundan filmin yapısının direkt geçişli olduğu söylenebilir. Aynı program ile eğrinin lineer bölümüne extrapolasyon işlemi uygulanmıştır. Eğrinin lineer bölümünün $h\nu$ eksenini kestiği uzantısı yaklaşık 3,64 eV olarak hesaplanmıştır.

5.4.4. Dört kez kaplanan TiO₂ filminin yasak enerji aralığının belirlenmesi

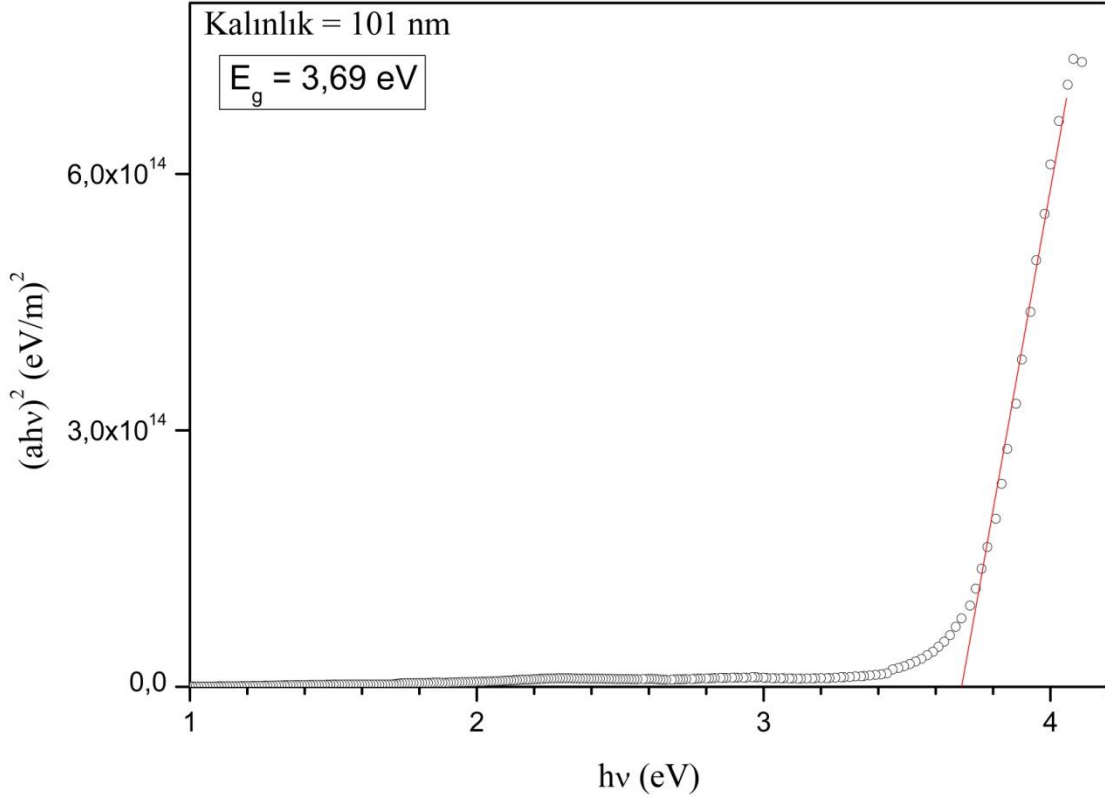
Dört kez kaplama sonrası elde edilen 101 nm kalınlığına sahip TiO₂ yarıiletken filmin absorpsiyon ~ dalgaboyu değişim grafiği Şekil 5.11’de verilmiştir.



Şekil 5.11 Dört kez kaplanan TiO₂ yarıiletken filmine ait absorpsiyon ~ dalgaboyu değişim grafiği

Şekil 5.11 dikkatlice incelendiğinde, dalgaboyunun büyük değerlerden küçük değerlere doğru değişmesiyle absorpsiyon değerindeki değişimin küçük değerlere sahip olduğu gözlenmektedir. Nitekim, dalgaboyunun yaklaşık 337 nm değerindeki absorpsiyonda ani artışın olduğu gözlenmektedir. Bu değer yarıiletkenin yasak enerji aralığı değerine karşılık gelmektedir.

Dört kez kaplanan TiO₂ yarıiletken filmine ait $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ değişim grafiği Origin 8.0 programı kullanılarak oluşturulmuş ve Şekil 5.12’de verilmiştir.

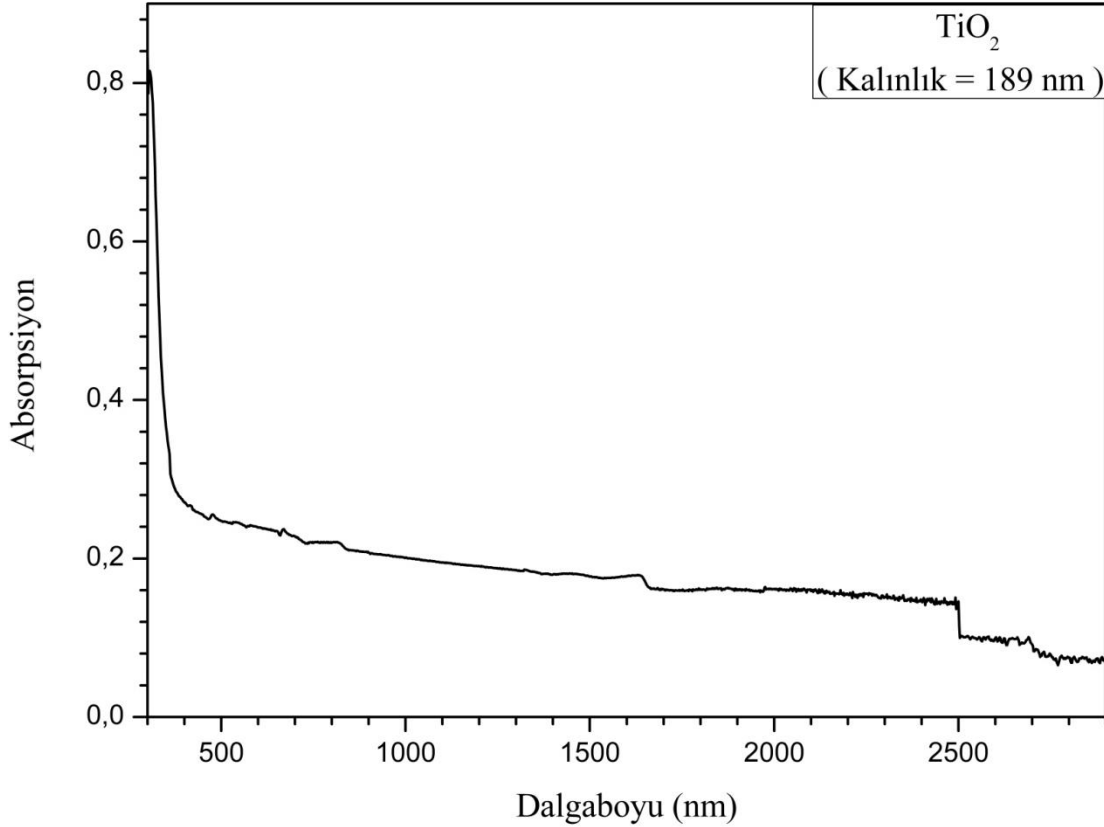


Şekil 5.12 Dört kez kaplanan TiO₂ yarıiletken filmine ait $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ değişim grafiği

Şekil 5.12'deki grafik Origin 8.0 programı ile Marquardt – Levenberg algoritması kullanılarak oluşturulmuştur. Oluşturulan grafiğin $(\alpha h\nu)^2$ 'ye uyumlu olduğu belirlenmiştir. Buna göre, $n = 1/2$ olduğundan filmin yapısının direkt geçişli olduğu söylenebilir. Aynı program ile eğrinin lineer bölümüne extrapolasyon işlemi uygulanmıştır. Eğrinin lineer bölümünün $h\nu$ eksenini kestiği uzantısı yaklaşık 3,69 eV olarak hesaplanmıştır.

5.4.5. Beş kez kaplanan TiO₂ filminin yasak enerji aralığının belirlenmesi

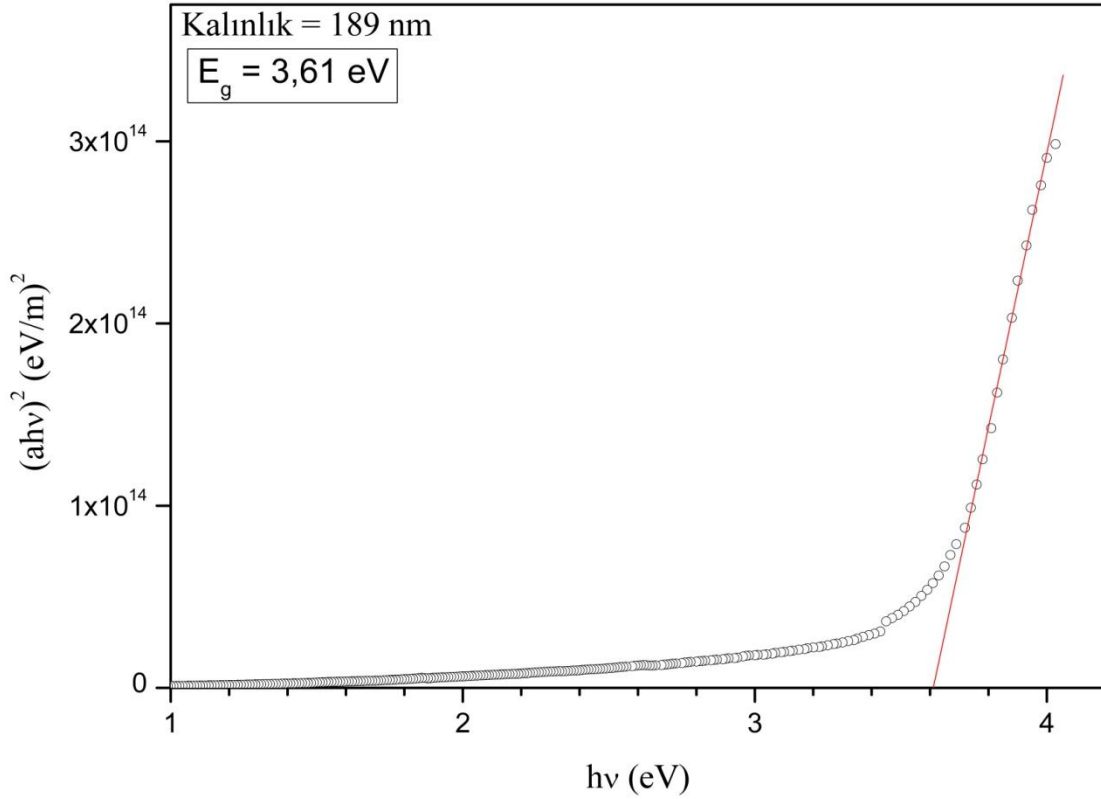
Beş kez kaplama sonrası elde edilen 189 nm kalınlığına sahip TiO₂ yarıiletken filmin absorpsiyon ~ dalgaboyu değişim grafiği Şekil 5.13’de verilmiştir.



Şekil 5.13 Beş kez kaplanan TiO₂ yarıiletken filmine ait absorpsiyon ~ dalgaboyu değişim grafiği

Şekil 5.13 dikkatlice incelendiğinde, dalgaboyunun büyük değerlerden küçük değerlere doğru değişmesiyle absorpsiyon değerindeki değişimin küçük değerlere sahip olduğu gözlenmektedir. Nitekim, dalgaboyunun yaklaşık 344 nm değerindeki absorpsiyonda ani artışın olduğu gözlenmektedir. Bu değer yarıiletkenin yasak enerji aralığı değerine karşılık gelmektedir.

Beş kez kaplanan TiO₂ yarıiletken filmine ait $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ değişim grafiği Origin 8.0 programı kullanılarak oluşturulmuş ve Şekil 5.14’de verilmiştir.



Şekil 5.14 Beş kez kaplanan TiO₂ yarıiletken filmine ait $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ değişim grafiği

Şekil 5.14'deki grafik Origin 8.0 programı ile Marquardt – Levenberg algoritması kullanılarak oluşturulmuştur. Oluşturulan grafiğin $(\alpha h\nu)^2$ 'ye uyumlu olduğu belirlenmiştir. Buna göre, $n = 1/2$ olduğundan filmin yapısının direkt geçişli olduğu söylenebilir. Aynı program ile eğrinin lineer bölümüne extrapolasyon işlemi uygulanmıştır. Eğrinin lineer bölümünün $h\nu$ eksenini kestiği uzantısı yaklaşık 3,61 eV olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.6, Şekil 5.8, Şekil 5.10, Şekil 5.12, Şekil 5.14'den de anlaşılacağı üzere, anataz TiO₂ filminin yasak enerji aralığı yaklaşık olarak 3,50 - 3,70 eV aralığında hesaplanmıştır. Anataz TiO₂'nin yasak enerji aralığının Elfanaoui ve

arkadaşlarının (2011) çalışmasında 3,7 eV; Wang ve arkadaşlarının (2007) çalışmasında 3,79 eV olarak hesaplandığı dikkate alındığında, bu çalışmadaki sonuçların literatür bulgularıyla benzerlik gösterdiği anlaşılmaktadır.

Elde edilen filmlerin kalınlıkları ile yasak enerji aralıklarını gösteren değerler Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Elde edilen filmlerin kalınlıkları ve E_g değerleri

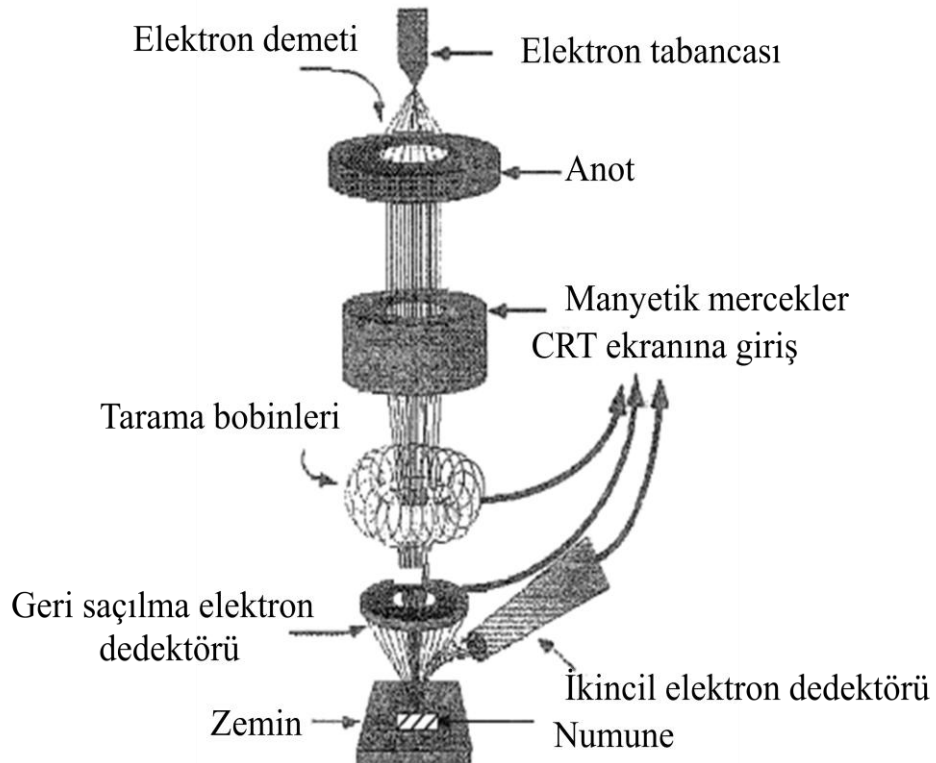
Kalınlık (nm)	58	101	189	212	670
E_g (eV)	3,70	3,69	3,61	3,50	3,64

Çizelge 5.1 incelendiğinde, filmlerin kalınlıklarının azalmasıyla yasak enerji aralığı değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu durum 212 nm kalınlığına sahip filmin elde edilişine kadar devam etmektedir. Kuantum sınırlaması nedeniyle, absorpsiyondaki maviye kayma olarak adlandırılan bu durum beklenen bir sonuçtur. Nitekim, Wang ve arkadaşlarının (2007) çalışmasında elde edilen nanokristal yapıdaki anataz TiO_2 filmi 3,79 eV yasak enerji aralığına sahipken, literatürde bulk yapıdaki anataz TiO_2 filminin yasak enerji aralığı 3,1 eV olarak geçmektedir.

6. TiO_2 FİLMİNİN TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (FESEM) GÖRÜNTÜLERİ

6.1. Giriş

1939 yılından bu yana, malzeme inceleme cihazı olarak sıkça kullanılan taramalı elektron mikroskobu (FESEM), malzemenin yüzeysel özelliklerine ilişkin fikir verir. FESEM kullanılarak katı cisimlerin yüzeyleri morfolojik olarak incelenebilir. FESEM'i diğer mikroskoplardan ayıran en önemli özellik, görüntülemeye ışık yerine madde dalgalarını kullanmasıdır. FESEM'in şematik görünümü Şekil 6.1'de gösterilmiştir.



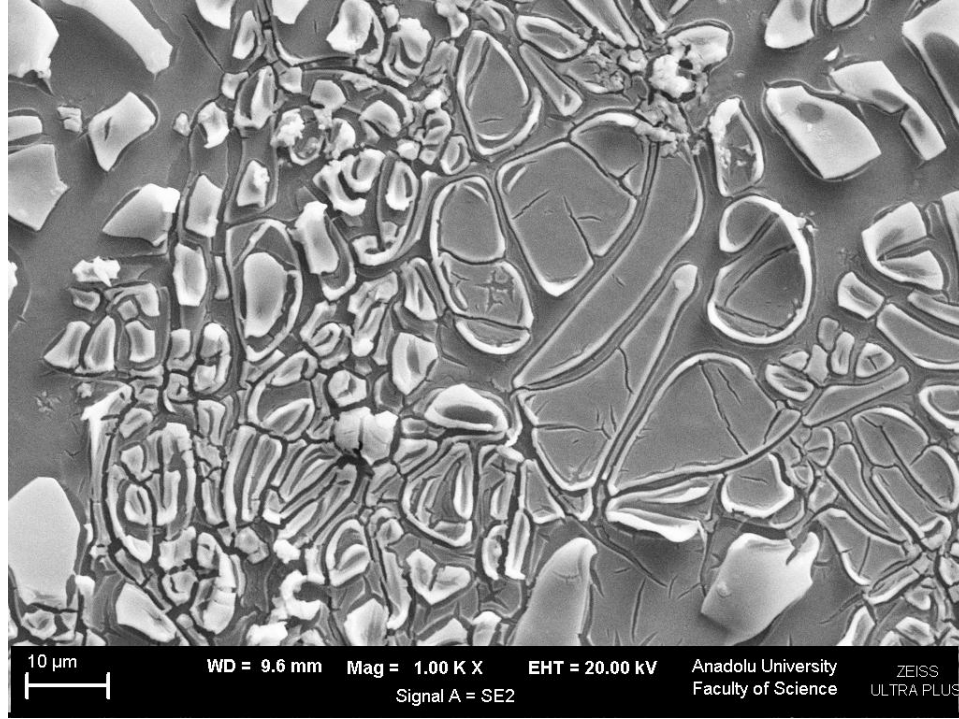
Şekil 6.1 Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünümü

6.2. TiO₂ Filminin FESEM Görüntüleri

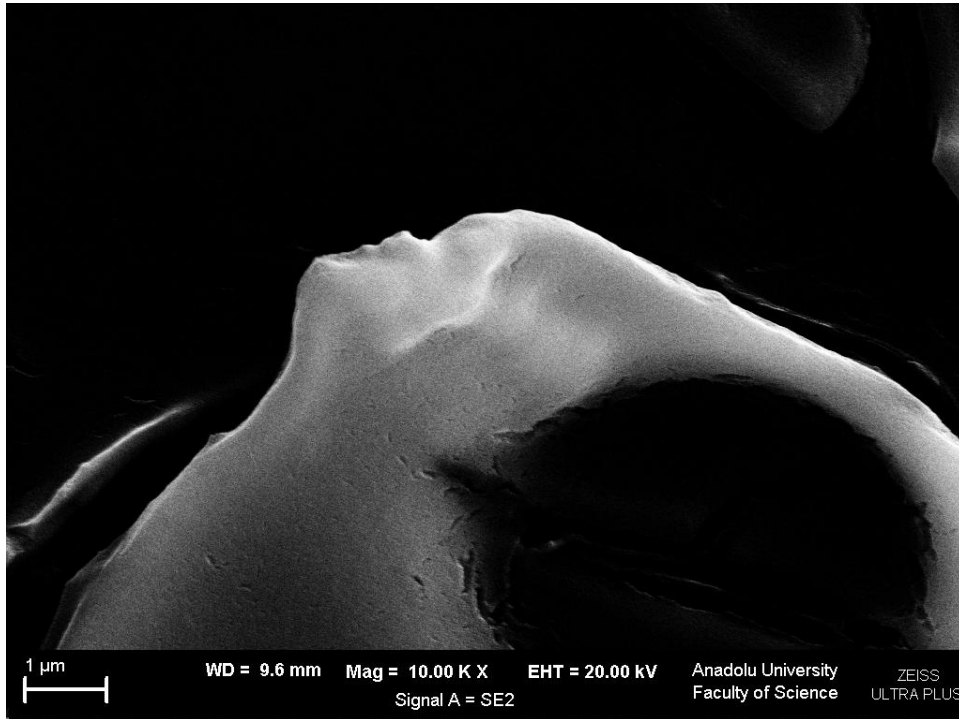
Döndürerek kaplama yöntemiyle elde edilen TiO₂ filminin yüzeyini incelemek için Zeiss Ultra Plus Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılmıştır. Bu amaçla film önce, EMS550X Sputter Coater (Electron Microscopy Sciences) kaplama cihazıyla 40 mA akımda ve 2×10^{-2} mbar vakumda 2 dakika süreyle altın (Au) ile kaplanmıştır.

6.2.1. Beş kez kaplanmış TiO₂ filminin FESEM görüntüleri

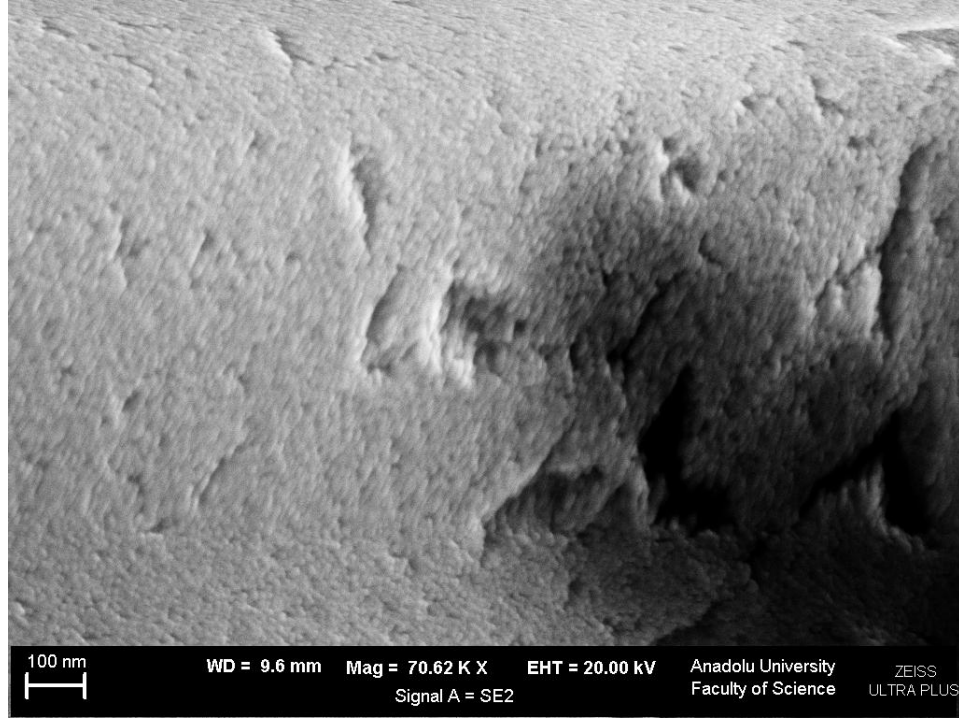
Beş kez kaplanmış TiO₂ filminin FESEM görüntüleri Şekil 6.2.a-e’de verilmiştir. Görüntüler EHT voltajı 20 kV, $WD = 9,6 \text{ mm}$ ve çeşitli büyütme oranlarında elde edilmiştir. Büyütme oranı 1,00 kX olan görüntü (Şekil 6.2.a) incelendiğinde, TiO₂ filminin cam taban üzerinde adacıklar şeklinde oluştuğu söylenebilir. Filmin aynı bölgesinden büyütme oranı artırılarak alınan görüntülerde daha düzenli bir yapının oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 6.2.b-d). Bu görüntülerdeki yapının düzenliliğini destekleyen bir diğer sonuç da x-ışını kırınım deseninde kristallenmenin gözlenmesidir.



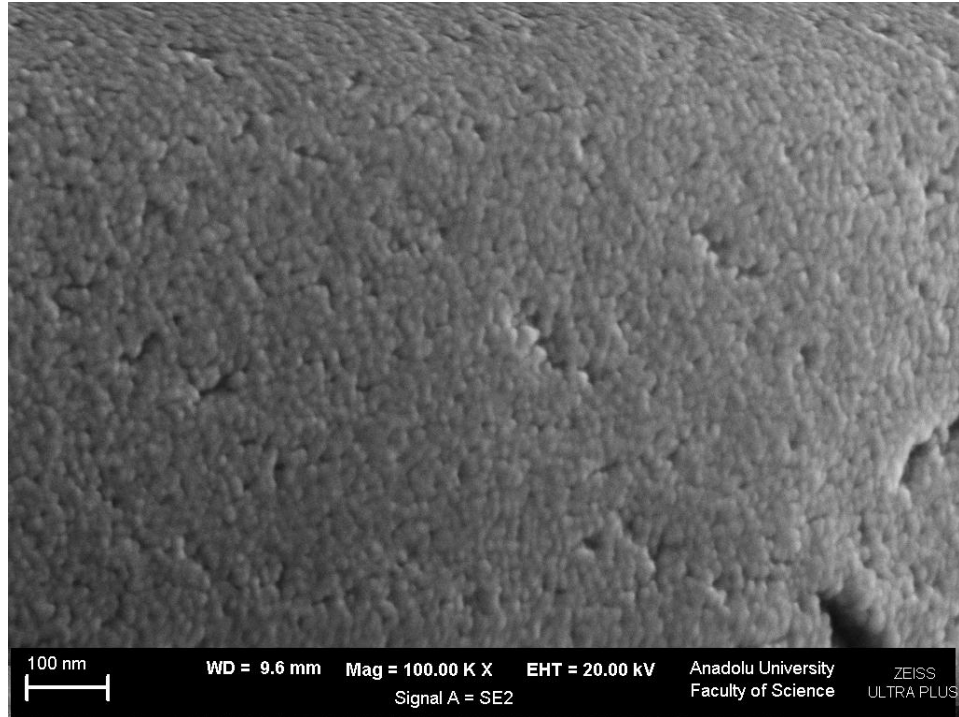
Şekil 6.2.(a) Beş kez kaplanmış TiO₂ filminin FESEM görüntüsü (1.00 kX)



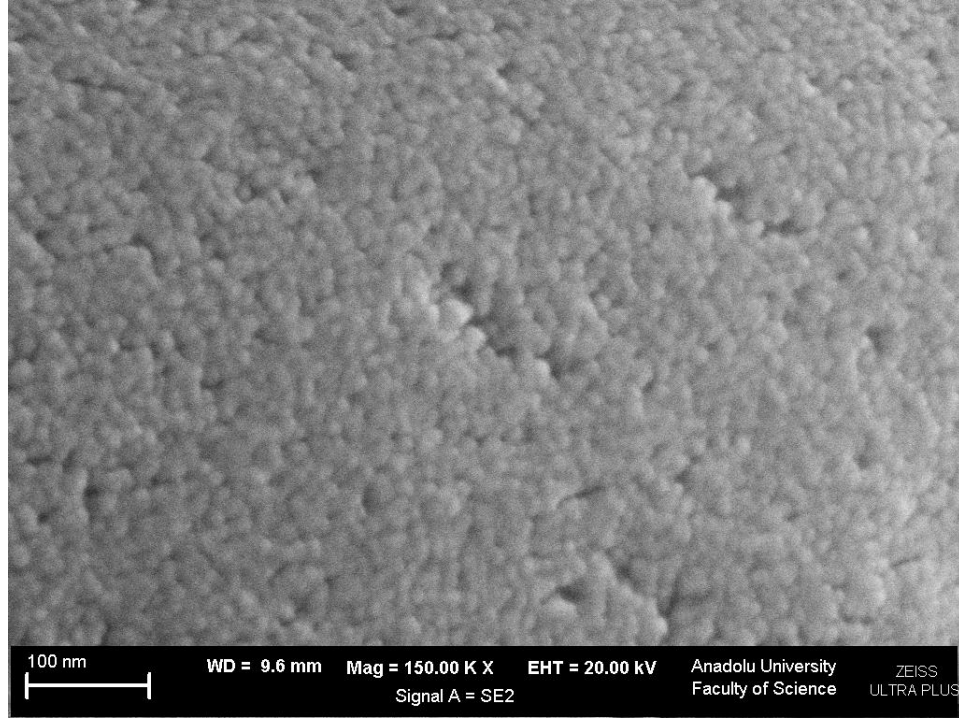
Şekil 6.2.(b) Beş kez kaplanmış TiO₂ filminin FESEM görüntüsü (10.00 kX)



Şekil 6.2.(c) Beş kez kaplanmış TiO_2 filminin FESEM görüntüsü (70.62 kX)



Şekil 6.2.(d) Beş kez kaplanmış TiO_2 filminin FESEM görüntüsü (100.00 kX)



Şekil 6.3.(e) Beş kez kaplanmış TiO_2 filminin FESEM görüntüsü (150.00 kX)

7. TARTIŞMA VE SONUÇ

TiO_2 yarıiletken filminin elde edilmesini amaçlayan bu çalışmada, döndürerek kaplama yöntemi kullanılmıştır. Yöntem uyarınca, çalışma sıcaklığı dikkate alınmış ve taban olarak mikroskop camı kullanılmıştır. Çözeltinin hazırlanması sürecinde, titanyumklorit (TiCl_3) ve titanyumizopropoksit ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]$) gibi öncül tuzlara göre kimyasal bakımdan daha az reaktif olan titanyumbütoksit ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) kullanılmıştır. Oluşturulan çözelti kullanılarak, döndürerek kaplama cihazıyla oda sıcaklığında ince film elde edilmiştir. Sonra, elde edilen film 400°C 'lik çalışma sıcaklığında ve hava ortamında tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Filmin oluşturulması sürecinde gerçekleştirilen işlemler beş kez yinelenmiştir. Daha sonra, elde edilen filmin kristal yapısı ve optik özellikleri incelenmiştir.

Bu çalışmada elde edilen filmlerin kalınlıkları tartı yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Tartı yöntemine göre filmlerin kalınlıklarının 58, 101, 189, 212 ve 670 nm olduğu belirlenmiştir.

Kristal yapının incelenmesi sonucunda, filmin x-ışını kırınım deseninden kristal yapısının 03-065-5714 numaralı PDF kartına göre TiO_2 'in anataz fazında ve [101] doğrultusunda tercihlili yönelime sahip olduğu saptanmıştır. Filmin kristal yapısının tane boyutları Debye-Scherer formülüyle yaklaşık 30-37 nm olarak hesaplanmıştır. Tipik bir anataz kristalinin 25 nm tane boyutlarına sahip olduğu (Li ve ark., 1999) dikkate alındığında, bu sonucun literatürle uyum gösterdiği söylenebilir. Ayrıca oluşturulan filmin FESEM görüntüleri incelendiğinde, bu görüntülerin Çelik ve arkadaşlarının (2006) elde ettiği görüntülerle büyük ölçüde benzerlik gösterdiği saptanmıştır.

Filmin optik özelliklerini belirlemek için absorpsiyon spektrumundan yararlanılmıştır. Elde edilen TiO_2 filmlerinin yasak enerji aralıklarının 3,50-3,70 eV değerleri arasında olduğu ve direkt bant geçişli yapı gösterdiği saptanmıştır. Bu sonuç, Elfanaoui ve arkadaşlarının (2011) çalışması ile Wang ve arkadaşlarının (2007) çalışmasında elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Elde edilen

filmlerin kalınlıkları tartı yöntemi kullanılarak 58-670 nm arasında değişen kalınlıklarda ölçölmüştür.

Sonuç olarak, bu çalışmayla elde edilen TiO₂ filmin kristal yapısı ve optik özelliklerine ilişkin bulgular, literatürdeki araştırma bulgularıyla benzerlik ya da paralellik göstermektedir. Dolayısıyla TiO₂ filmi döndürerek kaplama yöntemiyle elde edilebilir.

KAYNAKÇA

- Akkaya Arer, Ü.Ö. ve Tepehan, F.Z., (2011), “Influence of heat treatment on the particle size of nanobrookite TiO₂ thin films produced by sol–gel method,” *Surface & Coatings Technology*, **206**, 37–42.
- Altuncu, S., (2012), *Döndürerek kaplama yöntemiyle farklı tavlama sıcaklıklarında üretilen ZnO yarıiletken filmlerin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Atay, B., (2008), *Nanofilm fotokromik kaplamalar*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Bacanlı, H., (2011), *Eğitim Psikolojisi*, Pegem Akademi, Ankara.
- Bilgen, Y., (2008), *Sol-gel yöntemiyle üretilen nanokristal ZnO:Ga ince filmlerinin optik ve mikroyapısal özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknolojii Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Cullity, B. D., (1996), *X-ışınlarının Difraksiyonu*, (Çev.: Ali Sümer), İTÜ Yayınları, İstanbul.
- Çelik, E., Keskin, İ., Kayatekin, I., Ak Azem, F. ve Özkan, E., (2007), “Al₂O₃–TiO₂ thin films on glass substrate by sol–gel technique,” *Materials Characterization*, **58**, 349–357.
- Elfanoui, A., Elhamri, E., Boukaddat, L., Ihlal, A., Bouabid, K., Laanab, L., Taleb, A. ve Portier, X., (2011), “Optical and structural properties of TiO₂ thin films prepared by sol-gel spin coating,” *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, 4130-4133.
- El-Maghraby, E.M., Nakamura, Y. ve Rengakuji, S., (2008), “Composite TiO₂–SnO₂ nanostructured films prepared by spin-coating with high photocatalytic performance,” *Catalysis Communications*, **9**, 2357–2360.
- Fujishima, A., Hashimoto, K. and Watanabe, T., (1999), *TiO₂ photocatalysis: Fundamentals and Applications*, BKC, Inc Publishers, Japan.

- Hu, Y. ve Yuan, C. (2005), “Low-temperature preparation of photocatalytic TiO_2 thin films from anatase sols,” *Journal of Crystal Growth*, **274**, 563–568.
- Karvinen, S., Hirva, P. ve Pakkanen, T.A., (2003), “Ab initio quantum chemical studies of cluster models for doped anatase and rutile TiO_2 ,” *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **626**, 271–277.
- Kittel, C., (2005), *Intoduction to solid state physics*, John Wiley&Sons, Inc., USA.
- Li, Y, Hagen, J., Schaffrath, W., Otschik, P. ve Haarer, D., (1999), “Titanium dioxide films for photovoltaic cells derived from a sol-gel process,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **56**, 167-174.
- McKelvey, J. P., (1996), *Solid state and semiconductor physics*, Harper and Row Ltd., London.
- Mo, S. D. ve Ching, W. Y., (1995), “Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide; rutile, anatase,” *Physical Review B.*, **51**, 23-32.
- Mott, N.F. ve Davis, E. A., (1971), *Electronic process in non cristalline materials*, Clarendon Press, London.
- Özbey, E.P., (2004), *Sol-jel yöntemiyle hazırlanan $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ esaslı yansıtımayıcı kaplamalar*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Pankove, J. I., (1971), *Optical processes in semiconductors*, Dover Publications, USA.
- Schroder, D. K., (2006), *Semiconductor material and device characterization*, John Wiley&Sons, Inc., USA.
- Smith, W. F., (1990), *Principles of materials science and engineering*, McGraw-Hill Inc., USA.
- Soh, C. W., (2006), “Non-perturbative semi-analytical source-type solutions of thin-film equation,” *Applied Mathematics and Computation*, **174**, 1576–1585.
- Tyagi, M. S., (1991), *Introduction to semiconductor materials and devices*, John Wiley&Sons Inc., USA.

Wang, P., Wang, D., Li, H., Xie, T., Wang, H. ve Du, Z., (2007), “A facile solution-phase synthesis of high quality water-soluble anatase TiO₂ nanocrystals,” *Journal of Colloid and Interface Science*, **314**, 337–340.