

55874

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

REAKTİF BUHARLAŞTIRMA VE SOL GEL TEKNİKLERİ İLE HAZIRLANAN
FİLMLERİN OPTİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Müh. Denizhan ATEŞALP

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27 Mayıs 1996

Tezin Savunulduğu Tarih : 6 Haziran 1996

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Galip TEPEHAN

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Yıldırhan ÖNER

Doç. Dr. Fatma TEPEHAN

17.7.1996

624
17.7.1996
y. n.

17.7.1996

Tepehan

HAZİRAN 1996

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında verdiği destek için öncelikle sayın Hocam Prof. Dr. Galip Tepehan'a, çalışmamın başından beri yaptığı yardımlar, paylaştığı bilgi birikimi ve verdiği manevi destek için sayın Hocam Doç. Dr. Fatma Tepehan'a, gösterdiği anlayış ve destek için sayın Doç. Dr. Hüseyin Uğur'a ve UME'ye teşekkürlerimi sunuyorum. Ayrıca manevi desteklerini esirgemeyen aileme ve arkadaşlarıma da teşekkür ediyorum.

Bu tez çalışmasında bana yardımcı olan herkese teşekkür etmek isterim; dört nokta probunun yapımına yardımcı olan Erol Kazanç'a, sol-gel'lerin hazırlanmasında yardımcı olan Doç. Dr. Atilla Güngör'e, mikro probe analizi için Sayın Dr. Ömer Karabulut ve Şişe Cam araştırma merkezine, UV spektrofotometresi ile yapılan ölçümlerdeki yardımları için Binbaşı Muharrem Demirbaş'a ve İTÜ Kimya bölümü elemanlarına, X-Ray Defraktometresi ile alınan ölçümler için Sayın Uğur Demirler'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu çalışma ile, deneysel çalışmanın çok zor olmasının yanında ne kadar zevkli olduğunu da gördüğüm için kendimi çok şanslı sayıyorum. Bu tecrübenin, bundan sonraki akademik ve mesleki kariyerimde bana çok faydası olacağına inanıyorum. Bu tezde yapmış olabileceğim muhtemel hataları, bundan sonraki çalışmalarımda düzeltebilmek dileği ile.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. VAKUMDA BUHARLAŞTIRMA VE REAKTİF BUHARLAŞTIRMA YÖNTEMİ	4
2.1. Gazların Kinetik Teorisi	4
2.1.1. Gaz Basıncı ve Sıcaklığının Atomik Kavramı	4
2.1.2. Moleküler Dağılım Fonksiyonları	6
2.1.3. Moleküllerin Bir Yüzeye Çarpma Oranları	9
2.1.4. Gaz Moleküllerinin Serbest Yolları	10
2.2. Vakum Buharlaştırma	12
2.3. Reaktif Buharlaştırma	13
BÖLÜM 3. SOL - GEL YÖNTEMİ	18
3.1. Film Oluşumunun Fiziği	18
3.1.1. Daldırarak Kaplama (Dip coating)	18
3.1.2. Döndürerek Kaplama (Spin Coating)	21
3.2. Başlangıç Yapısı	23
BÖLÜM 4. MAXWELL DENKLEMLERİ VE İNCE FİLM OPTİĞİ ..	26

4.1.	Maxwell Denklemlerinden Fresnell Katsayılarının Çıkarılması	26
4.1.1.	Absorblayıcı Bölge	26
4.1.2.	Saydam Bir Ortamın Yüzeyindeki Yansıma ve Geçirgenlik	27
4.1.3.	Absorblayıcı Bir Ortamın Yüzeyindeki Yansıma . . .	33
4.2.	Tek Bir Film Üzerinden Işığın Yansıması ve Geçirgenliği . .	34
4.2.1.	Toplama Methodu	34
4.3.	İnce Film Optiği	38
BÖLÜM 5.	OPTİK SABİTLERİN HESAPLANMASI	42
5.1	Saydam Bölge	46
5.2	Zayıf ve Orta Absorpsiyon Bölgesi	47
5.3	Kuvvetli Absorpsiyon bölgesi	50
BÖLÜM 6.	YARI İLETKENLER FİZİĞİ	51
6.1.	Enerji Bantları	52
6.2.	Yarı - İletken Kristaller	55
6.3.	Elektron Boşluğu	56
6.4.	İletkenlik	56
6.4.1.	Saf Yarı İletkenlerde İletkenlik	58
6.4.2.	Katkılı Yarı İletkenlerde İletkenlik	59
6.5.	Yarı İletkenlerin Optik Özellikleri	59
6.5.1.	Optik Absorpsiyon	59
6.5.2.	Bandlar Arası Absorbsiyon, Temel Absorbsiyon . . .	61
6.5.2.1.	Direk Geçişli Yarı İletkenler	61
6.5.2.2.	İndirek Geçişli Yarı İletkenler	62
6.6.	Saydam İletkenlerde İletkenlik Mekanizması	64
6.7.	Yüzey Direnci Ölçümü ve Dört Nokta Probu Yöntemi	65
BÖLÜM 7.	DENEYSEL ÇALIŞMA	68
7.1.	Cam Malzemelerin Temizlik Prosedürleri	68

7.2. Numunelerin Hazırlanması	69
7.2.1. Reaktif Buharlaştırma Yöntemi	69
7.2.2. Sol - Gel Yöntemi	70
7.2.2.1. Solün Hazırlanması	70
7.2.2.2. Döndürerek Kaplama (Spin Coating)	70
7.2.2.3. Daldırarak Kaplama (Dip Coating)	72
7.3. Numunelerin Isıl İşleme Tabi Tutulması	72
7.4. Ölçümlerin Yapılmasında Kullanılan Aletler	72
7.5. Elde Edilen Sonuçlar	73
7.5.1. Optik Geçirgenliğin Tayini	73
7.5.2. Optik Sabitlerin Tayin Edilmesi	78
7.5.2.1. Kırılma İndisi	78
7.5.2.2. Absorbsiyon Katsayısı	83
7.5.2.3. Söndürme katsayısı	85
7.5.2.4. Enerji Band Aralığının Belirlenmesi	87
7.5.3. Elektriksel Direnç Ölçümleri	89
7.5.4. Yapısal Özellikler	90
 BÖLÜM 8. TARTIŞMA	 96
 KAYNAKLAR	 99
 ÖZGEÇMİŞ	 101

ÖZET

Bu çalışmada I_2O_3 ve ITO filmler reaktif buharlaştırma, SnO_2 ince filmler ise dip coating (daldırarak kaplama) ve spin coating (döndürerek kaplama) yöntemleri ile kaplanmışlardır. Farklı yöntemler kullanılarak hazırlanan filmlerin, optik ve elektriksel özellikleri tespit edilmiş, bu özelliklerin, kullanılan yöntem, film kalınlığına, ısı işlem sıcaklığına göre değişimleri incelenmiştir. Sonuçlar daha önceki çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

Hazırlanan filmlerin optik sabitleri, Swanepoel yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Maxwell denklemleri kullanılarak, Fresnell kanunları elde edilmiş, ince film optiği incelenerek, bu makalede kullanılan formüller doğrulanmıştır. Hazırlanan numunelerin yasak band aralıkları, Tauc eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

Hazırlanan filmlerin elektriksel iletkenliği, dört nokta probu ile tayin edilmiştir. Birbirine eşit uzaklıkta yerleştirilmiş olan ince problemlerin dıştaki iki ucundan akım uygulanmış ve içteki iki uçtan gerilim değeri okunmuştur. Kullanılan akım değeri ve okunan gerilim değerleri kullanılarak, filmleri yüzey dirençleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, deneysel sonuçlar bölümünde verilmiştir.

Ayrıca bu çalışmada, saydam iletken filmlerin iletkenlik mekanizmalarına değinilmiş, enerji bant aralığı geniş olan bu filmlerin, nasıl olup da iletken olabildikleri açıklanmıştır.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, şu şekilde özetlenebilir;

Döndürerek kaplama yönteminde spin hızı arttıkça, film kalınlığı azalmakta, buna rağmen optik sabitler büyümektedir. Ayrıca katman sayısı arttıkça filmin kırılma indisinin arttığı tespit edilmiştir. Filmlere ısı işlem uygulanması, indislerin büyümesine sebep olmuştur. Döndürerek kaplama ve daldırarak kaplama yöntemleri kullanılarak yaklaşık aynı kalınlıkta kaplanan filmlerde optik sabitlerin, döndürerek kaplanan filmlerde daha büyük olduğu görülmüştür. Özelliklerdeki bu farklılıklar, yapısal değişiklikler sonucunda ortaya çıkmaktadır.

Yasak band enerjisinin spin kaplama yönteminde devir sayısına bağlı olmadığı, ancak ısı işlem sıcaklığına bağlı olduğu tespit edilmiştir. Isı işlem sıcaklığı arttıkça, yasak band aralığının daraldığı gözlenmiştir.

SUMMARY

OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF REACTIVELY EVAPORATED AND SOL-GEL DERIVED In_2O_3 , SnO_2 AND ITO FILMS

The first reported observation that a thin solid film was immediately semitransparent to visible light and electrically conducting appears to have been made by Bädeker in 1907. Since this time, non-stoichiometric and doped films of oxides of tin, indium and some of their alloys have exhibited high transmittance in the visible spectral region, high reflectance in the IR region and nearly metallic conductivity. The electrical as well as the optical properties of these unusual materials can be tailored by controlling the deposition parameters. These transparent conductors have found a vast number of applications in active and passive electronic and opto-electronic devices. These of range from aircraft window heaters to charge-coupled imaging devices. In this work, an overview of the deposition techniques that used, electrical and optical properties, solid state physics of the electron transport and optical effects of these transparent conductors have been given.

With increasing sophistication of active and passive devices based on transparent conductors, there is a need for improvement of their electrical and optical properties. As a result, it is now possible to produce various transparent conductors with a range of properties. A maximum solar transmittance of about 85%-90% with a minimum resistivity as low as about $2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ is achievable.

A variety of thin film deposition techniques have been employed to deposit transparent conducting oxides, such as tin oxide (TO), indium oxide (IO) and doped with tin (ITO). Since the electrical and optical transport in these films depend strongly on their microstructure and stoichiometry and the nature of the impurities present, each deposition technique with its associated parameters yields films of different properties. In this work, the samples have been prepared by reactive evaporation, dip coating and spin coating methods, glass substrates were used. All the glass substrates were properly cleaned before depositing the substrates.

Reactive evaporation using metallic sources has been employed to deposit IO and ITO films. Reactive evaporation of IO and ITO films have been achieved by the vacuum evaporation of the corresponding metal in an oxygen atmosphere onto unheated substrates. An important control parameter was annealing temperature after deposition. An increase in annealing temperature results in an increase in transparency.

The dip technique consists essentially of inserting the substrate into a solution containing hydrolyzable metal compounds and pulling it out at a constant speed into an atmosphere containing water vapor. In this atmosphere, hydrolysis and condensation processes take place. Finally, the films are hardened by a high temperature cycle to form transparent metal oxides. The important control parameters are the pulling speed and the firing temperature. The rate of heating also needs to be controlled to avoid cracking of the films.

In the spin coating process, there are four stages, deposition, spin-up, spin-off, and evaporation. An excess of liquid is dispensed on the surface during the deposition stage. In the spin-up stage, the liquid flows radially outward, driven by a centrifugal force. In the spin-off stage, excess liquid flows to the perimeter and leaves as droplets. As the film becomes thinner, the rate of removal of excess liquid by spin-off slows down, because thinner the films have greater resistance to flow, and because the concentration of the nonvolatile components increases, raising the viscosity. In the fourth stage, evaporation takes over as the primary mechanism of thinning. In this work, different spin speeds have been employed to the substrates that have different number of layers.

In principal, the determination of the amplitudes and intensities of beams of light reflected or transmitted by a thin film is straightforward. The Maxwell equations has been applied to find out the correct equations.

It is important to predict the photoelectric behavior of a device in order to determine the refractive index and absorption coefficient as function of wavelength. Knowledge of these optical constants is also necessary to determine the optical gap of the films. The thickness of films have been determined from the interference fringes of the transmission spectrum.

The physical mechanism involved in conduction of semiconducting transparent materials is not completely clear. Stoichiometric transparent bulk oxides are known to be wide band gap insulators. Energy band investigations for SnO_2 and In_2O_3 indicate a multiplicity of conduction and valence bands which are in general non-parabolic and allow both direct and indirect optical transitions. In our case, the optical transitions are indirect.

In this work, the samples have been prepared by spinning, dipping and reactive evaporation processes in order to assigning different optical and electrical properties of IO, TO and ITO thin films. The film preparation procedures are as flowing;

1. The SnO_2 samples were deposited by the spin coating method with 1500, 2000, 2500, 3000 and 3500 rpm spin speeds and in addition 2000 rpm spin speed in 3, 5, and 7 layers.
2. The SnO_2 samples were deposited by the dip coating method with 10, 26, 53, 79 and 107 mm / min pulling rates and for 107 mm / min in 1, 3, 5 and 7 layers.

3. The In_2O_3 and ITO samples have been deposited by the reactive evaporation method.
4. All the samples were annealed at different temperatures to achieve oxide films.

To calculate the optical constants, the Swanepoel method have been used. In this method, the rigorous expression for the transmission of a thin absorbing film on a transparent substrate is manipulated to yield formulae in closed form for the refractive index and absorption coefficient. The thicknesses of the films, refractive indexes, absorption and extinction coefficients have been calculated using only data from the transmission spectrum. The band gap energies have been calculated using the Tauc equation given below;

$$\alpha = B \frac{(h\nu - E_g)^r}{h\nu}$$

where α is the absorption coefficient, B is a constant, $h\nu$ is the photon energy and E_g is the band gap, r is 1/2 for direct transitional elements and 2 for indirect transitional elements.

To calculate the resistivity of the samples a four point probe method was used. A known current was applied to the samples and the generated voltage is measured using a differential method.

For studying optical, structural and electrical properties of IO, TO and ITO films, the samples have been measured using the methods below;

1. To determine the optical constants (refractive index, absorption, extinction coefficients) of the samples, UV - Visible Spectrophotometer was used. The method suggested by Swanepoel was applied.
2. To determine the composition of the samples, micro probe analyses were carried out and Joel 733 Electron probe X - Ray Microanalyzer was used.
3. To determine the structural properties of the samples, Philips Glancing angle X -Ray Defractometer was used.
4. To determine the electrical properties, the four point probe method has been used.

The optical and electrical properties of the samples can be explained as follows;

The optical transmittance of SnO_2 thin films decreases with increasing number of deposited layers. Between 400 and 900 nm, the average transmittance for 1,

3 and 5 layer samples were found to be 89.45%, 88.95% and 84.403% respectively.

The optical transmittance SnO_2 thin films increases with the spin speed in the spin coating method. Between 400 - 900 nm, with 1500, 2000, 2500 and 3000 rpm spin speeds the average transmittance were found to be 86.76%, 87.59%, 88.35% and 89.251% respectively.

The refractive index of SnO_2 thin films increases with the spin speed in the spin coating method. At 550 nm wavelength, with 1500, 2000, 2500, 3000 and 3500 rpm spin speeds the refractive indices were found to be 1.610, 1.628, 1.644, 1.662 and 1.676 respectively.

The refractive index of SnO_2 films increases with an increasing number of deposited layers during the spinning process. At 550 nm wavelength and 2000 rpm spin speed with 3 and 5 layers, the refractive indices were found to be 1.628 and 1.6305 respectively.

The refractive indices of the SnO_2 thin films in the spin coating process is higher than the dip coating method for approximately the same thicknesses of $d_{\text{dip}} = 466$ nm and $d_{\text{spin}} = 428$ nm. At 550 nm, refractive indices in spin coating and dip coating were found to be 1.644 and 1.642 respectively.

The refractive index of the sol-gel deposited SnO_2 thin film increases with the temperature treatment but if the temperature was high at about 600°C, the lower refractive index is achieved. For the 3 layer sample using 3000 rpm spin speed and 100°C annealing temperature, the SnO_2 thin films had a refractive index of 1.662 which became 1.625 after annealing for a further hour at 600°C. For low temperature annealing, the refractive index is always higher. The 3 layer sample, at 2500 rpm spin speed deposited SnO_2 films were treated at three different temperatures, 100°C, 300°C, 500°C and the refractive indices were found to be 1.644, 1.709, and 1.693 respectively.

The refractive index of the reactively evaporated In_2O_3 thin films decreases with increasing annealing temperature. The indices for 300°C and 450°C heat treated In_2O_3 films are 2.007 and 1.971 respectively.

The absorption coefficient of SnO_2 films increases with increasing spin speed. For approximately 550 nm wavelength, with 3000 and 3500 rpm spin speeds, the absorption coefficients were found to be 370 cm^{-1} and 493 cm^{-1} respectively.

The absorption coefficient of SnO_2 thin films using the spin coating method is lower than the dip coating method for approximately the same thicknesses of $d_{\text{dip}} = 466$ nm and $d_{\text{spin}} = 428$ nm. For approximately 550 nm wavelength, the absorption coefficients using the spin and dip coating methods were found to be

395 cm^{-1} and 380 cm^{-1} respectively.

The absorption coefficients of SnO_2 thin films increase with increasing annealing temperature. At 2500 rpm spin speed deposited films were annealed at 100, 500°C and absorption coefficients were found to be 370 cm^{-1} and 430 cm^{-1} respectively.

The extinction coefficients of SnO_2 films decrease with increasing spin speed. At approximately about 550 nm wavelength with 3000 and 3500 rpm spin speed extinction coefficients were found to be 1.2×10^{-3} and 1.45×10^{-3} respectively.

The extinction coefficients of SnO_2 thin films using the spin coating method is higher than that obtained with the dip coating method for approximately the same thicknesses of $d_{\text{dip}} = 466$ nm and $d_{\text{spin}} = 428$ nm. At approximately 550 nm wavelength, extinction coefficients in spin and dip coating methods were found to be 1.62×10^{-3} and 1.56×10^{-3} respectively.

Extinction coefficient of SnO_2 thin films increases with an increasing annealing temperature. At 2500 rpm spin speed deposited films were annealed at 100, 500°C and extinction coefficients were found to be 1.47×10^{-3} and 1.89×10^{-3} respectively.

To calculate the Energy band gap, the Tauc equation was used. It was found that the energy band gap is independent of spin speed. The energy band gaps calculated for the films with 1500, 2000 and 2500 spin speed were found to be 4.42 ± 0.44 eV, 4.425 ± 0.46 eV and 4.439 ± 0.520 eV respectively.

It is found that the energy band gap is dependent to the annealing temperature. The energy band gaps were calculated for heat treated samples with 100°C, 300°C and 500°C and it is found to be 4.439 ± 0.5204 eV, 4.41 ± 0.406 eV and 4.395 ± 0.365 eV respectively.

The thicknesses of the films decreases with increasing spin speed. The thicknesses of the 1500, 2500, 3000, 3500 rpm spin speed deposited films were found to be 512, 430, 267, and 265 nm respectively.

The thicknesses of the films increases with increasing the number of deposited layers. In the spin coating method, the film thickness with 3, 5, 7 layers were found to be about 329 nm, 559 nm, and 577 nm respectively.

The thicknesses of the films decreases with increasing the annealing temperature. The thicknesses of the films annealed at 100°C, 300°C and 500°C were found to be 430, 309 and 235 nm respectively.

The sheet resistances of the films decreases with increased annealing temperature. For reactively evaporated In_2O_3 thin films, as low as about 80 Ω/sq

is achieved. While the sheet resistance of the as deposited In_2O_3 film was 3.26 $\text{k}\Omega/\text{sq}$, the sheet resistances of the heat treated with 100°C , 300°C and 450°C films were found to be 2.5 $\text{k}\Omega/\text{sq}$, 85.88 Ω/sq and 73.139 Ω/sq respectively. It was found that doping the IO films with tin decreases the sheet resistivity. While the sheet resistance was 3.26 $\text{k}\Omega/\text{sq}$ for undopped In_2O_3 , it was 1 $\text{k}\Omega/\text{sq}$ for Sn dopped In (ITO). For these samples, the optical transmittance is about 85% - 90%.



BÖLÜM 1. GİRİŞ

İndium, kalay, kadmium, çinko ve bunların çeşitli alaşımlarından elde edilen, stokiometrik olmayan ve katkılı oksit filmler, çeşitli yöntemlerle kaplanmış, görünür spektral bölgede geçirgenlik oranı, IR bölgede yansıtma oranı yüksek ve neredeyse metal kadar iletken olan numuneler elde edilmiştir. Film oluşturma parametreleri kontrol edilerek, saydam iletken olan bu numunelerin elektriksel ve optik özelliklerini geliştirmek mümkündür. Saydam iletken malzemeler, pek çok aktif ve pasif elektronik ve opto-elektronik cihazlarda uygulama alanı bulmaktadırlar.

İnce katı filmlerin (thin solid films) görünür bölgede yarı geçirgen ve elektriksel iletken olabilecekleri ilk olarak Bädeker tarafından, 1907'de yayınlanmıştır [1]. Işığın elektrik ve elektronik olarak aktif olan malzemeler ile karşılıklı etkileşmesine duyulan ilginin artması sebebiyle, yarı geçirgen ve elektriksel iletken malzemeler ve bunların üretim teknikleri çok ilgi görmektedir.

Bu çalışmada, indium oksit (In_2O_3), kalay oksit (SnO_2) ve kalay katkılı indium oksit (ITO) ele alınmış, elektriksel ve optik özellikleri ve bu özelliklerin çeşitli parametrelere göre değişimleri incelenmiştir. IO, TO ve ITO, elektriksel iletkenlikleri ve optik geçirgenlikleri iyi oldukları için, güneş pilleri, sıvı kristalli göstergeler, fotodiyotlar, yansımaz kaplamalar, ısı yansıtma aynaları ve opto-elektronik cihazlarda kullanılmaktadırlar.

IO (indium oksit), TO (kalay oksit) ve ITO (kalay katkılı indium oksit) gibi saydam iletken oksit malzemeler oluşturmak için pek çok yöntem mevcuttur. Bu filmlerin elektriksel ve optik özellikleri, mikro yapılarına, içindeki kirliliklerin (katkılarının) stokiometrisine ve yapısına oldukça bağlı olduğundan, her teknik, kendi parametrelerine göre, değişik özelliklerde film oluşmasına sebep olur.

Oluşma tekniğine bağlı olarak film özellikleri üzerinde, taşıyıcının büyük bir etkisi olabilir. En çok kullanılan taşıyıcılar, cam olanlardır. Kaplanacak olan camların çok iyi ve kullanım amacına uygun olarak temizlenmiş olması gerekmektedir [2]. Magnetron sputtering [3-5], dc reaktif sputtering [6], ion beam sputtering ve reaktif ion plating gibi düşük sıcaklık gerektiren yöntemler, oksit filmlerin, plastik ve poly(ethylene-terephthalate) gibi polimerler üzerine kaplanabilmesini sağlar. Yüksek sıcaklık gerektiren yöntemlerde, alkali iyonların, cam taşıyıcılardan filme difüzyonu oldukça önemlidir.

Bu çalışmada IO ve ITO filmler, reaktif buharlaştırma, TO filmler dip coating (daldırarak kaplama) ve spin coating (döndürerek kaplama) yöntemleri ile kaplanmışlardır. Reaktif buharlaştırma, sol - gel daldırarak kaplama ve döndürerek kaplama yöntemleri Bölüm 2 ve Bölüm 3’de anlatılmıştır. Farklı yöntemler kullanılarak hazırlanan, yaklaşık aynı kalınlıktaki filmlerin, optik özellikleri karşılaştırılmış, bu özelliklerin, kullanılan yönteme, film kalınlığına ve ısı işlem sıcaklığına göre değişimleri incelenmiştir, ayrıca In_2O_3 ve ITO filmleri elektrik dirençleri de ölçülmüştür. Reaktif buharlaştırma yöntemi ile hazırlanan In_2O_3 ve ITO filmlerin yüzey dirençleri ölçülmüş ve karşılaştırılmıştır. Sonuçlar daha önceki çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Nagatoma ve arkadaşları [7], Habermeier [8], Naseem ve arkadaşları [9] ve Laser [10], reaktif buharlaştırma tekniğini kullanarak, IO ve ITO filmler kaplamışlardır. Ayrıca Sol-Gel yöntemi, Gonzales-Oliver [11] ve Takahashi-Wada [12] tarafından denenmiş, katkılı filmler elde edilmiştir.

Hazırlanan filmlerin fotoelektrik davranışlarını tahmin edebilmek için, dalga boyuna bağlı optik sabitlerinin bilinmesi gerekmektedir. Tezin 4. bölümünde, elektro manyetik dalgalardan ve ortamdaki Maxwell eşitliklerinden başlayarak, optik bağıntılar çıkarılmıştır. Kaplanan In_2O_3 filmlerin kalınlıklarının ve optik sabitlerinin hesaplanmasında, Swanepoel’in 1983’de yayınlanan makalesinden yararlanılmıştır [13]. Bu makalede geçirgenlik spektrumundaki girişim saçaklarından kalınlık hesaplanması anlatılmış, hesaplamalarda sadece optik bölgedeki spektrum göz önüne alınmıştır. Bununla ilgili ayrıntılı bilgi, 5. bölümde verilmiştir. Filmlerin optik sabitleri, bu optik sabitlerin dalga boyu,

film kalınlığı, kaplama yöntemi, ısıtım işlem sıcaklığı ile değışimleri, deneysel sonuçlar bölümünde açıklanmıştır. Ayrıca numunelerin enerji band aralıkları hesaplanmış ve sonuçlar, deneysel çalışma bölümünde yer almıştır.

Hazırlanan filmlerin elektriksel iletkenliği, dört nokta probu ile tayin edilmiştir [14-16]. Birbirine eşit uzaklıkta yerleştirilmiş olan problemlerin dıştaki iki ucundan akım uygulanmakta ve içteki iki uçtan gerilim değeri okunmaktadır. Kurulan deney düzeneği ve elde edilen sonuçlar, deneysel sonuçlar bölümünde verilmiştir.

Yapılan tüm incelemelerin değerlendirilmesi, daha önce bu konuda yapılan çalışmalarla karşılaştırılması, tartışma bölümünde yer almıştır.



BÖLÜM 2. VAKUMDA BUHARLAŞTIRMA VE REAKTİF BUHARLAŞTIRMA YÖNTEMİ

2.1. Gazların Kinetik Teorisi

Buharlaşıma işleminin atomik yapısı gazları, boyutları ve kütleleri aynı çok sayıda atom veya molekül topluluğu olarak ele alan kinetik teoriye dayanmaktadır. Pek çok uygulamada bu parçacıkların şekilleri ve yapıları ihmal edilebilir ve moleküller, aralarındaki mesafeye oranla yarı çapları çok küçük olan elastik küreler olarak düşünülebilir. Ayrıca bu moleküllerin gelişigüzel hareket ettikleri, birbirlerine ve içinde bulundukları kabın yüzeylerine çarptıkları kabul edilmektedir. Gazların makroskopik davranışlarını açıklayan ideal gaz eşitliğinde, çarpışma anı hariç, moleküller arasında bir kuvvet olmadığı kabul edilir. Bu modele göre bir gaz tarafından kendisini çevreleyen yüzey üzerine uygulanan basınç, her bir molekülün yüzeye çarpmasından meydana gelen momentumun bir sonucudur [16].

2.1.1. Gaz Basıncı ve Sıcaklığının Atomik Kavramı

Makroskopik gaz basıncı ve her bir molekülün yer değiştirme enerjisi arasındaki ilişki, pek çok şekilde kurulabilir. Parçacık hızı c 'nin birbirine dik üç hız bileşeni (u, v, w) olduğu düşünülür. Hızların farklı parçacıklar için değişik olacağı düşünülürse, belli bir doğrultudaki hızların karelerinin ortalaması;

$$\overline{u^2} = \frac{\sum u^2}{N} \quad (2.1)$$

şeklinde ve hızların karelerinin ortalamaları ise;

$$\overline{c^2} = \frac{\sum c^2}{N} = \overline{u^2} + \overline{v^2} + \overline{w^2} \quad (2.2)$$

eşitliği ile verilir. Burada N; kapalı hacimdeki molekül sayısıdır. Teorik argümanlarla gösterilebilir ki, u hızına sahip moleküller, u hızının yönüne dik olan yüzeye;

$$p = \frac{N}{V} m \overline{u^2} \quad (2.3)$$

şeklinde bir basınç uygularlar. Burada m; moleküllerin kütlesi, V'de moleküllerin bulunduğu kabın hacmidir.

Farklı yönlerdeki hızların düzgün dağıldığı $\overline{u^2} = \overline{v^2} = \overline{w^2}$ ve bu arada $\overline{u^2} = 1/3 \overline{c^2}$ olduğu kabul edilirse, gaz basıncı;

$$p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \overline{c^2} \quad (2.4)$$

bağıntısındaki şekilde, çarpışan moleküllerin yüzey üzerinde oluşturdukları kuvvet cinsinden açıklanmış olur.

Gazın sıcaklığı, (2.3) bağıntısından evrensel gaz eşitliği $P = nRT/V$ ile karşılaştırılması sonucunda ortaya çıkmıştır. Burada n, gazın gram mol sayısıdır. Avagadro sayısı N_A , 1 mol'deki molekül sayısı olarak tanımlandığında, içinde n mol gaz bulunan hacimdeki N moleküllerinin toplamı nN_A 'dır. Böylece;

$$p = \frac{N}{V} \frac{R}{N_A} T = \frac{N}{V} k T \quad (2.5)$$

Bağıntısı elde edilir ki burada k Boltzman sabitidir. (2.5) numaralı eşitlikten 1 cm^3 'deki, değişik basınç ve sıcaklıktaki moleküllerin sayısı hesaplanabilir. Bu genellikle Loschmidt sayısı olarak bilinir ve torr cinsinden verilen basınç için $N/V = 9.565 \times 10^{18} p/T \text{ cm}^{-3}$ olarak kabul edilir.

Basınç için yapılan (2.4) ve (2.5) eşitlikleri; $\frac{1}{3} mc^2 = k T$ özdeşliğini ortaya çıkarır. $3/2$ ile bölünürse, $\frac{1}{2} mc^2 = \frac{3}{2} k T$ elde edilir. Bu özdeşlik ise, gaz sıcaklığının, moleküllerin ortalama kinetik enerjisine orantılı olduğunu gösterir.

2.1.2. Moleküler Dağılım Fonksiyonları

Gaz moleküllerinin hareketlerinin ortalama kare değeri ile karakterize edilmesi yerine, tüm mümkün değerler ve bunların relatif frekansları göz önüne alınmalıdır. Moleküler özelliklerin dağılımını açıklayan fonksiyonlar, ilk olarak J.C. Maxwell ve L. Boltzmann tarafından türetilmişlerdir. Maxwell, hızları c ile $c + dc$ arasında olan molekül sayısının, sadece kinetik enerji ve $c^2 = u^2 + v^2 + w^2$ fonksiyonu ile tayin edileceği kabulü ile işe başlamıştır. Gazlar, bulundukları kabın herhangi bir yüzeyinde toplanmadıkları için çift kuvvetlerin kullanımı, negatif ve pozitif hızların aynı olasılığa sahip olmasına imkan verir. Ayrıca, c hızı için dağılım fonksiyonu, u , v , w bileşenlerine bağlı üç adet bağımsız fakat benzer dağılım fonksiyonunun türevi olmalıdır. Buradan;

$$\frac{dN_u}{N} = \phi(u^2) du, \quad \frac{dN_v}{N} = \phi(v^2) dv, \quad \frac{dN_w}{N} = \phi(w^2) dw \quad (2.6)$$

$$\frac{dN_{u,v,w}}{N} = \psi(u^2 + v^2 + w^2) du dv dw = \phi(u^2) \phi(v^2) \phi(w^2) du dv dw \quad (2.7)$$

eşitlikleri elde edilir. Burada dN_u/N , hızları u ile $u + du$ arasında olan moleküllerin oranıdır ve $\phi(u^2)$ de bunların dağılım fonksiyonudur. Benzer ilişkiler v ve w hızları için de geçerlidir. $dN_{u,v,w}/N$ ise, hızları $u + du$, $v + dv$ ve $w + dw$ arasında bulunan tüm moleküllerin oranıdır ve ψ , buna karşılık gelen dağılım fonksiyonudur.

Bu diferansiyel eşitliklerin matematiksel çözümü, ϕ için bir eksponansiyel fonksiyondur ve burada A ve c_m sabit sayılar olmak üzere;

$$\phi(u^2) = A \exp\left(-\frac{u^2}{c_m^2}\right) \quad (2.8)$$

dır. Benzer çözüm, $\phi(v^2)$ ve $\phi(w^2)$ için de geçerlidir. Buradan;

$$\psi(u^2 + v^2 + w^2) = A^3 \exp\left(-\frac{c^2}{c_m^2}\right) \quad (2.9)$$

elde edilir. (2.6) ve (2.7) numaralı eşitliklerin toplam molekül sayısı N'i temsil ettiği kabul edilerek, A katsayısı tayin edilebilir.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dN_u = \int_{-\infty}^{+\infty} N A \exp\left(-\frac{u^2}{c_m^2}\right) du = N \quad (2.10)$$

Böylece, $A = (\pi c_m^2)^{-1/2}$ ve dağılım fonksiyonu da;

$$\phi(u^2) = (\pi c_m^2)^{-1/2} \exp\left(-\frac{u^2}{c_m^2}\right) \quad (2.11)$$

şeklini alır. Diğer yandan;

$$\psi(u^2 + v^2 + w^2) = (\pi c_m^2)^{-3/2} \exp\left(-\frac{c^2}{c_m^2}\right) \quad (2.12)$$

dır. $\psi(u^2 + v^2 + w^2)$ dağılım fonksiyonu, belli bir doğrultudaki, $c = (u^2 + v^2 + w^2)^{1/2}$ hızına sahip moleküllerin oranını verir. Aynı c hızına sahip başka moleküller de mevcuttur ancak bunlar farklı yönlerde hareket etmektedirler ve bu yöne doğru olan hızları farklıdır. $\psi(u^2 + v^2 + w^2)$ fonksiyonu, eğer moleküler hızlar üç boyutlu hız uzayında temsil edilirlerse, u, v, w koordinatlarına sahip noktadaki hızların frekansını gösteriyor olarak yorumlanabilir. c ile $c + dc$ arasında kalan hız uzayının hacmi $4\pi c^2 dc$ ise, yeni dağılım fonksiyonu $\phi(c^2)$, gelişigüzel c hızına sahip moleküllerin oranını gösterecek şekilde türetilir;

$$\frac{dN_c}{N} = \phi(c^2) dc = 4\pi c^2 \psi(u^2 + v^2 + w^2) dc \quad (2.13)$$

Böylece gelişigüzel hız dağılımı;

$$\phi(c^2) = \frac{4}{c_m^3(\pi)^{1/2}} c^2 \exp\left(-\frac{c^2}{c_m^2}\right) \quad (2.14)$$

şeklindedir. $\phi(c^2)$ 'nin c 'ye göre türevi alınır, dağılım fonksiyonu c_m 'de maksimum değeri gösterecektir. Bu sebeple c_m , en olası hızdır. $\bar{c}^2$ aşağıdaki şekilde tanımlanır;

$$\bar{c}^2 = \frac{1}{N} \int_0^\infty c^2 dN_c \equiv \frac{\sum c^2}{N} \quad (2.15)$$

Eğer (2.13) ve (2.14) numaralı eşitlikler, (2.15) numaralı eşitlikte yerlerine yerleştirilir ve integral çözülürse, $c_m^2 = \frac{2}{3} \bar{c}^2$ bulunur. $\bar{c}^2 = 3kT / m$ olarak

kabul edilirse, en olası hız, $c_m = (2kT / m)^{1/2}$ olarak bulunur. Hızları u ile $u + du$ arasında bulunan moleküller için dağılım fonksiyonu, gaz sıcaklığı ve kütlesi cinsinden, belli bir doğrultu için yeniden yazılırsa;

$$\frac{dN_u}{N} = \phi(u^2) du = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right) du \quad (2.16)$$

Hızları c ile $c + dc$ arasında bulunan moleküllerin oranı ise;

$$\frac{dN_c}{N} = \phi(c^2) dc = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} c^2 \exp\left(-\frac{mc^2}{2kT}\right) dc \quad (2.17)$$

$\bar{c}^2$ ve c_m yerlerine yerleştirilirse, üçüncü bir karakteristik hız bulunur ve aşağıdaki şekilde tanımlanır;

$$\bar{c} = \frac{1}{N} \int_0^\infty c dN_c \quad (2.18)$$

(2.17) numaralı eşitliğinden dN_c / N (3.18) numaralı eşitlikte yerine yerleştirilir ve integral çözülürse;

$$\bar{c} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} = 14.551 \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2} \text{ cm s}^{-1} \quad (2.19)$$

bulunur. Burada M, gr cinsinden molar küttedir. Üç karakteristik hızın sayısal oranları şöyledir;

$$\sqrt{c^2} : \bar{c} : c_m = \sqrt{3/2} : \sqrt{4/\pi} : 1 = 1.225 : 1.128 : 1$$

2.1.3. Moleküllerin Bir Yüzeye Çarpma Oranları

Çarpma oranı, durgun gaz içerisinde birim zamanda 1 cm²'lik yüzeye çarpan moleküllerin oranı olarak tanımlanır. Bu oran sadece yüzeye dik olan hızlar göz önüne alınarak hesaplanır. Eğer V hacminde N sayıda molekül varsa, bunların belli bir u hızına sahip olanlarının sayısı (2.16) numaralı eşitlik ile verilmiştir.

$$dN_u = N \phi(u^2) du$$

Bu moleküllerin sadece yüzeye uzaklıkları udt olanlar dt sürede yüzeye ulaşabilirler. Eğer A_w göz önüne alınan yüzeyin alanı ise, çarpma oranına katkıda bulunan hacim (udtA_w) / V olacaktır. O halde, u hızı ile çarpan moleküllerin sayısı;

$$d^2N_u = \frac{N}{V} A_w u \phi(u^2) du dt \quad (2.20)$$

şeklinde yazılabilir. Moleküler hızlar sıfır ile sonsuz arasında olabileceğinden, (2.20) numaralı eşitliğin tüm hızlar için integralini almak gereklidir. (2.16) numaralı eşitlik de kullanılarak;

$$\int_0^{\infty} u \phi(u^2) du = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \quad (2.21)$$

eşitliği bulunur. Buradan da çarpma oranı;

$$\frac{dN_i}{A_w dt} = \frac{N}{V} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \quad (2.22)$$

şeklinde ya da (2.19) numaralı eşitlikteki ortalama moleküler hız yerine konularak;

$$\frac{dN_i}{A_w dt} = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \bar{c} \quad cm^{-2} s^{-1} \quad (2.23)$$

şeklinde yazılabilir. Çarpma oranı ve gaz basıncı arasındaki ilişki, N/V yerine p/kT yerleştirmek sureti ile;

$$\frac{dN_i}{A_w dt} = (2\pi mkT)^{-1/2} p \quad (2.24)$$

yazılır. Torr cinsinden verilen basınç için çarpma oranı aşağıdaki gibi olacaktır;

$$\frac{dN_i}{A_w dt} = 3.513 \times 10^{22} (MT)^{-1/2} p \quad cm^{-2} s^{-1} \quad (2.25)$$

burada M , gr cinsinden moleküler kütledir.

2.1.4 Gaz Moleküllerinin Serbest Yolları

Gaz molekülleri çok yüksek hızla hareket ettikleri halde, çarpışmalar ve yönlerinden sapmaları yüzünden, uzun mesafeler kat edemezler. Moleküllerin iki çarpışma arasında aldıkları mesafe, ortalama serbest yol (mean free path) λ olarak adlandırılır. Ortalama serbest yolun türetilmesi, biri hariç tüm gaz moleküllerinin durgun halde oldukları kabulü ile gerçekleşir. Eğer hareket eden molekülün ortalama hızı $\bar{c}$ ise, dt kadar sürede aldığı yol, $\bar{c} dt$ olacaktır. Tüm moleküllerin aynı σ çapına sahip oldukları kabul edilirse, hareket eden molekül, yolu boyunca karşısına çıkan ve merkezleri, $\pi\sigma^2$ ara kesit bölgesinde bulunan tüm moleküllerle çarpışır. Böylece, çarpışmanın olabileceği hacim, $\pi\sigma^2 \bar{c} dt$ olacaktır. Bu terim, cm^3 'e düşen molekül sayısına bölünürse, çarpışma frekansı, $(N/V)\pi\sigma^2 \bar{c} dt$ olur. Bu çarpışmalar sonucunda molekülün hareket mesafesi $\bar{c} dt$, ortalama serbest yol olarak kabul edilen eşit aralıklara bölünür.

$$\lambda \approx \left(\frac{N}{V} \pi \sigma^2 \right)^{-1} \quad (2.26)$$

Aynı eşitlik, tüm gaz moleküllerinin relatif hareketleri göz önüne alınarak gerçekleştirilirse;

$$\lambda \approx \left(\frac{N}{V} \pi \sigma^2 \sqrt{2} \right)^{-1} \quad (2.27)$$

elde edilir. Burada N/V yerine basınç ifadesi kullanılırsa;

$$\lambda = \frac{kT}{p \pi \sigma^2 \sqrt{2}} \quad (2.28)$$

bulunur. Buradan, ortalama serbest yolun, gaz basıncı ile ters orantılı olduğu sonucu çıkar.

Moleküller arası çarpışmalar istatistik olaylar olduğundan, gerçek serbest yollar değişken olacaklardır. Bunların dağılımı eksponansiyel bir sönüm fonksiyonu ile verilir;

$$\frac{N}{N_0} = \exp \left(\frac{-l}{\lambda} \right) \quad (2.29)$$

Burada N/N_0 , l uzunluğunda bir yolu kat edip de henüz çarpışma yapmayan moleküllerin oranını vermektedir. (2.29) numaralı eşitliğe göre, tüm moleküllerin sadece % 37'si ortalama serbest yol mesafesini, yön değiştirmeden yani çarpışma olmadan geçebilmektedirler. Fakat diğer yandan da moleküllerin % 1'i, 4.5λ uzunluğunda bir mesafeyi, hiç çarpışma yapmadan alabilmektedirler.

Ortalama serbest yol ifadesinde sayısal değerlerden bahsedebilmek için, moleküllerin, σ moleküler çap değerlerinin bilinmesi gereklidir.

2.2. Vakum Buharlaştırma

Buharlaştırmak suretiyle kaplanan ilk film, muhtemelen Faraday tarafından, 1857'de, etkimesiz ortamda, metal tellerin patlatılması ile elde edilmiştir.

Ondokuzuncu yüzyılda bu konuda pek çok gelişmeler kaydedilmiş, yeterince uygulama alanı bulana ve film özellikleri kontrol edilmeye başlanana kadar, akademik araştırma konusu olarak kalmıştır. Buharlaştırma yöntemi ile elde edilen filmler, günümüzde, yansız yüzeylerin kaplanması, girişim filtrelerinde, güneş gözlüklerinde, plastik ve tekstil malzemelerin dekoratif kaplamalarında, elektronik devrelerde ve bunun gibi pek çok alanda kullanılabilmektedirler [17].

Vakum buharlaştırma tekniği, genellikle, tek adımdan oluşan bir yöntem olarak düşünülür, ancak gerçekte, pek çok basamaktan oluşur. Bunlar;

1. Sıvı veya katı haldeki yoğun fazdan, gaz durumuna geçiş
2. Düşük gaz basıncında, buharın, buharlaştırma kaynağından, taşıyıcıların bulunduğu noktaya hareketi
3. Buharın, taşıyıcıya ulaştığı sırada yoğunlaşması.

Bazı metal oksitlerin doğrudan buharlaştırılması mümkün değildir. Saf metalin, oksijen ortamında buharlaştırılması suretiyle, metal oksit filmler elde edildiği bu yöntem, reaktif buharlaştırma yöntemi adı verilir. Bu yöntemde, metal oksit filmler elde edebilmek için, ortamda bulundurulmuş oksijen molekülleri ile bir etkileşim meydana gelmesi işlemi söz konusudur. Şimdi, bu çalışmada kullanılan yöntemlerden biri olan reaktif buharlaştırma yöntemini inceleyelim.

2.3. Reaktif Buharlaştırma

Metal filmlerin oluşması sırasında, geri plan basıncı, mümkün olduğunca düşük tutulur, çünkü geride kalan gazların birbirleri ile etkileşimleri, film özelliklerine zarar vermektedir. Reaktif buharlaştırmada bununla beraber, okside olmuş metal filmler oluşturmak için, özellikle nispeten yüksek oksijen basıncı (10^{-5} - 10^{-2} Torr) sağlanmıştır. Bu teknik, metal oksitlerin, tamamen veya kısmi ayrışma yüzünden, direkt olarak buharlaştırılamadıkları durumlarda kullanılır. Genellikle

istenilen atmosferi sağlamak için, kontrollü bir oksijen sızıntısı kullanılır. Reaktif buharlaştırmanın kinetiğine göre, 10^{-4} Torr'daki gaz parçacıklarının, ortalama serbest yollarının, 50 cm civarında olduğu unutulmamalıdır. Buradan anlaşılacağı üzere, gaz fazda çarpışma ile metal oksit molekülleri oluşturma ihtimali oldukça düşüktür. Bunun yerine, üzerine yüksek oranda metal ve oksijen tanecikleri isabet eden numune yüzeyinde bir yeniden birleşme meydana gelir [16].

Vakumda buharlaştırma tekniğinin Reaktif Buharlaştırma olarak adlandırılabilmesi için, bazı şartları sağlamaları gerekmektedir. Bu şartlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

1. Reaktif buharlaştırma için kullanılacak olan malzemenin oksit halinin buharlaşma sıcaklığının, saf halinin buharlaşma sıcaklığından çok daha yüksek olması gerekmektedir. Bunun sebebi şu şekilde açıklanabilir. Reaktif buharlaştırma sırasında yüksek sıcaklıkta bulunan metal, ortamda bulunan oksijenin de etkisi ile oksitlenir. Eğer oksit haldeki metalin buharlaşma sıcaklığı, saf metalin buharlaşma sıcaklığına yakın ya da eşit olursa, reaktif buharlaştırma yerine termal buharlaştırma meydana gelecektir.

2. Ortamda kontrollü bir O_2 sızıntısı sağlanmalıdır. Bu şekilde metal atomları O_2 molekülleri ile mümkün olduğunca reaksiyona girerler ve taşıyıcı üzerinde metal oksit filmler oluştururlar. Ancak bir kısım oksitlenme de, metal atomları ve O_2 molekülleri, taşıyıcı yüzeyine ulaştıktan sonra bir yeniden birleşme şeklinde meydana gelecektir.

3. Ortam basıncının, metal parçacıklarının taşıyıcı yüzeyine ulaşabilecekleri kadar düşük olması gerekir. Eğer basınç yeterince düşük değilse, birbirleri ve O_2 molekülleri ile çarpışma sebebi ile, taşıyıcı yüzeyine erişecek enerjileri kalmayacaktır.

4. Taşıyıcı ile kaynak arasındaki mesafe iyi ayarlanmalıdır. Eğer bu mesafe çok uzun tutulursa, metal atomlarının taşıyıcı yüzeyine ulaşma olasılıkları düşecektir.

Bu mesafe çok kısa tutulursa, bu seferde metal atomları O_2 molekülleri ile reaksiyona girmeden taşıyıcı üzerine yapışır ve iyi kalitede oksit film yine oluşamaz. Bu açıdan moleküllerin ortalama serbest yolları (mean free path)'nın bilinmesi, çok önem taşımaktadır.

5. Ortama oksijen verilmeden önceki basınç mümkün olduğu kadar düşük tutulmalıdır ki, ortamda kalmış olabilecek yabancı parçacıklar film özelliklerini bozmasınlar.

Reaktif buharlaştırma ile oksit filmlerin oluşması işlemi, metal atomlarının ve O_2 moleküllerinin, taşıyıcı yüzeyine çarpmaları ile başlar. Bunların bir kısmı, taşıyıcı tarafından adsorblanır, geri kalanı ise ya yansıtılır, ya da taşıyıcı ile kısa bir temas yaptıktan sonra, yeniden salıverilir. Sürekli olarak adsorblanan parçacıkların, yüzeye çarpan toplam parçacık sayısına oranı, yoğunlaşma katsayısı α_c ile ifade edilir. Adsorblanan parçacıkların metal oksit oluşturmaları için, bir reaksiyona girmeleri gerekir. Bu reaksiyon aslında, adsorblanan atomların, düzenli latis kenarları ile temsil edilen potansiyel kuyularına düşene kadar, yüzey boyunca diffuse olmaları ile meydana gelen bir dizilme (ordering) işlemidir. Sonuç olarak, film oluşma işlemi, metal atomlarının ve O_2 moleküllerinin çarpışma oranı, iki cinsin yoğunlaşma katsayıları ve taşıyıcı sıcaklığı ile kontrol edilir.

Taşıyıcıya ulaşan metal atomlarının oranı, en iyi, oksijensiz ortamda, aynı sıcaklıktaki ve aynı mesafedeki aynı kaynaktan elde edilen oluşma oranı cinsinden açıklanır.

$$\frac{dN_{Me}}{A_r dt} = N_A \frac{\rho_{Me}}{M_{Me}} d' \quad \text{atom cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (2.30)$$

burada ρ_{Me} = metal filmin yoğunluğu, g cm^{-3}
 M_{Me} = metalin molar ağırlığı, g mol^{-1}
 d' = saf metal yoğunlaşma oranı, cm s^{-1}
 A_r = ulaşılan yüzeyin alanı, cm^2

Oksijen moleküllerinin çarpma oranı, (2.21) numaralı eşitlik ile verilmiştir.

$$\frac{dN_{O_2}}{A_r dt} = 3.513 \times 10^{22} (M_{O_2} T)^{-1/2} p_{O_2} \text{ molekül cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (2.31)$$

burada; M_{O_2} = O₂'nin molar ağırlığı, 32 g mol⁻¹

T = Gaz sıcaklığı, genellikle 300 °K

p_{O₂} = O₂ kısmi basıncı, torr

Yoğunlaşma katsayısı α_c , parçacıkların film yüzeyi tarafından kabul edilmemesine sebep olan iki mekanizmayı açıklar. Bu mekanizmalardan ilki, yer değiştirme enerjileri, çarpma sonunda yüzey tarafından alınmayan moleküllerin aniden sekmeleridir. Diğer mekanizma ise, küçük bir enerji adsorpsiyonu veya yüksek taşıyıcı sıcaklığının sebep olduğu hızlı desorpsiyondur. Oksijen, reaktif buharlaştırma için kullanılan metaller tarafından kimyasal olarak çok iyi absorbe edilirler. Metal yüzeyinin kısmen okside olması sebebi ile bu enerjiler oldukça düşmüş olsalar bile, benzer şekilde, oda sıcaklığında adsorbe edilen oksijenin yüzeyde kalma süresi, film oluşma oranına oranla oldukça uzundur. Bu sebeple, yoğunlaşma katsayısı $\alpha_c < 1$, genellikle enerjinin tutulmasındaki eksikliği gösterir.

Buharın katı üzerindeki tutulma katsayısı (accommodation coefficient) tam olarak bilinmemektedir. Metallerin tutulma katsayısı genellikle 1 olarak kabul edilir. Deneysel olarak, aynı kaynaktan aynı şartlarda buharlaştırılan metallerin tutulma katsayılarının, - 195°C ile birkaç yüz °C'ye kadar olan taşıyıcı sıcaklığından genellikle bağımsız olduğu bulunmuştur. Sadece bazı metaller için tutulma katsayısı 1 olarak ölçülmüştür.

Metallerin, akla yatkın bir sıcaklıkta bulunan taşıyıcı üzerine reaktif buharlaştırılması sonucunda, amorf veya zayıf kristalleşmiş filmler oluşur. Bunların stokiometreleri genellikle bütünü çarpışma oranından tespit edilir. Bununla beraber, türlerin yoğunlaşmalarındaki farklılıklar sebebiyle, film oluşumunun çarpışma oranı ile aynı olması şart değildir. Bu durum en iyi Ritter

tarafından, Si ve SiO'un reaktif buharlaştırılması için ortaya atılan mekanizma ile açıklanır. Ritter, film oksidasyon durumunun, O₂'nin kimyasal olarak absorblanma oranı ile tespit edileceğini kabul etmiştir [16].

$$\left(\frac{dN_{O_2}}{dt}\right)_{ads} = \left(\frac{dN_{O_2}}{dt}\right)_{imp} \frac{z(1-\theta)^2}{z-\theta} \alpha_c \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.32)$$

Burada θ = yüzeyin oksijen ile kaplanması
 z = en yakın yüzey kenarları sayısı
 E = oksijenin absorblanma aktivasyon enerjisi
 α_c = O₂ moleküllerinin yoğunlaşma katsayısı

Aynı zamanda yüzeye varan Si ve SiO parçacıklarının yoğunlaşma katsayılarının $\alpha_c=1$ olduğu kabul edilir. Buna bağlı olarak filmdeki O:Si atomlarının oranı;

$$\left(\frac{N_O}{N_{Si}}\right)_{film} = 2 \frac{(dN_{O_2})_{ads}}{(dN_{Si})_{imp}} = 2 \left(\frac{dN_{O_2}}{dN_{Si}}\right)_{imp} \frac{z(1-\theta)^2}{z-\theta} \alpha_c \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.33)$$

ve

$$\left(\frac{N_O}{N_{Si}}\right)_{film} = 2 \frac{(dN_{O_2})_{ads}}{(dN_{SiO})_{imp}} + 1 = 2 \left(\frac{dN_{O_2}}{dN_{SiO}}\right)_{imp} \frac{z(1-\theta)^2}{z-\theta} \alpha_c \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) + 1 \quad (2.34)$$

Rittter tarafından Si SiO için bulunan bu eşitlikler, diğer malzemeler için de kullanılabilir.

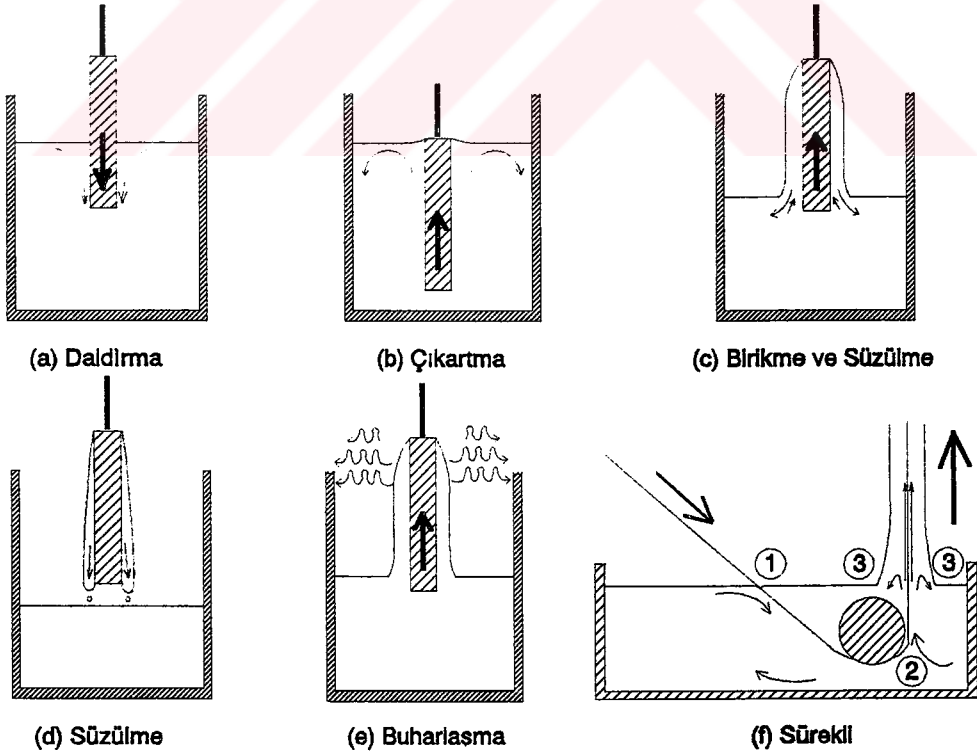
Reaktif buharlaştırmada en önemli unsurlardan birisi, film oluşturma hızının (deposition rate) mümkün oldukça düşük tutulmasıdır. Yani kullanılan malzemenin çok hızlı bir şekilde buharlaştırılmaması gerekir. Bu şekilde, metal atomları ile O₂ moleküllerinin reaksiyona girmeleri sağlanmış ve iyi okside olmuş filmler elde edilmiş olur. Eğer amaç sadece film oluşturmak değil, oluşturulan filmlerin kristalleşmesi, yoğunluğu, sertliği, optik veya dielektrik sabitleri, yüzey dirençleri gibi özelliklerini de incelemekse, taşıyıcı sıcaklığı değiştirilerek değişik özellikte filmler oluşturulabilir. Aynı zamanda oluşturulan filmler, oluşum sonrası değişik sıcaklıklarda ısı işleme tabi tutulabilirler. Bu şekilde de film özellikleri değişmiş olacaktır.

BÖLÜM 3. SOL - GEL YÖNTEMİ

Sol - Gel yönteminin teknolojik olarak en önemli özelliklerinden biri, jelleşme oluşmadan önceki sol halinin, daldırarak kaplama (dip coating), döndürerek kaplama (spin coating) ve püskürtme (spraying) yöntemi ile ince film kaplamaya uygun durumda olmasıdır. Sol -Gel yöntemi, diğer yöntemlere göre daha az cihaz gerektirmesinin yanı sıra, oluşturulan filmlerin mikro yapılarının kontrolünün kolay olması açısından da daha avantajlıdır.

3.1. Film Oluşumunun Fiziği

3.1.1. Daldırarak Kaplama (Dip coating)

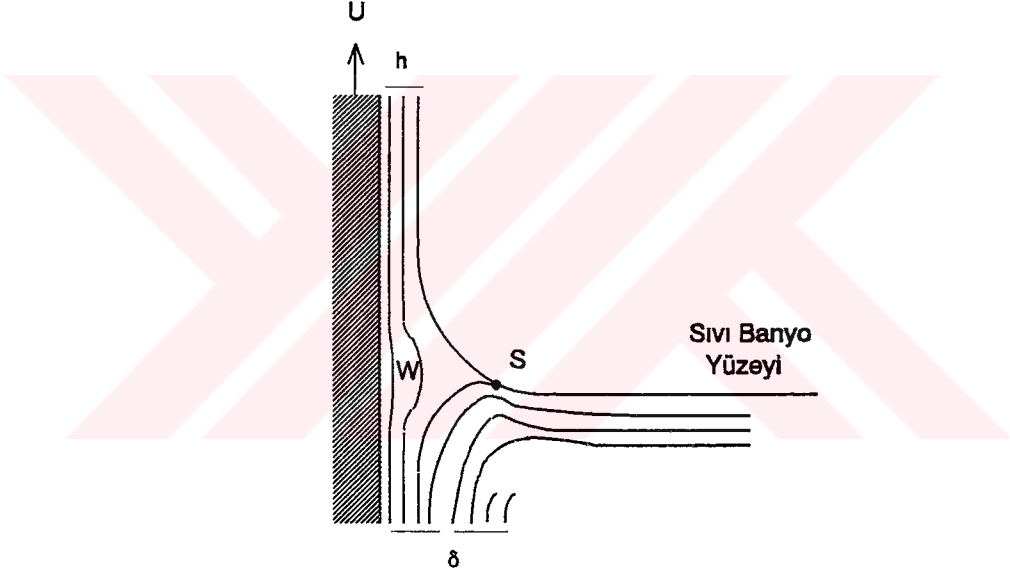


Şekil 3.1. Daldırarak kaplama işleminin basamakları.

Daldırarak kaplama yöntemi, temel olarak beş basamaktan oluşmaktadır;

1. Daldırma
2. Çıkartma
3. Kaplanma ve süzülme
4. Süzülme
5. Buharlaşma

Bu safhalar Şekil 3.1'de sırası ile gösterilmiştir. Ayrıca Şekil 3.2'de sürekli aşamasının 3. bölgesinin daha detaylı görüntüsü verilmiştir. Alkol gibi uçucu çözeltilerde buharlaşma işlemi, çıkartma, kaplanma ve süzülme sırasında da meydana gelir.



Şekil 3.2. Sürekli kaplama aşamasının 3. bölgesinin ayrıntılı görünüşü. Burada U çekilme hızı, S yığılma noktası, δ sınır katmanı ve h sıvı filmin yüksekliğidir.

İçteki katman, taşıyıcı ile beraber yukarıya doğru hareket ederken, dıştaki katman da banyoya geri döner. Kaplanan filmin kalınlığı, taşıyıcı aşağıya inerken ve yukarıya çıkarken oluşan akış çizgilerinin pozisyonlarına bağlıdır. Film kalınlığını altı adet kuvvet belirler:

1. Sıvının viskozitesi sebebiyle, taşıyıcı hareketi ile yukarı doğru oluşan kuvvet,
2. Gravitasyon kuvveti,
3. İç bükey şekil alan yüzeydeki yüzey geriliminden doğan kuvvet,

4. Kaplanma aşamasına gelen sınırdaki sıvının iç kuvvetleri
5. Yüzey gerilimi değişimi
6. Ayırma ve birleştirme basıncı ($1\mu\text{m}$ 'den daha ince filmler için önemli)

Sıvının viskozitesi (η) ve taşıyıcı hızı (U) yeterince yüksek olduğu zaman, oluşturulan filmin kalınlığı (h),

$$h = c_1 (\eta U / \rho g)^{1/2} \quad (3.1)$$

şeklinde verilir. Bu durumda viskoz sürüklenme hızı ile gravitasyonel kuvvet dengededir. Burada c_1 orantı sabitidir [18].

Taşıyıcı hızı ve sıvının viskozitesinin, sol gel işleminde olduğu gibi yeterince yüksek olmadığı durumlarda bu oran, viskoz sürüklenme hızının sıvı-buhar yüzey gerilimine (γ_{LV}) oranı kullanılarak yeniden düzenlenir ve Landau ve Levich ifadesi ile;

$$h = 0.94 (\eta U / \gamma_{LV})^{1/6} (\eta U / \rho g)^{1/2} \quad (3.2)$$

şeklinde yada terimler yeniden düzenlenirse;

$$h = 0.94 (\eta U)^{1/2} / \gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2} \quad (3.3)$$

Sol gel yönteminde, kaplanan filmin katılaşması buharlaşma ile olur. Buharlaşma oranındaki en önemli faktör buharın film yüzeyinden difüze olma oranıdır. Bu, gazın çok küçük bir kesitteki hareketine bağlıdır, çünkü çok küçük bir hareket bile büyük bir difüzyona sebep olabilir. Buharlaşma oranı m genellikle, k ampirik kütle geçiş katsayısı olmak üzere;

$$m = k (p_e - p_i) \quad (3.4)$$

şeklinde verilir. Burada p_e , uçucu parçacıkların yüzey ile lokal dengede oldukları durumdaki kısmi basınçları ve p_i ise, bunların l mesafedeki kısmi basınçlarıdır. İlk yaklaşıma göre, buharlaşma oranı sıvının derinliğinden bağımsızdır.

Daldırarak kaplama işlemi sırasında, taşıyıcının hareketi, buharlaşma oranını oldukça fazla etkileyebilir. Fakat pratikte, oldukça büyük bir oranla, k ve $p_e - p_i$ ağır basacaktır.

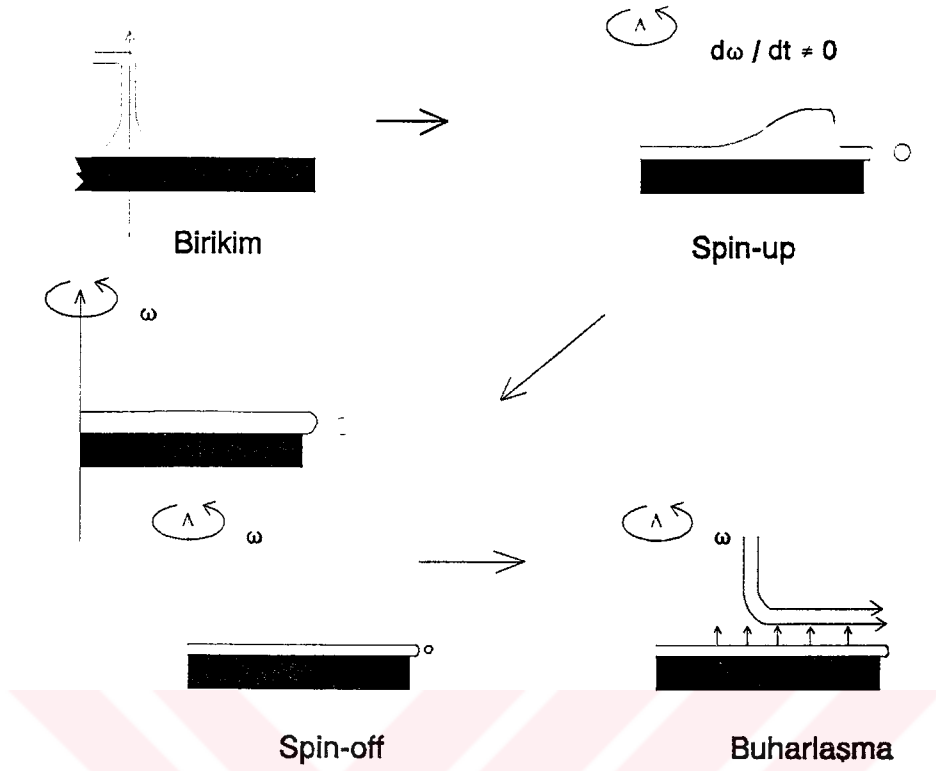
Sıvı banyosunun konsantrasyonu her ne kadar buharlaşmadan etkilenmemiş olsa da, daha ince filmlerdeki konsantrasyonunda büyük bir artış görülür. Taşıyıcı hızının yavaş olması daha ince filmlerin oluşturulmasına sebep olur ve birikim ve kuruma adımları daha fazla çakışır. Sol gel film oluşumu sırasında birikim devam ettiğinden, süzülme ve birikim aşamalarında kısmi birikim ve buharlaşma aralıkları daha büyük çarpaz bağların oluşumuna sebep olur. Buharlaşma oranı ortam şartları ile kontrol edilebilir. Aynı zamanda birikim oranı, banyonun pH'ı ile de kontrol edilebilir.

3.1.2. Döndürerek Kaplama (Spin Coating)

Spin kaplama yöntemi dört aşamadan oluşmaktadır ve bu aşamalar Şekil 3.3.'de gösterilmiştir.

1. Birikim
2. Spin-up
3. Spin-off
4. Buharlaşma

Daldırarak kaplama işleminde olduğu gibi, burada da buharlaşma diğer aşamalarda da görülmektedir. Birikim aşamasında sıvının fazlası, taşıyıcı üzerinden dışarı atılır. Spin-up aşamasında sıvı, dönmenin etkisi ile radyal olarak dışarı doğru akar. Spin-off aşamasında sıvının fazlası taşıyıcı sınırına doğru gider ve damlacıklar halinde taşıyıcıyı terk eder. Film kalınlaştıkça, spin-off aşamasında dışarı atılan sıvının miktarı giderek azalır. Daha kalın filmlerin akışa karşı daha fazla direnç göstermelerinin sebebi, uçucu olmayan bileşenlerin konsantrasyonunun artması sonucu viskozitenin artmasıdır. Dördüncü aşamada ise, incelmenin birincil mekanizması olarak kabul edilen buharlaşma meydana gelir.



Şekil 3.3. Döndürerek kaplama işleminin aşamaları

Spin kaplama yönteminin bir avantajı, film kalınlığının spin-off aşamasında uniform olma eğiliminde olması ve bir kez uniform olduktan sonra da bu şekilde kalmasıdır. Bu eğilim, sıvının dışarı doğru gitmesine sebep olan santrifuj kuvveti ve sıvının içeri doğru akması yönünde etkiyen viskoz (sürtünme) kuvveti arasındaki dengeden ortaya çıkmaktadır.

Spin-off'da ilk başta oluşan uniform filmin kalınlığı;

$$h(t) = \frac{h_0}{\left(1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\eta}\right)^{1/2}} \quad (3.5)$$

şeklinde verilir. Burada h_0 ilk kalınlık, t zaman ve ω açısal hızdır. ω ve ρ değerlerinin sabit sayılar olduğu kabul edilir. Filmler başlangıçta uniform olmasalar bile, (3.5) eşitliğine uyacak şekilde, eninde sonunda uniform olurlar. Dönme işlemi, taşıyıcı üzerindeki buharda, kütle transfer katsayısı k 'nın oldukça uniform olmasına sebep olan bir düzgün iletim kuvveti oluşturur. Döndürerek kaplama yönteminde buharlaşma işlemide oldukça uniform olmaktadır.

Döndürülerek kaplanan film, buharlaşma sonucunda, incelir ve viskozlaşır. Dolayısı ile akış durur ve film son kalınlığına ulaşmış olur. Meyerhofer'in, aşamaları spin-off ve buharlaşma olmak üzere ikiye ayıran dönerek kaplanma modeline göre son kalınlık;

$$h_{final} = (1 - \frac{\rho_A}{\rho_A}) (\frac{3\eta e}{2\rho_A \omega^2})^{1/3} \quad (3.6)$$

ve bu kalınlığa ulaşana kadar geçen toplam zaman;

$$t_{final} = t_{spin-off} + \frac{h_{spin-off} \rho_A}{e \rho_A} \quad (3.7)$$

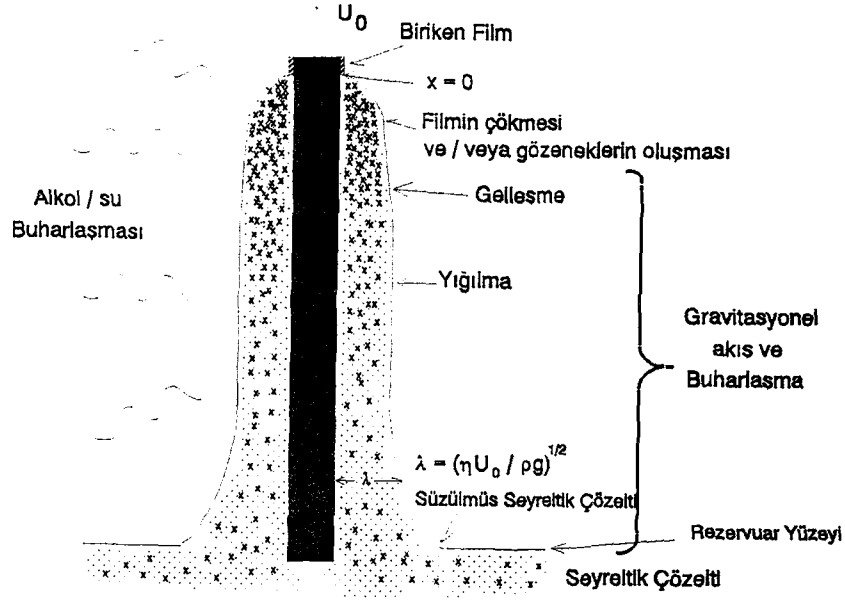
eşitlikleri ile verilir. Burada ρ_A , birim hacim başına düşen uçucu çözücü kütlesi, ρ_A ise ρ_A 'nın ilk değeri ve e değeri ise kütle transfer katsayısı m'e bağlı olan buharlaşma oranıdır. (3.5) ve (3.6) numaralı eşitlikler Newtonian sıvılar için geçerlidir.

3.2. Başlangıç Yapısı

Daha önceki bölümlerde inorganik maddelerin, kaplanan filmin yapısına olan etkilerini ihmal ettik. Bu bölümde ise, filmin oluşumu sırasında gözenek hacmi, gözenek boyutu, yüzey alanının kontrolü ile solüsyonun dallanma büyüklüğü ve boyutunun film oluşumuna olan etkilerinden bahsedilecektir.

Şekil 3.4'de daldırarak kaplama yönteminin birikim aşaması gösterilmiştir. Kaplama banyosunda bulunan seyreltik, etkileşmeyen ve polimerik malzeme, etkin buharlaşmanın eşlik ettiği gravitasyonel akış ve sonraki birikim reaksiyonları vasıtası ile taşıyıcı yüzeyi üzerine kaplanır. Solüsyon konsantrasyonu, önceki seyreltik malzemeye oranla 20 - 30 kat artar. Buna bağlı olarak, artan konsantrasyon ve sonraki birikim reaksiyonları sonucunda, viskozite oldukça artar.

Birikim aşamasındaki polimer büyümesi, muhtemelen Brownian'dan (seyreltik durum) balistik duruma geçişte olduğu gibi küme küme oluşur ve bu aşamanın ikinci kısmında buharlaşma sebebi ile kuvvetli iletim hareketleri mevcuttur.



Şekil 3.4. Sol gel daldırarak kaplama metodu ile kaplanan filmde buharlaşma ve sürekli yoğunlaşma ile beraber süzülmenin sonucunda oluşan yapısal gelişmenin aşamaları.

Gelleşme, hala çözücü ile dolu olmasına rağmen, gravitasyonel akışa karşı koyan yeterli yoğunluktaki yapı olarak tanımlanabilir. Bu noktadan sonra daha fazla buharlaşma, filmin çökmesine ya da gözenekli yapıda olmasına sebep olabilir.

Fiziksel ve kimyasal olarak polimer büyümesi ve gelleşme, ince filmler ve hacim geller (bulk gels) için aynı olmalarına rağmen, filmlerdeki yapısal gelişim birkaç faktör ile ayrılır;

1. Birikimin ve buharlaşmanın aynı anda olduğu adımlarda, yapıyı sıkılaştıran buharlaşma işlemi ile yapıyı katılaştırmak sureti ile sıkılaşmasına direnç oluşturan birikim reaksiyonları birbirini ters yönde etkiler. Normalde hacim sistemlerde gelleşme ve kuruma adımları ayrılır.
2. Kümelenme, gelleşme ve kuruma, filmlerde sadece bir kaç saniye veya dakika sürerken, hacim sistemlerde günler ve haftalar sürebilmektedir.
3. Filmlerdeki birikim ve kuruma aşamalarının kısa oluşu sebebi ile, hacim gellere oranla daha az yaşlanma (çarpraz bağ) oluşur. Bunun sonucunda

genellikle daha sıkı kurumuş bir yapı oluşur.

4. Akış, buharlaşma ve spin-off'a bağlı olan sıvı akışı, başlangıç parçacıklarının da taşıyıcıya eklenmesiyle, birikim sırasında film içinde kesme gerilimi oluşturur. Gelleşmeden sonra, kuruma ve takip eden birikme reaksiyonlarından oluşan sürekli çekme, film içinde bir gerilim olarak çekme gerilimi oluşturur. Hacim geller, hiç bir boyutta zorlanmazlar.



BÖLÜM 4. MAXWELL DENKLEMLERİ VE İNCE FİLM OPTİĞİ

4.1. Maxwell Denklemlerinden Fresnell Katsayılarının Çıkarılması

Prensip olarak, ince bir film yüzeyinden veya pek çok film den oluşan bir sistem tarafından yansıtılan veya geçen ışığın şiddeti ve yoğunluğu, Maxwell eşitlikleri ve sınır şartları kullanılarak tespit edilir. Fakat pratikte ortaya çıkan eşitlikler oldukça karmaşıktır ve filmin özelliklerinin tespiti, oldukça uzun işlemler gerektirir. Bu problemi çözmek için pek çok yöntem mevcuttur ve aşağıda bu yöntemlerin bir kısmı özetlenmiştir [19].

4.1.1. Absorblayıcı Bölge

Eğer kırılma indisi n yerine kompleks hali $n = n - ik$ kullanılırsa, saydam bir ortamda ışığın yayılma eşitlikleri, absorblayıcı ortam için kullanılabilir. Burada kompleks kısım, enerjinin ortam tarafından absorblanması ile ilgilidir. Eğer dalga, (λ, μ, ν) doğrultusunda, w dairesel frekansı ile, kırılma indisi n olan bir ortamda hareket ediyorsa, elektrik vektörü;

$$E = E_0 \exp i w \left[t - \frac{n(\lambda x + \mu y + \nu z)}{c} \right] \quad (4.1)$$

şeklinde yazılabilir. Burada c , vakumdaki ışık hızıdır.

Buna karşılık gelen absorblayıcı ortamdaki eşitlik;

$$E = E_0 \exp i w \left[t - \frac{\alpha(\lambda x + \mu y + \nu z)}{c} + \frac{i\beta(\lambda' x + \mu' y + \nu' z)}{c} \right] \quad (4.2)$$

şeklindedir. Burada $(\lambda' x + \mu' y + \nu' z)$, maksimum azalma doğrultusudur.

Normal gelen ışık için dalga denklemi, maksimum azalmanın yönü yayılım yönü

ile aynı olduğu durumda;

$$E = E_0 \exp i\omega \left[t - \frac{(n - ik)(\lambda x + \mu y + \nu z)}{c} \right] \quad (4.3)$$

şeklinde olacaktır.

(4.3) numaralı eşitlikte k , enerji absorpsiyonu ve n , ortamın kırılma indisi olup, vakumdaki dalga hızının ortamdaki dalga hızına oranıdır. Buradaki α ve β değerleri, geliş açısına ve ışığın ortamda yayılma doğrultusuna bağlıdır. Eğer geliş açısı θ ve sabit faz ile bunların sabit genlikleri arasındaki açı da ϕ ise aşağıdaki eşitlikler bulunur;

$$\alpha^2 - \beta^2 = n^2 - k^2 \quad (4.4)$$

$$\alpha \cdot \beta \cdot \cos\phi = n \cdot k \quad (4.5)$$

$$\sin\theta = \alpha \cdot \sin\phi \quad (4.6)$$

Reel kırılma indisi n yerine kompleks kırılma indisi $(n - ik)$ alındığı durumda, absorblayıcı bir ortama normal olarak giren dalganın yayılma denklemi ile saydam ortama giren dalga denklemi benzerdir.

4.1.2. Saydam Bir Ortamın Yüzeyindeki Yansıma ve Geçirgenlik

İzotropik bir ortam için elektromanyetik yasalar aşağıdaki bağıntılar ile temsil edilirler;

$$\text{div } D = \epsilon \text{ div } E = 4\pi\rho \quad (4.7)$$

$$\text{div } B = \mu \text{ div } H = 0 \quad (4.8)$$

$$\text{curl } E = - \frac{\mu}{c} \frac{\partial H}{\partial t} \quad (4.9)$$

$$\text{curl } H = \frac{4\pi\sigma E}{c} + \frac{\epsilon}{c} \frac{\partial E}{\partial t} \quad (4.10)$$

Elektriksel büyüklükler, elektrostatik birimler, manyetik büyüklükler ise elektromanyetik birimler cinsinden ölçülmüşlerdir. Yüksüz bir bölgede bu bağıntılar, ortamda elektromanyetik dalganın dağılımını temsil eden Maxwell eşitliklerine dönüşür ve;

$$\frac{\epsilon}{c^2} \mu \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} + \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \frac{\partial E}{\partial t} = \nabla^2 E \quad (4.11)$$

$$\frac{\epsilon}{c^2} \mu \frac{\partial^2 H}{\partial t^2} + \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \frac{\partial H}{\partial t} = \nabla^2 H \quad (4.12)$$

şeklinde yazılır. İletken olmayan bölgede yayılım;

$$\frac{\epsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \nabla^2 E \quad (4.13)$$

$$\frac{\epsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 H}{\partial t^2} = \nabla^2 H \quad (4.14)$$

şekline dönüşür. Maxwell'in teorik bağıntılarından faydalananarak boşlukta elektromanyetik dalgalar için verilen $c=1/(\epsilon_0\mu_0)^{1/2}$ yayılma hızı, benzer olarak herhangi bir saydam ortam içindeki dalga hareketinin hızı $V=1/(\epsilon\mu)^{1/2}$ şeklinde yazılabilir. Burada, ϵ ve μ sırasıyla ortamın dielektrik ve manyetik geçirgenlik katsayılarıdır. Bu katsayılara göre saydam ortamın mutlak kırılma indisi, $n = c/V$ 'dir. Optik frekanslarda tüm malzemeler için μ bire çok yakın olduğundan, yayılma hızı, $c/(\epsilon)^{1/2}$ olarak bulunur. Burada ϵ , ışık dalgası frekansındaki dielektrik sabitidir. Kırılma indisinin tanımından, $n = (\epsilon)^{1/2}$ elde edilir. İki bölgeyi birbirinden ayıran sınırdan yansıyan ve geçen ışığın tespit edilmesi, Maxwell denklemlerine sınır koşullarının uygulanması ile mümkün olur.

Bulunduğu koordinat sistemi Şekil 4.1.'de verilen, xOz eksenine ϕ_0 açısı ile gelen ve kırılma açısı ϕ_1 olan bir dalga düşünelim ve bu dalganın, yüzeye gelen elektrik vektörlerinin iki bileşeni E_{0p}^+ ve E_{0s}^+ olsun. Yansıyan dalga E_{0p}^- ve E_{0s}^- ile, geçen dalga ise E_{1p}^+ ve E_{1s}^+ ile temsil edilsinler. Gelen ve yansıyan dalgaların

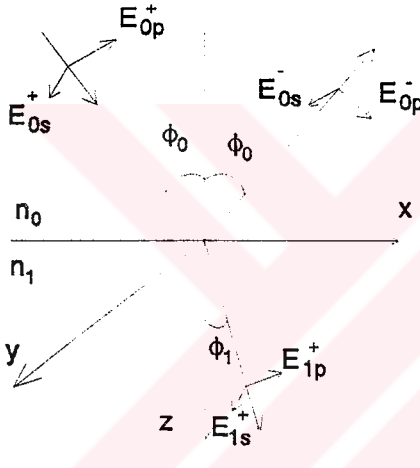
ortak olan faz faktörleri, aşağıdaki şekilde gösterilir;

$$\exp i \left(\omega t - \frac{2\pi n_0 x \sin \phi_0}{\lambda} - \frac{2\pi n_0 z \cos \phi_0}{\lambda} \right) \quad (\text{gelen})$$

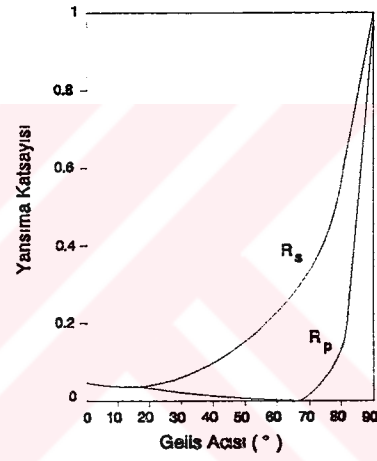
$$\exp i \left(\omega t - \frac{2\pi n_0 x \sin \phi_0}{\lambda} + \frac{2\pi n_0 z \cos \phi_0}{\lambda} \right) \quad (\text{yansıyan})$$

$$\exp i \left(\omega t - \frac{2\pi n_1 x \sin \phi_1}{\lambda} - \frac{2\pi n_1 z \cos \phi_1}{\lambda} \right) \quad (\text{geçen})$$

Burada λ , vakumdaki dalga boyudur.



Şekil 4.1 Gelen, Yansıyan ve geçen dalganın sınır bölgedeki durumu.



Şekil 4.2 R_p ve R_s 'in geliş açısına bağlı değişimi

$z = 0$ olarak kabul ettiğimiz sınırda, ışığın geldiği nokta orijindir ve bu noktada - x ve $-y$ yönünde manyetik ve elektrik vektörlerin toplamı;

$$E_{0x} = (E_{0p}^+ + E_{0p}^-) \cos \phi_0 \quad (4.15.a)$$

$$E_{0y} = (E_{0s}^+ + E_{0s}^-) \quad (4.15.b)$$

$$H_{0x} = n_0 (-E_{0s}^+ + E_{0s}^-) \cos \phi_0 \quad (4.15.c)$$

$$H_{0y} = n_0 (E_{0p}^+ - E_{0p}^-) \quad (4.15.d)$$

şeklinde olacaktır. ilk bölge için;

$$E_{lx} = E_{lp}^- \cos\phi_1 \quad (4.16.a)$$

$$E_{ly} = E_{ls}^+ \quad (4.16.b)$$

$$H_{lx} = -n_1 E_{ls}^+ \cos\phi_1 \quad (4.16.c)$$

$$H_{ly} = n_1 E_{lp}^+ \quad (4.16.d)$$

olarak elde edilir. Bu eşitliklere sınır koşulları uygulanırsa, geçen ve yansıyan dalgaların genliklerini, gelen dalga cinsinden verecek şekilde çözülebilecek eşitlikler elde ederiz.

$$\frac{E_{0p}^-}{E_{0p}^+} = \frac{n_0 \cos\phi_1 - n_1 \cos\phi_0}{n_0 \cos\phi_1 + n_1 \cos\phi_0} = r_{1p} \quad (4.17)$$

$$\frac{E_{1p}^+}{E_{0p}^+} = \frac{2 n_0 \cos\phi_0}{n_0 \cos\phi_1 + n_1 \cos\phi_0} = t_{1p} \quad (4.18)$$

$$\frac{E_{0s}^-}{E_{0s}^+} = \frac{n_0 \cos\phi_0 - n_1 \cos\phi_1}{n_0 \cos\phi_0 + n_1 \cos\phi_1} = r_{1s} \quad (4.19)$$

$$\frac{E_{1s}^+}{E_{0s}^+} = \frac{2 n_0 \cos\phi_0}{n_0 \cos\phi_0 + n_1 \cos\phi_1} = t_{1s} \quad (4.20)$$

Burada r_{1p} ile r_{1s} Fresnel yansıma ve t_{1p} ile t_{1s} Fresnel geçirgenlik katsatıları olarak bilinirler.

(4.17) - (4.20) numaralı eşitliklerden, $t_{1p} = 1 + r_{1p}$ ve $t_{1s} = 1 + r_{1s}$ olduğu görülür. Enerji, Poynting vektörü S ile temsil edilir. Absorblayıcı olmayan bölgede kırılma indisi n olduğu durumda yayılım; şeklindedir. Eğer n yerine $|n|$ kullanılırsa, (4.22) numaralı eşitlik absorblayıcı ortam için de kullanılabilir.

$$S = \frac{c}{4\pi} [E \times H] \quad (4.21)$$

$$= \frac{c}{4\pi} n |E|^2 \quad (4.22)$$

Yansıyan ve gelen enerjilerin oranı olarak verilen yansıma faktörleri;

$$R_p = \frac{(E_{0p}^-)^2}{(E_{0p}^+)^2} = r_{1p}^2 \quad (4.23.a)$$

$$R_s = \frac{(E_{0s}^-)^2}{(E_{0s}^+)^2} = r_{1s}^2 \quad (4.23.b)$$

ve geçirgenlik faktörleri;

$$T_p = \frac{n_1 (E_{1p}^+)^2}{n_0 (E_{0p}^+)^2} = \frac{n_1}{n_0} t_{1p}^2 \quad (4.24.a)$$

$$T_s = \frac{n_1 (E_{1s}^+)^2}{n_0 (E_{0s}^+)^2} = \frac{n_1}{n_0} t_{1s}^2 \quad (4.24.b)$$

şeklinde olacaktır. Şekil 4.2’de $n_0 = 1$ ve $n_1 = 1.5$ olduğu durum için bu katsayıların geliş açısına göre değişimleri verilmiştir.

İzotropik bir ortama normal olarak gelen bir dalga için, kırılma indisi cinsinden açıklanan yansıma ve geçme katsayıları;

$$R_p = R_s = \left(\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \right)^2 \quad (4.25)$$

$$T_p = T_s = \frac{4n_0 n_1}{(n_0 + n_1)^2} \quad (4.26)$$

şeklinde yazılabilir.

Snell kanunu kullanılarak Fresnel katsayıları;

$$r_{1p} = \frac{\tan(\phi_1 - \phi_0)}{\tan(\phi_1 + \phi_0)} \quad (4.27)$$

$$t_{1p} = \frac{2 \sin \phi_1 \cos \phi_0}{\sin(\phi_1 + \phi_0) \cos(\phi_1 - \phi_0)} \quad (4.28)$$

$$r_{1s} = \frac{\sin(\phi_1 - \phi_0)}{\sin(\phi_1 + \phi_0)} \quad (4.29)$$

$$t_{1s} = \frac{2 \sin \phi_1 \cos \phi_0}{\sin(\phi_1 + \phi_0)} \quad (4.30)$$

şeklinde yazılabilir. Bu formüller, tek katlı yüzeyden yansıma ve geçme için kullanıldığı halde, çok katlı yüzey problemlerinde pek kullanılmazlar.

4.1.3. Absorblayıcı Bir Ortamın Yüzeyindeki Yansıma

Işığın gelişi için daha önce saydam ortamda verilmiş olan eşitlikler, reel yansıma katsayısı yerine kompleks yansıma katsayısı alınırsa, absorblayıcı ortam için de kullanılabilir. (4.17) - (4.20) numaralı eşitliklerde kompleks ve daha karmaşık bir hale geleceklerdir. n_1 yerine $n_1 = n_1 + ik_1$ alınırsa;

$$\sin \phi_1 = \frac{n_0 \sin \phi_0}{n_1 - ik_1} \quad (4.31)$$

bulunur. Burada ϕ_1 kompleksdir ve bu durumda $\phi_0 = \phi_1 = 0$ durumu hariç kırılma açısını temsil etmez. Bu durumda sadece Fresnel yansıma katsayıları kolaylıkla bulunabilir.

$$r_{1p} = r_{1s} = \frac{n_0 - n_1 + ik_1}{n_0 + n_1 - ik_1} \quad (4.32)$$

Buradan yüzeyin yansıtma katsayısı;

$$R_p = R_s = \frac{(n_0 - n_1)^2 + k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} \quad (4.33)$$

şeklinde elde edilir. Normal gelen (yüzeye dik olarak) ışık hariç, yansıma için

tam bir ifade yazmak oldukça zordur ve bazı yaklaşımlar yapılır. Pek çok absorblayıcı malzeme için, özellikle metaller için görünür bölgede $n^2 + k^2 \gg 1$ 'dir. Bu yaklaşımdan yansımalar;

$$R_p = \frac{(n^2 + k^2) \cos^2 \phi_0 - 2n \cos \phi_0 + 1}{(n^2 + k^2) \cos^2 \phi_0 + 2n \cos \phi_0 + 1} \quad (4.34)$$

$$R_s = \frac{(n^2 + k^2) - 2n \cos \phi_0 + \cos^2 \phi_0}{(n^2 + k^2) + 2n \cos \phi_0 + \cos^2 \phi_0} \quad (4.35)$$

olarak bulunur. Dalganın zayıflaması ortamda alınan yola bağlı olduğundan, absorblayıcı bir ortama giren dalga için Fresnel geçirgenlik katsayılarının direk bir önemi yoktur.

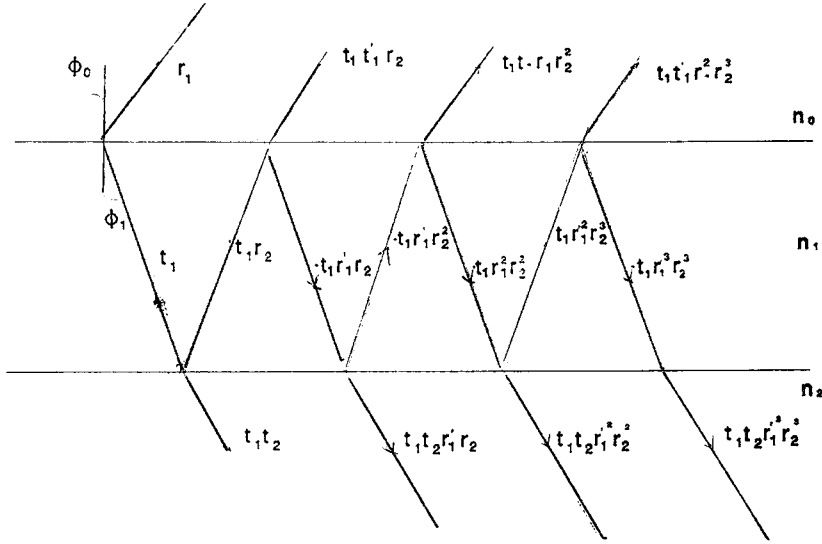
4.2. Tek Bir Film Üzerinden Işığın Yansıması ve Geçirgenliği

4.2.1. Toplama Metodu

Her iki tarafı da absorblayıcı olmayan, yarı sonsuz ortamla çevrili olan bir absorblayıcı olmayan film için, yansıma ve geçme katsayılarının tespit edilmesinde daha önce bulunan sonuçlar kullanılabilir. Yüzeye gelen ışığın, yansıyan ve geçen olmak üzere iki kısma bölündüğünü farz edelim. Bu bölünmeler, ışık yüzeye her vurduğunda meydana gelirken geçen ve yansıyan ışıklar, yansıyan ve geçen ışık terimlerinin toplamından hesaplanır. Bu yöntem tek film için kolaylıkla uygulanabilir.

Şekil 4.3'de gösterildiği üzere, kırılma indisi n_2 olan bir taşıyıcı üzerinde bulunan, paralel kenarlı, homojen, kalınlığı d , kırılma indisi n_1 olan bir film üzerine, birim genlikte ve dalga boyu λ olan bir paralel ışın demeti düştüğünü farz edelim. İlk ortamın kırılma indisi n_0 'dır ve ışığın bu ortama geliş açısı ϕ_0 dır.

Ortam tarafından yansıtılan ve geçen ışıkların genlikleri, (4.17) - (4.20) numaralı eşitliklerde verilmiş olan Fresnel katsayıları yardımı ile yazılabilir. Bu katsayıların tanımlarından da anlaşılacağı gibi, r ve t değerleri, ışığın sınıra geliş



Şekil 4.3 Işığın Film Üzerinden Yansıma ve Geçmesi

açısına bağlıdır. Buna göre, kırılma indisleri n_0 ve n_1 olan bölgeler arasındaki sınıra dik olarak gelen ışık için Fresnel yansıma katsayısı, eğer ışık n_0 indisli ortamdan geliyor ise, $(n_0 - n_1)/(n_0 + n_1)$ şeklindedir. Ters doğrultuda gelen ışık için ise aynı katsayı, $(n_1 - n_0)/(n_0 + n_1)$ şeklini alacaktır. Buna karşılık gelen Fresnel geçme katsayıları, n_0 indisli ortamdan n_1 indisli ortama geçen ışık için $2n_0 / (n_0 + n_1)$, ters yönde geçen ışık için ise, $2n_1 / (n_0 + n_1)$ şeklinde olacaktır. Bu katsayıların bu şekilde olduğu, (4.17) - (4.20) numaralı eşitliklerden rahatlıkla görülebilir.

Problemi tek bir film için ele aldığımızda, n_0 indisli ortamdan n_1 indisli ortama geçen ışık için Fresnel katsayılarını, (4.17) - (4.20) numaralı eşitliklerde belirtildiği gibi r_1 ve t_1 olarak alacağız. Buna karşılık, n_1 indisli ortamdan n_0 indisli ortama geçen ışık için katsayılar r_1' ve t_1' şeklinde olacaktır. Aşağıda verilen eşitlikler, polarizasyonun her iki yönü için de geçerli olduğundan, (4.17) - (4.20) numaralı eşitlikler r ve t 'nin uygun değerlerini verir. Fresnel yansıma katsayılarından r_1' ve $-r_1$ 'in birbirine eşit olduğu görülebilir.

Bu durumda, n_0 indisli ortama yansıtılan ışıkların genlikleri, $r_1, t_1, t_1', r_2, -$

$t_1 t_1' r_1 r_1^2$, $t_1 t_1' r_1^2 r_2^3$,, ve geçen ışıkların genlikleri $t_1 t_2$, $-t_1 t_2 r_1 r_2$, $t_1 t_2 r_1^2 r_2^2$ şeklinde olacaktır. Işığın film içersinden geçerken uğradığı faz değişimi δ_1 ;

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d_1 \cos \phi_1 \quad (4.36)$$

şeklindedir. Böylece yansıyan genlik;

$$\begin{aligned} R &= r_1 + t_1 t_1' r_2 e^{-2i\delta_1} - t_1 t_1' r_1 r_2^2 e^{-4i\delta_1} + \dots \\ &= r_1 + \frac{t_1 t_1' r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \end{aligned} \quad (4.37)$$

şeklinde verilir. Burada zamana bağlı olan terim ihmal edilmiştir. Absorblayıcı olmayan ortamlar için bu eşitlik, Fresnel geçirgenlik katsayılarının r_1 ve r_2 cinsinden yazılması ile daha basit hale getirilebilir. Enerji korunumundan (veya (4.17) - (4.20) numaralı denklemlerden);

$$t_1 t_1' = 1 - r_1^2 \quad (4.38)$$

elde edilir ve buradan (4.37) numaralı eşitlik;

$$R = \frac{r_1 + r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad (4.39)$$

halini alır. Geçen genlik;

$$\begin{aligned} T &= t_1 t_2 e^{-i\delta_1} - t_1 t_2 r_1 r_2 e^{-3i\delta_1} + t_1 t_2 r_1^2 r_2^2 e^{-5i\delta_1} - \dots \\ &= \frac{t_1 t_2 e^{-i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \end{aligned} \quad (4.40)$$

olarak verilir. (4.39) ve (4.40) numaralı eşitlikler genel olarak geçerli olan eşitliklerdir. Yüzeye dik olarak gelmeyen ışık için bunların her biri, gelen ışığın polarizasyon durumuna göre iki olası şekilde yazılabilir. Polarize olmuş ışığın geliş düzlemine paralel olan elektrik vektörü içim yansıyan ve geçen ışığın genlikleri, r_1 , r_2 , t_1 ve t_2 'nin (4.17) ve (4.18) numaralı eşitliklerdeki yerlerine

konulmaları ile belirlenir. Polarize olmuş ışığın geliş düzlemine dik olan elektrik vektörü için ise, (4.19) ve (4.20) numaralı eşitliklerle verilen Fresnel katsayıları kullanılır.

Eğer film absorblayıcı bir film ise veya absorblayıcı bir ortam ile sınırlı ise, o zaman n_0 , n_1 ve n_2 değerleri bunlara karşılık gelen kompleks büyüklüklerle yer değiştirirler. Bu durumda Fresnel katsayıları da kompleks olur ve R ve T değerleri hala kesin olarak hesaplanabilmelerine karşın daha karmaşık olurlar. Bu eşitliklerin filmi sınırlayan (çevreleyen) ortamdaki dalgaların genliğini verdiği unutulmamalıdır. Işık demetlerinin enerjileri;

$$n_0 R R^* = \frac{n_0 (r_1^2 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta_1 + r_2^2)}{(1 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta_1 + r_1^2 r_2^2)} \quad (4.41)$$

$$n_2 T T^* = \frac{n_2 t_1^2 t_2^2}{(1 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta_1 + r_1^2 r_2^2)} \quad (4.42)$$

şeklinde dir. İlk bölgede bulunan ve birim genlikte ancak birim enerjide olmayan bir dalga için yansıma ve geçme faktörleri (ki bunlar yansıyan ve geçen enerjilerin gelen enerjiye oranı olarak verilmişlerdir);

$$R = \frac{(r_1^2 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta_1 + r_2^2)}{(1 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta_1 + r_1^2 r_2^2)} \quad (4.43)$$

$$T = \frac{n_2}{n_0} \cdot \frac{t_1^2 t_2^2}{(1 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta_1 + r_1^2 r_2^2)} \quad (4.44)$$

şeklinde verilir. Yüzeye dik olarak gelen ışık için yansıyan ve geçen ışıkların genlikleri için olan ifadeler, kırılma indisi cinsinden açıklandıklarında bile oldukça karmaşıktırlar. (4.17) - (4.20) numaralı eşitliklerden, Fresnel katsayıları aşağıdaki hali alırlar;

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \quad t_1 = \frac{2n_0}{n_0 + n_1} \quad (4.45)$$

$$r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad t_2 = \frac{2n_1}{n_1 + n_2} \quad (4.46)$$

Buradan (4.39) ve (4.40) numaralı eşitlikler;

$$R = \frac{(n_0 - n_1)(n_1 + n_2) e^{i\delta_1} + (n_0 + n_1)(n_1 - n_2) e^{-i\delta_1}}{(n_0 + n_1)(n_1 + n_2) e^{i\delta_1} + (n_0 - n_1)(n_1 - n_2) e^{-i\delta_1}} \quad (4.47)$$

$$T = \frac{4n_0 n_1}{(n_0 + n_1)(n_1 + n_2) e^{i\delta_1} + (n_0 - n_1)(n_1 - n_2) e^{-i\delta_1}} \quad (4.48)$$

şeklini alır. Yansıma ve geçme faktörleri;

$$R = \frac{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) - 4n_0 n_1^2 n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2) \cos 2\delta_1}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0 n_1^2 n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2) \cos 2\delta_1} \quad (4.49)$$

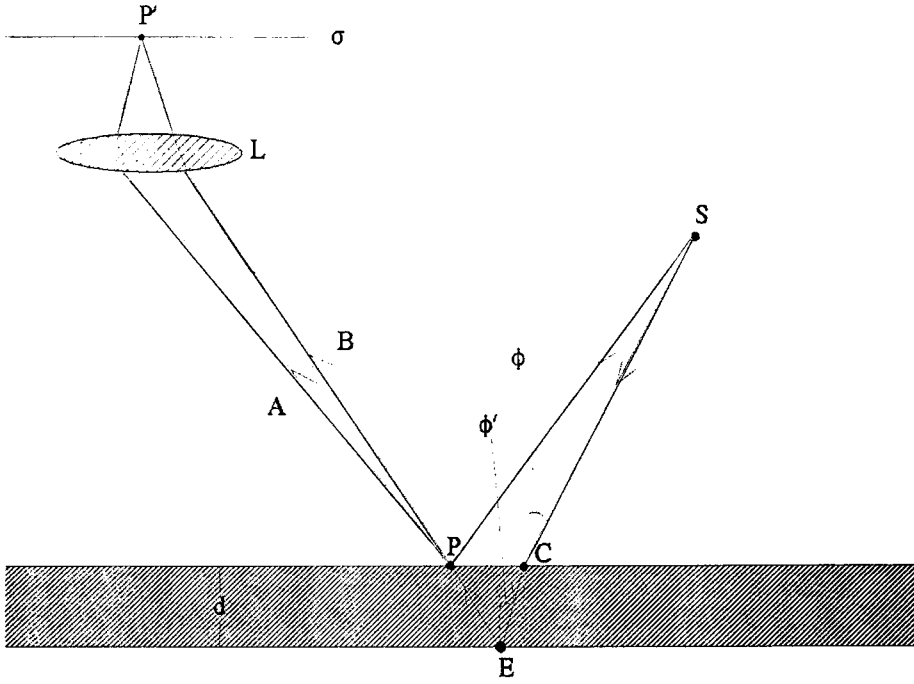
$$T = \frac{8n_0 n_1^2 n_2}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0 n_1^2 n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2) \cos 2\delta_1} \quad (4.50)$$

şeklinde verilir.

Bu bağıntılar, absorblayıcı olmayan ortam için kolaylıkla türetilir. Eğer film veya filmi çevreleyen ortam absorblayıcı ise, n_0 , n_1 ve n_2 değerlerinin kompleks $n = n - ik$ ifadesi ile yer değiştirilmesi gerekir.

4.3. İnce Film Optiği

İnce filmin iki yüzeyinden yansıyan ışığın, girişim meydana getirdiği rahatlıkla gözlenebilir [20]. Bu olay Şekil 4.1 ile açıklanabilir.



Şekil 4.4. Yansıma ile gözlenen ince filmdeki girişim

S kaynağından gelen monokromatik ışık ince film üzerine düşer ve yaklaşıtrıcı mercek L üzerine yansıtılır. Bu mercek filmin görüntüsünü σ ekranına düşürmektedir. Filmin üst yüzeyindeki P noktasından yansıyan SPA ışını ve filmin alt yüzeyindeki E noktasından yansıyarak aynı P noktasından geçen SCEPB ışınları göz önüne alındığında, L merceği bu iki ışığı P noktasının bir görüntüsü olan P' noktasında yeniden birleştirir. P ve P' arasındaki iki ışığın optik yol uzunlukları eşittir ve böylece ışınlar, P'ne, P'de sahip oldukları aynı faz farkı ile gelirler. Bu faz farkını hesaplamak için S'den P'ye gelen iki ışının optik yol uzunluklarını yazmak gerekir;

$$l_1 = n_0 SP \quad \text{ve} \quad l_2 = n_0 SC + n (CE + EP)$$

burada n , filmin, n_0 ise filmin içinde bulunduğu ortamın kırılma indisidir (eğer ortam hava ise $n_0 = 1$ 'dir). Bundan dolayı;

$$l_2 - l_1 = - n_0 (SP - SC) + n (CE + EP) \quad (4.51)$$

d film kalınlığı, ϕ ve ϕ' ise SC ışınının gelme ve kırılma açılarıdır. Filmin çok ince ve PC uzunluğunun ST 'ye oranla çok küçük olduğunu kabul edip Snell kanunu ($n_0 \sin \phi = n \sin \phi'$) uygularsak;

$$n_0(SP - ST) = n_0 PC \sin \phi = 2 d n_0 \tan \phi' \sin \phi = 2 n d \frac{\sin^2 \phi'}{\cos \phi'} \quad (4.52)$$

$$n (TE + EP) = \frac{2 d n}{\cos \phi'} \quad (4.53)$$

bulunur. Bu durumda;

$$l_2 - l_1 = 2 d n \left(- \frac{\sin^2 \phi'}{\cos \phi'} + \frac{1}{\cos \phi'} \right) = 2 d n \cos \phi' \quad (4.54)$$

olacaktır.

Optik yol uzunlukları arasındaki bu farka denk gelen faz farkı $2\pi(l_2 - l_1)/\lambda_0$ olacaktır. Burada λ_0 vakumdaki dalga boyudur. Burada ek olarak π kadar bir faz farkı daha vardır ki bu da filmin üst yüzeyinden yansıyan SPA ışını ile, filmin alt yüzeyinden yansıyan SCEPB ışınlarından meydana gelmektedir. SPA ışınının kırılma katsayısı n_0 'dan n 'e, SCEPB ışınının kırılma katsayısı ise n 'den n_0 'a değişmektedir. Böylece yansıyan iki ışın önce P noktasında ve daha sonra da P' noktasında, aşağıda verilen α_0 faz farkı ile yeniden buluşmaktadırlar.

$$\alpha_0 = 2\pi \frac{l_2 - l_1}{\lambda_0} - \pi, \text{ veya } \alpha_0 = 2\pi \left(\frac{2 n d \cos \phi'}{\lambda_0} - \frac{1}{2} \right) \quad (4.55)$$

Özel olarak, eğer mercek, film tarafından yansıtılan ışınları hemen hemen dik doğrultuda toplayacak şekilde konumlandırılmışsa, $\cos \phi'$ 1'e çok yakın olacaktır ve (4.29) numaralı eşitlik,

$$\alpha_0 = 2\pi \left(\frac{2 n d}{\lambda_0} - \frac{1}{2} \right) \quad (4.56)$$

halini alacaktır. P' noktasında oluşan iki ışının girişimi, eğer α_0 , 2π 'nin tam katı

ise maksimum yoğunlukta olacaktır. Bu durumda;

$$\frac{2 n d}{\lambda_0} = m + \frac{1}{2}, \quad m = 0, 1, 2, \dots, \quad (4.57)$$

şartı sağlanıyor demektir. Eğer α_0 , π 'nin tek katı ise girişim, minimum yoğunlukta olacaktır. Bu durumda da;

$$\frac{2 n d}{\lambda_0} = m, \quad m = 0, 1, 2, \dots, \quad (4.58)$$

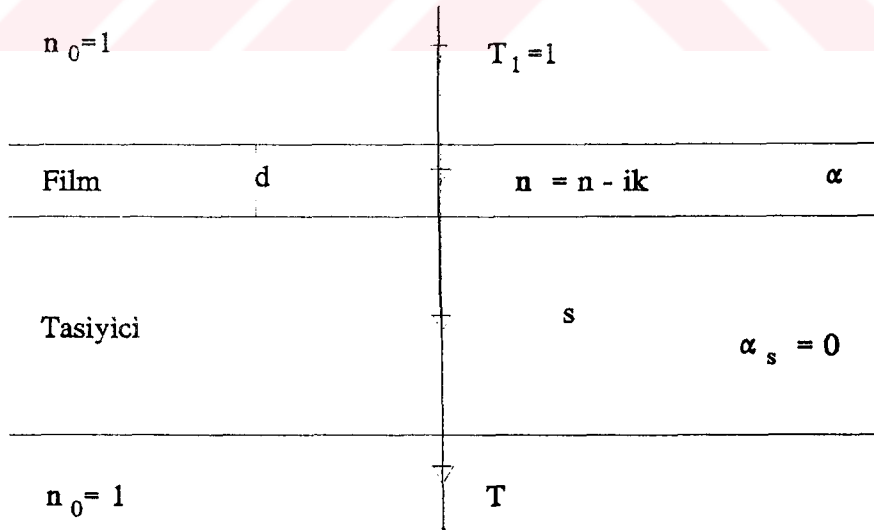
şartı sağlanıyor demektir.



BÖLÜM 5. OPTİK SABİTLERİN HESAPLANMASI

Bu bölümde, taşıyıcı üzerine düzgün olarak kaplanmış olan filmin, geçirgenlik spektrumu yardımı ile ve belli yaklaşımlar altında, optik sabitlerinin hesaplanma yöntemi anlatılmıştır [13].

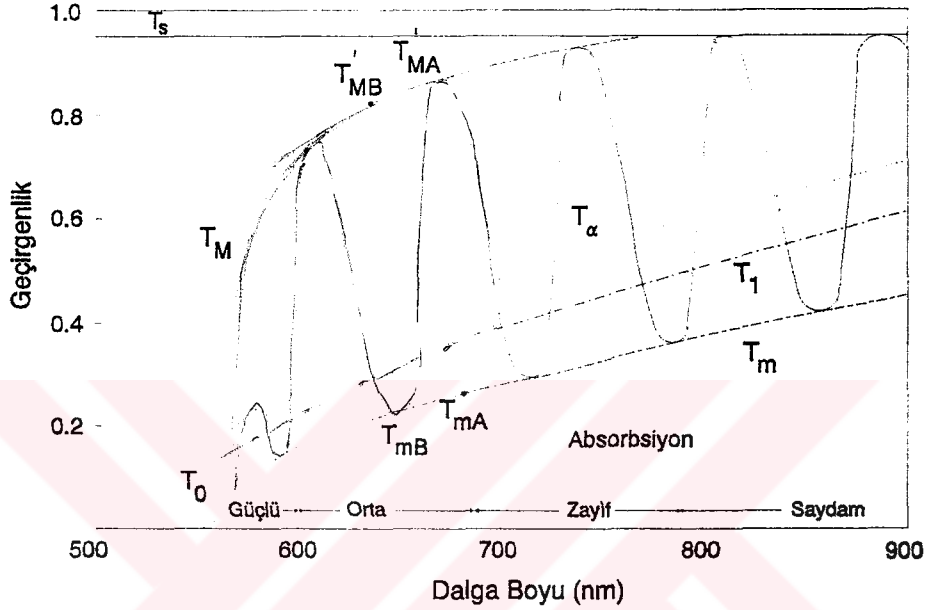
Şekil 5.1'de saydam bir taşıyıcı üzerine kaplanmış olan filmin durumu gösterilmiştir. Filmin kalınlığı d , kompleks yansıma katsayısı $n = n - ik$ 'dir. Burada n kırılma, k söndürme katsayısıdır ve bu katsayı, α absorpsiyon katsayısı cinsinden açıklanır ($k = \alpha\lambda/4\pi$). Sadyam taşıyıcının kalınlığı, film kalınlığı d 'den oldukça büyüktür ve kırılma katsayısı s , absorpsiyon katsayısı $\alpha=0$ 'dır. Çevreleyen havanın kırılma katsayısı $n_0=1$ 'dir.



Şekil 5.1 Sadyam taşıyıcı üzerindeki film

Eğer d kalınlığı film boyunca değişiyorsa, bütün girişim etkileri yok olacak ve eğride, optik katsayıları hesaplamamıza yardımcı olan maksimum ve minimum noktaları gözlenemeyecektir. Spektrum kabaca dört bölgeye ayrılabilir. Sadyam

bölgede $\alpha=0$ 'dır ve geçirgenlik, n ve s cinsinden belirlenir. Zayıf absorbsiyon bölgesinde α küçüktür fakat geçirgenliği düşürmeye başlar. Orta absorbsiyon bölgesinde α büyüktür ve bunun etkisiyle geçirgenlik düşer. Kuvvetli absorbsiyon bölgesinde geçirgenlik, α etkisiyle oldukça düşer.



Şekil 5.2. Cam üzerine kaplanmış filmin geçirgenlik spektrumu T_s . Eğri üzerindeki T_M , T_m , T_{α} ve T_1 'in anlamları, çalışmanın içinde belirtilmiştir.

Eğer film kalınlığı d değişmez kalıyorsa, girişim etkileri görülür ve bu girişim saçakları filmin optik sabitlerinin hesaplanmasında kullanılır.

Üzerinde film olmayan, kalın bir taşıyıcı için geçirgenlik, aşağıdaki şekilde verilir;

$$T_s = \frac{(1 - R)^2}{1 - R^2} \quad (5.1)$$

$$R = [(s - 1) / (s + 1)]^2 \quad (5.2)$$

Burada R katsayısı, (4.25) numaralı denklem kullanılarak ve $n_0 = s$ ve $n_1 = 1$ alınarak hesaplanmıştır. Bulunan bu R değeri yerine konulursa; bulunacaktır. Bu T_s değeri ise belli bir yaklaşım altında (4.26) numaralı denkleme eşit kabul edilebilir. Yine $V_1 = c/n_1$, $V_2 = c/n_2$ ve $n_1 = 1$, $n_2 = s$ alınacaktır.

$$T_s = \frac{2s}{s^2 + 1} \quad (5.3)$$

Buradan taşıyıcının kırılma indisi s çözülürse;

$$s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{1/2} \quad (5.4)$$

bulunur.

Film kalınlığı için (4.57) ve (4.58) numaralı denklemlerden yararlanılacaktır. Işığın cam taşıyıcıya dik olarak geldiği durum için aşağıdaki denklem elde edilmiştir.

$$2nd = m\lambda \quad (5.5)$$

Burada, m 'in tam sayı olduğu durumlarda maksimumlar (aydınlık saçaklar) görülmekte, yarım tam sayı olduğu durumlarda ise minimumlar (karanlık saçaklar) görülmektedir.

Elde edilen geçirgenlik (transmission) eğrisi kompleks bir fonksiyondur ve aşağıdaki şekilde tanımlanır [21];

$$T = \frac{A'x}{B' - C'x + D'x^2} \quad (5.6)$$

Burada;

$$A' = 16s(n^2 + k^2) \quad (5.7)$$

$$B' = [(n + 1)^2 + k^2][(n + 1)(n + s^2) + k^2] \quad (5.8)$$

$$C' = [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1)]2\cos\varphi \\ - k[2(n^2 - s^2 + k^2) + (s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)]2\sin\varphi \quad (5.9)$$

$$D' = [(n - 1)^2 + k^2][(n - 1)(n - s^2) + k^2] \quad (5.10)$$

$$\varphi = 4\pi nd/\lambda$$

$$x = \exp(-\alpha d)$$

$$\alpha = 4\pi k/\lambda$$

olarak tanımlanmıştır. (5.6) numaralı eşitlik (4.50) denklemine, belli yaklaşımlar altında benzerdir ve hemen hemen bütün spektrum için geçerli olan $k = 0$ yaklaşımı yapılırsa;

$$T = \frac{A x}{B - C x \cos \varphi - D x^2} \quad (5.11)$$

$$A = 16n^2s \quad (5.12a)$$

$$B = (n + 1)^3(n + s^2) \quad (5.12b)$$

$$C = 2(n^2 - 1)(n^2 - s^2) \quad (5.12c)$$

$$D = (n - 1)^3(n - s^2) \quad (5.12d)$$

$$\varphi = 4\pi nd/\lambda \quad (5.12e)$$

$$x = \exp(-\alpha d) \quad (5.12f)$$

olarak tanımlanır. Yukarıdaki eşitlikler kullanılarak girişim saçaklarının uç (extreme) noktaları, aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$T_M = \frac{A x}{B - C x + D x^2} \quad (5.13)$$

$$T_m = \frac{A x}{B + C x + D x^2} \quad (5.14)$$

Bundan sonraki analizlerde Şekil 5.2'deki zarf eğrilerinden de görüldüğü gibi T_M ve T_m , λ 'nın yani $n(\lambda)$ ve $x(\lambda)$ düzgün birer fonksiyonu olarak düşünülmüşlerdir [21]. Herhangi bir λ değerinde T_M değerine karşılık gelen bir T_m değeri mutlaka vardır.

5.1 Saydam Bölge

Saydam bölgede $\alpha = 0$ veya $x = 1$ 'dir. Bu şartlar altında (5.12) numaralı eşitlikler, (5.13) numaralı eşitliğe uygulanırsa;

$$T_m = \frac{2s}{s^2 + 1} \quad (5.15)$$

bulunur. (5.15) numaralı eşitlik, (5.3) numaralı eşitlik ile özdeştir ve girişim saçaklarının maksimumları sadece camın kırılma indisi s 'in bir fonksiyonudur ve T_s ile uyushmaktadır. Maksimum noktasının T_s 'den uzaklaşmaya başladığı yerde absorpsiyon başlamış demektir. (5.15) numaralı eşitlik, (5.4) numaralı eşitlikteki formu kullanılarak, taşıyıcının kırılma indisi s 'in hesaplanmasında kullanılır.

(5.12) numaralı eşitlikler, yine $x = 1$ şartı altında (5.14) numaralı eşitliğe uygulanırsa;

$$T_m = \frac{4n^2s}{n^4 + n^2(s^2 + 1) + s^2} \quad (5.16)$$

ya da,

$$n = [M + (M^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (5.17)$$

bulunur. Burada;

$$M = \frac{2s}{T_m} - \frac{s^2 + 1}{2} \quad (5.18)$$

T_m hem n 'in ve hem de s 'in fonksiyonudur ve n değeri (5.17) numaralı eşitlik kullanılarak T_m değerinden hesaplanabilir.

5.2 Zayıf ve Orta Absorpsiyon Bölgesi

Bu bölgede $\alpha \neq 0$ ve $x < 1$ 'dir. (5.13) ve (5.14) numaralı eşitliklerin tersleri alınıp birbirinden çıkartılırsa x 'den bağımsız bir ifade elde edilir;

(5.12) numaralı eşitlikler, (5.19) numaralı eşitliğe uygulanır ve n için çözülürse;

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M} = \frac{2C}{A} \quad (5.19)$$

$$n = [N + (N^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (5.20)$$

elde edilir. Burada;

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad (5.21)$$

olarak tanımlanır. (5.20) numaralı eşitlik, T_m ve T_M kullanılarak $n(\lambda)$ 'nın hesaplanmasında kullanılabilir. Bu, Manificier et al (1976)'ın [21], sonsuz taşıyıcı teorisini kullanarak türettiği formülle özdeştir.

$n(\lambda)$ bilindikten sonra, (5.12) numaralı eşitliklerdeki bütün sabitler biliniyor demektir ve x çeşitli yöntemlerle hesaplanabilir. (5.13) numaralı eşitlik, (5.12) numaralı eşitlikler yardımı ile x için çözülürse;

$$x = \frac{E_M - [E_M^2 - (n^2 - 1)^3(n^2 - s^4)]^{1/2}}{(n - 1)^3(n - s^2)} \quad (5.22)$$

burada E_M ;

$$E_M = \frac{8n^2s}{T_M} + (n^2 - 1)(n^2 - s^2) \quad (5.23)$$

şeklinde verilir. (5.14) numaralı eşitlik çözülürse;

$$x = \frac{E_m - [E_m^2 - (n^2 - 1)^3(n^2 - s^4)]^{1/2}}{(n - 1)^3(n - s^2)} \quad (5.24)$$

burada E_m ;

$$E_m = \frac{8n^2s}{T_m} + (n^2 - 1)(n^2 - s^2) \quad (5.25)$$

olarak verilir. (5.13) ve (5.14) numaralı eşitliklerin tersleri alınır ve birbiri ile toplanırsa;

$$\frac{2 T_M T_m}{T_M - T_m} = \frac{A x}{B - D x^2} \quad (5.26)$$

elde edilir. Bu eşitliği x için çözersek:

$$x = \frac{F - [F^2 - (n^2 - 1)^3(n^2 - s^4)]^{1/2}}{(n - 1)^3(n - s^2)} \quad (5.27)$$

bulunur ki burada F;

$$F = \frac{8n^2 s}{T_1} \quad (5.28)$$

ve T_1 ;

$$T_1 = \frac{2 T_M T_m}{T_M - T_m} \quad (5.29)$$

olarak tanımlanmışlardır. (5.27) ve (5.11) numaralı denklemlerden, T_1 'in Şekil 5.2'de gösterilen girişimlerin dönme noktalarından geçtiği görülebilir.

Girişimsiz geçiş T_α , (5.11) numaralı eşitliğin bir maksimum ve takip eden minimum noktaları arasında integrali alınmasıyla elde edilebilir;

$$T_\alpha = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \frac{A x}{B - C x \cos \varphi + D x^2} d\varphi \quad (5.30)$$

Bütün integral parametrelerinin sabit olduğu dar bir integral bölgesi düşünülürse;

$$T_\alpha = \frac{A x}{[(B - C x + D x^2)(B + C x + D x^2)]^{1/2}} \quad (5.31)$$

(5.31) numaralı eşiklik bileşenlerine ayrılır ve (5.13) ve (5.14) numaralı eşitlikler cinsinden yazılırsa;

$$T_\alpha = (T_M T_m)^{1/2} \quad (5.32)$$

elde edilir ve bu da T_M ile T_m 'in geometrik ortalamasıdır. (5.31) numaralı eşitlik x için çözülürse;

$$x = \frac{[G - [G^2 - (n^2 - 1)^6(n^2 - s^2)^2]^{1/2}]^{1/2}}{(n - 1)^3(n - s^2)} \quad (5.33)$$

bulunur. Burada G;

$$G = \frac{128 n^4 s^2}{T_\alpha^2} + n^2(n^2 - 1)^2 (s^2 - 1)^2 + (n^2 - 1)^2 (n^2 - s^2)^2 \quad (5.34)$$

şeklindedir. (5.33) numaralı eşitlik aynı zamanda saydam bölgede T_α kullanılarak n'in bulunmasında da kullanılabilir. (5.33) numaralı eşitlikte $x = 1$ konulup, n için çözülürse,

$$n = [H + (H^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (5.35)$$

elde edilir. Burada H;

$$H = \frac{4 s^2}{(s^2 + 1) T_\alpha^2} - \frac{s^2 + 1}{2} \quad (5.36)$$

Manifacier et al (1976) [21] x için, sonsuz taşıyıcı teorisini kullanarak başka bir eşitlik daha türetmiştir;

$$x = \frac{(n + 1) (n + s) [1 - (T_M/T_m)^{1/2}]}{(n - 1) (s - n) [1 - (T_M/T_m)^{1/2}]} \quad (5.37)$$

Fakat (5.37) numaralı eşitlik (5.22), (5.24), (5.27) ve (5.33) numaralı eşitliklerle eş değer değildir. Bu şekilde orta ve zayıf absorpsiyon bölgesinde x in tayin edilebilmesi için 5 adet eşitlik bulunmuştur.

5.3 Kuvvetli Absorpsiyon bölgesi

Kuvvetli absorpsiyon bölgesinde girişim saçakları yok olur. Bu durumda sadece geçirgenlik spektrumu kullanılarak n ve x'in tayin edilmesi imkansızdır. n değeri, spektrumun diğer bölgelerinde bulunan değerler ekstrapole edilerek tahmin edilebilir. x değeri de yukarıda elde edilen 4 formülden biri kullanılarak bulunabilir. 4 eğri T_M , T_m , T_α ve T_1 , çok büyük α değerlerinde, tek bir eğri T_0 'da birleşmektedirler. Eğer girişim etkileri ihmal edilirse, $x \ll 1$ şartı altında (5.11)

numaralı eşitlik aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$T_0 \approx Ax/B \quad (5.38)$$

veya

$$x \approx \frac{(n + 1)^3(n + s^2)}{16 n^2 s} T_0 \quad (5.39)$$

Bu şekilde. spektrumun tüm bölgelerinde optik sabitlerin hesaplanmasında kullanılacak olan bütün formüller, elde edilmiş oldu. Bölüm 7’de, bu formüller kullanılarak hesaplanan sabitler verilmiştir.

BÖLÜM 6. YARI İLETKENLER FİZİĞİ

Elektrik akımını geçirme özellikleri bakımından malzemeler, iletken ve yalıtkan olarak ikiye ayrılırlar. Bunlardan birine veya diğerine konulamayan malzemeler, kötü iletken ya da kötü yalıtkan olarak adlandırılırlar. Örneğin pencere camı kehribar yanında kötü bir ızalotör, magnezyum, bakır yanında kötü bir iletken sayılır. En iyi iletken olan gümüş (özgül direnci $\rho = 1.6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$) ile en iyi yalıtkanlardan biri sayılan kehribarın ($\rho = 10^{19} - 10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$) iletkenlikleri arasındaki oran, oda sıcaklığında 10^{30} mertebesine yaklaşır.

Bu ikisi arasında özgül dirençleri $\rho = 10^{-2} - 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ arasında bulunan ve elektrik akımını sırf elektronlar aracılığı ile geçiren bir grup "kötü iletken", yarı iletken (semiconductor) terimi ile adlandırılır. Yarı iletkenlerin iletkenlikleri kristal yapılarındaki bozukluklara, yapıya giren yabancı atomlara ve sıcaklığa şiddetle bağlıdır. Aynı etkenler metallerin iletkenliklerini de oldukça değiştirir. Fakat bu değişme, iki grup için ters yönlerde olur. Yabancı katkılar veya kristal kusurları metallerin elektrik direncini büyüttüğü halde, yarı iletkenlerinkini küçültür. Bunun gibi sıcaklık da metal direncini büyütürken, yarı iletkenlerin direncini düşürür.

Yarı iletkenlerin elektrik, termik ve optik özellikleri, elektronların davranışlarına bağlıdır. Boşlukta bir elektronun çizdiği yolu klasik parçacık mekaniği kullanarak, büyük bir doğrulukla hesaplayabiliriz. Fakat aralarında 10^{-8} cm mertebesinde uzaklıklarla bir çok elektron ve iyonlar bulunan bir katı cismin içinde hareket eden tek elektronun davranışını, klasik parçacık mekaniği yöntemleri ile hesaplayamayız. Elektronun dalgasal özelliklerini göz önünde tutmamız gerekir. Fakat katı cisim içindeki elektronun davranışını tam anlamı ile kavrayabilmek için bu da yeterli değildir. Çünkü elektron, sürekli hareket eden ve birbirleri ile etkileşen diğer elektron ve iyonlar arasında ve onlarla etkileşerek hareket etmektedir. Çözülecek problem bir çok cisim problemidir.

Kesin bir çözüm olanağı olmadığından yaklaşım yolları aranır. Bunlardan biri kristalin bütün iyonları ile, bir tanesi hariç, bütün elektronlarının bir arada, hariç tutulan tek elektron üzerindeki müşterek etkisini araştırma yoludur. Band yaklaşımı adı verilen bu yaklaşım, yarı iletken özelliklerinin çoğunun anlaşılmasına olanak verir [22].

6.1. Enerji Bantları

Serbest elektron modeli, metallerin elektronik özellikleri hakkında bize çok değerli bilgiler verir. Elektrik iletkenlik, ısı iletkenliği, optik absorpsiyon, yansıtma, serbest elektron modelinin izah edebildiği metal özelliklerinden birkaçıdır.

Fakat serbest elektron modelinin cevap veremediği bazı sorular vardır. Mesala; neden bazı elementler metal olarak kristalleştikleri halde, bazıları yalıtkan özelliğinde kristalleşirler, ya da neden bazı malzemelerin elektrik direnci sıcaklıkla büyüyor da bazılarının ki küçülüyor gibi.

Katı cisimlerin band modeli işte bu çeşit soruların çoğuna cevap verebilen bir yaklaşım yoludur. Kristalin periyodik elektrik alanı içinde bulunan bir elektronun dalga mekaniğine dayanan band modeli, elektronun kristal içinde ancak belirli enerji bantları içinde enerji alabileceğini ifade eder. Bantlar arasında elektron için yasak olan enerji bantları, yasak bantlar vardır. İşte bu yasak enerji aralıkları, kristalin elektrik ve optik özelliklerinde en önemli rolü oynayan nedenlerdir. Bu yasak bölgeler elektron dalgalarının kristalin şebeke düzlemleri üzerinde, tıpkı X - ışını yansımaları gibi, Bragg yansımaları yapmasından doğar.

Katı cisimde yasak enerji bantlarının ortaya çıkışı pek de şaşılacak bir olgu değildir. Asıl yeni olan, elektronların işgal edebilecekleri (müsadeli) sürekli geçiş bantlarının meydana gelmesidir. Zira atom spektrumları, çizgisel (yani çok dar bantlar halinde) müsadeli enerji seviyeleri ile bunlar arasında çok daha geniş, yaklaşık 100 milyon kez geniş, yasak bantlardan oluşur.

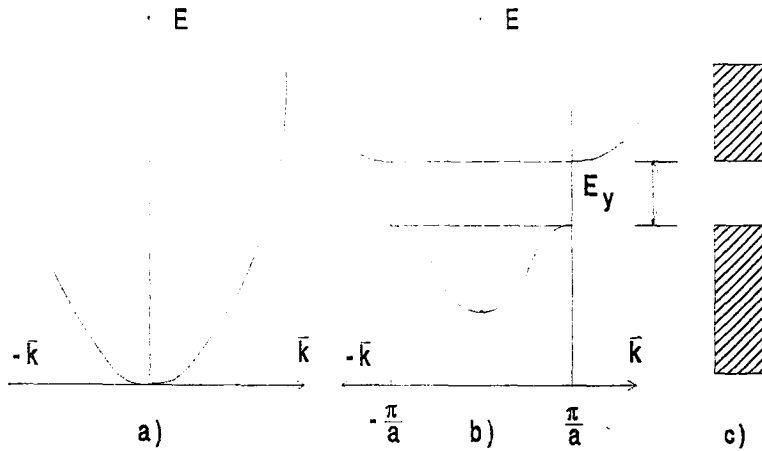
Serbest bir elektronun enerjisi için dalga mekaniği;

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (6.1)$$

bağıntısını verir. Burada k , elektronun dalga boyunu karakterize eden bir sabit, $\hbar$ Planck sabitidir. Bu bağıntıyı bir grafikte, Şekil 6.1'deki gibi gösterebiliriz. Serbest elektronun enerjisi;

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (6.2)$$

dalgasının $\vec{k}$ ilerleme vektörünün karesi ile orantılıdır, yani $E(\vec{k})$, Şekil 6.1.a.'da görüldüğü gibi bir parabol eğrisidir. Periyodik bir kristal alanında ise $E(\vec{k})$ eğrisi, Şekil 6.1.b'deki durumu gösterir. $\vec{k}$ 'nın π/a değerlerinden uzakta enerjinin gidişi serbest elektronunkinden pek farklı değildir. Fakat $k = \pi/a$ sınır değerinde, enerji eğrisinde bir kopukluk ortaya çıkmakta, E_y genişliğinde bir yasak bölge oluşmaktadır. $k = \pm \pi/a$ da elektron dalgası artık serbest elektronun $e^{-i\pi x/a}$ şeklinde ilerleyen dalgaları değil, a genişliğinde bir potansiyel çukurunda duran dalgalara benzemektedir. $k = \pi/a$ 'da $+x$ ve $-x$ doğrultularında ilerleyen iki dalga, üst üste gelerek duran dalgayı meydana getirmektedirler.

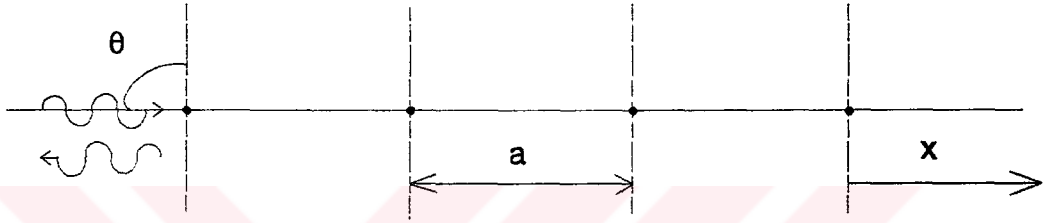


Şekil 6.1. a) Serbest elektronun, b) Şebeke sabiti a olan bir kristaldeki elektronun, ilerleme vektörüne tabi olarak enerjisi. c) Basitleştirilmiş band şeması.

Bragg kanununa göre elektron dalga boyu ile şebeke düzlem aralığı arasında, tam yansıma hali için;

$$n\lambda = 2a \sin\theta \quad (6.3)$$

bağıntısı vardır. Burada a , şebeke sabiti, n ise tam sayıdır. Şekil 6.2'de gösterildiği gibi, tek sıralı lineer bir şebeke ile şebeke boyunca ilerleyen bir elektron için $\theta = 90^\circ$ 'dir.



Şekil 6.2. Tek sıralı lineer bir şebeke ile şebeke boyunca ilerleyen bir elektron için $\theta = 90^\circ$ 'dir.

Bragg ifadesi bu hal için;

$$n\lambda = 2a \quad (6.4)$$

şekline girer. $n = 1$ için $\lambda = 2a$, ilerleme vektörü ise;

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\pi}{a} \quad (6.5)$$

halini alır. Şu halde elektron dalgasının ilk karşılaşacağı şebeke noktasında tam yansıma beklenir. Böylece ters doğrultuda ilerleyen iki dalganın interferans yoluyla duran dalga oluşturdıkları anlaşılır. Duran elektron dalgası, ilerlemeyen bir elektron demektir. Dalga boyu $\lambda = 2a$ (veya n tam sayı olmak üzere $n\lambda/2a$ şartına uyan) bir dalganın enerjisi;

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{a^2} \quad (6.6)$$

veya

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} n^2 \frac{\pi^2}{a^2} \quad (6.7)$$

değerinde olacak ve bu enerjide olan bir elektron, kristal içinde ilerleyemeyecektir. Bu durumun başka bir ifade tarzı, elektron için bu enerjinin yasak olmasıdır.

6.2. Yarı - İletken Kristaller

Yarı iletkenler, özgül dirençleri $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ile $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ arasında bulunan elektronik iletkenlerdir. Bu terimle, elektrik akımı esnasında yarı iletken içinde bir maddesel yer değiştirme olmadığını, iletkenliğin elektronlar tarafından oluşturulduğu ifade edilmektedir.

Bir banddaki mevcut müsaadeli seviyeler, çift sayıdaki elektronlar tarafından doldurulurlar. Tamamen dolu olan en yüksek elektron enerjili banda, bu bandı valans elektronları doldurduğu için, valans bandı adı verilir. $T = 0^\circ$ Kelvin'e yakın sıcaklıklarda, valans bandındaki elektronların şebekeden alabilecekleri termik enerji, yasak bandı atlayarak boş olan müsaadeli banda çıkmalarına yeterli gelmez. Bu nedenle kristal bu sıcaklıkta yalıtkan olur.

Sıcaklık yükseltirirse elektronların ortalama termik enerjileri de yükselir. Eğer bu enerji, kristalin yasak bölge enerjisi mertebesine erişiyorsa, bazı elektronların, valans bandından daha yukarıdaki banda sıçramaları ihtimali ortaya çıkar. Bu bandda doldurulmamış bir çok seviye olduğu için, buraya sıçramış olan elektronlara, bir dış alan aracılığı ile enerji verilebilir. Yani bu elektronlar kristal içinde bir akım geçmesine yardımcı olabilirler. Bu nedenle de valans bandının üstündeki ilk boş (veya kısmen boş) banda iletkenlik bandı adı verilir.

Fakat bir kristalin iletken olması, sıcaklıktan başka etkenler aracılığı ile de sağlanabilir. Kristal yapısındaki düzen bozukluğu veya şebeke içine girmiş yabancı atomlar iletkenlik bandına daha kolay yoldan elektron verebilirler. Bu iki çeşit iletkenlik, asal iletkenlik ve katkılı iletkenlik adları ile tanımlanır.

6.3. Elektron Boşluğu

Bir banddan ayrılarak daha yüksek enerjideki bir üst banda geçen bir elektronun bıraktığı boşluğa, elektron boşluğu denir. Elektron boşluğu veya kısaca boşluk, katı cisimlerin band teorisinin en ilginç kavramlarından biridir. Elektron boşluğu, cisimlerin elektronik özelliklerini, onların mevcut elektronları ile tasvir edecek yerde, eksik olan elektronları aracılığı ile tasvir etme olanağı yaratır. Hemen hemen boş bir iletkenlik bandında bulunan elektronlar tarafından iletilen bir akım gibi hemen hemen dolu bir valans bandındaki elektron boşlukları tarafından da bir akım iletilebilir. Bir elektrik alanı altında yarı iletkenlerden geçen elektrik akımına hem serbest elektronlar hem de serbest elektron boşlukları katkıda bulunur.

6.4. İletkenlik

Yarı iletkenlerdeki iletkenliği açıklayabilmek için, metallerin iletkenliğindeki bazı eşitliklere ve tanımlara ihtiyacımız var. Öncelikle bu eşitlikleri elde edip, yarı iletkenler için olan iletkenlik durumuna ondan sonra bakalım.

Elektrik alan altında elektronlar sürekli olarak enerji alamazlar, düzgün ivmeli hareketleri çarpışmalarla kesintiye uğrar. Bu sebeple elektron akımı metal içinde bir dirençle karşılaşır. Bu direnç elektronun çarpışmalar arasında düzgün hızlanma için yararlanabildikleri ortalama τ süresi veya λ ortalama yol uzunlukları ile ters orantılı olur. İvme ayrıca elektron yükü ile orantılı, kütlesi ile ters orantılıdır. $\vec{E}$ alanı altındaki sürüklenme hızı için böylece;

$$\vec{v}_s = \frac{|e|}{m_e} \tau \cdot \vec{E} = \mu_e \vec{E} \quad (6.8)$$

yazılabilir. Burada e , elektron yükü, m_e elektronun kütlesidir. τ reaksiyon süresi adıyla adlandırılır. μ_e elektron mobilitesidir ve anlamına daha sonra değinilecektir. Reaksiyon süresi elektronların (v_s 'den çok farklı, büyük) ortalama termik hızları cinsinden ifade edilebilir. Bu hıza $\bar{v}$ denirse, bağıntı;

$$\tau = \frac{\lambda}{v} \quad (6.9)$$

şeklinde olur.

Bir iletkenin geçen akım şiddeti, o iletken kesitinden 1 sn'de geçen elektrik yüküdür. Akım yoğunluğu iletkenin cm^2 'sinden geçen akım olarak tarif edilir. $\vec{j}$ bu tarife göre;

$$\vec{j} = n \cdot e \cdot \vec{v}_s \quad (6.10)$$

şeklinde yazılabilir. (6.8) ve (6.10) numaralı eşitliklerden;

$$\vec{j} = n \frac{e^2}{m_e} \tau \vec{E} = n e \mu_e \vec{E} \quad (6.11)$$

veya τ yerine (6.9) numaralı eşitlikten λ alınırsa;

$$\vec{j} = n \frac{e^2}{m_e} \frac{\lambda}{v} \vec{E} \quad (6.12)$$

elde edilir. İletkenlik σ , Ohm kanununa göre;

$$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E} \quad (6.13)$$

bağıntısı ile belirlenmiştir. Bu durumda metalik iletkenin iletkenliği;

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = n \frac{e^2}{m_e} \tau = n e \mu_e \quad (6.14)$$

veya

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = n \frac{e^2}{m_e} \frac{\lambda}{v} \quad (6.15)$$

bağıntılarından biri ile tarif edilebilir. Burada ρ özgül direnç, n ise cm^3 içindeki elektron sayısıdır.

6.4.1. Saf Yarı İletkenlerde İletkenlik

Saf yarı iletkenlerde iletkenlik, başlıca akım konsantrasyonunun etkisi altındadır. Bir metal için yazdığımız;

$$\vec{j} = n e \vec{v}_s \quad (6.16)$$

ifadesindeki elektron sürüklenme hızı $\vec{v}_s$, elektrik alan şiddeti ile orantılı olduğu için, yarı iletkenin τ , λ ve taşıyıcı kütlesini bir sabitte toplamak için mobilite denilen kavram kullanılır. Mobilite μ , bir akım taşıyıcısının, birim elektrik alanı 1 volt/cm altında kazandığı sürüklenme hızı olarak tarif edilir. Elektron iletkenliğini gösteren bir yarı iletkende örneğin;

$$\mu_e = \frac{e \tau}{m_e^*} = \frac{e}{m_e^*} \frac{\lambda}{v} = \left| \frac{\vec{v}_s}{E} \right| \quad (6.17)$$

yazılır. Mobilitenin birimi $1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ 'dir. Bu parametre ile bir yarı iletkenin iletkenliği;

$$\sigma = n e \mu_e + p e \mu_b \quad (6.18)$$

ve asal bir yarı iletkende $n = p$ eşitliğinden faydanılarak;

$$\sigma = n e (\mu_e + \mu_b) \quad (6.19)$$

ifadesi ile belirtilir. Burada n ve p , akım taşıyıcı konsantrasyonlarıdır. Gerek elektron, gerekse boşluk mobilitesi, bir yarı iletkende şebeki ile çarpışmalar sonucu küçülen, bu yüzden şebeke bozuklukları, yabancı katkı atomları, bunların yük durumlarına bağlı olan, sıcaklıkla pek fazla değişmeyen bir sabittir.

6.4.2. Katkılı Yarı İletkenlerde İletkenlik

Katkılı yarı iletkenlerde n ve p konsantrasyonları, birbirinden farklı büyüklüklerde olacaklarından iletkenlik;

$$\sigma = n e \mu_e + p e \mu_b \quad (6.20)$$

formülü ile hesaplanır. Fakat genellikle malzeme ya n tipi, ya da p tipidir. Bu

durumda yalnız çoğunluk taşıyıcıları önemli olacağından

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = n e \mu_e \quad (n \text{ tipi}) \quad (6.21)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = p e \mu_b \quad (p \text{ tipi}) \quad (6.22)$$

ifadelerinden biri kullanılır. Burada n ve p, akım taşıyıcı konsantrasyonlarıdır.

6.5. Yarı İletkenlerin Optik Özellikleri

6.5.1. Optik Absorpsiyon

Bir yarı iletken üzerine düşürülen ışığın bir kısmı, yarı iletken tarafından, çeşitli temel etkileşmeler sonucu absorplanır. Absorplanma, ışık enerjisinin kristal içindeki elektron enerji seviyelerinin uyarılması sonucunu doğurur. Kristal içinde absorplanmayan foton enerjileri için kristal saydamdır.

Işık, veya genel olarak elektromanyetik dalgaların absorpsiyonuna götüren etkileşme çeşitleri olarak şu olaylar sayılabilir;

1. Bantlar arası geçişler. Bu geçişler yarı iletkenin valans bandında, yani bağlı bulunan bir elektronun, fotonun absorplanması sonucu, foton enerjisini alarak, iletkenlik bandına çıkması olayıdır. Termik yasak bölge enerjisi E_g 'den büyük enerjili fotonlar, bandlar arası geçişlere neden olurlar.
2. Yasak bölge içinde elektronlar tarafından işgal edilmiş katkı seviyelerinden iletkenlik bandına geçişler.
3. Valans bandından katkı seviyelerine geçişler.
4. Katkı seviyeleri arasındaki geçişler.
5. İletkenlik bandındaki serbest elektronların yine aynı band içinde daha yüksek enerji seviyelerine geçişleri.
6. Kristal titreşimlerinin absorpsiyonu.

Optik absorpsiyon, α katsayısı yardımı ile ölçülür. α 'nın tarifi, bir fotonun kristal içinde hangi noktada absorplanacağını bilinmemesi nedeniyle;

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha I \quad (6.23)$$

şeklinde bir diferansiyel denkleme dayanır. Bu denklem, birim kalınlıktaki kristal içinde absorblanan ışık şiddetinin, yalnız kristal üzerine düşürülen ışık şiddeti ile orantılı olduğunu ifade eder. Kristal üzerine düşürülen bir ışık huzmesi, kristal yüzeyinde bir de yansımaya uğrayacağı için, (5.23) eşitliğindeki I ışık şiddetinden, yansıyan ışık şiddetinin çıkarılması gerekir. Kristal üzerine düşen ışık şiddeti I_0 , yansıyan I_R ve kristal kalınlığı x ise:

$$I = (I_0 - I_R) e^{-\alpha x} \quad (6.24)$$

elde edilir. Absorbsiyon katsayısı, ölçülen şiddetler ve kalınlıklardan;

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0 - I_R}{I} \quad (6.25)$$

denklemleri ile tayin edilir. α 'nın birimi, cm^{-1} 'dir.

6.5.2. Bandlar Arası Absorbsiyon, Temel Absorbsiyon

Bir elektronun, valans bandından iletkenlik bandına çıkabilmesi için, E_g yasak band aralığına eşit veya ondan büyük enerjide bir foton absorblaması gerekir. Bandlar arası optik geçişleri, band yapılarının özelliklerine göre sınıflandırmak gereklidir. Bir elektronun valans bandından iletkenlik bandına geçiş olasılığı, absorpsiyon olayında büyük rol oynar. Ayrıca valans bandındaki elektron konsantrasyonu n_v ile iletkenlik bandındaki boş seviye yoğunluğu n_i ne kadar büyük iseler, geçiş olasılığı o kadar büyük olur. Bir formülle ifade etmek istenirse, absorpsiyon katsayısı;

$$\alpha = A \cdot P_{vi} \cdot n_v \cdot n_i \quad (6.26)$$

şeklinde yazılabilir. Burada P_{vi} valans bandından iletkenlik bandına geçiş olasılığı, A ise yarı iletken için bir sabittir. P_{vi} band yapısına bağlıdır. Bu nedenle durum, direk ve indirek geçişli yarı iletkenler için değişmektedir.

6.5.2.1. Direk Geçişli Yarı İletkenler

Direk geçişli bir yarı iletkende, valans ve iletkenlik bandları ekstremumlarının her ikisi de aynı $\vec{k} = 0$ 'dadır. Bu durumda, genellikle enerji ve impulsu koruyan her geçiş müsadeli bir geçiştir. Şekil 6.3'de gösterildiği gibi, E_i ile E_v arasındaki enerji farkına eşit enerjide bir $h\nu$ fotonu absorblandığı taktirde, bir elektron valans bandından iletkenlik bandına E_i seviyesine yükselir.

İletkenlik bandındaki bütün seviyelerin boş, valans bandının tamamen dolu olduğu bir durum göz önüne alınırsa direk ve müsadeli geçişler dolayısı ile foton absorpsiyonu α katsayısı için

$$\alpha(h\nu) = B (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (6.27)$$

bağıntısını verir. Bu ifadede E_g yasak band aralığı, B ise yarı iletken için bir katsayıdır. Bu ifade temel absorpsiyon kenarında absorpsiyonun sıfıra indiğini, yani

$$h\nu = E_g \text{ ise } \alpha = 0$$

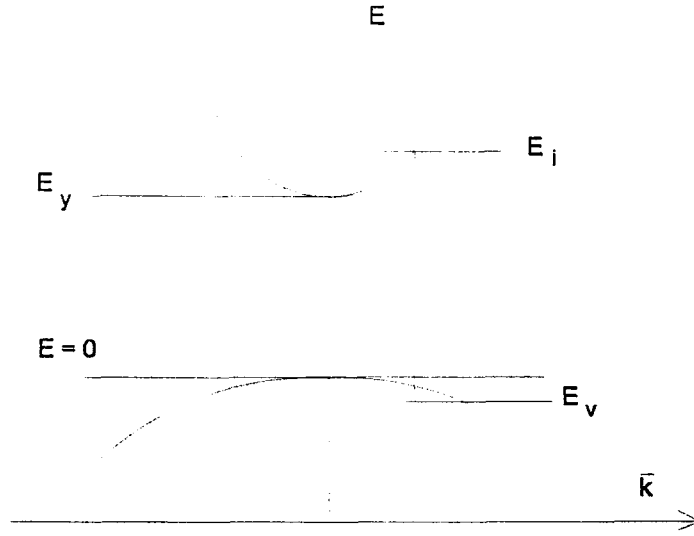
olduğunu göstermektedir. Yasak bölge enerjisinin direk geçişli yarı iletkenlerde tayini metodu bu bağıntıya dayanır.

6.5.2.2. İndirek Geçişli Yarı İletkenler

Her türlü optik absorpsiyon olayında foton enerjisini alırken, elektronun, impuls korunum kanunlarına uyması gerekmektedir. Bu nedenle indirek bir yarı iletkende her iki bandın elektronları arasındaki bir geçiş, $\vec{k}$ - uzayında

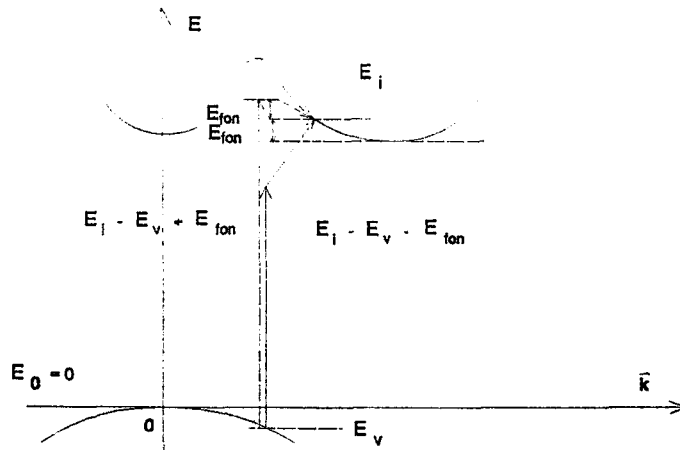
$\hbar \Delta \vec{k}$ kadar impuls değişimi gerektirir. Bu durum Şekil 6.3'de gösterilmiştir.

Ancak fotonun $h\nu / e$ impulsu, gereken bu impuls değişimini karşılayamaz.



Şekil 6.3. Direk ve müsadeli optik geçiş

Çünkü impuls korunumunun sağlanması foton absorpsiyonu ile birlikte bir de fonon absorpsiyon veya emisyon yollarından biri ile olur (Şekil 6.4.). Fonon (boyuna veya enine akustik şebeke titreşimi) tam ve eksiksiz bir ölçüde optik geçiş için gerekli impulsu sağlamalıdır. Fononun $\hbar \Delta \vec{k}$ impulsunu gerektirmek için belli bir enerjisi olacaktır. Bu enerji şekilde E_{fon} ile gösterilmiştir.



Şekil 6.4. İndirek optik geçiş

Fonon absorpsiyonunda

$$h\nu = E_i - E_v - E_{\text{fon}}$$

Fonon emisyonunda

$$h\nu = E_i - E_v + E_{\text{fon}}$$

eşitlikleri yürür.

İndirek geçişlerde valans bandındaki herhangi bir $\bar{k}$ 'da olan bir elektron, iletkenlik bandındahi herhangi başka bir $\bar{k}$ 'ya çıkabilir. Bu durumda da α katsayısı için

$$\alpha(h\nu) = B (h\nu - E_g)^2 \quad (6.28)$$

ifadesi kullanılır.

6.6. Saydam İletkenlerde İletkenlik Mekanizması

Saydam oksit malzemeler, geniş band aralığına sahip yalıtkanlar olarak bilinirler. SnO_2 ve In_2O_3 'ın valans bandları genellikle parabolik değildir ve hem direk ve hem de indirek geçiş olma olasılığı vardır [23].

Eğer bir oksit malzeme tamamen stokiometrik ise, sadece iyonik iletken olabilir. Bu tip malzemeler genellikle saydam iletken olmazlar, çünkü iyonik iletkenlik için yüksek aktivasyon enerjisi gerektirirler. Gerçek oksitler, tam olarak stokiometrik olmazlar. Saydam iletken olarak kullanılan oksitlerde genellikle anyon eksikliği vardır [24].

Mükemmel bir kristalde bir oksijen boşluğu oluştuğunu farz edelim. Bir oksijen atomu uzaklaştırma işleminde, oksijen iyonunun iki elektronu kristal içerisinde kalacaktır. Eğer bu elektronların ikisi de oksijen boşluğuna yerleşirlerse, yük, mükemmel kristaldeki ile aynı olacaktır ve boşluğun etkin yükü sıfır olacaktır. Bu tip boşluklara yüksüz boşluk adı verilir. Eğer, boşluğa yerleşen bu elektronlardan biri veya her ikiside uyarılır ve boşluktan uzaklaştırılırsa, boşluk pozitif yüklü olur. Bu yüklü boşluk, bir veya daha fazla elektronun bulunduğu durumlarda, iletkenliği sağlayan bir elektron tuzağı haline gelir. Eğer katyon, Sn gibi çok değerlikli ise, çok fazla oksijen boşluğunun oluşması, yapının değişmesine sebep olur. Oksijen fazlalığından oluşan katyon boşlukları da, yapıda delikler oluşturur. Katyonun çok değerlikli olup olmadığına bağlı

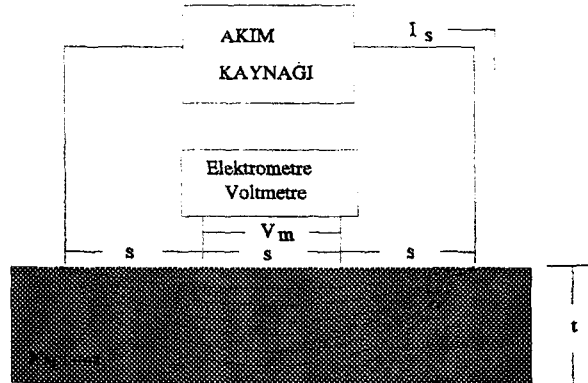
olmaksızın. eğer katyon kendi orjinal değerini koruyorsa, iletim için serbest bırakılan her elektron için bir tuzak söz konusudur. Genellikle bir anyon (negatif) boşluğunun oluşumu, pozitif bir valans yükü ile sonuçlanır.

Yapıda oksijen boşluğu oluşturmak yerine latise, değerleri esas latisdekinden daha yüksek olan ilave katyonlar katılması, elektriksel olarak anyon boşluğu oluşturmakla eşdeğerdir. Bütün yük nötrülüğü korunmak sureti ile, daha yüksek değerli katyon katılması, bir elektron eklenmesini gerektirir. Aksine, daha düşük değerli katyon katılması da, delik oluşumuna sebep olur. Örneğin, SnO_2 içine In^{3+} eklenmesi ile yapıda bir delik oluşur ve n tipi yarı iletken, bir tuzak olur.

Katkılamak ile iletkenliğin artması için, katkı iyonunun, esas latisdeki iyon ile yer değiştirmesi gerekir. Yani, katkı iyonunun iyonik yarı çapının, yer değiştireceği iyonunkine eşit ya da daha küçük olması gerekir.

6.7. Yüzey Direnci Ölçümü ve Dört Nokta Probu Yöntemi

Kaplanan filmlerin elektriksel iletkenlikleri dört nokta probu kullanılarak tayin edilecektir [16]. Bu yöntemin şeması Şekil 6.5’de gösterilmiştir. Yüzey direnci, dıştaki uçlardan akım verilmesi ve içerideki uçlarda oluşan gerilimin ölçülmesi ile tayin edilecektir.



Şekil 6.5 Dört nokta probunun deney düzeneği

İnce filmlerde dört nokta probunun kullanılabilmesi için, aşağıdaki şartların

sağlanması gerekmektedir:

1. Ölçüm bölgesindeki yüzey direncinin her yerde aynı olması gerekmektedir.
2. Dört nokta probunun bulunduğu yüzeyin düz olması gerekmektedir.
3. Dört prob, film yüzeyine düz bir çizgi boyunca değmelidir.
4. Propların yüzeye değen kısımlarının yarı çapı, birbirlerinden olan uzaklığa oranla çok küçük olmalıdır.
5. Propların, tungsten gibi sert metallerden yapılması gerekmektedir.

Üzerine film kaplanmış olan yüzeyi düşünelim. Proplar birbirlerine, film sınırlarına olduklarından çok daha yakın olacaklarından dolayı, sonsuz bir yüzeymiş gibi düşünebiliriz. Burada yüzey üzerinde oluşacak olan gerilim aşağıdaki şekilde hesaplanabilir [14];

$$V_1(x,y) = \frac{1}{2\pi} \int V dl \quad (6.29)$$

Burada $V = q/r$ (V gerilim, q yük, r de akım kaynağından olan mesafe) olarak tanımlanırsa;

$$V(x,y) = \frac{q}{2\pi} \int_{r_1}^{r_2} \frac{1}{r} dr \quad (6.30)$$

olacaktır. $q = I \times \rho_s$ olarak tanımlarsak, (6.30) numaralı eşitlik şu hale gelecektir.

$$V(x,y) = \frac{I \cdot \rho_s}{2\pi} \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) \quad (6.31)$$

O halde sonsuz bir yüzey için içerideki iki nokta arasındaki potansiyel farkı, aşağıdaki gibi olacaktır;

$$V(x,y) = \frac{I \cdot \rho_s}{\pi} \ln 2 \quad (6.32)$$

Burada sadece, yüzeye değen noktaların birbirine olan mesafelerinin, eşit olduğu durum göz önüne alınmıştır.

Böylece filmin öz direnci aşağıdaki şekilde hesaplanabilir [25].

$$\rho_s = \frac{V}{I} \frac{\pi \cdot t}{\ln 2} = \frac{V}{I} 4.5324 \cdot t \quad (6.33)$$

Yüzey direncinin ölçülmesi için 2. bir düzenek daha düşünülmüştür. Şekil 6.6'da gösterilen bu düzende, iki elektrometre ve bir akım kaynağı kullanılarak, diferansiyel yöntem uygulanmıştır. Burada sadece cihazların HI terminalleri (yüksek empedanslı terminaller) kullanılmış, sadece devrenin LO kısmı için LO terminalleri bağlanmıştır. Bu şekilde akım kaynağından gelen akımın bir kısmının, elektrometrenin LO terminalinden kaçması engellenmiş olur. Bu şekilde, gerilim ölçülürken uygulanan akımın tamamı, göz önüne alınmış olacaktır.

Bu yöntemin ikinci bir avantajı da, hatanın daha az olmasıdır. Her iki yöntemde de gerilim ölçülürken, işin içine bir hata terimi girecektir. İlk yöntemde bu hata terimi;

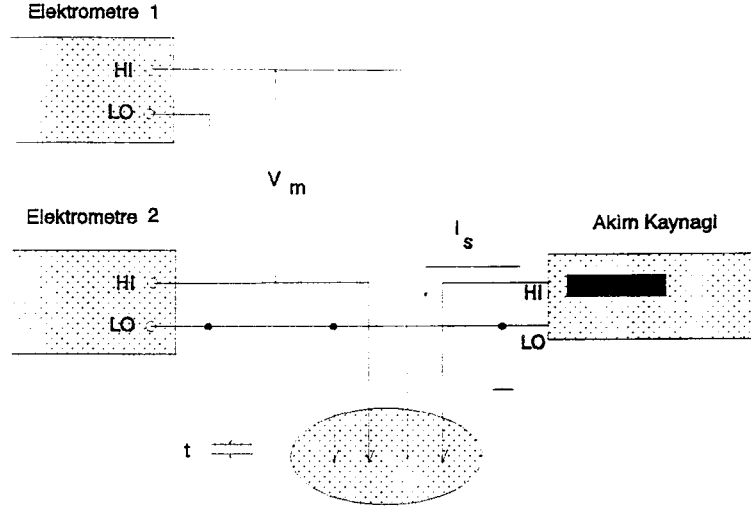
$$V = V_{\text{gerçek}} + V_{\text{hata}} \quad (6.34)$$

şeklinde olacaktır. Diferansiyel yöntemin kullanıldığı ikinci yöntemde ise, gerçek değer, iki ayrı ölçüm değerinden hesaplandığından, hata daha az olacaktır.

$$V = V_{\text{elektrometre1}} + V_{\text{hata1}} - V_{\text{elektrometre2}} - V_{\text{hata2}} \quad (6.35)$$

$$V = V_{\text{elektrometre1}} - V_{\text{elektrometre2}} + (V_{\text{hata1}} - V_{\text{hata2}}) \quad (6.36)$$

Burada yapılan ölçümün doğruluğu, uygulanan akım ve okunan gerilim değerlerine göre, ortalama % 0.1 kadar olacaktır. Bu yöntemde de yüzey direnci, (6.33) numaralı denklem kullanılarak hesaplanacaktır.



Şekil 6.6 Yüzey direncinin daha hassas ölçülebilmesi için düşünülen düzenek

BÖLÜM 7. DENEYSEL ÇALIŞMA

7.1. Cam Malzemelerin Temizlik Prosedürleri

Kimyasal çalışmalarda kullanılan cam nesnelerin temiz olmaları çok önemlidir. Bir şeyin temiz görünmesi, onun temiz olduğu anlamına gelmez. Eğer deneysel çalışmada kullanılacak olan malzemenin, temiz olup olmadığı bilinmiyorsa, onu temizlemek gerekir. Çünkü başlangıçta temizlik için harcanacak bir kaç dakika, deneysel çalışma bittiğinde, camdaki kirliliklerden meydana gelecek kötü sonuçlara katlanmaktan çok daha iyidir.

Cam nesnelerin temiz ya da kirli olduklarını belirlemenin en basit yolu, suyun, camı nasıl ıslattığına bakmaktır. Eğer su, camın üzerinde damlacıklar halinde kalıyorsa cam kirli, ince bir tabaka halinde kalıyorsa temiz demektir. Ancak bu test, camın temiz olup olmadığını tespit etmekte kullanılabilecek sadece bir taban kriter olabilir.

Cam nesne, sadece yapılacak olan işin gerektirdiği kadar temiz olmalıdır. Çok fazla veya yanlış temizlik, zaman ve para kaybıdır. Kullanılacak olan kimyasalın ve cihazın çok iyi bilinmesi gerekir. Mesela asit kullanımı, bazı kimyasal reaksiyonların hızlanmasına sebep olabilir. Bununla beraber, son durulama için baz kullanılması, herhangi bir reaksiyonun meydana gelmesini engelleyebilir. Deney için gereken doğruluk arttıkça daha temiz camlar gerekecektir.

Cam nesnelerin temizliği birkaç basamaklı bir işlemdir. Kirlilik, su ve sabunla giderilebilecek gibiyse bile, en azından iki basamak daha gereklidir. Sabunla temizlendikten sonra, normal suyla ve arkasından da damıtılmış su (distile) ile durulanmalıdır. Eğer camın üzerinde parçacık halinde kirler varsa, temizleme prosedürüne başlanmadan fırçalanmalıdır. Aynı şekilde, yağlı kirleri temizlemek için de organik çözücüler kullanılır. Benzer malzemeler, benzer malzemeleri

çözerler. Kristaller yağ içinde çözünmediği gibi, yağ da su ile temizlenemez. Yapılan çalışmada cam numuneler üzerine In_2O_3 , SnO_2 ya da ITO (Kalay katkılı İndium Oksit) kaplanmakta, sonuç olarak kaplanan filmlerin saydam-iletken olmaları beklenmektedir. Bu camlara uygulanan temizlik prosedürü aşağıdaki gibidir;

Camlar öncelikle Sparkleen (Biodegradable) marka deterjan ve suyla iyice yıkandı. Üzerine yapışmış olabilecek kirlerden kurtulmak için sulu deterjan emdirilmiş bir pamuk yardımıyla ovalandı. Daha sonra su ile durulanıp arkasından da distile su ile yıkandı. İçerisine aseton doldurulmuş bir kap içerisine konulan camlar, 15 dakika süre ile ultrasonik temizleyicide temizlendi. Daha sonra kurumaya bırakılan camlar, özel olarak üretilmiş, tüy ve parçacık bırakmayan kâğıtlarla temizlendi. Camlar bu şekilde kullanıma hazır hale getirildi. Temizlikten sonra kullanılmayan camlar, desikatörün içinde muhafaza edildi ve kullanılacakları zaman en azından aseton ile temizlenip, özel kâğıtlar ile kurulandı. Daha fazla bir temizlik gerektirdiği durumlarda ise camlar yeniden ultrasonik temizleyiciye konularak ya da temizlik prosedürü baştan uygulanarak temizlendi.

7.2. Numunelerin Hazırlanması

Bu çalışmada incelenen ince film numunelerinin bir kısmı (In_2O_3) reaktif buharlaştırma, bir kısmı ise (SnO_2) sol - gel metodunda, döndürerek kaplama ve daldırarak kaplama yöntemleri kullanılarak hazırlanmıştır. Şimdi bu yöntemlerin, bu çalışmada ne şekilde kullanıldıklarını inceleyelim.

7.2.1. Reaktif Buharlaştırma Yöntemi

Bu çalışmada In_2O_3 ve ITO filmler, reaktif buharlaştırma yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Kaplama işlemi, Leybold firmasının Univex 300 marka evaporator kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yukarıda anlatılan temizlik prosedürüne uygun olarak temizlenip, kaplamaya hazır hale getirilen camlar, vakum haznesindeki cam tutucusuna yerleştirilmişlerdir. Tutucunun üzerine aynı

anda 12 adet taşıyıcı yerleştirmek mümkündür. Kaplama malzemesi ise, yine vakum haznesinde bulunan potalar üzerine yerleştirilmiştir. Kaplama malzemesi olarak Chemat firmasından temin edilen % 99.999 saflıktaki In ve Sn kullanılmıştır. Kaplama işlemi, vakum haznesinin basıncının yaklaşık 10^{-6} mBar'a kadar düşürülmesi ve potalar üzerinden yeterli akım geçirilmesi sureti ile malzemenin buharlaştırılması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Reaktif buharlaştırma yönteminde, Bölüm 2.'de de anlatıldığı gibi, malzeme buharlaşırken ortama oksijen verilmekte ve kaplanacak olan malzemenin oksijen atomları ile çarpışmaları ve böylece taşıyıcı üzerine metal oksit olarak yapışmaları sağlanmaktadır. Çalışmada, ortama 10^2 mbar basıncında O_2 verilmiştir.

7.2.2. Sol - Gel Yöntemi

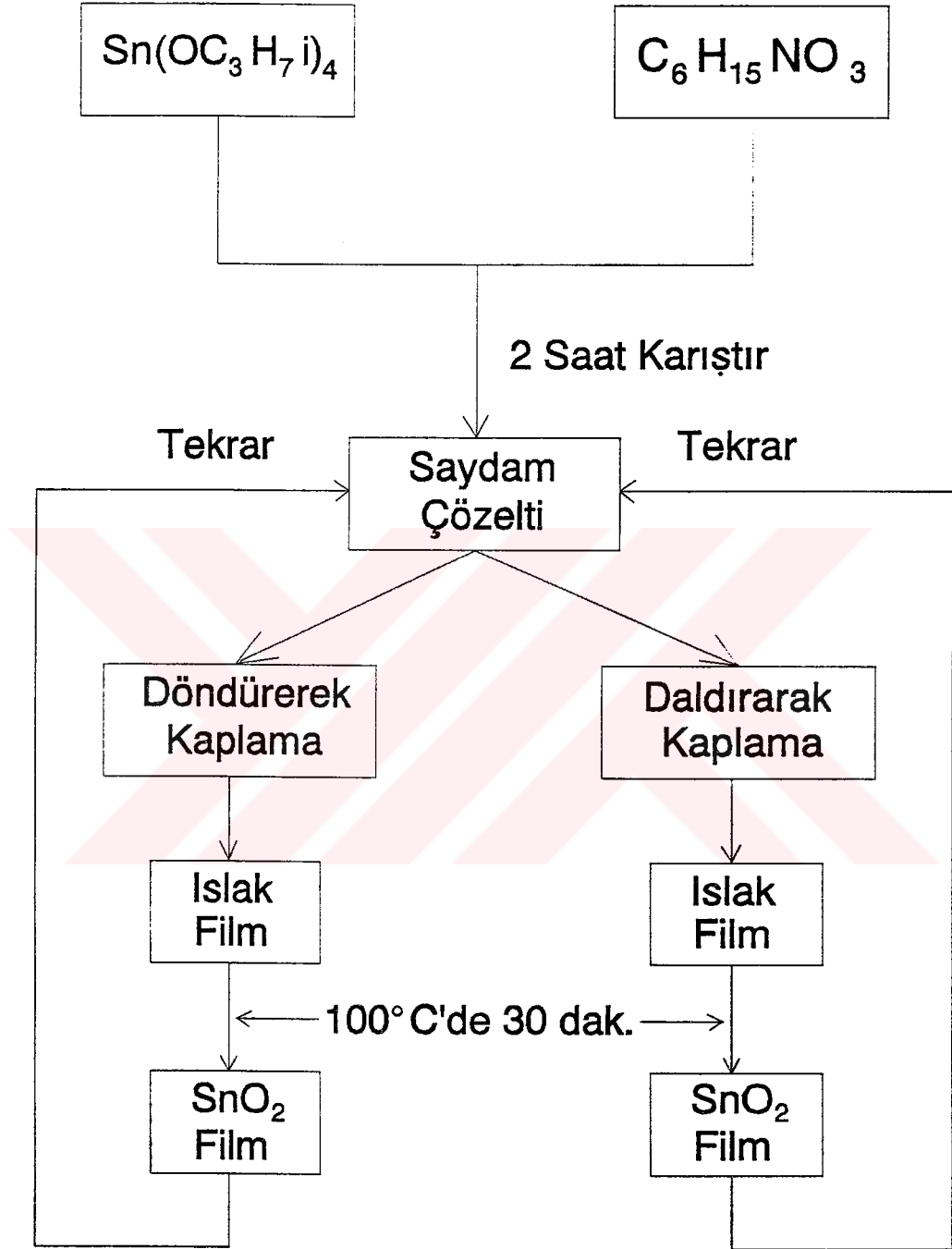
7.2.2.1. Solün Hazırlanması

SnO_2 solü, Chemat firmasından temin edilen, propanol içinde çözdürülmüş kalay isopropoxide $[Sn(OC_3H_7)_4]$ ve Triethanolamin TEA $[C_6H_{15}NO_3]$ kullanılarak hazırlanmıştır. Solün hazırlanma akış diyagramı, Şekil 7.1'de verilmiştir.

7.2.2.2. Döndürerek Kaplama (Spin Coating)

Döndürerek kaplama yöntemi ile 1500, 2000, 2500, 3000 ve 3500 devir / dak hızları kullanılmış, 3 kat olarak hazırlanan numunelerin optik özelliklerinin devir sayısına göre değişimleri incelenmiştir.

SnO_2 ince filmleri için en iyi sonuçlar 2000 devir / dak'da elde edilmiş ve bu hızda 3 kat ve 5 kat kaplanan numunelerin optik özellikleri incelenmiştir.



Şekil 7.1. Sol - gel SnO_2 saydam iletken filminin hazırlanma akış diyagramı

7.2.2.3. Daldırarak Kaplama (Dip Coating)

Daldırarak kaplama yönteminde 10, 26, 53, 79 ve 107 mm / dak daldırma hızlarında hazırlanan numunelerin, optik geçirgenlikleri karşılaştırılmıştır. 107 mm/dak daldırma hızı kullanılarak 3 kat olarak hazırlanan numunenin optik özellikleri, aynı kalınlıkta, döndürerek kaplama ile elde edilen numunenin özellikleri ile karşılaştırılmıştır.

7.3. Numunelerin Isıl İşleme Tabi Tutulması

Reaktif buharlaştırma ve sol - gel yöntemi ile kaplanan numuneler, kaplama sonrası ısıtılma tabi tutulmuşlardır. Isıl işlem sıcaklığı 100°C ile 600°C arasında değişmektedir. Bu numunelerin ısıtılma sonrası yapısal değişimleri ile optik ve elektriksel özelliklerinin değişimi incelenmiştir. Isıl işlem öncesi ve sonrası yasak band enerjisi aralıkları karşılaştırılmıştır.

7.4. Ölçümlerin Yapılmasında Kullanılan Aletler

Hazırlanan SnO₂ filmlerin bileşimini tanımlamak için Joel Electrone probe X-Ray microanalyzer kullanılarak Mikro prob analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda, camın bileşenlerini de kapsayan bir inceleme yapılmış ve cam yüzeyinde homojen bir şekilde dağılmış, yaklaşık % 15 oranında SnO₂ bulunmuştur.

SnO₂ ve ITO filmlerin optik geçirgenlikleri, Perkin Elmer λ - 2 spektrofotometresi kullanılarak, 190 - 1100 nm dalga boyu aralığında incelenmiştir. In₂O₃ filmlerin geçirgenlik eğrileri ise Shimadzu UV - VIS - NIR Scanning Spectrofotometer kullanılarak, 190 - 3200 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir.

Örneklerin kristal yapılarına, Philips Glancing angle X - Ray Diffractometer kullanılarak bakılmıştır.

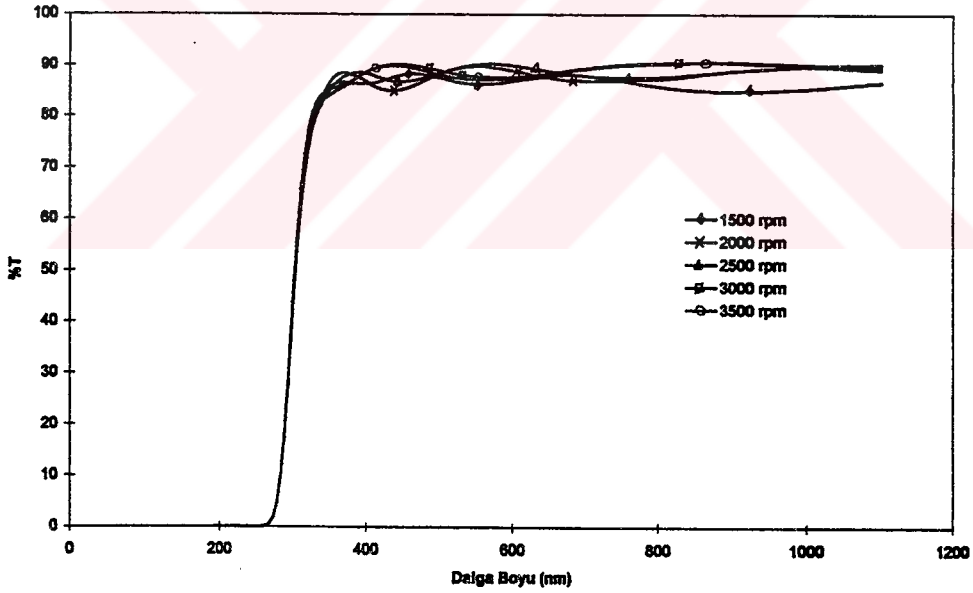
Hazırlanan numunelerin elektriksel özellikleri, yapılan dört nokta probu ile ölçülmüştür. Bu sistemde iki adet Keithley 617 Elektrometre ve bir adet Keithley 220 Akım Kaynağı kullanılmıştır.

7.5. Elde Edilen Sonuçlar

7.5.1. Optik Geçirgenliğin Tayini

Cam taşıyıcılar üzerine reaktif buharlaştırma ve sol - gel tekniği ile daldırarak kaplama ve döndürerek kaplama yöntemleri kullanılarak kaplanan filmlerin %T - λ eğrileri Şekil 7.2 - 7.7'de verilmiştir.

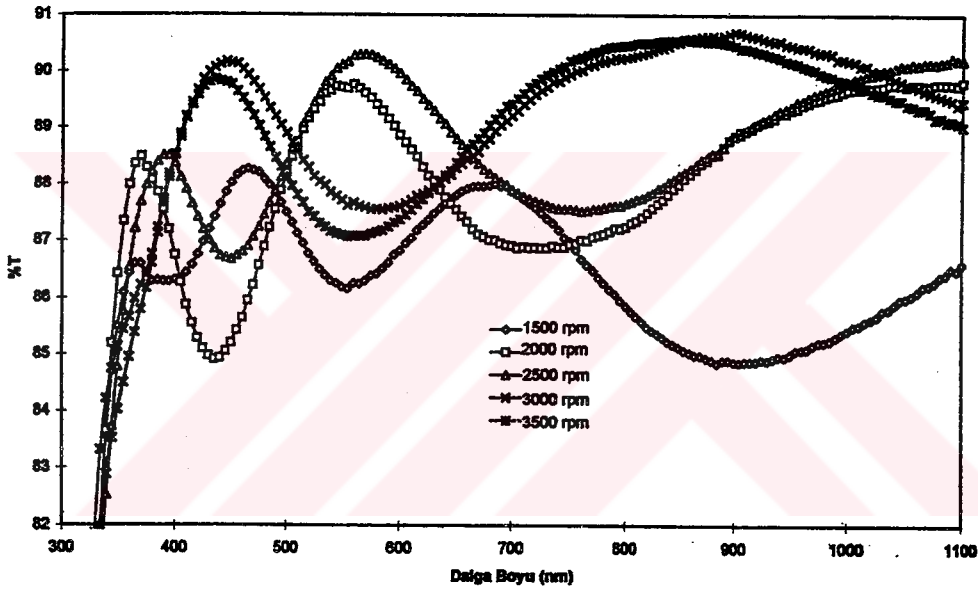
a. Döndürerek Kaplama Yöntemi



Şekil 7.2. Döndürerek kaplama metodu ile beş ayrı hızda hazırlanan numunelerin %T - λ grafikleri

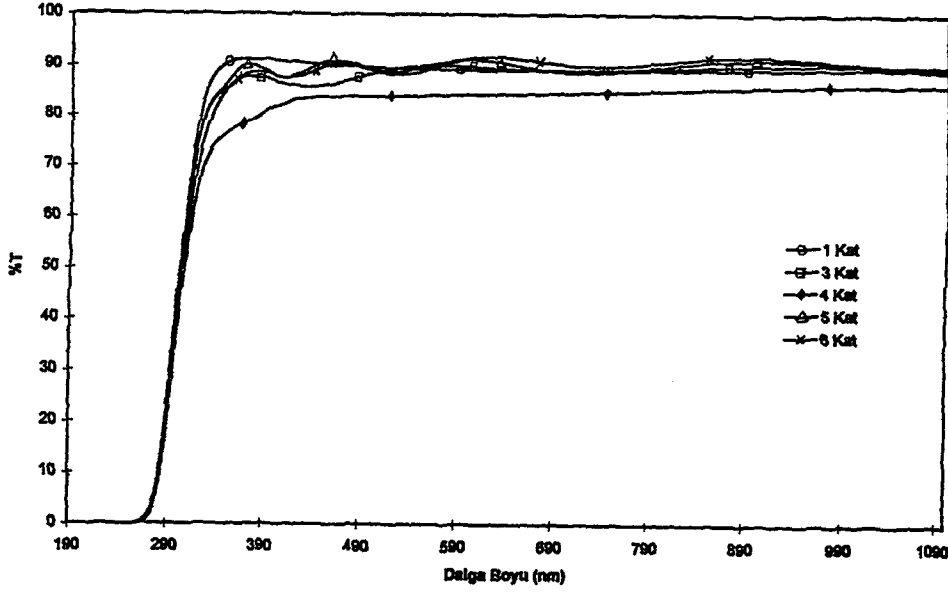
Şekil 7.2'de 1500, 2000, 2500, 3000 ve 3500 devir / dak döndürme hızlarında 3 kat olarak kaplanan SnO_2 filmlerin %T - λ eğrileri verilmiştir. Şekil 7.3'de ise, bu eğrilerin daha ayrıntılı görünüşleri verilmiştir. Optik sabitlerin hesaplamaları bu ayrıntılı eğriler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Eğrilerden kolaylıkla

görülebilmektedir ki, devir sayısı arttıkça hem ekstremum noktalarda bir kayma gözlenmektedir, hem de bu noktaların sayısı değişmektedir. Bu, filmlerin farklı kalınlıkta olmalarından ileri gelmektedir. Ayrıca devir sayısının artması ile, optik geçirgenliğin de arttığı gözlenmektedir. 400 nm ile 900 nm arasındaki bölgede optik geçirgenlik verilerinin ortalamaları alınmış ve 1500, 2000, 2500, 3000 ve 3500 devir / dak hızda kaplanan numuneler için sırasıyla ortalama % 86.76, % 87.59, % 88.35, % 89.251 ve % 89.11 optik geçirgenlik değerleri bulunmuştur.



Şekil 7.3. Döndürerek kaplama metodu ile beş ayrı hızda hazırlanan numunelerin %T - λ grafiklerinin ayrıntılı gösterimi.

Şekil 7.4'de, 2000 devir / dak devir hızı kullanılarak, 1, 3, 4, 5 ve 6 kat kaplanan filmlerin %T - λ eğrileri verilmiştir. Burada da katman sayısının artması ile ekstremum sayılarının arttığı kolaylıkla görülebilir. Bu da film kalınlığının artışı sonucu ortaya çıkmaktadır. Ayrıca kat sayısı arttıkça, optik geçirgenliğin düştüğü gözlenmiştir. 2000 devir / dak'da 1, 3 ve 4 kat kaplanan numunelerde, 400 nm ve 900 nm arasındaki ortalama geçirgenlikler, % 89.45, % 88.95 ve % 84.403 olarak bulunmuştur.

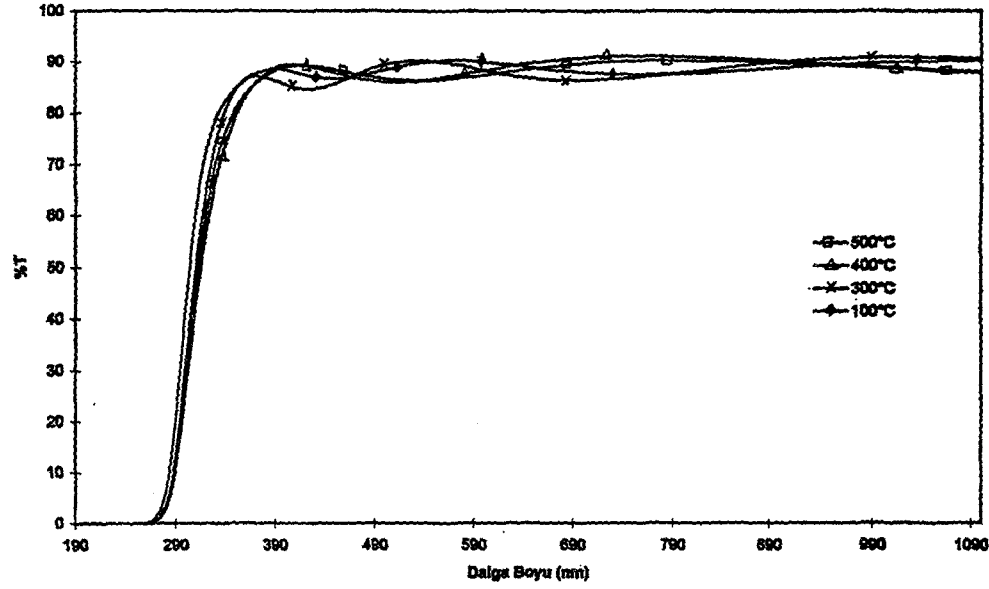


Şekil 7.4. 2000 devir / dak spin hızı kullanılarak, 1, 3, 4, 5 ve 6 kat olarak hazırlanan numunelerin %T - λ grafikleri.

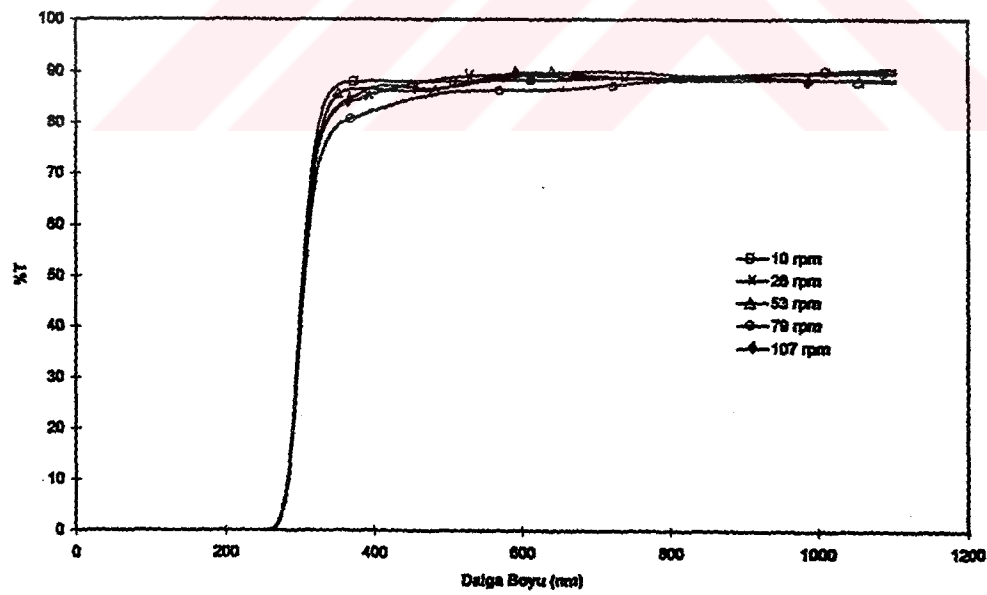
Şekil 7.5'de, 2500 devir / dak'da 3 kat kaplanan numunelerin %T - λ eğrilerinin, 100°C, 300°C, 400°C ve 500°C'deki durumları verilmiştir. Bu grafikten, ısı işlem sıcaklığı ile ekstremum noktaların sayısının düştüğü görülebilir ve buradan da kalınlığın azaldığı sonucu çıkarılabilir. Gerçekten de kalınlık hesabı yapıldığında, kalınlığın ısı işlem sıcaklığı ile düştüğü tespit edilmiştir.

b. Daldırarak Kaplama Yöntemi

Şekil 7.6'da daldırarak kaplama yöntemi ile 10, 26, 53, 79 ve 107 mm /dak daldırma hızları kullanılarak 3 kat kaplanan filmlerin %T - λ eğrileri verilmiştir. 400 nm ile 900 nm arasında optik geçirgenlik değerlerinin ortalamaları alınmış ve 10, 26, 53 ve 107 mm / dak'da üç kat kaplanan filmler için sırası ile % 88.48, % 88.5, % 88.64 ve % 88.49 değerleri elde edilmiştir. Bu eğride ekstremum noktalar en iyi 107 mm / dak daldırma hızında elde edilmiştir.



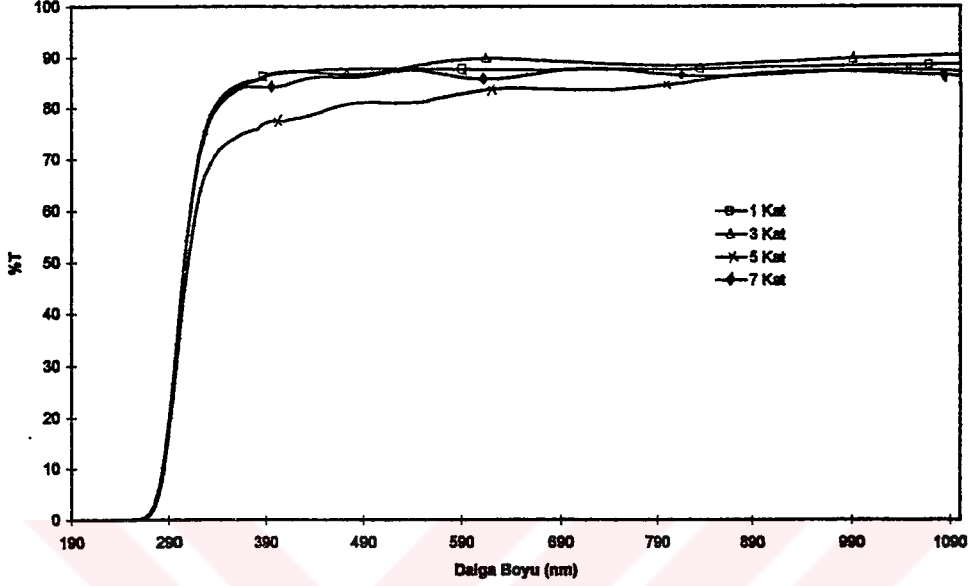
Şekil 7.5. 2500 devir / dak spin hızında 3 kat hazırlanan SnO_2 numunenin, 100°C, 300°C, 400°C ve 500°C ısıtılma sonrası %T - λ grafikleri.



Şekil 7.6. 10, 26, 53, 79 ve 107 mm / dak daldırma hızlarında 3 kat kaplanan SnO_2 numunelerin %T - λ grafikleri

Şekil 7.7'de 107 devir / dak daldırma hızı kullanılarak 1, 3, 5 ve 7 kat kaplanan SnO_2 numunelerin %T - λ eğrisi verilmiştir. Buradan da kat sayısı arttıkça

ekstremum noktalarının sayısının arttığı, yani kalınlığın arttığı kolaylıkla söylenebilir.

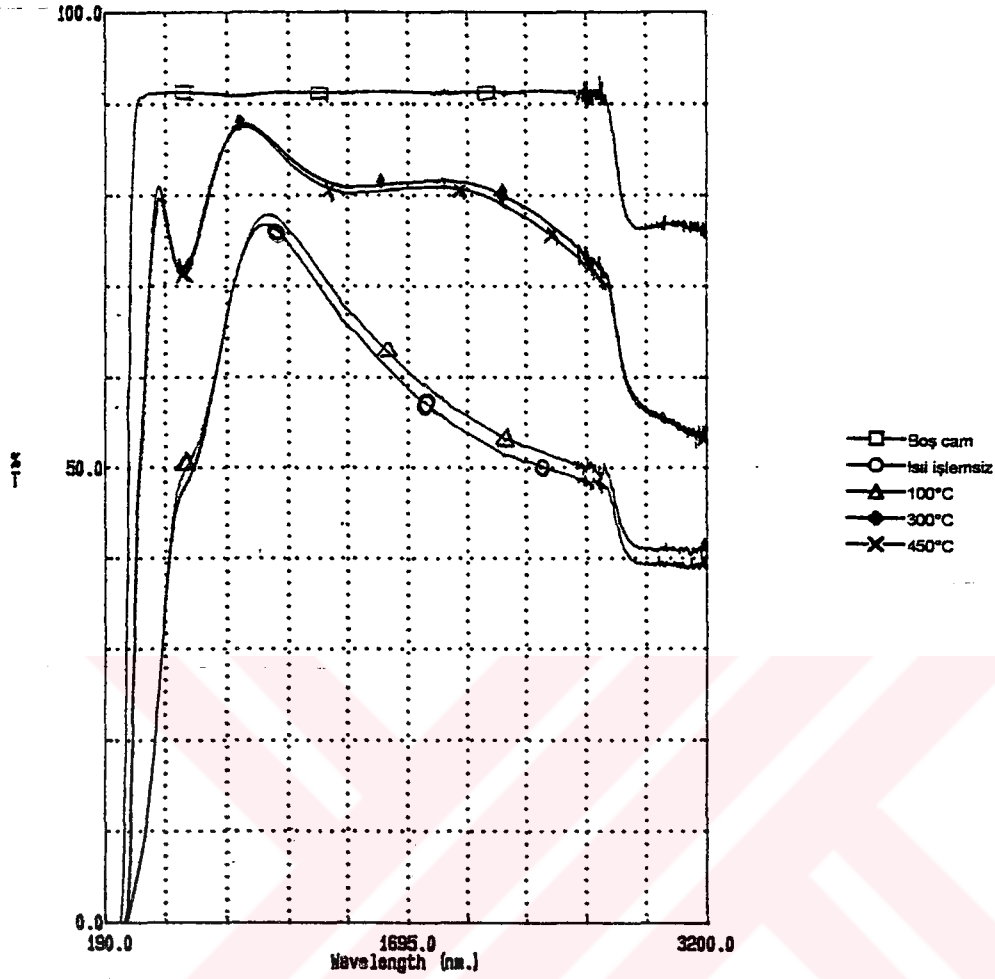


Şekil 7.7. 107 mm/dak daldırma hızında 1, 3, 5 ve 7 kat kaplanan SnO_2 numunelerin %T - λ grafikleri.

c. Reaktif Buharlaştırma Yöntemi

Şekil 7.8'de reaktif buharlaştırma yöntemi ile hazırlanan In_2O_3 filmlerin %T - λ eğrileri, ısıtılma sıcaklığına bağlı olarak verilmiştir. Burada ısıtılma sonucunda ekstremum noktalarının sayılarının arttığı, dolayısı ile kalınlığın ve yapının değiştiği söylenebilir. Ayrıca ısıtılma sonucunda, optik geçirgenliğin arttığı da rahatlıkla görülebilmektedir. Bu egride ayrıca, boş camın geçirgenlik eğrisi de yer almaktadır.

Şekil 7.9'da ise yine reaktif buharlaştırma tekniği ile kaplanan ITO filmin %T - λ eğrisinin ısıtılma sıcaklığına göre değişimi verilmiştir. Optik geçirgenlik ısıtılma sıcaklığı ile artmıştır.



Şekil 7.8. Reaktif buharlaştırma yöntemi ile elde edilen ve 100°C, 300°C ve 450°C'de ısıtılma tabi tutulan In_2O_3 filmlerin %T - λ grafikleri.

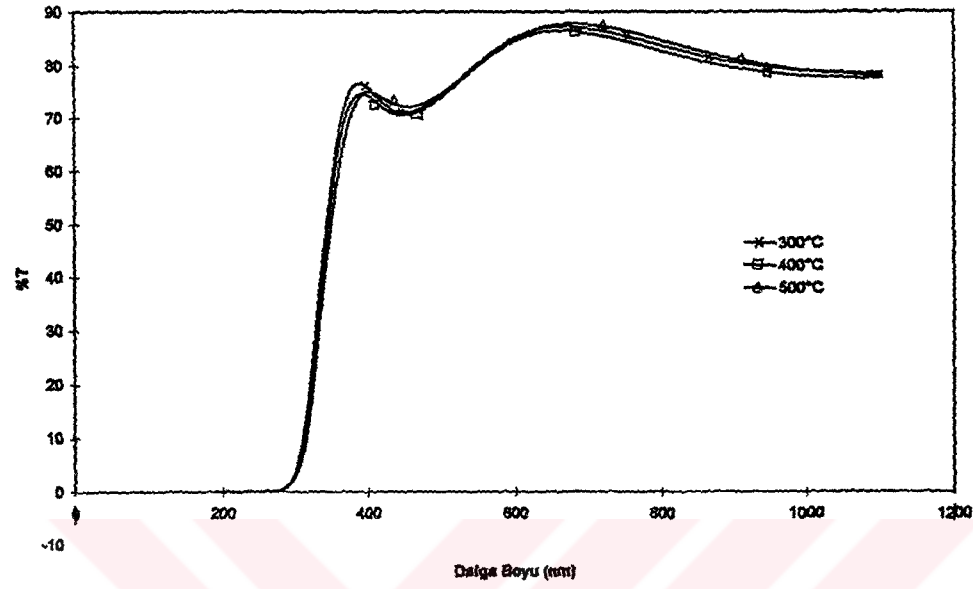
7.5.2. Optik Sabitlerin Tayin Edilmesi

Bölüm 5'de, Swanepoel'in önerdiği, %T - λ eğrileri yardımı ile optik sabitlerin hesaplanma metodu anlatılmıştır. Bu çalışmada da Swanepoel yöntemi kullanılmıştır.

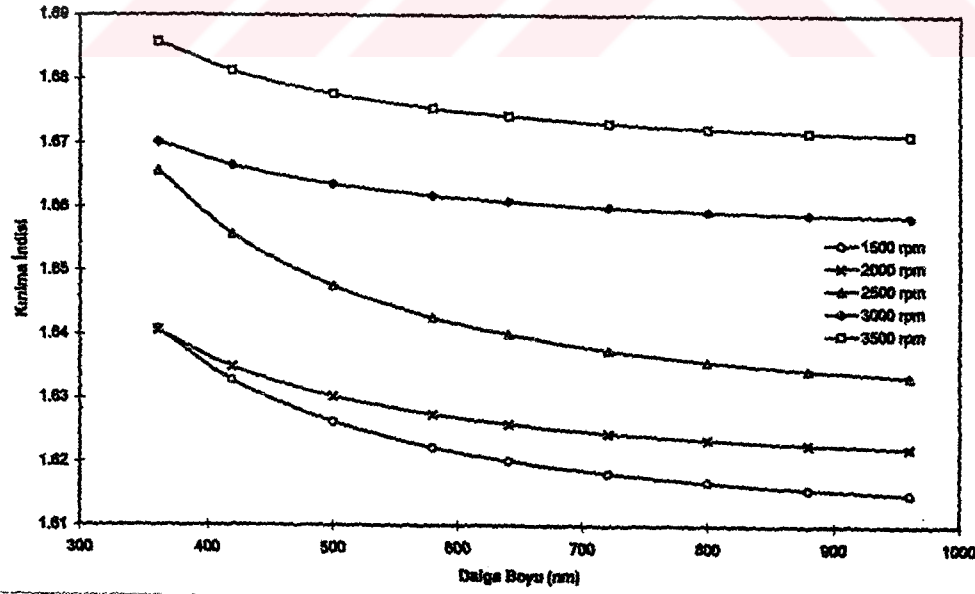
7.5.2.1. Kırılma İndisi

Şekil 7.10'da, 1500, 2000, 2500, 3000 ve 3500 devir / dak döndürme hızlarında kaplanan SnO_2 numunelerinin kırılma indislerinin, dalga boyu ile değişimi verilmiştir. Bu grafikten, devir sayısı artması ile kırılma indislerinin arttığı rahatlıkla görülebilir. 550 nm dalga boyunda kırılma indisleri sırası ile 1.623,

1.628, 1.650, 1.662 ve 1.676 olarak elde edilmiştir.



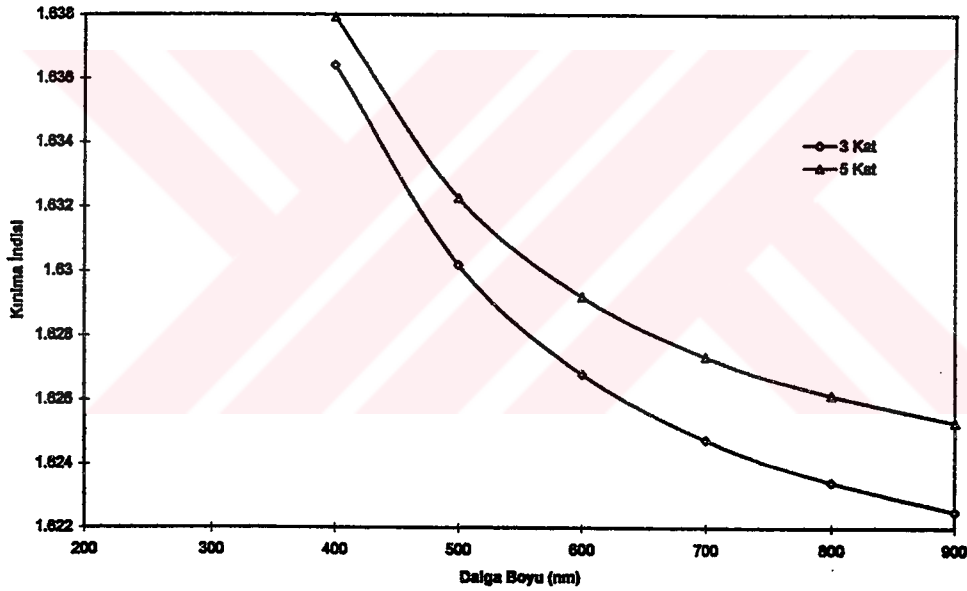
Şekil 7.9. Reaktif buharlaştırma tekniği kullanılarak kaplanan ve 3 ayrı sıcaklıkta ısı işleme tabi tutulan ITO filmlerin %T - λ grafikleri.



Şekil 7.10. Spin kaplama yöntemi ile 5 değişik hızda 3 kat kaplanan SnO₂ numunelerin n - λ grafikleri.

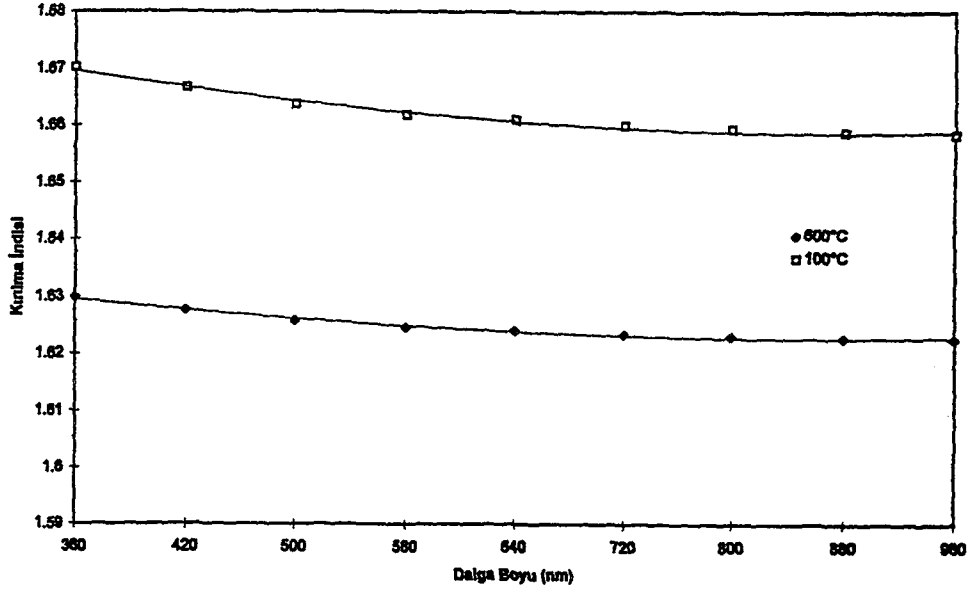
Şekil 7.11'de 2000 devir / dak döndürme hızında 3 ve 5 kat olarak hazırlanan SnO_2 numunelerin kırılma indislerinin dalga boyuna göre değişimleri verilmiştir. Burada kat sayısı yani kalınlık artınca kırılma indisinin değeri büyümüştür. 550 nm dalga boyunda 3 kat için 1.628, 5 kat için ise 1.6305 değerleri elde edilmiştir.

Şekil 7.10'da verilen durumda indis, devir hızı arttıkça artmıştır. Devir hızı arttıkça kalınlığın azaldığı, (4.6) denkleminde bilinmektedir. Diğer yandan, 7.11'de indis, kalınlık artınca büyümüştür. Bunun sebebi, döndürerek kaplama yönteminde, hızın artması ile yapının sıkılaşması, daha az gözenekli olması ve daha yoğun filmler elde edilmesidir.

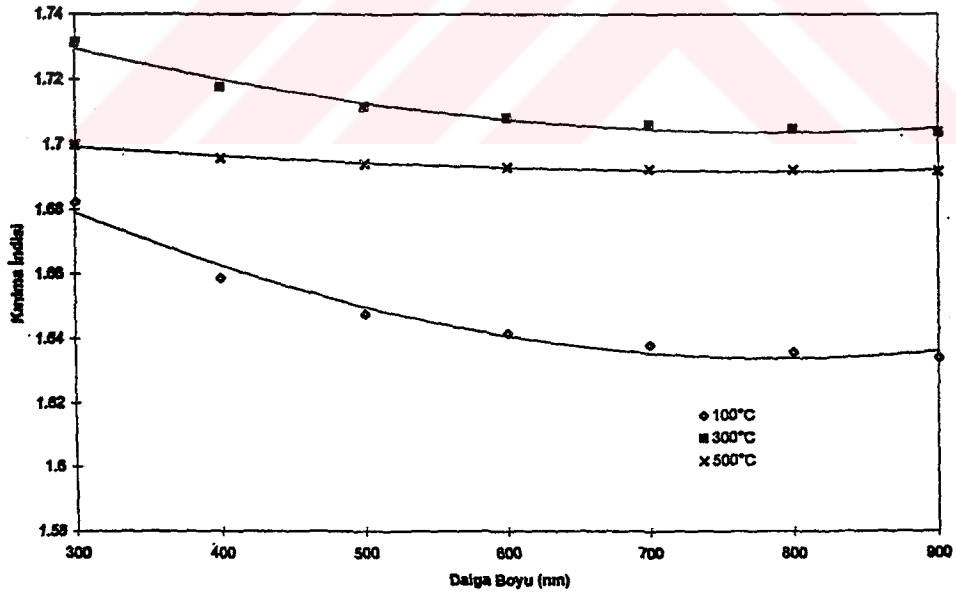


Şekil 7.11. 2000 devir / dak spin hızında 3 kat ve 5 kat kaplanan SnO_2 numunelerin $n - \lambda$ grafikleri.

Şekil 7.12'de 3000 devir / dak döndürme hızında 3 kat olarak hazırlanan SnO_2 numunenin, 600°C 'de 1 saat boyunca ısıtılmasına tabi tutulan numunenin kırılma indisi 100°C 'de ısıtılmasına tabi tutulan numunenin kırılma indisi ile karşılaştırılmıştır. Burada kırılma indisinin, yüksek sıcaklıktaki ısıtılma sonucunda azaldığı gözlemlenmiştir. 550 nm dalga boyunda yaklaşık 1.666 olan kırılma indisi değeri, 600°C 'deki ısıtılma sonrasında yaklaşık 1.627 değerine düşmüştür. Bunun sebebi olarak sıcaklığın etkisi ile yapının kristalleşmesi şeklinde açıklanabilir.



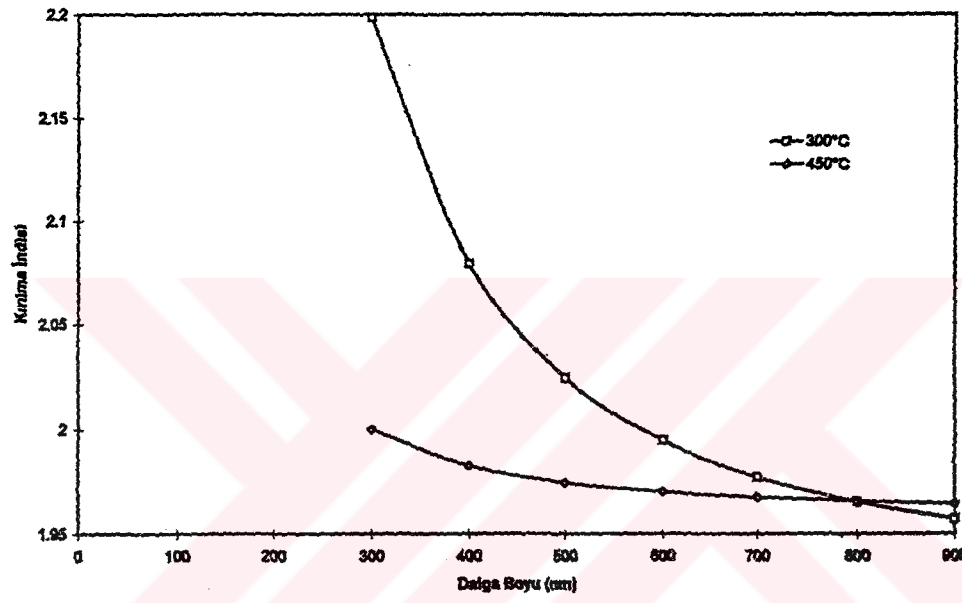
Şekil 7.12. 3000 devir / dak spin hızında 3 kat olarak hazırlanan ve 100°C ve 600°C'de ısıtılma tabi tutulan SnO₂ numunenin n - λ grafikleri.



Şekil 7.13. 2500 devir / dak spin hızında 3 kat kaplanan ve 100°C, 300°C ve 500°C ısıtılma tabi tutulan SnO₂ numunelerin n - λ grafikleri.

Şekil 7.13'de 2500 devir / dak'da 3 kat kaplanan numunenin 100°C, 300°C ve 500°C ısıtılma sıcaklıklarında kırılma indisinin dalga boyu ile değişimi

verilmiştir. Burada sıcaklığın artışı ile kırılma indisinde ani bir artış olmuş, daha yüksek sıcaklıklarda indis küçülmüştür. 550 nm'de sırası ile 1.650, 1.718 ve 1.693 değerleri elde edilmiştir. Bunun sebebi olarak artan ısı işlem sıcaklığı ile gözeneklerin azalması ve indisin artması, ancak daha yüksek sıcaklıklarda da, kristalleşmenin artması ve buna bağlı olarak da indisin daha düşük değerlere düşmesi gösterilebilir.

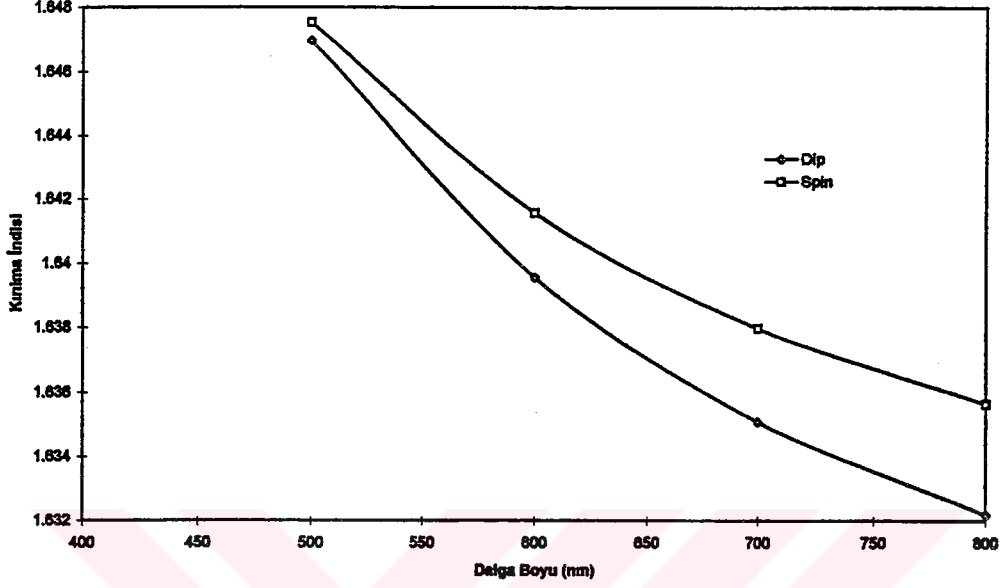


Şekil 7.14. Reaktif buharlaştırma tekniği ile hazırlanan ve 300°C ile 450°C'de ısıtılma tabi tutulan In_2O_3 numunelerin $n - \lambda$ grafikleri.

Şekil 7.14'deki grafikte, In_2O_3 numuneler için kırılma indisi, dalga boyu değişiminin ısıtılma sıcaklığına bağlılığı gösterilmiştir. Burada da döndürerek ve daldırarak kaplama yöntemlerinde olduğu gibi, daha yüksek sıcaklıklarda daha düşük kırılma indisi değerleri elde edilmiştir. 550 nm dalga boyunda 300°C'de ısıtılma tabi tutulan numune için yaklaşık 2.007, 450°C'de ise yaklaşık 1.971 değerleri elde edilmiştir.

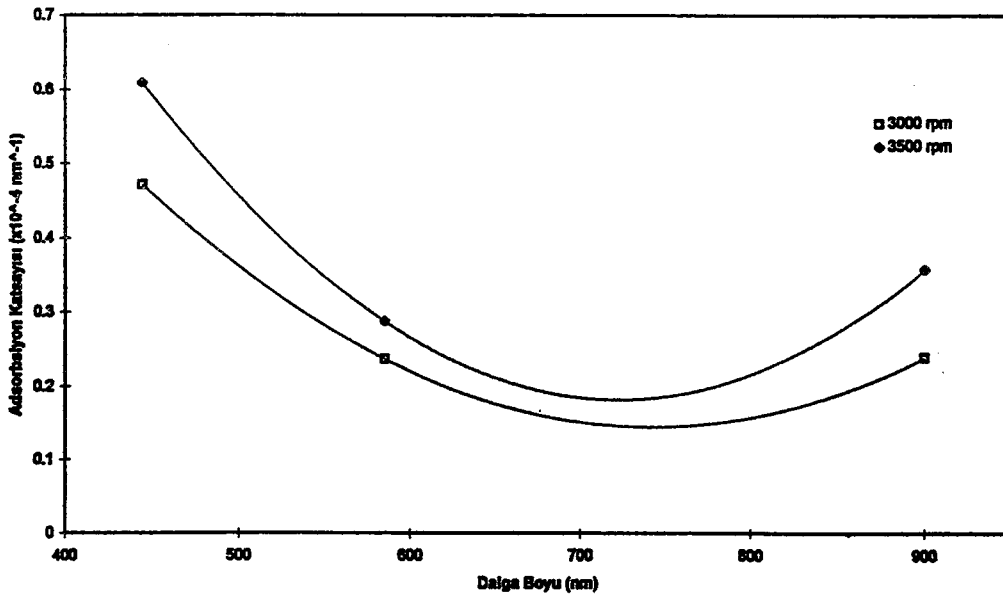
Şekil 7.15'de yaklaşık aynı kalınlıkta ($d_{\text{dip}} = 466 \text{ nm}$, $d_{\text{spin}} = 430 \text{ nm}$), farklı yöntemlerle kaplanan SnO_2 numunelerin kırılma indisi, daldırarak kaplama yönteminde daha düşük bulunmuştur. 550 nm dalga boyunda daldırarak kaplanan numunenin indisi 1.623 iken döndürerek kaplanan numuneninki 1.650 olarak bulunmuştur. Bu indis farkı, daldırarak kaplanan numunelerin daha

boşluklu yapıda olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 7.15. Dip ve spin kaplama yöntemleri kullanılarak yaklaşık aynı kalınlıkta kaplanan SnO₂ numunelerin $n - \lambda$ grafikleri.

7.5.2.2. Absorbsiyon Katsayısı

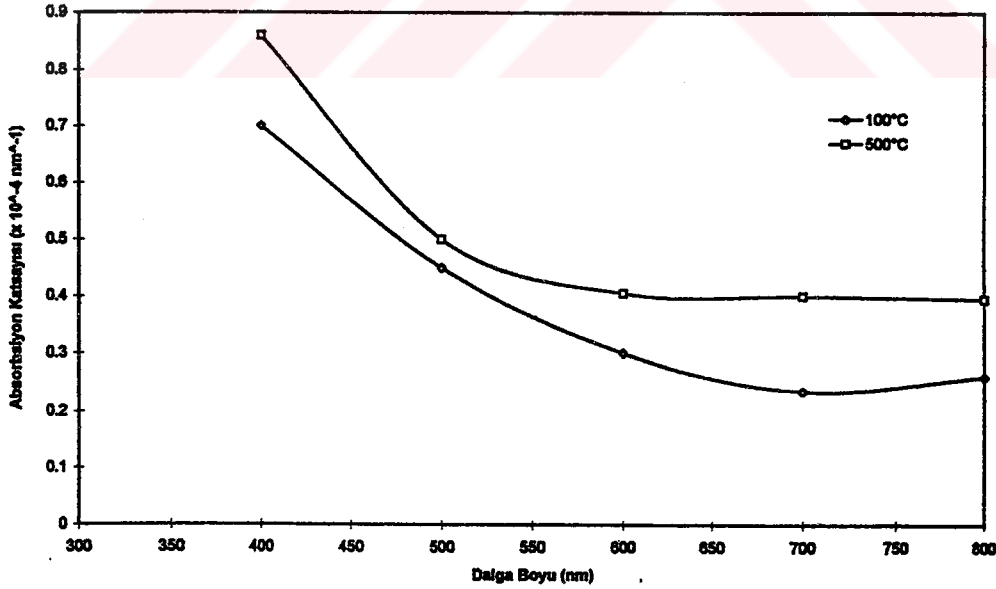


Şekil 7.16. Spin kaplama yönteminde 3000 ve 3500 devir / dak spin hızlarında

kaplanan SnO_2 numunelerin $\alpha - \lambda$ grafikleri.

Şekil 7.16'da 3000 ve 3500 devir / dak spin hızlarında kaplanan SnO_2 numunelerin, absorpsiyon katsayılarının dalga boyu ile değişimleri verilmiştir. Burada, absorpsiyon katsayısı, devir sayısı artışı ile büyümüştür. 550 nm dalga boyunda 3000 ve 3500 devir / dak spin hızında kaplanan numunelerin absorpsiyon katsayıları, sırası ile 370 cm^{-1} ve 493 cm^{-1} bulunmuştur. Bunun sebebi, devir sayısının artması ile daha sıkı bir yapı oluşmasıdır. Bu şekilde, daha ince olmasına rağmen, absorpsiyon katsayısı daha büyük filmler elde edilmiştir.

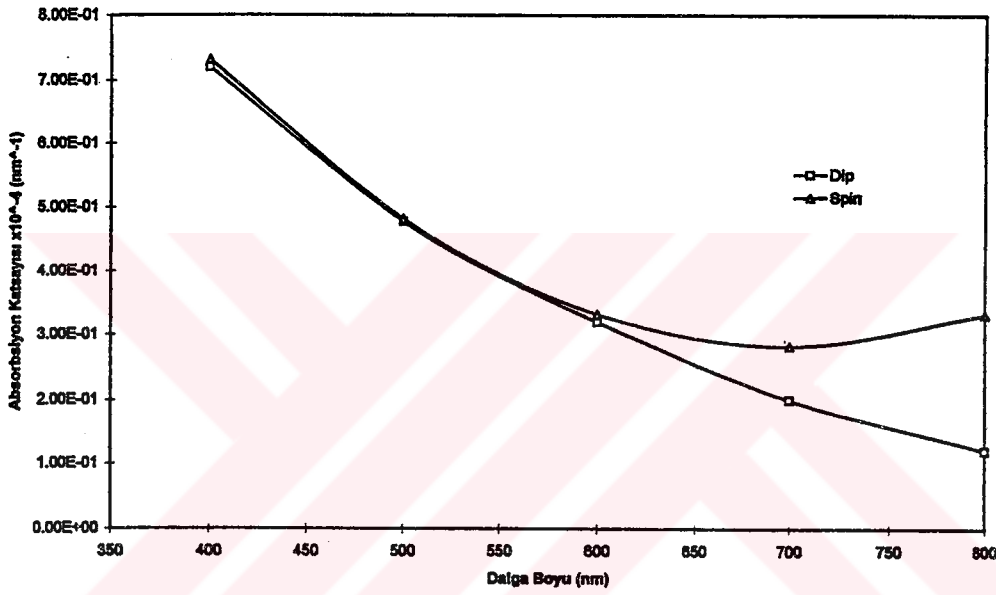
Şekil 7.17'de, 2500 devir / dak spin hızında kaplanan ve 100°C ile 500°C sıcaklıkta ısıtılma tabi tutulan SnO_2 numunelerin, absorpsiyon katsayılarının dalga boyu ile değişimleri verilmiştir. 550 nm dalga boyunda 100°C için bulunan absorpsiyon katsayısı 370 cm^{-1} iken, 500°C 'deki katsayı 430 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bunun sebebi, yapının daha sıkılaşması ve kristalleşmenin tam olarak tamamlanmamış olmasıdır.



Şekil 7.17. Spin kaplama yöntemi ile 2500 devir / dak hızda kaplanan ve 100°C ile 500°C sıcaklıkta ısıtılma tabi tutulan numunelerin $\alpha - \lambda$ grafikleri.

Şekil 7.18'de, daldırarak ve döndürerek kaplama yöntemleri kullanılarak, yaklaşık aynı kalınlıklarda ($d_{\text{dip}} = 466 \text{ nm}$ ve $d_{\text{spin}} = 430 \text{ nm}$) kaplanan SnO_2

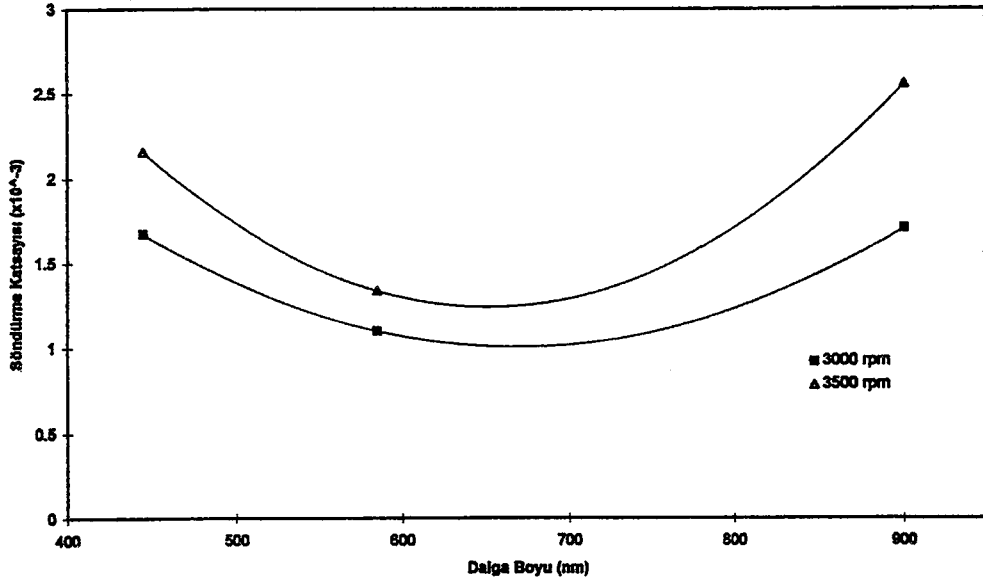
numunelerin, absorpsiyon katsayılarının, dalga boyu ile değişimleri verilmiştir. Kırılma indisinde de olduğu gibi, spin kaplama yöntemi ile kaplanan numunenin absorpsiyon katsayısı, dip kaplama yöntemindekinden daha düşük çıkmıştır. 550 nm dalga boyunda daldırarak kaplanan numunedeki katsayı 380 cm^{-1} bulunurken, döndürerek kaplanan numunede bu katsayı, 395 cm^{-1} bulunmuştur. Bunun sebebi yine, spin kaplama yöntemi ile daha sıkı yapıda filmler oluşmasıdır.



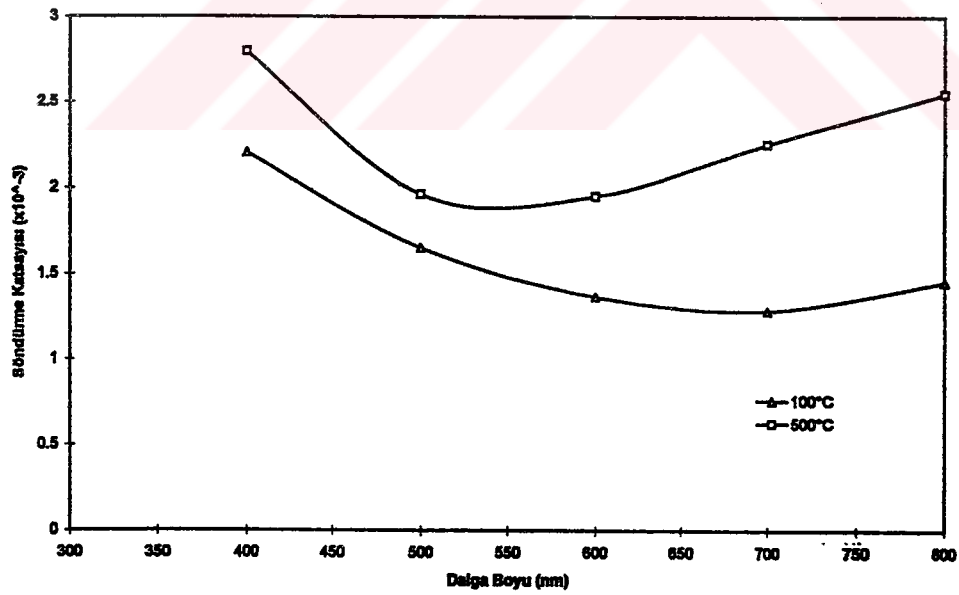
Şekil 7.18. Spin ve dip kaplama yöntemleri kullanılarak, yaklaşık aynı kalınlıkta kaplanan SnO_2 numunelerin $\alpha - \lambda$ grafikleri.

7.5.2.3. Söndürme katsayısı

Şekil 7.19'da, spin kaplama yöntemi ile 3000 ve 3500 devir / dak hızlarında, 3 kat kaplanan SnO_2 numunelerin absorpsiyon söndürme katsayılarının dalga boyu ile değişimleri verilmiştir. Kırılma indisi ve absorpsiyon katsayılarında olduğu gibi, yüksek devir sayısına sahip olan numunenin söndürme katsayısı daha yüksek bulunmuştur. 550 nm dalga boyunda 3000 ve 3500 devir / dak döndürme hızlarındaki söndürme katsayıları sırası ile, 1.2×10^{-3} ve 1.45×10^{-3} olarak bulunmuştur. Bunun sebebi, daha öncede belirtildiği gibi, devir hızının artması ile yapının sıkılaşmasıdır.



Şekil 7.19. 3000 ve 3500 devir / dak spin hızlarında 3 kat kaplanan SnO₂ numunelerin x - λ grafikleri.

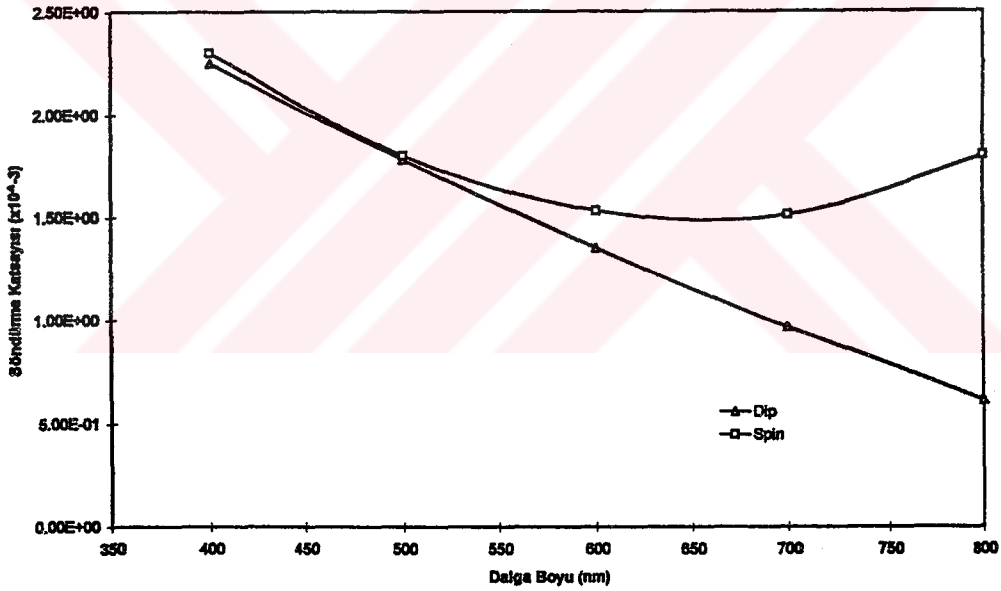


Şekil 7.20. 2500 devir / dak spin hızında 3 kat kaplanan ve 100°C ile 500°C sıcaklıklarda ısı işleme tabi tutulan SnO₂ numunelerin x - λ grafikleri.

Şekil 7.20'de, spin kaplama yöntemi ile kaplanan ve 100°C ile 500°C sıcaklıkta ısı işleme tabi tutulan SnO₂ numunelerin söndürme katsayılarının, dalga boyu

ile değişimleri verilmiştir. 100°C 'deki söndürme katsayısı 1.47×10^{-3} bulunurken, 500°C 'deki söndürme katsayısı 1.89×10^{-3} bulunmuştur. Kırılma ve absorbsiyon katsayılarında olduğu gibi bunun da sebebi, yapının sıcaklık etkisi ile sıkılaşmasıdır.

şekil 7.21'de yaklaşık aynı kalınlıkta ($d_{\text{dip}} = 466 \text{ nm}$ ve $d_{\text{spin}} = 430 \text{ nm}$) SnO_2 numunelerin söndürme katsayılarının dalga boyu ile değişimleri verilmiştir. 550 nm dalga boyunda spin kaplama metodu için söndürme katsayısı 1.62×10^{-3} bulunurken, dip kaplama için bu değer 1.56×10^{-3} olarak bulunmuştur. Bu yine yapının, spin kaplama yönteminde daha sıkı olmasından kaynaklanmaktadır.



şekil 7.21. Spin kaplama ve dip kaplama yöntemleri ile yaklaşık aynı kalınlıkta kaplanan SnO_2 numunelerin $x - \lambda$ grafikleri.

7.5.2.4. Enerji Band Aralığının Belirlenmesi

Enerji band aralığının Tauc bağıntısından bulunacağını daha Bölüm 6'da belirtmiştik ve bağıntıyı, direk ve indirek geçişli ıarı iletkenler için ayrı ayrı vermiştik. Bağıntı;

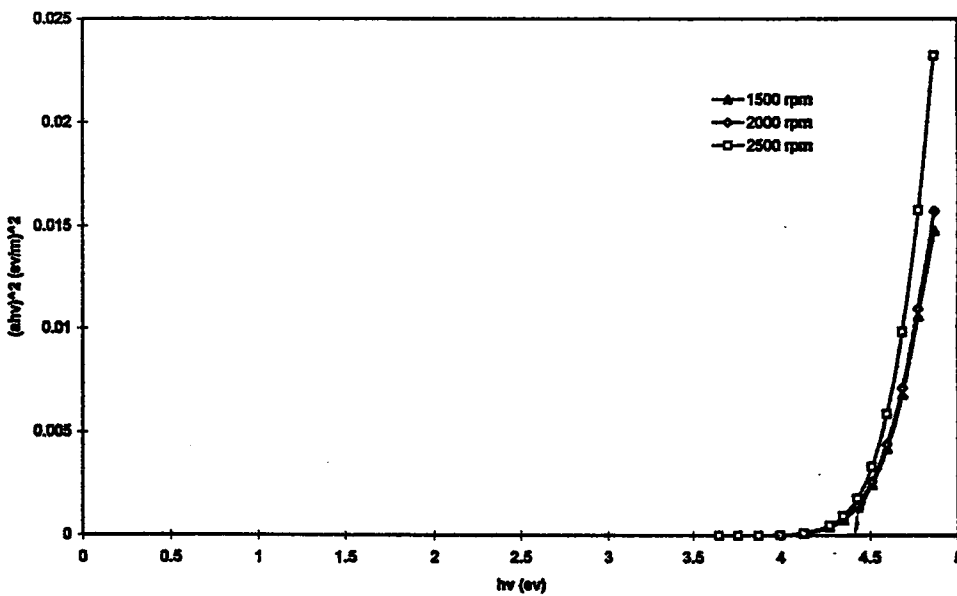
şeklinde genelleştirilebilir. Burada E_g yasak band aralığını, $h\nu$ foton enerjisini

$$\alpha = B \frac{(hv - E_g)^r}{hv}$$

göstermektedir. B. yarı iletkenler için bir katsayıdır. r değeri, direk geçişli yarı iletkenler için 1/2, indirek geçişli yarı iletkenler için ise 2 değerini almaktadır.

SnO₂ için hem direk ve hem de indirek geçiş mümkün olmaktadır [23]. Bu çalışmada elde edilen numunelerin direk geçişli oldukları tespit edilmiştir. Buna göre spin kaplama metodu ile 1500, 2000 ve 2500 devir / dak spin hızları ile kaplanan numunelerde, sırası ile 4.42 ± 0.44 ev, 4.425 ± 0.46 ev ve 4.439 ± 0.52 ev değerleri elde edilmiştir ve $(\alpha hv)^2$ 'ye karşılık (hv) grafikleri çizilmiştir (Şekil 7.22). Bu değerlerden görülebileceği gibi, enerji band aralıklarının grafikten okunan değerlerinin farkı, hata sınırları içinde kalmaktadır.

Döndürerek kaplama metodu ile 2500 devir / dak devir hızında kaplanan ve 100°C, 300°C ve 500°C'de ısıtılma tabi tutulan numuneler için sırası ile 4.439 ± 0.52 ev, 4.41 ± 0.40 ev ve 4.395 ± 0.36 ev değerleri bulunmuştur. Değerlerden de anlaşılacağı gibi, enerji band aralığı, ısıtılma sıcaklığı ile düşmektedir.



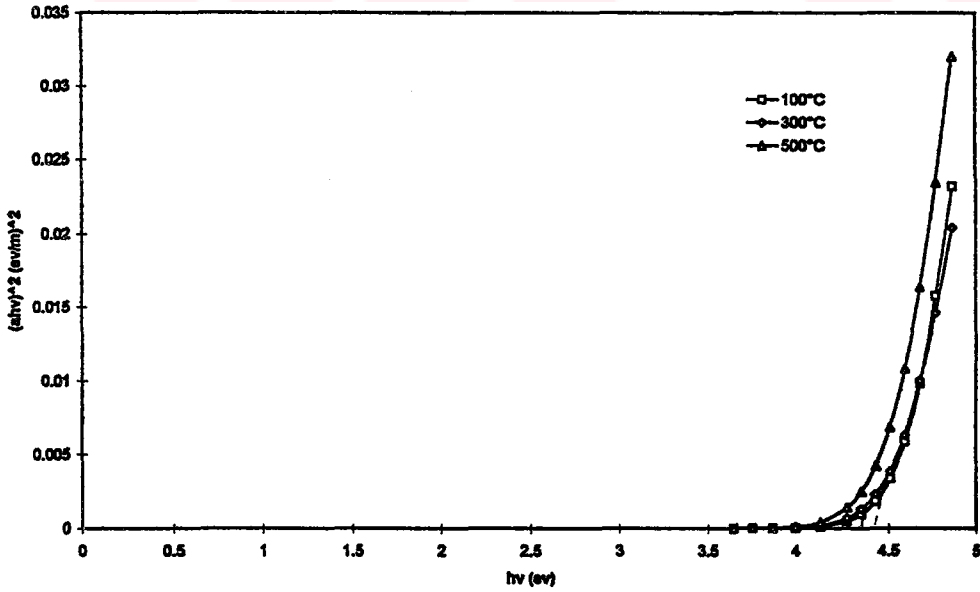
Şekil 7.22. 1500, 2000 ve 2500 devir / dak hızlarında kaplanan numunelerin $(\alpha hv)^2 - (hv)$ grafikleri.

7.5.3. Elektriksel Direnç Ölçümleri

Yüzey direnci (sheet resistance) ölçümleri, Bölüm 6'da anlatılan dört nokta probu tekniği ile ölçülmüştür. Ölçüm sırasında numuneler, hazırlanan deney düzeneğine yerleştirilmişler, akım kaynağından üzerlerine $100 \mu\text{A}$ değerinde bir akım uygulanmıştır. Buna göre yüzey direnci, (6.33) numaralı denklem kullanılarak, okunan gerilim değerlerinden hesaplanmıştır.

Yapılan ölçümler sonucunda şu değerler bulunmuştur;

Isıl işleme tabi tutulmayan In_2O_3 ile, 100°C , 300°C ve 450°C 'de ısı işleme tabi tutulan numuneler için sırası ile, $3.26 \text{ k}\Omega/\text{sq}$, $2.9 \text{ k}\Omega/\text{sq}$, $85.88 \Omega/\text{sq}$ ve $73.139 \Omega/\text{sq}$ yüzey direnci değerleri bulunmuştur. Ayrıca ısı işleme tabi tutulmayan In_2O_3 ile ITO için yapılan ölçümlerde sırasıyla $3.26 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ ve $1.004 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ değerleri ölçülmüştür. Yani yüzey direnci değeri, ısı işlem sıcaklığı ile düştüğü gibi, kalay katkıli indium için, katkısız halindeki düşük bir değer okunmuştur.



Şekil 7.23. 2500 devir / dak'da 3 kat kaplanan ve 100°C , 300°C ve 500°C 'de ısı işleme tabi tutulan SnO_2 numunelerin $(\alpha hv)^2 - (hv)$ grafikleri.

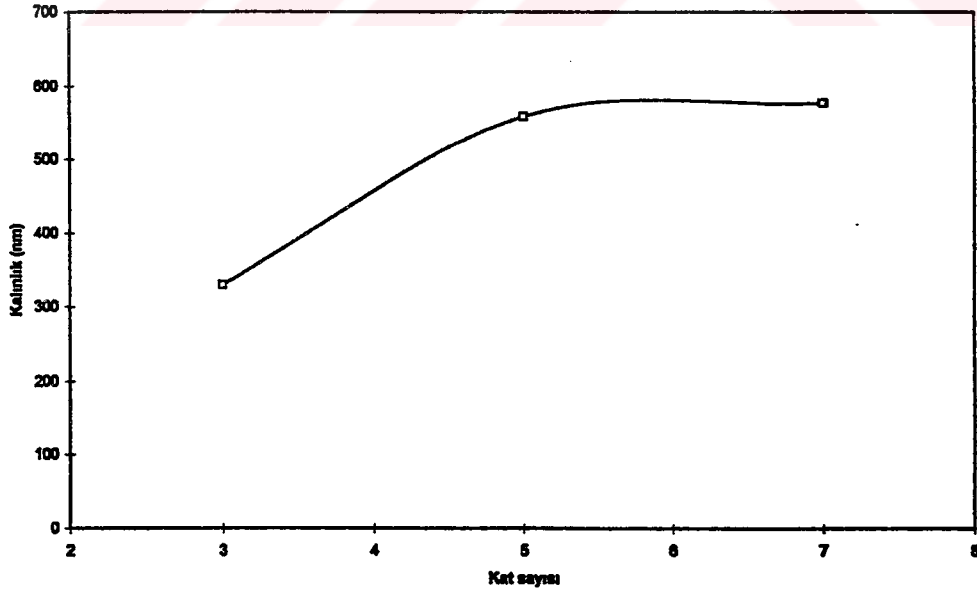
7.5.4. Yapısal Özellikler

Bu çalışmada, filmlerin yapısal özellikleri hakkındaki incelemeler üç şekilde gerçekleştirilmiştir. İlki micro probe analizidir. Bu analiz sonucunda, kaplanan filmlerin gerçekten SnO_2 oldukları ve yüzey üzerinde homojen dağıldıkları ortaya çıkmıştır.

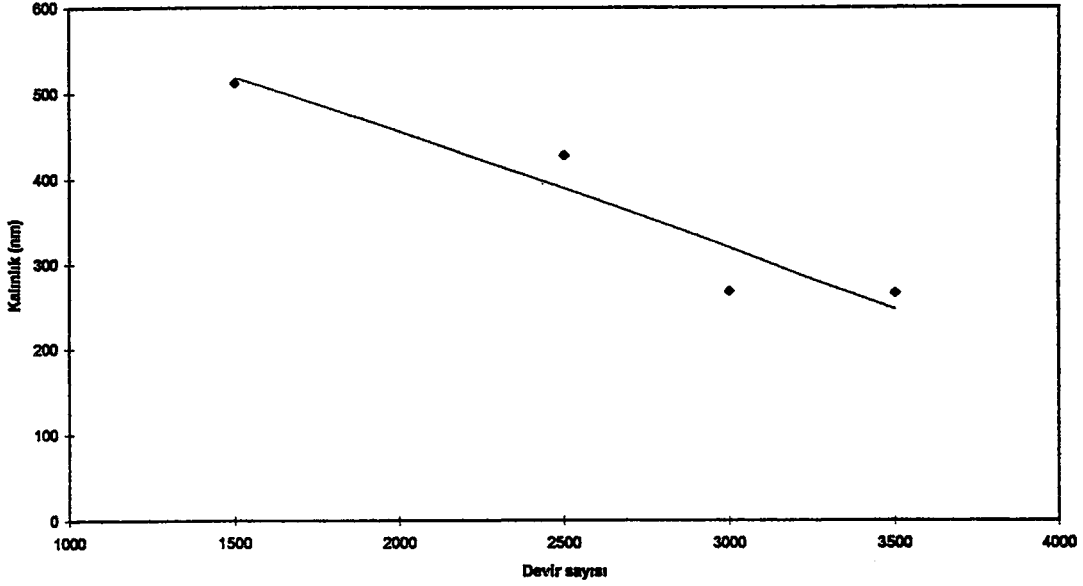
İkinci inceleme, film kalınlıklarının, kaplanan kat sayısına, devir sayısına ve ısı işlem sıcaklığına göre değişimleri incelenmiştir.

Şekil 7.24’de, 2000 devir / dak spin hızında kaplanan numunelerin kalınlıklarının, devir sayısı ile değişimi verilmiştir. Görüldüğü gibi, devir sayısı arttıkça kalınlık artmakta, ancak bu artış lineer bir şekilde gerçekleşmemektedir.

Şekil 7.25’de ise, kalınlığın devir sayısı ile değişimi verilmiştir. Kalınlık, teoriye uygun bir şekilde, devir sayısı arttıkça düşmektedir. Bu hesaplamalar 1500, 2500, 3000 ve 3500 devir / dak spin hızlarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.24. 2000 devir / dak’da 3, 5 ve 7 kat olarak kaplanan filmin kalınlığının, kat sayısı ile değişimi.

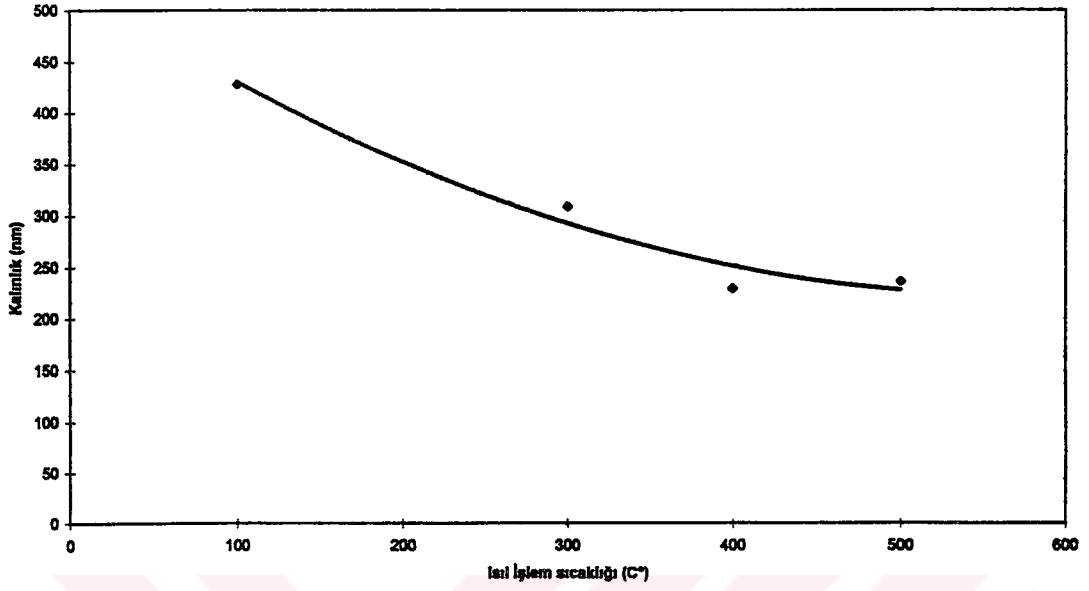


Şekil 7.25. Film kalınlığının, devir sayısı ile değişimi

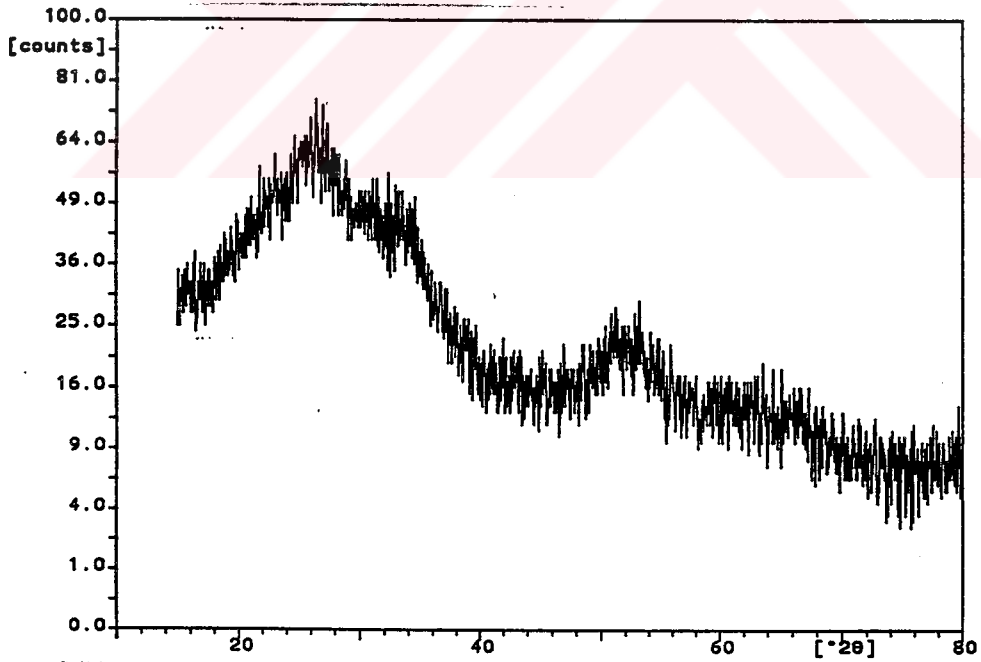
Şekil 7.26'da, yine beklendiği gibi, film kalınlığının ısıtma sıcaklığı ile düştüğü görülmektedir.

Yapısal incelemelerdeki üçüncü inceleme, X - Ray difraktometre ile yapılmış ve filmlerin kristal yapılarına bakılmıştır. Şekil 7.27'de, sol gel tekniği ile kaplanmış ve 100°C'de ısıtılmış SnO_2 'nin X - Ray difraktometrisi ile alınan x - ray kırınimleri açığa bağli olarak gösterilmiştir. Bu durumda tam bir yönelme tespit edilmemiştir. Ancak Şekil 7.28'de gösterilen, aynı numunenin 300°C ısıtma işlemi sonrası alınan sonuçlarında, kristalleşme başlamıştır. Tercihli yönelimlerin doğrultuları, şekil üzerinde gösterilmiştir.

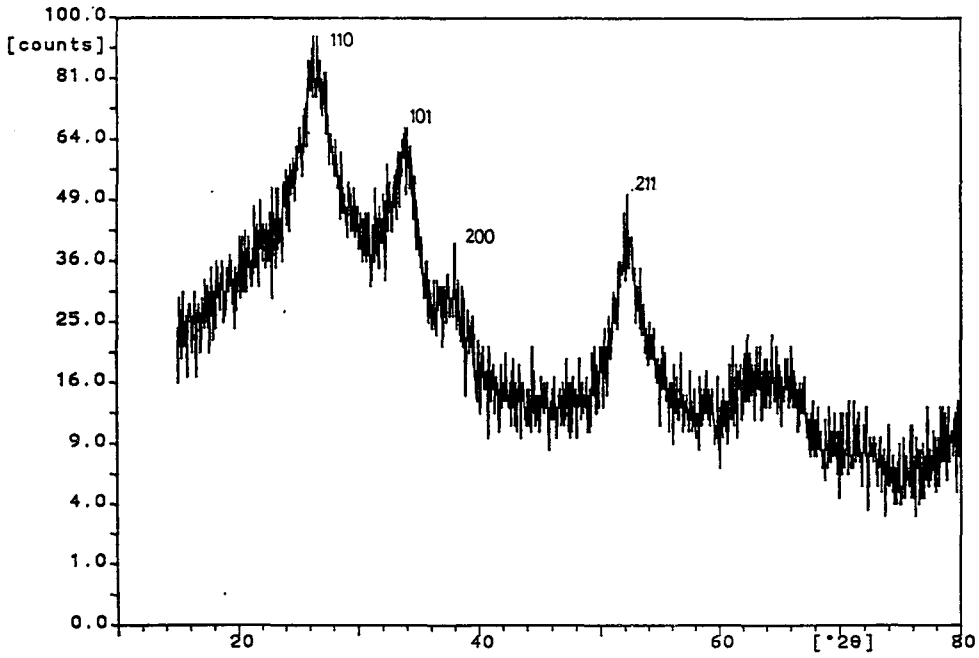
Şekil 7.29'da, reaktif buharlaştırma yolu ile kaplanmış ve ısıtma işlemine tabi tutulmamış olan In_2O_3 'ün X - Ray analizi görülmektedir. Buradan yapının, kristal bir yapı olduğu söylenemez. Ancak Şekil 7.30'daki 300°C'de ısıtma işlemi sonraki durumu gösteren grafiğe bakarak, rahatlıkla yapının kristalleştiği söylenebilir.



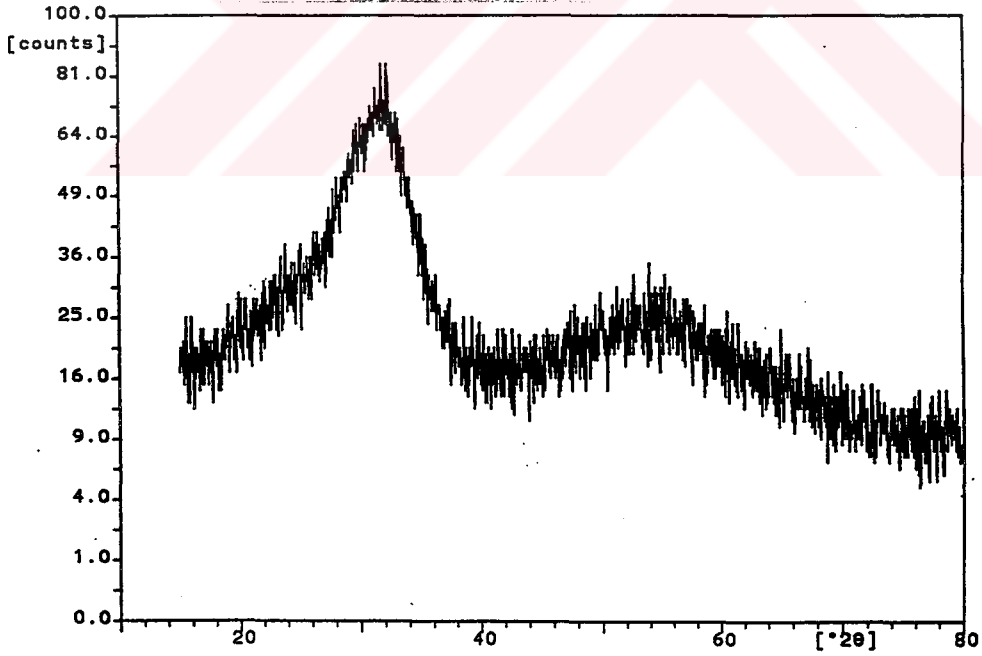
Şekil 7.26. Film kalınlığının ısıtılma sıcaklığı ile değişimi.



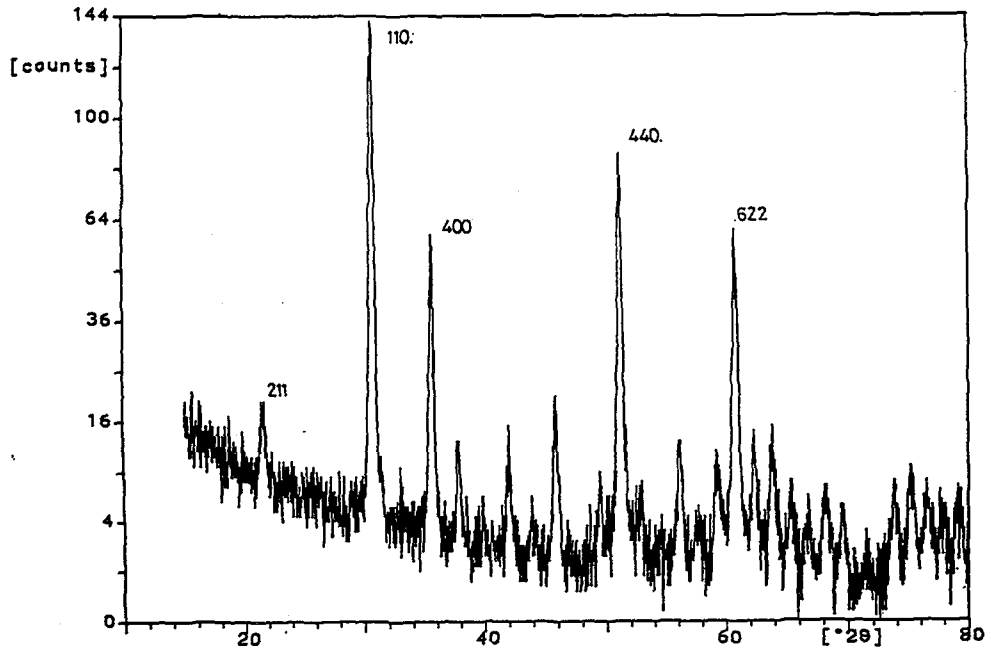
Şekil.7.27. Sol gel tekniği ile kaplanmış ve 100°C'de ısıtılmış SnO₂'nin X - Ray difraktometrisi ile alınan x - ray kırınımalarının açığa bağlı gösterimleri.



Şekil.7.28. Sol gel tekniği ile kaplanmış ve 300°C 'de ısıtılmış SnO_2 'nin X - Ray difraktometrisi ile alınan x - ray kırınımalarının açığa bağlı gösterimleri.



Şekil 7.29. Reaktif buharlaştırma yolu ile kaplanmış ve ısıtılma tabi tutulmamış olan In_2O_3 'in X - Ray analizi görüntüsü



Şekil 7.30. Reaktif buharlaştırma yolu ile kaplanmış ve 300°C 'de ısıtılmış ve tutulmuş olan In_2O_3 'in X - Ray analizi görüntüsü.

BÖLÜM 8. TARTIŞMA

Bu çalışmada sol-gel kullanılarak hazırlanan filmlerin SnO_2 oldukları, hem mikroprob analizi hem de X - Ray difraktometre yöntemi ile, reaktif buharlaştırma yöntemi ile hazırlanan filmlerin In_2O_3 oldukları X - Ray difraktometre ile tesbit edilmiştir.

1500, 2000, 2500, 3000 ve 3500 devir / dak döndürme hızlarında 3 kat olarak kaplanan SnO_2 filmlerin %T - λ eğrileri çizilmiş, devir sayısı arttıkça hem ekstremum noktalarda bir kayma gözlenmiş, hem de bu noktaların sayısı değişmiştir. Bu durum, filmlerin farklı kalınlıkta olmalarından ileri gelmektedir.

Devir sayısı arttıkça, optik geçirgenliğin de arttığı gözlenmiştir. Bunun sebebi, dönme hızının etkisi ile daha ince filmler oluşmasıdır.

Swanepoel metodu kullanılarak optik sabitler hesaplanmış, devir sayısının artmasıyla optik sabitlerin büyüdüğü görülmüştür. Devir sayısının artması ile film kalınlığının azalmasına rağmen, optik sabitlerin büyümesinin sebebi daha yüksek devir hızında kaplanan filmlerin daha sıkı yapıda, daha az gözenekli olmalarıdır.

SnO_2 için, en iyi dönme hızı olarak tesbit edilen 2000 devir / dak devir hızı kullanılarak, 1, 3, 4, 5 ve 6 kat kaplanan filmlerin %T - λ eğrileri verilmiştir. Burada da katman sayısının artması ile ekstremum sayılarının arttığı kolaylıkla görülebilir. Bu da film kalınlığının artışı sonucu ortaya çıkmaktadır. Ayrıca kat sayısı arttıkça, optik geçirgenliğin düştüğü, kırılma indisinin yükseldiği gözlenmiştir.

2500 devir / dak döndürme hızında hazırlanan SnO_2 numuneler, 100, 300, 400 ve 500°C'de ısıtma işlem uygulandığında, ısıtma işlem sıcaklığı ile ekstremum

noktaların sayısının düştüğü görülmüştür. Buradan da kalınlığın azaldığı sonucu çıkartılabilir.

Döndürerek kaplama ve daldırarak kaplama yöntemleri kullanılarak, yaklaşık aynı kalınlıkta hazırlanan filmlerin optik sabitlerinin dalga boyu ile değişimleri incelenmiş, döndürerek kaplama metodu ile hazırlanan numunelerin optik sabitleri, daldırarak kaplama metodu ile hazırlanan numunelerinkinden daha büyük çıkmıştır. Bunun sebebi, döndürerek kaplama metodunda, daldırarak kaplamam metoduna göre daha sıkı ve daha az gözenekli yapıda numuneler elde edilmesidir.

Hazırlanan SnO_2 filmler üzerinde ısıtma işlem sıcaklıkları değiştirilmek sureti ile bir inceleme yapılmıştır. Hazırlanan 100 C°'de kurutulan filmler, 300 C°, 500 C° ve 600 C° sıcaklıklarda ısıtma işlemine tabi tutulmuşlar ve bu işlem sonrasında şu sonuç elde edilmiştir. Düşük ısıtma işlem sıcaklığı ile yapıda meydana gelen sıkışma sonucunda filmin kırılma indisi artmış, daha yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça, kristalleşmenin artması sonucu indide düşme görülmüş, 600 C° sıcaklıkta ise, indis ilk halinden daha düşük bir değere ulaşmıştır. Yani ısıtma işlemiyle sıkılaşan yapı, aynı zamanda kristalleşmiş ve düşük bir kırılma indisi elde edilmiştir.

Reaktif buharlaştırma yöntemi ile hazırlanan In_2O_3 numunelerin optik geçirgenliklerinin ısıtma işlem sıcaklığı ile arttığı, kırılma indisi değerinin düştüğü gözlenmiştir. Bunun sebebi, In_2O_3 'ün bu sıcaklıkta kristalleşmiş olmasıdır.

Sol-gel SnO_2 ve reaktif buharlaştırma ile kaplanmış olan In_2O_3 numunelere aynı sıcaklıkta ısıtma işlemi uygulanmış, X - Ray difraktometre ölçümleri sonucunda In_2O_3 'ün daha fazla kristalleştiği görülmüştür. Başka bir deyişle, In_2O_3 filmin kristalleşme sıcaklığı, SnO_2 filmin kristalleşme sıcaklığından daha düşüktür.

SnO_2 için hem direk geçiş, hem de indirek geçiş mümkündür. Bu çalışmada elde edilen SnO_2 numunelerin direk geçişli oldukları tespit edilmiştir. Buna göre spin kaplama metodu ile 1500, 2000 ve 2500 devir / dak döndürme hızları ile

kaplanan numunelerde enerji band aralıklarının dönme hızı ile değişmediği gözlenmiştir.

Döndürerek kaplama metodu ile 2500 devir / dak devir hızında kaplanan ve 100°C, 300°C ve 500°C’de ısıtılma tabi tutulan numunelerde enerji band aralığı, ısıtılma sıcaklığı ile düşmektedir.

Isıtılma tabi tutulmayan In_2O_3 ile, 100°C, 300°C ve 450°C ’de ısıtılma tabi tutulan numuneler için elektriksel dirençler ölçülmüş, direncin, ısıtılma sıcaklığı ile düştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca ısıtılma tabi tutulmayan In_2O_3 ile ITO için yapılan ölçümlerde, kalay katkılı indium için, katkısız halinden düşük bir değer okunmuştur.

Bu çalışmada bulunan elektriksel özellikler ve optik sabitler, Tablo 8-1’de literatürden bulunmuş değerlerle karşılaştırılmıştır.

Tablo 8.1. Değişik yöntemlerle hazırlanan In_2O_3 , SnO_2 ve ITO filmlerin enerji band aralıkları kaplama yöntemi ve elektriksel dirençleri

Film	Kaplama Yöntemi	Enerji Band Aralığı (eV)	Direnç (Ωcm)	Referans
IO	darbeli lazer depozisyonu	-	1.4×10^{-4}	[26]
IO	reaktif buharlaştırma	-	4×10^{-4}	[10]
IO	ısı buharlaştırma	-	2×10^{-4}	[27]
IO	reaktif buharlaştırma	-	7×10^{-5}	[28]
TO	sol-gel	3.25 - 3.45	6×10^{-3}	[29]
TO	reaktif sputtering	4.18 - 4.20	-	[30]
TO	CVD	3.95	-	[31]
ITO	reaktif buharlaştırma	-	3.7×10^{-4}	[32]
ITO	elektron ışını buharlaştırma	-	$\leq 3 \times 10^{-4}$	[33]
IO	reaktif buharlaştırma	-	1.89×10^{-5}	bu çalışma
ITO	reaktif buharlaştırma	-	1.38×10^{-4}	bu çalışma
TO	sol-gel	4.42 - 4.395	-	bu çalışma

KAYNAKLAR

- [1] BADEKER K., Ann. Phys. (Leibzig), 22. s. 749, (1907)
- [2] COHNE G.S., "The Laboratory Handbook of Materials, Equipment, and Technology", New Jersey, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, s. 197-215, (1992)
- [3] WU W., CHIOU B., Applied Surface Science, 68, s. 497-504, (1990)
- [4] STJERNA B., GRANVIST C.G., Appl. Phys. Lett., 57 (19), s. 1989-1991, (1990)
- [5] COCHRANE G., ZHENG Z.T., SMITH G.B., SPIE, vol 2017, s. 68-74, (1990)
- [6] KARASAWA T., MIYATA Y., Thin Solid Films, 223, s. 135-139, (1993)
- [7] NAGATAMO T., MARUTA Y., OMOTO O., Thin Solid Films, v 192, n 1, s. 17-25, (1990)
- [8] HABERMEIER H.U., Thin Solid Films, 80, s. 157-160, (1981)
- [9] NASEEM S., IQBAL M., HUSSAIN K., Solar Energy Materials and Solar Cells, 31, s. 155-162, (1993)
- [10] LASER D., Fifth International Thin Films Congress, s. 21-25, (1981)
- [11] GONZALES-OLIVER C.J.R., Journal of Non-Crystalline Solids, 82, s. 400-410, (1986)
- [12] TAKAHASHI Y., WADA Y., Journal Elektrochem. Soc., 137, s. 267-272, (1990)
- [13] SWANEPOEL R., J. Phys. E: Sci. Instrum. Cilt 16, s. 1214-1222, 1983
- [14] VALDES L.B., Proc. I.R.E., 42, s. 420-427, 1954
- [15] SMITHS F.M., The Bell System Tech. J., s. 711-718, May 1958
- [16] MAISSEL L.I., GLANG R., "Hand Book of Thin Film Technology", McGraw Hill Book Company, New York, (1970)
- [17] FARADAY M., Phil. Trans., 147, s. 145, 1857

- [18] BRINKER C.J., SCHERER G.W., Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, San Diego, USA. (1990)
- [19] HEAVENS O.S., Optical Properties of Thin Films, eds. Hass G. and Thun R.E., Academic Press, New York, s. 193, (1964)
- [20] GENÇELİ O.F., Optik Ölçme Metodları. İ.T.Ü., Türkiye, (1989)
- [21] MANIFACIER J.C., GASIOT J., Fillard J.P., J. Phys. E: Sci. Instrum., 9, s. 1002-1004, U.K, (1976)
- [22] AKPINAR S., Yarı İletkenler Fiziği, İ.Ü.. Türkiye, (1979)
- [23] CHOPRA K.L., MAJOR S., PANDYA K.. Thin Solid Films, 102, s. 1-46, (1983)
- [24] VOSSEN J.L., Phys. Thin Films, 9, s.1, (1977)
- [25] KEITHLEY Ins.,Inc., Low level Measurements, USA, (1992)
- [26] ZHENG J.P., KWOK H.S., Appl. Phys. Lett., 63, s. 1-3, (1993)
- [27] PAN C.A., MA T.P., Appl. Phys. Lett., 37, s. 163-165, (1980)
- [28] NATH P., BUNSHAH R.F., BASOL B.M., STAFFSUD O.M., Thin Solid Films, 72, s. 463-468, (1980)
- [29] PARK S.S., MACKENZIE J.D., Thin Solid Films, 258, s. 268-273, (1995)
- [30] GIULIO M.Di., MANNO D., MICOCCI G., RELLA R., SICILIANO P., TEPORE A., Solar Energy Materials and Solar Cells, 31, s. 235-242, (1993)
- [31] SUNDARAM K.B., BHAGAVAT G.K.. J. Phys. D: Appl. Phys., 14, s. 921-925, (1981)
- [32] MIZUHASHI M., Thin Solid Films 70, s. 91, (1980)
- [33] HJORTSBERG A., HAMBERG I., GRANQVIST C.G., Thin Solid Films 90, s. 323, (1982)

ÖZGEÇMİŞ

1970 yılında İstanbul'da doğan Denizhan ATEŞALP, 1987 yılında İstanbul Erenköy Kız Lisesi'ni iyi dereceyle bitirerek. aynı yıl, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü'nde üniversite hayatına başlamıştır. 1992 yılında bu bölümden iyi derece ile mezun olmuş, aynı yıl, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Fizik Mühendisliği Bölümü'nde Yüksek Lisans Eğitimi'ne başlamaya hak kazanmıştır. 1994 yılının Ekim ayında TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü'nde (UME) araştırmacı olarak göreve başlamıştır. Yazar, halen, UME Direnç Laboratuvarı'nda araştırmacı olarak görevini sürdürmektedir.