

İki Bileşenli Metal Oksit Yarı iletkenlerin Üretilmesi ve Optik Özelliklerinin Belirlenmesi

Burhan Coşkun*

Fizik, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kırklareli Üniversitesi, Kırklareli, Türkiye
burhan.coskun@klu.edu.tr

(Geliş/Received: 07/02/2020;

Kabul/Accepted: 17/02/2020)

Öz: Bu çalışmada; Metal oksit bir malzeme olan TiO₂'in yapısal ve optiksel özelliklerinin incelenmesi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında Sol-jel metodu kullanılarak katkısız ve demir (Fe) katkılı TiO₂ ince filmler p-tipi Silisyum (Si) alttaşlar üzerine büyütülmüştür. İkinci aşamada, büyütülen ince film numunelerinin yapısal ve optiksel özellikleri incelenmiştir. Hazırlanan numunelerin yapısal özellikleri X ışını kırınım cihazı (XRD) ile incelenmiş ve Fe katkılı TiO₂ ince film numunelerinin faz yapısının büyük oranda değiştiği görülmüştür. Numunelerin optiksel özellikleri için kırılma indisi (*n*) ve sönüm katsayısı (*k*) gibi optik özellikler incelenmiş ve bu özelliklerin çeşitli yüzdelerdeki Fe katkı oranına bağlı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, ince film numunelerinin dielektrik sabitinin gerçel (ϵ_1) ile sanal kısımlarının (ϵ_2) ve a.c. elektriksel iletkenlik (σ) değerlerinin dielektrik kayıpların bir fonksiyonu olarak artan voltajla arttığı belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: İki Bileşenli Metal Oksit Yarı iletkenler, Dielektrik Özellikler, Sol-Jel Metodu, Sönüm Katsayısı

Fabrication Two Component Metal Oxide Semiconductors and Determination of Optic Properties

Abstract: In this work, structural and optical properties of TiO₂ metal oxide thin films were examined in two sections. In the first section of the work, undoped and Fe doped TiO₂ thin films were produced on a p-type silicon substrate using the sol-gel method. In the second part, the optical and structural properties of the growth thin films were investigated. Structural properties of the films were investigated using X-ray diffractometry (XRD) and it was seen that Fe dopant alters the structure of the films. In the investigation of the optical properties, refractive index (*n*) and absorption coefficient (*k*) were assessed; it was illustrated that such optic properties closely depend on the Fe doping rate. Real (ϵ_1) with imaginary (ϵ_2) parts and a.c. electrical conductivity (σ) of dielectric constant were determined which was found to be a function of electrical permittivity and showed increasing trend with increasing voltage.

Key words: Two Component Metal Oxide Semiconductors, Dielectric Properties, Sol-Gel Method, Damping Coefficient

1. Giriş

Titanyum Dioksit (TiO₂), fotokatalitik alanlarda geniş bir kullanım alanına sahip olan yarı iletken bir malzemedir. TiO₂, üç farklı kristal yapıya sahiptir. Bunlar; brokit, anataz ve rutildir. Brokit formu çok az bulunmakla birlikte, fotokatalizör olarak da hemen hemen hiç kullanılmamaktadır. Anataz ve rutil, tetragonal yapıda iken brokit ise ortorombik yapıya sahiptir. Rutil, termodinamik açıdan en kararlı faz iken, anataz fazı daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip ve birçok çalışmada yaygın olarak kullanılmaktadır [1-4].

TiO₂, yanıcı özelliği, kimyasal kararlılığı, üstün optik, elektrik ve antibakteriyel özelliklerinden dolayı endüstride birçok kullanım alanına sahiptir. UV ışığı ile etkileşerek suyun içindeki organik kirleticileri CO₂ ve H₂O'ya dönüştürerek zehirsiz hale getirir. Suyu temizleyebilme etkisi gösterir. Tütün kokusu, benzin kokusu gibi buharlaşan organik bileşikler parçalayarak koku giderme ya da NO_x, sigara dumanı ile kirlenmiş havayı temizleme etkisine de sahiptir. Yağlı egzoz gazları ile kirlenen dış cepheler TiO₂'nin anti statik, süper oksidan ve hidrofilik özelliği nedeni ile hava şartlarının da yardımıyla kendi kendini temizleyebilme özelliği gösterir. Bu özellik, yollarda temizlenmesi mümkün olmayan ortamların yağmur, kar gibi doğal hava şartları ile temizlenebilmesini, mağazalarda vitrinlerin, araçlarda görüş açısını olumsuz yönde etkileyen kirli camlarının temizlenebilmesini sağlar [5-7].

TiO₂, 1850 °C gibi çok yüksek erime sıcaklığına sahip olduğu için optik kaplama malzemesi olarak da kullanılır. Yansıtıcı filmler (AR) fotovoltaik devrelerde verimliliği artırdığından güneş pillerinin en çok araştırılan kısımlarındandır. Kırılma indisi farklı iki materyalden oluşan bir sistemin ara yüzeyine gelen ışık, ortamlar arasındaki kırılma indisi farklılığından dolayı yansıma kayıplarına uğrar. Yansıma kayıplarını önlemek için, kaplama maddesi olarak kullanılacak madde ile kaplanacak maddenin kırılma indisleri arasında doğru bir ilişki kurulmalıdır [8]. TiO₂'in sıcaklığa duyarlı optik devrelerde kaplama malzemesi olarak kullanılmasının avantajları;

* Sorumlu Yazar: burhan.coskun@klu.edu.tr, Yazarın ORCID Numarası: 0000-0002-8242-9921

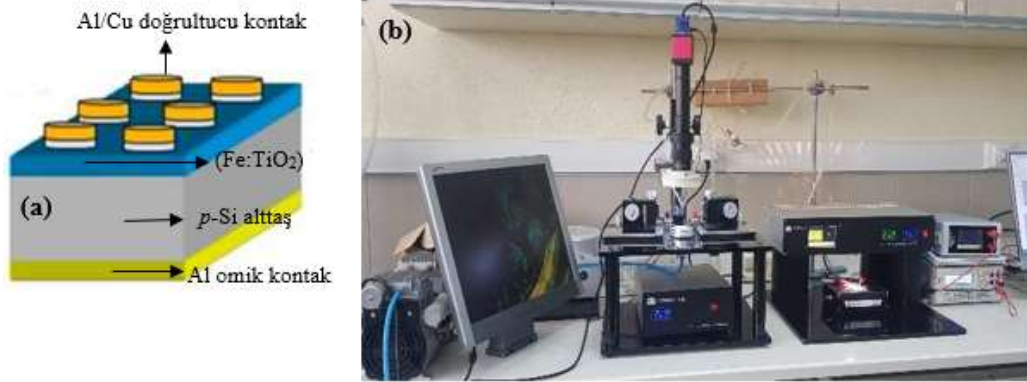
yüksek sıcaklıklara dayanma gücü, görünür ve yakın görünür bölgede düşük soğurma, dikkate değer termo-optik etki, yüksek kırılma indisine (626 nm’de $n \sim 2$) sahip olma özelliği olarak sıralanabilir [9].

TiO₂ üretimi ile ilgili olarak RF saçırma, ultrasonik sprey, kimyasal buhar depolama, darbeli lazer biriktirme, DC magnetron ve sol-jel gibi birçok ince film kaplama yöntemleri kullanılmaktadır. Bu teknikler arasında Sol-Jel; kolay ve ekonomik olması nedeniyle çok tercih edilenler arasındadır. Sol-Jel spin kaplama yöntemi; maliyet etkinliği avantajının yanı sıra çeşitli alttaşlar üzerindeki birçok bileşimin inceliği, basitliği, mükemmel bileşim kontrolü, homojenliği ve düşük kristalleşme sıcaklığı gibi belirgin avantajlara da sahiptir [10, 11].

2. Materyal ve Yöntem

Katkısız TiO₂ ve Fe katkılı TiO₂ fotodiyotlar, *p*-Si alttaşlar üzerine büyütüldü. Numuneler hazırlanmadan önce, *p*-tipi Si alttaşların üzerindeki kirlilikleri gidermek ve kristal yüzeyindeki pürüzleri ortadan kaldırmak için kimyasal temizleme işlemleri yapıldı. *P*-Si tabakalar sırasıyla, 5 dk alkol ve 5 dk saf suda olmak üzere ultrasonik banyo içerisinde bekletilip Azot gazı yardımıyla kurutuldu. Bu işlemten sonra, yaklaşık 500 Å kalınlığında olan yüksek saflıktaki Alüminyum (Al) metali, 6×10^{-6} Torr’ da termal buharlaştırma sistemi kullanılarak Si’ nin arka tarafına buharlaştırıldı. Omik teması oluşturmak için, numuneler kuru azot akışı altında 5 dakika boyunca 570° C’ de tavlandı. İnce film numunelerini hazırlamak için, 0,5 M çinko asetat, 10 ml izopropanol (IPA) içerisinde çözündürüldü. Çözeltiye, % 0,2 ve % 0,5 molar oranlarında demir asetat ilave edildi ve 500 rpm’ de manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırıldı. Çözeltiye dengeleyici olarak sıvı etanolamin içinde tamamen çözünen metalik tuzlar ilave edildi. Daha sonra *p*-tipi Si alttaşlar sırasıyla 5 dakika IPA ve saf su içinde tutulduktan sonra azot gazı ile kurutuldu. Hazırlanan çözeltilerle beraber, *p*-tipi Si tabakalar 30 sn 3000 devir/dk döndürerek spin kaplama yöntemiyle işleme alındı. 150 °C sıcaklığında 5 dk ısıtılan alttaşlara fırında 450 °C’ de 1 saat tavlama işlemi uygulandı. Film hazırlama işlemlerinden sonra oda sıcaklığında ince filmlerin üzerine 100 mm kalınlıkta 1 mm ebatında, Al/Cu Schottky/doğrultucu kontaklar oluşturuldu.

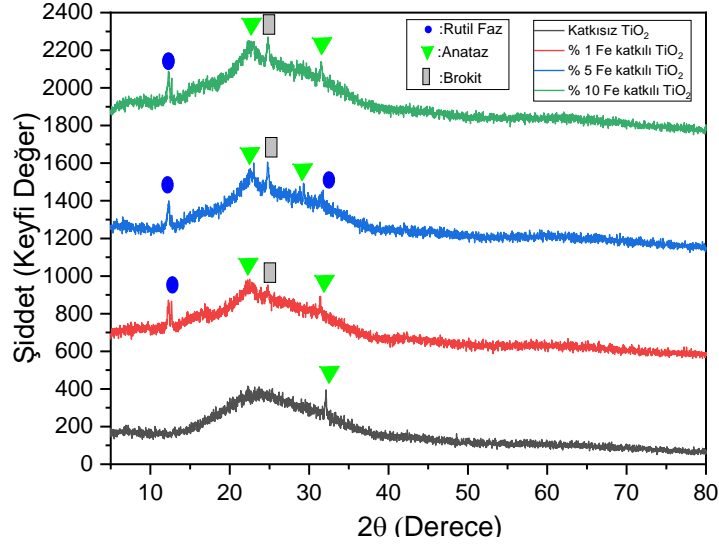
Numunelerin dielektrik karakterizasyonları oda sıcaklığında, Fırat Üniversitesi Nanoteknoloji Laboratuvarı’ndaki FYTRONIX FY-7000 elektronik deney düzeneğinde gerçekleştirildi. Numunelerin şematik gösterimi ve deney düzeneği Şekil 1 (a) ve (b)’ de sırasıyla gösterilmiştir.



Şekil 1. (a) Al/Fe:TiO₂/*p*-Si yapısının şematik gösterimi (b) Al/Fe:TiO₂/*p*-Si ve Al/ TiO₂/*p*-Si numunelerin dielektrik ölçümleri için kullanılan deney düzeneği

3. Araştırma Bulguları ve Tartışma

Katkısız ve farklı oranlarda Fe katkılanmış TiO₂ ince film numunelerinin yapısal özelliklerini incelemek için alınan XRD desenleri Şekil 2’de gösterilmektedir. Şekil 2’de görüldüğü gibi katkısız TiO₂ ince film numunesine ait XRD deseni yalnızca brokit fazına ait pik ihtiva ederken, Fe katkılı TiO₂ ince film numunelerinin faz yapısı büyük oranda değişmektedir. Brokit faza ilaveten, % 1, % 5 ve % 10 oranlarında Fe katkılanmış TiO₂ ince film numunelerinin XRD desenleri anataz ve rutil faz piklerini içermektedir. Buradan anlaşılmaktadır ki, Fe katkısı TiO₂ ince film numunesinin yapısal özellikleri ve faz bileşenleri üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir. Şekil 2’deki tüm XRD desenlerinde tespit edilen fazlar JCPDS kartlarına uygun olarak tanımlanmıştır (Anataz: 71-1166, Brokit: 29-1360, Rutil: 89-3850).



Şekil 2. Katkısız ve Fe- katkılı TiO₂ ince filmlerinin XRD spektrumları.

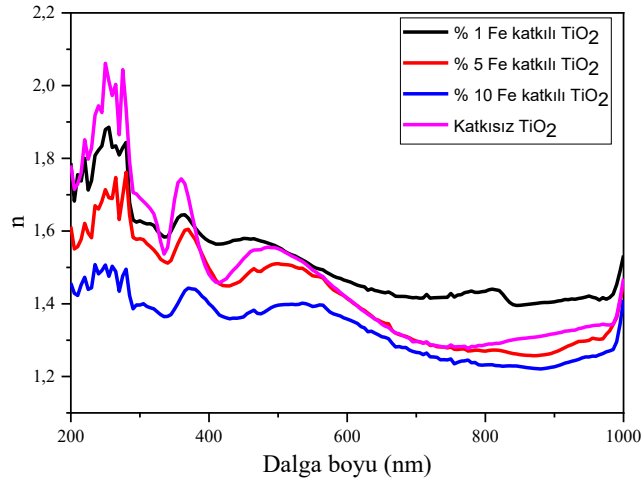
Kırılma indisi optik malzemeler ve uygulamaları için önemli bir parametredir. Bu nedenle numunelerin optik sabitlerini belirlemek önemlidir. Kırılma indisi aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır [12-17]:

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

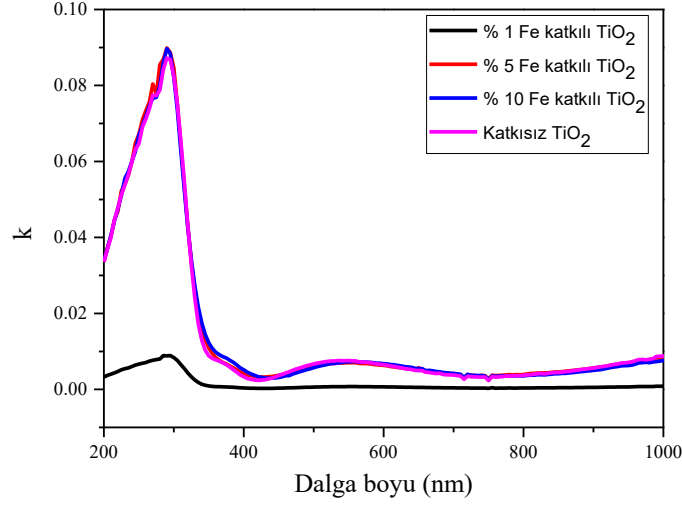
$$n = \left(\frac{1+R}{1-R} \right) + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (2)$$

Burada k ($k = \alpha\lambda/4\pi$) sönüm katsayısıdır.

% 1 , % 5 ve % 10 Fe katkılı TiO₂ ince filmleri için n ve k 'nın dalga boyuna karşı spektral dağılımı sırasıyla Şekil 3 ve Şekil 4'de gösterilmiştir. Elde edilen n ve k değerleri bu parametrelerin çeşitli yüzdelerdeki Fe katkı konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermektedir. n değerleri yaklaşık olarak 1,3 ile 2,2 arasında elde edilmiştir. Fe katkı konsantrasyonundaki azalma ile kırılma indisinde artış gözlenmiştir. Her bir numune için n ve k karakterizasyonları düşük dalga boyu bölgesinde önemli bir pik verir.



Şekil 3. Katkısız ve Fe katkılı TiO₂ ince filmlerin kırılma indisinin dalga boyu ile değişimi



Şekil 4. Katkısız ve Fe katkılı TiO₂ ince filmlerinin sönüm katsayısının dalga boyu ile değişimi

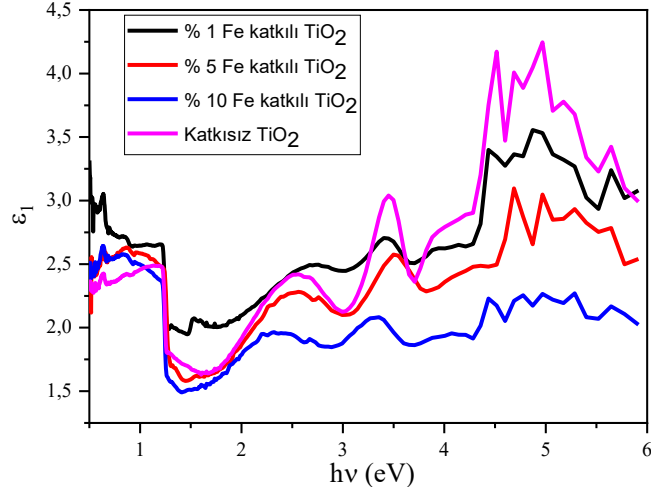
Kompleks dielektrik sabitinin ($\widehat{\epsilon}$) frekans dağılımı, çok katmanlı yapılarda ışığın yayılmasını, yansımalarını ve kaybını tamamen karakterize eder. Malzemenin elektronik yapısı hakkında bilgi verir. Herhangi bir katı malzemenin optik özellikleri kompleks kırılma indisi ($\widehat{n} = n(\lambda) + ik(\lambda)$) ve dielektrik fonksiyonu ($\widehat{\epsilon} = \epsilon_1(\lambda) + i\epsilon_2(\lambda)$) ile karakterize edilir. Dielektrik sabitinin gerçekte ϵ_1 (normal dielektrik sabitini temsil eder) ve sanal kısımları ϵ_2 (serbest taşıyıcıların radyasyonla ilişkili absorpsiyonunu temsil eder) aşağıdaki ilişki ile belirlenir [18-20]:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 = \epsilon_\infty - \left(\frac{e^2 N}{4\pi C^2 \epsilon_0 m^*} \right) \lambda^2 \quad (4)$$

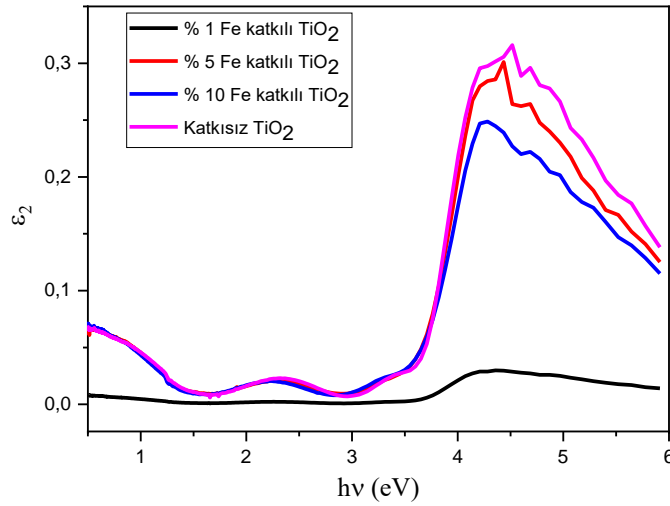
$$\epsilon_2 = 2nk = \left(\frac{\epsilon_\infty \omega_p^2}{8\pi^2 C^3 \tau} \right) \lambda^3 \quad (5)$$

Burada τ optik durulma/relaksasyon zamanı ve $\omega_p = 2\pi\nu$ fotonun açılmal frekansdır. Çeşitli yüzdelerde Fe katkılanmış (% 1, % 5, % 10) TiO₂ ince filmleri için ϵ_1 and ϵ_2 ' nin foton enerjisine ($h\nu$) bağıllığı sırasıyla Şekil 5 ve 6' da verilmiştir.

Dielektrik fonksiyonunun gerçekte ve sanal kısımları her bir dielektrik spektrum modelinde aynı karakterizasyonu sergiler ancak; gerçekte kısmının değeri sanal kısmın değerinden daha yüksektir. Dielektrik sabitlerinin foton enerjisi ile değişimi, tanımlanan enerji aralığında üretilen katkısız ve Fe katkılı TiO₂ ince filmlerinde fotonlar ve elektronlar arasında bazı etkileşimlerin olduğuna işaret eder. Bu etkileşimler dielektrik fonksiyonunun gerçekte ve sanal kısımlarının şekillerinde görülür ve dielektrik spektrumunda malzeme türüne bağlı olan pik oluşumlarının nedenidir [21].



Şekil 5. Katkısız ve Fe katkılı TiO₂ ince filmlerinin dielektrik sabitinin gerçek kısmının foton enerjisine bağlı grafiği



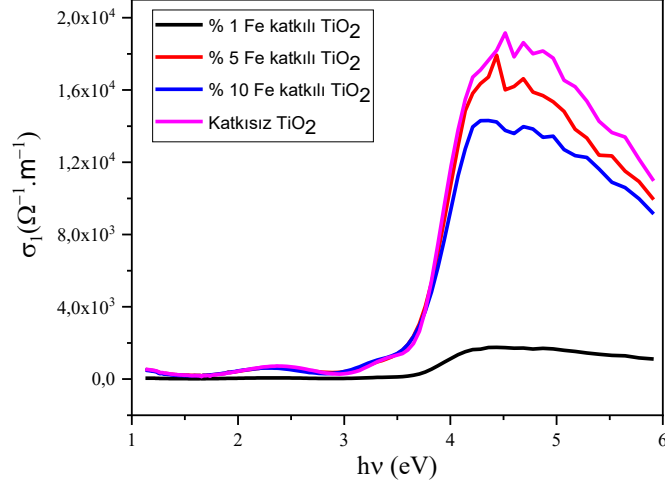
Şekil 6. Katkısız ve Fe katkılı TiO₂ ince filmlerinin dielektrik sabitinin sanal kısmının foton enerjisine bağlı grafiği

Optoelektronik cihazlardaki uygulamaları için katkısız ve Fe katkılı TiO₂ ince filmlerinin optik iletkenliklerini (σ_{opt}) bilmek önemlidir. Optik iletkenlik, malzemelerin optik özelliklerini tanımlayan önemli niceliklerden biridir. σ_{opt} , bir malzemenin izin verilen bant arası optik geçişlerini tespit etmek için kullanılır. Kompleks optik iletkenlik ($\hat{\sigma} = \sigma_1(\lambda) + i\sigma_2(\lambda)$) kompleks dielektrik fonksiyonla ($\hat{\epsilon} = \epsilon_1(\lambda) + i\epsilon_2(\lambda)$) ilişkilidir [22].

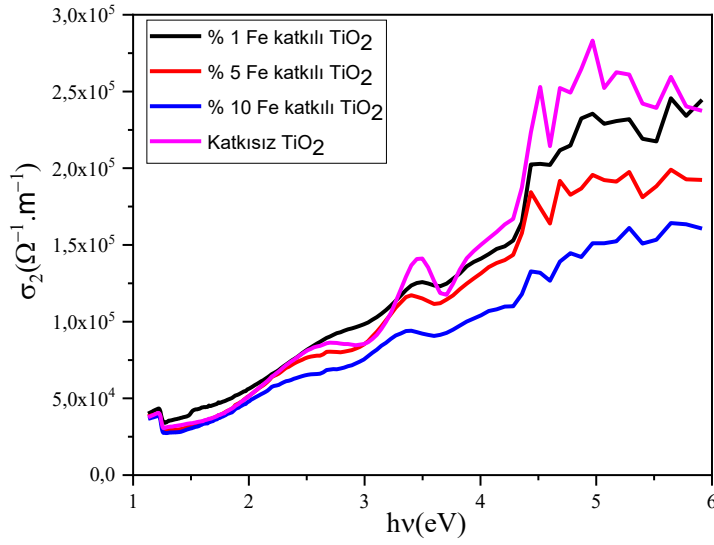
$$\sigma_1 = \omega\epsilon_2\epsilon_0 \text{ ve } \sigma_2 = \omega\epsilon_1\epsilon_0 \quad (6)$$

Burada σ_1 optik iletkenliğin gerçek kısmı, σ_2 ise sanal kısmıdır ve ϵ_0 boş uzayın geçirgenliğidir. Katkısız ve Fe katkılı ince filmler için foton enerjisinin bir fonksiyonu olarak σ_1 ve σ_2 kısımları sırasıyla Şekil 7 ve 8' de gösterilmiştir. Katkısız ve Fe katkılı TiO₂ ince filmler için σ_1 ve σ_2 değerlerinin optik iletkenlik spektrumundaki her bir deseni aynı karakterizasyonu göstermiştir. Şekil 7' de görüldüğü gibi katkısız ve % 5 ve % 10 Fe katkılı TiO₂ ince filmler için σ_1 değeri, 4 ile 5 eV foton enerjisi aralığında geniş bir pik vermiştir. Bu pikin kökeni optik bantlar arası geçişe bağlanabilir. Şekil 8' de görüldüğü gibi katkısız ve Fe katkılı TiO₂ ince filmler için optiksel

iletkenliğin sanal kısımları $h\nu$ ' nün fonksiyonu olarak artan Fe katkısı ile periyodik olarak azalmıştır. Ayrıca her desen için σ_2 değerleri foton enerjisi arttıkça artmıştır.



Şekil 7. Katkısız ve Fe katkılı TiO₂ ince filmlerinin optik iletkenliğinin gerçek kısmının foton enerjisine bağlı grafiği



Şekil 8. Katkısız ve Fe katkılı TiO₂ ince filmlerinin optik iletkenliğinin sanal kısmının foton enerjisine bağlı grafiği

4. Sonuçlar

Bu çalışmada Fe katkısının Sol-Jel yöntemiyle sentezlenen TiO₂ ince filmlerin yapısal ve optiksel özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Katkısız ve Fe katkılı TiO₂ ince filmlerin yapısal özelliklerini incelemek için alınan XRD grafiğinde, katkısız TiO₂ ince film numunesine ait XRD deseni yalnızca brokit fazına ait pik ihtiva ederken, Fe katkılı TiO₂ ince film numunelerinin faz yapısının büyük oranda değiştiği görülmüştür. Numunelerin sırasıyla n ve k değerlerinin dalga boyuna bağlı değişimleri incelenmiş ve elde edilen n ve k değerleri bu parametrelerin çeşitli yüzdelerdeki Fe katkı konsantrasyonuna bağlı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, ince filmlerin ϵ_1 , ϵ_2 ve σ değerlerinin frekansa ve voltaja bağlılığı, oda sıcaklığında 10kHz' den 1MHz'e geniş bir frekans aralığında dielektrik kayıpların bir fonksiyonu olarak artan voltajla arttığı belirlenmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Kırklareli Üniversitesi Bilimsel Araştırmaları Destekleme Birimi (KLÜBAP) tarafından, 178 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Chang Y. Supported TiO₂ photocatalysts synthesis and some applications to water purification. MSc, University of Calgary, Canada, 2004.
- [2] Li LM, Sheu DC. Influence of preparation conditions on bactericidal efficacy of TiO₂ containing coating. MSc, Tatung University, Taipei, Taiwan, 2004.
- [3] Diebold U. The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Reports* 2003; 48(5-8): 53-229.
- [4] Yang G, Yan Z, Xiao T, Yang B. Low-temperature synthesis of alkalis doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic performance for degradation of methyl orange. *Journal of Alloys and Compounds* 2013; 580: 15-22.
- [5] Şahin F. Nano TiO₂ sentezi ve uygulaması. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2009.
- [6] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 1972; 238(5358): 37-38.
- [7] Krasicka-Cydzik E, Głazowska I, Michalski M. Hydroxyapatite coatings on titanium and its alloys anodised in H₃PO₄. *Euromat 2005; European Cong. on Advanced Materials and Processes*. Prague, Czech Rep, 175-200.
- [8] Bardakçı S. Sol-Jel Yöntemi ile hazırlanan TiO₂ ince filmlerin optik özelliklerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 2007.
- [9] Gülşen G, İnci MN. Thermal optical properties of TiO₂ films. *Optical Materials* 2002; 18: 373-381.
- [10] Tomandl G, Mangler M, Pippel E, Woltersdorf J. Evidence of nanopores in sol-gel based TiO₂ and TiN ultrafiltration membranes. *Materials Chemistry and Physics*, 2000; 63(2): 139-144.
- [11] Tesfamichael T, Motta N, Bostrom T, Bell JM. Development of porous metal oxide thin films by co-evaporation, *Applied Surface Science* 2007; 253(11): 4853-4859.
- [12] Caglar M, Ilican S, Caglar Y, Yakuphanoglu F. Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film. *Applied Surface Science*, 2009; 255: 4491-4496.
- [13] Abeles F. *Optical Properties of Solids*. London, UK: North-Holland Publishing Company, 1972.
- [14] Hodgson JN. *Optical Absorption and Dispersion in Solids*. 11 New Fetter Lane London EC4: Chapman and Hall Ltd, 1970.
- [15] Yakuphanoglu F, Barım G, Erol I. The effect of FeCl₃ on the optical constants and optical band gap of MBZMA- co-MMA polymer thin films. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 2007; 391: 136-140.
- [16] Yakuphanoglu F, Kandaz M, Yarasır MN, Senkal FB. Electrical transport and optical properties of an organic semiconductor based on phthalocyanine. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 2007; 393: 235-238.
- [17] Swaepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 1983; 16: 1214.
- [18] Fadel M, Fayek SA, Abou-Helal MO, Ibrahim MM, Shakra AM. Structural and optical properties of SeGe and SeGeX (X = In, Sb and Bi) amorphous films. *Journal of Alloys and Compounds* 2009; 485: 604-609.
- [19] Khan AS, Al-Hazmi FS, Heniti S, Faidah AS, Al-Ghamdi A. Effect of cadmium addition on the optical constants of thermally evaporated amorphous Se-S-Cd thin films. *Current Applied Physics* 2010; 145-152.
- [20] Abdel-Aziz MM, Yahia IS, Wahab LA, Fadel M, Afifi MA. Determination and analysis of dispersive optical constant of TiO₂ and Ti₂O₃ thin films. *Applied Surface Science* 2006; 252: 8163-8170.
- [21] El-Korashy A, El-Zahed H, Radwan M. Optical studies of [N(CH₃)₄]₂CoCl₄, [N(CH₃)₄]₂MnCl₄ single crystals in the normal paraelectric phase. *Physica B Condensed Matter* 2003; 334: 75-81.
- [22] Yakuphanoglu F, Sekerci M, Ozturk OF. The determination of the optical constants of Cu (II) compound having 1-chloro-2,3-o-cyclohexylidene propane thin film. *Optics Communications* 2004; 239: 275-280.