

**Nanoyapılı SnO₂ Filmlerinin Sol Jel Spin
Kaplama Metodu ile Elde Edilmesi ve
Karakterizasyonu**

Tuğba KAYAER

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Ocak – 2014

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1109F141**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Tuğba KAYAER'in “**Nanoyapılı SnO₂ Filmlerinin Sol Jel Spin Kaplama Metodu ile Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu**” başlıklı **Fizik** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 03.01.2013 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Doç. Dr. Saliha ILICAN

.....

Üye : Doç. Dr. Murat ERDEM

.....

Üye : Doç. Dr. Yasemin ÇAĞLAR

.....

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun.....tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NANOYAPILI SnO₂ FİLMLERİNİN SOL JEL SPİN KAPLAMA METODU İLE ELDE EDİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Tuğba KAYAER

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Saliha ILICAN

2013, 68 sayfa

Bu çalışmada, borofloat alttaşlar üzerine sol jel spin kaplama metodu kullanılarak katkısız ve F katkılı SnO₂ filmleri elde edilmiştir. Filmlerin yapısal özellikleri X-ışınları kırınım (XRD) cihazıyla, yüzeysel özellikleri alan etkili taramalı elektron mikroskopuyla (FESEM) ve optik özellikleri ultraviyole görünür bölge (UV-VIS) spektrofotometre ile araştırılmıştır. Katkısız ve F katkılı SnO₂ filmlerinin XRD desenlerinden filmlerin polikristal yapıya sahip oldukları, tetragonal rutil yapıda kristallendikleri sonucuna varılmıştır. Ayrıca filmlerin tanecik boyutu, örgü parametreleri ve yapılanma katsayısı gibi yapısal parametreleri de hesaplanmıştır. Bütün filmlerin (110) tercihli yönelimine sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca diğer yönelimlerin düşük şiddette ve (101), (200) ve (211) düzlemlerinde olduğu gözlemlenmiştir. FESEM görüntülerinden, filmlerin nanoyapılı parçacıklara sahip olduğu ve parçacık boyutunun flor katkısıyla azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca tüm filmlerin homojen bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Filmlerin optik bant aralıkları optik soğurma spektrumu yardımıyla belirlenmiştir. Buna göre; katkısız filmler için optik bant aralığı 3,48-4,23 eV arasında, F katkılı SnO₂ filmleri için ise 3,69-4,16 eV arasında bulunmuştur. Filmlerin kırılma indisi, sönüm katsayısı ve dielektrik sabitleri gibi optik sabitleri de hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Nanoyapı, Flor katkılı SnO₂ filmi, Sol jel spin kaplama, Optik bant aralığı, Optik sabit.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

DEPOSITION and CHARACTERIZATION of NANOSTRUCTURED SnO₂ FILMS by SOL GEL SPIN COATING METHOD

Tuğba KAYAER

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Departments of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Saliha ILICAN

2013, 68 pages

In this work, undoped and F doped SnO₂ films were deposited on borofloat substrates by sol gel method using spin coating technique. The structural, morphological and optical properties of these films were investigated by X-ray diffraction (XRD) analyzer, field emission scanning electron microscope (FESEM) and UV-VIS spectrophotometer, respectively. From the XRD spectra of the undoped and F doped SnO₂ films were found to have a tetragonal rutile structure with a polycrystalline nature. Structural parameters (grain size, lattice parameters, texture coefficients) have been calculated. All of the films show the preferred orientation along the plane(110). Other orientations (101), (200) and (211) are also observed, but with lower intensities. It was seen that the SnO₂ films have nanostructured particles and have decreased the particle sizes with the incorporation of fluorine from the FESEM images. Also, it was observed that the films have homogeneous. The optical band gaps of the films were determined by using the analysis of optical absorption spectra. The optical band gaps of the undoped and F doped SnO₂ films were found to be 3.48-4.23 eV and 3.69-4.16 eV, respectively. Also, the optical constants of the films (refractive index, extinction coefficient and dielectric constants) were calculated.

Keywords: Nanostructure, Fluorine doped SnO₂ film, Sol gel spin coating, Optical band gap, Optical constant.

TEŞEKKÜR

Çalışmam sırasında bana yol gösteren, yardımlarını esirgemeyen, bilimsel katkılarını çalışmamın her aşamasında gördüğüm değerli hocam Doç. Dr. Saliha ILICAN’a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her aşamasında yardım ve desteklerini gördüğüm Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyeleri Doç. Dr. Yasemin ÇAĞLAR ve Prof. Dr. Müjdat ÇAĞLAR’a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarında bana yardımcı olan, laboratuvar aşamalarını öğrenmemde büyük katkısı olan Arş. Gör. Seval AKSOY’a bitmeyen sabrı ve yardımları için teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca sevgili arkadaşım Tuğba İNAL’a yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Eğitim hayatımın her aşamasında bana destek olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili aileme çok teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmam boyunca bana destek olan sevgili eşim Muhammet KAYAER’e sabrı ve anlayışı için teşekkür ederim.

Tuğba KAYAER

Ocak 2014

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. Giriş	1
1.2. Geçirgen İletken Oksit (TCO) Filmler	1
1.3. Amaç	3
2. KATKISIZ ve KATKILI SnO ₂ FİMLERİN ÖZELLİKLERİ	4
2.1. Katkısız ve Katkılı SnO ₂ Filmlerinin Özellikleri	4
2.2. Literatür Özeti.....	6
3. SOL JEL SPIN KAPLAMA METODU ile KATKISIZ ve F KATKILI SnO ₂ FİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ	21
3.1. Sol Jel Metodu	21
3.2. Çözeltilerin Hazırlanışı.....	24
3.3. Alttaşların Temizlenmesi.....	26
3.4. Deneyin Yapılışı.....	26
4. ELDE EDİLEN KATKISIZ ve F KATKILI SnO ₂ FİMLERİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ	28
4.1. X-Işınları.....	28
4.1.1. X- Işınları kırınım (XRD) yöntemi	29
4.1.2. Bragg yasası	29
4.2. Yapısal Parametreler.....	30
4.2.1. Yapılanma katsayısı.....	30

4.2.2. Tanecik boyutu	31
4.2.3. Örgü parametreleri.....	31
4.3. Elde Edilen Katkısız ve F Katkılı SnO ₂ Filmlerinin XRD Desenleri.....	32
4.4. Elde Edilen Katkısız ve F Katkılı SnO ₂ Filmlerinin Yapısal Parametreleri	36
5. ELDE EDİLEN KATKISIZ ve F KATKILI SnO₂ FİMLERİNİN MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİ	37
5.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	37
5.2. Elde Edilen Katkısız ve F Katkılı SnO ₂ Filmlerinin FESEM Görüntüleri.....	38
6. ELDE EDİLEN KATKISIZ ve F KATKILI SnO₂ FİMLERİNİN OPTİK ÖZELLİKLERİ	43
6.1. Temel Soğurma Olayı.....	43
6.2. Optik Sabitler	45
6.3. Elde Edilen Katkısız SnO ₂ Filmlerinin Optik Spektrumları.....	48
6.4. Elde Edilen F Katkılı SnO ₂ Filmlerinin Optik Spektrumları.....	53
7. TARTIŞMA VE SONUÇ	58
KAYNAKLAR	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. SnO ₂ bileşiğinin tetragonal yapısı.....	5
2.2. Wu ve ark. (2010) elde ettikleri katkısız ve F katkılı SnO ₂ yapılarının XRD desenleri.....	7
2.3. Wu ve ark. (2010) elde edilen katkısız ve F katkılı SnO ₂ yapıların TEM görüntüleri verilmiştir.....	7
2.4. Purushothaman ve ark. (2009) farklı F derişimlerde elde ettikleri SnO ₂ filmlerinin XRD desenleri.....	8
2.5. Purushothaman ve ark. (2009) elde ettikleri F derişimi%7,5 olan filmin FTIR spektrumu.....	8
2.6. Purushothaman ve ark. (2009) elde ettikleri katkısız (a) ve F derişimi%7,5 (b) olan filmin SEM görüntüleri.....	8
2.7. Kuantama ve ark. (2009) elde ettikleri F katkılı SnO ₂ filminin XRD deseni.....	9
2.8. Santos ve ark. (2003) elde ettikleri SnO ₂ filminin XRD deseni.....	10
2.9. Santos ve ark. (2003) elde ettikleri SnO ₂ filminin SEM görüntüsü.....	10
2.10. Santos ve ark. (2003) elde ettikleri SnO ₂ filminin elektriksel ölçümü.....	10
2.11. Benbarah ve ark. (2011) %12,5 Sb katkısı ile elde ettikleri SnO ₂ filminin SEM görüntüsü.....	11
2.12. Benbarah ve ark. (2011) farklı katkı miktarlarında elde ettikleri SnO ₂ tozlarının XRD deseni.....	11
2.13. Zhang ve ark. (2011) SnCl ₂ tuzu kullanarak elde ettikleri FTO filmlerin X ışını kırınım desenleri.....	12
2.14. Zhang ve ark. (2011) SnCl ₄ kullanarak elde ettikleri FTO filmlerin X ışını kırınım desenleri.....	13
2.15. Zhang ve ark. (2011) elde ettikleri FTO filmlerin geçirgenlik ve yansıma spektrumları.....	13
2.16. Kim ve ark. (2012) elde ettikleri FTO filmlerinin XRD desenleri.....	14
2.17. Kim ve ark. (2012) elde ettikleri FTO filmlerinin geçirgenlik spektrumları.....	14

2.18. Bu (2014) farklı sıcaklıklarda elde ettiği FTO ince filmlerinin SEM görüntüleri.....	15
2.19. Bu (2014) farklı sıcaklıklarda elde ettiği FTO ince filmlerin XRD deseni.....	16
2.20. Bu (2014) elde ettiği FTO filmlerin sinterleme sıcaklığıyla FHMW değerlerinin arasındaki ilişki.....	16
2.21. Garcés ve ark. (2012) makro gözenekli yüzey üzerine F katkılanmış SnO ₂ kaplamanın; tetra-bütil amonyum hidroksit (TBHA) eklenmeden(a) ve %1 oranında TBHA eklenerek hazırlanmış solüsyonun içinde 10 dk ultrasonik banyoda(b) elde edilen yapıların SEM görüntüleri.....	17
2.22. Garcés ve ark. (2012) TBHA olmadan ve TBHA eklenerek yapılan işlemde elde edilen yüzeylerin kızılötesi spektrumu.....	17
2.23. Garcés ve ark. (2012) Farklı derişimlerde F katkılanmış SnO ₂ ile kaplanan gözenekli silikon yüzeylerin XRD desenleri.....	17
2.24. Elangovan ve ark. (2004) farklı kalınlıklarda elde ettikleri F katkılı SnO ₂ filmlerinin XRD desenleri. a)0,7µm b)0,8 µm c)0,9 µm d)1µm e)1,1 µm f)1,2 µm g)1,4 µm.....	18
2.25. Elangovan ve ark. (2004) farklı kalınlıklarda elde ettikleri F katkılı SnO ₂ filmlerinin SEM görüntüleri.....	19
2.26. Garcés ve ark. (2013) farklı kaplama sürelerinde elde ettikleri FTO filmlerin XRD desenleri.....	20
2.27. Garcés ve ark. (2013) farklı depolama sürelerinde elde ettikleri filmlerin 350-900 nm aralığındaki optik geçirgenlik ve yansıma spektrumları verilmiştir. a)5 dk b)10 dk c)15 dk d)20 dk e)25 dk f)30 dk.....	20
3.1. Sol jel süreci.....	22
3.2. Soljel spin kaplama süreci.....	23
3.3. Çözeltinin alttaşa damlatılması.....	23
3.4. Çözeltinin alttaşa homojen olarak yayılması.....	23
3.5. Çözeltinin yüksek hızda döndürülmesi.....	24
3.6. Buharlaşma ve film oluşumu.....	24
3.7. Kullanılan spin kaplama cihazı.....	26

4.1. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımı.....	30
4.2. Farklı sıcaklıklarda edilen katkısız SnO ₂ filmlerinin XRD desenleri.....	33
4.3. Elde edilen katkısız ve F katkılı SnO ₂ filmlerinin XRD desenleri.....	34
4.4. Elde edilen F katkılı SnO ₂ filmlerinin XRD desenleri.....	35
5.1. Zeiss Ultraplus alan etkili taramalı elektron mikroskobu.....	38
5.2. Elde edilen katkısız SnO ₂ filmlerinin 1000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.....	39
5.3. Elde edilen katkısız SnO ₂ filmlerinin 50000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.....	40
5.4. Elde edilen katkısız ve F katkılı SnO ₂ filmlerinin 1000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.....	41
5.5. Elde edilen katkısız ve F katkılı SnO ₂ filmlerinin 50000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.....	42
6.1. Temel soğurma olayı.....	43
6.2. Bir yarıiletkendeki temel soğurma spektrumu.....	44
6.3. Doğrudan bant geçişi.....	45
6.4. Işının materyale dik gelmesi durumunda soğurulma, geçirilme ve yansıma süreci.....	46
6.5. Farklı sıcaklıklarda elde edilen SnO ₂ filmlerinin geçirgenlik spektrumları.....	50
6.6. Farklı sıcaklıklarda elde edilen SnO ₂ filmlerinin soğurma spektrumları.....	51
6.7. Farklı sıcaklıklarda elde edilen SnO ₂ filmlerinin yansıma spektrumları.....	52
6.8. Farklı sıcaklıklarda elde edilen SnO ₂ filmlerinin dalgaboyuna bağlı kırılma indisi grafiği.....	52
6.9. Farklı sıcaklıklarda elde edilen SnO ₂ filmlerinin dalgaboyuna bağlı sönüm katsayısı grafiği.....	53

6.10. Farklı sıcaklıklarda elde edilen SnO ₂ filmlerinin dalgaboyuna bağlı dielektrik sabitlerinin gerçel kısmının grafiği.....	53
6.11. Farklı sıcaklıklarda elde edilen SnO ₂ filmlerinin dalgaboyuna bağlı dielektrik sabitlerinin sanal kısmının grafiği.....	53
6.12. Elde edilen katkısız ve F katkılı SnO ₂ filmlerinin geçirgenlik spektrumları.....	55
6.13. Elde edilen katkısız ve F katkılı SnO ₂ filmlerinin soğurma spektrumları.....	56
6.14. Elde edilen katkısız ve F katkılı SnO ₂ filmlerinin yansıma spektrumları.....	56
6.15. Elde edilen katkısız ve F katkılı SnO ₂ filmlerinin dalgaboyuna bağlı kırılma indisi.....	57
6.16. Elde edilen katkısız ve F katkılı SnO ₂ filmlerinin dalgaboyuna bağlı sönüm katsayısı grafiği.....	57
6.17. Elde edilen katkısız ve F katkılı SnO ₂ filmlerinin dalgaboyuna bağlı dielektrik sabitlerinin gerçel kısmının grafiği.....	58
6.18. Elde edilen katkısız ve F katkılı SnO ₂ filmlerinin dalgaboyuna bağlı dielektrik sabitlerinin sanal kısmının grafiği.....	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Bazı TCO filmlere ait optik bant aralıkları ve iletkenlik türleri.....	2
3.1. F katkılı SnO ₂ filmlerini elde etmek için hazırlanan çözeltilerin miktarları.....	26
3.2. Elde edilen katkısız SnO ₂ filmlerinin depolama parametreleri.....	28
3.3. Elde edilen F katkılı SnO ₂ filmlerinin depolama parametreleri.....	28
4.1. Elde edilen katkısız SnO ₂ filmlerinin yapısal parametreleri.....	37
4.2. Elde edilen katkısız ve F katkılı SnO ₂ filmlerinin yapısal parametreleri.....	37
6.1. Elde edilen katkısız SnO ₂ filmlerinin kalınlıkları, E _g değerleri, görünür bölgedeki ortalama geçirgenlik (%T _{ort}), yansıma (%R _{ort}), kırılma indisi (n _{ort}), sönüm katsayısı (k _{ort}) ile gerçel (ε _{1ort}) ve sanal (ε _{2ort}) dielektrik sabitleri.....	50
6.2. Elde edilen katkısız ve F katkılı SnO ₂ filmlerinin kalınlıkları, E _g değerleri, görünür bölgedeki ortalama geçirgenlik (%T _{ort}), yansıma (%R _{ort}), kırılma indisi (n _{ort}), sönüm katsayısı (k _{ort}) ile gerçel(ε _{1ort}) ve sanal (ε _{2ort}) dielektrik sabitleri.....	56

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Absorbans
a	: Kristalografik örgü parametresi
β	: Yarı pik genişliği
b	: Kristalografik örgü parametresi
c	: Işık hızı
d_{hkl}	: Kristal düzlemleri arası mesafe
D	: Kristalin tanecik boyutu
E_g	: Optik bant aralığı
E_i	: İlk durum enerji seviyesi
E_s	: Son durum enerjisi
E_v	: Valans bandının üst enerji seviyesi
eV	: Elektron volt
h	: Planck sabiti
I_0	: Materyale gelen ışının şiddeti
I	: Materyalden geçen ışının şiddeti
k	: Sönüm katsayısı
m	: Kırınımın mertebesi
n	: Kırılma indisi
R	: Yansıma
rpm	: Döndürme hızı
S	: Alttaşın yüzey alanı
t	: Film kalınlığı
T	: Geçirgenlik (Transmitans)
T	: Mutlak sıcaklık
α	: Lineer soğurma katsayısı
ε	: Dielektrik sabiti
ε_1	: Dielektrik sabitinin gerçel kısmı
ε_2	: Dielektrik sabitinin sanal kısmı
λ	: Dalgaboyu
θ	: Bragg açısı
ω	: Açısal Hız

1.1. Giriş

Son yıllarda bilim ve teknolojinin hızla ilerlemesiyle birlikte yarıiletken filmler çeşitli özelliklerinden dolayı büyük önem taşımaktadır. Çeşitli metotlarla elde edilen filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel karakterizasyonları modern cihazlar kullanılarak araştırılmaktadır. Yapılan bu araştırmalar teknolojik cihazların gelişmesinin temelini oluşturmaktadır. Günümüzde yarıiletken sanayi önemli bir uygulama alanıdır. Transistörler, ışık yayan diyotlar (LED), entegre devreleri (IC), ekranlar, lazerler bu teknoloji ile üretilmektedirler. Güneş pilleri, gece görüş dürbünleri gibi optik algılayıcılar da bu teknolojinin ürünleridir. Optik ve manyetik kayıt cihazları, fiziksel ve kimyasal aşınmaya dirençli sert ve dekoratif kaplamalar da yarıiletken teknolojisinin en yaygın kullanım alanları arasında yer almaktadır.

Ayrıca günümüzde güneş enerjisini elektrik enerjisine çevirmede yarıiletkenlerden azami ölçüde faydalanılmaktadır. Zira güneşten gelen foton tanecikleri yarıiletkenlerin atomik yapısındaki zayıf moleküler bağlar sayesinde elektronların serbest kalmalarını sağlarlar. Böylece yarıiletken yapıda elektron akışı sağlanmış olur. Bazı hesap makineleri de bu şekilde çalışmaktadır.

Yarıiletken filmler, kimyasal buhar depolama, püskürtme, hidrotermal, termal buharlaştırma, sol jel ve elektrokimyasal depozisyon gibi çeşitli metotlarla elde edilebilir. Bu yöntemlerden sol jel; cam, seramik, alümina, silisyum gibi değişik alttaşların kaplanarak yüzey özelliklerini iyileştirmek, optik, elektronik, kimyasal ve mekanik gibi yeni özellikler kazandırmak amacıyla uygulanan bir film kaplama metodudur.

1.2. Geçirgen İletken Oksit (TCO) Filmler

Geçirgen iletken oksitlerin (TCO) tarihi 1907 yılına kadar dayanmaktadır. İlk kez Bädeker püskürtülen kadmiyumun termal oksidasyonu ile hazırlanan CdO filmlerini elde etmiştir. Bunun ardından optoelektronik teknolojideki ilerlemeyle beraber; TCO filmlerin yüksek ışık geçirgenliği ve yüksek kızıl ötesi yansıtma sahip olmasının yanı sıra iyi bir elektrik direncinin olması gibi önemli

özelliklerinin bir arada bulunması nedeniyle, TCO filmlere ilgi artmıştır. Ardından TCO filmlerin hazırlanması için çok sayıda yeni teknikler de geliştirilmiştir.

Ayrıca TCO filmler geniş optik bant aralığı (E_g) değerine (2,8–4,2 eV) sahip malzemelerdir. Başlıca TCO malzemeleri, indiyum katkılı kalay oksit (ITO) (Minami,2008; Park ve ark., 2010), flor katkılı kalay oksit (FTO) (Huang ve ark.,2010) ve alüminyum katkılı çinko oksittir (AZO) (Burunkaya ve ark.,2010). FTO, ITO ile karşılaştırıldığında düşük maliyet, kimyasal direnç ve yüksek kullanılabilirlik gibi avantajlara sahiptir. Cam üzerine kaplanmış iletken SnO_2 filmleri dayanıklılıkları nedeni ile düşük yayınlı cam pencerelerde enerji korunumu için ve ince film güneş pillerinde yoğun olarak kullanılırlar. Bazı TCO filmlere ait optik bant aralıkları ve iletkenlik türleri Çizelge 1.1’de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Bazı TCO filmlere ait optik bant aralıkları ve iletkenlik türleri

TCO Film	İletkenlikTipi	$E_g(\text{eV})$
ZnO	n	3,37
CdO	n	2,50
SnO_2	n	3,40-4,00
CuO	p	1,70-2,10
CuO_2	p	2,10-2,60
Cd_2SnO_4	n	2,60
TiO_2	n	3,20
In_2O_3	n	3,75

Günümüzde; SnO_2 , In_2O_3 , CdSnO_4 , CdO ve ZnO gibi TCO filmler, mekanik ve mimari düz panel ekranlar içeren sistemler (Ahn ve ark., 2011), ışık yayan cihazlar (Marks ve ark., 2002; Tsenga ve ark., 2012), güneş pilleri (Faý ve ark., 2007; Bivour ve ark.,2013; Dagkaldiran ve ark., 2009), ısı yayan aynalar (Alvarez ve ark., 2005), gaz sensörleri (Miyata ve ark., 2000; Han ve ark., 2005) ve güneş enerjisi dönüşüm sistemleri (Agashe ve ark., 2009) gibi bir dizi optoelektronik cihazlarda kullanılmaktadır (Adurodija, 2002).

1.3. Amaç

Bu çalışmanın amacı; öncelikle sol jel metodu ile hazırlanan çözeltiler ile borofloat alttaşlar üzerine spin kaplama tekniğini kullanarak nanoyapılı katkısız SnO₂ filminin elde edilmesi ve optimum depolama koşulunun belirlenmesidir. Daha sonra bu depolama koşulundaki SnO₂ filmine farklı oranlarda F katkılayarak, F katkılı SnO₂ filmlerinin elde edilmesidir. Son hedef ise, F katkısının SnO₂ filminin kristal yapısı, örgü sabitleri, tanecik boyutu ve tercihli yönelimleri gibiyapısal, filmlerin homojenliği, yüzeylerinin pürüzlülüğü ve tanecik boyutu gibi morfolojik ve optik bant aralığı, optik sabitleri (kırılma indisi, sönüm katsayısı, dielektrik sabitleri) gibi optik özellikleri üzerine etkisinin nasıl olduğunun araştırılmasıdır.

2. KATKISIZ ve KATKILI SnO₂ FİMLERİN ÖZELLİKLERİ

2.1. Katkısız ve Katkılı SnO₂ Filmlerinin Özellikleri

Kalay insanoğlunun bildiği en eski metaldir. Antik çağlardan günümüze kaplamalar, bileşikler, alaşımlar gibi birçok alanda ve ileri teknoloji ile artarak kullanılır. Bugün kalay, endüstride küçük tonajlarda kullanımına rağmen önemli bir metaldir. Bunun nedeni ise birçok alanda az miktarda kullanılmasıdır (Alaf, 2007).

Kalay, yumuşak, zehirli olmayan, tel ve levha haline getirilebilen, gümüş rengine metalik bir elementtir. Atom numarası 50, atom ağırlığı ise 118,70 gr/mol' dür ve periyodik tabloda IV. gruptadır.

Kalayın iki adet ana oksit yapısı vardır: bunlar SnO₂ (stannic oksit) ve SnO (stannous oksit) dir. Bu iki oksidin var olması kalayın +2 ve +4 oksidasyon değerlikli ikili valansının olduğunu göstermektedir. SnO, SnO₂'ye göre daha az karakterize edilmiştir

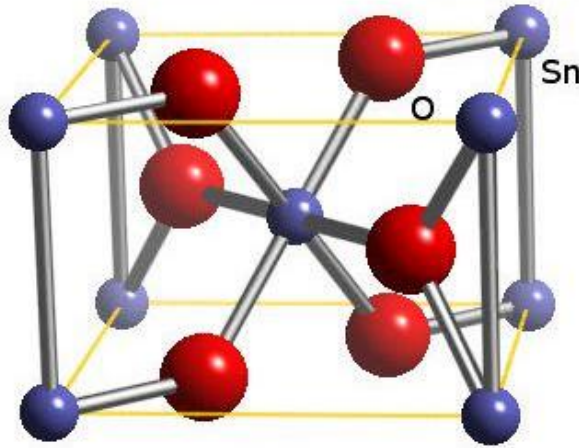
Katkısız SnO₂ filmleri saydamdır. Oda sıcaklığında geniş optik bant aralıklı (3,6–4,0 eV) olmasından dolayı görünür bölgenin tamamını kapsayan bir optik geçirgenlik özelliğine sahiptir (Madelung, 1996; Peng ve ark.,2014; Lin ve Wu, 1996). Saf halde n-tipi bir elektriksel iletkenliğe sahiptir. (110) düzlemi enerjisi olarak baskın ve kararlı kristal yüzüdür.

SnO₂ filmleri püskürtme (Korotcenkov ve ark., 2013) buharlaşma (Abhirami ve ark., 2013) kimyasal buhar biriktirme (Korotkov ve ark., 2006) ve sol jel (Çağlar ve ark., 2009) gibi çeşitli yöntemler kullanılarak elde edilebilir.

SnO₂'in yarıiletken özelliğinden dolayı pek çok kullanım alanı mevcuttur.Bu kullanım alanları katalizörler (Ivanovskaya ve ark., 2001), gaz sensörleri (Sharma ve ark., 2012), fotovoltaiik piller (Fleischer ve ark., 2012) ve boya duyarlı güneş pilleridir (Peng ve ark., 2014).

SnO₂, kasiterit rutil grubundadır ve tetragonal yapıda kristallenir.Örgü sabitleri $a=4,737 \text{ Å}$ ve $c=3,186 \text{ Å}$ dür (Madelung, 1996). SnO₂ bileşiğinin tetragonal yapısı Şekil 2.1'de verilmiştir.

Son yıllarda SnO₂ filmleri, yüksek kimyasal dayanıklılığı, yüksek optik geçirgenliği ve düşük maliyeti nedeniyle geçirgen elektrot malzeme olarak daha çok kullanılır olmuştur. Bununla birlikte elektrikli cihaz uygulamaları için kesinlikle elektriksel özelliklerinin iyileştirilmesi gerekir. Çeşitli katkı malzemeleriyle katkılanmış SnO₂ filmlerine göre FTO filmler düşük elektrik dirence sahip malzemelerdir (Kim ve Park, 2012).



Şekil 2.1. SnO₂ bileşiğinin tetragonal yapısı.

Yüksek iletkenliğe sahip film elde etmek için SnO₂ filmleri antimon (Sb) ya da F gibi elementlerle katkılanabilir. F katkılı SnO₂ filminin, Sb katkılıya göre avantajı daha yüksek mobilitiye sahip olmasıdır. Florun son yörüngesinde 7 elektron vardır, oksijen ise 6 elektrona sahiptir. Oksijenin elektronegatifliği daha düşük olduğu için F ile yer değiştirebilir. Bu yüzden F katkılı SnO₂ filmlerinde n tipi iletkenlik sergilenir ve optik bant aralığı yaklaşık olarak 4,15 eV civarındadır (Yadav ve ark., 2009).

F katkılı SnO₂ filmleri, katkılı diğer SnO₂ filmlerine göre yüksek iletkenlik, optik iletim ve kızılötesi yansımaya sahiptir.

F katkılı SnO₂ filmleri tetragonal yapıda kristallenmektedir ve tercihli yönelimi (200) dir. Görünür bölgedeki geçirgenliği yüksektir ve bu filmler düşük özdirence sahiptir (Ouerfelli ve ark., 2008). F katkılı SnO₂ filmleri dayanıklıdır. Su ve gaz algılayan fotoelektrokimyasal arıtmada elektrotlar ya da elektrodepozisyon için uygun alttaş malzemesi olarak yüksek bir kimyasal dayanıklılık gösterir.

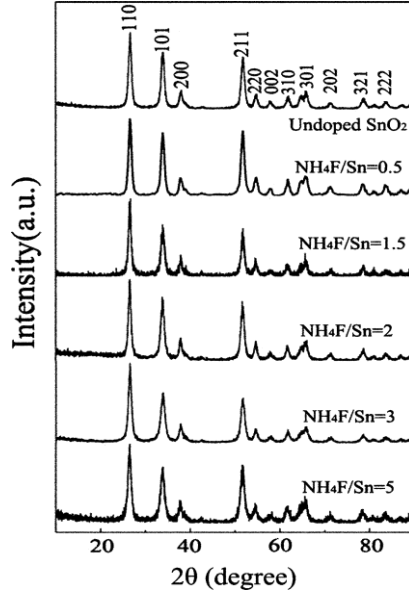
F katkılı SnO₂ filmleri hidrotermal (Wu ve ark., 2010), fotokimyasal çözelti çökeltme (Kim ve Park, 2010), kimyasal buhar biriktirme (Korotkov ve ark., 2006), sol jel (Kuantama ve ark., 2009; Santos ve ark., 2003; Benbarah ve ark., 2011; Bu, 2014; Garcés ve ark., 2012) ve püskürtme (Purushothaman ve ark., 2009; Zhang ve ark., 2011; Arca ve ark., 2012; Elangovan ve ark., 2004; Garcés ve ark., 2013) gibi çeşitli metotlar kullanılarak elde edilebilmektedir.

2.2. Literatür Özeti

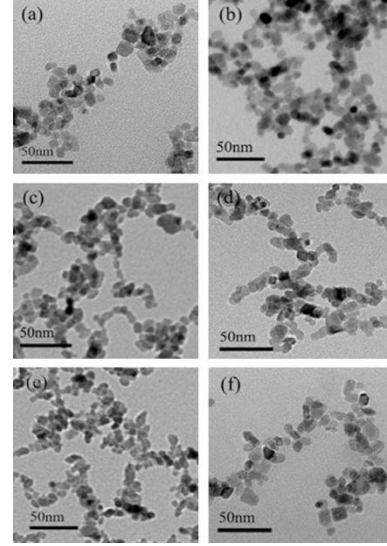
Farklı metotlar kullanılarak elde edilen F katkılı SnO₂ filmleri ile yapılan çalışmalar incelenmiş ve bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Wu ve ark. (2010) hidrotermal metot ile F katkılı SnO₂ filmlerini, SnCl₄ ve NH₄F kullanarak elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Elde ettikleri nanoyapılı F katkılı SnO₂ filmlerini; XRD, geçirmeli elektron mikroskobu (TEM), yüksek çözünürlüklü geçirmeli elektron mikroskobu (HRTEM), zeta potansiyel analizi, elektrokimyasal ölçüm teknolojisi ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanarak karakterize etmişlerdir. Şekil 2.2’de elde ettikleri katkısız ve farklı oranlarda F katkılanmış SnO₂ filmlerinin XRD desenleri verilmiştir. Buna göre; katkısız SnO₂ nanoyapısının XRD desenleri incelendiğinde, kasiterit yapıda kristallendiğini gözlemlemişler ve (110), (101), (200), (211), ve (301) yönelimlerine karşılık gelen piklere rastlamışlardır. F katkılı SnO₂ filmlerinde ise F katkısının artmasıyla birlikte (110) yöneliminde sola doğru bir kayma gözlemlemişlerdir. Şekil 2.3’te elde edilen katkısız ve F katkılı filmlerin TEM görüntüleri verilmiştir. Rutil tip F katkılı SnO₂ nanokristal yapının çapını yaklaşık olarak 10 nm olarak bulmuşlardır. TEM görüntülerine bakıldığında XRD desenleri ile uyum içinde olduğunu belirtmişlerdir. Sonuç olarak, oksijen

boşlukları ve F atomları sayesinde F katkılı SnO₂ filminin direnç değişiminin artırılabilceğini söylemişlerdir.



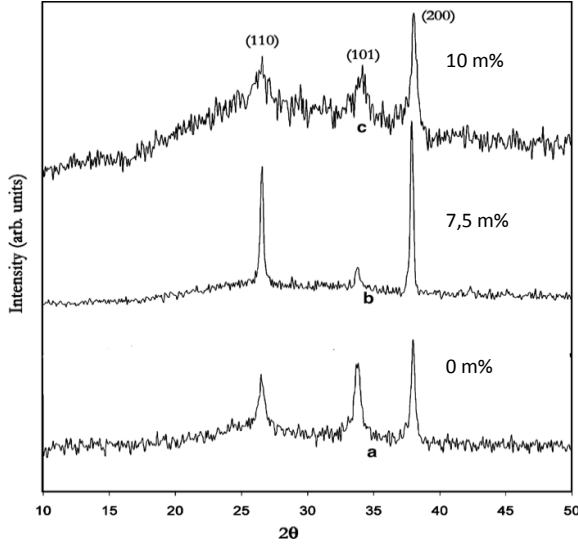
Şekil 2.2. Wu ve ark. (2010) elde ettikleri katkısız ve F katkılı SnO₂ yapılarının XRD desenleri



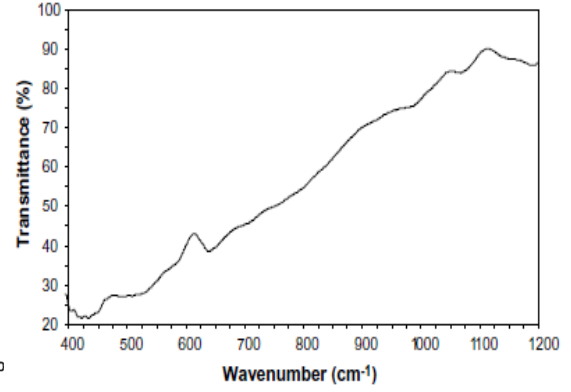
Şekil 2.3. Wu ve ark. (2010) elde edilen katkısız ve F katkılı SnO₂ yapıların TEM görüntüleri

Purushothaman ve ark. (2009) püskürtme yöntemini kullanılarak cam alttaş üzerine F katkılı SnO₂ filmlerini elde etmişlerdir. FTO filmlerinin performanslarını XRD, Fourier dönüşümlü spektrometre (FTIR) ve SEM kullanarak incelemişlerdir. Purushothaman ve arkadaşlarının farklı F derişimlerinde elde ettikleri filmlerin XRD deseni Şekil 2.4'te verilmiştir. Buna göre, hem katkısız hem de katkılı SnO₂ filmlerinin tercihli yöneliminin (200) olduğunu ve F derişimi %10 olan SnO₂ filminin pik şiddetinin azaldığını gözlemlemişlerdir. Bu XRD deseninin, filmlerin rutil yapıda tetragonal olarak oluştuğunu doğruladığını söylemişlerdir. Şekil 2.5'te Purushothaman ve arkadaşlarının elde ettikleri F derişimi %7,5 olan filmin FTIR spektrumu verilmiştir. Şekil 2.6'da Purushothaman ve arkadaşlarının elde ettikleri katkısız ve F derişimi %7,5 olan filmin SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülere göre, filmlerin yüzeylerinin pürüzsüz ve düzgün olduğunu söylemişlerdir. Sonuç olarak nanoyapılı FTO filmlerinin 550°C sıcaklığında geçirgenliğinin iyi olduğunu belirtmişlerdir. F derişimi %7,5 olan SnO₂ filminin üzerine NiO kaplamışlardır ve elektrokromik özelliklerini incelemişlerdir. Buna göre, elektronik uygulamalarda

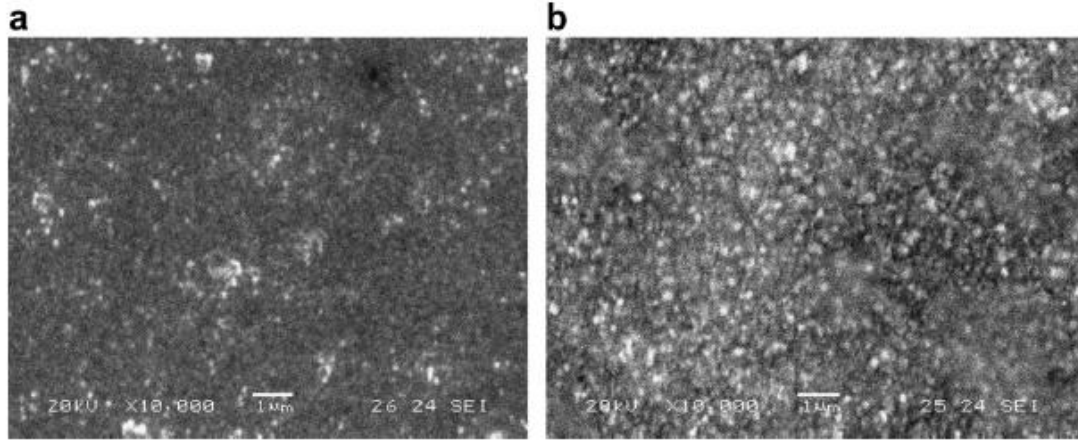
kullanılmak üzere FTO filminin ideal F katkı miktarını %7,5 olarak belirlemişlerdir.



Şekil 2.4. Purushothaman ve ark. (2009) farklı F derişimlerinde elde ettikleri SnO₂ filmlerinin XRD desenleri



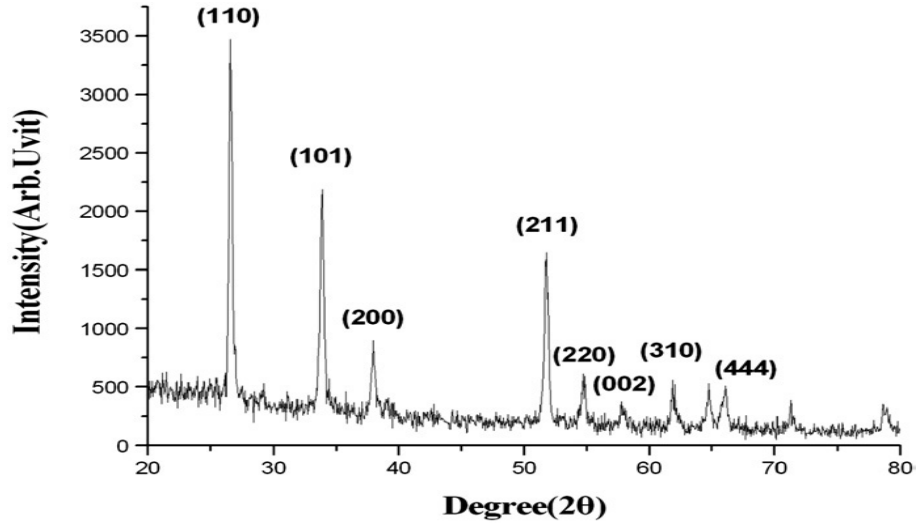
Şekil 2.5. Purushothaman ve ark. (2009) elde ettikleri F derişimi%7,5 olan filmin FTIR spektrumu



Şekil 2.6. Purushothaman ve ark. (2009) elde ettikleri katkısız (a) ve F derişimi%7,5 (b) olan filmin SEM görüntüleri

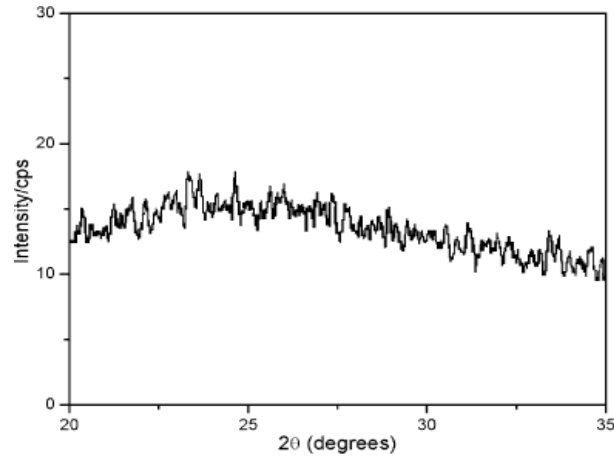
Kuantama ve ark. (2009) sol jel yöntemini kullanarak boya duyarlı güneş pili elde etmek amacıyla F katkılı SnO₂ filmleri üretmişlerdir. XRD desenlerinden elde edilen filmin tercihli yönelimlerini belirlemişlerdir. Şekil 2.7’de Kuantama ve arkadaşlarının elde ettikleri F katkılı SnO₂ filminin XRD deseni verilmiştir. Elde ettikleri filmin XRD desenindeki (110), (101), (211) yönelim piklerinin SnO₂’ye ait pikler olduğunu (200) yönelimindeki pikin ise flora ait bir pik olduğunu belirtmişlerdir. Buna göre, ortalama kristal boyutunun film

kalınlığından etkilendiğini belirtmişler ve katkılı filmin kalınlığının daha büyük olması beklenmemiştir. Filmlerin morfolojik analizini alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile yapmışlardır ve ortalama tanecik boyutunu 16–38 nm aralığında bulmuşlardır. Sonuç olarak sol jel metoduyla elde edilen F katkılı SnO₂ filmlerinin enerji malzemeleri ve fotovoltatik endüstri uygulamaları için kullanılabilir olacağını rapor etmişlerdir.

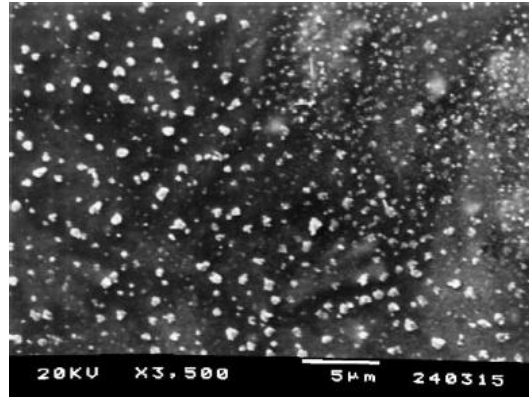


şekil2.7. Kuantama ve ark. (2009) elde ettikleri F katkılı SnO₂ filminin XRD deseni

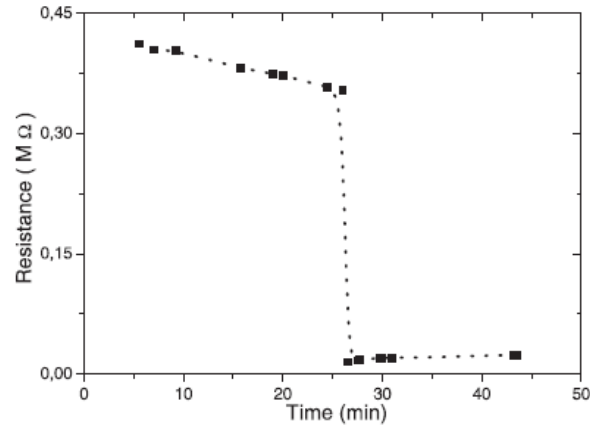
Santos ve ark. (2003) başlangıç olarak tartarat asiti kullanarak sol jel yöntemiyle SnO₂ filmleri elde etmişlerdir. Elde ettikleri SnO₂ filminin XRD deseni şekil 2.8’de verilmiştir. Düşük açıdaki X ışını sonuçlarına göre, kalsinasyon işleminden sonra bile filmin amorf yapıda olduğunu belirtmişlerdir. Bunun sebebinin ise düşük kalsinasyon sıcaklığı olabileceğini söylemişlerdir. şekil 2.9’da elde ettikleri SnO₂ filminin SEM görüntüsü verilmiştir. SEM sonuçlarından filmin aynı boyutta küçük taneciklerden oluştuğunu söylemişlerdir. Film kalınlığını X ışını floresans ve SEM kullanarak 0,3 μm olarak bulmuşlardır. şekil 2.10’da elde edilen filmin elektrik ölçümü verilmiştir. Filmin elektrik direnci ani bir düşüş göstermektedir. Filmin yüzeyi LPG gazıyla etkileşince elektrik iletkenliğinde değişim gözlenmiştir. Sonuç olarak, SnO₂ filmi LPG sensör uygulamasında kullanılırsa, elektrik direncinde gaz akışından dolayı ani bir düşüşün gözlenebileceğini söylemişlerdir.



Şekil 2.8. Santos ve ark. (2003) elde ettikleri SnO₂ filminin XRD deseni

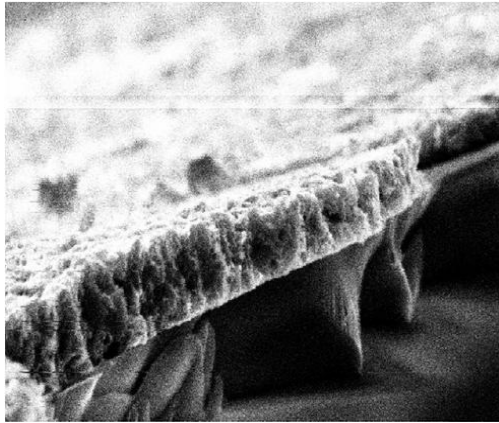


Şekil 2.9. Santos ve ark. (2003) elde ettikleri SnO₂ filminin SEM görüntüsü

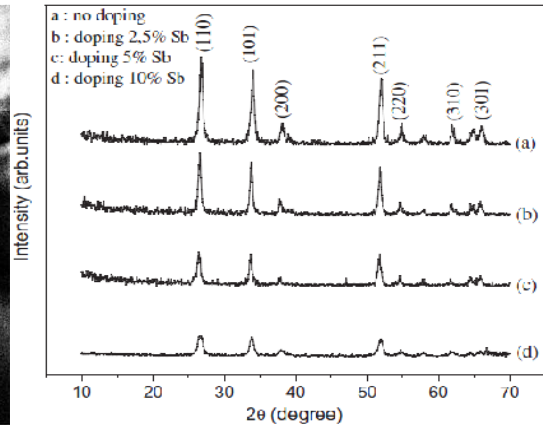


Şekil 2.10. Santos ve ark. (2003) elde ettikleri SnO₂ filminin elektriksel ölçümü

Benbarah ve ark. (2011) sol jel daldırma tekniğiyle antimon (Sb) katkılı SnO_2 ince film ve toz elde etmişlerdir. Elde ettikleri malzemelerin yapısal, optik ve empedans özelliklerine Sb katkısının etkisini incelemişlerdir. Şekil 2.11’de %12,5 Sb katkısı ile elde edilmiş olan SnO_2 filminin SEM görüntüsü verilmiştir. SEM sonuçlarına göre elde edilen filmin kalınlığı 120 nm olarak bulunmuşlardır. Şekil 2.12’de farklı katkı miktarlarında elde edilmiş SnO_2 tozlarının XRD deseni verilmiştir. Sb iyonlarının rutil SnO_2 ’nin içinde gömülü olduğu belirtmişlerdir. Bütün numunelerin pik konumlarının (JCPDS kart no: 88–2348) referans deseni ile uyumlu olduğu sonucuna varmışlardır. Buna göre tetragonal rutil yapıdaki SnO_2 ’nin (110), (101), (200), (211), (220), (310) ve (301) yönelimlerine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak Sb katkı miktarı arttıkça zaman parçacıkların kristal boyutunun azaldığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca aktivasyon enerjisinin 0,87 eV olduğunu belirtmişlerdir.

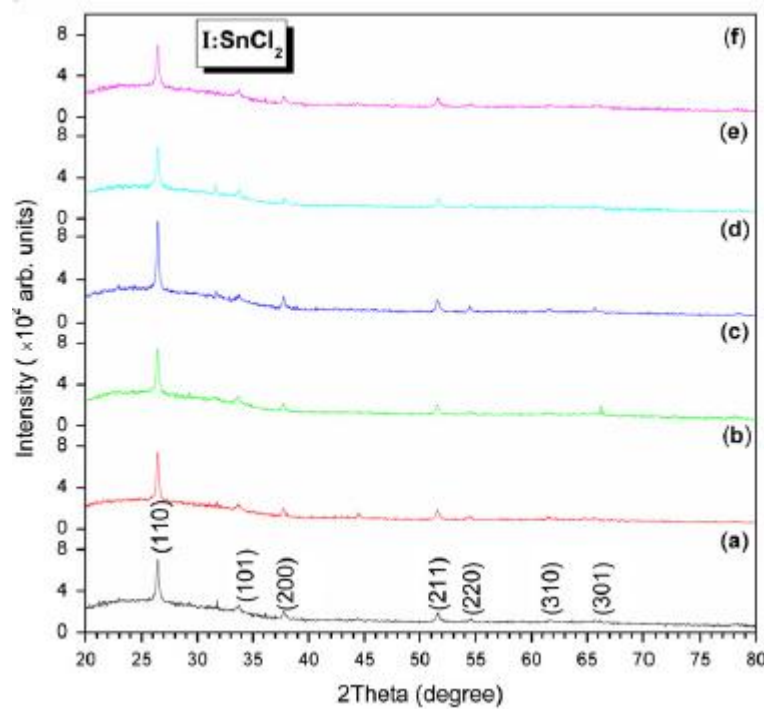


Şekil 2.11. Benbarah ve ark. (2011) %12,5 Sb katkısı ile elde ettikleri SnO_2 filminin SEM görüntüsü

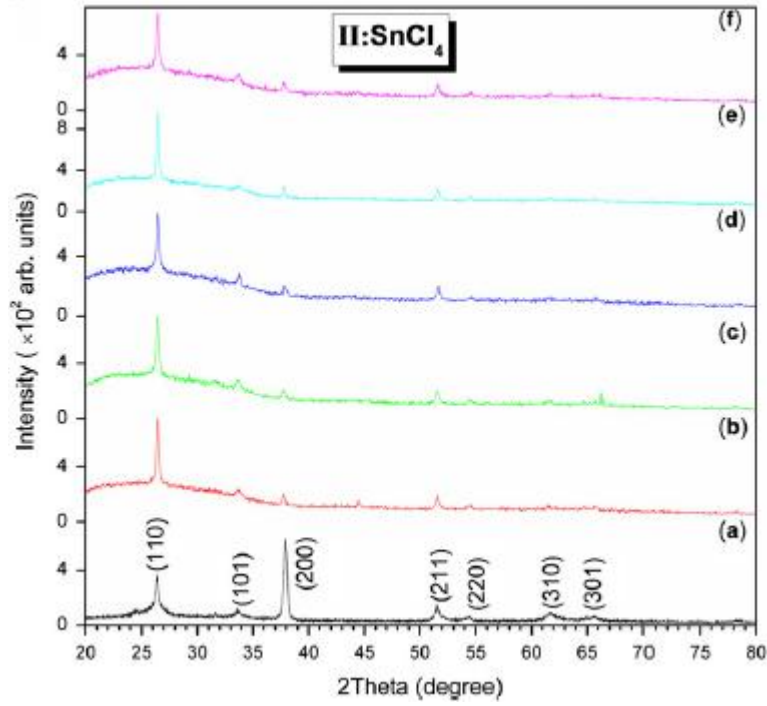


Şekil 2.12. Benbarah ve ark. (2011) farklı katkı miktarlarında elde ettikleri SnO_2 tozlarının XRD deseni

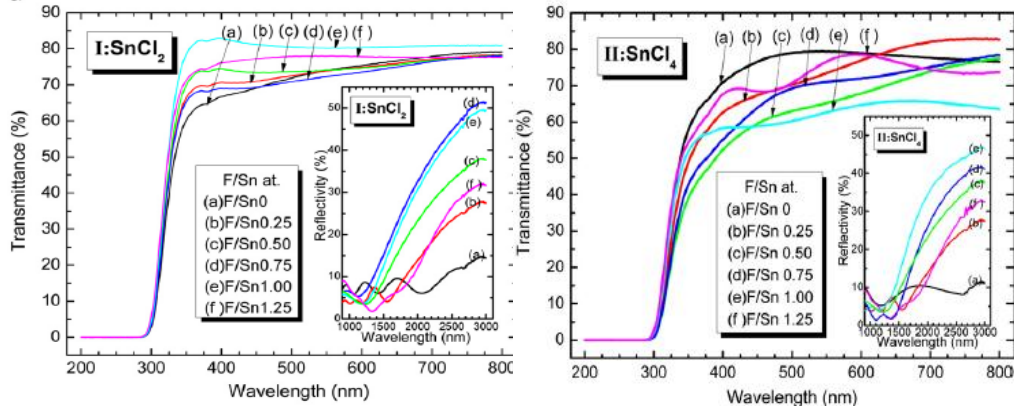
Zhang ve ark. (2011) başlangıç tuzu olarak SnCl_2 ve SnCl_4 kullanarak püskürtme metoduyla F katkılı SnO_2 filmleri elde etmişlerdir. Oksijen boşluklarının titreşim özelliğini FTIR ile belirlemişlerdir. FTO filmlerdeki oksijen boşluklarının donör bir rolde olduğunu ancak çözeltideki flor derişimi ile fark edilmez hale geldiğini belirtmişlerdir. Oksijenin Flor ile yerdeğişimini FTIR spektrumundan gözlemlemişlerdir. Elde ettikleri FTO filmlerinin XRD spektrumları Şekil 2.13 ve Şekil 2.14'te verilmiştir. Tüm filmlerin polikristal oldukları ve tetragonal rutil yapıda kristallendiklerini, (110) tercihli yönelimine sahip olduğunu belirtmişlerdir. (101),(200),(211),(220),(310) ve (301) yönelimlerinde de piklerin bulunduğunu, fakat şiddetlerinin düşük olduğunu söylemişlerdir. Bunun yanı sıra (200) tercihli yöneliminin sadece SnCl_4 tuzuyla hazırlanan SnO_2 filmlerinde gözlemlendiğini belirtmişlerdir. FTO filmlerinin geçirgenlik ve yansıma spektrumları Şekil 2.15'te verilmiştir. Buna göre; filmler farklı flor derişimleri ve farklı kalay tuzlarıyla hazırlandığında da geçirgenlik değerlerinin yaklaşık olarak aynı olduğunu ifade etmişlerdir. SnCl_2 tuzuyla hazırlanan ve F:Sn oranının 1 olduğu film ile SnCl_4 tuzuyla hazırlanan ve F:Sn oranının 0 olduğu filmin maksimum geçirgenliğe (%83) sahip olduğunu rapor etmişlerdir.



Şekil 2.13. Zhang ve ark. (2011) SnCl_2 tuzu kullanarak elde ettikleri FTO filmlerin X ışını kırınım desenleri



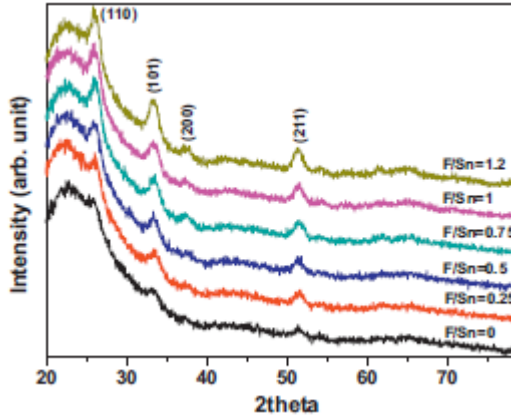
Şekil 2.14. Zhang ve ark. (2011) SnCl_4 kullanarak elde ettikleri FTO filmlerin X ışını kırınım desenleri



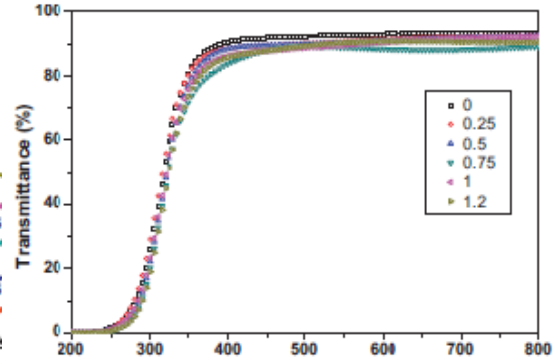
Şekil 2.15. Zhang ve ark. (2011) elde ettikleri FTO filmlerin geçirgenlik ve yansımada spektrumları

Kim ve ark. (2012) fotokimyasal çözelti çökeltme yöntemiyle FTO ince filmler elde etmişlerdir. FTO ince filmlerin elektriksel özellikleri ve kristallenmesini katkısız SnO_2 filmlere bağlı olarak geliştirmişler ve elektrik iletimindeki iyileşmenin taşıyıcı konsantrasyonun artışı ile ilişkili olduğunu belirtmişlerdir. Çeşitli atomik katkı oranlarında F katkılanmış SnO_2 filmlerini 500°C sıcaklıkta tavlarken elde etmişlerdir. Elde ettikleri FTO filmlerin XRD

spektrumları Şekil 2.16’da verilmiştir. Kırınım piklerinin (110), (101), (200) ve (211) olarak dizilmiş olduklarını ve buna göre SnO₂ nin kasiterit yapıda kristallendiğini rapor etmişlerdir (JCPDS kart no: 70-4177). Artan F / Sn atomik oranıyla kırınım deseni şiddetinin giderek arttığını ifade etmişlerdir. Elde ettikleri FTO filmlerinin geçirgenlik spektrumları Şekil 2.17’de verilmiştir. Buna göre; SnO₂ filmlerinin görünür bölgedeki geçirgenliğinin F katkısıyla biraz azaldığını gözlemlemişlerdir. Katkısız SnO₂ filminin geçirgenliğini %92,6, F/Sn atomik oranının 1,2 olduğu FTO filmin geçirgenliğini ise %89,7 olarak gözlemişlerdir. F katkısıyla optik geçirgenliğin azalmasının sebebini, film kalınlığındaki artış ve fazla serbest elektronların olabileceğini ifade etmişlerdir.



Şekil 2.16. Kim ve ark. (2012) elde ettikleri FTO filmlerinin XRD desenleri

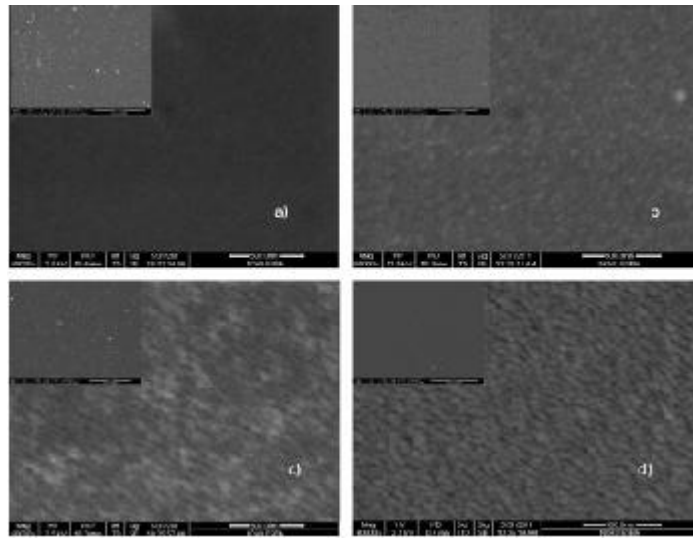


Şekil 2.17. Kim ve ark. (2012) elde ettikleri FTO filmlerinin geçirgenlik spektrumları

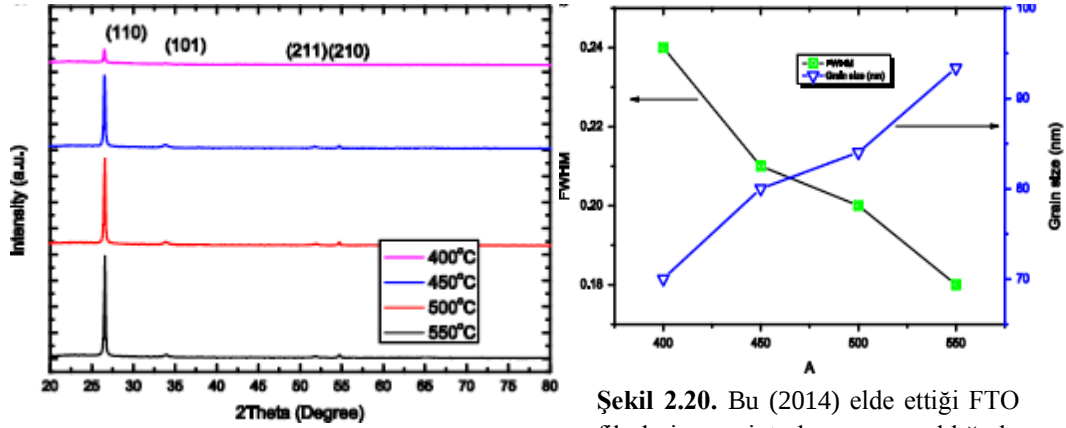
Arca ve ark. (2012) F katkılı SnO₂ filmlerini (TCO) püskürtme metodu ile elde etmişlerdir. F kaynağı olarak benzensülfonil florid (BSF) kullanmışlardır. Direnç ve Hall ölçümleriyle elektriksel özelliklerini incelemişler. F kaynağı olarak NH₄F kullanılarak elde edilen FTO filmlerden, kaynak olarak BSF kullanılarak elde edilen FTO filmlerin daha yüksek dirence sahip olduğunu ifade etmişlerdir. Filmlerdeki düşük taşıyıcı konsantrasyonuna BSF eklenmesi ya da daha düşük bir dekompozisyon (ayrışma) olma ihtimalinden bahsetmişlerdir.

Ian Y.Y.Bu (2014)SnCl₂.H₂O, NH₄F ve isopropanol kullanarak sol jel ile FTO ince filmler elde etmiştir. FTO filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri üzerine tavlama sıcaklığının etkisini incelemiştir. 500°C’nin üstündeki sıcaklıklarda tavllanmış filmlerin yaklaşık 30 Ω/sq direnç sergilediğini ve %90’lık

bir optik geçirgenlik gösterdiğini belirtmiştir. Yaklaşık %1,58 dönüşüm verimliliğine sahip boya duyarlı güneş pili üretmiştir. Farklı sıcaklıklarda elde ettiği filmlerin SEM görüntüleri Şekil 2.18’de gösterilmiştir. Şeklin köşesinde yer alan görüntüler aynı filmin düşük büyütmedeki görüntüsüdür. Düşük büyütmelerde çatlaklar ve boşluklar olmayan ve yumuşak görünen FTO ince filmler gözlemlenebileceğini ifade etmiştir. Filmlerin yüzeyinde görünen parçacıkların parçacık topaklaşmasına sebep olduğunu söylemiştir. Yüksek büyütme SEM görüntüleri FTO filmlerin homojen bir dağılıma sahip olduğunu ve parçacıkların ortalama çapının 50-80 nm arasında olduğunu gösterdiğini belirtmiştir. Bu SEM görüntülerinden, sinterleme sıcaklığının artmasıyla daha da belirgin tane oluşumunu gözlemiş ve sinterleme sonrası sıcaklığın film yapısını etkilediğini ifade etmiştir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen FTO filmlerin XRD desenleri Şekil 2.19’de verilmiştir. Buna göre; filmlerin tetragonal SnO₂ kristal yapısına sahip olduğunu ve piklerin (110), (101), (211) ve (220) yönelimlerinde olduğunu ifade etmiştir. Tavlama sıcaklığındaki artışla kristalleşmenin iyileştiğini gözlemlemiştir. Filmlerin (110) tercihli yönelime sahip olduğunu ve bu sonucun yapılan diğer çalışmalarla uyum içerisinde olduğunu belirtmiştir. FTO filmlerin sinterleme sıcaklığıyla FHMW değerlerinin arasındaki ilişkisi Şekil.2.20’de verilmiştir. Buna göre; yüksek sinterleme sıcaklığıyla ince filmlerin (100) düzlemi için FHMW’nin arttığını belirtmiştir.



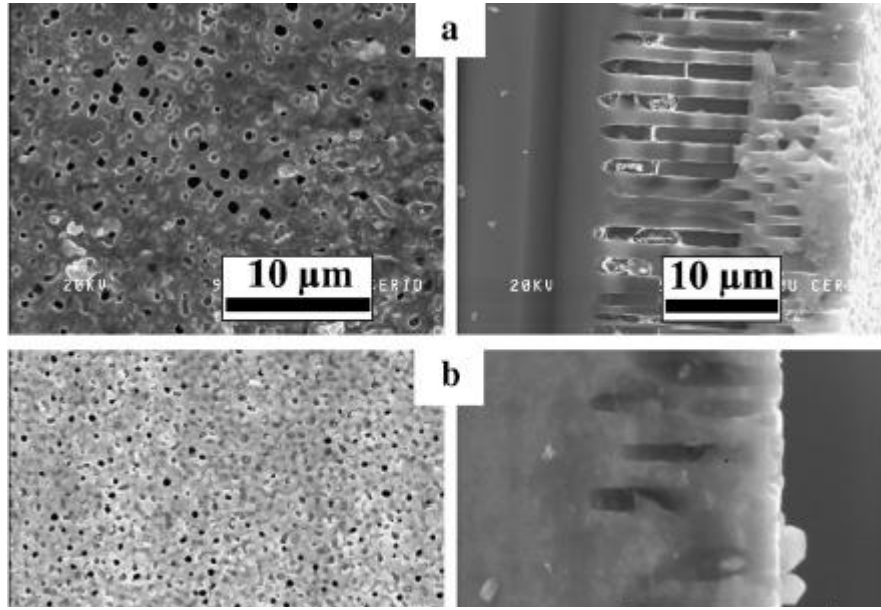
Şekil 2.18. Bu (2014) farklı sıcaklıklarda elde ettiği FTO ince filmlerinin SEM görüntüleri



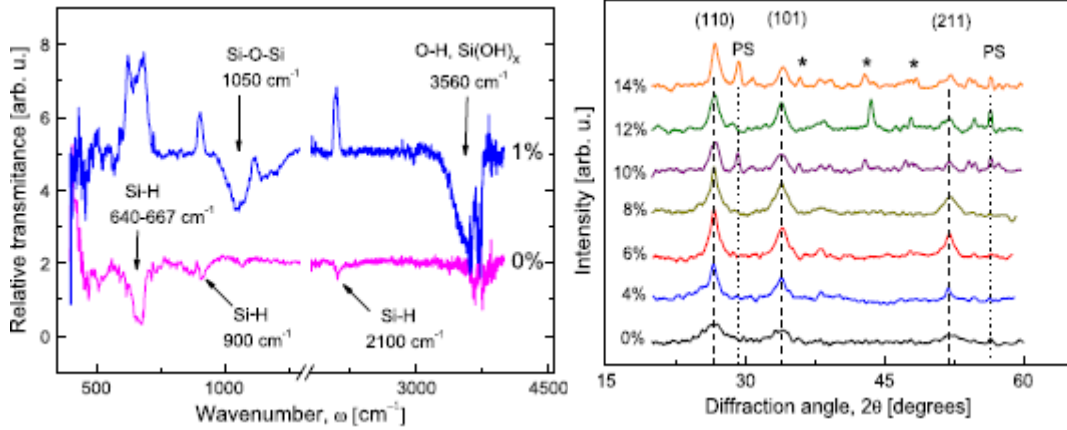
Şekil 2.19. Bu (2014) farklı sıcaklıklarda elde ettiği FTO ince filmlerin XRD deseni

Şekil 2.20. Bu (2014) elde ettiği FTO filmlerin sinterleme sıcaklığıyla FWHM değerlerinin arasındaki ilişki

Garcés ve ark. (2012) p tipi silikon tabakaları anotlayarak gözenekli silikon yüzeyler elde etmişlerdir. $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -etanolik kullanarak sol jel yöntemi ile SnO_2 katkılı tabakalar sentezlemişler ve F katkı seviyelerinin yapısal özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Şekil 2.21’de makro gözenekli yüzey üzerine F katkılanmış SnO_2 kaplamanın; tetrabütül amonyum hidroksit (TBHA) eklenmeden ve %1 oranında TBHA eklenerek hazırlanmış solüsyonun içinde 10 dk ultrasonik banyoda elde edilen yapıların SEM görüntüleri verilmiştir. Buna göre; TBHA olmayan işlem sonucu elde edilen yüzeylerin gözeneklerinin dolu ancak tamamen dolu olmadığını görmüşlerdir ve gözenek içindeki boş alanlar hariç yüzeyde kalın bir SnO_2 tabakasının kristallendiğini gözlemlemişlerdir. TBHA olan işlemin gözenekte daha verimli bir dolguya sebep olduğunu belirtmişlerdir. Şekil 2.22’de TBHA olmadan ve TBHA eklenerek yapılan işlemde elde edilen yüzeylerin kızılötesi spektrumu verilmiştir. Buna göre; belirli bir derişimle yapılan işlemin gözenekli silikon yüzeylerin üzerindeki değişikliğe sebep olduğunu ifade etmişlerdir. Şekil 2.23’de farklı derişimlerde F katkılanmış SnO_2 ile kaplanan gözenekli silikon yüzeylerin XRD desenleri verilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre tepe noktasının $32,5^\circ$ olarak gözlemlendiğini belirtmişlerdir. SnO_2 katkısının (110) yönünde belirgin bir pik sergilediğini ifade etmişlerdir.



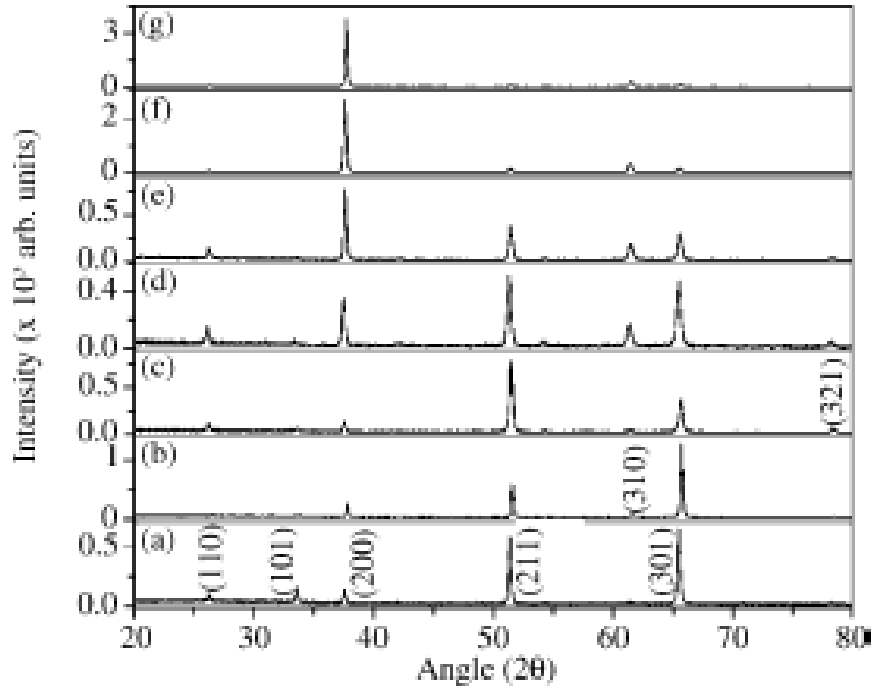
Şekil 2.21. Garcés ve ark. (2012) makro gözenekli yüzey üzerine F katkılanmış SnO_2 kaplamanın; tetra-bütül amonyum hidroksit (TBHA) eklenmeden(a) ve %1 oranında TBHA eklenerek hazırlanmış solüsyonun içinde 10 dk ultrasonik banyoda(b) elde edilen yapıların SEM görüntüleri



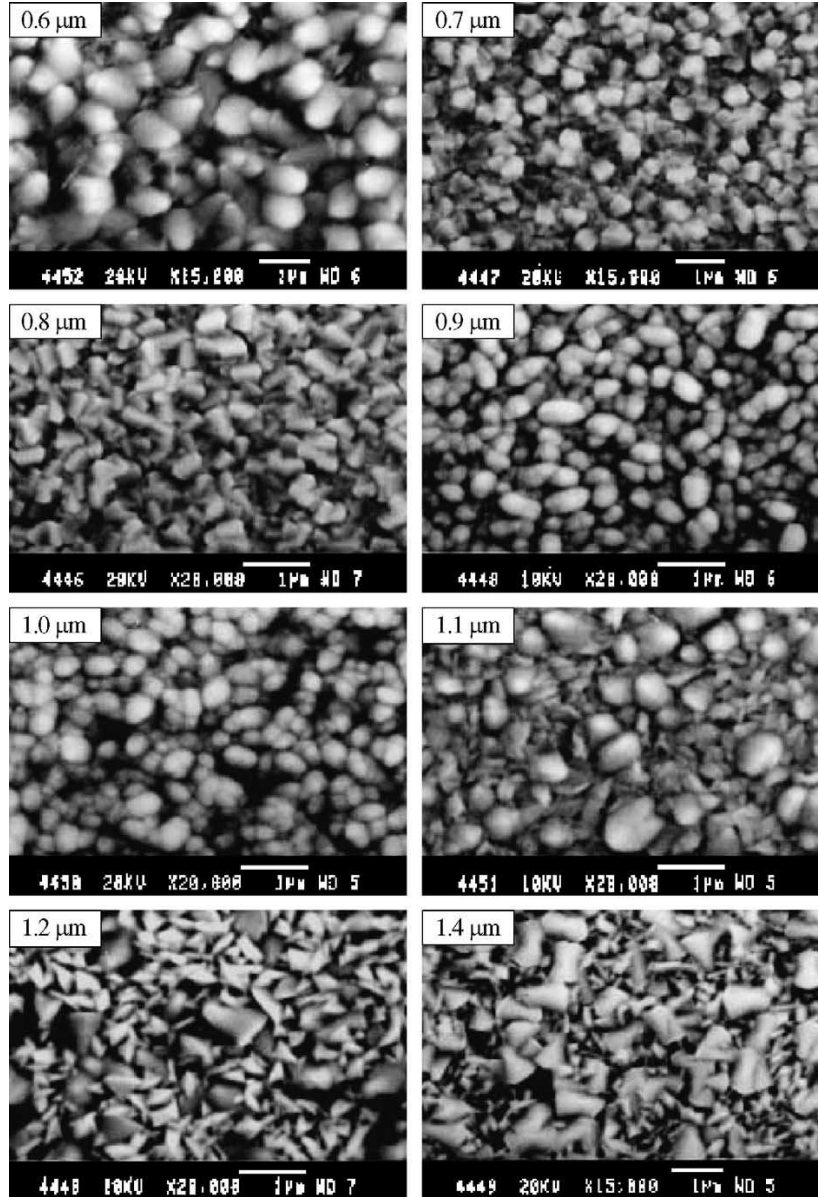
Şekil 2.22. Garcés ve ark. (2012) TBHA olmadan ve TBHA eklenerek yapılan işlemden elde edilen yüzeylerin kızılötesi spektrumu

Şekil 2.23. Garcés ve ark. (2012) Farklı derişimlerde F katkılanmış SnO_2 ile kaplanan gözenekli silikon yüzeylerin XRD desenleri

Elangovan ve ark. (2004) püskürtme metodu ile SnCl_2 tuzunu kullanarak cam alttaş üzerine F katkılı SnO_2 ince filmleri elde etmişlerdir. Filmlerin büyümesi üzerinde solüsyon derişiminin etkisini araştırmak amacıyla farklı derişimlerde öncül madde kullanarak filmleri hazırlamışlardır. Elde ettikleri filmlerin kalınlıkları $0,6\mu\text{m}$ ile $1,4\mu\text{m}$ arasında değişmektedir. Şekil 2.24’de farklı kalınlıklardaki filmlerin XRD desenleri verilmiştir. Filmlerin kasiterit tetragonal rutil yapıya sahip olduğunu gözlemlemişler ve bütün filmlerin karakteristik SnO_2 piklerine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Film kalınlıklarına bakılmaksızın bütün filmlerin polikristal doğasına sahip olduğunu ifade etmişlerdir. Şekil 2.25’de farklı kalınlıklardaki filmlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Filmlerin farklı bölgelerindeki taramayla film kalınlığındaki homojenliği doğrulamışlardır. Filmlerin morfolojisinin kendi kalınlığına bağlı olduğunu ifade etmişlerdir. $0,8\mu\text{m}$ kalınlığına sahip filmin dikdörtgen şeklinde, eşit bir tanecik boyutu dağılımıyla oluştuğunu gözlemlemişlerdir. $1\mu\text{m}$ ’den büyük kalınlığa sahip filmlerin karnabahar benzeri bir yapıya sahip olduğunu söylemişlerdir.



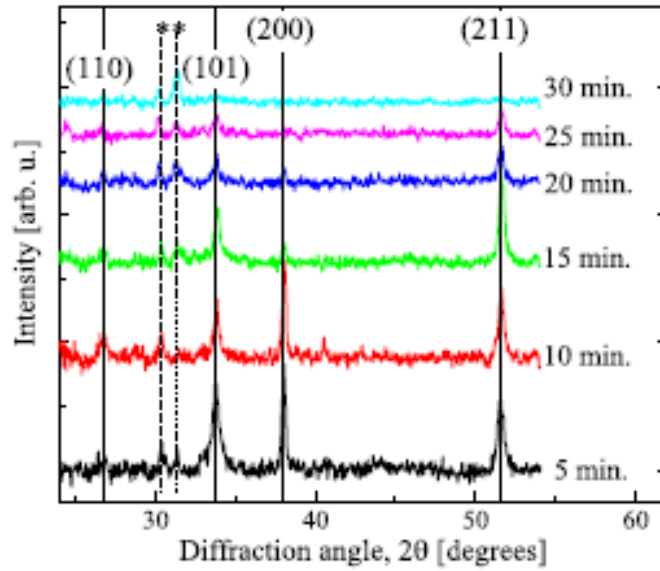
Şekil 2.24. Elangovan ve ark. (2004) farklı kalınlıklarda elde ettikleri F katkılı SnO_2 filmlerinin XRD desenleri. **a)** $0,7\mu\text{m}$ **b)** $0,8\mu\text{m}$ **c)** $0,9\mu\text{m}$ **d)** $1\mu\text{m}$ **e)** $1,1\mu\text{m}$ **f)** $1,2\mu\text{m}$ **g)** $1,4\mu\text{m}$



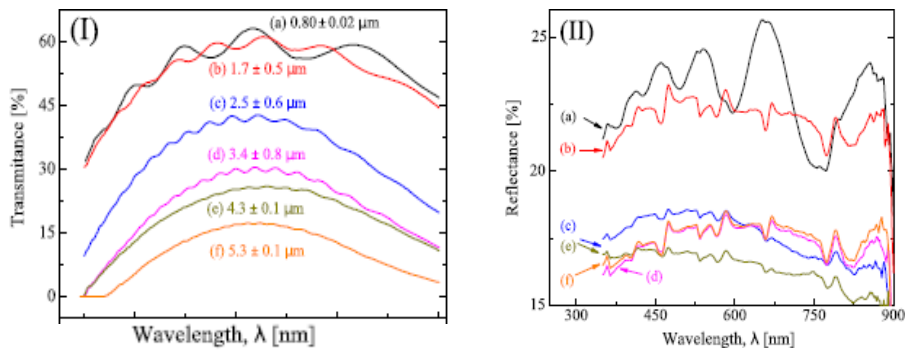
Şekil 2.25. Elangovan ve ark. (2004) farklı kalınlıklarda elde ettikleri F katkılı SnO₂ filmlerinin SEM görüntüleri

Garcés ve ark. (2013) püskürtme metodu ile cam alttaş üzerine F katkılı SnO₂ ince filmler elde etmişlerdir. Filmlerin yapısal ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. SnCl₄·5H₂O/ethanol karışımını başlangıç çözeltisi, NH₄F/H₂O'yu ise katkı çözeltisi olarak kullanarak sol jel metodu ile elde etmişlerdir. Filmlerin depolanma sürelerine bağlı olarak farklı özellikler gözlemlemişlerdir. Filmlerin yapısal özelliklerini, kristal boyutunu, tercihli yönelimlerini XRD kırınım desenleri ile belirlemişlerdir. Elde ettikleri FTO filmlerin XRD desenleri Şekil 2.26'da verilmiştir. Buna göre; filmlerin polikristal yapıda kasiterit (JCPDS kart no:1-072-1147) olarak kristallendiklerini ifade etmişlerdir. Kaplama süresi 5 dk

ve 10 dk olan filmlerin tercihli yöneliminin (200) olduğunu gözlemlemişlerdir. Kaplama süresini uzattıkça filmlerin (200) yöneliminin şiddetinin azaldığını ve hatta kaybolduğunu, fakat (211) yöneliminin şiddetinin kaybolmayıp, yavaş yavaş azaldığını ifade etmişlerdir. Şekil 2.27’de farklı depolama sürelerinde elde ettikleri filmlerin 350-900 nm aralığındaki optik geçirgenlik ve yansımaları verilmiştir. Buna göre; kaplama süresi 5 dk ve 10 dk olan filmlerin geçirgenliği %65 iken, daha uzun sürelerde kaplanan filmlerin geçirgenlikleri %14’e kadar düştüğünü belirtmişlerdir. Filmlerdeki, (200) yöneliminden (211) yönelimine olan yapı değişikliğini de düşük kalınlıklardaki filmlerin uygun geçirgenlik değerine sahip olmalarıyla açıklamışlardır.



Şekil 2.26. Garcés ve ark. (2013) farklı kaplama sürelerinde elde ettikleri FTO filmlerin XRD desenleri



Şekil 2.27. Garcés ve ark. (2013) farklı depolama sürelerinde elde ettikleri filmlerin 350-900 nm aralığındaki optik geçirgenlik ve yansımaları verilmiştir. a)5 dk b)10 dk c)15 dk d)20 dk e)25 dk f)30 dk

3. SOL JEL SPIN KAPLAMA METODU ile KATKISIZ ve F KATKILI SnO₂ FİLMLERİNİN ELDE EDİLMESİ

3.1. Sol Jel Metodu

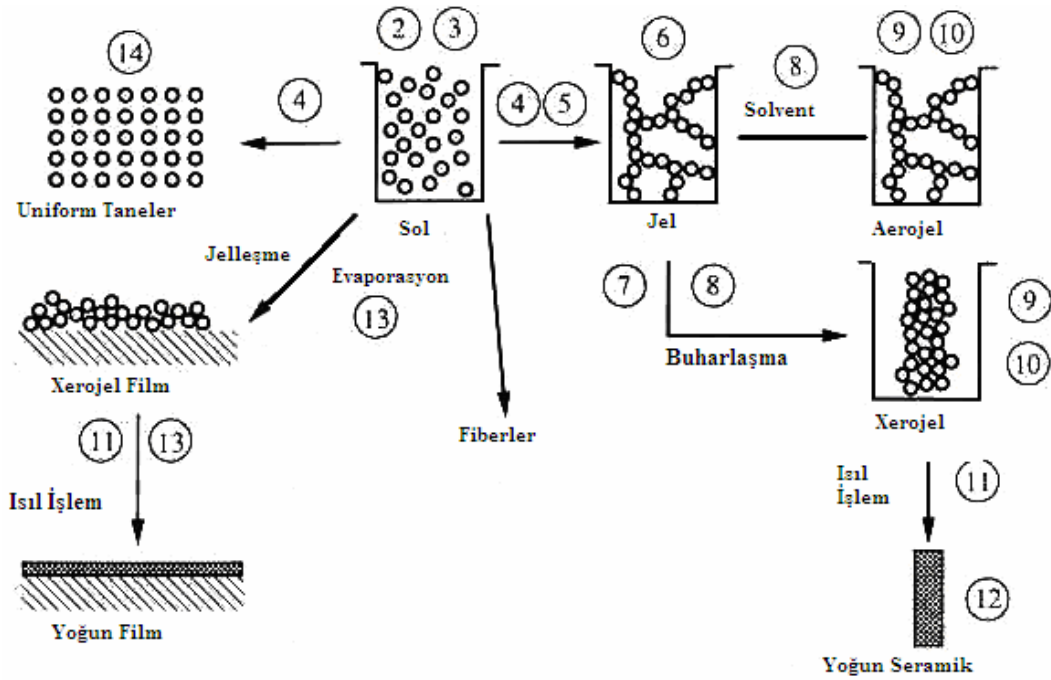
Sol jel metodu, başlangıç malzemesi olarak çözelti (sol) ve bu solün jelleştirilmesi ve çözücülerin uzaklaştırılması esasına dayanır. “Sol” ün hazırlanmasında kullanılan başlangıç çözeltileri metal organik bileşikler veya metal tuzlarıdır. Sol; sıvı içerisinde kolloidal katı taneciklerinin kararlı bir karışımıdır. Kolloid olarak tanımlanan tanecikler ise gözle görülemeyecek kadar küçük boyutlara sahip; boyutları 1 nm ile 1000 nm arasında olan taneciklerdir (Polat, 2009). Moleküller arası Van der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi yerçekimi kuvvetine göre daha fazla olduğu için çözeltiyi meydana getiren malzemeler dibe çökmez (Gökkaya, 2010). Aerosol; bir gaz içindeki katı parçacıkların kolloid karışımıdır. Emülsiyon ise; sıvı içindeki sıvı damlacıklarının karışımıdır. Bu tür kolloidler seramik malzemelerin yapılabildiği polimer ya da parçacıkların üretiminde kullanılabilir. Sol jel süreci Şekil 3.1’de gösterilmiştir.

Sol jel metodu, pürüzlü ve pürüzsüz geniş yüzeyli alanlara uygulanabilir olması nedeni ile tercih edilen bir kaplama metodudur. Bu metot kullanılarak herhangi bir geometrideki numuneler çok ince kalınlıklarda kaplanabilmektedir. Ayrıca numunelere birden çok kaplama yapılabilmektedir (Palalı, 2005).

Sol jel metodunun avantajları şunlardır;

- i. Saf ve homojen filmler, ısıtma işlem sıcaklıkları genellikle 1000 °C’ nin altında olduğundan düşük ısılarla hazırlanabilir ve enerji tasarrufu sağlar.
- ii. Değişik geometrilere sahip cisimler işlem sırasındaki karıştırma moleküler düzeyde olduğundan bu metotla homojen olarak kaplanabilir. Kirliliğe sebep olmaz.
- iii. Kimyasallarla ilgili bir sorun yoksa sol jel metodu tehlikesizdir ve malzemeler kolay bulunur.
- iv. Kaplanan filmin mikroyapısı kolayca kontrol edilebilir.
- v. Bu metot ile gözenekli yapı elde edilebildiği için düşük kırılma indisli filmler yapmak mümkündür.

- vi. Çok katlı kaplama yapmak mümkündür, cismin geometrisi ile sınırlı değildir.



Şekil 3.1. Sol jel süreci

Sol jel metodunun avantajlarının yanında dezavantajları da bulunmaktadır.

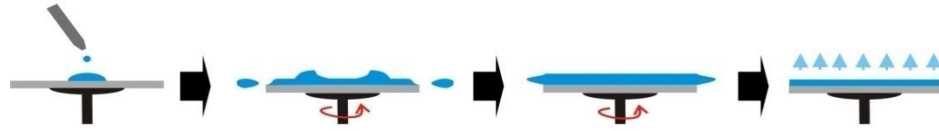
Bu metodun dezavantajları ise şunlardır;

- Kaplama işlemi sırasında çok fazla malzeme kaybı olabilir.
- Kullanılan kimyasal malzeme zor bulunuyor ise maliyetin yükselmesine sebep olmaktadır.
- Küçük gözeneklerin kalması, kullanılan kimyasalların sağlığa zararlı olması ve kaplama işleminin uzun sürmesi dezavantajlar olarak sayılabilir.

Sol jel metodunda; daldırma, spin, püskürtme gibi tekniklerle filmler kaplanmaktadır. Bu tekniklerden spin kaplama tekniği ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

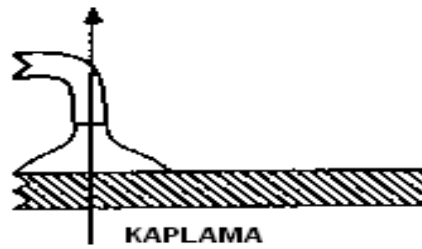
Bu teknik, mükemmel homojenliğe sahip yarıiletken oksit yapıların üretimi, yüksek saflıkta katkı malzemelerinin katılması ve film hazırlama parametrelerinin kontrol edilebilir olması gibi çeşitli avantajlara sahiptir. Genelde sol jel spin kaplama tekniği, sıvı formdan katı forma geçişi içerir. Solün hazırlanmasında

kullanılan başlangıç çözeltileri metal organik bileşikler veya metal tuzlarıdır. Sol jel spin kaplama süreci Şekil 3.2’de verilmiştir.



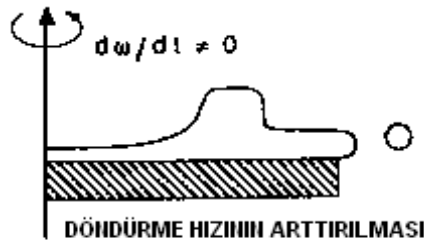
Şekil 3.2. Sol-jel spin kaplama süreci

Birinci adım; çözeltinin bir taban üzerine mikro pipet ile damlatılmasıdır. Bu adımda çözeltinin büyük partiküllerden arındırılmış olması ve yüzeye yapışabilir bir özellik göstermesi gerekmektedir.



Şekil 3.3. Çözeltinin alttaşa damlatılması

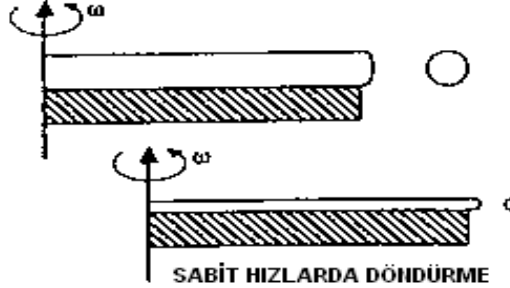
İkinci adım; çözeltinin tabana yayılması ve fazla çözeltinin atılarak ince filmin oluşması için tabanın ivmelendirilmesidir. Bu aşamada döndürme hızı 500 rpm'den küçüktür.



Şekil 3.4. Çözeltinin alttaşa homojen olarak yayılması

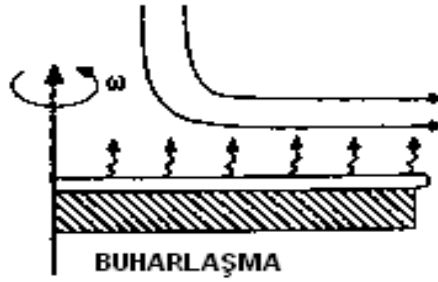
Üçüncü adım; tabanın sabit bir hızla döndüğü ve çözelti viskozitesinin akışkanın daha çok incelmesine engel olduğu bir adımdır. Döndürme hızı yaklaşık 2000–4000 rpm’dir. Döndürme hızı ne kadar yüksek olursa, film homojenliği o

kadar yüksek olur. Dolayısıyla homojen bir film elde etmek için yaklaşık 2000 rpm'den yüksek hızlarda kaplama işlemi yapılmalıdır.



Şekil 3.5. Çözeltinin yüksek hızda döndürülmesi

Dördüncü adım; ise film incelendiğinden viskozite kuvvetlerinin etkisinin yerini buharlaşmanın aldığı ve jel oluşumunun gerçekleştiği adımdır ve döndürme hızı yaklaşık 500 rpm'dir.



Şekil 3.6. Buharlaşma ve film oluşumu

Kaplama aşamasından sonra filmler içerdiği organik kalıntılar ve çözücülerden arındırılmak için belirli bir zaman aralığında ve sabit sıcaklıkta fırında kurutulmalıdır. Kurutma işlemi uygulanarak istenen kristal yapının elde edilmesi sağlanabilir. Film kalınlığı, kaplama ve son ısıl işlem yani tavlama öncesi yapılan kurutma işlemlerinin sayısına bağlı olarak değişmektedir.

3.2. Çözeltilerin Hazırlanışı

Bu çalışmada kalay kaynağı olarak $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak 0,5M'lık çözelti hazırlanmıştır. 0,5M SnO_2 çözeltisi hazırlamak için 10 ml'lık balon joje

içine 1,12815 g (5×10^{-3} mol) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu koyulmuş ve üzerine sabitleyici olarak 0,3ml monoetanolamin ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) eklenmiştir. Daha sonra üzerine çözeltiyi 10 ml'ye tamamlayacak şekilde 2-metoksietanol ($\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) eklenmiştir. Hazırlanan çözelti oda sıcaklığında 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Çözelti kaplama öncesi kağıt filtreden geçirilmiştir.

F katkılı SnO_2 filmleri elde etmek için, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu ve NH_4F tuzu kullanılarak ayrı ayrı çözeltiler hazırlanmıştır. F katkılı SnO_2 filmleri elde etmek için, hazırlanan çözeltiler farklı katkı oranlarında karıştırılarak, yeni çözeltiler elde edilmiştir. Aşağıda çözeltilerin hazırlanışı sırasıyla verilmiştir.

İlk aşamada, 0,5M SnO_2 çözeltisi hazırlamak için 25 ml'lik balon joje içine 2,82 g (0,0125mol) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu koyulmuş ve üzerine sabitleyici olarak 0,75 ml monoetanolamin eklenmiştir. Daha sonra üzerine çözeltiyi 25 ml'ye tamamlayacak kadar 2-metoksietanol eklenmiştir. Hazırlanan çözelti oda sıcaklığında 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve katkı çözeltisi ile karıştırılmadan önce kağıt filtreden geçirilmiştir.

İkinci aşamada, katkı için yine 0,5M'lık çözelti hazırlanmıştır. 5 ml'lik balon joje içine 0,0926 g ($2,5 \times 10^{-3}$ mol) NH_4F tuzu koyulmuş ve üzerine sabitleyici olarak 0,15 ml monoetanolamin eklenmiştir. Daha sonra üzerine çözeltiyi 5 ml'ye tamamlayacak kadar 2-metoksietanol eklenmiştir. Hazırlanan çözelti oda sıcaklığında 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve diğer çözelti ile karıştırılmadan önce kağıt filtreden geçirilmiştir.

Üçüncü ve son aşama olarak ise hazırlanan çözeltiler Çizelge 3.1'de verilen miktarlarda karıştırılmıştır.

Çizelge 3.1. F katkılı SnO_2 filmini elde etmek için hazırlanan çözeltilerin miktarları

<i>F:Sn Oranı</i> (Nominal hacimce)	<i>SnO₂ Kaynağı</i> Çözelti Miktarı (ml)	<i>F katkı kaynağı</i> Çözelti Miktarı (ml)
%0,1	4,995	0,005
%1	4,950	0,050
%5	4,750	0,250
%10	4,500	0,500

3.3. Alttaşların Temizlenmesi

Kullanılan borofloat cam alttaşlar sırasıyla izopropanol ve aseton ile 10’ar dakika ultrasonik olarak temizlenmiş ve ardından kurutulmuştur.

3.4. Deneyin Yapılışı

Spin kaplama cihazının üzerine yerleştirilen borofloat cam alttaşlar üzerine hazırlanan çözelti damlatılıp, 3000 rpm döndürme hızında 30 s süre ile film kaplanmıştır. Daha sonra yatay tüp fırında 200°C sıcaklıkta kaplanan filmler 10 dakika kurutulmuştur. Bu kaplama/kurutma 10 kez tekrarlandıktan sonra, filmler farklı sıcaklıklarda (350°C-700°C) 45 dakika boyunca tavlannmıştır. Çizelge 3.2’de katkısız SnO₂ filmlerini elde etmek için kullanılan depolama parametreleri verilmiştir. Spin kaplama tekniğinde kullanılan cihaz şekil 3.7’de verilmiştir.



şekil 3.7. Kullanılan spin kaplama cihazı

F katkılı SnO₂ filmlerini elde etmek için hazırlanan çözeltiler ile borofloat cam alttaşlar üzerine yine 10 kat kaplama yapılmıştır. F katkılı SnO₂ filmleri, katkısız filmler ile aynı parametrelerde elde edilmiş, ancak filmler sadece 500°C sıcaklıkta tavlanaştır. Çizelge 3.3’de elde edilen F katkılı SnO₂ filmlerinin depolama parametreleri verilmiştir.

Çizelge 3.2. Elde edilen katkısız SnO₂ filmlerinin depolama parametreleri

FilmKodu	Alttaş	Kaplama Sayısı	Kurutma sıcaklığı (°C)/süresi (dakika)	Tavlama sıcaklığı (°C)	Tavlama süresi (dakika)	Döndürme hızı (rpm)/süresi (s)
TS-350	Borofloat	10	200/10	350	45	3000/30
TS-400				400		
TS-450				450		
TS-500				500		
TS-550				550		
TS-600				600		
TS-650				650		
TS-700				700		

Çizelge 3.3. Elde edilen F katkılı SnO₂ filmlerinin depolama parametreleri

Film Kodu	F/Sn %Hacimce oran	Alttaş	Kaplama Sayısı	Kurutma sıcaklığı (°C)/süresi (dakika)	Tavlama sıcaklığı (°C)	Tavlama süresi (dakika)	Döndürme hızı (rpm)/süresi (s)
SF01	0,1	Borofloat	10	200/10	500	45	3000/30
SF1	1						
SF5	5						
SF10	10						

4. ELDE EDİLEN KATKISIZ ve F KATKILI SnO₂ FİLMLERİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ

4.1. X-Işınları

X-ışınları, 1895 yılında Alman fizikçisi Wilhelm Röntgen tarafından keşfedilmiştir. Bu ışınlar kısa dalgaboylu ve yüksek enerjili elektromanyetik dalgalardır (Oral, 2012).

Elektrik alanda hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan elektronların cismin atomlarıyla çarpışmasıyla elektronların kinetik enerjisi elektromanyetik dalga enerjisine dönüşür. Çarpma esnasında yüksek enerjili elektron demeti atomun iç kabuğundaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartır. Kararsız hale gelen bu atomda boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron geçişiyle doldurulur. Bu geçiş sırasında belli dalga boylarında karakteristik bir ışın yayınlanır; bu ışınlar X-ışınları denir. Eğer atomun K-kabuğundaki elektron, dıştan gelen hızlı elektronla çıkarılır ve boş kalan yere L-kabuğundan elektron geçerse bu geçiş K_α geçişi olarak tanımlanır (Polat, 2009). X-ışınlarının dalga boyu, katılardaki atomlar arası mesafelerle kıyaslanabilir büyüklüktedir ve yaklaşık olarak 1 Å 'dur. Bu durum, X-ışınları için kristalin, üç-boyutlu kırınım ağı gibi davranacağı anlamına gelmektedir. Optik kırınım deneyinde, kırınım ağı üzerindeki çizgilerin mesafesini, kırınım piklerinin aralarındaki uzaklıkların ölçülmesiyle elde etmek mümkündür. Farklı mertebelerdeki piklerin bağıl şiddetini ölçerek de ağ üzerindeki çizgilerin yapısı hakkında bilgi elde edilebilmektedir (Mansur, 2007). Bir yarıiletkenin kristal yapısını incelemek için, yarıiletkenin atomları arasındaki mesafeyle kıyaslanabilecek dalgaboyuna sahip elektromanyetik dalga kullanılmalıdır. Bu mesafe angström mertebesinde olduğu için X-ışınları kullanılmaktadır. Alman fizikçi Von Laue 1912 yılında X-ışını kırınımını (XRD) gerçekleştirerek, malzemenin yapısı hakkında bilgi edinilebileceğini kanıtlamıştır (Oral, 2012).

4.1.1. X- Işınları kırınım (XRD) yöntemi

XRD yöntemi, kristal malzemelerin karakterizasyonu için kullanılan önemli bir yöntemdir. Bu yöntemle malzemenin kristal yapısı, örgü sabitleri, tercihli yönelimleri ve tanecik boyutu gibi bilgilere ulaşılabilmektedir.

Numuneler X-ışınları kırınımı yardımı ile üç değişik yöntem kullanılarak incelenmektedir. Bunlardan Laue yöntemiyle, gelen X-ışınlarının dalga boyu değiştirilir. Gelen ışınların açısı sabit tutulur ve kırınım desenleri incelenir. Diğer bir yöntem olan döner kristal yöntemiyle, gelen X-ışınlarının dalga boyu sabit tutularak, numuneye geliş açısı değiştirilir ve oluşan kırınım desenleri incelenir. Son olarak toz yönteminde ise, numune çok ince toz haline getirilir. Gelen X-ışınlarının dalga boyları sabit tutularak ve numuneye düştüğü açı incelenir. Polikristal bir malzemede her yönde kristal oluşumu mümkün olabilir. Bu yönelimler X-ışınları kırınımı verilerinden yararlanılarak elde edilebilir (Büyükköroğlu, 2010).

4.1.2. Bragg yasası

Kristal yapılarda X-ışını kırınımı Bragg yasası ile açıklanır. Moleküller, belirli geometrik şekillerde bir araya gelerek düzlemler halinde kristal yapıyı oluştururlar. Kristal düzlemlerine bir θ açısıyla gelen λ dalga boylu X-ışınları gönderildiğinde, komşu iki düzlem arasındaki yol farkı $2d\sin\theta$ olur. Bragg yasası aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

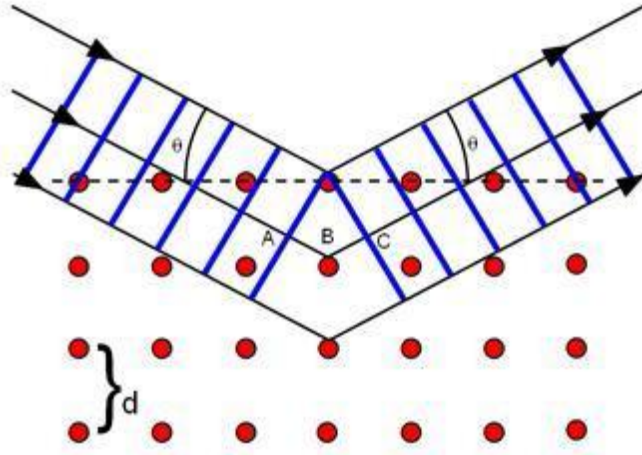
$$m\lambda = 2d \sin\theta \quad (4.1)$$

Burada d düzlemler arası mesafe, m kırınımın mertebesidir. Bragg yansıması sadece

$$m\lambda \leq 2d \quad (4.2)$$

dalga boyu şartı sağlandığı zaman meydana gelir.

Bu kanuna göre, gelen ışının bu düzlemler tarafından yansıtılması ve difraksiyonun oluşması için ışının her bir kristal düzlemince kuvvetlendirilmesi gerekmektedir. Bu da X-ışınları arasındaki yol farkı dalga boyunun tam katlarına eşitse, yani aynı fazdaysa gerçekleşir. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımı Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımı

Böylelikle eğer dalga boyunu sabit tutar, numuneyi döndürürsek bir seri girişim deseni elde edilebilir. X-ışınları kırınımı bu esasa dayanmaktadır. Monokromatik X-ışını numuneye gönderilir. Örnekten yansıyan ışınların şiddeti, dönüş hareketi yapabilen dedektör ile kaydedilmektedir.

Kristalin üzerine düşen ışınların açısı θ , numunenin bir ω açısal hızıyla döndürülmesiyle değiştirilirken, dedektör de 2ω açısal hızıyla (2θ açısını muhafaza etmek için) odaklama çemberi üzerinde döndürülmektedir. Kırınımına uğramış ışınların θ açıları ve şiddeti bir kaydedici (bilgisayar veya yazıcı) aracılığıyla çizdirilmektedir. Her bir difraksiyona ait θ açısı grafikten ölçülüp $d(h,k,l)$ değerleri ve bu piklerin karşılık geldiği element ya da bileşiklerin kalitatif ve kantitatif analizi belirlenebilmektedir (Polat, 2009).

4.2. Yapısal Parametreler

4.2.1. Yapılanma katsayısı

Kristalin tercihli yönelimini belirlemek için yapılanma katsayısı TC (texture coefficient) kullanılmaktadır. TC ; tercihli yönelimin hangi düzlemde olduğu hakkında bilgi vermektedir. Yapılanma katsayısı $TC(hkl)$,

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum_N I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (4.3)$$

denklemini yardımıyla hesaplanmaktadır. Burada $I(hkl)$, (hkl) düzleminin ölçülen şiddeti, $I_0(hkl)$, JCPDS kartlarındaki (hkl) düzleminin standart şiddetini ve N , difraksiyon piklerinin sayısını ifade etmektedir (Moon ve ark., 2000). Hesaplanan TC değeri, filmin maksimum tercihli yöneliminin değerini vermektedir. Tercihli yönelimdeki artış düzlemdeki taneciklerin sayısındaki artış ile ilgilidir.

4.2.2. Tanecik boyutu

Filmlerin ortalama kristal boyutları, aşağıda verilen Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanır (Cullity, 1996).

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.4)$$

Burada D kristalin tanecik boyutu, λ X-ışını dalga boyu ve β yarı pik genişliğidir (FWHM).

4.2.3. Örgü parametreleri

Birim hücrenin boyut ve şeklini tarif eden parametrelere, örgü parametreleri adı verilmektedir. Örgü parametrelerinin farklı kombinasyonları sonucu ortaya çıkan ve farklı geometrik şekillere sahip kristal sistemleri mevcuttur. Kübik, hegzagonal, tetragonal, rombohedral, ortorombik, monoklinik ve triklinik olmak üzere yedi adet kristal sistemi tespit edilmiştir (Kittel, 1996).

Tetragonal yapıya ait örgü sabitleri analitik metot kullanılarak;

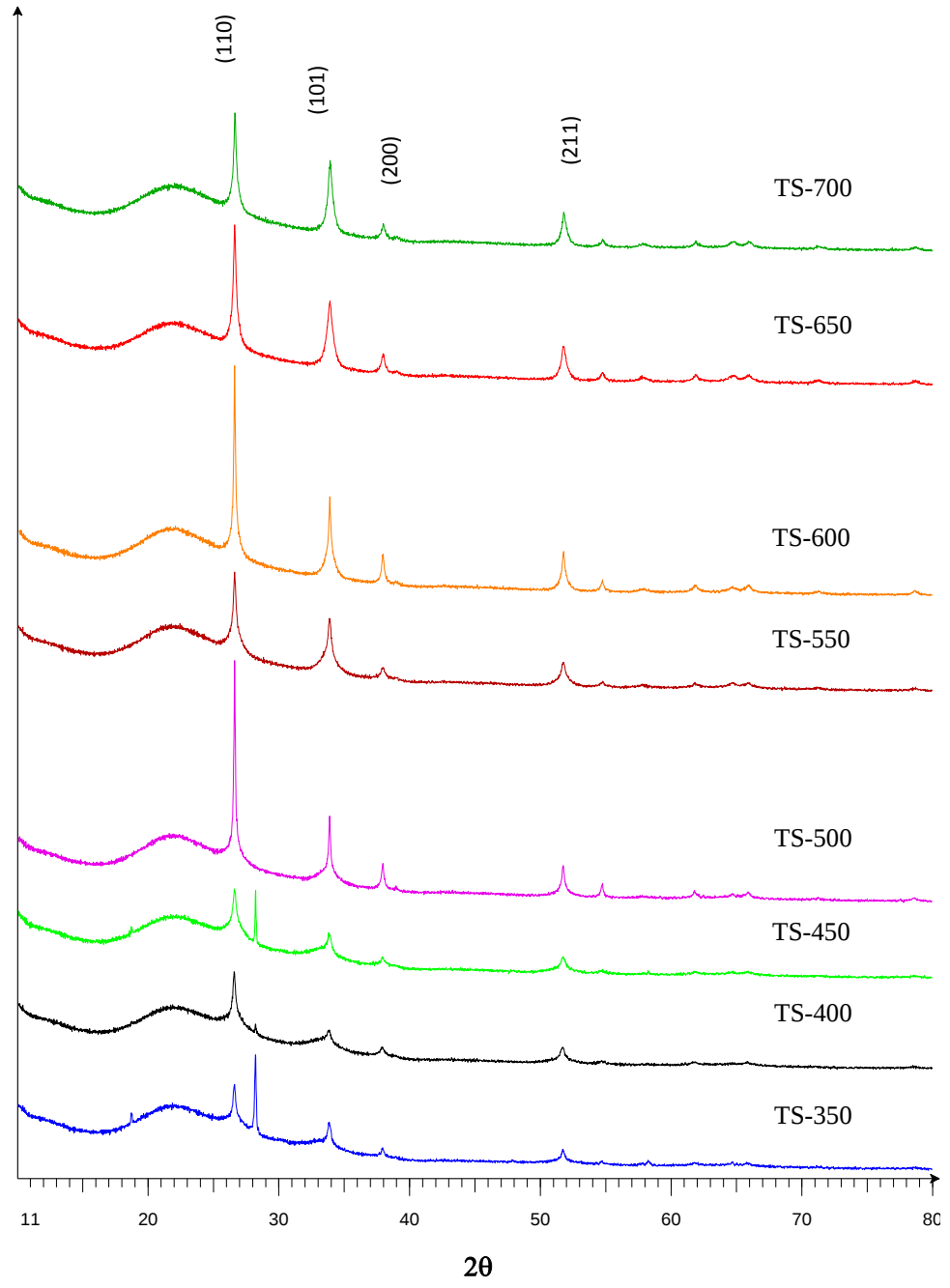
$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h^2 + k^2}{a_{tet}^2} \right) + \frac{l^2}{c_{tet}^2} \quad (4.5)$$

denklemyardımlarıyla hesaplanabilir.

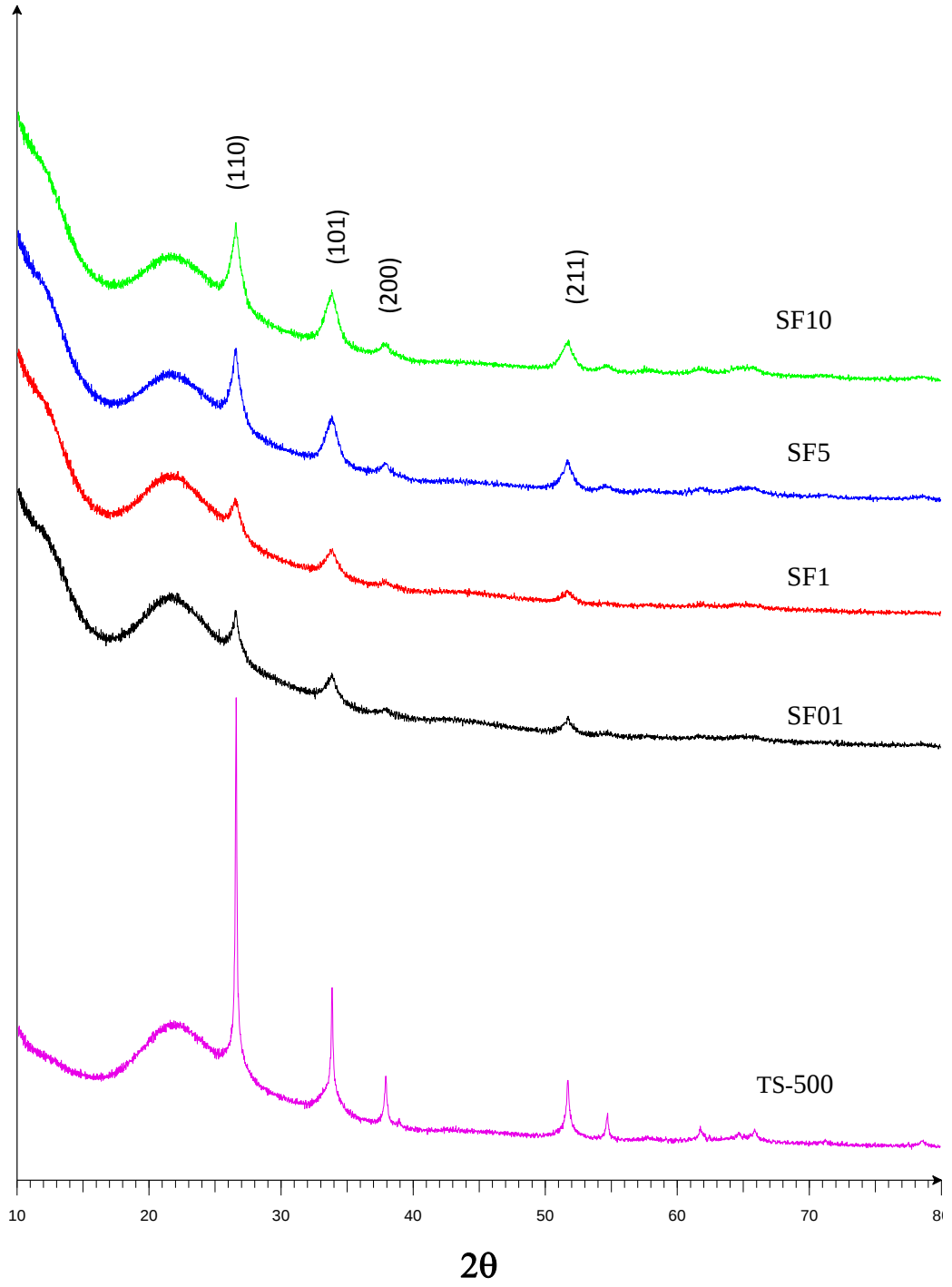
4.3. Elde Edilen Katkısız ve F Katkılı SnO₂ Filmlerinin XRD Desenleri

Katkısız SnO₂ filmlerinin XRD desenleri Şekil 4.2’de verilmiştir. XRD desenlerinden SnO₂ filmlerinin polikristal yapıya sahip oldukları, tetragonal yapıda (JPDS standart kart no: 41-1445, kasiterit) tek fazlı olarak kristallendikleri ve (110) tercihli yönelimine sahip oldukları görülmektedir. Diğer şiddetli pikler (101), (200) ve (211) yönelimlerindedir. Ayrıca, farklı sıcaklıklarda tavlanan filmlerin XRD desenleri incelendiğinde sıcaklık değişiminin tercihli yönelimi değiştirmedeği, ancak pik şiddetini etkilediği görülmüştür.

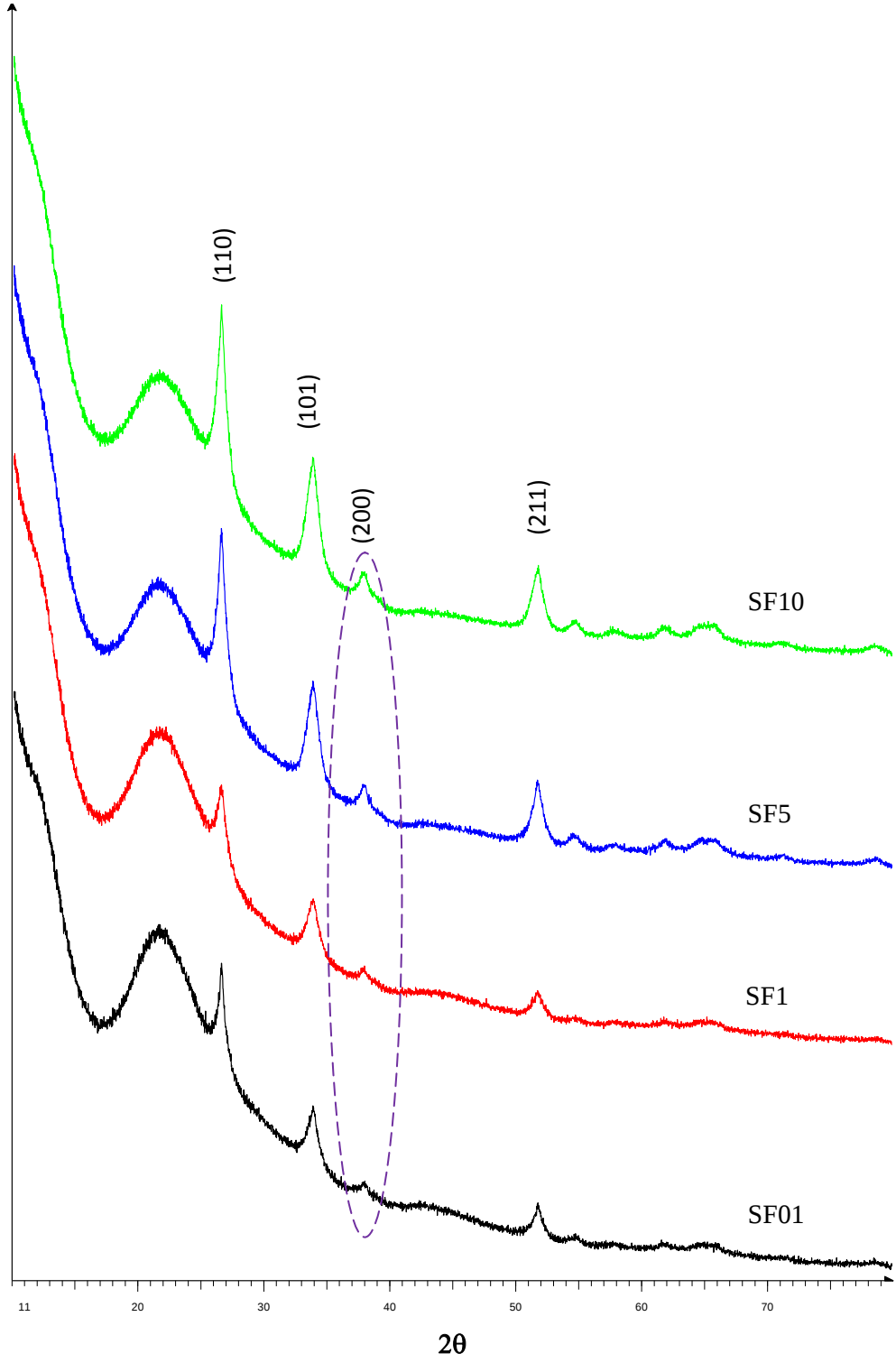
Filmlerin kırınım desenleri incelendiğinde pik şiddetleri ve genişlikleri filmler arasında farklılıkları ortaya çıkarmaktadır. Şiddetleri büyük ve genişlikleri dar olan pikler kristalleşmenin iyi, şiddetleri küçük ve genişlikleri büyük olan pikler ise kristalleşmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir. Bu çalışmada elde edilen SnO₂ filmlerinin kırınım desenlerinde, piklerin üzerinde ilgili düzlemlerin miller indisleri belirtilmiştir. Elde edilen filmlerin XRD desenleri incelendiğinde, 500°C sıcaklıkta tavlanan TS-500 filmi en iyi kristallenmeye sahip olduğundan, farklı oranlarda katkılama yapmak üzere bu filmin koşulları seçilmiştir. Katkısız ve F katkılı SnO₂ filmlerinin XRD desenleri karşılaştırma yapılması açısından Şekil 4.3’te verilmiştir. Buna göre; F katkısının tercihli yönelimi değiştirmedeği, ancak pik şiddetini etkilediği görülmektedir. Ayrıca yalnızca F katkılı SnO₂ filmlerinin XRD desenleri de Şekil 4.4’te verilmiştir. F katkının artmasıyla birlikte (200) pikinin şiddetinde bir artma gözlenmiştir.



Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklarda elde edilen katkısız SnO₂ filmlerinin XRD desenleri



Şekil 4.3. Elde edilen katkısız ve F katkılı SnO₂ filmlerinin XRD desenleri



Şekil 4.4. Elde edilen F katkılı SnO₂ filmlerinin XRD desenleri

4.4. Elde Edilen Katkısız ve F Katkılı SnO₂ Filmlerinin Yapısal Parametreleri

Elde edilen katkısız ve F katkılı SnO₂ filmlerin yapılanma katsayıları denklem (4.3) kullanılarak, tanecik boyutu denklem (4.4) kullanılarak ve son olarak örgü sabitleri denklem (4.5) kullanılarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.1’de elde edilen katkısız SnO₂ filmlerinin örgü sabitleri, tanecik boyutları ve yapılanma katsayıları verilmiştir. Çizelge 4.2’de ise elde edilen F katkılı SnO₂ filmlerinin örgü sabitleri, tanecik boyutları ve yapılanma katsayıları verilmiştir. Farklı tavlama sıcaklıklarında elde edilen SnO₂ filmlerinde yapısal parametrelerin sıcaklıktan etkilendiği ve kristal yapının bozulduğu görülmüştür. Aynı etki F katkılanarak elde edilen filmlerde de görülmüştür.

Çizelge 4.1. Elde edilen katkısız SnO₂ filmlerinin yapısal parametreleri

Film Kodu	a_{110} (Å)	a_{200} (Å)	Δa (Å)	$c_{101-110}$ (Å)	$c_{101-200}$ (Å)	Δc (Å)	D (nm)	$TC(110)$
TS-350	4,7476	4,7457	0,0019	3,1926	3,1932	-0.0006	33	1,68
TS-400	4,7469	4,7482	-0,0013	3,1983	3,1979	0.0004	30	1,83
TS-450	4,7432	4,7454	-0,0022	3,1930	3,1923	0.0007	23	1,74
TS-500	4,7445	4,7438	0,0007	3,1908	3,1910	-0.0002	60	2,15
TS-550	4,7421	4,7433	-0,0012	3,1905	3,1901	0.0004	30	1,77
TS-600	4,7427	4,7418	0,0009	3,1877	3,1880	-0.0003	53	2,06
TS-650	4,7406	4,7401	0,0005	3,1893	3,1895	-0.0001	32	1,84
TS-700	4,7360	4,7366	-0,0006	3,1873	3,1872	0.0002	35	1,72

Çizelge 4.2. Elde edilen katkısız ve F katkılı SnO₂ filmlerinin yapısal parametreleri

Film	a_{110} (Å)	a_{200} (Å)	Δa (Å)	$c_{101-110}$ (Å)	$c_{101-200}$ (Å)	Δc (Å)	D	$TC(110)$
TS-500	4,7445	4,7438	0,0007	3,1908	3,1910	-0,0002	60	2,15
SF01	4,7486	4,7373	0,0113	3,1903	3,1937	-0,0035	16	1,60
SF1	4,7507	4,7562	-0,0056	3,1917	3,1900	0,0017	12	1,57
SF5	4,7504	4,7458	0,0046	3,1889	3,1903	-0,0014	12	1,65
SF10	4,7691	4,7655	0,0036	3,1963	3,1974	-0,0011	12	1,63

5. ELDE EDİLEN KATKISIZ ve F KATKILI SnO₂ FİMLERİNİN MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİ

5.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

İnsan gözünün çok ince ayrıntıları görebilme olanağı sınırlıdır. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan ışık yollarının merceklerle değiştirilerek, daha küçük ayrıntıların görülebilmesine olanak sağlayan optik cihazlar geliştirilmiştir. Ancak bu cihazlar, gerek büyütme miktarlarının sınırlı oluşu gerekse elde edilen görüntü üzerinde işlem yapma imkânının olmayışı nedeniyle araştırmacıları bu temel üzerinde yeni sistemler geliştirmeye itmiştir. Elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımı ile yüksek büyütmelerde üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiği cihazlar geliştirilmiştir.

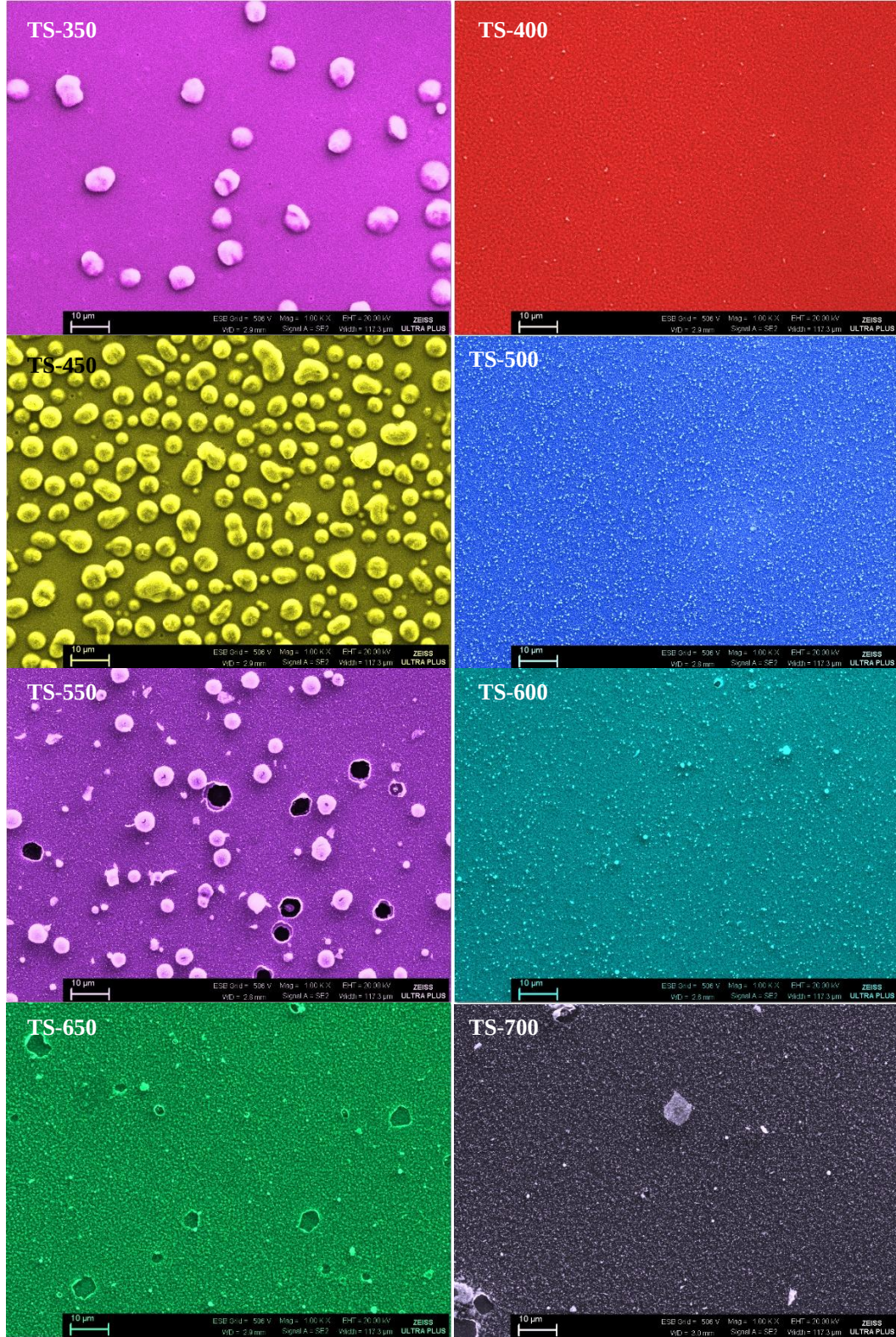
Geliştirilen mikroskoplar arasında en önemlilerinden biri taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM)'dur. SEM; Manfred von Ardenne öncülüğünde 1930'lu yıllarda geliştirilmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek gerilim ile hızlandırılmış elektron demetinin numune üzerine odaklanmasıyla yüzeyin taratılması sırasında, numune atomları tarafından kırınıma uğrayan elektron demetinin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. SEM, materyalleri görüntülemek için ışık yerine elektronları kullanan, yüksek çözünürlükte resimler elde etmeye olanak veren bir mikroskoptur (Oral, 2012). Bu tez çalışmasında elde edilen filmlerin yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinmek için, ZEISS Ultraplus model, alan etkili taramalı elektron mikroskobu (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM) kullanılmıştır (Şekil 5.1).



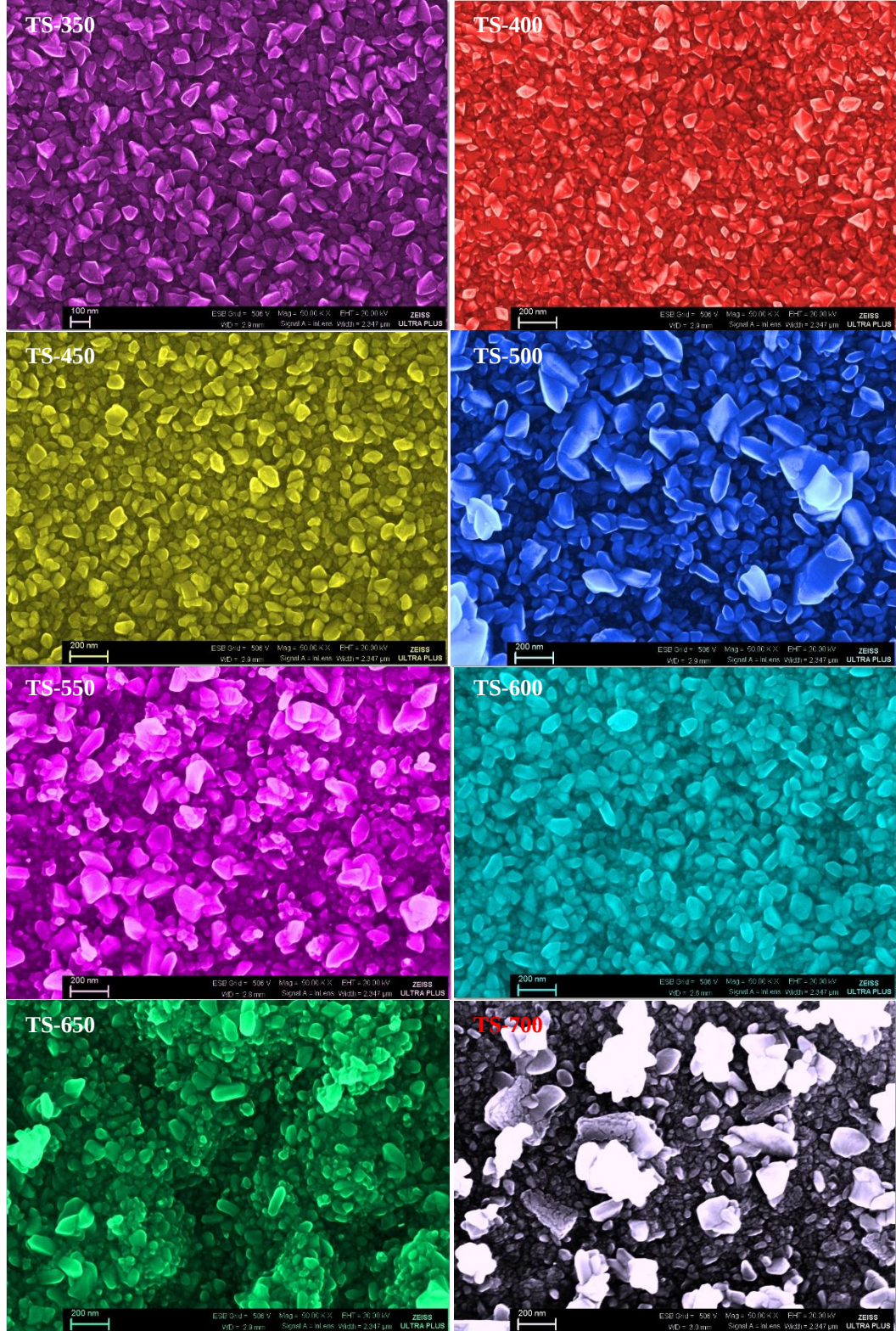
Şekil 5.1. Zeiss Ultraplus alan etkili taramalı elektron mikroskobu

5.2. Elde Edilen Katkısız ve F Katkılı SnO₂ Filmlerinin FESEM Görüntüleri

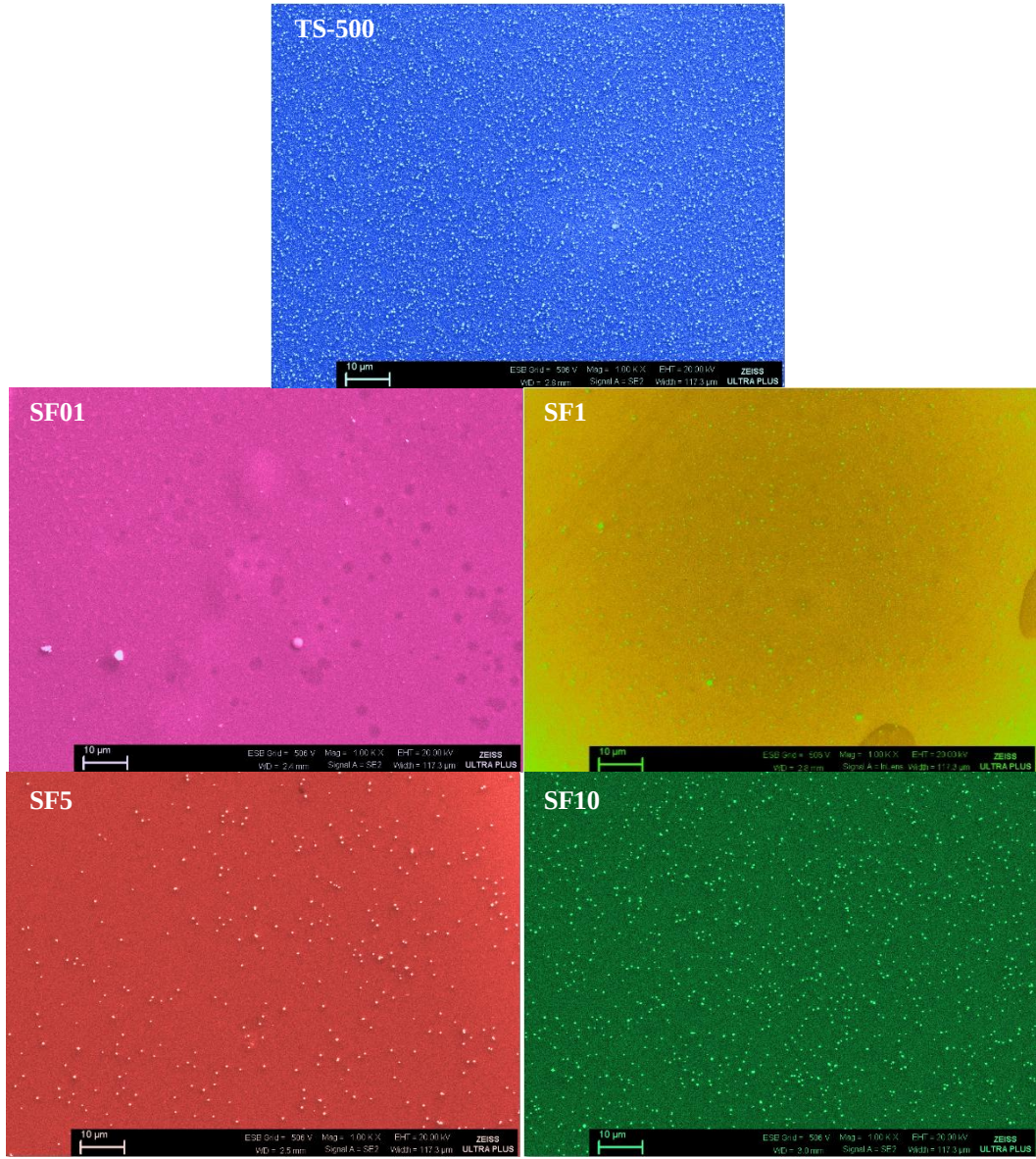
Elde edilen katkısız SnO₂ filmlerinin 1000 ve 50000 kez büyütülmüş FESEM görüntüleri Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'te verilmiştir. FESEM görüntüleri incelendiğinde, elde edilen filmlerin nanoyapılı taneciklere sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, 500°C'de tavlanmış olan filmin diğer filmlere göre taneciklerinin daha homojen dağıldığı ve daha belirgin sınırlara sahip olduğu görülmektedir. Farklı oranlarda katkılanarak elde edilen F katkılı SnO₂ filmlerinin 1000 ve 50000 kez büyütülmüş FESEM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'te verilmiştir. FESEM görüntüleri incelendiğinde, filmlerin yüzeylerinin homojen dağılıma sahip olduğu ve F katkısı ile tane boyutlarının küçüldüğü gözlenmektedir.



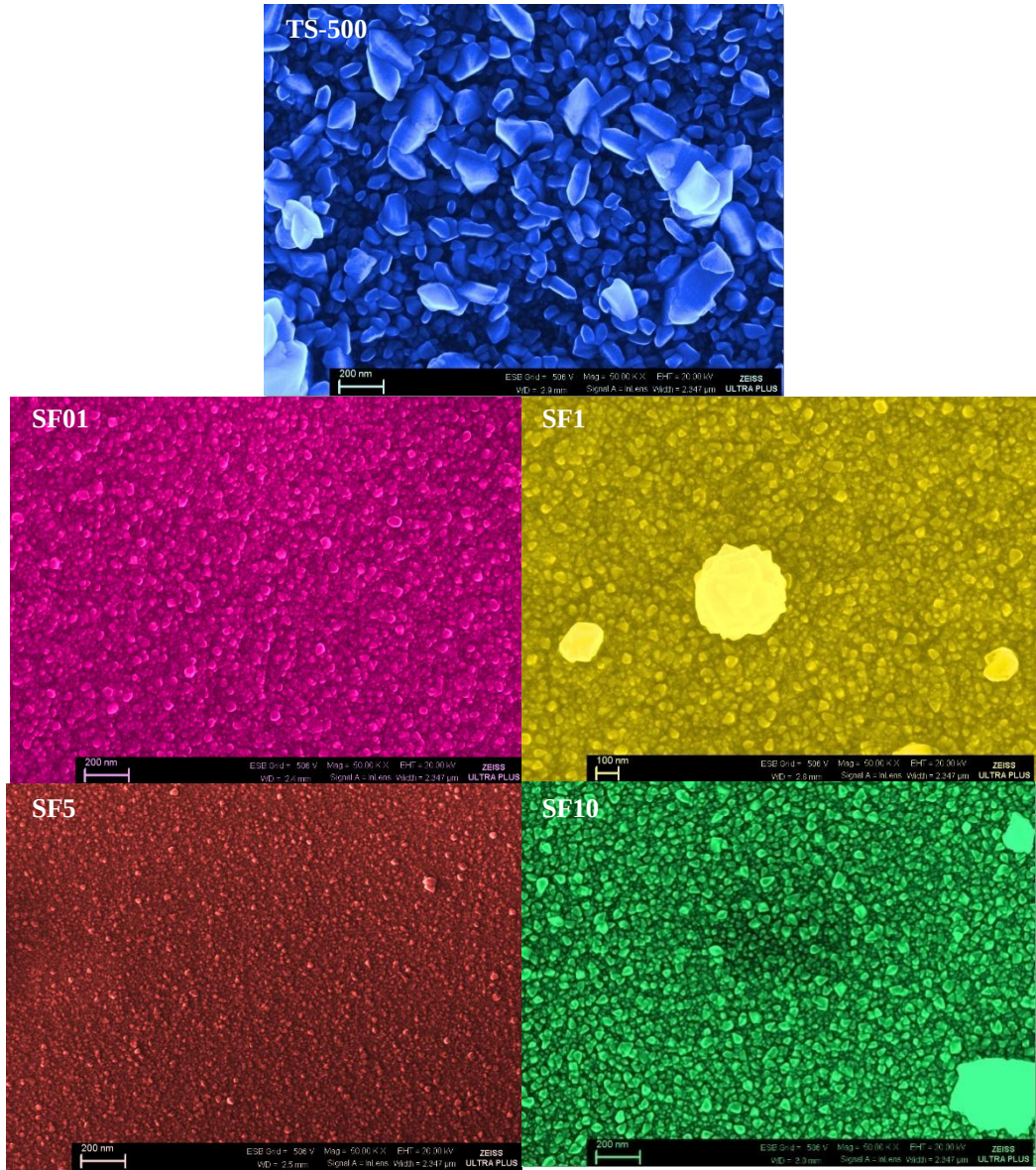
Şekil 5.2. Elde edilen katkısız SnO₂filmlerinin 1000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 5.3. Elde edilen katkısız SnO₂ filmlerinin 50000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 5.4. Elde edilen katkısız ve F katkılı SnO_2 filmlerinin 1000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 5.5. Elde edilen katkısız ve F katkılı SnO₂ filmlerinin 50000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri

6. ELDE EDİLEN KATKISIZ ve F KATKILI SnO₂ FİMLERİNİN OPTİK ÖZELLİKLERİ

Bir yarıiletken malzemenin üzerine foton gönderildiğinde; atomların elektronları ile fotonların etkileşmesi sonucu bazı optik olaylar meydana gelmektedir.

6.1. Temel Soğurma Olayı

Temel soğurma olayı banttan banda geçişi temsil etmektedir. Değerlik bandındaki bir elektronun malzemeye gelen ışıktan bir foton soğurarak iletkenlik bandına geçmesi olarak adlandırılabilir. Temel soğurma olayı Şekil 6.1’de verilmiştir. Bunun için fotonun enerjisinin, optik bant aralığına eşit ya da daha büyük olması gerekir. Gelen fotonun frekansı ν ise, enerjisi $h\nu$ olmak üzere,

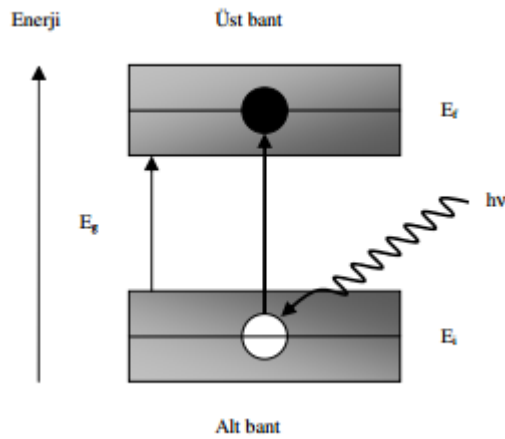
$$h\nu \geq E_g \quad (6.1)$$

eşitliği ile ifade edilebilir. Gelen fotonun dalga boyu λ_g ise,

$$\lambda_g \leq hc / E_g \quad (6.2)$$

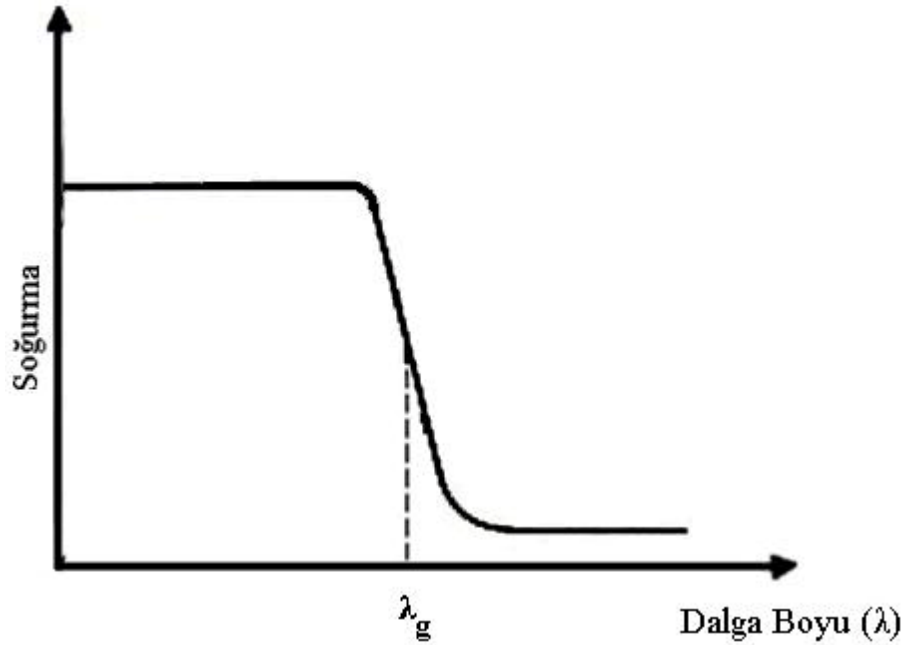
olmalıdır.

Burada E_g , yarıiletkenin optik bant aralığını; h , Planck sabitini; c , ışık hızını göstermektedir.



Şekil 6.1. Temel soğurma olayı

Yüksek dalga boylu ışınlar, optik bant aralığını geçmek için yeterli enerjiyi sağlayamayacaklarından yarıiletkenler bu ışınlar için saydamdır. λ_g değerinden büyük dalga boylu ışınlarda yani düşük enerjili ışınlarda yarıiletken soğurma yapmamışken, gelen ışının dalga boyu λ_g değerine ulaştığında soğurması keskin bir şekilde artmış ve belli bir değere ulaştıktan sonra sabit kalmıştır. Bir yarıiletkendeki temel soğurma spektrumu Şekil 6.2’de gösterilmiştir. Kısaca, yarıiletken materyal λ_g dalga boyundan küçük dalgaboylarında kuvvetli bir soğurucu, büyük dalga boylarında hemen hemen geçirgen özellik gösterir. Bu iki bölgeyi ayıran sınır temel soğurma sınırı olarak adlandırılır (Ilıcan ve ark. 2005).



Şekil 6.2. Bir yarıiletkendeki temel soğurma spektrumu

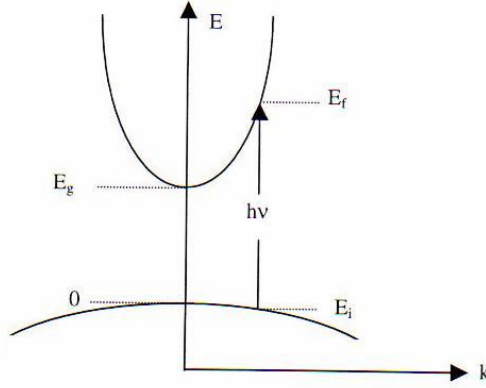
Temel soğurma sınırında yarıiletkenlerde doğrudan bant geçişi veya dolaylı bant geçişi meydana gelebilmektedir.

Doğrudan bant geçişinde valans bandının üst sınırı ile iletim bandının alt sınırı enerji momentum uzayında aynı k değerine sahiptir. Bu tür geçişlere doğrudan bant geçişini ifade etmektedir. Doğrudan bant geçişi Şekil 6.3’te gösterilmiştir. Bu geçişte valans bandındaki bir elektronun iletkenlik bandına geçebilmesi için enerjisi yarıiletken malzemenin optik bant aralığına eşit veya bu değerden daha büyük olan bir fotonu ($h\nu \geq E_g$) soğurması gerekir. Bu geçiş sonrasında değerlik bandında bir hol meydana gelir. Valans bandından iletkenlik

bandına $h\nu$ enerjili fotonu soğurarak; E_i yarıiletkenin ilk durum enerjisi, E_s son durum enerjisi olmak üzere enerjinin korunumu yasasından yola çıkarak;

$$E_s = E_i + h\nu \quad (6.3)$$

eşitliği yazılabilir.



Şekil 6.3. Doğrudan bant geçişi

Direk geçişli optik bant aralığı

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (6.4)$$

ifadesi ile verilir. Burada B , bir sabit, α soğurma katsayısıdır.

6.2. Optik Sabitler

Malzeme üzerine foton gönderildiğinde; atomların elektronları ile fotonların etkileşmesi sonucu meydana gelen optik olaylar şöyledir;

Malzeme üzerine gönderilen fotonun enerjisi elektronu iletim bandına çıkaramayacak kadar az ise, malzeme fotonu soğuramaz ve malzeme foton için saydam davranır. Bu olaya ışını geçirme denir. Bir fotonun soğrulması veya geçirilmesi fotonun enerjisine, yarıiletkenin optik bant aralığına ve atomların veya molekül gruplarının dizilişine bağlıdır.

Geçirgenlik, numuneyi geçen ışının şiddetinin numuneye gelen ışının şiddetine oranı olarak tanımlanır ve

$$T = I/I_0 \quad (6.5)$$

eşitliği ile verilir. Geçirgenlik ve soğurma arasındaki ilişki ise;

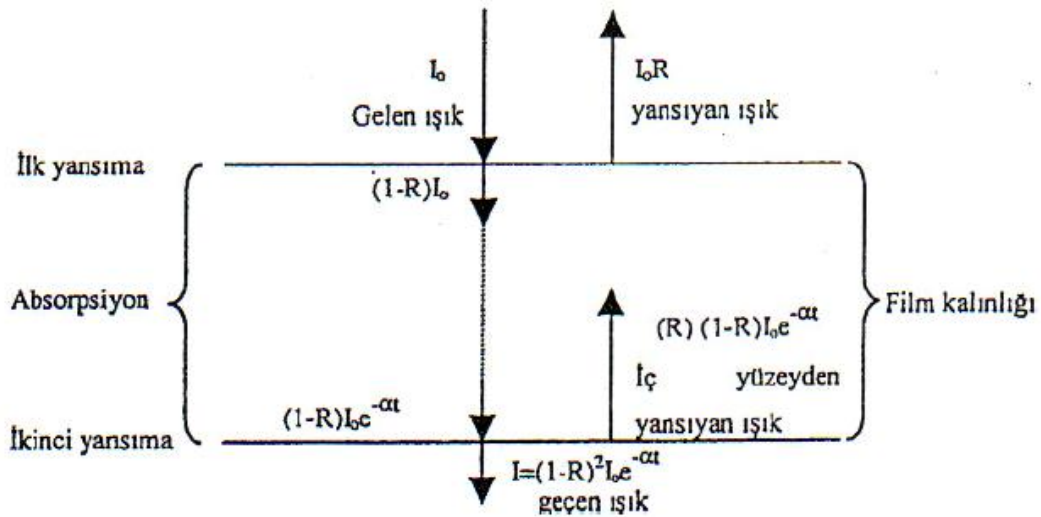
$$A = -\log T \quad (6.6)$$

eşitliği ile verilir (Skoog ve ark., 1998). Numunenin soğurma spektrumundan

$$T = 10^{-A} \quad (6.7)$$

eşitliği ile geçirgenlik bulunabilir ve dalgaboyuna karşı grafiği çizilebilir.

Malzeme ile fotonun bir etkileşmesi de yansımadır. Yansıma, malzeme yüzeyinden yansıyan ışının şiddetinin malzeme yüzeyine gelen ışının şiddetine oranı olarak tanımlanmaktadır ve R ile gösterilir. Malzeme yüzeyi düz ve gelen fotonların enerjisi optik bant aralığından düşükse gelen fotonların bir kısmı yüzeyden yansıtılır. Malzeme üzerine gönderilen ışının, soğurulma, geçirilme ve yansıtılma süreci Şekil 6.4’de gösterilmiştir.



Şekil 6.4. Işının materyale dik gelmesi durumunda soğurulma, geçirilme ve yansıma süreci

Şekil 6.4’de görüldüğü gibi malzemeyi geçen ışının şiddeti,

$$I = (1 - R)^2 I_0 e^{-\alpha x} \quad (6.8)$$

ile gösterilmiştir.

Geçirgenlik, soğurma ve yansıma katsayısı arasındaki bağıntı ise

$$T = (1 - R)^2 e^{-A} \quad (6.9)$$

denklemini ile verilir (El-Zahed, 2001; Gürbulak, 2001). Denklem (6.9)’dan faydalanılarak,

$$R = 1 - \sqrt{10^{-A} e^A} \quad (6.10)$$

denklemini elde edilir.

Bu denklem bize soğurma ölçümünden faydalanılarak yansıma katsayısının bulunma olasılığını verir.

Absorbsiyon katsayısının yansıma katsayısı R ve geçirgenlik katsayısı T 'ye bağımlılığı

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \left[\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (6.11)$$

eşitliği ile verilir (Al-Ani ve ark., 1999; Hernandez ve ark., 2002).

Işının malzeme ile etkileşmesinden birisi de kırılmadır. Kırılma ışının malzemeye dik gelmediği durumlarda malzeme içine geçerken veya daha genel anlamda ışının ortam değiştirirken yön değiştirmesidir. Yarıiletken bir malzeme için kompleks kırılma indisi (n)

$$n = n - ik \quad (6.12)$$

eşitliği ile verilir.

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (6.13)$$

eşitliği kırılma indisinin gerçel kısmı olup, kırılma indisini verir.

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (6.14)$$

eşitliği ise kırılma indisinin sanal kısmı olup sönüm katsayısı olarak ifade edilir (Al-Ani ve ark., 1999; Benramdane ve ark., 2003; El-Zahed ve ark., 2003).

Malzemenin kırılma indisi dalgaboyunun bir fonksiyonudur. Yüksek kırılma indisine sahip malzemeler daha fazla yansıtma özelliğine sahiptirler. Atom numarası arttığında elektron sayısı da artacağından ve kutuplaşma çoğalacağından fotonlar daha fazla etkilenir ve fazla kırılmaya uğrarlar. Bu nedenle malzemenin kırılma indisi ve dielektrik sabiti arasında bir ilişki vardır.

Bir malzeme için kompleks dielektrik sabiti ε ,

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (6.15)$$

eşitliği ile verilebilir. Ancak malzemenin dielektrik sabiti doğrudan ölçülemez. Doğrudan ancak optik ölçümlerle yansıma katsayısı R , kırılma indisi n ve sönüm katsayısı k ölçülebilir. Dielektrik sabiti ve kırılma indisi arasında

$$n = \sqrt{\varepsilon} \quad (6.16)$$

ilişkisi bulunmaktadır (Kittel, 1996; Durlu, 1996). Dielektrik sabitinin gerçel kısmı,

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (6.17)$$

ve sanal kısmı,

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (6.18)$$

denklemleri ile verilmektedir (Kittel, 1996; Benramdane ve ark., 2003).

6.3. Elde Edilen Katkısız SnO₂ Filmlerinin Optik Spektrumları

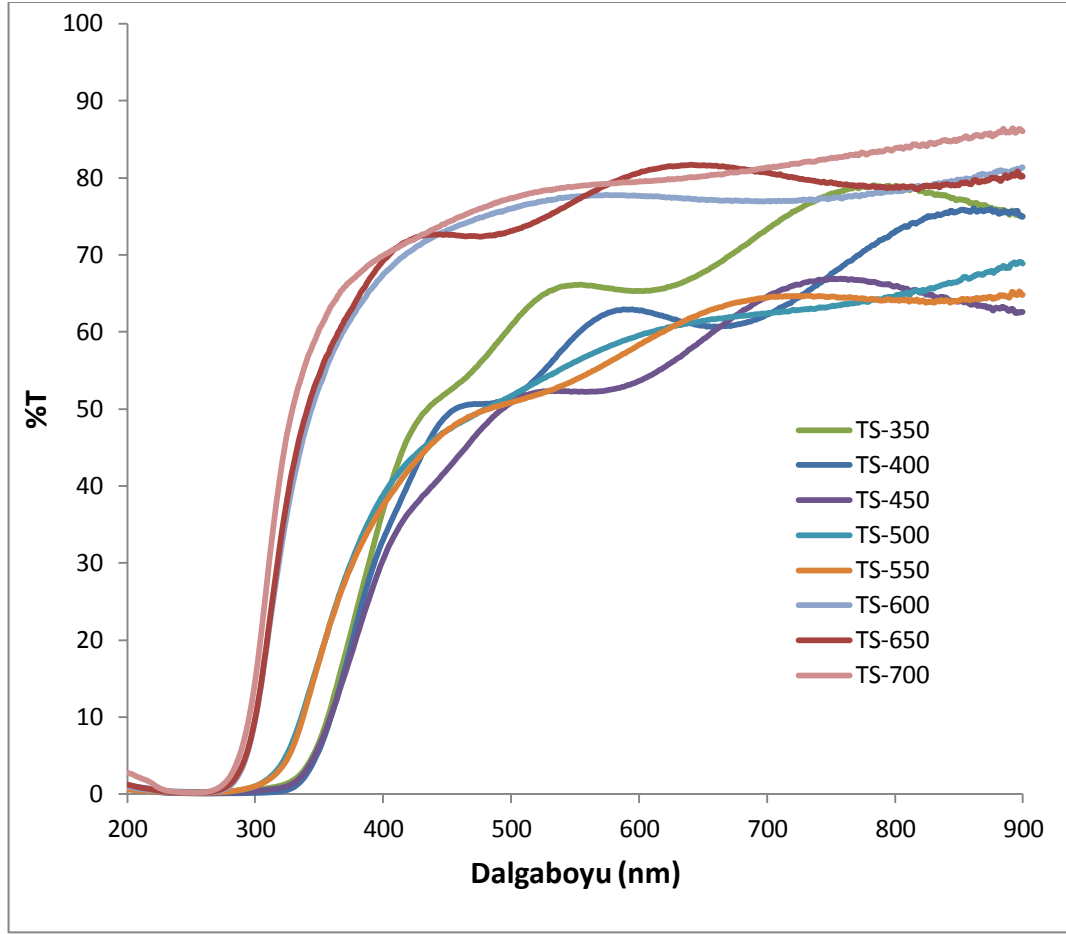
Filmlerin kalınlıkları mikro terazi kullanılarak tartım metodu ile hesaplanmış ve bulunan değerler Çizelge 6.1’de verilmiştir. Elde edilen SnO₂ filmlerinin optik soğurma, geçirgenlik ve yansıma spektrumları SHIMADZU marka UV-VIS spektrofotometre kullanılarak çekilmiş ve bu spektrumlardan yararlanılarak; optik bant aralığı (E_g), kırılma indisi (n), sönüm katsayısı (k) ve dielektrik sabitleri (ε_1 ve ε_2) gibi optik parametreleri hesaplanmıştır.

Çizelge 6.1. Elde edilen katkısız SnO₂ filmlerinin kalınlıkları, E_g değerleri, görünür bölgedeki ortalama geçirgenlik (% T_{ort}), yansıma (% R_{ort}), kırılma indisi (n_{ort}), sönüm katsayısı (k_{ort}) ile gerçel (ε_{1ort}) ve sanal (ε_{2ort}) dielektrik sabitleri

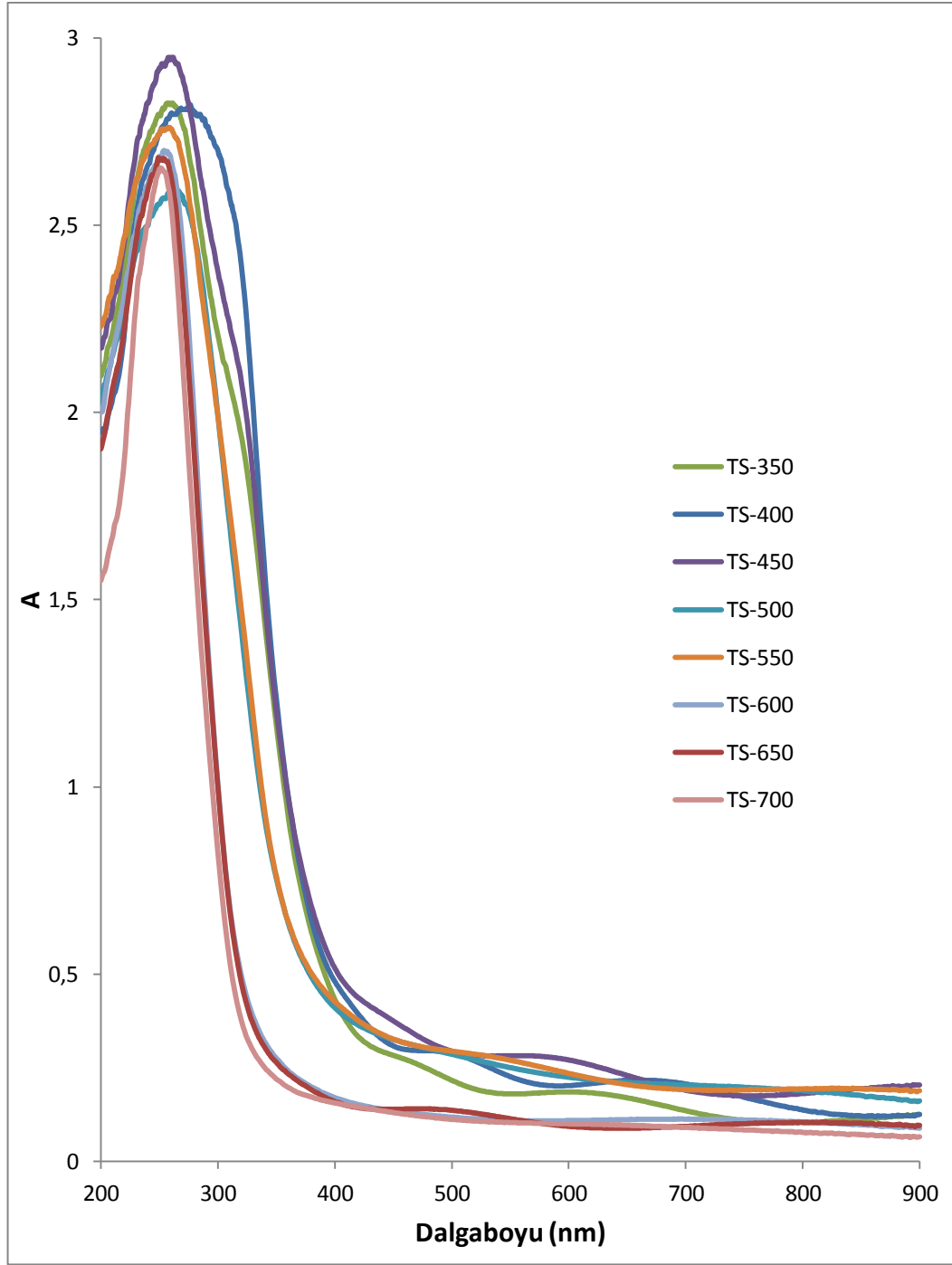
Film	Film Kalınlığı (nm)	E_g (eV)	% T_{ort}	% R_{ort}	n_{ort}	k_{ort}	ε_{1ort}	ε_{2ort}
TS-350	465	3,48	65	11	1,98	0,04	4,09	0,16
TS-400	450	3,50	58	9	1,88	0,06	3,59	0,21
TS-450	465	3,52	55	9	2,28	0,06	5,26	0,27
TS-500	425	3,69	57	6	1,67	0,06	2,89	0,21
TS-550	480	3,70	57	7	1,68	0,05	2,92	0,18
TS-600	416	4,13	76	13	2,16	0,03	4,86	0,14
TS-650	518	4,14	77	11	2,00	0,02	4,15	0,09
TS-700	390	4,23	79	13	2,15	0,03	4,78	0,12

Elde edilen SnO₂ filmlerinin Şekil 6.5’teki geçirgenlik grafiğine göre görünür bölgedeki ortalama geçirgenlikleri Çizelge 6.1’de verilmiştir. Elde edilen SnO₂ filmlerinin soğurma ve yansıma spektrumları sırasıyla Şekil 6.6 ve Şekil

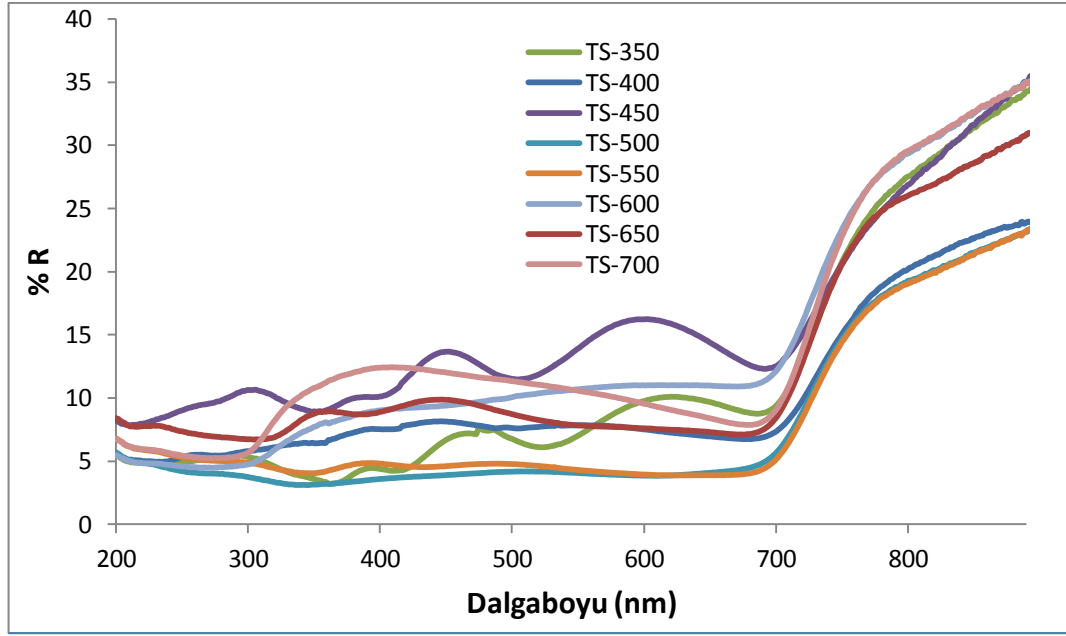
6.7’de verilmiştir. Filmlerin görünür bölgedeki ortalama yansırma değeri de Çizelge 6.1’de verilmiştir.



Şekil 6.5. Farklı sıcaklıklarda elde edilen SnO₂ filmlerinin geçirgenlik spektrumları



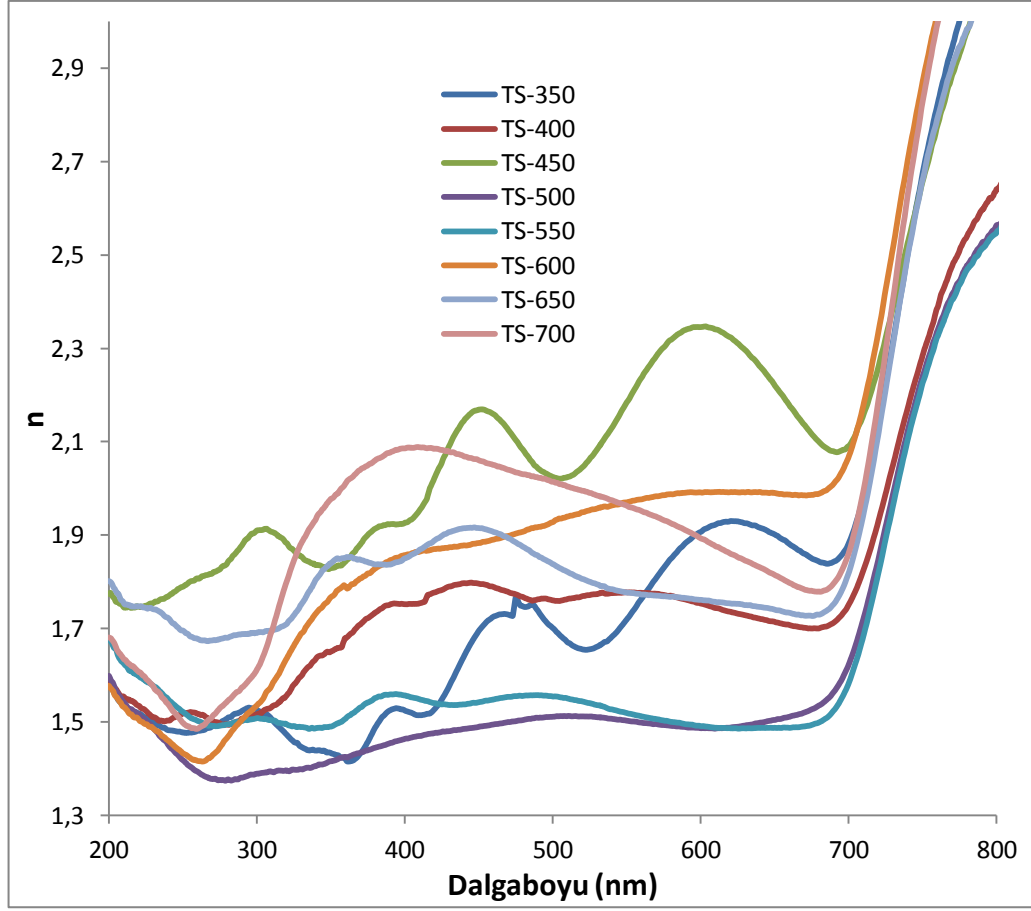
Şekil 6.6. Farklı sıcaklıklarda elde edilen SnO₂ filmlerinin soğurma spektrumları



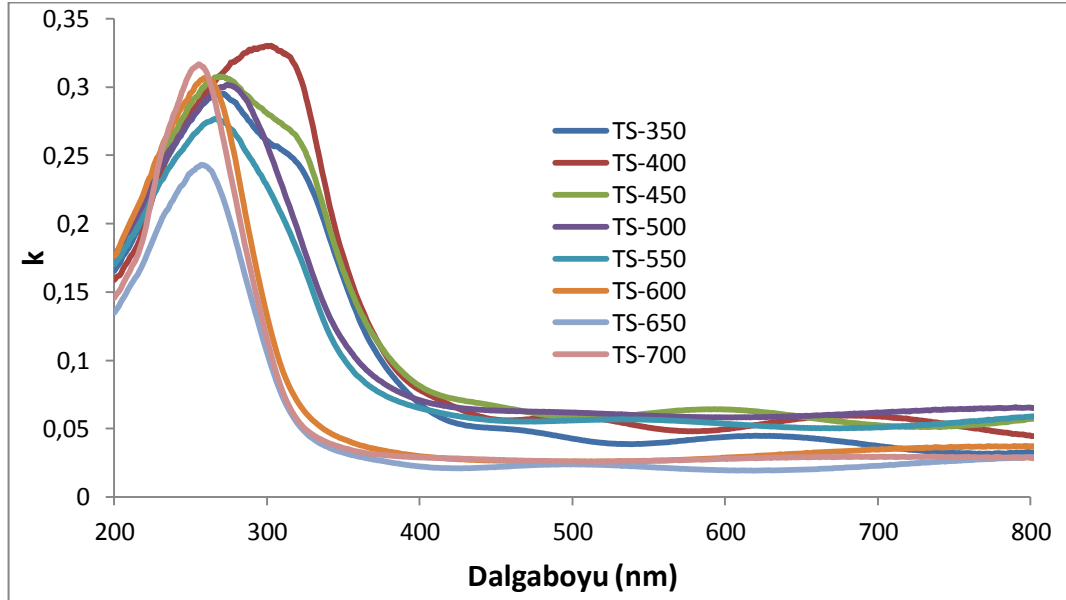
Şekil 6.7. Farklı sıcaklıklarda elde edilen SnO₂ filmlerinin yansım spektrumları

Farklı sıcaklıklarda elde edilen SnO₂ filmlerinin kırılma indisinin (n) ve sönüm katsayılarının (k) dalga boyuna bağlı değişim grafikleri sırasıyla Şekil 6.8 ve Şekil 6.9’da verilmiştir. Görünür bölgedeki ortalama değerleri ise Çizelge 6.1’de verilmiştir. Farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan SnO₂ filmlerinin dielektrik sabitlerinin gerçel (ϵ_1) ve sanal kısmının (ϵ_2) dalga boyuna bağlı değişim grafikleri sırasıyla Şekil 6.10 ve Şekil 6.11’de verilmiştir. Görünür bölgedeki ortalama değerleri ise Çizelge 6.1’de verilmiştir.

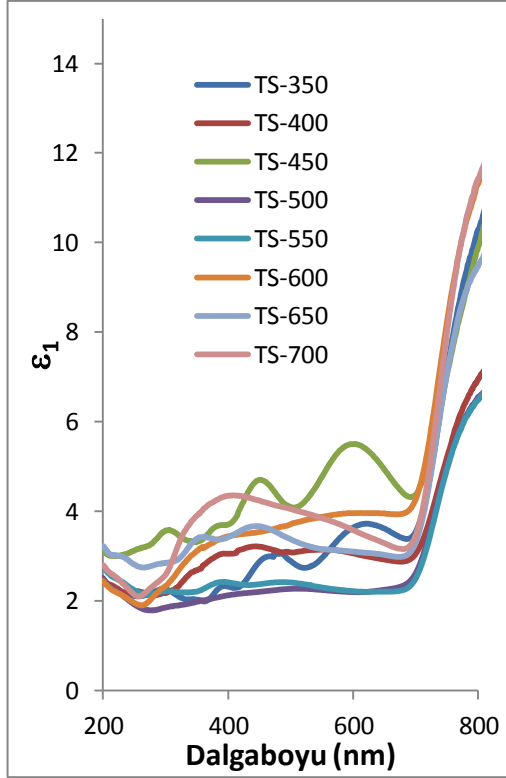
Farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan filmlerin E_g değerleri denklem (6.4)’ten yararlanılarak, $(\alpha h\nu)^2$ nin $(h\nu)$ ’ye karşı çizilen grafiğinden, ekstrapolasyon ile bulunmuş ve Çizelge 6.1’de verilmiştir.



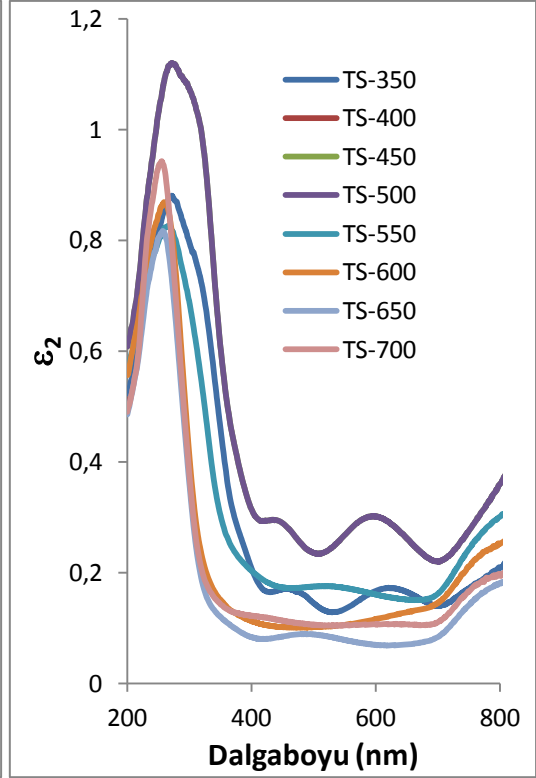
Şekil 6.8. Farklı sıcaklıklarda elde edilen SnO_2 filmlerinin dalgaboyuna bağlı kırılma indisi grafiği



Şekil 6.9. Farklı sıcaklıklarda elde edilen SnO_2 filmlerinin dalgaboyuna bağlı sönüm katsayısı grafiği



Şekil 6.10. Farklı sıcaklıklarda elde edilen SnO₂ filmlerinin dalgaboyuna bağlı dielektrik sabitlerinin gerçel kısmının grafiği



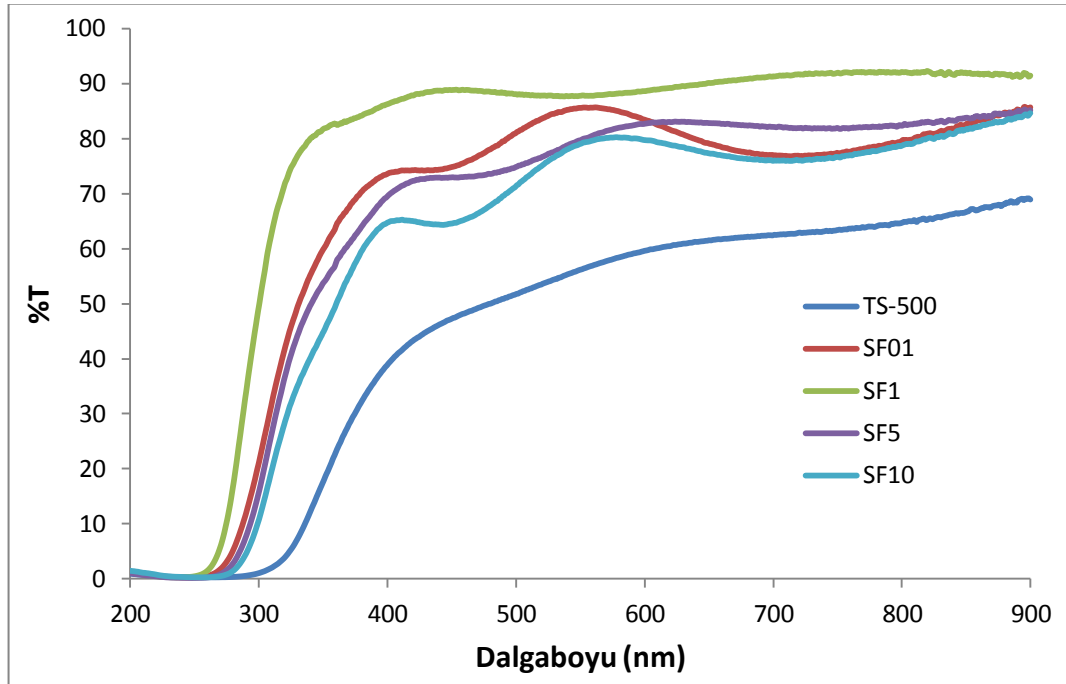
Şekil 6.11. Farklı sıcaklıklarda elde edilen SnO₂ filmlerinin dalgaboyuna bağlı dielektrik sabitlerinin sanal kısmının grafiği

6.4. Elde Edilen F Katkılı SnO₂ Filmlerinin Optik Spektrumları

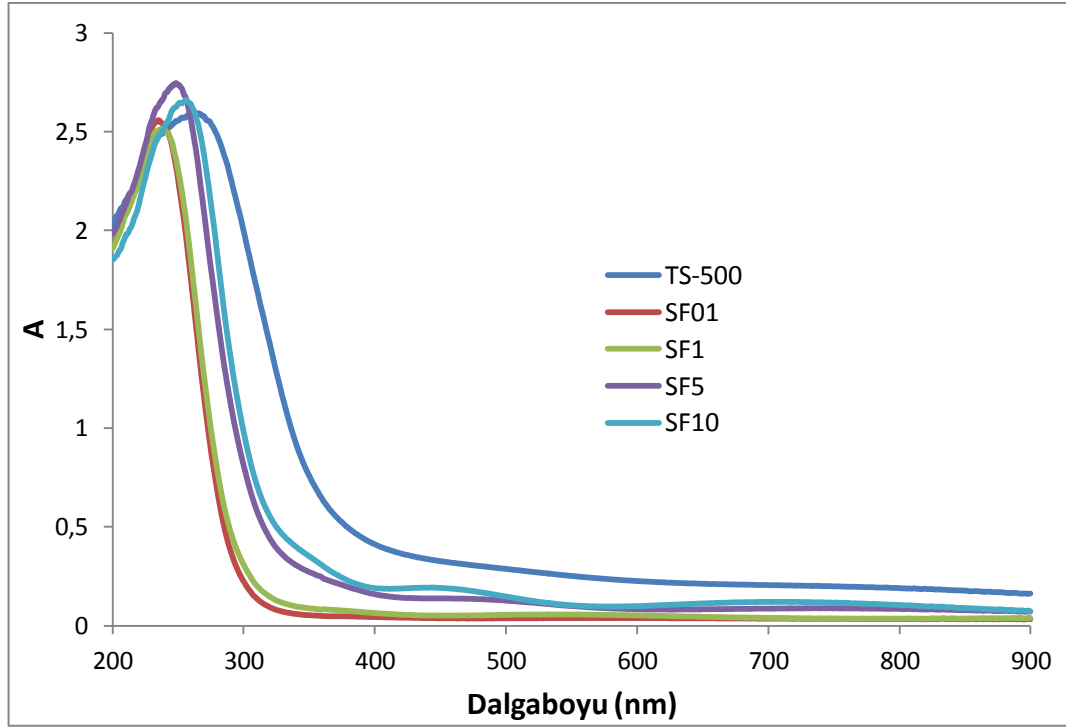
Elde edilen F katkılı SnO₂ filmlerinin kalınlıkları mikro terazi kullanılarak tartım metodu ile hesaplanmış ve bulunan değerler Çizelge 6.2’de verilmiştir. Elde edilen F katkılı SnO₂ filmlerinin Şekil 6.12’deki geçirgenlik grafiğine göre görünür bölgedeki ortalama geçirgenlikleri Çizelge 6.2’de verilmiştir. F katkılı SnO₂ filmlerinin soğurma ve yansımaları sırasıyla, Şekil 6.13 ve Şekil 6.14’te verilmiştir. Filmlerin görünür bölgedeki ortalama yansımaları Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Elde edilen katkısız ve F katkılı SnO₂ filmlerinin kalınlıkları, E_g değerleri, görünür bölgedeki ortalama geçirgenlik ($\%T_{ort}$), yansımaya ($\%R_{ort}$), kırılma indisi (n_{ort}), sönüm katsayısı (k_{ort}) ile gerçel (ϵ_{1ort}) ve sanal (ϵ_{2ort}) dielektrik sabitleri

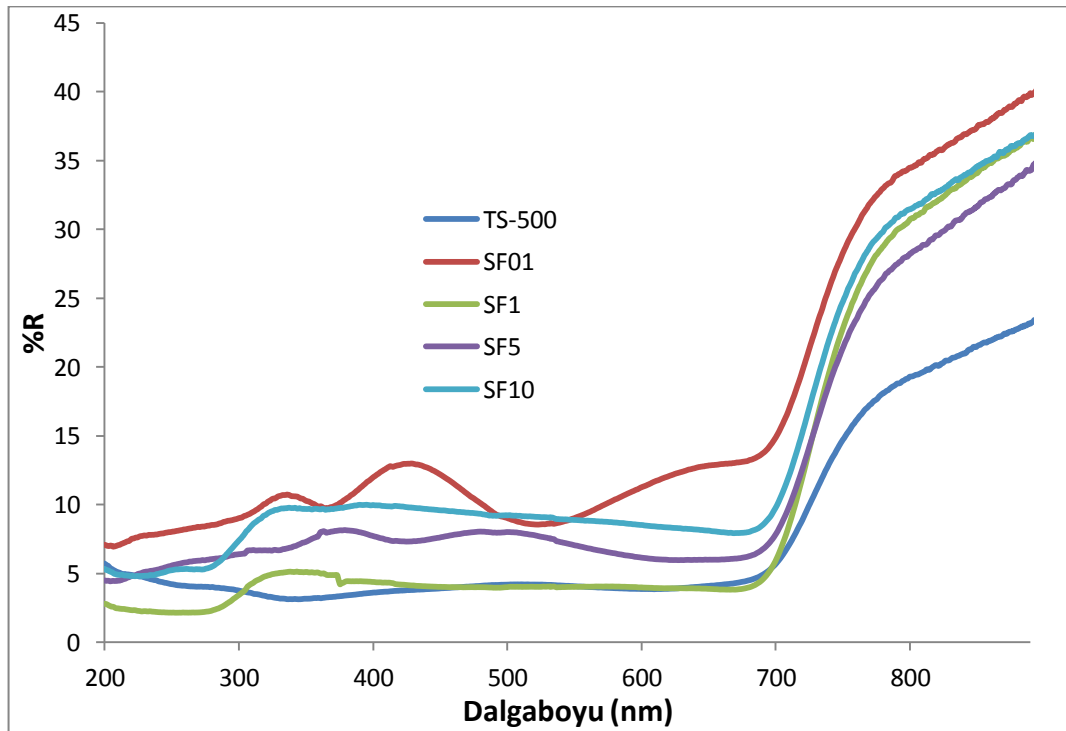
Film	Film Kalınlığı (nm)	E_g (eV)	$\%T_{ort}$	$\%R_{ort}$	n_{ort}	k_{ort}	ϵ_{1ort}	ϵ_{2ort}
TS-500	425	3,69	57	6	1,67	0,06	2,89	0,21
SF01	326	4,49	79	15	2,29	0,01	5,56	0,06
SF1	287	4,46	89	8	2,11	0,08	4,70	0,08
SF5	384	4,25	79	10	1,95	0,03	4,00	0,11
SF10	277	4,16	75	12	2,12	0,05	4,71	0,21



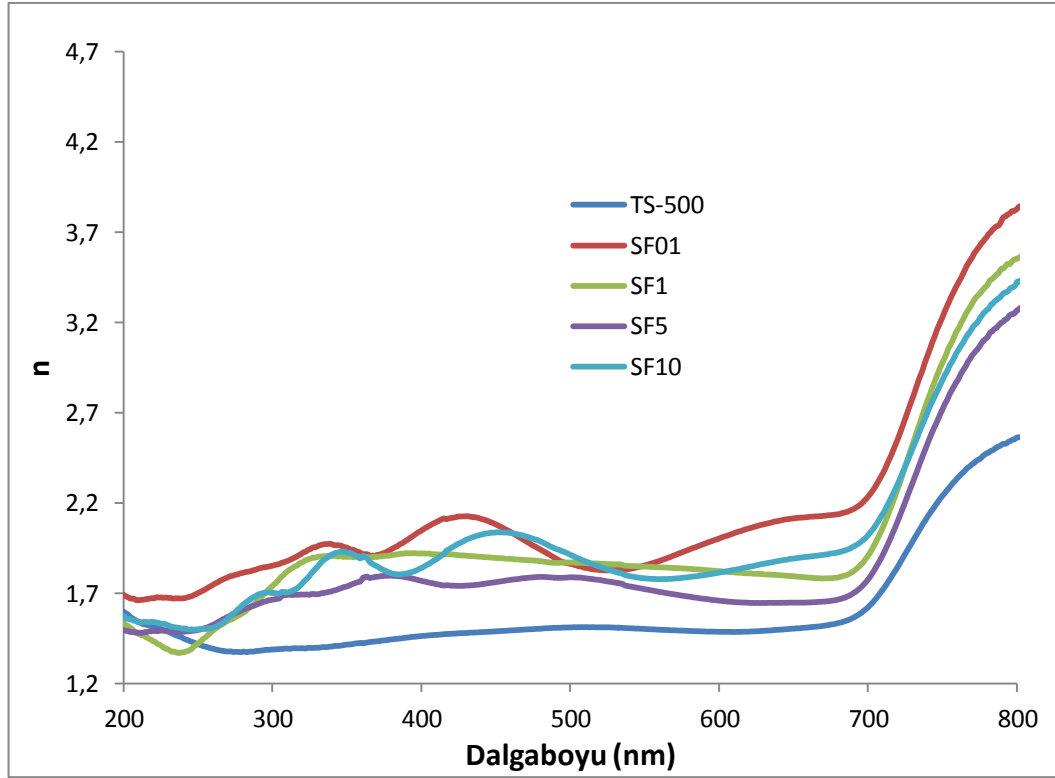
Şekil 6.12. Elde edilen katkısız ve F katkılı SnO₂ filmlerinin geçirgenlik spektrumları



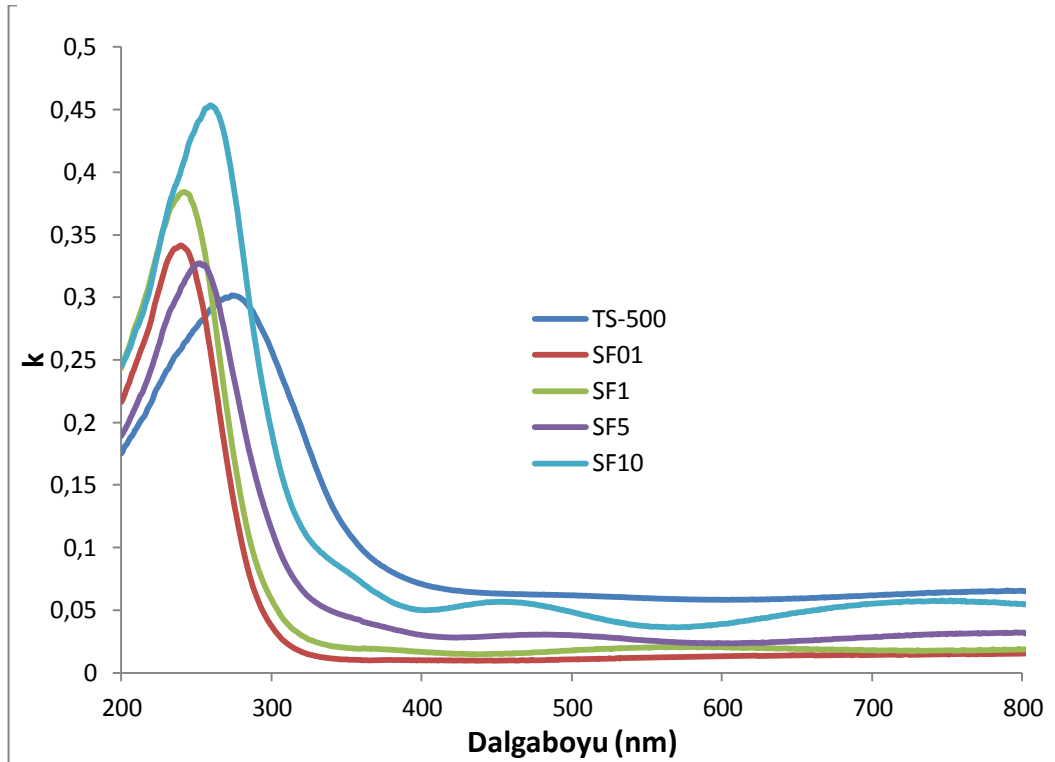
Şekil 6.13. Elde edilen katkısız ve F katkılı SnO₂ filmlerinin soğurma spektrumları



Şekil 6.14. Elde edilen katkısız ve F katkılı SnO₂ filmlerinin yansıma spektrumları

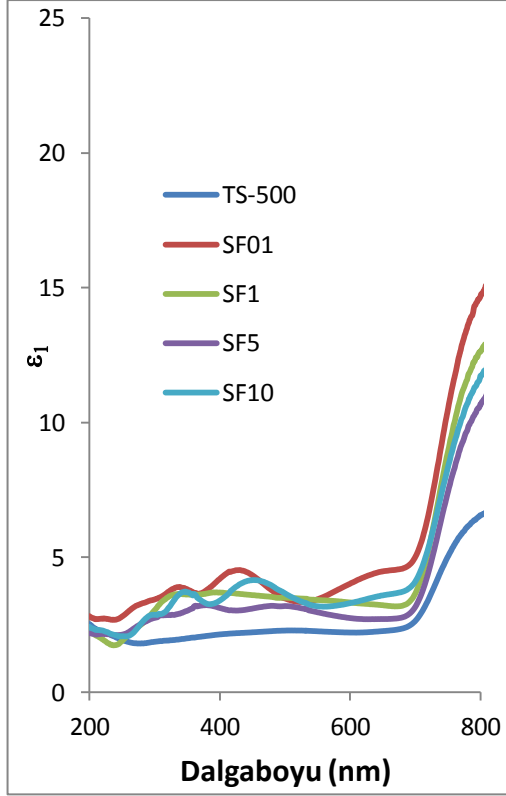


Şekil 6.15. Elde edilen katkısız ve F katkılı SnO_2 filmlerinin dalgaboyuna bağlı kırılma indisi grafiği.

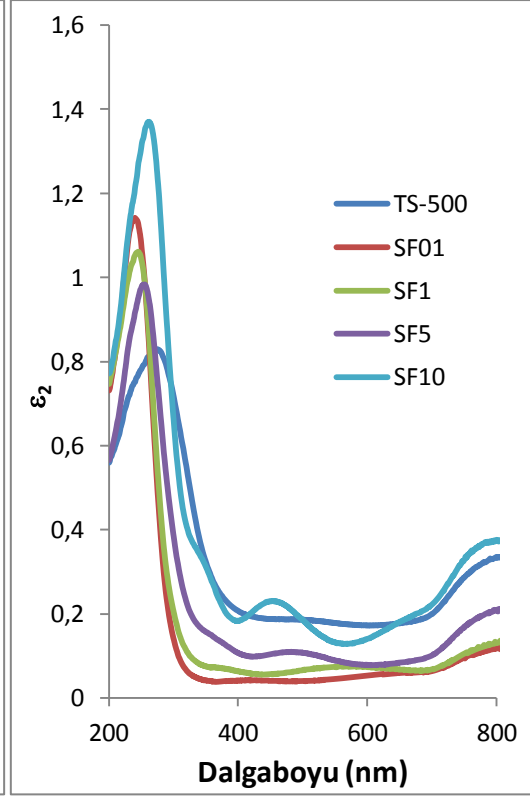


Şekil 6.16. Elde edilen katkısız ve F katkılı SnO_2 filmlerinin dalgaboyuna bağlı sönüm katsayısı grafiği

Elde edilen katkısız ve F katkılı filmlerin n , k , ε_1 ve ε_2 değerlerinin dalgaboyuna bağlı değişim grafikleri sırasıyla Şekil 6.15, Şekil 6.16, Şekil 6.17 ve Şekil 6.18’de verilmiştir. Görünür bölgedeki ortalama değerleri ise Çizelge 6.2’de verilmiştir.



Şekil 6.17. Elde edilen katkısız ve F katkılı SnO₂ filmlerinin dalgaboyuna bağlı dielektrik sabitlerinin gerçel kısmının grafiği



Şekil 6.18. Elde edilen katkısız ve F katkılı SnO₂ filmlerinin dalgaboyuna bağlı dielektrik sabitlerinin sanal kısmının grafiği

Elde edilen katkısız ve F katkılı SnO₂ filmlerinin E_g değerleri denklem (6.4) kullanılarak, $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $(h\nu)$ 'ye karşı çizilen grafiğinden, ekstrapolasyon ile bulunmuş ve bulunan değerler Çizelge 6.2’de verilmiştir.

7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, sol jel metodu ile hazırlanan çözeltiler ile borofloat alttaşlar üzerine spin kaplama tekniğini kullanarak, nanoyapılı katkısız ve F katkılı SnO₂ filmleri elde edilmiştir.

İlk aşamada kalay kaynağı olarak SnCl₄.5H₂O ile hazırlanan çözelti kullanılarak farklı tavlama sıcaklıklarında (350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C, 650°C ve 700°C) filmler elde edilmiştir. En iyi kristallenmeye sahip olan filmin 500°C sıcaklıkta (TS-500) tavlansak elde edildiği gözlenmiştir. Bu nedenle F katkılı SnO₂ filmleri 500°C sıcaklıkta elde edilmiş ve sırasıyla %0,1, %1, %5 ve %10 F/Sn katkı oranlarında hacimce F katkısı yapılmıştır.

SnO₂ filmlerin XRD desenleri incelendiğinde (110), (101), (200) ve (211) yönelimlerinde pikler gözlemlenmiş ve filmlerin kasiterit rutil tip yapıda tetragonal olarak kristallendikleri görülmüştür (JPDS kart no: 41-1445). Ayrıca pik yöneliminin sıcaklıktan etkilenmediği ancak pik şiddetinin sıcaklıkla değiştiği gözlenmiştir. TS-500 kodlu katkısız SnO₂ filmi ve F katkılı SnO₂ filmlerin XRD desenleri incelendiğinde, katkı miktarı arttıkça tercihli yönelimin değişmediği ancak pik şiddetinin azaldığı görülmüştür. Şiddeti fazla genişliği az olan pikler kristallenmenin iyi olduğu anlamına gelmektedir. Buna göre; F katkısıyla birlikte filmlerin kristal yapısının bozulduğu gözlenmiştir. Ayrıca sadece F katkılı SnO₂ filmlerinin XRD desenlerine bakıldığında, F katkısının artmasıyla birlikte (200) yönelimine sahip pikin şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Elde edilen bu sonuçların, “Wu ve ark. (2010)” ile “Kuantama ve ark. (2009)” yaptıkları çalışmalar ile uyumlu olduğu görülmüştür. Filmlerin XRD desenlerinden yararlanılarak yapılanma katsayıları, örgü sabitleri ve tanecik boyutları hesaplanmıştır. En büyük yapılanma katsayısı değeri ve tanecik boyutu 500°C’de elde edilen katkısız filmde bulunmuştur. Hesaplanan örgü sabitleri değerlerinin SnO₂ filminin literatürdeki örgü sabitleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca F katkısıyla birlikte tanecik boyutu ve yapılanma katsayısı değerinde azalma görülmüştür. Elde edilen bu sonucun “Purushothaman ve ark. (2009)” yaptığı çalışma ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Elde edilen filmlerin yüzey morfolojileri, FESEM görüntüleri kullanılarak incelenmiş ve filmlerin nanoyapılı taneciklere sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca,

500°C’de tavllanmış olan filmin diğer filmlere göre taneciklerinin daha homojen dağıldığı ve daha belirgin sınırlara sahip olduğu gözlenmiştir. Katkılı filmlerin FESEM görüntüleri incelendiğinde ise, bu filmlerin de homojen dağılıma sahip olduğu görülmüş, ancak F katkısıyla birlikte tanecik boyutunda belirgin bir azalma gözlenmiştir.

Filmlerin kalınlıkları mikro terazi kullanılarak tartım metodu ile hesaplanmış ve katkısız filmlerin kalınlıklarının 390 nm ile 518 nm arasında olduğu görülmüştür. F katkılı filmlerin kalınlıkları ise 277 nm ile 384 nm arasında olduğu görülmüştür. Katkısız filmlerin, katkılı filmlere göre daha kalın olduğu görülmektedir.

Elde edilen filmlerin geçirgenlik, yansıma ve soğurma spektrumları kullanılarak filmlerin optik özellikleri incelenmiştir. Katkısız SnO₂ filmlerinin görünür bölgedeki ortalama geçirgenlik değerlerinin %55 ile %79 arasında değiştiği görülmüştür. Bununla birlikte F katkısıyla ortalama geçirgenlik değerinin arttığı gözlenmiştir. Bu artmanın sebebinin, katkıyla birlikte film kalınlığındaki azalma olabileceği düşünülmüştür. Elde edilen katkısız filmlerin yansıma spektrumları incelendiğinde ortalama yansıma değerlerinin %6 ile %13 arasında değiştiği görülmüştür. Bununla birlikte F katkısıyla birlikte filmlerin ortalama yansıma değerinin arttığı gözlenmiştir.

Katkısız SnO₂ filmlerinin ortalama kırılma indisi değerleri 1,67 ile 2,28 arasında değişmektedir. Bu sonuçlar arasında SnO₂’nin literatürdeki değeri olan 1,90 değeri ile uyumlu olan değerler bulunmaktadır. Katkılı filmlerin kırılma indisi değerleri ise 1,95 ile 2,29 arasında değişmektedir. Literatürde FTO filmlerin kırılma indisi değeri 1,90 ile 2,04 arasında değişmektedir ve sonuçların bu değere yakın olduğu görülmektedir. Elde edilen filmlerin görünür bölgedeki sönüm katsayısı değerlerinde çok fazla değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Katkısız SnO₂ filmlerinin görünür bölgedeki yüksek dalgaboylarında dielektrik sabiti değerlerinin arttığı gözlenmiştir. F katkılı SnO₂ filmlerinde ise, görünür bölgedeki yüksek dalgaboylarında dielektrik sabiti değerlerinin azaldığı görülmüştür. Ayrıca katkıyla birlikte dielektrik sabitinin gerçel kısmında bir artış olurken, sanal kısmında ise bir azalma gözlenmiştir.

Katkısız ve F katkılı SnO₂ filmlerinin E_g değerleri $(\alpha h\nu)^2$ nin $(h\nu)$ 'ye karşı çizilen grafiğinden, ekstrapolasyon ile bulunmuştur. Buna göre; katkısız filmlerin E_g değerleri 3,48 eV ile 4,28 eV arasında hesaplanmıştır. Bu değerlerin literatürdeki SnO₂'nin E_g değeri olan 3,6 eV ile 4,0 eV aralığı ile uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca katkısız filmlerde sıcaklığın artmasıyla birlikte E_g değerinde artış gözlenmiştir. Katkılı filmlerin E_g değerleri ise, 4,16 eV ile 4,49 eV arasında hesaplanmıştır. FTO filmlerinin literatürdeki E_g değeri ise 4,15 eV civarındadır. Ayrıca artan F katkı miktarıyla birlikte katkılı filmlerin E_g değerinde azalma gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Abhirami, K.M., Matheswaran, P., Gokul, B., Sathyamoorthy, R., Kanjilal, D., Asokan, K. (2013), "*Effect of SHI irradiation on the morphology of SnO₂ thin film prepared by reactive thermal evaporation,*" Vacuum, **90**, 39-43.
- Adurodija, F.,O. (2002), "*Laser Applications In Transparent Conducting Oxide Thin Films Processing,*" Handbook of Thin Film Materials, (Ed. Nalwa, H., S.), Academic Press, Kobe, Japan, 161-217.
- Agashe, C., Hüpkes, J., Schöpe, G., Berginski, M.(2009), "*Physical properties of highly oriented spray-deposited fluorine-doped tin dioxide films as transparent conductor,*" Solar Energy Materials & Solar Cells,**93**, 1256–1262.
- Ahn, M., H., Cho, E., S., Kwon s., J.(2011), "*Effect of the duty ratio on the indium tin oxide (ITO) film deposited by in-line pulsed DC magnetron sputtering method for resistive touch panel,*" Appl. Surf. Sci.,**258**, 1242–1248.
- Alaf, M. (2007), "*Kalay (Sn) ve Kalayoksit (SnO₂) ince filmlerin üretim ve karakterizasyonu,*" Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Al-Ani, S.K.J.,AL-Ramadin, Y., Ahmad, M.S., Zihlif, A.M., Volpe, M.,Malneonico, M., Martuscelli, E. ve Ragosta, G. (1999), "*The optical properties polymethylmethacrylate polymer dispersed liquid crystals,*" Polimer Teasting, **18**, 611-619.
- Alvarez, G., Flores a, J., J., Aguilar, J., O., Go´mez-Daza, O., Estrada, C.,A., Nair, M., T., S., Nair, P., K. (2005), "*Spectrally selective laminated glazing consisting of solar control and heat mirror coated glass: preparation,*

characterization and modelling of heat transfer,” Solar Energy, 78, 113–124.

Arca, E., Fleischer, K., Shvets, I.V. (2012), “ *An alternative fluorine precursor for the synthesis of SnO₂:F by spray pyrolysis,*” Thin Solid Films, **520**, 1856–1861.

Benrabah, B., Bouaza, A., Kadari, A., Maaref, M.A. (2011), “*Impedance studies of Sb doped SnO₂ thin film prepared by sol gel process,*” Superlattice. Microst., **50**, 591–600.

Benramdane, N., Murad, W.A., Misho, R.H., Ziane, M. ve Kebbab, Z. (2003), “*Achemical method fort he preparation of thin films of CdO and ZnO,*” Mater. Chem. Phys., **48**, 119-123.

Bivour, M., Schröer, S., Hermle, M. (2013), “*Numerical analysis of electrical TCO / a-Si:H(p) contact properties for silicon heterojunction solar cells,*” Energy Procedia, **38**, 658 – 669.

Bu, I.Y.Y. (2014) “*Sol–gel deposition of fluorine-doped tin oxide glasses for dye sensitized solar cells,*” Ceramics International, **40**, 417–422.

Burunkaya E., Kiraz N., Kesmez Ö., Çamurlu H., E., Asiltürk M., Arpaç E. (2010), “*Preparation of aluminum-doped zinc oxide (AZO) nano particles by hydrothermal synthesis,*” J Sol-Gel Sci Technol, **55**, 171–176.

Büyükköroğlu, A.A. (2010), “*Sol Jel Spin Kaplama Metodu İle Elde Edilen SnO₂ Filmlerinin Optik Ve Yapısal Özellikleri,*” Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Cullity, B.D. (1996), “*X-Işınları difraksiyonu,*” (Çev. A.SÜMER), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul.

- Çağlar, Y., Çağlar, M. İlcan, S., Yakuphanoglu, F. (2009), “*Determination of the electronic parameters of nanostructure SnO₂/p-Si diode,*” *Microelectron. Eng.*, **86**, 2072–2077.
- Dagkaldiran, Ü., Gordijna, A., Fingera, F., Yates, H., M., Evansb, P., Sheelb, D., W., Remesd, Z., Vanecekd, M. (2009), “*Amorphous silicon solar cells made with SnO₂:F TCO films deposited by atmospheric pressure CVD,*” *Mater. Sci. Eng. B.*, 159–160, 6–9.
- Durlu, T.N., (1996), “*Katıhal Fizikine Giriş,*” Bilim Yayınları, Ankara, Türkiye.
- Elangovan, E., Singh, M.P., Ramamurthi, K. (2004), “*Studies on structural and electrical properties of spray deposited SnO₂:F thin films as a function of film thickness,*” *Mater. Sci. Eng. B.*, **113**, 143–148.
- El-Zahed, H. (2001), “The effect of γ -doses on the optical band gap of AgInSe₂ films”, *Journal of Physics and Chemistry of Solid.*, **62**, 641-646.
- El-Zahed, A., El-Korashy, A. ve Rahem, M.A. (2003), “*Effect of heat treatment on some of the optical parameters of Cu₉Ge₁₁T₈₀ films,*” *Vacuum*, **68**, 19-27.
- Faÿ, S., Steinhäuser, J., Oliveira, N., Vallat-Sauvain, E., Ballif, C. (2007), “*Opto-electronic properties of rough LP-CVD ZnO:B for use as TCO in thin-film silicon solar cells,*” *Thin Solid Films*, **515**, 8558–8561.
- Fleischer, K. Arca, K., Shvets, I. V. (2012), “*Improving solar cell efficiency with optically optimised TCO layers,*” *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **101**, 262–269.

- Garcés, F.A., Acquaroli, L.N., Urteaga, R., Dussan A., Koropecski, R.R., Arce, R.D. (2012), “*Structural properties of porous silicon/SnO₂:F heterostructures,*” Thin Solid Films, **520**, 4254–4258.
- Garcés, F.A., Budini, N., Koropecski, R.R., Arce, R.D. (2013), “*Structural mosaicity and electrical properties of pyrolytic SnO₂:F thin films,*” Thin Solid Films, **531**, 172–178.
- Gökkaya, Z. (2010), “*Spin Kaplama Yöntemi İle Üretilmiş Farklı Kalınlıklardaki ZnO İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi,*” Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Gürbulak, B. (2001), “*The optical investigation of TlGa_{0,999}Pr_{0,001}Se₂ and TlGaSe₂ single crystals,*” Physica B, **293**, 289-296.
- Han, C., H., Han, S., D., Singh, I., Toupance, T.(2005), “*Micro-bead of nano-crystalline F-doped SnO₂ as a sensitive hydrogen gas sensor,*” Sens. Actuat. B., **109**, 264–269.
- Hernandez, J.G., Gorley, P.M., Horles, P.P., Vartsabyuk, O.M. ve Vorobiev, Y.V. (2002), “*X-Ray kinetic and optical properties of thin CuInS₂ films,*” Thin Solid Films, **403**, 471-475.
- Huang, X., Yu, Z., Huang, S., Zhang, Q., Li, D., Luo, Y., Meng Q. (2010), “*Preparation of fluorine-doped tin oxide (SnO₂:F) film on polyethylene terephthalate (PET) substrate,*” Mater. Lett., **64**, 1701–1703.
- Ilıcan, S., Çağlar, Y., Çağlar, M. (2005), “*CdZnS ve ZnO Yarıiletken Filmlerinin Yasak Enerji Aralıkları,*” SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, **1**, 9.

- Ivanovskaya, M., Bogdanov, P., Faglia, G., Nelli, P., Sberveglieri, G., Taron, A. (2001), "*On the role of catalytic additives in gas-sensitivity of SnO₂-Mo based thin film sensors*," Sens. Actuat. B: Chem., **77**, 1–2, 268-274.
- Kim, H. ve Park, H.H. (2012), "*A study on the electrical properties of fluorine doped direct-patternable SnO₂ thin films*," Ceramics International, **38**, 609–S612.
- Kittel, C. (1996), "*Katılhal Fiziğine Giriş*," (Çev. B. KARAOĞLU), Güven, İstanbul, Türkiye.
- Korotcenkov, G., Boris, I., Brinzari, V. , Han, S.H., Cho, B.K.(2013), "*The role of doping effect on the response of SnO₂-based thin film gas sensors: Analysis based on the results obtained for Co-doped SnO₂ films deposited by spray pyrolysis*," Sens. Actuat. B: Chem., **182**, 112-124.
- Korotkov, R.Y., Ricou, P., Farran A.J.E. (2006), "*Preferred orientations in polycrystalline SnO₂ films grown by atmospheric pressure chemical vapor deposition*," Thin Solid Films, **502**, 1–2, 79-87.
- Kuantama, E., Han D.W., Sung, Y. M., Song, J.E., Han, C. H. (2009), "*Structure and thermal properties of transparent conductive nanoporous F:SnO₂ films*," Thin Solid Films, **517**, 4211–4214.
- Lin Y.J ve Wu, C.J. (1996), "*The properties of antimony-doped tin oxide thin films from the sol-jel process*." Surface and Coatings Technology, **88**, 239-247.
- Madelung, O.(1996), Semiconductors-Basic Data, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany.

- Mansur, F. (2007), “Püskürtme Yöntemi İle Hazırlanan SnO₂ İnce Filmlerin Özellikleri,” Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Marks, T., J., Veinot, J., G., C., Cui J., Yan H., Wang A., Edleman N., L., Ni, J., Huang, Q., Lee, P., Armstrong, N., R. (2002), “Progress in high work function TCO OLED anode alternatives and OLED nanopixelation,” *Synthetic Met.*, **127**, 29-35.
- Minami, T. (2008), “Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes,” *Thin Solid Films*, **516**, 5822–5828.
- Miyata, T., Hikosaka, T., Minami, T. (2000), “High sensitivity chlorine gas sensors using multicomponent transparent conducting oxide thin films,” *Sens. Actuat. B.*, **69**, 16–21.
- Moon, W.S., Whoo, S.I. ve Park, S.B. (2000), “Preparation and characterization of lead zirconate titanate thin films by liquid source misted chemical deposition,” *Thin Solid Films*, **359**, 77-81.
- Oral, D.D. (2012), “Silisyum Tabanlı Organik-İnorganik Diyotların Elektriksel Karakterizasyonu,” Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Ouerfelli, J., Ouro Djobob, S., Berne`deb, J.C., Cattin, L., Morsli, M., Berredjem, Y. (2008), “Organic light emitting diodes using fluorine doped tin oxide thin films, deposited by chemical spray pyrolysis, as anode,” *Mater. Chem. Phys.*, **112**, 198–201.
- Palalı, E. (2005), “Sol-Jel Yöntemiyle İndiyum Kalay Oksit (ITO) İnce Film

Üretimi, ” Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.

Park, J., W, Kim, G., Lee, S., H., Kim, E.H., Lee, G.,H. (2010), “*The effect of film microstructures on cracking of transparent conductive oxide (TCO) coatings on polymer substrates,*” Surface & Coatings Technology, **205**, 915–921.

Peng, M., Cai, X., Fu, Y., Yu, X., Liu, S., Deng, B., Hany, K., Zou, D. (2014), “*Facial synthesis of SnO₂ nanoparticle film for efficient fiber-shaped dye-sensitized solar cells,*” Journal of Power Sources, **247**, 249-255.

Polat, E.G. (2009), “*Sol-Jel Yöntemiyle Bakır Ve Kalay Katkılı ZnO ince Filmlerin Üretilmesi, Optik Ve Mikroyapısal Karakterizasyonu,*” Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.

Purushothaman, K.K. Dhanashankar, M. Muralidharan, G. (2009), “*Preparation and characterization of F doped SnO₂ films and electrochromic properties of FTO/NiO films,*” Current Applied Physics, **9**, 67–72.

Santos, M.A. D., Antunes, A.C. Ribeiro, C. Borges, C.P.F., Antunesa, . S.R.M., Zara, A.J., Pianaro, S.A. (2003), “*Electric and morphologic properties of SnO₂ films prepared by modified sol–gel process,*” Mater. Lett.,**57**, 4378–4381.

Sharma, A., Tomar, M., Gupta, V. (2012), “*Low temperature operating SnO₂ thin film sensor loaded with WO₃ micro-discs with enhanced response for NO₂ gas,*” Sens. Actuat. B: Chem.,**161**, 3, 1114-1118.

Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A. (1998), “*Enstrümental Analiz İlkeleri*”, (Çev.E.Kılıç, F. Köseoğlu, H.Yılmaz), Bilim yayınları, Ankara.

- Tsenga, Z., L., Kaoc, P., C., Yanga, C., S., Y., D., Juangd, Y., D., Chua, S.,Y.(2012), "*Transparent Al-doped ZnO anodes in organic light-emitting diodes investigated using a hole-only device*," *Appl. Surf. Sci.*, **261**, 360–363.
- Wu, S., Yuan, S., Shi, L., Zhao, Y., Fang J. (2010), "*Preparation, characterization and electrical properties of fluorine-doped tin dioxide nanocrystals*," *Journal of Colloid and Interface Science*, **346**, 12–16.
- Yadav, A.A., Masumdar , E.U., Moholkar, A.V., Rajpure, K.Y., Bhosale, C.H. (2009), "*Effect of quantity of spraying solution on the properties of spray deposited fluorine doped tin oxide thin films*," *Physica B*, **404**, 1874–187.
- Zhang, B., Tian, Y., Zhang, J.X., Cai W. (2011), "*The role of oxygen vacancy in fluorine-doped SnO₂ films*," *Physica B*, **406**, 1822–1826.