

**ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE NANOYAPILI
SnO₂ FİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ
VE KARAKTERİZASYONU**

Tuğba İNAL

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Ocak 2014

Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1109F140



JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Tuğba İNAL' ın “**Elektrokimyasal Yöntemle Nanoyapılı SnO₂ Filmlerinin Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu**” başlıklı **Fizik** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 16/12/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Yasemin ÇAĞLAR	
Üye	: Doç. Dr. Evrim HÜR	
Üye	: Doç. Dr. Saliha ILICAN	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... Tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE NANOYAPILI SnO₂ FİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ ve KARAKTERİZASYONU

Tuğba İNAL

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yasemin ÇAĞLAR

2013, 58 sayfa

Bu çalışmada, nanoyapılı SnO₂ filmleri elektrokimyasal depolama yöntemi ile farklı depolama parametrelerinde (uygulama voltajı ve depolama süresi) *p*-tipi silisyum althaşlar üzerine elde edilmiştir. SnO₂ filmlerinin elde edilmesinde uygulama voltajı olarak -0,9 V, -1 V, -1,1 V, -1,2 V ve -1,3 V; kaplama süresi için ise 15 dk, 30 dk, 60 dk ve 120 dk kullanılmıştır. SnO₂ filmleri 70 °C’ de elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin yapısal karakterizasyonu X-ışınları kırınım desenlerinden (XRD), morfolojik karakterizasyonu Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntülerinden, elektriksel karakterizasyonu ise oda sıcaklığındaki direnç ölçümlerinden yararlanılarak yapılmıştır. Elde edilen filmlerin XRD desenlerinden tetragonal rutil polikristal yapıya sahip olduğu ve en şiddetli pikin (211) düzlemine ait olduğu görülmüştür. En iyi kristallenme -1,1 V ve -1,3 V uygulama voltajı ile 120 dk depolama süresinde elde edilen filmlerde görülmüştür. Filmlerin yüzey dirençlerini belirlemek için Van der Pauw yöntemi kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: SnO₂, elektrokimyasal depolama, yapısal karakterizasyon,

yüzey direnci

ABSTRACT

Master of Science Thesis

DEPOSITION and CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURAL SnO₂ FILMS by ELECTROCHEMICAL DEPOSITION METHOD

Tuğba İNAL

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Departments of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yasemin ÇAĞLAR

2013, 58 pages

In this work, the nanostructured SnO₂ films were prepared by electrodeposition method at different deposition parameters (application voltage and deposition time) on p type Si substrates. During the preparation process of SnO₂ films, as the application voltage, -0,9 V, -1 V, -1,1V, -1,2 V and -1,3 V were used, and 15 min, 30 min, 60 min and 120 min were selected for the deposition time. SnO₂ films were deposited at 70 °C. Structural, morphological and electrical characterization of films were investigated by X-ray diffraction patterns (XRD), Scanning Electron Microscope images (SEM) and resistance measurements at room temperature. XRD patterns show that the films have the tetragonal rutile type polycrystalline structure and the strongest diffraction peak belongs to (211) orientation. The best crystallization was observed at -1,1 V and -1,3 V application voltage and 120 min deposition time. Van der Pauw method was used to determine the sheet resistances of the films..

Keywords: SnO₂, electrochemical deposition, structural characterization,
sheet resistance.

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanması sürecinde; yardımlarını esirgemeyen, bilgisi ve tecrübesiyle beni her zaman yönlendiren ve bana her türlü olanağı sağlayan değerli hocam Doç. Dr. Yasemin ÇAĞLAR' a teşekkürlerimi sunarım.

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

Aynı zamanda laboratuvar çalışmalarım sırasında desteğini ve yardımını esirgemeyen Araş. Gör. Seval AKSOY' a teşekkür ederim.

Sağladığı deneysel çalışma imkanları için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı öğretim üyesi sayın Doç. Dr. Evrim HÜR' e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen değerli çalışma arkadaşım Andaç ARSLAN' a teşekkür ederim. Ayrıca sevgili arkadaşım Tuğba KIR KAYAER' e her zaman yanımda olduğu için teşekkür ederim.

Eğitim hayatımın her aşamasında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, beni bugünlere getiren sevgili aileme çok teşekkür ederim.

Tuğba İNAL

Ocak 2014

İÇİNDEKİLER	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	x
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
1.1. Giriş	1
1.2. SnO ₂ ' in Özellikleri.....	1
1.3. Literatür Özeti	3
1.4. Amaç.....	16
2. NANOYAPILI SnO₂ FİMLERİNİN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEM İLE ELDE EDİLMESİ	18
2.1. Giriş	18
2.2. Elektrokimyasal Kaplama Yöntemi.....	18
2.2.1. Dönüşümlü voltametri (CV)	18
2.2.2. Kronoamperometri (CA)	20
2.2.3. Kronokulometri (CC)	20
2.3. SnO ₂ Filmlerinin Elektrokimyasal Kaplama Yöntemiyle Elde Edilmesi.....	22
2.3.1. Elektrokimyasal kaplama düzeneği.....	22
2.3.2. Elektrokimyasal hücre ve elektrotların temizlenmesi	25
2.3.3. Alttaşların temizlenmesi	25
2.3.4. Deneylerde kullanılan kimyasallar ve çözeltilerin hazırlanması.....	26
2.3.5. Deneyin yapılışı	26
2.4. Film Oluşumuna Ait Kronoamperomogram	28
3. ELDE EDİLEN SnO₂ FİMLERİNİN X-İŞİNİ KIRINIM DESENLERİ	31
3.1. Giriş	31

3.2.	X-Işımı Kırınımı	32
3.3.	SnO ₂ Filmlerinin XRD Desenleri	37
4.	ELDE EDİLEN SnO₂ FİMLERİNİN TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU GÖRÜNTÜLERİ	42
4.1.	Giriş	42
4.2.	SnO ₂ Filmlerinin SEM Görüntüleri	45
5.	ELDE EDİLEN SnO₂ FİMLERİNİN YÜZEY DİRENÇLERİ	48
5.1.	Giriş	48
5.2.	İki Probu Yöntem	48
5.3.	Dört Probu Yöntem.....	49
5.4.	Van der Pauw Yöntemi	50
6.	SONUÇ	53
	KAYNAKLAR	54

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

1.1.	Kalay oksitin kafes yapısı.....	1
1.2.	-0,6V uygulama voltajında 10 dk depolama süresinde elde edilen filmin XRD deseni.....	4
1.3.	Elde edilen filmin a) üstten b) yandan SEM görüntüleri.....	4
1.4.	8 saat süre ile farklı sıcaklıklarda oksidasyon yapılan SnO ₂ filmlerinin XRD desenleri.....	5
1.5.	873 K'de oksidasyon yapılan SnO ₂ filmlerinin SEM görüntüleri.....	6
1.6.	0,3 V, 70 °C sıcaklıkta 30 dk süre ile depolanan filmlere eklenen HNO ₃ etkisini gösteren XRD desenleri.....	7
1.7.	0,3 V uygulama voltajında 60, 65, 70 °C sıcaklıkta 30 dk depolanan SnO ₂ filmlerinin XRD desenleri.....	8
1.8.	a) İlk olarak Sn kaplanan üstüne termal oksidasyon ile SnO ₂ elde edilen filmin XRD deseni b) ve c) elde edilen SnO ₂ filminin SEM görüntüleri...9	
1.9.	A-I : 250, 300, 350, 400, 450, 475, 500, 525 ve 575 °C sıcaklıkta elde edilen SnO ₂ filmlerinin XRD desenleri.....	10
1.10.	Farklı altaş sıcaklıkları üzerine elde edilen SnO ₂ filmlerinin XRD desenleri S1: 300 °C, S2: 350 °C, S3: 400 °C, S4: 450 °C, S5: 500 °C.....	11
1.11.	Farklı altaş sıcaklıkları üzerine elde edilen SnO ₂ filmlerinin yasak enerji aralıkları S1: 300 °C, S2: 350 °C, S3: 400 °C, S4: 450 °C, S5: 500 °C.....	12
1.12.	Farklı sıcaklıklarda tavlanan SnO ₂ filmlerinin XRD desenleri.....	13
1.13.	550 °C sıcaklıkta tavlanan %3 Cu katkılı SnO ₂ filminin SEM görüntüsü.....	13
1.14.	%3 Cu katkılı SnO ₂ filminin H ₂ S gazını sıcaklığa göre algılaması grafiği.....	14
1.15.	SnO ₂ filminin yasak enerji aralığı grafiği.....	14
1.16.	SnO ₂ /p-Si diyotunun akım-voltaj grafiği.....	15
1.17.	Amorf SnO ₂ filmlerinin XRD desenleri.....	16

2.1.	a) Dönüşümlü voltametrinde çalışma elektroduna uygulanan gerilim programı, b) bu gerilim taramasına karşı gözlenen akım değişimi.....	19
2.2.	Elektrokimyasal kaplama deney düzeneği.....	22
2.3.	Elektrokimyasal hücre.....	23
2.4.	120 dk depolama süresinde ve farklı uygulama voltaj değerlerinde elde edilen SnO ₂ filmlerine ait kronoamperomogram.....	28
2.5.	-1,1 V uygulama voltajında farklı depolama sürelerinde elde edilen SnO ₂ filmlerine ait kronoamperomogram	29
2.6.	-1,3 V uygulama voltajında farklı sürelerde elde edilen SnO ₂ filmlerine ait kronoamperomogram.....	30
3.1.	Laue yönteminin deneysel düzeneği.....	32
3.2.	Döner Kristal deney düzeneği.....	33
3.3.	X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımı.....	34
3.4.	Bruker D8 Advance model X-ışınları kırınım cihazı.....	36
3.5.	120 dk depolama süresinde ve farklı uygulama voltajı değerlerinde elde edilen SnO ₂ filmlerinin XRD desenleri.....	39
3.6.	-1,1 V uygulama voltajında ve farklı depolama sürelerinde elde edilen SnO ₂ filmlerinin XRD desenleri.....	40
3.7.	-1,3 V uygulama voltajında ve farklı depolama sürelerinde elde edilen SnO ₂ filmlerinin XRD desenleri.....	41
4.1.	Elektron-numune etkileşiminin gösterimi.....	43
4.2.	Zeiss Ultraplus model alan etkili taramalı elektron mikroskobu.....	44

4.3	S-09-120, S-1-120, S-11-120, S-12-120, S-13-120 filmlerinin SEM görüntüleri.....	45
4.4.	S-11-15, S-11-30, S-11-60 ve S-11-120 filmlerinin SEM görüntüleri.....	46
4.5.	S-13-15, S-13-30, S-13-60 ve S-13-120 filmlerinin SEM görüntüleri.....	47
5.1.	İki problu yöntemle öz direnç ölçme devresi.....	48
5.2.	Dört problu ölçüm sistemi.....	49
5.3.	Van der Pauw yöntemiyle yüzey direnci ölçümünde kontakların yerleştirilmesi.....	50
5.4.	Signatone marka yarıotomatik prob istasyonu.....	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. SnO ₂ filmlerinin uygulama alanları.....	2
2.1. SnO ₂ filmlerinin elektrokimyasal yöntem ile elde edilme parametreleri...27	27
3.1. X-ışını kırınım yöntemi ve özellikleri.....	32
3.2. SnO ₂ filmlerinin 2θ , d , $FWHM$, D değerleri.....	38
4.1. SEM ile materyalden elde edilen salınımlar ve sağladıkları bilgi.....	43
5.1. SnO ₂ filmlerinin yüzey direnç değerleri.....	52

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Å	Angström
<i>A</i>	Yüzey alanı
°C	Santigrat derece
<i>c</i>	Işık hızı
<i>D</i>	Kristalin tanecik boyutu
<i>d_{hkl}</i>	Kristal düzlemleri arası mesafe
<i>e</i>	Elektronik yük
eV	Elektronvolt
<i>E</i>	Elektrodun gerilimi
<i>E_{pa}</i>	Anodik pik gerilimi
<i>E_{pk}</i>	Katodik pik gerilimi
<i>G</i>	Düzeltilme faktörü
<i>h</i>	Planck sabiti
Hz	Hertz
<i>I</i>	Akım
<i>I_p</i>	Pik akımı
<i>I_{pa}</i>	Anodik pik akımı
<i>I_{pk}</i>	Katodik pik akımı
<i>J</i>	Joule

k	Boltzman sabiti
K	Kelvin
M	Molar
mA	Miliamper
ml	Mililitre
mV	Milivolt
N	Difraksiyon piki sayısı
n'	Kırınımın mertebesi
R	Direnç
R_s	Yüzey direnci
s	Saniye
t	Zaman
V	Volt/Gerilim/Potansiyel
v	Tarama hızı
B	Yarı pik genişliği
θ	<i>Bragg kırılma açısı</i>
λ	Dalga boyu
ν	Frekans
ρ	Özdirenç
σ	Elektriksel iletkenlik
Ω	Ohm

1. GİRİŞ ve AMAÇ

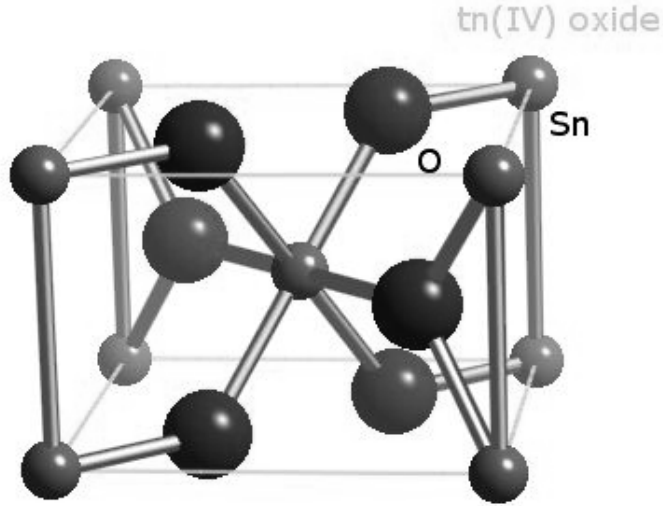
1.1. Giriş

Günümüzde teknolojinin ilerlemesi ile malzemelerde istenen özellikler farklılaşmaktadır. İletken ve yalıtkan malzemeler dışında yarıiletken özelliği gösteren malzemeler önem kazanmıştır. Deneysel yöntemlerle elde edilen filmlerin elektriksel, optik özellikleri ve kristal yapıları incelenmektedir. Birçok elektronik cihazda yarıiletkenler kullanılmaktadır.

Kalayoksit (SnO_2) yarıiletken bir malzemedir, geçirgenlik ve iletkenlik özellikleri bir arada bulundurur.

1.2. SnO_2 ' in Özellikleri

Tetragonal rutil yapıda olan SnO_2 ' in kafes yapısı 2 kalay ve 4 oksijen atomu içermektedir. Kalay atomu düzgün oktahedranların köşelerinde, 6 oksijen atomunun merkezindedir. Her oksijen atomu eşkenar üçgenin köşelerindeki 3 kalay atomu tarafından çevrelenmiştir (Şekil 1.1) [1].



Şekil 1.1. Kalay oksitin kafes yapısı [1]

SnO₂' in moleküler ağırlığı 150,71, yoğunluğu 6,95 g/cm³, ergime sıcaklığı 127 °C ve buharlaşma sıcaklığı 1800–1900 °C' dir. Madde olarak da kokusuz beyaz bir toz haldedir [2].

İnce film olarak biriktirildiğinde SnO₂ çok geçirgendir, optik geçirgenlik değerleri %95' e ulaşır. Yüksek taşıyıcı konsantrasyonlarına işleme yeteneği de eklendiğinde, SnO₂ birçok uygulama alanı bulmuştur ve bu alanlardan bazıları Çizelge 1.1' de verilmiştir. SnO₂ polikristal formda yaklaşık 3,6 eV optik bant aralıklı n-tipi bir yarıiletkenidir [3]. SnO₂, geniş bant aralığına sahip olan n-tipi bir yarıiletken olmasının yanı sıra birçok faydalı özelliği de bir arada bulundurur. Yüksek optik geçirgenlik, düşük elektriksel direnci, kızılötesi ışınlar için yüksek yansıtıcılık, yüksek mekanik sertlik ve iyi çevresel kararlılık en belirgin özelliklerindedir [4].

Çizelge 1.1. SnO₂ filmlerinin uygulama alanları [5]

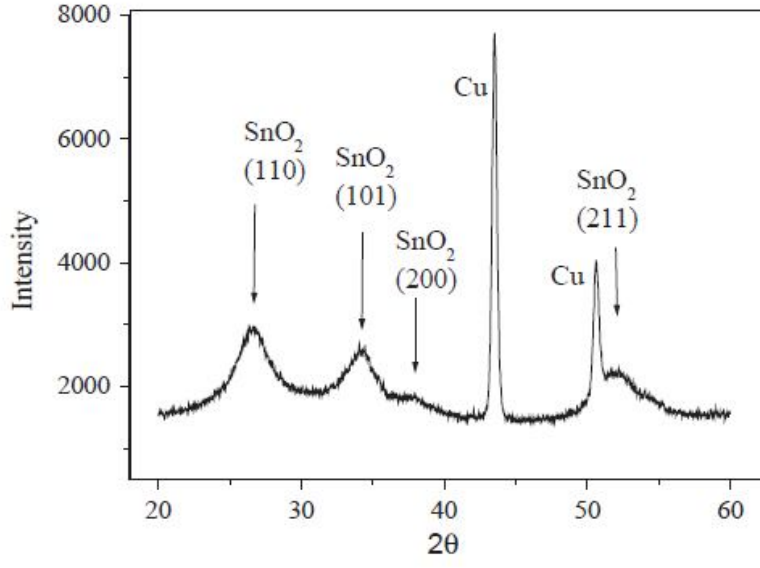
KULLANILAN ÖZELLİKLERİ	UYGULAMA ALANI
Saydam iletkenlik	Saydam fırınlar, dijital göstergeler, güneş pilleri
Kızılötesi yansıtıcılık	Fırınlarda ısı kalkanı, ısı izolasyonu, Elektrik ampulleri, güneş kollektörleri
Özdirenç	Uçak ve otomobil camlarının buzlanmayı önleyici ve giderici sistemlerinde
Yarıiletkenlik	Gaz dedektörleri
Mekanik dayanıklılık	Cam malzemelerde mekanik dayanıklılık verme

1.3. Literatür Özeti

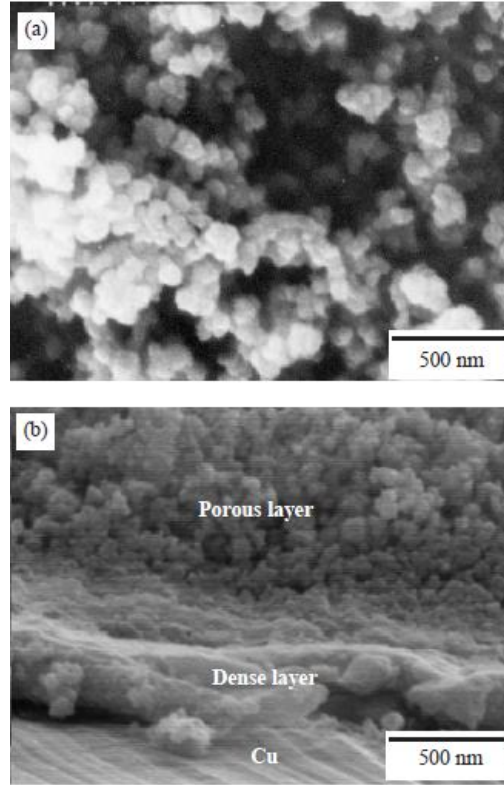
SnO_2 filmleri çeşitli yöntemler kullanılarak elde edilmektedir. Bunlar; püskürtme, sol jel daldırarak ve döndürerek kaplama, elektrokimyasal kaplama, radyo frekans sputter, termal buharlaştırma, iyon ışın depolama, kimyasal buhar depolamadır. Bunlar arasında, elektrokimyasal kaplama yöntemi, çözelti içinde bulunan elektrot yüzeyinde yüksek enerji yoğunluğu biriktirme özelliğinden dolayı düşük sıcaklıklarda film elde etmek için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında elektrokimyasal kaplama, düşük sıcaklık, düşük maliyetli malzeme ile ekipmanların kullanımı ve karmaşık yüzeyler üzerinde film depolama gibi özellikleri ile diğer yöntemlerden daha avantajlıdır.

Ulaşılabilir literatürdeki farklı yöntemler ile elde edilen SnO_2 filmleri ile ilgili yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir:

Chang ve arkadaşları [6], sabit gerilimde elektrokimyasal kaplama yöntemi ile Cu plaka üzerine SnO_2 filmlerini elde etmişlerdir. Kaplamada çalışma elektrodu bakır disk, karşıt elektrot için kalay metal plaka ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanmışlardır. Sensör özelliğini görebilmek için kaplama esnasında çözelti içine oksijen gazı uygulamışlardır. Elde edilen filmlerin yapısal ve morfolojik özelliklerini incelemişlerdir. XRD görüntülerinden SnO_2 ' in (110), (101), (200), (211) yöneliminde olduğunu belirlemişlerdir (Şekil 1.2). SEM görüntülerinden iki katlı yapıyı görmüşlerdir ve yoğun katmanın kalınlığı 12 μm ve pürüzlü katmanın kalınlığını 400 nm bulmuşlardır (Şekil 1.3). Bu yapının Li iyon pilleri, gaz sensörleri ve diğer birçok uygulama için uygun olduğunu önermişlerdir.

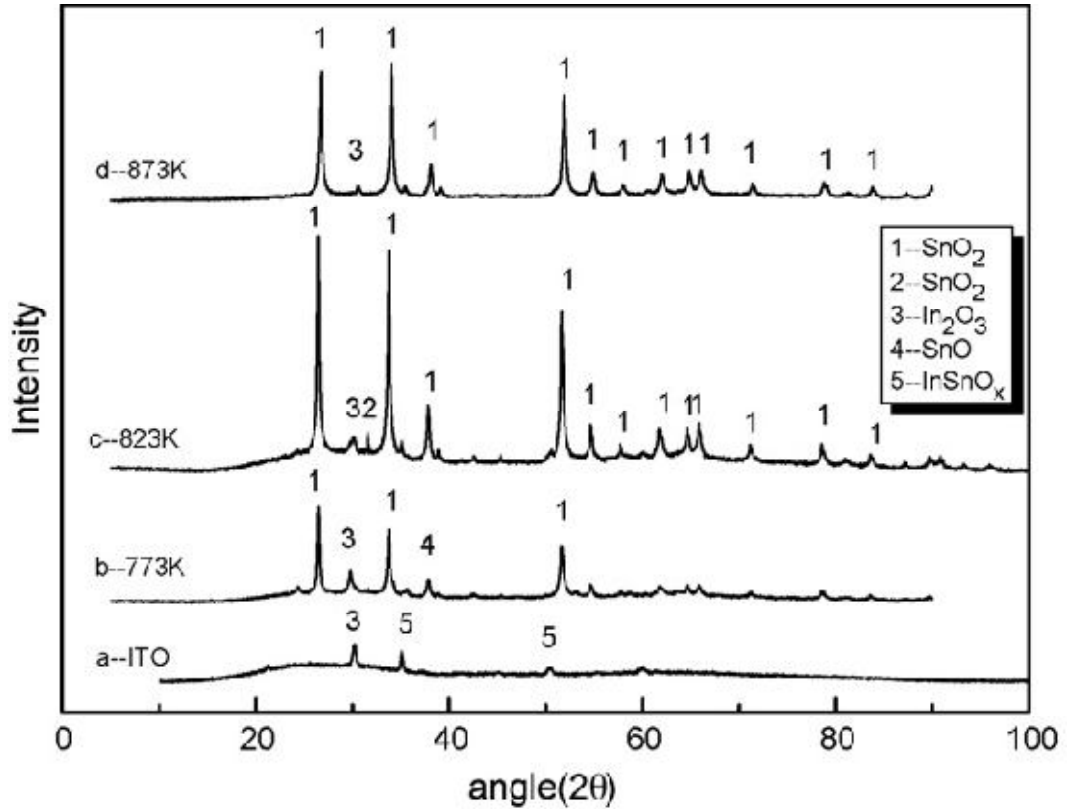


Şekil 1.2. -0,6 V uygulama voltajında 10 dk depolama süresinde elde edilen filmin XRD deseni [6]

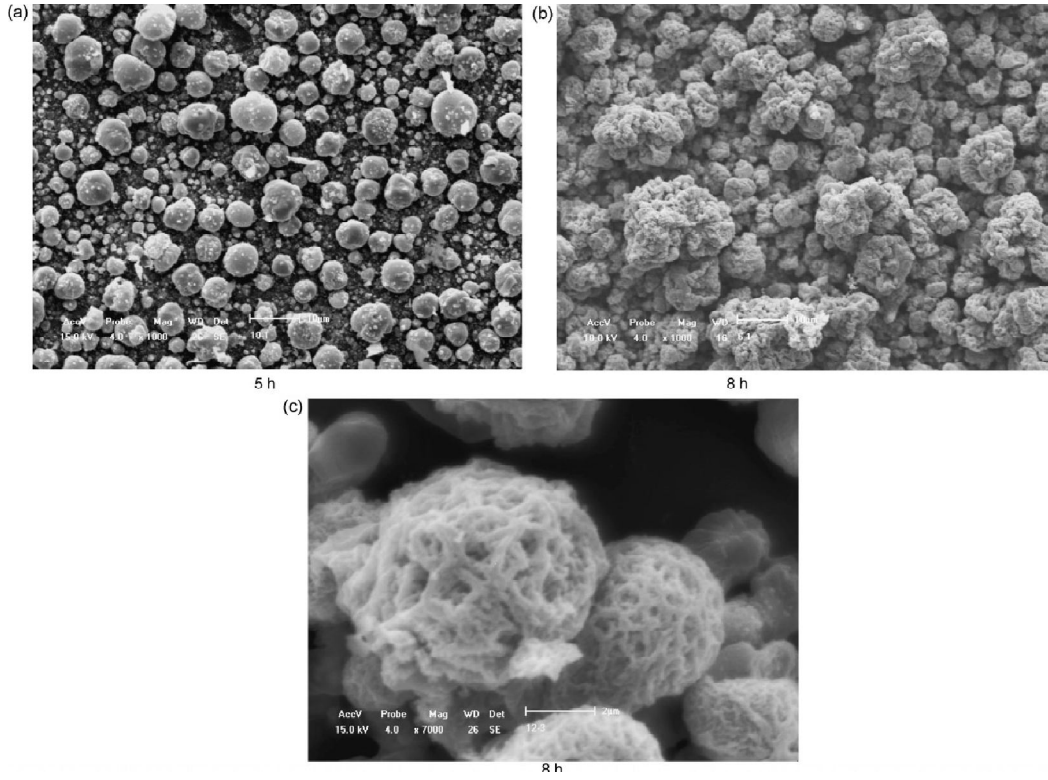


Şekil 1.3. Elde edilen filmin a) üstten b) yandan SEM görüntüleri [6]

Wang ve arkadaşları [7], sabit gerilimde elektrokimyasal kaplama yöntemi ve ardından oksidasyon ile SnO₂ tabaka elde etmişlerdir. Kaplamada çalışma elektrodu olarak ITO, karşıt elektrot için Pt tel ve referans elektrot olarak Standart Kalomel Elektrot (SCE) kullanmışlardır. Elde edilen filmlerin yapısal ve morfolojik özelliklerini incelemişlerdir. Farklı sıcaklıklarda 8 saat oksidasyon yapılan SnO₂ filmlerinin XRD desenleri ve SEM görüntüleri Şekil 1.4 ve 1.5' te verilmiştir. Farklı derişimdeki karbon monoksit (CO) gazı ile SnO₂ tabakalarının etkileşimini farklı sıcaklıklarda incelemişlerdir. SnO₂ katmanlarının gözenekli, yüksek saflıkta ve kübik kristal yapıda olduğunu gözlemlemişlerdir.

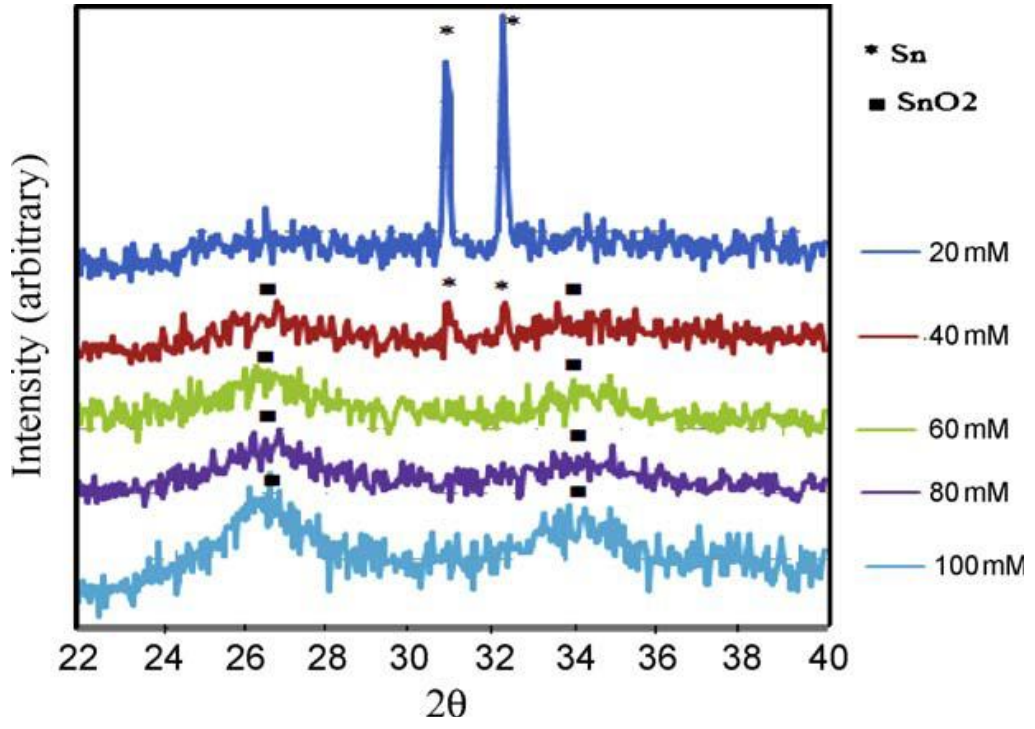


Şekil 1.4. 8 saat süre ile farklı sıcaklıklarda oksidasyon yapılan SnO₂ filmlerinin XRD desenleri [7]

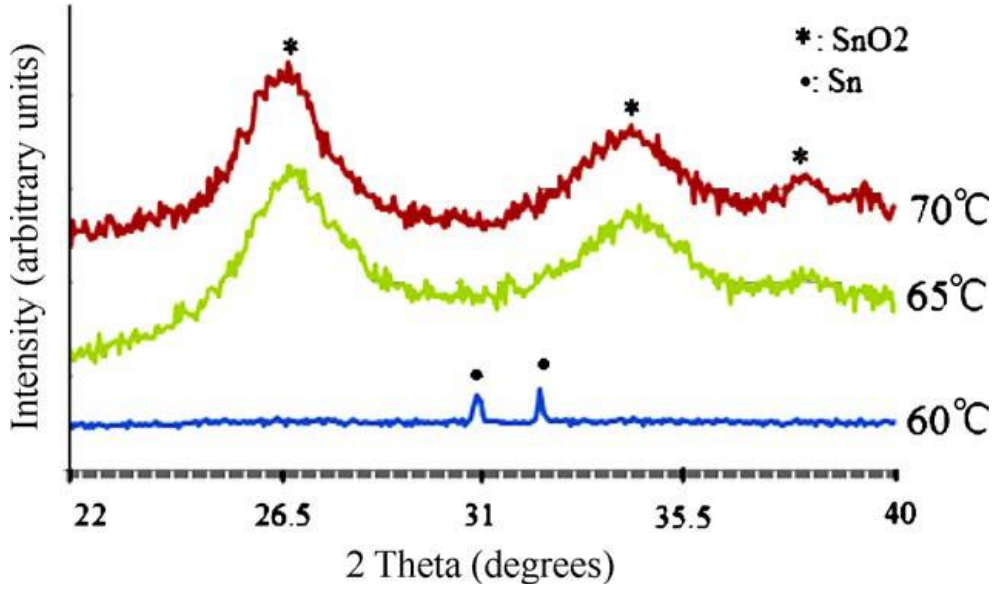


Şekil 1.5. 873 K’ de farklı sürelerde oksidasyon yapılan SnO₂ filmlerinin SEM görüntüleri [7]

Chen ve arkadaşları [8], sabit gerilimde elektrodepolama yöntemi ile SnO₂ filmleri elde etmişlerdir. Kaplamada alttaş olarak Cu plaka kullanmışlardır. Katot olarak Cu disk, anot olarak Cu plaka kullanmışlardır. Anot ve katot arasındaki mesafe depolama süresince 25 mm olarak sabit tutmuşdur. Elektrokimyasal kaplamaya geçmeden önce katotları ethanol ve seyreltmış HCl ile temizleyip deiyonize su ile durulamışlardır. Kaplama yapıldıktan sonra alttaş üzerine elde edilen film deiyonize su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Hazırladıkları çözelti içerisine karıştırılan HNO₃ miktarının filmin kristal yapısına etkisini Şekil 1.6’ da göstermişlerdir. 0,3 V uygulama voltajında 30 dk depolama süresinde elde edilen filmlerin kristal yapısına kaplama sıcaklığının etkisini Şekil 1.7’ de göstermişlerdir. Elektrodepolama sırasında değiştirilen bu parametrelerin kaplama fazı ve morfolojisi için önemli olduğunu göstermişlerdir.



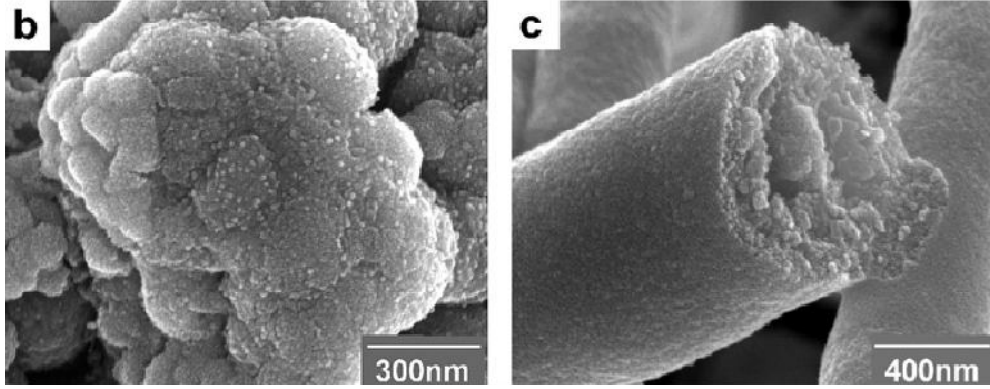
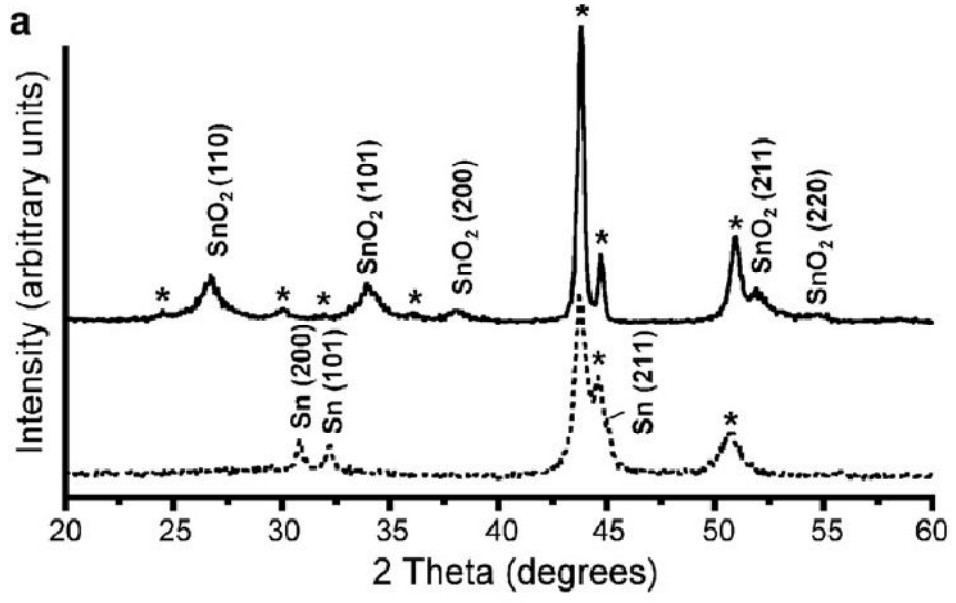
Şekil 1.6. 0,3 V, 70 °C sıcaklıkta 30 dk süre ile depolanan filmlere eklenen HNO₃ etkisini gösteren XRD desenleri [8]



Şekil 1.7. 0,3 V uygulama voltajında, 60, 65, 70 °C sıcaklıkta 30 dk depolanan SnO₂ filmlerinin XRD desenleri [8]

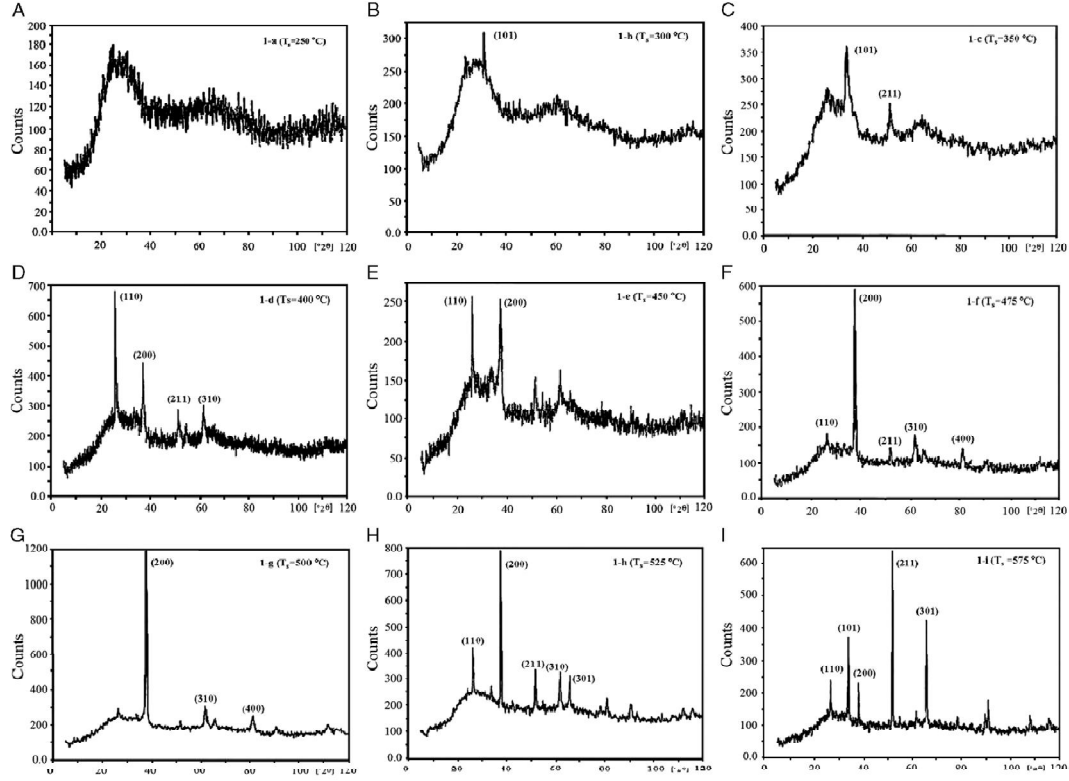
60 °C veya daha düşük sıcaklıklarda Sn elde edildiğini 65 °C üzerinde ise SnO₂ elde edildiğini Şekil 1.7’ de göstermişlerdir. Uygun deney koşullarında Cu plaka üzerinde yoğun SnO₂ filmlerinin elde edilebileceğini göstermişlerdir.

Santato ve arkadaşları [9], elektrokimyasal kaplama yöntemi ile önce Sn filmleri sonra bu filmler üzerine SnO₂ filmleri elde etmişlerdir. Kaplamada çalışma elektrodu paslanmaz çelik folyo, karşıt elektrot olarak Ti tabaka, referans elektrot olarak 4M KCl içerisinde duran Ag/AgCl elektrot kullanmışlardır. Hazırlanan çözelti ile önce Sn elde etmişler, bu filmler üzerine termal oksidasyon ile SnO₂ elde etmişlerdir. Şekil 1.8’ de filmlerin XRD desenleri ve SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 1.8-a’ da termal oksidasyon ile Sn üzerine saf SnO₂ film elde edildiğini görmüşlerdir. Şekil 1.8-c’ de elde edilen SnO₂ filmlerinin çubuk ve karnabahar morfolojide olduğunu göstermişlerdir.



Şekil 1.8. a) İlk olarak Sn kaplanan ve üstüne termal oksidasyon ile SnO₂ elde edilen filmin XRD deseni b-c) Elde edilen SnO₂ filminin SEM görüntüleri [9]

Rozati [10], püskürtme yöntemi ile cam alttaş üzerine katkısız SnO₂ filmlerini elde etmiştir. Elde edilen filmlerin 250-575 °C püskürtme sıcaklığında kristalografik yönelimlerinin değiştiğini gözlemlemiştir (Şekil 1.9).

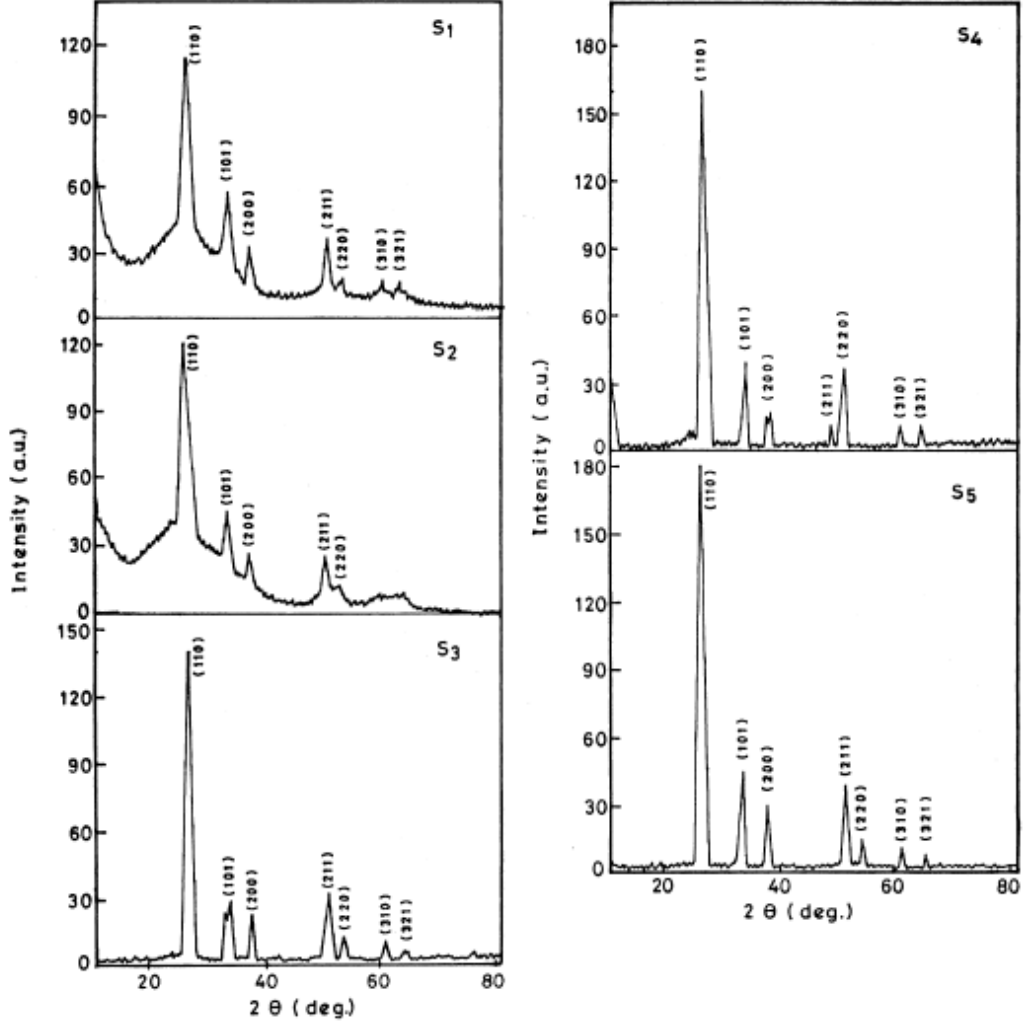


Şekil 1.9. A-I : 250, 300, 350, 400, 450, 475, 500, 525 ve 575 °C sıcaklıkta elde edilen SnO₂ filmlerinin XRD desenleri [10]

XRD desenlerinden 250 °C' nin altında elde edilen filmlerin amorf yapıda olduğu görülmüştür. Sıcaklık 300 °C' nin üzerine çıktığında (101) yönelimli SnO₂ pikleri gözlemlenmiştir ve sıcaklık arttıkça (200) düzleminde şiddetli yönelimi gözlemlenmiştir. Elde edilen filmler için uygun depolama sıcaklığının 350-500 °C arasında olduğu görülmektedir.

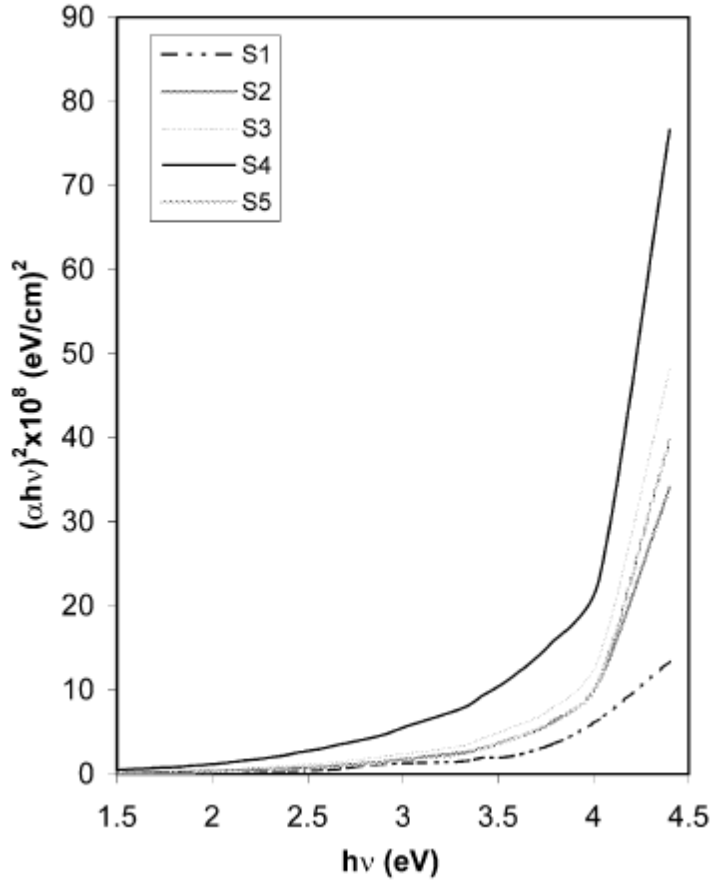
Patil ve arkadaşları [11], püskürtme yöntemi ile katkısız SnO₂ ince filmlerini cam alttaş üzerine elde etmişlerdir. Filmleri 300-500 °C aralığında farklı alttaş sıcaklıklarında elde etmişlerdir. Alttaş sıcaklığının yapısal, elektriksel ve optik özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Elde edilen filmlerin (110)

yönelimli olduğunu (Şekil 1.10) ve yasak enerji aralıklarının 3,36 eV ile 3,87 eV (Şekil 1.11) arasında değiştiğini göstermişlerdir.



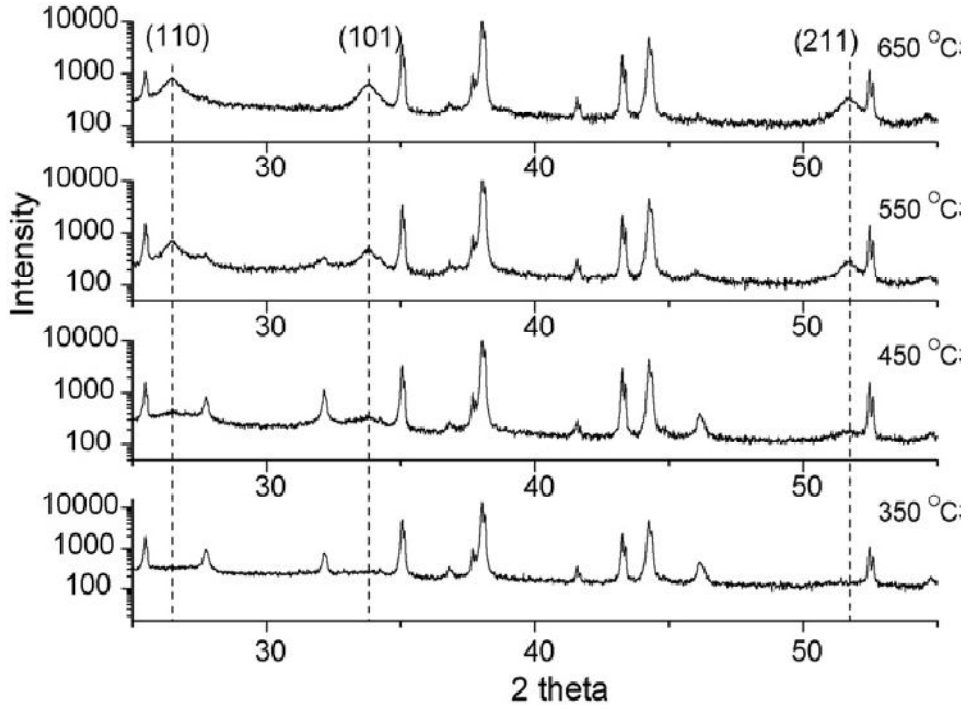
Şekil 1.10. Farklı altta sıcaklıkları üzerine elde edilen SnO₂ filmlerinin XRD desenleri.

S1:300 °C, S2:350 °C, S3:400 °C, S4:450 °C, S5:500 °C [11]

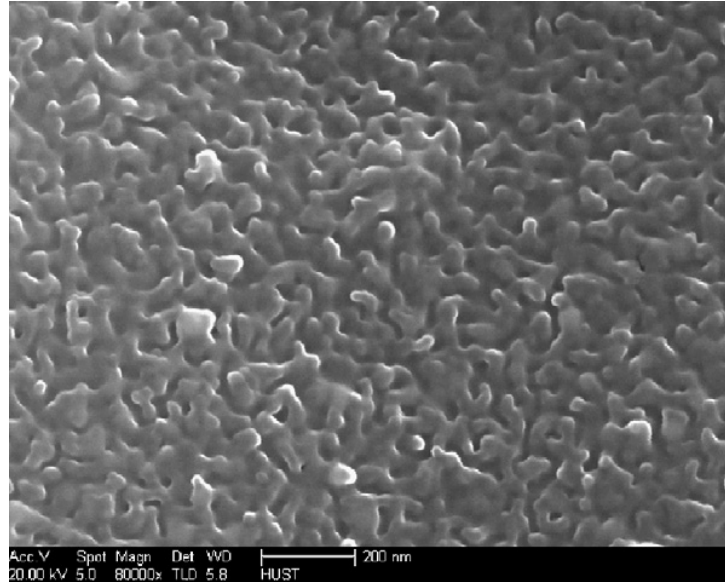


Şekil 1.11. Farklı alttaş sıcaklıkları üzerine elde edilen SnO₂ filmlerinin yasak enerji aralıkları S1: 300 °C, S2: 350 °C, S3: 400 °C, S4: 450 °C, S5: 500 °C [11]

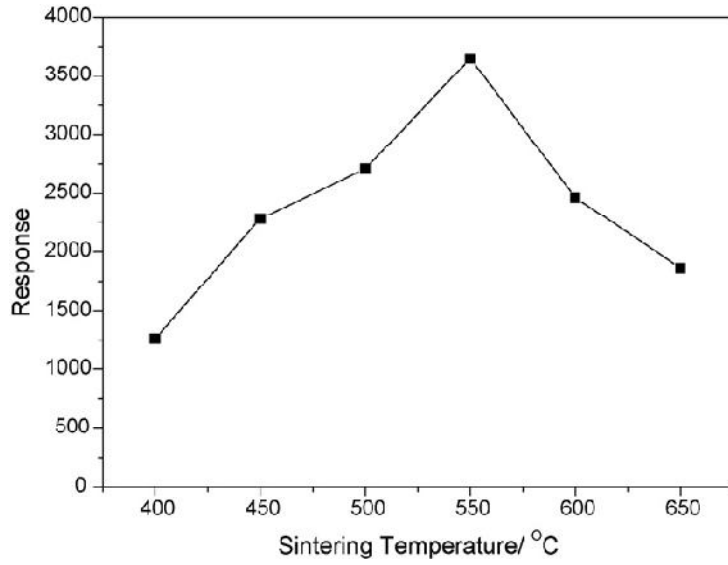
Shuping ve arkadaşları [12], sol jel daldırarak kaplama yöntemi ile Cu katkılı SnO₂ filmleri elde etmişlerdir. Elde edilen filmleri oda sıcaklığında yüksek hassasiyette H₂S gazının tespit edilmesinde kullanılmışlardır. Filmleri 350-650 °C aralığında tavlamışlardır. XRD desenlerinden 550 °C ve sonrası tavlama sıcaklıklarında filmlerin (110), (101) ve (211) yöneliminde olduğunu Şekil 1.12’ de göstermişlerdir. 550 °C’ de tavlanan SnO₂ filminin SEM görüntüsü Şekil 1.13’ te verilmiştir. H₂S gazının algılanması 550 °C’ de tavlanan filmlerde maksimum değere ulaştığını gözlemlemişlerdir (Şekil 1.14).



Şekil 1.12. Farklı sıcaklıklarda tavlanan SnO₂ filmlerinin XRD desenleri [12]

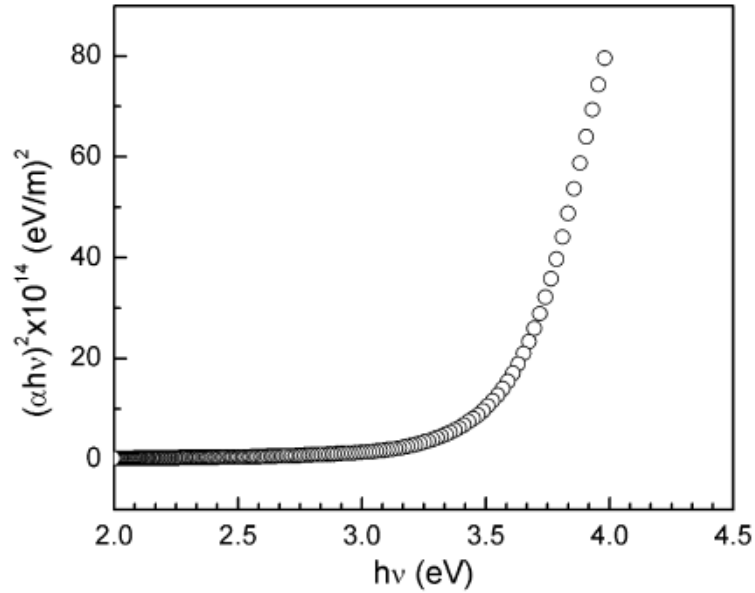


Şekil 1.13. 550 °C sıcaklıkta tavlanan %3 Cu katkılı SnO₂ filminin SEM görüntüsü [12]

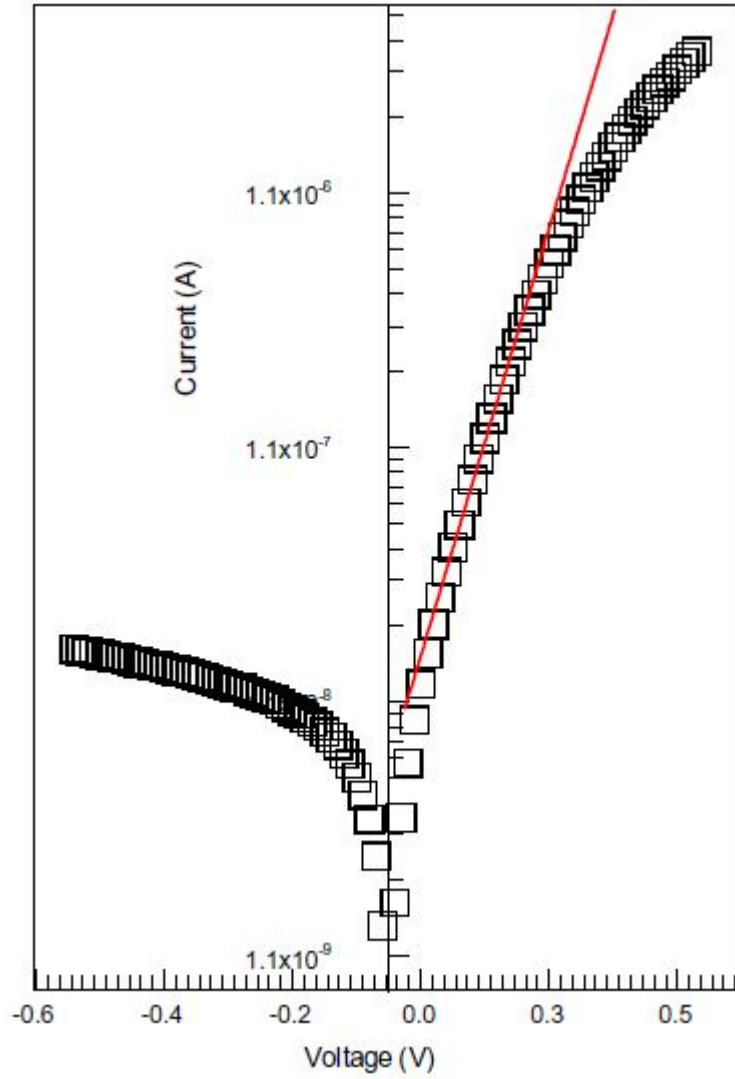


Şekil 1.14. %3 Cu katkılı SnO₂ filminin H₂S gazını sıcaklığa göre algılaması grafiği [12]

Çağlar ve arkadaşları [13], sol jel döndürerek kaplama yöntemi ile p-tipi Si alttaş üzerine SnO₂ filmini elde etmişlerdir. Elde edilen filmin yasak enerji aralığını 3,58 eV bulmuşlardır (Şekil 1.15). SnO₂/ p-Si diyotu elde etmişlerdir ve diyotun akım-voltaj (Şekil 1.16) ve kapasitans-voltaj karakteristiğini araştırmışlardır.



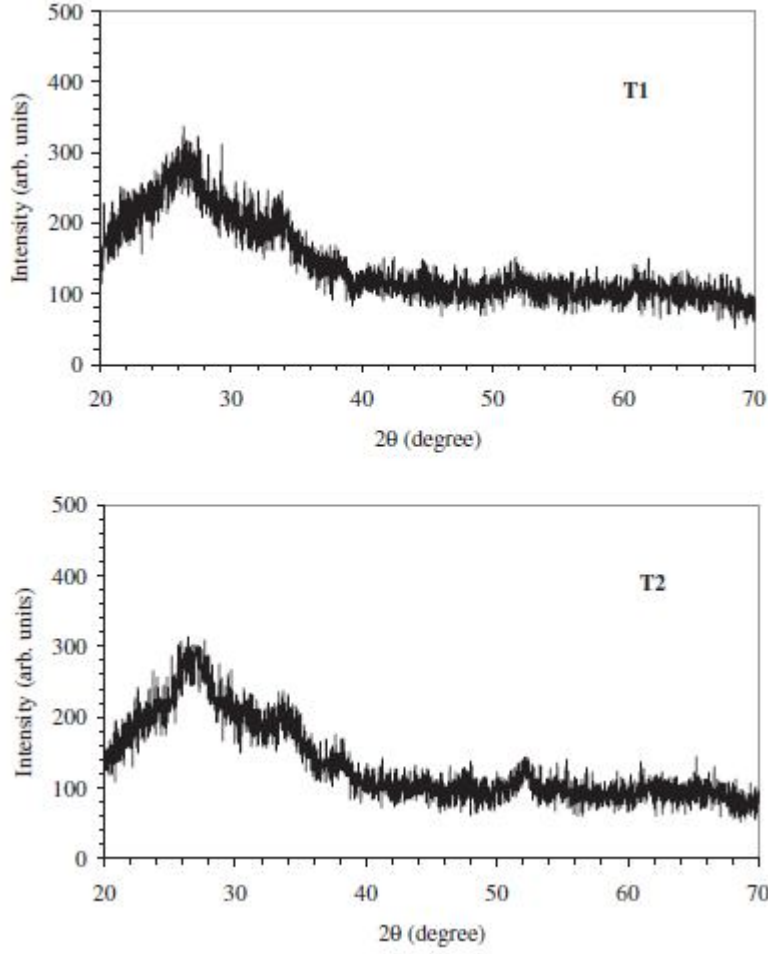
Şekil 1.15. SnO₂ filminin yasak enerji aralığı grafiği [13]



Şekil 1.16. SnO₂/p-Si diyotunun akım-voltaj grafiği [13]

]

Çağlar ve arkadaşları [14], püskürtme yöntemi ile cam alttaş üzerine farklı kalınlıklarda SnO₂ filmleri elde etmişlerdir. Elde edilen filmlerin, XRD desenlerinden amorf yapıda oldukları gözlemlenmiştir (Şekil 1.17). Bu filmlerin optik özelliklerini incelemişlerdir. Filmlerin kalınlığı arttıkça yasak enerji aralığının azaldığını gözlemlemişlerdir.



Şekil 1.17. Amorf SnO₂ filmlerinin XRD desenleri [14]

Literatür incelendiğinde elektrokimyasal yöntem ile SnO₂ filmlerinin elde edilmesi üzerine yapılan çalışmaların oldukça az olduğu göze çarpmaktadır.

1.4. Amaç

Bu tezin amacı, nanoyapılı SnO₂ yarıiletken filmlerini elektrokimyasal kaplama yöntemi ile farklı uygulama voltajları ve kaplama süreleri uygulanarak p-Si alttaşlar üzerine elde etmek ve elde edilen bu filmlerin yapısal, morfolojik ve elektriksel özelliklerini XRD, SEM, Van der Pauw yöntemleri kullanarak araştırmaktır. Çalışmamızın amacı doğrultusunda, ilk olarak SnO₂ yarıiletken filmleri, elektrokimyasal kaplama yöntemi ile 70 °C sıcaklıkta, -0,9 V, -1 V, -1,1 V, -1,2 V ve -1,3 V uygulama voltajlarında, 15 dk, 30 dk, 60 dk ve 120 dk

kaplama sürelerinde elde edilmiştir. İkinci olarak elde edilen tüm filmlerin XRD desenlerine bakılarak kristal yapıları ve SEM görüntülerinden morfolojik özellikleri incelenmiştir. Van der Pauw yöntemi kullanılarak da yüzey direnç ölçümleri yapılmıştır.

2. NANOYAPILI SnO₂ FİMLERİNİN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEM İLE ELDE EDİLMESİ

2.1. Giriş

Elektrokimyasal teknikler, kimyasal bir sistemden elektrik sinyali üretme yolunu sağlarlar. Bu sayede derişimin izlenmesinde elektronik aletleri kullanmamıza yardımcı olurlar [15].

Elektrokimyasal kaplama yöntemi yarıiletken filmlerin hazırlanmasında kullanılan ve pürüzsüz, homojen, yüzeye yapışan film hazırlama parametrelerinin kolay kontrol edilebilir olması nedeniyle tercih edilen bir yöntemdir.

2.2. Elektrokimyasal Kaplama Yöntemi

Elektrokimyasal kaplama yönteminde, elektrokimya kuralları kullanılarak tepkimeler gerçekleştirilip kaplama yapılır. Bu yöntem ile film elde edilmesi birçok yöneme göre daha kolaydır. Bu yöntemde; deney düzeneği çok fazla donanım gerektirmez, fazla maliyetli değildir, deney ortamı vakum sistemi gerektirmez, düşük sıcaklıklarda çalışılır ve değiştirilebilir parametreler kolayca kontrol edilebilir.

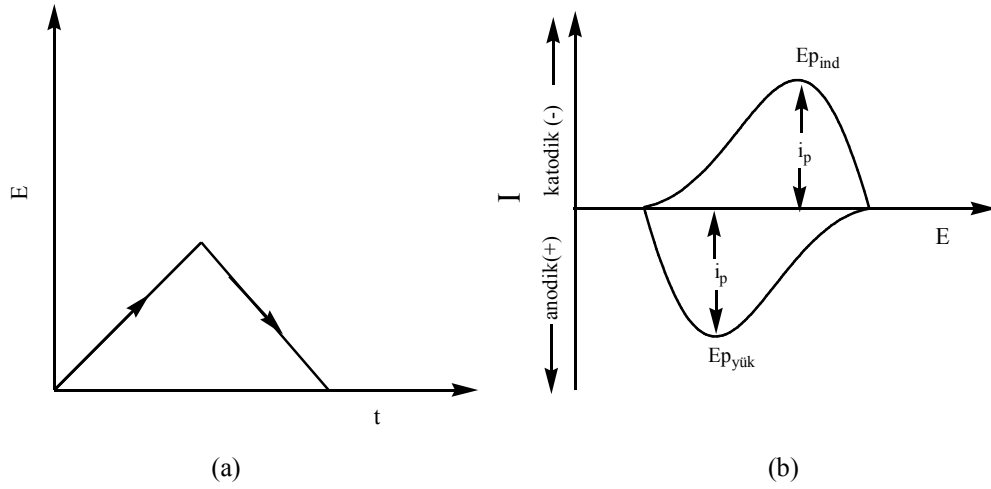
Genel olarak bütün elektrokimyasal yöntemlerde akım, potansiyel ve zaman parametreleri bulunur ve bu parametreler yöntemin adını belirler. Örneğin, dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve kronokulometri gibi yöntemlerde sırası ile potansiyel-akım, zaman-akım ve zaman-yük parametreleri arasındaki ilişki anlatılmaktadır.

2.2.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri (CV) elektroda uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak akımın ölçülmesine dayanan bir elektrokimyasal yöntemdir. Bu yöntemde

durağan bir çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasına doğrusal olarak değişen bir gerilim uygulanır ve çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında oluşan akım kaydedilir. CV’ de çalışma elektrotuna uygulanan gerilim programı ve elde edilen cevap eğrileri Şekil 2.1’ de gösterilmiştir [16].

Dönüşümlü voltamogramların incelenmesiyle bir sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, elektrot tepkimesinin bir çözelti tepkimesiyle el ele gitmediğini, indirgeme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını, elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıklarını kolayca anlamak mümkündür.



Şekil 2.1. a) Dönüşümlü voltametri de çalışma elektroduna uygulanan gerilim programı, b) Bu gerilim taramasına karşı gözlenen akım değişimi

Bir dönüşümlü voltamogramın önemli parametreleri; katodik pik gerilimi (E_{pk}), anodik pik gerilimi (E_{pa}), katodik pik akımı (I_{pk}) ve anodik pik akımı (I_{pa})’dır. Tersinir bir elektrot reaksiyonu için E_{pa} ve E_{pk} arasında $0.059/n$ (V)’ luk bir gerilim farkı vardır. Dönüşümlü voltamogramlar üzerinde tersinir ve tersinmez durumlarla birlikte kimyasal reaksiyonların etkilerini üç grupta incelemiştir.

1. Anodik akımın katodik akıma oranı (I_{pa}/I_{pk}),
2. Katodik akım fonksiyonu ($I_{pk} / V^{1/2}$),
3. Gerilim tarama hızının on kat değiştirilmesi ile yarı pik gerilimindeki değişim

$$\Delta E_{pk/2} / \Delta \log V \text{ dir.}$$

Bu üç fonksiyon tarama hızına karşı grafiğe geçirilirse elektrokimyasal reaksiyonların tersinir olup olmadığı ve herhangi bir çözelti reaksiyonu ile beraber yürüyüp yürümediği anlaşılabilir. Tersinir ve çözelti reaksiyonlarından etkilenmeyen bir elektrokimyasal reaksiyonda yukarıdaki üç grup tarama hızına bağımlı olmayıp, I_{pa}/I_{pk} oranı bütün tarama hızlarında bire eşittir [17].

2.2.2. Kronoamperometri (CA)

Çözeltiye daldırılmış olan çalışma elektrotu potansiyelinin aniden değiştirilmesi ile durgun ortamda akım–zaman ilişkisinin gözlenmesine dayanır [18]. Kronoamperometri yöntemi kullanılarak, bir maddenin difüzyon katsayısı bulunabilir. Elektron aktarım reaksiyonunun hız sabiti hesaplanabilir. Elektrot reaksiyonunun mekanizması belirlenebilir. Elektron aktarım basamağına eşlik eden bir kimyasal reaksiyonun hız sabiti bulunabilir. Elektrotta bir adsorpsiyon olayı meydana gelip gelmediği belirlenebilir [19].

2.2.3. Kronokulometri (CC)

Kronokulometri (CC) tekniğinde yük–zaman ilişkisi incelenir. Deney süresince oluşan akım zamana karşı geçirilir. Matematiksel yöntemle bu grafiğin integralinin alınması sonucu toplam yük bulunur. Toplam yük ile zaman arasındaki ilişki (2.1) denkleminde verilmektedir;

$$Q(t) = \frac{2nFAD_0^{1/2} C_0 t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (2.1)$$

$Q-t^{1/2}$ grafiğinin elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayısı ve difüzyon katsayısı hesaplanabilir.

Elektrot yüzeyine elektroaktif madde adsorplanmış ise (2.1) denkleminde elektrot yüzeyine adsorbe olmuş madde çift tabakada biriken yükler de ilave edilmelidir. Bu durumda toplam yük (2.2) denklemindeki gibi olur,

$$Q(t) = \frac{2nFAD_0^{1/2} C_0 t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{dl} + nFA\Gamma_0 \quad (2.2)$$

Bu eşitlikte,

$Q(t)$: Difüzyonla elektrot yüzeyine ulaştıktan sonra indirgen maddenin yük miktarı, C,

Q_{dl} : Çift tabakada biriken yük miktarı, C,

$nFA\Gamma_o$: Adsorbe olan O maddesinin indirgenmesinin sonucunda oluşan Coulomb cinsinden yük miktarı,

n : Aktarılan elektron sayısı, e^-/mol ,

F : Faraday sabiti, C/mol,

A : Elektrodun yüzey alanı, cm^2 ,

C_o : Ana çözelti içindeki O maddesinin derişimi, mol/cm^2 ,

D_o : O maddesinin difüzyon katsayısı, cm^2/s ,

Γ_o : Elektrot yüzeyine adsorbe olmuş O maddesinin mol/cm^2 birimli derişimidir.[19].

2.3. SnO₂ Filmlerinin Elektrokimyasal Kaplama Yöntemiyle Elde Edilmesi

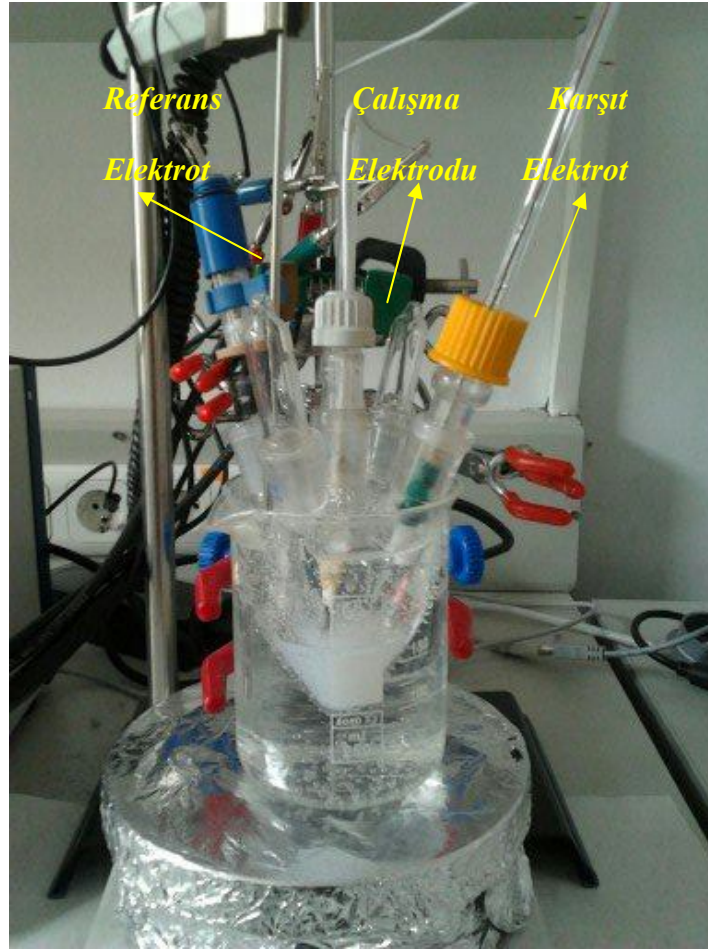
2.3.1. Elektrokimyasal kaplama düzeneği

Elektrokimyasal kaplama deney düzeneği potansiyostat, elektrokimyasal hücre, referans, çalışma ve karşıt elektrottan oluşmaktadır. Deney düzeneğinde referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak ise Pt tel kullanılmıştır. Elektrokimyasal analiz cihazı olan potansiyostat, referans elektrota karşı çalışma elektrotunun potansiyelini ayarlayan ve özellikle potansiyel kontrollü elektroliz için kullanılan elektronik bir aygıttır. Kullanılan deney düzeneği Şekil 2.2' de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Elektrokimyasal kaplama deney düzeneği

Elektrokimyasal kaplama “Gamry PC3/600 potentiostat/galvanostat/ZRA system (Wilmington, USA)” cihazı ile yapılmış ve elde edilen sonuçlar bilgisayara kaydedilmiştir. Elektrokimyasal kaplama 50 ml’ lik rodajlı beş boyunlu cam hücrelerde yapılmıştır. Girişlerden üç tanesi elektrotların hücre içine yerleştirilmesi için kullanılmıştır. Elektrokimyasal hücre ve elektrotlar Şekil 2.3’ te gösterilmektedir.



Şekil 2.3. Elektrokimyasal hücre

Elektrokimyasal kaplama çalışmaları, elektrokimyasal hücrelerde yapılmıştır. Girişlerden üç tanesi elektrotların hücre içine yerleştirilmesi için kullanılmıştır. Hücre içindeki elektrotlar; referans, çalışma ve karşı elektrotlardır.

Referans elektrot deney düzeneğindeki çalışma elektrodunun gerçek potansiyelini belirlemede referans olarak alınan bir elektrottur. Referans elektrotlar, yarı hücre potansiyeli sabit, çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsız ve potansiyel değeri bilinen elektrotlardır [20]. Kronoamperometrik ölçümlerde anot olarak işlem görür. Referans elektrot kolay hazırlanabilmeli, belli bir akım aralığında tersinir davranmalı, gerilimin sıcaklıkla değişme katsayısı küçük olmalıdır. Referans elektrotta olması gereken bir diğer özellik de küçük akım değerlerinde sabit bir potansiyel oluşmamasıdır [21]. Referans elektrotlar tüm voltametrik deneyler ve potansiyel kontrollü elektroliz için gereklidir. En çok kullanılanlar: Standart Hidrojen Elektrot (SHE), Standart Kalomel Elektrot (SCE), Gümüş/Gümüş Klorür (Ag/AgCl) elektrotlarıdır. Referans elektrot, kullanılan elektrot-elektrolit sistemindeki elektroliti kirletmemeli, yani çözelti içerisindeki anyon veya katyonlarla reaksiyona girmemelidir [22]. İdeal bir referans elektrot tersinir olmakla beraber zamanla değişmeyen bir potansiyele sahiptir. Ayrıca, ufak bir akıma maruz kaldıktan sonra orijinal potansiyeline geri döner ve sıcaklık değişiminden çok az etkilenir [23]. Çalışma elektrodu, kullanılan hücre içerisindeki çözeltide bulunan polimerin yükseltgenerek veya indirgenerek üzerinde toplandığı elektrottur [22]. Kaplama işlemi çalışma elektrodunda olur ve film bu elektrot üzerinde elde edilir. Çalışma elektrodu kolayca polarize edilebilmeli yani potansiyeli değiştirilebilmelidir. Ayrıca, yarıiletken veya iletken olmalıdır. Çalışma elektrodu seçilirken aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önünde bulundurulmalıdır. Çalışma elektrodu olarak genellikle altın, platin, gümüş ve bazı metaller tercih edilir [24].

Karşıt elektrot üç elektrotlu sistemde devreyi tamamlamak için kullanılır. Çalışma elektrodunda oluşan Faradayik akımı dengede tutmak için karşı yönde elektron transferi yapar. Tel, bobin veya levha şeklinde olabilir. Ortam şartları olan çözelti, akım, sıcaklık vb. gibi durumlardan çok fazla etkilenmez. Genellikle Pt elektrot kullanılır. Çünkü Pt elektrot sulu, susuz ve erimiş tuzlu ortamda en yaygın olarak kullanılan karşıt elektrottur. Amaca göre bobin veya folyo şeklinde kullanılmaktadır. Pt' den farklı olarak karşıt elektrot olarak kullanılan karbon elektrotları erimiş tuzlu ortamlarda kullanılırlar [22].

Elektrokimyasal kaplama yönteminde oluşan ince filmin kalitesini etkileyen bazı parametreler vardır. Bu parametreler; depolama potansiyeli, çözelti pH'ı, akım yoğunluğu, elektrolit sıcaklığıdır [25].

Homojen film üretebilmek için depolama potansiyeli önemli rol oynamaktadır. Burada uygulanacak olan potansiyel aralığı dönüşümlü voltametri ile belirlenebilir. Uygulanan potansiyel elde edilecek film kalitesi ve parlaklığı için önemlidir. Çözelti pH değerinin değişmesi çözelti içindeki H iyonlarının derişiminin artması veya azalması anlamına gelmektedir. Çözelti içerisindeki H iyonlarının derişiminden film kalitesi etkilenir ve akım verimliliği değişir. Kaliteli ince film üretmek için düşük akım yoğunlukları tercih edilir. Biriktirme işleminde kullanılan çözelti içine bazen katkı maddeleri katmak gerekmektedir. Burada katkı maddeleri ince film kalitesini arttırmak bazen de oluşmasına yardımcı olmak için kullanılır [25]. Elektrokimyasal kaplama işlemi genellikle kullanılan metal kaplama banyosunun kaplama sıcaklığı aralığı içerisinde gerçekleştirilmektedir [26].

2.3.2. Elektrokimyasal hücre ve elektrotların temizlenmesi

Elektrokimyasal hücre asit çözeltisiyle temizlendikten sonra saf su ile yıkanmıştır. Karşıt elektrot olan Pt tel, aseton ve etil alkol karışımında Bandelin Sonarex marka ultrasonik banyo cihazı ile temizlenmiştir. Ag/AgCl referans elektrodu, saf sudan geçirilip temiz bir bez ile kurulandıktan sonra tekrar saf sudan geçirilerek elektrokimyasal hücre içerisine yerleştirilmiştir.

2.3.3. Alttaşların temizlenmesi

p-Si alttaşlar elektrokimyasal hücre içerisine sığabilecek şekilde kesilerek hazırlanmıştır ve %10' luk HF (1:9) içinde bekletilip saf suyla yıkandıktan sonra basınçlı hava ile kurutulmuş ve elektrokimyasal kaplama hücresi içerisine yerleştirilmiştir.

2.3.4. Deneyleerde kullanılan kimyasallar ve çözeltilerin hazırlanması

Yapılan deneyleerde kalay kaynağı olarak Riedel-de Haën' den sağlanan %98 saflıkta $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tuzu kullanılmıştır. 0,1 M çözeltili elde etmek için 0,35058 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tuzu ile toplam çözeltili miktarı 10 ml olacak şekilde deiyonize su kullanılmıştır. Deneyleer 70 °C sıcaklıkta yapılmıştır.

2.3.5. Deneylein yapıışı

Çözeltili içerisindeki çözünenler tamamen çözüne kadar ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Elde edilen şeffaf çözeltili önceden temizlenmiş olan elektrokimyasal hücreye koyulmuştur. Karşit ve referans elektrot bağlantıları yapıldıktan sonra, alttaşın parlak yüzü karşit elektroda dönük olacak şekilde yerleştirilmiştir. Çalışmalarda verilen tüm gerilim değerleri, Ag/AgCl referans elektroduna karşit ölçülen değerlerdir. Uygulama voltajı ve kaplama süresi parametreleri bilgisayar programına girilerek deney başlatılmıştır.

Deneyleer sonunda elde edilen filmler şu şekilde kodlanmıştır. Kodlamada S harfi alttaşın p-Si olduğunu, sonrasında gelen sayı uygulama voltajını en son yazılan sayı ise kaplama süresini dakika cinsinden göstermektedir. Örneğin S-09-120 filmi; p-Si alttaş üzerine -0,9 V gerilimde 120 dakika kaplama yapıldığını göstermektedir.

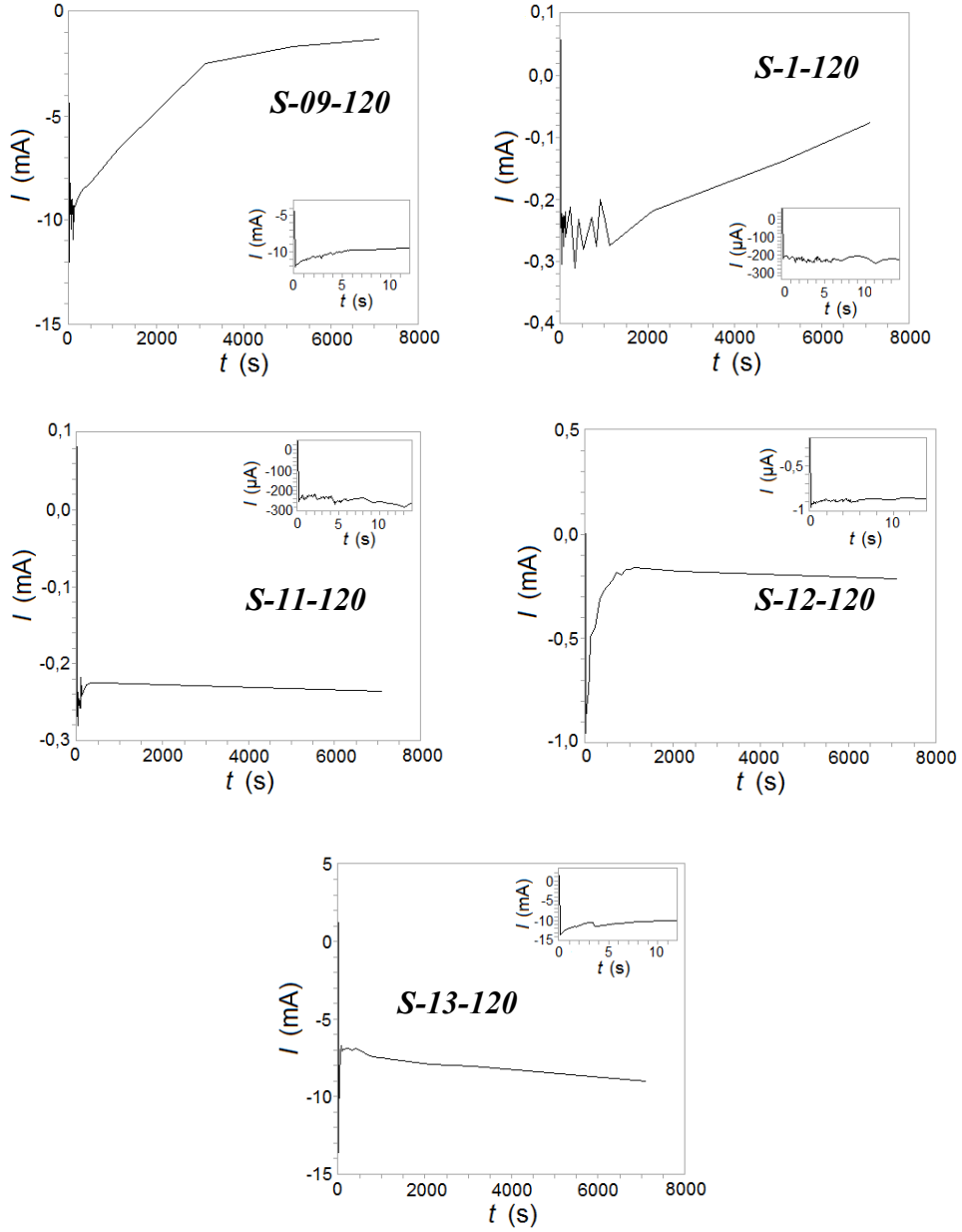
Hazırlanan filmlerin elde edilme parametreleri ve kodları Çizelge 2.1' de verilmiştir.

Çizelge 2.1.SnO₂ filmlerinin elektrokimyasal yöntem ile elde edilme parametreleri

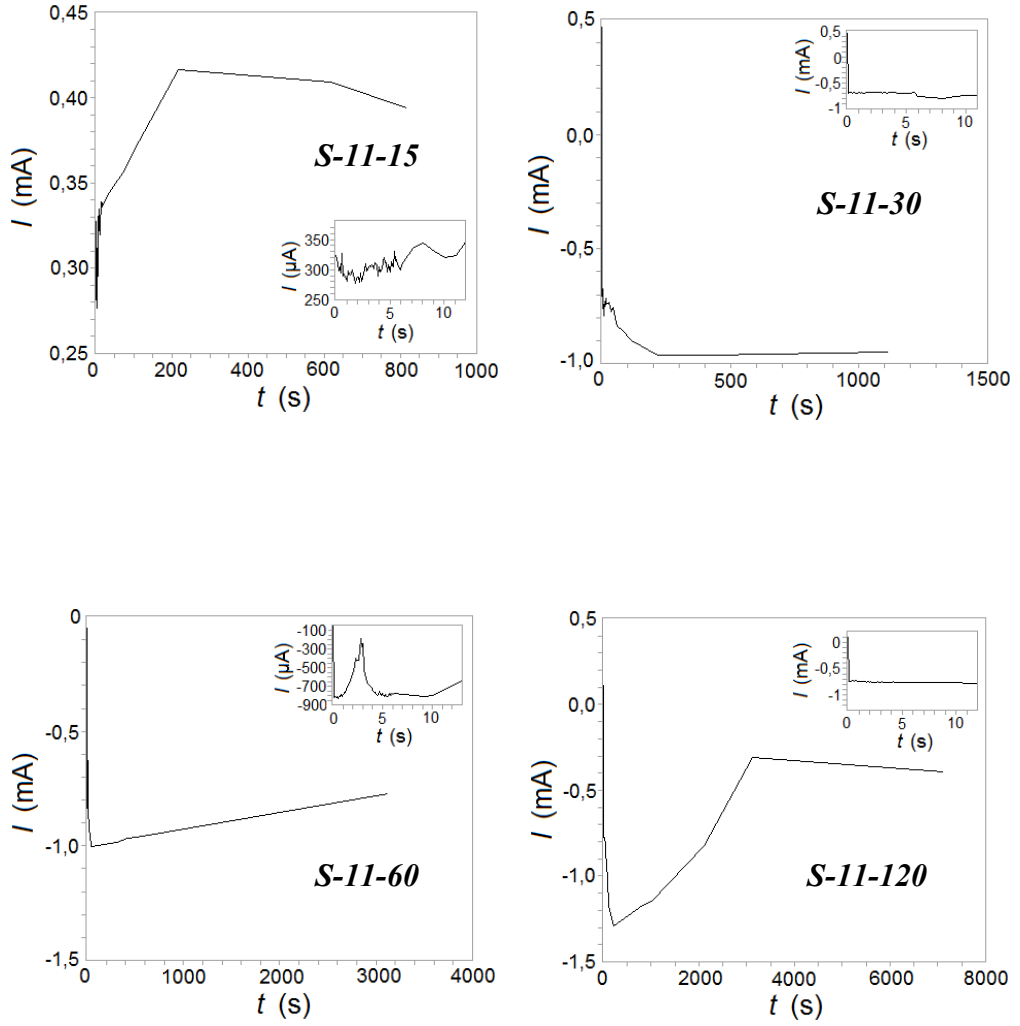
Film Kodu	Uygulama Voltajı (V)	Depolama Süresi (dk)
S-09-120	-0,9	120
S-1-120	-1	120
S-11-120	-1,1	120
S-12-120	-1,2	120
S-13-120	-1,3	120
S-11-15	-1,1	15
S-11-30	-1,1	30
S-11-60	-1,1	60
S-13-15	-1,3	15
S-13-30	-1,3	30
S-13-60	-1,3	60

2.4. Film Oluşumuna Ait Kronoamperomogram

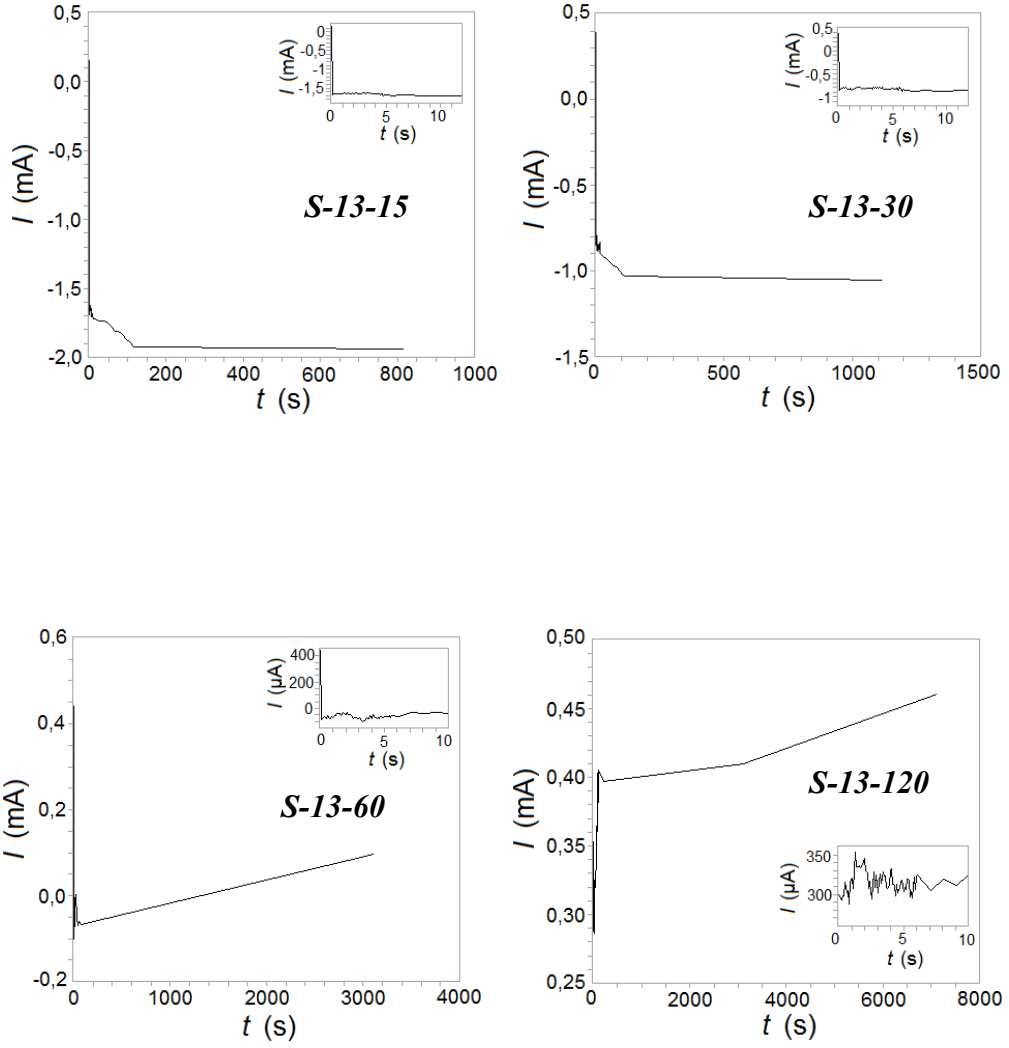
Elde edilen SnO₂ filmlerine ait kronoamperomogramlar Şekil 2.4–2.6’ da verilmiştir.



Şekil 2.4. 120 dk depolama süresinde ve farklı uygulama voltaj değerlerinde elde edilen SnO₂ filmlerine ait kronoamperomogram



Şekil 2.5. -1,1 V uygulama voltajında farklı depolama sürelerinde elde edilen SnO₂ filmlerine ait kronoamperogram



Şekil 2.6. -1,3 V uygulama voltajında farklı sürelerde elde edilen SnO₂ filmlerine ait

Kronoamperomogram

Elde edilen SnO₂ filmlerinin kronoamperomaogramlarına bakıldığında S-11-120 ve S-13-120 filmlerinin senteze kısa sürede başladığını göstermektedir. XRD desenlerinden de bu filmlerin en iyi kristallen filmler oldukları görülmektedir.

3. ELDE EDİLEN SnO₂ FİLMLEİNİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ

3.1. Giriş

X-ışınları radyo, kırmızı altı, görünür, morötesi gibi elektromagnetik dalgalardır. 1895'te Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiş ve bu tarihte sahip olduğu özellikler bilinmediği için bu elektromagnetik dalgalar "X-ışınları" olarak isimlendirilmiştir. 1912'de Max Von Laue tarafından X-ışınlarının kristaller tarafından kırınımına uğradığının belirlenmesi hem materyalin hem de X-ışınları hakkında bilgiler sağlamıştır [27].

X-ışınları yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelen dalga boyları 0,1-100 Å arasında değişen elektromanyetik dalgalardır. X-ışınlarının frekansı görünür ışığın frekansından ortalama 1000 defa daha büyüktür ve X-ışını fotonu (parçacığı) görülen ışığın fotonundan daha yüksek enerjiye sahiptir [28].

X-ışınlarının oluşumu sırasında ortaya çıkan ışınımın frekansı,

$$eV=hf \quad (3.1)$$

bağıntısı ile bulunabilir. Burada e elektron yüküne, V uygulanan hızlandırma gerilimine, $h=6,62 \times 10^{-34} Js$ Planck sabitine, f de ortaya çıkan ışınımın frekansına karşılık gelmektedir. $c=3 \times 10^8$ m/s, ışık hızı olmak üzere λ dalga boyu ile frekans arasındaki,

$$v = c/\lambda$$

bağıntısı ile ışınımın dalga boyu,

$$\lambda(\text{Å}) = 12,4/E(\text{keV}) \quad (3.3)$$

olarak bulunur. Kristalografik çalışmalarda kullanılan X-ışınları için enerji düzeyi (E); 10-50 keV büyüklüğündedir [29].

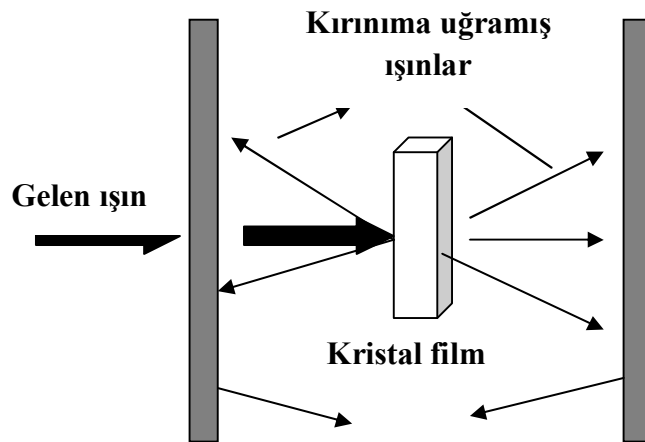
3.2. X-Işını Kırınımı

X-ışını kırınımı Laue, Döner Kristal ve Toz yöntemleri ile olmaktadır. Bu yöntemlerin özellikleri Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1. X-ışını kırınım yöntemi ve özellikleri [30]

X-IŞINI KIRINIM YÖNTEMİ	ÖZELLİK
LAUE	Tek kristal, polikromatik ışın, sabit açı
DÖNER KRİSTAL	Tek kristal, monokromatik ışın, değişken açı
TOZ	Polikristal (toz), monokromatik ışın, değişken açı

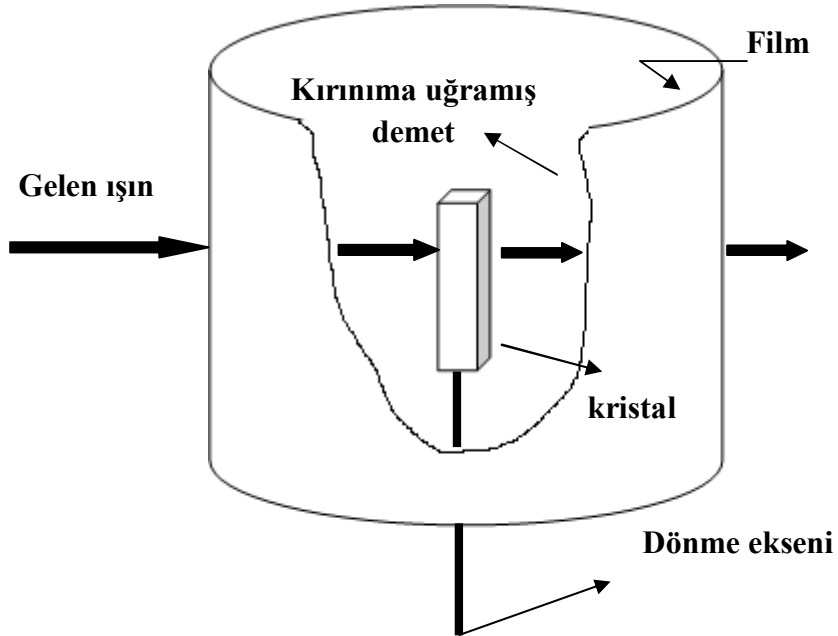
Laue yönteminde sürekli dalga boylu X-ışını ya da nötron ışını demetinde tekli bir kristal hareketsiz durur. Bu kristal Bragg yasasını sağlayan d aralıklı ve θ gelme açılı düzlemler için λ 'nın kesikli değerlerini seçer ve saçılmaya uğratar. Bu yöntemde kullanılan X-ışını kaynağı 0,2-2 Å arasında olan bütün dalga boylarını verir. Laue Yönteminin düzeneği Şekil 3.1' de verilmiştir.



Şekil 3.1. Laue yönteminin deneysel düzeneği [31]

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

Kristal, eksenini etrafında döndürüldükçe, değişik düzlemler Bragg yansıması için uygun konumlara gelirler. Gelen demetteki ışınların dalga boyu sabit olduğundan, ışının düştüğü paralel düzlem takımı için gelme açısı q ve düzlemler arası d uzaklığı Bragg yasasını sağladığı zaman kırınım meydana gelir. Düşey dönme eksenine paralel bütün düzlemlerden yansıyan ışınlar yatay düzlem içinde meydana gelen sıfır tabaka çizgisini oluşturacak şekilde kırınım verir. Diğer tabakalar ise yansıma verirler. Değişik kristal yönelimleri için, açılar ve şiddetler kırınım deseninden çıkarılarak birim hücredeki atomların yerleri ile birim hücrenin şekli ve büyüklüğü tayin edilir [31]. Döner kristal yönteminin deney düzeneği Şekil 3.2' de gösterilmiştir.



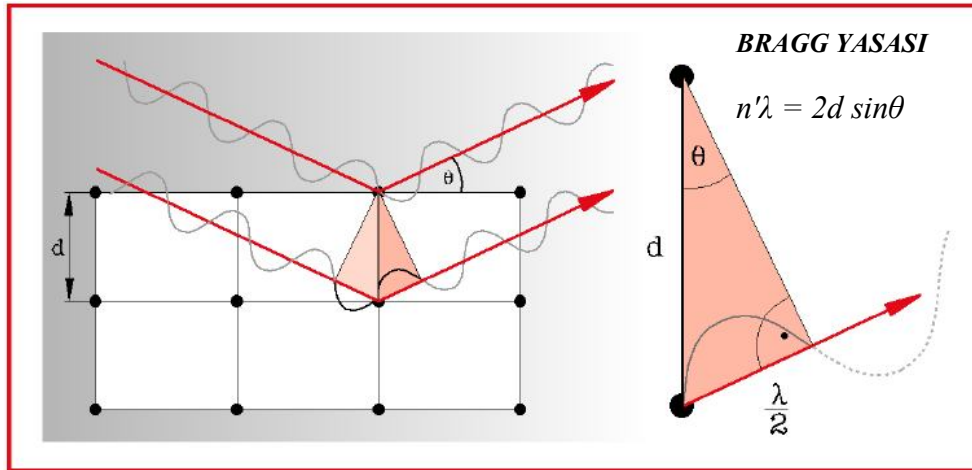
Şekil 3.2. Döner Kristal deney düzeneği

Toz yönteminde toz haline getirilmiş örnek kullanılır. Toz örnek, merkezinden geçen bir eksen etrafında kolayca dönebilen silindirik bir cam tüpün içine konular. Tek renkli ışın, bu tüpün dönme eksenine dik olarak gelecek şekilde, yeteri kadar ince bir demet şeklinde olmalıdır. Kırınımın kaydedileceği film ise, tüpün dönme eksenine aynı eksenli silindirin iç yüzeyine yerleştirilmelidir [31].

X-ışını kırınımını, kristal ve amorf malzemeleri ayırt etme, kristal malzemelerin yapılarını, birim hücredeki atomların içindeki elektron yoğunluklarını, tek kristallerin yönelimini ve polikristal malzemelerin içeriğini belirlemede, zorlanma ve küçük tanecik boyutlarının ölçülmesinde vb uygulamalarda kullanılır.

Kristallerin ve moleküllerin yapılarının tayini için kullanılan en etkili tekniklerden biri de x-ışını kristalografisidir. Bu teknik, hem kristaldeki atom düzlemleri arasındaki mesafeyi ölçmede hem de binlerce atom içeren karmaşık bir moleküldeki atomların konumlarını belirlemede kullanılır [32].

Kristal yapılar için X-ışını kırınımı Bragg Yasası ile açıklanır. Gelen dalgalar her bir düzlemden ayrı ayrı yansımaya uğrarlar. X-ışınlarının kristal tarafından kırınımı Şekil 3.3’ te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımı [33]

Kristaldeki d aralıklı paralel örgü düzlemlerine θ açısıyla gelen ve dalgaboyu λ olan X-ışınları örgü düzlemlerine çarpıp saçıldıklarında, komşu ikidüzlem arasındaki yol farkı $2d\sin\theta$ olur. Bragg Yasası aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$n'\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.4)$$

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

$$n'\lambda \leq 2d \quad (3.5)$$

dalgaboyu şartı sağlandığı zaman meydana gelir. Buna Bragg Kırınım Yasası denir. Bu koşulu sağlamak görünür ışığın dalga boyu ile mümkün olmadığından X-ışınları kullanılmaktadır [27].

Kırınıma uğrayan ışınların θ açıları ve şiddeti bilgisayar yardımı ile çizdirilir. θ açıları ölçülüp $d_{(hkl)}$ değerleri hesaplanır ve piklerin karşılık geldiği elementlerin analizi yapılır.

Üretilen filmlerin ortalama kristal boyutları, aşağıda verilen Scherer eşitliği kullanılarak hesaplanır [27]

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.6)$$

Burada D kristalin tanecik boyutu, k sabit bir değer (0,9), λ X-ışını dalgaboyu ve β yarı pik genişliğidir (FWHM).

Elde edilen SnO₂ filmlerinin XRD analizleri, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesinde bulunan, Bruker D8 Advance X-ışını kırınım cihazında $\lambda=1,54059 \text{ \AA}$ dalga boylu CuK _{α} ışını kullanılarak oda sıcaklığında $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ sınırlarında değerlendirilmiştir. X-ışını kırınım cihazı Şekil 3.4' te verilmiştir.



Şekil 3.4. Bruker D8 Advance model X-ışınları kırınım cihazı

3.3. SnO₂ Filmlerinin XRD Desenleri

Elde edilen SnO₂ filmlerinin XRD desenleri Şekil 3.5–3.7 verilmiştir. Şiddetleri büyük ve genişlikleri dar olan pikler kristalleşmenin iyi, şiddetleri küçük ve genişlikleri büyük olan pikler ise kristalleşmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir.

Şekil 3.5’ te 70 °C’ de farklı uygulama voltaj değerlerinde 120 dakika kaplanan S-09-120, S-1-120, S-11-120, S-12-120 ve S-13-120 filmlerine ait kırınım desenleri gösterilmektedir. Tüm filmlerde (211) düzleminde SnO₂ (JCPDS: 01-0759497) ve (200) düzleminde Sn (JCPDS: 0650296) yapıya ait pikler görülmektedir. Ayrıca p-Si altaştan gelen piklerde görülmektedir.

Şekil 3.5’ e göre 70 °C ve 120 dakika kaplama ile elde edilen filmlerden S-11-120 filminin diğer filmlere göre daha iyi kristallendiği görülmektedir. Ayrıca S-13-120 filmi de iyi kristallenmiştir. Bu nedenle, -1,1 ve -1,3 V uygulama voltajında farklı depolama sürelerinde de film elde edilmesine karar verilmiştir.

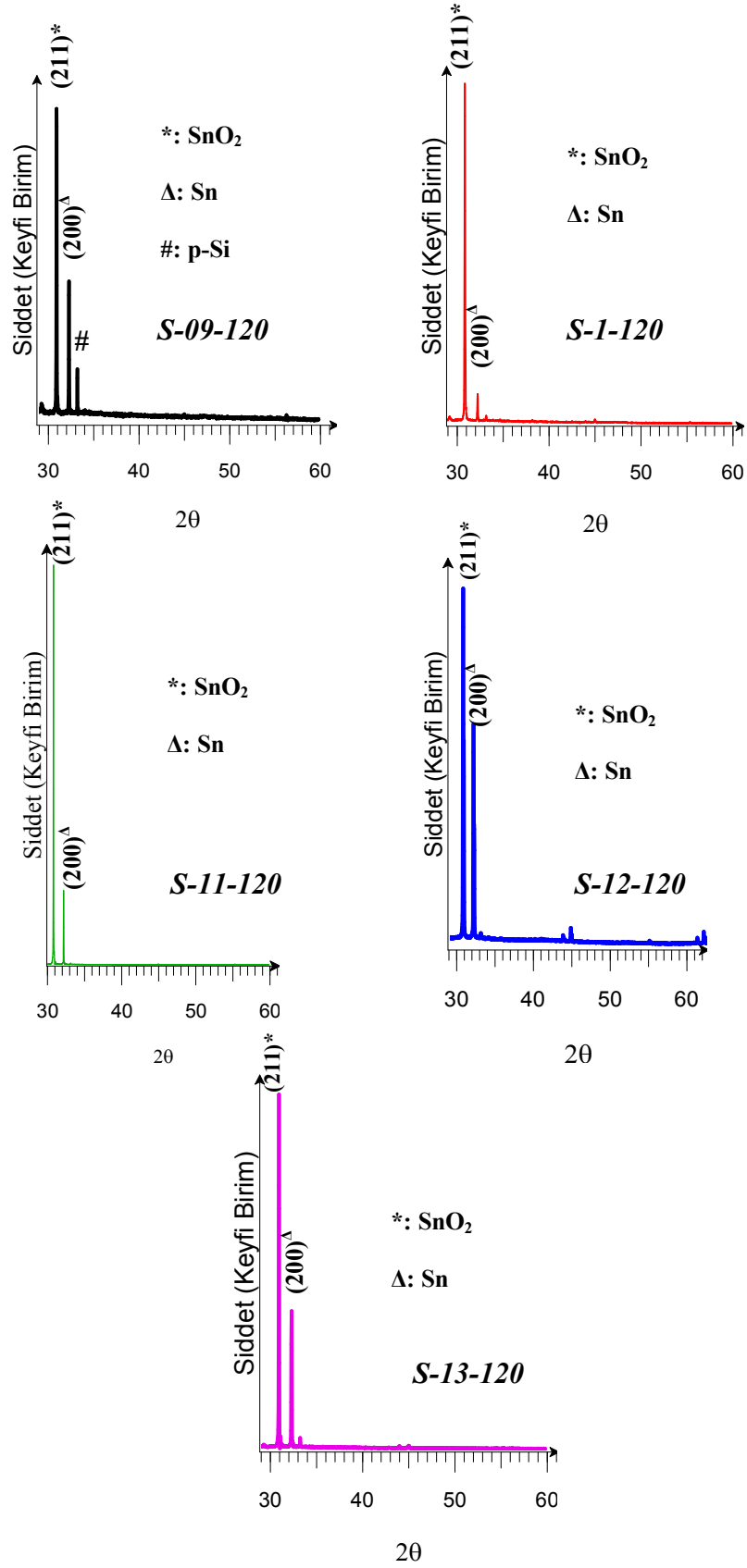
Şekil 3.6’ da 70 °C, -1,1 V uygulama voltajında farklı sürelerde kaplanan S-11- 15, S-11-30, S-11-60 ve S-11-120 filmlerine ait kırınım desenleri gösterilmektedir. Tüm filmlerde (211) düzleminde SnO₂ (JCPDS: 01-0759497) ve (200) düzleminde Sn (JCPDS: 0650296) yapıya ait pikler görülmektedir. Ayrıca p-Si altaştan gelen piklerde görülmektedir. En şiddetli yönelim piki S-11-120 filminde olduğu görülmektedir.

Şekil 3.7’ de -1,3 V uygulama voltajında farklı sürelerde kaplanan S-13- 15, S-13-30, S-13-60 ve S-13-120 filmlerine ait kırınım desenleri gösterilmektedir. Tüm filmlerde (211) düzleminde SnO₂ (JCPDS: 01-0759497) ve (200) düzleminde Sn (JCPDS: 0650296) yapıya ait pikler görülmektedir. Ayrıca p-Si altaştan gelen piklerde görülmektedir.

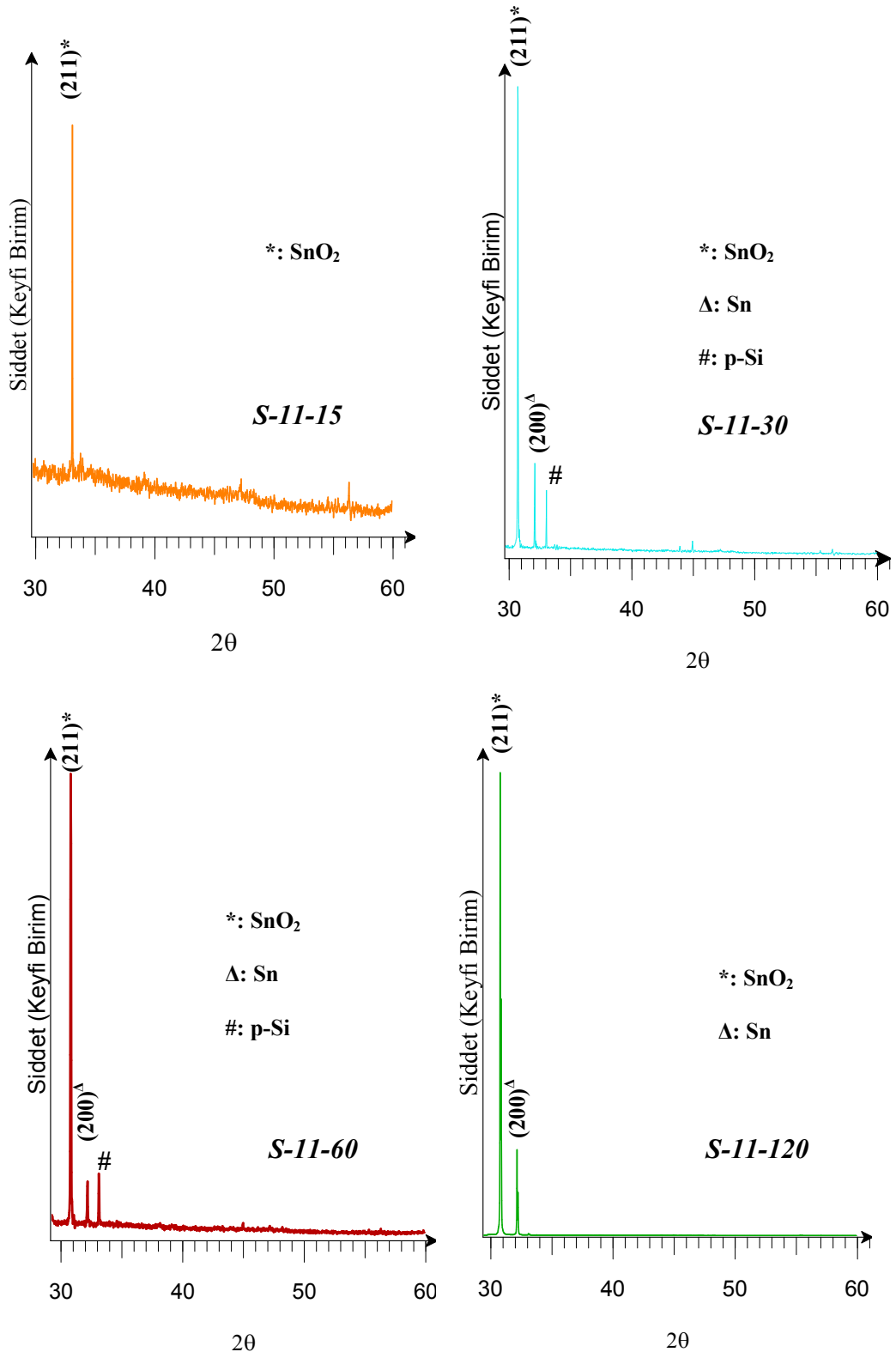
Kristallenmesi iyi olan filmlerin tanecik boyutları Denklem (3.4) ile verilen Scherer eşitliği ile hesaplanmıştır. Elde edilen SnO₂ filmlerinin 2θ , d , $FWHM$ ve tanecik boyutu değerleri Çizelge 3.2’ de verilmiştir. Elde edilen filmlerin tanecik boyutları 120- 190 nm arası değişmektedir.

Çizelge 3.2. SnO₂ filmlerinin 2θ , d , $FWHM$, D değerleri

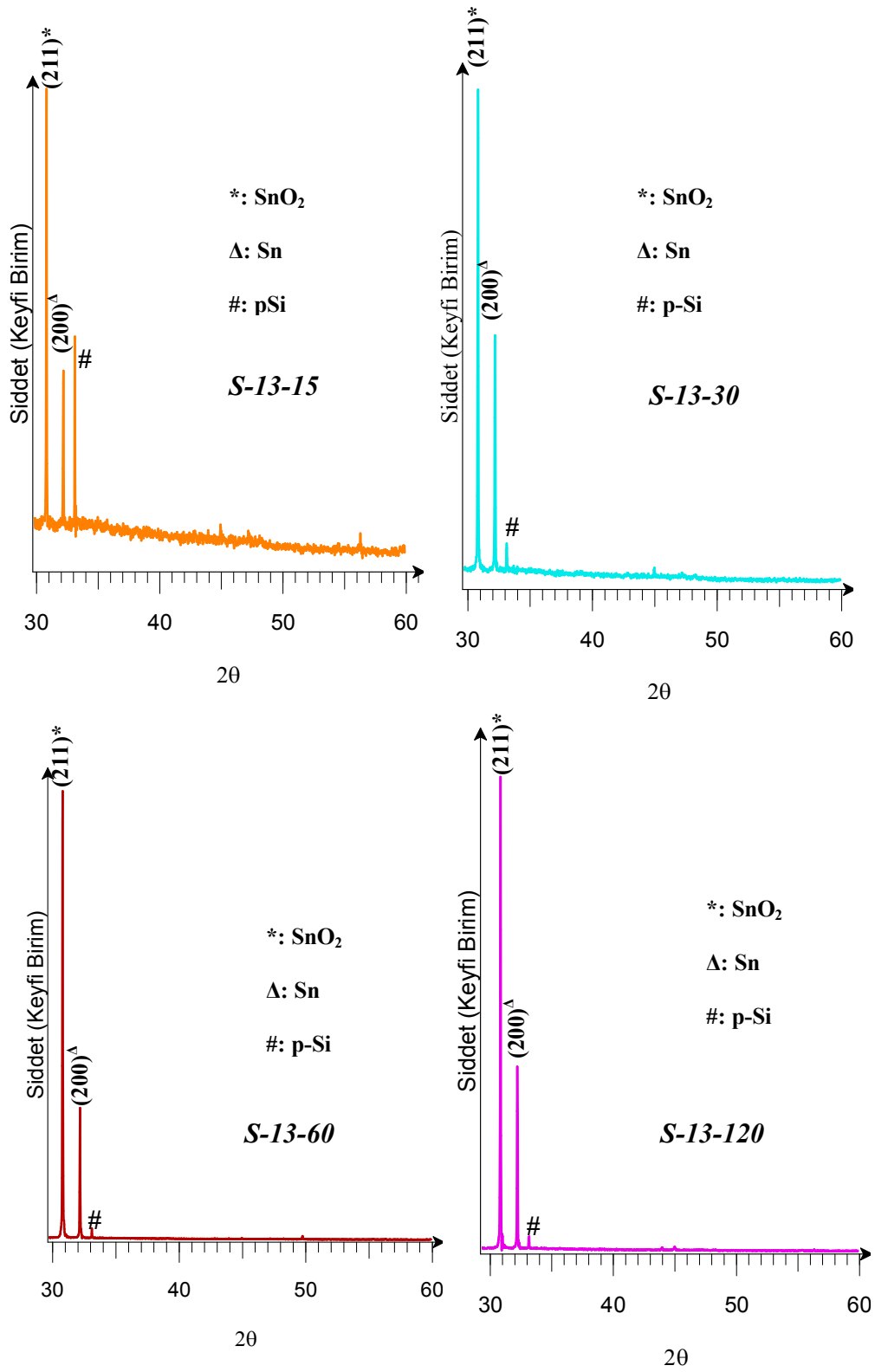
Film Kodu	2θ (derece)	$d(\text{Å})$	$FWHM$	$D(\text{nm})$
S-09-120	30,708	2,90917	0,055	148
S-1-120	30,736	2,90661	0,086	148
S-11-120	30,689	2,90917	0,043	189
S-12-120	30,714	2,90863	0,068	142
S-11-30	30,704	2,90958	0,053	153
S-11-60	30,727	2,90958	0,065	125
S-13-15	30,726	2,90759	0,052	156
S-13-30	30,694	2,91047	0,067	121
S-13-60	30,710	2,90902	0,052	156
S-13-120	30,714	2,90800	0,057	142



Şekil 3.5. 120 dk depolama süresinde ve farklı uygulama voltajı değerlerinde elde edilen SnO₂ filmlerinin XRD desenleri



Şekil 3.6. -1,1V uygulama voltajında ve farklı depolama sürelerinde elde edilen SnO₂ filmlerinin XRD desenleri



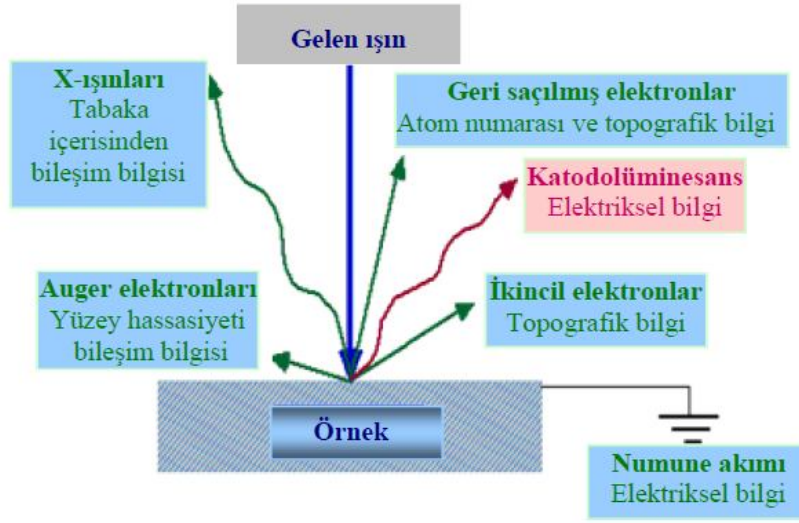
Şekil 3.7. -1,3V uygulama voltajında ve farklı depolama sürelerinde elde edilen SnO₂ filmlerinin XRD desenleri

4. ELDE EDİLEN SnO₂ FİMLERİNİN TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU GÖRÜNTÜLERİ

4.1. Giriş

Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir [2]. Numune ile gelen elektron demeti çarpıştığında Şekil 4.1' de gösterildiği gibi hem foton hem de elektron sinyalleri yayılmaktadır. Bunlar; birincil geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, x-ışınları, katodoluminesans ve Auger elektronlarıdır. Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla beraber taramalı elektron mikroskopisinin temelini oluşturan geri saçılan ve ikincil elektronlardır [23].

İkincil elektronlar, geri yansıyan elektronlar ve X-ışınları SEM' de görüntü ve kimyasal analiz teknikleri olarak kullanılır. İkincil elektronlar, numuneyi meydana getiren atomların dış yörüngelerinde gevşek bağlı elektronlardır. Geri yansıyan elektronlar, numunenin yüzeyinden çıkan fakat numune içinde önce elastik ve inelastik olarak yansıyan elektronlardır. Numunede farklı averaj atomik numarasına sahip bölgelerin ayırt edilmesinde kullanılır. Auger elektronları, X-ışınları ile birlikte elde edilen yan ürünlerdir. Numunenin kimyası hakkında enerji olarak bilgi verir [34].



Şekil 4.1. Elektron-numune etkileşiminin gösterimi

SEM büyük boyutlu numunenin yüzeyini veya yüzeye yakın bölgenin yapısını incelemek için kullanılır. SEM’ de gönderilen elektron demetinin örneğe çarpmasının ardından birçok foton ve elektron salınımı gerçekleşir bunlar Çizelge 4.1’ de verilmiştir [35].

Çizelge 4.1. SEM ile materyalden elde edilen salınımlar ve sağladıkları bilgi

SALINIM	SAĞLADIĞI BİLGİ
X-ışınları	Örneğin bütün hacmindeki atomik kompozisyon hakkında bilgi sağlar.
Auger Elektronlar	Yüzeydeki atomik kompozisyon hakkında bilgi sağlar.
Birincil Geri Saçılan Elektronlar	Atom numarası ve topolojik bilgi sağlar.
Katot Işıması	Elektriksel bilgi sağlar.
İkincil Elektronlar	Topolojik bilgi sağlar.
Örnek akımı	Elektriksel bilgi sağlar.

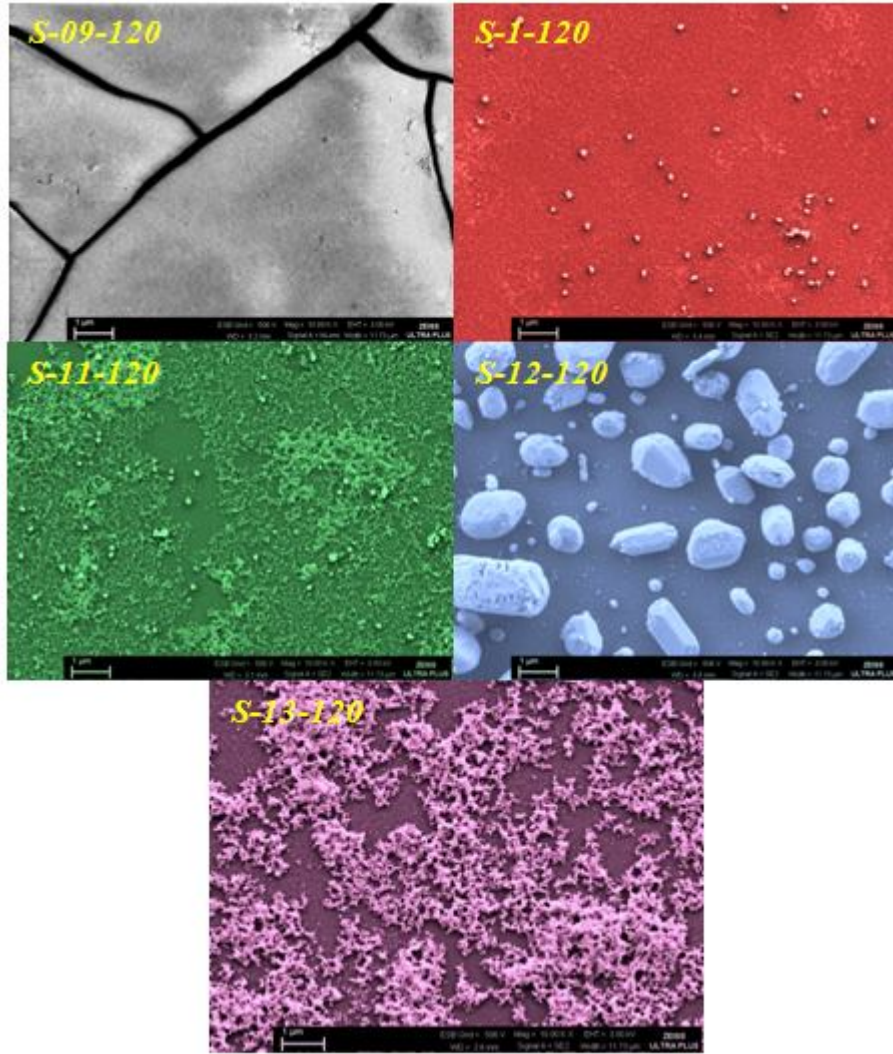
Bu çalışmada elde edilen filmlerin yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinmek için ZEISS Ultraplus model, alan etkili taramalı elektron mikroskobu (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM) kullanılmıştır (Şekil.4.2).



Şekil 4.2. Zeiss Ultraplus model alan etkili taramalı elektron mikroskobu

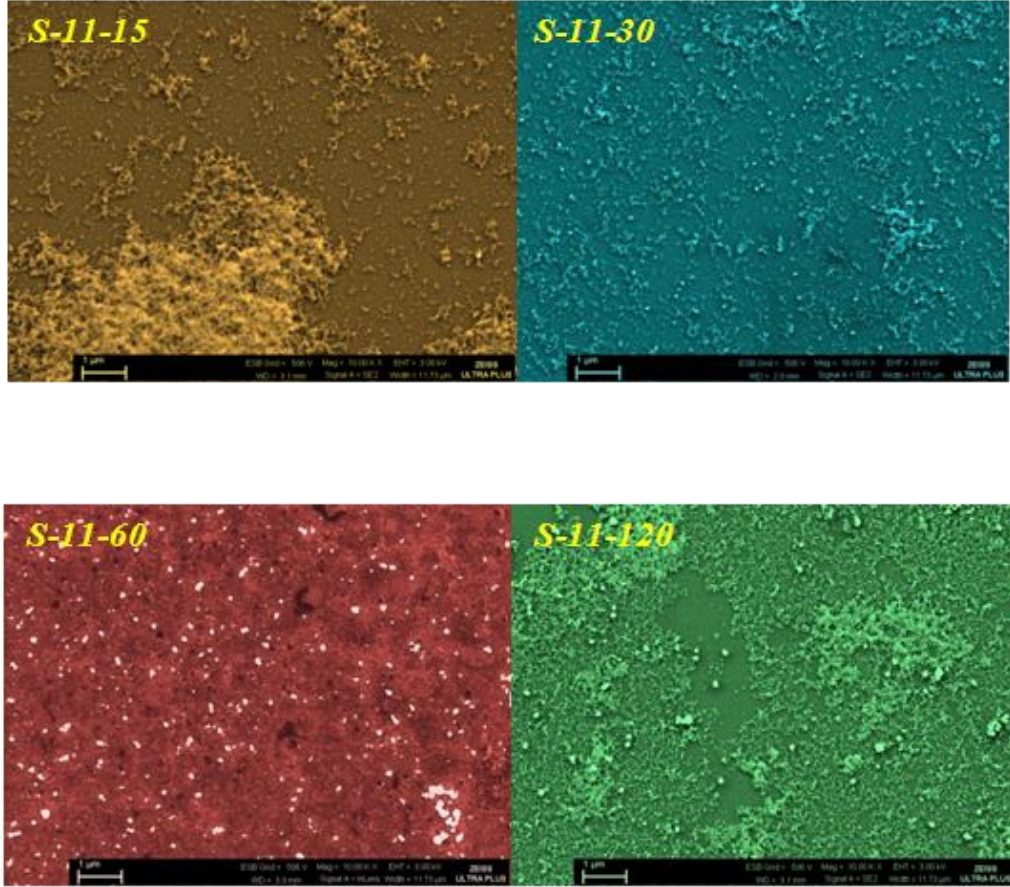
4.2. SnO₂ Filmlerinin SEM Görüntüleri

Şekil 4.3' te farklı uygulama voltaj değerlerinde 120dk süre ile kaplanan SnO₂ filmlerinin 10000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde S-12-120 filminin daha tanecikli yapıda olduğu görülmektedir. S-13-120 filminin daha gözenekli yapıda olduğu görülmektedir.



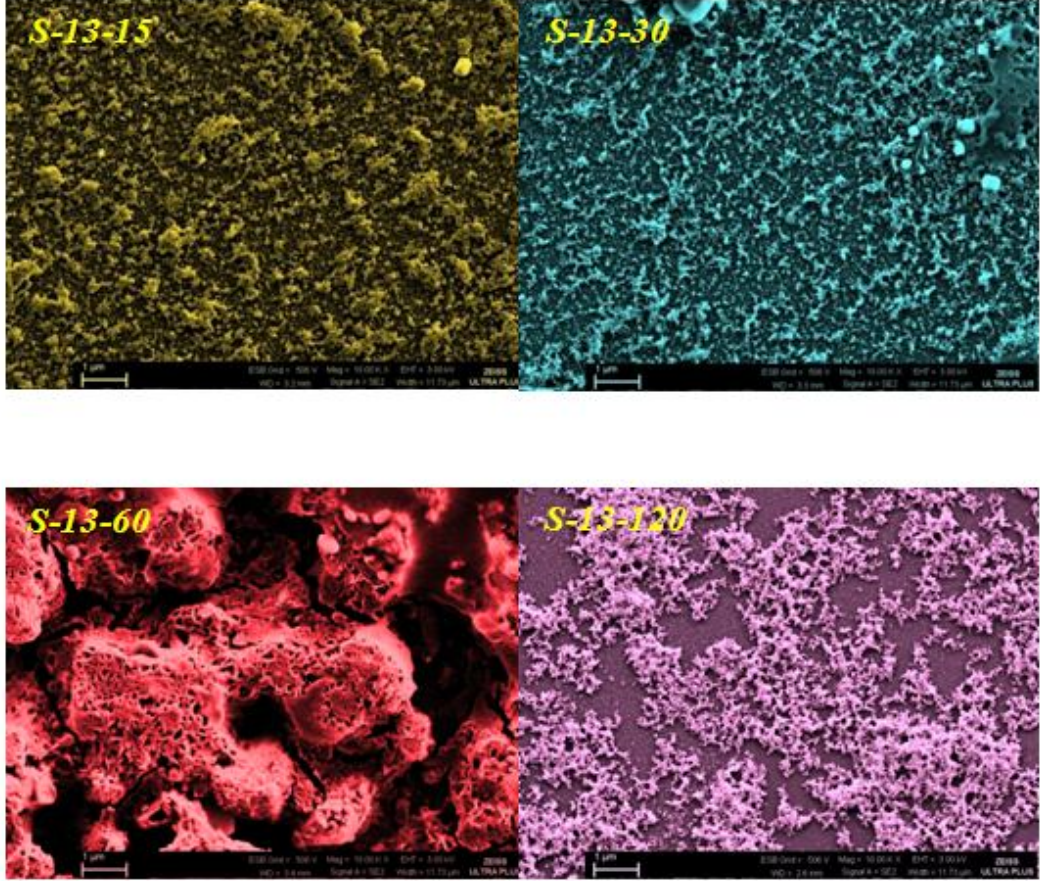
Şekil 4.3. S-09-120, S-1-120, S-11-120, S-12-120, S-13-120 filmlerinin SEM görüntüleri

Şekil 4.4' te -1,1V uygulama voltajında farklı sürelerde kaplanan SnO₂ filmlerinin 10000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde S-11-120 filminin daha tanecikli yapıda olduğu görülmektedir.



Şekil 4.4. S-11-15, S-11-30, S-11-60 ve S-11-120 filmlerinin SEM görüntüleri

Şekil 4.5' te -1,3 V uygulama voltajında farklı sürelerde kaplanan SnO₂ filmlerinin 10000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde S-13-120 filminin daha gözenekli yapıda olduğu görülmektedir.



Şekil 4.5. S-13-15, S-13-30, S-13-60, S-13-120 filmlerinin SEM görüntüleri

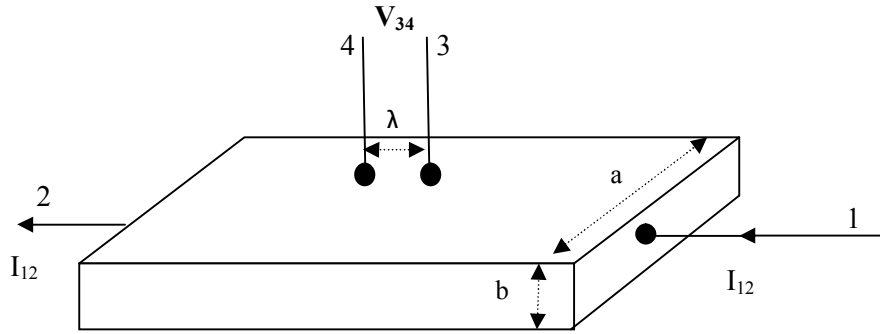
5. ELDE EDİLEN SnO₂ FİMLERİNİN YÜZEY DİRENÇLERİ

5.1. Giriş

Yarıiletken numunelerin özdirenç ölçümleri için iki problu, dört problu ve Van der Pauw yöntemleri kullanılmaktadır. Yarıiletken numuneden akım geçerken, numunenin belirli bir bölgesindeki oluşan potansiyel fark ölçümleri yapılarak numunenin iletkenlik ve özdirençlerinin ölçümü bu yöntemin temelini oluşturur [36].

5.2. İki Problu Yöntem

İki problu yöntem özdirenç ölçümlerinde kullanılan bir yöntem olup, ölçme yapılacak örneklerin şekli düzgün dikdörtgen ve geometrik şeklinde, sabit bir kesit alanına sahip olmalıdır. Örneğin, iki karşı kenar yüzeylerinde akım için kullanılan 1 ve 2 kontaktları bulunmaktadır. Gerilim ölçümleri ($V_{3,4}$) için, akım çizgileri üzerine, 3 ve 4 küçük alanlı birbirinden λ uzaklıkta kontaktlar yapılmaktadır. (Şekil 5.1) [37]



Şekil 5.1. İki problu yöntemle özdirenç ölçme devresi

Homojen olan örnekte öz direncin değeri şu şekilde verilir.

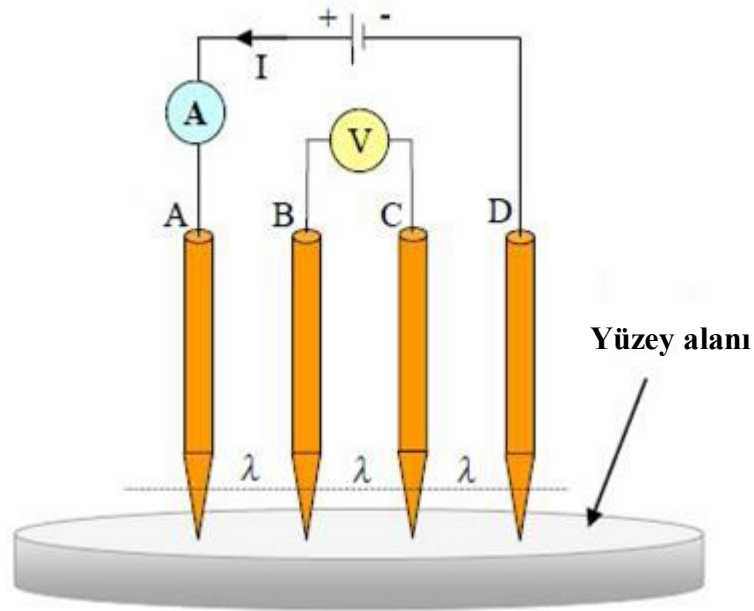
$$\rho = \frac{SV_{34}}{\lambda I_{12}} \quad (5.1)$$

Akımın birimi [A], gerilim birimi [V], örnek boyutlarının birimi [cm] olduğunda, (5.1) formülü ile hesaplanan öz direnç birimi [ohm.cm] dir.

5.3. Dört Probu Yöntem

Dört probu yöntem, genellikle ince film malzemelerin veya yarıiletken maddelerin iletkenlik ve öz dirençlerinin ölçülmesinde kullanılır. En az bir yüzeyi düzlemsel olmalı ve bu yüzeyin geometrik boyutları, kontak boyutlarından daha büyük olmalıdır [38].

Şekil 5.2’ de dört probu yöntem gösterilmiştir. Bu ölçme sisteminde A ve D noktalarına akım kaynağı bağlanır, B ve C noktalarından potansiyel fark ölçülür.



Şekil 5.2. Dört probu ölçüm sistemi

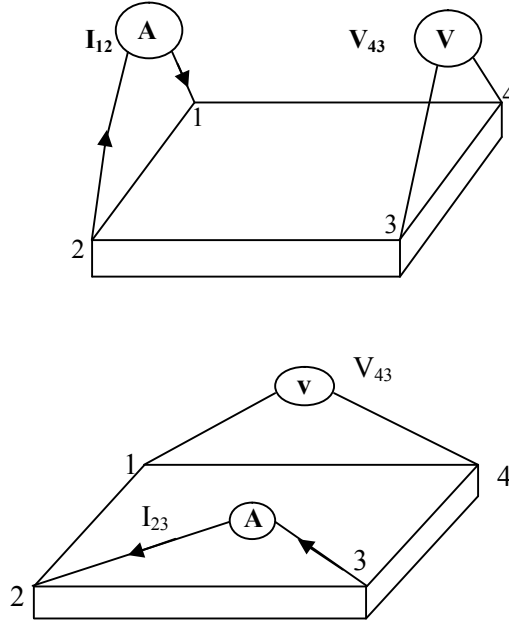
Ölçülen akım, gerilim (I, V) değerleri ile denklem (5.2) ile elektriksel özdirenç değeri ohm.cm cinsinden bulunur.

$$\rho = G \frac{V}{I} \quad (5.2)$$

Burada, I; A ve D kontaklarından geçen akımı, V; B ve C kontaklarında oluşan gerilimi verir. G ise düzeltme faktörüdür. Düzeltme faktörü numunenin boyutlarını ve kontakların durumunu içeren bir denklemler topluluğudur [37].

5.4. Van der Pauw Yöntemi

Van Der Pauw yönteminde serbest formlu düzlemsel levha şeklindeki malzemelerin özdirenç ölçümleri yapılabilmektedir. Bu ölçümler için numunenin kenarının dört noktasına kontaklar yapılır. Van der Pauw yöntemiyle dört nokta kontak ölçümünde, özdirenci ve yüzey direncini hesaplamak için, Şekil 5.3’ te görüldüğü gibi 1, 2, 3 ve 4 noktalarından elektrotlar numune yüzeyine temas ettirilir [39].



Şekil 5.3. Van der Pauw yöntemiyle yüzey direnci ölçümünde kontakların yerleştirilmesi

Bu yöntemde ölçüm için numune üzerinde dört noktadan kontak yapılır. Önce 1 ve 2 noktalarından akım (I_{12}), 3 ve 4 noktalarından potansiyel fark (V_{34}) ölçülür ve denklem (5.3)' te ölçülen bu değerler yerine yazılır ve R_A hesaplanır.

$$R_A = \frac{V_{43}}{I_{12}} \quad (5.3)$$

Daha sonra 2 ve 3 noktalarından akım (I_{23}), 1 ve 4 noktalarından potansiyel fark (V_{14}) ölçülür ve denklem (5.4)' te ölçülen bu değerler yerine yazılır ve R_B hesaplanır.

$$R_B = \frac{V_{14}}{I_{23}} \quad (5.4)$$

(5.3) ve (5.4) denklemlerinden elde edilen değerler (5.5) denklemde yerine yazılır ve hesaplanır.

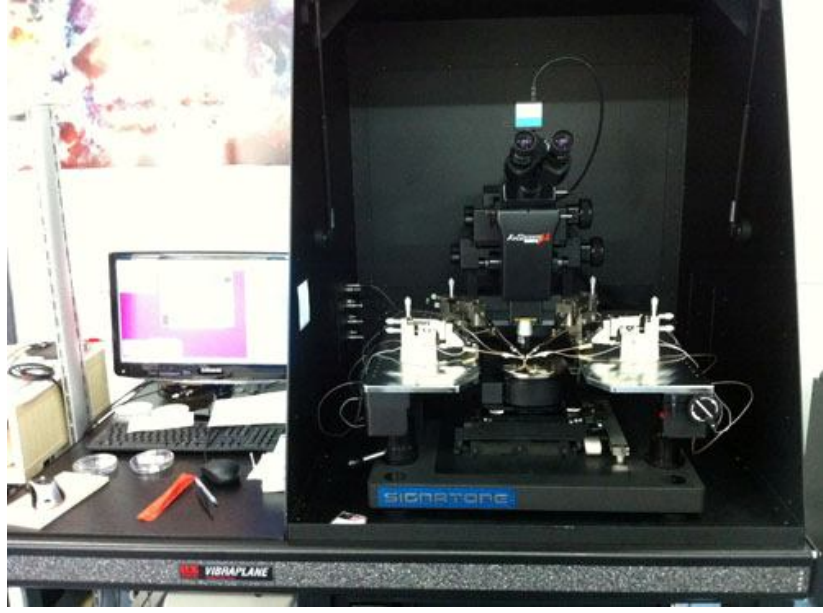
$$\frac{(R_A + R_B)}{2} \quad (5.5)$$

(5.5) denkleminde elde edilen değer yüzey direnci formülü olan (5.6) denkleminde yerine yazılır ve numunenin yüzey direnci hesaplanmış olur.

$$R_s = \frac{\pi (R_A + R_B)}{\ln 2} \quad (5.6)$$

Bu yöntem ile yüzey direnci ölçümü yapılırken numune üzerinde dört kontak yapılmıştır ve bu kontakların kombinasyonu $I_2- V_{34}$, $I_3- V_{41}$, $I_4- V_{12}$, $I_1- V_{23}$ şeklindedir. Numune üzerinde beş farklı bölgeden elde edilen bu direnç değerlerinin ortalaması alınarak (5.6) denkleminde R_A ve R_B yerinde kullanılarak yüzey dirençleri Ω/ cm^2 cinsinden hesaplanır.

Elde edilen SnO_2 filmlerinin yüzey dirençleri SIGNATONE yarıotomatik probe istasyonu (Şekil 5.4) kullanılarak Van der Pauw Yöntemi ile hesaplanmıştır. Ölçülen yüzey direnç değerleri Çizelge 5.1' de verilmiştir.



Şekil 5.4. Signatone marka yarıotomatik prob istasyonu

Çizelge 5.1. SnO₂ filmlerinin yüzey direnç değerleri

Film Kodu	Yüzey Direnci (Ω/cm^2)
S-09-120	$1,10 \times 10^4$
S-1-120	$9,40 \times 10^{11}$
S-11-120	$2,80 \times 10^7$
S-12-120	$1,10 \times 10^9$
S-13-120	-
S-11-15	$4,41 \times 10^{11}$
S-11-30	$3,38 \times 10^{11}$
S-11-60	$6,37 \times 10^8$
S-13-15	$1,83 \times 10^9$
S-13-30	$8,18 \times 10^9$
S-13-60	$2,98 \times 10^9$

6. SONUÇ

Bu çalışmada elektrokimyasal kaplama yöntemi kullanılarak farklı uygulama voltajı (-0,9 V, -1 V, -1,1 V, -1,2 V ve -1,3 V), ve kaplama sürelerinde (15 dk, 30 dk, 60 dk ve 120 dk), *p*-Si alttaş üzerine SnO₂ yarıiletken filmleri elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin yapısal, morfolojik özellikleri XRD ve SEM cihazlarıyla, elektriksel özellikleri ise probe istasyonu yardımıyla incelenmiştir.

SnO₂ filmlerinin yapısal özellikleri incelendiğinde farklı uygulama voltajı ve kaplama sürelerinde elde edilen filmlerin (211) tercihli yönelimde oldukları görülmüştür. S-11-120, S-13-120 filmleri bu yönelimde en şiddetli olanlarıdır. 120 dk ve farklı uygulama voltaj değerlerinde elde edilen SnO₂ filmlerinden -1,1 V ve -1,3 V değerinde elde edilen filmlerin en şiddetli yönetime sahip olanlarıdır.

Elde edilen filmlerin X-ışını kırınım desenlerinden elde edilen filmlere ait ortalama tanecik boyutu Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Filmlerin tanecik boyutları ortalama 120-190 nm arası değişmektedir. Bu filmlerin SEM görüntüleri çok fazla homojen olmadıklarını ve homojen olmadığı için kalınlıklarının 120-190 nm arasında değişmesini desteklemektedir.

Tez çalışmasında elde edilen SnO₂ filmlerinin elektriksel ölçümleri incelendiğinde yüzey direnç değerlerinin çok yüksek olduğu görülmektedir. Keskenler ve arkadaşları [40], sol jel döndürerek kaplama ile elde ettikleri SnO₂ filminin yüzey direncini $4,82 \times 10^3$ ohm/cm² bulmuşlardır. Elde edilen S-09-120 filminin yüzey direnci $1,10 \times 10^4$ ohm/cm² olarak hesaplanmıştır. S-09-120 filmi literatürle uyumlu sayılabilir. XRD desenleri ve SEM görüntülerinden iyi kristallendiği belirlenen S-13-120 ve S-11-120 filmlerinin yüzey dirençleri incelendiğinde S-13-120 filminden ölçüm alınmadığı görülmektedir, S-11-120 filminin yüzey direnç değerinin yüksek olduğu görülmektedir. Numune yüzeylerinin homojen olmaması yüzey direnç değerlerinin literatürle uyumlu olamamasına neden olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Büyükköroğlu, A. Y., *Sol Jel Spin Kaplama Metodu ile Elde Edilen SnO₂ Filmlerinin Optik ve Yapısal Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2010.
- [2] Alaf, M., *Kalay (Sn) ve Kalayoksit (SnO₂) İnce Filmlerin üretim ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2007.
- [3] Uysal, M., *Elektrolitik Kalay Kaplama ve Oksidasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2007.
- [4] Mol, A.M.B.V., *Chemical Vapour Deposition of Tin Oxide Thin Films*, Doktora Tezi, Eindhoven Üniversitesi, 2003.
- [5] Karşlıoğlu, R., *Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemiyle SnO₂ Kaplamalarının Üretilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2007.
- [6] Chang, S.T., Leu I.C. ve Hon, M.H., “Electrodeposition of nanocrystalline SnO₂ coatings with two-layer microstructure,” *J. Crystal Growth*, **273**, 195-202, 2004.
- [7] Wang, S., Wang, Z., Liu, X. ve Zhang, L., “dc and c response of SnO₂ sensor to CO,” *Sensors and Actuators B*, **131**, 318-322, 2007.
- [8] Chen, X., Liang, J., Zhou, Z., Duan, H., Li, B. ve Yang, Q., “The preparation of SnO₂ film by electrodeposition,” *M. R. Bulletin*, **45**, 2006-2011, 2010.
- [9] Sanato, C., Lopez, C.M. ve Choi, K.S., “Synthesis and characterization of polycrystalline Sn and SnO₂ films with wire morphologies,” *Electrochemistry Commun.*, **9**, 1519-1524, 2007.

- [10] Rozati, S.M., “The effect of substrate temperature on the structure of tin oxide thin films obtained by pyrolysis method,” *Materials Chact.*, **57**, 150-153, 2006.
- [11] Patil, P.S., Kavar, R.K., Seth, T., Amalnerkar D.P. ve Chigare, P.S., “Effect of substra tetemperature on structural, electrical and optical properties of sprayed tin oxide (SnO₂) thin films,” *Ceramics International*, **29**, 725-724, 2002.
- [12] Shuping, G., Jing, X., Jianqiao, L. ve Dongxiang, Z., “Higlyensitive SnO₂ thin film with low operating temperature prepared by sol-gel technique,” *Sensors and Actuators B*, **134**, 57-61, 2008.
- [13] Çağlar, Y., Çağlar, M., Ilıcan, S. ve Yakuphanoğlu, F., “Determination of the electronic parameters of nanostructure SnO₂/p-Si diode,” *Microelectronic Engineering*, **86**, 2072-2077, 2009.
- [14] Çağlar, Y., Çağlar, M., Ilıcan, S. ve Yakuphanoğlu, F., “Single-oscillator model and determination of optical constants of spray pyrolyze damorphous SnO₂thin film,” *Eur. Phys. J. B.*, **58**, 251-256, 2007.
- [15] Atkins, P. ve Jones, L., *Temel Kimya 2*, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1998.
- [16] Arslan, A., *Bazı İletken Polimerlerin Süperkapasitör Uygulamaları*, Yüksek Lisan Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2011.
- [17] Kiremitçi, H., *Polianyonlarla Katkılanmış Polipirol Filmlerinin Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2004.
- [18] Çekirdek, P., *Voltametik Metodlarla Ditiyofosfonat Anyonlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2005.

- [19] Erdoğan, G., *Elektrot Yüzeylerinin Tutturulmuş Organik Moleküllerin Elektrokimyasal Tekniklerle pK_a Değerlerinin Tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2006.
- [20] Asıl, H., *Geniş Bant Aralıklı ZnO'nun, Elektrokimyasal Olarak Büyütülmesi, Karakterizasyonu ve Mümkün Elektronik Uygulamalarının Araştırılması*, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2010.
- [21] Köç, P., *Elektrokimyasal Büyütme Yöntemi ile Elde Edilen ZnO İnce Filmlerin Elektriksel ve Optiksel Özellikleri Üzerinde Yüksek Enerjili Elektron Bombardımanının Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2010.
- [22] Başman, N., *Elektrokimyasal Olarak Sentezlenen Polipirolün Fiziksel ve Mekaniksel Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, 2006.
- [23] Köse, H., *Bileşik Yarıiletken İnce Filmlerin Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2009.
- [24] Karabey, T., *ZnO Nanoyapıların Elektrokimyasal Depolama Yöntemiyle Büyütülmesi ve Optik Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2011.
- [25] Ulutaş, Ü., *ZnCrCo Alaşım Filmlerinin Elektrokimyasal Depolama Yöntemi ile Üretimi, Karakterizasyonu ve Korozyon Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay, 2009.
- [26] Özkan, S., *Elektrokimyasal Yöntemle Nikel-SiC Kompozit Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011.

- [27] Cullity, B.D., “Difraksiyon Demetlerinin Doğrultuları” *X-Işınlari Difraksiyonu*, (Çev: Sümer, A.), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 87 1966.
- [28] Arslan, T., *X-Işınlari ve Kullanım Alanları*, 2010.
<http://w3.gazi.edu.tr/~mkaradag/tezler/tugcearslan.pdf>
- [29] Durlu, T.N., *Katıhal Fiziğine Giriş*, Bilim Yayınları, Ankara, 1996.
- [30] Gökçe, A., G., *Kristallerde X-Işını, Nötron ve Elektron Kırınımı*,
http://kisi.deu.edu.tr/aytac.gokce/SSP_3.pdf
- [31] Dikici, M., *Katıhal Fiziğine Giriş*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun, 1993.
- [32] Atkins ve Jones, P.L., *Temel Kimya I*, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1998.
- [33] Besler, B., *Elektrokimyasal Büyütme ile Üretilen ZnO'nun Katodik Potansiyel Değişimine Bağlı Olarak Kristalografik ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisan Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2007.
- [34] Gül, A., *ZnO İnce Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2002.
- [35] Bilgen, Y., *Sol-gel Yöntemiyle Üretilen Nanokristal ZnO:Ga İnce Filmlerinin Optik ve Mikroyapısal Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2008.
- [36] Eren, O., *Alüminyum Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2006.
- [37] Özdemir, R., *Elektrodepolama Yöntemi ile Elde Edilen ZnFe İnce Filmlerinin Elektriksel Özdirenç Özelliklerinin Sezgisel Yöntemler*

Yardımlı İncelemesi, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis, 2010.

- [38] Schroder, D.K. Eds *Renewable Energy, 2. World Renewable Energy Congress*, Pergamon Pres. Oxford, New York, 1990
- [39] L., Van der Pauw, “A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shapes,” *Philips Res. Respts.* **13**, 1-9, 1958.
- [40] Keskenler, E.F., Turgut, G., Aydın, S. ve Doğan, S., “W doped SnO₂ growth via sol-gel routes and characterization: Nanocubes,” *Optik*, **124**, 4827-4831, 2013.