

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİYLE
SnO₂ İNCE FİLMLEİN ÜRETİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Fatih DOĞAN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR

Ocak 2011

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİYLE
SnO₂ İNCE FİMLERİN ÜRETİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Fatih DOĞAN

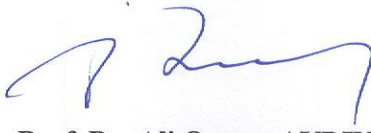
Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA

Bu tez 13 / 01 /2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR
Jüri Başkanı



Prof. Dr. Ali Osman AYDIN
Üye



Prof. Dr. Hatem AKBULUT
Üye

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanmasında katkılarını, desteğini ve tecrubesini esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR'a sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımnda laboratuvar imkanlarını sağlayan Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim dalı başkanı Sayın Prof. Dr. Hatem AKBULUT, Kimya bölüm başkanı Prof. Dr. Ali Osman AYDIN, Prof. Dr. H. Murat TÜRÜNCÜ, Yrd. Doç. Dr. Mehmet Oęuz GÜLER, Araş. Gör. Ramazan KARSLIOęLU, ve Kimya Bölümü Araş. Gör. Emrah BULUT'a tezime olan katkılarından dolayı şükranlarımı sunarım.

Çalışmamda manevi katkılarını hep yanımda hissettiğim annem Hacer DOğAN, babam Yüksel DOğAN, kardeşim Arzu DOğAN ve nişanlım Havva Gülçin AKKAYA' ya teşekkür eder, destek ve emeklerinden dolayı sonsuz saygı ve hürmetlerimi sunarım.

Bu tez çalışmalarını 109M464 numaralı proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) da teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
PİLLER VE ÖZELLİKLERİ.....	4
2.1. Pilin Tanımı.....	4
2.2. Pil Çeşitleri.....	4
2.2.1. Birincil (Primer) piller.....	4
2.2.2. İkincil (Seconder) piller.....	4
2.3. Li-iyon Pillerin Özellikleri ve Bileşenleri.....	7
2.3.1. Li-iyon pillerde elektrolit.....	12
2.3.2. Li-iyon pillerde negatif elektrot.....	12
2.3.3. Li-iyon pillerde pozitif elektrot.....	14
2.3.4. Li-iyon pillerde ayırıcılar.....	15

BÖLÜM 3.

KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ (CVD).....	16
3.1. CVD Tanımı.....	16
3.2. Kimyasal Buhar Biriktirme Prosesi ile İlgili Kurallar ve Biriktirme Mekanizması.....	17
3.3. Kimyasal Buhar Biriktirme Prosesinin Mikro Yapı Özellik İlişkisi	20
3.4. CVD Yönteminde Önemli Reaksiyon Alanları.....	23
3.5. CVD Reaktör Çeşitleri.....	24
3.6. CVD Çeşitleri.....	25
3.7. CVD Yönteminin Diğer Kaplama Teknikleri ile Karşılaştırılması.....	27
3.8. CVD Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları.....	27

BÖLÜM 4.

KALAY VE KALAY BİLEŞİKLERİ.....	29
4.1. SnO ₂ Bileşiğinin Uygulama Alanları.....	33
4.2. SnO ₂ Filmlerin Üretim Yöntemleri.....	34
4.2.1. Püskürtme yöntemi.....	34
4.2.2. Vakumda büyütme yöntemi.....	34
4.2.3. Vakumda ani buharlaştırma yöntemi.....	35
4.2.4. Sıçratma yöntemi.....	35
4.2.5. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi.....	35
4.3. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemiyle SnO ₂ Biriktirme.....	36
4.3.1. SnO ₂ kaplamalar için altlık seçimi.....	37
4.3.2. Başlangıç maddesi kimyası.....	37
4.3.3. SnO ₂ kaplamada kullanılan bazı başlangıç maddeleri ve kimyasal reaksiyonları.....	38
4.3.4. Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle üretilen SnO ₂ ince film kaplamalara deneysel parametrelerin etkisi.....	40

BÖLÜM 5.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	42
5.1. Giriş.....	42
5.2. Altlık Hazırlama İşlemi.....	43
5.3. Kaplama İşlemleri ve Kontrolü.....	43
5.4. Karakterizasyon.....	45
5.4.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	45
5.4.2. X-ışınları kırınım ölçümleri (XRD).....	46
5.4.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM).....	46
5.4.4. Elektriksel özelliklerin karakterizasyonu.....	47
BÖLÜM 6.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	48
6.1. SnO ₂ Kaplamanın X-ışınları (XRD) Analizi.....	48
6.2. SnO ₂ Kaplamanın Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi..	55
6.3. SnO ₂ Kaplamanın Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizi.....	70
6.4. SnO ₂ Kaplamanın Elektriksel İletkenlik Analizi.....	83
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	86
KAYNAKLAR.....	88
ÖZGEÇMİŞ.....	92

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Ah	: Amper saat
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
Å	: Angstrom
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
CCVD	: Yanmalı Kimyasal Buhar Biriktirme
E_0	: Elektrokimyasal Potansiyel
E_v	: Bant Aralığı
ESAVD	: Elektrostatik Püskürtmeli Buhar Biriktirme
eV	: Elektron Volt
g/cm^3	: Yoğunluk
g/mol	: Molekül ağırlığı
Hz.	: Hertz
kJ/mol	: Aktivasyon enerjisi
kPa	: Kilopaskal
mΩ	: İç direnç
n	: Kırılma indisi
nm	: Nanometre
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
V	: Volt
Wh/kg	: Gravimetrik enerji yoğunluğu
Wh/l	: Hacimsel enerji yoğunluğu
μm	: Mikrometre
Ω.cm	: Özdirenç

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Elektrokimyasal bir hücre.....	5
Şekil 2.2.	Hacimsel ve spesifik enerji yoğunluklarına bağlı olarak pil türlerinin karşılaştırılması.....	10
Şekil 3.1.	Temel bir kimyasal buhar çöktürme prosesi.....	18
Şekil 3.2.	Aşırı doygunluk ve sıcaklıkla değişen durumlar.....	20
Şekil 3.3.	(a)Reaktan gazların birbirleriyle olan etkileşimleri (b) CVD reaktöründeki reaksiyon bölgeleri.....	24
Şekil 3.4.	CVD reaktör çeşitleri.....	25
Şekil 4.1.	SnO bileşiğinin kristal yapısı.....	30
Şekil 4.2.	SnO ₂ bileşiğinin kristal yapısı.....	31
Şekil 4.3.	Cassiterite bileşiğinin X-ışınları kırınımı.....	32
Şekil 4.4.	CVD kaplamanın sistematik görünümü.....	37
Şekil 4.5.	Sn-Cl bağının geometrik şekli.....	38
Şekil 4.6.	Sıcaklığın büyümeye etkisi.....	39
Şekil 4.7.	SnCl ₄ bileşiğinin geometrik gösterimi.....	40
Şekil 4.8.	SnO ₂ elde etmek için kullanılan prekürsörlerin reaksiyonları.....	40
Şekil 4.9.	SnO ₂ filmlerde kalınlık özdirenç ilişkisi.....	41
Şekil 5.1.	CVD reaktörünün şekli.....	45
Şekil 6.1.	400°C sıcaklık, 30 dakika kaplama süresi ve 450 cm ³ /dk akış hızı ile yapılan kaplamanın XRD analizi.....	50
Şekil 6.2.	450°C sıcaklık, 30 dakika kaplama süresi ve 450 cm ³ /dk akış hızı ile yapılan kaplamanın XRD analizi.....	50
Şekil 6.3.	500°C sıcaklık, 30 dakika kaplama süresi ve 450 cm ³ /dk akış hızı ile yapılan kaplamanın XRD analizi.....	51
Şekil 6.4.	550°C sıcaklık, 30 dakika kaplama süresi ve 450 cm ³ /dk akış hızı ile yapılan kaplamanın XRD analizi.....	51

Şekil 6.5.	450°C sıcaklık, 150 cm ³ /dk akış hızı ve 15 dakika süreyle yapılan kaplamanın XRD analizi.....	52
Şekil 6.6.	450°C sıcaklık, 150 cm ³ /dk akış hızı ve 30 dakika süreyle yapılan kaplamanın XRD analizi.....	52
Şekil 6.7.	450°C sıcaklık, 150 cm ³ /dk akış hızı ve 45 dakika süreyle yapılan kaplamanın XRD analizi.....	53
Şekil 6.8.	450°C sıcaklık, 30 dakika süre ve 150 cm ³ /dk akış hız ile yapılan kaplamanın XRD analizi	53
Şekil 6.9.	450°C sıcaklık, 30 dakika süre ve 450 cm ³ /dk akış hız ile yapılan kaplamanın XRD analizi.....	54
Şekil 6.10.	450°C sıcaklık, 30 dakika süre ve 750 cm ³ /dk akış hız ile yapılan kaplamanın XRD analizi.....	54
Şekil 6.11.	(a) Volmer Weber, (b) Frank-van der Merwe, (c) Stranski-Krastanov ince film büyütme yöntemlerinin gösterimi.....	56
Şekil 6.12.	CVD yöntemiyle gerçekleşen reaksiyon mekanizması.....	58
Şekil 6.13	Gaz akış hızının biriktirme oranına etkisi.....	58
Şekil 6.14.	400°C sıcaklıktaki kaplamanın SEM ve EDS analizi.....	60
Şekil 6.15.	450°C sıcaklıktaki kaplamanın SEM ve EDS analizi.....	61
Şekil 6.16.	500°C sıcaklıktaki kaplamanın SEM ve EDS analizi.....	62
Şekil 6.17.	550°C sıcaklıktaki kaplamanın SEM ve EDS analizi.....	63
Şekil 6.18.	450°C sıcaklıkta 150 cm ³ /dk O ₂ gaz akış ile 15 dakika kaplama süresinin SEM görüntüleri ve EDS sonuçları.....	64
Şekil 6.19.	450°C sıcaklıkta 150 cm ³ /dk O ₂ gaz akış ile 30 dakika kaplama süresinin SEM görüntüleri ve EDS sonuçları.....	65
Şekil 6.20.	450°C sıcaklıkta 150 cm ³ /dk O ₂ gaz akış ile 45 dakika kaplama süresinin SEM görüntüleri ve EDS sonuçları.....	66
Şekil 6.21.	450°C sıcaklıkta 30 dakika süre ile 150 cm ³ /dk O ₂ gaz akışı sonucunda oluşan tanelerin SEM ve EDS analizleri.....	67
Şekil 6.22.	450°C sıcaklıkta 30 dakika süre ile 450 cm ³ /dk O ₂ gaz akışı sonucunda oluşan tanelerin SEM ve EDS analizleri.....	68
Şekil 6.23.	450°C sıcaklıkta 30 dakika süre ile 750 cm ³ /dk O ₂ gaz akışı sonucunda oluşan tanelerin SEM ve EDS analizleri.....	69

Şekil 6.24.	400°C sıcaklıktaki kaplamanın AFM görüntüleri.....	73
Şekil 6.25.	450°C sıcaklıktaki kaplamanın AFM görüntüleri.....	74
Şekil 6.26.	500°C sıcaklıktaki kaplamanın AFM görüntüleri.....	75
Şekil 6.27.	550°C sıcaklıktaki kaplamanın AFM görüntüleri.....	76
Şekil 6.28.	450°C sıcaklıkta 150 cm ³ /dk O ₂ gaz akış hızı ile 15 dakika süreli kaplamanın AFM görüntüleri.....	77
Şekil 6.29.	450°C sıcaklıkta 150 cm ³ /dk O ₂ gaz akış hızı ile 30 dakika süreli kaplamanın AFM görüntüleri.....	78
Şekil 6.30.	450°C sıcaklıkta 150 cm ³ /dk O ₂ gaz akış hızı ile 45 dakika süreli kaplamanın AFM görüntüleri.....	79
Şekil 6.31.	450°C sıcaklıkta 30 dakika süre ile 150 cm ³ /dk O ₂ gaz akışı sonucu elde edilen AFM görüntüleri.....	80
Şekil 6.32.	450°C sıcaklıkta 30 dakika süre ile 450 cm ³ /dk O ₂ gaz akışı sonucu elde edilen AFM görüntüleri.....	81
Şekil 6.33.	450°C sıcaklıkta 30 dakika süre ile 750 cm ³ /dk O ₂ gaz akışı sonucu elde edilen AFM görüntüleri.....	82
Şekil 6.34.	Üretim sıcaklığının SnO ₂ ince filmlerin özdirençleri üzerine etkisi (30 dakika kaplama süresi ve 450 cm ³ /dk O ₂ akış hızı)	84
Şekil 6.35.	Kaplama süresinin SnO ₂ ince filmlerin özdirençleri üzerine etkisi (450°C sıcaklık ve 450cm ³ /dk O ₂ akış hızı).....	85
Şekil 6.36.	O ₂ akış hızının SnO ₂ ince filmlerin özdirençleri üzerine etkisi (450°C sıcaklık ve 30 dakika kaplama süresi).....	85

TABLULARIN LİSTESİ

Tablo 2.1.	Çeşitli şarj edilebilir piller ve ortalama hücre potansiyelleri.....	6
Tablo 2.2.	Şarj edilebilir pil sistemlerinin karşılaştırılması.....	8
Tablo 2.3.	Li-iyon pillerinin özellikleri, avantajları ve dezavantajları.....	11
Tablo 3.1.	CVD Çeşitleri, özellikleri ve avantajları.....	26
Tablo 3.2.	CVD ve PVD yöntemlerinin karşılaştırılması.....	28
Tablo 4.1.	SnO ₂ bileşiğinin genel özellikleri.....	31
Tablo 4.2.	SnO ₂ bileşiğinin kristal yönelimleri.....	32
Tablo 4.3.	SnO ₂ filmleri elde etmek için kullanılan yöntemlerin karşılaştırılması.....	36
Tablo 5.1.	Deneysel çalışma parametreleri.....	44
Tablo 6.1.	Atomlar arasındaki bağ enerjilerinin karşılaştırılması.....	59
Tablo 6.2.	Sıcaklık, kaplama süresi ve O ₂ akış hızının öz direnç değişimi	84

ÖZET

Anahtar kelimeler: CVD, Li-iyon, pil, Si wafer, SnO₂

Bu tez çalışmasında Li-iyon pillerde kullanılabilir alternatif negatif elektrotlardan SnO₂ nin kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemiyle Si wafer üzerine kaplanması incelenmiştir. Altlık malzemesi olarak seçilen Si wafer önce 5 dk. süre ile asetonda bekletilmiş ve daha sonra metanol ile temizlenmiştir. Temizlenen Si wafer fırın içerisine yerleştirilerek sıcaklık ayarı yapılmıştır. Si wafer üzerine SnO₂ ince film kaplaması CVD yöntemiyle 400, 450, 500 ve 550°C sıcaklık ve 150, 450 ve 750 cm³/dk. O₂ akış hızlarında gerçekleştirilmiştir. 10g. SnCl₂.2H₂O tuzu 250°C sıcaklıkta eritilerek 400-550°C sıcaklıklardaki fırın içerisine O₂ gazı yardımıyla değişik akış hızlarında sürüklenmiştir. SnO₂ ince film kaplamaları 15, 30 ve 45 dakikalık sürelerde yapılmıştır. Sıcaklık ve kaplama süresi arttığında SnO₂ ince filmlerin kalınlığı ve tane boyutlarının arttığı gözlenmiştir. Kaplama kalınlığının artmasıyla filmlerin iletkenliğinin arttığı ve öz dirençlerinin azaldığı belirlenmiştir. En kararlı SnO₂ ince filmleri 450°C sıcaklık 30 dakika kaplama süresi ve 450 cm³/dk O₂ akış hızında elde edilmiştir. Si wafer üzerine yapılan SnO₂ ince film kaplamaları SEM, AFM, XRD ve dört nokta iletkenlik cihazları ile karakterize edilmiştir.

PRODUCTION OF SnO₂ THIN FILMS BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD

SUMMARY

Key Words: CVD, Li-ion, battery, Si wafer, SnO₂

In this study, SnO₂ coatings on Si wafer, coated by Chemical Vapor Deposition (CVD) method, as an alternative negative electrodes for li-ion batteries were investigated. Si wafers which is selected as a substrate material were immersed in acetone for 5 min. and than cleaned with methanol. Cleaned Si wafers were put in the oven and the temperature was set. SnO₂ thin films which coating on Si wafer were fulfilled 400, 450, 500, 550°C temperature and 150, 450, 750 sccm O₂ flow rates by CVD. After SnCl₂.2H₂O (10 g.) salt was melted of 250°C temperature, was dragged at 400-550°C temperature in the oven different flow rates by the help of O₂. SnO₂ thin films coating were carried out as 15, 30 and 45 minutes. When the temperature and deposition time were increased, thickness and the grains size of SnO₂ thin films were increased. Conductivity of thin films were increased by the time deposition thickness was increased. Contrary to this, resistivity was decreased. Stable SnO₂ thin films acquired at the 450°C, for 30 minutes deposition time and 450 sccm oxygen flow rates. SnO₂ thin films which coating on Si wafer were investigated by XRD, SEM AFM and Four probe conductivity equipments.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Dünya üzerindeki nüfus artışına bağlı olarak enerji tüketimi artmakta olup, bu tüketim ekonomik olarak bireyleri ve toplumları etkilemektedir. Tüketilen enerjinin büyük bir kısmını fosil yakıtlar oluşturmaktadır. Fosil yakıtlar yenilenebilir enerji kaynağı olmadığından gelecek yüz yıl içinde miktarları azalacaktır. Ayrıca fosil yakıtlar çevreye ve insan sağlığına olumsuz etkileri düşünüldüğünde gelecek nesiller için yaşanabilir temiz bir dünya bırakılamamaktadır. Bu olumsuz etkiler dünya iklimini de değiştirmektedir. Bu faktörler petrol ve gazı daha az bağımlı olmayı ve yenilenebilir enerji kaynakları üretmek için arayış içine girilmesi gerektiğini gözler önüne sermektedir. Yenilenebilir enerji olan güneş, rüzgar ve jeotermal gibi enerji kaynakları temiz ve yüksek kalitede niteliklere sahip olmalarına rağmen, bu enerji kaynaklarından yeterince yararlanılamamaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının önemli konularından bir tanesini enerji depolama oluşturmaktadır. Enerji depolamaya özellikle taşınabilir elektronik cihazlar, medikal cihazlar, elektrikli araçlar, sensörler gibi sürekli olarak çalışan ve enerji gereksinimi olan cihazlarda ihtiyaç duyulmaktadır. Bundan dolayı enerji depolamaya olan gereksinimler gün geçtikçe artmaktadır.

Özellikle son yirmi yıla bakıldığında Li-iyon pilleri çok gelişme göstermiştir. Ayrıca şarj edilebilir pil pazarı özellikle iletişim ve taşınabilir elektronikte gün geçtikçe büyümektedir. Tüketici elektroniği ve taşınabilir bilgisayar pazarlarında satışların artması ve hükümetlerin özellikle yakıt etkinliği üzerinde çıkarmış oldukları yasalar göz önüne alındığında, Li-iyon piller üzerine yapılan yatırımlarında artmasına neden olmuştur. Günümüzde şarj edilebilir piller konusunda halen birçok problem bulunmasına rağmen, bu piller düşük fiyatlı, zehirli olmayan ve tekrar kullanılabilir kaynaklar sunmaktadır.

Yüksek hıza ve güce sahip olan cihazların kullanıcılar tarafından daha da küçültülmesi talebi üzerine cihazların çalıştırılması ve gerekli olan enerji için yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu tür ihtiyaçların karşılanmasında Li-iyon piller üstün özelliklerinden dolayı büyük öneme sahiptir. Li-iyon piller günümüzde özellikle cep telefonları ve bilgisayar gibi taşınabilir elektronik ürünlerin ihtiyaç duyduğu enerji miktarını belirli bir zaman içerisinde karşılayabilmektedir. Li-iyon piller ilk olarak *Sony Energetic* tarafından piyasa sürülmüş ve halen ticari olarak kullanılmaktadır. Yüksek enerji gerektiren uygulamaların çözümünde Li-iyon pillerin kullanımı en iyi çözüm olarak düşünülmektedir. Günümüzde özellikle Li-iyon pillerin geliştirilmesi üzerine çalışan birçok firma ve devlet kurumu bulunmaktadır. Li-iyon piller çok kullanışlı olmasına rağmen düzeltilmesi gereken birçok husus vardır. Bunlara, pillerin uzun süreli hücre birimlerinin karalılığını koruması, şarj ve deşarj esnasında ortaya çıkan ısının kontrolü, yüksek kalite ve düşük maliyet gibi hususlar örnek olarak verilebilir [1].

Yüksek kapasiteli Li-iyon pil uygulamaları için Li ile reaksiyona giren birçok metal bulunmaktadır. Ancak bu malzemelerin çevrim ömürleri oldukça zayıftır. Bunun nedeni ise bu malzemelerin Li ile reaksiyon sonunda çözünme, parçalanma ve çatlamaya uğramalarındandır. Günümüzde Li-iyon pillerin anot malzemeleri konusunda yapılan çalışmalar ağırlıklı olarak aktif-inaktif kompozitler göz önüne alınarak gerçekleştirilmektedir. Bu tür malzemelerin temel özelliği ise elektrokimyasal çevrim süresince anot malzemesi hacimsel olarak genişirken herhangi bir hasarın ortaya çıkmasının engellenmesi olarak düşünülebilir [2].

Son yıllarda Li-iyon piller üzerine yapılan çalışmalarda katot sistemleri üzerinde yoğun olarak çalışılmakla beraber anot sistemleri üzerindeki çalışmalar yetersiz kalmıştır. Günümüzde Li-iyon pillerin büyük bir kısmında anot malzemesi olarak grafit kullanılmaktadır. Grafit yaklaşık olarak 818 Ah/l'lik bir hacimsel ve 372 mAhg⁻¹ gravimetrik kapasiteye sahiptir. Buna karşın son yıllarda üretilen dizüstü bilgisayarlar ve cep telefonlarında yüksek kapasiteye sahip olan Li-iyon piller için anot sistemleri yeniden araştırılmaya başlanmıştır.

Grafitin anot malzemesi olarak tercih edilmesinin yanı sıra başka metallere de anot malzemesi olarak çalışılmıştır. Bunun en önemli nedeni ise grafitin daha yüksek kapasitelere sahip olmalarıdır. Özellikle silisyum ve antimon üzerinde yapılan çalışmalarda her bir silisyum ve antimon atomunun elektrokimyasal olarak 4,4 Li atomu ile birleşmesi sonucunda sırasıyla 4199 mAhg⁻¹ ve 1073 mAhg⁻¹ lık enerjinin çıktığı gözlemlenmiştir. Bununla beraber Li alaşımları ile üretilen anot malzemelerinde şarj ve deşarj esnasında büyük hacimsel değişimlerin meydana geldiği ve belirli bir çevrimden sonra anotta çatlakların ve kırılmaların ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Günümüzde yapılan anot malzemesi üretim çalışmaları ise ağırlıklı olarak intermetalik nano kompozitler üzerinde yoğunlaşmaktadır. Özellikle kalay oksit esaslı cam kompozitlerden üretilen anot malzemeleri ilk olarak Fuji mühendisleri tarafından gerçekleştirilmiştir. Mühendisler tarafından çevrimler sonrası anotta meydana gelen hasarlar ortadan kaldırılmıştır. Bununla beraber kalay esaslı anotların çevrimleri esnasında kalay ile yapılan bileşiklerde tersinir olmayan ürünlerin de ortaya çıkmasından dolayı pilin ömründe yaklaşık olarak %55 ile %60 arasında kayıplar oluşmaktadır. Tersinir olmayan reaksiyonlarından dolayı kalay oksit esaslı cam seramiklerde Li-iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılmaya uygun değildir. Daha yüksek kapasite ve elektrokimyasal özelliklere sahip olan anot malzemeler için halen farklı malzeme sistemleri üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Kalay oksit esaslı cam kompozitlerin farklı çeşitleri katkı maddesi ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. Alınan sonuçlar hem kapasite hem kullanım ömürleri konusunda bir takım problemler çıkmasına rağmen umut verici niteliktedir. Sonuç olarak bu konudaki eksiklerin giderilmesi için çalışmalar halen devam etmektedir [3].

Bu tez çalışmasında Li-iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılabilen SnO₂, CVD yöntemiyle üretilmiştir. SnO₂'nin kristal yapısı ve tanecik boyutu üzerine reaksiyon sıcaklığı, O₂ akış hızı ve kaplama süresi etkileri araştırılmıştır. Elde edilen SnO₂ yapıları SEM, XRD ve AFM ile karakterize edilmiştir.

BÖLÜM 2. PİLLER VE ÖZELLİKLERİ

2.1. Pilin Tanımı

Elektrokimyasal güç kaynakları ya da piller, kimyasal reaksiyon sonucu açığa çıkan enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilen cihazlardır. Bu tür reaksiyonlar elektronların bir malzemedan diğerine elektrik devresi yardımıyla taşınması sonucu gerçekleşir. Performansı yüksek uzun ömürlü ve düşük maliyetli pil üretmek amacıyla çeşitli pil sistemleri üzerine yoğun bir şekilde araştırma yapılmaktadır. En çok kullanılan pil türleri ise nikel kadmiyum, nikel metal hidrür, kurşun asit (akü), alkali piller ve lityum bazlı pillerdir [4].

2.2. Pil Çeşitleri

Genel olarak piller iki grup altında toplanmaktadır. Birincil (Primer) ve İkincil (Sekonder) piller.

2.2.1. Birincil (primer) piller

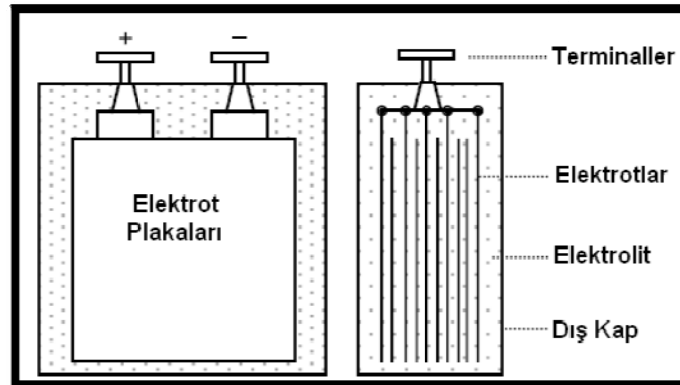
Bu tür piller kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmektedirler. Elektrokimyasal reaksiyon tersinir olmadığından tam şarj edildikten sonra pil tekrar kullanılamamaktadır. Bundan dolayı bu tür piller genellikle tek kullanımda yüksek enerji yoğunluğu gerektiren cihazlarda tercih edilirler. Birincil pil olarak genellikle karbon-çinko, alkali, civa oksit, gümüş oksit pilleri kullanılmaktadır.

2.2.2. İkincil (sekonder) piller

Bu tür piller şarj edilebilen piller olarak adlandırılmaktadır. Bu tür pillerde elektrokimyasal reaksiyonlar tersinir olduğundan dolayı deşarj sonrasında dışarıdan

akım vermek suretiyle pil tekrar şarj edilebilir. Bu tür piller deşarj esnasında kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine şarj sırasında ise elektrik enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürür. Her iki durum içinde enerjinin bir kısmı pil içerisinde ısı enerjisine dönüşür. Tam bir çevrimde ise pilin verimliliği yaklaşık olarak %80 - %90 arasında değişmektedir.

Pil hücreleri birbiri ile izole edilmiş pozitif ve negatif elektrot plakaları arasında iletkenliği sağlayan bir elektrolitten meydana gelmektedir. Elektrotun her iki grubu da iki hücreye bağlıdır. Bu hücreler çok düşük elektrik potansiyellerinde enerji depolayabilirler. Hücrelerin kapasiteleri $C(kapasite)$ ile belirtilmektedir. Tipik bir hücrenin kapasitesi hücrenin bir saatte verebileceği amper anlamına gelen Amper-saat (Ah) olarak tanımlanmaktadır. Bir elektrokimyasal hücrenin şematik yapısı Şekil 2.1 de gösterilmiştir [4].



Şekil 2.1 Elektrokimyasal bir hücre [4]

Günümüzde ticari olarak kullanılan beş çeşit şarj edilebilir piller aşağıdaki gibi sıralanmaktadır:

- Nikel-Kadmiyum (Ni-Cd),
- Nikel-Metal Hidrit (Ni-MH),
- Kurşun-Asit (Pb-Asit),
- Lityum İyon Polimer,
- Lityum İyon (Li-iyon)

Pillerin elektrokimyasalına bağılı olarak deşarj sırasındaki ortalama voltajları Tablo 2.1. de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Çeşitli şarj edilebilir piller ve ortalama hücre potansiyelleri [5]

Elektrokimya	Hücre Voltajı (V)	Açıklama
Kurşun Asit	2.0	En ucuz teknoloji
Nikel Kadmiyum	1.2	Hafıza etkisi gösterir
Nikel Metal Hibrit	1.2	Sıcaklığa duyarlıdır
Lityum İyon	3.4	Emniyetli, metalik lityum içermez
Lityum Polimer	3.0	Metalik lityum içerir

Nikel-Kadmiyum piller oldukça gelişmiş ve kimyası iyi anlaşılmış bir sistemdir. Düşük enerji yoğunluğuna sahip olan bu piller; uzun ömürlü, yüksek deşarj olma hızı ve düşük maliyetlidir. Ni-Cd piller zor şartlar altında en iyi performansı veren yegane pil çeşitlerindedir. Bu piller kısa periyotlarda kullanım ve günlerce şarj cihazında bekletilmeye uygun değildirler. Periyodik olarak deşarj edilmesi önemlidir. Ancak bu durum ihmal edilirse hafıza olarak bilinen hücre plakaları üzerinde iri kristaller oluşmakta ve böylece performansı giderek azalmaktadır. Ni-Cd pillerle çalışan bazı elektronik cihazlar, voltaj normale gelene kadar bu düşen voltaja uzun süre dayanabilmektedir. Ancak cihaz düşen voltaj süresince çalıştırılmazsa pilden enerji alınamamakta ve pilin kapasitesinde azalma görülmektedir [5].

Bu tür pillerin kullanım yerleri, radyo cihazları, bio-medikal cihazlar, video-kamera ve güç kaynaklarıdır. Ni-Cd piller toksik maddeler içeren ve bundan dolayı çevreye zarar veren pil çeşididir. Bunun sonucu olarak kullanımı giderek azalmaktadır [6].

Nikel-Metal Hidrür pilleri düşük çevrim ömrüne sahip olmasına rağmen Ni-Cd pillerle kıyaslandığında daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip enerji kaynaklarıdır. Ni-MH piller yüksek enerji yoğunluğu ve içerisindeki çevre dostu metallere dolayı oldukça popüler pillerdir. Günümüzdeki Ni-MH pilleri, Ni-Cd pilleri ile kıyaslandığında % 40'a varan daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptirler. Son yıllarda Ni-MH pillerde büyük gelişmeler olmaktadır.

Bu tür pillerde yüksek kendiliğinden deşarj olma oranı ve sistemin özel bakım gerektirmesi gibi sınırlamalar bulunmaktadır. Bu sınırlamalardan dolayı lityum pil teknolojisine alternatif olmaktan ziyade pil gelişimi için bir geçiş dönemi olarak kabul edilmektedir [7].

Kurşun Asit (Akü) pilleri yüzyılı aşkın süredir yoğun enerji uygulamalarında kullanılabilmektedir. En büyük dezavantajları ise çok ağır olmaları ve düşük sıcaklıklarda kötü performans göstermeleridir. Bu tür piller hastane ekipmanlarında, tekerlekli sandalyelerde, acil aydınlatma ve UPS sistemlerinde kullanılmaktadır.

Lityum polimer pilleri, Lityum iyon pillerin daha az maliyetle üretilmiş bir türevidir. Enerji yoğunluğu açısından Li-iyon pillerine benzerlik göstermektedirler. Esas kullanım yerleri cep telefonlarıdır. Lityum polimer pillerinin iletkenliğini arttırmak için jelleşmiş elektrolit ilave edilmektedir. Günümüzde cep telefonlarında kullanılan ticari Li polimer pillerinin çoğu jelleşmiş elektrot içermektedir. Elektrotlar kolaylıkla istiflenebildiği için Li-iyon polimer pilleri kolaylıkla ambalajlanabilmektedir. Tablo 2.2 de en çok kullanılan şarj edilebilir pil sistemlerinin birbirleriyle kıyaslanması yer almaktadır [7].

2.3. Li-İyon Pillerin Özellikleri ve Bileşenleri

En hızlı gelişen pil sistemleri olmakla beraber yüksek enerji yoğunluğu ve hafif olması çoğu yerlerde tercih edilmesinin sebeplerindedir. Bu tür piller diğer pil sistemlerine göre daha pahalıdır ve güvenliği sağlamak için bazı şartları takip etmek zorunludur. Esas kullanım alanları cep telefonları ve dizüstü bilgisayarlardır. Lityum; diğer metallerle kıyaslandığında en hafif yoğunluğa ($0,534 \text{ g/cm}^3$), en aktif elektrokimyasal potansiyele ($E_0 \sim -3,01 \text{ V}$) ve ağırlık başına en yüksek enerji yoğunluğuna (3860 mAh/kg) sahip bir metaldir. Bundan dolayı lityum, yüksek enerji yoğunluğunun arandığı pil sistemleri için çok idealdir. Ancak lityum çok hafif bir metal olduğundan kimyasal olarak kararlı değildir ve bu nedenle lityum esaslı piller uygulaması dikkat gerektiren sistemdir [8].

Tablo 2.2. Şarj edilebilir pil sistemlerinin karşılaştırılması [7]

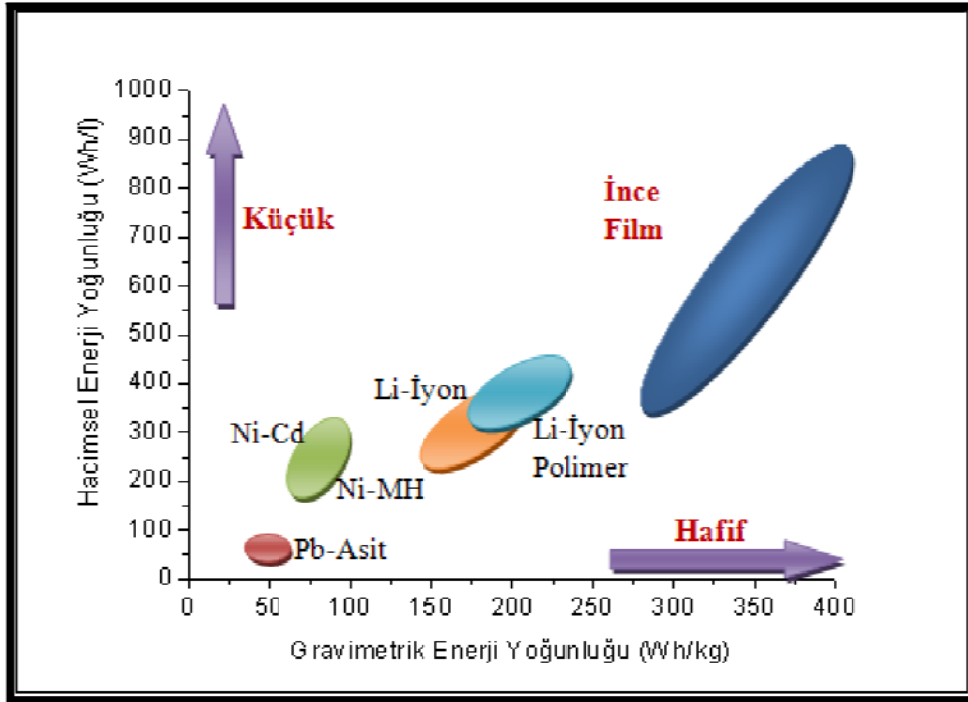
Pil Türleri	NiCd	NiMH	Kurşun Asit	Tekrar Kullanılabilen-Alkali	Li-İyon Polimer	Li-İyon
Birim ağırlık başına enerji yoğunluğu(W.saat/kg)	45-80	60-120	30-50	80	100-130	110-160
İç direnç(mΩ)	100-120	200-300	<100	200-2000	200-300	150-250
Çevrim ömrü(başlangıç kapasitesinin %80'ne kadar)	1500	300-500	200-300	50(%50'ye kadar)	300-500	500-1000
Hücre voltajı	1,25V	1,25V	2V	1,5V	3,6V	3,6V
Aşırı şarj toleransı	Orta	Düşük	Yüksek	Orta	Düşük	Çok düşük
Çalışma sıcaklığı	40/60 °C	-20/60 °C	-20/60 °C	0/65 °C	0/60 °C	-20/60 °C
Bakım ihtiyacı	30-60 gün	60-90 gün	3-6 ay	Gerekmez	Gerekmez	Gerekmez
Çevrim başına maliyet(\$)	0,04	0,12	0,10	0,10-0,50	0,29	0,14
Hızlı şarj süresi (saat)	1	2-4	8-16	2-3	2-4	2-4
Ticarileşmeye başladığı zaman	1950	1990	1970	1992	1999	1991

Li-iyon pili fazla bakım gerektirmeyen bir pildir. Li-iyon ve Ni-MH pilleri hariç Ni-Cd pillerde görülen hafıza etkisi şu şekilde tanımlanmaktadır; pilin şarjı tam olarak bitmeden şarj edilmesi durumunda hafıza etkisi ortaya çıkmakta, böylelikle pil son şarj seviyesini hatırlar ve zaman içinde bu uygulamanın devam etmesi durumunda pil ömrünün kısalmasına neden olur. Bundan dolayı Li-iyon ve Ni-MH pillerde pil süresini uzatmak için önceden programlanmış bir çevrim gerekli değildir. Ayrıca kendiliğinden deşarj özelliği, Ni-Cd ve Ni-MH pillerine kıyasla yarı yarıyadır ve bu özelliğinden dolayı modern yakıt sayaç uygulamaları için ideal pillerdir. Li-iyon pilinin yüksek hücre voltajı, tek bir hücreden oluşan pil paketinin üretilmesini mümkün kılmaktadır. Günümüzde çoğu cep telefonları tek bir hücre ile çalışmakta böylece pil tasarımı basitleşmektedir. Elektronik cihazlar artık daha düşük voltajlarda çalışabilmekte bu da pil başına gerekli olan hücre sayısını azaltmaktadır. Ancak aynı enerjiyi verebilmek için daha yüksek akıma ihtiyaç vardır. Böylelikle kesintisiz akım

sağlayabilmek için çok düşük dirence sahip hücrelerin ne kadar önemli oldukları ortaya çıkmaktadır [7].

Geçmişte şarj edilebilir pillerde anot malzemesi olarak en yüksek elektronegatifliğe sahip (-3,04 V) ve en hafif elementlerden (6,94 g/mol) bir tanesi olan lityum metalinin kullanımına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Anot elektrotu lityum olan ilk pil 1970'de üretilmiştir. Bu piller çok yüksek kapasiteye sahip olmakla beraber kısa zaman içerisinde saat, hesap makinesi ve taşınabilir tıbbi cihazlarda kullanıma sunulmuştur. Li-iyon pillerle ilgili olarak yapılan ilk çalışmalar Exxon ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Geliştirmiş oldukları pilde pozitif elektrot olarak TiS_2 ile negatif elektrot olarak lityum metali ve iletkenliği sağlayan elektrolit olarak ise diogzalan içerisinde perklorat kullanılmıştır. TiS_2 bileşiği çok kararlı bir yapıya sahip olup lityum ile kolaylıkla tersinir reaksiyonlar gerçekleştirebilmekteydi. Ancak bu pilin kullanımı sonrası birçok problem ortaya çıkmıştır. Bunun temel nedeni ise lityum metal elektrotunun yüzeyinde büyüyen dentrit yapılar olmuştur. Bu yapıların oluşumu ise elektrolit ve lityum metalinin etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Zamanla büyüyen dendritlerin separatörü parçalayarak kısa devrelerin oluşmasına ve bu kısa devrelerin ise yangına ve patlamalara neden olduğu gözlemlenmiştir. Daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda anot malzemesi olarak lityum alaşımları kullanan şarj edilebilir lityum iyon pillerinin kullanım ömrü düşük değer vermekteydi. Sonrasında yapılan çalışmalarda ise grafitin boyutsal olarak oldukça kararlı olduğu gözlenmiştir. Lityumun karbon yapısına girmesi ile oluşan LiC_6 bileşiğinin katmanlar arası mesafesinin en fazla % 10 olduğu gözlenmiştir. Bundan dolayı grafit lityum pillerde lityum metalinin ve alaşımlarının yerini alabilecek bir çözüm olarak görülmüştür. Ayrıca daha ağır olan halojenlerin yerini alabilecek oksitler gibi bir takım malzemelerin araştırılmasında başarılar elde edilmiştir [7].

Şekil 2.2 de farklı türdeki ikincil pillerin enerji yoğunluklarını göstermektedir. Şekilde belirtildiği gibi hem hacim hem de spesifik enerji yoğunluğu bakımından en güçlü piller lityum pilleridir.



Şekil 2.2. Hacimsel ve spesifik enerji yoğunluklarına bağlı olarak pil türlerinin karşılaştırılması [7]

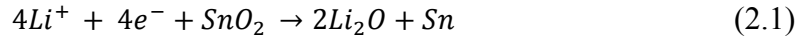
Li-iyon pilleri kurşun ve kadmiyum bazlı pillere nazaran daha az zararlıdır. Li-iyon pillerinin birçok avantajına rağmen bir takım dezavantajları bulunmaktadır. Kırılgan olduklarından dolayı güvenliğin sağlanması için koruma devresine ihtiyaç vardır. Maksimum şarj ve deşarj akımı sınırlıdır ve hücre sıcaklığı, aşırı sıcaklığı önlemek için kontrol edilir. Tablo 2.3 de Li-iyon pillerin özellikleri, avantajları ve dezavantajları görülmektedir.

Nanometaryal bazlı SnO_2 Li-iyon pil elektrotlarında anot odaklı alternatif araştırmalardaki karbonlu materyallerden (grafit gibi) çok yüksek Li^+ depolama kapasitesine sahiptirler. SnO_2 den türetilen anotlar son zamanlarda oldukça önemli bir yere sahiptirler. Bu tür anotlar çok fazla Li^+ iyonu depolama özelliğine sahip olduğundan Sn çok iyi elektriksel iletkenliğe ve yüksek kapasiteye sahiptir. Ancak Li^+ iyonları yoğunlaştırıldığında ve kalay bazlı materyallerden uzaklaştırıldığında çok büyük değişiklikler olmaktadır. Bu durumda tekrar şarj edilebilme kapasitesi azalmakla beraber elektroda zarar vermektedir [8].

Tablo 2.3 Li-iyon pillerinin özellikleri, avantajları ve dezavantajları [8]

Özellikleri	<ul style="list-style-type: none"> • Yüksek enerji, gravimetrik enerji yoğunluğu $\sim 125 \text{Wh.kg}^{-1}$, volumetrik enerji yoğunluğu $\sim 300 \text{Wh.dm}^{-3}$ • Yüksek ölçüm voltajı (3,6V) • Çok iyi şarj-deşarj özelliği • Cihazın beklemesi esnasında kendiliğindendeşarjın düşük olması • Ni-Cd piller ile beraber bulunduğu bellek etkisinin azalması • Kullanılan Li metali ile aynı eşdeğerdeki pillerden daha güvenli olması <p>Hızlı bir şekilde şarj edilebilmesi</p>
Avantajları	<ul style="list-style-type: none"> • Yüksek enerji yoğunluğu ve daha yüksek kapasiteler için kullanışlı • Kendiliğinden şarj olan Ni-Cd ve Ni-MH pillerinin yarısı seviyesindedir. • Düşük bakım gerektirir. • Periyodikdeşarj gerekmez. • Hafıza kaybı yoktur.
Dezavantajları	<ul style="list-style-type: none"> • Koruma devresine ihtiyaç vardır (koruma devresi voltaj ve akımı sınırlamaktadır) • Kullanılmasa bile yaşlanmaya maruz kalmaktadır. • Kötüdeşarj akımına sahiptir. • Büyük miktarda Li-iyon pillerin taşınımı kontrollü yapılıır. • Üretimi maliyetlidir. Ni-Cd pillerden %40 daha pahalıdır.

SnO_2 bazlı elektrotlar Li^+ iyonu ile tersinir reaksiyon gerçekleştirmektedir. SnO_2 ile Li arasındaki reaksiyon aşağıda belirtildiği gibidir.



$$0 \leq x \leq 4,4 \quad (2.3)$$

İlk şarj etme esnasında Sn iyonları, Li oksitin matriksinden dağılarak azalmaktadır. Sn, Li ile reaksiyon vererek yaptığı alaşımlarda en fazla 4,4 Li atomu içermektedir. Eğer Li ile Sn arasındaki birleşme oranı arttırılırsa pilin çalışması esnasında elektrolitte mekanik olarak sorunlar oluşabilmektedir. SnO_2 ile Li arasındaki etkileşimi daha da arttırmak için flor katkısı yapılmaktadır. % 3 oranında F ile katkılanan SnO_2 nin elektriksel iletkenliği artmakta ve öz direnci azalmaktadır. Bundan dolayı Li-iyon pillerde anot malzemesi olarak SnO_2/F kullanılması pillerin verimini arttırmaktadır [9].

2.3.1. Li-iyon pillerde elektrolit

İkincil pillerde elektrolit olarak LiPF_6 , LiClO_4 , LiBrO_4 içeren çözeltiler kullanılmaktadır. En çok kullanılan çözücüler karbonatlar (propilen karbonat, dietil karbonat, etil karbonat), esterler ve alkollerdir.

2.3.4. Li-iyon pillerde negatif elektrot

Grafit en yaygın kullanıma sahip negatif elektrot aktif maddesidir ve 372 mAhg^{-1} teorik kapasiteye sahiptir. İkincil pillerde kullanılan bazı grafit çeşitleri;

- Doğal grafit
- Mezokarbon mikrokarboncuk (MCMB)
- Mezokarbon lif (MCF)

Doğal grafit sınırlı yüzey alanından dolayı şarj ve deşarj esnasında Li iyon transferine karşı direnç göstermektedir. MCMB ve MCF ise geniş yüzey alanına sahiptir. Ayrıca MCF %10'a kadar hacim genişlemelerine dayanıklı olduğundan çevrim ömrü uzundur. Li-iyon pillerde kullanılacak alternatif negatif elektrotlar kalay (IV) oksit, çinko oksit ve indiyum kalay oksit (ITO) olarak tanımlanmaktadır.

Kalay oksit en önemli ticari gelişmelerden bir tanesini sağlamış şeffaf yarı iletkenlerden bir tanesidir. Geniş kullanım alanına sahip olmasının en önemli özellikleri arasında hem yüksek optik geçirgenliğe sahip olması hem de yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Kalay oksit gibi oksijen iletkenliğine sahip olan çinko oksit, indiyum oksit ve titanyum oksitte de istenen bu özellikler kullanılabilir [10].

Son yıllarda kalay oksit ince filmlerin kullanım alanı oldukça genişlemiştir. Örneğin katkılanmış ve katkılanmamış olan kalay oksit filmleri şeffaf iletken filmlerin eldesin de kızıl ötesi ışınları yüksek oranda yansıtma özelliklerinden dolayı mimari cam kaplamalarında ve yüksek sertlik, kimyasal ve mekanik kararlılıklarından dolayı ise koruyucu kaplama malzemesi olarak da yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Aynı

zamanda yanıcı olmayan gazların belirlenmesinde ve katı hal gaz sensörlerinde de kullanılmaktadır.

Kalay oksit filmlerin üretilmesi kimyasal buhar biriktirme, termal buharlaştırma, reaktif sıçratma, sol-jel teknikleri ve sprey piroliz gibi teknikler kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir. SnO₂ ince bir film tabakası olarak kaplandığında %95 oranlarına varan ölçüde yüksek şeffaflığa sahip olurlar [11].

Kalay metalinin Li-iyon pillerde elektrot malzemesi olarak ilk defa denemesi Foster ve çalışma arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Sonrasında ise Wen ve Huggins tarafından daha da geliştirilmiştir. Bilim adamlarının çalışmaları göz önüne alındığında ikili lityum-kalay sisteminin Li₂Sn₅, LiSn, Li₇Sn₃, Li₅Sn₂, Li₁₃Sn₅, Li₇Sn₂ ve Li₂₂Sn₅ olmak üzere yedi farklı fazdan meydana geldiği görülmüştür [12].

Courtney ise yapmış olduğu çalışma ile lityum-kalay faz diyagramı ve lityum-kalay bileşiğinin voltaj eğrisini elde etmiştir. Elde edilen teorik sonuçların deneysel çalışmalarla uyumlu olduğu kanıtlanmıştır.

Lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak en yüksek kapasiteye sahip kalay esaslı malzeme kalay oksittir (~1497 mAhg⁻¹). Özellikle kalay esaslı amorf oksitli malzemelerden yüksek oranda verim elde edilmesi sonrasında negatif elektrot olarak kalay oksit üzerine ilgi daha da artmıştır [13].

1995 yılında ticari olarak ilk kalay oksit esaslı lityum iyon pil piyasaya Fuji tarafından sürülmüştür. Kalay esaslı cam kompozitlerden meydana gelen elektrot malzemedan elde edilen spesifik enerji miktarı ise 600 mAhg⁻¹ dan daha yüksektir. Kalay esaslı elektrot malzemelerinden başarılı ticari uygulamaların elde edilmesi sonrasında özellikle kalay ve kalay alaşımları üzerine olan ilgi daha artmıştır. Elektrokimyasal prosesler sırasında in-situ X ışınları karakterizasyonları ile lityumun farklı kalay bileşikleriyle reaksiyonları da detaylı olarak incelenmiştir. Günümüze kadar yapılan çalışmalarda özellikle SnO, SnO₂, SnP₂O₇, SnHPO₄, SnPO₄Cl, SnSiO₃, SnBPO₆, Sn(C₂O₄) SnSO₄ gibi kalay esaslı bileşiklerin lityum ile reaksiyonu sonucu elde edilen bileşiklerin tam olarak ne olduğu kesin olarak bilinmemektedir. Fuji'nin

kalay oksit esaslı lityum iyon pil patentinden sonra ilk olarak test edilen kalay esaslı elektrot malzemesi SnO olmuştur. Tabakalı bir yapıya sahip olan SnO bileşiğinin lityum ile reaksiyonunun oldukça karmaşık ve birçok adıma sahip olduğu görülmüştür. Bunun temel nedeninin ise LiO_2 oluşumunun yanında Sn^{+2} nin Sn^0 a indirgenmesidir. Yapılan çalışmalarda kalay metalinin tamamen indirgenmesinin sonrasında yaklaşık 600 mAhg^{-1} lık bir spesifik enerji yoğunluğu elde edilmiştir [13].

2.3.3. Li-iyon pillerde pozitif elektrot

Sekonder pillerde katot aktif maddesi olarak LiMO_2 (M, Co, Ni, Mn, V gibi) kullanılmaktadır. Literatürde bu aktif maddelerin sentezlenmesi ile ilgili üç temel yöntemle rastlanmaktadır:

- Hidroksit ve karbonatların kalsinasyonu
- Ultrasonik sprej bozunması
- Sol-jel yöntemi

Özellikle sol-jel yöntemi ile yüksek kimyasal homojenlikte ve mikrondan daha küçük boyutlarda aktif madde üretilmektedir. Pozitif elektrot aktif maddesi olarak LiCoO_2 nin kullanımı; kolay hazırlanması, yüksek çalışma voltajı, deşarj sırasında çalışma voltajında fazla değişme göstermemesi, yüksek kapasitesi, yüksek kulombik verimi, uzun çevrim ömrü ve kimyasal kararlılık özelliklerinden dolayı diğer maddelere göre daha yaygındır.

Co doğada fazla bulunmamasından ve pahalı bir metal olmasından dolayı üstün özelliklerine rağmen LiCoO_2 nin büyük çaplı endüstri uygulamalarında kullanılması ekonomik olmamaktadır. Co yerine benzer özellikler gösteren Ni ve Mn kullanılmaktadır. LiNiO_2 nin etkin kapasite yoğunluğu LiCoO_2 den yaklaşık %20 daha fazladır. Ancak yüksek çalışma voltajı, ucuz olmaması ve elektrolitin bozunmasına neden olduğu için ticari kullanımlarında sorunlar çıkmaktadır. Ayrıca şarj ve deşarj esnasında LiNiO_2 'nin kristal yapısında oluşan kırılmalar kapasite düşüşlerine sebep olmaktadır. LiNiO_2 'nin katot aktif maddesi olarak kullanılmamasının diğer dezavantajı ise sentezinin zor olmasıdır.

Aynı şekilde LiMn_2O_4 de Li-iyon pillerde katot aktif maddesi olarak kullanılmaktadır. Ancak yüksek çalışma voltajı, kararlılığı ve ucuz olmasına rağmen çevrim ömrü kısa olduğundan çok tercih edilmemektedir [13].

2.3.4. Li-iyon pillerde ayırıcılar

İkincil Li-iyon pillerde ayırıcılar iki amaçla kullanılmaktadır. Birincisi anot ve katotun birbirine temas etmelerini engellemek. İkincisi ise kütle transferinin istenen şekilde olmasını sağlamaktır. Ayırıcı olarak gözenekli polimer tabakaları (olefinler, propilen) kullanılmaktadır [13].

BÖLÜM 3. KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ

3.1. CVD Tanımı

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi çevreyle uyumuş (ısı, ışık, plazma gibi) reaktan gazların kimyasal reaksiyonu ve ayrışmasını içerir. Bu biriktirme yöntemi homojen gaz fazı reaksiyonları içermektedir. Heterojen kimyasal reaksiyonlar ise filmlerin ya da tozların etkileşimine yol açan ısıtılmış yüzeyin çevresine yakın yerlerde meydana gelmektedir. Bununla birlikte kimyasal buhar biriktirme (CVD) ayrışmış tozların üretiminde de kullanılmaktadır [14].

Kimyasal Buhar Biriktirme yöntemi buhar fazındaki kimyasal bir reaksiyondan ısıtılmış bir yüzey üzerine bir katının biriktirilmesi gibi tanımlanabilmektedir. CVD yöntemi bir buhar transfer prosesi olmakla beraber doğadaki atomlarla ilgilidir. Biriktirme çeşitleri atomların, moleküllerin ve bunların kombinasyonlarıdır. Ayrıca CVD iyon kaplama, moleküler buhar kaplama, püskürtme ve buharlaştırma gibi fiziksel buhar biriktirme (PVD) çeşitlerini de içermektedir. Birçok bakımdan CVD, PVD prosesiyle rekabet halindedir. Ayrıca yeni proseslerin çoğu genişletilmiş plazma CVD ve aktif püskürtme gibi iki sistemin tamamen etkileşimi halindedir [14].

Son 40 yıl içinde CVD uygulamalarında artış ve prosesin daha iyi anlaşılması sağlanmıştır. CVD teknolojisi prosteki biriktirme durumları üzerindeki vurgu ile yeni boyutlar kazanmıştır. CVD nötron adsorpsiyonu, termal şok, kimyasal reaksiyon, oksidasyon, korozyon gibi geliştirilmiş yüzey özellikleri ile kaplamalar ve yarı iletken ince filmlerin üretiminde kullanılmaktadır. Bu kaplamalar III-V ve II-IV grup elementleri ile karbürler, borürler, nitrürler, oksitler, silikatlar ve sülfürleri içermektedir.

Bu kaplamalara örnek aşağıda verilmektedir:

- Enerji dönüşüm araçları (güneş pilleri gibi)
- Opto ve mikro iletkenler için yarı iletkenler (III-V ve II-IV)
- Mikro elektronikler için yalıtkanlar (SiO_2 , AlN gibi)
- Elektronikler için metalik filmler (W, Pt, Mo, Al, Cu gibi)
- Nötron adsorsiyonu, termal şok, kimyasal reaksiyon, oksidasyon, aşınma koruyucu giysisi, katı kaplamalar için sıcağa dayanıklı seramik materyaller (SnO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , TiN , elmas gibi)

Genel olarak bakıldığında CVD'nin avantajları dezavantajlarından daha ağır basmaktadır. CVD çok yönlü bir biriktirme yöntemi olmakla beraber uygulamalarının geniş bir alanda kullanımına yönelik olarak kaplamalar, tek kristalli ve çok kristalli ince filmler, amorf yapılarda biriktirme ana proses metotlarını oluşturmaktadır [14].

3.2. Kimyasal Buhar Biriktirme Prosesi ile İlgili Kurallar ve Biriktirme Mekanizması

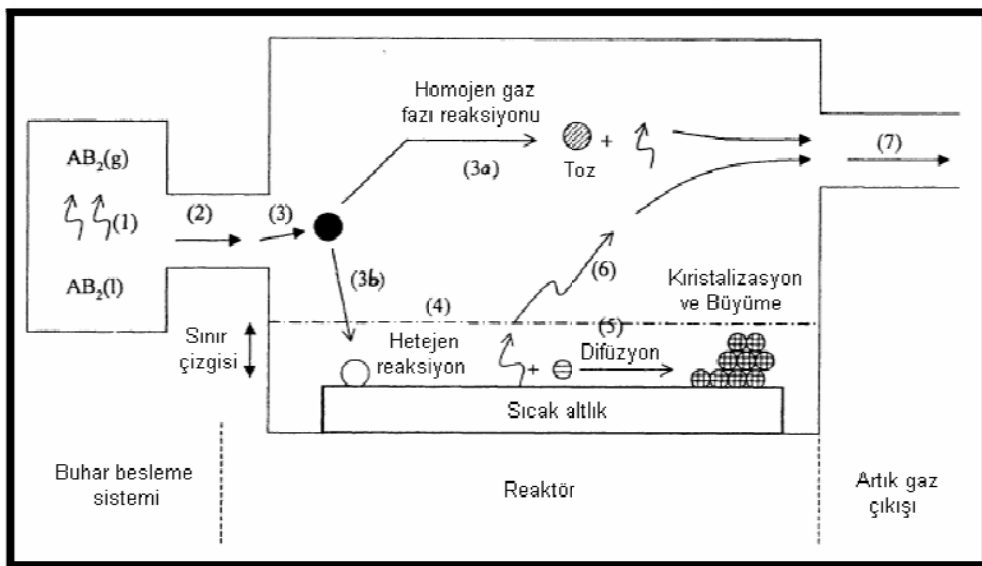
CVD prosesi üzerinde etkili başlıca parametreler sıcaklık, basınç, reaktan gaz konsantrasyonu ve toplam gaz akışıdır. CVD oksidasyon, redüksiyon ve hidroliz içeren kimyasal reaksiyonlardan ya da bunların bir kombinasyonu ile oluşurken altlık ile de katalizlenebilmektedir. Asıl kimyasal reaksiyon istenilen sıcaklık ölçüm ayarını belirlemektedir. Bundan dolayı reaksiyonlar termodinamik ve kinetik açıdan açıklanmak zorundadır.

Kaplama sıcaklığındaki biriktirme için kaplama prosesindeki termodinamik ve kinetik parametrelerin kontrol edilmesi kritik öneme sahiptir. Biriktirme sıcaklığı elde edilebilir ve korunabilir olmalıdır. Böylelikle altlık üzerinde oluşan reaksiyon gaz fazında olmayıp yaklaşık olarak mikro yapıda (tane boyutu) olmaktadır. Sıcaklıklardaki küçük değişiklikler (yaklaşık 25°C), reaksiyonu kinetiği ve kaplama ile elde edilen sonucu etkileyebilmektedir. Reaksiyon sıcaklığı ve altlık yüzeyine ulaşan reaktan gazların yeterliliği gaz difüzyonunu sınırlandırmaktadır.

Ayrıca kaplamayı homojen olarak belirleyebilmek için de önemlidir. Altlık yüzeyine reaktan gazların taşınımı reaktan-gaz kısmi basıncı, toplam reaktör basıncı, reaktör geometrisi ve altlık yapısı ile kontrol edilir.

CVD prosesleri yüksek vakum için 1 atm. basıncında gerçekleştirilmektedir. Atmosfer basıncı ve prosesin ilerleyişi, kontrollü taşınım olması için sıklıkla göz önünde bulundurulur. Altlık sıcaklığının, gaz akış hızlarının, reaktör geometrisinin ve gaz akışkanlığı tabaka çapındaki taşınım parametresine etkisi vardır. Bu etkiler biriktirilmiş filmdeki yapı ve bileşimdir. CVD reaktöründe hidrodinamikler üstündeki film bileşimi ve tane boyutunun bağlılığının azaltılması ile çoğu CVD prosesleri 1 atm basınç altında toplam gaz basınçları ile gerçekleşmektedir. Burada biriktirilmiş filmlerin özelliklerini belirlemede kimyasal reaksiyonlar daha önemlidir. Reaktördeki toplam basınç, reaktanın kısmi basıncı ve geri kazanım ürününün tamamen kontrollü olması istenmektedir. Burada altlık çevresinde altlık ürün gazlarının asıl miktarı ve reaktördeki hareket alanı arasında bir bağ oluşur. Bundan dolayı altlık için reaktördeki en iyi gaz akışı yeterli biriktirme elde etmek için önemlidir [15].

Genel olarak CVD prosesi Şekil 3.1 de şematik olarak gösterilmiş ve Şekil 3.1 deki adımlar aşağıda açıklanmıştır.



Şekil 3.1. Temel bir kimyasal buhar çöktürme prosesi [15]

- Aktif reaktan gaz türlerinin üretimi,
- Reaksiyon odasındaki gaz türlerinin taşınımı
- Reaktan gazlar, gaz fazı reaksiyonlarında oluşan ara ürünlerin oluşumuna maruz kalmaktadır:
 - a. Reaktörde ara ürün türlerinin ayrışma sıcaklıklarının üstündeki yüksek sıcaklıklarda homojen gaz fazı reaksiyonu oluşabilmektedir. Burada ara ürün türleri sıklıkla gaz fazındaki ürünlerle buharlaşabilmekte ve kimyasal reaksiyona veya ayrışmaya maruz kalmaktadırlar. Toz taneleri altlık yüzey üzerinde birleşebilmekte, kristal yapı oluşturabilmekte ve ürünlerle biriktirme odasından taşınabilmektedir. Film üzerine yapılan biriktirmede zayıf adhezyon olabilmektedir.
 - b. Ara ürün fazı ayrışmasının altındaki sıcaklıklarda, ara ürünlerdeki difüzyon tabakanın çeperinde oluşmaktadır (altlık yüzeyine yakın bir ince film tabakası). Bu ara ürün türleri genellikle aşağıda belirtilen 4 ve 7 nolu adımlara maruz kalmaktadır.
- Isıtılmış altlık üzerinde reaktan gazların adsorpsiyonu ile heterojen reaksiyon katı-gaz ara fazında oluşmaktadır.
- Biriktirme işlemlerinde ısıtılmış altlık yüzey boyunca film üstündeki büyüme ve merkez kristalleşmenin oluşumu difüzyona uğrar.
- Ürünlerdeki gazlar taşınım veya yayılım ile tabaka çeperinden uzaklaştırılır.
- Reaksiyona girmeyen başlangıç gazları ürünlerle biriktirme odasından uzaklaştırılır [15].

Anlatılanlar göz önüne alındığında reaktanların azalması kaplama kalınlığının homojen bir yapıda olmamasına sebep olabilmektedir. Bunun üstesinden gelebilmek için:

- Altlığı çevirme,
- Gaz akış yönünü belirli zaman aralıklarında gerçekleştirme,
- Tabaka çeperinde akış yönündeki altlıkların izdüşümünü genişletmek için altlığı 45° döndürmek.

Altlık üzerindeki kaplamanın ise bazı önlemlerle genişletilebilir:

- Altlık kirliliğini azaltma (oksidasyondan dolayı tabakanın oksitlenmesi)

- Aşınmanın artması ile kararlı form için altlık üstündeki ürünlerle prekürsörler etkileşmezler fakat kaplamada altlık ara yüzeyindeki bileşenler zayıf bağlanmaktadır.
- Homojen gaz fazı çekirdeklenmesi toz gibi yapışan zayıf biriktirmenin etkileşimine neden olabilmektedir.
- Prekürsöre uygulanan gazın azalması farklı gerileme konsantrasyonu, kaplama kalınlıkları ve gaz bileşimlerinde farklılıklara sebep olabilmektedir.

3.3. Kimyasal Buhar Biriktirme Prosesinin Mikro Yapı ve Özellik İlişkisi

CVD materyallerinin yüzey morfolojisi ve mikro yapısı birbiri ile ilişkili çoğu etkenler tarafından kontrol edilmektedir. Bu etkenler; altlık, sıcaklık, aşırı doygunluk, biriktirme oranı, safsızlık ve gaz akışlarıdır. CVD filmlerdeki dinlenme zamanlarından dolayı biriktirme zamanları daha kısa sürede olmaktadır. Böylece pürüzsüz tabakalar kararsız proseslerde bile büyüebilmektedir. Üstelik düzensizlikler çoğunlukla büyütme proseslerinde oluşmaktadır. Eğer yüzey düzensizlikleri çok yüksek aşırı doygunluk bölgelerine ulaşırlarsa büyümenin en yüksek oranına sahip olurlar. Bir CVD prosesindeki yüzey düzensizlikleri reaksiyon gazı için en iyi girişe sahiptir [15].

Bundan dolayı bu durum yüksek aşırı doygunluk ve yüksek biriktirme oranlarında gerçekleşmektedir. Aşırı doygunluk ve sıcaklıkla ilgili değişimler Şekil 3.2.'de belirtilmiştir.



Şekil 3.2. Aşırı doygunluk ve sıcaklıkla değişen durumlar [15]

Yüksek sıcaklıkta ve düşük aşırı doygunlukta epitaksiyel büyümeler oluşmaktadır. Epitaksiyel büyüme genellikle mikro elektronik endüstride kullanılmakla beraber oldukça düşük büyüme oranları (tane boyutları) elde edilmektedir. Epitaksiyel büyüme için adsorplanmış türlerin yüksek yüzey hareketliliği istenmekte ve genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.

Biriktirme prosesi ve çekirdekleşen proses parametrelerin etkisi tane büyümesini kaplamanın özelliklerinden dolayı mikro yapıyı etkilemektedir. Çekirdekleşme ve kinetik artış, biriktirme sıcaklığı ve buharlaşma (reaktif maddelerin konsantrasyonu) ile etkilenir. Buharlaşma, reaktördeki aktif gaz türlerinin kısmi basıncı ve toplam basıncından etkilenmektedir. Sıcaklık artışı, altlık yüzeyindeki adsorplanmış türlerin yüzeydeki hareketliliğini arttırmaktadır. CVD prosesi esnasında kimyasal reaksiyonlar ısıtılmış altlık yüzeyinin çevresinde ve gaz fazında oluşmaktadır. Homojen çekirdekleşmenin bu örneği yüksek biriktirme sıcaklığı ve buharlaşmada meydana gelmektedir. Bu olay saf toz formdaki kararlı katı reaksiyon ürününün oluşması sonucudur.

Bunun gibi oluşumlar ultra saf tozun üretimi için kullanışlıdır fakat heterojen reaksiyonlar ile homojen çekirdekleşmenin yapısından dolayı bir kaplamanın oluşması için biriktirilmiş kaplama yapısını etkilemektedir. Bu durum gaz fazından çekirdekleşmiş toz altlık yüzeyi üzerine birikerek yüzey çekirdekleşmesini ve büyümesini engeller böylelikle düzensiz yapı ve zayıf kaplama adhezyonu ile yapışma olmaz. Heterojen yapılar altlık yüzeyinin yakın çevresinde etkileşir. Altlık yüzeyindeki monomerlerin ve hareketli atomların adsorpsiyonu sonucu kararlı çekirdekleşme ve başlangıç aşamasındaki altlık yüzeyi üzerinde istenilen alanlara difüze olur. Tane büyümesi en düşük serbest enerji ile alanlara adsorplanmış monomerlerin ilavesi ile olmaktadır. İnce bir kristal birleşme ile oluşurken heterojen reaksiyonlar iki boyutlu büyüme ve birbiri üzerine bağlı çeşitli yapıları oluşturur [15].

Altlık gibi aynı yönelime sahip tane büyümesinin bu örneği kristal doğrultudaki ana yapı ile aynı (epitaksiyel) yönlenmeye sahip olan filmlerin biriktirilmesine yol açmaktadır. Biriktirmede hızlı yüzey difüzyonunu sağlamak için yüksek altlık

sıcaklığı ve düşük buharlaşma gerekmektedir. Böylelikle istenen belirli bir yönelimde katının büyümesi ve çekirdekleşmesine sebep olmaktadır. Bu durumda diğer her bir yönelimden daha düşük ara yüzey serbest enerjisine sahip olur. Büyümeyi kolaylaştırmak için vakumda veya düşük basınçta kirliliklerin ayrışması kolaylaştığından sıklıkla kullanılmaktadır. Böylelikle en düşük biriktirme sıcaklığı için yardımcı olmaktadır. Örneğin atmosfer basıncında epitaksiyel silisyumun büyümesi için yüksek biriktirme sıcaklığı istenmektedir. Ancak epitaksiyel silisyumun düşük basınç (1.3 kPa) altında ve düşük sıcaklıkta tane büyümesi gerçekleşebilmektedir. Mikro yapının bu örneği yarı iletken ve süper iletkenler için istenen niteliktedir [15].

Çok kristalli büyümede ise farklı altlık yüzey alanlarında çekirdekleşme oluşmaktadır. Bu durum adacıkların büyümesine sebep olmakla beraber poli kristal bir tabaka yapısı için birleşmektedir. Çekirdekleşme adsorplanmış türlerin ve yüzeyin türü ile güçlü bir şekilde etkilenmektedir.

Poli kristal büyümenin kontrolü, kristallerin türü ve boyutu CVD filmlerin özelliklerini belirlemede önemli bir etkidir. Poli kristal büyüme aşağıda belirtilen mikro yapılara sebep olmaktadır:

- Kolonsal yapı, istenilen yönelimdeki ilk çekirdekleşmede büyüyen kolon tanelerinden oluşmaktadır. Bu durum altlık üzerinde biriktirilmiş eş eksenli tabakada gerçekleşmektedir. Yüksek aşırı doygunluk ve düşük altlık sıcaklığı sonucunda mikro yapıda difüzyon daha çok sınırlandırılmaktadır. Bu yapı yüksek sıcaklıkta ki yapı uygulamaları için istenen niteliktedir.
- Eş eksenli yapılar, düzensiz yönelmiş taneler ve saf yapıdan meydana gelmektedir. Bu durum kırılmaya dayanıklı ve yüksek mekanik sağlam yapılar için tercih edilmektedir. Mikro yapılar çok yüksek aşırı doygunluk sonucu oluşmaktadır. Böylelikle istenilen latis kristal alanları için monomerlerin göçünü engellemek ve yüzey sınır difüzyonunu en düşük altlık sıcaklıkta yeni tanelerin yeniden çekirdeklenmesi için reaktanların istenen hızda olmasına olanak sağlamaktadır [16].

Bir CVD prosesi genellikle beş ana madde üzerinde yorumlanmaktadır:

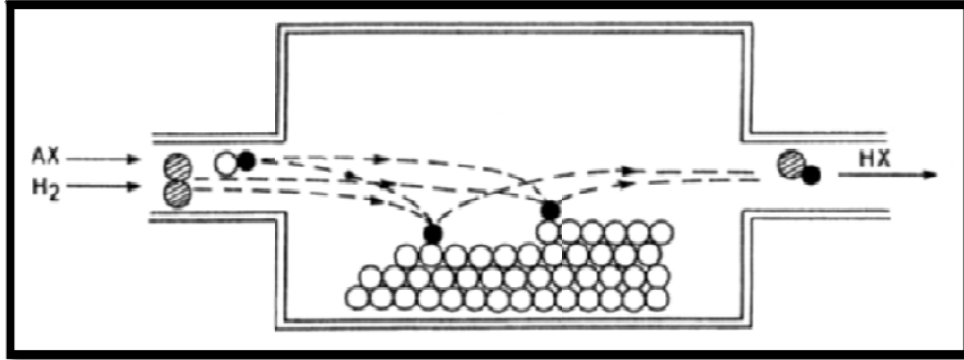
- Termodinamik kontrol: biriktirme oranının reaktör içine giren kütle oranına eşitliği olarak tanımlanmaktadır. Bu durum çok büyük biriktirme şartlarında oluşur (çok düşük akış oranları ve yüksek sıcaklık gibi). Biriktirme oranının sıcaklıkla ilişkisi termodinamik hesaplamalardan elde edilmektedir.
- Yüzey kinetik kontrolü: eğer biriktirme oranı substrattan veya reaktör içindeki buharın kütle taşıma oranından daha düşük ise yüzey kinetik kontrolleri veya çekirdekleşme kontrollü bir şekilde gerçekleşmektedir.
- Kütle transfer kontrolü: proseste atlık yüzeyinden veya reaktör içindeki buharın kütle transferi ile kontrollü olarak yapılmasıdır. Genellikle bu durum yüksek sıcaklıklarda ve yüksek basınçlarda meydana gelmektedir.
- Çekirdekleşme kontrolü: aşırı doygunluğun az olduğu biriktirme oranlarında çekirdekleşme kontrolü yapılabilmektedir.
- Homojen reaksiyon kontrolü: buhardaki önemli türlerin etkileşme oranları bazı proseslerde biriktirme oran kontrolü ile yapılabilmektedir.

3.4. CVD Yönteminde Önemli Reaksiyon Alanları

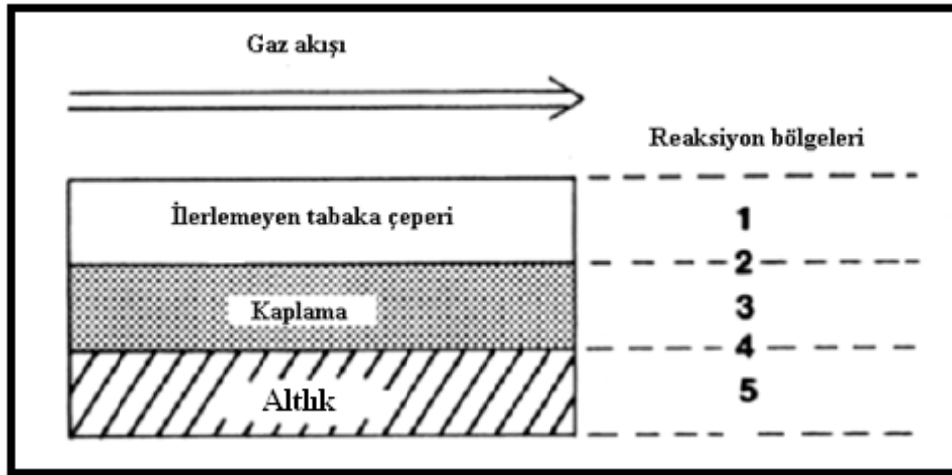
Bir CVD reaktöründe reaktan gazların etkileşimi Şekil 3.3 (a) da belirtildiği gibidir. Isıtılmış altlık yüzeyi üzerinde kimyasal reaksiyonlar gerçekleşmektedir.

CVD yönteminde hem gaz akışları hem de sıcaklıktan ötürü beş önemli reaksiyon bölgesi bulunmaktadır. CVD materyallerin özellikleri bu reaksiyon bölgelerinden arka arkaya gelen proseslerle etkilenmektedir. Biriktirme prosesi esnasında reaktan gazları ve reaksiyon sonucu oluşan gazlar tabaka çeperine doğru taşınmaktadır. Şekil 3.3 (b) de belirtildiği gibi 1 nolu reaksiyon bölgesinde hem gaz akışı olur hem de buhar fazında homojen reaksiyon oluşabilmektedir. Bu reaksiyonlarda homojen çekirdeklenme sonucu istenmeyen heterojen çekirdeklenme oluşabilmektedir. Buna rağmen homojen çekirdeklenmenin tam olmadığı durumlarda CVD prosesleri için uygun olabilmektedir. Heterojen reaksiyonlar Şekil 3.3 (b) de belirtildiği gibi 2 nolu bölgede gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonlar çoğu sistemlerde biriktirme oranını ve kaplama özelliklerini belirlemektedir. CVD prosesi çok yüksek sıcaklıklar için kullanılmaktadır. Bunun anlamı çeşitli katı reaksiyonlar (faz değişimleri, çökeltme

reaksiyonları, kristalizasyon, tane büyümesi gibi) proses esnasında 3 ve 5 nolu bölgelerde oluşabilmektedir. Şekil 3.3 (b) de belirtilen 4 nolu bölge ise difüzyon bölgesi olarak adlandırılmakla beraber çeşitli orta fazlar oluşabilmektedir. Bu bölgedeki reaksiyonlar altlık üzerindeki kaplamanın adhezyonu için önem teşkil etmektedir [16].



(a)



(b)

Şekil 3.3 (a) Reaktan gazların birbirleriyle olan etkileşimleri (b) CVD reaktöründeki reaksiyon bölgeleri [14]

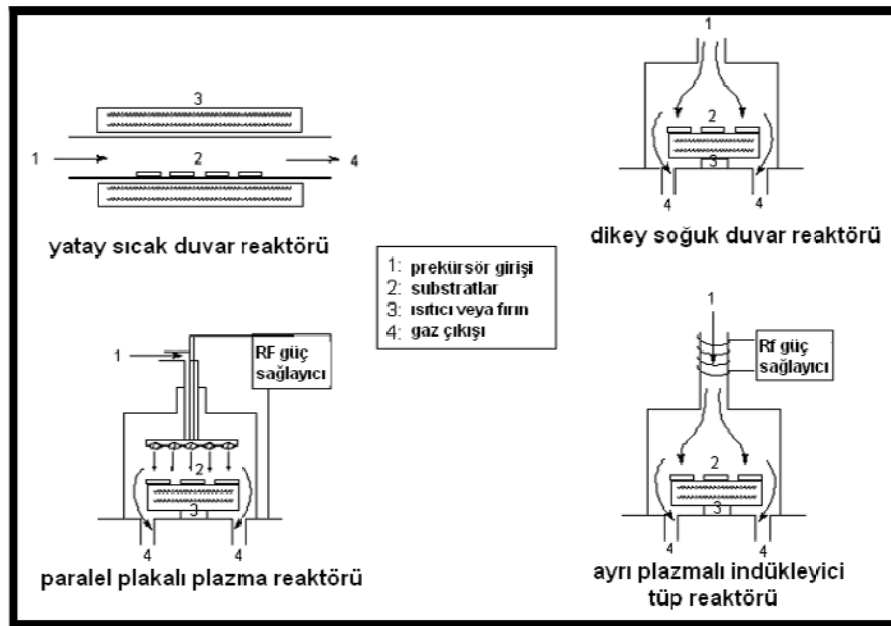
3.5. CVD Reaktör Çeşitleri

CVD yönteminde *Sıcak Duvar* ve *Soğuk Duvar* olmak üzere iki temel reaktör çeşidi bulunmaktadır. Sıcak duvar reaktöründe reaktör tüpü bir tüp fırın ile çevrelenmiştir. Bu durumda altlıklar ve reaktör duvarı aynı sıcaklığa sahiptir. Altlık üzerinde oluşan

filmin büyütülmesi işlemi de reaktör duvarının içinde gerçekleşmektedir. Reaktör duvarlarındaki materyal ve buhar arasındaki reaksiyondan dolayı bir kirlilik kaynağı oluşturabilmektedir. Sıcak duvar reaktörlerinde homojen reaksiyonlar, filmlerin yapısı ve biriktirme reaksiyonlarının etkisi buhar fazında gerçekleşmektedir. Reaktör içine doğu gerçekleşen taşıma esnasında reaktanlarda azalma olmakla beraber bu azalma sonucu reaktör içinde farklı biriktirme durumları oluşabilmektedir. Kullanılan diğer CVD reaktörleri Şekil 3.4 de belirtilmiştir.

3.6. CVD Çeşitleri

Etkin kimyasal reaksiyonlar için termal enerji kullanılırken CVD reaksiyonları farklı enerji kaynakları kullanılarak başlatılabilmektedir. Günümüzde kullanılmakta olan CVD çeşitleri ve özellikleri Tablo 3.1 de belirtilmiştir.



Şekil 3.4. CVD reaktör çeşitleri [16]

Tablo 3.1. CVD Çeşitleri, özellikleri ve avantajları [16]

CVD Çeşitleri	Özellikleri	Ayırt Edici Avantajları
Geliştirilmiş Plazma CVD (PECVD)	Hem iyonlaştırmak ve ayrıştırmak hem de ısınan bir substrat kaynağı hazırlamak için plazma kullanılır.	<ul style="list-style-type: none"> Düşük biriktirme sıcaklığı ve artan biriktirme oranı Filmlerin en geniş biriktirme (elmas gibi) tercihindeki biriktirmeye uygundur. Bilinen CVD veya PVD tekniklerinde sentezlenmiş kullanımı zordur.
Işık yardımcı CVD (PACVD)	Isınan kaynak (ark lambası, CO ₂ lazerleri, argon iyon lazerleri gibi) ışık gibi kullanılır.	<ul style="list-style-type: none"> Düşük biriktirme sıcaklığı ve artan biriktirme oranı Seçimli alan biriktirmeye ve sınırlandırılmış biriktirmeye uygundur. Düşük uyarı enerjilerinden dolayı filme zarar verilmesinden kaçınılmalıdır.
Atomik Tabaka Epitaksi	Isı ve ışık kaynaklarda kullanılır.	<ul style="list-style-type: none"> Epitaksiyel filmlerin kontrollü büyütülmesi Monoatomik tabaka biriktirilmesi
Elektrokimyasal Buhar Biriktirme (EVD)	İki kısım proses içerir: <ul style="list-style-type: none"> CVD ile gözenek kapama EVD ile oksit oranını büyütme Metal ve oksijen kaynaklı prekürsörler reaksiyon ürünü ile ayrılmış ve substrat gözeneklerinin karşısındaki alanlar tanıtılır. Biriktirilmiş materyal sıkışmış gaz filmin büyümesini devam ettirmek için aynı iyonik ve elektronik iletkenliğe sahip olmalıdır.	Substrat gözenekleri üzerindeki elektronik iletken oksit filmler ve iyonik yoğunluğun biriktirilmesine olanak sağlar. Ancak bu bilinen CVD teknikleri ve diğer buhar işleme tekniklerinde kullanılmamaktadır.
Alev yardımcı CVD (FACVD)	Isınan kaynağı alevlendirmek için kullanılır. Oksit biriktirme için açık atmosferde uygulanabilir.	<ul style="list-style-type: none"> Düşük maliyet Reaksiyon bölgesine prekürsör buharını en kısa zaman da gönderilir ve prekürsör hızlı buharlaşır.
Aerosol Yardımlı CVD (AACVD)	<ul style="list-style-type: none"> Oksit biriktirme için açık atmosferde uygulanabilir. Aerosol prekürsör kullanımı üretilir. 	<ul style="list-style-type: none"> Reaksiyon bölgesine prekürsör buharını en kısa zaman da gönderilir ve prekürsör hızlı buharlaşır.

3.7. CVD Yönteminin Diğer Kaplama Teknikleri İle Karşılaştırılması

Şu ana kadar belirlenmiş en iyi iki buhar prosesi; CVD ve PVD yöntemlerinin karşılaştırılması Tablo 3.2 de verilmiştir. PVD teknikleri fizikçiler için geniş bir alanda kullanılmakta olup CVD bazlı tekniklerdeki gibi kimyasal reaksiyonlar ve kompleks kimyası içermemektedir.

3.8. CVD Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları

Her yöntemde olduğu gibi CVD yönteminin de avantaj ve dezavantajları vardır. CVD yönteminin avantajları şunlardır:

- Çok yoğun materyallerin üretiminde kullanışlı olması,
- Oldukça yüksek biriktirme oranlarındaki adhezyon ve tekrar üretilebilir homojen filmlerin üretiminde kullanılması,
- Homojen kompleks alaşım kaplamalarda kullanılması,
- Kontrollü CVD proses parametreleri ile CVD ürünlerinin belirli bir yöne doğru yönelimini, yüzey yapısını ve kristal yapısını kontrol etmek için uygun olması,
- Biriktirme oranı kolaylıkla ayarlanabilmekle beraber düşük biriktirme oranlarının mikro elektronik uygulamalarda kristal yapının oluşması için kullanılması. Ayrıca kalın korumalı kaplamaların oluşturulabilmesi için yüksek biriktirme oranları tercih edilmektedir.
- Konveksiyonel CVD tekniği için proses maliyetinin uygun olması,
- Haojenürler, hidrürler ve organik metaller gibi başlangıç kimyasal maddelerinin kullanılabilmesiyle III-V ve II-IV grup elementleri, sülfürler, oksitler, nitrürler, karbürler ve metal içerikli maddelerin geniş bir spektrumda biriktirme yapmasına olanak sağlamaktadır.
- Düşük biriktirme sıcaklıkları ile istenilen faz altlık yüzeyi üzerinde büyüme, çekirdeklenme ve buhar faz reaksiyonları esnasında düşük enerjilerde biriktirme yapılabilir. Ayrıca erime sıcaklıklarında ateşe dayanıklı materyaller üzerinde biriktirme yapılabilir. Örneğin ateşe dayanıklı bir materyal olan SiC (erime sıcaklığı 2700°C) için 1000°C de kimyasal biriktirme yapılabilir.

Kimyasal buhar biriktirme prosesinin dezavantajları şu şekilde sıralanmaktadır:

- Proseste kullanılan gazlar patlayıcı, alev alabilen, aşındırıcı ve zehirleyici özelliklerinden dolayı kimyasal ve güvenlik açısından tehlike oluşturabilmektedir.
- Ancak bu dezavantajlar çeşitli CVD yöntemleri kullanılarak (Elektrostatik Püskürtmeli Buhar Biriktirme (ESAVD), Yanmalı Kimyasal Buhar Biriktirme (CCVD) gibi) bu tehlikeler azaltılmaktadır.
- Kontrollü stokiometri ile birden fazla başlangıç maddesinin kullanımı farklı başlangıç maddeleri farklı buharlaşma değerlerine sahip olduklarından dolayı çok bileşenli materyallerin biriktirme yapması için zordur [16].

Tablo 3.2. CVD ve PVD yöntemlerinin karşılaştırılması [16]

CVD	PVD
Çok yönlü reaktör ve/veya vakum sistemi	Çok yönlü reaktör ve vakum sistemi
Vakum sistemi olmayan basit biriktirme donanımları ESAVD, FAVD ve CCVD gibi CVD türlerine kolayca uyarlanabilmektedir.	Vakum sistemi buhar türlerin üretimini kolaylaştırmak için kesinlikle istenmektedir.
LPCVD, PACVD, MOCVD ve EVD teknikleri pahalıdır. AACVD ve FACVD diğerlerine göre maliyeti düşük tekniklerdir.	Tüm PVD teknikleri pahalıdır.
Kompleks kaplamada bileşenlerin belirli şekilleri vardır.	Kompleks kaplamada bileşenlerin belirli şekillerinin olması zordur.
Kimyasal prekürsörler uçucu ve zehirleyici özelliklerdedir.	Sinterlenmiş katı hedefler/kaynaklar kullanımı pahalıdır ve bunlarda karşılaşılan zorluklar : <ul style="list-style-type: none"> • Geniş biriktirme alanı • Biriken maddelerin stokiometrisi veya bileşimi değişkenlik göstermektedir.
Az uçucu ve çevre dostu prekürsörler ESAVD ve CCVD gibi CVD çeşitlerine uyumludur.	Çok yada tek hedeflerde filmlerin stokiometrisini kontrol etmek zordur. Çünkü farklı elementler istenen lazer ısı çekim metodu farklı oranlarda buharlaşır veya saçılır.
Çok kaynaklı prekürsörler stokiometrisi olmayan filmler üretmektedir. Tek kaynaklı prekürsör kullanılarak bunun üstesinden gelinmiş olur.	
Bilinen CVD metodlarında yüksek, orta, düşük biriktirme sıcaklıkları PACVD ve MOCVD gibi CVD çeşitlerinde başarılı bir şekilde uygulanmaktadır.	Düşük biriktirme sıcaklıkları uygulanmaktadır.

BÖLÜM 4. KALAY VE KALAY BİLEŞİKLERİ

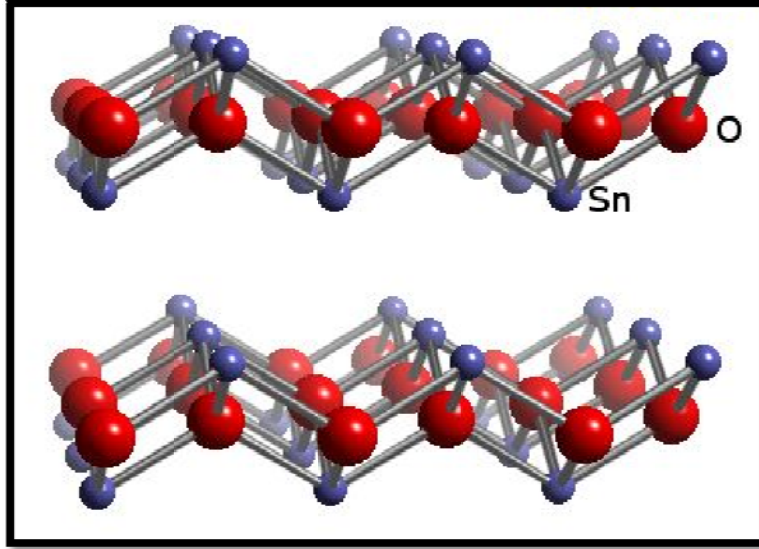
Kalay elementinin atom numarası 50, atom ağırlığı 118,70 g/mol olmakla beraber periyodik cetvelde 5. periyot IVA grubunda bulunmaktadır. Kalay +2 ve +4 olmak üzere iki yükseltgenme basamağına sahiptir. Beyaz kalay kristalleri hacim merkezli tetragonal yapıda iken gri kalay kristalleri kübik yapıdadır. Kalay elementi oldukça yumuşak olup zehirli değildir. Kalay çok değişik bileşikler oluşturabilmektedir. Bu bileşiklerin çoğunu ise oksitler oluşturmaktadır. Bu oksitlerden en önemli olanları: SnO, SnO₂, Sn(OH)₂, Na₂Sn(OH)₆, K₂Sn(OH)₆. Kalayın oksitli bileşiklerinden yarı iletken uygulamaları için en çok kullanılanı SnO₂ bileşiğidir [17].

SnO (kalay(II) oksit), *stannous oxide* olarak adlandırılmaktadır. Bu bileşiğin molekül ağırlığı 134,70 g/mol ve ayrışma sıcaklığı 1080°C olmakla beraber koyu mavi siyah renkte olup, yüksek metalik parlaklıkta kristal yapıya sahiptir. SnO bileşiğinin kristal yapısı Şekil 4.1 de gösterilmiştir. Hazırlama şartlarına bağlı olarak kahverengi, koyu yeşil ve mor renklerini gösterebilmektedir. SnO bileşiğindeki elementlerin yüzde olarak birleşme oranları, O (% 11.88), Sn (%88.12) olarak hesaplanmıştır. Bu bileşik 385°C'ye kadar kararlı iken bu sıcaklığın üzerinde aşağıda belirtilen reaksiyonda görüldüğü gibi kalay ve kalay oksit e dönüşmektedir. SnO bileşiği cam sanayisinde Au-Sn, Cu-Sn ve yakut camlarının üretiminde kullanılmaktadır [17].



SnO₂ (kalay(IV)oksit) *Stannic-Oxide* olarak adlandırılmakla birlikte bu bileşiğin mineral olarak adlandırılması ise *Cassiterite* olarak yapılmaktadır. SnO₂ bileşiğinin molekül ağırlığı 150,7 g/mol ve ayrışma sıcaklığı 1927°C olmakla beraber beyaz renkli bir bileşiktir. Hem SnO hem de SnO₂ bileşikleri tetragonal kristal yapısına sahiptirler. SnO₂ bileşiğinin kristal yapısı Şekil 4.2 de gösterilmiştir. SnO₂

bileşindeki elementlerin yüzde olarak birleşme oranları O(%21,23), Sn(%78,77) olarak hesaplanmıştır [18].

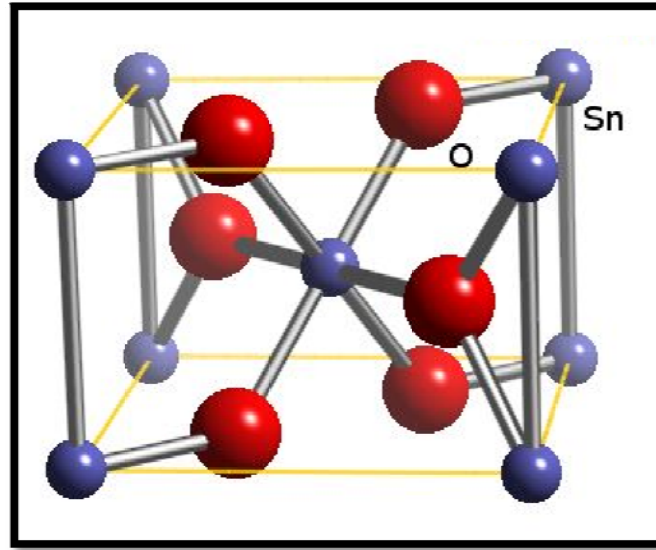


Şekil 4.1. SnO bileşiminin kristal yapısı [19]

SnO₂ filmleri saydam özelliklerinin yanı sıra çeşitli katkı maddeleri ile katkılandığı zaman elektriksel iletkenliği yüksek, kimyasal etkenlere karşı dayanıklı, çeşitli cam yüzeylere iyi yapışan ve güçlü mekanik özelliklere sahip olmaktadır. Saf halde n-tipi elektriksel iletkenliğe sahip olan SnO₂'nin bant aralığı 3,6-4 eV arasında değişkenlik gösterdiğinden dolayı görünür bölgenin tamamını kapsayan optik geçirgenlik özelliğe sahiptir. SnO₂ tetragonal yapıda kristalleşirken örgü sabitleri a=b= 4,738 Å, c= 3,118 Å ve kırılma indisi ise n= 1,9997 olarak hesaplanmaktadır. SnO₂ nin bazı özellikleri Tablo 4.1 de verilmiştir.

SnO ve SnO₂ bileşiklerini kalayın +2 veya +4 yüklü iyon hali belirlemektedir. Bu bileşikleri kıyasladığımızda SnO₂ bileşiminin çoğu yönden SnO bileşiminden daha baskın özelliklere sahip olduğu görülmektedir.

Örneğin SnO bileşiminin elektronik band aralığı tam olarak bilinmemekle beraber bazı kaynaklarda 2,5-3 eV arasında belirtilmektedir. Buna karşın SnO₂ bileşiminde ise bu değer 3,6 eV olarak tanımlanmaktadır [20].



Şekil 4.2. SnO₂ bileşiğinin kristal yapısı [19]

SnO₂ bileşiği *tetragonal* yapıda olup kristal yapısının yönelimleri Tablo 4.2 de belirtilmiştir. Tablo 4.2 de belirtildiği gibi yönelmeler sırasıyla en çok *1 1 0*, *1 0 1* ve *2 1 1* şeklindedir.

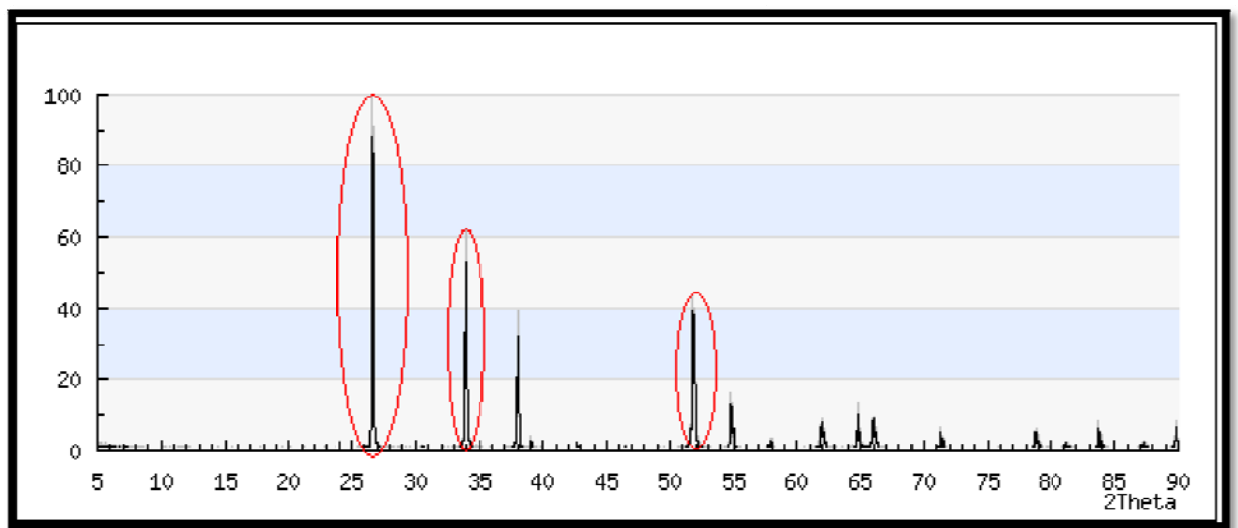
Tablo 4.1. SnO₂ bileşiğinin genel özellikleri [20]

Özellik	SnO ₂
Mineral ismi	Cassiterite
Kristal yapısı	Tetragonal,rutil
Latis sabitleri (nm)	A = 0.474, b = 0.319
Yoğunluk(g cm ⁻³)	6.99
Mohs sertliği (50)	6.5
Erime nok.(°C)	>1900
Metalin erime nok.(°C)	232
500 °C deki metalin buhar basıncı (Torr)	5x10 ⁻⁹
Band aralığı (Ev)	3,6
N tipi katkı maddeleri	Sb, F, Cl

Cassiterite kristal yapının X ışınları kırınımındaki epitaksiyal ilişkisi Şekil 4.3 de belirtildiği gibidir [21].

Tablo 4.2. SnO₂ bileşiminin kristal yönelimleri [21]

2 - θ	Yoğunluk	h k l
<u>26,61</u>	<u>100,00</u>	<u>1 1 0</u>
<u>33,91</u>	<u>77,96</u>	<u>1 0 1</u>
37,99	21,73	2 0 0
39,01	3,62	1 1 1
42,68	1,27	2 1 0
<u>51,82</u>	<u>58,50</u>	<u>2 1 1</u>
54,81	13,74	2 2 0
57,88	6,69	0 0 2
61,94	12,13	3 1 0
64,80	12,57	1 1 2
66,03	15,79	3 0 1
71,35	6,08	2 0 2
78,79	9,27	3 2 1
81,22	2,94	4 0 0
83,80	6,26	2 2 2
87,33	2,98	3 3 0
89,88	7,48	3 1 2



Şekil 4.3. Cassiterite bileşiminin X ışınları kırınımı [21]

4.1. SnO₂ Bileşiminin Uygulama Alanları

SnO₂ bileşiminin yüzey ve materyal özellikleri ile uygulamaları genellikle; saydam iletken oksitler (TCO) de incelenmektedir. SnO₂ oksit materyallerin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. SnO₂, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde yüksek optik saydamlık ile düşük elektriksel direnç göstermektedir. Özellikle güneş hücrelerindeki elektrot materyaller, ışın yayan diyotlar, düz ekran panelleri ve diğer opto elektronik araçlar ile geçirgen alan etkili transistörler gibi saydam elektroniklerde foton ışınlarını engellemeksizin elektrik etkileşimine gerek duymaktadır [22]. SnO₂ ve TCO ların diğer bir özelliği de görünür bölgede saydam olmalarına rağmen kızıl ötesi ışınları için yüksek yansıtıcı olmasıdır [23].

Bu özellik günümüzde enerji koruma materyallerinde SnO₂ nin kullanımını önemli yapmaktadır. SnO₂ kaplı camlar ışığın geçmesine izin verirken binalarda ısı kaybını engellemektedir. Akıllı pencere olarak adlandırılan ileri teknoloji ürünü camlarda da TCO lar elektriksel etkileşim gerçekleştirmekte ve renk değişimi gözlenebilmektedir [24].

Kullanılan materyaller tüm CVD uygulamalarında kaplanan filmlerin iletkenliği katılan maddeler ile artmaktadır. SnO₂ bileşiği için genellikle katyon katkı maddesi olarak Sb, anyon katkı maddesi olarak F elementi kullanılmaktadır. SnO₂ bileşiminin iletkenliği katkılı maddelerle artmasına rağmen ZnO ve In₂O₃ bileşikler katıldıkları zaman düşük iletkenlik değerleri göstermektedir [25].

TCO materyaller 0,4-1,5 µm arasında ki dalga boylarında saydam özelliğe sahiptirler. Kısa dalga boylarında (yüksek enerjide) valans bandından iletkenlik bandına doğru elektronlar geçmektedir. Uzun dalga boylarında (düşük enerjide) ise plazma kesitinden dolayı ışın geri yansımaktadır. Plazma frekansının azalmasıyla materyalin artan iletkenliği uzun dalga boylarının saydamlılığını azaltmaktadır [26].

4.2. SnO₂ Filmlerin Üretim Yöntemleri

4.2.1. Püskürtme yöntemi

Kimyasal bir yöntem olan püskürtme yönteminde SnO₂ filmleri 350-450°C sıcaklığında tutulan cam altlıklar üzerine su ve alkolde çözülmüş SnCl₄ ün püskürtülmesi ile elde edilmektedir. Püskürtülen çözeltilerdeki SnCl₄ yine çözeltilerdeki su ve alkolle sıcak altlıklar üzerinde hidrolize uğrar ve böylelikle SnO₂ filmi büyütülür. Burada su oksitleyici madde olarak kullanılmaktadır. Gerçekleşen bu reaksiyon tersinir ve endotermik olarak aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir:



İletkenliği arttırmak amacı ile çözeltilere SbCl₅, NH₄F, HCl ve Freon gazı ilave edilebilir. Bu yöntemde en önemli sistem parametreleri cam altlıkların cinsi, püskürtülen çözeltilerin miktarı, birim zamanda kullanılan gazın miktarı, püskürtme, püskürtme başlığı ile cam altlıklar arası uzaklık ve sıcaklıktır. Filmlere F, Sb, In gibi elementler katkılılandırıldığında filmlerin öz dirençleri 10⁻⁴Ω.cm ye kadar düşmektedir. Bu yöntemle üretilen filmlerin görünür bölge saydamlığı %85-90 arasında iken kızıl ötesi bölgede yansıtıcılığı %90-95 arasında olmaktadır [27].

4.2.2. Vakumda büyütme yöntemi

Bu yöntemle 10⁵-10⁶ Torr vakumda cam altlıklar üzerine öncelikle yüksek saflıkta kalay buharlaştırılır. Daha sonra kalay kaplı cam altlıklar atmosfer basıncında 350-600°C de oksitlenerek SnO₂ filmi büyütülür. Film kalınlığı oksitleme süresine bağlı olarak değişmektedir. Bu yöntemle elde edilen filmlerin öz dirençleri 10⁻³Ω.cm iken optik geçirgenlikleri %90 civarındadır. Bu yöntem SnO₂ filmlerin üretilmesinde kullanılan pahalı yöntemlerdendir [27].

4.2.3. Vakumda ani buharlaştırma yöntemi

Bu yöntem ile SnO₂ tozları asal gaz atmosferi içinde bir süre fırınlanmaktadır. Elde edilen tozlar, vakum altında SnO₂'nin süblimleşme sıcaklığına kadar ısıtılmış bir alümina potaya yavaşça dökülmektedir. Ani buharlaşan SnO₂ 400°C de tutulan cam altlıklar üzerine amorf yapıda büyütülmektedir. Buharlaşma esnasında ortamın ortalama basıncı 10⁻⁴ Torr dan küçük olmaktadır. Bu yöntem ile hazırlanan filmlerin saydamlıkları %70-80 arasında iken öz dirençleri 10⁻⁵Ω.cm değerinde olmaktadır [27].

4.2.4. Sıçratma yöntemi

Bu yöntemle SnO₂ ve katkılı In₂O₃ filmleri elde edilmektedir. In₂O₃ + SnO₂ karışımı 900°C de tutulan elektrota konularak 30 milibar basınçtaki Ar atmosferine uygulanan 4300 voltluk RF gerilimi ile başlamaktadır. Bu yöntemle elde edilen filmlerin dirençleri 2.10⁻⁴Ω.cm iken optik geçirgenlikleri ise %80 civarındadır. Bu yöntemle ucuz ve verimli filmler üretmek mümkündür [27].

4.2.5. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi

CVD yöntemi ile SnO₂ filmleri kalay klorür veya organometalik kalay bileşiği buharının yüksek saflıkta silisyum ve cam altlıklar üzerine oksitlenmesi ile elde edilmektedir. Bu yöntemle buharlaştırıcı yardımıyla buharlaştırılan kalay bileşiği oksijen gazı yardımıyla sıcak fırına taşınmaktadır.

Kalay bileşiklerinin buharı 400-600°C sıcaklıklar arasında altlıklar üzerinde birleşerek SnO₂ filmlerini meydana getirmektedir. CVD ile elde edilen filmlerin öz dirençleri 1,8.10⁻³Ω.cm değerindedir. Ayrıca görünür bölgedeki optik geçirgenliği %80-85 civarında değişmektedir. CVD yöntemi ile hem verimli hem de ekonomik olarak SnO₂ ince filmleri elde etmek mümkündür. SnO₂ ince film üretmek için kullanılan yöntemlerin karşılaştırılması Tablo 4.3 de belirtilmiştir.

Tablo 4.3. SnO₂ filmleri elde etmek için kullanılan yöntemlerin karşılaştırılması [27]

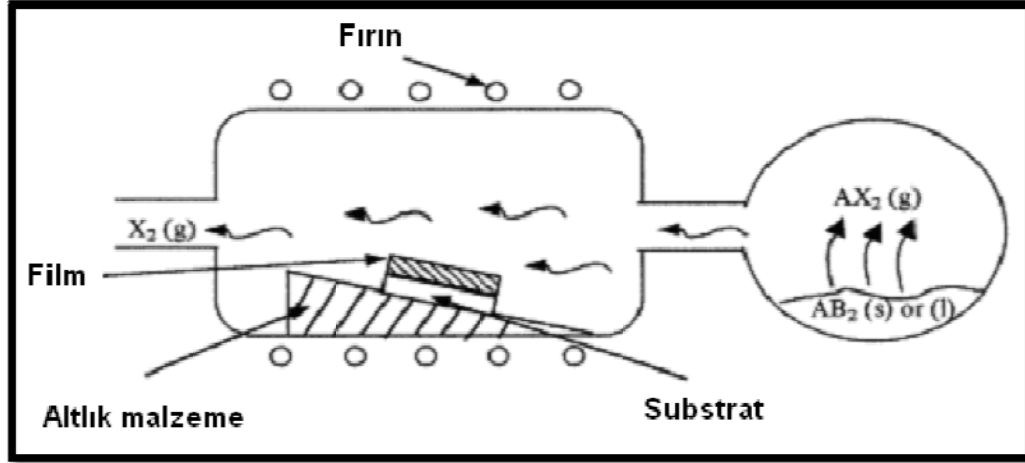
	Püskürtme Yöntemi	Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)	Vakumda Buharlaştırma	Vakumda Ani Buharlaştırma	PVD
Kullanılan malzeme	SnCl ₄	SnCl ₄ ,CH ₃ ,SnCl ₂	Sn	Toz SnO ₂	In ₂ O ₃ , SnO ₂
Taban sıcaklığı (°C)	350-500	250-500	250-600	400	-
Büyüme ortamı	N ₂ ,Hava	N ₂ ,Hava	10 ⁻⁴ ,10 ⁻⁶ Torr Argon basıncı	10 ⁻⁴ Torr Argon basıncı	10 ⁻⁴ Torr Argon basıncı
Büyüme hızı (Å/sn)	10	10	-	1-5	5
Başlangıç maddesi	NH ₄ F,SbCl ₅ ,	SnCl ₂ ,SnCl ₄ ,SbCl ₅	-	-	SnO ₂
Optik geçirgenlik (%)	80-90	80-85	90	70-90	80
Kızıl ötesi yansıtıcılık (%)	90-95	-	-	-	-
Homojen üretim	İyi	İyi	İyi değil	İyi değil	Çok iyi
Film kalitesi	İyi	Çok iyi	İyi değil	İyi değil	Çok iyi
Maliyeti	Çok ucuz	Ucuz	Çok pahalı	Çok pahalı	Pahalı

4.3. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemiyle SnO₂ Biriktirme

SnO₂ filminin gaz sensörü, güneş pilleri elektrotları gibi özellikleri bulunmaktadır. Bu özellikler için SnO₂ filmi CVD yöntemiyle kolaylıkla elde edilebilmektedir. Kaplamanın geniş yüzeylerde homojen olması istenmekle beraber ince filmlerdeki dağılım gaz reaksiyonlarına, yüzey reaksiyonlarına, CVD reaktöründeki deneysel parametrelere ve reaktör içindeki taşınım olaylarına bağlıdır [27]. CVD kaplamanın sistematik görünümü Şekil 4.4 de belirtildiği gibidir.

4.3.1. SnO₂ kaplamalar için altlık seçimi

SnO₂ kaplamalardaki oksitlenme reaksiyonu 400°C nin üzerinde olduğundan altlık malzemelerin yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmaları gerekmektedir. SnO₂ kaplamalar için genellikle, borosilikat cam ve silisyum wafer kullanılmaktadır.



Şekil 4.4. CVD kaplamanın sistematik görünümü [27]

4.3.2. Başlangıç maddesi kimyası

Hem ekonomik hem de verimli SnO₂ kaplamaları üretebilmek için prekürsörün kimyasal ve kinetik özellikleri kaplama tabakası üzerinde iyi büyümeli ve reaktörde gerçekleşmesi istenen reaksiyonların kolaylıkla gerçekleşmesi gerekmektedir. CVD yöntemiyle üretilen SnO₂ kaplamalarda kullanılan prekürsörün özellikleri şu şekilde tanımlanmaktadır:

- Oda sıcaklığında kararlı
- Düşük buharlaşma sıcaklığına sahip olması
- Düşük sıcaklıklarda kararlı olması
- İnce film üretimi için düşük biriktirme oranına, kalın film üretimi için yüksek biriktirme oranına sahip olmalı
- Zehirleyici, patlayıcı ve parlayıcı özelliklere sahip olmamalı
- İnce film uygulamaları için maliyeti uygun olmalı

- Endüstriyel olarak elektriksel uygulamalarda kolay elde edilebilir ve yüksek kalitede olmalı

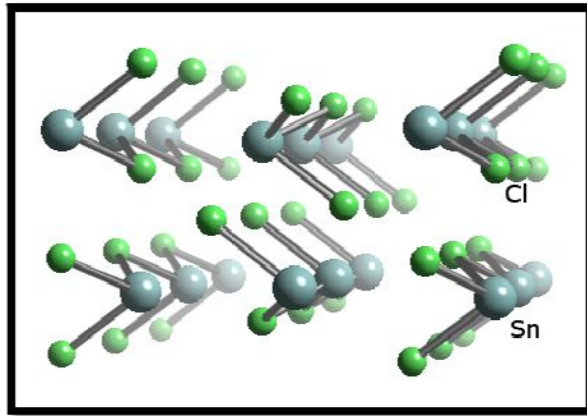
CVD yöntemiyle üretilen SnO₂ kaplamalarda kullanılan başlangıç maddeleri: SnCl₂, SnCl₄, SnCl₂.2H₂O, SnCl₄.5H₂O, (CH₃)₂SnCl₂, (CH₃(CH₂)₃)Sn(O₂CCF₃)₂, Sn(CH₃)₄, Sn(C₄H₉)₂(CH₃COO)₂, (C₄H₉)SnCl₃ olarak verilebilir [27].

4.3.3. SnO₂ kaplamada kullanılan bazı başlangıç maddeleri ve kimyasal reaksiyonları

SnCl₂ prekürsörünün uçuculuğu çok yüksek olmasına rağmen SnO₂ kaplamalarda çok sıklıkla kullanılmaktadır. Kullanılan bu prekürsör ile gerçekleşen reaksiyon şu şekilde olmaktadır:

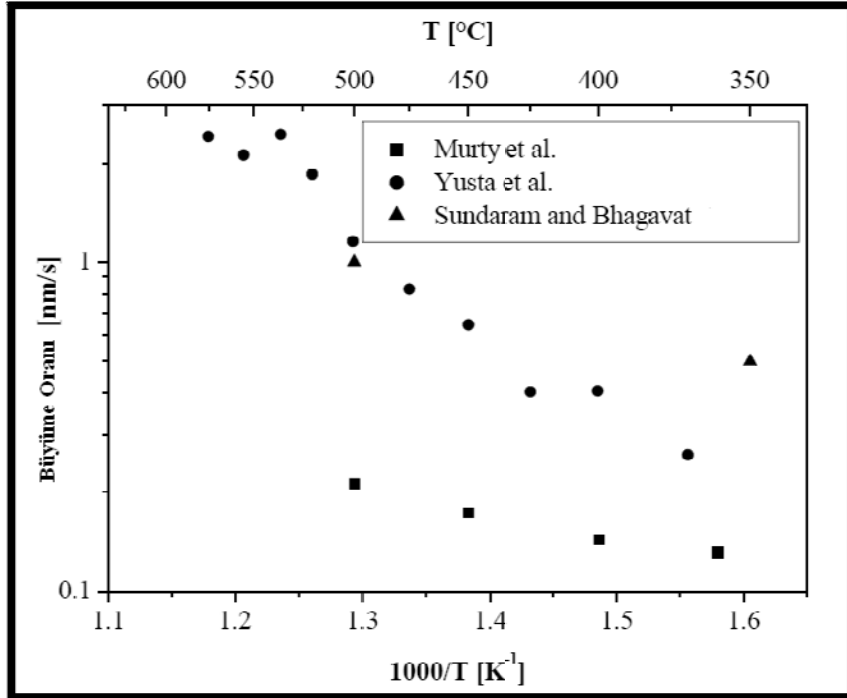


SnCl₂ prekürsörü ile yapılan SnO₂ kaplamalarda reaktör sıcaklığı yapılan araştırmalar sonucu 500°C civarında olduğunu belirtmektedir. Bu sıcaklıklarda sisteme O₂ gazı verildiğinde SnCl₂ prekürsörü ile tam reaksiyon vermektedir. Gerçekleşen reaksiyon düşük aktivasyon enerjisine sahip olmakla beraber yaklaşık olarak 58 kJ/mol değerindedir. Ayrıca Sn-Cl bağının kopması için gerekli olan enerji 320 kJ/mol'dür. Sn-Cl bağının geometrisi Şekil 4.5 de verilmiştir [27].



Şekil 4.5. Sn-Cl bağının geometrik şekli [19]

SnCl₂ prekürsörü ile yapılan çalışmalarda sıcaklığın büyüme etkisi Şekil 4.6 da belirtilmektedir.

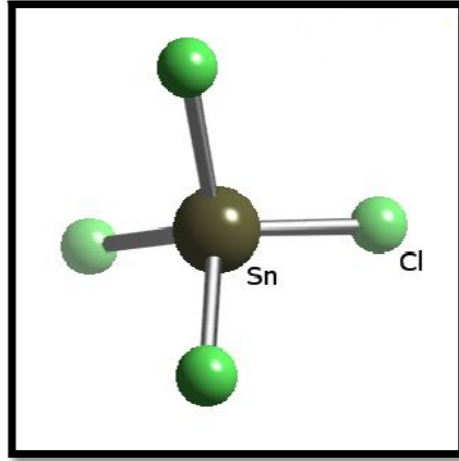


Şekil 4.6. Sıcaklığın büyüme etkisi [27]

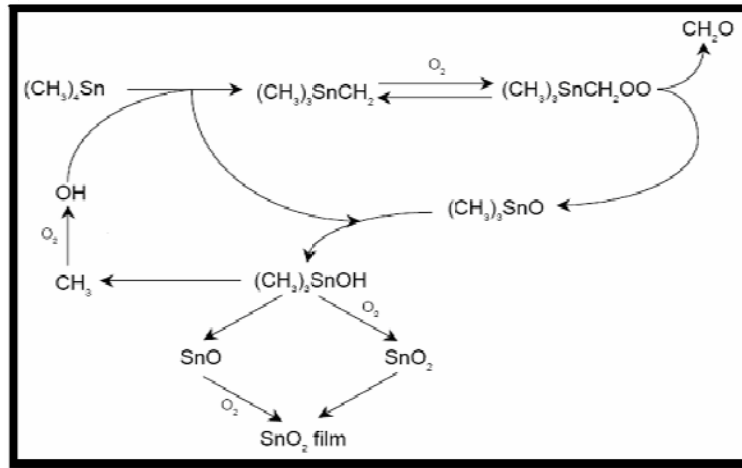
SnO₂ kaplamalarda genellikle kullanılan bir diğer prekürsör ise SnCl₄'tür. Bu prekürsör bünyesinde fazla miktarda Cl bulunduğundan çok zehirleyicidir. Bundan dolayı bu prekürsör ile yapılan çalışmalarda daha fazla dikkatli olunmalıdır. SnCl₄ prekürsöründeki elementlerin ayrışması gerekli olan aktivasyon enerjisi 144,8 kJ/mol olmakla beraber CVD reaktöründe O₂ ile gerçekleşen reaksiyon şu şekilde olmaktadır:



SnCl₄ prekürsöründeki atomların geometrisi Şekil 4.7 de belirtildiği gibidir. CVD yöntemiyle SnO₂ elde etmek için kullanılan diğer prekürsörler (Sn(CH₃)₄ ve (CH₃)₂SnCl₂) ile gerçekleşen reaksiyonlar Şekil 4.8 deki gibi gösterilebilir [27].



Şekil 4.7. SnCl₄ bileşiğinin geometrik gösterimi [19]

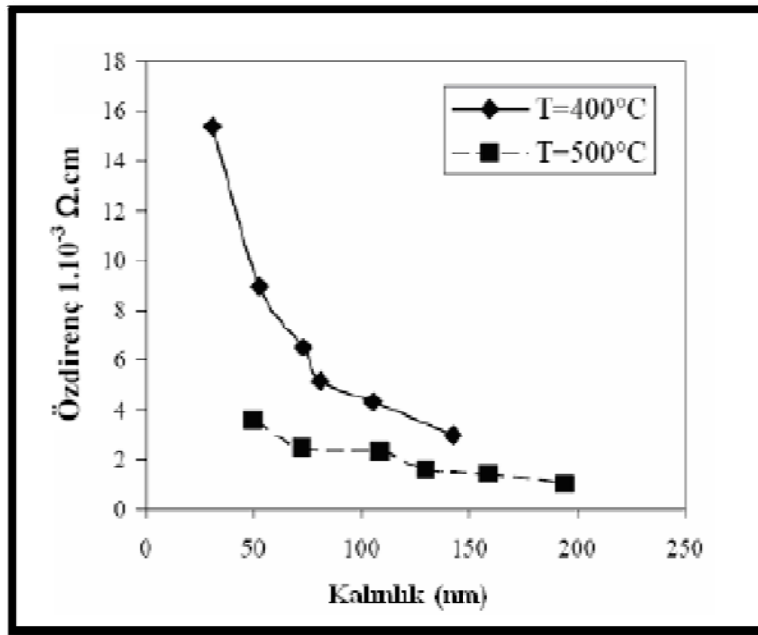


Şekil 4.8. SnO₂ elde etmek için kullanılan prekürsörlerin reaksiyonları [27]

4.3.4. CVD yöntemiyle üretilen SnO₂ ince film kaplamalara deneysel parametrelerin etkisi

CVD ile SnO₂ ince film kaplamalarda deneysel parametreler reaktör sıcaklığı, gaz akış hızı ve kaplama süresi olarak belirlenmektedir. Tüm parametreler sabit tutulup sadece kaplama süresi arttırıldığında kaplanan tabakası kalınlığı artmaktadır. Böylelikle tabaka kalınlığının artması sonucu büyük taneler elde edilmekle beraber bunun sonucu olarak tane sınırı azalmaktadır. Tane yapılarının büyümesi ve tane sınırlarının azalması elektriksel hareketliliğinin daha kolay olmasını sağlamakta ve böylelikle öz dirençte düşüş gözlemlenmektedir.

Bu durum iletkenlik, kızıl ötesi yansıtıcılık ve bunlara benzer özelliklerle doğrudan ilgilidir. Ayrıca film kalınlığının artması ile optik soğurma artmakta ve böylece optik geçirgenlik azalmaktadır. Film kalınlığının artması yapıdaki yönelmeleri etkilemekle beraber optik ve elektriksel özellikler üzerinde değişik etkilere sebep olmaktadır. Şekil 4.9 da belirtildiği gibi sıcaklık artışı ile tabaka kalınlığı artmakta ve öz direnç azalmaktadır. [28].



Şekil 4.9. SnO₂ filmlerde kalınlık öz direnç ilişkisi [27]

SnO₂ ince film kaplamalarda sadece sıcaklık parametresi arttırıldığında yine kaplama tabakasının kalınlığı artmakta ve büyük taneler oluşmaktadır. Böylelikle yapıdaki elektriksel hareketlilik artmakla beraber öz direnç ve optik geçirgenlik azalmaktadır.

SnO₂ ince film kaplamalarında Sn ve O arasındaki reaksiyonun tam verimle gerçekleşmesi için oksijen akış hızının yüksek olması gerekmektedir. Aksi halde SnO₂ bileşiği yerine SnO bileşiği oluşmaktadır. Bu durum elektriksel ve optik özellikleri değiştirmekle beraber yapıda SnO bileşiğinin olması filmin öz direncini arttırmaktadır [27].

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Giriş

Kalay (IV) oksit (SnO_2) ince filmlerin üretimi uygulanacağı alana, film kalınlığına, tane boyutuna, morfolojisine ve kaplamanın gerçekleştirileceği altlık malzemesine bağlı olarak birçok üretim yöntemi ile gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntemlere örnek olarak daldırma ile kaplama, reaktif termal buharlaştırma [30], elektron demeti ile buharlaştırma [31], sol-jel [32], kesikli (pulse) lazer biriktirme, elektron siklotron rezonans sıçratması [33], moleküler demet epitaksiyeli [34], spray piroliz [35], plazma polimerizasyon, kalay bileşiklerinin ya da alaşımlarının şarj boşalması ile biriktirilmesi [36], döndürme ile kaplama ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) verilebilir. Bu yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiş olan kaplamaların film niteliklerinde çok büyük değişmelerin olduğu gözlemlenmiştir. Üretilmiş olan filmlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri mikro yapısına, kimyasal bileşimine ve tercihli yönelimine bağlı olarak değişkenlikler göstermektedir.

Bu çalışmada hem yüksek saflıkta ürün üretimi hem de kullanım esnekliği göz önüne alınarak kalay (IV) oksit filmlerin üretimi kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalarda Proterm 6300 tüp fırın içerisine 318 paslanmaz çelik boru konularak, istenen atmosfer koşullarında çalışma imkanı verecek bir reaktör Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarında üretimleri gerçekleştirilmiştir. Cihazda paslanmaz çelik kullanılmasının nedeni kaplama sonucu oluşan kimyasal reaksiyonlar ile açığa çıkan ürünlerden daha az etkilenmesidir. Ayrıca bu sistem diğer hazır sistemler ile karşılaştırıldığında daha ucuz olması da bir diğer nedenidir.

Başlangıç maddesini (prekürsör) buharlaştırmak için balon ısıtıcı (mantel) kullanılarak kontrollü bir şekilde ısıtma yapılmıştır. Altlık malzemesi olarak %99,999 saflıkta Si Wafer kullanılmıştır. Altlık malzemesi olarak Si Wafer tercih edilmesinin nedeni yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı olmasıdır. Kaplama işlemi esnasında oksitleyici ortamı sağlamak için %99,95 saflıkta oksijen içeren endüstriyel boyutta oksijen tüpü kullanılmıştır.

5.2. Altlık Hazırlama İşlemi

Kaplama prosesinde Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X-ışınları Difraksiyonu (XRD), Atomik Güç Mikroskobu (AFM) analizleri için 2x2 cm² alanlı ve 1mm kalınlığında Si Wafer, elektriksel direnç testleri için 2x2 cm² alanlı 1 mm kalınlığında 7059 Corning cam altlıkları kullanılmıştır. Kaplama öncesinde Si Wafer ve 7059 Corning camlarının temizlik işlemlerinde sırasıyla aşağıdaki işlemler gerçekleştirilmiştir;

Si Wafer temizliği

- Aseton (oda sıcaklığında 2 dakika bekletme)
- Saf su (oda sıcaklığında)
- Metanol (oda sıcaklığında)

7059 Corning cam temizliği

- Kromik asit çözeltisinde bekletme
- Saf suyla yıkama ve kurutma

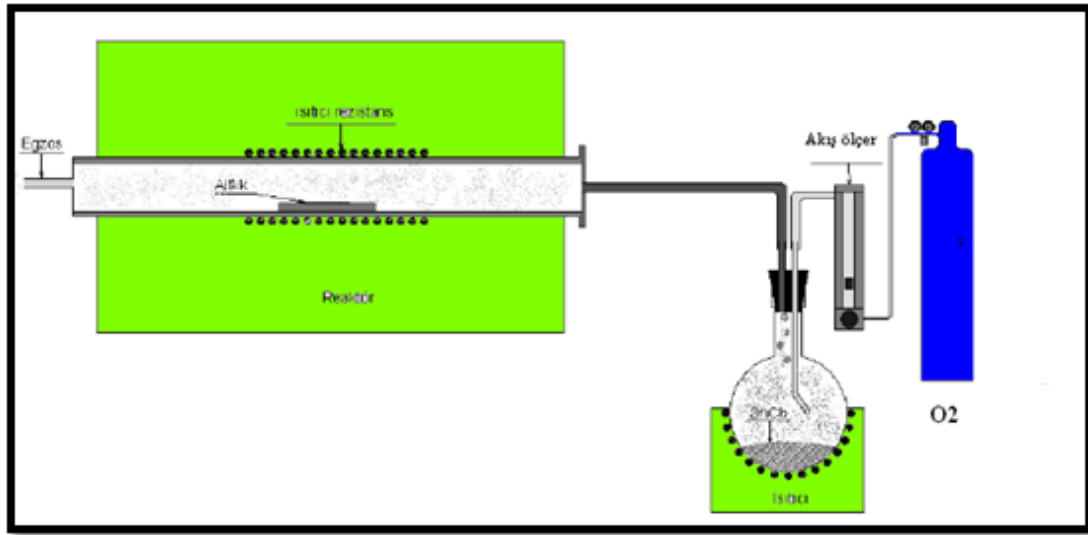
5.3. Kaplama İşlemleri ve Kontrolü

CVD tekniği kullanılarak SnO₂ ince filmlerin üretilmesi için SnCl₂.2H₂O bileşiği ve %99,95 saflıkta O₂ gazı kullanılmıştır. SnCl₂.2H₂O bileşiği 300°C ye kadar reaktör fırının dışında çift boyunlu reaksiyon balonu içerisinde mantolu ısıtıcı ile ısıtılmıştır. Bu ısıtma işlemi ayarlanmış fırın sıcaklığına 7 dakika kala başlatılmıştır. Fırın istenilen sıcaklığa geldiğinde reaksiyon balonu içerisinde 0,1 - 0,3 barlık O₂ gazı verilmiştir.

Tablo 5.1. Deneysel çalışma parametreleri

Fırın sıcaklığı (°C)	Kaplama süresi (dk.)	O ₂ akış hızı (cm ³ /dk)
400	15	150
400	15	450
400	15	750
400	30	150
400	30	450
400	30	750
400	45	150
450	15	150
450	15	450
450	15	750
450	30	150
450	30	450
450	30	750
450	45	150
500	15	150
500	15	450
500	15	750
500	30	150
500	30	450
500	30	750
500	45	150
550	15	150
550	15	450
550	15	750
550	30	150
550	30	450
550	30	750
550	45	150

Sıcaklık ayarı yapılmış fırın içerisine $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin O_2 gazı yardımıyla hem reaksiyona girip SnO_2 bileşiğini oluşturması hem de reaktör fırınına taşınması sağlanmıştır. Reaktör fırınına itilen $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiği reaktör içindeki yüksek sıcaklıkta parçalanma reaksiyonu sonucu Cl_2 gazı ve H_2O çıkışı olmakla beraber Sn bileşiği O atomları ile birleşerek SnO_2 bileşiğini oluşturmuşlardır. Bu işlem esnasında altlık malzemeler üzerinde SnO_2 ince filmleri oluşmaktadır. Kimyasal Buhar Biriktirme yöntemiyle yapılan deneysel çalışmaların parametreleri Tablo 5.1 de belirtildiği gibidir. Tez çalışmasında kullanılan CVD reaktörün şekli Şekil 5.1 de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. CVD reaktörün şekli [27]

5.4. Karakterizasyonu

5.4.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Karakterizasyon işlemi için elektron görüntüleri Jeol 6060 LV model elektron mikroskobunda incelenmiş olup deneyler sonucu elde edilen SnO_2 yapıları literatürle karşılaştırılmıştır. Değişen deney sıcaklıkları ve sürelerinde tane yapısının nasıl değiştiği gözlenmiştir. Aynı cihaz kullanılarak numunelere EDS analizi yapılmış ve bu analiz ile yapıdaki Sn ve O oranının SnO_2 nin stoikiyometrik oranına uygunluğu araştırılmıştır.

Tez çalışmasında üretilmiş ince filmlerin yüzey morfolojileri için elektron mikroskobu kullanılmasının nedeni ara çözünürlüğü 0,5 nm ye kadar değişen çözünürlüklerde elektrostatik olarak daha düşük seviyede görüntüler elde edilebilmesidir.

5.4.2. X-ışınları kırınım ölçümleri (XRD)

X-ışınları difraksiyon verilerinin en basit kullanım şekli faz tanımlamasıdır. Her bir kristalin kendine özgü bir difraksiyon paterni ortaya çıkmaktadır. Tanımlama işlemi pratik olarak ASTM (American Society for Testing and Materials) tarafından yayımlanan X-ışınları veri dosya katoloğundan (JCPDS) alınmış standart bir patern kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekillerden elde edilen pikler “*Cassiterite*” formunda kalay oksittir.

Tez çalışmasında Rikargu D/MAX/2200/PC model XRD cihazı kullanılmıştır. X-ışınları taraması 20° ile 90° arasında 1°/dk. hızla gerçekleştirilmiştir. X-ışınları analizi ile piklerin çözümlenmesi yapılmış ve bu sonuçlar yorumlanarak SnO₂ yapısının elde edilip edilmediği kontrol edilmiştir. Kaplamada sıcaklık ve süre değişiminin tanelerin büyüme yönlerine nasıl etki ettiği incelenmiştir.

5.4.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Atomik Kuvvet Mikroskopların (AFM) çözünürlüğü nanometre seviyesine kadar inebilmektedir. Elektronik, telekomünikasyon, biyoloji, kimya ve uzay endüstrilerinde yoğun olarak kullanım alanına sahiptirler. AFM ler atomik seviyede yüzey işlemleri gerçekleştirmekle beraber nano seviyede yüzeyin taranmasını sağlamaktadırlar. Bu cihazla ölçülen yüzey özellikleri sivri konik bir uç ile numune yüzeyi arasındaki etkileşim kuvvetleridir.

Tez çalışmasında üretilmiş olan SnO₂ ince filmlerin 3 boyutlu yüzey yapısı ve Ra pürüzlülük değerleri NT-MDT/NTEGRA AFM cihazı kullanılarak alınmıştır. Yapılan çalışmada AFM analizleri için 10µm x10 µm lik alanda 1Hz. hızında alan taraması yapılmıştır.

Tarama yapmak için yarı iletken NSG30 tarama ucu kullanılmıştır. Yapılan bu analizler sonucunda sıcaklık, süre ve akış hızının yüzey morfolojisine etkisi incelenmiştir.

5.4.4. Elektriksel özelliklerin karakterizasyonu

SnO_2 ince filmlerin elektriksel iletkenliğini ölçebilmek için en çok kullanılan yöntem *dört uç (four probe)* yöntemidir. Bu yöntem aynı zamanda yarı iletkenlerin özdirençlerini doğrudan ölçmektedir. Özdirenç ölçümü Lucas pro-4 isimli cihaz kullanılarak dört uç ölçüm yöntemi ile yapılmıştır. Böylelikle farklı sıcaklık ve sürelerde yapılan kaplamaların özdirenç ve elektriksel iletkenliklerinde oluşan değişimler incelenmiştir.

BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. SnO₂ Kaplamanın X-Işınları Analizi

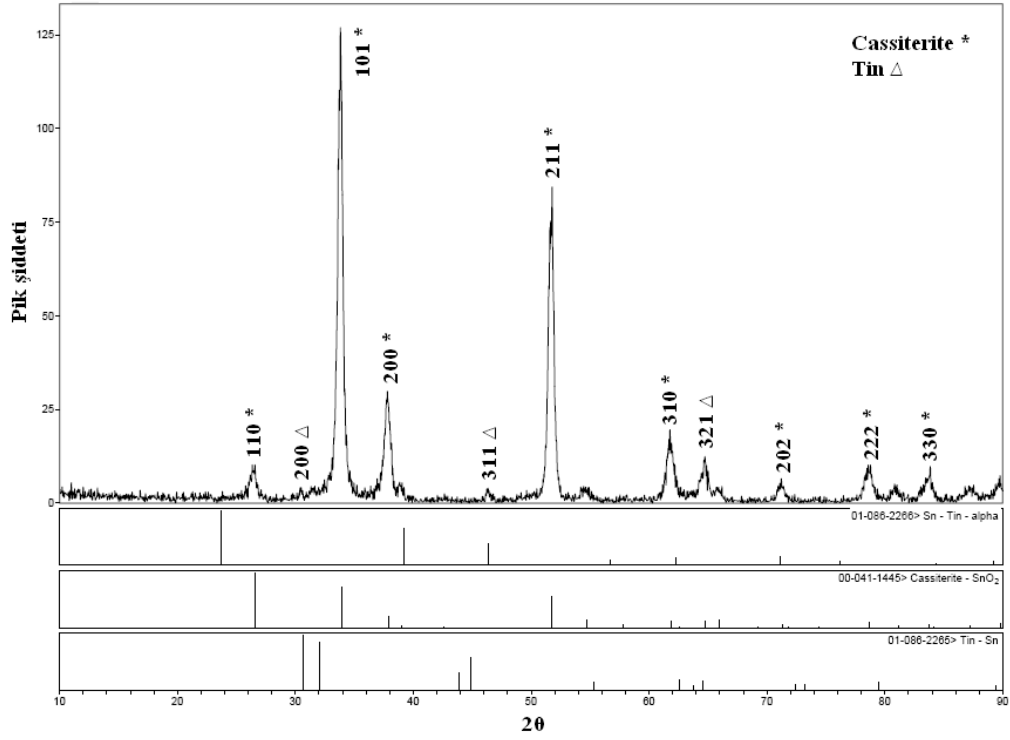
Farklı sıcaklık, kaplama süresi ve O₂ akış hızlarında üretilen SnO₂ ince filmlerinin yapıları X-ışınları kırınımı analizleri ile aydınlatılmıştır. Kaplamaların X-ışınları analizi Rikagu marka D/MAX/2200/PC modeli ile elde edilen piklerdeki SnO₂ yapısı 00-041-1445 JPDS kodlu *cassiterite* formu incelenmiştir. SnO₂ kaplamaların X-ışın kırınım analizleri Şekil 6.1-10 da gösterilmiştir. Üretilen filmlerin hepsinde SnO₂ yapıları elde edilmekle beraber bazı yapılarda saf kalay ve kalay alfa formu da görülmüştür. Kaplamanın sıcaklık ve süresine bağlı olarak büyümelerin farklı yönlerde ve şiddette olduğu görülmüştür. Pik şiddetleri ve SnO₂ yönelimleri farklı sıcaklık ve süreye göre değişkenlik göstermektedir. XRD görüntülerinden de anlaşıldığı gibi sıcaklık artışı ile (110), (101) ve (211) yönelmelerinde artış görülmektedir. Bu yönelmeler SnO₂ in *cassiterite* formu ile uyum sağlamaktadır.

Farklı sıcaklıklarda değiştirilerek yapılan çalışmalarda SnO₂ formu elde edilmekle beraber 400, 500 ve 550°C sıcaklıklarda saf kalay pikleri de görülmüştür. Bu durum saf kalayın düşük ve yüksek sıcaklıklarda daha kararlı ancak ara sıcaklıkta kararlı yapısını SnO₂ bileşiğine bırakmasıyla açıklanabilir. SnO₂ nin (110) ve (101) formu her sıcaklık için geçerli olup sadece pik şiddetleri farklıdır. Düşük sıcaklıklarda üretilen ince filmlerde *cassiterite* formunun en iyi kristal yapısını verdiği (110) yönelimini düşük şiddetle vermektedir. Sıcaklık ve kaplama süresinin artmasıyla (110) kristal yönelimi daha şiddetli olmaktadır. Bu durum tanelerin amorf yapıdan çıkıp kristal yapı oluşturmasıyla açıklanabilir. O₂ akış hızının artmasıyla altlık üzerinde biriken SnO₂ bileşiği az olduğundan kalayın değişik kristal yönelimleri görülmektedir. Bu durum yüksek akış hızı ile Sn O atomlarının hızlı bir şekilde

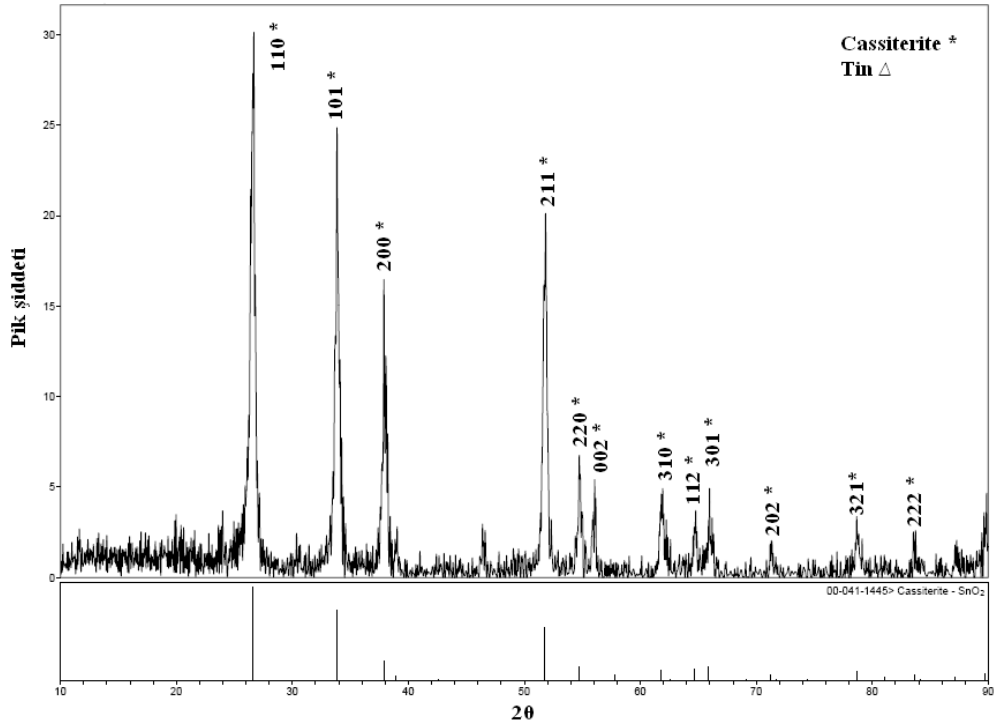
yüzeve difüze olmasıyla ve böylelikle atomlar arasındaki reaksiyonun yavaş gerçekleşmesiyle açıklanabilir.

SnO₂ ince film üretimi üzerine O₂ gazı akış hızının etkisi, SnO₂ yapısının en iyi elde edildiği 450°C sıcaklık ve 30 dakika sürede yapılan çalışmalarda gaz akış hızları değiştirilerek incelenmiştir. Akış hızı incelenirken 150, 450 ve 750 cm³/dk O₂ gazı gönderilerek yapılan kaplamalarda SnO₂ nin cassiterite formundan başka saf kalay da görülmüştür. 150 cm³/dk O₂ gazı gönderilerek yapılan kaplamada saf kalay ve SnO₂ pik şiddetleri diğer akış hızlarına göre daha yüksek seviyededir. Bu durum altlık üzerine difüze olmuş Sn atomlarının düşük akış hızında daha kararlı bir yapı oluşturup O₂ gazı ile oluşturdukları SnO₂ bileşiği içinde kararlı yapı oluşturmalarını sağlamaktadır. Akış hızının artırılmasıyla altlık üzerinde tutunan Sn atomlarıyla O₂ gazının kararlı bir yapı oluşturamadan sistemi terk etmesiyle açıklanabilir. Altlık üzerine hem Sn hem O atomlarının hızlı bir şekilde gönderilmesi birbirleriyle birleşerek kararlı yapı oluşturmalarını engellemekte ve XRD pik şiddetlerinin de düşük olmasına sebep olmaktadır.

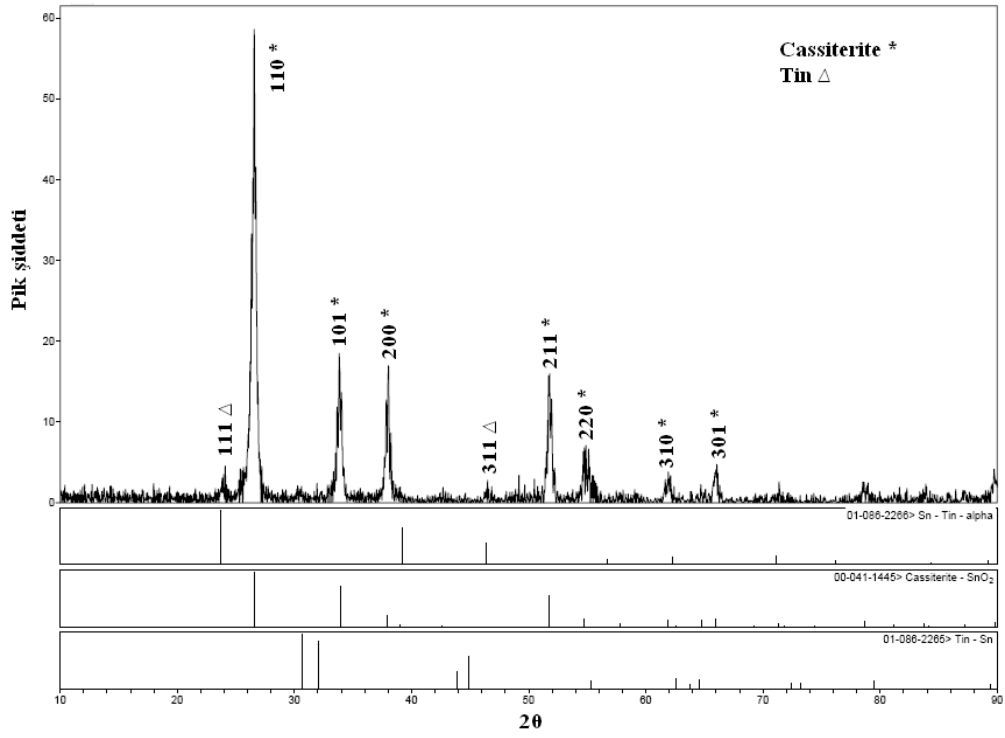
SnO₂ ince film kaplamanın XRD analizlerinden SnO₂ kararlı bileşiğinin oluşması için belirli bir kaplama sıcaklığı, kaplama süresi ve gaz akış hızı gerektiği söylenebilir. Bu çalışmada Sn ve O atomlarının en kararlı hallerinin 450°C sıcaklıkta 30 dakika kaplama süresi ile 450 cm³/dk O₂ gaz akışıyla elde edildiği görülmüştür. Bu parametrelerin değiştirilmesiyle hem yapıda hem de pik şiddetlerinde farklılıklar görülmüştür.



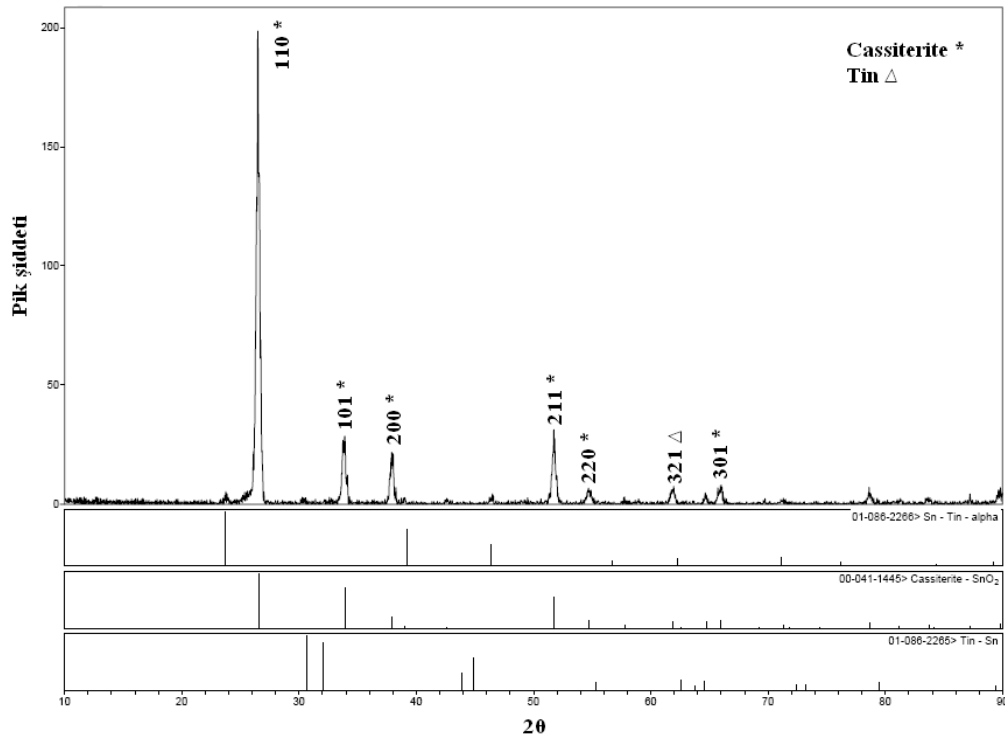
Şekil 6.1. 400°C sıcaklık, 30 dakika kaplama süresi ve 450 cm³/dk akış hızı ile yapılan kaplamanın XRD analizi



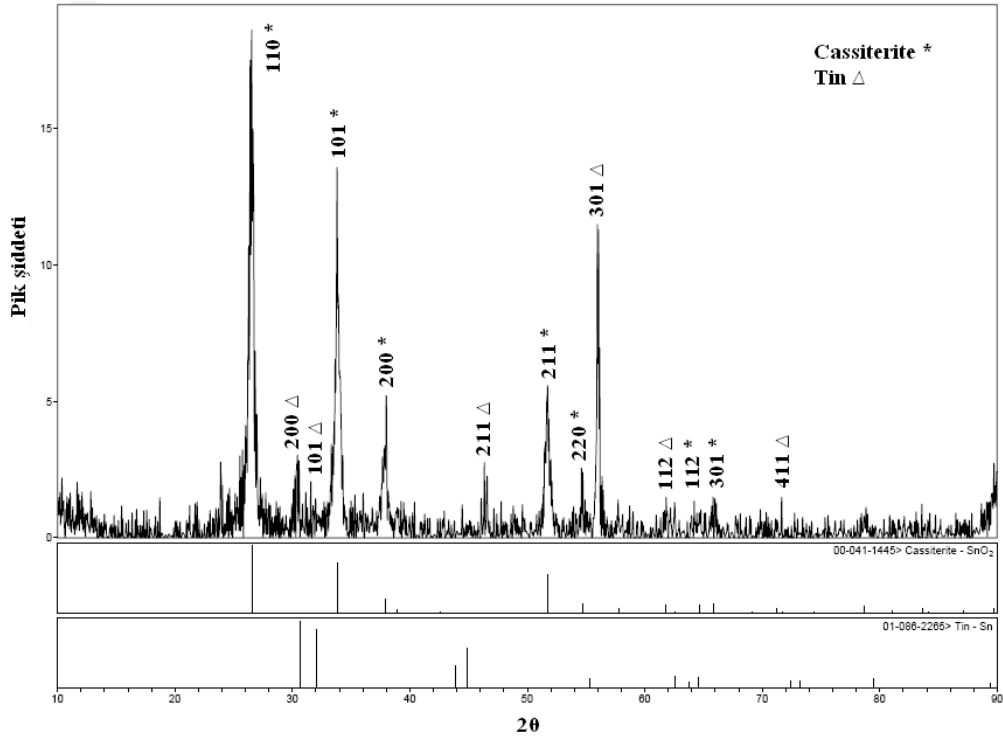
Şekil 6.2. 450°C sıcaklık, 30 dakika kaplama süresi ve 450 cm³/dk akış hızı ile yapılan kaplamanın XRD analizi



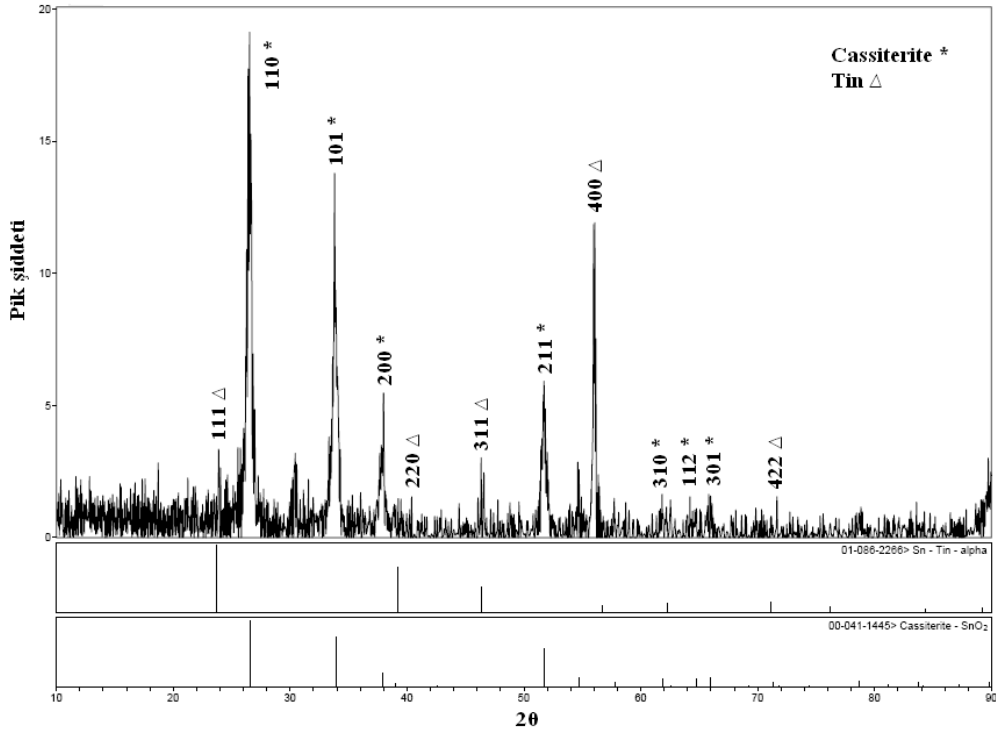
Şekil 6.3. 500°C sıcaklık, 30 dakika kaplama süresi ve 450 cm³/dk akış hızı ile yapılan kaplamanın XRD analizi



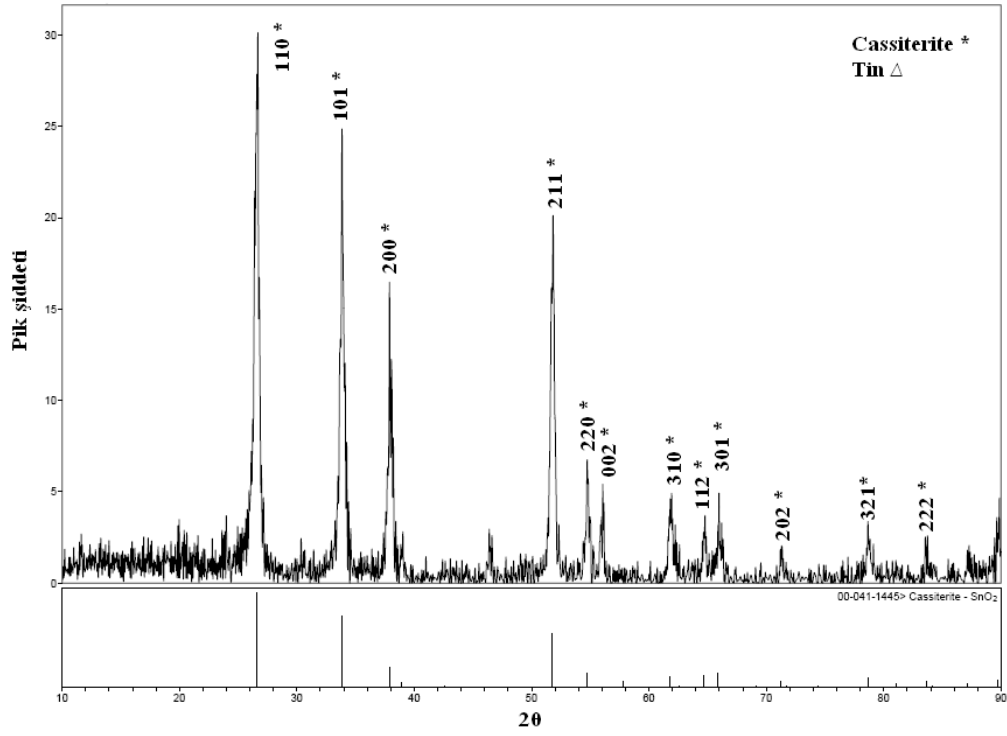
Şekil 6.4. 550°C sıcaklık, 30 dakika kaplama süresi ve 450 cm³/dk akış hızı ile yapılan kaplamanın XRD analizi



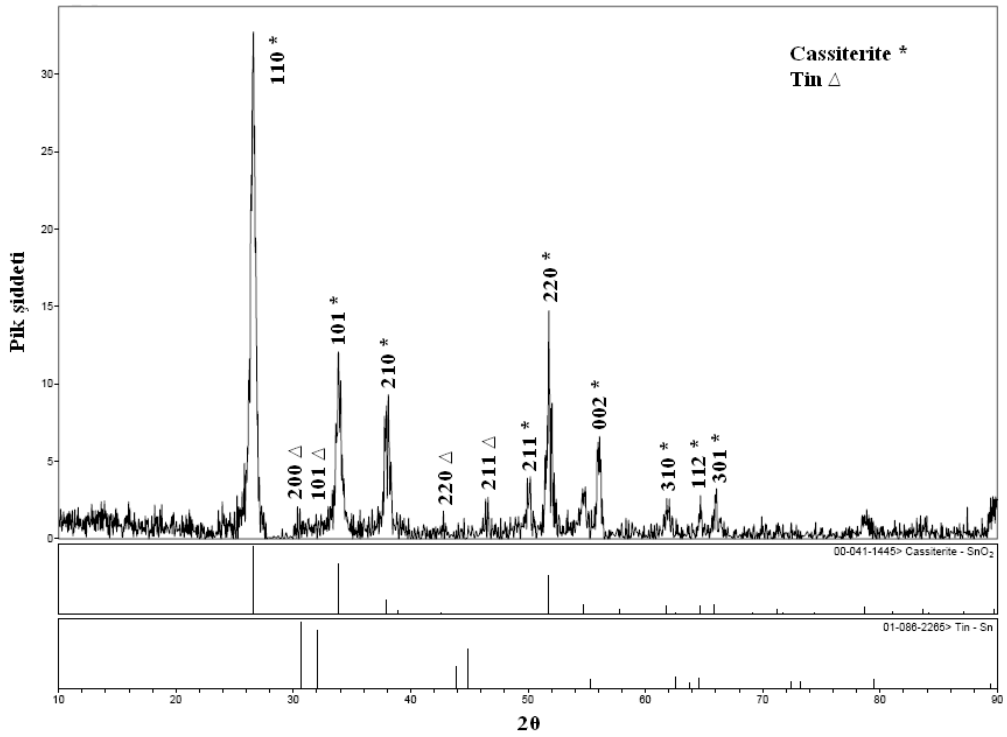
Şekil 6.5. 450°C sıcaklık, 150 cm³/dk akış hızı ve 15 dakika süreyle yapılan kaplamanın XRD analizi



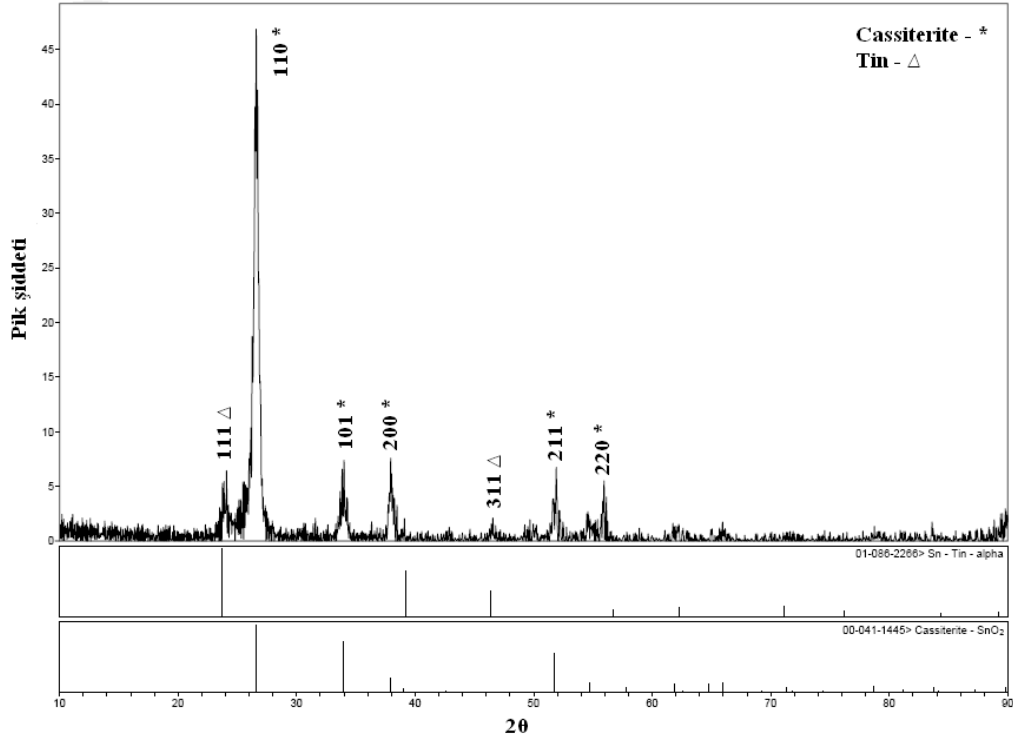
Şekil 6.6. 450°C sıcaklık, 150 cm³/dk akış hızı ve 30 dakika süreyle yapılan kaplamanın XRD analizi



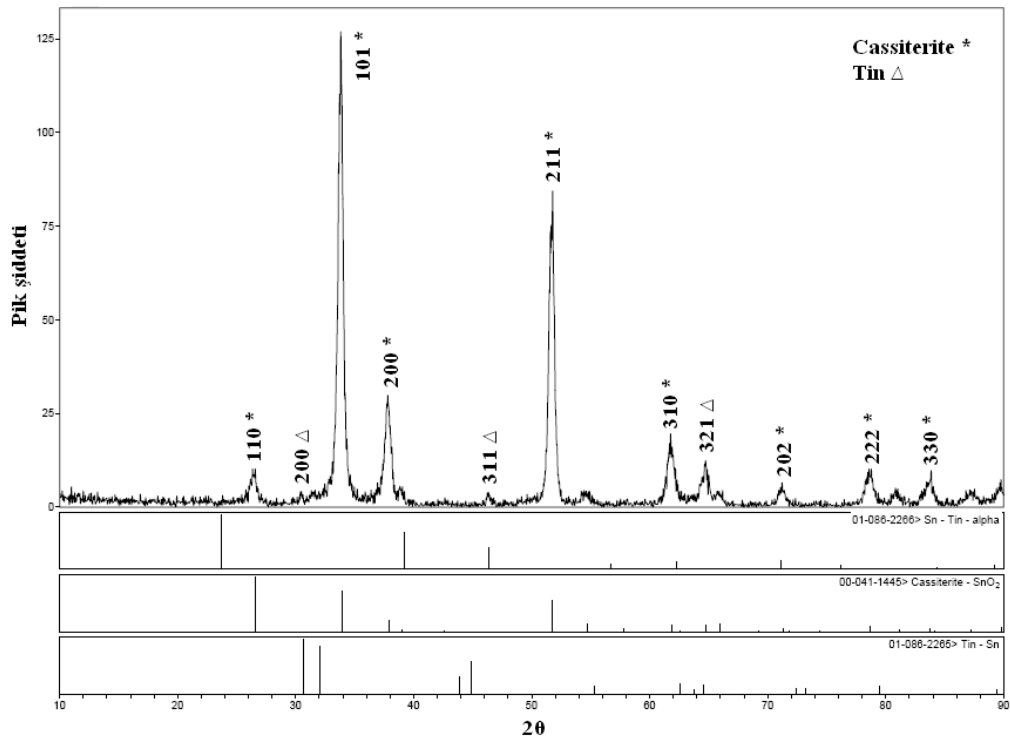
Şekil 6.7. 450°C sıcaklık, 150 cm³/dk akış hızı ve 45 dakika süreyle yapılan kaplamamın XRD analizi



Şekil 6.8. 450°C sıcaklık, 30 dakika süre ve 150 cm³/dk akış hız ile yapılan kaplamamın XRD analizi



Şekil 6.9. 450°C sıcaklık, 30 dakika süre ve 450 cm³/dk akış hız ile yapılan kaplamanın XRD analizi



Şekil 6.10. 450°C sıcaklık, 30 dakika süre ve 750 cm³/dk akış hız ile yapılan kaplamanın XRD analizi

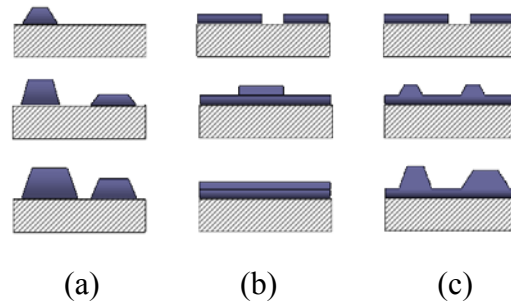
6.2. SnO₂ Kaplamanın Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Yapılan deneysel çalışmalar sonucu düşük sıcaklıklarda ince taneli yapılar olmakla beraber sıcaklık artışı ile tane yapılarının büyüdüğü gözlenmiştir. Ayrıca hem düşük sıcaklıklarda hem de yüksek sıcaklıklarda O₂ akış hızının artması ile tane yapısı küçülmüştür. Kaplama süresi arttıkça tane çapının ve film kalınlığının arttığı ve böylelikle iri tanelerin oluştuğu gözlemlenmiştir. 550°C sıcaklıkta yapılan filmdeki tanelerin 400°C sıcaklıkta yapılan deneylere göre daha iri olduğu ve büyümenin belirli yön ve düzlemlerde olduğu görülmüştür. Yapılan deneysel çalışmalarda kaplama süresinin etkisi çalışılan tüm parametrelerde orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. SEM görüntülerinde görüldüğü gibi aynı sürede fakat farklı sıcaklıklarda yapılan deneysel çalışmalar için sıcaklık arttıkça tane boyutunun büyüdüğü görülmüştür. Yapılan çalışmalar sonucunda O₂ gaz akış hızının etkisi de incelenmiştir. O₂ gaz akış hızı arttırıldıkça altlık üzerinde Sn ile tam olarak birleşmemektedir. Sn ile O₂ nin en iyi birleşme oranları SEM görüntülerinde görüldüğü gibi 450 cm³/dk akış hızında yapılan çalışmalardır. Bu çalışmalarda Sn ile O₂ yüzde olarak birleşme oranlarını (bkz. Bölüm 4) tam olarak sağlamaktadır. Hem düşük sıcaklıklarda hem de yüksek sıcaklıklarda yüzde birleşme oranları aynı olmakta, bu yapılar arasındaki tek fark ise düşük sıcaklıklarda ince taneli yapılar, yüksek sıcaklıklarda ise iri taneli yapılar görülmektedir.

SEM görüntülerinden anlaşıldığı gibi en küçük kararlı kümeler büyüyerek adalar oluşturmaktadır. Bu durum film üzerindeki atomların veya moleküllerin bağ kuvvetleri arasında çok güçlü etkileşim olduğu ancak altlık ile karşılaştıklarında bu etkileşimin azaldığı görülmüştür. Buhar fazındaki kalay oksit iyonlarının kendi aralarındaki yüksek çekim kuvvetlerine bağlı olarak adalar şeklinde büyümeler gerçekleşmiştir. Ayrıca farklı büyüklükteki kalay oksit tanelerinin değişen yüzey gerilim enerjilerine bağlı olarak film büyümesi tabakalı bir yapıyı oluşturmuştur.

İnce film büyütme yönteminde homojen veya heterojen epitaksiyel ince filmlerin büyümesi atomlar ve yüzey arasındaki güçlü etkileşime bağlıdır. Buna bağlı olarak literatürde kabul edilen üç çeşit ince film büyütme modeli bulunmaktadır [37].

Bunlar; Volmer-Weber (VW), Frank-van der Merwe (FM) ve Stranski-Krastanov (SK) dur. VW ince film büyütme yönteminde atomlar arasındaki etkileşim atom ile yüzey arasındaki etkileşimden daha büyüktür. Bundan dolayı ince filmler üç boyutlu tabakalar veya adalar şeklinde oluşmaktadır. bu tabakaların büyümesi substrat yüzeyi üzerinde çok tabakalı, pürüzlü ve iri taneleri oluşturmaktadır [38]. Buna karşın FM ince film büyütme yönteminde atomlar substrat üzerindeki pürüzsüz yüzey alanlarını tercih etmektedirler. Böylelikle iki boyutlu tabaka büyümesi meydana gelmektedir. SK ince film büyütme yönteminde ise hem iki boyutlu hem de üç boyutlu adalar oluşmaktadır. Bu yöntemde tabaka etkileşimden adacıklar şeklinde büyüme oluşmaktadır. Bu üç yöntemin sistematik görüntüsü Şekli 6.11 de belirtildiği gibidir.



Şekil 6.11. (a) Volmer Weber, (b) Frank-van der Merwe, (c) Stranski-Krastanov ince film büyütme yöntemlerinin gösterimi [38]

Tez çalışmasında SnO₂ ince film üzerinde sıcaklığın etkisi 400, 450, 500 ve 550°C gibi farklı sıcaklıklarda çalışılarak belirlenmiştir. EDS analizlerinde görüldüğü gibi Sn ve O atomlarının düşük sıcaklıklarda tam olarak SnO₂ yapısını oluşturamadıkları görülmüştür. Sn ve O atomlarının en iyi birleşme oranlarının 450 ve 500°C sıcaklıklarda edildiği görülmektedir. Daha yüksek sıcaklıkta ise yine birleşme oranını sağladığı ancak tanelerin büyüdüğü görülmüştür. 550°C den daha yüksek sıcaklıklara çıkılmamasının nedeni sıcaklık artışı ile beraber tanelerin daha da büyümesidir. Bundan dolayı nano yapıları elde etmek için 400 – 550°C sıcaklık aralığında deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. SEM analiz sonuçları Şekil 6.14-23 de gösterilmiştir.

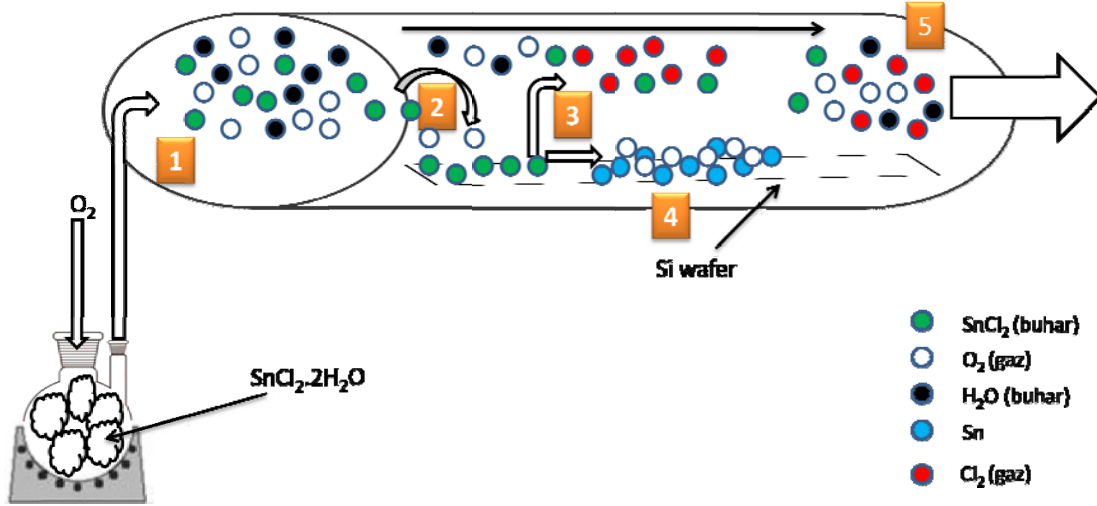
EDS analiz sonuçlarından ise kaplama tabakasının Sn ve O atomlarının yüzde olarak miktarları belirlenmiştir. Bu yüzde oranlarına bakılarak Sn ve O atomlarının SnO₂

bileşimini oluşturmak için sitokiometrik olarak yeterli olup olmadığı incelenmiştir. EDS analizlerinde görüldüğü gibi 450, 500 ve 550°C sıcaklıklarda bu sitokiometrik oranın sağlandığı görülmektedir.

Kaplama süresi analizleri için 450°C sıcaklık baz alınarak 15, 30 ve 45 dakika olmak üzere üç farklı sürede çalışılmıştır. Çalışmalarımız sonucunda kaplama süresi arttıkça tanelerin büyüdüğü görülmüştür. Sonuçların EDS sonuçlarında görüldüğü gibi sabit sıcaklık ve sabit akış hızında süre arttıkça Sn ve O atomların birleşme oranlarını sağlamaktadır. Böylelikle SnO₂ yapısı elde edilmiştir.

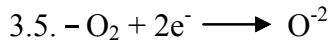
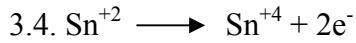
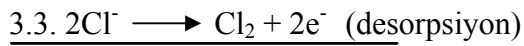
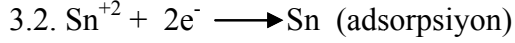
Kaplama sıcaklığın tane büyümesine etkisinde sıcaklık artışı ile atomlar arasındaki etkileşim daha fazla olmakta ve VW ince film büyütme yöntemine göre hareket etmektedirler. Bilindiği üzere bu yöntemde atomların kendi aralarındaki etkileşim, atomlarla substrat yüzeyi arasındaki etkileşimden daha büyük olduğundan dolayı öncelikle atomlar birleşmekte sonra substrat yüzeyi ile etkileşime girmektedirler. Ancak bu çalışmada atomlar arasındaki bağ enerjileri göz önüne alındığında ince film büyümesinin SK yöntemine göre gerçekleştiği söylenebilir.

Bilindiği gibi bu yöntemde öncelikle tabakalar arasında etkileşim daha sonra adacıklar halinde büyüme gerçekleşmektedir. Tez çalışmasında kullanılan atomlar arasındaki bağ enerjileri Tablo 6.1 de gösterilmiştir. Çalışmalarımızda kullanılan reaktör fırını Şekil 6.12 de gösterildiği gibidir. Şekil 6.12 de belirtildiği gibi SnCl₂ tuzu buhar halinde fırın içerisine O₂ gazı yardımıyla girmekte ve Si wafer altlık üzerine difüzyon ile taşınmaktadır. Altlık üzerinde adsorplanan SnCl₂ tuzundaki Cl iyonları yükseltgenirken, Sn iyonları da indirgenmektedir. Böylelikle gaz halinde serbest kalan Cl₂ gazı fırından dışarı çıkmaktadır. Aynı anda SnCl₂ tuzundan ayrılan Sn⁺² iyonları da O₂ ile redoks tepkimesi vererek Sn⁺⁴ iyonlarına yükseltgenirken O₂ ise O⁻² iyonlarına indirgenmektedir. Bunun sonucu olarak redoks tepkimesiyle oluşan Sn⁺⁴ ve O⁻² iyonları altlık üzerinde SnO₂ kristal yapısını oluşturmaktadır.

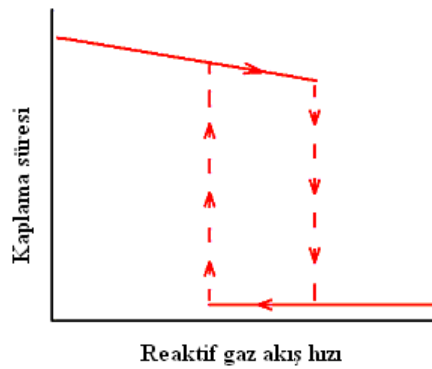


Şekil 6.12. CVD yöntemiyle gerçekleştirilen reaksiyon mekanizması

- 1- Biriktirme bölgesine O_2 yardımıyla reaktanların taşınması
- 2- Si wafer üzerine reaktanların adsorpsiyonu
- 3- Altlık üzerinde kimyasal reaksiyon ve desorpsiyonun meydana gelmesi



- 4- Si wafer üzerinde SnO_2 yapıların oluşması (çekirdeklenme)
- 5- Kaplama bölgesinden reaksiyona girmeyen yan ürünlerin ayrılması [16]



Şekil 6.13. Gaz akış hızının biriktirme oranına etkisi [39]

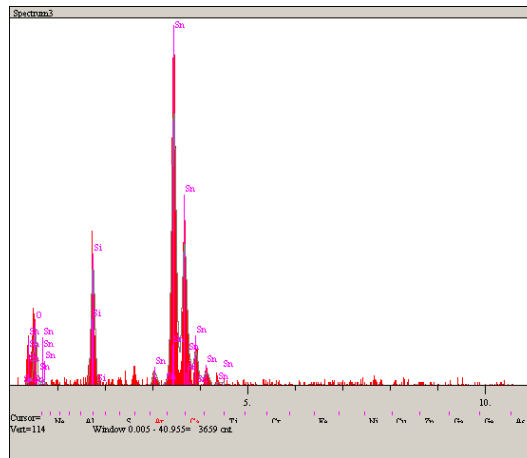
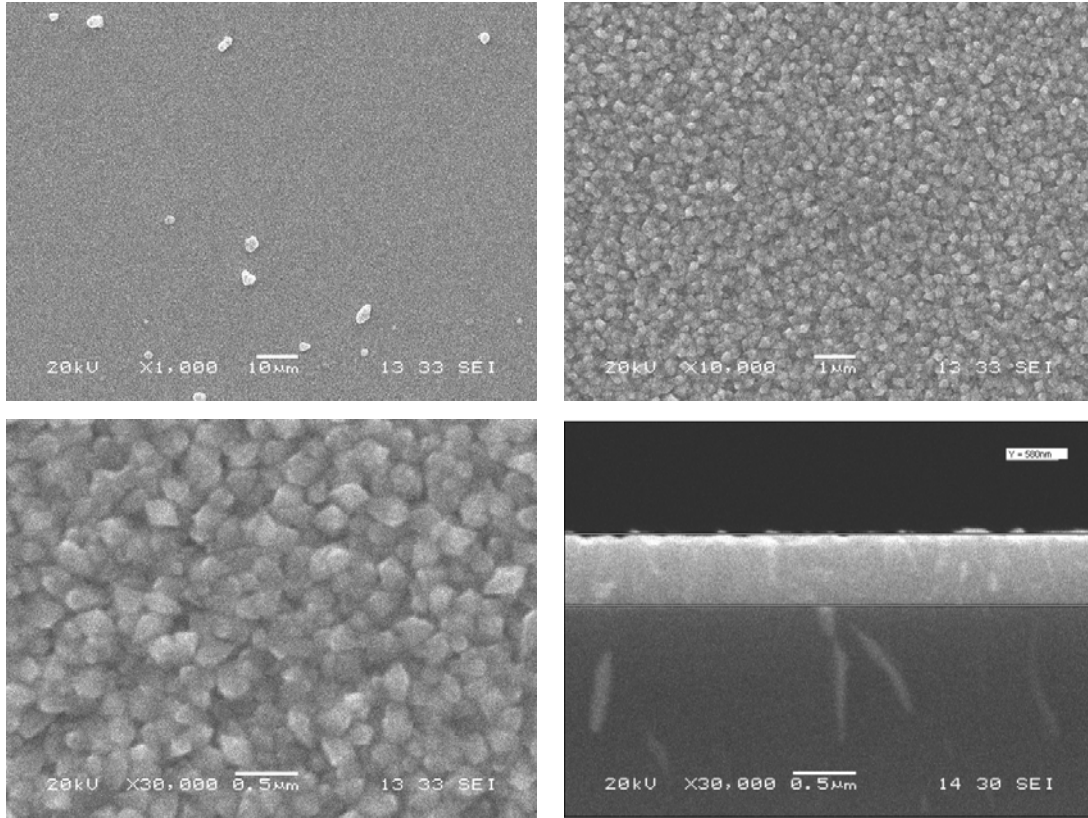
Tablo 6.1. Atomlar arasındaki bağ enerjilerinin karşılaştırılması [19]

<i><u>kJ/mol</u></i>	Sn	Cl	O	H	Si
Sn	187,1				
Cl	414	242,6			
O	531,8	269,1	498,4		
H	264	431,62	427,6	436	
Si	-----	406	799,6	299,2	222

SnO₂ yapısına gaz akış hızının etkisi 450°C sıcaklıkta 30 dakika süre ile 150, 450 ve 750 cm³/dk. O₂ gaz akışı kullanarak yapılan kaplamalarda SnO₂ yapısının ve tane boyutunun değişimi incelenmiştir. Çalışmalar sonucunda O₂ gaz akış hızının artması ile tane boyutunda çok büyük değişimler görülmemiştir. Ancak gaz akış hızının artması Sn ve O arasında gerçekleşen reaksiyonun hızlı olmasına neden olmuştur.

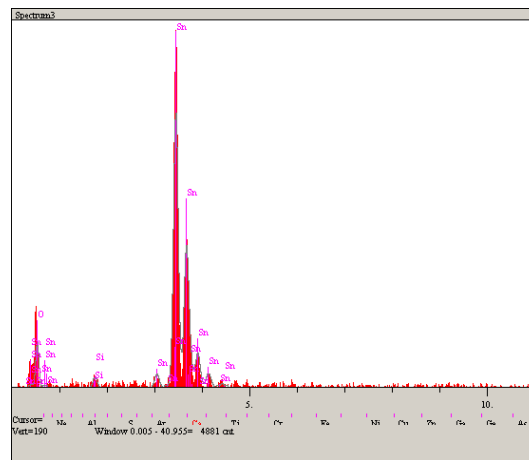
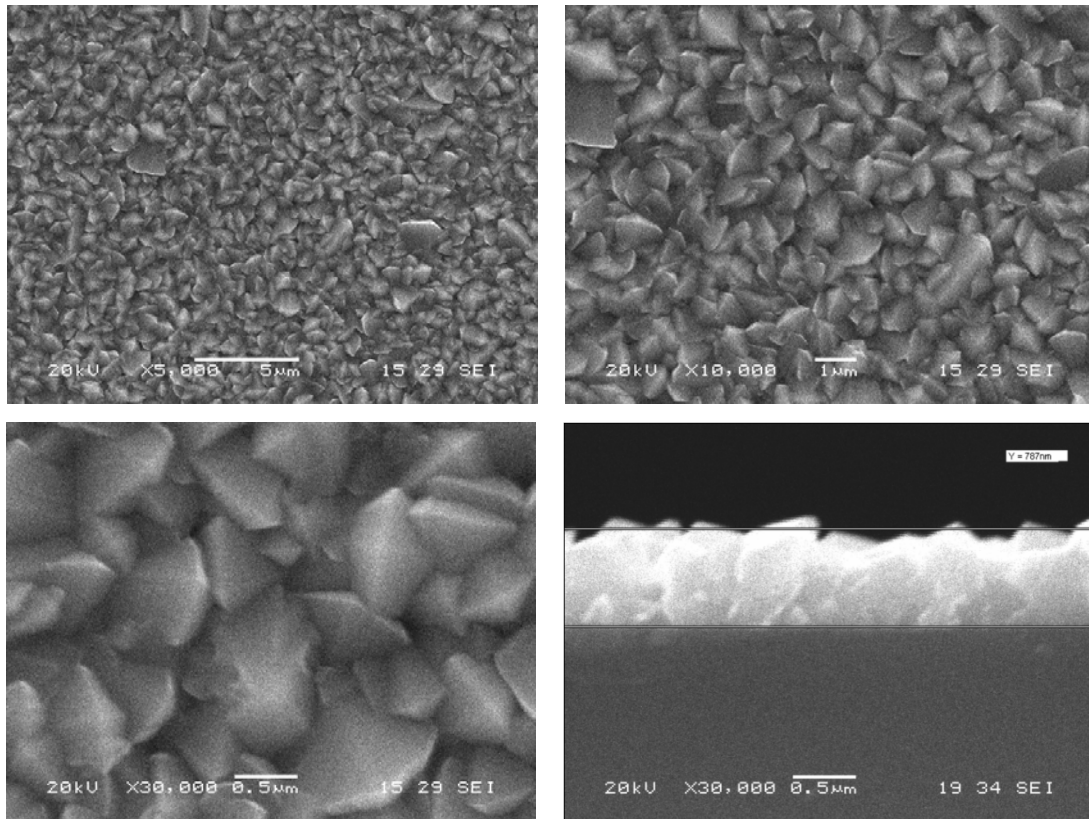
Sonuçların EDS analizinde görüldüğü gibi düşük akış hızlarında atomlar arasındaki etkileşme yüzdesi, yüksek akış hızındaki atomlar arasındaki etkileşme yüzdesinden büyük olmaktadır. Bu sonuçlar doğrultusunda sıcaklık ve kaplama süresi sabit tutularak sadece O₂ akış hızı değiştirildiğinde, atomların tam bir bileşik oluşturması için önemli olan yüzde oranlarında değişimler olmaktadır.

Gaz akış hızının ne çok hızlı ne de çok yavaş olması tane büyümesi açısından iyi değildir. Akış hızının etkisi substrat ve başlangıç maddelerinin farklı olmasından dolayı değişiklik göstermektedir. Elde edilen bilgiler akış hızının artmasıyla substrat üzerinde biriktirme oranının azaldığını göstermektedir. Atomlar arasındaki etkileşimin tam gerçekleşmesi için gerekli olan bağ enerjileri yüksek akış hızından dolayı gerçekleşmemektedir.



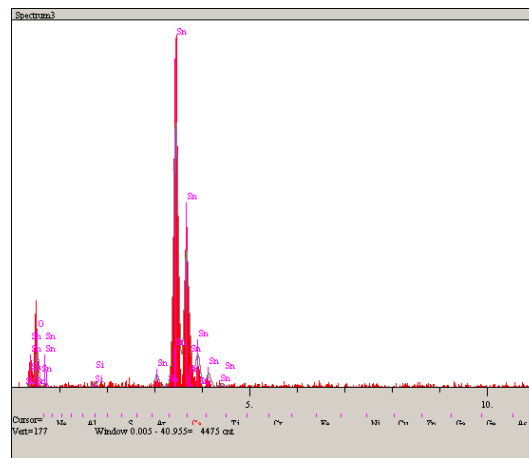
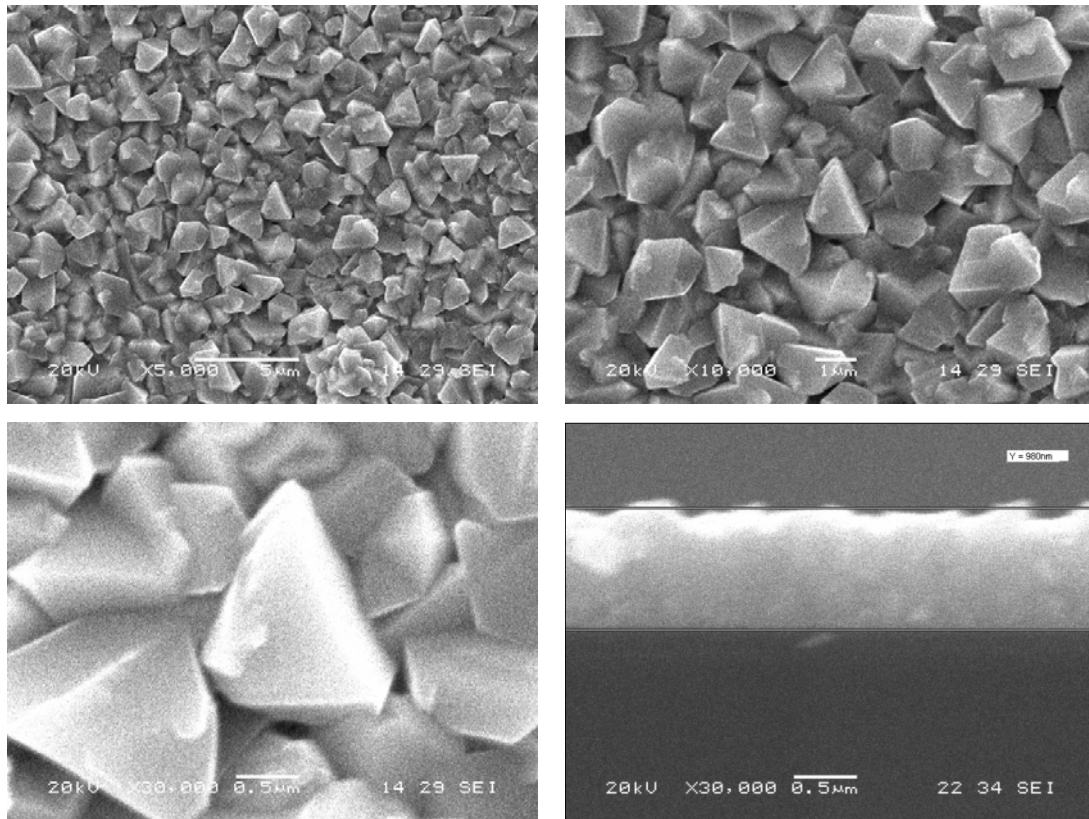
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	15.30	2.473	22.687	wt.%	
Si	Ka	37.83	3.890	9.203	wt.%	
Sn	La	106.62	6.530	68.110	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 6.14. 400°C sıcaklıktaki kaplamanın SEM ve EDS analizi



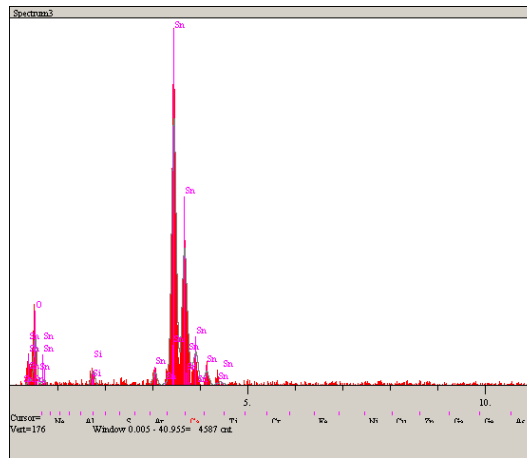
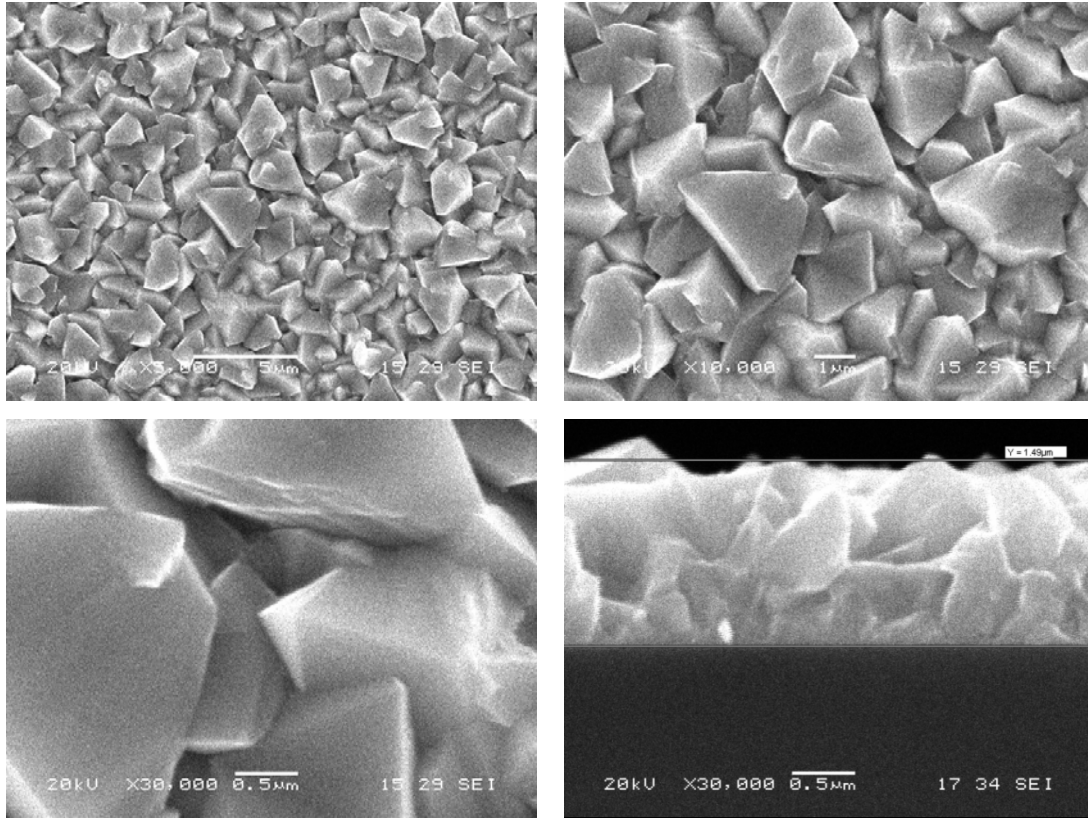
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	20.01	2.829	21.361	wt.%	
Si	Ka	5.64	1.502	0.983	wt.%	
Sn	La	180.22	8.490	77.655	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 6.15. 450°C sıcaklıktaki kaplamanın SEM ve EDS analizi



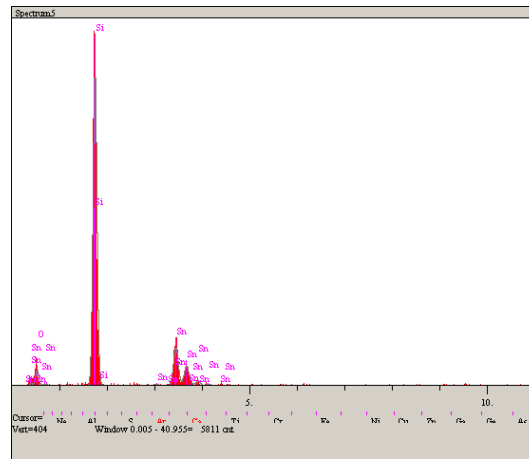
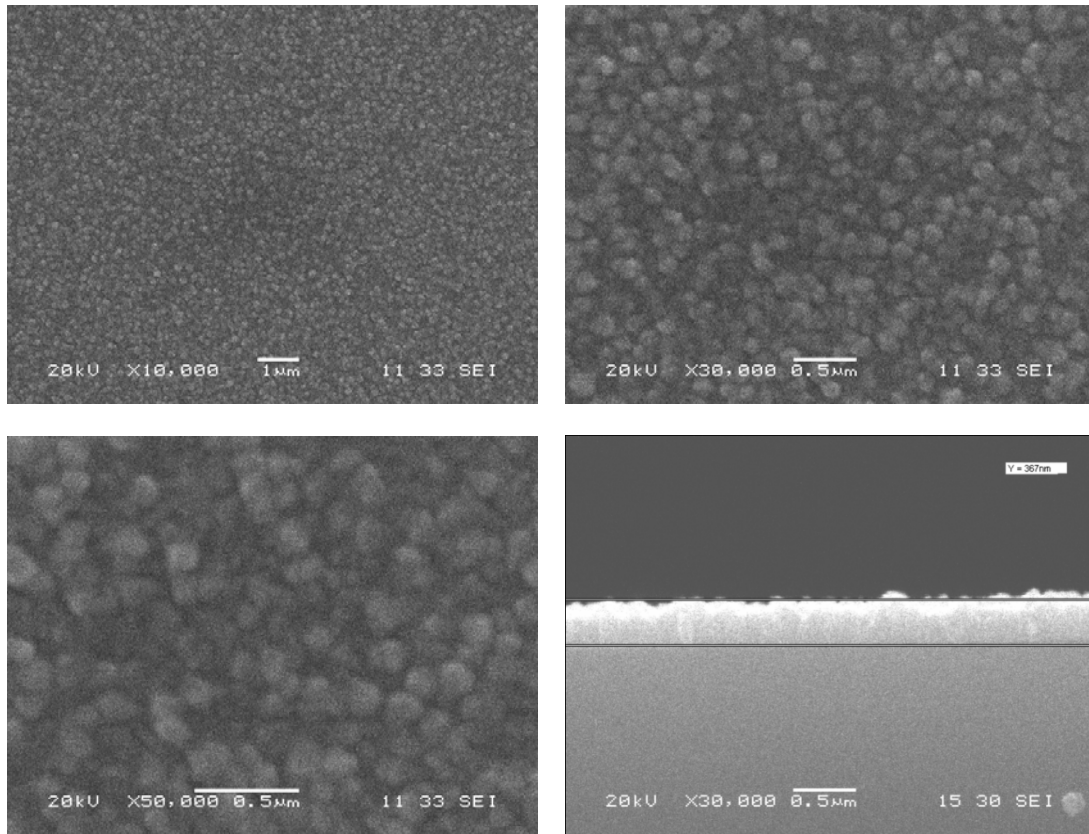
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	15.11	2.458	19.059	wt.%	
Si	Ka	2.63	1.026	0.534	wt.%	
Sn	La	161.72	8.042	80.407	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 6.16. 500°C sıcaklıktaki kaplamannın SEM ve EDS analizi



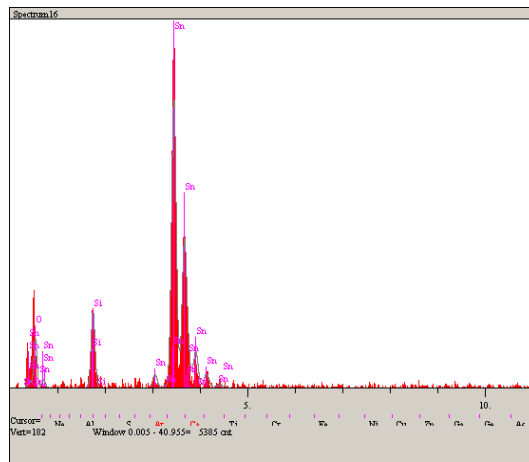
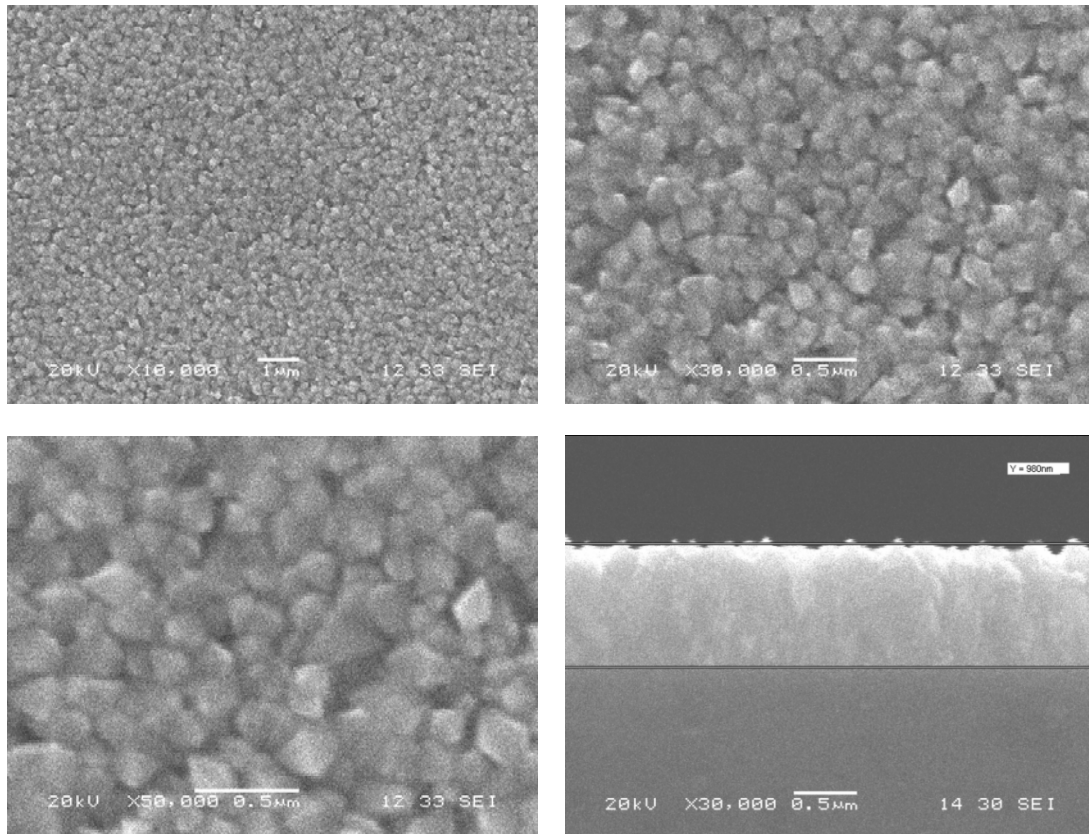
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	19.92	2.822	22.809	wt.%	
Si	Ka	7.20	1.696	1.359	wt.%	
Sn	La	161.44	8.034	75.832	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 6.17. 550°C sıcaklıktaki kaplamannın SEM ve EDS analizi



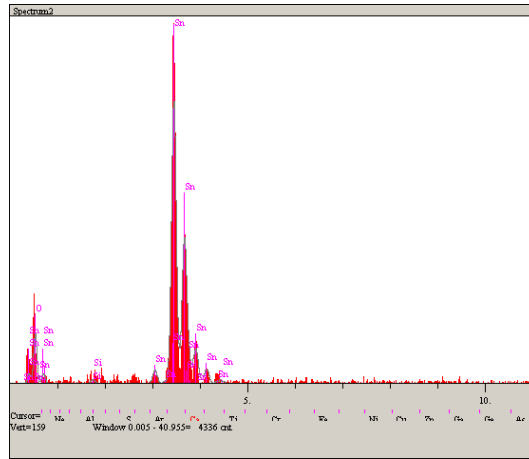
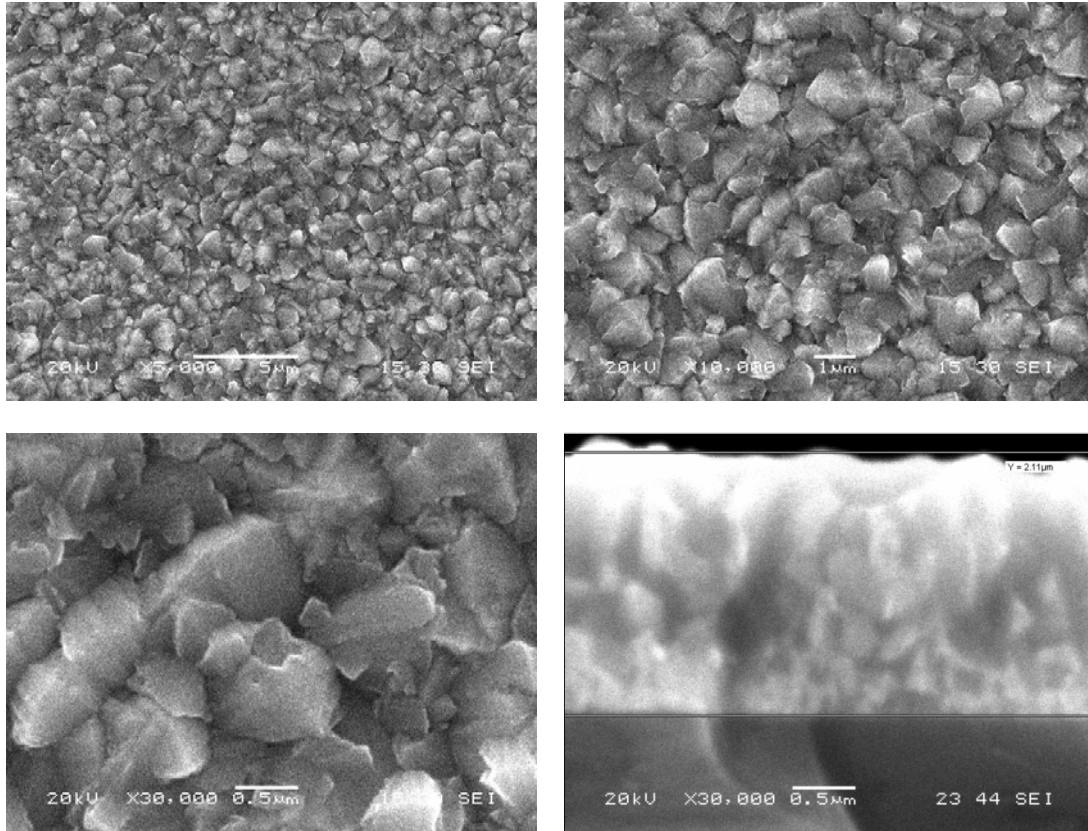
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	15.13	2.459	15.613	wt.%	
Si	Ka	358.81	11.976	54.952	wt.%	
Sn	La	51.75	4.548	29.435	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 6.18. 450°C sıcaklıkta 150 cm³/dk O₂ gaz akışı ile 15 dakika kaplama süresinin SEM görüntüleri ve EDS sonuçları



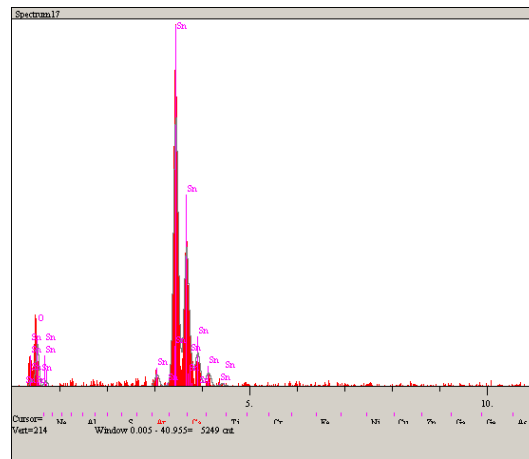
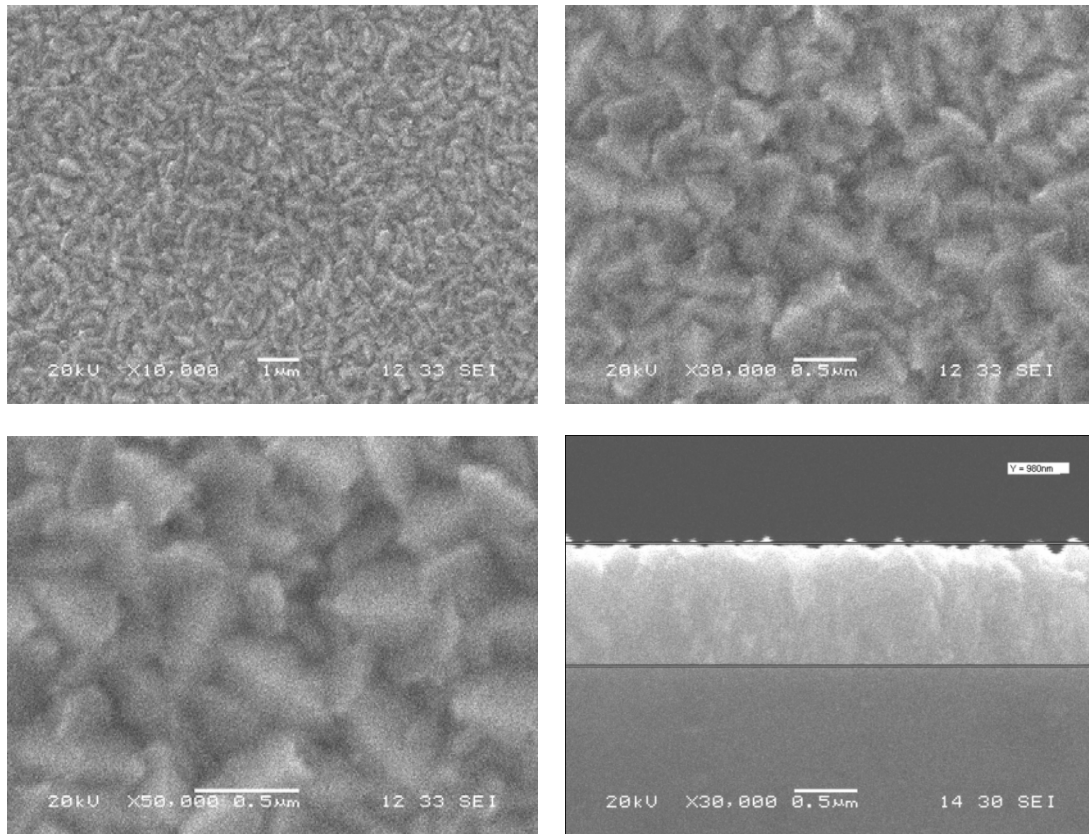
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	20.96	2.894	20.633	wt.%	
Si	Ka	38.85	3.941	6.193	wt.%	
Sn	La	179.51	8.471	73.173	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 6.19. 450°C sıcaklıkta 150 cm³/dk O₂ gaz akışı ile 30 dakika kaplama süresinin SEM görüntüleri ve EDS sonuçları



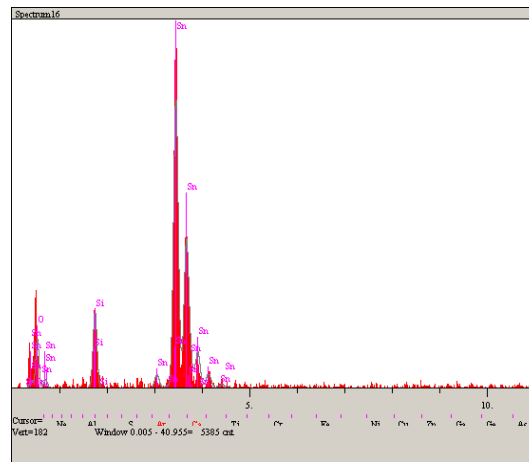
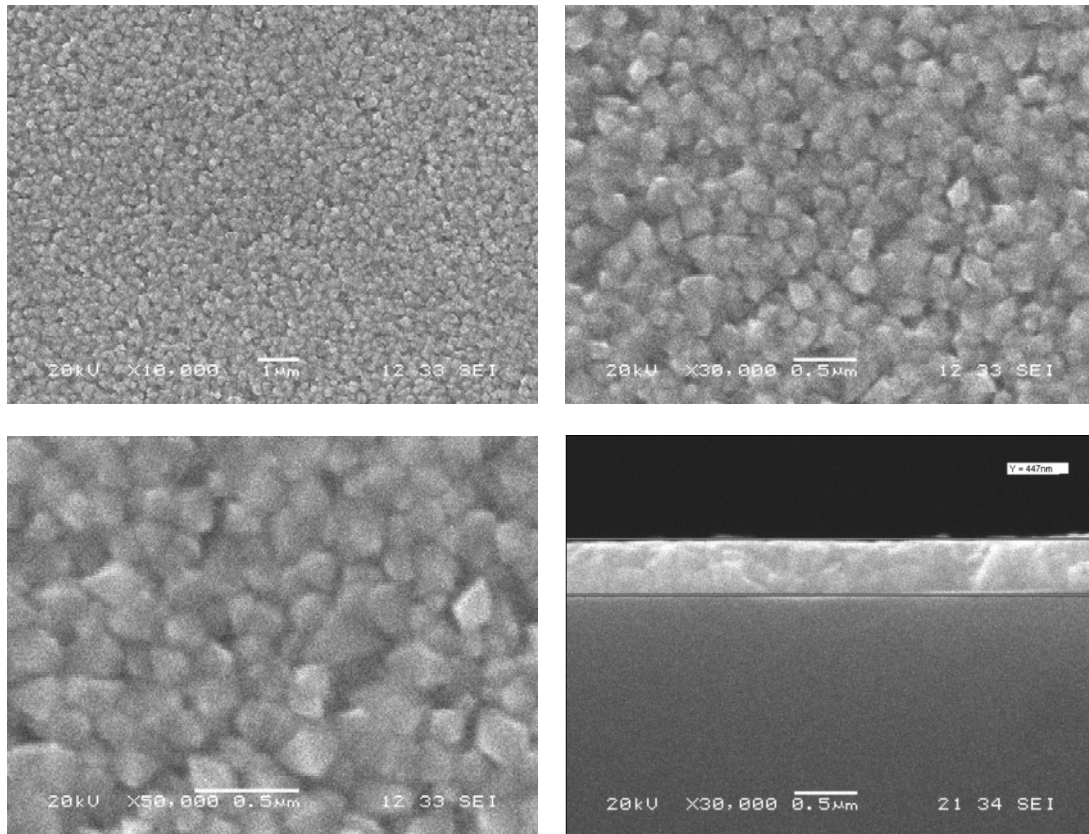
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	18.36	2.709	22.490	wt.%	
Si	Ka	2.11	0.918	0.425	wt.%	
Sn	La	154.75	7.865	77.085	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 6.20. 450°C sıcaklıkta 150 cm³/dk O₂ gaz akışı ile 45 dakika kaplama süresinin SEM görüntüleri ve EDS sonuçları



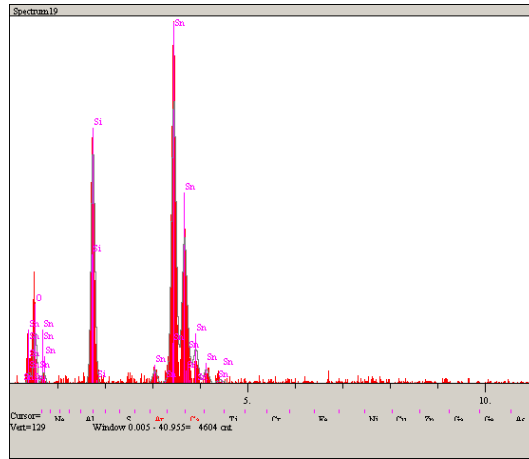
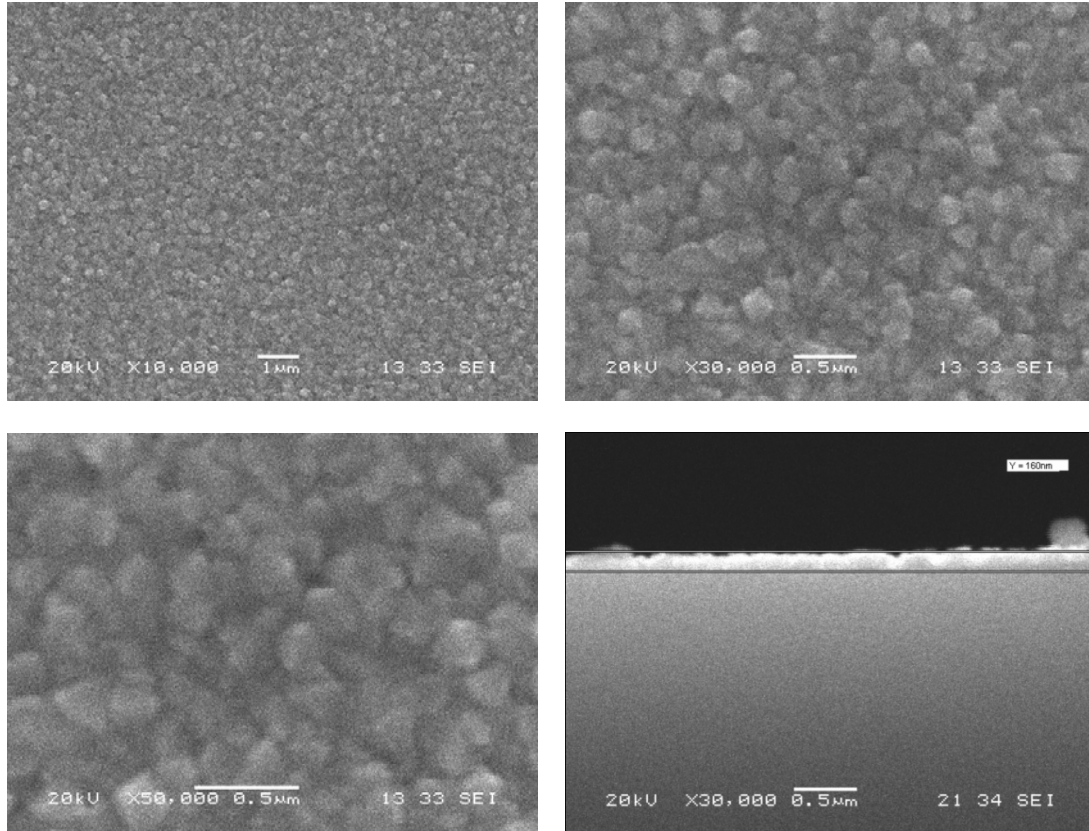
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	20.74	2.879	20.795	wt.%	
Sn	La	197.88	8.894	79.205	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 6.21. 450°C sıcaklıkta 30 dakika süre ile 150 cm³/dk O₂ gaz akışı sonucunda oluşan tanelerin SEM ve EDS analizleri



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	20.96	2.894	20.633	wt.%	
Si	Ka	38.85	3.941	6.193	wt.%	
Sn	La	179.51	8.471	73.173	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 6.22. 450°C sıcaklıkta 30 dakika süre ile 450 cm³/dk O₂ gaz akışı sonucunda oluşan tanelerin SEM ve EDS analizleri



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	15.37	2.479	18.513	wt.%	
Si	Ka	85.28	5.839	16.256	wt.%	
Sn	La	125.31	7.079	65.231	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 6.23. 450°C sıcaklıkta 30 dakika süre ile 750 cm³/dk O₂ gaz akışı sonucunda oluşan tanelerin SEM ve EDS analizleri

6.2. SnO₂ Kaplamanın Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizi

Si wafer üzerine SnO₂ ince filmlerinin oluşturulması sıcaklık, kaplama süresi ve O₂ gaz akış hızının etkisini araştırmak için farklı sıcaklık, kaplama süresi ve O₂ gaz akış hızında çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalarda elde edilen SnO₂ ince film numuneleri AFM ile analiz edilmiştir. Değişik SnO₂ film numuneleri yapılan AFM analiz sonuçları Şekil 6.24 - 6.33 de gösterilmiştir.

AFM analizlerinde 10 µm x 10 µm alandaki sonuçlar değerlendirilmiştir. Analiz sonuçlarında her bir parametre diğer parametreler sabit tutularak değerlendirilmiştir. Bunun sonucu olarak yüzey pürüzlülüğü analizi ve tane boyutu değerlendirilmiştir. Sıcaklık artışı ile tane boyutlarında büyüme olmakla beraber yüzey pürüzlülüğünde de artış görülmüştür. Aynı şekilde kaplama süresinin arttırılması ile tane boyutunun büyüdüğü ve yüzey pürüzlülüğünün arttığı gözlemlenmiştir. Bunlara karşın O₂ gaz akış hızının arttırılmasıyla pürüzlülüğün azaldığı görülmüştür.

SnO₂ ince film üretiminde AFM çalışmalarında önemli olan yüzey pürüzlülük değerleridir. Bu değer nano seviyede ince film üretmek için küçük olması istenmesine karşın elektriksel iletkenlikte yüzey pürüzlülüğün fazla olması istenmektedir. Böylelikle hem ince filmin iletkenliği daha fazla olmakta hem de katkı maddesi ilave edildiği takdirde iletkenliğin daha fazla artmasına yardımcı olmaktadır [40].

Bilindiği gibi SnO₂ ince filmlerde sıcaklık artışı ile tane boyutunda büyüme ve yüzey pürüzlülüğünde artış meydana gelmektedir. Bu iki durum karşılaştırıldığında tane boyutunun büyümesi altlık üzerinde adacıklar halinde büyüyen tanelerin yüksek sıcaklıkta birbirleriyle daha iyi etkileşmeleri sonucu iri taneler oluşmakta ve böylelikle yüzey pürüzlülüğü de artmaktadır. Atomların, kaplama süresi ve gaz akış hızı sabit tutularak sadece sıcaklık arttırıldığında tane boyutlarının büyümesi birbirleriyle olan etkileşimlerinin yüksek sıcaklıklarda daha kararlı olmasıyla açıklanabilir.

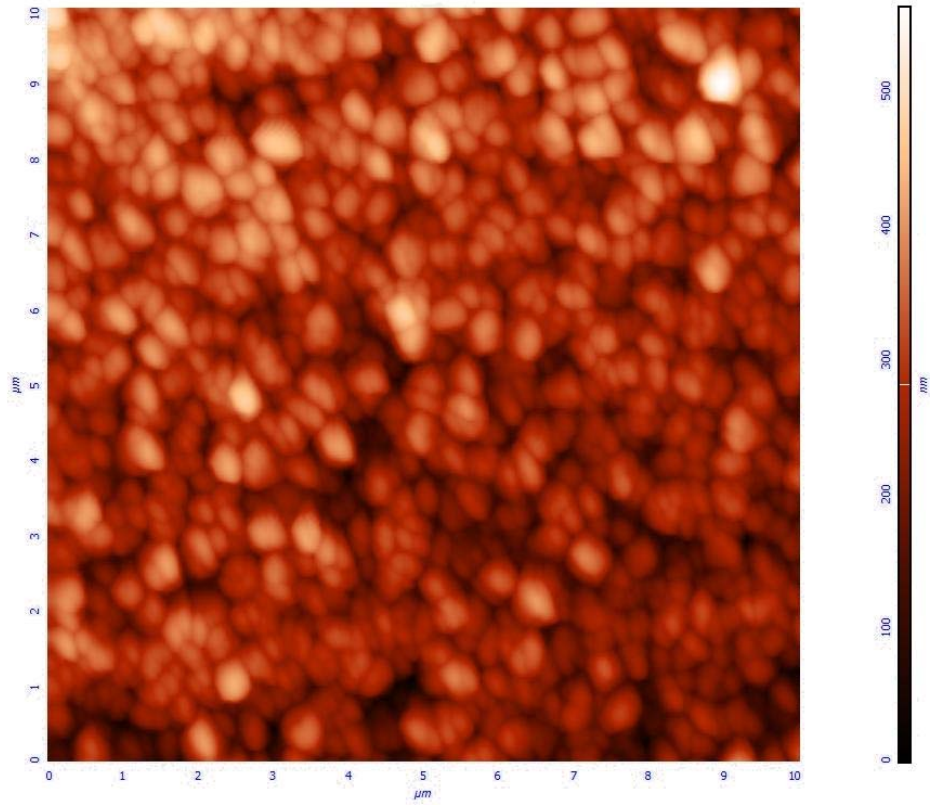
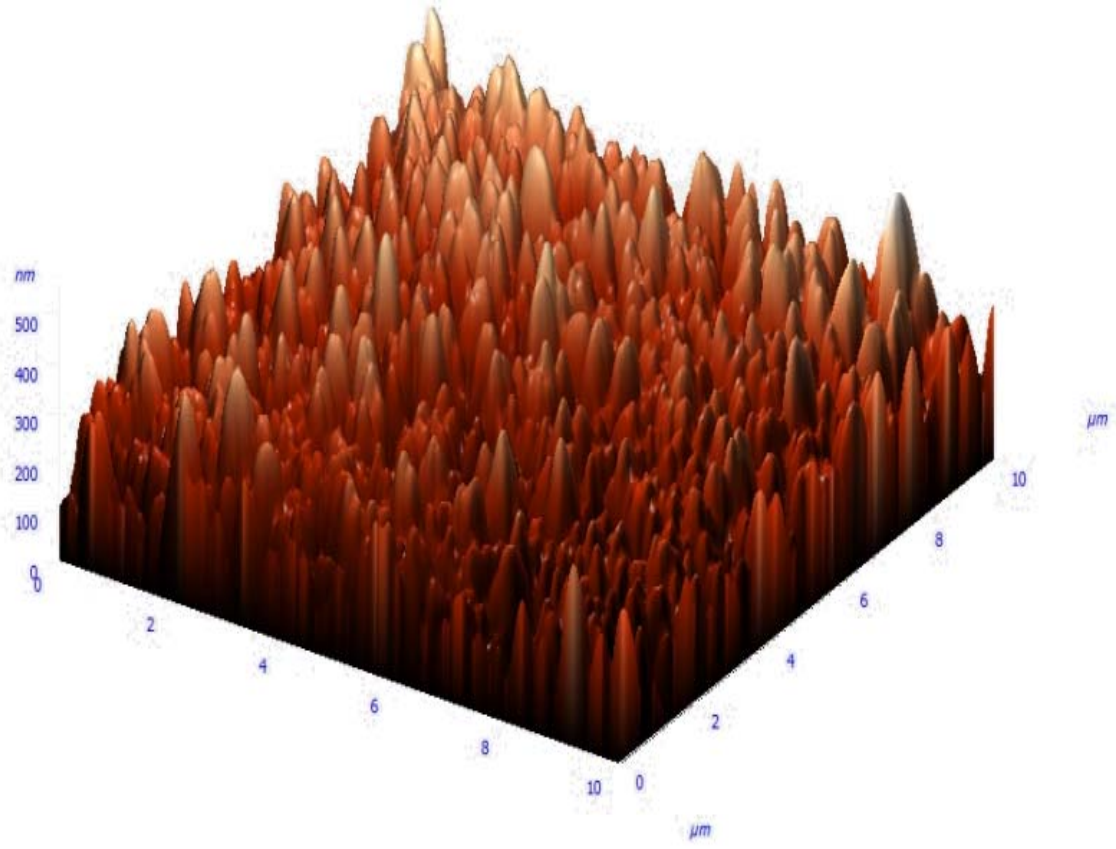
Sıcaklık artışı ile tane boyutunda büyümelerin olduğu ayrıca yüzey pürüzlülüğünde de artış olduğu görülmüştür. Bunun sonucu olarak pürüzlülüğün az olması ve tane boyutunun nano seviyede olması için çok yüksek sıcaklıklar tercih edilmemelidir. AFM analizlerinde görüldüğü gibi 400, 450, 500 ve 550°C sıcaklıklardaki pürüzlülük değerleri sırasıyla 58,57 nm, 138 nm, 301 nm ve 421 nm değerindedir.

Sıcaklık ve O₂ gaz akış hızı sabit tutulup sadece kaplama süresi değiştirilerek tane boyutu ve yüzey pürüzlülüğü analizi yapılmıştır. Çalışmalarımızda 450°C sıcaklıkta 150 cm³/dk O₂ gaz akışı sabit tutularak 15, 30 ve 45 dakikalardaki kaplama sürelerinin tane boyutu ve yüzey pürüzlülüğüne etkileri incelenmiştir. AFM çalışmasında değişik kaplama sürelerindeki numunelerin ortalama yüzey pürüzlülüğü sırasıyla 75,672 nm, 165 nm ve 256 nm değerindedir. AFM görüntülerinde kaplama süresinin artırılması ile tane boyutunun büyüdüğü ve pürüzlülüğünde arttığı görülmüştür. İnce film kaplama yönteminde sıcaklık ve gaz akış hızı sabit tutulup sadece kaplama süresinin değiştirilmesi hem tane boyutunu hem de yüzey pürüzlülüğünü değiştirmektedir. Kaplama süresindeki artış atomların altlık üzerine daha fazla tutunmaları ve böylelikle daha büyük taneler oluşturmalarına sebep olmaktadır. Tane boyutundaki artış daha öncede belirtildiği gibi yüzey pürüzlülüğünü arttırmaktadır [41].

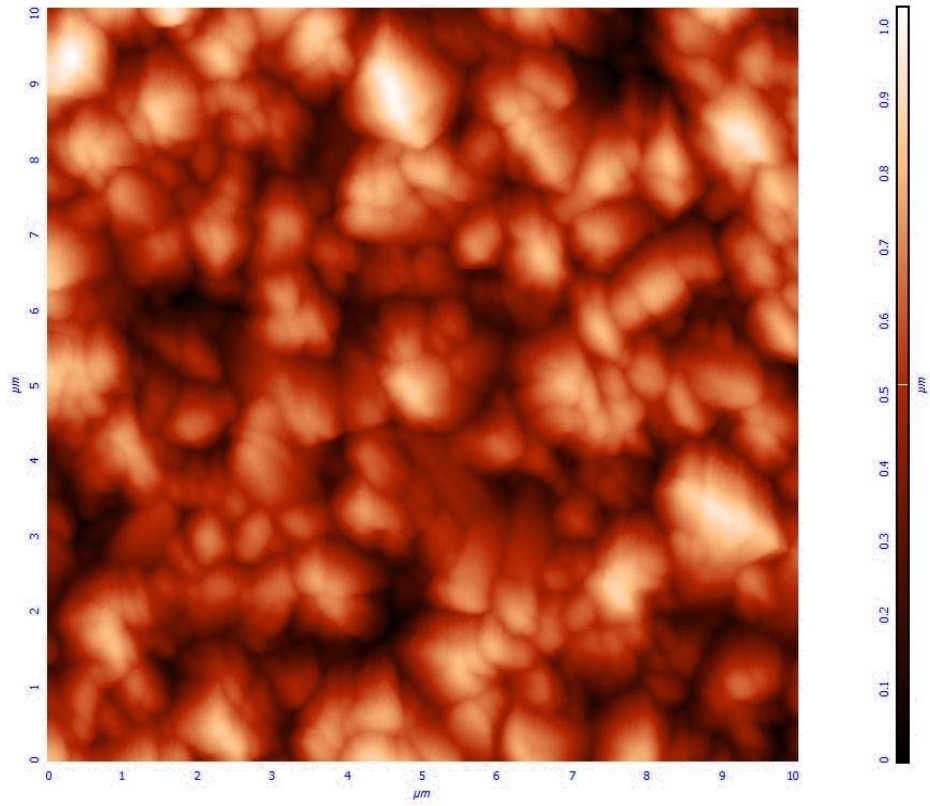
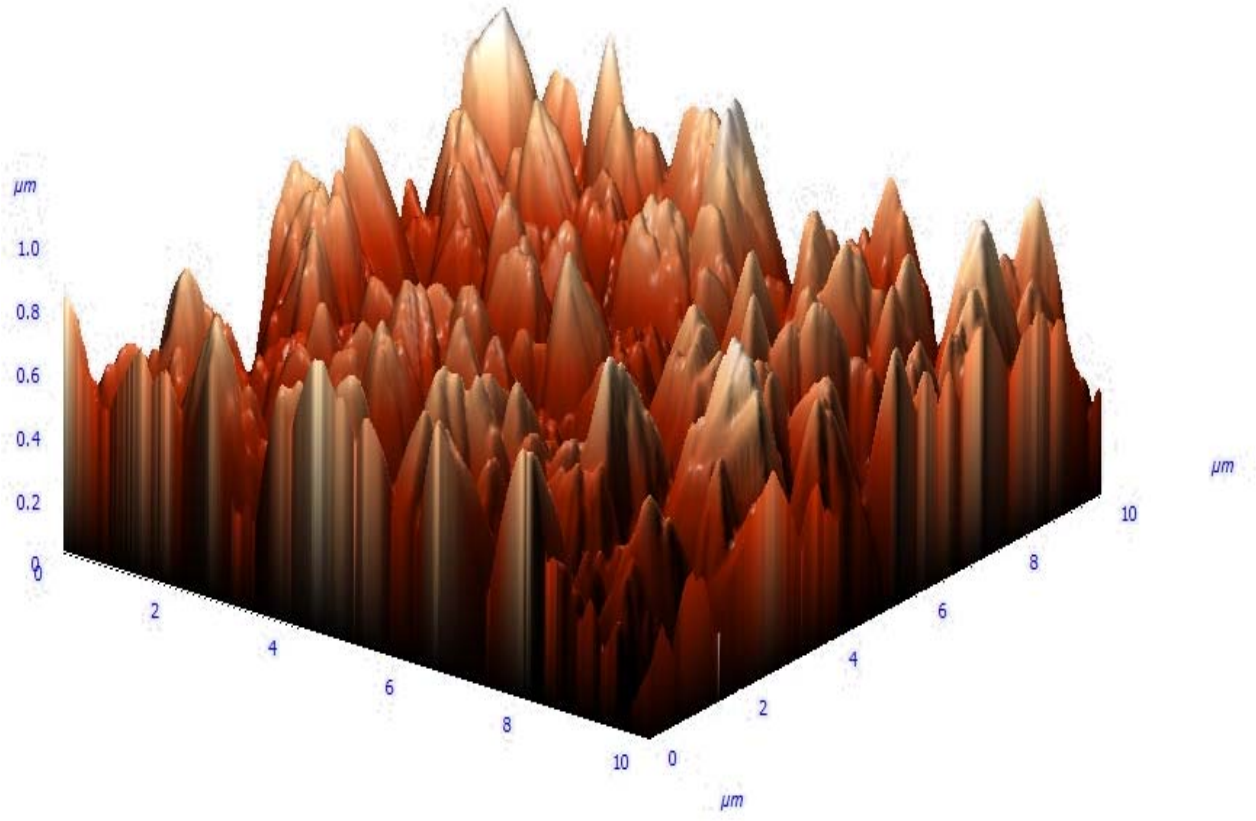
Sabit sıcaklık ve sabit kaplama süresinde O₂ gaz akış hızının üzerine tane boyutu ve yüzey pürüzlülüğünün etkisi incelenmiştir. AFM analiz sonuçları incelendiğinde sadece O₂ gaz akış hızının değiştirilmesi yüzey pürüzlülüğünü azalttığı ve tane boyutunu da çok fazla olmasa da küçülttüğü görülmüştür. AFM analizinde 150, 450 ve 750 cm³/dk O₂ gaz akış hızlarının yüzey pürüzlülüğü sırasıyla 165 nm, 138 nm ve 104,5 nm değerindedir. Tane boyutu kimi zaman büyük kimi zaman da küçük olması istenmektedir bu durum uygulanacak maddeye göre değişmektedir.

CVD yöntemiyle SnO₂ ince film kaplamalarda kaplama sıcaklığı ve kaplama süresi sabit tutularak sadece gaz akış hızı değiştirildiğinde atomların çok hızlı bir şekilde çekirdeklendiği ve VW ince film büyüme modeline göre altlık üzerine adsorbe olduğu bilinmektedir. Böylelikle gaz akış hızının artması atomların adacıklar halinde hızlı çekirdeklenmeyle altlık üzerinde birleşmesine sebep olmaktadır.

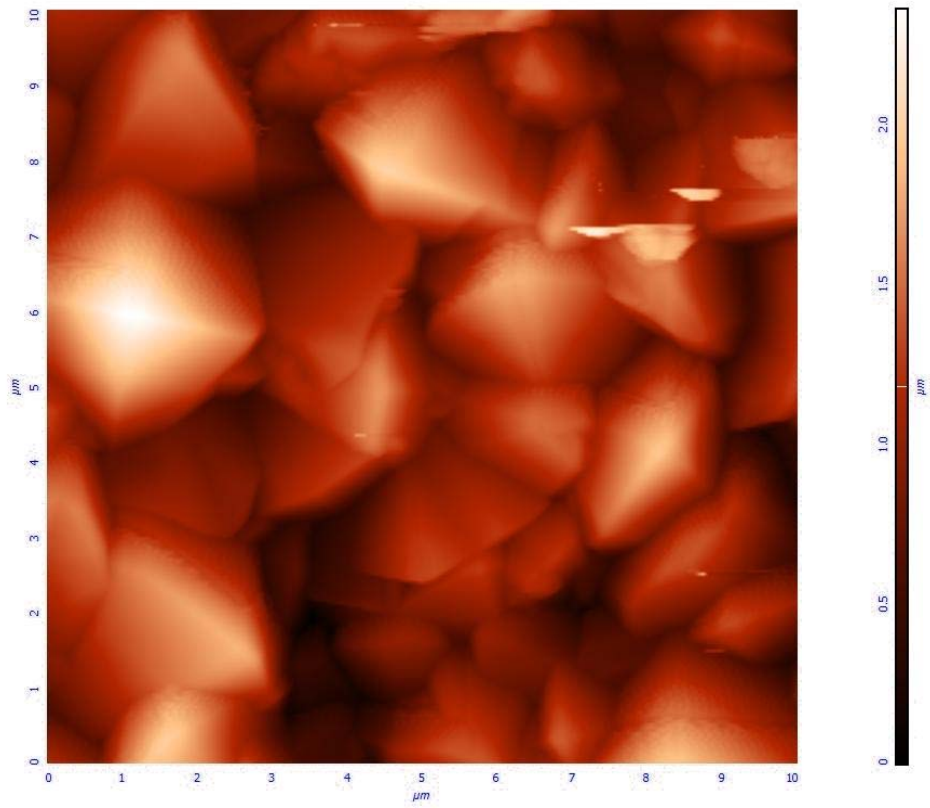
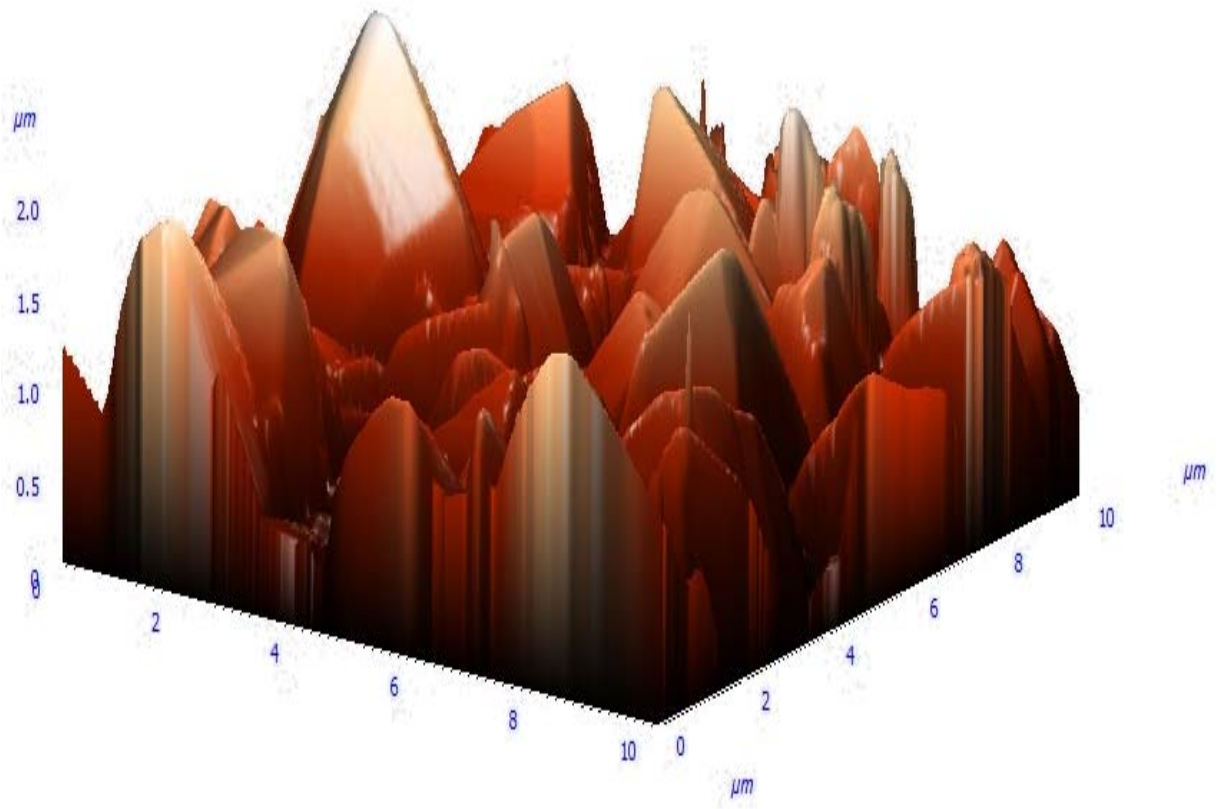
Bu durumun AFM analizlerinde yüzey pürüzlülüğünün az olmasıyla belirtilmektedir. Çünkü atomlar altlık üzerine adsorbe olmuş atomlar ile birleşmek yerine altlık üzerindeki boşluklara tutunmaktadırlar. Atomların bu davranışları gerekli olan bağ enerjileri ve atom çapları ile açıklanmaktadır [42].



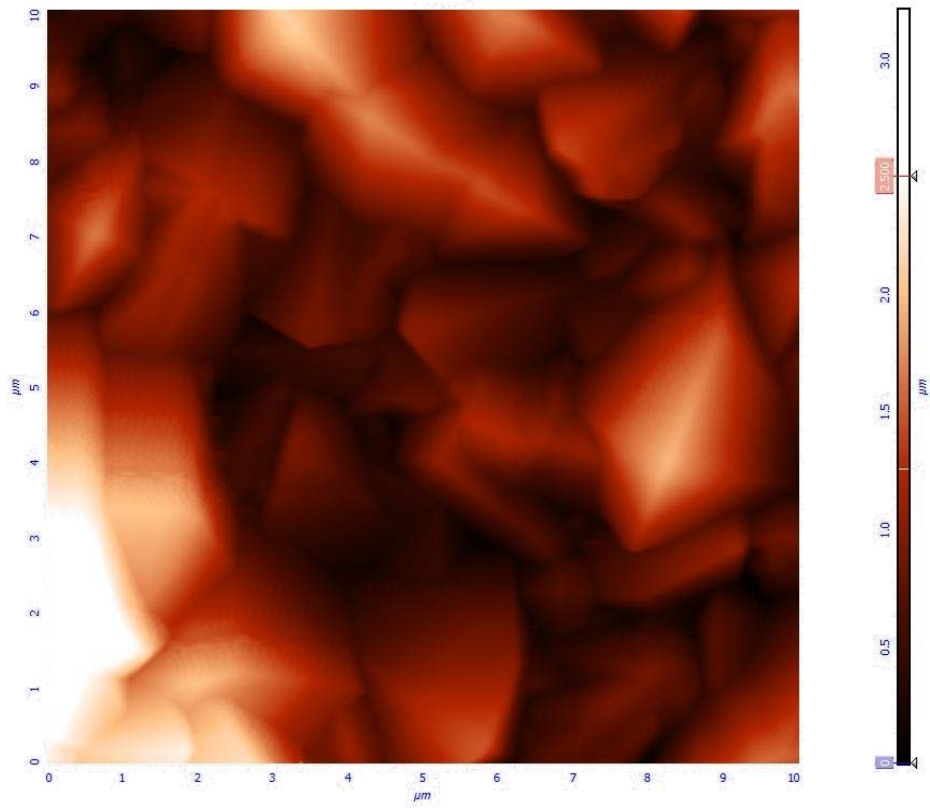
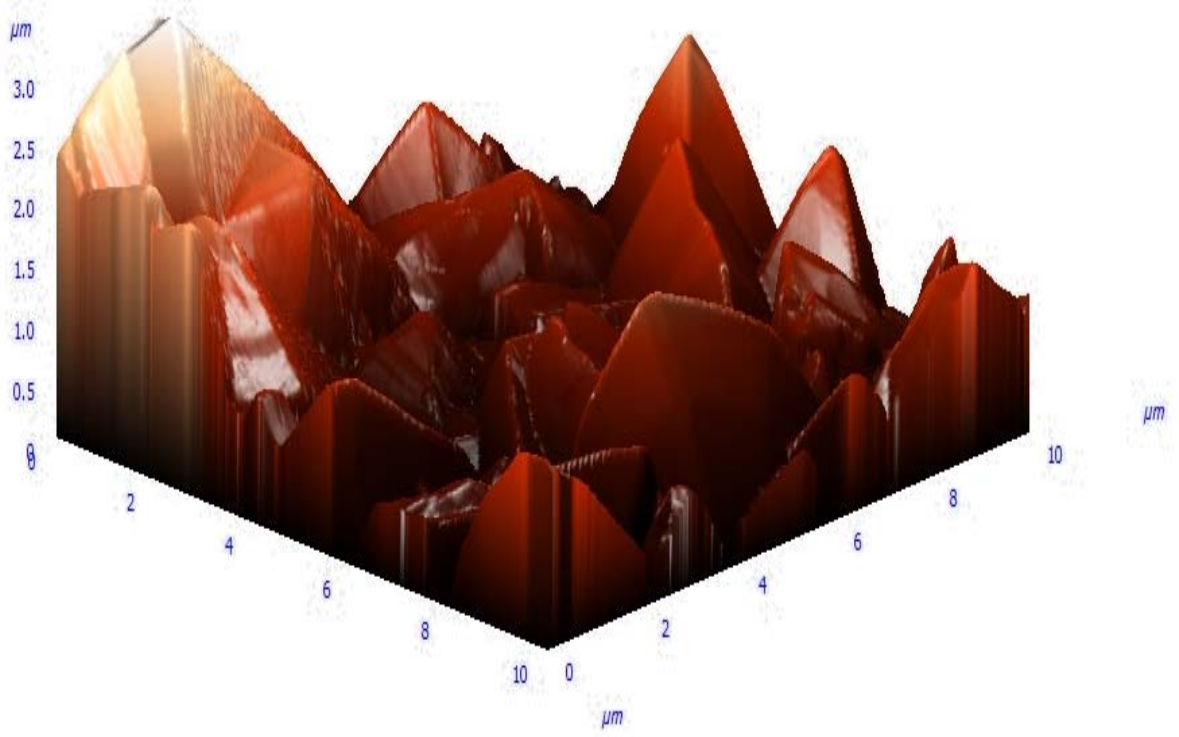
Şekil 6.24. 400°C sıcaklıktaki kaplamamın AFM görüntüleri



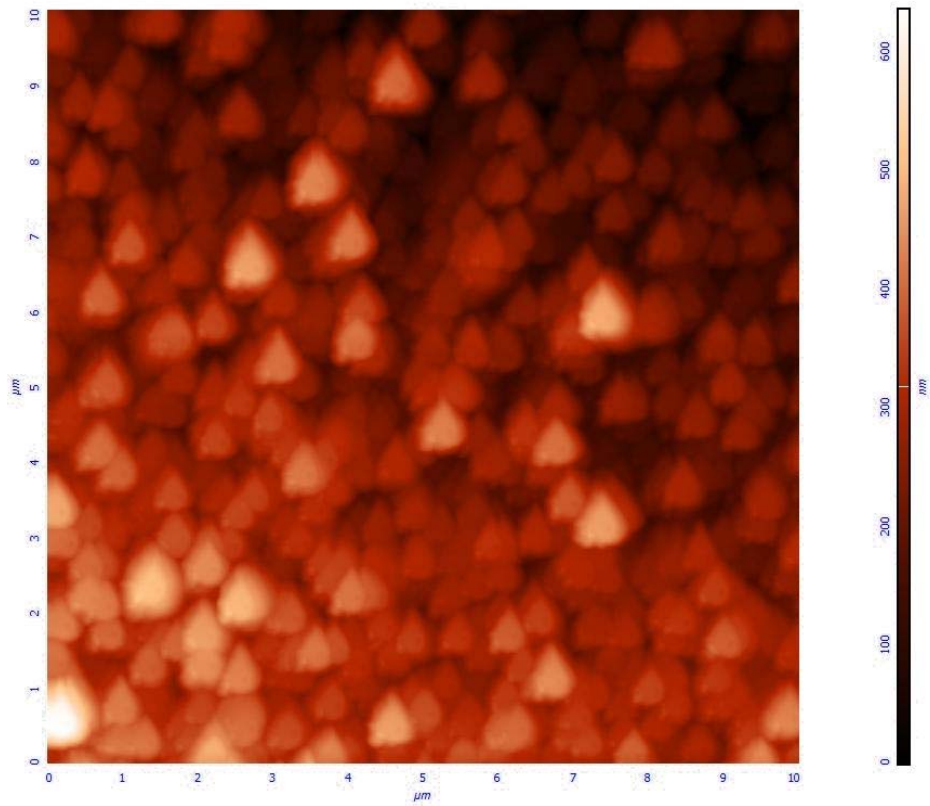
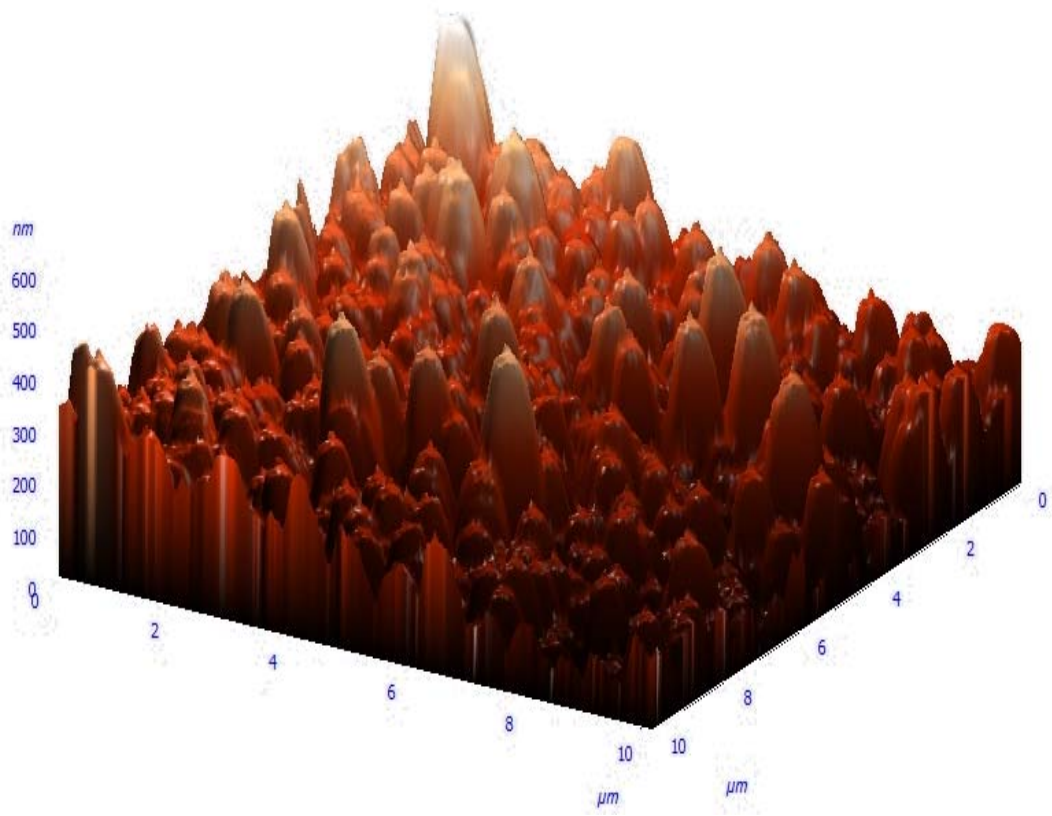
Şekil 6.25. 450°C sıcaklıktaki kaplamannın AFM görüntüleri



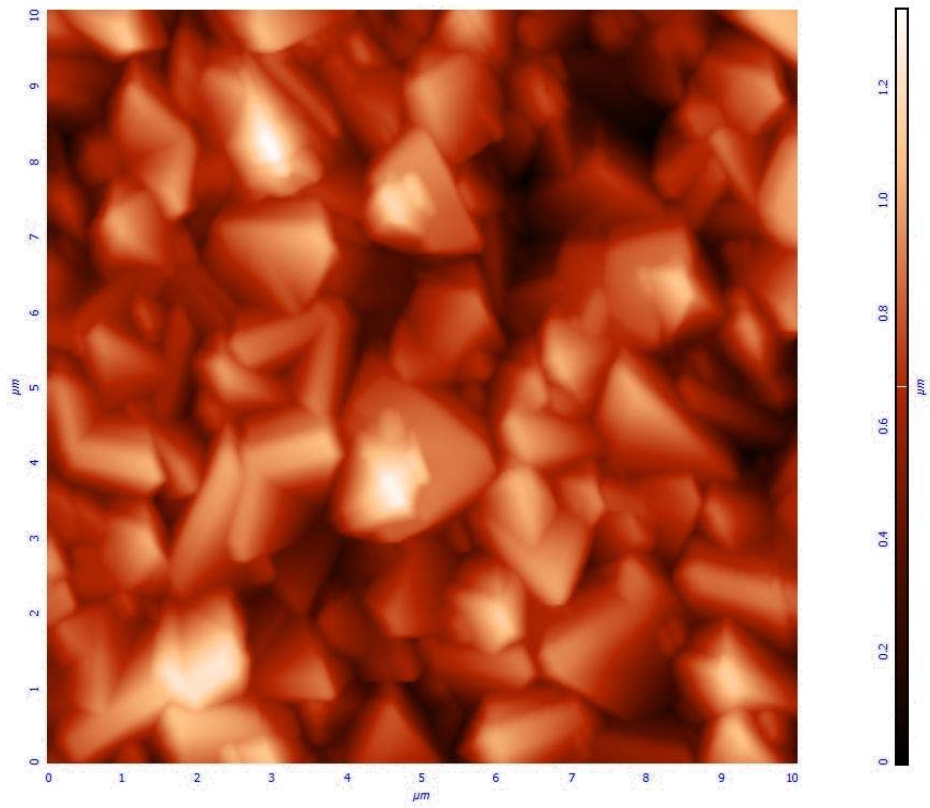
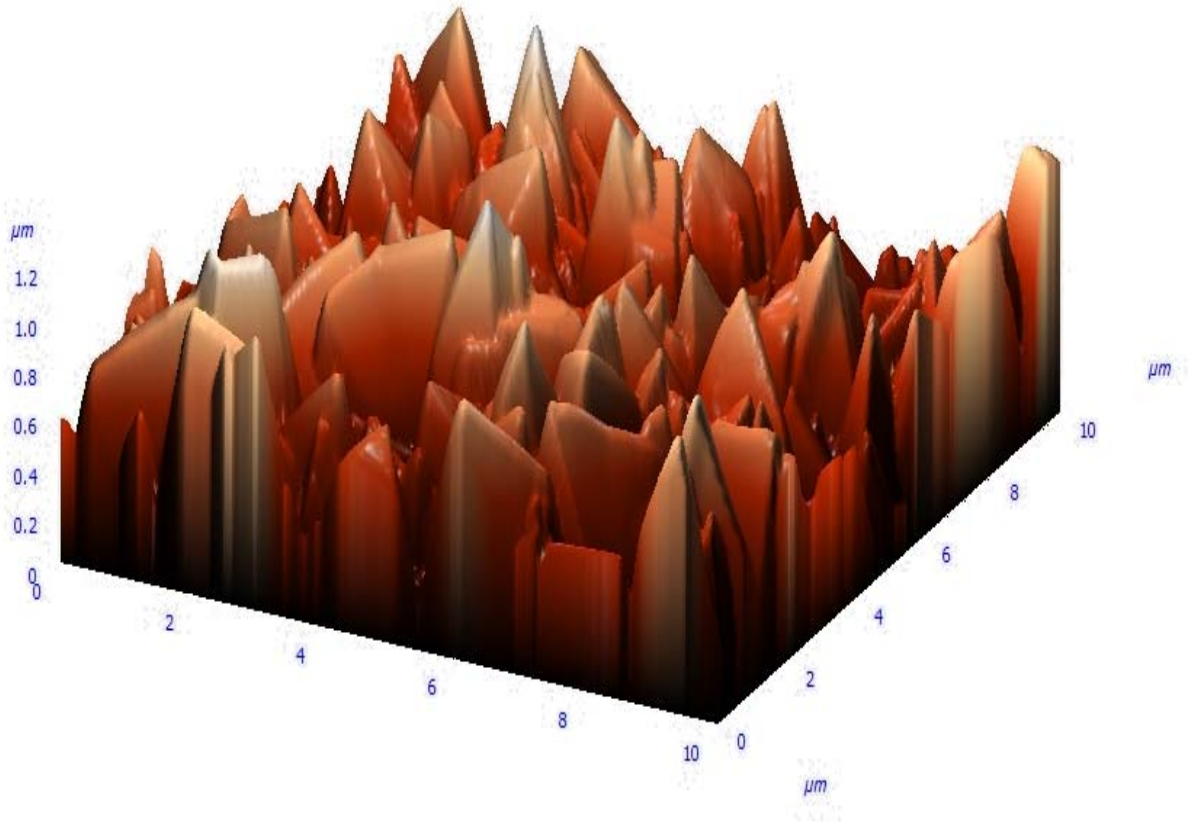
Şekil 6.26. 500°C sıcaklıktaki kaplamamın AFM görüntüleri



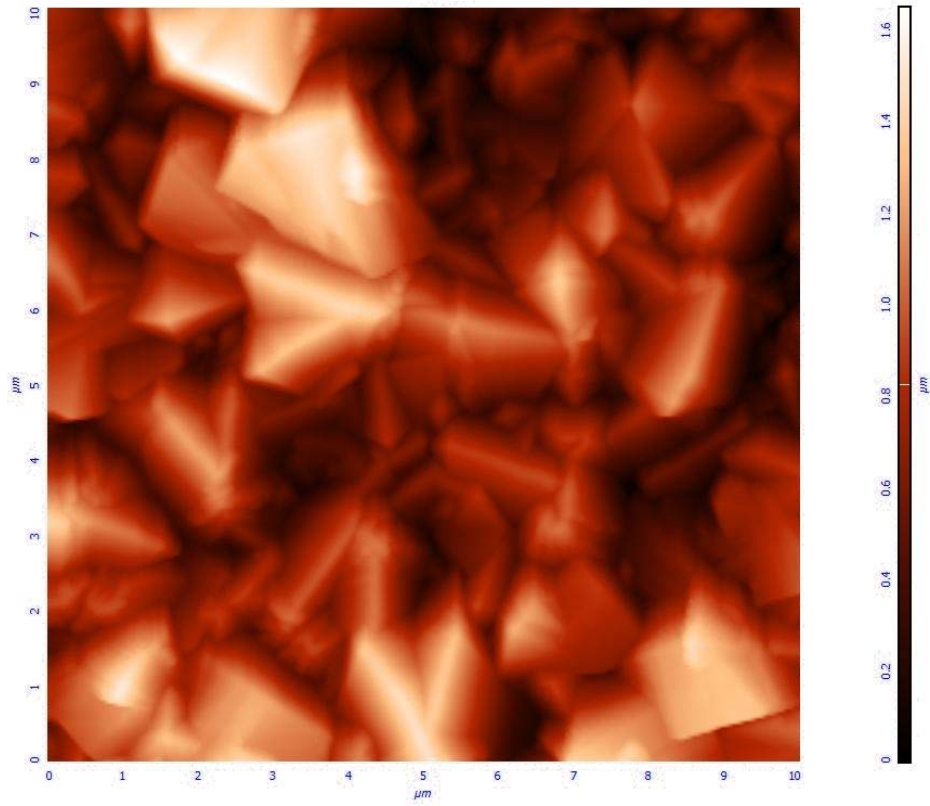
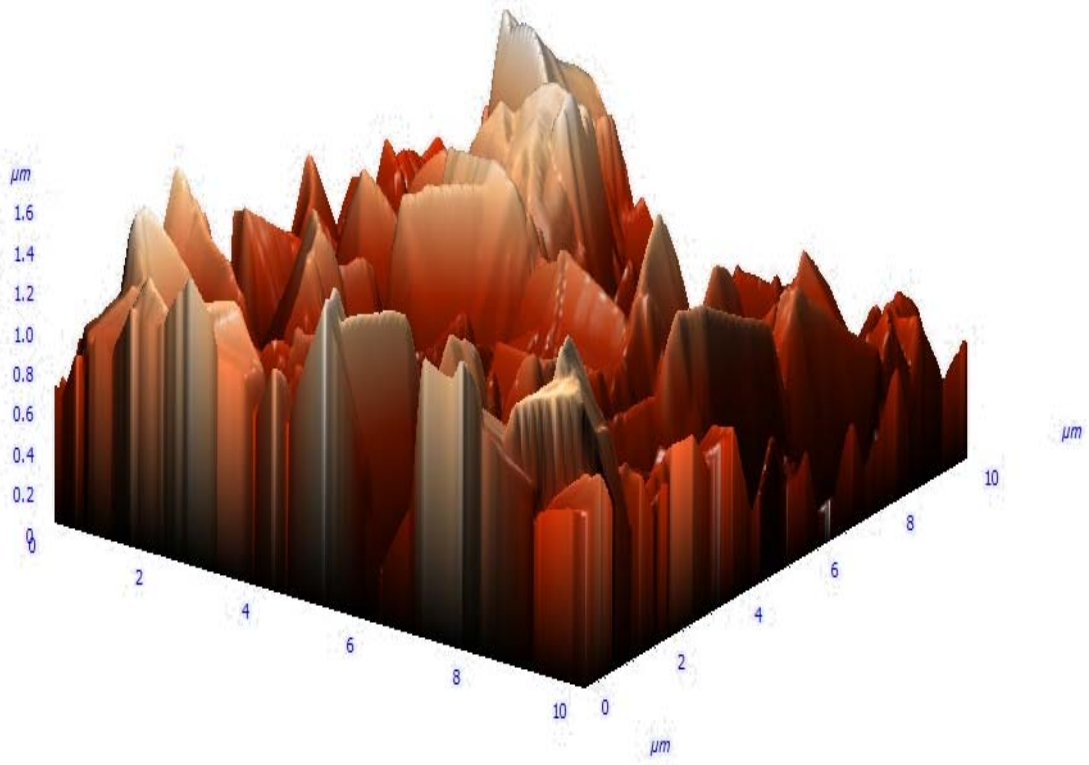
Şekil 6.27. 550°C sıcaklıktaki kaplamamın AFM görüntüleri



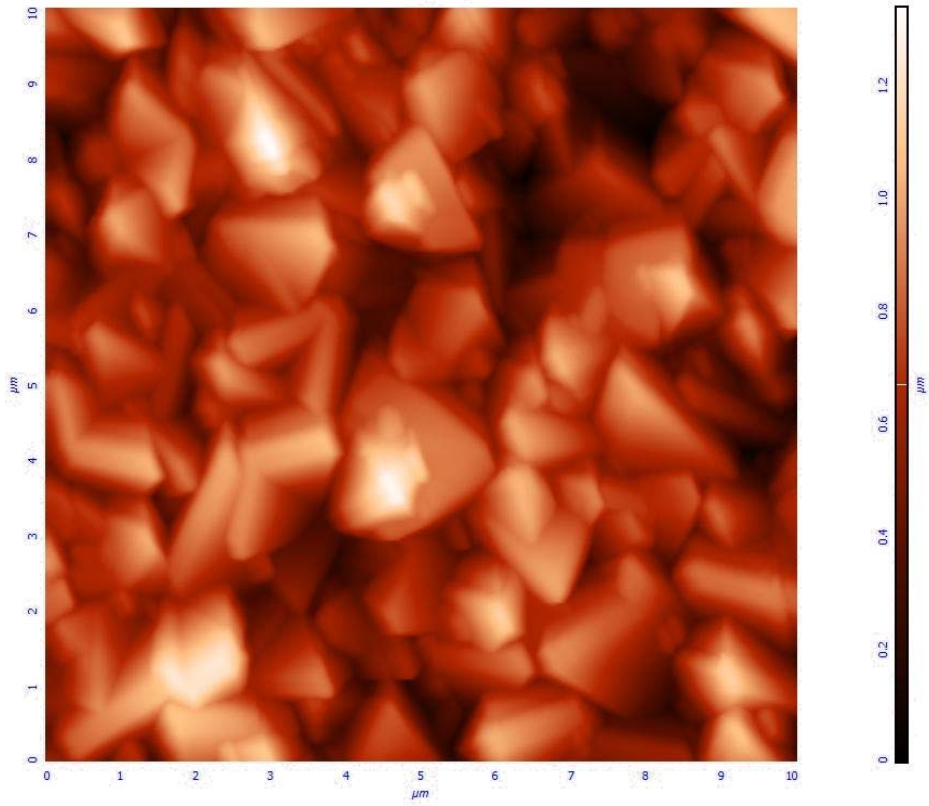
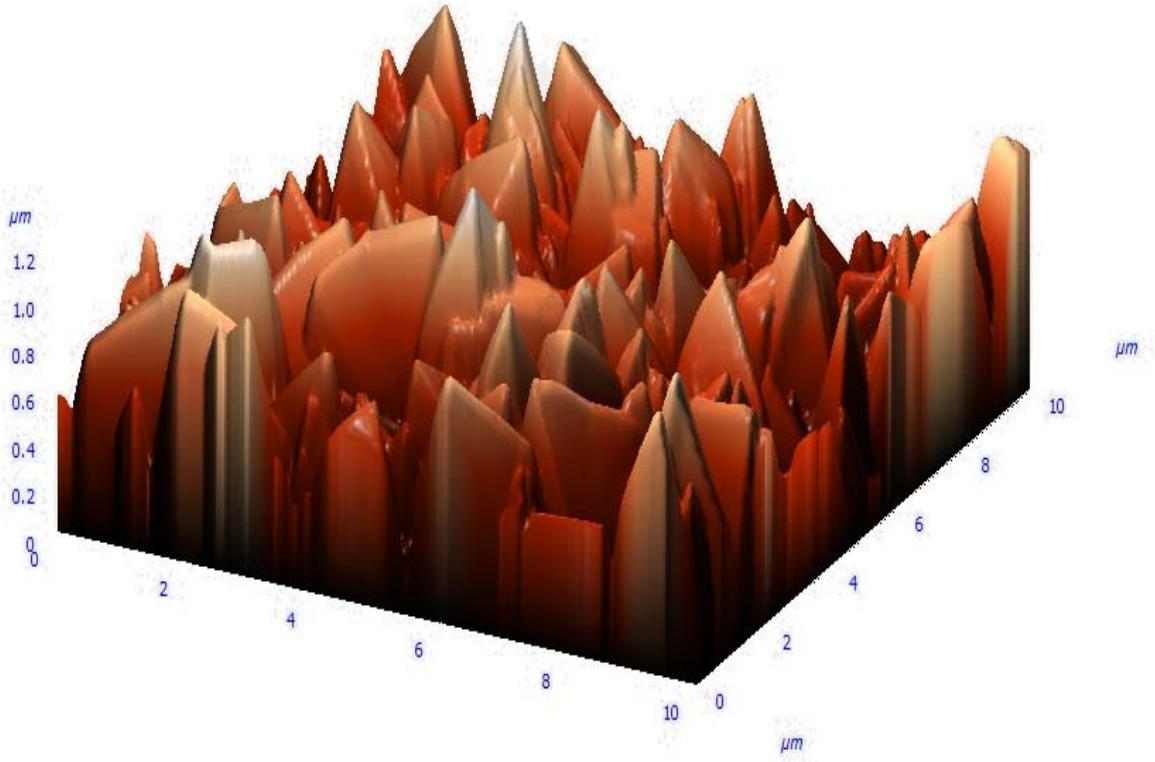
Şekil 6.28. 450°C sıcaklıkta 150 cm³/dk O₂ gaz akış hızı ile 15 dakika süreli kaplamanın AFM görüntüleri



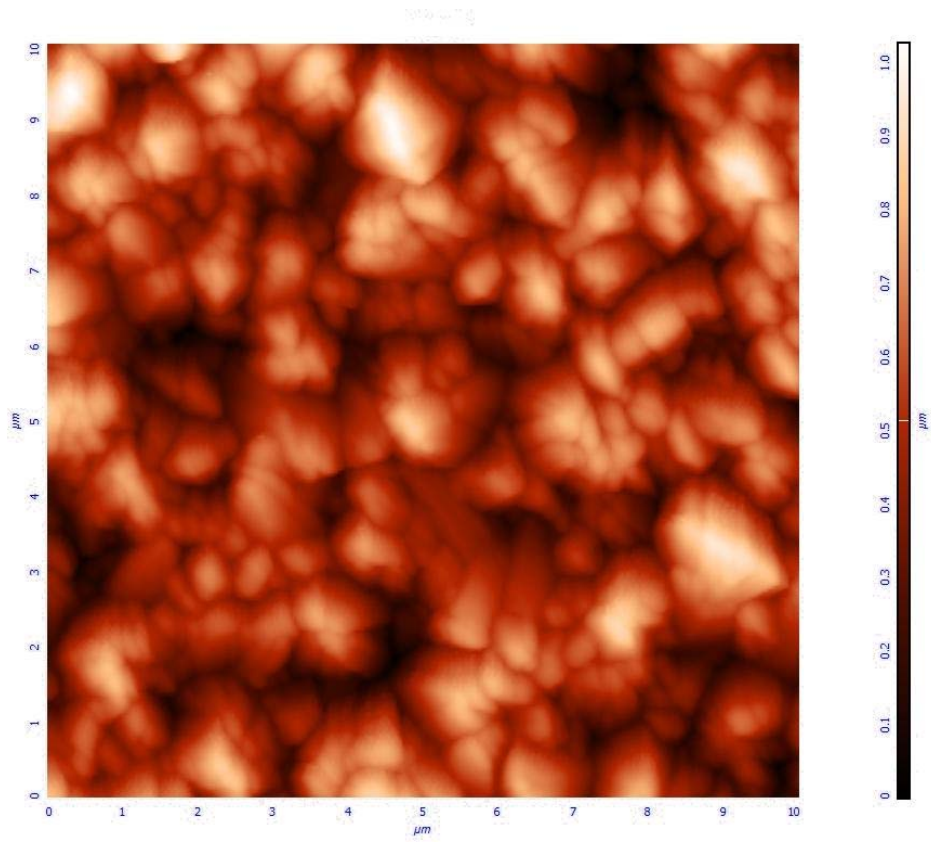
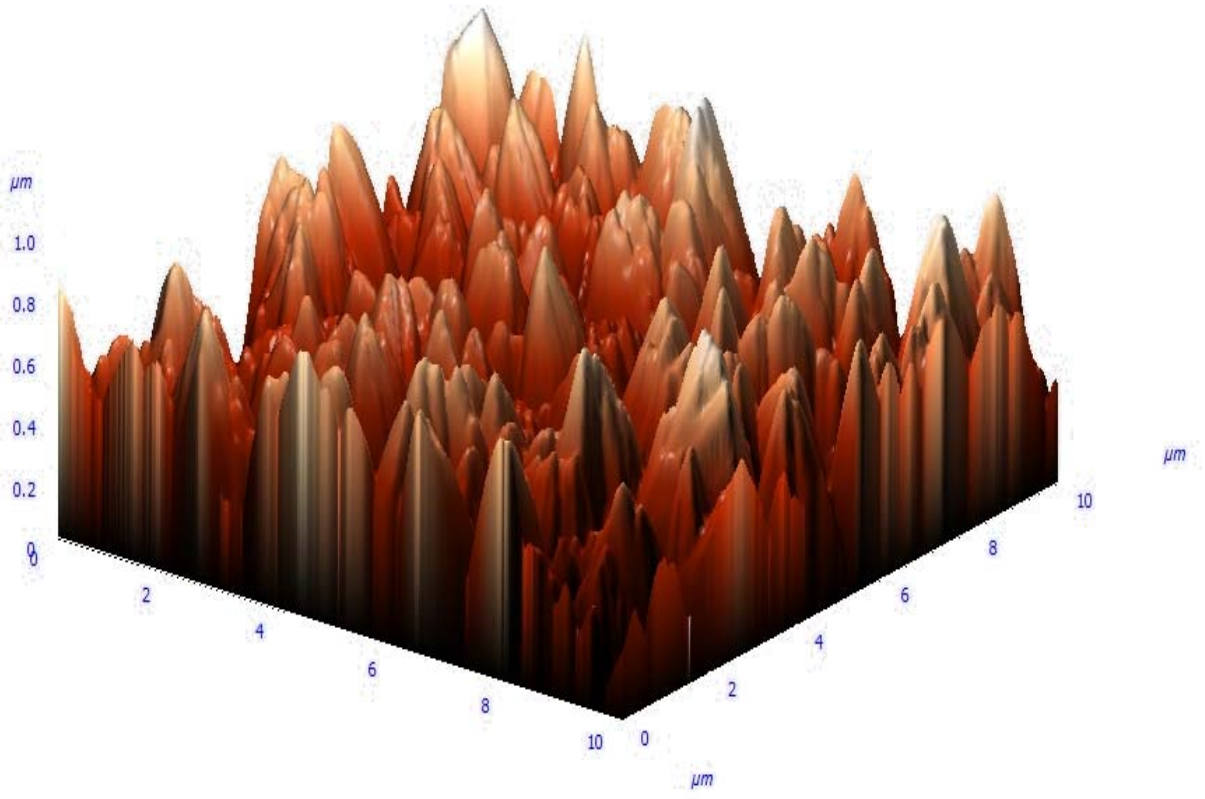
Şekil 6.29. 450°C sıcaklıkta 150 cm³/dk O₂ gaz akış hızı ile 30 dakika süreli kaplamanın AFM görüntüleri



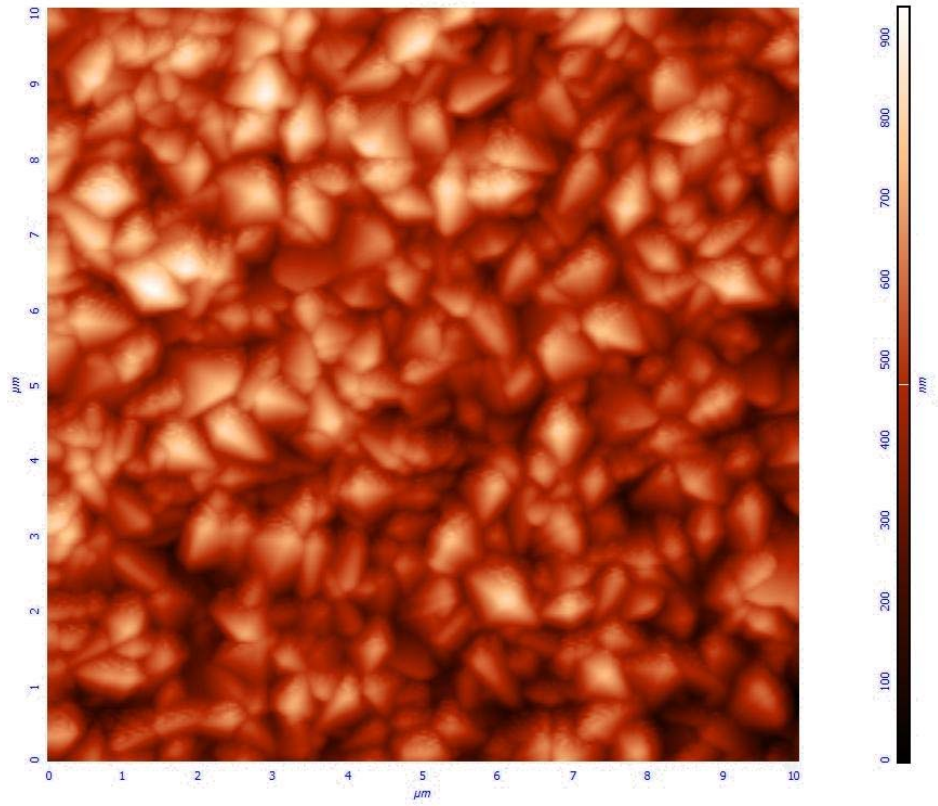
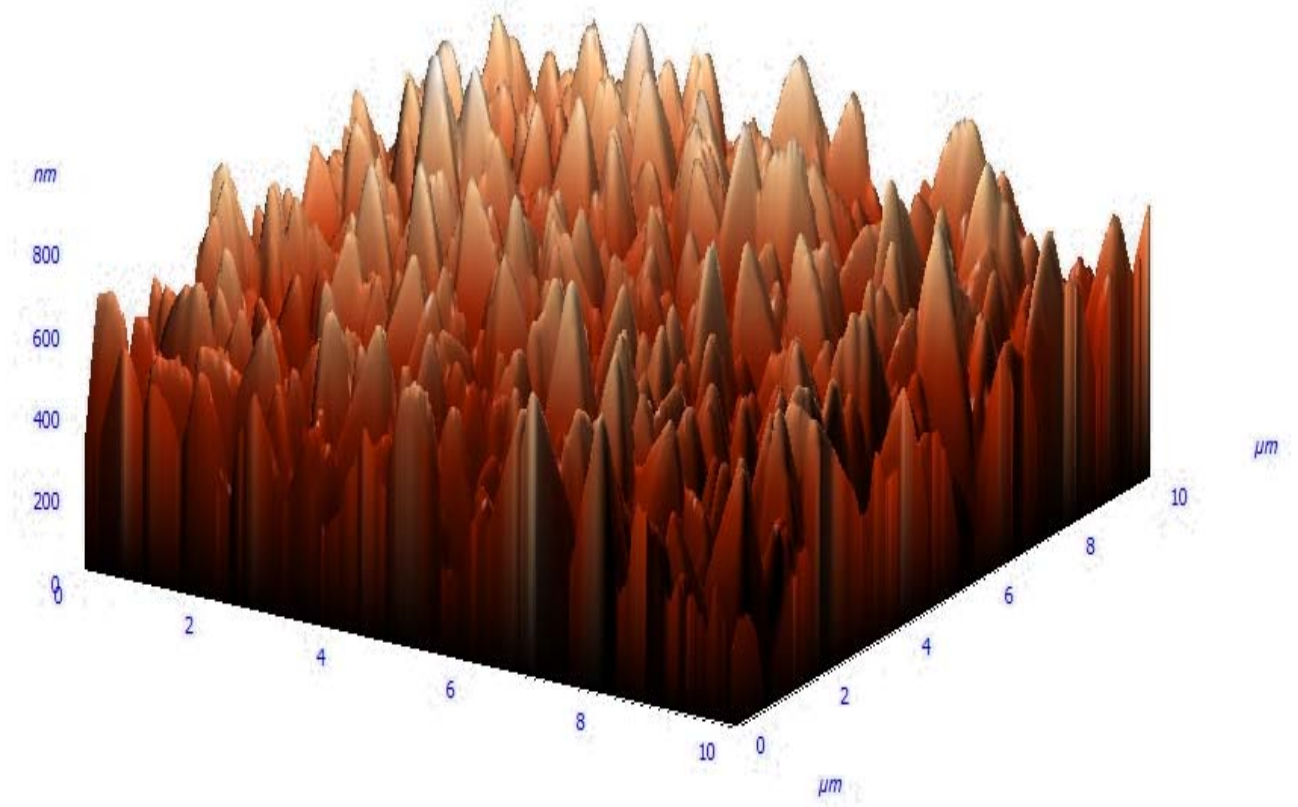
Şekil 6.30. 450°C sıcaklıkta 150 cm³/dk O₂ gaz akış hızı ile 45 dakika süreli kaplamanın AFM görüntüleri



Şekil 6.31. 450°C sıcaklıkta 30 dakika süre ile 150 cm³/dk O₂ gaz akışı sonucu elde edilen AFM görüntüleri



Şekil 6.32. 450°C sıcaklıkta 30 dakika süre ile 450 cm³/dk O₂ gaz akışı sonucu elde edilen AFM görüntüleri



Şekil 6.33. 450°C sıcaklıkta 30 dakika süre ile 750 cm³/dk O₂ gaz akışı sonucu elde edilen AFM görüntüleri

6.4. SnO₂ Kaplamanın Elektriksel İletkenli Analizi

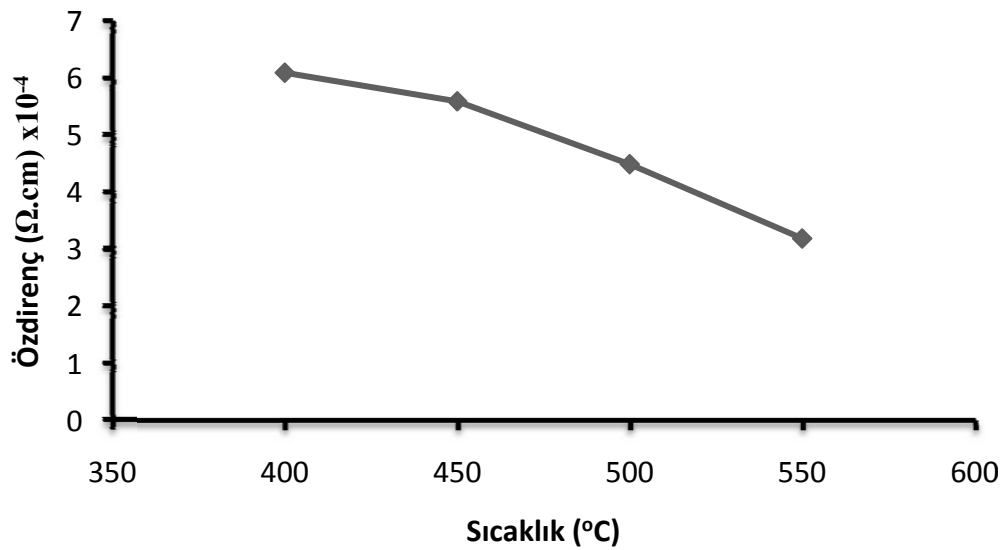
SnO₂ nin kaplamanın elektriksel özellikleri için dört nokta elektriksel ölçüm cihazı ile eşit mesafede bulunan tungsten veya osmiyum metal uçlarından oluşan bir sistem ile kaplamanın özdirenç ölçümleri alınmıştır. Ölçüm sırasında bu uçlar mekanik olarak aşağı ve yukarı hareket etmektedirler. Uçlar arası mesafe 1 mm kadar olup numunelerin özdirençleri Bell Sonics PRO4 marka dört noktalı elektriksel iletkenlik ölçüm cihazında WC uç ile 5 mA akım uygulanarak ölçülmüştür.

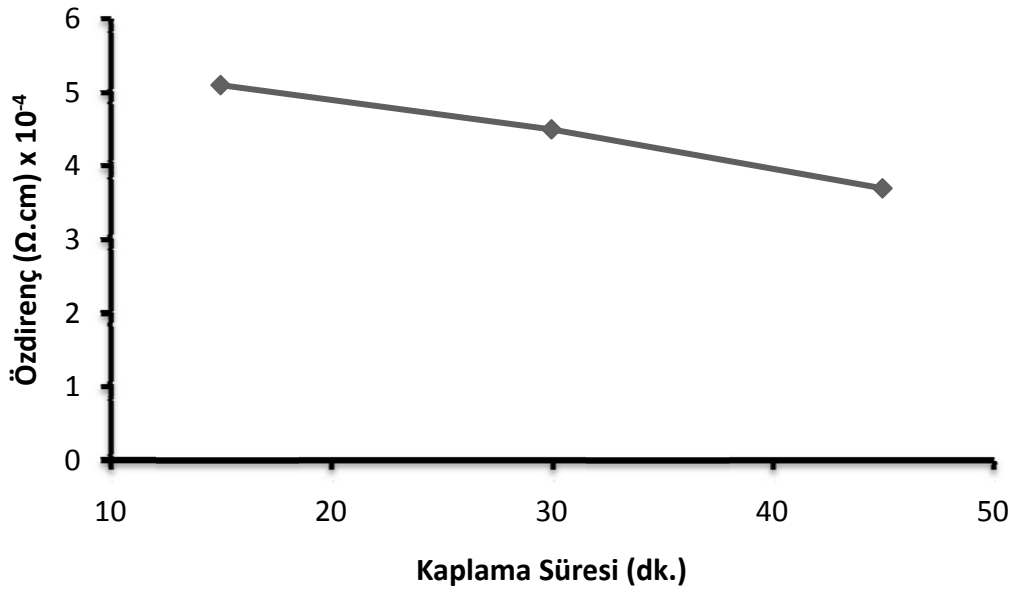
Üretilen SnO₂ ince filmlerin özdirenç değerleri Tablo 6.2 de ve Şekil 6.34-6.36 da verilmiştir. SnO₂ filmlerin elektriksel iletkenliği artan tane boyutu ile düşüş göstermektedir. Saf tek kristal SnO₂ nin yüksek bant aralığı enerjisine sahip olmasından dolayı oda sıcaklığında yalıtkan olarak davranmaktadır. Polikristalin SnO₂ filmlerinde ise iletkenlik tane boyutuna, oksijen eksikliğine ve Sn atomu ara yer boşluğuna bağlıdır [43].

SnO₂ ince film üretim sıcaklığının ve süresinin artmasıyla elde edilen filmlerin özdirenç değerlerinde düşüş görülmektedir. Bu azalmanın nedeni sıcaklığın ve sürenin artmasıyla tanelerin büyümesi tane sınırlarındaki yüzey alanlarının azalması, böylelikle özdirençin düşmesine iletkenliğinde artmasına sebep olmaktadır. Kaplama sıcaklığının ve kaplama süresinin artmasıyla tane boyutu büyümektedir. Bunun sonucu olarak yarı iletken özelliğe sahip SnO₂ bileşiğindeki serbest elektronlar kolaylıkla hareket ettiklerinden dolayı dirençleri az olmakta ve iletkenlikleri artmaktadır. SnO₂ ince filmleri için bulunan özdirenç değerleri, yarıiletkenler için bulunan özdirenç bölgesi ile uyum göstermektedir.

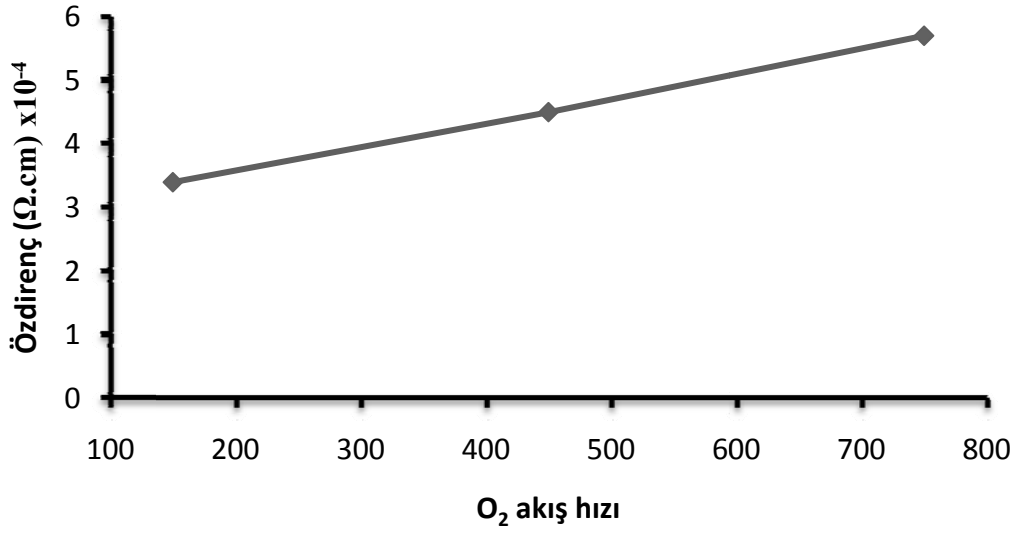
Tablo 6.2. Sıcaklık, kaplama süresi ve O₂ akış hızının özdirenç değişimi

Sıcaklık (°C)	Kaplama süresi (dk)	O ₂ akış hızı (cm ³ /dk)	Özdirenç (Ω.cm) x 10 ⁻⁴
400	30	450	6,1
450			5,6
500			4,5
550			3,2
450	15	450	5,1
	30		4,5
	45		3,7
450	30	150	3,4
		450	4,5
		750	5,7

Şekil 6.34. Üretim sıcaklığının SnO₂ ince filmlerin özdirençleri üzerine etkisi (30 dakika kaplama süresi ve 450 cm³/dk O₂ akış hızı)



Şekil 6.35. Kaplama süresinin SnO₂ ince filmlerin özdirençleri üzerine etkisi (450°C sıcaklık ve 450cm³/dk O₂ akış hızı)



Şekil 6.36. O₂ akış hızının SnO₂ ince filmlerin özdirençleri üzerine etkisi (450°C sıcaklık ve 30 dakika kaplama süresi)

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında en iyi SnO₂ ince filmi 450°C sıcaklık ve 30 dakika kaplama süresinde yapılan çalışmayla elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar düşük sıcaklıklarda SnO₂ yapısının tam oluşmadığını, yüksek sıcaklıklarda ise tane boyutlarının çok büyüdüğünü göstermiştir. Bu nedenle hem tane boyutunun nano seviyede olduğu hem de SnO₂ bileşiğinin tam oluşması 450°C sıcaklık ve 30 dakika kaplama süresinde gerçekleşmiştir. Üretilen ince filmlerin karakterizasyon işlemleri için SEM, AFM, XRD ve dört noktalı iletkenlik ölçüm cihazları kullanılmıştır. Karakterizasyon işlemlerinde elde edilen sonuçlar literatürle karşılaştırılmış ve uyumlu olduğu görülmüştür.

Sabit kaplama süresi ve akış hızında sadece kaplama sıcaklığı değiştirilerek yapılan deneylerde sıcaklık artışı ile tane çapının ve boyutunun arttığı görülmüştür. Aynı sıcaklıkta ve aynı akış hızında sadece kaplama süresi değiştirildiğinde film kalınlığının arttığı ve tane boyutunun büyüdüğü görülmüştür. Üretilen ince filmlerde SnO₂ kristal yapısının 450 ve 500°C sıcaklıklarda kararlı olduğu görülmüştür.

Elektriksel iletkenlik çalışmalarında SnO₂ ince film kaplama sıcaklığının ve kaplama süresinin artmasıyla tabaka kalınlığı arttığı için kaplanan malzemenin iletkenliğinde de artış görülmüştür. Bu artışla beraber kaplamanın öz direnci de azalmaktadır. Üretilen ince filmlerde O₂ akış hızının artmasıyla film kalınlığında azalma olmakta böylelikle elektronların hareket edebileceği alan azaldığından öz direncin arttığı görülmüştür.

Üretilen ince filmlerde kaplama sıcaklığının ve kaplama süresinin artmasıyla öz dirençte azalma iletkenlikte artma görülmüştür. AFM analizlerinde kaplama sıcaklığı ve kaplama süresi arttıkça yüzey pürüzlülüğünün arttığı görülmüştür.

Pilin toplam kapasitesinde katot malzemesinin de büyük önemi bulunmaktadır. LiCoO_2 günümüz ticari lityum iyon pillerinde en yaygın olarak kullanılmakta olan katot malzemesidir. Bu nedenle, kalay oksit ince filmlerin gerçek performans testleri LiCoO_2 katoda karşı değerlendirilebilir.

SnO_2 ince film kaplaması için farklı başlangıç maddeleri kullanılarak yapılan sonuçlar $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ile karşılaştırılabilir. İnce film kaplaması için In, Pd, Ti ve Zn elementleri de kullanılabilir. Kaplanan altlık malzemesi yerine iletken olmayan diğer malzemeler tercih edilebilir. Cam ile yapılan SnO_2 kaplamalarda optik geçirgenlik testi uygulanabilir. CVD ile yapılan kaplamalar PVD kaplaması ile yapılarak karşılaştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] KUHLMANN, F. J., Deposition Of SnO₂ thin films using reactive rf sputtering. Master of Science Thesis, University of Texas, USA, 2004.
- [2] WHITTINGHAM, M.S., The intercalation and hydrothermal chemistry of solid electrodes. Solid State Ionics 1997; 97: 227-238.
- [3] WHITTINGHAM, M.S., Chalcogenide battery, J. AM. CHEM. SOC., US Patent No: 4009052, 2002.
- [4] VINCENT C. A., BONINO F., LAZZARI M., SCROSATI B., Modern batteries, an introduction to electrochemical power sources, Edward Arnold, London, 1984.
- [5] LINDEN D., Handbook of batteries and fuel cells, McGraw-Hill book company, United States of America, 1984; 1075,
- [6] http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel-cadmium_battery, 2010
- [7] AKTAS, S., FRAY, D.J., BURHEIM, O., FENSTAD, J., ACMA, E., Recovery of metallic values from spent Li ion secondary batteries. Miner. Process. Extrac. Metal. 2006; 115:95-100.
- [8] VINCENT C.A., Lithium batteries: a 50-year perspective, 1959–2009. Solid State Ionics 2000; 134:159–167.
- [9] VAN SCHALKWIJK, W., SCROSATI, B., Advances in Lithium-Ion Batteries, New York, 2002.
- [10] COURTNEY, I.A., DAHN, J.R., Electrochemical and in situ x-ray diffraction studies of the reaction of lithium with tin oxide composites J. Electrochem. Soc., 1997; 144:2045-2052.
- [11] BOEGEAT, D. JOUSSEAUME B, TOUPANCE T, CAMPET G, FOURNE'S L. J. AM. CHEM. SOC., USA, Inorganic Chemistry, 2000; 39:3924.
- [12] WATANABE, M., KANBA, M., NAGAOKA, K. SHINOHARA, I., Ionic conductivity of hybrid films based on polyacrylonitrile and their battery application. J.Appl. Polym. Science, Japan, 1983; 27:4191-4198.

- [13] COURTNEY, I. A., The physics and chemistry of metal oxide composites as anode materials for lithium ion batteries, PhD. Thesis, Dalhousie University, Canada, 1999.
- [14] ANTONIUS, M.B. van Mol., Chemical vapour deposition of tin oxide thin films. PhD. Thesis, Eindhoven University, Germany 2003
- [15] CHOY, K.L., Chemical vapor deposition coatings. *Prog. Mater. Sci.*, 2003; 48-60.
- [16] PIERSON, H.O, Handbook of Chemical Vapor Deposition – Principles, Technology and Applications (2nd Edition), New York, 1999.
- [17] CHOUVIN, J., OLIVER, F. J., JUMA, S.J.C., SIMON, B., GODIVEOU, O., 119 Sn Mössbauer study of LixSn alloys prepared electrochemically, *Chem. Phys. Lett.*, 1999; 308:413-420.
- [18] SANTOS, P. J., BROUSSE, T., SCHLEICH, D. M., search for suitable matrix for the use of tin-based anodes in lithium ion batteries. *Solid State Ionics*. 2000; 135:87-93.
- [19] <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Sn/key.html>, 2011.
- [20] BATZILL, M., DIEBOLD U., The surface and materials science of tin oxide, *Prog. Surf. Sci.* 2005; 79: 47-154.
- [21] CHOUVIN, J., OLIVER, F. J., JUMAS, J. C., SIMON, B., BIENSAN, P., FERNANDEZ MARDIGAL, F. J., TIRADO, J. L., PEREZ VINCENTE, C., SnO reduction in lithium cells: study by x-ray absorption, 119Sn Mössbauer spectroscopy and x-ray diffraction, *J. Electroanal. Chem.* 2000; 494:136-146.
- [21] IDOTA, Y., KUBOTA, T., MATSUFUJI, A., MAEKAWA, Y., MIYASAKA, T., Tin-based amorphous oxide: a high-capacity lithium-ion storage, *A.A.A.S.*, 1997; 276:1395-1397.
- [22] WAGNER, J. F., KESZLER, D. A., PRESLEY, R. E., *Transparent Electronics*, New York, Springer, 2008.
- [23] PRESLEY, R. E., MUNSEE, C. L., PARK, C. H., HONG, D., WAGER, J. F., KESZLER, D.A., Tin oxide transparent thin-film transistors, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2004; 37-2810.
- [24] GRANQVIST, C.G., HULTAKER, A., Transparent and conducting ITO films: new developments and applications, *Thin Solid Films*. 2002; 411.
- [25] MINAMI, T., New n-type transparent conducting oxides, *Materials Research Society Bulletin*. 2000; 25-38.

- [26] GINLEY, D.S., BRIGHT, C., Transparent conducting oxides, Materials Research Society Bulletin. 2000; 15-25.
- [27] MOL, A. M B. V., Chemical vapour deposition of tin oxide thin films / By Antonius M.B. van Mol. – Eindhoven : Technische Universiteit Eindhoven, Proefschrift. – ISBN 90-386-2715-7, 2003.
- [28] DOBKIN, D. M., ZURAW, M. K., Principles of Chemical Vapor Deposition, Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [29] KAMERSKI, L.L., Polycrystalline and Amorphous Thin Films and devices, Academic Press, 1980.
- [30] DISLICH, H., HUSSMANN, E., A study of undoped and molybdenumdoped, polycrystalline tin oxide thin films produced by a simple reactive evaporation technique. J. Phys. D Appl. Phys. 1990; 23:1212-1216.
- [31] JIANG, J.C., LIAN, K., MELETIS, E.I., Influence of oxygen plasma treatment on the microstructure of SnO_x thin films. Thin Solid Films. 2002; 411:203-207.
- [32] WAN, C.F., MCGRATH, R.D., KEENAN, W.F., FRANK, S.N., LPCVD of tin oxide from tetramethyltin and oxygen. J. Electrochem.Soc. 1989; 136:1459-1463.
- [33] BATZILL, M., BURST, J.M., DIEBOLD, U., Pure and cobalt-doped SnO₂(101) films grown by molecular beam epitaxy on Al₂O₃. Thin Solid Films. 2005; 484:132-137.
- [34] LALAUZE, R., BREUIL, P., PIJOLAT, C., Thin films for gas sensors. Sensor Actuators B-Chemical. 1991; B3:175-181.
- [35] SHANTHI, E., BANERJEE, A., CHOPRA, K.L., Dopant effects in sprayed tin oxide films. Thin Solid Films. 1982; 88:93-96.
- [36] DEVI, G.S., MANORAMA, S., RAO, V.J., High sensitivity and selectivity of a SnO₂ sensor to H₂S at around 100 °C. Sensor Actuators B. Chemical. 1995; 28:31-36.
- [37] VESCAN C. L., Handbook And Thin Film Process Technology, Bristol (UK): Institute of Physics. 1995; pp. B1.0:12.
- [38] BALES, G. S., REDFIELD, A. C. , ZANGWILL A., Growth Dynamics of Chemical Vapor Deposition. The Amer. Phys. Society. 1989.
- [39] MARKOV, IVAN V. Crystal Growth for Beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth, and Epitaxy, World Scientific Publishing Company, ISBN 981-02-1531-2, 1995.

- [40] KIM, K.S., YOON, S.Y., LEE, W.J., KIM, K.H., Influence of an intermediate annealing and substrate nature on structural and optical properties of SnO₂ thin films. *Surf. Coat. Technol.* 2001; 138-229,
- [41] TSONG, T. T., CHANG, C. S., High Field Effects and Methods Useful for Transferring Atoms in Scanning Tunneling Microscope, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1995; 34-3309.
- [42] ISRAELACHIVILI, J. N., Intermolecular and Surface Forces. *J. Colloid Interf. Sci.* 1985.
- [43] YAN-NA, N., SHENG-LI, Z., QI-ZONG, Q., Nanocrystalline tin oxides and nickel oxide film anodes for Li-ion batteries. *J. Power Sources.* 2003; 114:113-120.

ÖZGEÇMİŞ

Fatih DOĞAN, 23.12.1984 tarihinde Kırıkkale’de doğdu. İlköğrenimini Adana, Ortaöğrenimi İskenderun, Lise öğrenimini Kırıkkale’de tamamladı. 2002 yılında Kırıkkale Süleyman Demirel Lisesinden mezun oldu. 2003 yılında başladığı Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden 2007 yılında mezun oldu. 2008 yılında askerlik görevini tamamladı. 2008-2010 yıllarında öğretmenlik yaptıktan sonra 2010 yılında Sakarya Üniversitesi Kimya bölümünün Fizikokimya bilim dalında yüksek lisansa başladı. Halen Sakarya Üniversitesinde çalışmalarına devam etmektedir.