

**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİYLE SnO<sub>2</sub>  
KAPLAMALARIN ÜRETİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Metalurji ve Malzeme Müh. Ramazan KARSLIOĞLU**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜH.  
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hatem AKBULUT**

**AĞUSTOS 2007**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİYLE SnO<sub>2</sub>  
KAPLAMALARIN ÜRETİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Metalurji ve Malzeme Müh. Ramazan KARSLIOĞLU**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜH.**

**Bu tez 06 / 08 / 2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.**

**Prof. Dr. Hatem AKBULUT  
Jüri Başkanı**

**Doç. Dr. Ahmet ALP  
Jüri Üyesi**

**Doç. Dr. İbrahim OKUR  
Jüri Üyesi**

## TEŞEKKÜR

Bu çalıőmanın yürütölmesi ve sonuçlandırılması hususunda büyük yardımlarını gördüğüm saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Hatem AKBULUT 'a minnettarım. Çalıőmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü üyelerinden Doç. Dr. Ahmet ALP, Yrd. Doç. Dr Serdar ASLAN, Arő. Gör. Hüseyin ŐEVİK, Tekniker Metin GÜNAY 'a sonsuz teşekkürü bir borç bilirim. Bu tezde yapılan alıőmaları 105T206 numaralı proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araőtırma Kurumuna (TÜBİTAK) teşekkür ederim. Ayrıca tüm laboratuvarlarını kullanmama izin veren Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı sayın Prof. Dr. Cuma BİNDAL'a saygılarımı sunarım.

Her türlü zorluğa rağmen beni yalnız bırakmayan aileme ve arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
KALAY OKSİT, KALAY OKSİT FİMLERİNİN ÖZELLİKLERİ VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	3
2.1. Kalay ve Kalay Bileşikleri.....	3
2.1.1. Kalay iki oksit (SnO) .....	3
2.1.2 Kalay dört oksit (SnO <sub>2</sub> ) .....	4
2.2. Kalay Oksit (SnO <sub>2</sub> ) Filmlerinin Özellikleri.....	5
2.3. Kalay Oksit(SnO <sub>2</sub> ) Filmlerini Üretim Yöntemleri.....	5
2.3.1. Püskürtme yöntemi.....	6
2.3.2 Vakumda büyütme yöntemi.....	7
2.3.3. Kimyasal buhar biriktirme(CVD) yöntemi.....	7
2.3.4. Vakumda ani buharlaştırma yöntemi (Flash Evaporation) .	8
2.3.5. Spattering yöntemi.....	8



## BÖLÜM 3.

### KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİYLE $\text{SnO}_2$ İNCE FİLM

ÜRETİLMESİ.....	11
3.1. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) .....	11
3.1.1. CVD Prosesinin termodinamiği.....	14
3.1.1.1. Bir CVD prosesinin yapılabirliği.....	14
3.1.2.CVD prosesinin kinetiği.....	15
3.1.2.1. İnce film birikim oranına deneysel parametrelerin etkisi..	15
3.1.2.2. Difüzyon kontrollü prosesler. ....	16
3.1.2.3. Reaksiyon kontrollü prosesler.....	17
3.1.2.4. Birikim hızına deneysel parametrelerin etkisi.....	17
3.1.3. CVD'de taşınım olayı.....	20
3.2. CVD Yöntemiyle Kalay Oksit Biriktirme.....	21
3.2.1. $\text{SnO}_2$ kaplamalar için altlık seçimi.....	21
3.2.2. CVD $\text{SnO}_2$ kaplamada gerçekleşen reaksiyonlar.....	22
3.2.2.1. Prokorsör kimyası.....	23
3.2.2.2. $\text{SnCl}_2 + \text{O}_2$ .....	23
3.2.2.3. $\text{SnCl}_4 + \text{O}_2$ .....	25
3.2.2.4. $\text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .....	26
3.2.2.5. CVD yöntemiyle $\text{SnO}_2$ elde etmek için kullanılan diğer reaksiyonlar.....	27
3.2.3. CVD yöntemiyle üretilen $\text{SnO}_2$ kaplamalara deneysel parametrelerin etkisi.....	28
3.2.3.1. CVD $\text{SnO}_2$ kaplamada sürersisinin etkisi.....	28
3.2.3.2. CVD $\text{SnO}_2$ kaplamada sıcaklığın etkisi.....	29
3.2.3.3. CVD $\text{SnO}_2$ kaplamada Sn Prokorsörünün akış hızının etkisi .....	29
3.2.2. CVD $\text{SnO}_2$ kaplamada oksijen akış hızının etkisi.....	30

## BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMA.....	31
4.1. Altlıkların Temizlenmesi.....	31

4.2. Kimyasal Buhar Biriktirme(CVD) Yöntemiyle Kalay Oksit(SnO <sub>2</sub> ) Kaplama.....	32
4.3. Kaplama Tabakasının Karakterizasyonu .....	34
4.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi.....	34
4.3.2. X-ışınları difraktometresi (XRD) analizi.....	34
4.3.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	34
4.3.4. Elektriksel özelliklerin karakterizasyonu.....	35
4.3.5. Optik Karakterizasyon.....	35
4.3.5.1. Görünür bölgedeki geçirgenlik.....	35
4.3.5.2. Kıızıl ötesi(infrared) bölgedeki geçirgenlik.....	35
<b>BÖLÜM 5</b>	
<b>DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA</b> .....	<b>36</b>
5.1. Kaplamaların (SEM) Analizi.....	36
5.2. Kaplamaların EDS Analizi.....	43
5.3. Kaplamaların XRD Analizi.....	50
5.4. Kaplamaların AFM Analizi .....	58
5.5. Elektriksel Özellikler.....	60
5.6. Optik Özellikler .....	62
<b>BÖLÜM 6.</b>	
<b>GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>64</b>
6.1. Sonuçlar.....	64
6.2. Öneriler.....	66
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>67</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>69</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$A$	: Soğurulma
$d$	: Filin kalınlığı
$F(d/s)$	: Düzeltme Faktörü
$n$	: Kırılma indisi
$r$	: Yansımaya katsayısı
$t$	: Geeme katsayısı
$T$	: Geçirgenlik
$W$	: Aktivasyon enerjisi
$\sigma$	: İletkenlik
$\lambda$	: Dalga boyu
$\eta$	: Kırımın indeksi
$nm$	: Nano metre
$\mu m$	: Mikro metre
<i>Dak.</i>	: Dakika
<i>CVD</i>	: Kimyasal Buhar Biriktirme
<i>PVD</i>	: Fiziksel Buhar biriktirme

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	SnO nin kristal yapısı.....	4
Şekil 2.2.	SnO <sub>2</sub> nin kristal yapısı.....	5
Şekil 2.3.	Film büyümesinin sıcaklığa bağlılığı	6
Şekil 2.4.	Kimyasal Buhar Biriktirme yöntemiyle SnO <sub>2</sub> filmlerini büyüme sistemi.....	8
Şekil 2.5.	Sputtering yöntemiyle cam altlıklar üzerine In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SnO <sub>2</sub> büyütülmesi.....	9
Şekil 3.1.	Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) yöntemleri.....	12
Şekil 3.2.	CVD biriktirme sırasında gerçekleşen adımlar	13
Şekil 3.3.	İki doğrunun kesim noktasından, Arrhenius eşitliği kullanılarak aktivasyon enerjisi ve A sabiti hesaplanabilir.....	18
Şekil 3.4.	Sn–O faz diagramı.....	22
Şekil 3.5.	Elektoron mikroskopuyla çekilmiş çeşitli kalay oksit malzemeler a)SnO b)balık kılçığı yapısında SnO <sub>2</sub> c) kübik yapıda SnO <sub>2</sub> d)işnesel yapıda SnO <sub>2</sub> e) SnO <sub>2</sub> hüzmesi.....	22
Şekil 3.6.	SnCl <sub>2</sub> nin kristal yapısı.....	24
Şekil 3.7.	SnCl <sub>2</sub> prekorsörü ile yapılan kaplamalarda reaktör sıcaklığının büyümeye etkisi.....	25
Şekil 3.8.	SnCl <sub>4</sub> nin kristal.....	25
Şekil 3.9.	SnCl <sub>2</sub> prekorsörü ile yapılan kaplamalarda reaktör sıcaklığının büyümeye etkisi.....	26
Şekil 3.10.	SnCl <sub>2</sub> prekorsörü ile yapılan kaplamalarda reaktör sıcaklığının büyümeye etkisi.....	27
Şekil 3.11.	CVD yöntemiyle Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> Prekorsörü ile SnO <sub>2</sub> ince film üretiminin akış şeması.....	27

Şekil 3.12.	CVD yöntemiyle $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4 + \text{O}_2$ Prokorsörü ile $\text{SnO}_2$ ince film üretiminin akış şeması.....	28
Şekil 3.13	CVD $\text{SnO}_2$ kaplamada sürersisinin özdirenç üzerindeki etkisi...	29
Şekil 4.1.	Kimyasal Buhar Briktirme sisteminin şematik gösterimi.....	33
Şekil 5.1.	400°C 15 dak. süreyle kaplanmış SEM görüntüleri.....	37
Şekil 5.2.	400°C 30 dak. süreyle kaplanmış SEM görüntüleri.....	37
Şekil 5.3.	400°C 45 dak. süreyle kaplanmış SEM görüntüleri.....	38
Şekil 5.4.	400°C 60 dak. süreyle kaplanmış SEM görüntüleri.....	38
Şekil 5.5.	500°C 15 dak. süreyle kaplanmış SEM görüntüleri.....	39
Şekil 5.6.	500°C 30 dak. süreyle kaplanmış SEM görüntüleri.....	39
Şekil 5.7.	500°C 45 dak. süreyle kaplanmış SEM görüntüleri.....	40
Şekil 5.8.	500°C 60 dak. süreyle kaplanmış SEM görüntüleri.....	40
Şekil 5.9.	600°C 15 dak. süreyle kaplanmış SEM görüntüleri.....	41
Şekil 5.10.	600°C 30 dak. süreyle kaplanmış SEM görüntüleri.....	41
Şekil 5.11.	600°C 45 dak. süreyle kaplanmış SEM görüntüleri.....	42
Şekil 5.12.	600°C 60 dak. süreyle kaplanmış SEM görüntüleri.....	42
Şekil 5.13.	400°C de 15 dak. yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları.....	44
Şekil 5.14.	400°C de 30 dak. yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları.....	45
Şekil 5.15.	400°C de 45 dak. yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları.....	45
Şekil 5.16.	400°C de 60 dak. yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları.....	46
Şekil 5.17.	500°C de 15 dak. yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları.....	46
Şekil 5.18.	500°C de 30 dak. yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları.....	47
Şekil 5.19.	500°C de 45 dak. yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları.....	47
Şekil 5.20.	500°C de 60 dak. yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları.....	48
Şekil 5.21.	600°C de 15 dak. yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları.....	48
Şekil 5.22.	600°C de 30 dak. yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları.....	49
Şekil 5.23.	600°C de 45 dak. yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları.....	49
Şekil 5.24.	600°C de 60 dak. yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları.....	50
Şekil 5.25.	400°C de 15 dak. yapılan kaplamanın XRD sonuçları.....	52
Şekil 5.26.	400°C de 30 dak. yapılan kaplamanın XRD sonuçları.....	53
Şekil 5.27.	400°C de 45 dak. yapılan kaplamanın XRD sonuçları.....	53

Şekil 5.28.	400°C de 60 dak. yapılan kaplamanın XRD sonuçları.....	54
Şekil 5.29.	500°C de 15 dak. yapılan kaplamanın XRD sonuçları.....	54
Şekil 5.30.	500°C de 30 dak. yapılan kaplamanın XRD sonuçları.....	55
Şekil 5.31.	500°C de 45 dak. yapılan kaplamanın XRD sonuçları.....	55
Şekil 5.32.	500°C de 60 dak. yapılan kaplamanın XRD sonuçları.....	56
Şekil 5.33.	600°C de 15 dak. yapılan kaplamanın XRD sonuçları.....	56
Şekil 5.34.	600°C de 30 dak. yapılan kaplamanın XRD sonuçları.....	57
Şekil 5.35.	600°C de 45 dak. yapılan kaplamanın XRD sonuçları.....	57
Şekil 5.36.	600°C de 60 dak. yapılan kaplamanın XRD sonuçları.....	58
Şekil 5.37.	400°C de 60 dak. yapılan kaplamanın AFM sonuçları.....	59
Şekil 5.38.	500°C de 15 ve 60 dak. yapılan kaplamanın AFM sonuçları.....	59
Şekil 5.39.	600°C de 60 dak. yapılan kaplamanın AFM sonuçları.....	60
Şekil 5.40.	600°C de 15 dak. yapılan kaplamanın AFM ile yüzey taraması	60
Şekil 5.41.	400, 500 ve 600°C de 15, 30, 45 ve 60 dak. süreyle yapılan kaplamaların öz direnç ölçümü sonuçları.....	61
Şekil 5.42.	400, 500 ve 600°C 30 dak. süreyle yapılan kaplamaların görünür bölgedeki geçirgenliklerinin ölçümü.....	62
Şekil 5.43.	400°C de 15, 30 ve 45 dak. süreyle yapılan kaplamaların kızıl ötesi bölgedeki geçirgenliklerinin ölçümü.....	63
Şekil 5.44.	a) 500°C de 30 dak. b) 600°C de 30 dak. c) 600°C de 60 dak. süreyle yapılan kaplamaların kızıl ötesi bölgedeki geçirgenliklerinin ölçümü.....	63

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1.	SnO <sub>2</sub> filmlerinin uygulama alanları	2
Tablo 2.1.	Değişik yöntemlerle elde edilen SnO <sub>2</sub> filminin özellikleri	10
Tablo 4.1.	Deney yapılan sıcaklık ve süreler	32
Tablo 5.1.	Farklı sıcaklık ve sürelerde üretilen kaplamaların öz direnç ölçümü	59

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Kalay oksit, CVD, Kristalin, Elektro-optik

Cam üzerine kaplanmış kalay-oksit filmleri iletken elektrotlar, görünür ışık(dalga boyunda), yüksek geçirgenlik, kızıl ötesi yansıtıcılık, güneş pilleri elektrotları vb. alanlarda teknolojik öneme sahiptirler. Kalay-oksit filmi reaktif püskürtme, spray-proliz sol-jel, Fiziksel Buhar Biriktirme(PVD), Kimyasal Buhar Biriktirme(CVD) tekniği gibi çeşitli metotlar ile üretilebilir. Bu çalışmada Kalay oksit filmlerinin elektronik, optik ve opto-elektronik cihazlarda kullanımı için özellikleri araştırılmıştır.

Kalay oksit filmler atmosferik basınç altında ve farklı sıcaklıklarda (400,500 ve 600°C'lerde) cam altlık üzerine kimyasal buhar biriktirme(CVD) yöntemi ile biriktirilmiştir. Biriktirme zamanı 15 dakika ile 60 dakika arasında 15 dakika aralıklar ile değiştirilmiş ve biriktirme zamanının etkisi incelenmiştir. Kaplama yapılacak reaktör içine SnCl<sub>2</sub> buharı 5 sçpm debi ile sisteme verilen oksijen ile taşınmıştır. Yapı, Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) ve X-ışınları difraktometresi(XRD) ile analiz yapılmıştır. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) çalışmaları ile de biriktirme mekanizmalarının ve kristalin yapının belirlenmesi amaçlanmıştır. Aynı zamanda üretilmiş filmlerin elementel kompozisyonunu anlamak için Enerji Dağılım Spektroskopisi(EDS) kullanılmıştır. Elde edilen morfoloji ve oksitli yapının biriktirme zamanı ve sıcaklık değişimine bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Aynı zamanda fiziksel özellikler ve ince filmlerin üretim yöntemleri arasındaki ilişkiyi gözlemlemek için optik ve elektriksel özellikler de çalışılmıştır.



# **PRODUCTION OF SnO<sub>2</sub> COATING BY USED CHAMICAL VAPOUR DEPOSITION(CVD)**

## **SUMMARY**

Key words: Tin oxide, CVD, Crystallin, Electrical properties, Electro-optical

Tin oxide films have been widely used as conductive electrodes on glass substrates because of their transparency in the visible region of the spectrum, and as anti-reflective coatings in solar energy applications. They can be prepared by various methods such as reactive sputtering , spray pyrolysis sol-gel techniques, chemical vapour deposition (CVD) using organic and inorganic precursors, etc. The study of the optical properties of SnO<sub>2</sub> films is of major importance in the design of optical and electro-optical configurations.

Tin oxide thin films were grown by chemical vapor deposition (CVD) on glass substrates at atmospheric pressure (AP) and different temperatures of 400, 500 and 600°C. The deposition times were also altered from 15 to 60 minutes with 15 minutes time intervals to investigate the effect of deposition time. A horizontal home-made reactor was used for the deposition from SnCl<sub>2</sub> precursors with flowing pure oxygen at a rate 5 scpm. The structure was analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) facilities to reveal the deposition mechanisms and crystalline structure Energy-dispersive spectroscopy (EDS) was conducted to understand the elemental surface composition of the films produced. It was detected that the morphology and the oxide structure were changed with deposition time and temperature. The optical and electrical properties were also studied to reveal a relationship between physical properties and production parameters of the resultant thin films.



## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Günümüzde SnO<sub>2</sub> ince film kaplamaların; LCD benzeri gösterim cihazları, optik devre elemanları, koruyucu kaplamalar, ışık soğurma veya yansıtma, gaz sensörleri, kimyasal sensörler, dönüştürücüler, güneş pilleri optoelektronik devre elemanları vb. alanlarda günümüzde geniş uygulama alanları vardır[1-4]

İnce tabakalar şeklinde altın, gümüş alüminyum vs. gibi metal ince filmlerin ışık geçir genliği az ışık yansıtma kabiliyetleri büyüktür. Günümüzde ise çok değişik yapıdaki elektro-optik aygıt ve araçlarda ışık geçirgenliği büyük ışık yansıtması çok küçük iletken elektrotların kullanılması gerekmektedir. Diğer bir deyimle bugün için elektriksel iletkenliği için çok yüksek saydam elektrotların yapılabilmesi elektro-optiğin en önemli konusudur. Bu saydam filmlerin arasında kadmiyum oksit (CdO), indiyum oksit (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), kalay oksit(SnO<sub>2</sub>) ve çinko oksit (ZnO) en önemli metal oksit filmlerdir.

Geçmişte ilk defa 1880’li yıllarda önce foto-voltanik ve foto-iletken selenyum aygıtlarda çok ince altın yapraklar kullanılmıştır. 1880 li yıllarda ise gümüş ve platin gibi ince filmler selenyumlu foto dedektörlerde kullanılmıştır. 1930 lu yıllarda ise bakır oksit ve selenyum gibi foto dedektörlerin ticari olarak üretilmesiyle birlikte metal oksit ince filmlerin teknolojiye büyük bir oranda kullanılmasına başlanmıştır[5].

Alüminyum Gümüş ve Bakır gibi ince filmlerin hazırlanması çoğu kez vakumda metalin buharlaşması sıcaklığına ısıtılmasıyla elde edilir. Bir başka yöntem ise argon gazı ortamında “Sputtering” yöntemiyle metal ince filmlerin elde edilmesidir. Kalay oksit ince filmlerin elde edilmesidir. Kalay oksit ince filmlerin Kalay oksit’in kimyasal yapısının bozulmadan elde edilmesi genelde kolay değildir. Bununla beraber kimyasal buhar biriktirme(CVD) yöntemi ile daha kolay ucuz ve kaliteli

SnO<sub>2</sub> ince filmler elde edilebilir. Bu filmlerin teknolojide geniş bir şekilde kullanılmasını sağlamıştır.

Kalay oksit filmlerinde iletkenlik kristal kusurları ve oksijen boşlukları ile sağlanır. Saf kalay oksit filmlerinin iletkenliğini artırmak için film içerisine Fosfor(P), İndiyum(In) gibi atomlar yerleştirilir. Bu suretle iletkenlik artırılabilir. Bununla beraber film içerisine yerleştirilen yabancı atom sayısı film hazırlama yöntemine göre ve kullanılan atom cinsine göre belirli bir optimum miktarı vardır. Bu çalışmada CVD yöntemiyle hazırlanan SnO<sub>2</sub> ince filmlerinin incelenmesi ve optimum şartlarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Bu gün kalay oksit(SnO<sub>2</sub>) ince filmlerinin günlük hayatta giderek artan bir hızla büyük bir alanda kullanılmaktadır. Kalay oksit filmlerinin kullanım alanları Tablo (1.1) de gösterilmiştir[5]

Tablo 1.1. SnO<sub>2</sub> filmlerinin uygulama alanları[5]

Kullanılan Özellikleri	Uygulama Alanı
Saydam iletkenlik	Saydam fırınlar, Dijital göstergeler, Güneş pilleri
Kızılötesi Yansıtıcılık	Fırınlarda ısı kalkanı, ısı izolasyonu, Elektrik ampullerinde, güneş kolektörlerinde
Özdirenç	Uçak ve otomobil camlarının buzlanmayı önleyici ve giderici sistemlerinde
Yarıiletkenlik	Gaz dedektörleri
Mekanik dayanıklılık	Cam malzemelerde mekanik dayanıklılık vermek amacıyla

## **BÖLÜM 2. KALAY OKSİT, KALAY OKSİT FİLMLERİNİN ÖZELLİKLERİ VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ**

### **2.1. Kalay ve Kalay Bileşikleri**

Kalay(Sn) atom numarası 50 atom ağırlığı 118.70 gr/mol olup IV grup elementlerindedir. Değerlik sayısı +2 veya +4 dür. Beyaz kalay kristalleri hacim merkezli tetragonal yapıda, gri kalay kristalleri kübik yapıdadır. Kalay zehirli değildir ve oldukça yumuşaktır.

Kalay oldukça çok değişik bileşiğe sahip bir elementtir. Bunların büyük çoğunluğunu oksitler oluşturmaktadır. Bu oksitler arasında en önemli olanı Stannous-kside(SnO) ve Stannic-oksit(SnO<sub>2</sub>) dir. Diğer önemli bileşikler ise Stannous-hygroksit(Sn(OH)<sub>2</sub>), Sodium-satannate(Na<sub>2</sub>Sn(OH)<sub>6</sub>) Potassium-satannate(K<sub>2</sub>Sn(OH)<sub>6</sub>) dir. Bunlar arasında yarı iletken teknolojisinde en büyük öneme sahip bileşiğin “Stannic-oksit” olarak adlandırılan kalay oksittir[6].

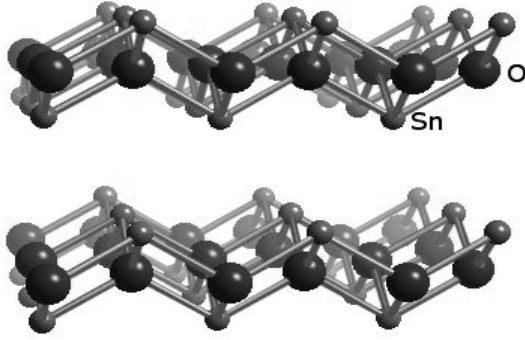
#### **2.1.1. Kalay iki oksit (SnO)**

Kalay iki oksit(SnO<sub>2</sub>) “Stannous Oxide” olarak adlandırılır. Formül ağırlığı 134,70 gr/mol olup oldukça koyu genellikle mavi-siyah yüksek metalik parlaklıkta kristal yapıya sahiptir

Hazırlama şartlarına bağlı olarak renk deseni kahverengi ve kırmızıdan koyu yeşil ve mora kadar bir değişim gösterir. SnO termal olarak 385°C ye kadar kararlıdır. 385°C nin üzerindeki sıcaklıklarda



şeklinde kalay ve kalay oksit'e dönüşür[6].



Şekil 2.1. SnO nin kristal yapısı[7]

Kalay iki oksit cam sanayinde altın-kalay, bakır-kalay ve yakut camların üretiminde kullanılmaktadır. Geçmişte tıpta bazı hastalıkların tedavisinde kullanılmıştır.

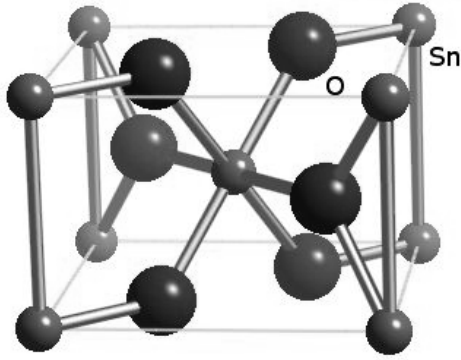
### 2.1.2 Kalay dört oksit (SnO<sub>2</sub>)

Kalay dört oksit(SnO<sub>2</sub>) “stannic-okside” olarak adlandırılır. Formül ağırlığı 150,70 gr/mol olup tetragonal yapıdadır. Erime sıcaklığı bir çok literatürde 1127 °C olarak belirtilmesine rağmen çoğu kez 1600 °C nin üzerine çıkmaktadır. Kalay oksit’i çok çeşitli elde etme yöntemleri vardır. Bu yöntemlerden en kolayı



kimyasal reaksiyonuyla olmaktadır.

Yüksek sıcaklıklarda kalay klorür’ü (SnCl<sub>4</sub>) buharlaştırma işlemine tabi tutularak da kalay dört oksit elde edilir.[6]



Şekil 2.2. SnO<sub>2</sub> nin kristal yapısı[7]

## 2.2. Kalay Oksit (SnO<sub>2</sub>) Filmlerinin Özellikleri

Kalay Oksit (SnO<sub>2</sub>) filmleri saydam, katkılındığında elektriksel iletkenliği yüksek, kimyasal etkenlere karşı dayanıklı, çeşitli cam yüzeylere iyi yapışan güçlü mekanik özelliklere sahip bir malzememdir.

Saf halde n-tipi bir elektriksel iletkenliğe sahiptir. Geniş band aralıklı (3,6–4 eV) olmasından dolayı görünür bölgenin tamamını kapsayan bir optik geçirgenlik özelliğine sahiptir[8].

Kalay oksit tetragonal yapıda kristalleşir. Kristal şekli Şekil 2.2 de gösterilmiştir. Örgü sabitleri  $a=b=4,738\text{Å}$  ve  $c=3,118\text{Å}$  kırılma indisi  $n=1,9997$  olarak ölçülmüştür. Filmleri x-ışınları yöntemiyle hesaplanan yoğunluğu  $D(x)=6,995\text{ g/cm}^3$  bulunmuştur[5].

## 2.3. Kalay Oksit(SnO<sub>2</sub>) Filmlerinin Üretim Yöntemleri

Kalay oksit filmleri başlıca püskürtme (Spray), Kimyasal buhar biriktirme(CVD), vakumda buharlaştırma, vakumda ani buharlaştırma, RF ve Spattering yöntemiyle elde edilir[9-11].

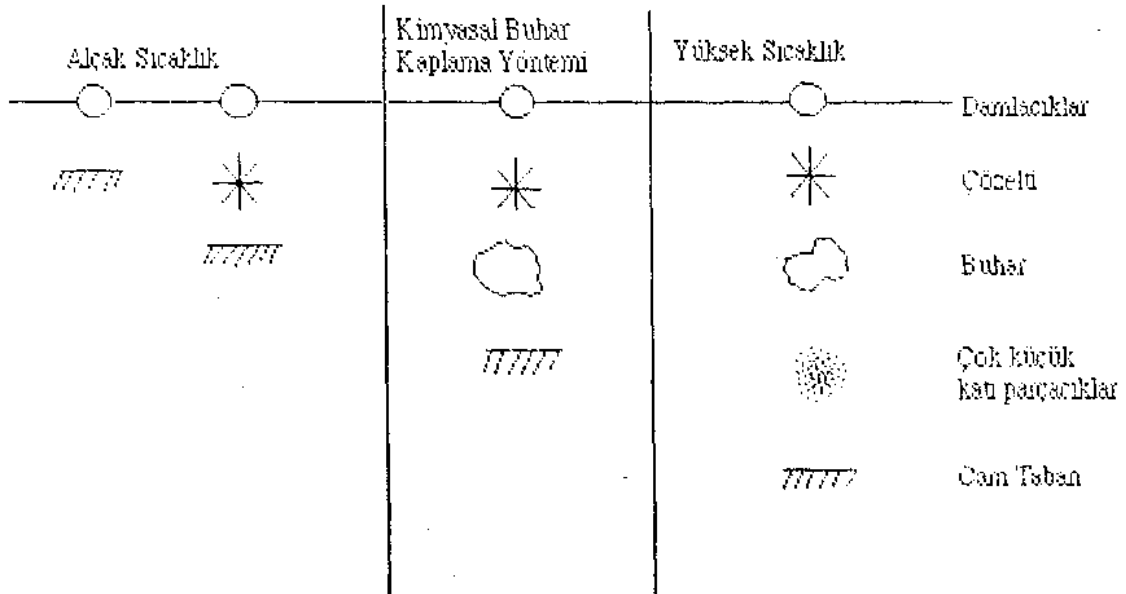
### 2.3.1. Püskürtme yöntemi

Kimyasal bir yöntem olan püskürtme yönteminde kalay oksit filmleri 350-450°C sıcaklığında tutulan cam altlıklar üzerine su ve alkolde çözülmüş kalay dört klorürün püskürtülmesi ile elde edilir.

Püskürtülen çözeltideki kalay dört klorür yine çözeltideki su ve alkolle sıcak altlıklar üzerinde hidrolize uğrar ve SnO<sub>2</sub> filmi büyütülür. Burada su oksitleyici madde olarak kullanılır. Kalay klorürün hidrolizi aşağıdaki tersinir ve endotermik reaksiyona göre gerçekleşir.



İletkenliği artırmak amacıyla çözeltiliye Antimoan beş klörür (SbCl<sub>5</sub>) Amonyum florür (NH<sub>4</sub>F) veya trifloraastik asit (F<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ilave edilebilir. Bu yöntemde en önemli sistem parametreleri cam altlıkların cinsi, püskürtülen çözeltinin miktarı, birim zamanda kullanılan gazın miktarı ve püskürtme, püskürtme başlığı ile cam altlıklar arası uzaklıktır. Ayrıca sıcaklıkta önemli bir parametredir. Film büyümesinin sıcaklığa nasıl bağlı olduğu Şekil 2.4 da gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Film büyümesinin sıcaklığa bağlılığı [5]



F, In, Sb gibi elementlerle katkılandırılan filmlerin öz dirençleri  $10^{-4}$  ohm.cm mertebesine kadar düşürülebilmektedir. Bu yöntemle elde edilen filmlerin görünür bölgede saydamlığı %85-90, kızıl ötesi bölgede yansıtıcılığı %90-95 civarındadır. Bu yöntem SnO<sub>2</sub> filmlerin elde edilmesinde kullanılan en pratik yöntemdir[5].

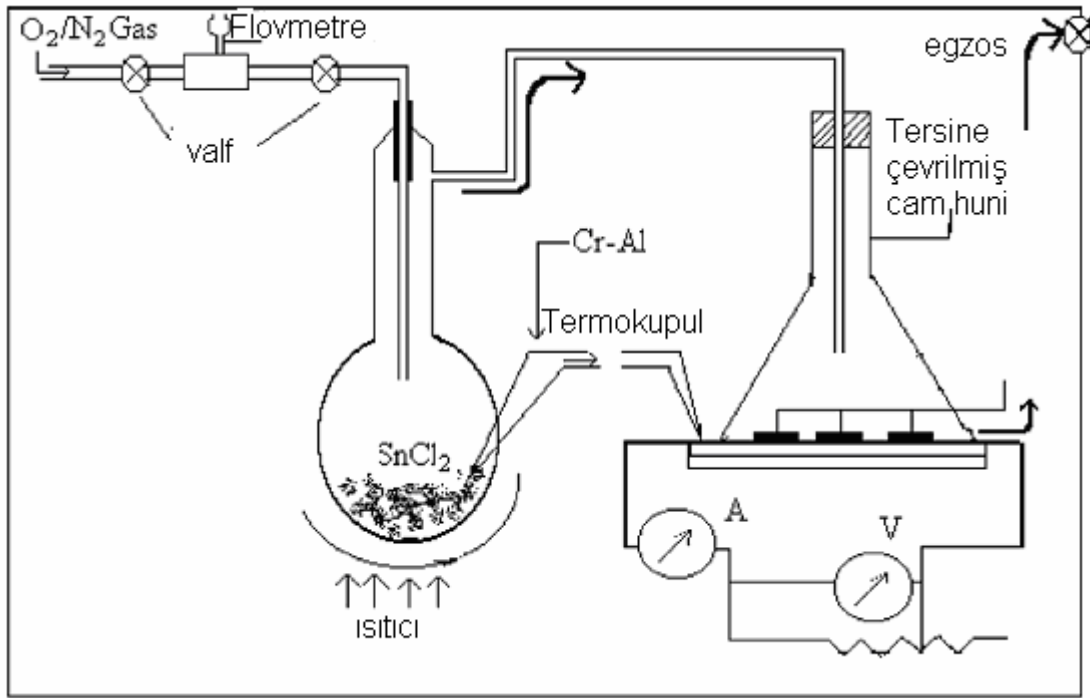
### 2.3.2 Vakumda büyütme yöntemi

$10^5$ - $10^6$  Torr vakumda cam altlıklar üzerine önce yüksek saflıkta kalay buharlaştırılır. Kalay kaplı cam altlıklar daha sonra atmosfer basıncında oksijen ortamında 350-600°C de oksitlenerek SnO<sub>2</sub> filmi büyütülür. Film kalınlığı oksitleme süresine bağlıdır. Bu yöntemle elde edilen filmlerin öz dirençleri  $10^{-3}$ Ω.cm mertebesinde, optik geçirgenlikleri %90 civarındadır. Vakumda buharlaştırma SnO<sub>2</sub> filmlerinin elde edilmesinde kullanılan en pahalı yöntemlerden biridir[5].

### 2.3.3. Kimyasal buhar biriktirme(CVD) yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme yönteminde SnO<sub>2</sub> filmleri kalay klorür veya organometalik kalay bileşiği buharının yüksek saflıkta cam altlıklar üzerine oksitlenmesi ile elde edilir. Kimyasal buhar yönteminde bir buharlaştırıcı yardımıyla buharlaştırılan su 70-150°C sıcaklıkta organometalik kalay bileşiği, azot gazı yardımıyla reaktöre taşınır. Yine bir buharlaştırıcı tarafından buharlaştırılmış saf su, azot ve oksijen yardımıyla taşınarak reaktör girişine getirilir.

Organometalik kalay buharı ile karıştırılan su buharı 420°C deki cam altlıklar yüzeyinde birleşerek kalay oksit filmlerini meydana getirirler. Bu yöntemle elde edilen filmlerin öz dirençleri  $1,8 \cdot 10^{-3}$ Ω.cm mertebesindedir. Görünür bölgede optik geçirgenliği ise %80-85 civarındadır. CVD yöntemi püskürtme yöntemiyle kıyaslandığında daha iyi kalitede film elde etmek daha kolaydır[5].



Şekil 2.4.kimyasal buhar yöntemiyle SnO<sub>2</sub> filmlerini büyütme sistemi [12]

### 2.3.4. Vakumda ani buharlaştırma yöntemi (Flash Evaporation)

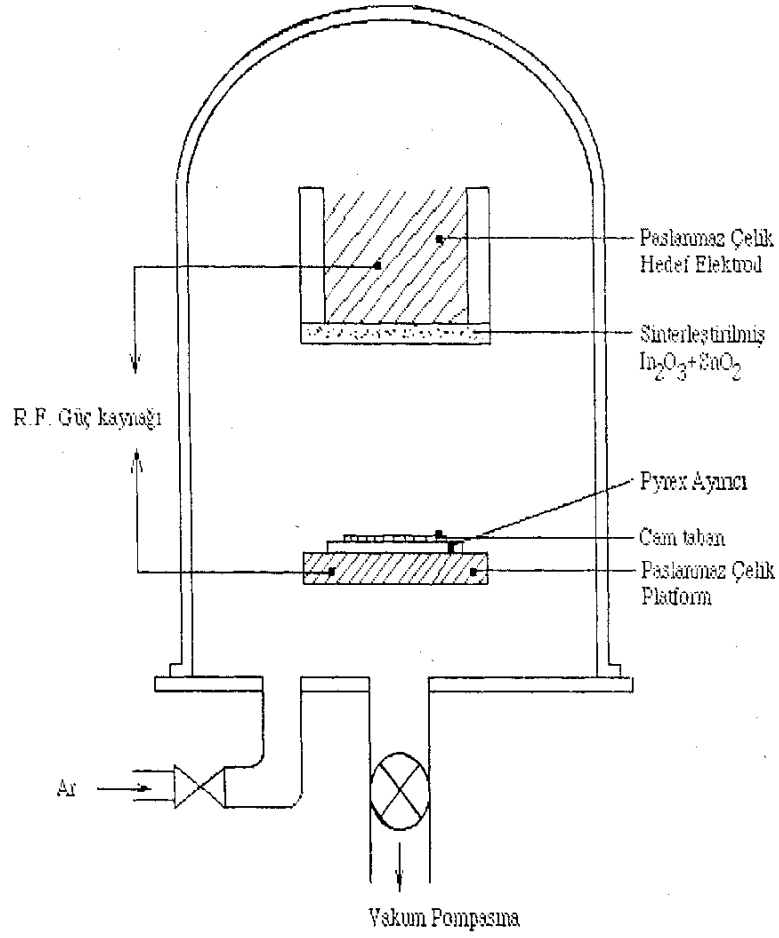
Vakumda ani buharlaştırma yönteminde kalay oksit tozları asal gaz atmosferi içinde bir süre fırınlanır. Elde edilen tozlar, vakum altında kalay oksit'in süblimleşme sıcaklığına kadar ısıtılmış bir Alümina potaya yavaş yavaş dökülür. Ani buharlaşan SnO<sub>2</sub>, sıcaklığı 400°C de tutulan cam altlıklar üzerinde amorf yapıda büyütülür. Buharlaşma esnasında buharlaşma esnasında ortamın ortalama basıncı 10<sup>-4</sup> Torr dan küçük olmalıdır. Bu yöntemle hazırlanan filmlerin saydamlıkları %70–80 öz dirençleri 10<sup>-5</sup>Ω.cm mertebesindedir[5].

### 2.3.5. Spettering yöntemi

Radyo frekansı (RF) sputtering yöntemiyle kalay oksit ve aşırı katkılanmış indiyum oksit filmleri elde edilir. Bu yöntemle Şekil 2.5 de gösterildiği gibi In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SnO<sub>2</sub> karışımı 900°Cde tutulan elektroda konulur. Sputtering işlemi 30 mili bar basınçtaki argon atmosferine uygulanan tepeden tepeye 4300 Voltluk RF gerilimi ile başlar. Hedef ile taban aralığı 3-4 cm arasındadır. Bu yöntemle elde edilen filmlerin

öz dirençleri  $2.10^{-4} \Omega \text{cm}$  optik geçirgenlikleri %80 civarındadır. Bu yöntem vakum yöntemine göre ucuz ve aynı kalitede film elde edilen yöntemdir.

Bu yöntemler ve elde edilen kalay oksit filminin özellikleri arasındaki farklar Tablo 2.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Sputtering yöntemiyle cam altlıklar üzerine  $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$  büyütülmesi[5]

Tablo: 2.1. Değişik yöntemlerle elde edilen SnO<sub>2</sub> filminin özellikleri[5]

	Püskürtme yöntemi	C.V.D.	Vakum Buhar. yöntemi	Vakumda Ani Buharlaştırma.	P.V.D. (spettering)
Kullanılan Malzeme	SnCl <sub>4</sub>	SnCl <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) SnCl <sub>2</sub>	Sn	Toz SnO <sub>2</sub>	InO <sub>3</sub> SnO <sub>2</sub>
Taban sıcaklığı	350-500	250-550	250-600	400	-
Büyüme ortamı	N <sub>2</sub> , Hava	N <sub>2</sub> , Hava	10 <sup>-4</sup> 10 <sup>-6</sup> argon basıncı	10 <sup>-4</sup> torr argon basıncı	10 <sup>-4</sup> torr argon bas.
Büyüme hızı (A°/sn)	10	10	-	1-5	5
Kullanım maddesi	NH <sub>4</sub> F, SbCl <sub>5</sub>	SbCl <sub>5</sub>	-	-	SnO <sub>2</sub>
Optik geçirgenlik (%)	80-90	80-85	90	70-90	80
Kızıl ötesi yansıtıcılık(%)	90-95	-	-	-	-
Eş kalitede üretilebilirliği	iyi	İyi	İyi değil	İyi değil	Çok iyi
Film kalitesi	iyi	Çok iyi	İyi değil	İyi değil	Çok iyi
Maliyeti	Çok ucuz	Ucuz	Çok Pahalı	Çok pahalı	Pahalı

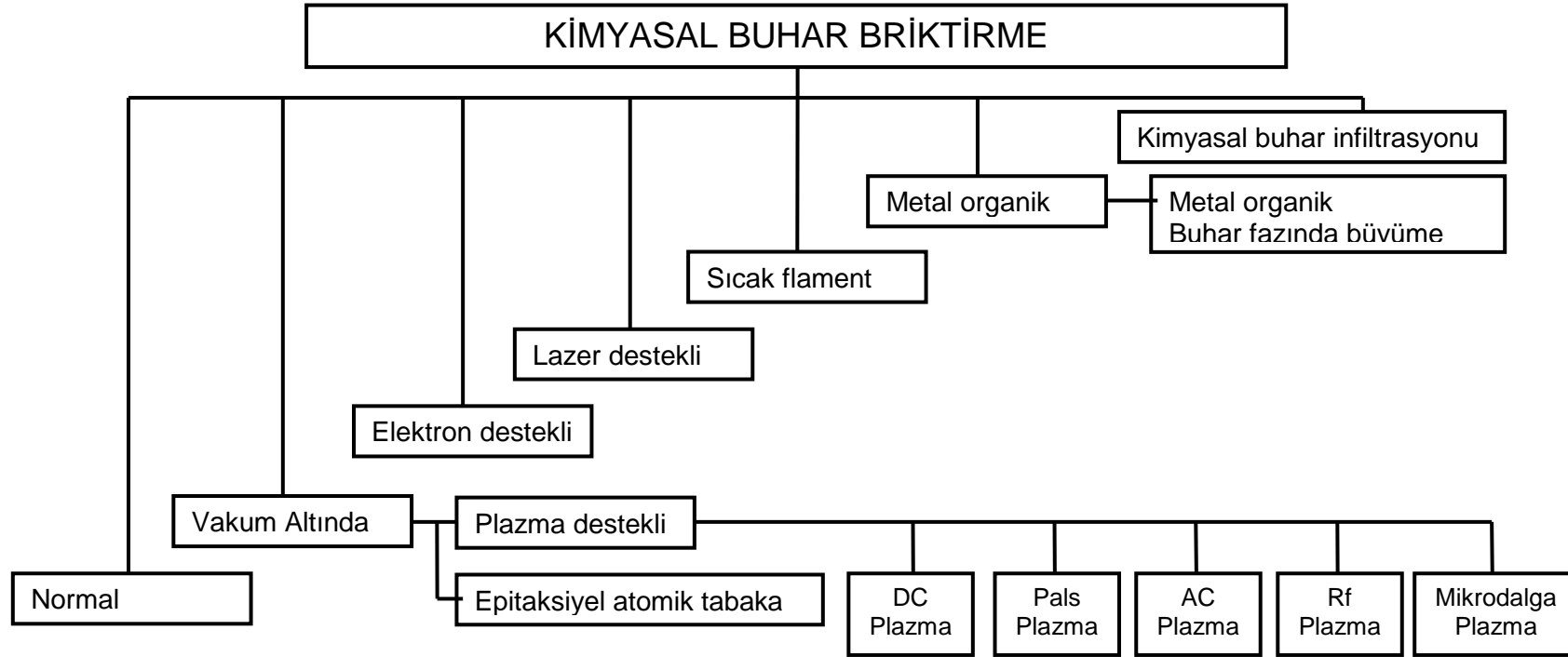
## **BÖLÜM 3. KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİYLE SNO<sub>2</sub> İNCE FİLM ÜRETİLMESİ**

### **3.1. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)**

Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) çok kullanılan bir malzeme üretim teknolojisidir. Uygulamaları arasında en çok yüzeye ince film kaplama işlemi için kullanılır ama yüksek saflıkta kütleli malzeme ve toz üretiminde de kullanılır.

CVD prosesinde malzeme veya kimyasal bileşikler buharlaştırılır ve bunlar sıcak yüzeyler üzerinde ayrıştırılır. Doğrudan biriktirme veya buharlaştırılan malzemeden farklı yeni bir ürün elde etmek için kimyasal reaksiyonla biriktirme şeklinde de olabilir[13].

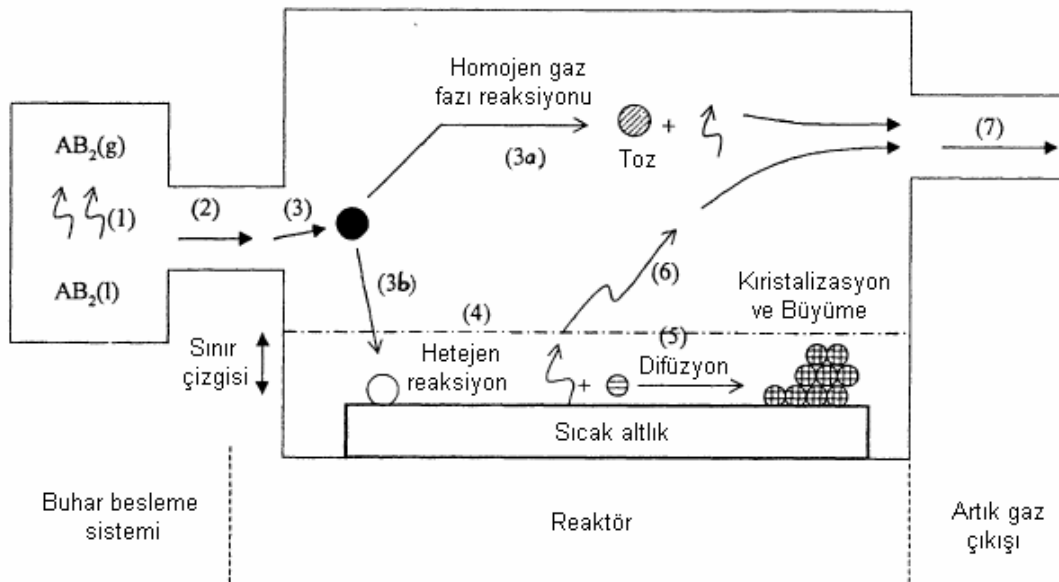
Kimyasal reaksiyonlar, sıcak yüzeylerin üzerinde veya yakınında meydana gelir ve ürünler, yüzey üzerine ince film olarak depolanır. Beklendiği gibi çok fazla çeşitlikte malzeme depolamak ve çok geniş kalınlık aralıklarında uygulama yapmak mümkündür. CVD prosesinin birçok değişkeni vardır. Bunlar, sıcak duvarlı reaktörler, soğuk duvarlı reaktörler, düşük basınçlı / atmosferik basınçlı / yüksek basınçlı reaktörler, taşıyıcı gazlı veya taşıyıcı gazsız reaktörler gibi gruplara ayrılırlar. Bu reaktörlerde, 200-1600°C sıcaklıklar arasında biriktirme işlemleri yapılabilir. Aynı zamanda, CVD işlemleri, kullanılan enerji kaynağı (plazmalar, iyonlar, fotonlar, lazerler, sıcak filamanlar veya biriktirme oranını yükseltici yanma reaksiyonları ve/veya düşük biriktirme sıcaklıkları) bakımından da değişik gruplara ayrılabilir. CVD prosesinin ince film biriktirme metodu olarak avantajları vardır. En önemli avantajlarından birisi genellikle altlık ile uyumlu olmasıdır. Yani, bu filmler karmaşık şekilli parçalara uygulanabilir. CVD prosesinin bir diğer avantajıda çok yüksek saflıkta biriktirmeye imkan vermesidir. Diğer avantajları göreceli olarak yüksek biriktirme oranları ve genellikle PVD prosesi kadar yüksek vakuma gerek duymamasıdır[14].



Şekil 3.1. kimyasal buhar biriktirme(CVD) yöntemleri[15]

Kimyasal Buhar Biriktirme(CVD) aşağıdaki adımlarda gerçekleşir.

- 1) Prokürsörden aktif gaz reaktan üretilmelidir.
- 2) Reaktan gaz reaksiyon çemberine(reaktöre)taşınmalıdır
- 3) Reaktör içerisindeki gaz fazı reaksiyonları
  - a) Yüksek sıcaklıkta oluşan gaz fazı ayrışım reaksiyonları ve gaz fazı homojen gaz fazı reaksiyonu oluşur. Bu reaksiyonda oluşan ürünler toz veya uçucu formdadır. Bu sıcaklıkta altlıkta birikme olsa bile porlu zayıf yapışma mukavemetine sahip kaplama tabakası oluşur
  - b) Bu sıcaklıkta oluşan gaz fazı reaksiyonları faz dönüşümü ve difüzyon yoluyla altlı üzerinde ince film tabakası oluşturur(adım 4-7).
- 4) Gaz fazındaki reaktanların sıcak altlı üzerine absorpsiyonu ve gaz-sıvı heterojen reaksiyonların gerçekleşmesi ile kaplamanın biriktirilmesi.
- 5) Sıcak altlık üzerinde ince filmin kırstalizasyonu ve büyümesi
- 6) Gaz fazı ürünlerinin ayrılması ve reaksiyon bölgesinin dışına çıkması.
- 7) Kimyasal reaksiyon sonrası gaz fazı ürünlerinin sistemi terk etmesi[16]



Şekil 3.2. CVD biriktirme sırasında gerçekleşen adımlar[16]

### 3.1.1. CVD prosesinin termodinamiği

CVD sistemini anlayabilmek için, ilk adım termodinamik analizdir. İstenilen ürünün hazırlanması için gerekli deneysel verilerin optimizasyonuna olanak sağlaması nedeniyle, olayın termodinamiği önemlidir. Termodinamik inceleme değişik deneysel şartlar altında prosesin davranışını tahmin etmemize yardımcı olur. Bu yüzden, katı hal teknolojisi için önemli olan yarı iletkenler, yalıtkanlar, iletkenler ve manyetiklerin CVD'leri için çeşitli sistemlerin termodinamik analizlerinin başarıyla yapılması gerekmektedir.

Bir kimyasal termodinamik çalışma, süreç hakkında niteleyici ve niceleyici verileri sağlayacaktır. Böylece belirli deneysel şartlar altında (reaktanların başlangıç konsantrasyonları, sistem sıcaklığı ve basıncı) gaz ve katıların davranışı ve prosesin yapılabilirliği hakkında teorik bir bilgi sağlar. Bunlarla beraber, CVD reaksiyonlarının kimyasal termodinamiği ile araştırılmasında iki önemli kısıtlama ortaya çıkar. CVD prosesinin tam birikme hızının belirlenememesi (bu kimyasal kinetik ile belirlenebilir) ve sadece kimyasal denge şartlarında uygulanabilirliği, (halbuki pratikte CVD proseslerinin büyük bir kısmı dengede olmayan şartlarda gerçekleşir.) Ayrıca, amorf malzemelerin, üretiminde ve stokiometrik olmayan fazların varlığında, termodinamik veriler kesinliğini yitirir[17].

#### 3.1.1.1. CVD prosesinin yapılabilirliği

Bir CVD reaksiyonunu kullanmadan önce, reaksiyonun termodinamiksel olarak mümkünlüğünün belirlenmesi gerekmektedir. Bu termodinamik veriler ile iki yolla olur:

- 1) Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ ) negatif değerler gösterir. Böylece reaksiyon oluşabilir.
- 2) Eğer hesaplanan reaktan konsantrasyonları (ve kısmi basınçları), kimyasal denge şartları altında, ilk konsantrasyonlardan daha azsa, reaksiyon mümkündür[17].



### 3.1.2. CVD prosesinin kinetiği

Genel olarak heterojen bir CVD prosesi sekiz aşamadan meydana gelir.

1. Reaktanların bir akım içerisinde, birikim bölgesine doğru zorlamalı konveksiyon ile taşımını.
2. Reaktanların altlık üzerine difüzyonu.
3. Reaktanların adsorbsiyonu.
4. Yüzey de kimyasal reaksiyon.
5. Migrasyon ve latis bileşimi.
6. Reaksiyon rnlerinin desorbsiyonu.
7. Reaksiyon rnlerinin taşıyıcı gaza difüzyonu.
8. Reaksiyon rnlerinin birikim bölgesinden uzaklaşması.

Bu adımlardan en yavaş olan kontrol adımını oluşturur ancak kararlı durumda tümü aynı oranda meydana gelir[17].

#### 3.1.2.1. İnce film birikim oranına deneysel parametrelerin etkisi:

Burada bahsedilen deneysel parametreler önem sırasına göre:

1. Toplam gaz akış oranı
2. Altlık sıcaklığı
3. Reaktanların kısmi basınçları
4. Altlığın kristalografik oryantasyonu.
5. Altlığın geometrik oryantasyonu.
6. Altlığın yüzey alanı.

İnce film birikim prosesinin deneysel çalışmaların genellikle diğer parametreler sabit iken tek bir parametrenin değişimi üzerine kurulmuştur[17].

### 3.1.2.2. Difüzyon kontrollü prosesler

Orta düzeydeki akış hızlarında, yüksek sıcaklıkta, CVD filmlerinin birikim hızını, gaz fazın difüzyonu belirler. Eğer yüzey reaksiyonu yeterli hızda gerçekleşirse, altlık yüzeyi ile birikim bölgesi arasındaki konsantrasyon gradyanı sebebi ise reaktan taşımını söz konusu olur. Böyle bir durumda birikim hızının hesaplanabilmesi için. Birikim reaksiyonunun olduğu altlık, yüzeyine yakın bölgede gaz fazı içerisinde durgun bir sınır tabakasının mevcudiyeti farzedilir. Difüzyon kontrollü bir reaksiyonun hızı:

$$r = k_g(P_A^V - P_A^S) \quad (3.1)$$

$P_A^V$ : Gaz haldeki A'nın kısmi basıncı.

$P_A^S$ : Altlık yüzeyindeki A'nın kısmi basıncı

$k_o$ : Kütle transfer katsayısı

Kimyasal reaksiyon hızla gerçekleştiğinden dolayı,  $P_A^S = 0$  olacaktır ve birikim hızı;

$r = k_g P_{AV}$  halini alacaktır.

Burada kütle transfer katsayısı

$$k_g = D_A \cdot P / RT\delta \quad (3.2)$$

$D_A$ : Difüzyon katsayısı

$P$ : Sistemin toplam basıncı

$T$ : Mutlak sıcaklık

$\delta$ : Difüzyonun meydana geldiği efektif mesafe

En genel anlamda hız ise :

$$r = \frac{D_0 P_A T_S}{RT_0^2 \delta} \cdot \frac{6 \times 10^3 \cdot M}{\rho} \exp\left(-\frac{D_0 T_S X}{T_a V_m b \delta}\right) \quad (3.3)$$

M:Moleküler ağırlık

p: Filmin yoğunluğu

$V_m$ :Gazın tüpe giriş ve katedişi sırasındaki ortalama hızı

X:Boy

b:Reaktör duvarından olan uzaklık

### 3.1.2.3. Reaksiyon kontrollü prosesler:

Yüksek gaz akış hızlarında ve/veya düşük sıcaklık bölgelerinde CVD prosesinin birikim hızı yüzey prosesi ile belirlenir. Kimyasal kontrollü olarak gösterilen prosesler için, aktivasyon enerjisi reaksiyon sırası gibi özellikleri belirleyici rol oynarlar. Başlangıçta kinetik rejim, birikim üzerindeki deneysel parametrelerin etkinin ölçülmesiyle tarif edilebilir.

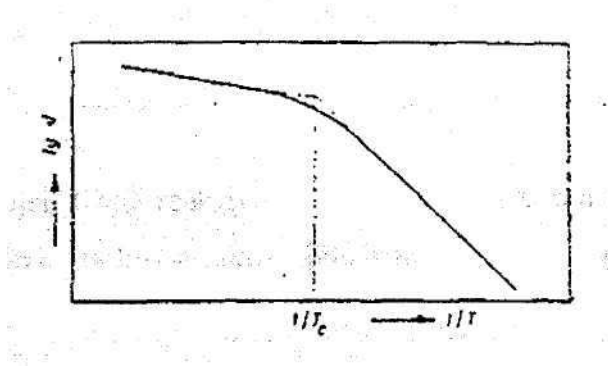
Prensip olarak, birikimin heterojen reaksiyonlarının kinetik çalışması ince filmin oluşum hızı veya gaz faz reaksiyonlarının hızının düşünülmesiyle gerçekleştirilir.

CVD proseslerinin reaksiyon mekanizmalarının çalışmalarında, hız eşitlikleri, adsorbsiyon izoterm ilişkileri veya mutlak reaksiyon hızı teorilerinden birisiyle formüle edilirler[17].

### 3.1.2.4. Birikim hızına deneysel parametrelerin etkisi:

$AB_{(g)} + C_{(g)} = A_{(k)} + BC_{(g)}$  gibi CVD proseslerinde çok karşılaşılan reaksiyonlar için, AB ana reaktan, C ikincil reaktan ve sıcaklık genellikle deneysel olarak kontrol edilirler. Deneysel sonuçlar gösterir ki, reaktör tipi göz önünde bulundurulmazsa, birikim hızı ölçülen akışla beraber düzgün (kademeli) olarak artar. Halbuki kesin bir değerden daha yüksek olan gaz akış hızlarında birikim hızı, akış hızından bağımsızdır. Bu hızlarda reaksiyon yüzeydeki kimyasal reaksiyon ile sınırlanmıştır.

Birikim hızı, birikim sıcaklığının artmasıyla artar. Birikim hızının (veya hız sabitinin) logaritmik değeri, değişen mutlak sıcaklık ile genellikle doğrusaldır.



Şekil 3.3. İki doğrunun kesim noktasından, Arrhenius eşitliği kullanılarak aktivasyon enerjisi ve A sabiti hesaplanabilir[13].

Arrhenius eşitliğine göre sıcaklık ile birlikte artan büyüme hızlarındaki CVD proseslerinde, büyüme hızının değişimine göre iki düzen gözlenir. Düşük sıcaklık bölgelerinde sıcaklığa bağımlılık fazla, yüksek sıcaklık bölgelerinde ise çok daha azdır. Yüksek sıcaklık bölgelerindeki aktivasyon enerjisi, düşük sıcaklık bölgelerindekinden daha düşüktür. Bu etki düşük sıcaklık bölgesinde reaksiyonun kimyasal reaksiyon kontrollü, yüksek sıcaklık bölgesinde difüzyon kontrollü olmasından ileri gelir. Difüzyonun meydana gelmediği birikim bölgelerinde ve homojen reaksiyonun önemli rol oynadığı bölgelerde, iki sıcaklık bölgesinde görülen aktivasyon enerjisinin farklı değerleri karşılama etkisi (compensation effect) ile tayin edilir. Bu terim hız sabitindeki artışın beklenen sonucu ile aktivasyon enerjisindeki azalmanın meydana gelmemesi ile ilgilidir. Çünkü  $\exp(E/RT)$ 'deki değişimleri kısmen veya tamamen karşılayan A faktörünün azalması meydana gelecektir.

Karşılama etkisinin olduğu reaksiyonlarda, A ve E arasında bir ampirik denklem söz konusudur:

$$\log A = E/a + C \quad (3.4)$$

Heterojen CVD reaksiyonu için, E ve  $\log A'$ 'nin aynı reaksiyon için değerleri, farklı sıcaklık bölgeleri meydana getirir. İki sıcaklık bölgesinin kesim

noktasına karşılık gelen yerde Arrhenius bağıntısı kullanılarak aşağıdaki sıcaklık değeri bulunur:

$$T_c = a/2,3R \quad (3.5)$$

$T_c$  sıcaklığının değeri (Compensation temperature):

$$T_c = 10^3 \Delta E / 4,6A \log A \quad (3.6)$$

A faktörü altlık üzerindeki aktif noktaların yoğunluğunu belirtirken. E aktivasyon enerjisi bu aktif noktaların aktiviteleri arasında ilişki kurar. Bu yüzden E'deki bir azalma, aktif noktaların aktivitesini yükseltmesi ve A'daki bir azalma aktif noktaların kısmen kısıtlanması anlamına gelir. Düşük sıcaklık bölgesinde çok sayıda ancak zayıf aktif noktalar ve yüksek sıcaklık bölgelerinde ise az sayıda ancak güçlü aktif noktalar mevcuttur.

E'deki değişim CVD filmindeki yapısal değişiklik ile açıklanabilir. Bu yapısal değişim dopant emürüteleri veya artan sıcaklık ile meydana gelebilir. G'daki değişim ise dopant emürütelerin veya anan sıcaklıkla beraber taşıyıcı azot gazı ile kaplama tabakası arasındaki kompleks oluşumlar sebebiyle aktif noktaların kısıtlanmasıyla anlatılabilir. Aktif noktaların kısıtlanması, filmin düzgünlüğünün bozulmasına neden olur.

Proses sırasında veya sonunda birikim kalınlığının ölçülmesiyle birikim hızının hesabı yapılabilir:

$$V_d = h \cdot t \quad (3.7)$$

h : filmin kalınlığı

t: birikim süresi

$AB_{(g)} + C_{(g)} = A_{(k)} + BC_{(g)}$  türü bir reaksiyonda, ikincil reaktandaki bir fazlalık reaksiyon hızımı ana reaktan konsantrasyonunun bir fonksiyonu haline getirir. Bu durumda hız sabiti:

$$k = V_d / X^\circ \quad (3.8)$$

$X^\circ$  : Gaz karışımındaki reaktan mol fraksiyonu

Arrhenius eşitliğine göre:  $k = A \exp(-E/RT)$  idi.

Buradan:

$$V_d = A \exp(-E/RT) X^\circ \quad (3.9)$$

Reaktan konsantrasyonu, gaz sıcaklığı ve aktivasyon enerjisi arasındaki ilişki ise:

$$\ln [t^{-1} \ln (C_0/C)] - (-E/RT) - \ln A \quad (3.10)$$

### 3.1.3. CVD'de taşınım olayı

Birikim hızınının uniform olması sadece kimyasal etkenlere bağlı değil taşınım olayına da bağlıdır. Taşınım olayını, momentum, ısı ve kütle transferi olarak görebiliriz. Bunlar, reaktör içindeki gaz hareketini, sıcaklık dağılımını ve konsantrasyon dağılımını etkiler.

Gaz akışı şu parametrelerden etkilenir:

- Akış hızı
- Sıcaklık ve sıcaklık gradyanı
- Reaktan konsantrasyonu ve gradyanı
- Sistem içindeki toplam basınç
- Reaktör geometrisi
- Gazın doğası

Gaz akış dinamiğinin analizi biraz karmaşıktır. Bu karmaşıklık özellikle küçük olan altlık malzemelerinde altlık boyunca meydana gelen dik sıcaklık gradyanlarının varlığından kaynaklanır. Bu sebepten dolayı bu analizler, akış takibi, sıcaklık gradyanı ölçümü gibi kesin deneysel çalışmalar gerektirir. Akış takibinden kastedilen, akışın gözle görülebilecek şekilde canlandırılmasıdır. Bunun için  $TiO_2$  dumanı kullanılır. Bu gaz fazın içindeki momentum transferinin takibini kolaylaştırır. Altlığın çevresinde hareketsiz bir

gaz tabakası gözlenir. Dik sıcaklık gradyanının mevcut olduğu bölgelerde, doğal konveksiyonun sonucu olarak bir gaz karışımı meydana gelir. Gazın altlığa ulaşımı zorlamalı konveksiyonla gerçekleştirilir.

Akış hızlarına bağlı olarak, 2 rejim vardır:

- Laminar akış
- Türbülanslı akış

Sıcaklık değişimleri, hareketli termokupl sayesinde ölçülür. Sıcaklığın ölçülmesi, altlık sıcaklık değişimleri ve gaz hızı için veri edinilmesini sağlayacaktır. Kütle gradyanının ölçülmesi ise hareketli spektrometrik prob ile sağlanır. Bir konsantrasyon gradyanı, sıcaklık farklılığı yüzünden ana reaktan için bulunur. Altlığın yakın yüzeylerinde konsantrasyon gradyanı dik olacaktır. Uzaklaştıkça diklik azalacaktır. Bütün bu ölçüm ve hesaplamalar. CVD reaktörünün tasarımı için gereklidir. [17]

### **3.2. CVD Yöntemiyle Kalay Oksit Biriktirme**

Kalay oksit filminin gaz sensörü, güneş pilleri elektrotları, low-E kaplamalar gibi faydalı özellikleri vardır. Bu faydalı özelliklerin için kalay oksit filmi CVD yöntemiyle kolaylıkla elde edilebilir. Kaplamanın geniş yüzeylerde homojen ve homojen olabilmesi için kontinü bir proses olması gereklidir.

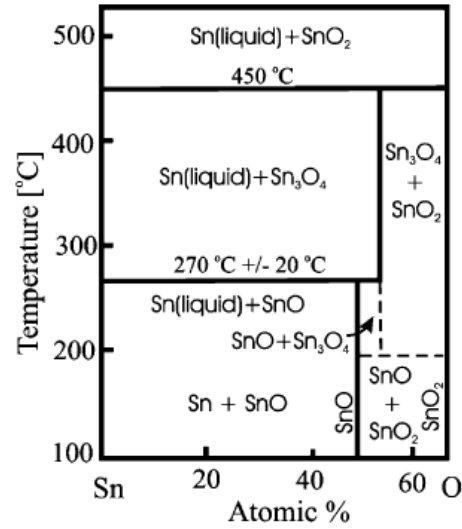
İnce filmlerde spesifik özelliklerin dağılımı gaz reaksiyonlarına, yüzey reaksiyonlarına, CVD reaktörü içerisindeki deneysel parametrelere ve reaktör içindeki taşınım olaylarına bağlıdır[16].

#### **3.2.1. SnO<sub>2</sub> kaplamalar için altlık seçimi**

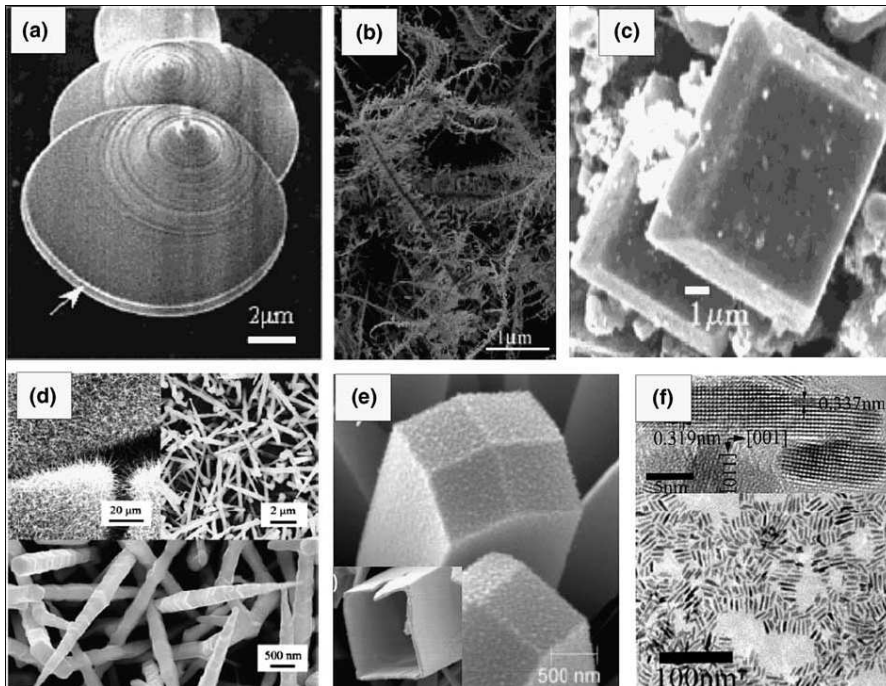
SnO<sub>2</sub> kaplamaların optik özelliklerinden faydalanmak ve optik özelliklerini inceleyebilmek için altlık malzemesinin optik olarak geçirgen olmalıdır. SnO<sub>2</sub> deki oksitlenme reaksiyonu 400°C nin üzerinde olduğu için saydam altlıkların yüksek sıcaklı dayanıklı olmaları gerekmektedir.

### 3.2.2. CVD SnO<sub>2</sub> kaplamada gerçekleşen reaksiyonlar

CVD yöntemiyle üretilen SnO<sub>2</sub> kaplamalar temel olarak Sn ve O reaksiyonlarına dayanmaktadır. Sn ve O nun değişik sıcaklık ve oranlarda bir araya gelmesi sonucu çeşitli kalay oksijen bileşikleri oluşmaktadır. Bu bileşikler aşağıdaki Sn-O faz diyagramında görülmektedir.



Şekil 3.4. Sn-O faz diyagramı [18]



Şelil 3.5. Elektron mikroskopuyla çekilmiş çeşitli kalay oksit malzememler a)SnO b)balık kılıçığı yapısında SnO<sub>2</sub> c) kübik yapıda SnO<sub>2</sub> d)iğnesel yapıda SnO<sub>2</sub> e) SnO<sub>2</sub> hüzmesi. [18]



### 3.2.2.1. Prokorsör kimyası

Nitelikli ve ekonomik Kalay oksit tabası üretebilmek için yeterli oranda(limitlerin dışına çıkmayan) ve uygun prokorsör sisteme verilmelidir. prokorsörün kimyasal ve kinetik özellikleri kaplama tabasını büyümesi için oluşturulan reaktör içindeki reaksiyonlar için çok önemlidir[16].

CVD prosesinde kullanılan prokorsörün özellikleri aşağıdaki gibi olmalıdır

- a) Oda sıcaklığında kararlı yapıda olmalıdır
- b) Düşük buharlaşma sıcaklığı yüksek buhar basıncı
- c) Düşük sıcaklıklarda kararlı(stabil) buhar üretebilmelidir
- d) Uygun birikme(depozisyon) oranına sahip olmalıdır. İnce film uygulamaları için düşük birikme oranlarında kalın filimler için yüksek birikme oranında kaplama yapılmalıdır
- e) Gaz altında de kompozisyon/kimyasal reaksiyon; ergim sıcaklığı ve faz dönüşüm sıcaklığının altında olmalıdır.
- f) Düşük zehirlilik oranına sahip olmalıdır. Patlayıcı ve ani parlayıcı olamamalıdır.
- g) İnce film kaplamalar için uygun maliyetli olmalıdır
- h) Elektronik vb. uygulamalar için yüksek kalitede ticari olarak kolay elde edilebilir olmalıdır. [16]

Kalay oksit ( $\text{SnO}_2$ )'i CVD yöntemiyle kaplayabilmek için uygun başlangıç maddeleri (prokorsör) kalay için  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , ve  $(\text{C}_4\text{H}_9)\text{SnCl}_3$  dur oksijen kaynağı olarak ta direk  $\text{O}_2$  gazı veya  $\text{H}_2\text{O}$  dan hidroliz reaksiyonu sonucu elde edilen  $\text{O}_2$  kullanılır. Elektriksel iletkenliği artırmak için Florin Antimuan gibi uygun dopantlar ilave edilerek elektriksel iletkenlik artırılabilir.

### 3.2.2.2. $\text{SnCl}_2 + \text{O}_2$

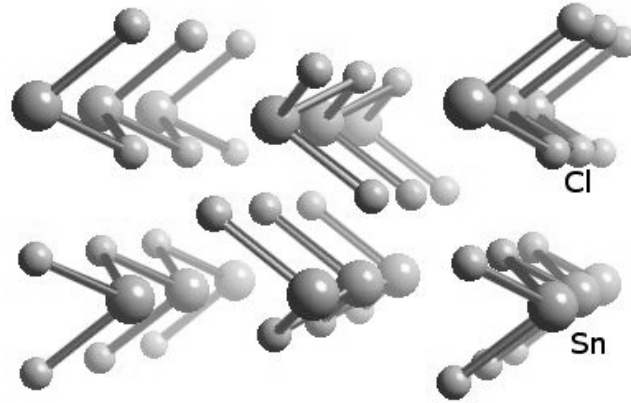
Kalay iki klörür'ün düşük uçuculuğu olmasına rağmen bazı araştırmacılar kalay oksit( $\text{SnO}_2$ ) filmi elde etmekte kullanılmaktadırlar. Aşağıda kalay iki klörürden kalay oksit filmi oluştururken gerçekleşen reaksiyon aşağıdadır.



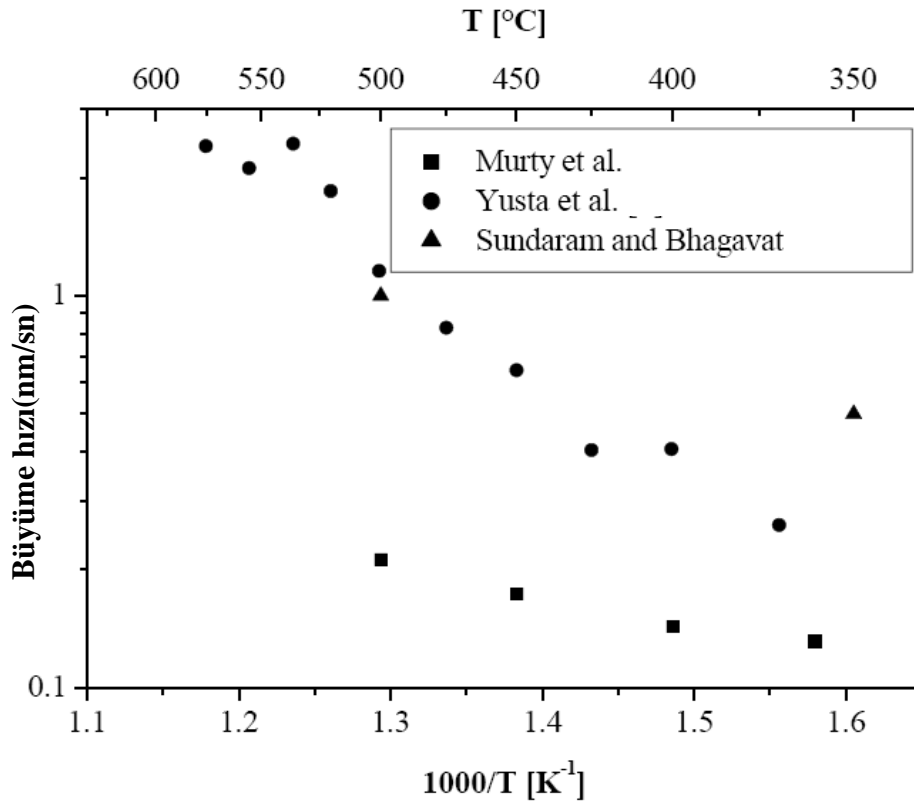
şeklindedir.

$\text{SnCl}_2$  prekorsör ile yapılan kalay oksit kaplamalarda reaktör sıcaklığı  $500^\circ\text{C}$  civarında olmalıdır. Bu sıcaklıkta oksijen ve  $\text{SnCl}_2$  reaktörün içine verilmelidir.

Burada oluşan oksitlenme reaksiyonu düşük aktivasyon enerjisine (58 kJ/mol) sahiptir.  $\text{ClSnCl}$  bağının ayrışması için ise 320 kJ/mol enerji gerekmektedir. Şekil 3.5 da  $\text{SnCl}_2$  nin kristal yapısı gösterilmiştir. [16].



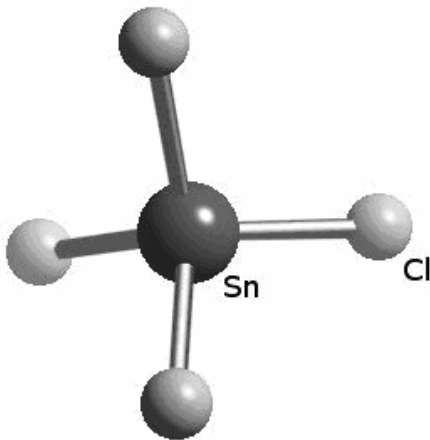
Şekil 3.6.  $\text{SnCl}_2$  nin kristal yapısı [7]



Şekil 3.7. SnCl<sub>2</sub> prokösörü ile yapılan kaplamalarda reaktör sıcaklığının büyüme etkisi.[16].

### 3.2.2.3. SnCl<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>

Kalay dört klorür ve oksijenin CVD reaktörü içerisindeki reaksiyonu aşağıda verilmiştir.

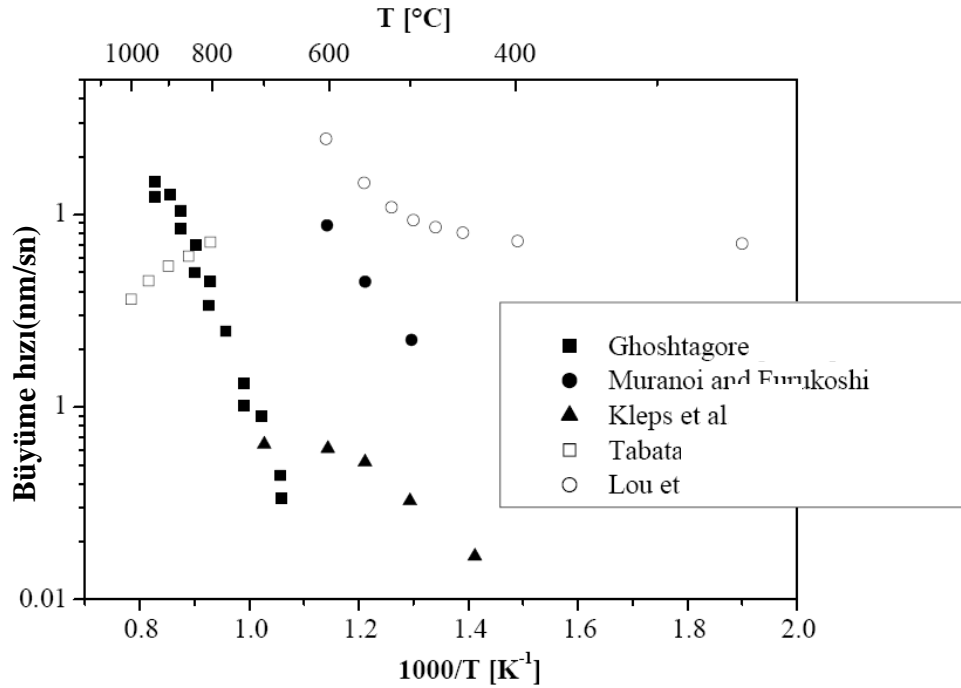


Şekil 3.8 SnCl<sub>4</sub> nin kristal[7]

$\text{SnCl}_4$  için ayrışmak gerekli aktivasyon enerjisi 144,8 kJ/mol dür. Depzizyon oranı kimsi basınç ve reaktan arasındaki kinetik ilişki aşağıdaki gibidir.

$$\text{Düşük PO}_2 \text{ and all P}\text{SnCl}_4: R \propto (\text{PO}_2)^{1/2} (\text{PSnCl}_4)^{0.26 \pm 0.01}$$

$$\text{Yüksek PO}_2 \text{ and all P}\text{SnCl}_4: R \propto (\text{PSnCl}_4)^{0.26 \pm 0.01}$$



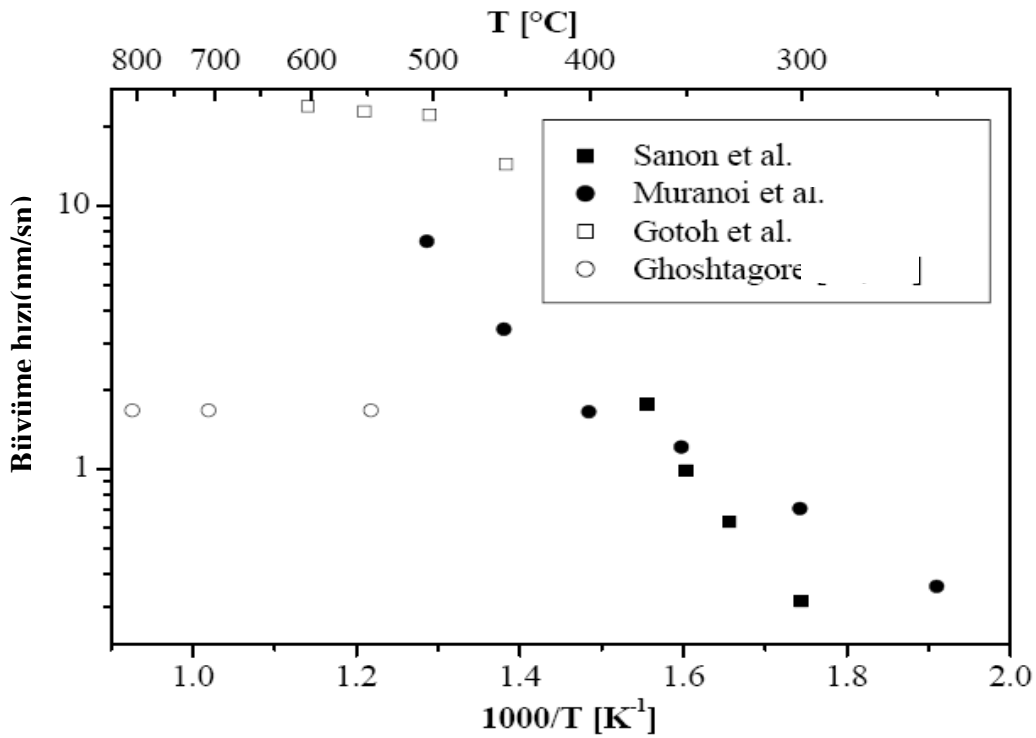
Şekil 3.9  $\text{SnCl}_2$  prekorsörü ile yapılan kaplamalarda reaktör sıcaklığının büyüme etkisi.[16].

### 3.2.2.4. $\text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Kalay dört klorür ve  $\text{H}_2\text{O}$  arasında gerçekleşen hidroliz reaksiyonu aşağıda verilmiştir



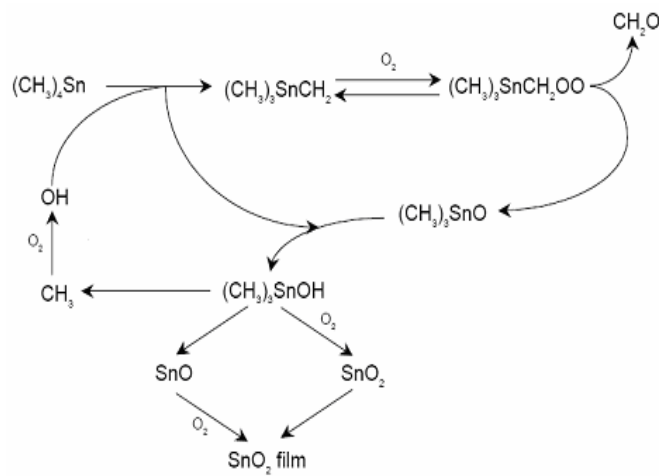
Bu reaksiyon ile kalay oksit filmi  $250^\circ\text{C}$  gibi düşük sıcaklıkta gerçekleşebilmektedir, bu sıcaklıkta  $\text{O}_2$  ile olan temel reaksiyon gerçekleşmez. Bu reaksiyonun oluşması için gereken sıcaklık yaklaşık  $400^\circ\text{C}$  dir[16].



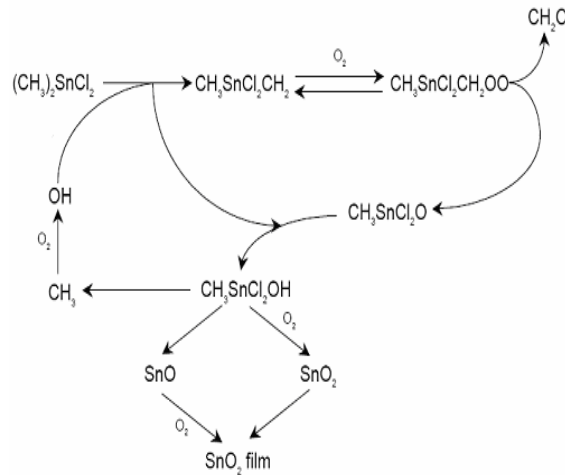
Şekil 3.10 SnCl<sub>2</sub> prekorsörü ile yapılan kaplamalarda reaktör sıcaklığının büyüme etkisi[16].

### 3.2.2.5. CVD yöntemiyle SnO<sub>2</sub> elde etmek için kullanılan diğer reaksiyonlar

CVD yöntemiyle üretilen kaplamaların üretiminde kullanılan diğer önemli prekorsörler ise Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> ve (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> dir. Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> ve (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> prekorsörü ile SnO<sub>2</sub> filmi elde etmek için gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir



Şekil 3.11 CVD yöntemiyle Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> Prekorsörü ile SnO<sub>2</sub> incefilm üretiminin akış şeması[16].

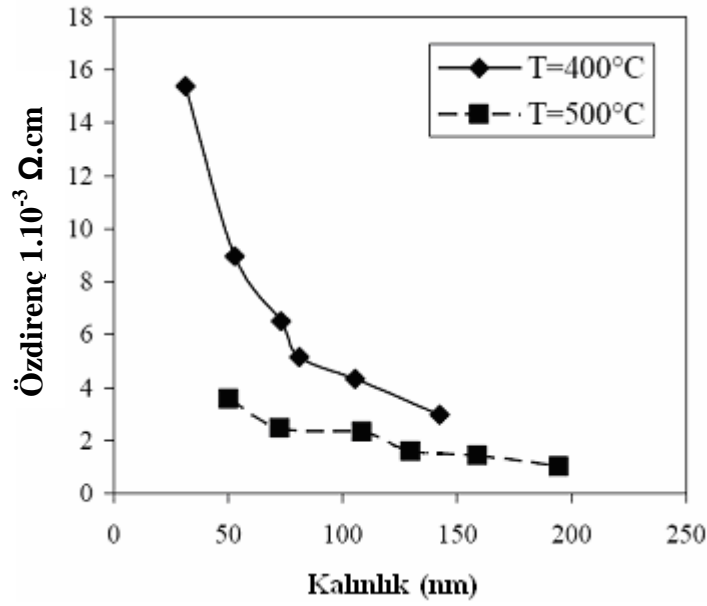


Şekil 3.12 CVD yöntemiyle Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> Prokorsörü ile SnO<sub>2</sub> incefilm üretiminin akış şeması[16].

### 3.2.3. CVD yöntemiyle üretilen SnO<sub>2</sub> kaplamalara deneysel parametrelerin etkisi

#### 3.2.3.1. CVD SnO<sub>2</sub> kaplamada sürersisinin etkisi

Diğer parametreler sabit tutulup yalnızca biriktirme süresi artırıldığında kaplama tabakasının kalınlığı artmaktadır. Kaplama tabakasının artması sonucu daha geniş taneler elde edilmekte olup bunun sonucunda tane sınırları azalmaktadır. Tanelerin büyümesi ve tane sınırlarının azalması elektriksel hareketliliğin daha kolay olmasını sağlamakta ve bunun sonucu olarak öz dirençte bir düşüş gözlenmektedir. Çünkü iletkenlik, Kızıl ötesi yansıtıcılık ve benzeri özellikler içyapının özellikleriyle doğrudan ilgilidirler. Film kalınlığının artmasıyla optik soğurma artmakta dolayısıyla optik geçirgenlik azalmaktadır. Film kalınlığının değişimi ayrıca yapıdaki yönelmeyi etkilemekte buda optik ve elektriksel özellikler üzerinde değişik etkiler yapmaktadır[15].



Şekil 3.13 CVD SnO<sub>2</sub> kaplamada sürersisinin özdirenç üzerindeki etkisi[15].

### 3.2.3.2. CVD SnO<sub>2</sub> kaplamada sıcaklığın etkisi

Diğer parametreler sabit tutulup yalnızca sıcaklığının artması kaplama tabasının kalınlığının artmasına ve daha geniş taneleri oluşmasına neden olur neden olur. Bunun sonucunda yapıdaki elektriksel hareket kabiliyeti artar ve öz direnç düşer. Kaplama tabasının artması optik geçirgenliği azaltır[16]..

### 3.2.3.3. CVD SnO<sub>2</sub> kaplamada Sn prokorsörünün akış hızının etkisi

CVD yöntemiyle SnO<sub>2</sub> kaplamada prokorsör akış oranının film kalitesi ve özdirenç üzerinde çok geniş bir etki alını vardır. Çok yüksek akış oranlarında kalın bir kaplama tabakası olmasına rağmen elektriksel direnç düşük olmaktadır. Sisteme çok yüksek hızlarda prokorsör ilavesi kaplamanın mekanik özelliklerini de kötü etkilemektedir. Yüksek akış oranlarında kaplamanın yüzeye ve moleküllerin birbirine tutunması zayıf olmaktadır. Bu durum bütün özellikleri etkilemektedir.

#### **3.2.3.4. CVD SnO<sub>2</sub> kaplamada oksijen akış hızının etkisi**

Oksijen akışının düşük olması Sn ile O arasında oluşan reaksiyonun tam olarak gerçekleşmemesine neden olur buda yapıda SnO<sub>2</sub> yerine SnO fazının oluşmasına neden olur bunun sonucunda elektriksel ve optik özellikler etkilenir. yapıda SnO olması öz direnci artırır[16].



## **BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

Deneysel çalışmalarda, Proterm 6300 tüp fırın içerisine 318 paslanmaz kalite çelik borunun tasarımı ve montajı yapılarak, istenen atmosfer koşullarında çalışma imkanı verecek bir reaktör, Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarında üretilmiştir. Cihazda paslanmaz çelik kullanılmasının nedeni, kaplama sırasında oluşan kimyasal reaksiyonlardan açığa çıkan reaksiyon ürünlerinden emsallerine göre daha az etkilenmesidir. Ayrıca, bu işlemin yapılabileceği hazır sistemlere göre mukayese edildiğinde son derece ucuz bir sistem üretilmiş olması da diğer nedenidir. Giriş maddesini (kaplama malzemesini) buharlaştırmak için balon ısıtıcı (boot) kullanılmış ve kontrollü bir ısıtma yapılmıştır. Altlık olarak boronsilikat cam kullanılmıştır. Boronsilikat camlar İldam Cam A.Ş. den temin edilmiştir. Altlık olarak boronsilikat camın tercih nedeni ise, yüksek sıcaklığa karşı dayanımının iyi olmasıdır. Kaplama işlemi sırasında oksitleyici ortamı sağlamak için, %99,95 saflıkta oksijen içeren endüstriyel boyutta oksijen tüpü kullanılmıştır.

### **4.1. Altlıkların Temizlenmesi**

Kalay oksit filmlerinin homojen, düşük pürüzlülüğe sahip ve elektriksel iletkenliğinin yüksek olabilmesi için, altlıkların temizliğinin önemi oldukça büyüktür. Çok çeşitli temizleme çözeltileri hazırlamak suretiyle altlıklar temizlenebilir. Altlıkları temizlemek için aşağıdaki gibi bir çözerli hazırlanmıştır:

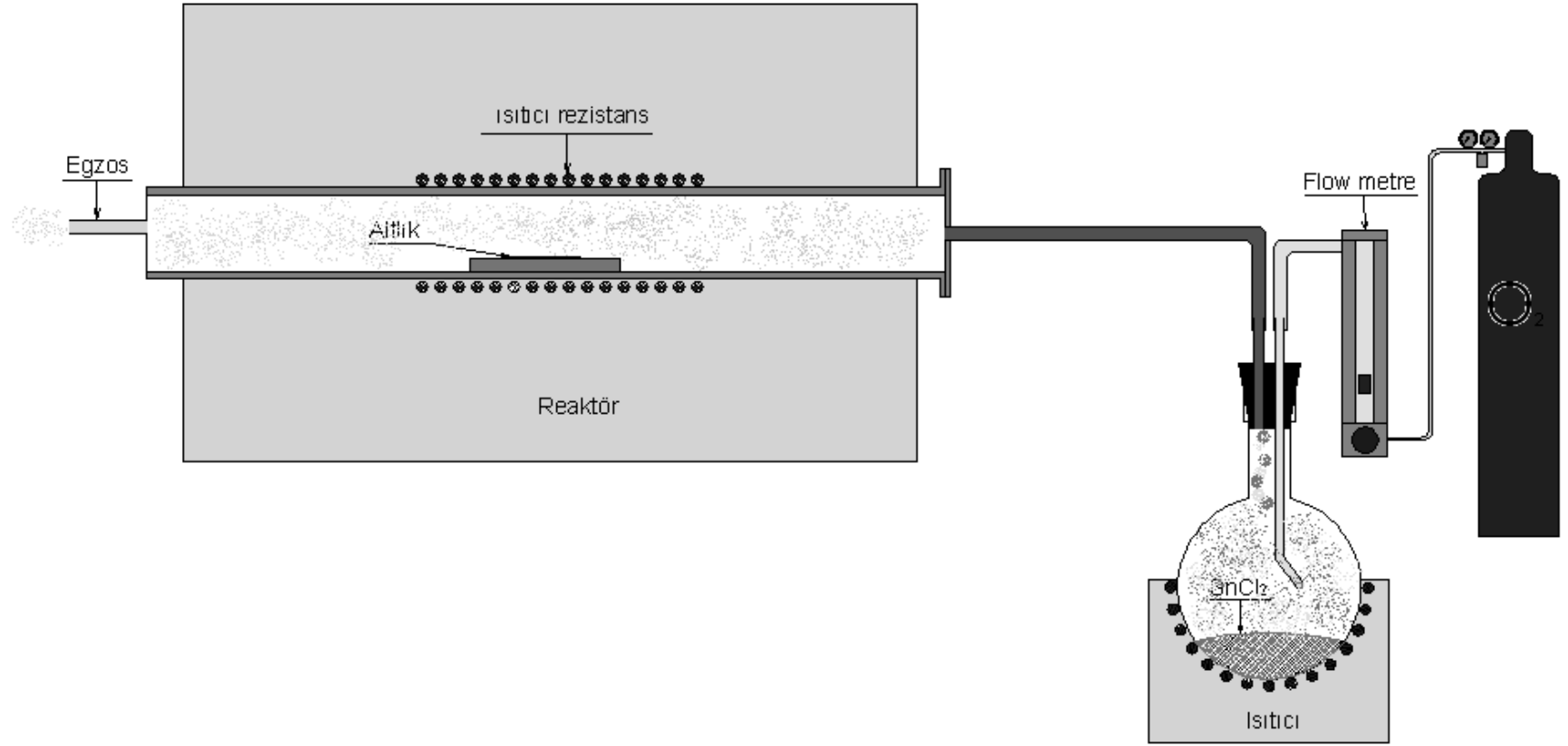
Potasyum dikromat (ağırlıkça % 25  $K_2Cr_2O_7$ ), Sülfirik asit (% 75  $H_2SO_4$ ) oranında hazırlanan çözelti 50-60 °C ye ısıtılmıştır. Altlıklar bu çözelti içinde temizleninceye kadar bekletilmiş akabinde saf suyla iyice yıkanıp, kurulanmıştır.

#### 4.2. Kimyasal Buhar Biriktirme(CVD) Yöntemiyle Kalay Oksit( $\text{SnO}_2$ ) Kaplama

$\text{SnO}_2$  filmlerinin oluşturulması için, kalay iki klorür ( $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bileşiği ve normal saflıkta oksijen gazı( $\text{O}_2$ ) kullanılmıştır. Kalay iki klorür bileşiği  $300^\circ\text{C}$  dereceye kadar reaktörün dışında kapalı bir kaptaki (boot'ta) ısıtılmıştır. Bu esnada ısıtıcı balonun içine 5 spcm debiyle oksijen gazı verilmiştir.  $300^\circ\text{C}$  ye ısıtılan ve buharlaşmaya başlayan kalay klorür bileşiğinin reaktöre itilmesi sisteme verilen bu oksijen gazı yardımıyla sağlanmıştır. Reaktöre iletilen buhar halindeki kalay klorür bileşiği, reaktördeki yüksek sıcaklıkta parçalanma reaksiyonu sonucu klor ve su buharı ( $\text{H}_2\text{O}$ ) çıkışı yanında, mevcut oksijen ile de eş zamanlı reaksiyon sonucu oksidasyon hadisesi meydana gelmektedir. Bunun sonucunda kalay oksitler oluşurken (reaksiyonlar bölüm 3 de verildiği gibidir) açığa çıkan gazlar sistemi egzozdan terk etmektedir. Bu işlem sırasında altlık üzerinde ince bir  $\text{SnO}_2$  filmi oluşturmaktadır. Kaplama işlemi  $400$ ,  $500$  ve  $600^\circ\text{C}$  sıcaklıklarında ve 15, 30, 45 ve 60 dk bekleme sürelerinde uygulanmış olup, her bir çalışmada altlık üzerinde  $\text{SnO}_2$  film tabakası üretilmeye çalışılmıştır. Kimyasal buhar biriktirme(CVD) sistemi şematik olarak Şekil 4.1 de gösterilmiştir. Uygulanan çalışma koşulları ise aşağıda Tablo 4.1 de özet halde verilmiştir.

Tablo 4.1. Deneide uygulanan sıcaklık ve süreler

Boot sıcaklığı ( $^\circ\text{C}$ )	Reaktör Sıcaklığı( $^\circ\text{C}$ )	Süre(dk.)	$\text{O}_2$ akışı (spcm)
300	400	15	5
300	400	30	5
300	400	45	5
300	400	60	5
300	500	15	5
300	500	30	5
300	500	45	5
300	500	60	5
300	600	15	5
300	600	30	5
300	600	45	5
300	600	60	5



Şekil 4.1. kimyasal buhar brikirme sisteminin şematik gösterimi

### **4.3. Kaplama Tabakasının Karakterizasyonu**

#### **4.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi**

Karakterizasyon işlemi için ikincil (sekondery) elektron görüntüleri, Jeol marka 6060 LV model elektron mikroskobunda incelenmiş olup, deneyler sonucu elde edilen kalay oksit yapıları literatürle karşılaştırılmıştır. Değişen deney sıcaklık ve sürelerinde tane yapısının(morfolojisinin) nasıl değiştiği gözlenmiştir. Üretilen kaplamaların kesit fotoğrafları da incelenerek, kaplamanın büyüme morfolojisi, kaplama kalınlığına ve büyüme yapısına sıcaklığın ve sürenin etkisi belirlenmiştir. Yine aynı cihaz kullanılarak numunelere EDS analizi de yapılmıştır EDS analizinde yapıdaki kalay ve oksijen oranının, SnO<sub>2</sub> in stokiometrik oranına uygunluğu araştırılmıştır.

#### **4.3.2 X-ışınları difraktometresi (XRD) analizi**

Bu çalışmada Rigaku marka D/MAX/2200/PC model XRD cihazı kullanılmıştır. CuK $\alpha$ 1 ışını kullanılmıştır. Işının dalga boyu 1.54059Å dur. XRD analizi yapılarak piklerin çözümlenmesi yapılmıştır. XRD sonuçları yorumlanarak SnO<sub>2</sub> yapısının elde edilip edilmediği kontrol edilmiş, kaplamada sıcaklık ve süre değişimi ile tanelerin büyüme yönleri arasındaki ilişki irdelenmiştir.

#### **4.3.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) analizi**

Qesant marka Atomic Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile temaslı uç (kontak kantilever) kullanılarak yüzey topografisi incelenmiştir. Tarama hızı 1 mhz olarak seçilmiştir. Tarama alanı ise 40x40 µmlik bir alanda yapılmıştır. AFM sonuçları ile yüzey yapısı(topografisi) ve tanelerin büyüme sistemleri hakkında detaylı bilgi elde edilmiştir. Sıcaklık ve sürenin yüzey topografisine ve büyüme sistemine etkisi ortaya konmuştur.

#### **4.3.4. Elektriksel özelliklerin karakterizasyonu**

Büyütülen kalay oksit filmlerinin elektriksel iletkenliğini ölçebilmek için, kullanılan en önemli ve en çok kullanılan yöntem “dört uç yöntemi”dir. Dört uç (four probe) yöntemi aynı zamanda yarı iletkenlerin öz dirençlerini doğrudan doğruya ölçmeye yarar. Özdirenç ölçümü Lucas pro-4 isimli cihaz ile “dört noktalı ölçüm” yöntemi ile “Auto Range” özelliği kullanılarak özdirenç ölçümü yapılmıştır. Dört noktalı ölçüm cihazı ile farklı sıcaklık ve sürelerde yapılan kaplamaların özdirenç ve elektriksel iletkenliklerinde oluşan değişim gözlenmiştir.

#### **4.3.5. Optik özelliğın karakterizasyonu**

Optik karakterizasyon görünür bölgedeki ışık geçirgenliğı ve kızıl ötesi bölgede geçirgenlik olmak üzere iki farklı adımda yapılmıştır.

##### **4.3.5.1. Görünür bölgedeki geçirgenliğın ölçümü**

Optik geçirgenlik, görünür bölgedeki (300-850 nm dalga boyu arasındaki) ışık geçirgenliğı, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsünde, Jobin Yvon Triax 550 isimli optik spektrometre kullanılarak yapılmıştır. Sıcaklığın ve sürenin görünür bölgedeki ışık geçirgenliğine etkileri incelenmiştir.

##### **4.3.5.2. Kızılötesi (infrared) bölgedeki geçirgenliğın ölçümü**

Kızıl ötesi bölgedeki (Infrared) ışık geçirgenliğı Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsünde IR Infrared spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. Sıcaklığın ve sürenin kızıl ötesi bölgedeki ışık geçirgenliğine etkileri incelenmiştir.

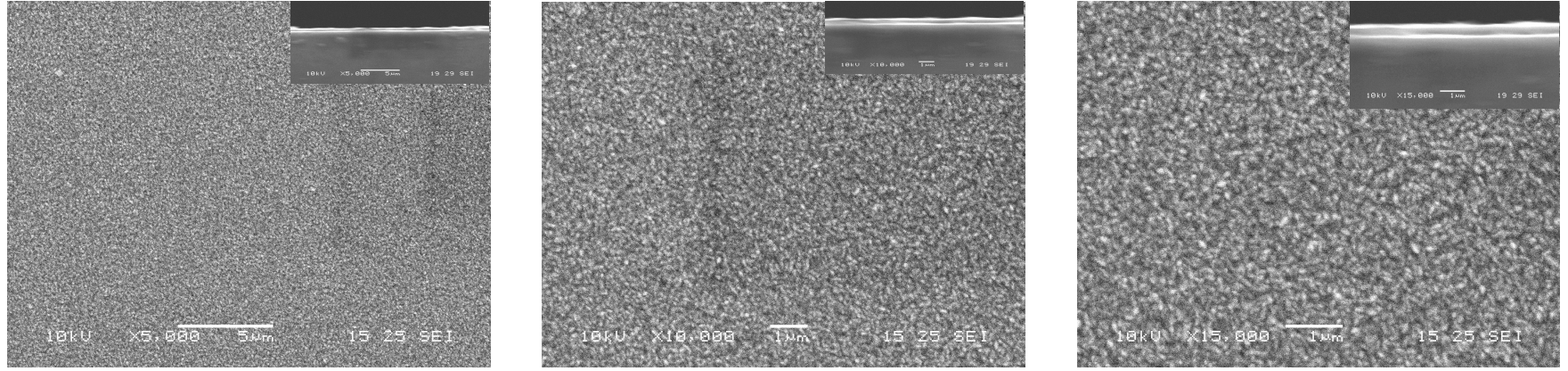
## **BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA**

### **5.1. Kaplamaların SEM Analizi**

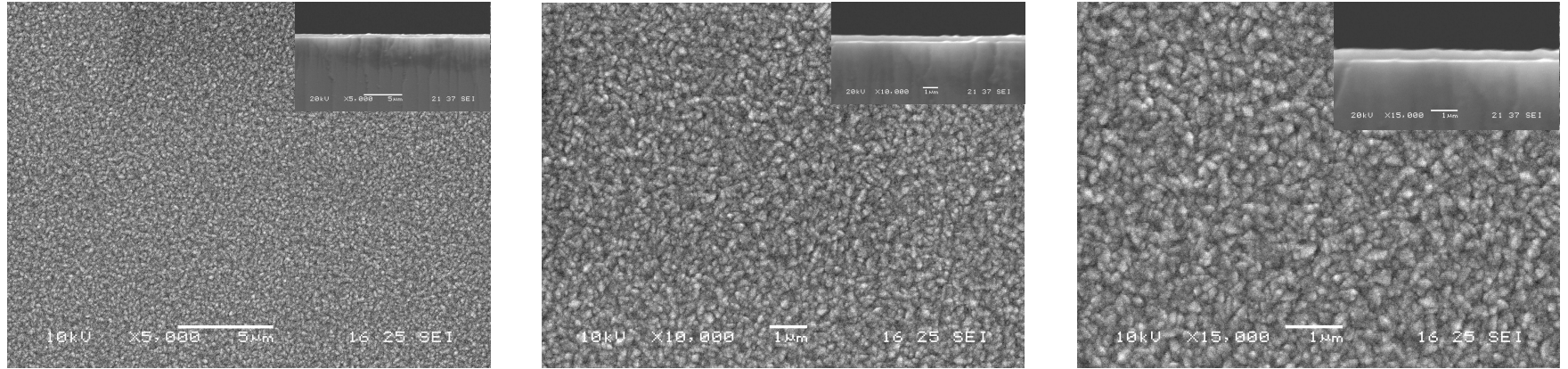
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak, üretilen kaplamaların yüzey ve kesit yapıları ikincil(scondry) elektron görüntüleri ile, sıcaklık ve sürenin kaplamaya etkileri Şekil 5.1-5.12’de görülmektedir.

Şekillerin incelenmesi sonucunda, kaplamanın tane boyutunun çok geniş bir aralıkta değiştiği gözlenmektedir. 400°C de elde edilen kaplamalara bakıldığında, yapının ince taneli olduğu ve kaplama kalınlığının yaklaşık 400-900 nm olduğu görülmektedir. Kaplama süresi arttıkça tane çapının ve kaplama kalınlığının arttığı gözlenmiştir. 500°C de yapılan kaplamadaki tanelerin 400°C dekine göre daha kaba olduğu ve büyümenin belirli yön ve düzlemlerde olduğu görülmüştür. 500° C deki kaplamanın kesit görüntüsü incelendiğinde, 15-30-45-60 dakikalık sürelerde yapılan kaplamanın kalınlığının, yaklaşık olarak 2-3,25 µm arasında değiştiği gözlenmiştir. Burada artan süreyle belirtilen başlangıç kalınlığından, final kalınlığına doğru kadmeli bir artış olduğu gözlenmiştir. Aynı sıcaklıkta benzer ilişki tane çapları için de gözlenmiştir. 600°C de yapılan kaplamalarda ise 400 ve 500°C ye göre daha kaba bir yüzey elde edilmiştir. 600°C de de, 400 ve 500°C deki gibi sürenin artışı ile tane çapı ve kaplama kalınlığının arttığı tespit edilmiştir.

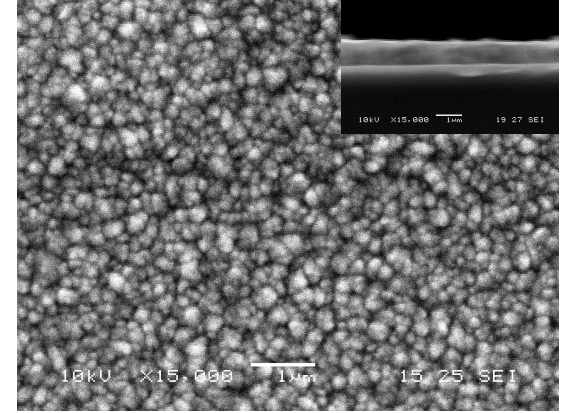
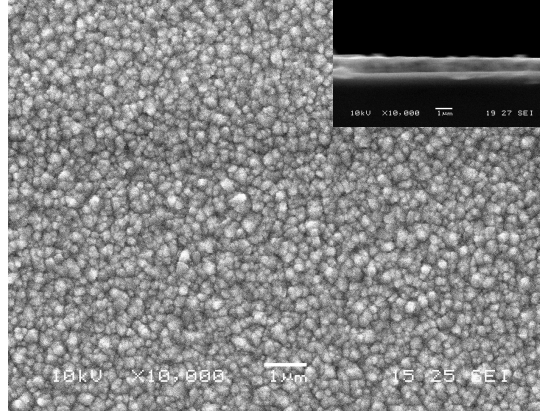
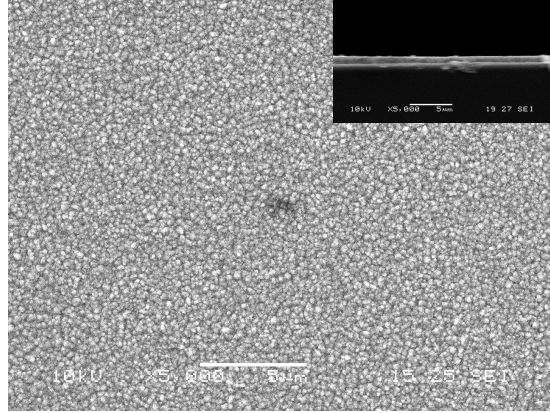
Sıcaklık artışıyla tanelerde kabalaşma gözükmektedir. 400°C de sürenin artmasıyla tane çapında oluşan değişim, 600°C den daha fazladır. Buda kaplamanın düşük sıcaklıklarda reaksiyon kontrollü, yüksek sıcaklıklarda ise difüzyon kontrollü olduğunun bir göstergesidir. Kimyasal buhar biriktirime sonucu elde edilen kaplama yapıları literatür ile de karşılaştırılmış olup, literatürdekine benzer yapılar elde edildiği gözlemlenmiştir.



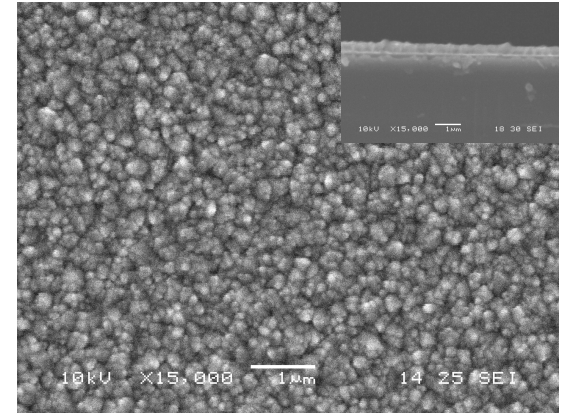
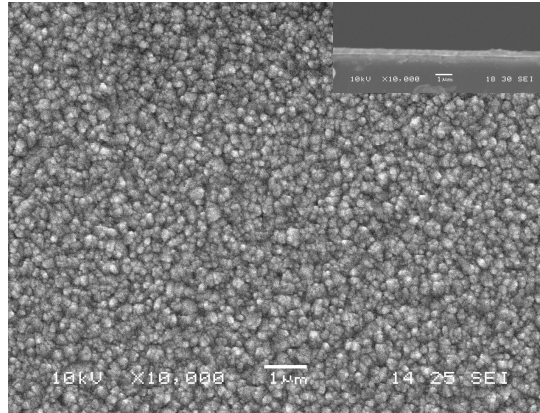
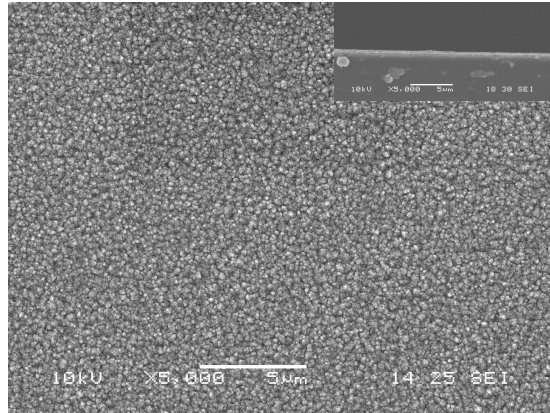
Şekil 5.1. 400°C 15 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri



Şekil 5.2. 400°C 30 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri

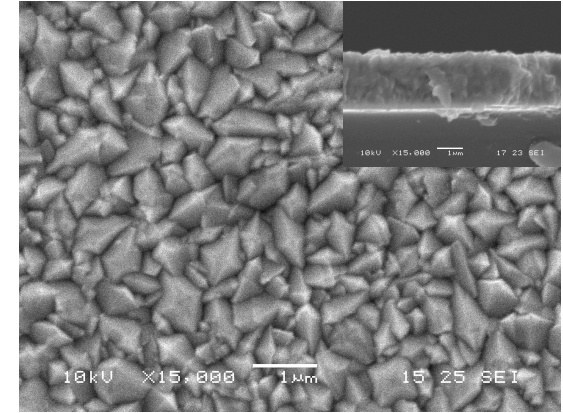
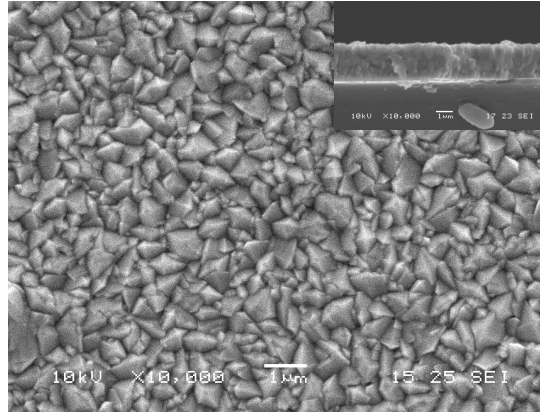
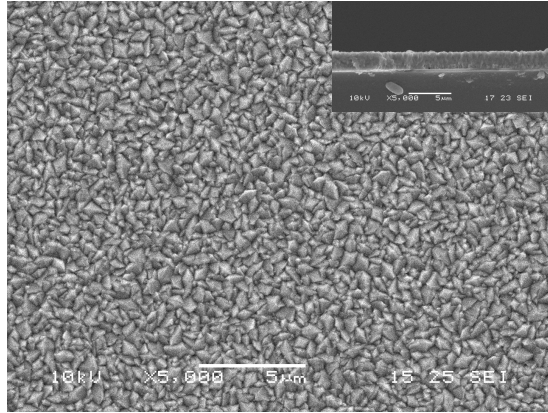


Şekil 5.3. 400°C 45 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri

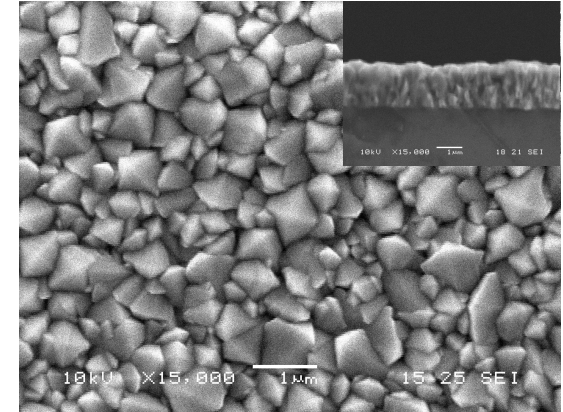
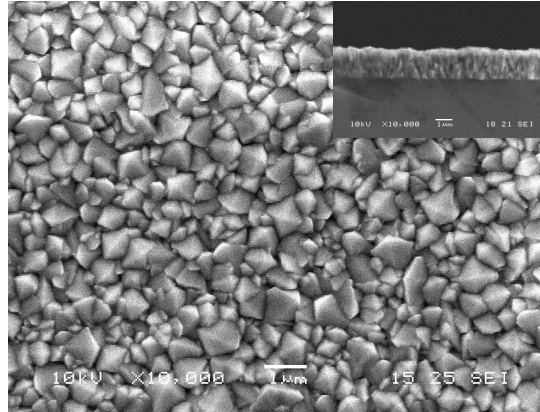
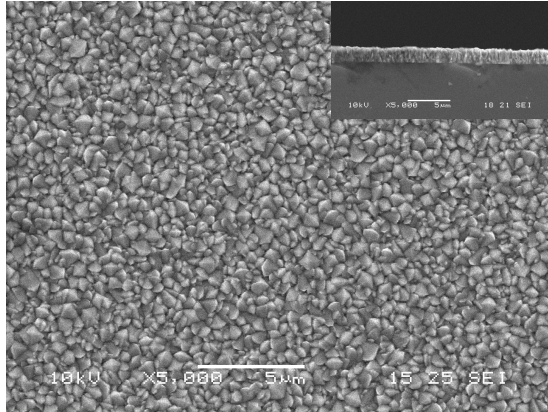


Şekil 5.4. 400°C 60 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri

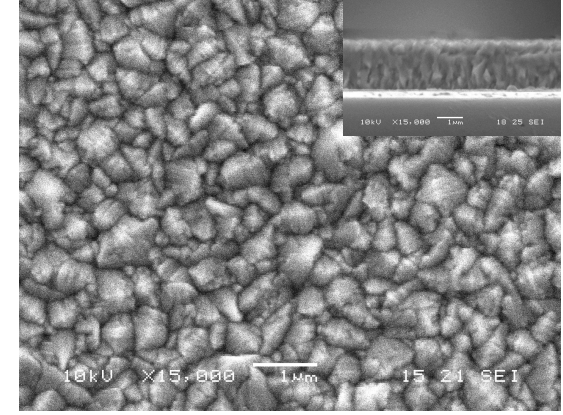
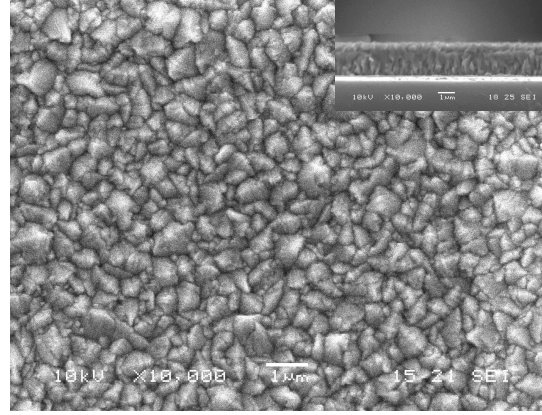
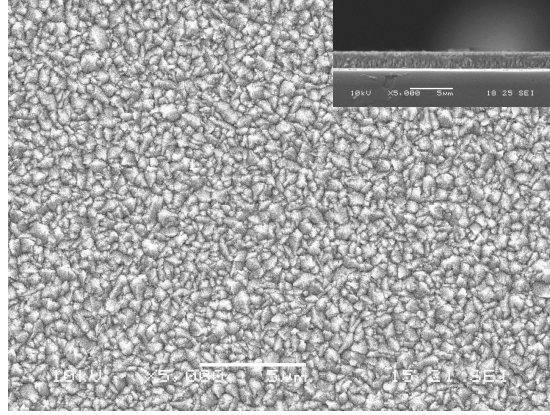




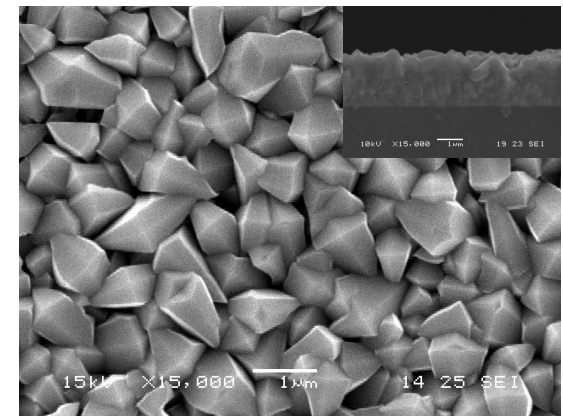
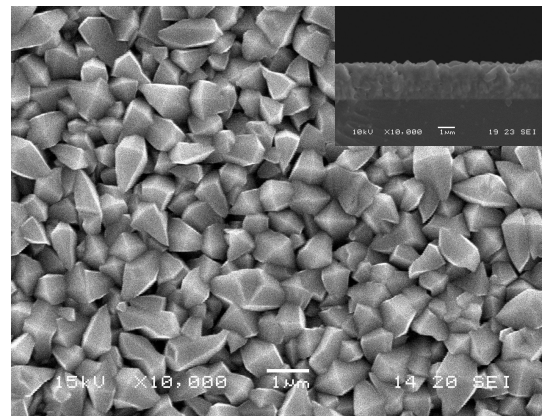
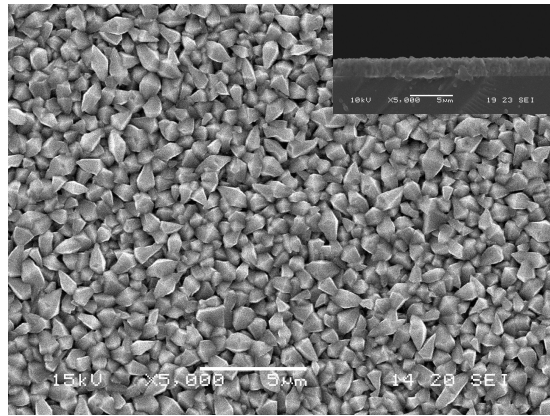
Şekil 5.5. 500°C'de 15 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri



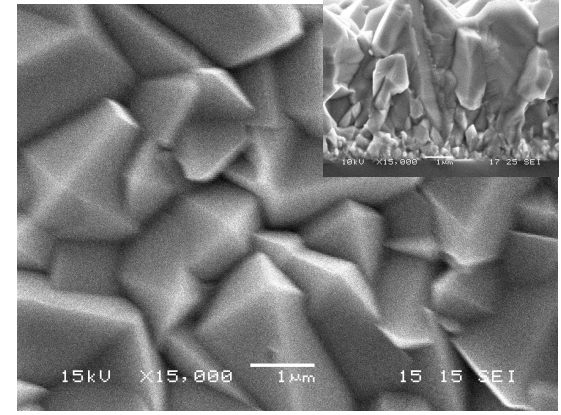
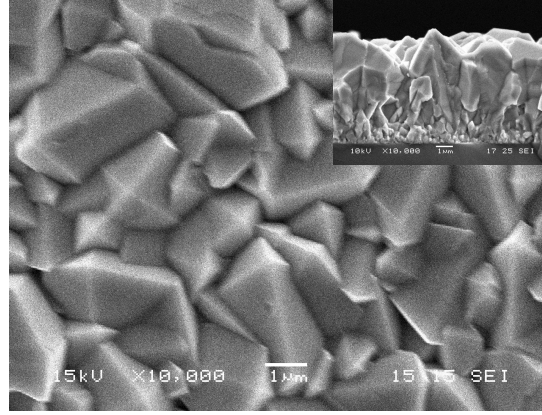
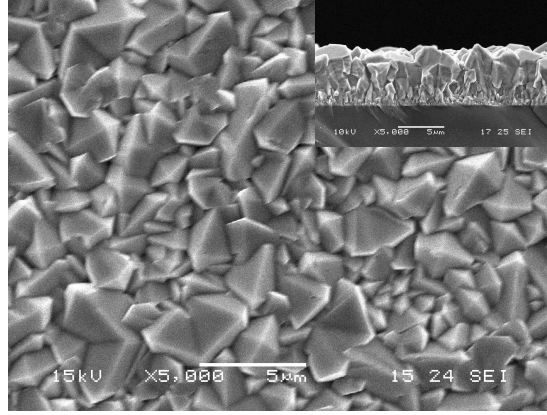
Şekil 5.6. 500°C'de 30 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri



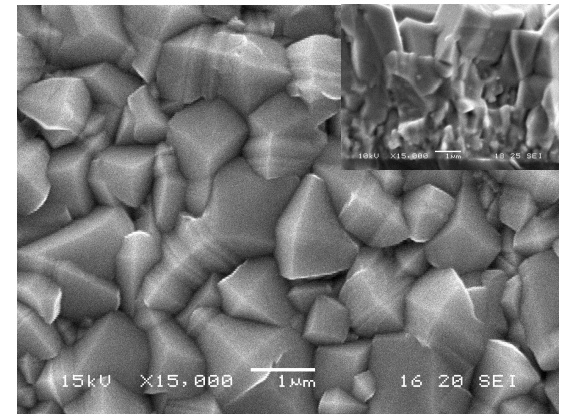
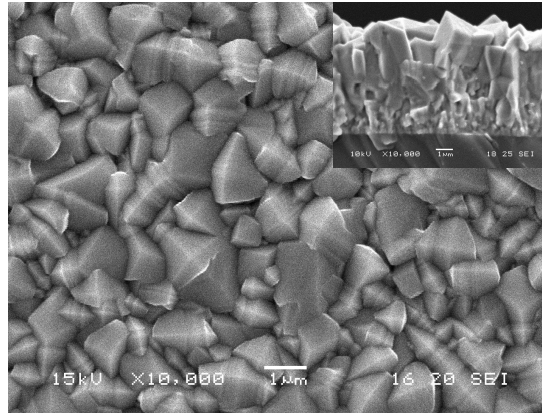
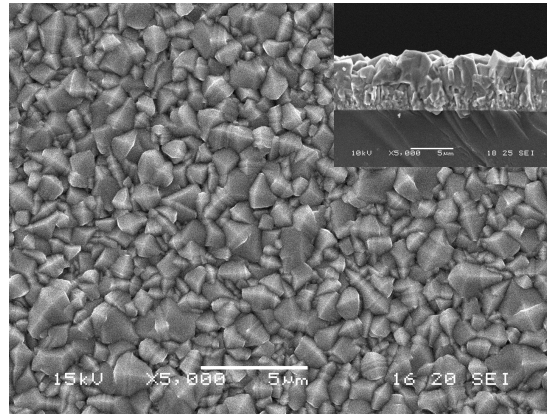
Şekil 5.7. 500°C'de 45 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri



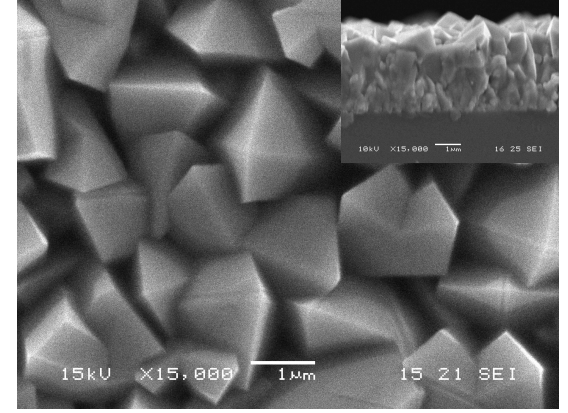
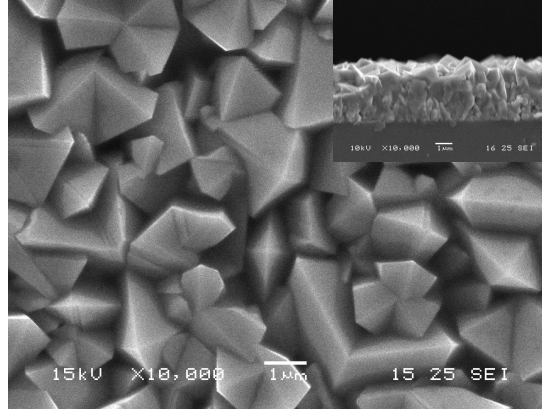
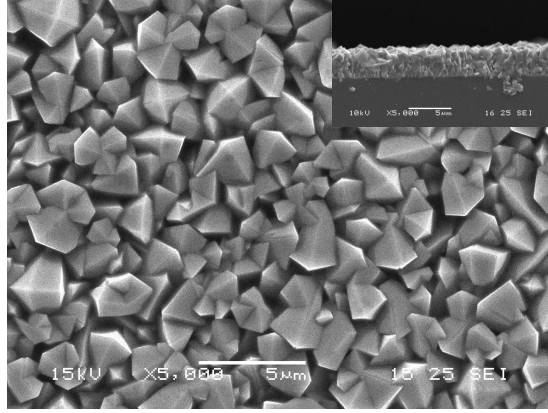
Şekil 5.8. 500°C'de 60 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri



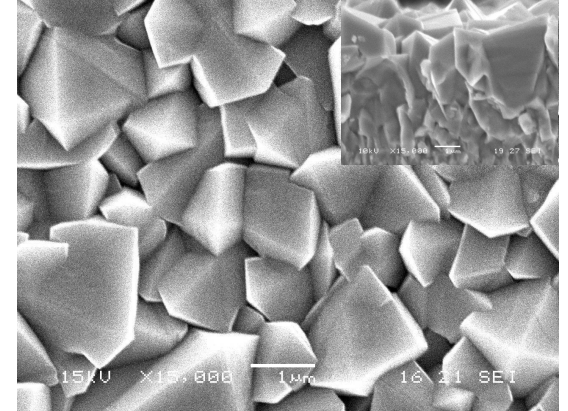
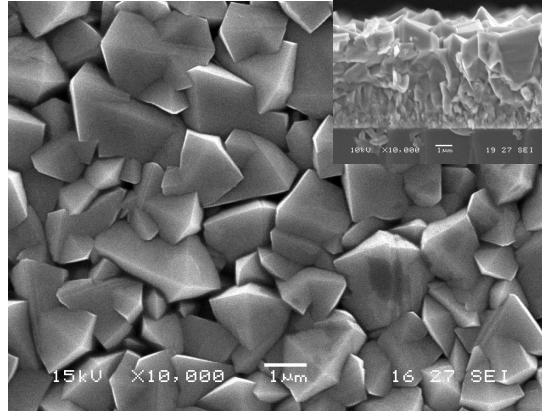
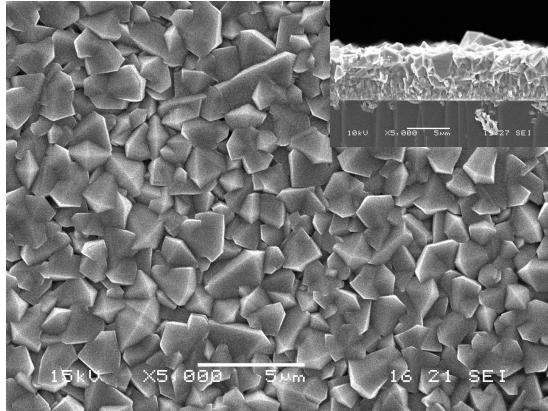
Şekil 5.9. 600°C'de 15 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri



Şekil 5.10. 600°C'de 30 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri



Şekil 5.11. 600°C'de 45 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri



Şekil 5.12. 600°C'de 60 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri

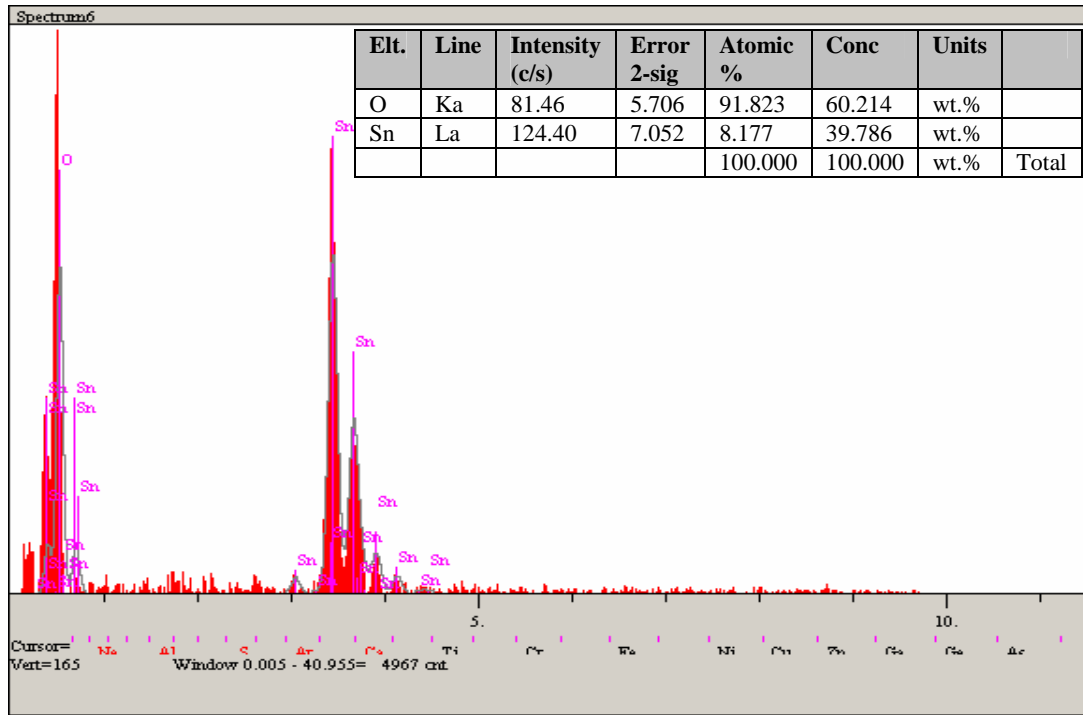
## 5.2. Kaplamaların EDS Analizi

Kaplamalarda Jeol marka 6060 LV model taramalı elektron mikroskobu ile farklı sıcaklık ve sürelerde yapılan EDS analiz sonuçları aşağıda Şekil 5.13-24 de gösterilmiştir.

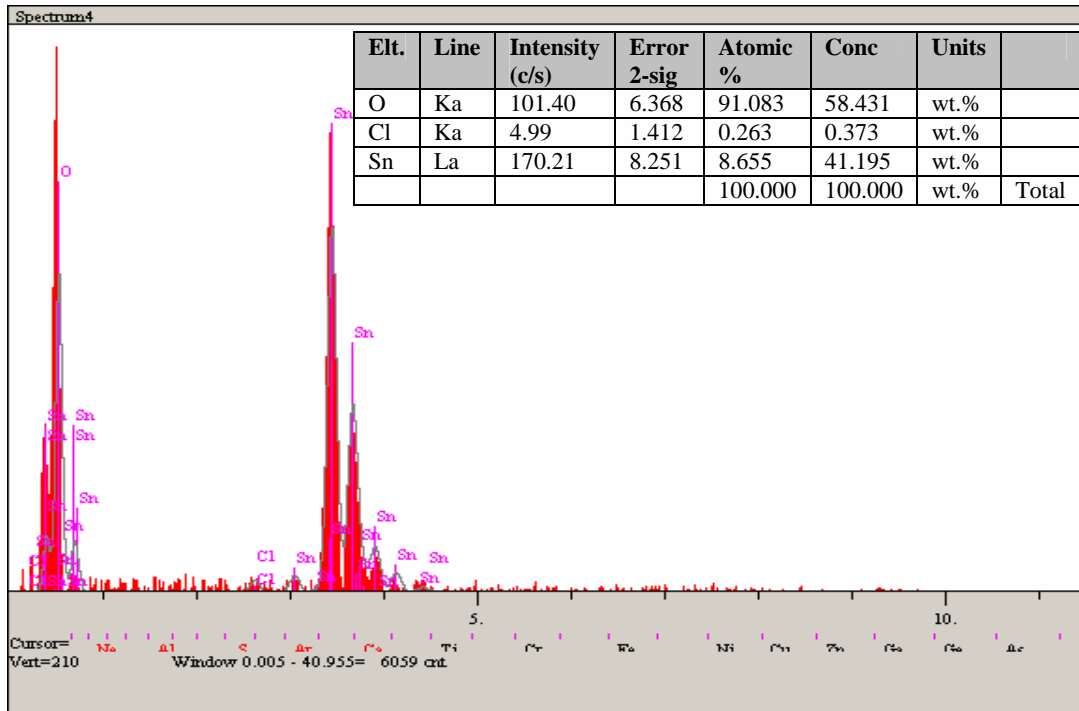
EDS analiz sonuçlarından, kaplama tabakasındaki Sn ve O in varlığı ve miktarı belirlenmiştir. Yapıda bulunan Sn ve O elementlerinin SnO<sub>2</sub> oluşturmak için yeterli stokiometrik miktarda bulunup bulunmadığı incelenmiştir. Yapılan EDS incelemeleri sonucunda 400, 500, 600°C lerde 15, 30, 45 ve 60 dakika süreyle yapılan kaplamaların tamamında, Sn ve O elementlerinin varlığı gözlenmiştir. Yapılan incelemelerde Sn ve O in yanında, çok az klor (Cl) da rastlanmıştır. Bunun da nedeninin prokösörden (başlangıç maddesi) buharlaşan SnCl<sub>2</sub> ün bir kısmının parçalanma-oksidasyon reaksiyonunu gerçekleştirilmeden, oluşan ince oksit tabakasıyla beraber kristallenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapıda çok az olması, gazların kolay olan difüzyonu suretiyle de gerçekleşmiş olması ihtimalini de düşündürmektedir. Ayrıca reaktör geometrisinin etkisi de söz konusu olabilir. Yapıda bulunan Cl miktarının çok az miktarda olduğu belirlenmiş olup, kaplamanın özelliklerini etkileyecek düzeyde değildir. 400°C deki EDS analizlerinde oksijen pikinin büyük olduğu ve bunun sonucu olarak yapıda fazla oksijen bulunduğu anlaşılmıştır. Bunun da nedeni kaplama tabakasının ince olması, EDS sinyallerinin altlıkta bulunan oksijenden de kaynaklanarak olandan daha fazla görüldüğü düşünülmektedir. Kaplama süresinin artmasıyla kesit görüntülerinden de anlaşılacağı gibi kaplama tabakası kalınlığı artmış ve bu artış sonucunda altlıktan kaynaklanan etkilenme azalmıştır. Bundan dolayı da oksijen pikleri küçülmüştür. 500°C de yapılan kaplamalarda, stokiometrik Sn/O oranının SnO<sub>2</sub> oluşturmaya uygun olduğu gözükmektedir. Bu sıcaklıkta yapılan kaplama tabasında Cl çok az miktarda veya hiç görülmemektedir. Bunun nedeni ise 400°C ye göre dah hızlı gerçekleşen parçalanma-oksidasyon reaksiyonları olduğu düşünülmektedir. 600°C de 15 ve 30 dakika süreyle yapılan kaplamalarda Sn ve O oranının, stokiometrik olarak SnO<sub>2</sub> oluşturması için uygun olduğu gözlenmektedir. 45 ve 60 dk süreyle yapılan kaplamalarda ise, Sn miktarının gerekenden daha az, O miktarının ise fazla olduğu gözükmektedir. Yapılan XRD (Şekil 5.35-36) sonuçlarında da görüldüğü gibi, yapıda SnO in



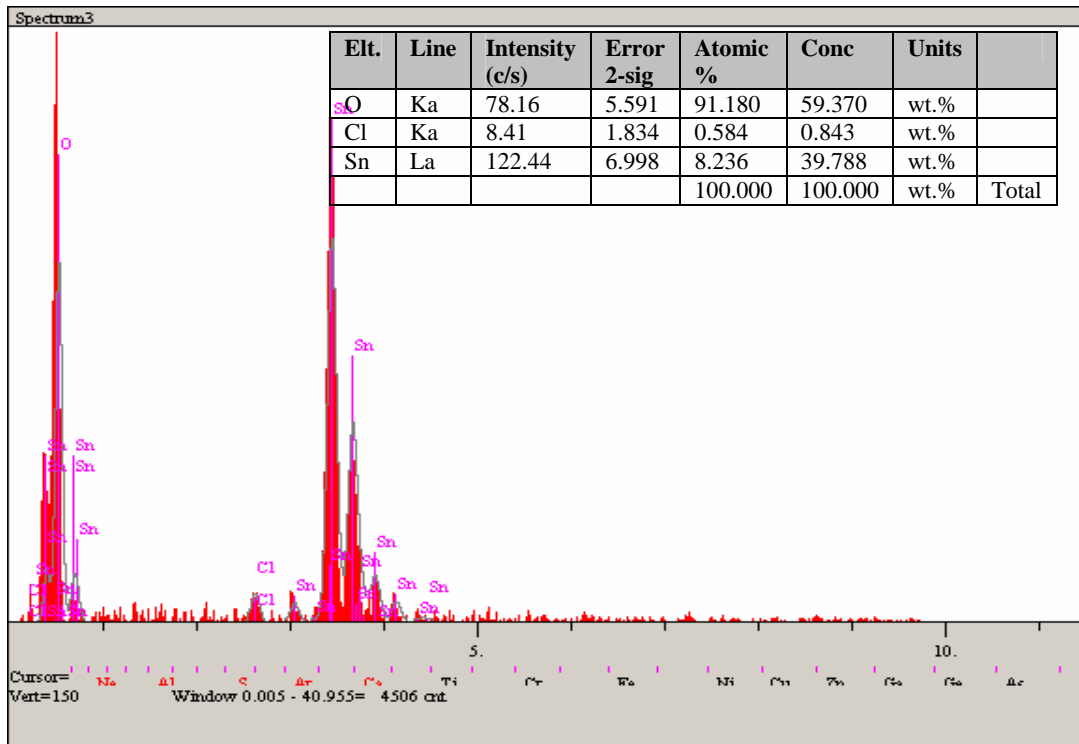
oluştugu gözlenmiştir. Bu da kalay dioksitin stokiometrisiyle uyuşmamaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda ve sürelerde SnO<sub>2</sub> yanında daha fazla ve artan miktarda SnO oluşmasının nedenini, yüksek sıcaklık ve fazla sürenin oluşan reaksiyonun kimyasal kontrollü olmasına ve oluşan tanelerin iri kristaller şeklinde oluşmasına, dolayısıyla tanelerin iç kısımlarının büyük oranda SnO şeklinde kalmış olmasına bağlamak mümkündür.



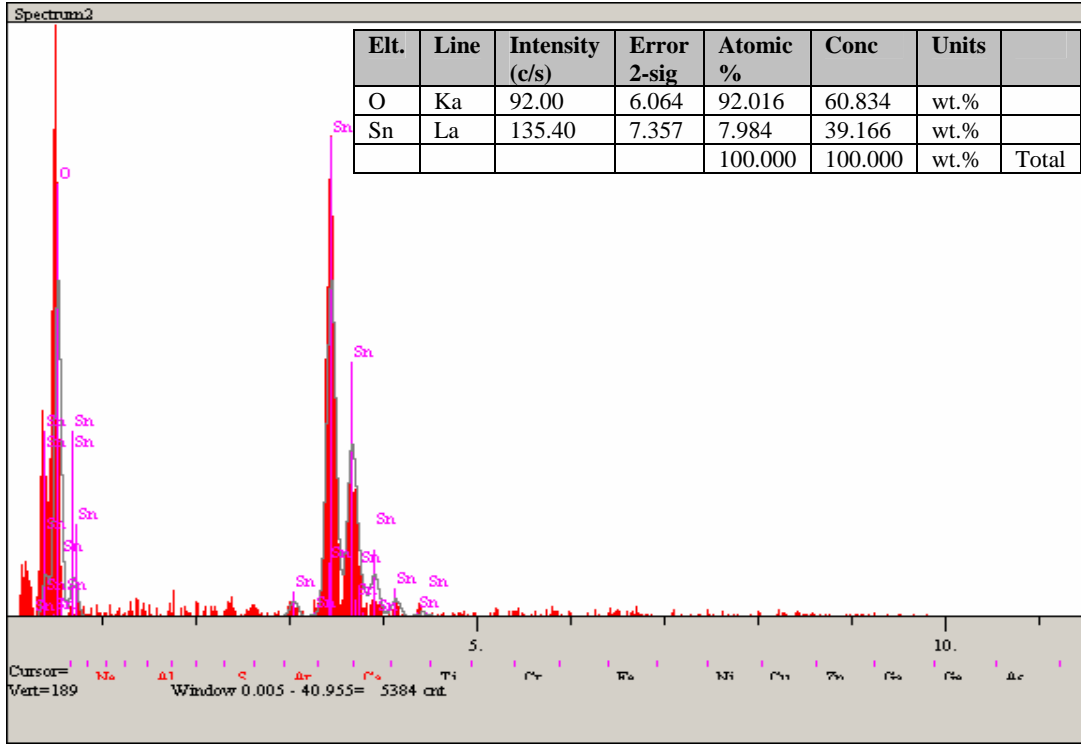
Şekil 5.13. 400°C'de 15 dakika yapılan kaplamamın EDS analizi sonuçları



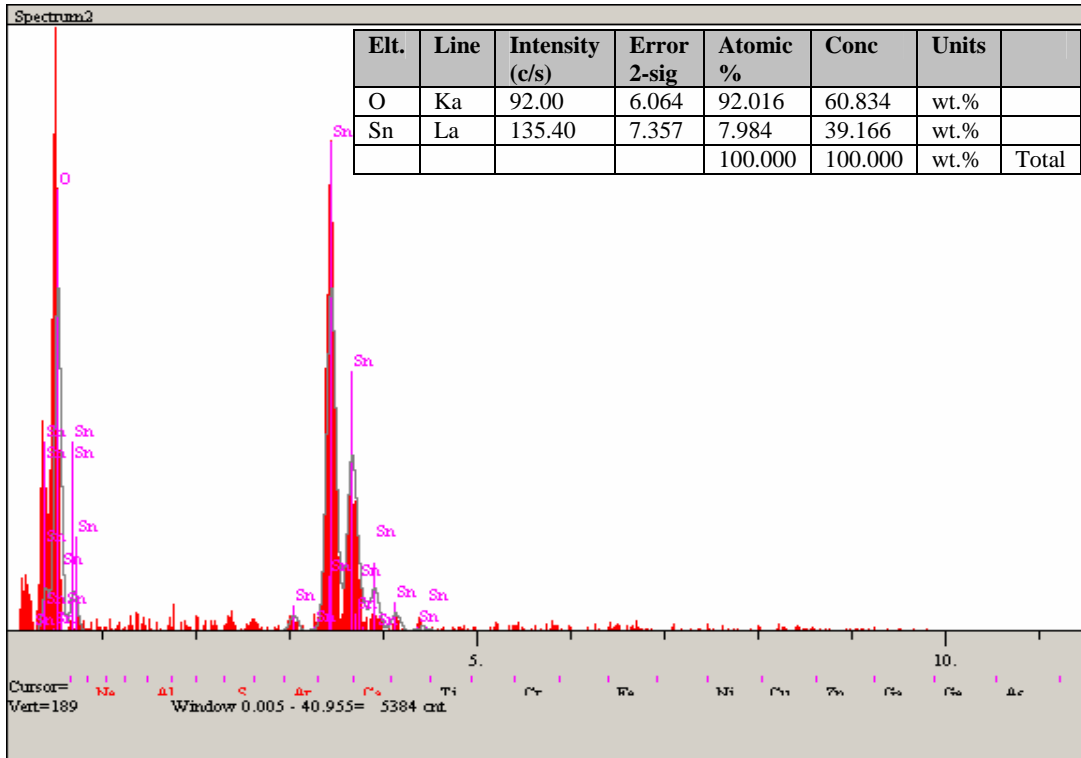
Şekil 5.14. 400°C'de 30 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları



Şekil 5.15. 400°C'de 45 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları

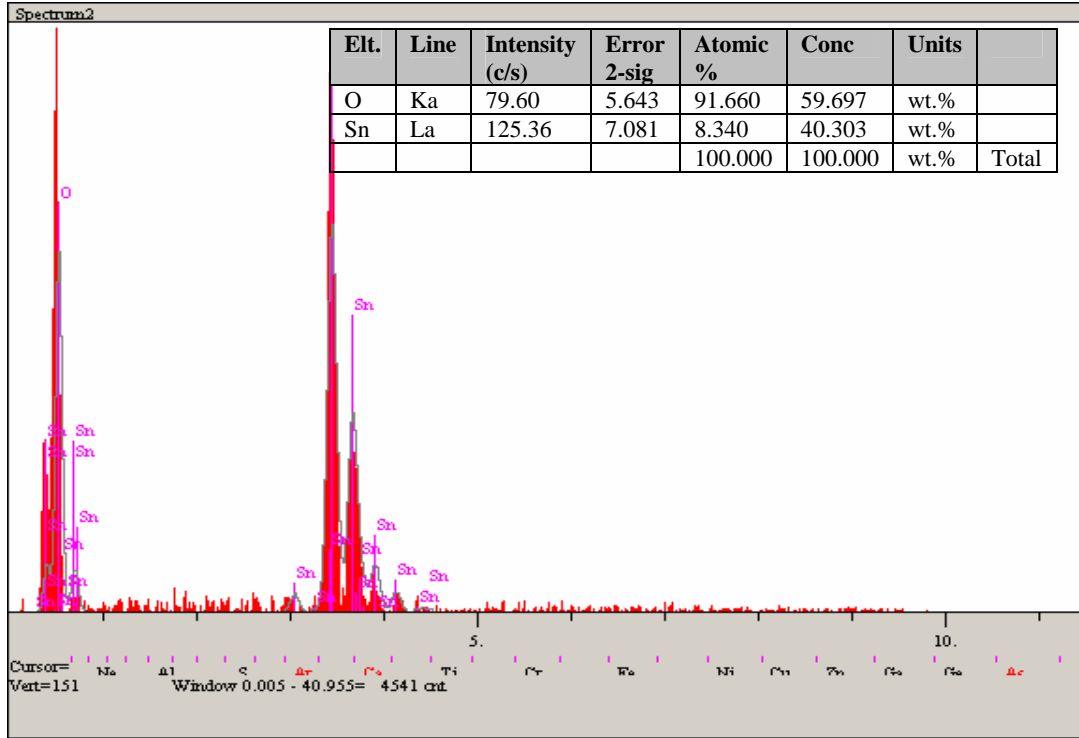


Şekil 5.16. 400°C de 60 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları

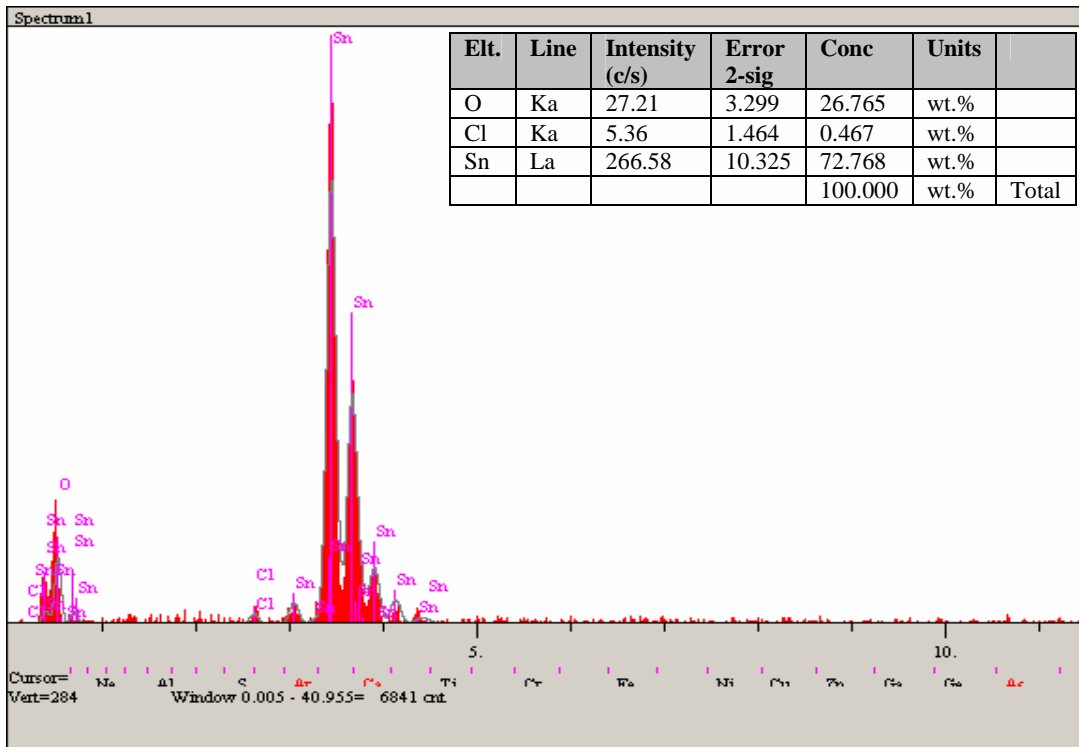


Şekil 5.17. 500°C'de 15 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları

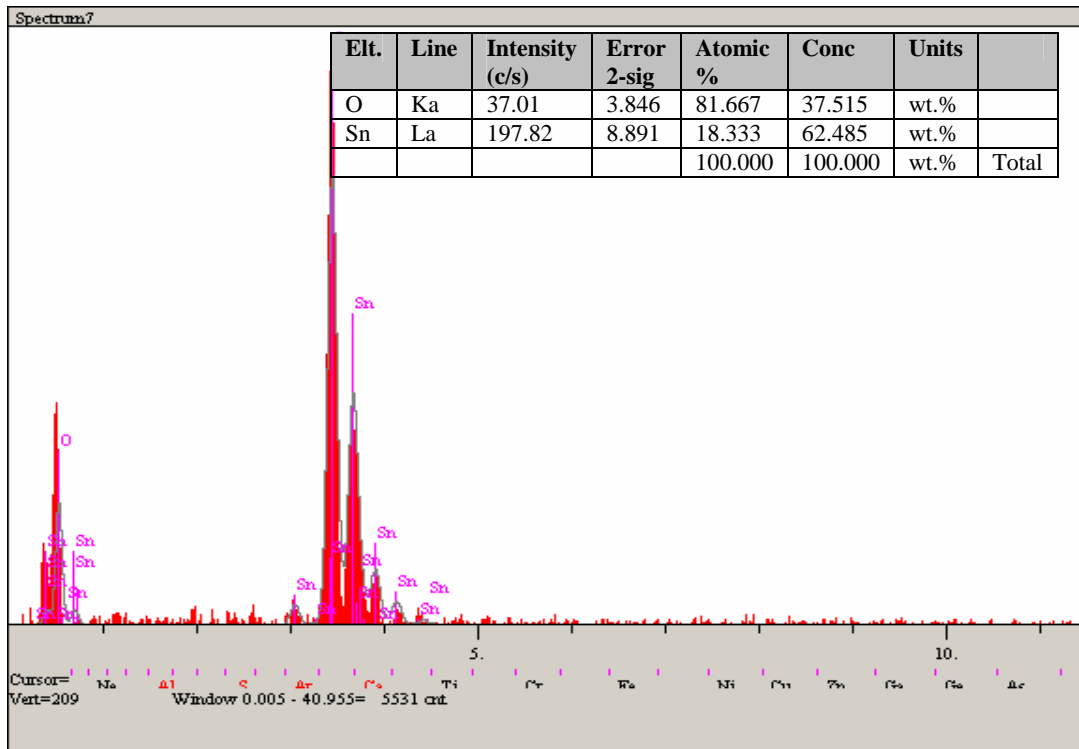




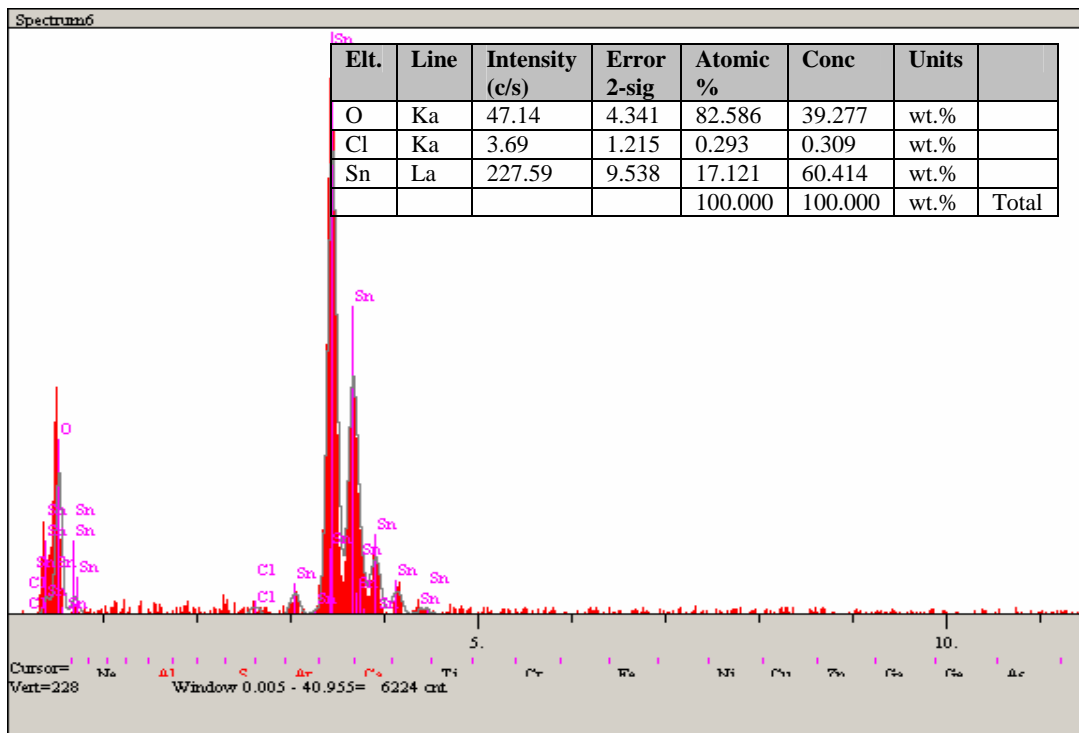
Şekil 5.18. 500°C'de 30 dakika yapılan kaplamamın EDS analizi sonuçları



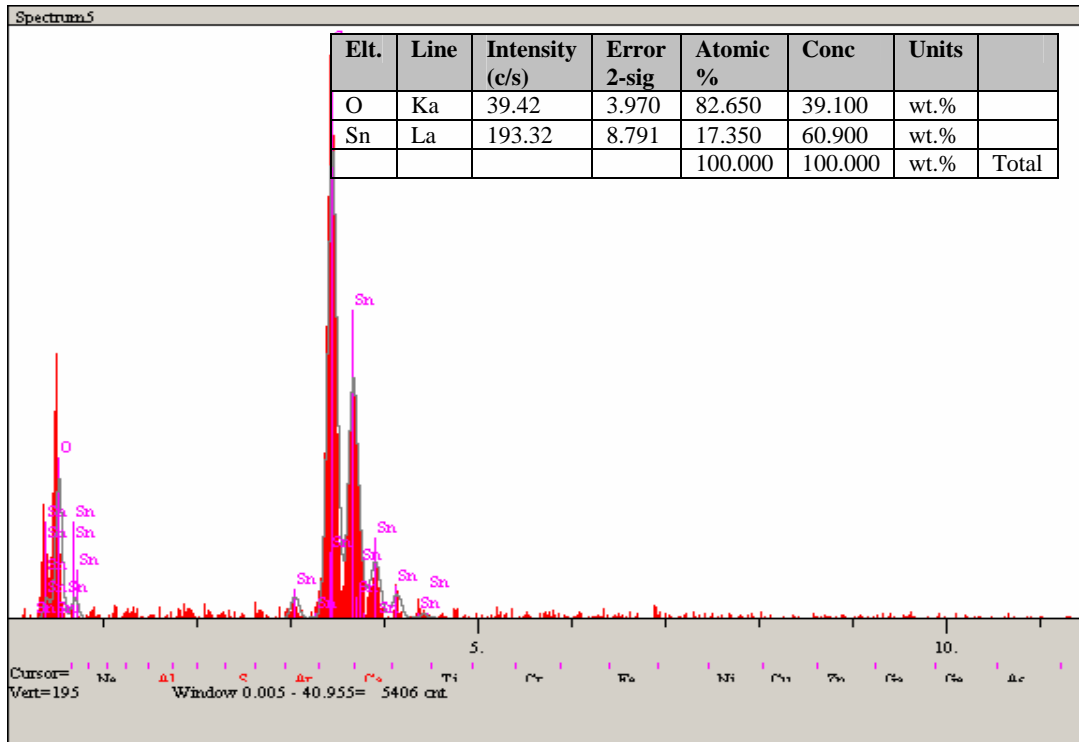
Şekil 5.19. 500°C'de 45 dakika yapılan kaplamamın EDS analizi sonuçları



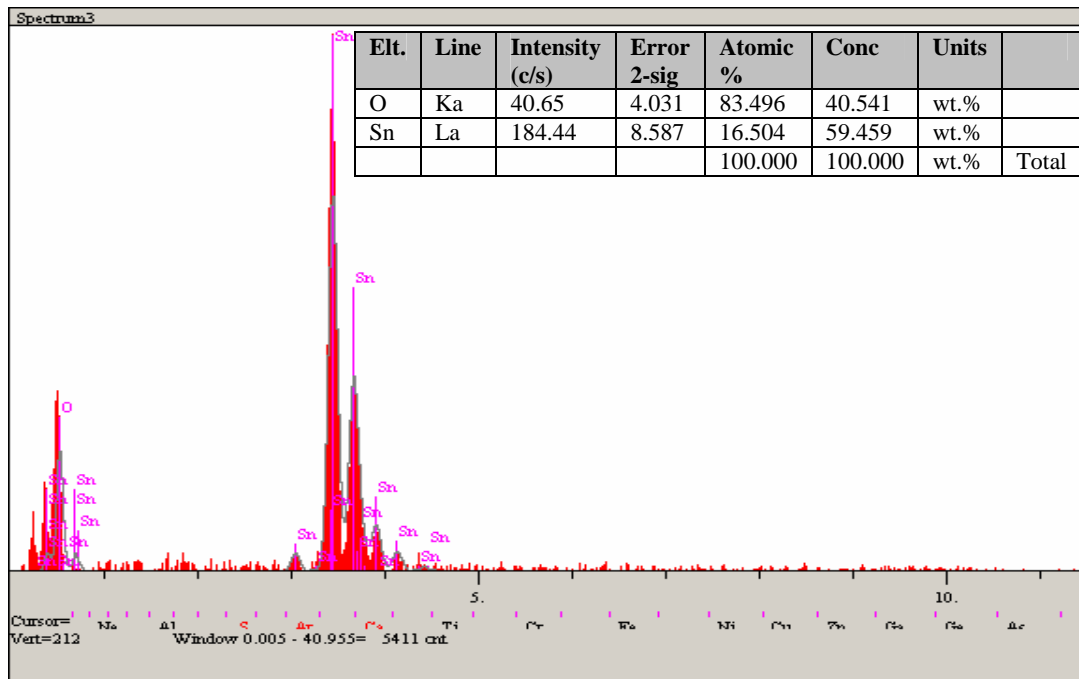
Şekil 5.20. 500°C'de 60 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları



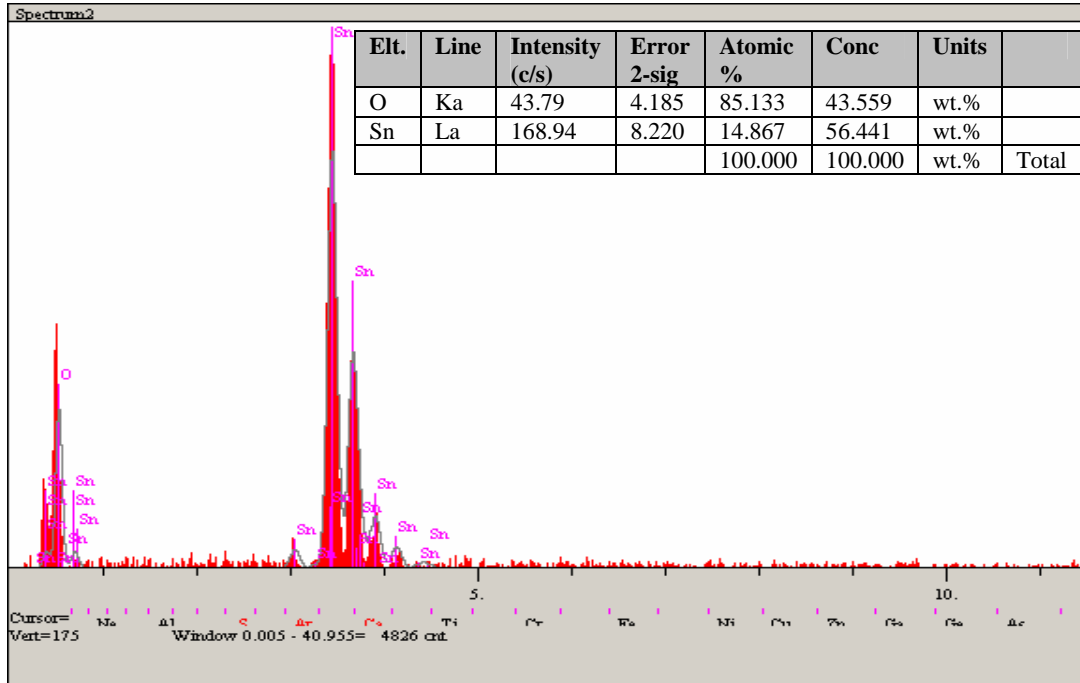
Şekil 5.21. 600°C'de 15 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları



Şekil 5.22.. 600°C'de 30 dakika yapılan kaplamamın EDS analizi sonuçları



Şekil 5.23. 600°C'de 45 dakika yapılan kaplamamın EDS analizi sonuçları



Şekil 5.24. 600°C'de 60 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları

### 5.3. Kaplamaların XRD Analizi

Rigaku marka D/MAX/2200/PC modeli XRD cihazından elde edilen x-ışını piklerinden (Şekil 5.25-36), istenilen SnO<sub>2</sub> yapısının üretilebildiği gözlemlenmiştir. Tüm süre ve sıcaklık çalışmalarında SnO<sub>2</sub> yapısının elde edildiği anlaşılmıştır. Kaplama sıcaklık ve süresine bağlı olarak, büyümenin değişik yönlerde gerçekleştiği belirlenmiştir. XRD sonuçlarında özellikle daha yüksek sıcaklıklarda ve sürelerde yapıda SnO da görülmüştür. Bunun da nedeni daha önce ifade edildiği gibidir. Ayrıca büyümenin önce belirli yönlerde ve fiber şeklinde olduğu, daha sonra ise farklı düzlemlerde gerçekleştiği ve bunun sonucu olarak fibersi yapıların kolonsala döndüğü, AFM sonuçlarıyla da doğrulanmıştır (Şekil 5.40.).

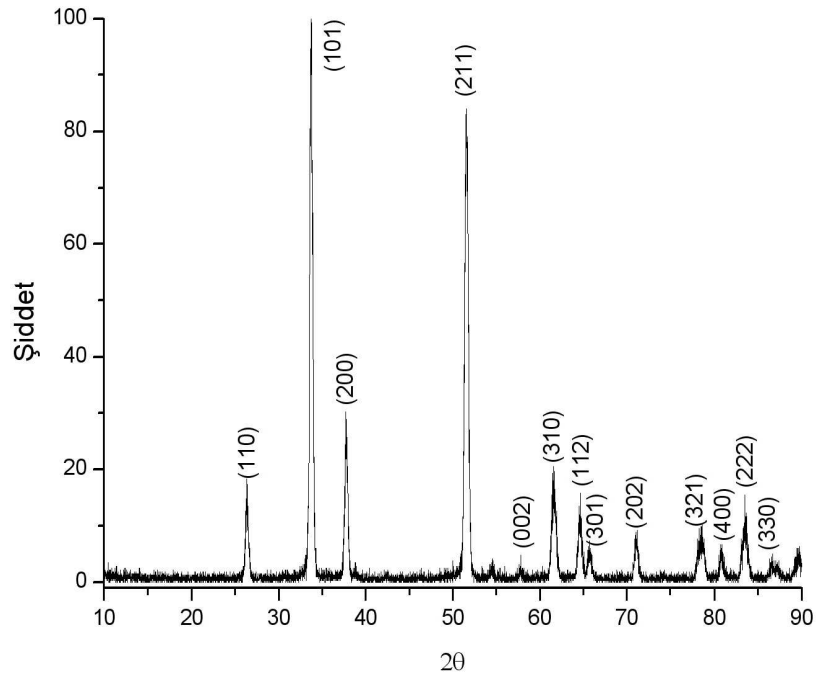
400°C de 15 dakika süreyle yapılan kaplamalarda kristalografik büyümenin birçok yönde olduğu, ancak ağırlıklı olarak (101) ve (211) yönünde gerçekleştiği görülmektedir. Kaplama süresinin 30 dakikaya çıkmasıyla büyümenin (110) ve (211) yanında (101) ve (200) yönlerinde yoğunlaştığı, kaplama süresinin 45 dakikaya çıkmasıyla ise büyüme yönünün tekrar (101) ve (211) yönünde olduğu görülmüştür.

Bu (211) yönündeki büyüme ise 15 dakikalık süreye nazaran daha düşük orana sahiptir. Kaplama süresinin 60 dk çıkması sonucunda ise ağırlıklı büyüme yönünün (101) olduğu, diğer önemli büyüme yönlerinin (101), (200) ve (211) olduğu görülmektedir. Buradan 400°C de yapılan SnO<sub>2</sub> kaplamalarda çekirdeklenmenin ve ilk büyümenin (101) yönünde ve fibersel olduğu, sürenin artmasıyla tanelerin (110), (200) ve (211) yönlerinde genişlediği ve kolonsal bir yapı oluşturduğu ileri sürülebilir. Tanelerin genişlemesinin tamamlanmasından sonra, yüzeyde yeniden (101) yönünde çekirdeklenmenin ve büyümenin olduğu, sürenin artmasıyla da tanelerin genişlediği düşünülmektedir.

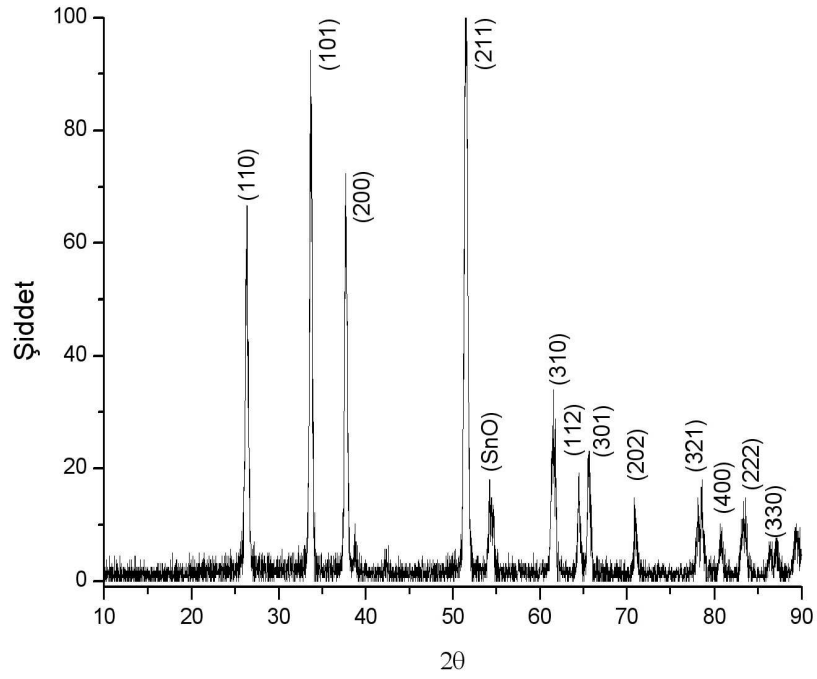
500°C de 15 dakika süreyle yapılan kaplamanın büyüme yönünün ağırlıklı olarak (211) olduğu, düşük oranda (101) ve birçok diğer düzlemlerde de olduğu görülmüştür. Sürenin 30 dakikaya çıkarılmasıyla birlikte büyüme yönünün (211) den (101) kaydığı ağırlıklı büyüme yönünün (101) olduğu görülmektedir. Kaplama süresi 45 dakikaya çıkarıldığında büyüme (101) in yanında (211) yönünde artışa rastlanmıştır. Sürenin 60 dakikaya çıkmasıyla birlikte (211) yönündeki büyüme oranında büyük bir artış gözlemlenmiştir. 500°C de 60 dakika süreyle yapılan kaplamanın ağırlıklı büyüme yönü (101) ve (211) olduğu görülmektedir. 500°C de de 400°C de olduğu gibi çekirdeklenmenin ve ilk büyümenin (101) yönünde olduğu, daha sonra yapının diğer düzlemlerde genişlediği sonucuna varılmıştır. 500°C yapılan kaplamaların XRD analizlerinde az miktarda SnO görülmektedir. Yapıdaki az miktardaki SnO elektriksel ve optik özelliklerini az miktarda etkilemekte veya değişim önemsenmeyecek oradadır.

600°C de 15 dakika süreyle yapılan kaplamada ise ağırlıklı büyüme yönü (101) dir Bunun yanında (200) ve (211) yönlerinde de büyüme gözükmektedir. Kaplama süresi 30 dakikaya çıktığında ağırlıklı büyüme yönü (110) olmuş, bunun yanında da (211) yönünde büyümede biraz da olsa bir artış gözükmektedir. Süre 45 dakika olduğunda ağırlıklı büyüme yönü yine(110) yönü olmakta, bunun yanında (101) ve (211) yönünde büyük artış dikkat çekmektedir. 600°C de 60 dakika süreyle yapılan kaplamada ise ağırlıklı büyüme yönünün (101) olduğu, diğer önemli büyüme yönünün ise (211) olduğu görülmektedir. 600°C de 400 ve 500°C ler gibi çekirdeklenme sonrası büyümenin önce belirli düzlemlerde başladığı, daha sonra bu

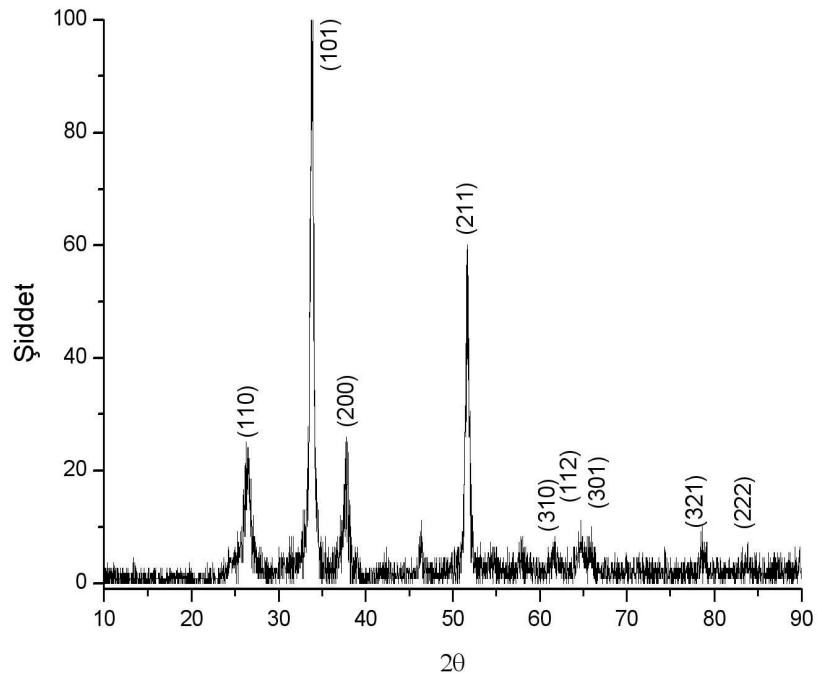
düzlemlerin genişlediği görülmüştür. Bu sonucu AFM ölçümleri de desteklemektedir (Şekil 5.40). 600°C de 45 ve 60 dakika süreyle yapılan kaplamalarda, SnO piklerinde belirgin bir artış görülmektedir. SnO miktarındaki artış malzemenin özellikle optik ve elektriksel özelliklerini olumsuz etkilemektedir.



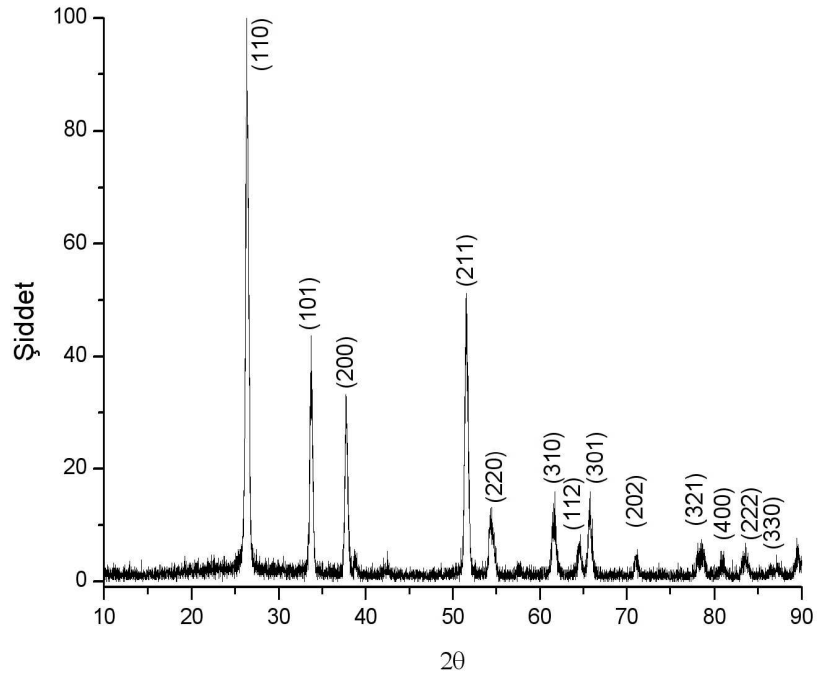
Şekil 5.25. 400°C 'de 15 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları



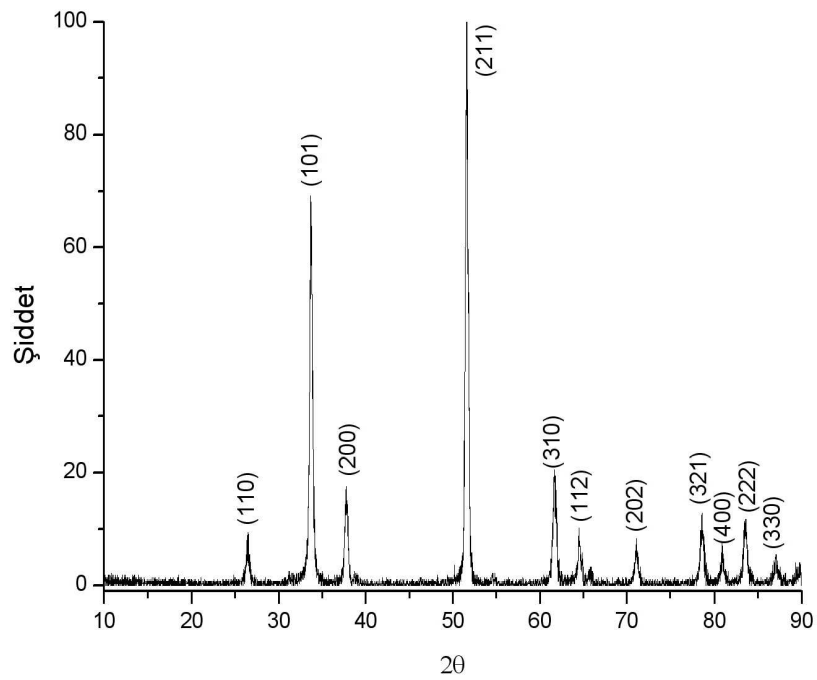
Şekil 5.26. 400°C’de 30 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları



Şekil 5.27. 400°C’de 45 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları

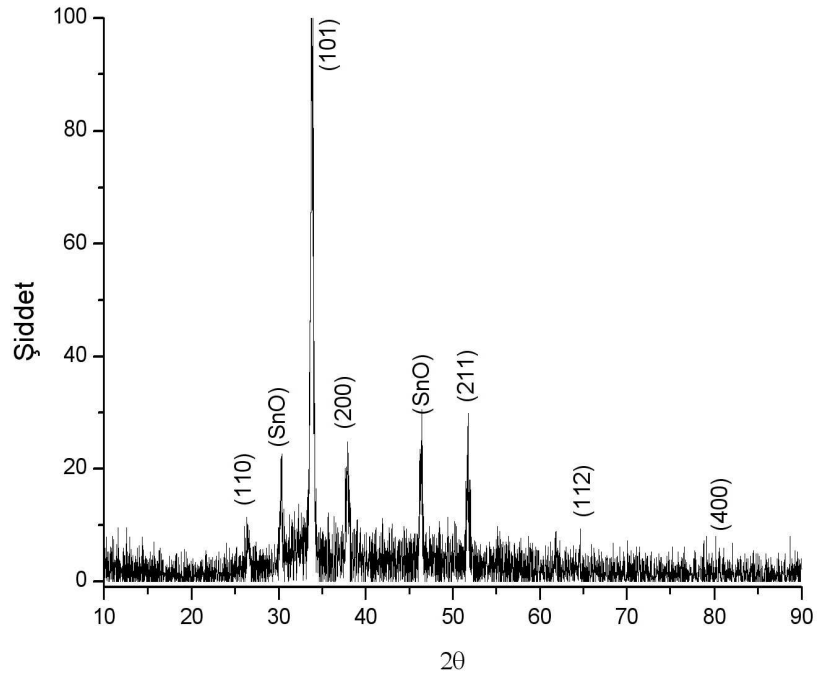


Şekil 5.28. 400°C’de 60 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları

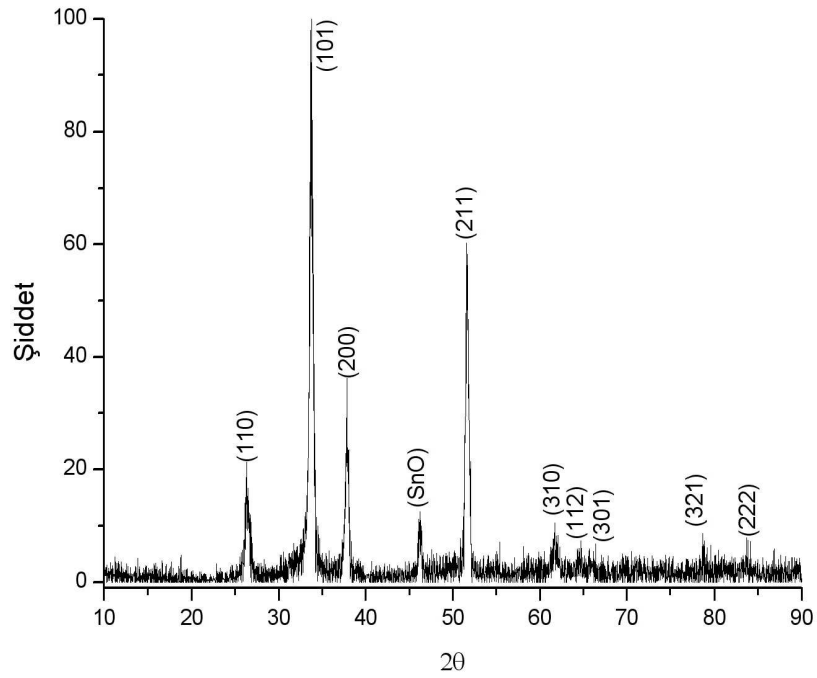


Şekil 5.29. 500°C’de 15 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları

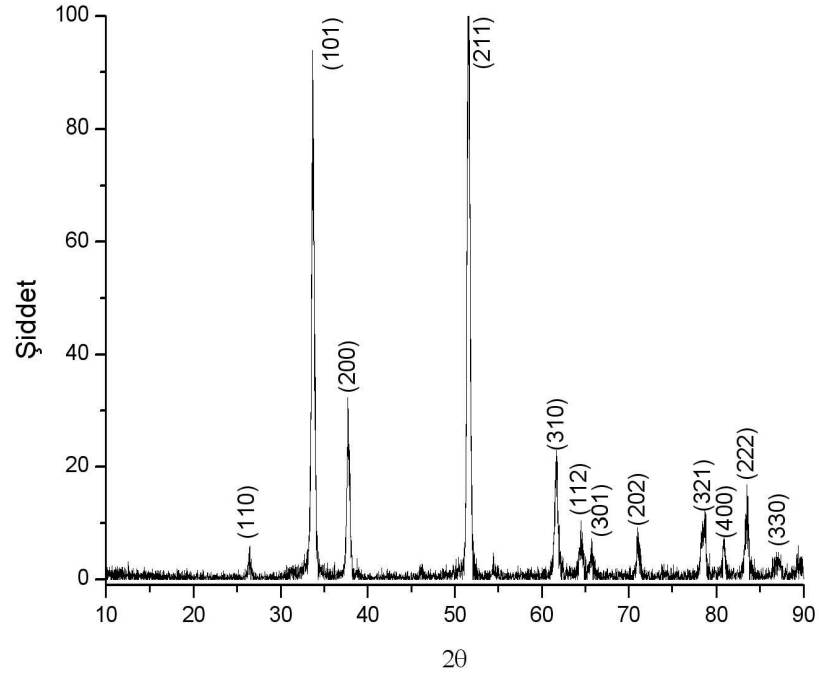




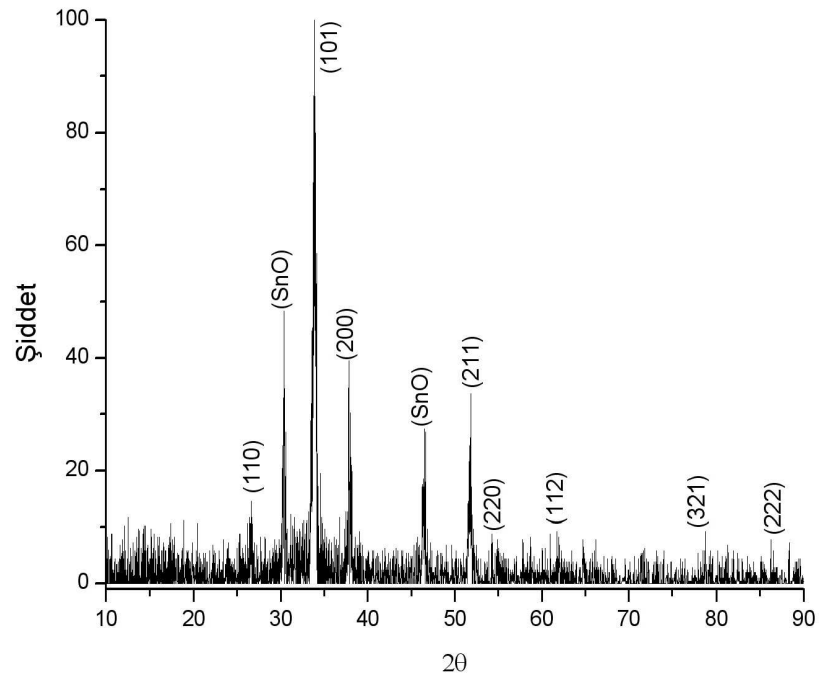
Şekil 5.30. 500°C’de 30 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları



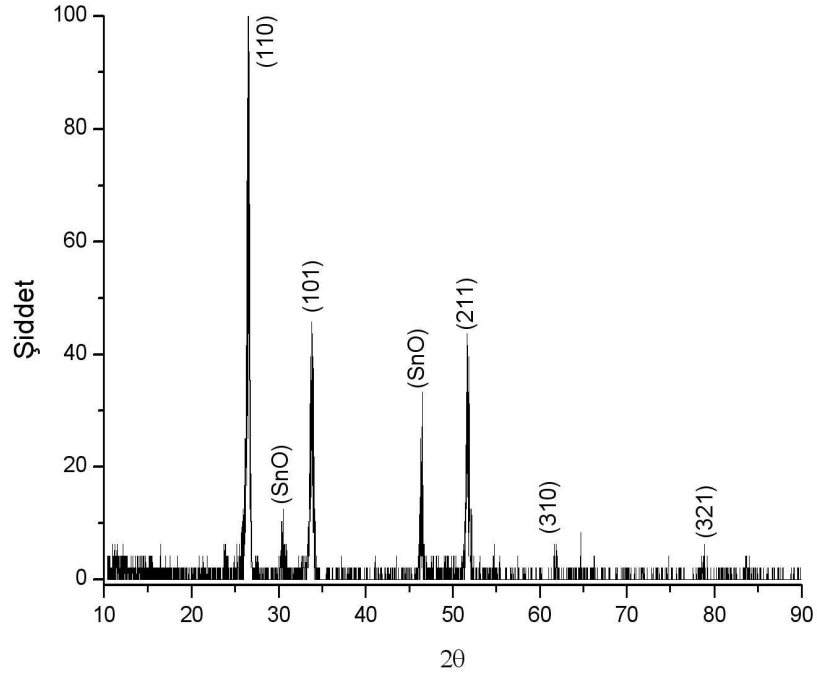
Şekil 5.31. 500°C’de 45 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları



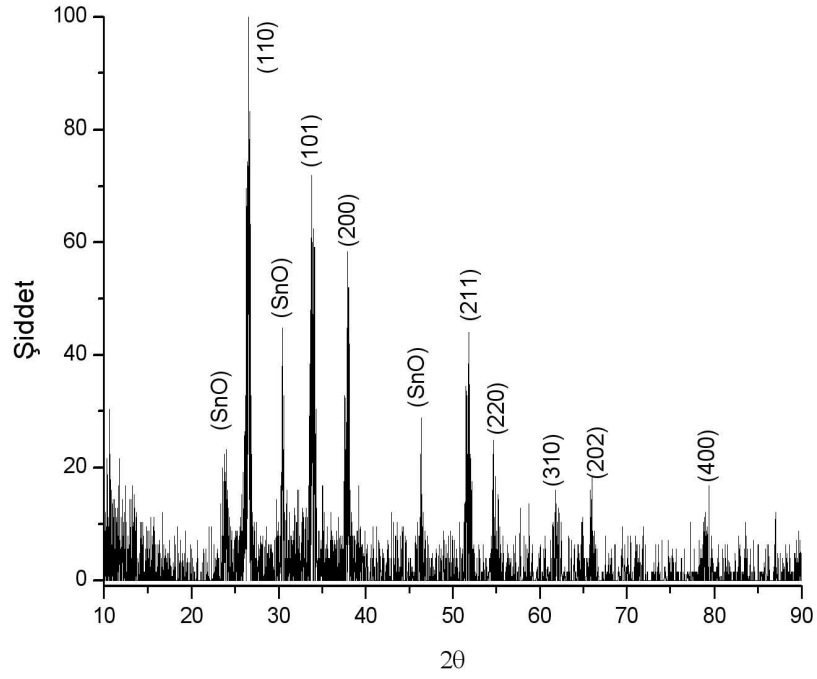
Şekil 5.32. 500°C'de 60 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları



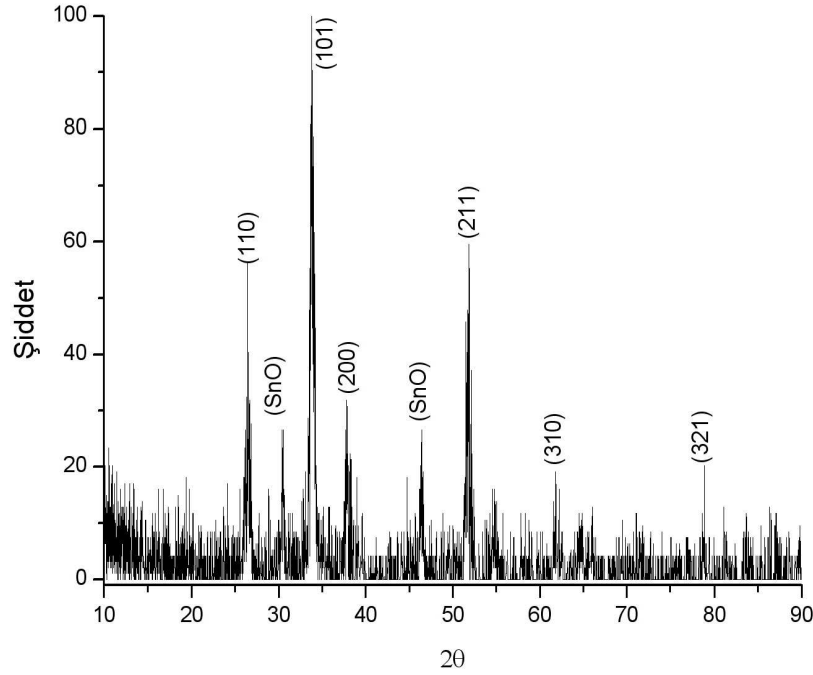
Şekil 5.33. 600°C'de 15 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları



Şekil 5.34. 600°C'de 30 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları



Şekil 5.35. 600°C'de 45 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları



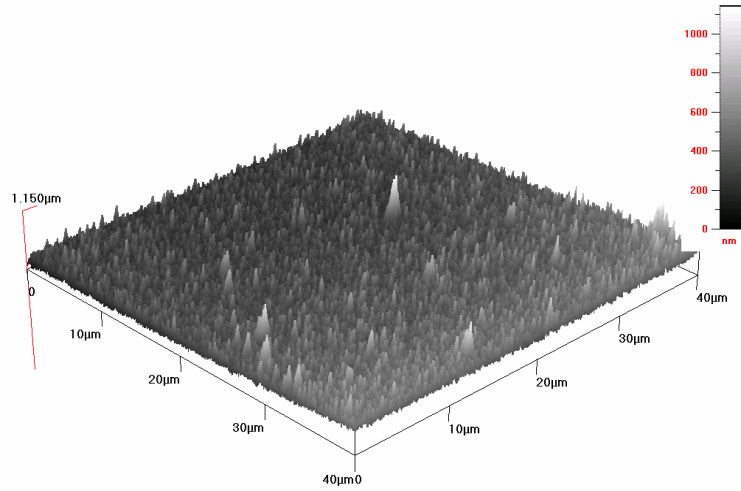
Şekil 5.36. 600°C'de 60 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları

#### 5.4. Kaplamaların AFM Analizi

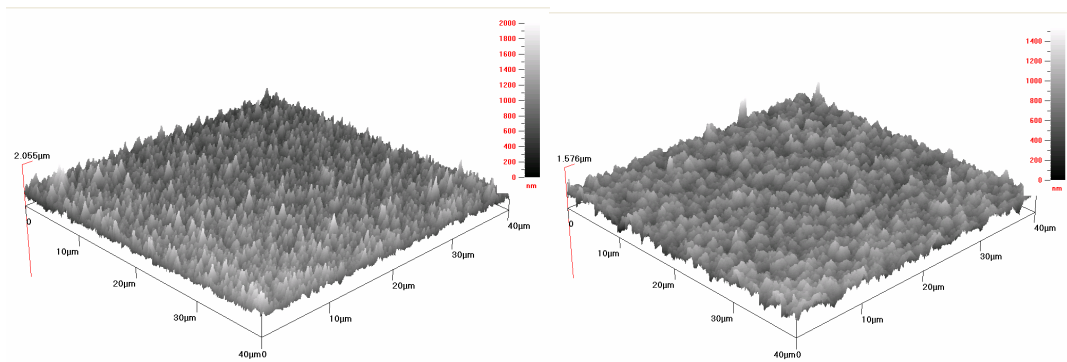
Kaplamaların Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile yüzey topografisi ölçülmüştür (Şekil 5.37.-40) AFM ölçümleri sonrası büyüme sistemleri (morfolojileri) incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda kısa süreli yapılan kaplamaların yüzey pürüzlülüğünün daha fazla olduğu görülmüştür. Kaplama sıcaklığının artmasıyla tanelerin kabalaştığı ve bu kabalaşma sonucunda yüzey pürüzlülüğünün arttığı gözlemlenmiştir. AFM sonuçları incelendiğinde, SnO<sub>2</sub> tanelerinin çekirdeklenip bir yönde büyüdüğü ve belirli bir boydan sonra yapının genişlediği görülmüştür. Bu genişlemenin ise yüzey pürüzlülüğünü düşürdüğü gözlemlenmiştir. 400°C de 60 dakika süreyle yapılan kaplamaların yüzey pürüzlülüğü 1,150 µm olup, büyüme sisteminin ise ince fibersi yapılar şeklinde olduğu gözükmemektedir. 500°C yapılan kaplamaya bakıldığında 15 dakika süreyle yapılan kaplamanın yüzey pürüzlülüğü 2,055µm iken, 60 dakika süreyle yapılan kaplamanın yüzey pürüzlülüğü 1,576 µm olmaktadır. 500°C de yapılan kaplamaya bakıldığında, 400°C de yapılan kaplamalara göre yüzey pürüzlülüğünün ve tane çapının daha büyük olduğu görülmektedir. 500°C de 15 ve 60 dakika süreyle yapılan kaplamalar incelendiğinde, 60 dakika süreyle

yapılan kaplamanın yüzey pürüzlülüğü 15 dakika süreyle yapılan kaplamaya göre daha az, tane çapları ise daha büyüktür. 600°C de 15 dakika süreyle yapılan kaplamanın yüzey pürüzlülüğü, 400 ve 500°C deki kaplamalara göre daha fazladır ve tene çapları kıyaslandığında daha büyüktür.

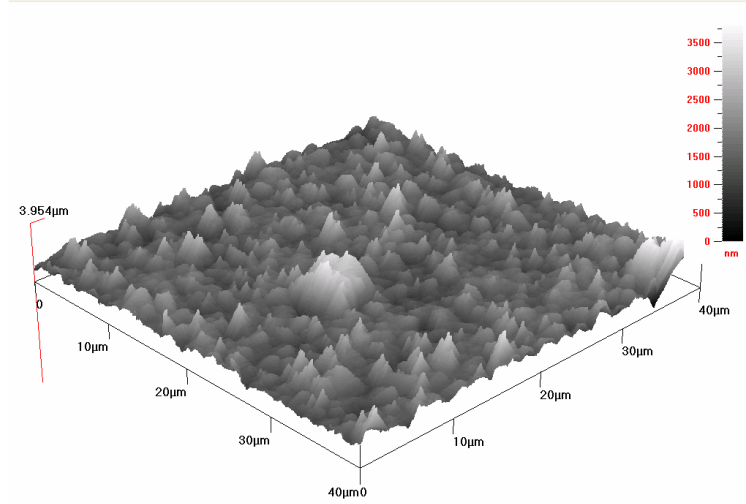
Kaplamaların yüzey yapıları incelendiğinde SnO<sub>2</sub> in önce nano olarak çekirdeklendiği, daha sonra ise belirli bir düzlemde fibersi bir büyüme gösterdiği görülmüştür (Şekil 5.40). Büyüyen bu fibersi yapının belirli bir boya ulaştıktan sonra büyümenin farklı yönlerde gelişerek tanelerin kabalaştığı SEM, XRD ve AFM yapılarının birlikte incelenmesinden anlaşılmıştır.



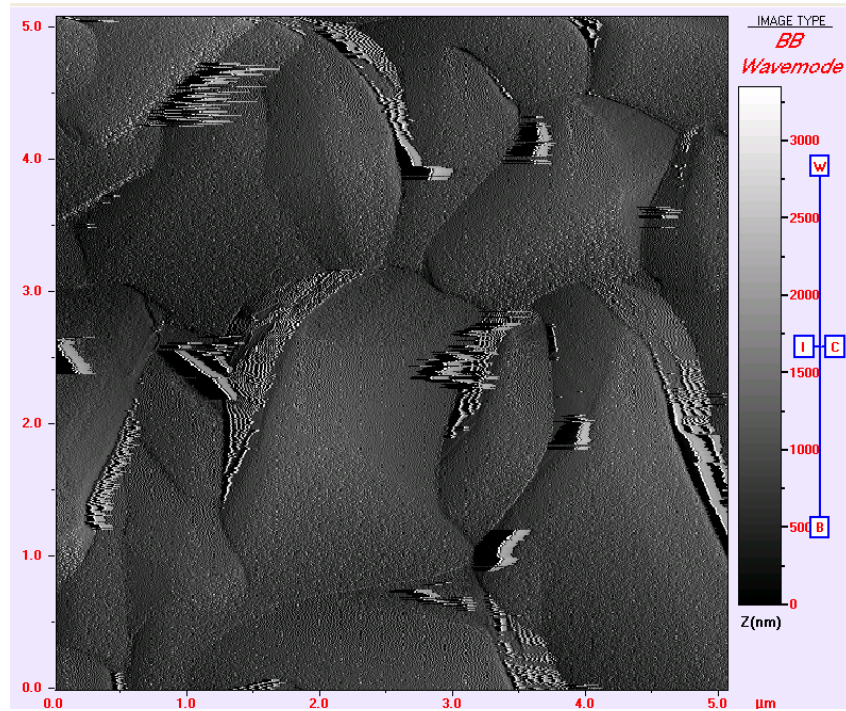
Şekil 5.37. 400°C’de 60 dakika yapılan kaplamanın AFM sonuçları



Şekil 5.38. 500°C’de 15 ve 60 dakika yapılan kaplamanın AFM sonuçları



Şekil 5.39. 600°C'de 60 dakika yapılan kaplamanın AFM sonuçları



Şekil 5.40. 600°C'de 15 dakika yapılan kaplamanın AFM ile yüzey taraması

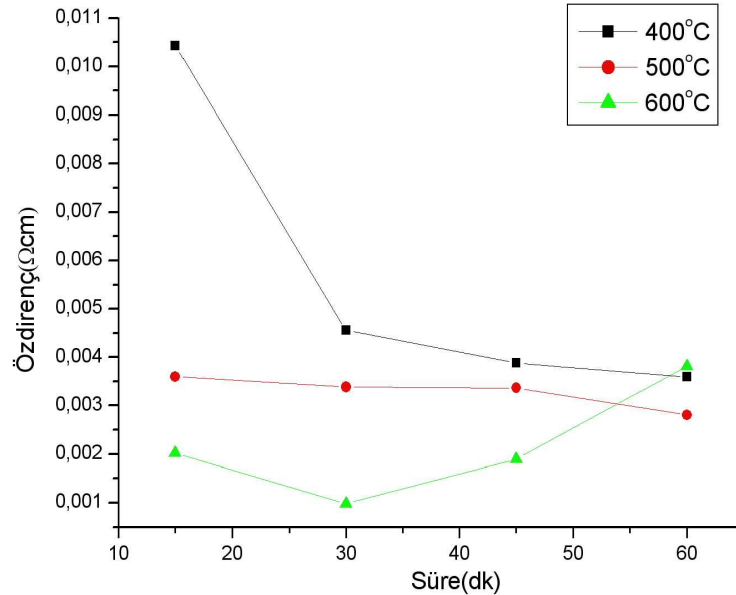
## 5.5. Elektriksel Özellikler

Elektriksel özelliklerin tespiti için dört uç (four probe) yöntemi kullanılmıştır. Yarı iletken özelliği olan SnO<sub>2</sub> kaplamalarının öz dirençleri doğrudan ölçülmüştür. Dört noktali ölçüm cihazı ile farklı sıcaklık ve sürelerde yapılan kaplamaların özdirenç ve elektriksel iletkenliklerinde oluşan değişim gözlenmiştir. Sıcaklığın ve sürenin

artmasıyla öz dirençte düşüş gözlenmiştir. Bu düşüşün nedeni, sıcaklığın ve sürenin artması sonucu tanelerin büyümesi ve tane sınırlarının yüzey alanının azalması, dolayısıyla yapıda kusurlu bölgelerin azalması, öz direncin düşmesine iletkenliğin artmasına neden olmuştur. Bu ölçümler sonrasında kaplamaların öz dirençleri, yarı iletkenler bölgesinde olduğu gözlenmiştir. Grafikteki ve tablodaki sonuçlara göre 600°C deki 45 ve 60 dk süreyle yapılan kaplamaların öz dirençlerindeki artışın nedeni, yapıda bir miktar SnO bulunmasından kaynaklanmaktadır. Bu sıcaklıkta yapıda SnO bulunduğu XRD sonuçlarından anlaşılmaktadır (Şekil 5.35-36.) SnO nun elektriksel direnci SnO<sub>2</sub> ye göre daha yüksek olması öz direnci artırmakta ve iletkenliği düşürmektedir.

Tablo 5.1. Farklı sıcaklık ve sürelerde Üretilen kaplamaların öz direnç ölçümü

Sıcaklık-süre(dk.)	Özdirenç (Ω.cm)	Sıcaklık-süre(dk.)	Özdirenç (Ω.cm)	Sıcaklık-süre(dk.)	Özdirenç (Ω.cm)
400-15	0,010433	500-15	0,003599	600-15	0,002021
400-30	0,004556	500-30	0,003384	600-30	0,000980
400-45	0,003879	500-45	0,003366	600-45	0,001898
400-60	0,003593	500-60	0,002807	600-60	0,003811

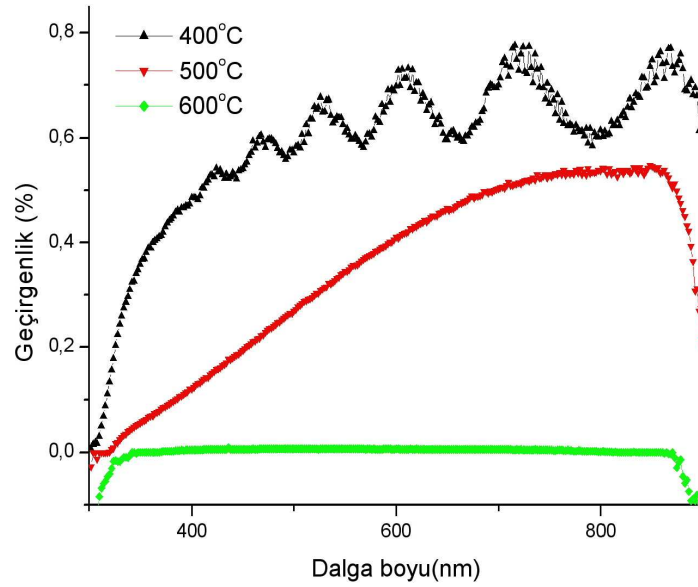


Şekil 5.41. 400, 500 ve 600°C de 15, 30, 45 ve 60 dakika süreyle yapılan kaplamaların öz direnç ölçümü sonuçları

## 5.6. Optik Özellikler

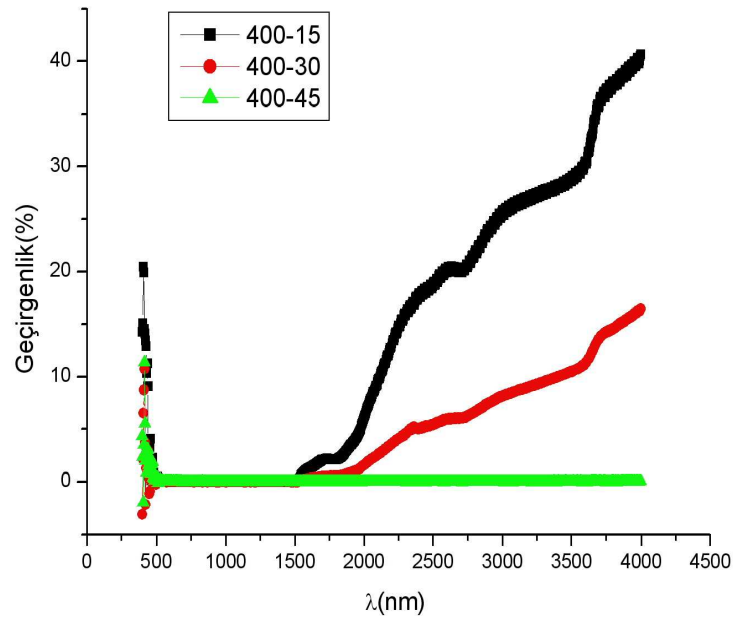
Görünür bölgedeki(350-850 nm dalga boyundaki) optik geçirgenlik ölçümü sonrası sıcaklığın artışıyla optik geçirgenliğin azaldığı gözlemlenmiştir. Aynı sıcaklıkta farklı sürelerde yapılan kaplamaların optik geçirgenliklerinde belirgin bir fark olmadığı görülmüştür. Kaplama kalınlığının artması optik geçirgenliğin düşmesine neden olmuştur.

Kızıl ötesi bölgedeki optik geçirgenlik ölçümü sonrası, 400°C de sürenin artışıyla kızıl ötesi ışın geçirgenliği azalmıştır. 400°C de 45 dk süre ile yapılan kaplamada ve bu sıcaklık ve sürenin üzerinde üretilen kaplamalarda, kızıl ötesi ışınların geçişi tamamen engellenmiştir. Şekil 5.44-c deki grafikte'de görüldüğü gibi 600°C deki 45 ve 60 dk süreyle yapılan kaplamalarda bir miktar kızıl ötesi ışını geçmiş ve bunun nedeni olarak ise yapıda bir miktar SnO'in bulunmasıdır.

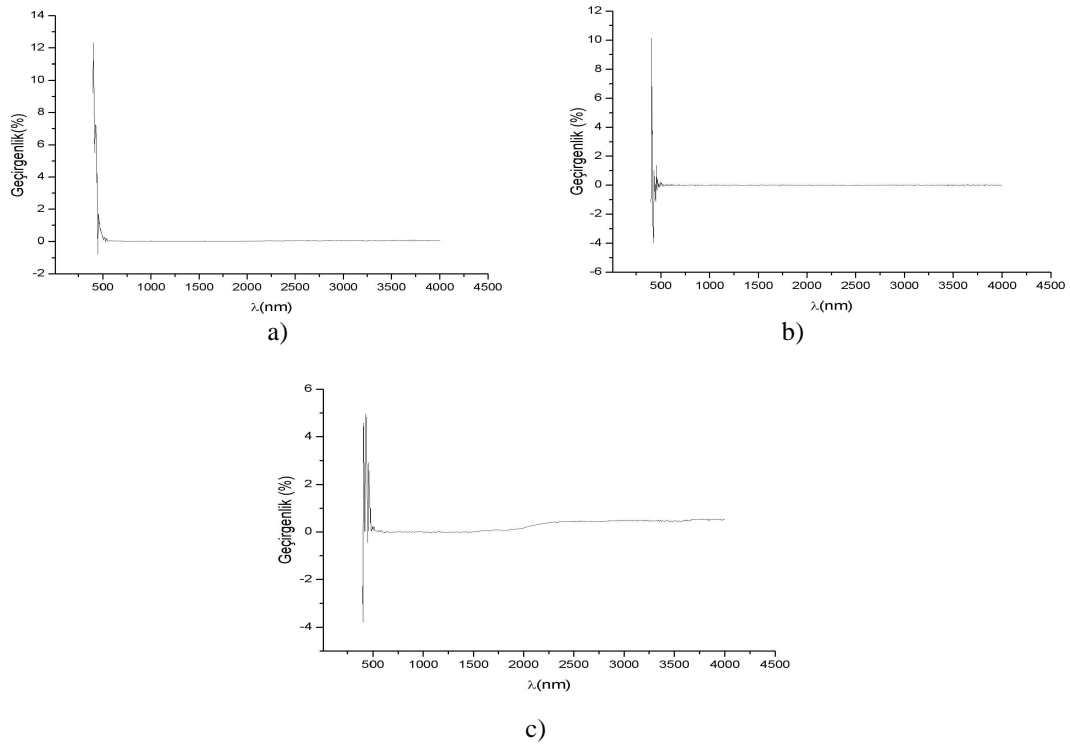


Şekil 5.42. 400, 500 ve 600°C'de 30 dakika süreyle yapılan kaplamaların görünür bölgedeki geçirgenliklerinin ölçümü





Şekil 5.43. 400°C’de 15, 30 ve 45 dakika süreyle yapılan kaplamaların kızıl ötesi bölgedeki geçirgenliklerinin ölçümü



Şekil 5.44. a) 500°C’de 30 dakika b) 600°C’de 30 dakika c) 600°C’de 60 dakika süreyle yapılan kaplamaların kızıl ötesi bölgedeki geçirgenliklerinin ölçümü

## BÖLÜM 6.GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 6.1. Sonuçlar

Bu çalışmada Kimyasal Buhar Biriktirme(CVD) yöntemi uygulanarak kalay oksit kaplamalar üretilmeye çalışılmıştır. Bu amaca ulaşabilmek için çeşitli sıcaklıklarda ve farklı sürelerde kaplama deneyleri yapılmıştır. Bu denemeler sonucu üretilen numuneler Taramalı elektron mikroskobu(SEM), X-ışınları difraksiyonu(XRD) Atomik kuvvet mikroskobu(AFM) Dört noktalı öz direnç ölçümü, optik ve kızıl ötesi(Infrared) spektrometreleri ile incelenmiş aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Aynı sürelerde farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde sıcaklık arttıkça tane çapının arttığı gözlenmiştir.
2. Aynı sürelerde farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde sıcaklık arttıkça kaplama kalınlının arttığı görülmüştür.
4. Düşük sıcaklıklarda büyümenin reaksiyon kontrollü olduğu sıcaklığın artmasıyla arttığı yüksek sıcaklıklarda difüzyon kontrollü olduğu gözlenmiştir.
5. Deneme yapılan sıcaklıklarda(400-600°C) SnO<sub>2</sub> nin kararlı olduğu görülmüştür.
6. Sıcaklık ve süre değişimiyle SnO<sub>2</sub> nin büyüme düzlemleri değişmiştir.
7. Çekirdekleşme sonrası büyümenin önce belirli düzlemlerde başladığı ve ilerlediği belirli bir boydan sonra büyümen yön değiştirerek tanelerin genişlediği görülmüştür.
8. Kaplama sıcaklığı ve süresinin artmasıyla öz dirençte azalma iletkenlikte artma görülmüştür

9. Kaplamanın sıcaklığı arttıkça yüzey pürüzlülüğü arttığı kaplama süresi uzadıkça yüzey pürüzlülüğü azaldığı gözlenmiştir.

10. Kaplama sıcaklığının artması optik geçirgenliği (görünür bölgede ve kızıl ötesi bölgede) düşürmüş kaplama süresinin değişmesi optik geçirgenlikte bir değişiklik olmamıştır.

11. Yapıda SnO bulunması elektriksel direnci artırmakta iletkenliği düşürmektedir

12. Yapıda SnO bulunması kızıl ötesi yansıtıcılığı kötü yönde etkilemektedir.

## 6.2. Öneriler

1. Kaplamada In, Sb, Pd vb elementlerin etkisi incelenebilir
2. Kaplama yapılmış malzemeler tavlama yapıldıktan sonra özellikleri yeniden incelenip sonuçlar karşılaştırılabilir
3. Farklı prokorsörlerle kaplama yapılıp sonuçlar karşılaştırılabilir
4. Plazma CVD ile kaplama yapılıp özellikleri karşılaştırılabilir
5. Vakum ortamında CVD yapılıp özellikler incelenebilir
6. Farklı altlık malzemeleriyle kaplama yapılıp özellikler karşılaştırılabilir
7. Kaplamaların bataryalar için Anot verimi incelenebilir
8. Kaplama özelliklerini artırabilmek için tercihi yönlenme sağlamak için kaplama yapılabilir

## KAYNAKLAR

- [1] PATİLA, P.S., KAWARA, R.K., SETHB, T., AMALNERKARB, D.P., CHİGAREA, P. S., Effect of substrate temperature on structural, electrical and optical properties of sprayed tin oxide (SnO<sub>2</sub>) thin films, *Ceramics International* 29 (2003) 725–734
- [2] REİMANN, K., and STEUBE, M., Experimental Determination Of The Electronic Band Structure Of SnO<sub>2</sub> Solid State CommmCcations, Vol. 105, No. IO, PP. 649-652, 1998
- [3] DAVAZOGLU, D., Optical properties of SnO 2 thin films grown by tmospheric pressure chemical vapour deposition oxidizing SnCl<sub>4</sub>, *Thin Solid Films* 302 (1997) 204-213
- [4] SEKHAR, C. R., MALAY, K. K., DHRUBA, D., Preparation and study of doped and undoped tin dioxide films by the open air chemical vapour deposition technique, *Thin Solid Films* 307 (1997) 221-227
- [5] ÖZDEMİR, A. R., Kalay Oksit (SnO<sub>2</sub>) İnce Filmlerinde Elektriksel İletkenliğin ve Işık Geçirgenliğinin İncelenmesi Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 1992
- [6] KIRK, R.E., and OTHMER, D. E., 1953. *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 14, 161-162
- [7] <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Sn/key.html>
- [8] ZHENGUO, J., LİNA Z., ZUOPENG, H., QİANG, Z., CHEN, C., Transparent p-type conducting indium-doped SnO<sub>2</sub> thin films deposited by spray pyrolysis, *Materials Letters* 60 (2006) 1387–1389
- [9] KİMA, K., YOONB, S., LEEC, W., KİMB, K., Surface morphologies and electrical properties of antimony-doped tin oxide films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition *Surface and Coatings Technology* 138Ž2001.229\_236
- [10] SZANYİ, J., The origin of haze in CVD tin oxide thin films *Applied Surface Science* 185 (2002) 161–171

- [11] FANGA, T., CHANG, W., Effect of freon flow rate on tin oxide thin films deposited by chemical vapor deposition, Applied Surface Science 220 (2003) 175–180
- [12] RAJARAM, A., GOSWAMİ, Y.C., RAJAGOPALAN, S. B., GUPTA, V. K., Optical and structural properties of SnO<sub>2</sub> films grown by a low-cost CVD technique, School of Studies in Physics, Jiwaji University, Gwalior 474 011 (MP), India bMaterials Science Division, IGCAR, Kalpakkam, India Received 15 March 2001; received in revised form 30 July 2001; accepted 4 August 2001
- [13] KARADAS, V., Yüksek sıcaklıklarda ısı yalıtımı ve korozyona dayanıklılık sağlayan metalik ve seramik katmanlı yüzey kaplamalarının bozunma nedenleri ve Önleme yöntemlerinin incelenmesi
- [14] ÖZKAN, İ., Nanoteknolojik Yöntemler İle Malzemenin Yüzey Özelliklerinin İyileştirilmesi Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Temmuz, 2006 İzmir
- [15] ERDEMİR, A., Novel Approaches to the Development of Multifunctional Nanocomposite Coatings Argonne National Laboratory Energy Systems Division Tribology Section Argonne, IL 60439 USA NANOTECHNOLOGY RESEARCH FORUM METU-Ankara October 16-20, 2006
- [16] MOL, A. M B. V., Chemical vapour deposition of tin oxide thin films / by Antonius M.B. van Mol. – Eindhoven : Technische Universiteit Eindhoven, 2003. Proefschrift. – ISBN 90-386-2715-7 NUR 913
- [17] PARLAR, H., Kaplamalar ve ince Fimler, Şişe Cam teknik Bülten, 1991
- [18] BATZİLL, M., DİEBOLD, U., The surface and materials science of tin oxide Department of Physics, Tulane University, 6400 Freret St., Stern Hall 2001, New Orleans, LA 70118, United States

## ÖZGEÇMİŞ

Ramazan KARSLIOĞLU, 1980 yılında DÜZCE / Akçakoca ilçesinde doğdu. İlk öğretimini Akçakoca / Kurukavak köyünde, orta öğrenimini Düzce'de tamamladı. 2002 yılında Selçuk Üniversitesinde Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu Makine Bölümün den ön lisansı tamamladı. 2005 yılında Sakarya Üniversitesinde Metalurji ve Malzeme Bölümünde Lisans öğrenimini tamamladı. 2005 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisansa başladı. Halen yüksek lisansı devam etmektedir.