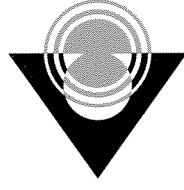


2008-16
✓



TÜBİTAK

TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU
THE SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

Temel Bilimler Araştırma Grubu
Basic Sciences Research Grant Group

**Nano Kristalin Kalay (Sn) ve Kalay Oksit (SnO₂) İletken
Kaplamlar**

Proje No: 105T260

Prof. Dr. Hatem AKBULUT

Doç.Dr. Ahmet ALP

Araş. Gör. Mehmet Oğuz GÜLER

Araş. Gör. Ramazan KARSLIOĞLU

Met. Malz. Yük. Müh. Miraç ALAF

Met. Malz. Yük. Müh. Mehmet UYSAL

NİSAN 2008
SAKARYA

ÖNSÖZ

Nanoteknoloji vizyonunun ortaya çıkışı, 1960 yılında fizikçi Richard Feynman'ın ünlü konuşmasına dayanmaktadır. Minyatürize edilmiş cihazlar ile nano yapıların ölçülebileceği gibi çok daha hassas ve yüksek performanslı sistemler geliştirileceği günümüzde artık anlaşılmalı bir gerçektir. Nano cihazların dizaynı için de, atom ve moleküler temelde üretim süreçlerini kontrol ederek malzeme üretmek kaçınılmazdır. TÜBİTAK-TBAG tarafından desteklenen bu araştırma çalışmasında özellikle Li esaslı iyon pilleri, sensörler, güneş panelleri ve yarı iletken teknolojilerinde kullanılan kalay ve kalay oksit kaplamaların üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen ince film kaplamaların özellikleri açısından uygulamaya aktarılabilir özellikte olduğu anlaşılmıştır.

105T260 kod ve "Nano Kristalin Kalay (Sn) ve Kalay Oksit (SnO₂) İletken Kaplamalar" başlığı altında bu çalışmamızı maddi olarak destekleyen TÜBİTAK (Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu)' a teşekkür ve şükranlarımızı sunarız. Çalışmamızın her safhasında yakın ilgilerini eksik etmeyen TÜBİAK TBAG (Temel Bilimler Araştırma Grubu) yönetici ve çalışanlarına da teşekkür ederiz.

Proje Ekibi

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
TABLolar LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
Abstract	xii
Özet	xiii
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. KALAYOKSİT İNCE FİLMLER	2
2.1. Kalay ve Kalay Bileşikleri	2
2.2. Kalayoksit İnce Filmler	3
2.3. Kalayoksitin Kullanım Alanları	5
2.3.1. Li-iyon piller	5
2.3.2. Gaz sensörleri	8
2.4. Kalayoksit Filmlerin Üretim Yöntemleri	9
2.4.1. Termal buharlaştırma prosesi	9
2.4.1.1. Buhar basıncı	10
2.4.1.2. Buharlaşan malzemenin akış dağılımı	13
2.4.1.3. Buharlaşma kaynakları	14
2.4.1.4. Termal buharlaştırma sistemi	19
2.4.1.5. Termal buharlaştırmanın avantaj ve dezavantajları	21
2.4.2. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)	23
2.4.2.1. CVD yöntemiyle kalay oksit biriktirme	25
2.4.3. Elektrolitik Kaplama	35
2.4.3.1. Elektrolitik kalay kaplama	37
2.4.4. Plazma Oksidasyon	38
2.4.5. RF Sıçratma	40
2.4.6. Sprey Piroliz Yöntemi	41
BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	43
3.1. Termal Buharlaştırma ve Plazma Oksidasyon ile Kalay Oksit İnce Filmlerin Üretimi	44

3.2. Kimyasal Buhar Biriktirme(CVD) Yöntemiyle Kalay Oksit(SnO ₂) Kaplamaların üretilmesi	46
3.3. Elektrolitik Kalay Kaplama Ve Plazma Oksidasyon Yöntemi İle Üretilen SnO ₂ Kaplamalar	49
3.3.1. Elektrolitik kalay kaplama	49
3.3.1.1. Numunelerin hazırlanması	49
3.3.1.2. Banyonun hazırlanışı	50
3.3.1.3. Elektrolitik kaplama çalışmaları	50
3.3.2. Elektrolitik kalay kaplamaların plazma oksidasyon çalışmaları	51
3.4. RF Manyetik Sıçratma Tekniği	52
3.5. Kaplama Tabakasının Karakterizasyonu	53
3.5.1. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi	53
3.5.2 X-ışınları Difraksiyon (XRD) analizi	53
3.5.3. Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) analizi	54
3.5.4. Elektriksel özelliklerin karakterizasyonu	55
3.5.5. Optik özelliğin karakterizasyonu	56
3.5.5.1. Görünür bölgedeki geçirgenliğin ölçümü	56
3.5.5.2. Kızılötesi (infrared) bölgedeki geçirgenliğin ölçümü	56
BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	57
4.1. Termal Buharlaştırma ve Plazma Oksidasyon Yöntemiyle Kalayoksit Filmlerin Üretimi	57
4.1.1. Termal buharlaştırmayla oluşturulan kalay filmler	57
4.1.2. Plazma oksidasyon ile SnO ₂ filmlerin üretimi	60
4.1.3. Termal Buharlaştırma İle Üretilen Kalay Oksit Filmlerin Elektriksel Özellikleri	79
4.2. Kimyasal Buhar Biriktirme(CVD) Yöntemiyle Kalayoksit Filmlerin Üretimi	81
4.2.1. CVD Yöntemi ile üretilen kaplamaların SEM analizi	81
4.2.2. CVD Yöntemi ile üretilen kaplamaların EDS Analizi	89
4.2.3. CVD Yöntemi ile üretilen kaplamaların XRD Analizi	96
4.2.4. CVD Yöntemi ile üretilen kaplamaların AFM Analizi	104
4.2.5. CVD Yöntemi ile üretilen kaplamaların elektriksel özellikleri	107
4.2.6. CVD Yöntemi ile üretilen kaplamaların optik özellikler	108
4.3 Elektrolitik Kalay Kaplama Sonrası Plazma Oksidasyon Yöntemiyle Üretilen Kalay Oksit Filmler	110
4.3.2. Plazma Oksidasyon Çalışmaları	112

4.4.RF Manyetik Sıçratma Tekniği	122
BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	131
5.1. Sonuçlar	131
5.2. Öneriler.....	133
KAYNAKLAR.....	135
TÜBİTAK PROJE ÖZET BİLGİ FORMU	141

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. SnO ₂ filmlerinin uygulama alanları	5
Tablo 2.2. Üç farklı pilin özelliklerinin karşılaştırılması.....	6
Tablo 3.1. Termal buharlaştırma ve plazma oksidasyon ile kalay oksit üretim parametreleri	45
Tablo 3.2. Deneyde uygulanan sıcaklık ve süre değişkenleri	47
Tablo 3.3. Elektrolitik kalay kaplama banyosu bileşimi.....	50
Tablo 3.4. Elektrolitik kalay kaplama parametreleri.....	51
Tablo 3.5. Plazma oksidasyon çalışma şartları	52
Tablo 4.1. Saf kalay filmlerin biriktirildikleri ortam basıncına bağlı tekstür katsayıları.....	60
Tablo 4.2. Kalay oksit filmlerin tane boyutları	63
Tablo 4.3. SnO ₂ filmlerin tekstür katsayıları.....	63
Tablo 4.4. Altlık sıcaklığı ve kaplama süresinin fonksiyonu olarak kaplama kalınlığı ve tane boyutunda meydana gelen değişimler.....	81
Tablo 4.5. CVD yöntemi ile üretilen kaplamalarda tekstür analizi sonucu elde edilen değerler.	104
Tablo 4.6. Farklı sıcaklık ve sürelerde Üretilen kaplamaların öz direnç ölçümü	107
Tablo 4.7. Farklı plazma atmosferleri ve RF güçlerinde üretilmiş olan ince filmlerin deneysel olarak gözlemlenmiş X-ışınları difraksiyon verilerinden elde edilmiş olan tekstür katsayıları.	124

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Sn-O faz diyagramı	3
Şekil 2.2. a) SnO'nun kristal yapısı. B) SnO'nun (100) düzlemi c- SnO ₂ 'nin (101) düzlemi... 3	3
Şekil 2.3. Kalayoksitin kafes yapısı.....	4
Şekil 2.4. Hacimsel ve spesifik enerji yoğunluklarına bağlı olarak pil türlerinin karşılaştırılması	7
Şekil 2.5. Tipik bir lityum iyon pil hücresinin şematik olarak gösterimi.	8
Şekil 2.6. Yarı iletken gaz sensör malzemesi olarak SnO ₂ 'ye gazların etkisi.	9
Şekil 2.7. Bazı malzemelerin denge buhar basınçları.....	11
Şekil 2.8. Lityum ve gümüşün buhar basınçları.....	11
Şekil 2.9. Bazı malzemelerin vakumdaki serbest yüzey buharlaşma hızları. “•” ergime sıcaklıklarını göstermektedir.....	12
Şekil 2.10. Bir nokta kaynağından akış dağılımı (a) buharlaşan atomların bir nokta kaynağından dağılımı (b) kaynak üzerindeki düz bir yüzeyde oluşan filmin kalınlık dağılımı.....	14
Şekil 2.11. Dirençle ısıtılan buharlaşma kaynakları.....	16
Şekil 2.12. Çeşitli elektron ışını kaynakları.....	17
Şekil 2.13. Vakum biriktirme sistemi.....	20
Şekil 2.14. CVD biriktirme sırasında gerçekleşen adımlar.....	24
Şekil 2.15. Kimyasal Buhar Biriktirme(CVD) yöntemleri.....	26
Şekil 2.16. Kimyasal Buhar Biriktirme yöntemiyle SnO ₂ filmlerini büyütme sistemi	27
Şekil 2.17. Elektoron mikroskopuyla çekilmiş çeşitli kalay oksit malzemeler; a)SnO, b)balık kılıçığı yapısında SnO ₂ , c) kübik yapıda SnO ₂ , d)iğnesel yapıda SnO ₂ , e) SnO ₂ hüzmesi.....	28
Şekil 2.18. SnCl ₂ nin kristal yapısı.....	30
Şekil 2.19. SnCl ₂ prokorsörü ile yapılan kaplamalarda reaktör sıcaklığının büyümeye etkisi.....	30
Şekil 2.20. SnCl ₄ nin kristal yapısı.....	31
Şekil 2.21. SnCl ₂ prekorsörü ile yapılan kaplamalarda reaktör sıcaklığının büyümeye etkisi.....	31
Şekil 2.22. SnCl ₂ prekorsörü ile yapılan kaplamalarda reaktör sıcaklığının büyümeye etkisi.....	32
Şekil 2.23. CVD yöntemiyle Sn(CH ₃) ₄ + O ₂ Prokorsörü ile SnO ₂ incefilm üretiminin akış şeması.....	33
Şekil 2.24. CVD yöntemiyle Sn(CH ₃) ₄ + O ₂ Prokorsörü ile SnO ₂ incefilm üretiminin akış şeması.....	33
Şekil 2.25. CVD SnO ₂ kaplamada sürersisinin öz direnç üzerindeki etkisi.....	34
Şekil 2.26. Kaplama hücresi.....	35
Şekil 2.27. Elektrolitik metal kaplamada gerçekleşen adımlar.....	36
Şekil 2.29. Şematik olarak RF kaplama cihazının gösterimi.....	41
Şekil 2.30. Film büyümesinin sıcaklığa bağlılığı	42
Şekil.3.1. ONC MT 200 model çok fonksiyonlu kaplama cihazı.....	46
Şekil 3.2. Kimyasal buhar biriktirme sisteminin şematik gösterimi.....	48
Şekil 3.3. Şekil 3.2 de şematik olarak gösterilen sistemin; a) reaktör bölümü, b) Buharlaştırma kısmı	49

Şekil 3.4. Plazma oksidasyon sistemi.	51
Şekil 3.5. a) Dört noktalı uç ile öz direnç ölçüm cihazının fotoğrafı ve b) sistemin öz direnç ölçüme prensibini gösteren şematik temsili.	55
Şekil 4.1. a) 0,5 Pa Ar b) 1 Pa Ar c) 1,5 Pa Ar atmosferinde buharlaştırılan Sn filmlerin SEM görüntüleri.....	57
Şekil 4.2. Sn kaplamada tane boyutuna ortam basıncının etkisi.....	58
Şekil 4.3. Farklı Ar basınçlarında buharlaştırılmış saf kalay filmlerin XRD paterni	59
Şekil 4.4. 0,5 Pa Ar basıncında termal olarak buharlaştırılmış kalay filminin 200°C altlık sıcaklığında ve üç farklı O ₂ kısmi basıncında yapılan plazma oksidasyon sonrası XRD paterni	61
Şekil 4.5. 1 Pa Ar basıncında termal olarak buharlaştırılmış kalay filminin 200°C altlık sıcaklığında ve üç farklı O ₂ kısmi basıncında yapılan plazma oksidasyon sonrası XRD paterni	62
Şekil 4.6. 1,5 Pa Ar basıncında termal olarak buharlaştırılmış kalay filminin 200°C altlık sıcaklığında ve üç farklı O ₂ kısmi basıncında yapılan plazma oksidasyon sonrası XRD paterni	62
Şekil 4.7. 0,5 Pa Ar basıncında biriktirilen kalay filmlerinin plazma oksidasyon yöntemiyle oksidasyonu sonucu elde edilen kalay oksit kaplamanın SEM görüntüleri (a) % 12,5 O ₂ , (b) % 25 O ₂ (c) % 50 O ₂	64
Şekil 4.7.(devam) 0,5 Pa Ar basıncında biriktirilen kalay filmlerinin plazma oksidasyon yöntemiyle oksidasyonu sonucu elde edilen kalay oksit kaplamanın SEM görüntüleri (a) % 12,5 O ₂ , (b) % 25 O ₂ (c) % 50 O ₂	65
Şekil 4.8. 1 Pa Ar basıncında biriktirilen kalay filmlerinin plazma oksidasyon yöntemiyle oksidasyonu sonucu elde edilen kalay oksit kaplamanın SEM görüntüleri (a) % 12,5 O ₂ , (b) % 25 O ₂ (c) % 50 O ₂	65
Şekil 4.9. 1,5 Pa Ar basıncında biriktirilen kalay filmlerinin plazma oksidasyon yöntemiyle oksidasyonu sonucu elde edilen kalay oksit kaplamanın SEM görüntüleri (a) % 12,5 O ₂ , (b) % 25 O ₂ (c) % 50 O ₂	66
Şekil 4.10. Kalay oksit (SnO ₂) filminin 3 boyutlu AFM görüntüsü	67
Şekil 4.11. Kalay oksit (SnO ₂) filminin 2 boyutlu AFM görüntüsü	67
Şekil 4.12. %12,5 oksijen oranında, farklı altlık sıcaklıklarında plazma oksidasyonu yapılan SnO kaplamaların XRD paternleri.....	68
Şekil 4.13. %12,5 O ₂ oranında oksidasyon yapılan SnO kaplamalar a) 100°C b) 150°C c) 200°C	69
Şekil 4.14. a)150°C'de %12,5 oksijende oksitlenen numunenin SEM fotoğrafı b) beyaz ok ile gösterilen c) siyah ok ile gösterilen kısım.....	71
Şekil 4.15. 150°C'de %12,5 oksijende oksitlenen numunenin AFM görüntüleri a) 2D yüzey görüntüsü b) 3D yüzey topografisi.....	71
Şekil 4.15(devam). 150°C'de %12,5 oksijende oksitlenen numunenin AFM görüntüleri a) 2D yüzey görüntüsü b) 3D yüzey topografisi	72
Şekil 4.16. 200°C'de %12,5 oksijende oksitlenen numunenin SEM fotoğrafı.....	72
Şekil 4.17. 200°C'de %12,5 oksijen kısmi basıncında oksitlenen numunenin AFM görüntüleri a) 2D yüzey görüntüsü b) 3D yüzey topografisi.....	73
Şekil 4.18. %25 O ₂ oranında oksidasyon yapılan SnO ₂ kaplamalar a) 100°C b) 150°C c) 200°C	74
Şekil 4.19. %25 O ₂ oranında farklı altlık sıcaklıklarında oksitlenen SnO ₂ filmlerin XRD paternleri	75

Şekil 4.20. %50 O ₂ oranında oksidasyon şartında üretilen SnO ₂ kaplamalar a) 100°C b) 150°C c) 200°C	76
Şekil 4.21. %50 O ₂ atmosferinde 200 °C altlık sıcaklığında oksidasyonla üretilen SnO ₂ filminin SEM fotoğrafları	77
Şekil 4.22. %50 O ₂ atmosferinde, farklı altlık sıcaklıklarında oksitlenen numunelerin XRD paternleri	78
Şekil 4.23. Üç farklı altlık sıcaklığında, %50 O ₂ atmosferinde oksitlenen SnO ₂ kaplamaların AFM fotoğrafları a) 100°C b) 150°C c) 200°C	78
Şekil 4.23(decam). Üç farklı altlık sıcaklığında, %50 O ₂ atmosferinde oksitlenen SnO ₂ kaplamaların AFM fotoğrafları a) 100°C b) 150°C c) 200°C.....	79
Şekil 4.24. Kalay oksit filmlerin elektriksel direnç değerleri	80
Şekil 4.25. 400°C 15 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri.....	83
Şekil 4.26. 400°C 30 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri.....	83
Şekil 4.27. 400°C 45 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri.....	84
Şekil 4.28. 400°C 60 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri.....	84
Şekil 4.29.. 500°C'de 15 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri.....	85
Şekil 4.30. 500°C'de 30 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri.....	85
Şekil 4.31. 500°C'de 45 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri.....	86
Şekil 4.32. 500°C'de 60 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri.....	86
Şekil 4.33. 600°C'de 15 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri.....	87
Şekil 4.34. 600°C'de 30 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri.....	87
Şekil 4.35. 600°C'de 45 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri.....	88
Şekil 4.36. 600°C'de 60 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri.....	88
Şekil 4.37. 400°C'de 15 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları	90
Şekil 4.38. 400°C'de 30 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları	90
Şekil 4.39. 400°C'de 45 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları	91
Şekil 4.40. 400°C de 60 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları.....	91
Şekil 4.41. 500°C'de 15 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları	92
Şekil 4.42. 500°C'de 30 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları	92
Şekil 4.43. 500°C'de 45 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları	93
Şekil 4.44. 500°C'de 60 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları	93
Şekil 4.45. 600°C'de 15 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları	94
Şekil 4.46. 600°C'de 30 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları	94
Şekil 4.47. 600°C'de 45 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları	95
Şekil 4.48. 600°C'de 60 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları	95
Şekil 4.49. 400°C 'de 15 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları	97
Şekil 4.50. 400°C'de 30 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları	98
Şekil 4.51. 400°C'de 45 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları	98
Şekil 4.52. 400°C'de 60 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları	99
Şekil 4.53. 500°C'de 15 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları	99
Şekil 4.54. 500°C'de 30 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları	100
Şekil 4.55. 500°C'de 45 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları	100
Şekil 4.56. 500°C'de 60 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları	101
Şekil 4.57. 600°C'de 15 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları	101
Şekil 4.58. 600°C'de 30 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları	102
Şekil 4.59. 600°C'de 45 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları	102
Şekil 4.60. 600°C'de 60 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları	103
Şekil 4.61. 400°C'de 60 dakika yapılan kaplamanın AFM sonuçları.....	105
Şekil 4.62. 500°C'de 15 ve 60 dakika yapılan kaplamanın AFM sonuçları	106

Şekil 4.63. 600°C'de 60 dakika yapılan kaplamanın AFM sonuçları.....	106
Şekil 4.64. 600°C'de 15 dakika yapılan kaplamanın AFM ile yüzey taraması	106
Şekil 4.65. 400, 500 ve 600°C de 15, 30, 45 ve 60 dakika süreyle yapılan kaplamaların öz direnç ölçümü sonuçları	107
Şekil 4.66. 400, 500 ve 600°C'de 30 dakika süreyle yapılan kaplamaların görünür bölgedeki geçirgenliklerinin ölçümü	108
Şekil 4.67. 400°C'de 15, 30 ve 45 dakika süreyle yapılan kaplamaların kızıl ötesi bölgedeki geçirgenliklerinin ölçümü	109
Şekil 4.68. 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	109
Şekil 4.69. 1.5 A/dm ² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle yapılmış elektrolitik Sn kaplamanın SEM görüntüsü	110
Şekil 4.70. 3 A/dm ² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle yapılmış elektrolitik Sn kaplamanın SEM görüntüsü	111
Şekil 4.71. 6 Amp/dm ² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle yapılmış elektrolitik Sn kaplamanın SEM görüntüsü	111
Şekil 4.72. Elektrolitik kalay kaplamaların EDS analizi	112
Şekil 4.73. 6A/dm ² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle üretilmiş elektrolitik kalay kaplamanın, plazma oksidasyonu sonrası elde edilmiş kaplamanın SEM görüntüleri.....	113
Şekil 4.74. 6A/dm ² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyonu sonrası elde edilmiş kaplamanın EDS analizi.....	113
Şekil 4.75. 6A/dm ² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyonu sonrası elde edilmiş kaplamanın XRD analizi.....	114
Şekil 4.76. 6A/dm ² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyonu sonrası elde edilmiş kaplamanın AFM analizi.....	114
Şekil 4.77. 3A/dm ² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyonu sonrası elde edilen kaplamanın SEM görüntüleri.....	115
Şekil 4.78. 3A/dm ² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyonu sonrası elde edilen kaplamanın EDS analizi.....	116
Şekil 4.79. 3A/dm ² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyonu sonrası elde edilen kaplamanın XRD grafiği.....	116
Şekil 4.80. 3A/dm ² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyonu sonrası elde edilen kaplamanın AFM analizi.....	117
Şekil 4.81. 1,5A/dm ² akım yoğunluğunda 30 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyon sonrası SEM görüntüleri	118
Şekil 4.82. 1,5A/dm ² akım yoğunluğunda 30 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyonu sonrası elde edilen kaplamanın EDS analizi.....	119
Şekil 4.83. 1,5 A/dm ² akım yoğunluğunda 30 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyonu sonrası elde edilen kaplamanın XRD analizi.....	119
Şekil 4.84. 1,5 A/dm ² akım yoğunluğunda 30 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyonu sonrası elde edilen kaplamanın AFM analizi.....	120
Şekil 4.85. 147 W RF gücü kullanılarak %100 Argon, % 95 Argon + % 5 Oksijen ve % 90 Argon + % 10 Oksijen plazma atmosferlerinde elde edilmiş olan ince filmlerin X-ışınları paterni.....	122
Şekil 4.86. 160 W RF gücü kullanılarak %100 Argon, % 95 Argon + % 5 Oksijen ve % 90 Argon + % 10 Oksijen plazma atmosferlerinde elde edilmiş olan ince filmlerin X-ışınları paterni.....	123

Şekil 4.87. 212 W RF gücü kullanılarak %100 Argon, % 95 Argon + % 5 Oksijen ve % 90 Argon + % 10 Oksijen plazma atmosferlerinde elde edilmiş olan ince filmlerin X-ışınları paterni.....	123
Şekil 4.88.147 W RF gücü kullanılarak üretilmiş olan SnO ₂ filminin ortalama tane boyutları.....	125
Şekil 4.89. 160 W RF gücü kullanılarak üretilmiş olan SnO ₂ filminin ortalama tane boyutları.....	125
Şekil 4.90. 212 W RF gücü kullanılarak üretilmiş olan SnO ₂ filminin ortalama tane boyutları.....	125
Şekil 4.91. 147 W RF gücü ve saf argon atmosferi altında üretilmiş olan SnO ₂ filminin yüzey görüntüsü (x20 000).....	126
Şekil 4.92. 147 W RF gücü ve % 95 argon + % 5 oksijen atmosferi altında üretilmiş filminin yüzey görüntüsü.....	127
Şekil 4.93. 147 W RF gücü ve % 90 argon + % 10 oksijen atmosferi altında üretilmiş filminin yüzey görüntüsü.....	127
Şekil 4.94. 212 W RF gücü ve saf argon atmosferi altında üretilmiş olan SnO ₂ filminin yüzey görüntüsü.....	127
Şekil 4.95. 212 W RF gücü ve % 95 argon + % 5 oksijen atmosferi altında üretilmiş filminin yüzey görüntüsü.....	128
Şekil 4.96. 212 W RF gücü ve % 90 argon + % 10 oksijen atmosferi altında üretilmiş filminin yüzey görüntüsü.....	128
Şekil 4.97. 147 W RF gücü kullanılarak %95 Argon + %5 Oksijen atmosferinde üretilmiş olan filmin AFM görüntüsü.....	129
Şekil 4.98. 147 W RF gücü kullanılarak %95 Argon + %5 Oksijen atmosferinde üretilmiş olan filmin AFM görüntüsü (farklı skalada).....	129
Şekil 4.99. 147 W RF gücü kullanılarak %95 Argon + %10 Oksijen atmosferinde üretilmiş olan filmin AFM görüntüsü.....	130

Abstract

In this work, tin and tin oxide thin film coatings on steel and glass substrates were deposited by different methods. Thermal evaporation from pure Sn targets and subsequent plasma oxidation, atmospheric pressure CVD, electrodeposition of pure Sn and then plasma oxidation and, RF magnetron sputtering from SnO₂ target techniques were used. SnO₂ deposition by thermal evaporation and RF sputtering yielded to deposit thin films with crystallite size between 10-40 nm. SEM, XRD and AFM analysis showed that crystallite sizes, the preferential growth and texture structures were altered by changing RF power, chamber pressure and substrate temperature. The resistivity values as low as 10⁻⁵ ohm-cm was obtained by using thermal evaporation and subsequent plasma oxidation. At low substrate temperature and deposition time conditions CVD of SnO₂ produced 80-100 nm crystals in spherical grains, while increasing time and temperature resulted to grow pyramidal shaped tin oxide crystals with a gradually decreased optical transparency. Novel crystal morphologies were produced by using electrodeposition of pure Sn and then plasma oxidation technique. The Sn coating at low electrodeposition current densities and then oxidation yielded rod and wire like nano SnO₂ crystals which reported to have high performance when will be applied as anode for Li-ion batteries and sensors.

Keywords: Thin film, nano SnO₂, nano rod, Li-ion batteries, sensors, resistivity, texture, transparency, electrodeposition, plasma oxidation thermal evaporation, RF deposition

Özet

Bu çalışmada farklı metotlar kullanılarak kalay ve kalay oksit ince filmler çelik ve cam altlıklar üzerine biriktirilmiştir. Saf Sn hedef metalinden termal buharlaştırma ve takiben plazma oksidasyon, atmosferik basınçta CVD, saf Sn' den elektrolitik kaplama ve takiben plazma oksidasyon ve RF sıçratma teknikleri ile kristal boyutu 10-40 nm boyutlu ince filmler üretilmiştir. SEM, XRD ve AFM sonuçlarından filmlerin kristal boyutları, tercihli büyüme ve yönlendirmelerinin; RF gücü, oda basıncı ve altlık sıcaklığına bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. Termal buharlaştırma ve takiben yapılan plazma oksidasyon sonucu üretilen filmlerin özdirenç değerleri 10^{-5} ohm-cm kadar düşük mertebelere düşürülmüştür. Düşük altlık sıcaklığında CVD ile üretilen SnO₂ kaplamaların küresel olan tane boyutları biriktirme zamanına bağlı olarak 80-100 nm arasında değişmiştir. Biriktirme süresinin ve sıcaklığın artmasıyla kalayoksit kristalleri azalan optik geçirgenlik ile piramit şekilli yapıya dönüşmüştür. Saf kalaydan elektrolitik kaplama ve takiben yapılan plazma oksidasyon tekniği ile özgün kristal morfolojileri elde edilmiştir. Düşük akım yoğunluğunda yapılan Sn kaplamaların plazma oksidasyonundan sonra Li-iyon pillerinin anot malzemelerinde ve gaz sensörlerinde yüksek performans sağladığı vurgulanan çubuk ve tel benzeri nano SnO₂ yapıları elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: İnce film, nano SnO₂, nano çubuk, Li-iyon piller, sensörler, özdirenç, tekstür, geçirgenlik, elektrolitik kaplama, plazma oksidasyon, termal buharlaştırma, RF biriktirme

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Günümüzde artan teknolojik gelişmelere paralel olarak malzemelerden beklenen özelliklerde de artış beklenmektedir. Farklı malzemelerde bulunan ayrı özelliklerin tümünün bir arada tek bir malzeme de bulunması, günümüz teknolojisinde o malzemenin kullanılabilirliği ve ömrü açısından büyük bir avantajdır. Örneğin optik ve elektriksel uygulamalarda, iletken malzemeler opak (ışığı geçirmeyen), geçirgen malzemeler ise yalıtkan özelliktedir. Halbuki kalayoksit (SnO_2) bir yarı iletken olarak hem geçirgen hem de iletken olup, yüksek geçirgenlik ve iletkenlik özelliklerinin her ikisine de sahiptir.

Li-iyon pillerinde kullanılan karbon anot malzemesinin aksine SnO_2 iki kat daha fazla Li^+ iyonu depolar. Bu da pillerin şarj-depolama kapasitesinde önemli bir artış sağlar. SnO_2 'in Li-iyon pil teknolojisinde anot malzemesi olarak kullanımının en önemli sebebi budur.

SnO_2 ince filmlerinin birçok farklı yöntemle üretilebilmesinin mümkün olduğunun görülmesi ile bu alanda çok önemli çalışmaların yapılmasına neden olmuştur. Ayrıca SnO_2 'ye farklı elementlerin emdirilmesiyle elektriksel ve optik özelliklerinde önemli artışlar meydana geldiğinden, kullanım alanı ile ilgili çalışmalar literatürde her geçen gün daha da artarak devam etmektedir.

Bu çalışmamızda “kimyasal buhar biriktirme” (CVD) ve “RF sıçratma” yöntemleri ile direk olarak SnO ve SnO_2 ince filmlerin üretilmesi yanında, “termal buharlaştırma” ve “elektrolitik kalay kaplama” yöntemleri ile önce ince kalay filmlerin üretilmesi, ardından “plazma oksidasyonu” ile SnO ve SnO_2 haline getirilmesi şeklinde farklı yöntemlerle altlık yüzeyinde kaplama tabakaları elde edilmiştir. Bu süreçte çok önemli etkileri olduğu anlaşılan üretim şartlarının ve parametrelerinin faz oluşumlarına ve morfolojilerine olan etkileri de etraflıca araştırılmıştır.

BÖLÜM 2. KALAYOKSİT İNCE FİMLER

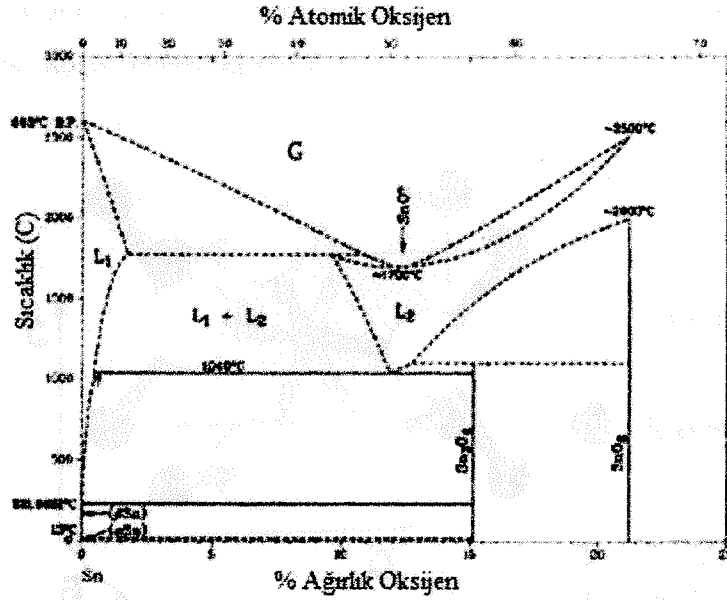
2.1. Kalay ve Kalay Bileşikleri

Kalayın(Sn) atom numarası 50, atom ağırlığı 118.70 gr/mol olup, IV. grup elementlerindedir. Değerliği +2 veya +4 dür. Beyaz kalay kristalleri hacim merkezli tetragonal yapıda, gri kalay kristalleri kübik yapıdadır. Kalay zehirli olmayıp oldukça da yumuşaktır[1].

Kalay çok farklı bileşiklere sahip bir elementtir. Bunların büyük çoğunluğunu oksitler oluşturmakta olup, en önemli olanları iki değerlikli olan stanos-oksit(SnO) ile dört değerlikli olan stanik-oksitlerdir(SnO₂). Diğer en önemli bileşikleri arasında ise kalay-hidroksit (Sn(OH)₂), sodyum-stanat (Na₂Sn(OH)₆) ve potasyum-stanat (K₂Sn(OH)₆) yer almaktadır. Bunlar arasında yarı iletken teknolojisinde en büyük öneme sahip bileşik ise “stanik-oksit” olarak adlandırılan kalay oksittir (SnO₂)[1].

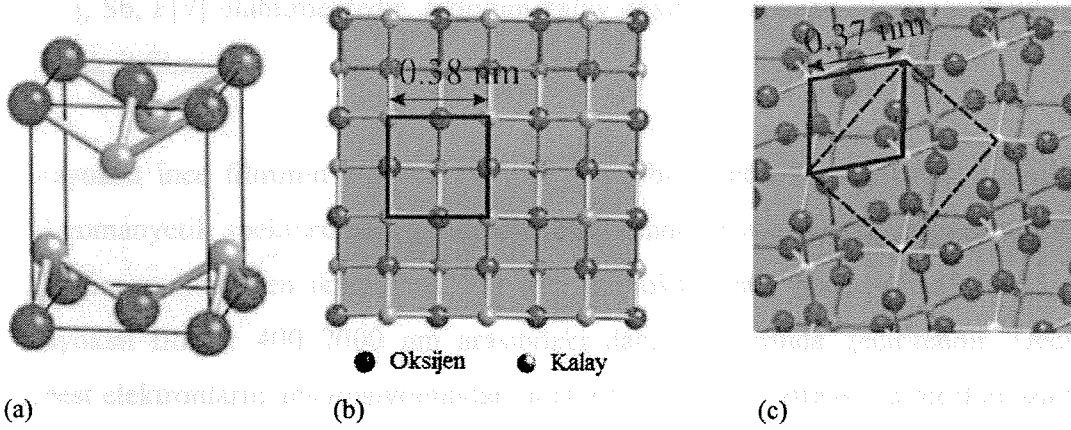
Kalay iki oksit(SnO) “stanos oksit” olarak adlandırılır. Formül ağırlığı 134,70 gr/mol olup oldukça koyu ve genellikle mavi-siyah renkte, yüksek metalik parlaklıkta ve kristalin yapıdadır[1].

Stanos ve stanikoksitin 298 K'deki oluşum ısıları sırasıyla -68 cal/mol ve -138 cal/mol'dür. SnO dan SnO₂ oluşumuna ait reaksiyonun ($\text{SnO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{SnO}_2$) aynı sıcaklıktaki oluşumuna ait reaksiyon ısısı ise -70 cal/mol dür. Yüksek sıcaklıklarda $\text{SnO} \rightarrow \text{Sn}_x\text{O}_y + \text{Sn} \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{Sn}$ şeklinde disproporsiyonlaşma reaksiyonu meydana gelir. Sn ve SnO₂ oluşumu için, SnO'nun disproporsiyonu ile önce ara oksitlerin oluşumu meydana gelmektedir. Bu da SnO₂'nin termodinamik açıdan SnO'dan daha kararlı olduğunu göstermektedir. Dışarıdan ortama verilen oksijenle kalay arasında oksitlenme reaksiyonu başlamadan önce, SnO'nun SnO₂'ye oksidasyonu, yukarıda verilen disproporsiyonlaşma reaksiyonu ile başlar. (001) tekstürlü SnO, (101) tekstürlü SnO₂'ye dönüşür. SnO₂'nin (101) düzlemi ile SnO'nun (001)



Şekil 2.1. Sn-O faz diyagramı [2].

düzlemi benzerlik gösterir. Bu yapısal benzerlikten dolayı ortama ilave edilen oksijen sadece SnO₂'nin nihai yapısını elde etmek içindir. Şekil 2.2. SnO'nun kristal yapısını ve SnO ve SnO₂'nin sırasıyla (001) ve (101) düzlemlerini göstermektedir[3].

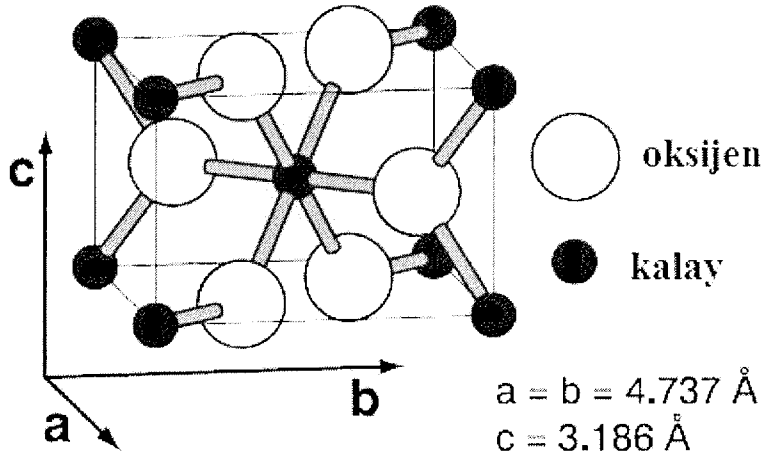


Şekil 2.2. a) SnO'nun kristal yapısı. B) SnO'nun (100) düzlemi c- SnO₂'nin (101) düzlemi[3].

2.2. Kalayoksit İnce Filmler

SnO₂ geniş bant aralığına sahip n tipi bir yarı iletkenidir[4]. Tetragonal rutil yapısında olan kalayoksit, 2 kalay 4 oksijen atomu içermektedir. Kalay atomu düzgün oktahedranların köşelerindeki 6 oksijen atomunun merkezindedir. Her oksijen atomu eşkenar üçgenin köşelerindeki 3 kalay atomu tarafından çevrelenmiştir[5]. O-O mesafesi 4.6646 Å ve O-Sn

mesafesi 3.7662 Å dur. Latis parametreleri $a = b = 4.738 \text{ Å}$ ve $c = 3.187 \text{ Å}$ dur. Şekil 2.3'de kalayoksitin kafes yapısı gösterilmiştir[4].



Şekil 2.3. Kalayoksitin kafes yapısı[4].

İnheran stokiometrik kalayoksit yalıtkandır[5]. Kafes yapısının mükemmel olmayışı ve oksijen boşlukları içermesinden dolayı iletkenlik özelliği mevcuttur[6]. Ayrıca kalayoksitin iletkenliği çeşitli elementlerin dop edilmesiyle artırılabilir. Bu dop edilen elementler In[7], Nb[8], Sb, F[9] olabilmektedir. İndiyum kalay oksit (ITO) ticari olarak kullanılmış ilk doplu kalayoksit filmidir.

Kalayoksit ince filminin 3.5–4.2 eV gibi geniş bir bant aralığına sahip olmasından dolayı elektromanyetik spektrumun görülebilir bölgesinde büyük bir geçirgenliğe sahiptir. Düşük değerlere muhtemelen ikinci faz olan kalaymonoksit(SnO) neden olmaktadır[5]. Genellikle kalayoksit filmler 400–2000 nm arasındaki dalga boylarında geçirgendir. Geçirgenlik ise serbest elektronların absorpsiyonundan dolayı taşıyıcıların artmasıyla birlikte azalır. Yaklaşık 8 mikron dalga boyu üzerinde kalayoksit yüksek miktarda yansıtıcıdır. Bu yüksek kızılötesi yansıtıcılık iletken bandındaki foton ve elektronların etkileşimiyle ilgilidir ve bu da kaplamanın direkt olarak iletkenliğini etkiler. Bu ilişki şu eşitlikte verilmiştir.

$$R_i = (1 + 2\varepsilon_0 c_0 R_s) - 2 \quad (2.1)$$

Burada; R_i , kızılötesi yansıtıcılık, R_s , film direnci ve $\varepsilon_0 c_0 = 1/376 \Omega^{-1}$ dir. Optik geçirgenlik yaklaşık %90 ve kızıl ötesi yansıtıcılık %90'nın üzerindedir.

Kalayoksitin (SnO_2) geniş bant aralığına sahip olan n-tipi bir yarı iletken olmasının yanında, yüksek optik geçirgenlik, düşük elektriksel iletkenlik, kızılötesi ışınlar için yüksek yansıtıcılık, yüksek mekanik sertlik ve iyi çevresel kararlılık da diğer en belirgin ve önemli özelliklerindedir[5].

2.3. Kalayoksitin Kullanım Alanları

Günümüzde SnO_2 ince film kaplamaların; Li iyon piller, gaz sensörleri, güneş hücreleri, LCD benzeri gösterim cihazları, optik devre elemanları, koruyucu kaplamalar, ışık soğurma veya yansıtma, dönüştürücüler, optoelektronik devre elemanları gibi pek çok alanda geniş uygulaması söz konusudur.

Bu gün kalay oksit (SnO_2) ince filmleri günlük hayatta giderek artan bir hızla pek çok alanda kullanılmakta olup, bu alanlar Tablo (2.1) de gösterilmiştir[10]

Tablo 2.1. SnO_2 filmlerinin uygulama alanları[10].

Kullanılan Özellikleri	Uygulama Alanı
Saydam iletkenlik	Saydam fırınlar ile dijital göstergeler ve güneş pillerinde
Kızılötesi Yansıtıcılık	Fırınlarda ısı kalkanı ve ısı izolasyonu için, elektrik ampulleri ile güneş kolektörlerinde
Özdirenç	Uçak ve otomobil camlarının buzlanmayı önleyici ve giderici sistemlerinde
Yarıiletkenlik	Gaz dedektörlerinde
Mekanik dayanıklılık	Mekanik dayanıklılık vermek için cam malzemelerde

2.3.1. Li-iyon piller

Piller enerjiyi elektrokimyasal formda biriktiren hücreler olup, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürerek enerji ihtiyacını sağlaması amacıyla birçok cihazda kullanılabilir. Pillerin iki çeşidi mevcuttur;

- Birincil piller: Bu tür pillerde “elektrokimyasal reaksiyon” dönüşümlü değildir. Tamamen boşladıktan sonra tekrar kullanılamazlar. Bu nedenle tek kullanımda yüksek enerji yoğunluğu istenen uygulamalarda tercih edilirler.

- İkincil piller: Elektrokimyasal reaksiyonun dönüşümlü olduğu bu tip piller boşaldıktan sonra tekrar akım vermek suretiyle yeniden şarj edilebilirler. Şarj olabilen piller olarak da adlandırılırlar[11-13].

Tipik bir elektrokimyasal hücre birbirleriyle izole edilmiş bir pozitif ve bir negatif elektrottan ve bu elektrotlar arasına yerleştirilmiş iletkenlik sağlayan bir elektrolitten oluşmuştur[13]. Günümüzde kullanılan 6 farklı şarj olabilen pil mevcuttur ve aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Kurşun-asit (Pb-asit)
- Nikel-Kadmiyum (NiCd)
- Nikel metal hibrit (NiMH)
- Li-polimer (Li-poli)
- Li-iyon (Li-iyon)
- Çinko-Hava (Zn-hava)[11]

Bu pillerden en yaygın kullanılan üç tanesi olan NiCd, NiMH ve Li-iyon pillerinin özelliklerinin karşılaştırılması Tablo 2.2’de verilmiştir.

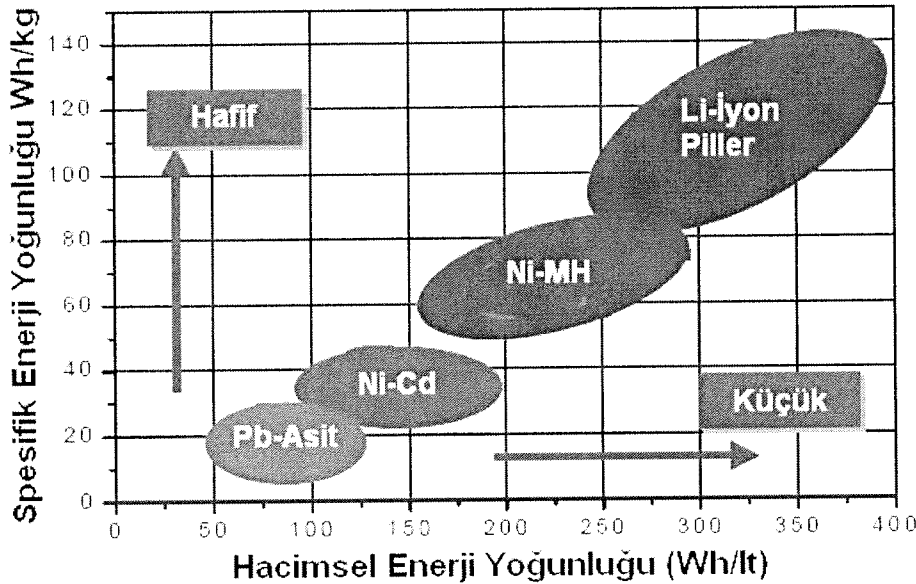
Tablo 2.2. Üç farklı pilin özelliklerinin karşılaştırılması.

PİL ÖLÇÜTLERİ	NiCd	NiMH	Li-iyon
Enerji Yoğunluğu (Wh/Kg)	50–85	75–100	110–130
Enerji Yoğunluğu (Wh/L)	150–190	220–300	270–320
Çalışma Gerilimi	1.2	1.2	3.6
Açık Devre Gerilimi	1.3	1.3	4.1–4.3
Bitim Gerilimi	0.9	0.9	2.0–2.3
Aylık Ortalama Öz-Boşalma	%15–20	%20–30	%6–10
İç direnç	3.5–300 mW	19–800 mW	300–500 mW
Hızlı Yükleme Akımı	>1C	>1C	1C
Yükleme Metodu	sabit akım	sabit akım	sabit akım/sabit gerilim
Dolma/Boşalma Sayısı	1500	500	500
Çalışma Sıcaklık Aralığı	-20°C/60°C	0°C/60°C	-20°C/60°C
Fiyat	Düşük	Orta	Yüksek

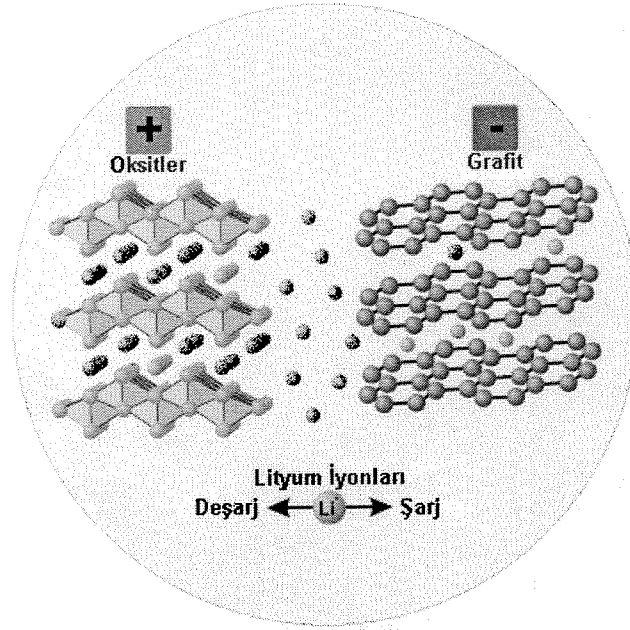
Lityum pil ailesi ismini metal anot olan lityumdan almıştır. Li en hafif metaldir ve periyodik tabloda H ve He’ un hemen yanındaki üçüncü elementtir. Lityum pillerinin hafifliği de yüksek enerji yoğunluklarının yanında en büyük avantajlarından biridir[14]. Şekil 2.4 Li iyon

pillerinin ağırlık, boyut ve enerji yoğunlukları açısından diğer piller ile karşılaştırılmasını göstermektedir[15].

Temel bir lityum iyon pili pozitif bir elektrottan (katot), negatif bir elektrottan (anot), çözülmüş tuzlar içeren bir elektrolitten (çözelti ya da katı) ve iki elektrodu birbirinden ayıran bir separatörden meydana gelmektedir. Lityum iyonları elektrotlar arasında sürekli olarak bir geliş ve gidiş sağlar. Şekil 2.5’de lityum iyon pillerinin temel çalışma prensibi görülmektedir. Deşarj prosesi süresince lityum iyonları katottan ayrılarak elektrolit yoluyla seperatörden geçer ve anot malzemesi ile bileşik oluştururlar. Benzer şekilde katottan serbest hale geçen elektronlar ise dış bir devre yoluyla anot malzemesi tarafından tutulurlar. Bunun tam tersi durumunda ise şarj prosesi meydana gelir. Döngüler esnasında yüksek etkinlik ve uzun çevrim ömrü elde edebilmek için anotta bulunan lityum iyonlarının katot malzemesine herhangi bir zarar vermeden ya da kristal yapıda bir değişiklik gerçekleştirilmeden geçmesi oldukça önemli bir husustur. Bir lityum iyon pil sisteminin tasarımında çok yüksek bir çalışma voltajı (V_c) elde edebilmek için doğru elektrot çiftlerinin ve elektrolitin seçilmesi büyük önem taşır. Yüksek bir çalışma voltajı ise çok küçük olan anot ve katot elektrotlarının çok yüksek verime sahip olmalarıyla sağlanabilir[14].



Şekil 2.4. Hacimsel ve spesifik enerji yoğunluklarına bağlı olarak pil türlerinin karşılaştırılması [15].



Şekil 2.5. Tipik bir lityum iyon pil hücresinin şematik olarak gösterimi [14].

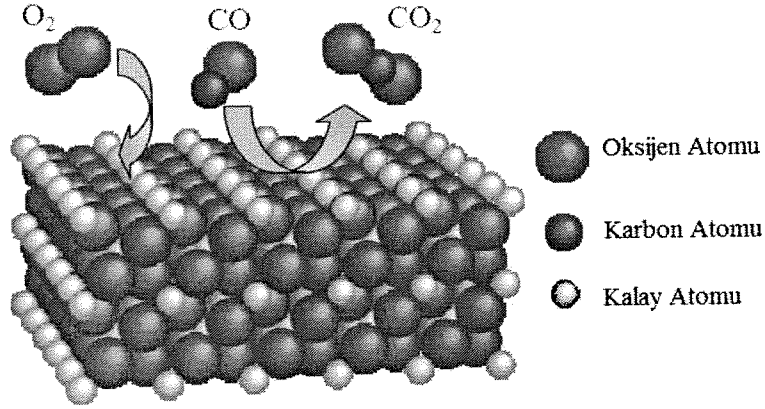
Kalayoksit Li-iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılır. Li-iyon pillerde SnO_2 'nin tercih edilmesinin sebebi geleneksel karbon anot malzemesinin aksine SnO_2 'nin iki kat daha fazla Li^+ iyonu depo edebilmesidir. SnO_2 esaslı anot malzemesi ile Li^+ iyonunun elektrokimyasal özelliği ilgi çekicidir. Çünkü burada ilk olarak SnO_2 'nin metalik Sn'a geri dönüşümsüz bir reaksiyonla dönüşmesi (2.2) ve ardından Li ile Sn arasında dönüşümlü bir reaksiyon olan alaşımlanma/dealaşımlanmanın (2.3) var olması söz konusudur[16].



2.3.2. Gaz sensörleri

Gaz sensörleri belirli bir gazın varlığında malzemenin iletkenliğinin değişmesine bağlı olarak çalışırlar. Yarıiletken gaz sensörlerinin yüzeyi gaz ile temas ettiğinde reaksiyon meydana gelir. Absorbe olan oksijen konsantrasyonu reaksiyon ile değişir. Oksijen iyonları elektron hareketini ve iletkenliğini engelleyecek potansiyel bir bariyer vazifesi oluşturur. Sisteme giren spesifik gazlar ile (CO , H_2 v.s) oksijen birleşerek bu bariyerin seviyesini düşürürler. Bu suretle direnç azalarak iletkenlik artar. SnO_2 'nin farklı gazlara karşı tepkisi değişmektedir.

Örneğin CO, H₂ ve CH₄ gazlarının SnO₂ yüzeyi ile temasında iletkenlikte artma, NO₂ ve CO₂ gibi oksidasyon özelliği olan gazlarla temasında ise iletkenlikte azalma gözlenir. Şekil 2.6 SnO₂ ye gazların etkisini göstermektedir. CO yüzeydeki oksijeni adsorblayarak CO₂'ye dönüştürken atmosferdeki O₂ moleküllerinin de malzemeye kemisorbsiyonu söz konusudur[17].



Şekil 2.6. Yarı iletken gaz sensör malzemesi olarak SnO₂'ye gazların etkisi[17].

2.4. Kalayoksit Filmlerin Üretim Yöntemleri

Kalayoksit ince filmlerin üretimi birçok farklı yöntemle yapılabilir. Literatürde bahsedilen SnO₂ üretim yöntemleri aşağıda sıralanmıştır;

- Fiziksel buhar biriktirme (PVD) prosesi
 - Termal buharlaştırma
 - DC sıçratma
 - RF sıçratma
- Kimyasal buhar biriktirme (CVD) prosesi
- Sol-jel prosesi
- Sprey proliz prosesi

2.4.1. Termal buharlaştırma prosesi

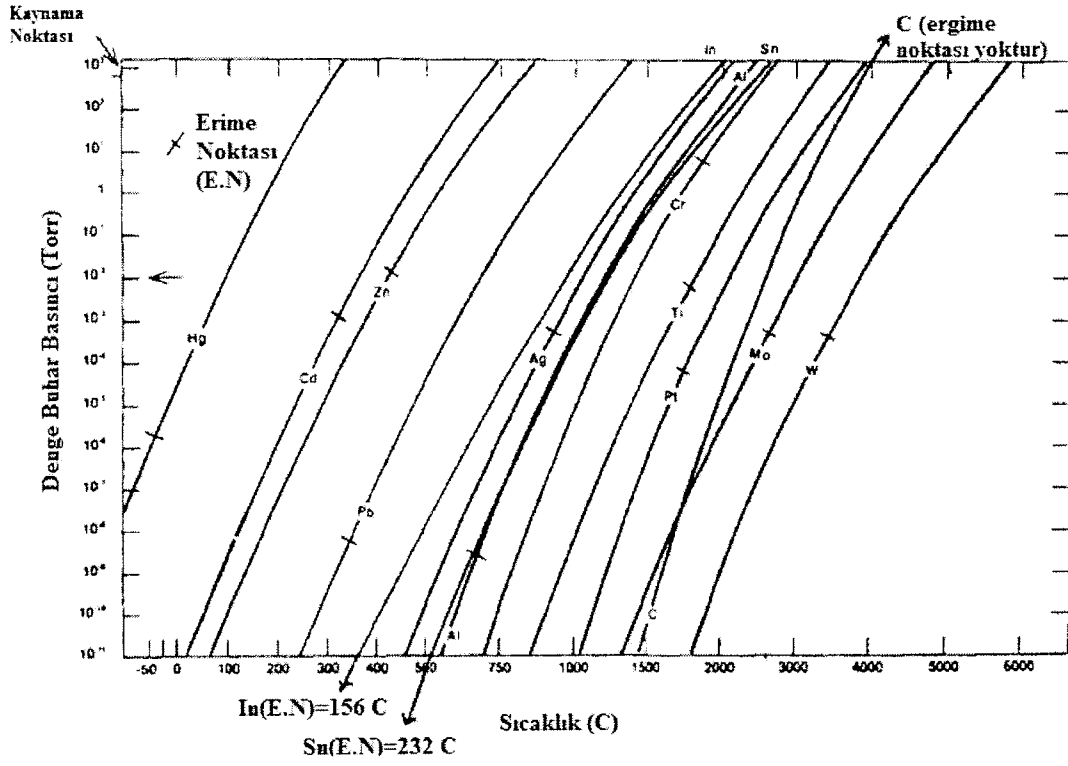
Termal buharlaştırma çeşitli kaynaklarda vakum buharlaştırma veya vakum biriktirme şeklinde adlandırılır. Bu proseste, çeşitli ısıtma metotları kullanılarak ısıtılan bir kaynaktaki

malzeme direkt olarak buharlaştırılır. Sistem istenilen malzemeyi buharlaştırabilmek için bir buharlaştırma kaynağı ve buharlaştırma kaynağını görebilecek uygun bir bölgeye yerleştirilen altlıktan oluşur. Rezistans, indüksiyon, ark, elektron ışını ve lazerler buharlaştırma için mümkün olan ısıtma kaynaklarıdır. Altlık ısıtılabilir ve/veya istenilen potansiyelde DC/RF kaynağı ile bias uygulanabilir. Buharlaştırma 10^{-5} — 10^{-7} torr vakumda gerçekleştirilir. Bu basınç aralığında atomların ortalama serbest yolu (MFP) (5×10^2 — 10^7 cm) kaynak-altlık mesafesi ile karşılaştırıldığında çok büyüktür. Bu nedenle buharlaşan atomlar düz bir hat boyunca çarpışma olmadan altlık üzerine yoğunlaşır. Bazı durumlarda argon gibi uygun bir gaz 5–200 mtorr basınçta ortama verilerek ortalama serbest yol azaltılabilir. Böylece kaynaktan altlığa geçişte çok yönlü çarpışmalar meydana gelerek üniform kalınlığa sahip kaplamalar elde edilir. Bu teknik gaz sıçratma veya basınç kaplama olarak isimlendirilir[18].

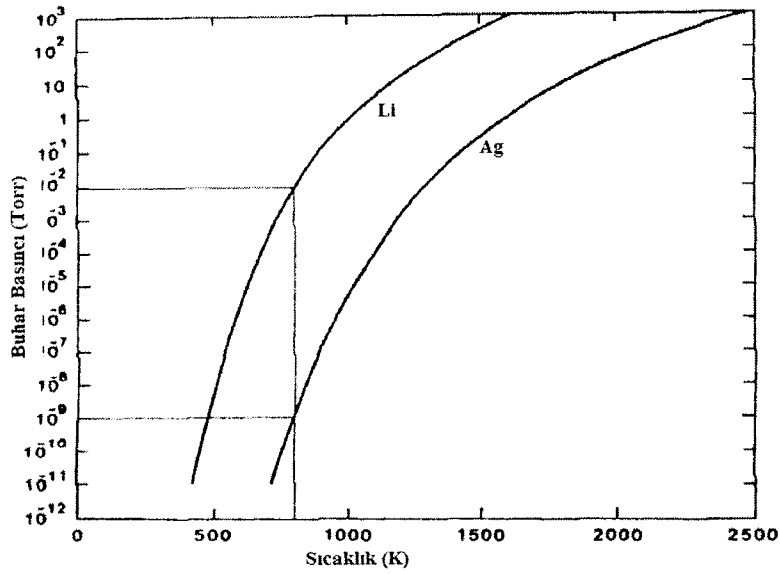
2.4.1.1. Buhar basıncı

Kapalı bir sistemde, katı veya sıvı yüzeyiyle dengedeki bir malzemenin buhar basıncı o malzemenin denge veya doygun buhar basıncı olarak tanımlanır. Denge, yüzeye gelen atom kadar yüzeyden atom ayrılır. Buhar basıncı kapalı bir hacimden ve bir delikten oluşan Knudsen hücresi ile hesaplanır. Sistemin sıcaklığı sabit tutulduğunda delikten çıkan malzeme basınç farklılığına bağlıdır. Çıkan malzemenin oranı bilinerek sistemdeki malzemenin buhar basıncı hesaplanabilir. Elementlerin buhar basıncı grafik veya tablolar halinde verilir[19].

Şekil 2.7 bazı malzemelerin sıcaklığın fonksiyonu olarak buhar basınçlarını göstermektedir. Buhar basıncı eğrisinin eğimi önemli derecede sıcaklığa bağlı olması dikkat edilmesi gereken bir husustur (Cd için 10 Torr/100°C ve W için 10 Torr/250°C). Seçilen bir sıcaklıkta farklı malzemelerin buhar basınçları birçok değere göre farklılık gösterebilir. Vakum buharlaştırma için istenilen biriktirme hızı sadece çok yüksek buharlaşma hızlarında elde edilebilir. 10^{-2} Torr buhar basıncı normal bir biriktirme hızı elde etmek için tipik bir değerdir. 10^{-2} Torr buhar basıncı üzerinde katı olan malzemelere süblimleşen malzemeler; sıvı olan malzemelere buharlaşan malzemeler denir. Şekil 2.8 Lityum ve gümüşün denge buhar basıncı eğrilerini göstermektedir. 800 K (527°C)'de buhar basınçları 10^7 'lik bir fark göstermektedir[19].



Şekil 2.7. Bazı malzemelerin denge buhar basınçları[19].



Şekil 2.8. Lityum ve gümüşün buhar basınçları[19].

Buharlaşan malzemeler yüzeyden ayrılırken yüzeyin üstünde çarpışma olmadığında malzemeler serbestçe buharlaşır. Serbest yüzey buharlaşma hızı buhar basıncıyla orantılıdır. Bu da Eşitlik 2,4'te Hertz-Knudsen buharlaşma eşitliğinde verilmiştir.

$$dN/dt = C(2\pi mkT)^{-1/2}(p^* - p)\text{sec}^{-1} \quad (2.4)$$

Burada;

dN ; yüzeyin her cm^2 'sinden buharlaşan atom sayısı

C ; sabit

p^* ; T sıcaklığında malzemenin buhar basıncı

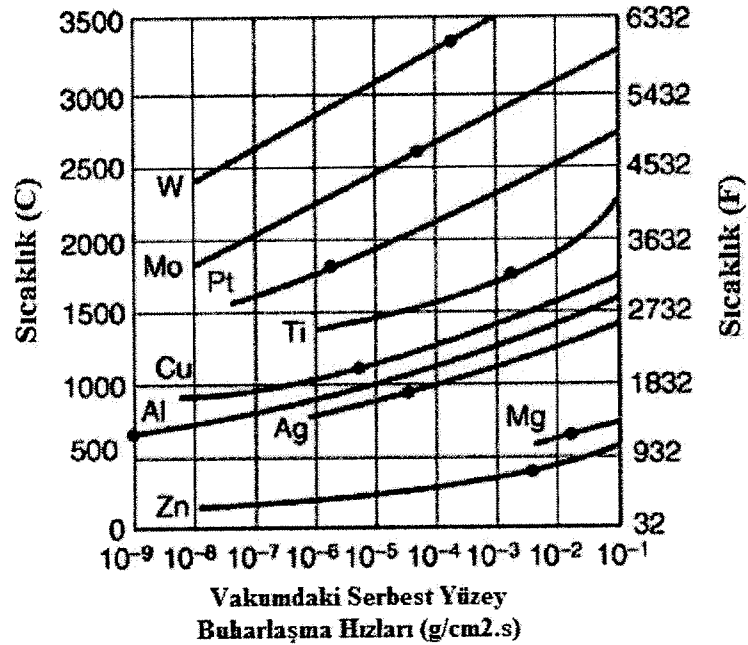
p ; yüzeyin üzerindeki buhar basıncı

k ; Boltzmann sabiti

T ; ortam sıcaklığı

m ; buharlaşan numunenin kütlesi

$C=1$ ve $p=0$ olduğunda maksimum buharlaşma hızı elde edilir. Vakum buharlaştırma için yüzey kirlilikleri, yüzeydeki çarpışmalar ve diğer etkilerden dolayı buhar basıncı $1/3$ ile $1/10$ arasında olmalıdır[19]. Şekil 2.9 bazı hesaplanan serbest yüzey buharlaşma hızlarını göstermektedir[20].



Şekil 2.9. Bazı malzemelerin vakumdaki serbest yüzey buharlaşma hızları. “•” ergime sıcaklıklarını göstermektedir[20].

2.4.1.2. Buharlaşan malzemenin akış dağılımı

Düşük buharlaşma hızları için akış dağılımı bir kosinüs dağılımıyla açıklanabilir. Gaz fazda çarpışma olmadan malzeme altlık ve kaynak arasında düz bir hat boyunca yol alır. Mesafe ve altlık yönlenmesine bağlı olarak bir noktadan biriken malzeme biriktirme dağılımı eşitliğinin kosinüsüne eşittir (Eşitlik 2.5). Şekil 2.10. bir noktadan buharlaşan atomların dağılımını ve düzlemsel yüzeyde oluşan filmin kalınlık dağılımını gösterir[19].

$$dm/dA = (E/\pi r^2) \cos \phi \cos \theta \quad (2.5)$$

dm/dA ; birim alandaki kütle miktarı

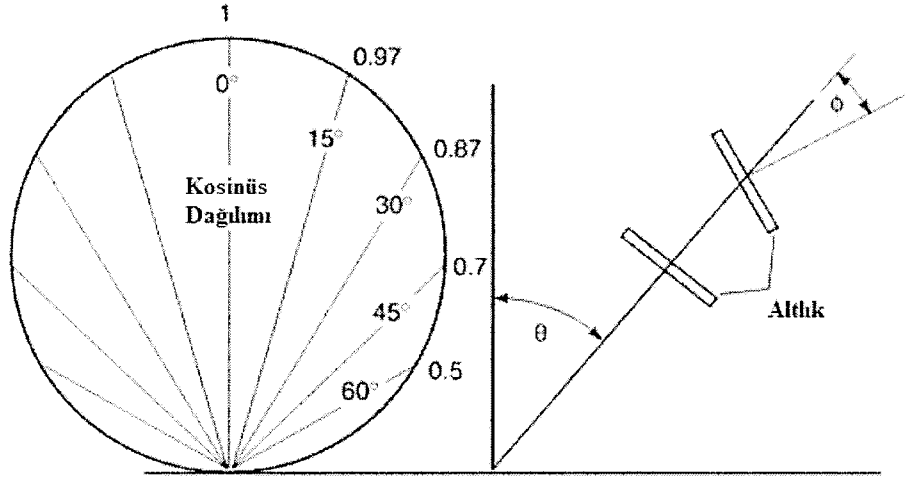
E ; buharlaşan toplam kütle

ϕ ; kaynak-altlık arasındaki açı

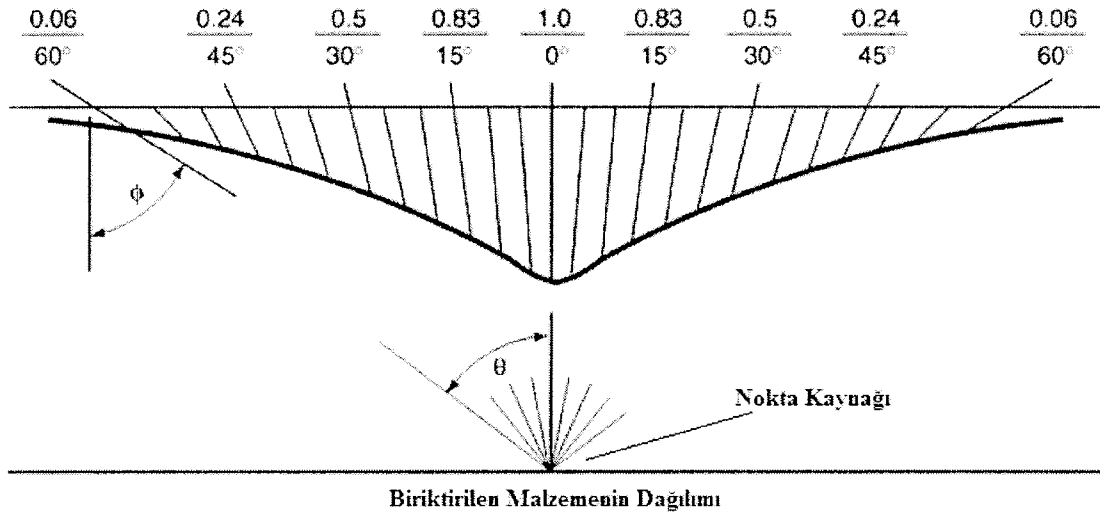
θ ; buharlaşma yüzeyi ile normalin açısı

Dağılım buharlaşma kaynağının bir noktasından meydana geldiği için, biriktirilen malzemenin yüzeyinde herhangi bir noktada açısal dağılım küçüktür. Termal buharlaştırmada genellikle buharlaşma toplam alanı küçük olması altlık üzerinde bir noktada atomik akışın küçük bir açısal dağılımına neden olur. Aslında serbest bir yüzeyden akış dağılımı kosinüs olamayabilir fakat bu kaynağın geometrisi, yüksek buharlaşma hızı ile ilgili çarpışma, kaynaktaki buharlaşacak malzemenin seviyesi v.s tarafından modifiye edilebilir. Bazı durumlarda akış dağılımı direkt hesaplanmalıdır. Knudsen kaynağından akış dağılımı için daha mükemmel bir model Ruth ve Hirth tarafından önerilmiştir[19].

Atomlar $3/2kT$ 'lik bir termal enerjiyle sıcak bir yüzeyden ayrılırlar (k , Boltzmann sabiti ve T , ortam sıcaklığıdır). Atomlar Maxwell-Boltzmann dağılımına sahiptirler. Örneğin; bakırın 1500°C buharlaşma sıcaklığı için buharlaşan bakır atomlarının ortalama kinetik enerjisi 0.2 eV ve ortalama atom hızları yaklaşık 1 km/s'dir[19].



(a)



(b)

Şekil 2.10. Bir nokta kaynağından akış dağılımı (a) buharlaşan atomların bir nokta kaynağından dağılımı (b) kaynak üzerindeki düz bir yüzeyde oluşan film kalınlık dağılımı[20].

2.4.1.3. Buharlaşma kaynakları

Buharlaştırma/süblimleşme için yaygın ısıtma teknikleri dirençle ısıtma, yüksek enerjili elektron ışını, düşük enerjili elektron ışını, indüktif (RF) ısıtmadır. Dirençle ısıtma 1800 °C'nin altında buharlaşan malzemeler için en yaygın tekniktir. 1800°C'nin üzerinde buharlaşan malzemeler için ise odaklanmış elektron ışını en çok kullanılan yöntemdir[6]. Fakat aşağıdaki nedenlerden dolayı her malzeme için her türlü kaynak kullanılamaz.

1. Kaynak malzemesi ve buharlaştırıcı arasındaki kimyasal etkileşim biriktirme sırasında empirüte oluşumuna neden olabilir. Örnek olarak; titanyumun MgO kaynaktan buharlaştırılması oksijen ve magnezyum kirliliğine neden olur. Bu nedenle Ti, Zr gibi reaktif malzemelerin buharlaştırılmasında su soğutmalı tel pota kullanılır.
2. Metalik kaynak(W veya Ta kayıkçıklar) ve buharlaşacak malzeme (Ti) arasında reaksiyon meydana gelir. Birçok durumda yüksek sıcaklıkta iki metal karşılıklı olarak birbirlerini çözerler ve bu da kaynağın yok olmasına neden olabilir.
3. Çeşitli ısı kaynaklarında güç yoğunluğu(cm^2 'ye uygulanan watt) değişebilir[21].

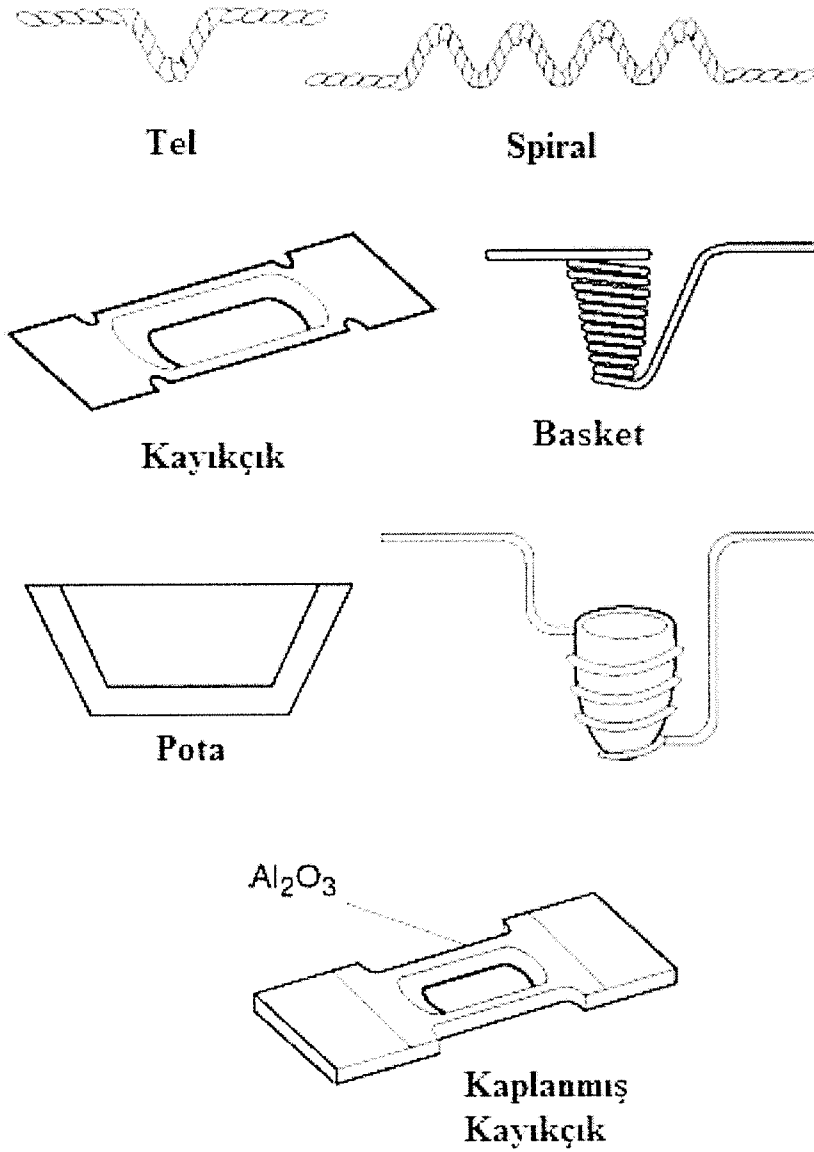
Dirençle ısıtılmış kaynaklar

Dirençle ısıtılmış kaynaklar buharlaştırma kaynaklarının en yaygın kullanılanıdır. Tipik iletken kaynak malzemeleri tungsten(W), molibden(Mo), karbon(C) ve BN/TiB₂ kompozit seramikleridir[20]. Buharlaşma malzemenin içinden geçen akım sayesinde ısınan sıcak yüzeye temasla olur[19]. Elektriksel olarak iletken ısıtıcının dirençle ısıtılması düşük gerilimlerde(<10 V) ve yüksek alternatif akımda (yüzlerce amper) gerçekleştirilir. Isıtıcı akımının yavaş bir şekilde artması birden artmasından daha iyidir. Kullanılan düşük gerilimden dolayı temas direnci kaynak dizaynı açısından önemli bir faktördür. Dirençle ısıtılmış termal buharlaştırma kaynakları Şekil 2.11'de gösterilmiştir[20].

Buharlaşmanın olmasında sıcak yüzey ve malzeme arasında iyi termal temas elde etmek için ıslatma istenen bir şeydir. Özellikle W ve Ta'da olduğu gibi malzemenin üzerindeki yüzey oksitleri birçok metalin ergime sıcaklığından daha düşük bir sıcaklıkta buharlaşır. Bu, malzemenin ergiyerek temiz metal yüzeyinin ıslanmasına izin verir[19].

Biriktirme işlemine başlamadan önce ön ergitme veya ısıtıcı yüzeyinde buharlaşacak malzemeni ıslanmasının bir çok yararı vardır;

- İyi bir termal temas elde edilebilir.
- Isıtıcı yüzeyinden veya buharlaşan malzemedan gelen kirlilikler ve vakum empirütelere uçar.
- Isınan yüzeyin aşırı ısınmasından kaçınılır ve böylece sıçrama azaltılır.



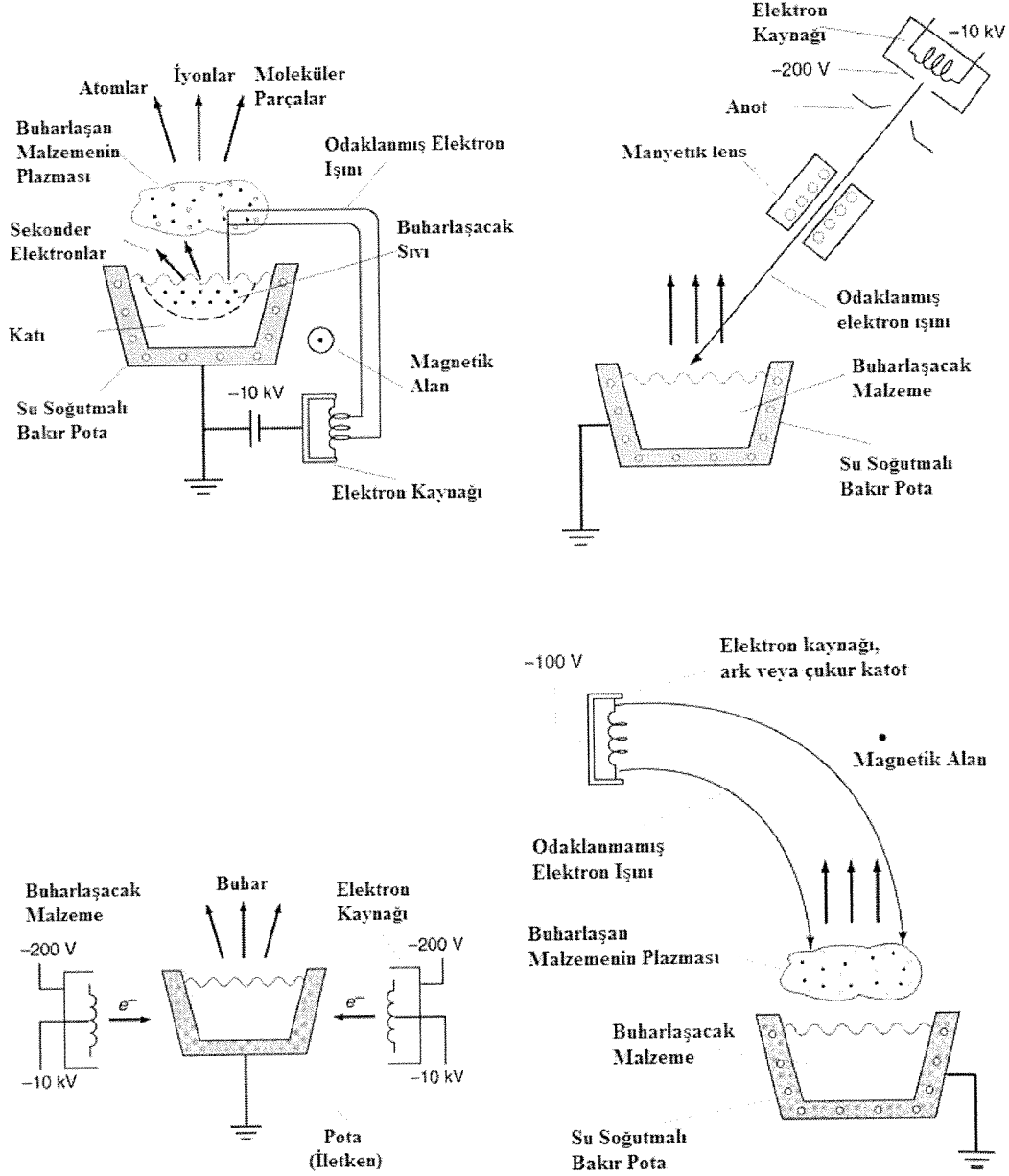
Şekil 2.11. Dirençle ısıtılan buharlaşma kaynakları[19].

Elektron ışını ile ısıtılmış kaynaklar

Odaklanmış yüksek enerjili elektron ışını refrakter metaller, cam, karbon ve seramik gibi malzemelerin buharlaştırılmasında gereklidir. Bu elektron ışını yüksek miktarda ki malzemeleri buharlaştırmak için kullanımı uygundur. Şekil 2.12 çeşitli elektron ışını ısıtıcılarını göstermektedir[19].

Elektron ışını tabancaları 10–50 kW çalışma aralığında kullanılırlar. Yüksek güçte elektron ışını tabancaları kullanılarak saniyede 50 mikrometre kadar yüksek biriktirme hızları elde

edilebilir. Elektron ışını buharlaştırıcılar ultra yüksek vakumda (UHV) kullanılabilirler şeklinde uyumludurlar. Elektron ışını buharlaştırıcılar genellikle dikey yönde tasarlanmışlardır fakat yüksek hızda elektron ışını kaynakları yatay yönde tasarlanmışlardır[19].



Şekil 2.12. Çeşitli elektron ışını kaynakları[20].

Yüksek enerji elektron bombardımanı manyetik olarak yönlendirilmiş ikincil elektronlar üretir. Bu iyonlar buharlaşma hızının gösterilmesi için kullanılabilir. İyonlar yalıtkan altlık üzerinde elektrostatik bir şarj meydana getirirler. Bağlantı eleman topraklanmış ise elektrostatik şarj altlık yüzeyi etrafında değişebilir ve özellikle yüzey büyük ise bu birikme paternini etkiler. Bu değişim kaynak üzerine pozitif bir şarjda bir plaka konularak iyonların

yönünü altlıktan saptırmak suretiyle azaltılabilir. Di-elektrik malzemelerin elektron ışını biriktirmesinde yalıtkan yüzeyler oluşabilir ve bu da biriktirme sisteminde partikül ve ark meydana getirecek bir şarj oluşumuna neden olur. Berilyum gibi bazı malzemelerin elektron ışını buharlaştırılması ile önemli miktarda iyon üretilir. Bu iyonlar altlığa doğru hızlandırılabilir ve böylece kendi kendine sıçratma meydana gelir ve film mikroyapısını modifiyede kullanılabilir. Kaynak malzemesinin yüksek enerjili elektronlar ile bombardıman edilmesi yarıiletken devrelerin hassasiyetine zarar verebilecek yumuşak x-ışınları üretebilir[19].

Uzun-odaklı tabancalar elektron kaynağından kabul edilebilir mesafede olan bir yüzeyde elektron ışınını odaklamak için elektron optikler kullanır. Optik eksenine sıklıkla elektron kaynağından buharlaşan malzeme arasında düz bir hattır, bu nedenle tabanca kaynak-altlık ekseninde tutturulmuş olmalıdır[19].

Odaklanmamış yüksek enerjili elektron ısıtmada elektron kaynağı ile kaynak malzemesi veya topraklanmış kaynak malzemesinin kabı arasında bir gerilim uygulanır[19].

Potalar

Potalar büyük miktarlarda malzemeleri ergitmek için kullanılabilir fakat ergimiş malzemenin seviyesinde ki değişiklik buharın akış dağılımını değiştirebilir. Elektriksel olarak iletken potalar dirençli ısıtma ile ısıtılabilir ve farklı şekillerde olabilirler. Tipik tungsten, molibden ve tantalyum gibi refrakter metaller kadar refrakter metal alaşımları da (TZM, molibden ile alaşımlanmış titanyum ve zirkonyum gibi) başarıyla kullanılabilir. Metalik potalarda ısıtmadan dolayı malzemenin yayılması söz konusudur ve bu istenmeyen bir durumdur. Bu yayılma yüzeyde ıslanmayan alanların oluşturulması ile yok edilebilir. Örneğin yüzeyin plazma sprey ile alümina kaplanması veya cam bir frit ile pişirilmesi olabilir[19].

Su soğutmalı potalar malzemenin elektron ışını ile ısıtmada olduğu gibi direkt ısıtmanın olduğu durumlarda kullanılır. Soğutucunun akış dizaynı yüksek buharlaşma hızlarında önemlidir. Soğutmanın düzgün dağılımı gerekir. Uygun olmayan soğutma kenarlarıdaki malzemenin katılaşmasını sağlayabilir[19].

2.4.1.4. Termal buharlaştırma sistemi

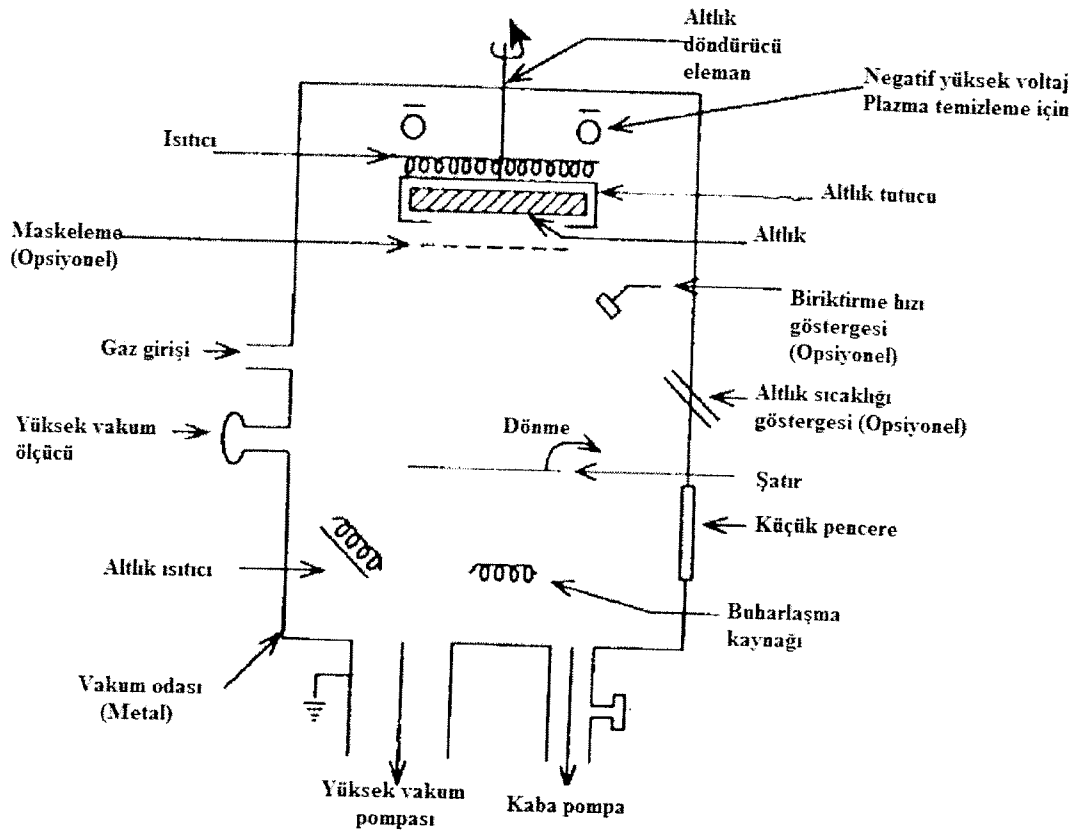
Vakum biriktirme prosesinde vakum sisteminin fonksiyonu kirletici iç gazlar ve buharların seviyesini kabul edilebilir seviyeye indirmektedir. Vakum biriktirme termal buharlaştırma esnasında yüksek ısı yükleri hariç belirli problemler yaratmaz. Vakum biriktirme için yüksek ısı yükleri altlık ve kaynak arasında büyük bir ayırıcı gerektirdiğinden vakum bölümü genellikle büyüktür. Ağ(web) kaplamalar gibi bazı özel durumlarda altlık çok hızlı hareket ettiğinden dolayı kaynak-altlık arası mesafe daha kısa olabilir[19].

Şekil 2.13. vakum biriktirme sisteminin temel bileşenlerini göstermektedir. Burada önemli bir nokta, ısıtılan kaynak ile altlık arasındaki mesafenin nispeten büyük olmasıdır[19].

Tutucular akış dağılımı yönüne doğru altlığı uygun açı ve konumuna yerleştirmek için kullanılır. Yaygın tutucular küresel-kubbe şeklindedir ve kaynak ve altlık arasında düz bir hat boyunca mesafesini sabit tutar. Bu, yüzeyin kaplamasını geliştirerek daha uniform kaplama kalınlığı ve daha tutarlı film özellikleri elde etmeyi sağlar. Bağlantı elemanlarının yüzeyi kaplama ünitesinin yüzeyinin büyük bir parçasını temsil etmektedir ve dikkatlice temizlenmeli, tutulmalı ve saklanmalıdır[19].

Buharlaştırma prosesinde malzemenin verimi, kullanımı akış miktarının maksimum olması için uygun tutucu ve bağlantı elemanları kullanılmadıkça çok iyi değildir. Verimli kullanım için altlık ve kaynak arasındaki mesafe mümkün olduğu kadar yakın tutulmalıdır fakat bu mesafe çok kısa olması biriktirme sırasında altlığın ısınmasına neden olabilir. Büyük alanların veya çok sayıda parçanın kaplanması büyük kaplama odalarında çok sayıda buharlaştırma kaynağı kullanılarak yapılabilir[19].

Buhar kaynağından çıkan partiküller vakumda düz bir hat boyunca ilerlediklerinden dolayı buharlaşan malzemenin önünü kesmek ve onun altlığa ulaşmasını engellemek için hareket edebilen bir şatır kullanılır. Şatır vakum biriktirme prosesinin önemli bir parçasıdır. Şatırlar altlığı kaynaktan izole etmek için ve altlığı kirletmeden kaynak malzemesinin ıslanmasına ve gaz olmadan kaplamaya izin vermek için kullanılır. Şatır uniform bir biriktirme hızı elde edilene kadar kapalı durabilir veya kesin bir biriktirme zamanı elde etmek için açılır veya kapanabilir[19].



Şekil 2.13. Vakum biriktirme sistemi[19].

Şatırın dizaynı sadece dizaynı yapanın yaratıcılığı ile sınırlıdır. Şatır hareketli veya sabit olabilir. Şatırlar pervane, yaprak, kanat şeklinde veya koni, silindir gibi geometrik şekillerde olabilir. Şatırın dizaynında tasarımın karmaşıklığının minimumda tutulmasına dikkat edilmelidir. Şatırın temizlenmek için kolayca çıkartılabilir olması gerekir[19].

Biriktirme başlamadan önce genellikle altlığın ısıtılması istenir. Bu, altlığa temasta bulunan ısıtıcı bir elemanla sağlanır. Eğer bu eleman sabit ise elektrikli bir ısıtıcı kullanılabilir fakat hareketli ise bu zor olabilir. Vakum sistemlerinde genellikle sıcak yüzeyler olarak tungsten-kuartz ışık gibi sıcak bir kaynaktan yayılan sıcaklık kullanılır. Altın gibi bazı film malzemeleri iyi ısı yansıtıcılardır ve altın film oluşur oluşmaz kaplanmış yüzeyden yüksek miktarda ısı yayılır[19].

Vakumda ısı yayılımı olmadığından altlığın soğuması sıklıkla problemdir. Altık soğutulması altlığa bağlanmış bir soğutucu elemanla sağlanır. Altık tutucusunda soğutucu olarak sirküle

eden soğutulmuş su veya yağ, soğutulmuş su/etil glikol karışımı(-25°C), kuru buz/aseton(-78°C) veya sıvı azot (-196°C) kullanılır[19].

2.4.1.5. Termal buharlaştırmanın avantaj ve dezavantajları

Diğer PVD teknikleri ile karşılaştırıldığında vakum biriktirme sisteminin avantaj ve dezavantajları vardır. Avantajları;

- Düz bir hat boyunca biriktirme belirli bir alanın kaplanmasını sağlamak için maskelemeye izin verir.
- Bazı malzemeler için büyük alan kaynakları kullanılabilir(Al ve Zn için “hog trough” potalar).
- Yüksek biriktirme hızları elde edilebilir.
- Biriktirme hızının gözlemi nispeten kolaydır.
- Buharlaşma kaynak malzemesi külçe, toz, tel veya çip gibi bir çok formda olabilir.
- Buharlaşma kaynak malzemesinin yüksek saflıkta olması nispeten pahalı değildir.
- Biriktirme ortamın istenildiği gibi temiz olmasıyla yüksek saflıkta kaynaktan kolaylıkla yüksek saflıkta filmler elde edilebilir.
- Diğer PVD teknikleri ile karşılaştırıldığında tekniği pahalı değildir.

Dezavantajları;

- Düz bir hat boyunca biriktirme kötü bir yüzey kaplaması verir. Karmaşık bağlantı elemanlarına ihtiyaç duyulur
- Karmaşık bağlantı elemanları kullanılmadığında düz bir hat boyunca biriktirme büyük yüzeyler üzerinde üniform olmayan kaplama verir[19].

Kalay metalinin de benzer şekilde termal olarak buharlaştırılıp bir altlık üzerine biriktirilmesi ve bunu takiben plazma veya termal ortamda oksitlenmesi mümkündür.

Pavlik ve çalışma arkadaşları[22] termal buharlaştırma yöntemiyle Mo kayıkçıktan buharlaştırdığı kalayı payreks cam ve Al altlık üzerine biriktirmiş ve bunu takiben farklı numunelere DC ve RF akım boşalması ile oksijen ve argon/oksijen atmosferinde plazma oksidasyon yaparak SnO₂ elde etmişlerdir. Elde edilen kaplamaları AFM ile analiz ederek

kalay ve SnO₂ filmlerinde sırasıyla 12 nm ve 14 nm yüzey pürüzlülüğü ve yine sırasıyla, 0.5 µm ve 0.2 µm tane boyutu elde etmişlerdir. RBS analizi ile oksidasyon zamanına bağlı olarak oksit tabakasının kalınlığını araştırmışlardır. Oksidasyon zamanı sırasıyla 10–20 dk arasında değişirken oksidasyon tabakası da 37–65 nm arasında değişmektedir. Yüzey topografisinin buharlaştırma şartları, altlık özellikleri ve oksidasyon parametrelerine bağlı olarak değiştiğini rapor etmişlerdir.

Szuber ve çalışma arkadaşları[23] SnO₂ filmini reotaksiyel büyüme ve termal oksidasyon (RGTO) yöntemiyle üretilen, gaz sensörü uygulamalarında NO₂ gazına hassasiyetini araştırmışlardır. İlk adım olarak saf kalay metalini vakumda termal buharlaştırma yöntemiyle Si ve Al₂O₃ seramik plakalar üzerine biriktirmişler, ardından kuru hava atmosferinde 600°C’de 6 saat ve 700°C’de 1 saat olmak üzere termal oksidasyon yapmışlardır. Farklı altlık sıcaklıklarında da yapılan çalışmalarda en iyi hassasiyet ve yüzey kaplama, alümina altlıklar üzerine 265°C–275°C altlık sıcaklıklarında yapılan kaplamalarda elde edilmiştir.

Nano-şerit ve nano-tel yapısı olan yıldız benzeri SnO₂ nano yapısını ilk olarak üreten Yong Su ve çalışma arkadaşları[24] termal buharlaştırma yöntemini kullanmışlardır. Sn ve SnO tozlarını alümina bir kayıkcıktan vakumda 1000°C’ye çok hızlı bir şekilde çıkararak Ar/O₂ atmosferinde buharlaştırarak bu yapıyı elde etmişlerdir. Mikroyapısal büyümeyi de inceleyen Su, nanosensör gibi nano devrelerde bu tür yapının kullanılabilmesine dikkat çekmiştir.

SnO₂’nin Li-iyon pillerinde anot malzemesi olarak kullanımı Qi-Zong Qin ve çalışma arkadaşları[25] tarafından da çalışılmıştır. Kalayoksit ve nikeloksit filmleri termal buharlaştırma yöntemiyle üretilen, ardından termal oksidasyon yapan Qin üretim şartlarına bağlı olarak kaplamanın elektrokimyasal özelliklerini de incelemiştir. Kalay tozunu vakumda buharlaştırıp 400, 500, 600, 800 ve 1000°C’de 2 saat oksidasyon yapmışlardır. Kalayoksitin anot malzemesi olarak çevrim ömrünün, nikel oksitten ve 600°C ve 800°C’de oksitlenen kalayoksitlerin 400°C ve 1000°C’de oksitlenen kalayoksitlerden daha iyi olduğunu rapor etmişlerdir.

Amaral, Carvalho ve çalışma arkadaşları[26, 27] iki farklı çalışmada In₂O₃-%10 SnO₂ alaşımını reaktif termal buharlaştırma (RTE) yöntemiyle biriktirmişlerdir. Kalay dop edilmiş indiyum oksit kaplamalar literatürde kısaca ITO şeklinde adlandırılmaktadır. İlk olarak altlık

sıcaklığının kaplama morfolojisini nasıl etkilediğine dair çalışma yapmışlardır. 80–110–140–170–200°C lik altlık sıcaklıklarında 5 farklı kaplama üretilmiş olup, 110°C ve altındaki sıcaklıklarda yapılan kaplamalarda indiyum miktarının azaldığı, kalay miktarının ise arttığı ve böylece de SnO₂'ce zengin bir yüzey elde edildiği rapor edilmiştir. 140°C ve üzerindeki sıcaklıklarda yapılan kaplamalarda ise amorf fazda indiyum atomları ile yüzeydeki oksijen miktarında azalma gözlemlenmiştir. Diğer çalışmada ise kaplama kalınlığının tane boyutuna etkisini araştırmışlar ve kalınlığı 8–80 nm aralığında değişen 5 kaplama üretmişlerdir. En kalın kaplama olan 80 nm kalınlığındaki kaplamada en büyük tane boyutu olan 63 nm kalınlığında bir kaplama elde etmişler ve kaplama kalınlığının artmasıyla lokal pürüzlülüğün arttığı, total pürüzlülüğün ise azaldığı sonucuna ulaşmışlardır.

2.4.2. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) prosesi çok kullanılan bir malzeme üretim teknolojisidir. Uygulama alanları arasında en çok yüzeylerin ince film kaplanması söz konusu olmakla birlikte yüksek saflıkta malzeme ve toz üretiminde de kullanılır[28].

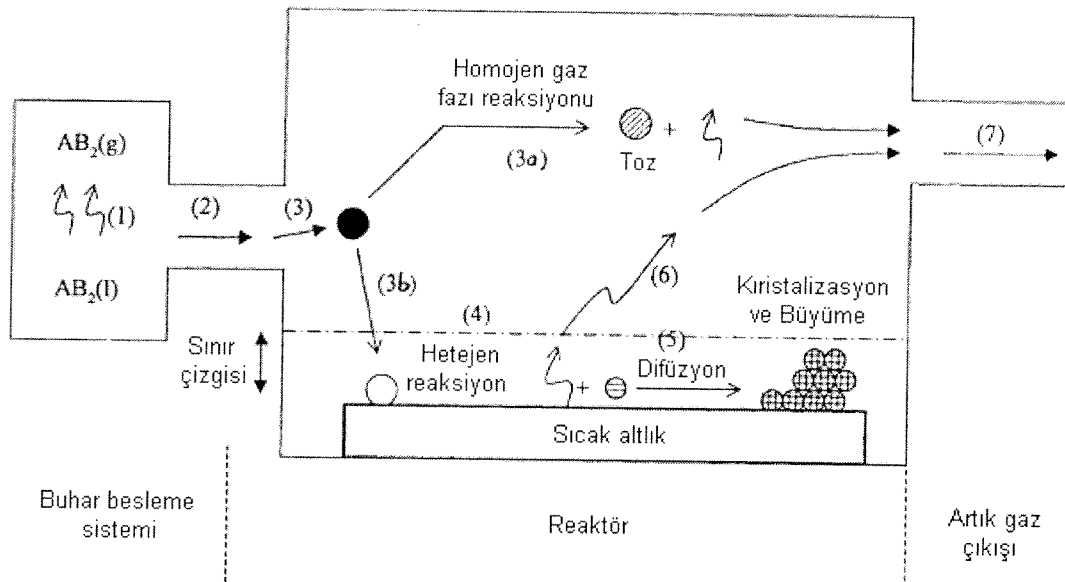
Bu proste malzeme veya kimyasal bileşikler buharlaştırılmakta, akabinde gazlar sıcak yüzeylerde ayrılarak ürün kaplama oluşturmaktadır. Doğrudan biriktirme veya yeni bir ürün elde etmek için buhar fazı reaksiyonlarıyla da yüzey üzerinde biriktirme şeklinde uygulamalar da olabilmektedir[28].

Kimyasal reaksiyonların sıcak yüzeylerin üzerinde veya yakınında meydana gelmesi sonucu oluşan ürünler yüzey üzerine ince film olarak depolanır. Bu proses ile çok çeşitli malzemenin biriktirilmesi ve geniş kalınlık aralıklarında uygulama yapılması mümkündür. CVD prosesinin birçok uygulaması söz konusudur. 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 yapılabilmektedir. 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 üretilen kaplamanın altlık ile uyumlu olmasıdır. **Yani,** bu metotla ince film üretimi özellikle karmaşık şekilli parçalar için rahatlıkla uygulanabilir.

CVD prosesinin bir diğer avantajı da çok yüksek saflıkta birikinti imkanı vermesidir. Ayrıca diğer avantajları arasında yüksek biriktirme oranı ve genellikle PVD prosesi kadar yüksek vakuma gerek duymaması da ifade edilebilir[29].

Kimyasal buhar biriktirme(CVD) aşağıdaki adımlarla gerçekleşir:

- 1) Aktif gaz olan reaktan üretilmelidir
- 2) Reaktan gaz reaksiyon çemberine(reaktöre)taşınmalıdır
- 3) Reaktör içerisindeki gaz fazı reaksiyonları
 - a) Yüksek sıcaklıkta parçalanma reaksiyonları ve gaz fazı reaksiyonları 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 altlık üzerinde ince film tabakası oluşturur(adım 4-7).
- 4) Gaz fazındaki reaktanların sıcak altlık üzerine absorpsiyonu ve gaz-sıvı heterojen reaksiyonların gerçekleşmesi ile kaplamanın biriktirilmesi
- 5) Sıcak altlık üzerinde ince filmin kristalizasyonu ve büyümesi
- 6) Gaz fazı ürünlerinin ayrılması ve reaksiyon bölgesinin dışına çıkması
- 7) Kimyasal reaksiyon sonrası gaz fazı ürünlerinin sistemi terk etmesi[30]



Şekil 2.14. CVD biriktirme sırasında gerçekleşen adımlar[30].

Çeşitli prekürsörler kullanılarak SnO₂ kaplamalar elde edilebilir. Hitchman ve çalışma arkadaşları SnCl₂ ile O₂ gazı kullanarak 450–500°C çalışma aralığında Si ve Pyreks cam üzerine SnO₂ kaplamalar üretmişlerdir. SnCl₂+O₂→SnO₂+Cl₂ reaksiyonu gereğince üretilen kaplamaları ve elektriksel iletkenliği özelliklerini incelemişlerdir. Si üzerindeki kaplamada 9x10⁻⁴Ωcm ve Pyreks camı üzerindeki kaplamada ise 6x10⁻⁴Ωcm direnç elde etmişler ve bu değerlerin dop edilmemiş SnO₂ kaplamalarda şimdiye kadar ki en düşük direnç değerleri olduğunu rapor etmişlerdir[31].

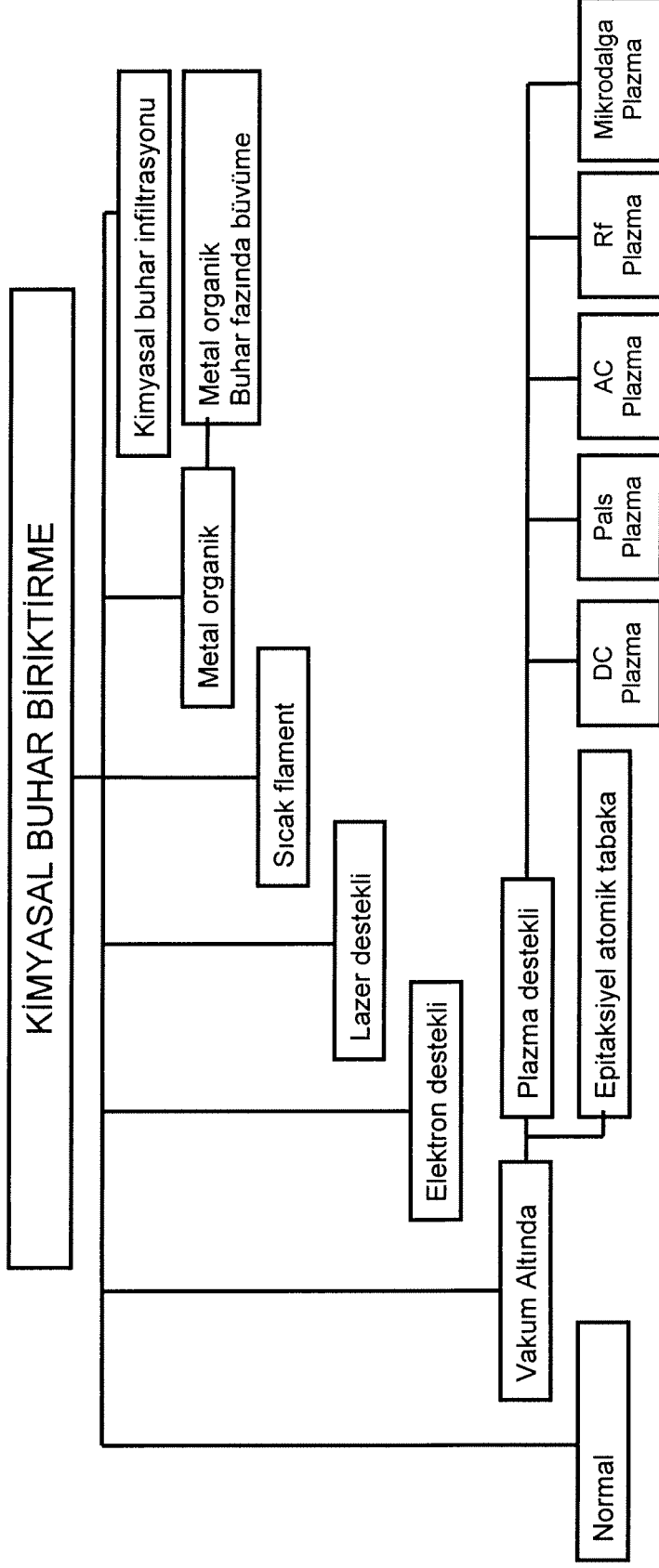
SnO₂'nin CVD ile üretimi için diğer bir prekürsör olan SnCl₄ ile çalışan Chang ve Fang fluorin dop edilmiş kalayoksit üretilen mekanik özelliklerini incelemişlerdir. 10 gram SnCl₄.5H₂O ve 1 gram NH₄F tuzları 120 ml H₂O içinde çözülmüştür. 600°C'deki işlem şartlarında üretim yapılmış, farklı akış hızlarında freon kullanarak bunun etkisini araştırmışlardır. Freon akış hızı arttıkça sürtünme katsayısının veya sürtünme kuvvetinin azaldığı ifade edilmiştir. 8000 sccm freon akış hızında 62.4–75.1 GPa aralığında Young modülü ve 5.1–9.9 GPa aralığında sertlik değeri elde edildiği ifade edilmiştir[32].

Gaz sensörü uygulamasında CO gazına hassasiyeti incelemek için Matur ve çalışma arkadaşları CVD yöntemiyle SnO₂ üretimi yapmışlardır. 500–600–700°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta 10⁻²–10⁻³ Torr basınçta [Sn(O^tBu)₄]'nın dekompozisyonu ile kuvars altlıklar üzerine kaplama yapılmıştır. 700°C'de gerçekleşen kaplamada poroz bir yapı elde edilmiş ve CO hassasiyetinin daha iyi olacağı ifade edilmiştir. Poroz yapıdan dolayı yüzey alanının artmasıyla gaz hassasiyetinin daha iyi olacağı belirtilmiştir[33].

2.4.2.1. CVD yöntemiyle kalay oksit biriktirme

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

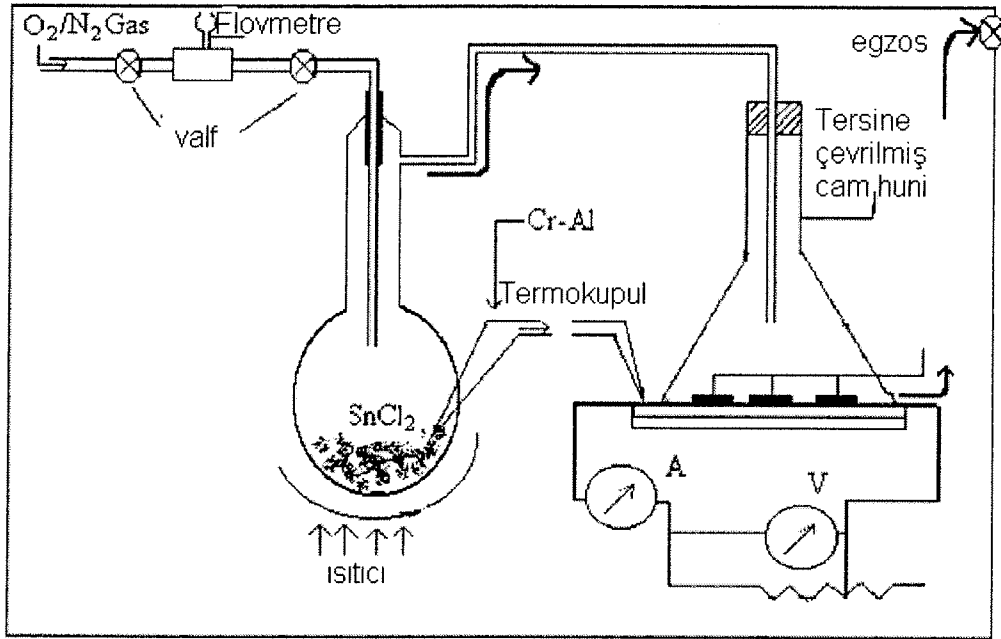
İnce filmlerde spesifik özelliklerin dağılımı gaz reaksiyonlarına, yüzey reaksiyonlarına, CVD reaktörü içerisindeki deneysel parametrelere ve reaktör içindeki taşınım olaylarına bağlıdır[30].



Şekil 2.15. Kimyasal Buhar Biriktirme(CVD) yöntemleri[34].

Kimyasal buhar biriktirme yönteminde SnO_2 filmleri kalay klorür veya organometalik kalay bileşiği buharının yüksek saflıkta cam altlıklar üzerine oksitlenmesi ile elde edilir. 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 $1,8 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ mertebesindedir. Görünür bölgede optik geçirgenliği ise %80–85 civarındadır. CVD yöntemi püskürtme yöntemiyle kıyaslandığında daha iyi kalitede film elde etmek daha kolaydır[31].



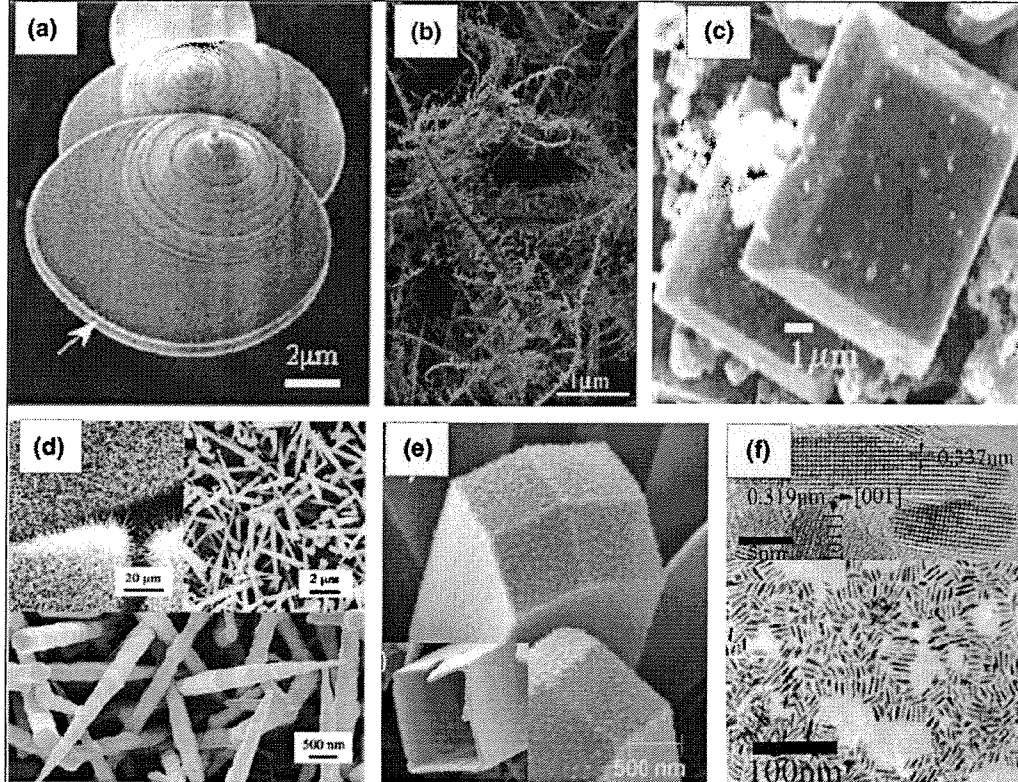
Şekil 2.16. Kimyasal Buhar Biriktirme yöntemiyle SnO_2 filmlerini büyütme sistemi [35].

SnO_2 kaplamalar için altlık seçimi

SnO_2 kaplamaların optik özelliklerinden faydalanmak ve optik özelliklerini inceleyebilmek için altlık malzemesinin optik olarak geçirgen olmalıdır. SnO_2 deki oksitlenme reaksiyonu 400°C in üzerinde olduğu için saydam altlıkların yüksek sıcaklı dayanıklı olmaları gerekmektedir[30].

CVD SnO₂ kaplamada gerçekleşen reaksiyonlar

CVD yöntemiyle üretilen SnO₂ 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[30].



Şelil 2.17. Elektron mikroskopuyla çekilmiş çeşitli kalay oksit malzemeler; a)SnO, b)balık kılıçığı yapısında SnO₂, c) kübik yapıda SnO₂, d)iğnesel yapıda SnO₂, e) SnO₂ hüzmesi [3].

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[30].

CVD prosesinde kullanılan prokorsörün özellikleri aşağıdaki gibi olmalıdır

- Oda sıcaklığında kararlı yapıda olmalıdır
- Düşük buharlaşma sıcaklığı yüksek buhar basıncı

- c) Düşük sıcaklıklarda karalı(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. [30]

Kalay oksit (SnO₂)'i CVD yöntemiyle kaplayabilmek için uygun başlangıç maddeleri (prokorsör) kalay için SnCl₂, SnCl₄, Sn(CH₃)₄, (CH₃)₂SnCl₂, Sn(C₄H₉)₂(CH₃COO)₂, ve (C₄H₉)SnCl₃ dur oksijen kaynağı olarak ta direk O₂ gazı veya H₂O dan hidroliz reaksiyonu sonucu elde edilen O₂ kullanılır. Elektriksel iletkenliği artırmak için Florin Antıman gibi uygun dopantlar ilave edilerek elektriksel iletkenlik artırılabilir[30].

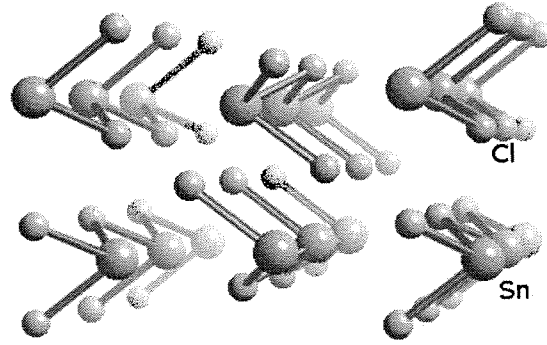
Kalay iki klörür'ün düşük uçuculuğu olmasına rağmen bazı araştırmacılar kalay oksit(SnO₂) filmi elde etmekte kullanmaktadırlar. Aşağıda kalay iki klörürden kalay oksit filmi oluştururken gerçekleşen reaksiyon aşağıdadır[30].



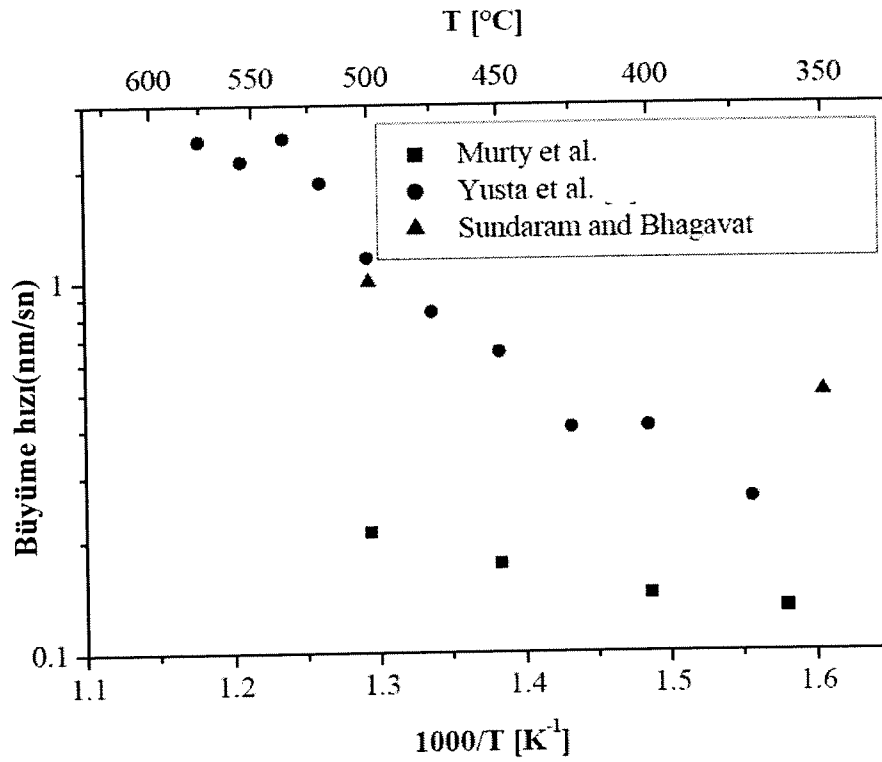
şeklindedir.

SnCl₂ prekorsör ile yapılan kalay oksit kaplamalarda reaktör sıcaklığı 500°C civarında olmalıdır. Bu sıcaklıkta oksijen ve SnCl₂ reaktörün içine verilmelidir.

Burada oluşan oksitlenme reaksiyonu düşük aktivasyon enerjisine(58kj/mol) sahiptir. ClSnCl bağının ayrışması için ise 320 kj/mol enerji gerekmektedir. Şekil 2.19 da SnCl₂ nin kristal yapısı gösterilmiştir[30].

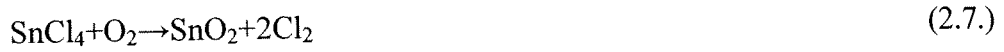


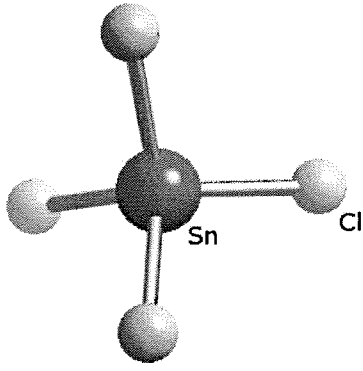
Şekil 2.18. SnCl₂ nin kristal yapısı[36].



Şekil 2.19. SnCl₂ prokorsörü ile yapılan kaplamalarda reaktör sıcaklığının büyüme hızına etkisi.[30].

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



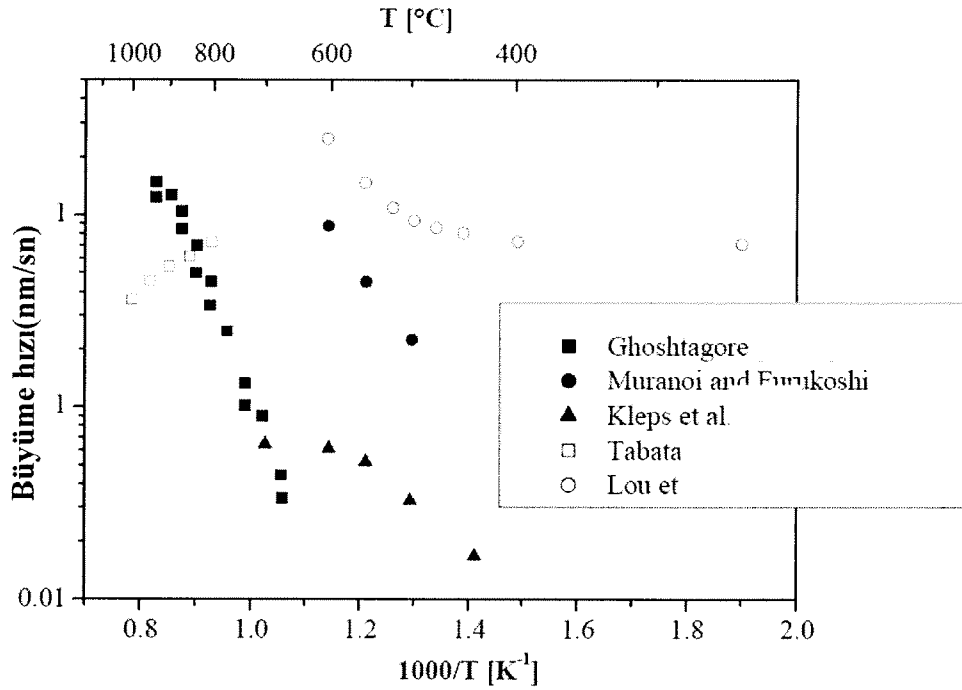


Şekil 2.20. SnCl₄ nin kristal yapısı[36].

SnCl₄ için ayrışmak gerekli aktivasyon enerjisi 144,8 kJ/mol dır. Biriktirme oranı kimsi basınç ve reaktan arasındaki kinetik ilişki aşağıdaki gibidir.

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

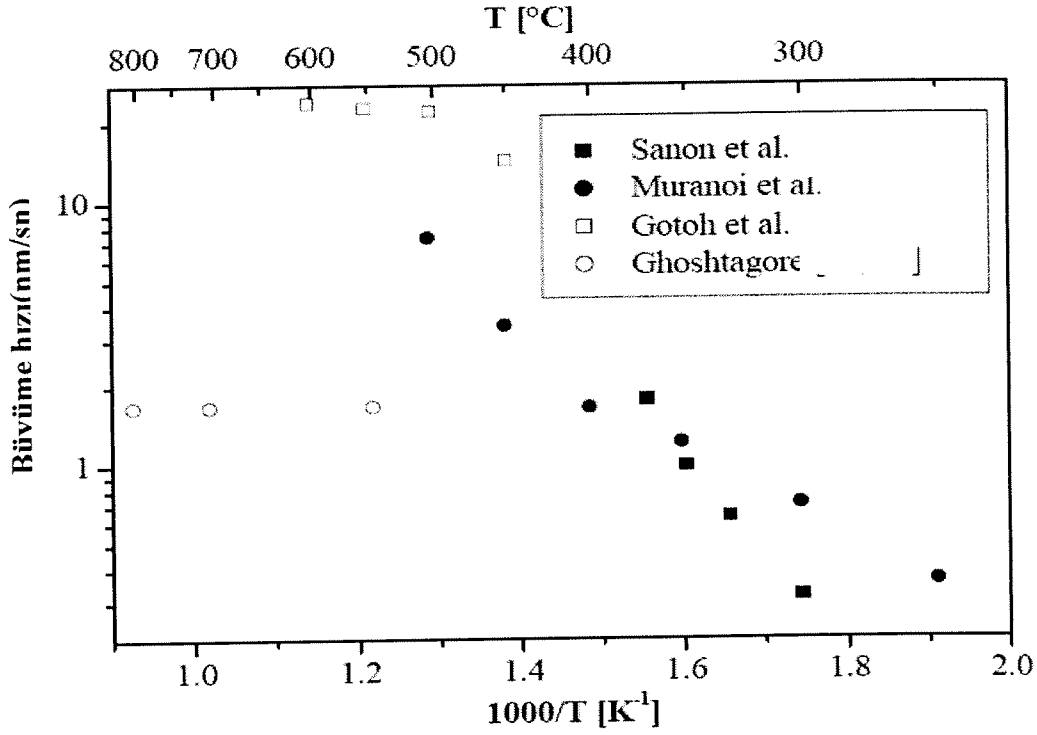
$$\text{Yüksek PO}_2 \text{ and all PSnCl}_4: R \propto (\text{PSnCl}_4)^{0.26 \pm 0.01}$$



Şekil 2.21. SnCl₂ prekorsörü ile yapılan kaplamalarda reaktör sıcaklığının büyüme etkisi.[16]. Kalay dört klorür ve H₂O arasında gerçekleşen hidroliz reaksiyonu aşağıda verilmiştir



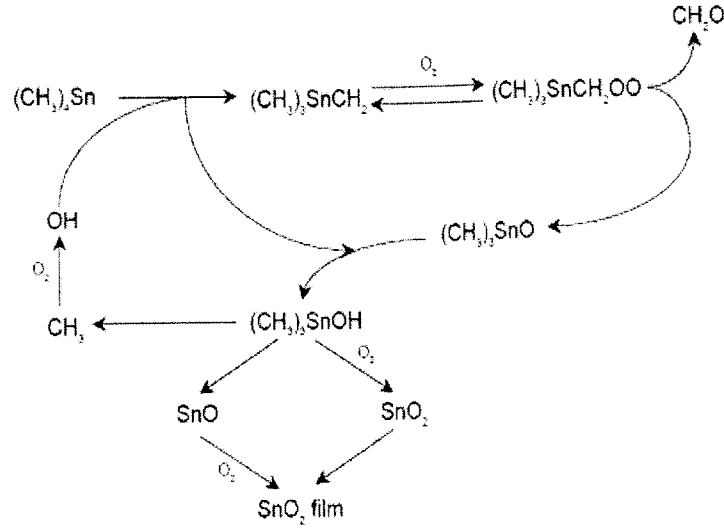
Bu reaksiyon ile kalay oksit filmi 250°C gibi düşük sıcaklıkta gerçekleşebilmektedir, bu sıcaklıkta O₂ ile olan temel reaksiyon gerçekleşmez. Bu reaksiyonun oluşması için gereken sıcaklık yaklaşık 400°C dir[30].



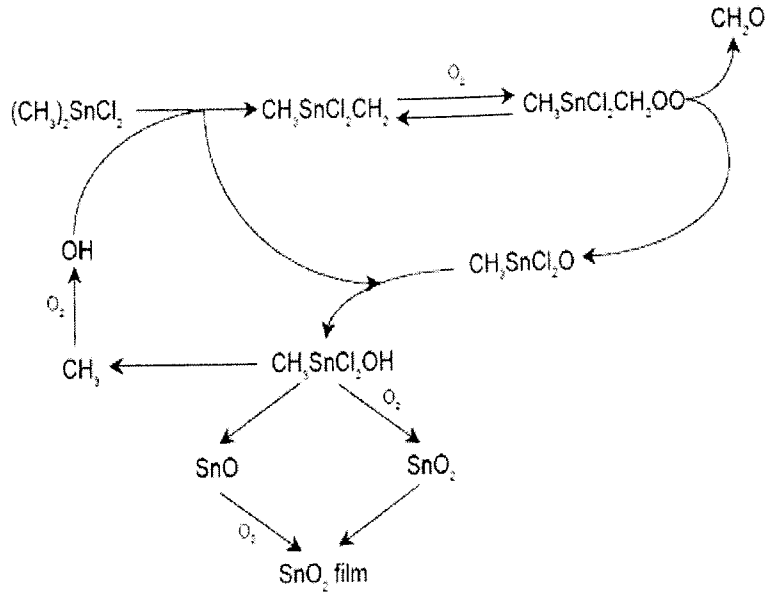
Şekil 2.22. SnCl₂ prekorsörü ile yapılan kaplamalarda reaktör sıcaklığının büyüme etkisi[30].

CVD yöntemiyle SnO₂ elde etmek için kullanılan diğer reaksiyonlar

CVD yöntemiyle üretilen kaplamaların üretiminde kullanılan diğer önemli prekorsörler ise Sn(CH₃)₄ + O₂ ve (CH₃)₂SnCl₂ + O₂ dir. Sn(CH₃)₄ + O₂ ve (CH₃)₂SnCl₂ + O₂ prekorsörü ile SnO₂ filmi elde etmek için gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir



Şekil 2.23. CVD yöntemiyle Sn(CH₃)₄ + O₂ prokorsörü ile SnO₂ ince film üretiminin akış şeması[30].

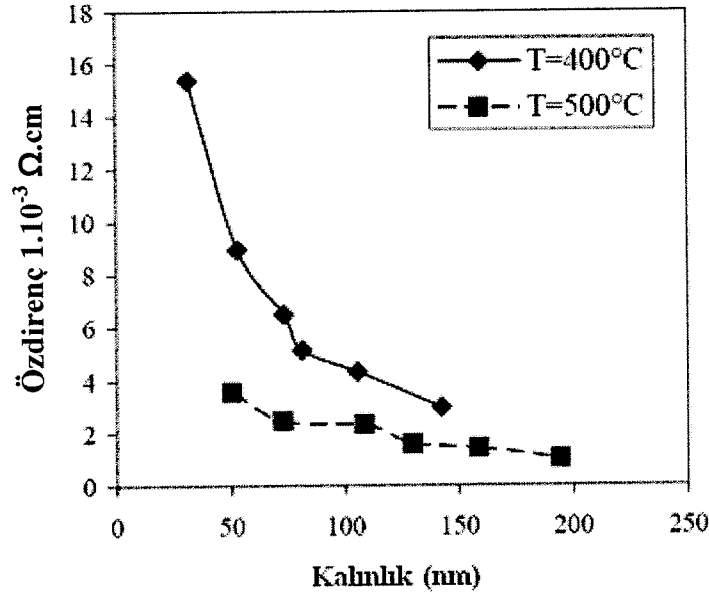


Şekil 2.24. CVD yöntemiyle Sn(CH₃)₄ + O₂ prokorsörü ile SnO₂ ince film üretiminin akış şeması[30].

CVD yöntemiyle üretilen SnO₂ kaplamalara deneysel parametrelerin 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

yönlenmeyi etkilemekte buda optik ve elektriksel özellikler üzerinde değişik etkiler yapmaktadır[34].



Şekil 2.25. CVD SnO₂ kaplamada sürersisinin özdirenç üzerindeki etkisi[34].

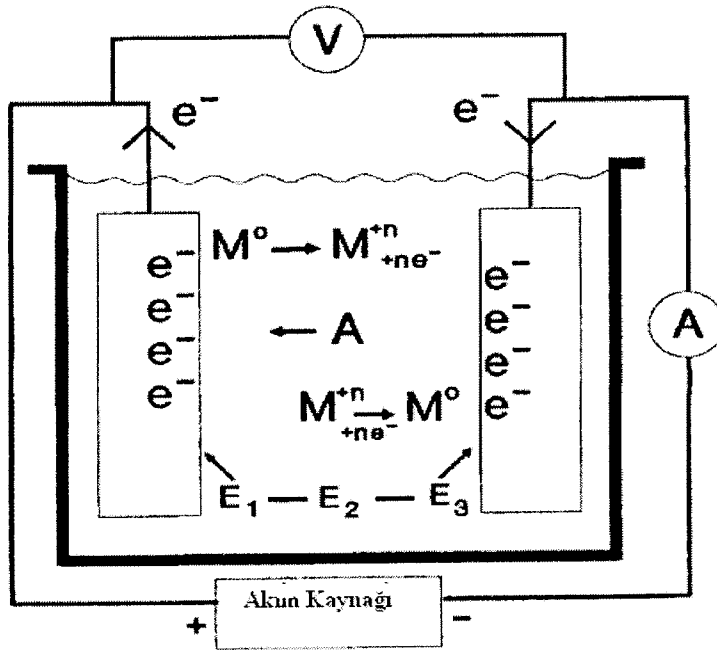
Diğer parametreler sabit tutulup yalnızca sıcaklığının artması kaplama tabasının kalınlığının artmasına ve daha geniş taneleri oluşmasına neden olur neden olur. Bunun sonucunda yapıdaki elektriksel hareket kabiliyeti artar ve öz direnç düşer. Kaplama tabasının artması optik geçirgenliği azaltır[30].

CVD yöntemiyle SnO₂ kaplamada prokürsör 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 prokürsör ilavesi kaplamanın mekanik özelliklerini de kötü etkilemektedir. Yüksek akış oranlarında kaplamanın yüzeye ve moleküllerin birbirine tutunması zayıf olmaktadır. Bu durum bütün özellikleri etkilemektedir.

Oksijen akışının düşük olması Sn ile O arasında oluşan reaksiyonun tam olarak gerçekleşmemesine neden olur buda yapıda SnO₂ yerine SnO fazının oluşmasına neden olur bunun sonucunda elektriksel ve optik özellikler etkilenir. yapıda SnO olması özdirenci artırır[30].

2.4.3. Elektrolitik Kaplama

Elektrolitik yolla kaplamada kullanılan akım doğru akım olup düşük voltajlıdır. Redresörlerden yararlanır. Redresörlerin uygulama şekli 10 – 20 V ve 1200 – 2500 A verecek şekilde ayarlanır. Kademeli değil, değişken (variable) redresörler tercih edilmelidir [37].



Şekil 2.26. Kaplama hücresi [38].

Şekil 2.26.'da basitleştirilmiş bir kaplama hücresi görülmektedir. Bir DC güç kaynağı tek yönlü bir akım sağlar ki, aynı zamanda sistemin üzerine bir potansiyel fark yükler. Akım akışı harici iletkenlerdeki elektronlardır. Solüsyondaki elektrik transferi iyon adı verilen elektriksel olarak yüklenmiş partiküller tarafından kontrol edilir. Potansiyel uygulandığında, pozitif iyonlar (katyonlar) negatif elektrota (katot) doğru ve negatif iyonlar (anyonlar) pozitif elektrota (anot) doğru hareket eder ve böylece elektrik devresi tamamlanır. Elektrolit genellikle prosesi etkileyen başka bileşenleri de içerir[37].

Elektrolitik metal kaplama, metal iyonlarını içeren bir çözeltiye iletken bir yüzeyin daldırılması ile gerçekleşir. Yüzey, elektriksel olarak dıştan sağlanan bir güce

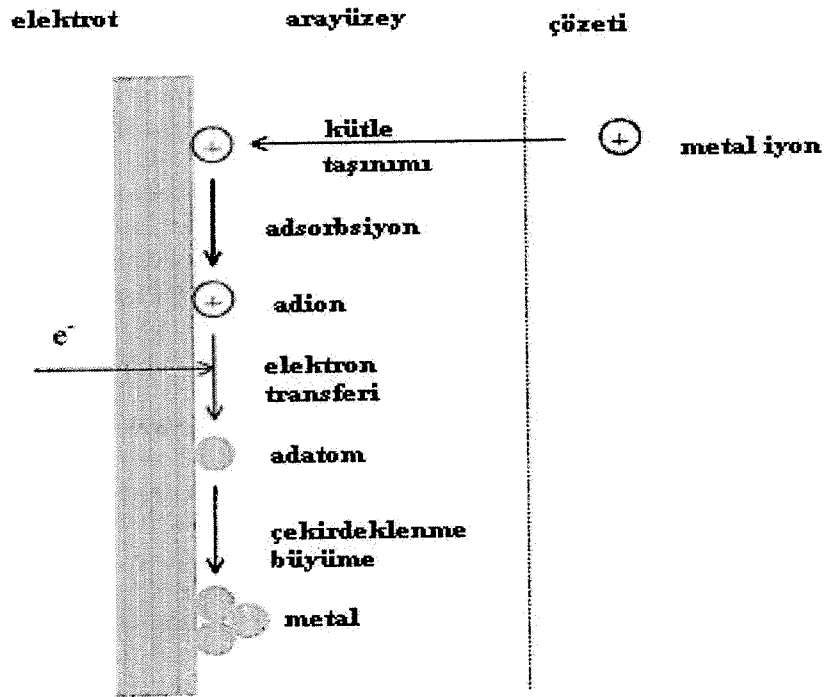
bağlıdır ve akım çözeltinin içinden yüzeye geçer. Bu M metalin oluşması için elektronlarla (e^-) M^{n+} metal iyonlarının reaksiyonuna neden olur[38].



Bir M metali M^{+z} iyonları içeren bir çözeltiliye daldırıldığında, metal ve çözelti fazı arasında M^{+z} iyonları yer değiştirecektir. Bazı M^{+z} iyonları kristal latisten çözeltiliye bazıları çözeltiliden kristal latise hareket edecektir [39].

Bir metalin kaplanması üç adımda gerçekleştiği söylenebilir.

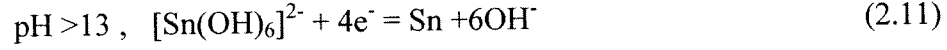
- Çözeltiden arayüze metal iyonlarının transferi
- Elektrot metalin üzerine metal iyonlarının adsorpsiyonu ve adatomların oluşması için elektrotta elektronların transferi
- Adatomların yüzey difüzyonu, çekirdeklenme ve büyüme[39]



Şekil 2.27. Elektrolitik metal kaplamada gerçekleşen adımlar[39].

2.4.3.1. Elektrolitik kalay kaplama

Elektrolitik kaplamada metal iyonları aşağıdaki reaksiyonlar sonucu redüklenir.



Elektrolitik kalay kaplamada asidik ve alkali olmak üzere iki farklı banyo çeşidi mevcuttur. Kalay kaplamada çoğunlukla asidik esaslı banyolar kullanılır[39].

Fluoborat esaslı kalay banyoları bilinen en eski banyolardan bir tanesidir ve genellikle yüksek hızlı kaplamalarda kullanılır. $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ ün çözünürlüğünün yüksek olduğundan dolayı yüksek akım yoğunluğunun kullanılmasına imkan verir. Bu banyolarda genellikle β naphthol, jelatin, pepton gibi organik katkı malzemeleri ilave edilir. Böylece kaplamanın düzgün ve ince taneli olmasını sağlar[39].

Fluoborat iyonları aşağıda gösterildiği gibi birkaç kademeli hidroliz reaksiyonları verebilmektedir.



Borik asit ilavesiyle flor iyonlarının oluşumu azaltılabilir:



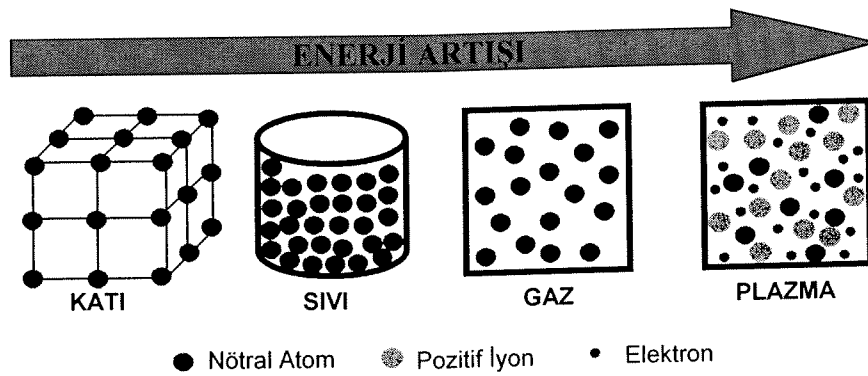
Fluoborat esaslı kalay kaplamaların avantajları ve dezavantajları vardır. Yüksek akım yoğunluğunda çalışabilme imkanı sağlaması, yüksek dağıtma gücü, yüksek akım verimi bu avantajlar arasındadır. Dezavantajı ise borik asit ve flor iyonlarından dolayı çevreye zarar vermesi, bu yüzden artık kimyasalları temizleme işleminin pahalıya mal olabilmesidir [39].

Organik ilavelerin tokluk ve sertlik gibi kaplama özellikleri üzerine büyük etkisi vardır. Tekstür veya tercihli yönlenme kaplama özelliklerinde önemli rol oynar. Alkali banyolardan elde edilen kalay kaplamalarda (100) kristal düzlemlerinde tercihli yönlenme söz konusu iken, asidik çözeltilerden elde edilen kaplamalarda ise genelde (110) yönlenmesi görülmüştür[39]. Shixue Wen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada jelatin ilavesi ile kalayın altlık çeliği hızla, tamamen örteceğini ve kısa sürede tane boyut dağılımının bi-modal olacağını, homojen yoğun bir kalay kaplama için organik ilavelerin eklenmesi gerektiğini ifade etmişlerdir [40].

Elektrolitik olarak kaplanan kalayda genelde üç farklı yapı ile karşı karşıya kalınır. Bunlar kolonsal yapı, iri taneli yapı ve ince taneli yapıdır. Tomoya Teshigawara ve arkadaşlarının[41] yaptıkları çalışmada akım yoğunluğunun artmasıyla daha düzgün bir yüzey elde edilmiştir. pH 6 da yapılan kaplamada akım yoğunluğunun 20 mA/cm² olduğunda kaplama tabakası (200) düzlemlerinde daha yüksekinde ise (220) yönünde tercihli olarak büyümüştür.

2.4.4. Plazma Oksidasyon

Plazma; bütünüyle elektriksel olarak nötral olan ve rasgele doğrultularda hareket eden pozitif ve negatif yüklü parçacıklar topluluğudur. Plazma içindeki yüklü parçacıklar birbirinden bağımsız hareket ederken, sistem bütünüyle sanki yüksüzdür. Bu nedenle plazma içindeki parçacıkların hareketi bireysel değil kolektiftir[42].



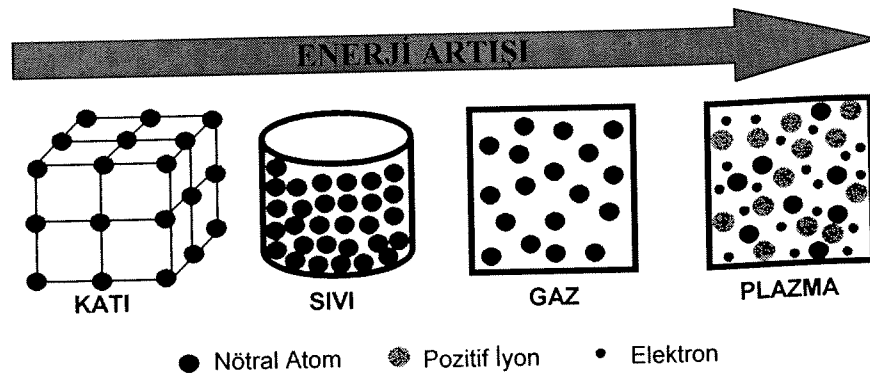
Şekil 2.28. Maddenin dört hali. Katı haldeki bir maddeye sürekli enerji aktarılırsa örneğin ısıtılırsa maddenin diğer halleri elde edilebilir[42].

Organik ilavelerin tokluk ve sertlik gibi kaplama özellikleri üzerine büyük etkisi vardır. Tekstür veya tercihli yönlenme kaplama özelliklerinde önemli rol oynar. Alkali banyolardan elde edilen kalay kaplamalarda (100) kristal düzlemlerinde tercihli yönlenme söz konusu iken, asidik çözeltilerden elde edilen kaplamalarda ise genelde (110) yönlenmesi görülmüştür[39]. Shixue Wen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada jelatin ilavesi ile kalayın altlık çeliği hızla, tamamen örteceğini ve kısa sürede tane boyut dağılımının bi-modal olacağını, homojen yoğun bir kalay kaplama için organik ilavelerin eklenmesi gerektiğini ifade etmişlerdir [40].

Elektrolitik olarak kaplanan kalayda genelde üç farklı yapı ile karşı karşıya kalınır. Bunlar kolonsal yapı, iri taneli yapı ve ince taneli yapıdır. Tomoya Teshigawara ve arkadaşlarının[41] yaptıkları çalışmada akım yoğunluğunun artmasıyla daha düzgün bir yüzey elde edilmiştir. pH 6 da yapılan kaplamada akım yoğunluğunun 20 mA/cm² olduğunda kaplama tabakası (200) düzlemlerinde daha yüksekinde ise (220) yönünde tercihli olarak büyümüştür.

2.4.4. Plazma Oksidasyon

Plazma; bütünüyle elektriksel olarak nötral olan ve rasgele doğrultularda hareket eden pozitif ve negatif yüklü parçacıklar topluluğudur. Plazma içindeki yüklü parçacıklar birbirinden bağımsız hareket ederken, sistem bütünüyle sanki yüksüzdür. Bu nedenle plazma içindeki parçacıkların hareketi bireysel değil kolektiftir[42].

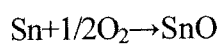


Şekil 2.28. Maddenin dört hali. Katı haldeki bir maddeye sürekli enerji aktarılırsa örneğin ısıtılırsa maddenin diğer halleri elde edilebilir[42].

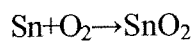
Termal dengedeki katı bir madde, genelde sabit bir basınçta, sıcaklığının artırılması ile sıvı haline geçer. Sıcaklık biraz daha arttırılırsa sıvı, gaz haline geçer. Yeterince yüksek bir sıcaklıkta gaz içindeki moleküller, rasgele doğrultularda serbestçe hareket eden gaz atomlarını oluşturmak için ayrışır. Eğer sıcaklık daha fazla arttırılırsa gaz atomlarından bir ya da birkaç elektron kopar ve gaz atomları serbestçe hareket eden yüklü parçacıklara (pozitif iyonlar ve elektronlar) ayrışarak maddenin dördüncü hali "plazma" oluşur. Plazma halinde, maddenin atomları parçalanmıştır ve sürekli hareket halinde olan pozitif yüklü iyonların ve elektronların oluşturduğu bir sistem haline gelmiştir. Plazma içinde aynı zamanda elektronlar, fotonlar, uyarılmış atomlar veya moleküller, radikaller, yarı kararlı atomlar, nötral atom veya moleküller de vardır [42].

Bazı özellikler plazmayı karakterize eder ve bu özellikler plazmayı katı, sıvı ve gazlardan ayırt eder. Plazmanın en önemli ve diğer hallerden farklı özelliği, plazmayı oluşturan parçacıkların yüklü olması ve bu yüklü parçacıkların Coulomb kuvvetleri ile birbirlerine etki etmesidir. Plazma içindeki her parçacık komşusu bulunan her parçacığa ve hatta kendisinden daha uzakta bulunan parçacıklara aynı zamanda etki eder. Bu nedenle plazma içindeki parçacıklar sürekli birbirleriyle etkileşerek kolektif bir davranış içindedirler. Plazma içindeki yüklü parçacıkların difüzyonu bundan dolayı elektronların ve iyonların bireysel difüzyon katsayıları ile değil, ambipolar difüzyon katsayısı ile verilir [43]. Şekil 2.28 ile maddenin hal değişimi, maddenin sıcaklığının artırılması ile açıklanmıştır. Plazma, maddeye ısı enerjisi verilmesi ile elde edildiği gibi başka yöntemlerle de elde edilebilir. Bu farklı üretim yöntemleri laboratuvar plazmalarının farklı isimlerle anılmalarına neden olur. dc elektriksel deşarj, ac elektriksel deşarj, rf deşarj, mw deşarj, pals deşarj, dielektrik bariyer deşarj gibi farklı üretim mekanizmalarına ve farklı özelliklere sahip plazmalar vardır.

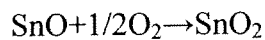
Kalaydan kalayoksitlerinin oluşum reaksiyonları ve entalpileri aşağıda gösterilmiştir[3].



$$\Delta H = -68 \text{ cal/mol}$$



$$\Delta H = -138 \text{ cal/mol}$$

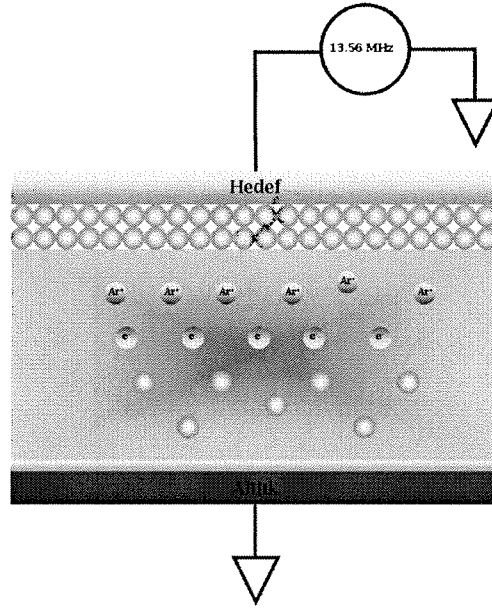


$$\Delta H = -70 \text{ cal/mol}$$

2.4.5. RF Sıçratma

50 kHz üzerindeki frekanslarda, iyonların DC diyot sıçratmaya benzer şekilde hareket etmeleri mümkün değildir. Uygulanan potansiyel ise elektrotlar arasındaki mesafeye bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Elektrotlar arasındaki elektronların iyonizasyon işlemini başlatabilmeleri için yeterli derecede enerji ile yüklenmeleri gerekmektedir. Sisteme uygulanabilecek olan bir RF potansiyeli ile hedef malzemenin yüzeyinde bir pozitif ya da negatif yük birikimi sağlanabilir. Her bir yarım döngü boyunca iyonlar gerekli olan potansiyel ile yüklenerek yüzeye doğru hareket ederler. Bunun yanı sıra diğer yarım döngüde ise elektronlar yüzeye ulaşarak herhangi bir şarj oluşumuna meydan vermezler. RF sıçratma tekniklerinde kullanılan frekanslar 0.5 ile 30 MHz ile değişebilir. Ancak ticari uygulamalarda bu değer 13.56 MHz'dir. RF sıçratma için gerekli olan ortam basıncı ise 1 mTorr'dan düşük olmalıdır[44].

Hedef malzemenin plazma ile bütünleşik olmasından dolayı hedefin elektriksel olarak iletken olup olmamasının ise herhangi bir önemi yoktur. Ancak elektriksel olarak iletken olmayan hedeflerin kullanılmasından dolayı biriktirme verimi oldukça düşüktür. RF sıçratma yönteminin en önemli dezavantajı elektriksel olarak iletken olmayan malzemelerin birçoğunun düşük termal iletkenliğe, yüksek genleşme katsayısına sahip olmaları ve gevrek malzemeler olmasıdır. Bombardıman işlemlerinin çoğunda ısınma gerçekleştiğinde, büyük termal farklılıklar yüksek enerji ile birleştiğinde hedef malzemelerde kırılma ve çatlama meydana getirebilmektedir. Örneğin SiO₂ hedef malzemesi düşük termal genleşme katsayısına sahiptir ve buna bağlı olarak termal şoklara dayanımı oldukça düşüktür. Bu nedenle RF kullanarak bir altlık üzerine bir mikron kalınlığında biriktirme işlemi bazen 48 saatten daha da fazla sürebilmektedir. Şematik olarak bir RF sıçratma düzeneği Şekil 2.29'deki gibidir[44].



Şekil 2.29. Şematik olarak RF kaplama cihazının gösterimi.

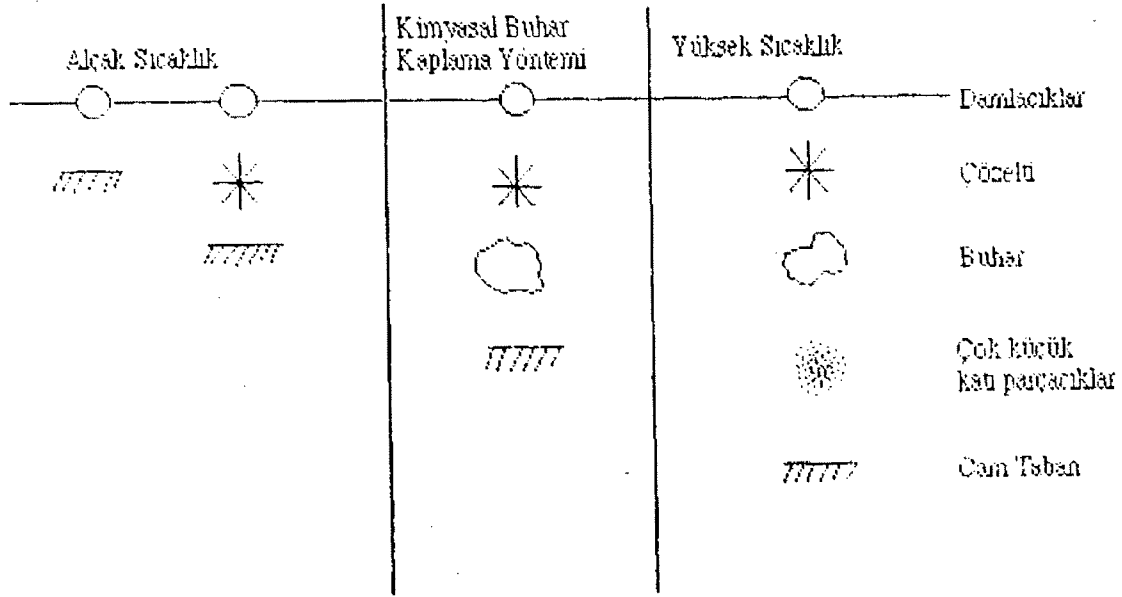
2.4.6. Sprey Piroliz Yöntemi

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 SnO₂ filmi büyütülür. Burada su oksitleyici madde olarak kullanılır. Kalay klorürün hidrolizi aşağıdaki tersinir ve endotermik reaksiyona göre gerçekleşir.



İletkenliği artırmak amacıyla çözeltiliye Antimoan beş klörürür (SbCl₅) Amonyum florür (NH₄F) veya trifloraastik asit (F₃C₂O₂) 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 2.30 da gösterilmiştir.



Şekil 2.30. Film büyümesinin sıcaklığa bağlılığı [10].

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_2 filmlerin elde edilmesinde kullanılan en pratik yöntemdir [10].

Thangaraju [9] SnCl_2 'den F ve Sb dop edilmiş kalayoksit filmleri laboratuarda üretilmiş çift nozullu cam tabanca kullanarak sprey proliz yöntemiyle üretmiştir. 15 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu ile 5 ml HCl karışımını etil alkol ile sulandırmış ve altlılara püskürtmüştür. Sb dop etmek için SnCl_3 , F dop etmek için NH_4F kullanmıştır. Üretilen kaplamalarda ortalama 300 Å tane boyutu elde etmiştir.

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Proje önerisinde yapılan taahhütlere uygun olarak bu proje kapsamında kalayoksit ince filmler farklı yöntemlerle çeşitli yüzeylerde biriktirilerek yapılan kaplamaların değişik fiziksel ve mikroyapısal özellikleri incelenmiştir.

İlk olarak termal buharlaştırma prosesi ile kaplama yapılmış, takiben plazma oksidasyon yöntemi ile paslanmaz çelik plakalar üzerinde SnO₂ ince filmler üretilmiştir. Çalışmalar, 304 L tipi paslanmaz çeklikler üzerinde kalın bir kalay oksit tabakası (3-5 µm) oluşturulmak suretiyle iletkenliği yüksek bir tabaka elde edebilecek şekilde yapılmıştır. Bu amaçla değişik şartlarda termal etkiyle kaplanan malzemeler, farklı oksijen kısmi basınçlarında D.C. plazma uygulamasıyla oksitlenmişlerdir. İkinci olarak CVD yöntemiyle cam altlıklar üzerinde kalay oksit kaplamalar yapılmıştır. Bir tüp fırın içerisine 318 kalite paslanmaz çelik borunun tasarımı ve montajı yapılarak, istenen atmosfer koşullarında çalışma imkanı verecek bir reaktör, Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarında üretilmiş olup, kaplama üretimleri bu sistemde gerçekleştirilmiştir.

Kalay oksit film tabakası elde etmek için diğer bir yöntem olarak ise elektrolitik kaplama ve bunu takiben plazma oksidasyon uygulaması yapılmıştır. Elektrolitik olarak çelik altlıklar üzerine biriktirilen kalayın Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarında üretilmiş olan bir doğru akım (dc) plazma sisteminde oksidasyonu gerçekleştirilmiştir.

Son olarak da RF sıçratma prosesi ile kalay oksit ince film üretimi yapılmıştır. Farklı güç ve oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan filmlerin analizleri yapılarak kaplama özelliklerine etkisi incelenmiştir. Her bir yöntemde kaplamaların nasıl yapıldığı ve kaplamaların karakterizasyonu için yapılan analiz türleri aşağıda anlatılmıştır.

3.1. Termal Buharlaştırma ve Plazma Oksidasyon ile Kalay Oksit İnce Filmlerin Üretimi

Çalışmalarda 15x20 mm boyutlarında paslanmaz çelik altlıklar kullanılmıştır. Bu paslanmaz çelik altlıklara 1µm elmas pasta kullanılarak parlatma işlemi yapılmış, yüzeyler pürüzsüz hale getirilmiştir. Ardından altlıklar hacimce 1:1:5 oranlarında NH₃:H₂O₂:saf su çözeltisinde ultrasonik banyoda 15 dk. boyunca temizlenmiştir. Numuneler ultrasonik banyoda aseton ve alkol içinde tekrar temizlenmiştir. Temizlenen altlıklar etüvde kurutulmuştur. Ayrıca her kaplama işlemine başlamadan önce altlıklar aseton ve alkolle tekrar temizlenerek el değmeden sisteme bırakılmıştır.

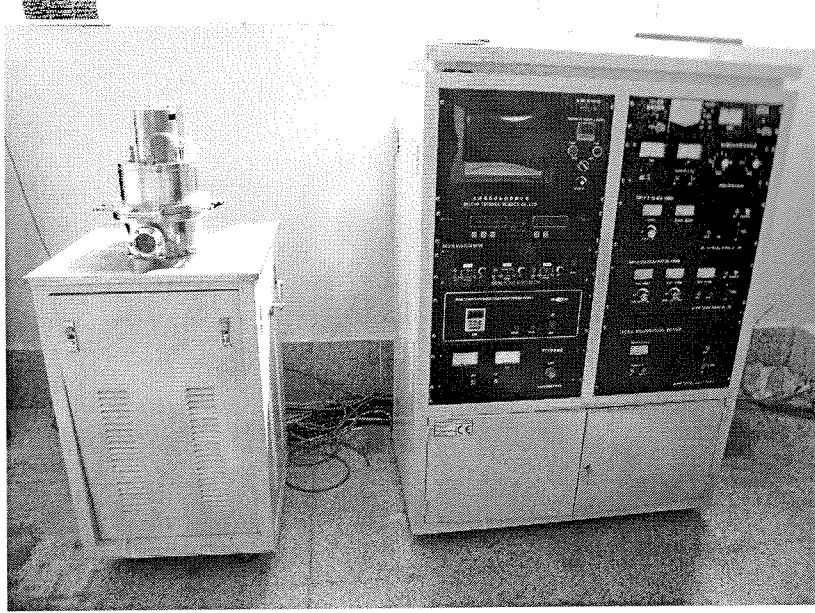
Kaplamalar Genertec Technol Science Co. Ltd. şirketince proje ekibinin istekleri doğrultusunda dizayn edilen ONC MT 200 model çok fonksiyonlu kaplama cihazı ile yapılmıştır. Kaplama cihazı dc plazma, termal buharlaştırma, magnetron saçınımlı radyo frekansı (RF) ataçmanlarına sahiptir. Kaynak malzemesi olarak % 99,998 saflıktaki kalay (Sn), tungsten (W) kayıkçık içine konarak termal yöntemle buharlaştırılmıştır. Sistem öncelikle mekanik pompa ardından ise moleküler pompa ile 10⁻³ Pa vakuma kadar indirilmiş ve takiben % 99,999 saflıkta Ar sisteme verilerek gereken çalışma basınçları elde edilmiştir.

Termal buharlaştırma işlemi tungsten kayıkçıklara 80 A akım uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Termal buharlaştırma ile yapılan kalay kaplamalar 0,5 Pa, 1.0 Pa ve 1,5 Pa argon basınçlarında olmak üzere 3 farklı basınç altında üretilmişlerdir.

Termal buharlaştırma yöntemiyle kalay kaplanan altlıklara plazma oksidasyon işlemi, termal buharlaştırmanın yapıldığı çok fonksiyonlu kaplama cihazında % 99,999 saflıkta Ar ve % 99,9992 saflıkta O₂ gazları karışımı kullanılarak yapılmıştır. Farklı altlık sıcaklıklarında ve farklı oksijen kısmi basınçlarında çalışılmış olup, üretim şartları Tablo 3.1'de gösterilmektedir. Oksidasyon öncesi sistem basıncı önce mekanik ardından moleküler pompa ile 5x10⁻⁴ Pa basınca indirilmiştir. 0.3 mA akımda ortam basıncı 1,6 Pa olacak şekilde 1.0 saat süreyle oksidasyon gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon tamamlandıktan sonra altlık sıcaklığı 50°C'ye düşene kadar sistem içinde bekletilmiştir.

Tablo 3.1. Termal buharlaştırma ve plazma oksidasyon ile kalay oksit üretim parametreleri

Termal Buharlaştırma Ar Gaz Basıncı (Pa)	Oksijen Kısmi Basıncı	Altlık Sıcaklığı
0,5	% 12,5 O ₂	100 °C
		150 °C
		200 °C
	% 25 O ₂	100 °C
		150 °C
		200 °C
	% 50 O ₂	100 °C
		150 °C
		200 °C
1	% 12,5 O ₂	100 °C
		150 °C
		200 °C
	% 25 O ₂	100 °C
		150 °C
		200 °C
	% 50 O ₂	100 °C
		150 °C
		200 °C
1,5	% 12,5 O ₂	100 °C
		150 °C
		200 °C
	% 25 O ₂	100 °C
		150 °C
		200 °C
	% 50 O ₂	100 °C
		150 °C
		200 °C



Şekil.3.1. ONC MT 200 model çok fonksiyonlu kaplama cihazı.

3.2. Kimyasal Buhar Biriktirme(CVD) Yöntemiyle Kalay Oksit(SnO_2) Kaplamaların üretilmesi

Deneyel çalışmalarda, Proterm 6300 tüp fırın içerisine 318 paslanmaz çelik reaktör tasarımı ve montajı yapılarak, istenen atmosfer koşullarında çalışma imkanı verecek bir sistem üretilmiştir. Sistemde paslanmaz çelik kullanılmasının nedeni, kaplama sırasındaki kimyasal reaksiyonlardan açığa çıkan reaksiyon ürünlerinden emsallerine göre daha az etkilenmesidir. Ayrıca, bu işlemin yapılabileceği hazır sistemlere göre mukayese edildiğinde son derece ucuz bir sistemin tasarlanıp üretilmiş olması da diğer nedenidir. Giriş maddesini (kaplama malzemesini) buharlaştırmak için balon ısıtıcı (boat) 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 ölçekli oksijen tüpü kullanılmıştır.

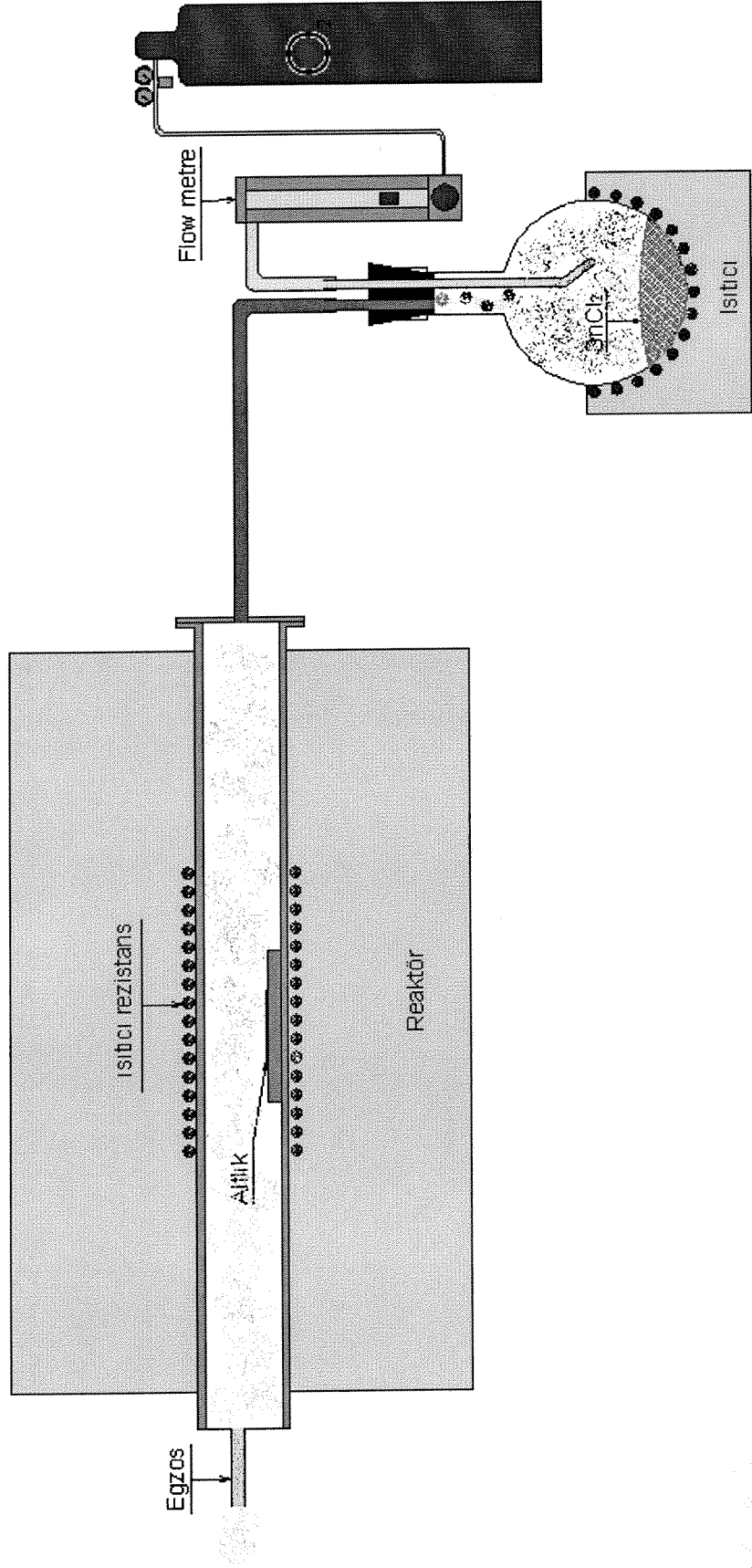
Kalay oksit filmlerinin homojen, düşük pürüzlülüğe sahip ve elektriksel iletkenliğinin yüksek olabilmesi için, altlıkların temizliğinin önemi oldukça büyüktür. Çok çeşitli temizleme çözeltileri kullanılarak altlıklar temizlenebilir. Altlıkları temizlemek için aşağıdaki gibi bir çözelti hazırlanmıştır:

Ağırlıkça % 25 potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$), % 75 sülfürik asit (H_2SO_4) bileşiminde hazırlanan temizleme çözeltisi 50-60 °C ye ısıtılmıştır. Altlıklar bu çözelti içinde temizleninceye kadar bekletilmiş, akabinde saf suyla iyice yıkanıp kurulanmıştır.

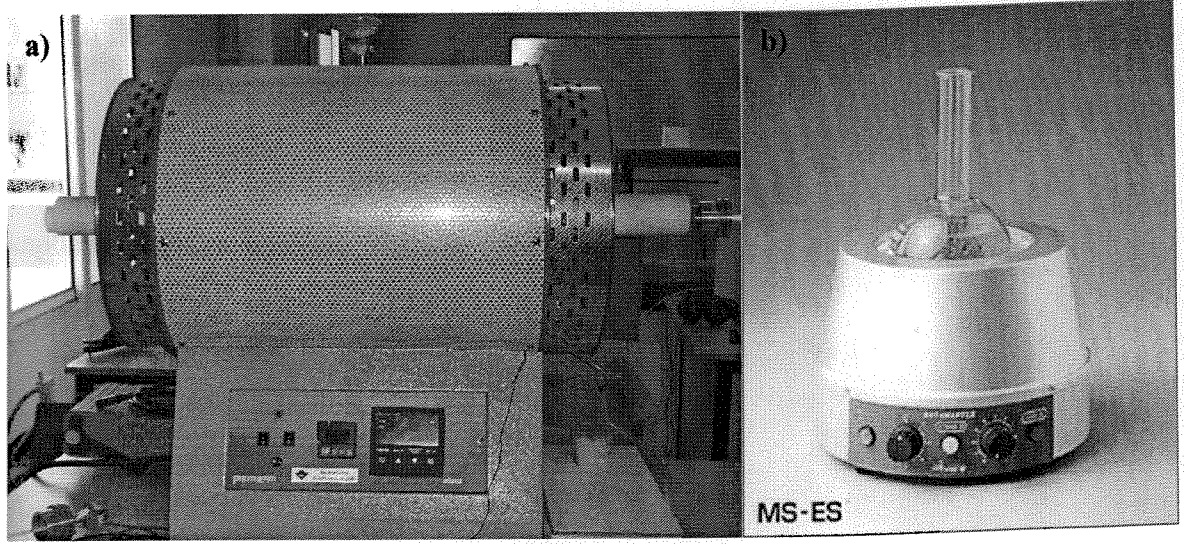
SnO_2 filmlerinin oluşturulması için, kalay iki klorür ($SnCl_2.H_2O$) bileşiği ve normal saflıkta oksijen gazı(O_2) kullanılmıştır. Kalay iki klorür bileşiği 300 °C dereceye kadar reaktörün dışında kapalı bir kaptta (boat'ta) ısıtılmıştır. Bu esnada ısıtıcı balonun içine dakikada 5 cm^3 debiyle oksijen gazı verilmiştir. 300 °C ye ısıtıldığında buharlaşmaya başlayan kalay klorür bileşiğinin reaktöre iletilmesi sisteme verilen bu oksijen gazı yardımıyla sağlanmıştır. Reaktöre iletilen buhar halindeki kalay klorür bileşiği, reaktördeki yüksek sıcaklıkta parçalanma reaksiyonu sonucu klor ve su buharı (H_2O) çıkışı yanında, sisteme verilen 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 SnO_2 filmi oluşmaktadır. Kaplama işlemi 400, 500 ve 600 °C sıcaklıklarda, 15, 30, 45 ve 60 dk sürelerde uygulanarak altlık üzerinde SnO_2 film tabakası üretilmeye çalışılmıştır. Kimyasal buhar biriktirme(CVD) sistemi şematik olarak Şekil 3.1 de , reaktörün ana donanımları ise Şekil 3.2 de gösterilmiştir. Uygulanan çalışma koşulları ise aşağıda Tablo 3.2 de özet halde verilmiştir.

Tablo 3.2. Deneide uygulanan sıcaklık ve süre değişkenleri

Boot sıcaklığı (°C)	Reaktör Sıcaklığı(°C)	Süre(dk.)	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 3.2. Kimyasal buhar biriktirme sisteminin şematik gösterimi.



Şekil 3.3. Şekil 3.2 de şematik olarak gösterilen sistemin; a) reaktör bölümü, b) Buharlaştırma kısmı

3.3. Elektrolitik Kalay Kaplama Ve Plazma Oksidasyon Yöntemi İle Üretilen SnO₂ Kaplamalar

3.3.1. Elektrolitik kalay kaplama

Çalışmaların ilk aşamasında altlıklar elektrolitik kalay ile kaplanmıştır. Elektrolitik kaplama üç aşamada gerçekleştirilmiştir.

- Numune Hazırlanması
- Banyonun Hazırlanması
- Kaplama

3.3.1.1. Numunelerin hazırlanması

Elektrolitik kaplama öncesi çelik altlıklara yüzey hazırlama işlemi yapılmıştır. Çeliklerin yüzeyleri sırasıyla 600, 800, 1000 mesh zımpara kağıtlarıyla zımparalama işlemi ile mekanik temizleme yapıldıktan sonra, alümina ile parlatmaya tabi tutularak düzgün, pürüzsüz yüzeyler elde edilmiştir.

Parlatma işleminden sonra çelikler sıcak su ile yıkanmış, akabinde alkali bir çözeltide bekletilmiştir. Belli bir süre sonra çözeltiden çıkarılarak bol saf su ile yıkanmıştır. Temizleme işleminden sonra %60 su % 40 HCl içeren çözeltiye daldırılıp yüzey aktif hale getirildikten sonra saf su ile tekrar durulanıp, bekletmeden hemen banyoya asılmıştır.

3.3.1.2. Banyonun hazırlanışı

Elektrolitik kalay kaplamalar, kalay fluoborat banyolarında gerçekleştirilmiştir. Kaplamalar 3.5 litre hacmindeki polipropilen (PP) esaslı hücrede gerçekleştirilmiştir. İlk elektrolitik kaplama yapılmadan önce tank fluoborik asit ve saf su ile doldurulup bir saat bekletilmiştir.

İlk önce kaplama kabına saf suyun üzerine fluoborik asit ve kalay fluoborat ilave ettikten sonra banyo plastik bir çubukla karıştırılmış, sırasıyla Brightener1, Brightener 2 ve Starter adlı organik esaslı maddeler ilave edilmiştir. Litresinde 200 ml fluoborik asit, 30 ml stannous fluoborat, 50 ml brightener I, 8 ml brightener II, 8 ml starter ve 704 ml saf su olacak şekilde bir banyo çözeltisi hazırlanmıştır (tablo 3.3)

Tablo 3.3. Elektrolitik kalay kaplama banyosu bileşimi.

Fluoborik Asit	200 ml/l
Kalay fluborate	30 ml/l
Brightener1	50 ml/l
Brightener 2	8 ml/l
Stater	8 ml/l
Sıcaklık ($^{\circ}$ C)	25 - 30
Anot	Saf Kalay

3.3.1.3. Elektrolitik kaplama çalışmaları

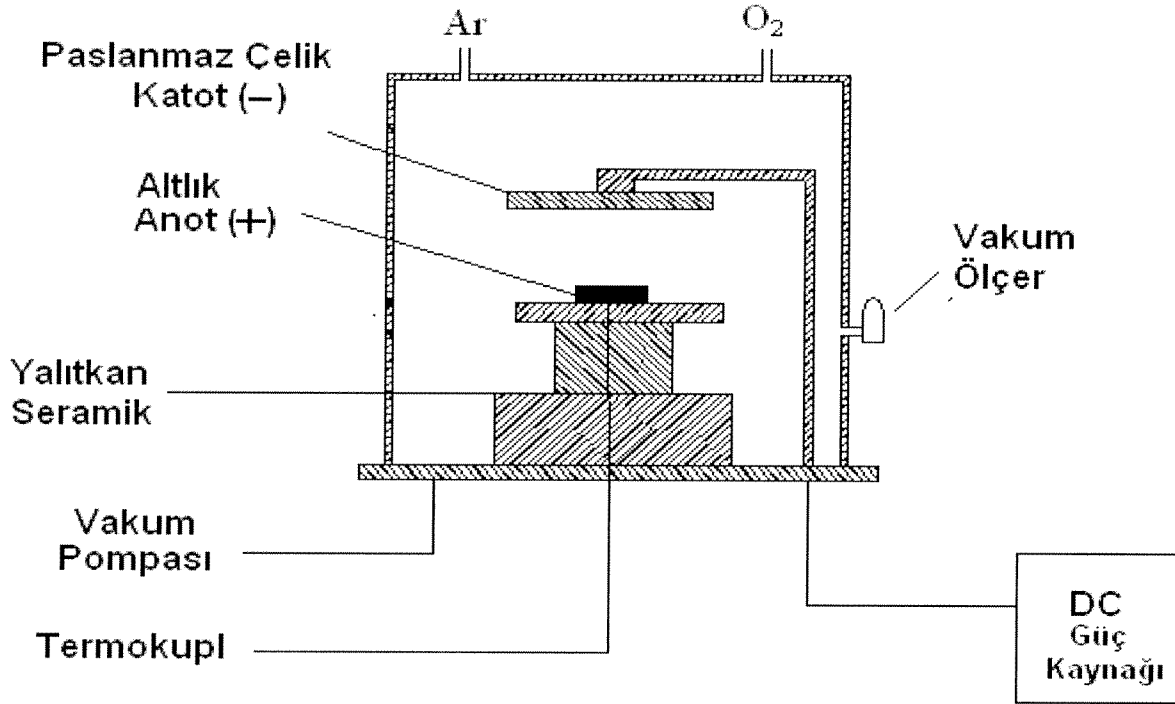
Kaplamada kullanılacak çubuk anotlar ergitilerek döküm yöntemi ile plaka haline getirilmiş, yüzeyi kabaca temizlendikten sonra kaplama hücresine asılmıştır. Her kaplama öncesi bakır baralar zımpara ile temizlenmiştir. Kalay anotlar (+) uca, kaplama yapacağımız çelik altlık (katot) ise (-) uca bağlanmıştır. Kullanılan güç kaynağı MERSAN marka 20V luk, 300 A'lik redresör olup, proje ekibinin tasarımı ile yaptırılmıştır. Elektrolitik kalay kaplama şartları Tablo 3.4'de verilmiştir.

Tablo 3.4. Elektrolitik kalay kaplama parametreleri.

NUMUNE	Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	Süre (dk)
1	1.5	30
2	3	15
3	6	15

3.3.2. Elektrolitik kalay kaplamaların plazma oksidasyon çalışmaları

Elde ettiğimiz bu kaplamalar plazma ortamında oksitlenmiştir. Plazma oksidasyon işlemleri, laboratuvar şartlarında tasarlanmış plazma cihazında yapılmıştır (Şekil 3.2). Plazma oksidasyonunda katot olarak paslanmaz çelik kullanılmıştır. Anot bölgesine ise, elektrolitik olarak kalay kaplanmış altlık konulmuştur. Katot ve anot malzemeleri aşağıda şekli verilmiş hücrenin içine görüldüğü gibi yerleştirilmiştir. Paslanmaz çelik güç kaynağının (-) ucuna, altlık ise (+) ucuna bağlanmıştır.



Şekil 3.4. Plazma oksidasyon sistemi.

Çok iyi vakum ile iyi bir plazma sağlandığından, iyi bir kaplama da gerçekleşmektedir. Ayrıca pek çok parametrenin etkisi gibi anot, katot ve gerekse kaplama sisteminin temizliği de çok önemlidir. Her oksidasyon öncesi anot ve hücrenin temizliği aseton ile temizlenmiş, katot yüzeyi kumlanmıştır. Bu işlemlerin yapılmasıyla iyi bir vakum elde edilmiş olup, oksidasyon sırasında yaşanan ark gibi olumsuzlukların giderilmesiyle kararlı bir plazma elde edilmiştir. Daha sonra hücredeki atmosferik basınç, vakum pompası yardımı ile yaklaşık 25 Pa'a düşürüldüğünde sisteme temizlik amacıyla argon gazı verilmiştir. Belli bir süre sonra basınç 50 Pa'a çıkartılmıştır. Altlık sıcaklığını yaklaşık 250 °C e çıkarmak için 350 V luk voltaj uygulayarak altlık malzemeye sputter yapılmıştır. Oluşan plazmanın rengi mavidir. Plazma kararlı oluncaya kadar aynı voltajda bekletilmiştir. Plazma kararlı olduktan sonra hücreye yavaşça oksijen verilmiştir. Toplam 100 Pa hücre basıncında %50 O₂ kısmı basıncında elektrolitik kalay kaplamaların plazma oksidasyonu gerçekleşmiştir. Sisteme oksijen vermeye başlandığında zamanla plazmanın renginin açılmaya ve beyaz renk almaya başladığı gözlenmiştir. İstenilen basınca ulaştıktan sonra oksijen gazı veriş kesilmiştir. Bu işlemler sırasında elektrolitik olarak kaplanmış kalay kaplamaların plazma oksidasyonunun değişen şartlardaki durumunun incelenmesi amacıyla, çalışmalar aşağıda tabloda verilen parametrelerde gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.5. Plazma oksidasyon çalışma şartları

Numune	Voltaj (V)	Akım (Amper)
1	450	0.06
2	500	0.05
3	600	0.04

3.4. RF Manyetik Sıçratma Tekniği

RF Manyetik Sıçratma Tekniği ile üretilmiş olan kalay oksit ince filmleri Tübitak 105T260 nolu proje kapsamında satın alınmış olan ve Şekil 3.1. de fotoğrafı verilen laboratuvar tipi kaplama cihazında gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemlerinde yüksek safiyetle SnO₂ (% 99,999) hedef malzeme olarak, plazma oluşumu için yüksek safiyetli Argon (% 99,9999) ve Oksijen (% 99,9999) gazları kullanılmıştır.

Kaplama hücrelerinde basınç 4.6×10^{-4} Pa olarak seçilmiş ve sisteme bağlı olan bir adet mekanik ve bir adet turbo moleküler pompa sayesinde bu basınç seviyesine inilmiştir. Bu basıncın elde edilmesi sonrasında ise kaplama hücresi içersine plazma oluşumu için farklı oranlarda argon ve argon+oksijen gazları verilmiştir. Kaplama basıncı olarak ise 1,2 Pa seçilmiştir. Kaplamaların gerçekleştirilmesinde üç farklı RF gücü (147 W, 160 W ve 212 W), plazma oluşumu içinse % 100 Argon, % 95 Argon+% 5 Oksijen, % 90 Argon+%10 Oksijen gaz atmosferleri kullanılmıştır.

Kaplama işlemleri mikroskop lamelleri üzerine gerçekleştirilmiştir. Ancak kaplamalara başlamadan önce lameller üzerindeki hijyenik PTFE tabakası ısıtma işlemi yoluyla temizlenmiştir. Temizleme işlemi Nabertherm marka bir kül fırını içerisinde $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklığa ise $6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ 'lık bir ısıtma rejimi ile ulaşılmıştır. Isıtma işlemi sonrasında mikroskop lamelleri aynı zamanda molar olarak "5:1:1" oranında distile su, amonyak ve hidrojen peroksit karışımı ile $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta yarım saat bekletilerek temizlenmiştir. Sonrasında ise sırası ile metanol, etanol ve aseton kullanılarak durulanmıştır.

3.5. Kaplama Tabakasının Karakterizasyonu

3.5.1. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi

Karakterizasyon işlemi için ikincil (sekondery) elektron görüntüleri, Jeol marka 6060 LV model elektron mikroskopunda incelenmiş olup, deneyler sonucu elde edilen kalay oksit yapıları literatürle karşılaştırılmıştır. Değişen deney sıcaklık ve sürelerinde tane yapısının(morfolojisinin) nasıl değiştiği gözlemlenmiştir. 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_2 in stokiometrik oranına uygunluğu araştırılmıştır.

3.5.2 X-ışınları Difraksiyon (XRD) analizi

X ışını difraktometresi tahribatsız analiz teknikleri ailesindedir. Malzemelerin ve ince filmlerin kristalografik yapısı, kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri hakkında bilgi verir.

Rigaku marka D/MAX/2200/PC model X-ışını cihazı ile oksidasyon öncesi ve sonrası faz analizi yapılmıştır. Faz analizlerinin amacı oksidasyon sonrasında kalay kaplama tabakasında oluşan oksit yapılarını ve büyüme yönlerini ortaya çıkarmaktır. Filmler ince film aparatı kullanılarak 1 derecelik açı ile taranmıştır. Kaplamaların bir kısmında X-ışınları analizlerine göre Scherrer formülü ile tane boyutu tayini yapılmıştır. Ayrıca tekstür katsayıları (3.2) da X-ışınları sonuçlarından yararlanılarak gerçekleştirilmiştir.

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (5.1)$$

D; tane boyutu

λ ; x-ışını dalga boyu

B; pik genişliği

θ ; kırınım açısı

$$TC(hkl) = N \frac{I(hkl) / I_0(hkl)}{\sum_N I(hkl) / I_0(hkl)} \quad (3.2)$$

TC; tekstür katsayısı

N; pik sayısı

I; pik şiddeti

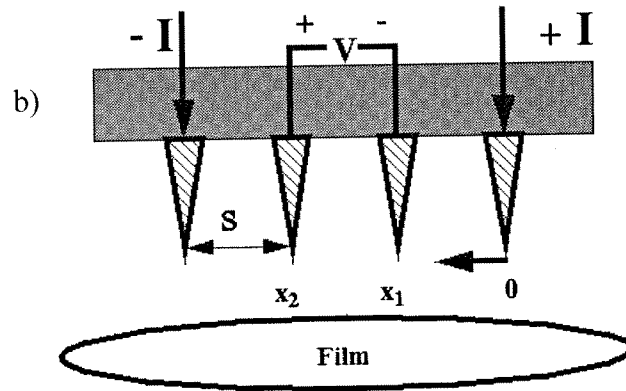
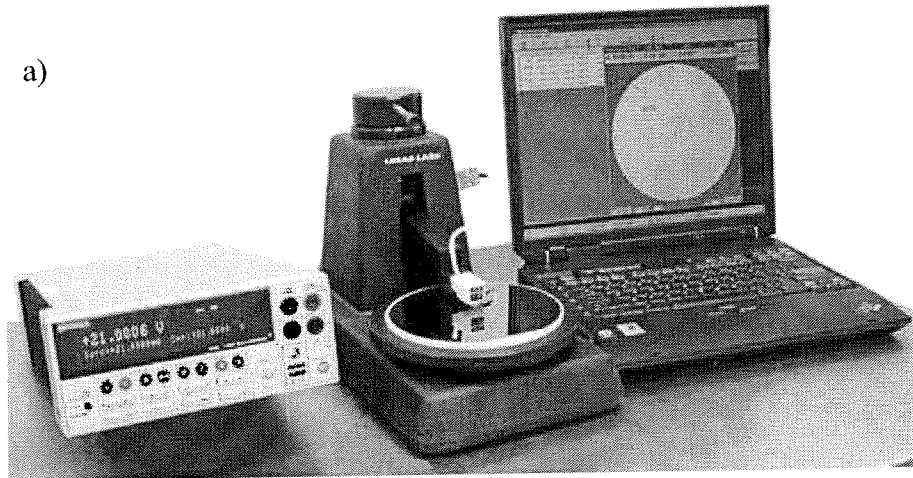
3.5.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) analizi

Qesant marka Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile temaslı uç (kontak kantilever) kullanılarak kaplamaların yüzey topografisi incelenmiştir. Tarama hızı 1 mhz olarak seçilmiştir. 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.

3.5.4. Elektriksel özelliklerin karakterizasyonu

Dört noktalı elektriksel ölçüm cihazı birbirine eşit mesafede bulunan tungsten veya osmiyum metal uçlardan oluşan bir sistemdir. Her uç bir yay ile desteklenmektedir ve numuneye en az hasarı verir. Ölçüm sırasında bu uçlar mekanik olarak aşağı ve yukarı hareket ederler. Numunenin direncini ölçmek için yüksek akım kaynağı Şekil 5.1.'de gösterildiği gibi dıştaki iki uca akım vererek iç kısımdaki iki uçtan gerilim ölçme mantığı ile çalışır. Uçlar arası mesafe ~ 1 mm kadardır.

Numunelerin özdirençleri Bell Sonics PRO4 marka dört noktalı elektriksel iletkenlik ölçüm cihazında WC uç ile 10 mA akım uygulanarak özdirençleri ölçülmüştür.



Şekil 3.5. a) Dört noktalı uç ile özdirenç ölçüm cihazının fotoğrafı ve b) sistemin özdirenç ölçüme prensibini gösteren şematik temsili.

3.5.5. Optik özelliğın karakterizasyonu

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

3.5.5.1. 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.

3.5.5.2. Kızılötesi (infrared) bölgedeki geçirgenliğın ölçümü

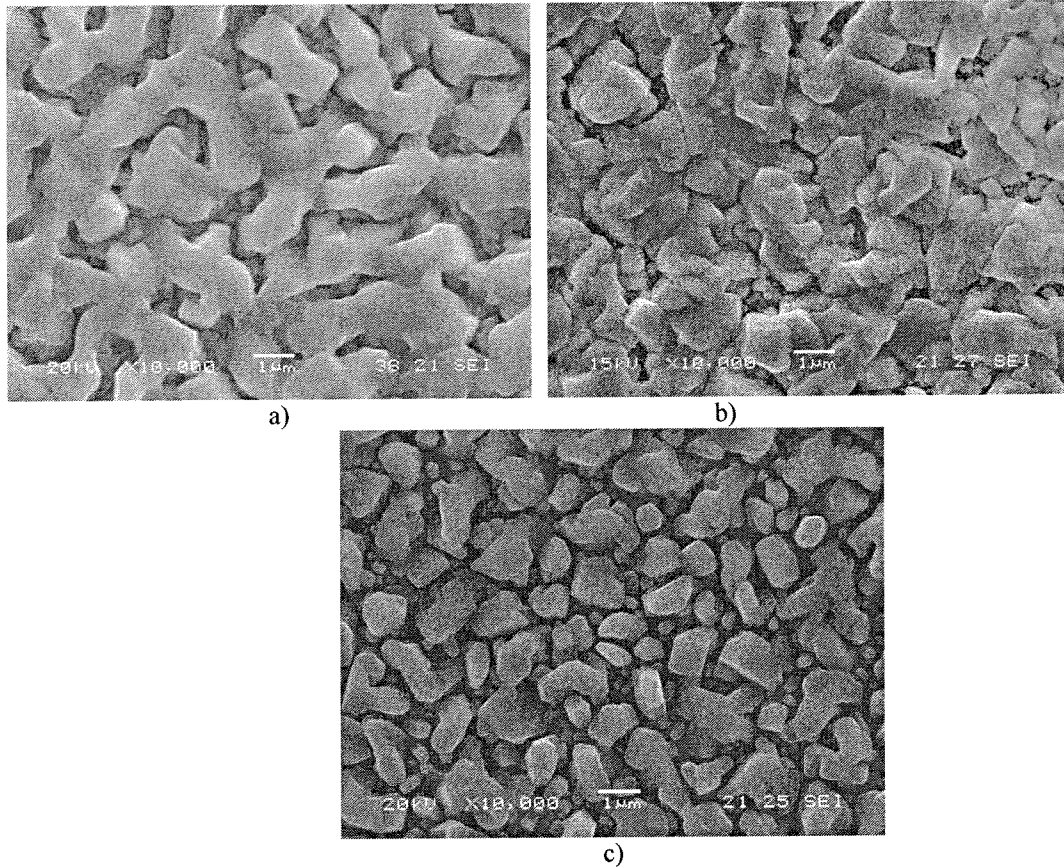
Kızıl ötesi bölgedeki (Infrared) ışık geçirgenliğı Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsünde IR infrared spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. Sıcaklığın kızıl ötesi bölgedeki ışık geçirgenliğine etkileri incelenmiştir.

BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

4.1. Termal Buharlaştırma ve Plazma Oksidasyon Yöntemiyle Kalayoksit Filmlerin Üretimi

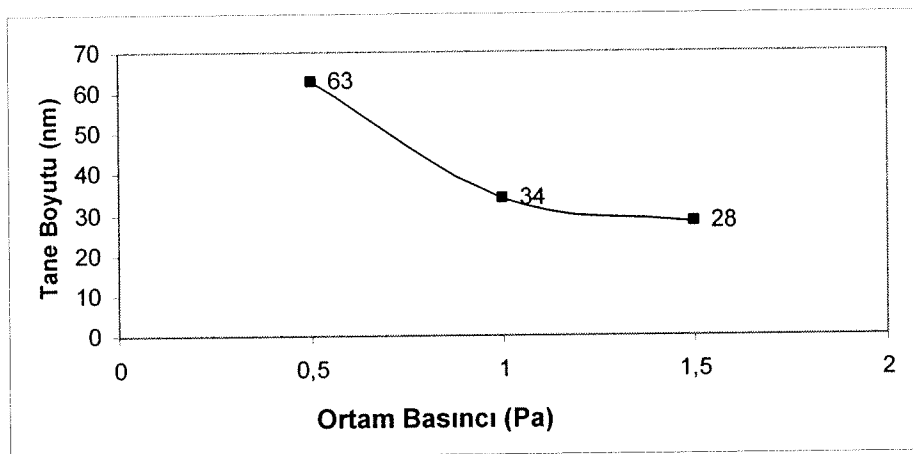
4.1.1. Termal buharlaştırmayla oluşturulan kalay filmler

% 99.998 saflıktaki Sn elementinin termal olarak buharlaştırılması ile 304 paslanmaz çelik malzemeler üzerine 0,5, 1 ve 1,5 Pa argon atmosferinde biriktirilen filmlerin taramalı elektron mikroskobunda yüzey görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.1.'de üç farklı basınçta yapılan buharlaştırma ve takiben kaplanması sonucu ortaya çıkan Sn yüzey yapısı sunulmaktadır.



Şekil 4.1. a) 0,5 Pa Ar b) 1 Pa Ar c) 1,5 Pa Ar atmosferinde buharlaştırılan Sn filmlerin SEM görüntüleri

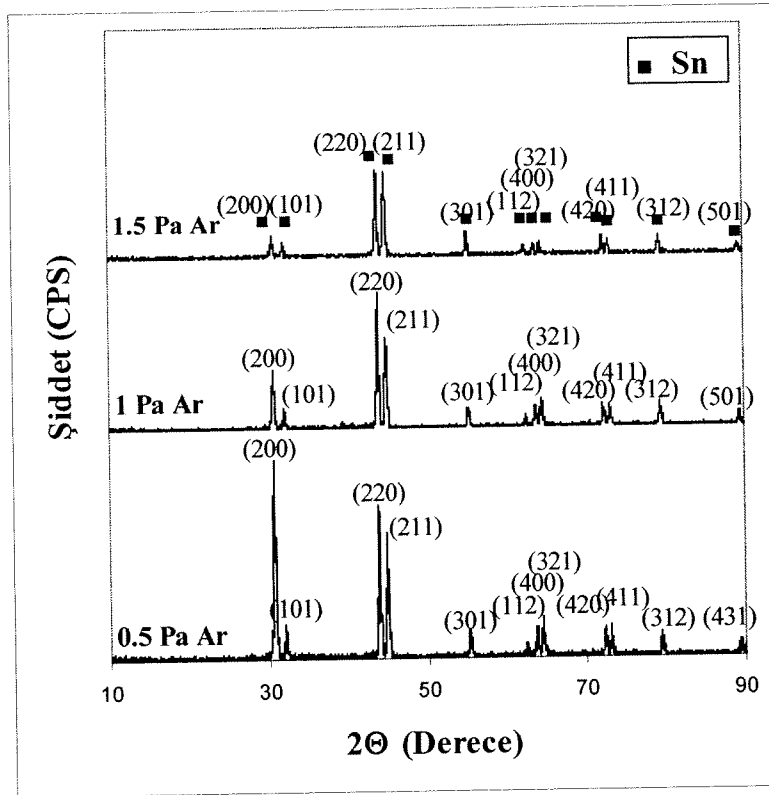
Şekil 4.1.'deki ikincil elektron SEM mikroyapılarından tane boyutunun ortamın gaz basıncının artmasıyla düştüğü gözlenmektedir. SEM mikroyapılarına bakıldığında Sn kaplamaların tane boyutlarını tahmin etmenin zor olduğu anlaşılmaktadır. 0.5 Pa (Şekil 4.1a.) basınçta yapılan kaplamada taneler, küçük zerreciklerin bir yüzey üzerine biriktirilmesinden daha çok bir döküm mikroyapısı görünümünü ima etmektedir. Basıncın artması ile düzlemsel olarak sürekli dendrit benzeri kristalleri andıran Sn tanecikleri eş eksenli yapıya dönüşmektedir. Basıncın 1,5 Pa değerine ulaşması ile (Şekil 4.1c.) Sn taneciklerinin tamamen eş eksenli polihedronlara dönüştüğü gözlenmektedir. SEM mikroyapılarından tane boyutlarının mikron ölçeğinde olduğu fikri doğmaktadır. Ancak tane boyutlarının homojen olmaması bu yorumu zayıflatmaktadır. Bunun yanında Sn elementinin çok düşük ergime noktasından dolayı kaplama sırasında bile biriken Sn zerreciklerinin kısmi sinterlenmeleri olasıdır ve bu durum SEM mikroyapılarından tane boyutunu tahmin etmeyi daha da güçleştirmektedir. Bu amaçla yapılan kalay kaplamaların Scherrer formülü ile tane boyutları hesaplanmıştır. Şekil 4.2.'de ortamdaki Ar basıncının Scherrer formülü ile hesaplanan tane boyutuna etkisini gösteren grafik yer almaktadır. Ortam basıncının artmasıyla tane boyutunda düşme gözlenmektedir. Ortama verilen argonun etkisiyle buharlaşan kalay atomları ve ortamdaki argon atomlarının birbiriyle çarpışmaları nedeni ile ortalama serbest yol azalmaktadır. Bundan dolayı da altlık üzerine biriken atomlar küçük taneleri oluşturmaktadır. Düşük basınçlarda çarpışmaların az olmasından dolayı ise tane boyutu daha büyüktür.



Şekil 4.2. Sn kaplamada tane boyutuna ortam basıncının etkisi

Farklı basınçlarda yapılan Sn kaplamalara ait XRD paternleri ise Şekil 4.3.'de gösterilmiştir. XRD paterninde ortam basıncının artmasıyla kristalinitenin azaldığı gözlenmektedir. Buna benzer olarak Lee ve çalışma arkadaşları inert gaz buharlaştırma yöntemiyle SnO ve SnO₂

filmleri elde etmiş ve He ile O₂ gazlarını kullanmışlardır. Çalışmalarında artan ortam basıncı ile kristalinitenin azaldığını, yapıda amorflaşma eğiliminin olduğu ispatlanmaktadır [45]. Şekil 4.3.'te tetragonal yapıdaki polikristalin kalay filminin XRD paterni verilmiştir. 0,5 Pa, 1 Pa ve 1,5 Pa Ar atmosferinde metalik saf kalaydan buharlaştırılmış olan kalay filmlerinde (200), (220) ve (211) pikleri en şiddetli piklerdir. (301), (112), (400), (321), (420), (312) ve (501) pikleri de mevcut olup şiddetleri düşüktür. Bu, paslanmaz çelik üzerine biriktirilen kalayın 0,5 Pa gibi düşük vakum değerinde yeterince kristalize olduğunu gösterir. Önemli fark piklerin aralarındaki şiddet farkıdır. Buharlaştırmanın yapıldığı ortam basıncı 0,5'ten 1,5 Pa'a arttığında X-ışınları piklerinin şiddetinin azaldığı açıkça görülmektedir. Ek olarak buharlaştırmanın yapıldığı ortam basıncı 1,5 Pa'a çıktığı zaman tercihli yönelme (200) düzleminde (220) ve (211) yönüne kaymıştır. X-ışını sonuçlarından, argon basıncının artmasıyla filmlerin kristalin halden amorf olmaya yöneldiği gözlenmektedir. Benzer olarak Lee ve çalışma arkadaşları da[46] basıncın artmasıyla kristalinitenin azaldığını ispatlamışlardır.



Şekil 4.3. Farklı Ar basınçlarında buharlaştırılmış saf kalay filmlerin XRD paterni

Tablo 4.1 termal depozisyon basıncına bağlı olarak belli düzlemlerin tekstür parametrelerini vermektedir. 0,5 Pa Ar basıncında biriktirilen kalay filminin en güçlü tercihli yönelmesi (220) yönünde hesaplanmıştır. 1 Pa Ar basıncında aynı yönde hesaplama yapıldığında tekstür

katsayısının daha küçük çıktığı gözlenmiştir. Fakat (220) yönü yine tercihli büyümenin olduğu yöndür. 1,5 Pa Ar basıncında ise (220) düzleminin yanında (211) yönünde de tercihli büyüme söz konusudur.

Tablo 4.1. Saf kalay filmlerin biriktirildikleri ortam basıncına bağlı tekstür katsayıları

Düzlemler	Tekstür Katsayıları (TC)		
	0,5 Pa	1 Pa	1,5 Pa
(200)	0,89	0,27	0,14
(101)	0,16	0,1	0,16
(220)	2,08	1,67	2,49
(211)	0,86	0,72	1,35

4.1.2. Plazma oksidasyon ile SnO₂ filmlerin üretimi

Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen kalay kaplamalar D.C. plazma ortamında oksitlenmişlerdir. Termal işleme Sn kaplanan 304L paslanmaz çelik levhalar çok amaçlı PVD kaplama cihazında anot olarak bağlanmışlardır. Oksidasyon işlemi 0,3 mA akım altında gerçekleştirilmiştir. Plazma oksidasyon üç farklı oksijen kısmi basıncında ve üç farklı altlık sıcaklığında yapılmıştır.

Oksidasyon sonrası sonuçların değerlendirilmesi, aşağıda verildiği gibi iki ana başlık altında yapılmaya çalışılmıştır:

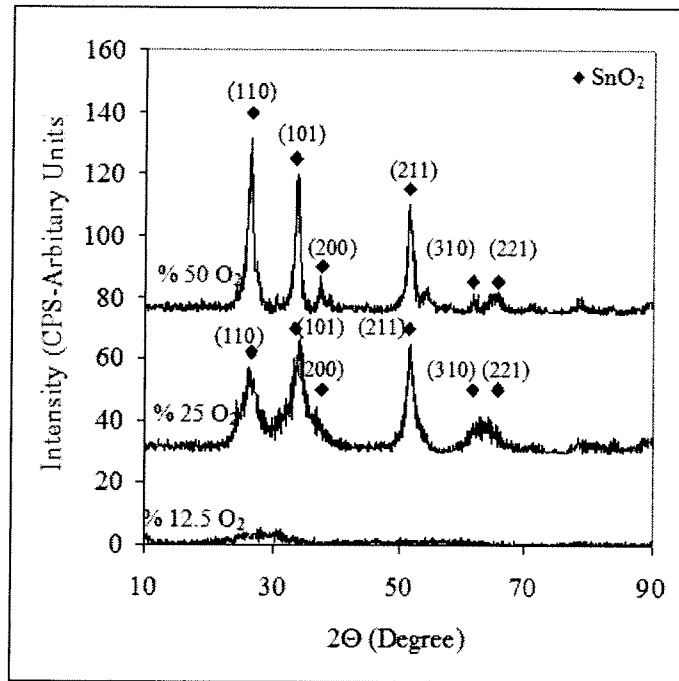
- Sabit altlık sıcaklığında (200°C) saf kalay kaplamaların üretildiği ortam basıncının (0,5 Pa, 1 Pa ve 1,5 Pa Ar) ve oksijen kısmi basıncının (%12,5, %25, %50 O₂) özelliklere etkisi
- Sabit buharlaştırma basıncında (1 Pa Ar) üç farklı oksijen basıncı oranında (%12,5, %25, %50 O₂) yapılan kaplamaların özelliklerine altlık sıcaklığının (100°C, 150°C ve 200°C) etkisi

1. Sabit Altlık Sıcaklığında Saf Kalay Kaplamaların Üretildiği Ortam Basıncının Ve Oksijen Kısmi Basıncının Özelliklere Etkisi

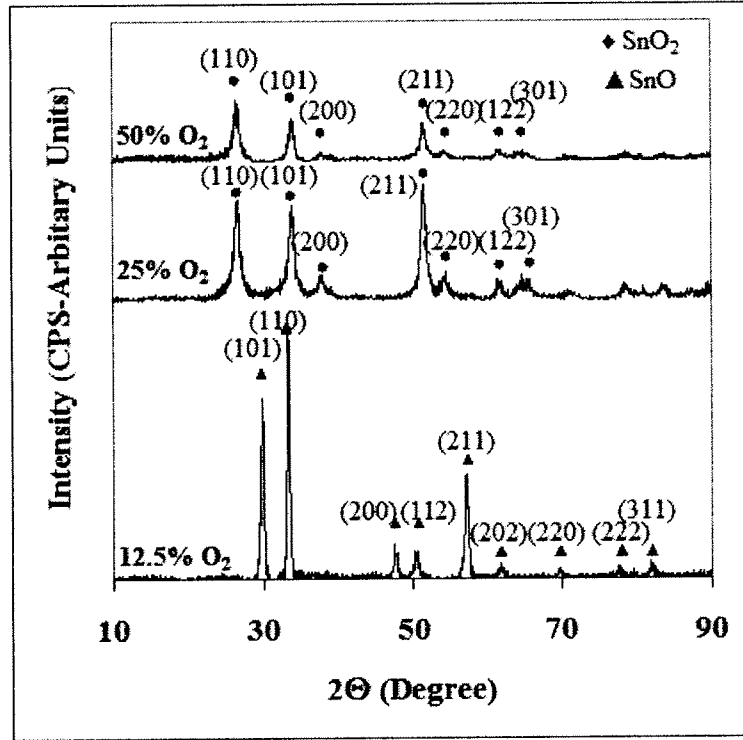
0,5 Pa, 1 Pa ve 1,5 Pa Ar atmosferinde termal olarak buharlaştırılmış olan kalay filmlerinin 200°C altlık sıcaklığında ve üç farklı oksijen kısmi basıncında DC plazma oksidasyonu yapıldıktan sonraki XRD paternleri sırasıyla Şekil 4.3, 4.4 ve 4.5'te gösterilmiştir. Şekil 4.4'te (101), (200), (211), (310) ve (221) düzlemleri klasik kasiterit yapısındaki SnO₂ pikleri olup Sn veya farklı kalayoksit piklerine rastlanmamıştır (JCPDS File No. 01-070-4177). Ancak % 12,5 O₂ oksijen kısmi basıncında yapılan kaplama yüzeylerinde amorf SnO yapısı elde edilmiştir.

Şekil 4.5'te 1 Pa Ar basıncında buharlaştırılmış kalayın oksidasyon sonrası XRD paterninde % 12,5 O₂ kısmi basıncında SnO pikleri görülürken, oksijen kısmi basıncının %25 ve %50'ye çıkarılması ile (110), (101), (200) ve (211) düzlemleri olan kasiterit yapısındaki SnO₂ fazı elde edilmiştir.

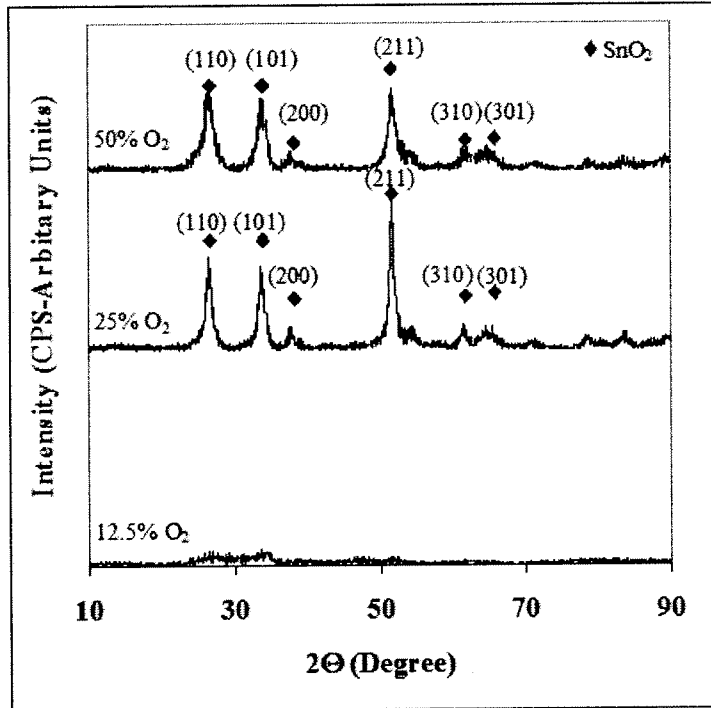
Şekil 4.6'da 1,5 Pa Ar basıncında üretilmiş kalay filmlerin oksidasyon sonrası XRD paterni verilmiştir. 0,5 Pa'dakine benzer olarak %25 ve %50 O₂ kısmi basıncında klasik kasiterit yapısı elde edilirken, %12,5 O₂ kısmi basıncında amorf tipte SnO elde edilmiştir.



Şekil 4.4. 0,5 Pa Ar basıncında termal olarak buharlaştırılmış kalay filminin 200°C altlık sıcaklığında ve üç farklı O₂ kısmi basıncında yapılan plazma oksidasyon sonrası XRD paterni



Şekil 4.5. 1 Pa Ar basıncında termal olarak buharlaştırılmış kalay filminin 200°C altlık sıcaklığında ve üç farklı O₂ kısmi basıncında yapılan plazma oksidasyon sonrası XRD paterni



Şekil 4.6. 1,5 Pa Ar basıncında termal olarak buharlaştırılmış kalay filminin 200°C altlık sıcaklığında ve üç farklı O₂ kısmi basıncında yapılan plazma oksidasyon sonrası XRD paterni

Eşitlik (3.1) ve (3.2) kullanılarak hesaplanmış tane boyutları ve tekstür katsayıları Tablo 4.2 ve 4.3'te sunulmuştur. Tablo 4.3'te görüldüğü gibi % 50 O₂ kısmi basıncında oksidasyon yapılmış SnO₂ filmlerinde tekstür katsayısı önemli derecede yüksektir. %25 O₂ kısmi basıncında % 50 O₂ ile karşılaştırıldığında tekstür çok da belirgin değildir.

Tablo 4.2. Kalay oksit filmlerin tane boyutları

Termal Buharlaştırma Basıncı	O ₂ kısmi basıncı (%)	Tane Boyutu (nm)
0,5 Pa Ar	12,5 O ₂	39,8
	25 O ₂	21,9
	50 O ₂	20,7
1,0 Pa Ar	12,5 O ₂	36
	25 O ₂	21,6
	50 O ₂	25,7
1,5 Pa Ar	12,5 O ₂	33,4
	25 O ₂	22,6
	50 O ₂	19,1

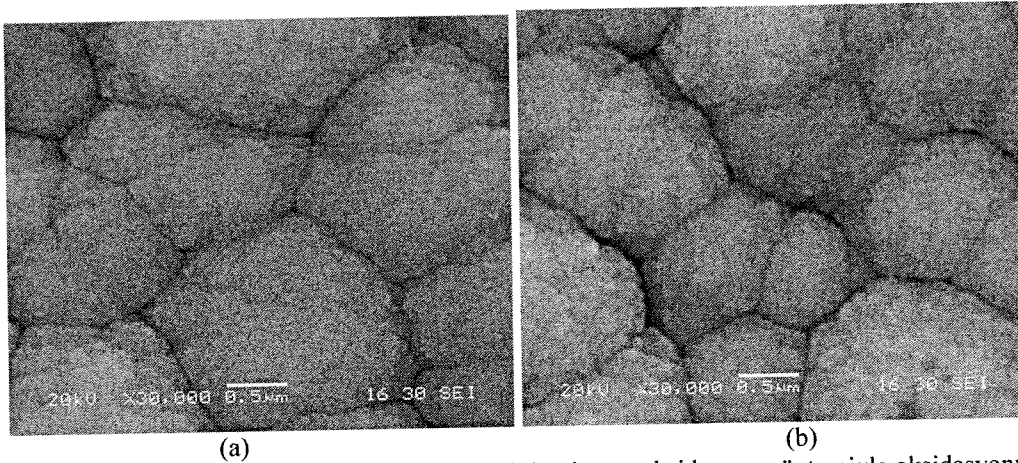
Tablo 4.3. SnO₂ filmlerin tekstür katsayıları

Düzlemler	Tekstür Katsayıları (TC)					
	0.5 Pa 25% O ₂	0.5 Pa 50% O ₂	1 Pa 25% O ₂	1 Pa 50% O ₂	1.5 Pa 25% O ₂	1.5 Pa 50% O ₂
(110)	0.037	0.13	0.15	0.13	0.08	0.13
(101)	0.062	0.13	0.17	0.12	0.11	0.19
(200)	0.051	0.1	0.48	0.08	0.13	0.12
(211)	0.106	0.14	0.34	0.15	0.27	0.35
(310)	0.134	0.14	0.15	0.18	0.22	0.47
(301)	0.103	0.96	0.15	0.82	0.04	0.19

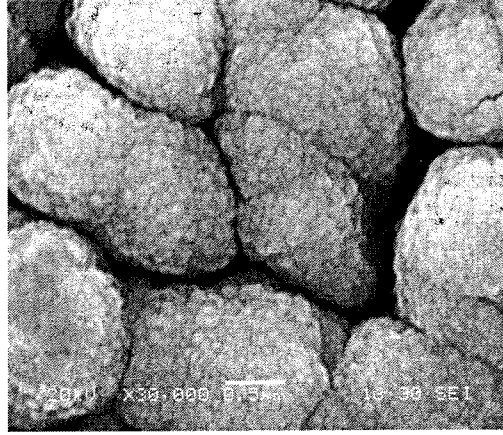
Tablo 4.3'te gösterildiği gibi 1 Pa Ar basıncında depozisyonu yapılmış kalayın %25 O₂ şartlarında oksidasyonundan sonra (200) ve (211) düzlemleri için tekstür katsayıları sırasıyla 0,48 ve 0,34 olarak çıkmıştır. Kalay depozisyonunun yapıldığı ortam basıncı 1,5 Pa'a çıktığında tekstür katsayılarında da artma gözlenmiştir. Bu filmde (211) ve (310) yönlerinde 0,27 ve 0,22 değerinde tekstür katsayıları elde edilmiştir. % 50 oksijen kısmi basıncında oksidasyonu yapılan filmlerde güçlü bir tercihli yönlenme söz konusudur. Örneğin, 0,5 Pa Ar basıncında biriktirilen %50 oksijen kısmi basıncında oksidasyonu yapılan filmde (301) yönünde tekstür katsayısı 0.96'dır. Ar basıncının artmasıyla (301) yönü için tercihli yönlenme

azalmıştır. (301) yönünde TC 1 Pa'da 0,82 iken 1,5 Pa'da 0,19'dur. Diğer yandan (211) ve (310) yönleri için yüksek Ar basıncıyla tekstür miktarı artmıştır. (211) yönündeki tekstür Ar basıncının artmasıyla artmıştır. Martel ve çalışma arkadaşları[47] (211) yönünün (101) yönüyle karşılaştırıldığında oksijen aktivasyonunun fazlalığı nedeniyle en baskın pik olduğunu rapor etmiştir.

Farklı Ar basınçlarında biriktirilmiş olan kalay filmlerinin mikroyapısına farklı oksijen kısmi basınçlarındaki oksidasyonun etkisi, Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9 daki SEM fotoğraflarında görülmektedir. 0,5 Pa Ar basıncında biriktirilen kalay filmlerinin plazma oksidasyon yöntemiyle oksidasyonu sonucu elde edilen kalay oksit kaplamanın SEM yapısı Şekil 4.7 de görülmektedir. Görüntülerde üzüm salkımı benzeri SnO₂ yapıları görülmektedir. 1-2 µm boyutunda olan bu salkımlar çok daha küçük taneciklerden oluşmaktadır. Scherrer (3.1) formülü ile hesaplanan bu tanelerin boyutları 20-30 nm aralığında değişmekte ve oksijen kısmi basıncının artmasıyla da artmaktadır Nuli ve çalışma arkadaşları [25] paslanmaz çelik ve Si atlık üzerine termal buharlaştırma ve havada oksidasyon ile üzüm salkımı benzeri 40-80 nm tane boyut aralığında SnO₂ yapısı elde etmiştir. Chao ve [48] arkadaşları benzer bir çalışmada elde ettikleri kalayoksit yapısını reaktif iyon destekli biriktirme yöntemiyle üretmiş ve "nano-granüller" ismini vermiştir.

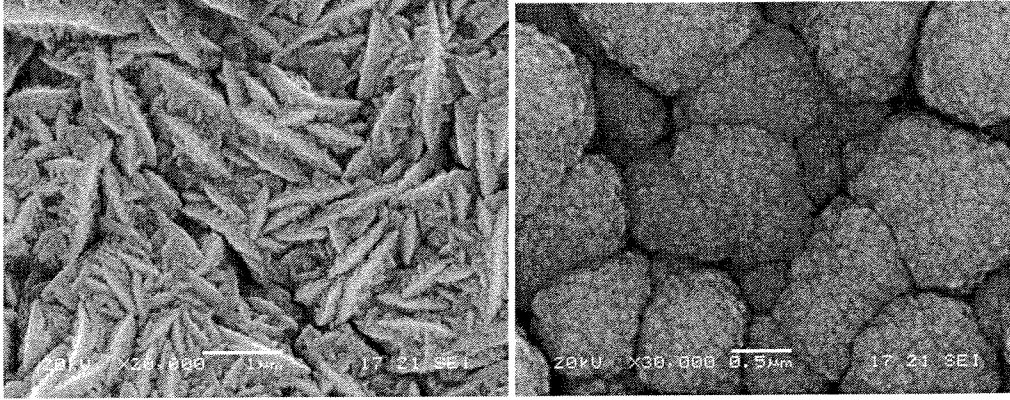


Şekil 4.7. 0,5 Pa Ar basıncında biriktirilen kalay filmlerinin plazma oksidasyon yöntemiyle oksidasyonu sonucu elde edilen kalay oksit kaplamanın SEM görüntüleri (a) % 12,5 O₂, (b) % 25 O₂ (c) % 50 O₂



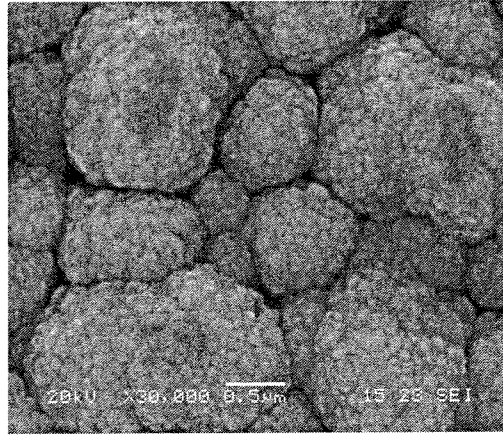
(c)

Şekil 4.7.(devam) 0,5 Pa Ar basıncında biriktirilen kalay filmlerinin plazma oksidasyon yöntemiyle oksidasyonu sonucu elde edilen kalay oksit kaplamasının SEM görüntüleri (a) % 12,5 O₂, (b) % 25 O₂ (c) % 50 O₂



(a)

(b)



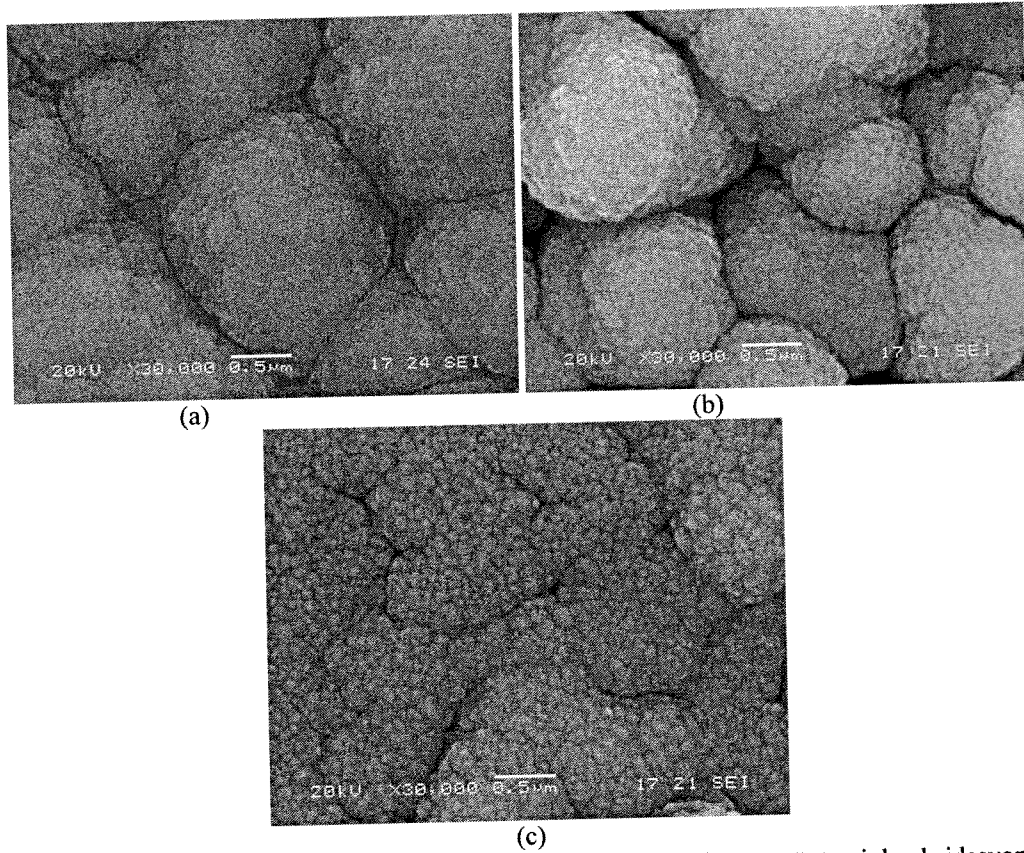
(c)

Şekil 4.8. 1 Pa Ar basıncında biriktirilen kalay filmlerinin plazma oksidasyon yöntemiyle oksidasyonu sonucu elde edilen kalay oksit kaplamasının SEM görüntüleri (a) % 12,5 O₂, (b) % 25 O₂ (c) % 50 O₂

Şekil 4.8.'de 1 Pa Ar basıncında termal olarak buharlaştırılan Sn filmlerin DC plazma yöntemiyle oksidasyonu sonrası elde edilen SEM görüntüleri sunulmaktadır. Bu filmlerin tane yapıları 0,5 Pa basınçtaki filmlere benzer olarak bulunmuşken, % 12,5 O₂ kısmi basıncında oksidasyona maruz bırakılarak elde edilen kaplama filminin yapısı diğerlerinden tamamen

farklıdır. Şekil 4.8.a'da SEM görüntüsü verilen filmin XRD sonuçlarına göre (Şekil 4.12) yapısının tamamen SnO den oluştuğu anlaşılmaktadır. Aşağıdaki SEM görüntüsünden ise filmin homojen fleyk tipte bir yapıya sahip olduğu net bir şekilde görülmektedir. Oksijen kısmi basıncının artmasıyla ise SnO yapısının SnO₂ yapısına döndüğü ve üzüm salkımı benzeri yapının oluştuğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.8b ve c)

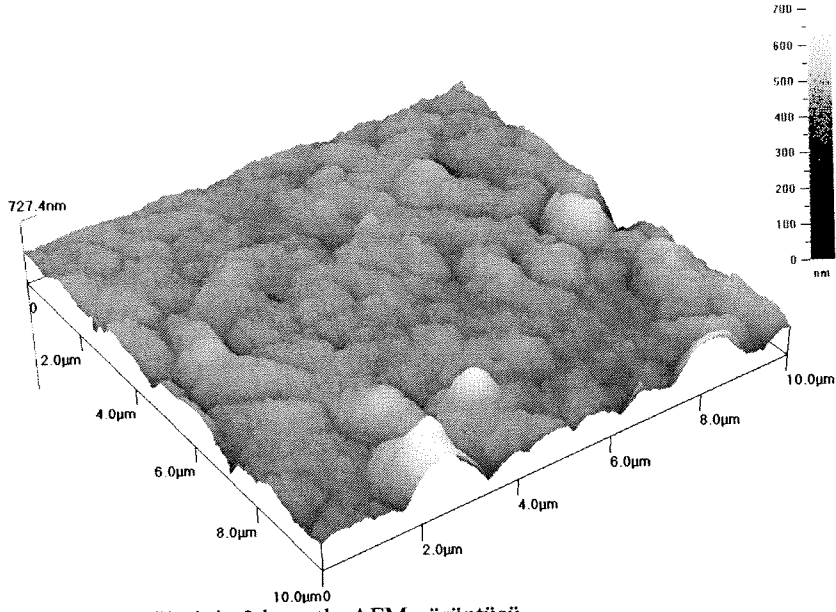
Şekil 4.9 ise 1,5 Pa Ar basıncında buharlaştırılmış kalayın üç farklı oksijen kısmi basıncında plazma oksidasyonu ile elde edilmiş filmlerin SEM görüntülerini göstermektedir. Bu çalışmalar sonucunda, 0,5 Pa ve 1 Pa Ar basıncında üretilen filmlere göre daha iyi tane yapısı elde edilmiştir. Scherrer formülü ile yapılan hesaplamalara göre ise tane yapısı 33-19 nm aralığında değişmekte olup, oksijen kısmi basıncının artmasıyla tane boyutunda azalma söz konusudur. Şekil 4.9.c'de oksijen kısmi basıncının %50 olduğu filmde nodüllerden oluşan yapı bozulmuş ve aglomere yapısı kaybolmuştur. Yoo ve çalışma arkadaşları [49] nanokristalin indiyum kalay oksit filmlerin H₂ gazına karşı hassasiyetini incelemiş ve kristalinitenin artması ile tane boyutundaki azalmanın hassasiyeti arttırdığını rapor etmiştir



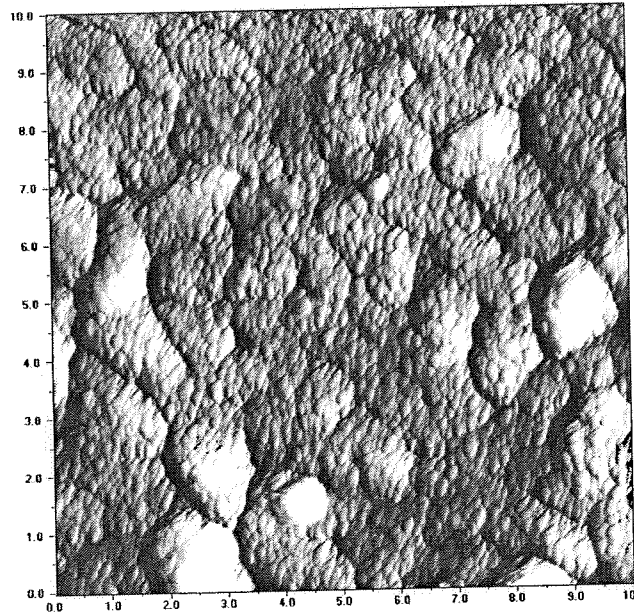
Şekil 4.9. 1,5 Pa Ar basıncında biriktirilen kalay filmlerinin plazma oksidasyonu yöntemiyle oksidasyonu sonucu elde edilen kalay oksit kaplamaların SEM görüntüleri (a) % 12,5 O₂, (b) % 25 O₂ (c) % 50 O₂

Kalay oksit ince filmlerin yüzey morfolojileri atomik kuvvet mikroskobu (AFM) tekniği ile de incelenmiştir. Termal buharlaştırma işlemindeki ortam basıncı ile oksijen kısmi basıncının artmasıyla yüzey pürüzlülüğünde azalma gözlenmiştir.

Şekil 4.10 ve Şekil 4.11 de SnO₂ filmine ait AFM yapıları verilmiştir. İki ve üç boyutlu olan bu görüntülerde üzüm salkımı benzeri yapı ile onu oluşturan nano boyuttaki taneler net olarak görülmektedir.



Şekil 4.10. Kalay oksit (SnO₂) filminin 3 boyutlu AFM görüntüsü



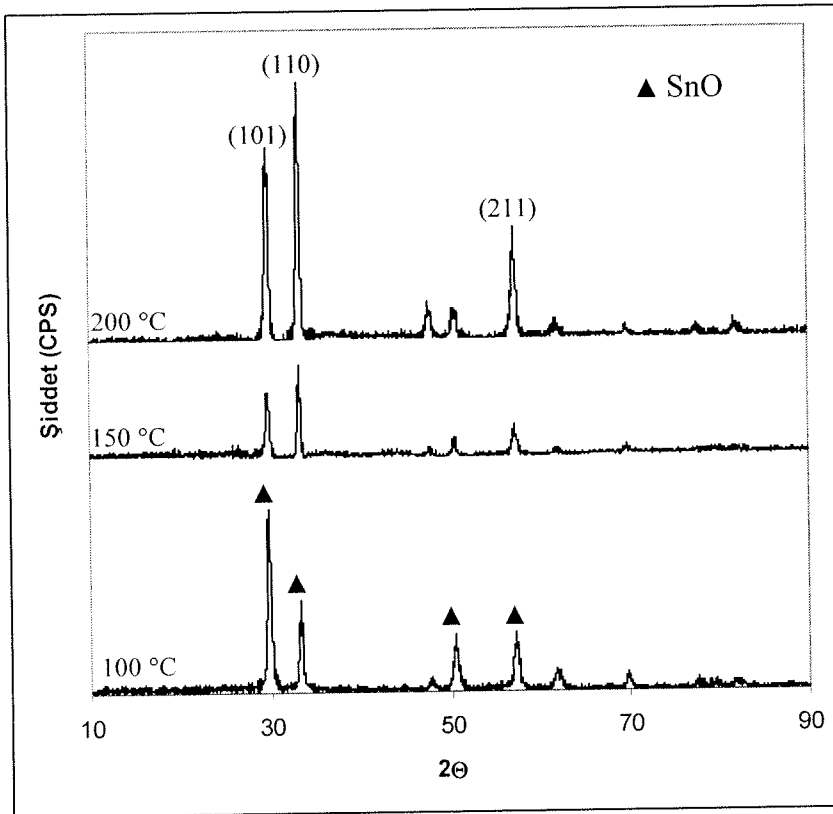
Şekil 4.11. Kalay oksit (SnO₂) filminin 2 boyutlu AFM görüntüsü

II- Sabit Buharlaştırma Basıncında (1 Pa Ar) Üç Farklı Oksijen Basıncı Oranında Üretilen Kaplamaların Özelliklerine Altlık Sıcaklığının Etkisi

Farklı Ar basınçlarında (0,5 Pa, 1 Pa ve 1,5 Pa Ar) termal olarak buharlaştırılan kalayın, farklı oksijen kısmi basınçlarında (%12,5, %25, %50 O₂) ve farklı altlık sıcaklıklarında (100°C, 150°C ve 200°C) oksidasyonları yapılarak biriktirilen kaplamaların özelliklerine, belirli oksijen kısmi basınçlarında altlık sıcaklıklarının (100°C, 150°C ve 200°C) etkisi incelenmiştir.

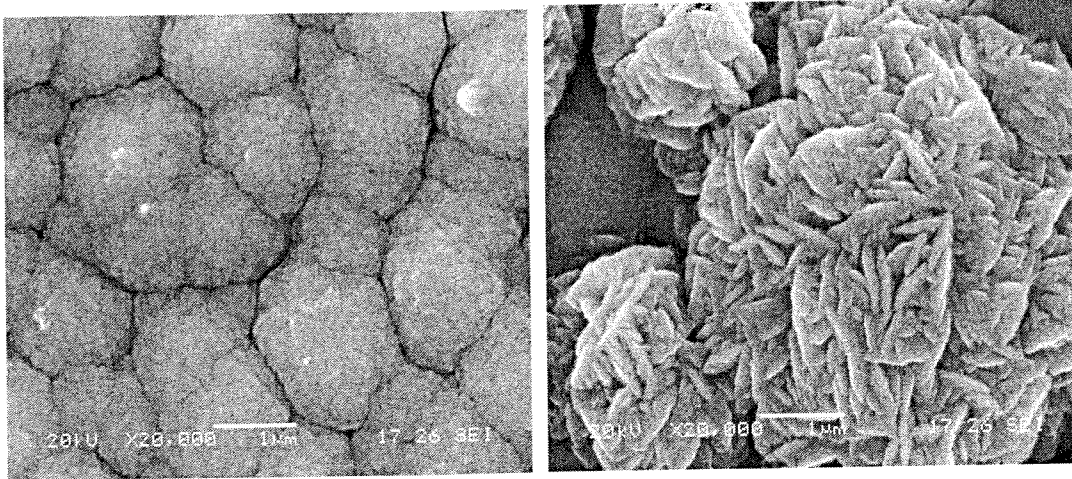
II.a- %12,5 oksijen kısmi basıncında plazma yöntemiyle oksitlenen kaplamalara altlık sıcaklığının etkisi

Termal kaplama ile üretilen saf Sn kaplamaların oksidasyonu, 100°C, 150°C ve 200°C lik altlık sıcaklıklarında yapılmıştır. X-ışınları difraksiyonu sonucu, %12,5 oksijen oranı ile yapılan plazma oksidasyon işlemlerinde termal olarak kaplanan tabakanın tamamen SnO fazından ibaret olduğu anlaşılmıştır. Şekil 4.12.'de % 12,5 oksijen kısmi basıncında plazma yöntemiyle oksitlenen numunelerin farklı altlık sıcaklıklarındaki XRD paterni görülmektedir.



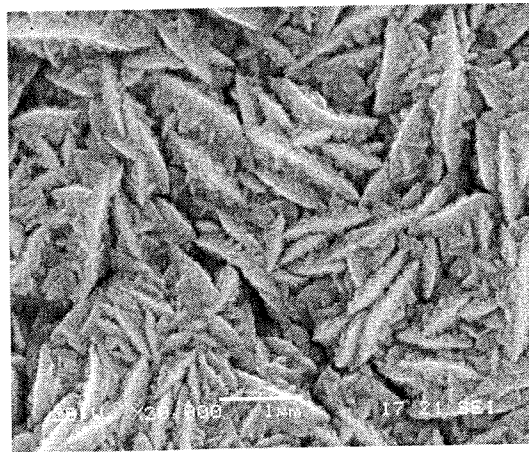
Şekil 4.12. %12,5 oksijen oranında, farklı altlık sıcaklıklarında plazma oksidasyonu yapılan SnO kaplamaların XRD paternleri

Şekil 4.13.'de %12,5 kısmi oksijen basıncında farklı altlık sıcaklıklarında yapılan oksidasyon sonrası elde edilen kaplamaların SEM mikroyapıları gösterilmektedir. Şekil 4.13.'den görüldüğü gibi bahsedilen oksijen kısmi basıncında yapılan kaplamalarda altlık sıcaklığının 100 °C olması durumunda oksidasyon sonrası 1.0–1,5 µm boyutunda SnO kümeleri oluşmaktadır. Bu kümelerin içinde ise çok ince ve nano boyutta zerreciklerin bulunduğu görülmektedir. Altlık sıcaklığının 150 °C değerine çıkması ile yapıda benzer şekilde yine sadece SnO fazının oluştuğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.12.). Ancak SnO morfolojisinde 100 °C altlık sıcaklığına göre farklılıklar ortaya çıkmaktadır. Büyük SnO kümelerinin yanında daha iri SnO tanelerine sahip, levhayı andırır yeni kümeler gözlenmektedir (Şekil 4.13b.) Literatürde de buna benzer morfolojilerin oluştuğu belirtilmektedir. Nitekim, Chen ve arkadaşları [50]



a)

b)



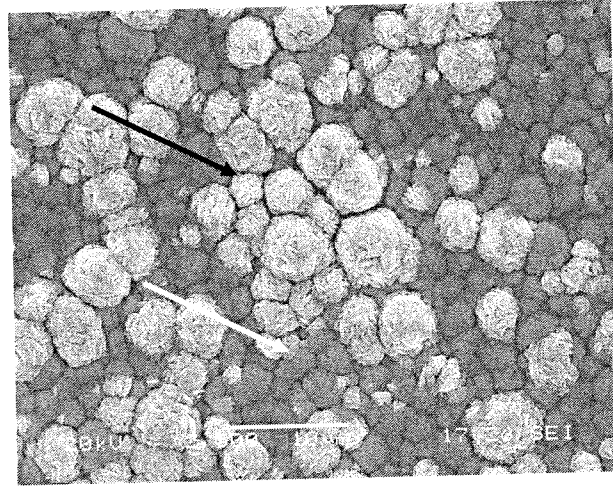
c)

Şekil 4.13. %12,5 O₂ oranında oksidasyon yapılan SnO kaplamalar a) 100°C b) 150°C c) 200°C

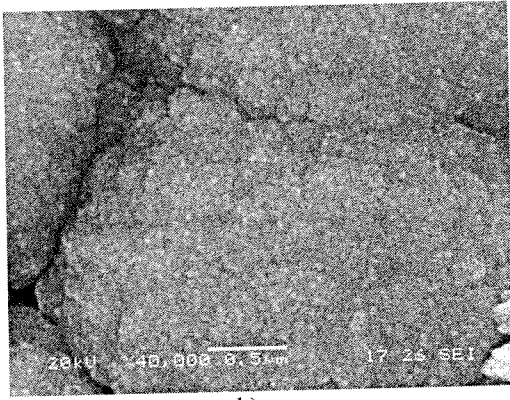
SnO₂ tozlarının termal buharlaştırması ve kalayın termal oksidasyonunda yaklaşık 20-30 µm boyutunda kaba adacıklar elde etmişler ve bu adacıklar içinde kalınlığı 50 nm, ebatları ise birkaç mikron olacak şekilde pulcukların oluştuğunu ortaya koymuşlardır. Bu çalışmalarda elde edilen kümeler Chen ve arkadaşlarının elde ettikleri kümelerden çok daha küçük boyuttadır ve ana kümeler içindeki alt SnO tanecikleri levhasal nano boyutta zerreciklerdir. Yapılan X-ışınları analizlerinde 100 °C de yapılan oksidasyonda büyümenin tercihli olarak (101) düzleminde gerçekleştiği, altlık sıcaklığının 150 °C değerine çıkarılması ile tercihli büyümenin (110) yönüne kaydığı anlaşılmaktadır. Dolayısıyla Şekil 4.13.b.'de görülen gül benzeri büyük kümeler içinde 110 yönünde büyüyen SnO zerrecikleri oluşmaktadır. Altlık sıcaklığının 200 °C olması durumunda yapının tamamen levhasal SnO zerreciklerinden meydana geldiği görülmüş (Şekil 4.13c.) ve X-ışınları analizinden de ispatlanmıştır. 150°C altlık sıcaklığındaki plazma işlemi ile oksitlenmiş malzemenin tercihli büyüme yönüne benzer şekilde büyümenin gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

Şekil 4.14. %12,5 kısmi oksijen basıncında yapılan kaplamalarda altlık sıcaklığının 150°C olması durumunda elde edilen yapıların ayrıntılı SEM mikroyapılarını göstermektedir. Şekil 4.14b.'de (101) düzlemindeki zerreciklerin daha büyük büyütmelelerdeki mikroyapısı verilmektedir. Şekil 4.14c.'de (110) düzlemindeki güle benzer tabakalı yapısı daha belirgin bir şekilde gösterilmiştir.

Bu numunelerden AFM ile alınan görüntüler ise Şekil 4.15.'de sunulmuştur. Bu iki yapı arasında 500–1000 nm kadar yüzey yüksekliği farkı AFM ile saptanmıştır. AFM ile yapılan analizde ortaya çıkan bir diğer değerlendirme üç boyutlu AFM görüntüsünde gül benzeri yapıların çok daha detaylı yapısının ortaya çıktığı, kümeler içinde kalan nano taneciklerin ise belirgin olmadığı anlaşılmaktadır. Kümeler içindeki kalay oksit zerreciklerinin çok ince olmasından dolayı (10–20 nm) AFM cihazının çözünürlük sınırının üstünde kalmaktadır. Ancak gül benzeri kümelerin kolonsal ve levhasal zerrecikler halinde büyüdüğü AFM analizinden açıkça görülebilmektedir.



a)

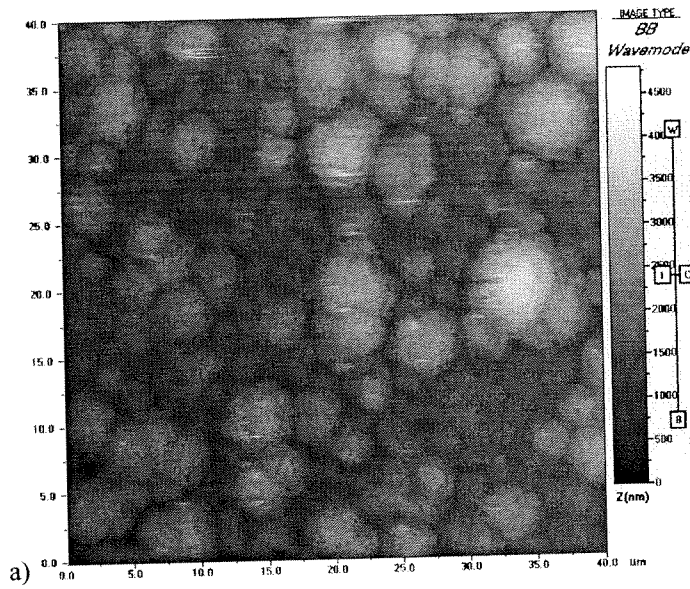


b)



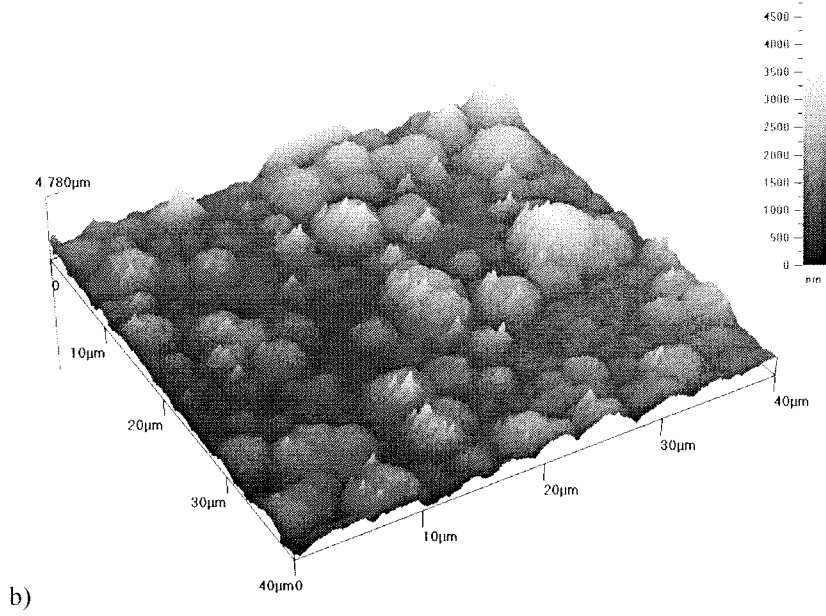
c)

Şekil 4.14. a) 150°C'de %12,5 oksijende oksitlenen numunenin SEM fotoğrafı b) beyaz ok ile gösterilen c) siyah ok ile gösterilen kısım



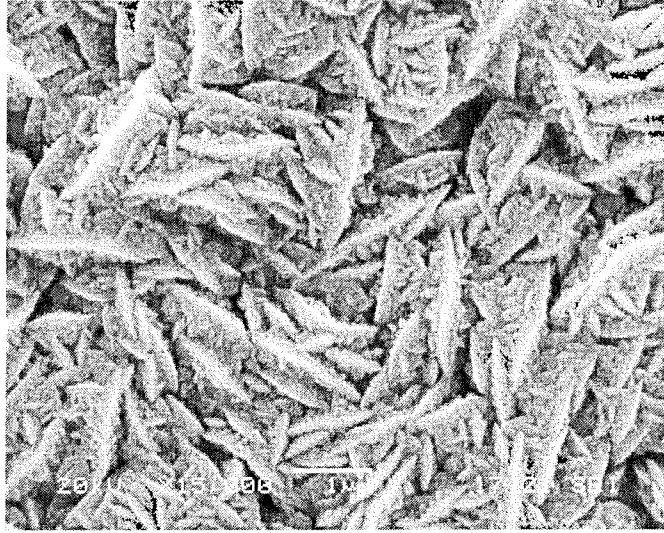
a)

Şekil 4.15. 150°C'de %12,5 oksijende oksitlenen numunenin AFM görüntüleri a) 2D yüzey görüntüsü b) 3D yüzey topografisi

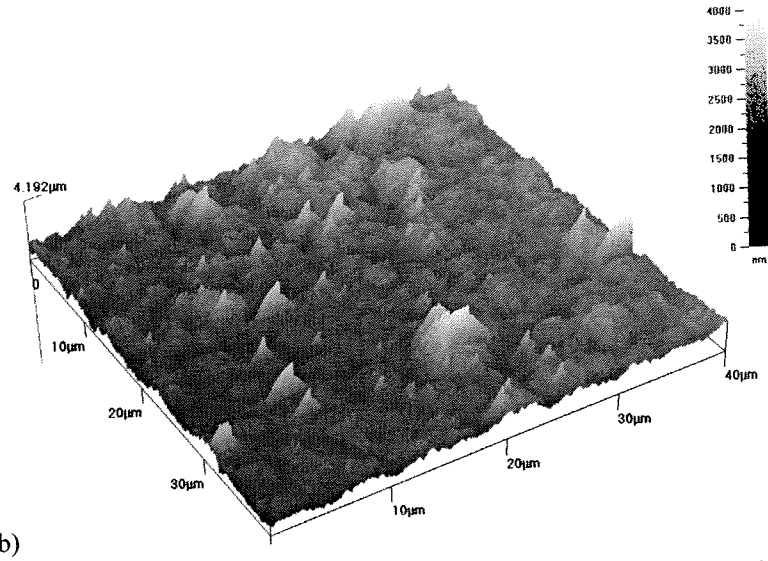
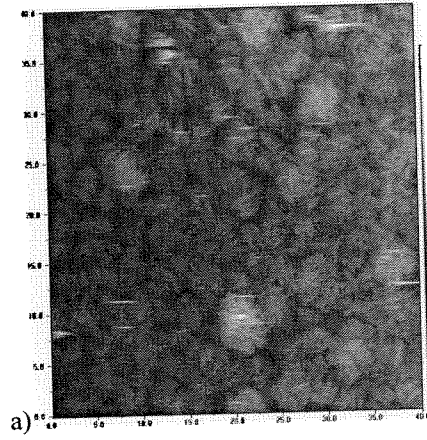


Şekil 4.15(devam). 150°C'de %12,5 oksijende oksitlenen numunenin AFM görüntüleri a) 2D yüzey görüntüsü b) 3D yüzey topografisi

Aynı oksijen oranında 200 °C altlık sıcaklığında, plazma oksidasyon yöntemiyle yapılan ve tamamen güle benzer yapı içeren SnO kaplamanın daha büyük büyütmelerdeki SEM mikroyapısı ve AFM görüntüleri Şekil 4.16. ve Şekil 4.17.'de gösterilmiştir. Bu numunede tane boyutu 20 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.16. 200°C'de %12,5 oksijende oksitlenen numunenin SEM fotoğrafı

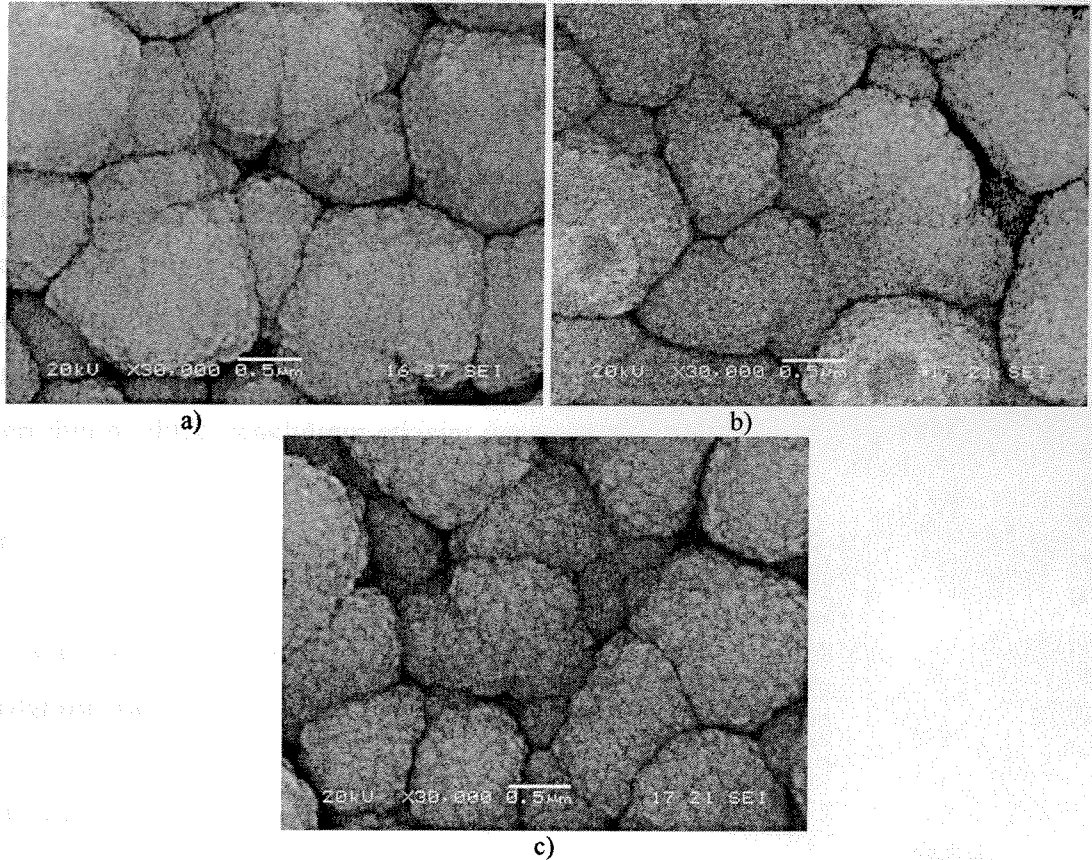


Şekil 4.17. 200°C'de %12,5 oksijen kısmi basıncında oksitlenen numunenin AFM görüntüleri a) 2D yüzey görüntüsü b) 3D yüzey topografisi

II.b- %25 oksijen kısmi basıncında plazma yöntemiyle oksitlenen kaplamalara altlık sıcaklığının etkisi

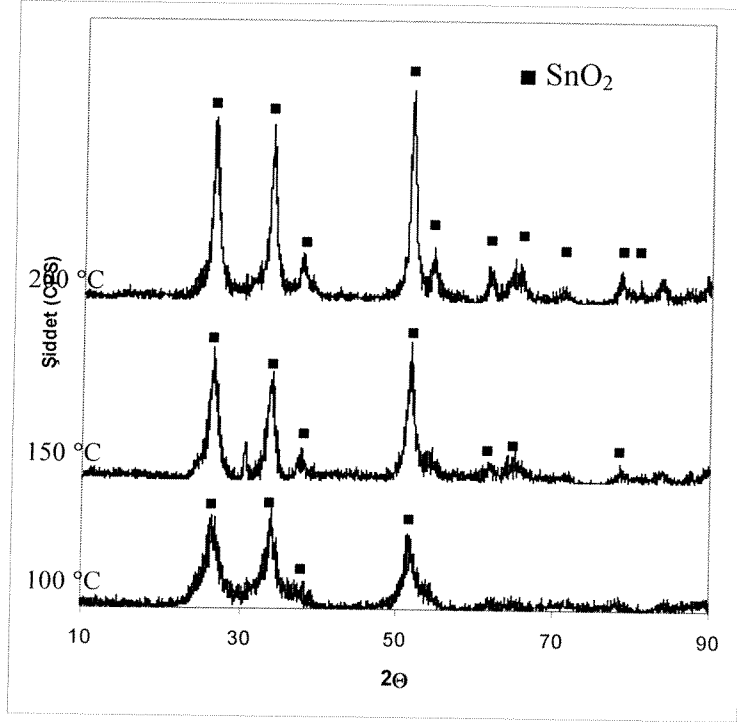
Bir önceki oksijen kısmi basıncı deneylerinde olduğu gibi % 25 oksijen kısmi basıncındaki plazma oksidasyon çalışmaları da 100°C, 150°C ve 200°C altlık sıcaklıklarında yapılmıştır. Şekil 4.18, %25 oksijen kısmi basıncında farklı altlık sıcaklıklarında yapılan plazma oksidasyonu sonrası elde edilen kaplamaların SEM mikroyapılarını göstermektedir. Daha önceki % 12,5 oksijen kısmi basıncı şartlarında SnO fazı elde edilirken, %25 oksijen kısmi basıncı ile yapılan plazma oksidasyon işlemlerinde ise tüm altlık sıcaklıklarında SnO₂ fazı elde edilmiştir. Altlık sıcaklığının artmasıyla ise bu kümelerin boyutlarında değerlendirilmeye değer ciddi bir değişiklik olmazken, kümeler içindeki nano boyutlu SnO₂ taneciklerinin kabalaşması söz konusudur. Bu sonuç ise plazma oksidasyon işleminin difüzyon kontrollü olduğuna işaret etmektedir. Çok küçük boyutlu tanelerin malzeme bünyesinde olması halinde

sistemin serbest enerjisinin arttığı bilinmektedir. Bu durum çok küçük boyutlu partiküllerin yüzeylerinde serbest atomların fazlalığından kaynaklanmaktadır. Sıcaklığın artması ile yüzeylerdeki atomlar, etrafı diğer atomlarla çevrili veya iri partikül boyutlu taneciklerden meydana gelen malzemelerdeki şartlardan çok daha hareketlidir. Dolayısıyla daha hareketli atomların bulunduğu partiküller daha kararsızdır ve yüzey alanı/hacim oranı daha düşük olan partiküllere doğru atomlar difüzyonla hareket etmek zorundadırlar. Bu zorunluluk her bir atomun daha kararlı bölgelere yerleşme doğasından ileri gelir. Malzeme biliminde bu mekanizma Oswald kabalaşması (Oswald ripening) olarak bilinir. Nitekim Nuli ve çalışma arkadaşları [25] metalik Sn'ı termal olarak Si altlık üzerine buharlaştırmış ve ardından termal oksidasyon yöntemi ile SnO₂ filmler elde etmişlerdir. Oksidasyon sıcaklığının artması ile tane boyutunun arttığı ortaya konulmuştur.



Şekil 4.18. %25 O₂ oranında oksidasyon yapılan SnO₂ kaplamalar a) 100°C b) 150°C c) 200°C

Şekil 4.19., %25 oksijen kısmi basıncında farklı altlık sıcaklıklarında plazma oksidasyon işlemi uygulanan kaplamaların XRD paternlerini göstermektedir.

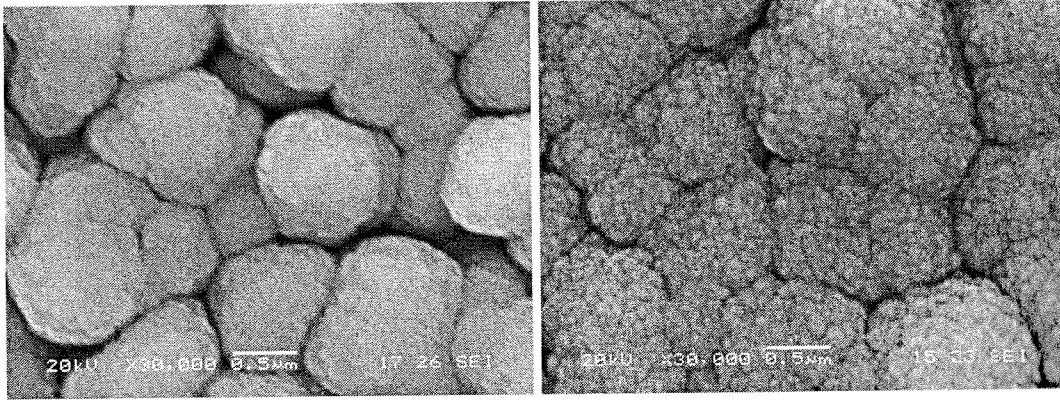


Şekil 4.19. %25 O₂ oranında farklı altlık sıcaklıklarında oksitlenen SnO₂ filmlerin XRD paternleri

Şekil 4.19 da sergilenmiş olan XRD paternine göre altlık sıcaklığının artmasıyla kristallinitenin arttığı açık bir şekilde görülmektedir. Literatürde de bu çalışmaya benzer sonuçların gözlendiği birçok araştırmacı tarafından rapor edilmektedir. Örneğin, Carvalho ve çalışma arkadaşları [26] reaktif termal buharlaştırma yöntemi ile ITO (indiyum-kalay oksit) filmleri üretip, altlık sıcaklığının etkisini incelemişlerdir. ITO filmlerin kaplanması sırasında artan altlık sıcaklığı ile kaplama tabakasında kristalinitesinin arttığını, XRD ve AFM çalışmaları ile ortaya koymuşlardır.

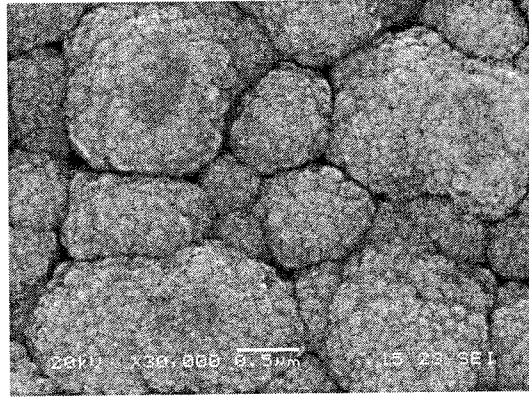
II.c- %50 oksijen kısmi basıncında plazma yöntemiyle oksitlenen kaplamalara altlık sıcaklığının etkisi

% 50 oksijen kısmi basıncında yapılan plazma oksidasyon işlemleri sonucu ortaya çıkan kaplamanın özellikleri, % 25 oksijen kısmi basıncında ortaya çıkmış olan özelliklere benzemektedir. Şekil 4.20, % 50 oksijen kısmi basıncında farklı altlık sıcaklıklarında yapılan plazma oksidasyon sonrası kaplamaların SEM mikroyapılarını göstermektedir.



a)

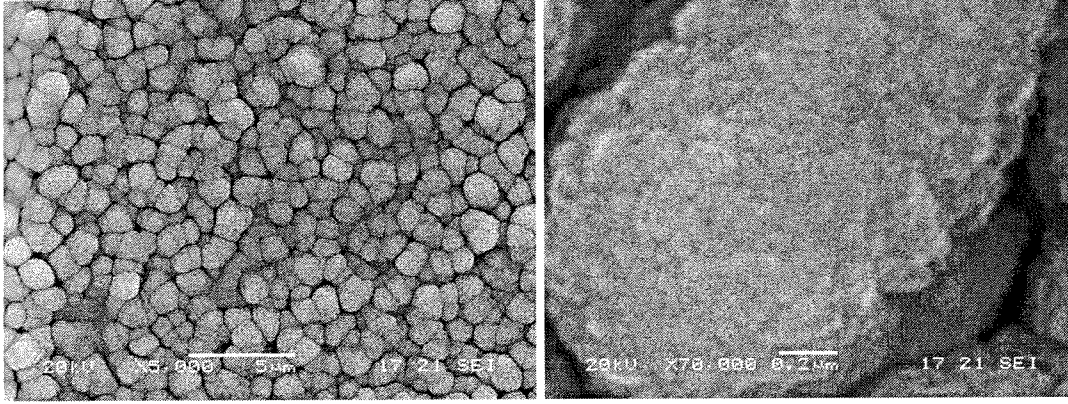
b)



c)

Şekil 4.20. %50 O₂ oranında oksidasyon şartında üretilen SnO₂ kaplamalar a) 100°C b) 150°C c) 200°C

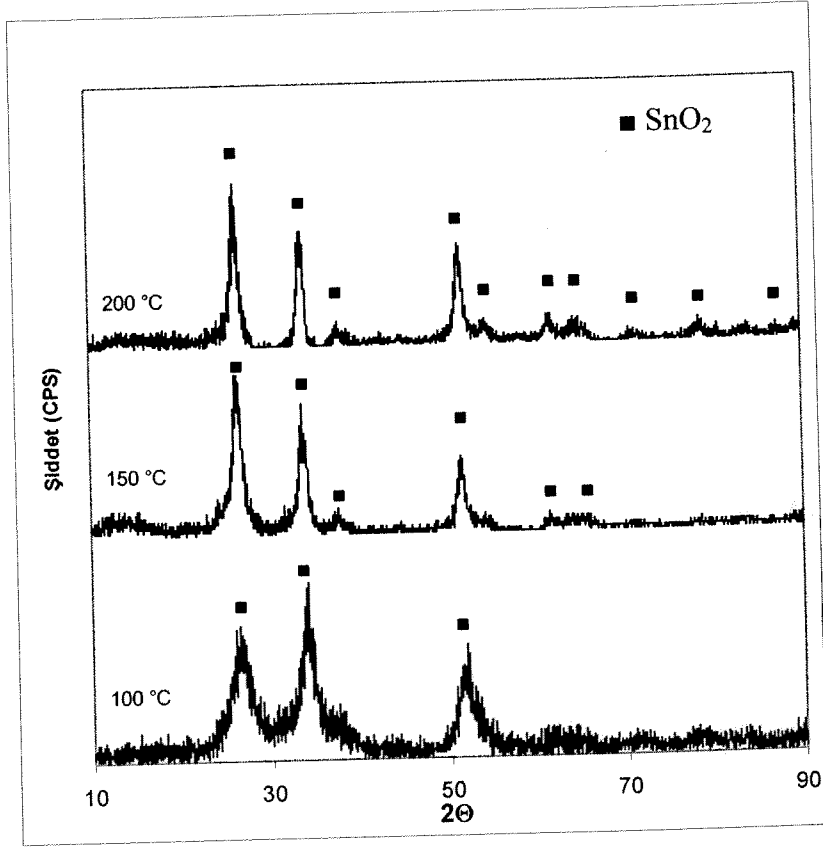
%50 oksijen kısmi basıncında yapılan plazma oksidasyon şartlarında sadece SnO₂ fazı elde edilmiştir. %25 oksijen kısmi basıncında olduğu gibi, çok ince nano kristalin SnO₂ tanecikleri birleşerek 1-2 µm boyutlarında kümeler meydana gelmekte ve böylece tekstürlü yapının doğasına uygun kaplama üretilebilmektedir. Altlık sıcaklığının artmasıyla bu kümelerin boyutlarında yine önemli bir değişiklik olmazken, içindeki taneciklerin kabalaştığı fark edilmektedir. 200°C altlık sıcaklığında oksitlenen numunenin daha ayrıntılı SEM fotoğrafı Şekil 4.21.'de yer almaktadır. Çok küçük taneciklerin birleşerek 1-2 µm boyutlarındaki kümeleri oluşturduğu, bu mikroyapı fotoğraflarından açıkça belirgindir.



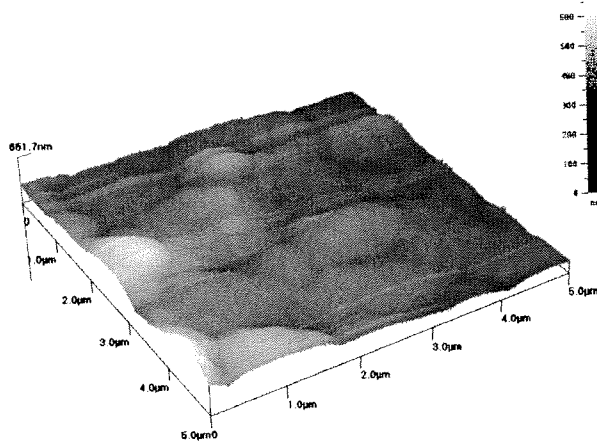
Şekil 4.21. %50 O₂ atmosferinde 200 °C altlık sıcaklığında oksidasyonla üretilen SnO₂ filminin SEM fotoğrafları

SEM fotoğraflarından tane boyutunun, altlık sıcaklığının artmasıyla arttığı görülmektedir (Şekil 4.20 ve 4.21). % 25 oksijen kısmi basıncında oksitlenen numunelerde olduğu gibi bu durum sıcaklığın etkisiyle difüzyonun ortaya çıkması ve Oswald kabalaşması ile ilişkilendirilmektedir. Ayrıca sıcaklık artışı ile artan difüzyon hızı nedeni ile, kinetik olarak prosesi kontrol eden adım en yavaş gerçekleşen kimyasal reaksiyon adımı olacağından, tane boyutunun artmasının normal olduğu ifade edilebilir.

Şekil 4.22., %50 O₂ atmosferinde oksitlenen numunelerin XRD paternlerine altlık sıcaklığının etkisini göstermektedir. %25 oksijen kısmi basıncında oksitlenen numunelerdeki gibi sıcaklığın artmasıyla kristalinite artmış ve pikler daha belirgin hale gelmiştir. Üç farklı altlık sıcaklığında oksitlenmiş bu numunelerin AFM fotoğrafları Şekil 4.23.'de gösterilmiştir. Daha önce belirtildiği gibi plazma oksidasyonu sonucunda elde edilen SnO₂ tanecikleri, AFM cihazının çözünürlük seviyesinin altında çok ince boyutlara sahip olduklarından (yaklaşık 10 nm), üç boyutlu AFM görüntülerinde sadece nano taneciklerinin oluşturduğu tekstür yapılı kümelerin görüntüleri elde edilebilmiştir. AFM görüntülerinden, artan altlık sıcaklığı ile küme boyutlarının arttığı çok açıkça anlaşılmaktadır.

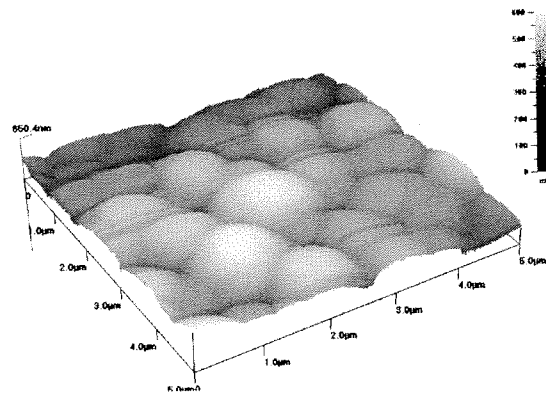


Şekil 4.22. %50 O₂ atmosferinde, farklı altlık sıcaklıklarında oksitlenen numunelerin XRD paternleri

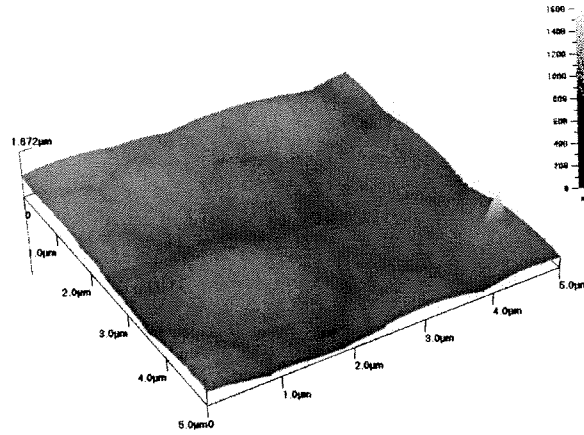


a)

Şekil 4.23. Üç farklı altlık sıcaklığında, %50 O₂ atmosferinde oksitlenen SnO₂ kaplamaların AFM fotoğrafları a) 100°C b) 150°C c) 200°C



b)



c)

Şekil 4.23(devam). Üç farklı altlık sıcaklığında, %50 O₂ atmosferinde oksitlenen SnO₂ kaplamaların AFM fotoğrafları a) 100°C b) 150°C c) 200°C

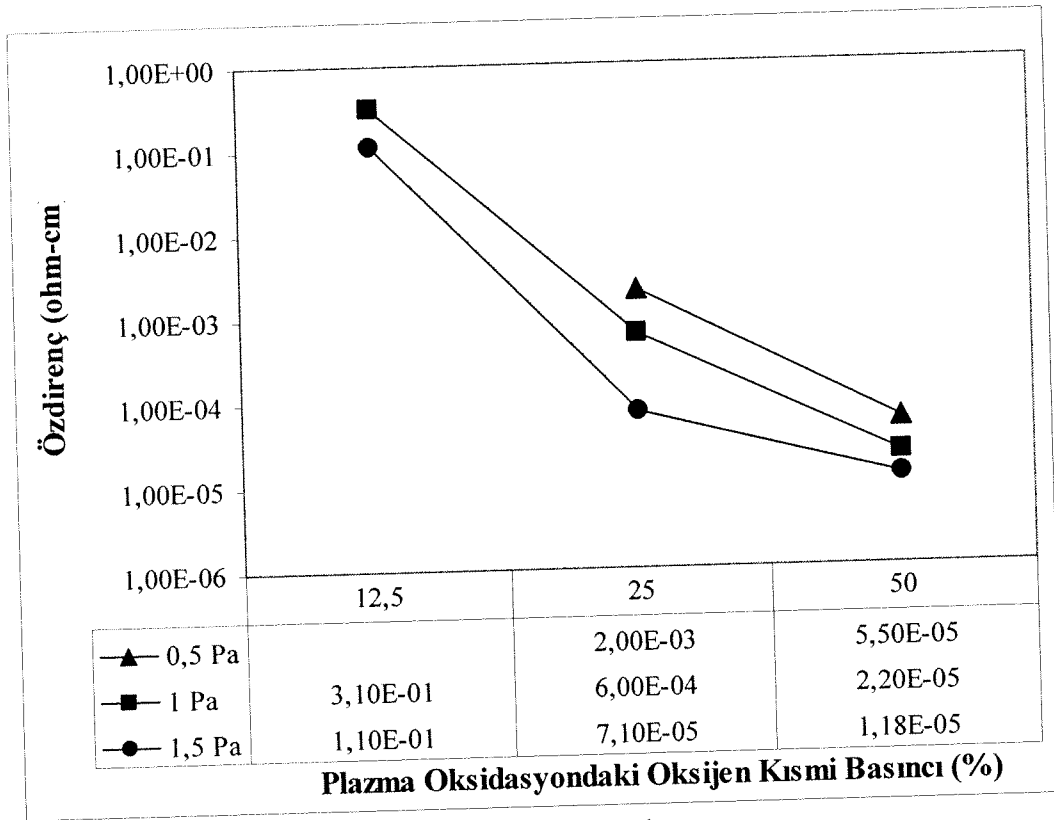
4.1.3. Termal Buharlaştırma İle Üretilen Kalay Oksit Filmlerin Elektriksel Özellikleri

Şekil 4.24. üretilmiş olan kalay oksit ince filmlerin elektriksel direncini göstermektedir. 0,5 Pa basınçta buharlaştırılmış kalayın % 12,5 oksijen kısmi basıncında oksidasyonu yapılmış SnO filminin direnci ölçülememiştir. Şekil 4.24'ten görüldüğü üzere % 12,5 oksijen kısmi basıncında üretilmiş diğer SnO filmlerin direnç değerleri diğer SnO₂ filmlerine göre yüksektir. Diebold [3] çalışmasında SnO₂'nin enerji bant aralığının 3.6 eV ve SnO'nun enerji bant aralığının 2.5-3.0 eV olduğunu rapor etmiştir. Buna göre enerji bant aralığı daha düşük olan SnO filmlerin iletkenlikleri de nispeten düşüktür.

Şekil 4.24'ten termal depozisyon basıncının elektriksel dirence etkisini de görebiliriz. Termal depozisyon basıncının direnç üzerinde önemli etkisi vardır. Sabit oksijen kısmi basıncında

termal depozisyon ortam basıncının artmasıyla elektriksel direnç değerinde düşme yani elektriksel iletkenlikte yükselme gözlenmiştir.

Oksijen kısmi basıncının artmasıyla direnç değerindeki azalma Şekil 4.24'te açıkça görülmektedir. Bu çalışmada ki direnç hesaplamaları değerlerine benzer olarak Hitchmann [6] ve çalışma arkadaşları da SnO₂ filmlerinde oksijen miktarının artmasıyla dirençte azalma görüldüğünü rapor etmiştir. N-tipi yarı iletkenlerde iletkenliği sağlayan boşluklar değil de elektronlar [51] olduğu bilindiğine göre oksijen miktarının artmasıyla iletkenlikteki artış beklenen bir sonuç olmaktadır.



Şekil 4.24. Kalay oksit filmlerin elektriksel direnç değerleri

4.2. Kimyasal Buhar Biriktirme(CVD) Yöntemiyle Kalayoksit Filmlerin Üretimi

4.2.1. CVD Yöntemi ile üretilen kaplamaların SEM analizi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak, üretilen kaplamaların yüzey ve kesit yapıları ikincil(secondary) elektron görüntüleri ile, sıcaklık ve sürenin kaplamaya etkileri Şekil 4.25.-4.36.'de görülmektedir.

Şekil 4.25.-4.36 dan da anlaşılacağı gibi depozisyon sıcaklık ve süresinin değişmesi farklı kalınlık ve tane boyutunda kaplamaların üretilmesine yol açmaktadır. Tablo 4.4. de değişik şartlarda yapılan kaplamalarda kaplama kalınlıkları ile birlikte tane boyutları özetlenmektedir.

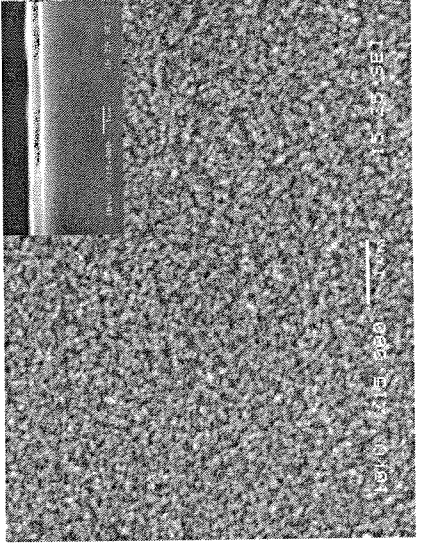
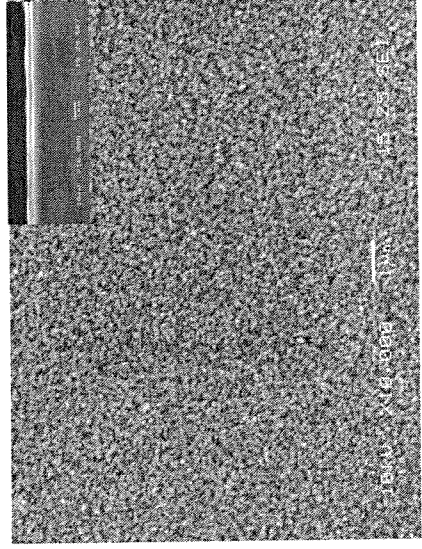
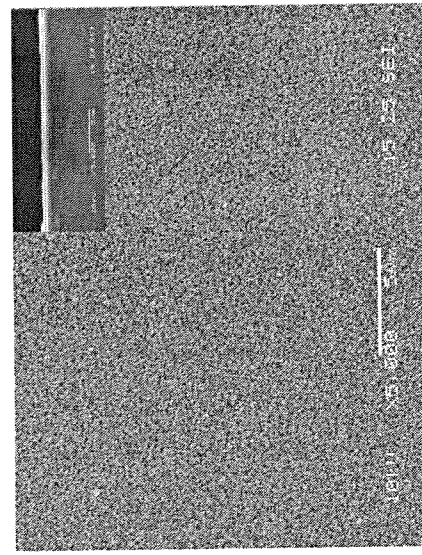
Şekillerin incelenmesi sonucunda, kaplamanın tane boyutunun çok geniş bir aralıkta değiştiği gözlenmektedir. 400°C de elde edilen kaplamalara bakıldığında, yapının ince taneli olduğu ve kaplama kalınlığının yaklaşık 350-585 nm olduğu görülmektedir. Kaplama süresi arttıkça tane çapının ve kaplama kalınlığının 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 1.4-2.04 µm arasında değiştiği gözlenmiştir. Burada artan süreyle belirtilen başlangıç kalınlığından, final kalınlığına doğru kademeli 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.

Tablo 4.4. Altlık sıcaklığı ve kaplama süresinin fonksiyonu olarak kaplama kalınlığı ve tane boyutunda meydana gelen değişimler.

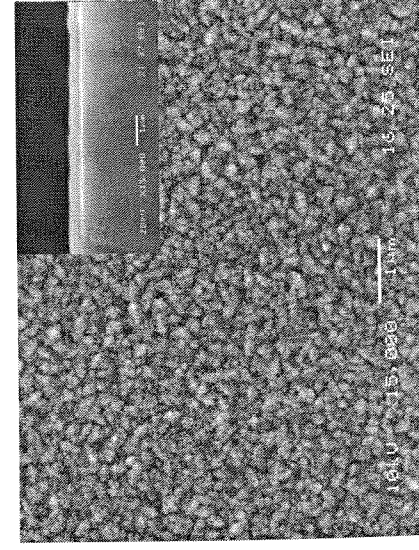
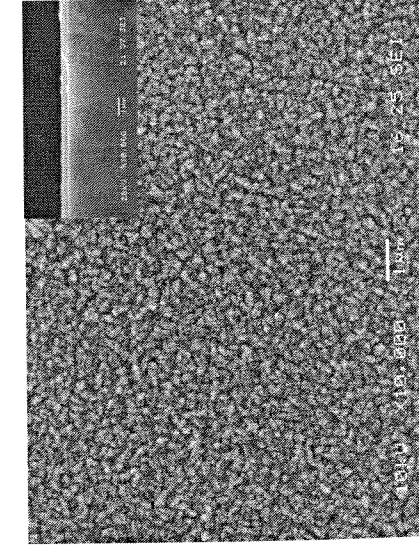
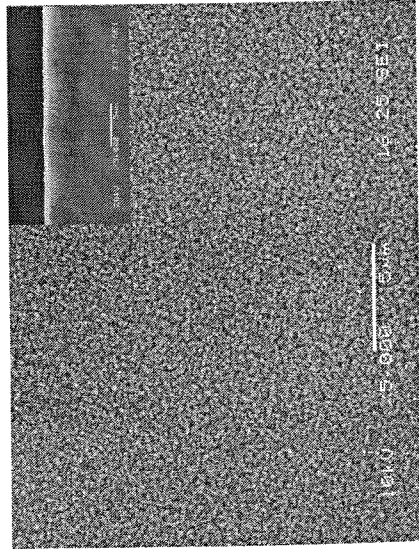
Altlık Sıcaklığı (°C)	Tane Boyutu (Kaplama Kalınlığı (nm))				
	Süre(dk.)	15	30	45	60
400		90 (350)	145 (395)	205 (480)	227 (585)
500		288 (1450)	305 (1700)	327 (1850)	415 (2040)
600		695 (3020)	805 (5100)	885 (5700)	1155 (6050)

Sıcaklık artışıyla tanelerde kabalaşma gözükmetedir. 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.

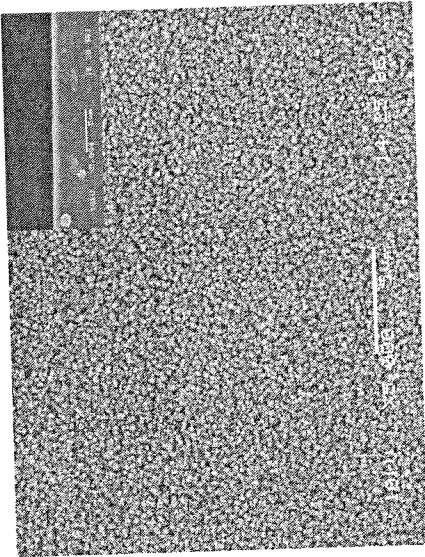
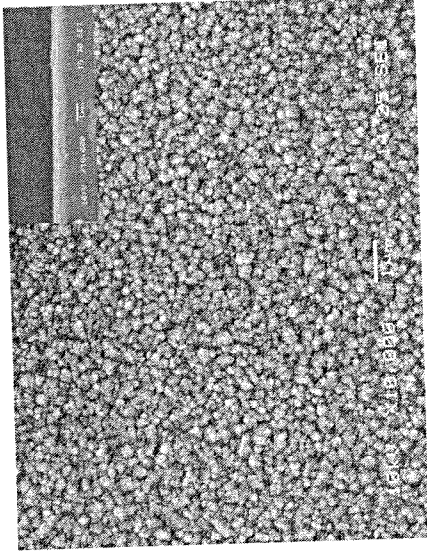
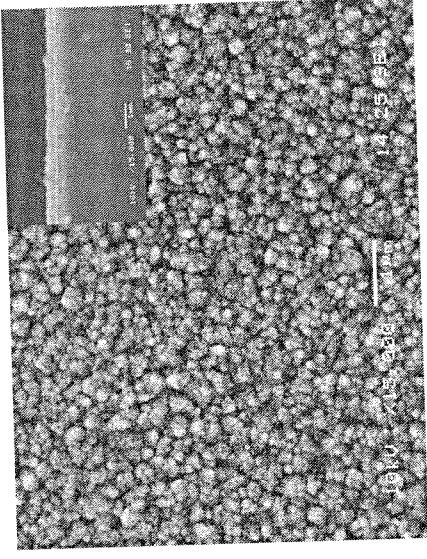
Altlık sıcaklığının 500 ve 600 °C olduğu şartlarda eş eksenli kalay oksit taneleri yerine piramit şekilli düzlemsel kalay oksit kristallerinin oluştuğu anlaşılmıştır (Şekil 4.29-36) SEM yapılarından ve daha sonra yapılan AFM analizlerinden bu piramit şekilli kristallerin nano boyutta çekirdeklenip büyümeye başlayan partiküllerin birleşmesinden olduğu sonucuna varılmıştır. Elangovan ve Ramamurthi [52] mikroskop camları üzerine yaptıkları kaplamalarda benzer kristalleri tespit etmişlerdir.



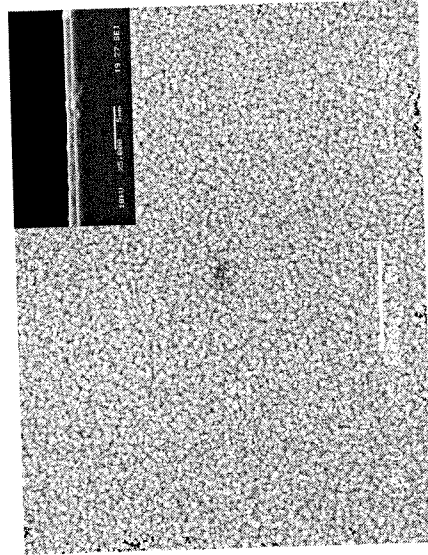
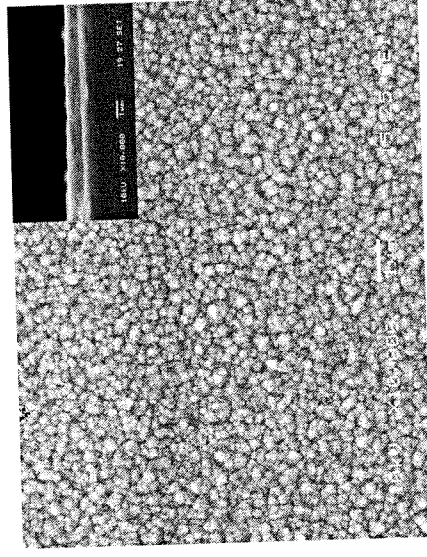
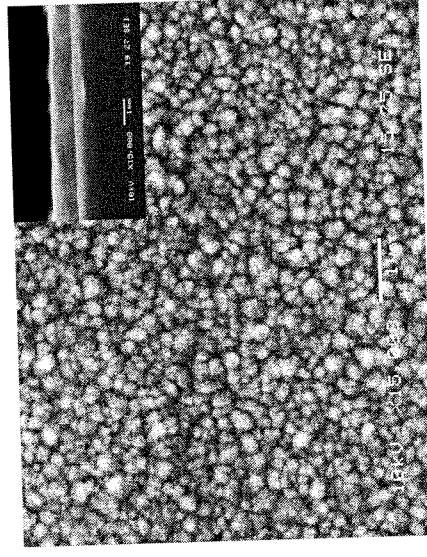
Şekil 4.25. 400°C 15 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri



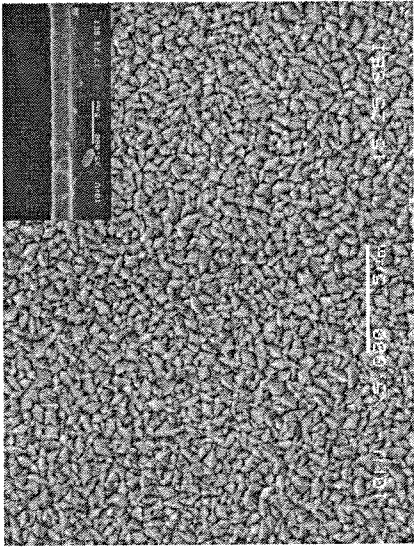
Şekil 4.26. 400°C 30 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri



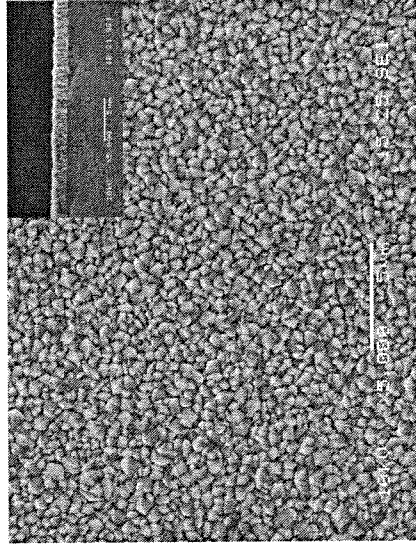
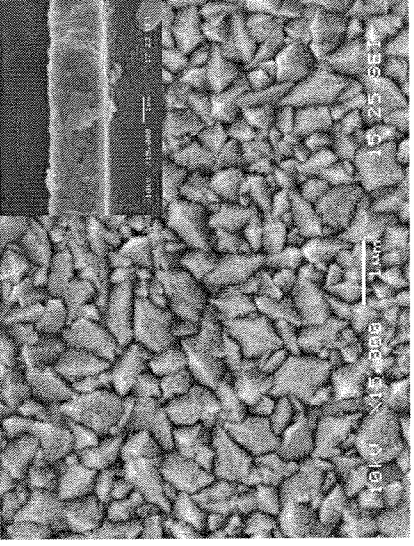
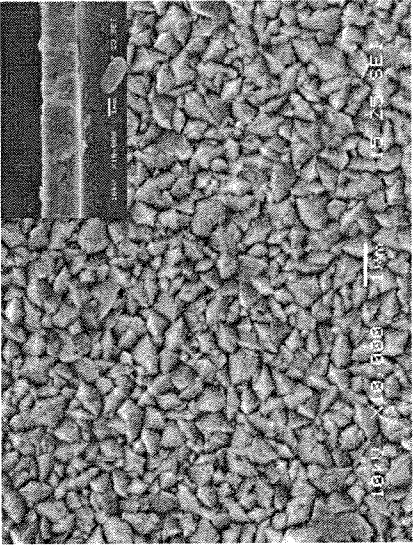
Şekil 4.27. 400°C 45 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri



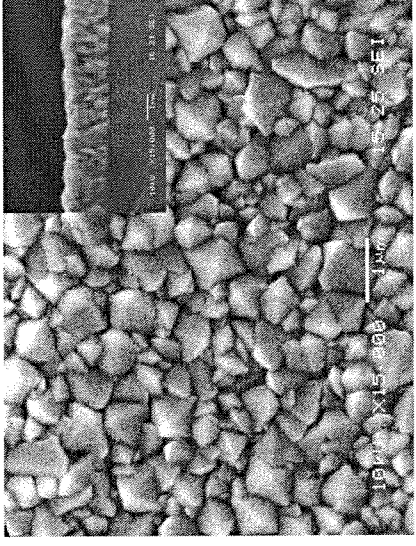
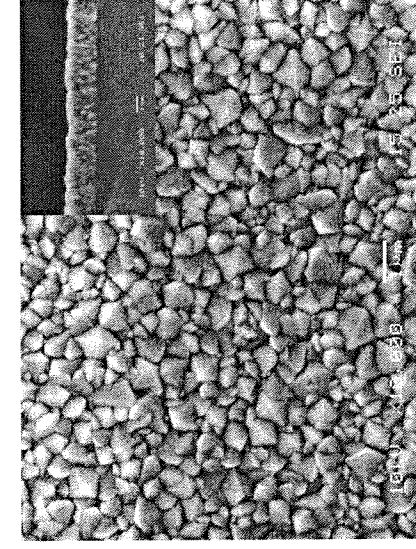
Şekil 4.28. 400°C 60 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri

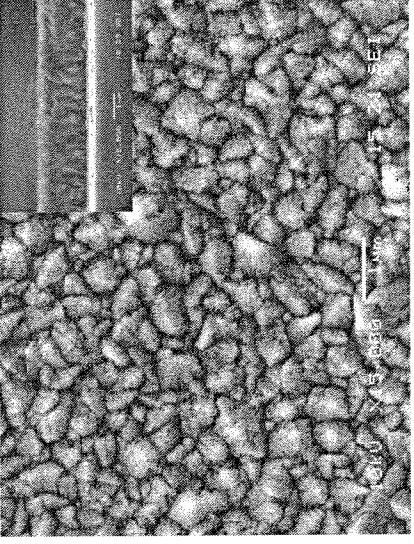
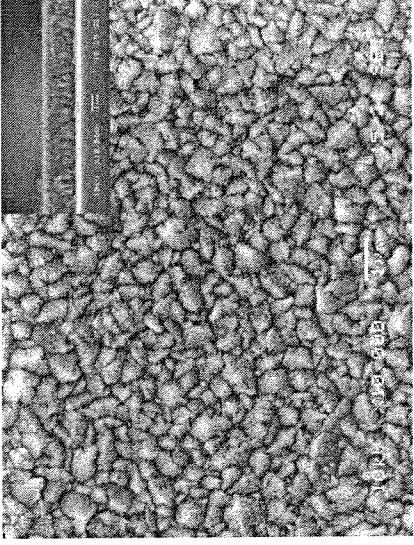
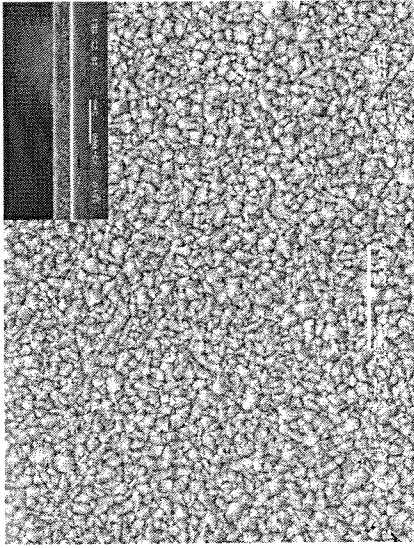


Şekil 4.29.. 500°C'de 15 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri

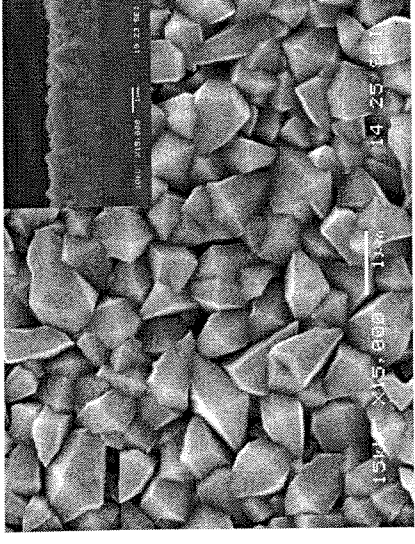
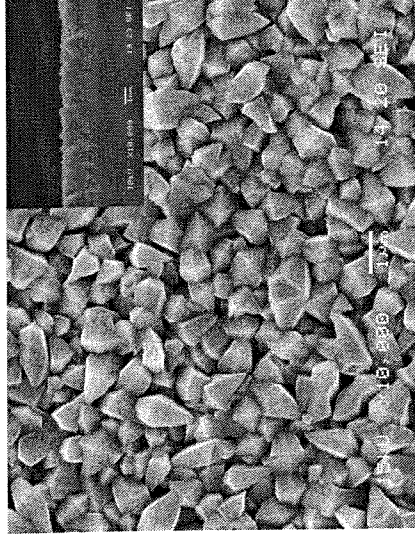
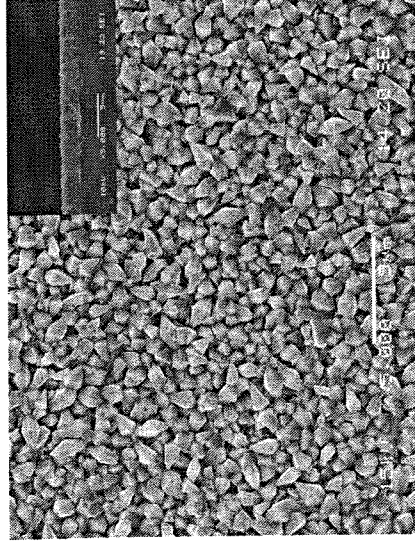


Şekil 4.30. 500°C'de 30 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri

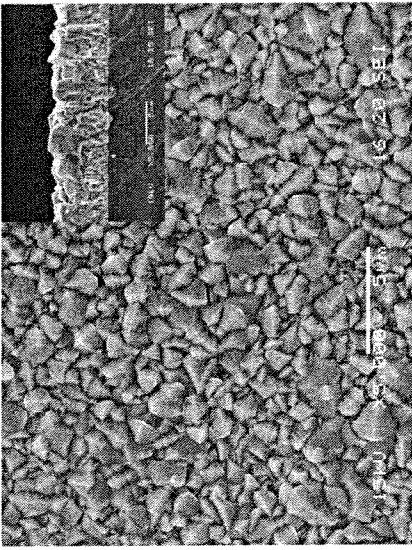




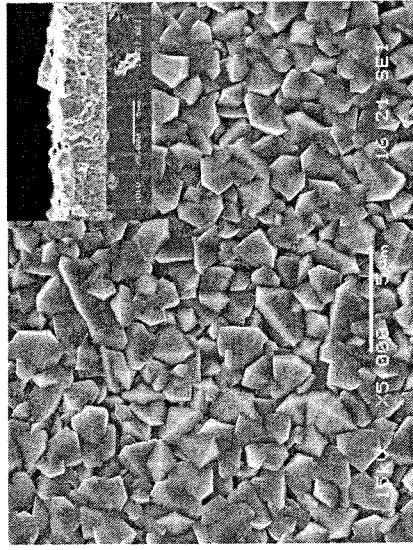
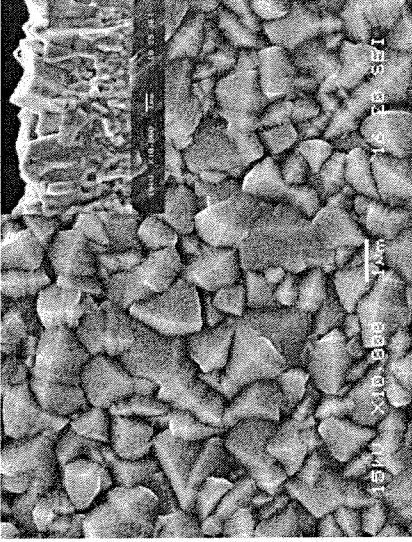
Şekil 4.3.1. 500°C'de 45 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri



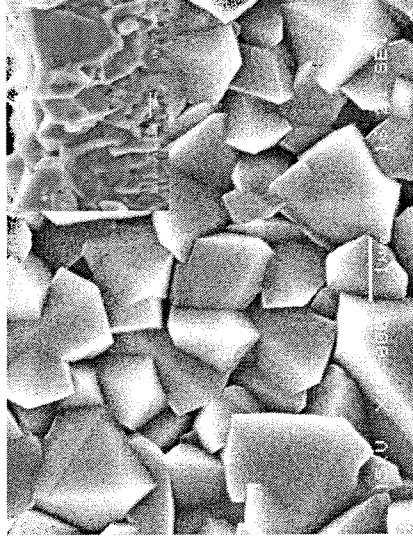
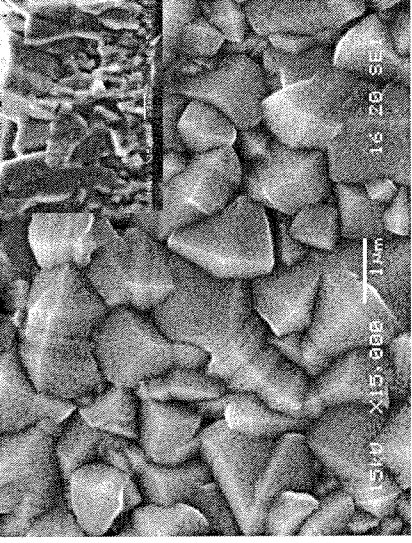
Şekil 4.3.2. 500°C'de 60 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri

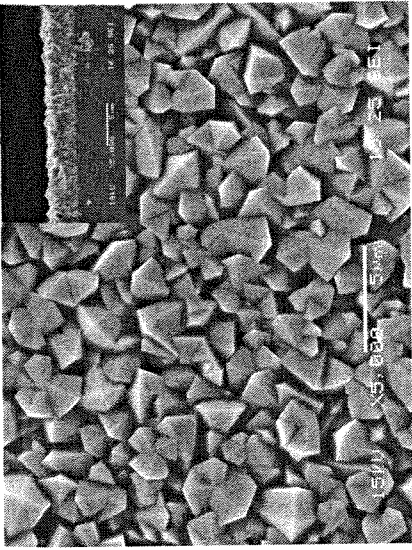


Şekil 4.33. 600°C'de 15 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri

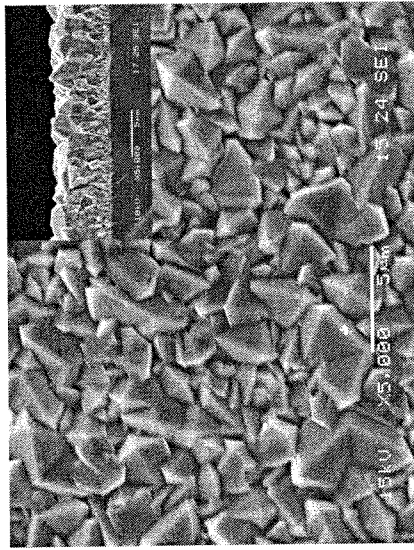
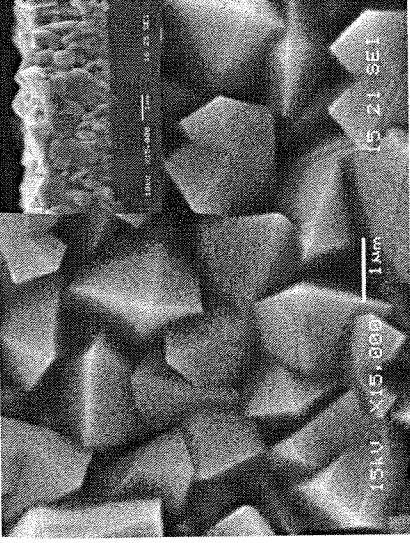
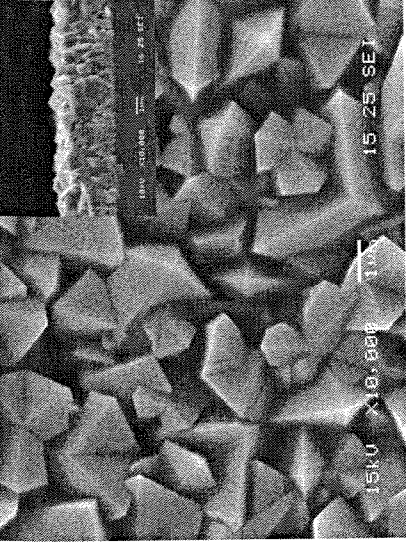


Şekil 4.34. 600°C'de 30 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri

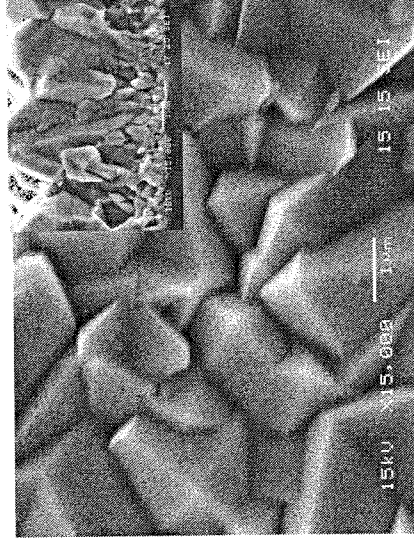
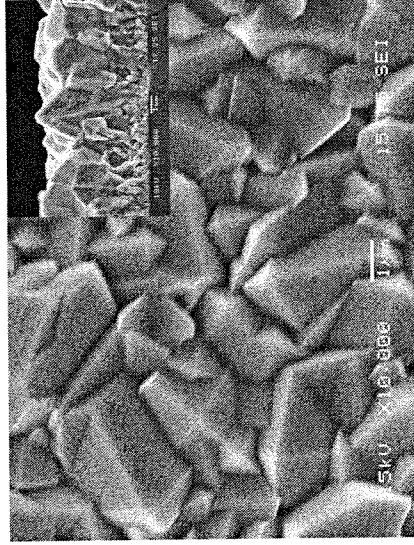




Şekil 4.35. 600°C'de 45 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri



Şekil 4.36. 600°C'de 60 dakika süreyle kaplanmış SEM görüntüleri

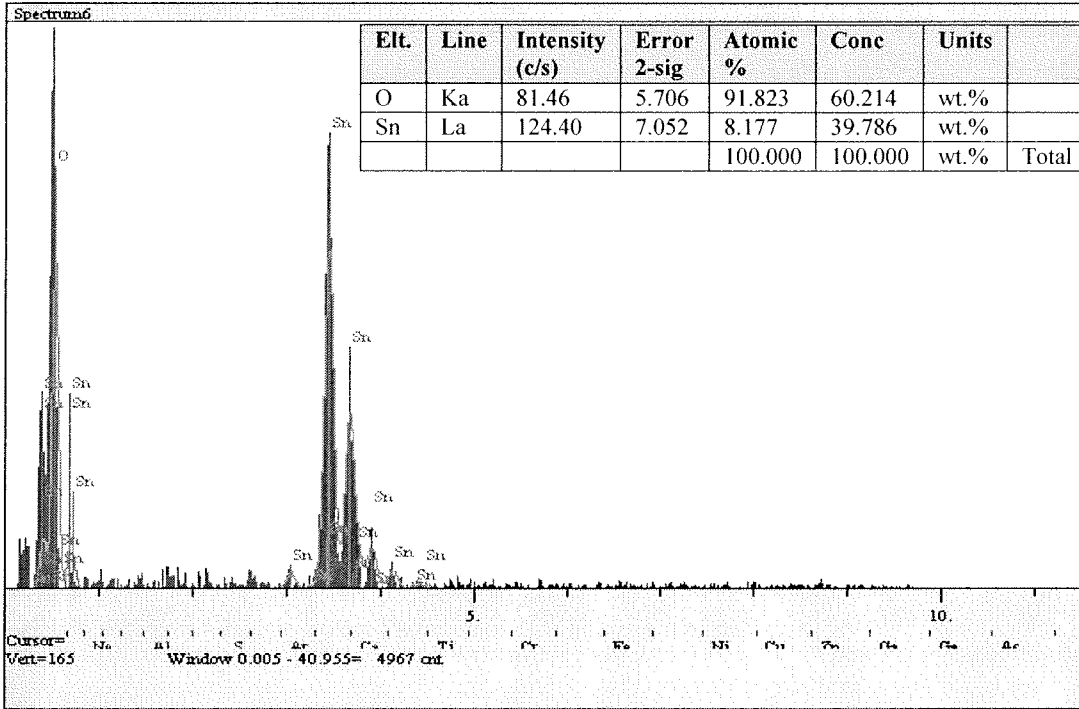


4.2.2. CVD Yöntemi ile üretilen kaplamaların EDS Analizi

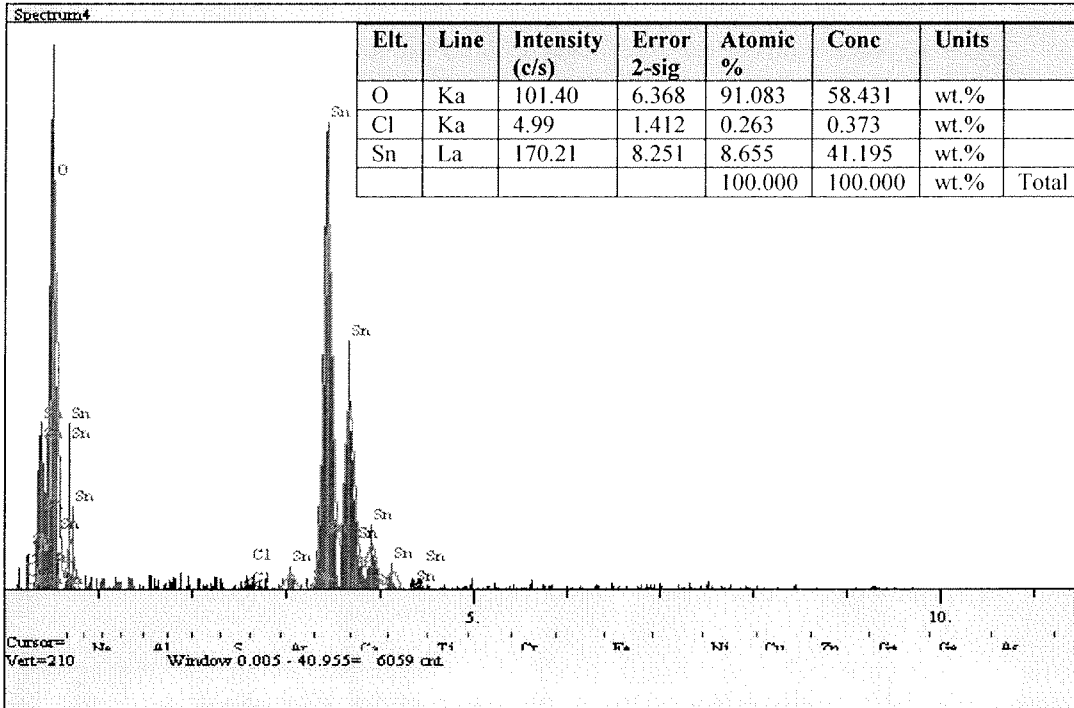
Kaplamalarda Jeol marka 6060 LV model taramalı elektron mikroskobu ile farklı sıcaklık ve sürelerde yapılan EDS analiz sonuçları aşağıda Şekil 4.37.-48 de gösterilmiştir.

EDS analiz sonuçlarından, kaplama tabakasındaki Sn ve O in varlığı ve miktarı belirlenmiştir. Yapıda bulunan Sn ve O elementlerinin SnO₂ 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 SnCl₂ 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 SnO₂ oluşturmaya uygun olduğu gözükmemektedir. 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 SnO₂ oluşturması için uygun olduğu gözlenmektedir. 45 ve 60 dk süreyle yapılan kaplamalarda ise, Sn miktarının gerekenden daha az, O miktarının ise fazla olduğu gözükmemektedir. Yapılan XRD (Şekil 4.59-60) sonuçlarında da görüldüğü gibi, yapıda SnO in oluştuğu gözlenmiştir. Bu da kalay dioksitin stokiometrisiyle uyuşmamaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda ve sürelerde SnO₂ 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

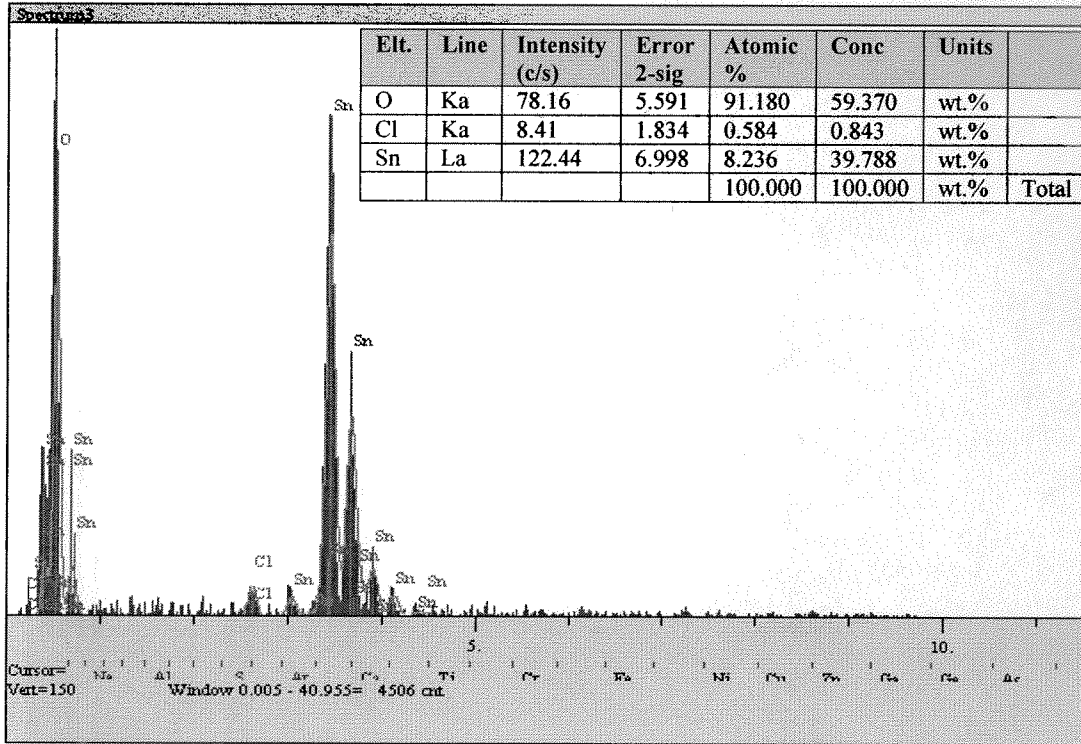
oluşmasına, dolayısıyla tanelerin iç kısımlarının büyük oranda SnO şeklinde kalmış olmasına bağlamak mümkündür.



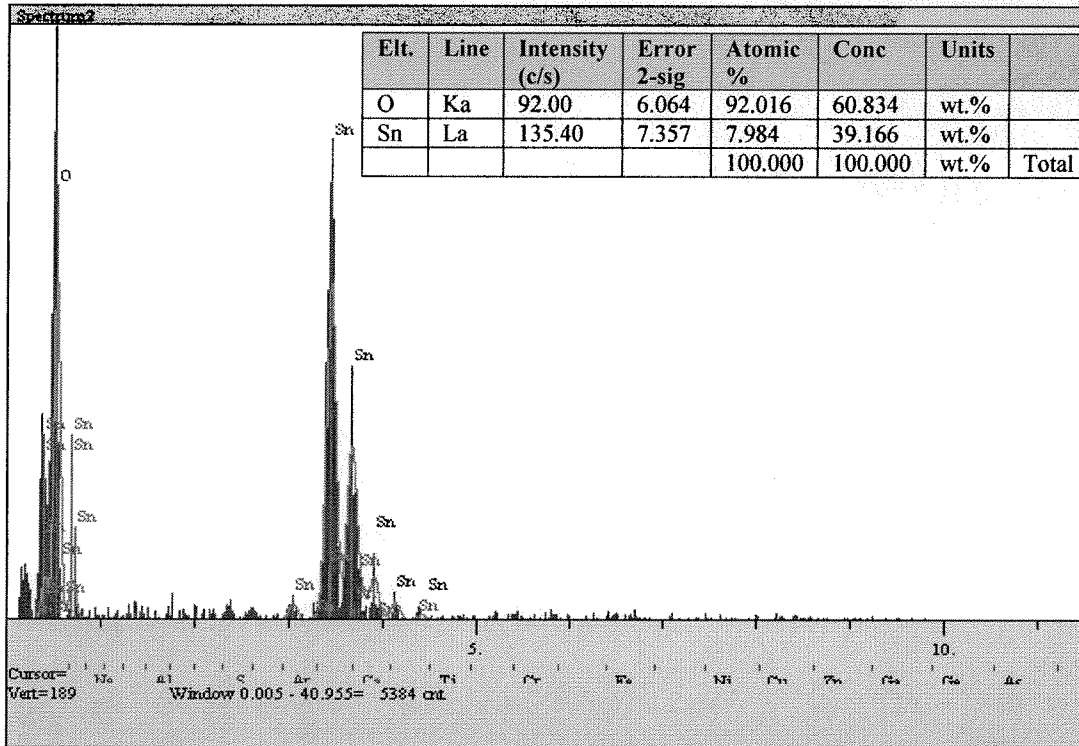
Şekil 4.37. 400°C’de 15 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları



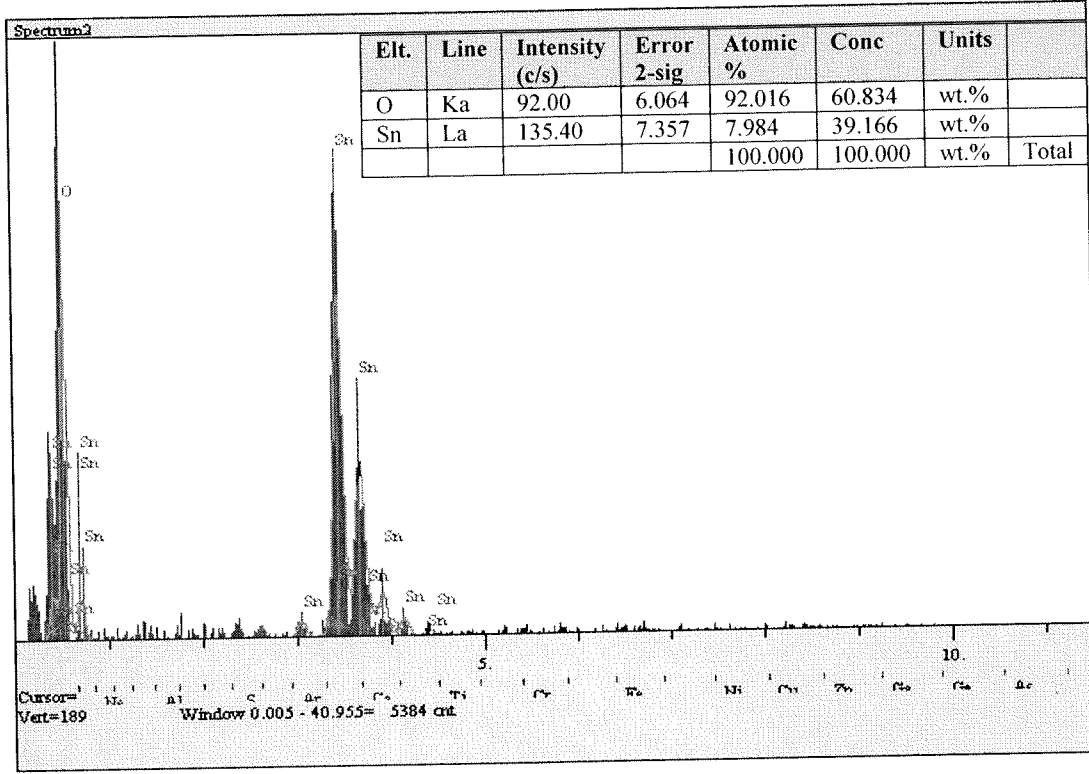
Şekil 4.38. 400°C’de 30 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları



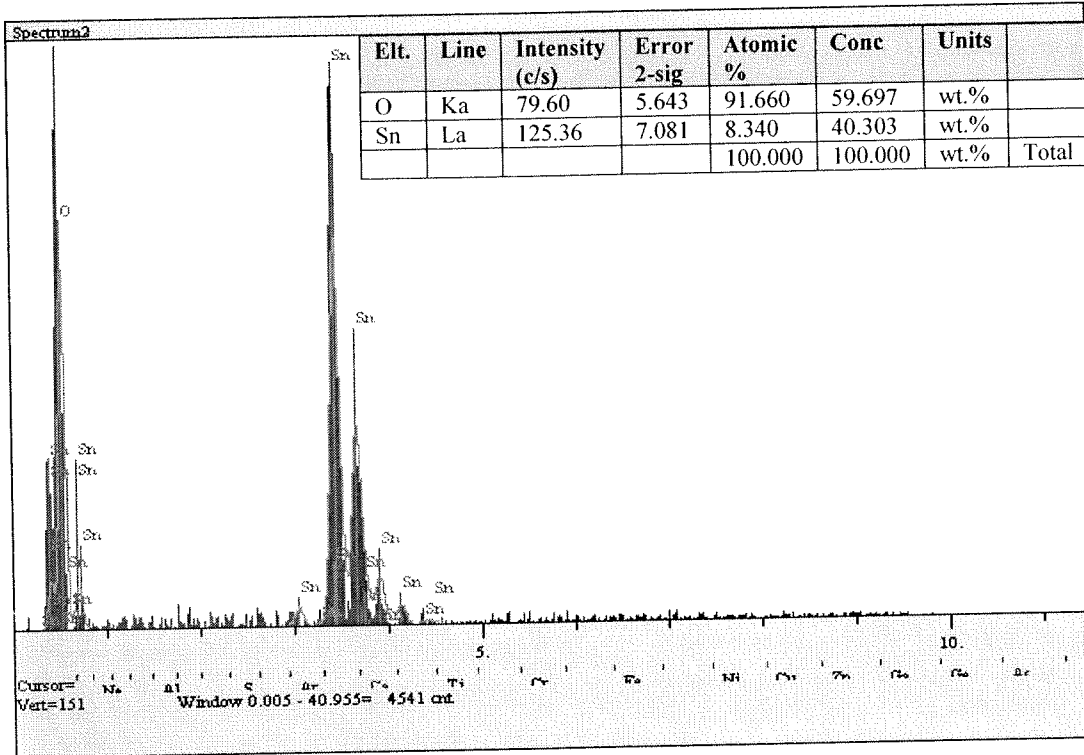
Şekil 4.39. 400°C'de 45 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları



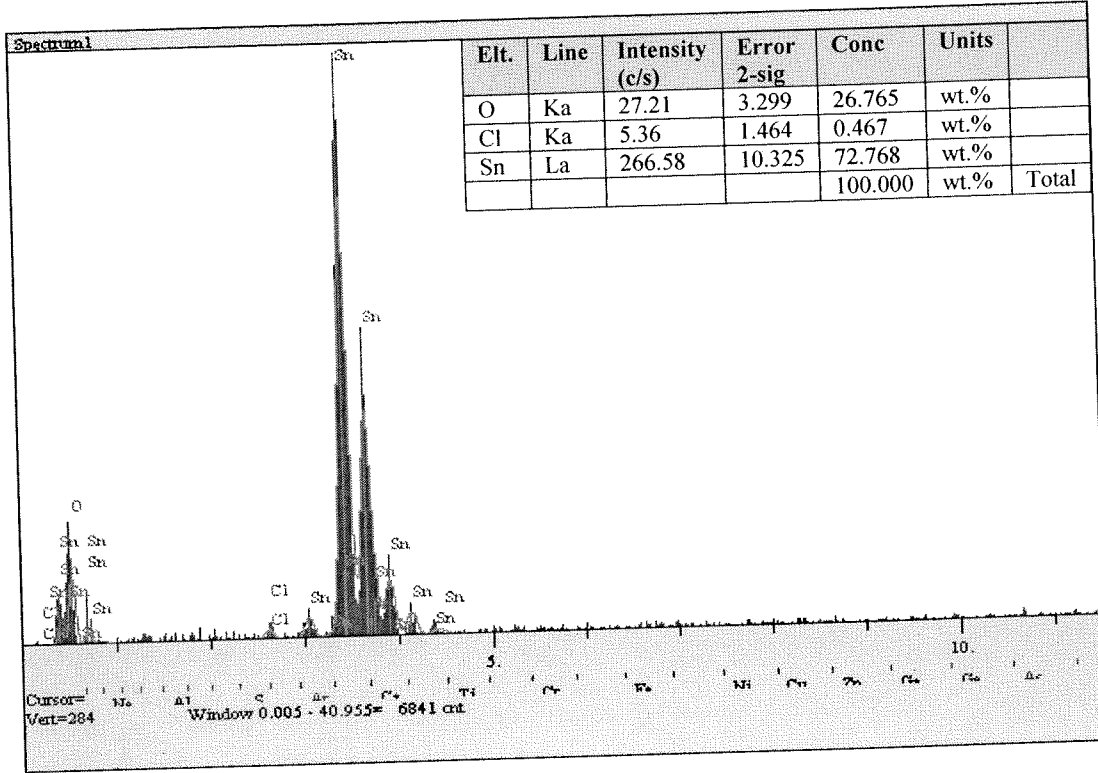
Şekil 4.40. 400°C de 60 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları



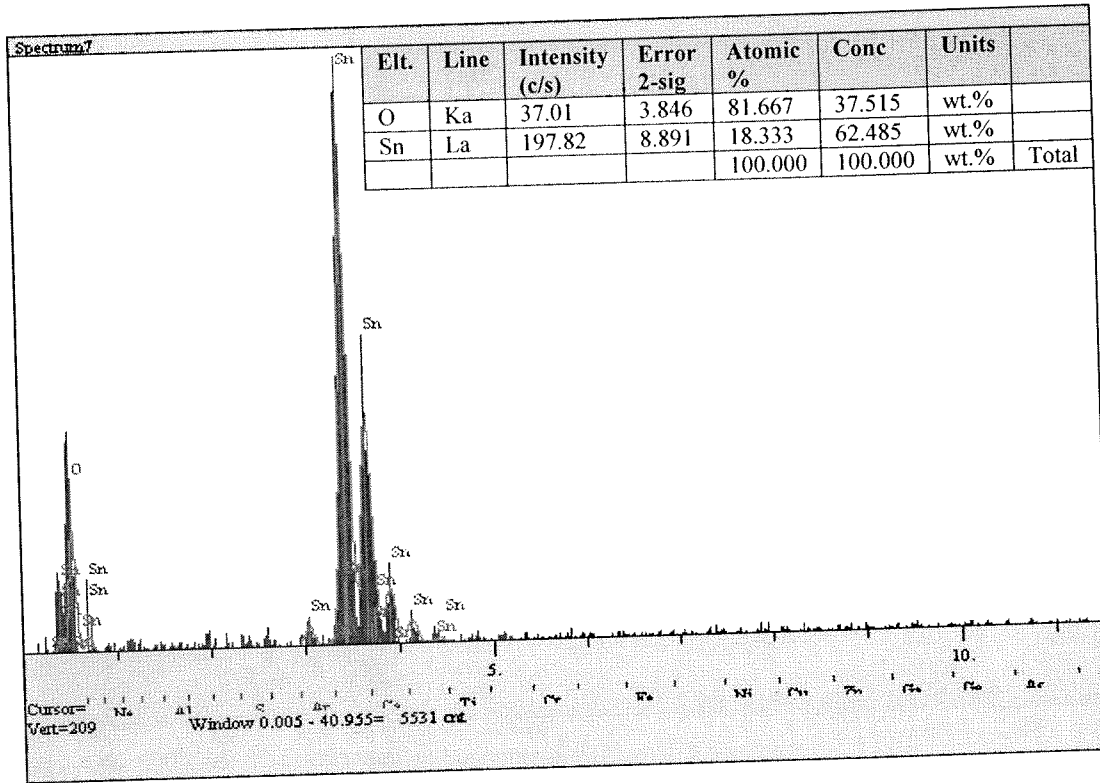
Şekil 4.41. 500°C'de 15 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları



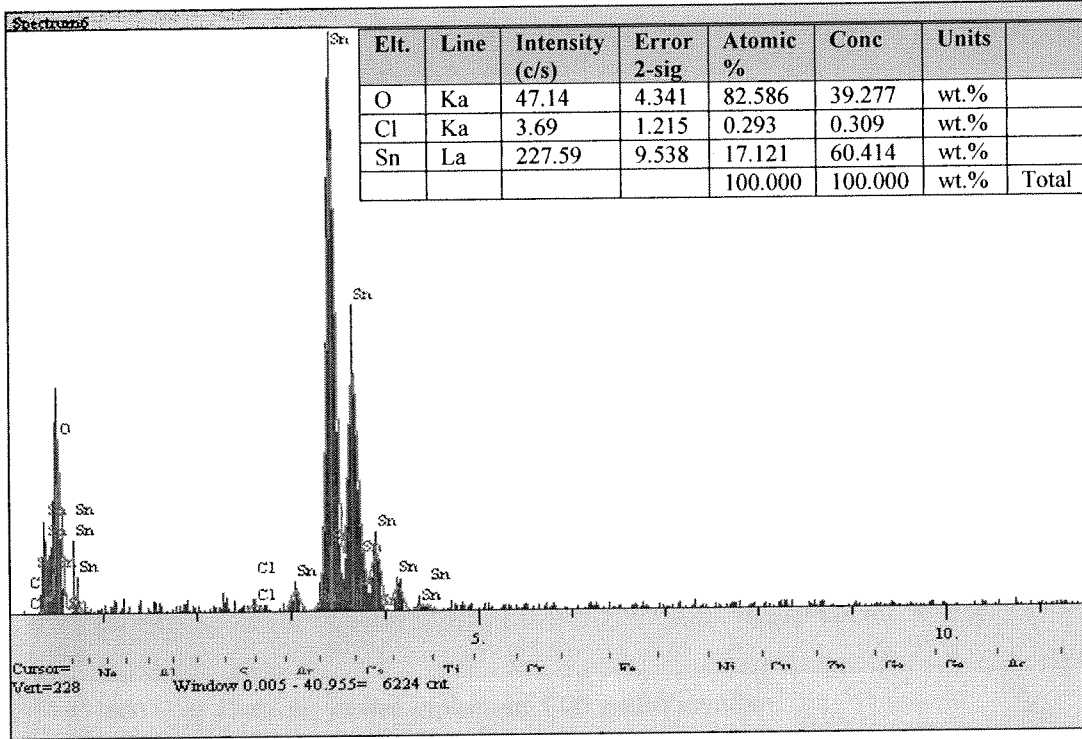
Şekil 4.42. 500°C'de 30 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları



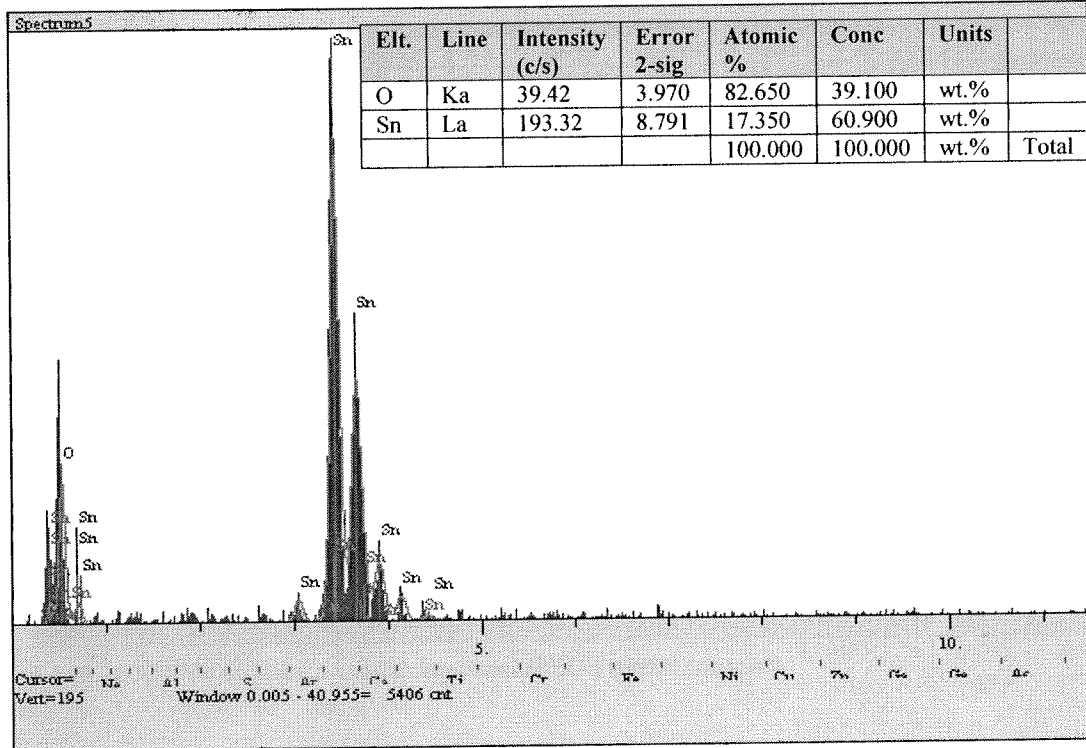
Şekil 4.43. 500°C'de 45 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları



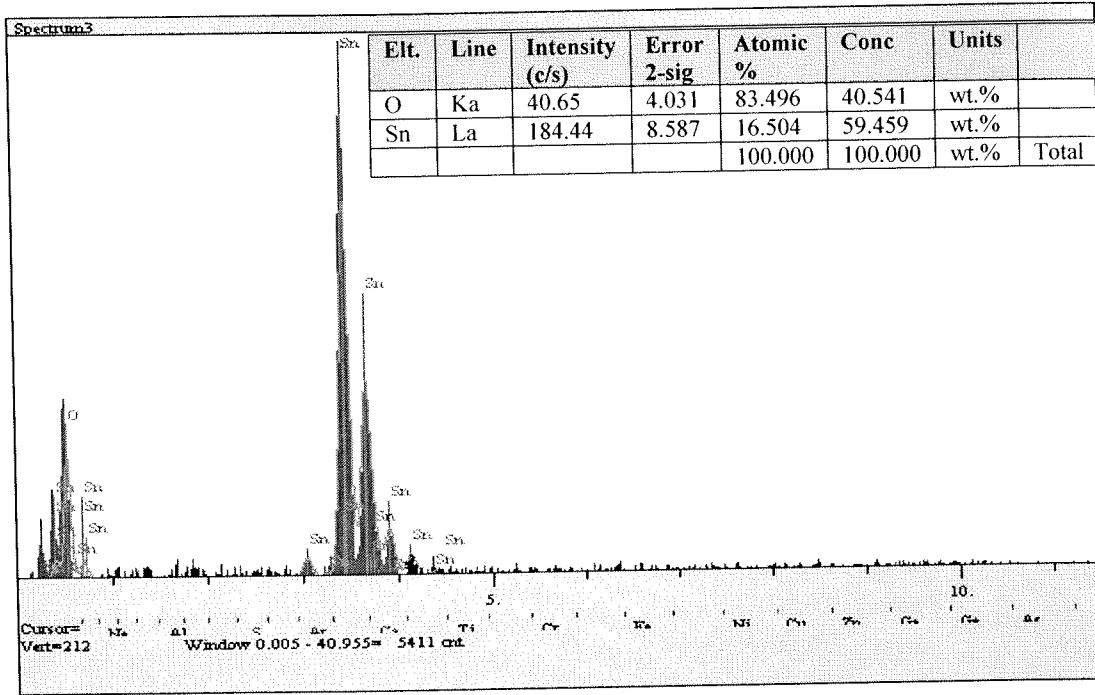
Şekil 4.44. 500°C'de 60 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları



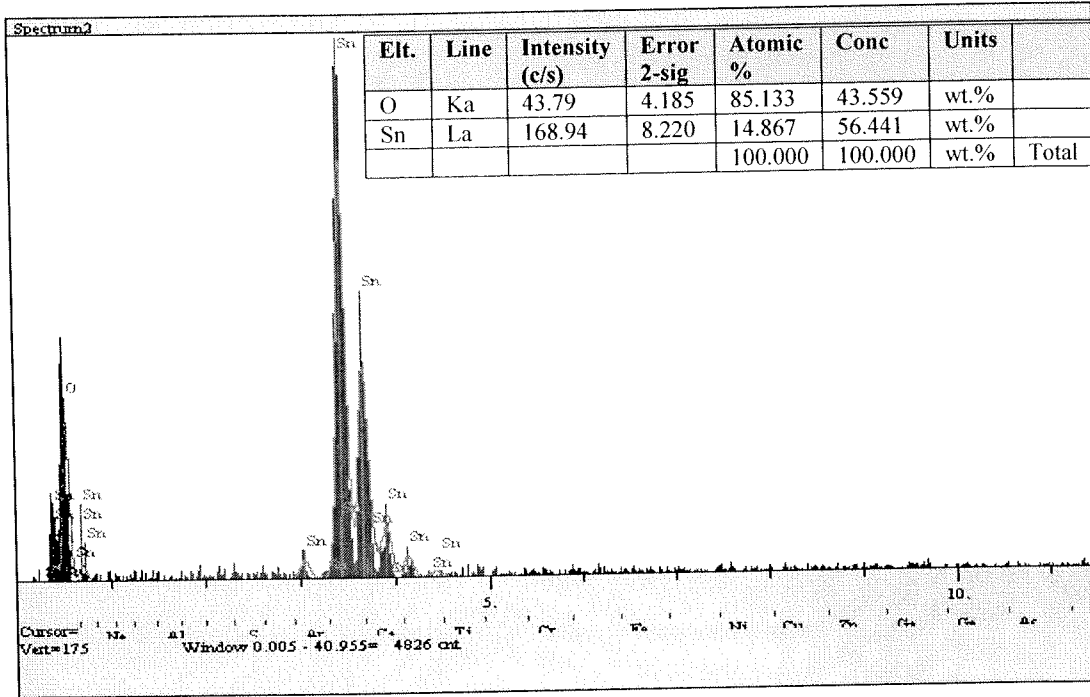
Şekil 4.45. 600°C'de 15 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları



Şekil 4.46. 600°C'de 30 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları



Şekil 4.47. 600°C'de 45 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları



Şekil 4.48. 600°C'de 60 dakika yapılan kaplamanın EDS analizi sonuçları

4.2.3. CVD Yöntemi ile üretilen kaplamaların XRD Analizi

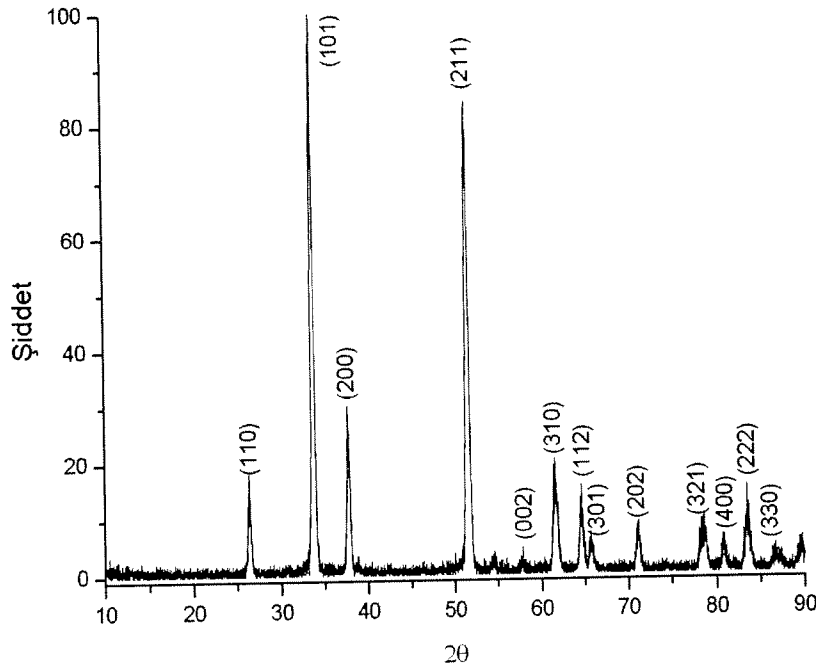
Rigaku marka D/MAX/2200/PC modeli XRD cihazından elde edilen x-ışını piklerinden (Şekil 4.49-60), istenilen SnO₂ yapısının üretilebildiği gözlemlenmiştir. Tüm süre ve sıcaklık çalışmalarında SnO₂ yapısının elde edildiği anlaşılmıştır. Kaplama sıcaklık ve süresine bağlı olarak, büyümenin değişik yönlerde 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 4.64.).

400°C de 15 dakika süreyle yapılan kaplamalarda kristolografik 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 SnO₂ 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.

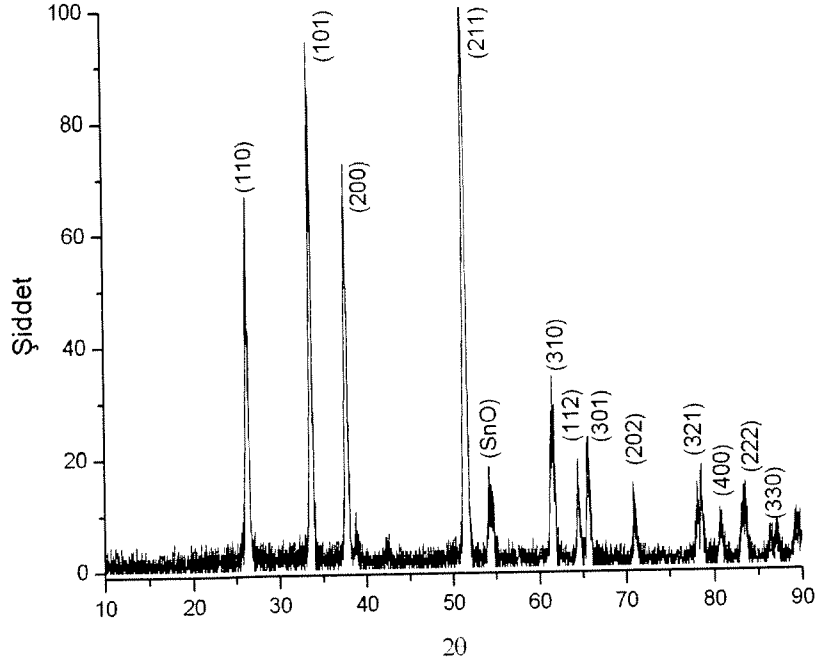
500°C de 15 dakika süreyle yapılan kaplamanın büyüme yönünün ağırlıklı olarak (211) olduğu, düşük oranda (101) ve birçok diğer düzlemlerde de olduğu görülmüştür. Sürenin 30 dakikaya çıkarılmasıyla birlikte büyüme yönünün (211) den (101) kaydığı ağırlıklı büyüme yönünün (101) olduğu görülmektedir. Kaplama 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 orandadır.

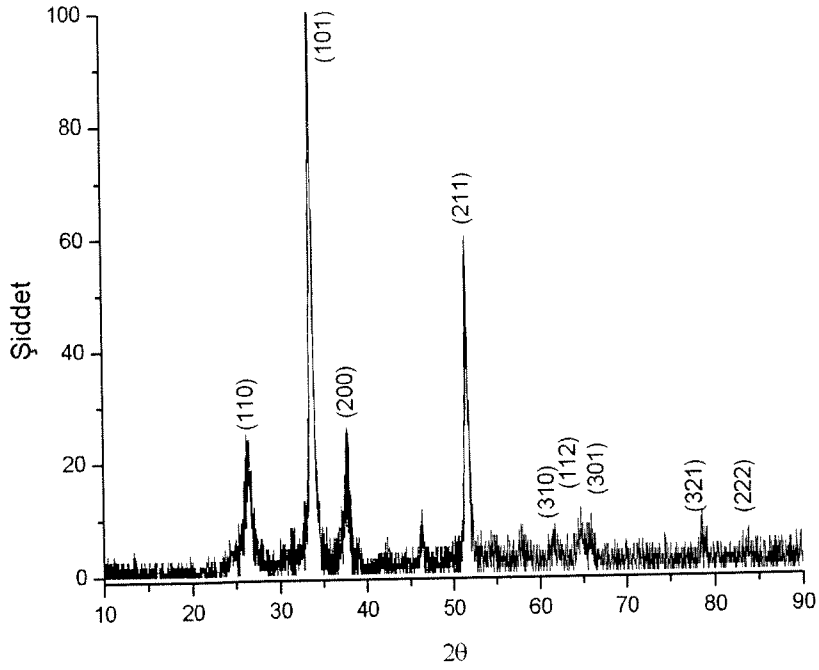
600°C de 15 dakika süreyle yapılan kaplamada ise ağırlıklı büyüme yönü (101) dir. Bunun yanında (200) ve (211) yönlerinde de büyüme gözükmemektedir. Kaplama süresi 30 dakikaya çıktığında ağırlıklı büyüme yönü (110) olmuş, bunun yanında da (211) yönünde büyümede biraz da olsa bir artış gözükmemektedir. 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 4.64.). 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.



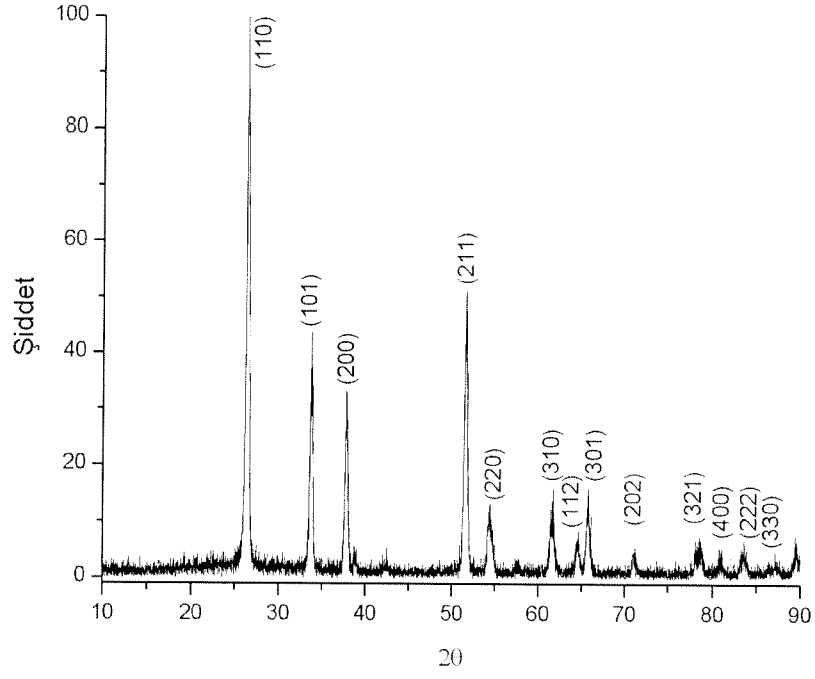
Şekil 4.49. 400°C 'de 15 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları



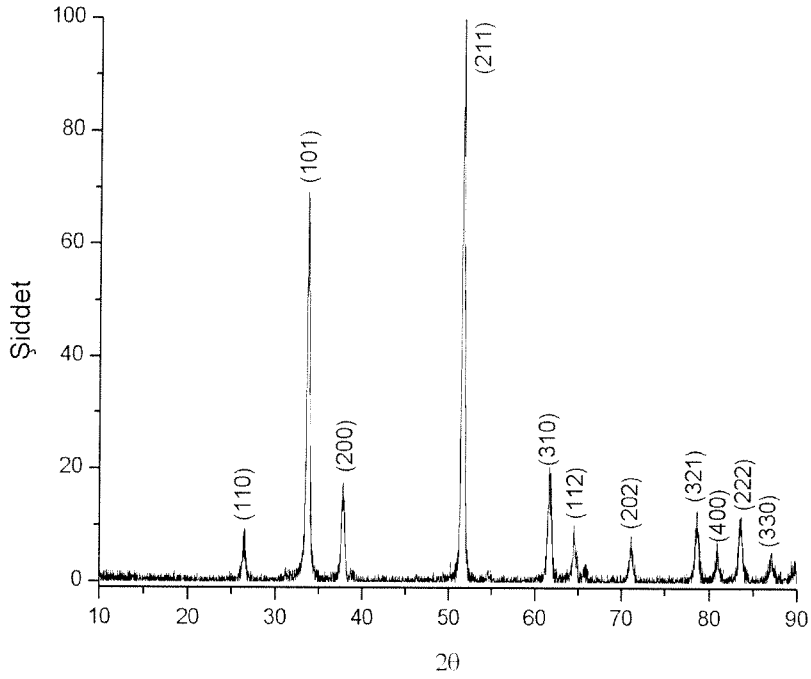
Şekil 4.50. 400°C'de 30 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları



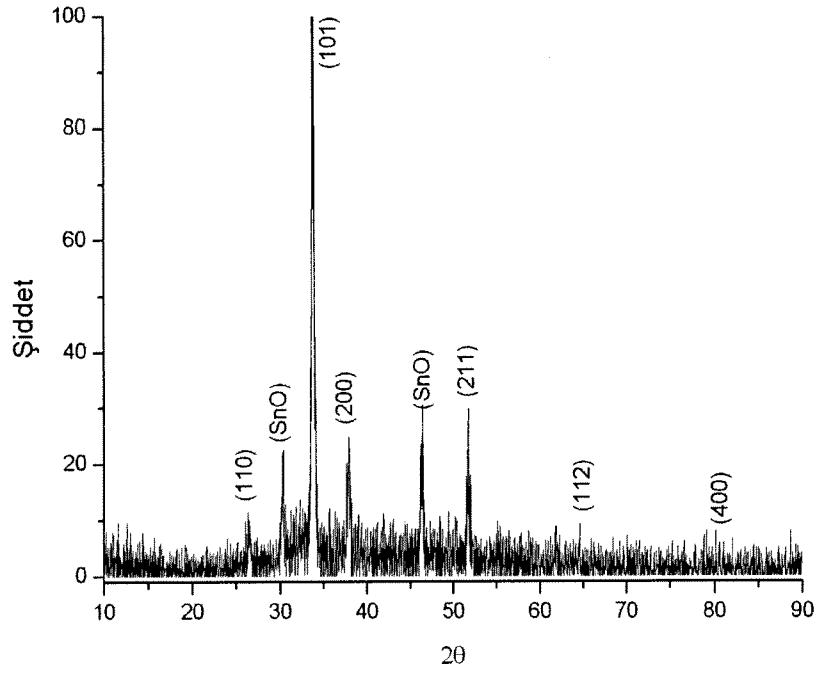
Şekil 4.51. 400°C'de 45 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları



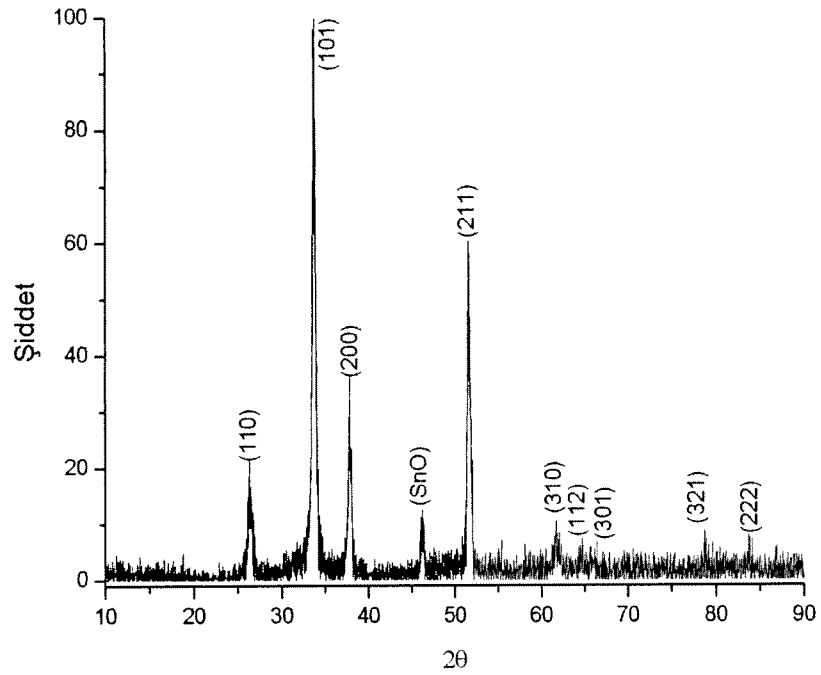
Şekil 4.52. 400°C'de 60 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları



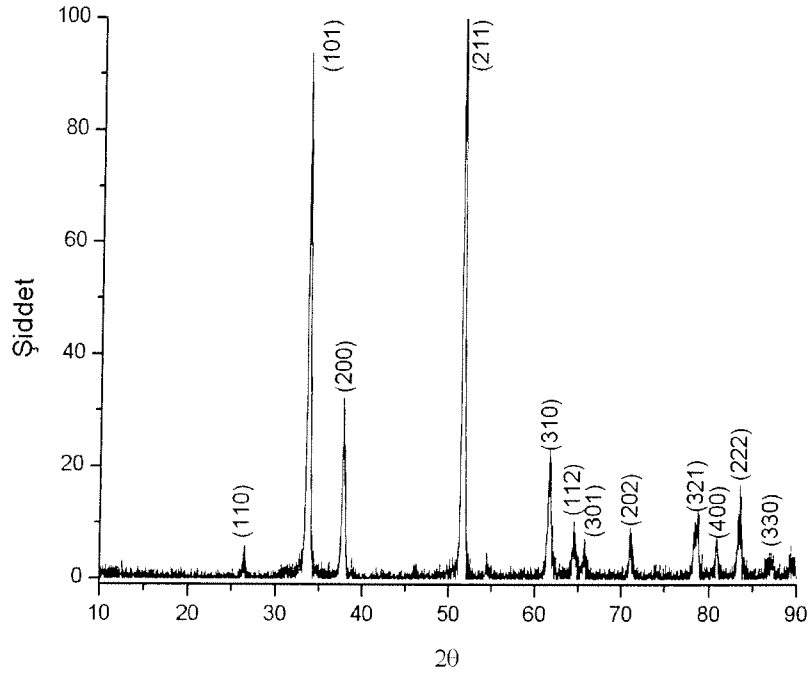
Şekil 4.53. 500°C'de 15 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları



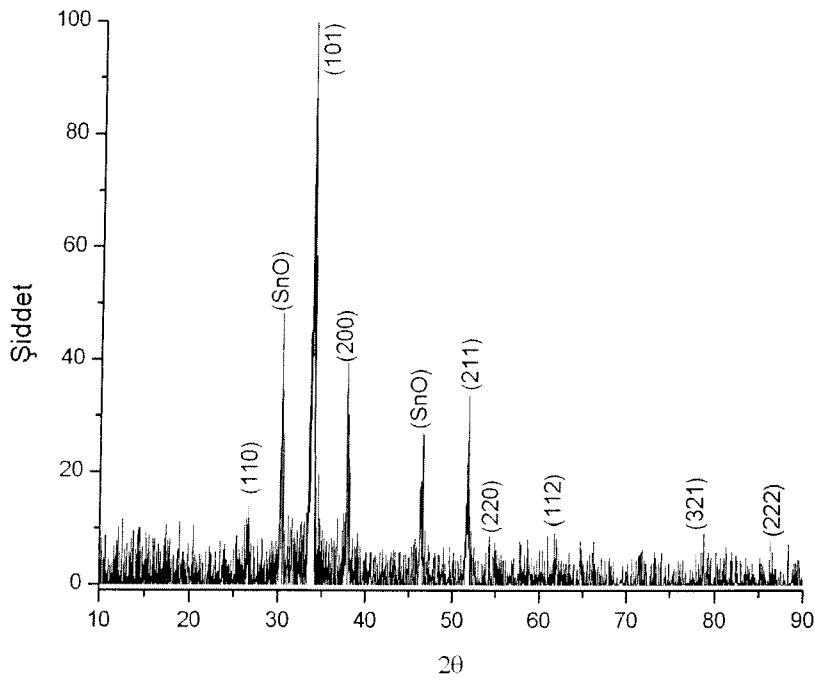
Şekil 4.54. 500°C'de 30 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları



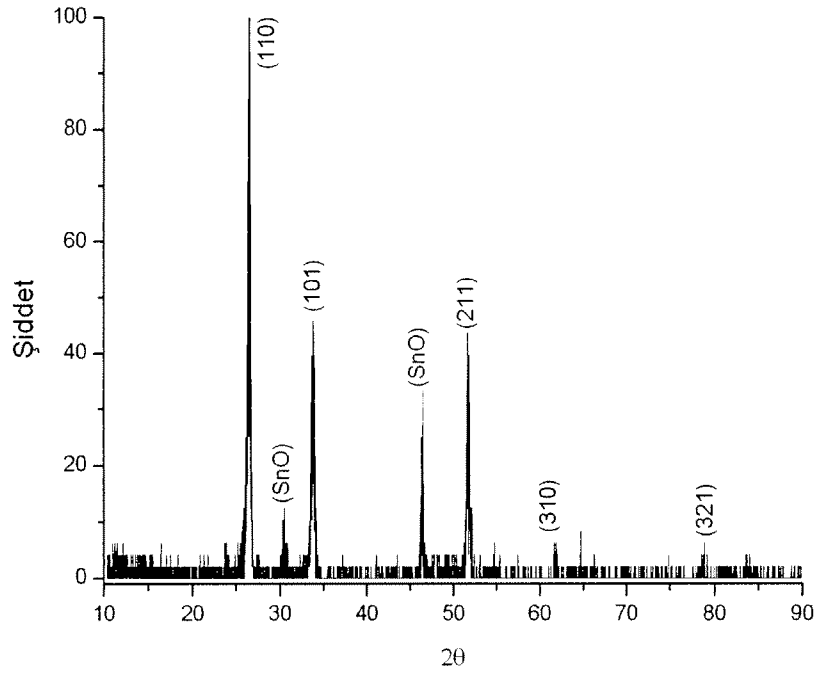
Şekil 4.55. 500°C'de 45 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları



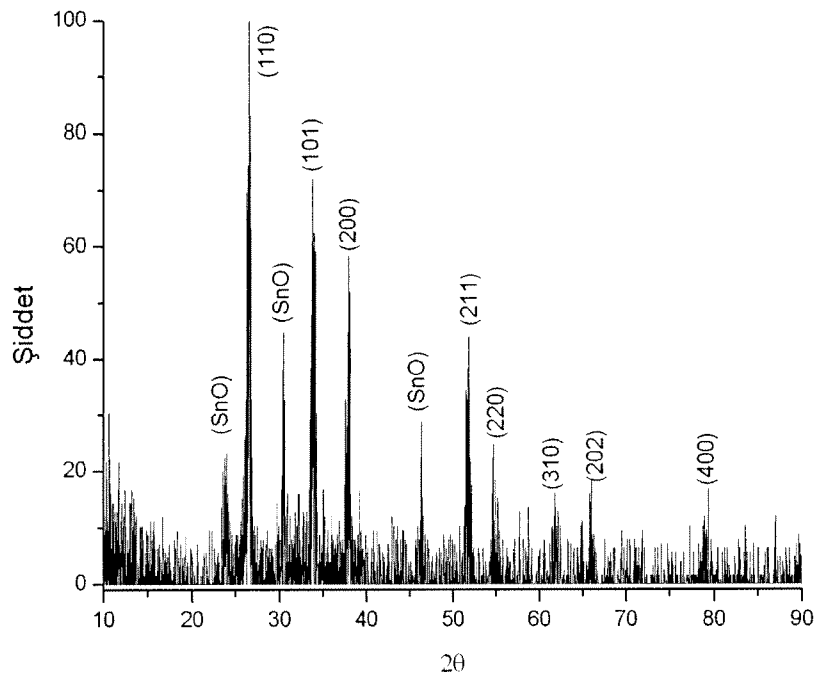
Şekil 4.56. 500°C’de 60 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları



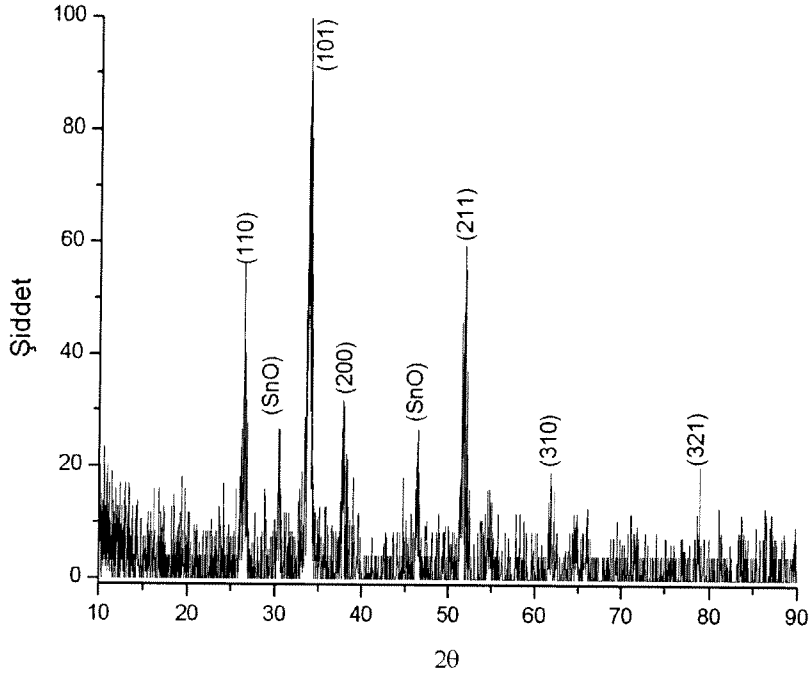
Şekil 4.57. 600°C’de 15 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları



Şekil 4.58. 600°C’de 30 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları



Şekil 4.59. 600°C’de 45 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları



Şekil 4.60. 600°C’de 60 dakika yapılan kaplamanın XRD sonuçları

XRD çalışmaları sonucunda yapılan tekstür analizi çalışmalarına göre değişen altlık sıcaklığı ve kaplama süresinin kaplamadaki büyüme yönlerini değiştirdiği ortaya çıkmıştır. Tablo 4.4. de tüm kaplamalarda ölçülen tekstür katsayısı (TC) değerleri özetlenmektedir. Kaplama süresi ve altlık sıcaklığının değişimi temelde kaplama kalınlığını değiştirdiğinden dolayı kaplamalarda tercihli yönelişin değişimine yol açmaktadır. Örneğin, 500 ve 600 °C sıcaklıklarda yapılan kaplamalarda baskın büyüme yönü (101) ve (110) iken 400 °C altlık sıcaklığında yapılan kaplamalarda tercihli büyüme (101) ve (211) düzlemlerinde gerçekleşmektedir. Ancak tüm durumlarda kristal yapısının cassiterit olduğu veya bu yapının korunduğu XRD sonuçlarından anlaşılmaktadır. Bir başka örnek vermek gerekirse artan süre de kalınlığı artmasına yol açmaktadır. Nitekim 600 °C altlık sıcaklığında artan kaplama süresi ile tercihli büyüme yön- (110) düzlemlerinde gerçekleşmektedir.

Tablo 4.5. CVD yöntemi ile üretilen kaplamalarda tekstür analizi sonucu elde edilen değerler.

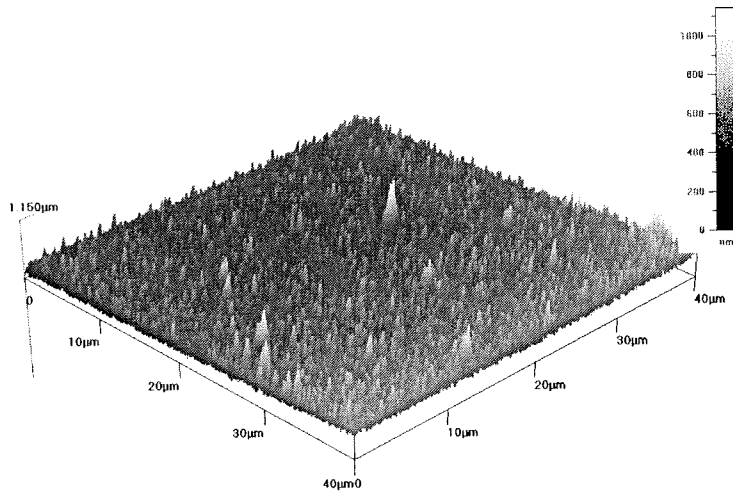
Altlık Sıcaklığı(°C)	Birikme zamanı (dak.)				
	Düzlem	15	30	45	60
400	(110)	0,0117	0,0296	0,0038	0,0630
	(101)	0,0821	0,0524	0,1150	0,0610
	(200)	0,0950	0,1668	0,0921	0,1743
	(211)	0,0912	0,0825	0,0875	0,0956
	(310)	0,1005	0,1114	0,0184	0,1432
Baskın yön		(310)	(200)	(101)	(200)
500	(110)	0,0062	0,0027	0,0029	0,0033
	(101)	0,0597	0,0502	0,0337	0,0733
	(200)	0,0541	0,0355	0,0443	0,0969
	(211)	0,1186	0,0110	0,0252	0,1068
	(310)	0,1223	-	0,0105	0,1170
Baskın yön		(310)	(101)	(200)	(310)
600	(110)	0,0092	0,0455	0,0648	0,0131
	(101)	0,1318	327	0,0471	0,0836
	(200)	0,1272	-	0,1555	0,1043
	(211)	0,0573	0,0832	0,0461	0,1319
	(310)	0,0745	0,0502	0,0813	0,1686
Baskın yön		(101)	(211)	(200)	(310)

4.2.4. CVD Yöntemi ile üretilen kaplamaların AFM Analizi

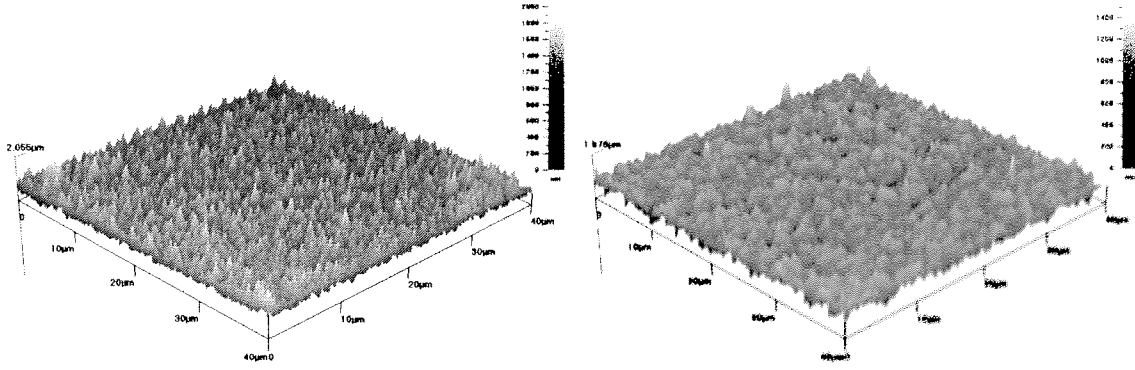
Kaplamaların Atomik Kuvvet Mikroskobu(AFM) ile yüzey topografisi ölçülmüştür (Şekil 4.61.-64) AFM ölçümleri sonrası büyüme sistemleri (morfolojileri) incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda kısa süreli yapılan kaplamaların yüzey pürüzlülüğünün daha fazla olduğu görülmüştür. Kaplama sıcaklığının artmasıyla tanelerin kabalaştığı ve bu kabalaşma sonucunda yüzey pürüzlülüğünün arttığı gözlemlenmiştir. AFM sonuçları incelendiğinde, SnO₂ 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 gözükmektedir. 500°C yapılan kaplamaya bakıldığında 15 dakika süreyle yapılan kaplamanın yüzey pürüzlülüğü $2,055\mu\text{m}$ iken, 60 dakika süreyle yapılan kaplamanın yüzey pürüzlülüğü $1,576\mu\text{m}$ 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 tane çapları kıyaslandığında daha büyüktür.

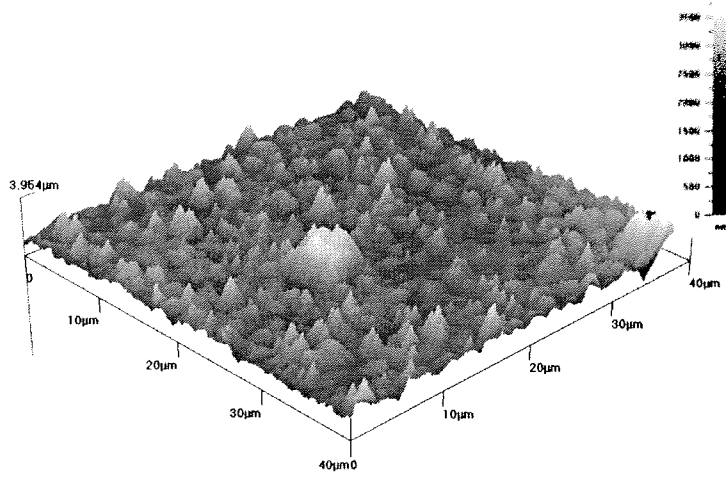
Kaplamaların yüzey yapıları incelendiğinde SnO_2 in önce nano olarak çekirdeklendiği, daha sonra ise belirli bir düzlemde fibersi bir büyüme gösterdiği görülmüştür (Şekil 4.64). Büyüyen bu fibersi yapının belirli bir boyda ulaştıktan sonra büyümenin farklı yönlerde gelişerek tanelerin kabalaştığı SEM, XRD ve AFM yapılarının birlikte incelenmesinden anlaşılmıştır.



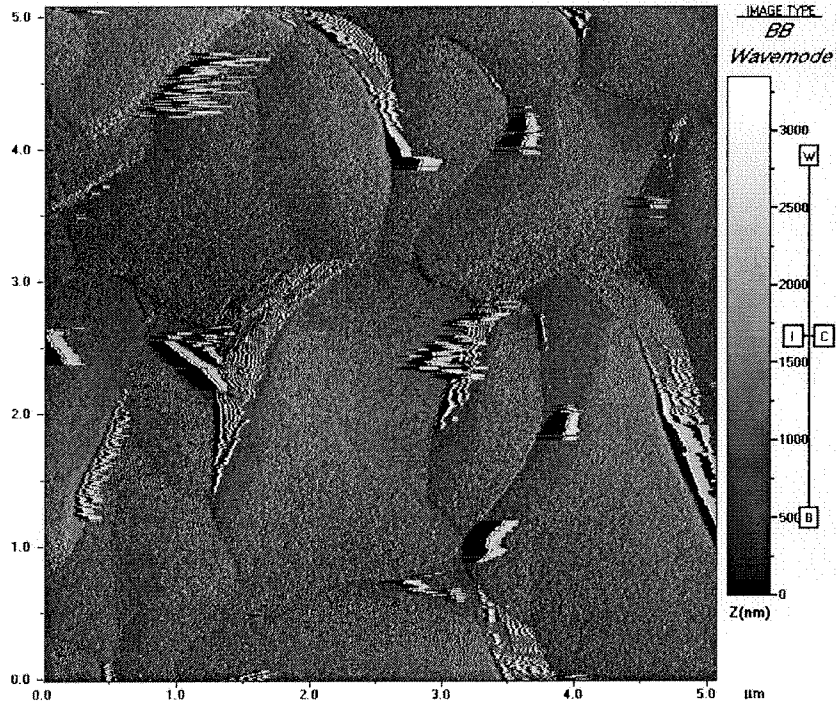
Şekil 4.61. 400°C 'de 60 dakika yapılan kaplamanın AFM sonuçları



Şekil 4.62. 500°C'de 15 ve 60 dakika yapılan kaplamanın AFM sonuçları.



Şekil 4.63. 600°C'de 60 dakika yapılan kaplamanın AFM sonuçları



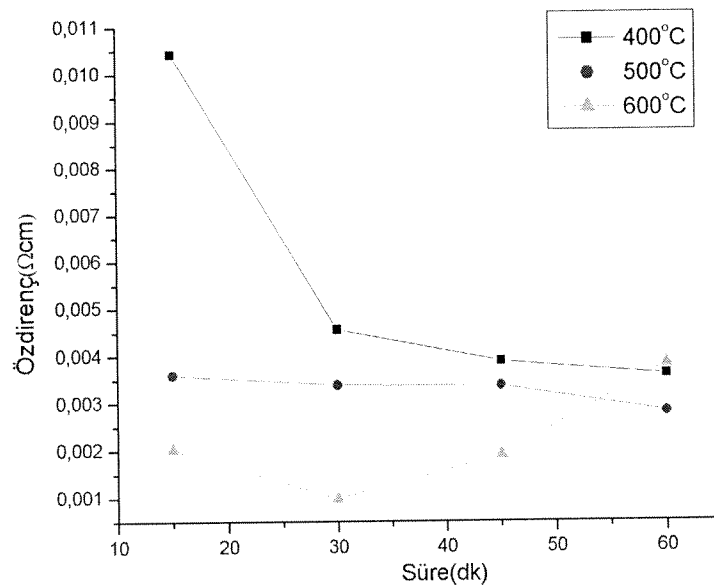
Şekil 4.64. 600°C'de 15 dakika yapılan kaplamanın AFM ile yüzey taraması.

4.2.5. CVD Yöntemi ile üretilen kaplamaların elektriksel özellikleri

Elektriksel özelliklerin tespiti için dört uç (four probe) yöntemi kullanılmıştır. Yarı iletken özelliği olan SnO₂ kaplamalarının öz dirençleri doğrudan ölçülmüştür. Dört noktalı ölçüm cihazı ile farklı sıcaklık ve sürelerde yapılan kaplamaların öz direnç 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 4.65-66.) SnO nun elektriksel direnci SnO₂ ye göre daha yüksek olması öz direnci artırmakta ve iletkenliği düşürmektedir.

Tablo 4.6. 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

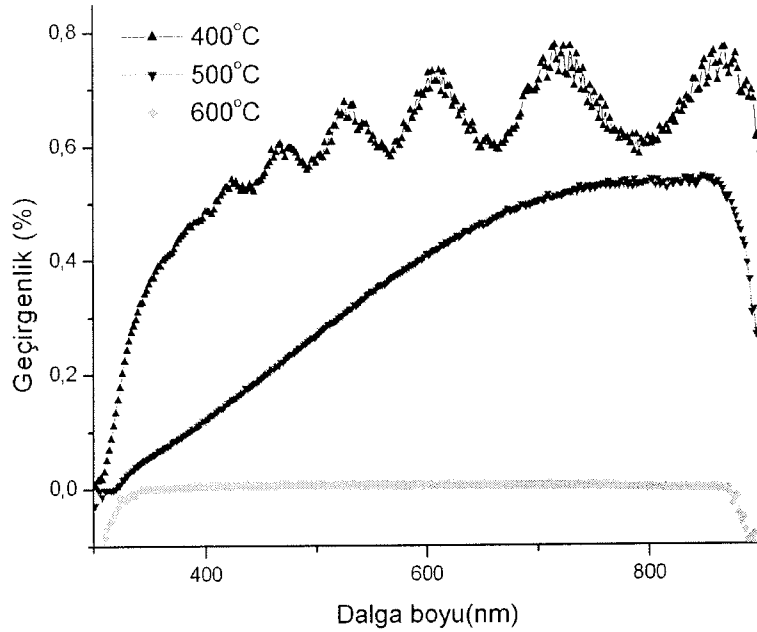


Şekil 4.65. 400, 500 ve 600°C de 15, 30, 45 ve 60 dakika süreyle yapılan kaplamaların öz direnç ölçümü sonuçları

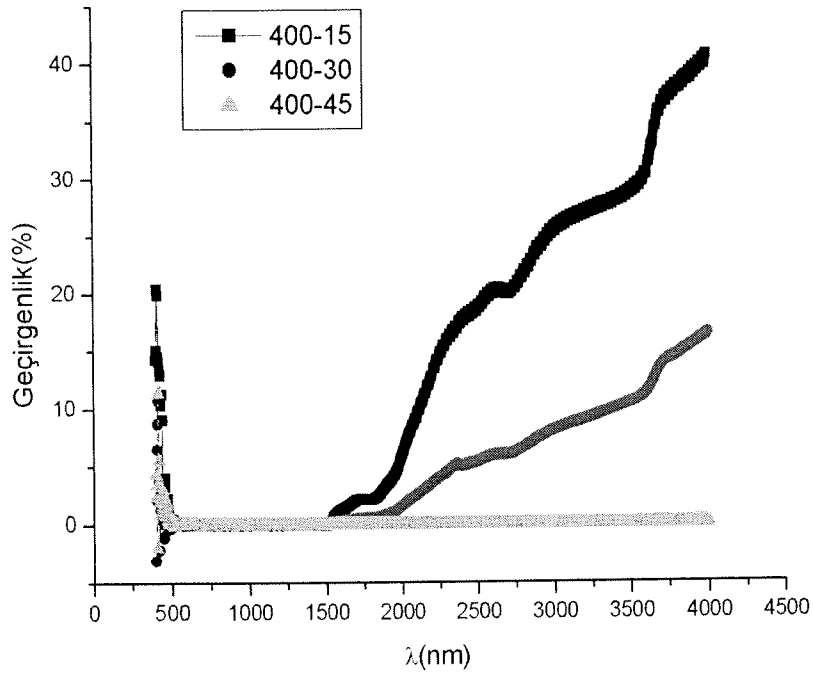
4.2.6. CVD Yöntemi ile üretilen kaplamaların optik özellikler

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.

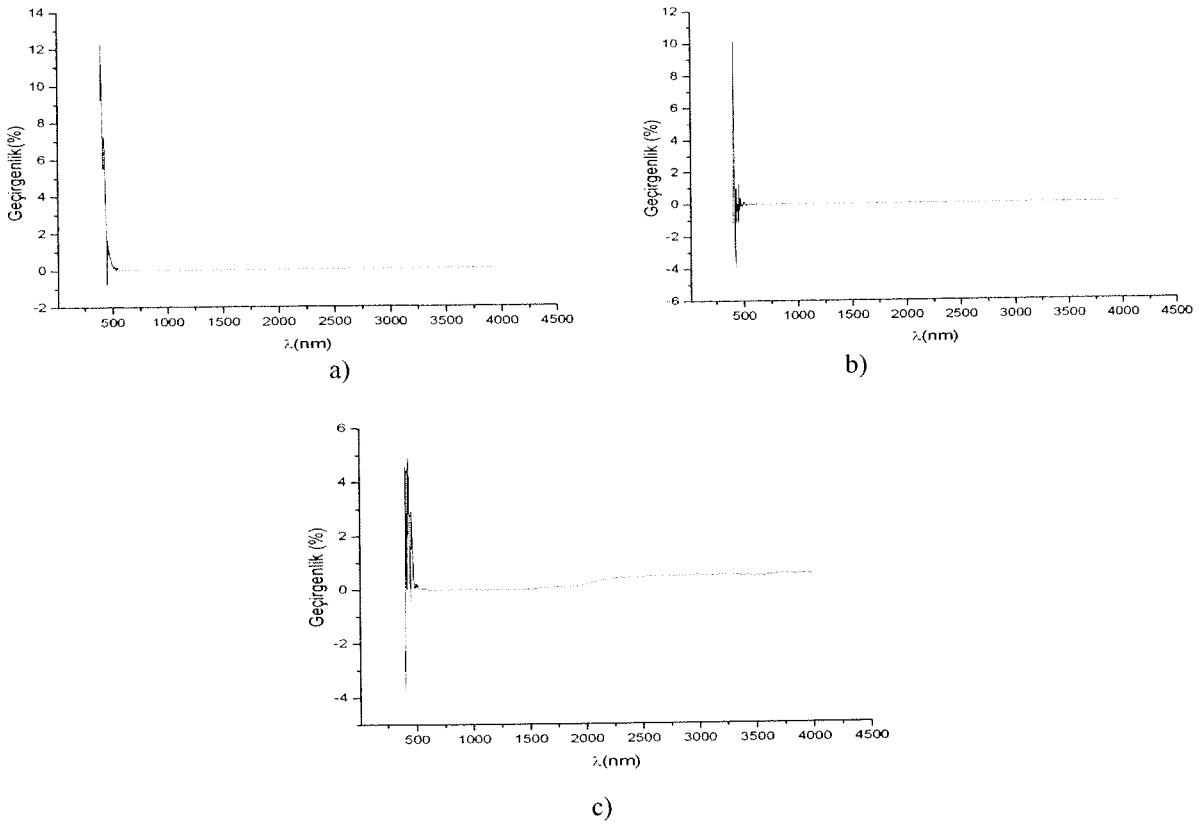
Kızıl ötesi bölgedeki optik geçirgenlik ölçümü sonrası, 400°C de sürenin artışıyla kızıl ötesi ışın geçirgenliği azalmıştır. 400°C de 45 dk süre ile yapılan kaplamada ve bu sıcaklık ve sürenin üzerinde üretilen kaplamalarda, kızıl ötesi ışınların geçişi tamamen engellenmiştir. Şekil 4.68-c deki grafikte'de görüldüğü gibi 600°C deki 45 ve 60 dk süreyle yapılan kaplamalarda bir miktar kızıl ötesi ışını geçmiştir ve bunun nedeni olarak ise yapıda bir miktar SnO'in bulunmasıdır.



Şekil 4.66. 400, 500 ve 600°C'de 30 dakika süreyle yapılan kaplamaların görünür bölgedeki geçirgenliklerinin ölçümü



Şekil 4.67. 400°C'de 15, 30 ve 45 dakika süreyle yapılan kaplamaların kızıl ötesi bölgedeki geçirgenliklerinin ölçümü



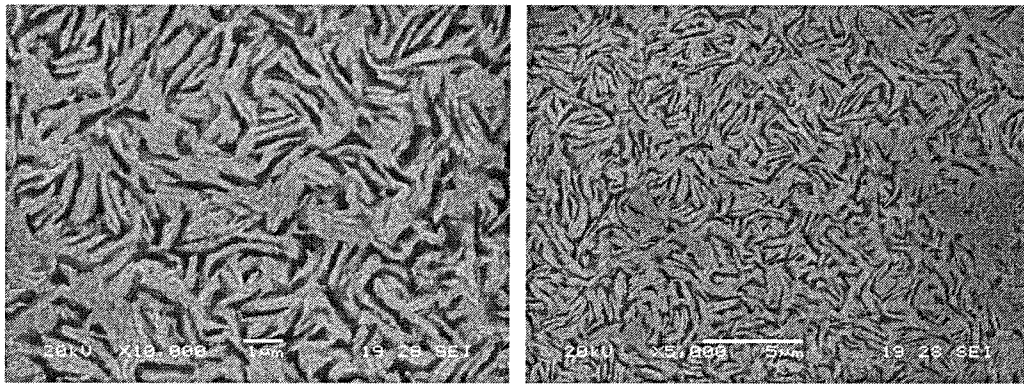
Şekil 4.68. a) 500°C'de 30 dakika b) 600°C'de 30 dakika c) 600°C'de 60 dakika süreyle yapılan kaplamaların kızıl ötesi bölgedeki geçirgenliklerinin ölçümü

4.3 Elektrolitik Kalay Kaplama Sonrası Plazma Oksidasyon Yöntemiyle Üretilen Kalay Oksit Filmler

4.3.1. Elektrolitik kalay kaplama çalışmaları

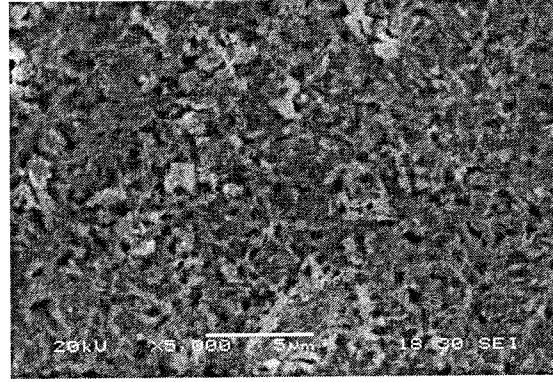
Farklı akım yoğunluklarında ve sürelerde gerçekleştirilen elektrolitik kalay kaplama çalışmaları sonucu oluşan mikro yapıların SEM görüntüleri ve EDS analizleri aşağıda Şekil 4.69-4.72 de verilmiştir. Bu çalışmalarda banyonun kalay konsantrasyonu sabit tutularak farklı akım yoğunluğu ve sürelerinde kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın amacı ince, fibresi kalay oksit filmleri üretmek olduğundan, kalayın kolayca oksitlenebilmesi için, elektrolitik kalay kaplamaların mümkün oldukça ince taneli ve/veya kolonsal olması amaçlanmıştır. Bu yüzden yüksek akım yoğunluklarında da çalışma imkanı vermesi suretiyle belirttiğimiz özelliklerde tane yapılarını verebilen asidik kalay fluoborat banyoları kullanılmıştır.

1,5 A/dm² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle yapılmış elektrolitik Sn kaplamanın SEM mikro yapısı görülmektedir (Şekil 4.69). Kaplama yapısı daha çok levhasala benzemektedir. Kaplamanın son derece homojen olduğu gözükmemektedir.



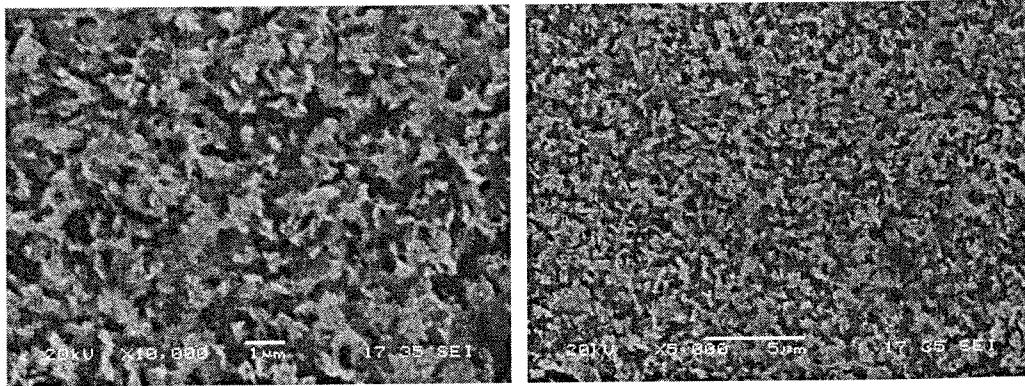
Şekil 4.69. 1.5 A/dm² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle yapılmış elektrolitik Sn kaplamanın SEM görüntüsü

3 A/dm² akım yoğunluğunda yapılan çalışmada, fotoğrafın büyütmesi de göz önüne alındığında, oluşan kaplamanın oldukça küçük taneli, kısmen dendritik gibi bir yapıda olduğu görülmektedir.



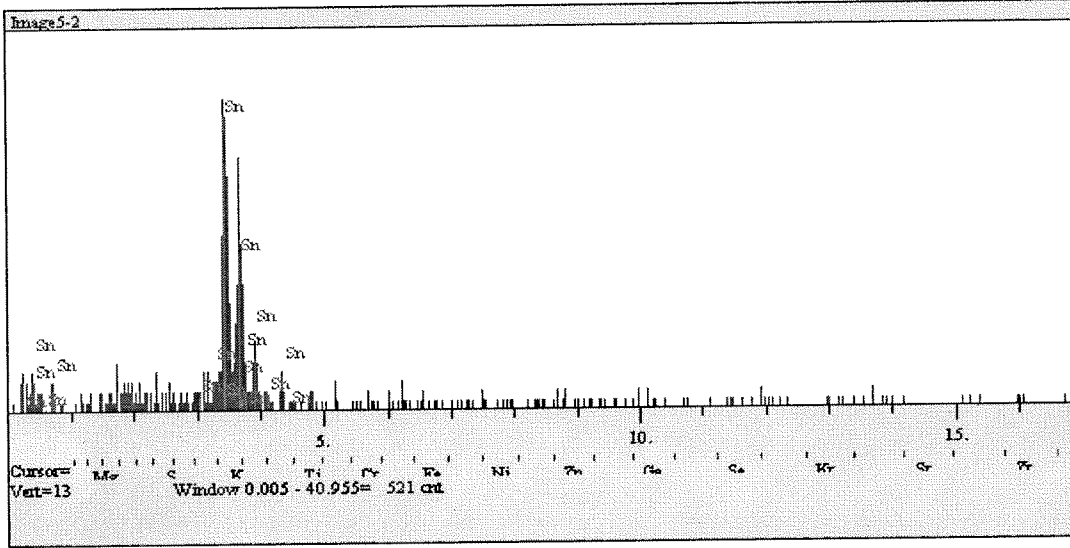
Şekil 4.70. 3 A/dm² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle yapılmış elektrolitik Sn kaplamanın SEM görüntüsü

Akım yoğunluğunun biraz daha artırılmasıyla 6 A/dm² akım yoğunluğunda yapılan çalışmada ise, fotoğrafın büyütmesi de göz önüne alındığında, tanelerin 1 mikron civarında olduğu görülmektedir (Şekil 4.71). Artan akım yoğunluğu daha küçük kristallerin oluşmasını temin ettiği açıktır (Şekil 4.70-4.71). Ancak akım yoğunluğu farkının çok büyük olmaması, taneler arasında ciddi kristal boyut farkının oluşmamasını sağlamıştır.



Şekil 4.71. 6 Amp/dm² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle yapılmış elektrolitik Sn kaplamanın SEM görüntüsü

Elde edilen kaplamaların EDS analizi şekil 4.72 de verilmiştir. Yapılan EDS analizi sonucunda elde edilen kaplama yapısının tamamen Sn pikleri vermesi, kaplamada herhangi bir emprüte olmadığını göstermektedir.

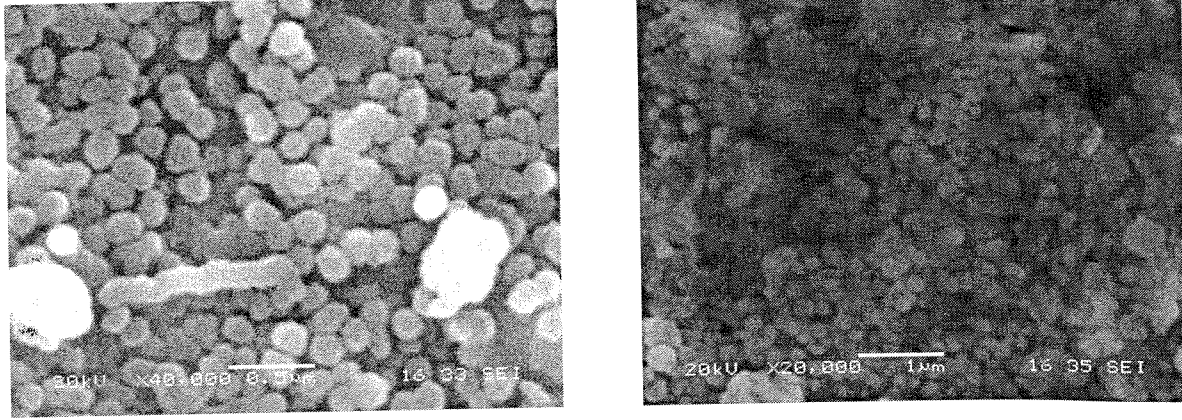


Şekil 4.72. Elektrolitik kalay kaplamaların EDS analizi

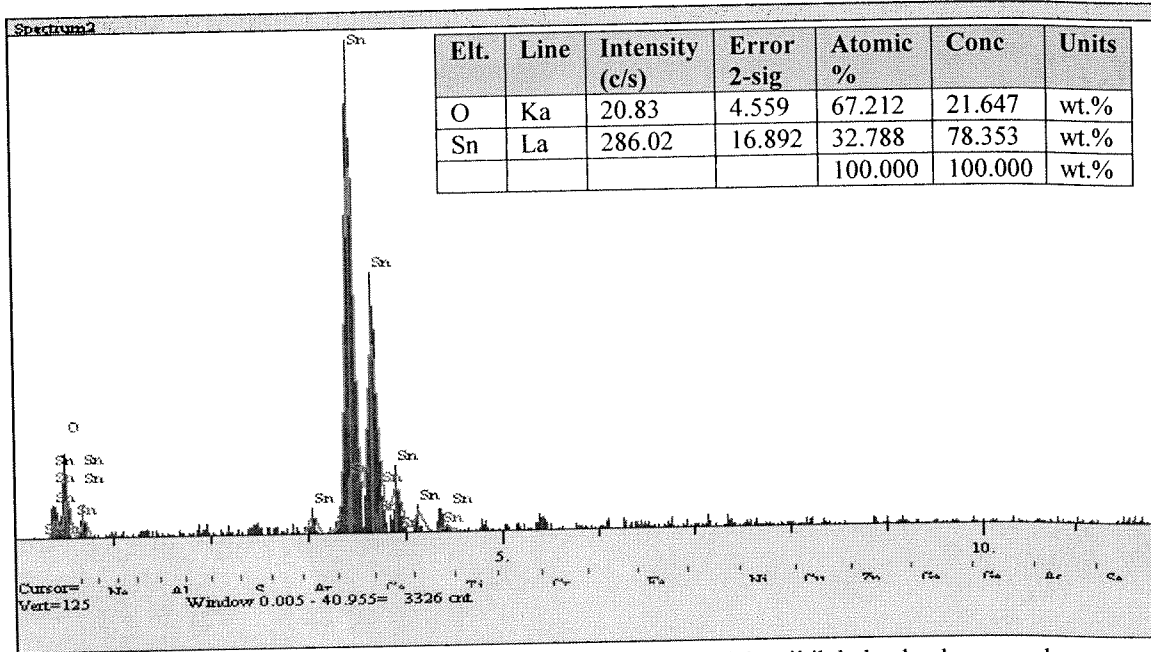
4.3.2. Plazma Oksidasyon Çalışmaları

İlk önce $6A/dm^2$ akım yoğunluğunda, 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamasının plazma oksidasyon çalışması 100 Pa gaz basıncında, 450 V ve 0,07A lik şartlarda gerçekleştirilmiş, elde edilen oksidasyon tabakasının SEM görüntüsü Şekil 4.73'de verilmiştir. Oksidasyon işlemi yaklaşık 5 saat sürmüştür. Kalay tanelerinin yeterli oranda oksitlenmediği, ancak düşük oranda da olsa kalay okside dönüşmeye başladığı, EDS analizinden (Şekil 4.74) anlaşılmaktadır. Plazma ortamında oksidasyon sonucu oluşmuş filmin yüzey morfolojisinden küçük küresel homojen tane dağılımına sahip bir yapının oluştuğu anlaşılmaktadır. SEM görüntüleri (Şekil 4.23) oksitlenmeye başlayan tanelerin çubuksal bir büyüme eğiliminde olduğunu ortaya koymuştur. DC plazma ile oksitlenme sonucu oluşmuş filmin tane boyutu yaklaşık 100-150 nm dir. EDS analizinin stokiometrisinden anlaşılacağı gibi film bileşiminde SnO_2 oluşumu söz konusu değildir. Ayrıca XRD analizinde kalay oksit de görülmemektedir. Film nano poroz yapılı olup, nano metre seviyesinde homojen kristal dağılımına sahiptir. Yapıdaki kalay-kalay oksit karışımının yüksek yüzey alanı ve kılcal boşluklar içerdiği dolayısıyla su moleküllerinin adsorplanma işlemini kolaylaştırdığı ifade edilmektedir [53]. $6 A/dm^2$ lik akım yoğunluğunda üretilen kalay kaplamasının DC plazma ile oksidasyonu sonucu oluşan filmin oldukça pürüzlü olduğu AFM analizinden (Şekil 4.76) anlaşılmaktadır. Bu pürüzlülüğün metalik kalay ile kalay oksit yapısının aglomerasyon farkından dolayı olabilir. Elde edilen elektrolitik kaplamaların kalın

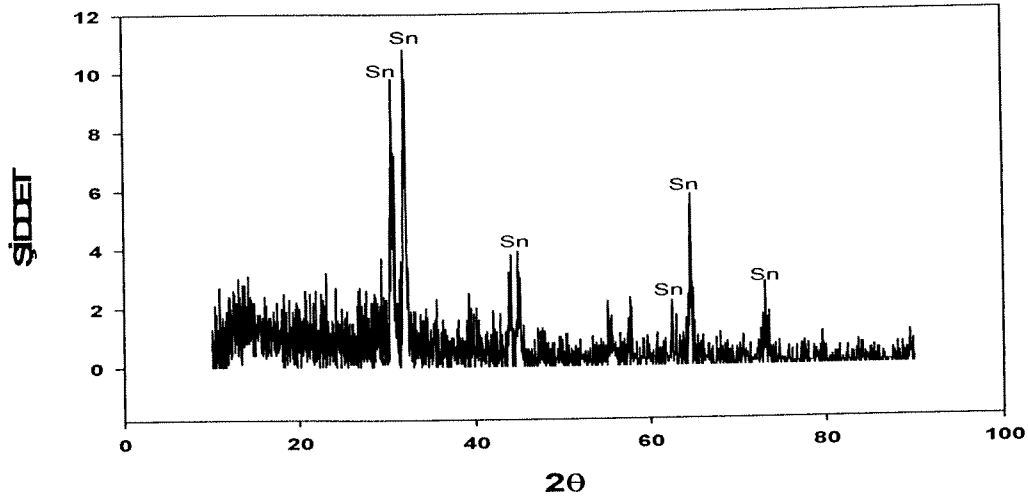
olmasından dolayı da oksidasyon işlemi sadece yüzeyde ince film tabakası şeklinde gerçekleşmiştir. Bunu da X-ray sonuçları doğrulamaktadır (Şekil 4.75).



Şekil 4.73. $6A/dm^2$ akım yoğunluğunda 15 dk süreyle üretilmiş elektrolitik kalay kaplamının, plazma oksidasyonu sonrası elde edilmiş kaplamının SEM görüntüleri.

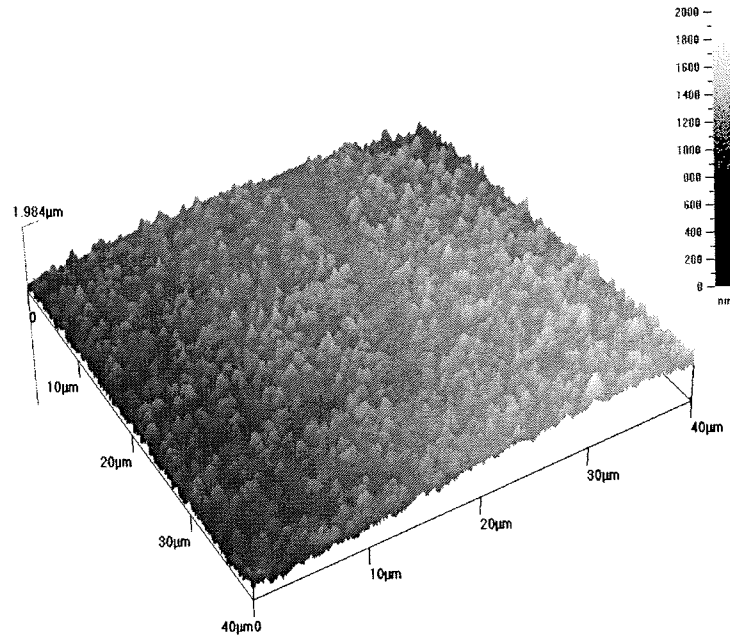


Şekil 4.74. $6A/dm^2$ akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamının plazma oksidasyonu sonrası elde edilmiş kaplamının EDS analizi.



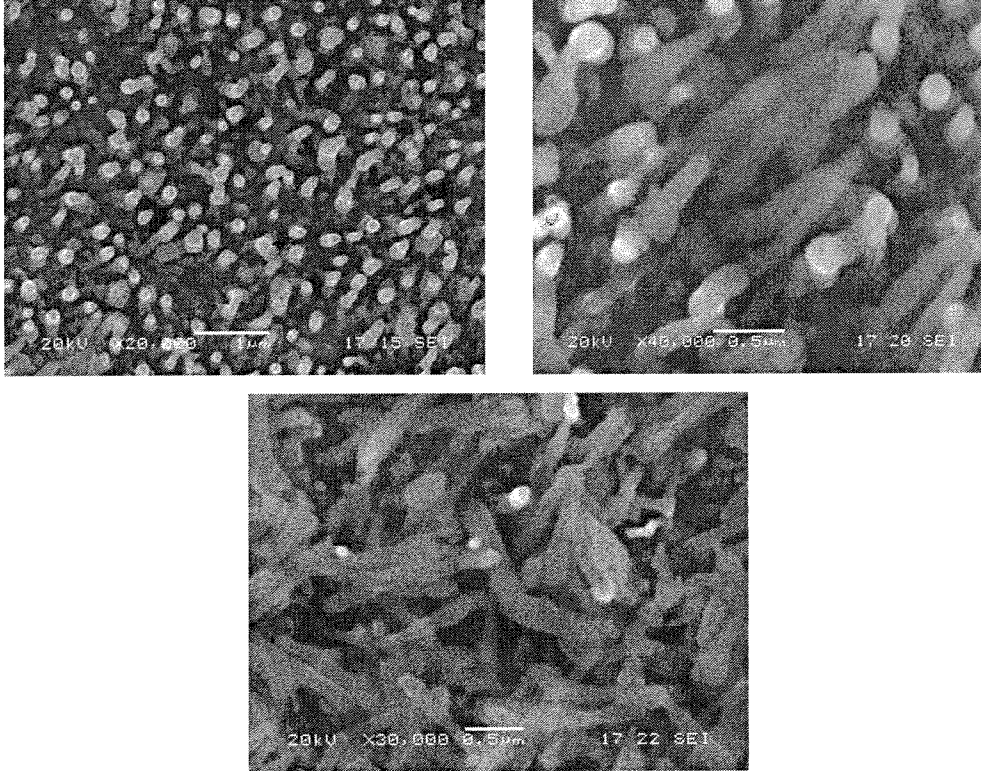
Şekil 4.75. $6A/dm^2$ akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyonu sonrası elde edilmiş kaplamanın XRD analizi.

$6 A/dm^2$ akım yoğunluğunda ve 15 süreyle kaplama yapılan çalışmada elde edilen elektrolitik kaplamanın plazma oksidasyonu sonucu elde edilen filmin AFM yapısı şekil 4.76' da verilmiştir. Elde edilen film tabakası yüzeyinin, eş eksenli, homojen dağılımlı tanelerden oluştuğu ifade edilebilir.



Şekil 4.76. $6A/dm^2$ akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyonu sonrası elde edilmiş kaplamanın AFM analizi

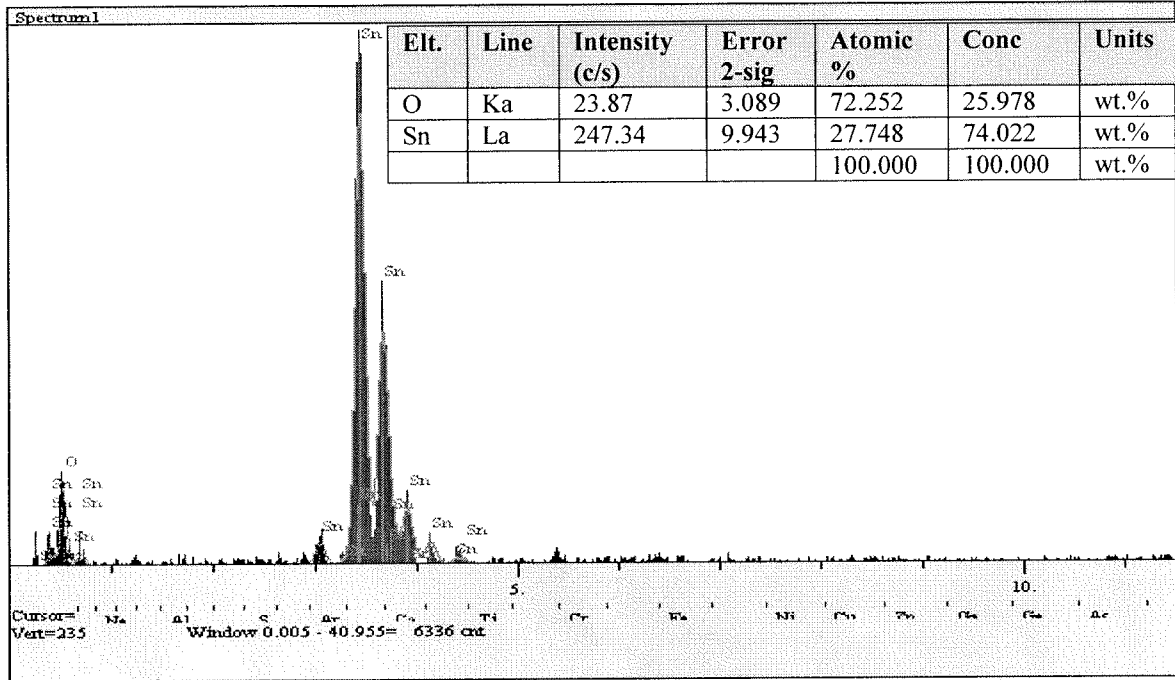
3A/dm² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın 5 saat plazma oksidasyonu sonrası elde edilen film tabakasının morfolojisinde, küresel taneli yapıdan çubuksu yapıya doğru belirgin bir değişim görülmektedir. Yaklaşık 100-150 nm çapında 1-2 µm uzunluğunda çubuklardan oluşan bir film tabakası üretilmiştir. Bu tabakanın SEM görüntüsü aşağıda (Şekil 4.77) verilmiştir. SEM görüntülerinden oksitlerin oluştuğu da rahatlıkla anlaşılabilir. Oluşan oksitlerin heterojen çekirdeklenerek belli bir düzlemde büyümeye başlayıp, çubuksal görünümlü taneler vermesi bunu doğrulamaktadır.



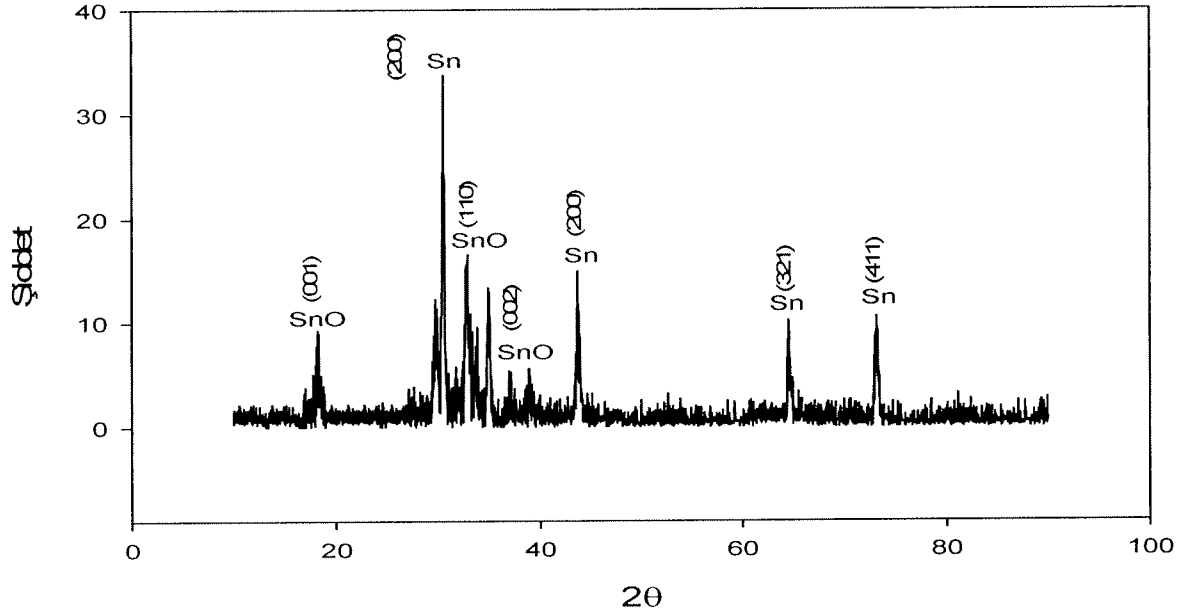
Şekil 4.77. 3A/dm² akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyonu sonrası elde edilen kaplamanın SEM görüntüleri

EDS analizinde (şekil 4.78) ise Sn ve oksijenin olduğu, buradan da kalay oksitinin meydana geldiği anlaşılmaktadır. Ancak XRD analizine (Şekil 4.79) bakıldığında, çekirdeklenme ile SnO₂'nin oluştuğu ve kalayın SnO₂'ye dönüşmediği görülebilir. Difraksiyon piklerinde SnO in (110), (001), ve (002) düzlemlerinde büyüdüğü anlaşılmaktadır.

Literatürde spreylendirme yöntemiyle nano çubuk yapıları polikristalin kalay oksit filmleri üretilmiştir. Bu yöntemle üretilen ince kalay oksit filmlerin 2×10^{-4} Ωcm gibi oldukça düşük öz direnç ve % 85 optik geçirgenliğe sahip nano çubuklardan oluştuğu ifade edilmiştir[54].

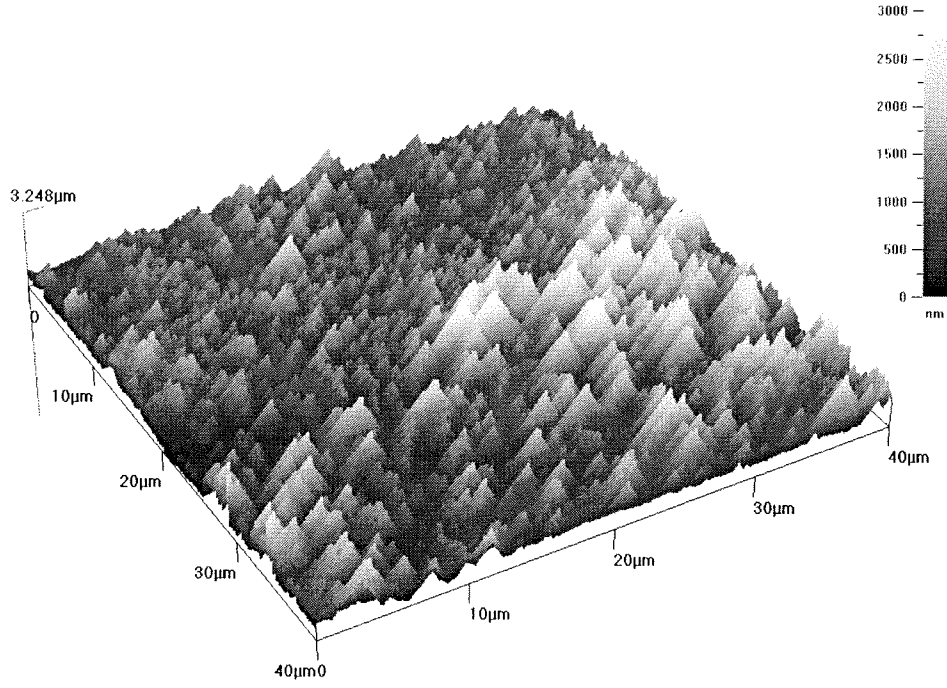


Şekil 4.78. $3A/dm^2$ akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyonu sonrası elde edilen kaplamanın EDS analizi



Şekil 4.79. $3A/dm^2$ akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyonu sonrası elde edilen kaplamanın XRD grafiği.

$3 A/dm^2$ akım yoğunluğunda ve 15 dk sürede üretilen elektrolitik kaplamanın plazma oksidasyonu sonucu elde edilen filmin AFM yapısı şekil 4.80' de verilmiştir. Tanelerin fiberimsi tarzda çubuksal olarak büyümesiyle de pürüzlülüğün arttığı açıktır.

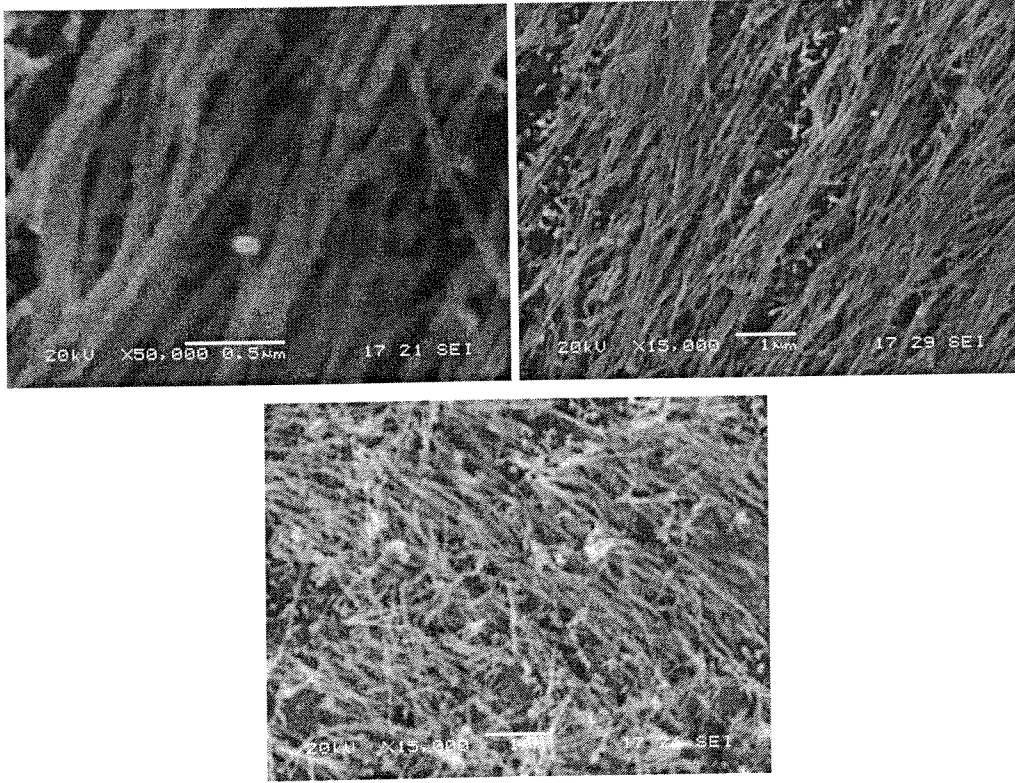


Şekil 4.80. $3A/dm^2$ akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyonu sonrası elde edilen kaplamanın AFM analizi

$1.5A/dm^2$ akım yoğunluğunda 15 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyonu sonrası elde edilen kaplamanın SEM görüntüsü aşağıda (Şekil 4.81) verilmiştir. SEM görüntülerinden plazma oksidasyonu sonrası elde edilen filmin geometrik yapısının çubuksu-fiberimsi tarzda tel yapısını andırdığı açıktır. Çoğu nanoçubuğun yapısının oldukça düzgün olduğu, fiberlerin eksenı boyunca homojen bir çapa sahip olduğu görülmektedir. Maksimum uzunluk 10-20 mikrometre ve çubuklar yaklaşık 60 80 nm çapındadır.

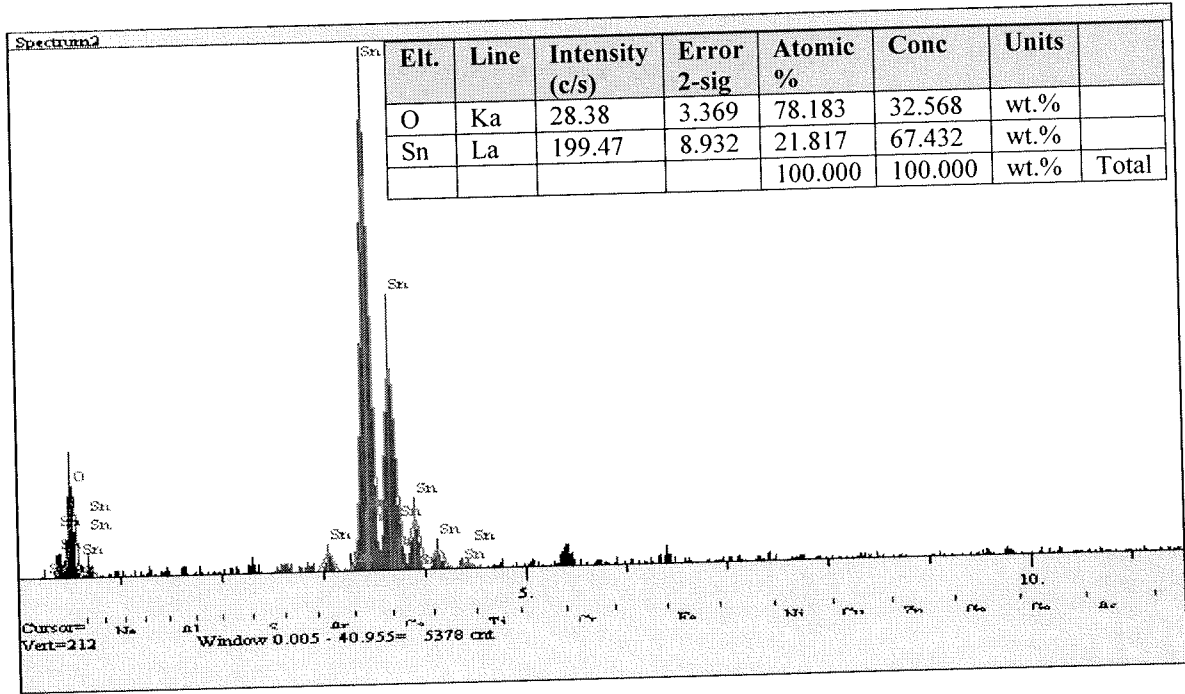
X-ray sonuçlarında SnO_2 'in yanında metalik kalayın da varlığı, kalayca zengin kalay oksit kaplama yapısının elde edildiğini ortaya koymuştur. Özellikle Li pilleri için istenen kaplama yapısının burada ürettiğimiz yapının benzeri olduğu literatürde belirtilmektedir[54]. Bu açıdan elde edilen bu kaplama yapısı son derece önemlidir. Literatürde bir ilk olacak şekilde elektrolitik olarak kalay kaplanmış numuneden plazma oksidasyonu ile elde edilmesi, önemini bir kat daha artırmaktadır. SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi çelik altlık üzerinde büyüyen nanotel yapı, X-ray analizinde belirttiği gibi tercihli olarak bir yönelme gösterir. Patern tetragonal rutil yapısındadır. XRD sonuçlarında $1.5 A/dm^2$ akım yoğunluğunda elektrolitik olarak kaplanmış kalay, plazma ortamında oksitlendiğinde, çelik altlık üzerinde tek kristalin SnO_2 oluşur. Bu difraksiyon piki latis sabitleri $a = b = 4.734 A^\circ$ and $c = 3.185 A^\circ$ li tetragonal rutil yapıdaki SnO_2 ile tanımlanabilir. Fakat XRD de hala

oksitlenmemiş (200) düzlemlerinde Sn görülmektedir. Bu çift faz dezavantaj olarak algılanmamalıdır. Örneğin; Santato ve arkadaşları enerji depolama/üretim uygulamaları için büyük öneme sahip olduğunu ifade ettikleri Sn ve SnO₂ in, Li-iyon bataryası için yüksek kapasiteli bir anot malzemesi olarak kullanıldığını açıklamaktadırlar[55].

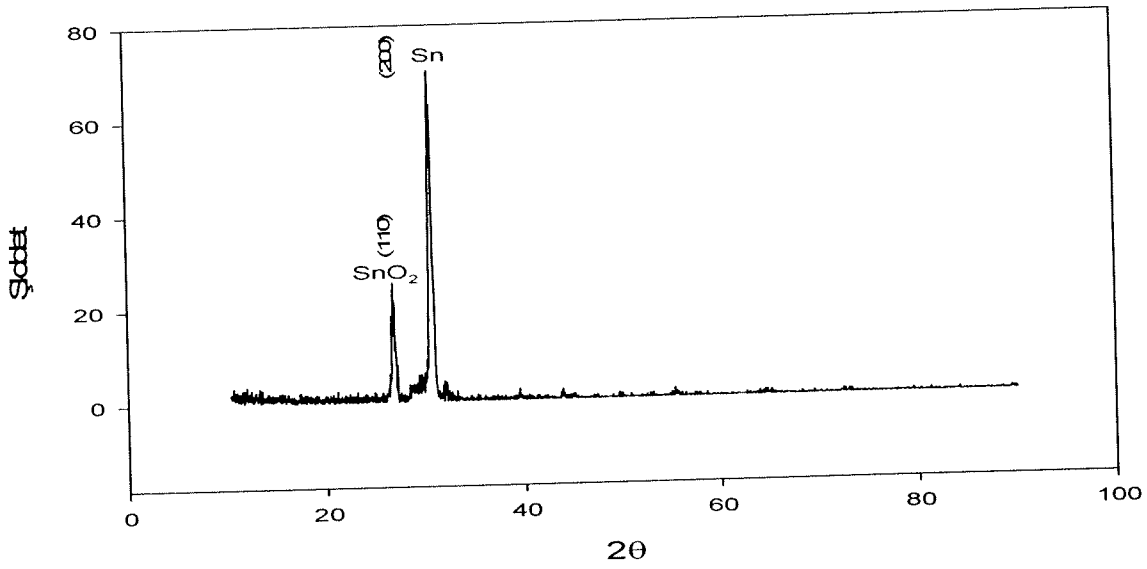


Şekil 4.81. 1,5A/dm² akım yoğunluğunda 30 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyon sonrası SEM görüntüleri

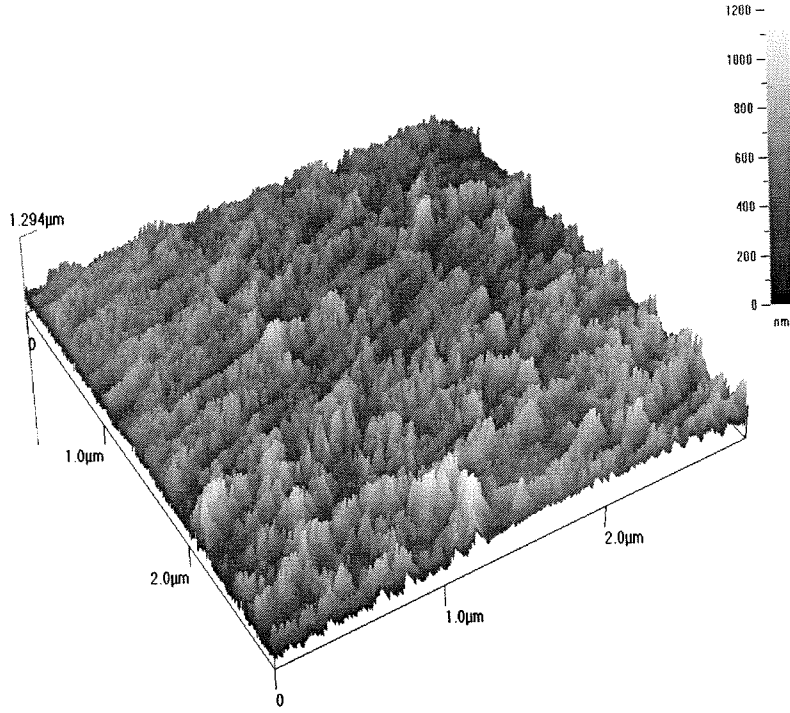
Şekil 4.84'deki AFM görüntüsü, yapının SnO₂'ye dönüşmesiyle nano fiberlerin oluştuğunu, pürüzlülüğün tanelerin fiberimsi büyümesiyle arttığını göstermektedir. 1.5 A/dm² akım yoğunluğunda üretilen elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyonu sonucu elde edilen kaplamanın AFM yapısı şekil 4.84' de verilmiştir. Elde edilen film tabakasının tane yapısı nano boyutta ve genellikle yüzeye paralel olarak büyümüştür.



Şekil 4.82. 1,5A/dm² akım yoğunluğunda 30 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyonu sonrası elde edilen kaplamanın EDS analizi



Şekil 4.83. 1,5 A/dm² akım yoğunluğunda 30 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyonu sonrası elde edilen kaplamanın XRD analizi



Şekil 4.84. 1,5 A/dm² akım yoğunluğunda 30 dk süreyle kaplanmış elektrolitik kalay kaplamanın plazma oksidasyonu sonrası elde edilen kaplamanın AFM analizi.

Literatürde saf metalik kaplamadan sonra termal olarak kalayın oksitlenerek kalay oksit formuna dönüştürülmesi konusunda özellikle son yıllarda çalışmaların yapılmaya başlandığı görülmüştür. Bu çalışmalarda elektrolitik olarak kaplanan saf kalay bir sıcak altlık üzerinde veya kontrollü oksijen basınçlı fırınlarda oksitlenmektedir. Bu çalışmalardan birinde SnCl₂ elektrolit tuzlarıyla yalıtkan altlık üzerine kalay elektrolitik olarak kaplanmıştır. 4 ve 18 mA/cm² akım yoğunluklarında yapılan kaplamalarda dendritik veya sürekli kaplama yapısı elde edilmiştir. Kaplamalar daha sonra 200 ve 300 °C de ,açık atmosferde ve 10 mbar oksijen basını altında ısıtıcı üzerinde 1 saat tutularak oksitlenmiştir. 4.5 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilen ince tabakanın 5-10 nm nano topaklanmalardan oluşmuş en büyük tane boyutu ise yaklaşık 40 nm dir. [55]

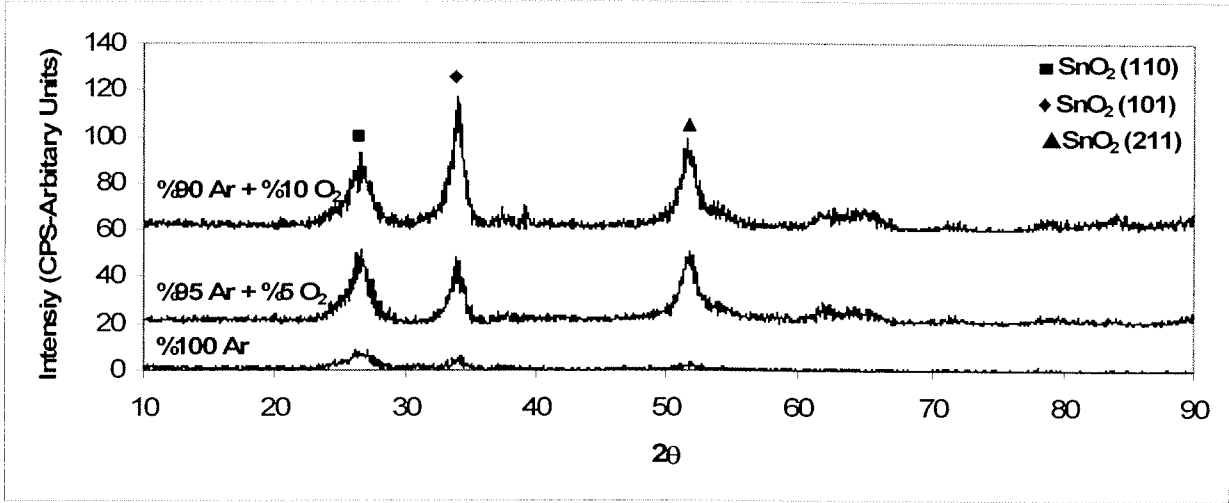
Kalay oksit kaplamaların bu araştırmada önce elektrolitik kaplama ve takiben plazma ortamında oksitleme yöntemi kullanarak elde edilmesine yönelik bir başka çalışmaya yapılan literatür taramaları sonucu rastlanmamıştır. Elektrolitik kaplama ve takiben plazma ortamında saf kalayın oksitlenmesi bu çalışmaya özgün bir ince film üretim yöntemi olduğu anlaşılmaktadır. .

Literatürde kalay kaplamaların elektrolitik yöntemle üretilmesi konusunda çok az sayıda araştırma mevcuttur. Bunun yanında yine elektrolitik olarak elektrolitten direkt olarak kalay oksit üretimine dayanan birkaç çalışmanın olduğu anlaşılmıştır. Bu çalışmaların en önemlilerinden birisi S.T. Chang [56], ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada nanokristalin ve tabakalı SnO₂ kaplamalar 85 °C de nitrik asit çözeltisinde elektrolitik kaplama yöntemi ile elde edilmiştir. Nitrik asit kullanılmasının yanı sıra stannous iyonlarının oksidasyonunu hızlandırmak için kaplamadan önce çözeltiye oksijen gazı enjekte edilmiştir. Çözeltiye 1 saat boyunca oksijen enjeksiyonundan sonra, ölçülen pH değerinin 1.09 olduğu kaydedilmiştir. Kaplama sırasında -0.6 V potansiyel farklılığı şartında akım yoğunluğu 19 mAcm⁻² olarak elde edilmiştir. Kaplamanın üst tarafı gözenekli tabaka alt tarafı ise yoğun bir tabakadan oluşmuştur. 10 dak. kaplama süresi için -0,6 V da birikmiş kaplamanın kalınlığı üst tabaka için 400 nm ve alt tabaka için ise 12 mikrondur. Üstteki gözenekli tabaka yüksek yüzey alanına sahipken alt taraftaki yoğun tabakada, altlık ve gözenekli tabaka arasındaki adhezyon gelişmiştir. Hem alt hem de üst tabakadaki ince filmler nano kristalin tanelerden oluşmuştur ve tanelerin boyutu sırasıyla 5 ve 10 nm dir. Düşük sıcaklık prosesi olmasına rağmen iyi adhezyon ve yüksek poroziteli nano kristalin kaplama elde etmek için elektrolitik kaplamanın yüksek bir potansiyel farkına sahip olması gerekmektedir. Kaplamanın XRD patternine bakıldığında tetragonal SnO₂ yanı sıra altlık Cu da bulunmuştur. Düşük sıcaklıkta kaplama yapılmasına rağmen kalay oksit kristalin bir yapı olarak birikmiştir. Birikme hızı ilk on dakika içinde sabittir ve daha sonra birikme hızı kademeli olarak azalmıştır. Birikme hızının azalmasının sebebi kaplama boyunca, kaplamanın elektrik direncinin artmasından ileri geldiği yönünde varsayımlar yapılmıştır. Elde edilen gözenekli kaplama yüksek yüzey alanına sahiptir ve Li-iyon pilleri ve gaz sensörleri uygulamaları için tercih edilir.

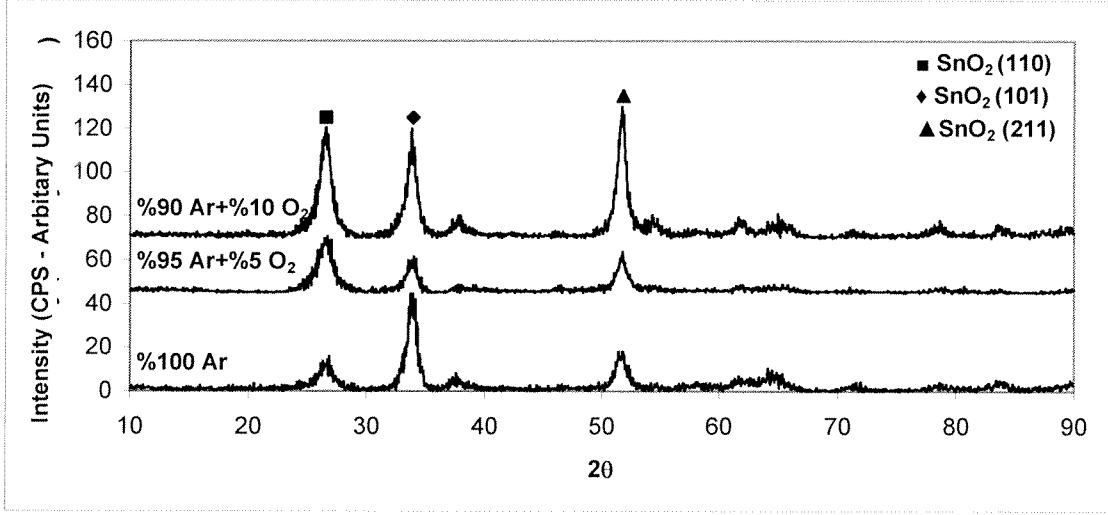
Yapılan diğer bir çalışmada elektrokimyasal teknoloji ile Sn/SnO₂ nano kompozit ve SnO₂ kaplama yapılmıştır. Bu kaplamalar belirli bir potansiyel aralıkta gerçekleştirilmiştir. Metalik kalay uygulanan voltajı düşürdüğünden pulse tekniği ile yüksek voltajlarda saf SnO₂ fazı elde edilmiştir. Elde edilen Sn/SnO₂ nano kompozit ve saf SnO₂ kaplamaların yüksek gözenekli ve nanokristalin olması, gaz sensörlerinde ve Li-iyon pillerinde uygulanabilir malzemeler olacağı fikrini doğurmuştur [57].

4.4.RF Manyetik Sıçratma Tekniği

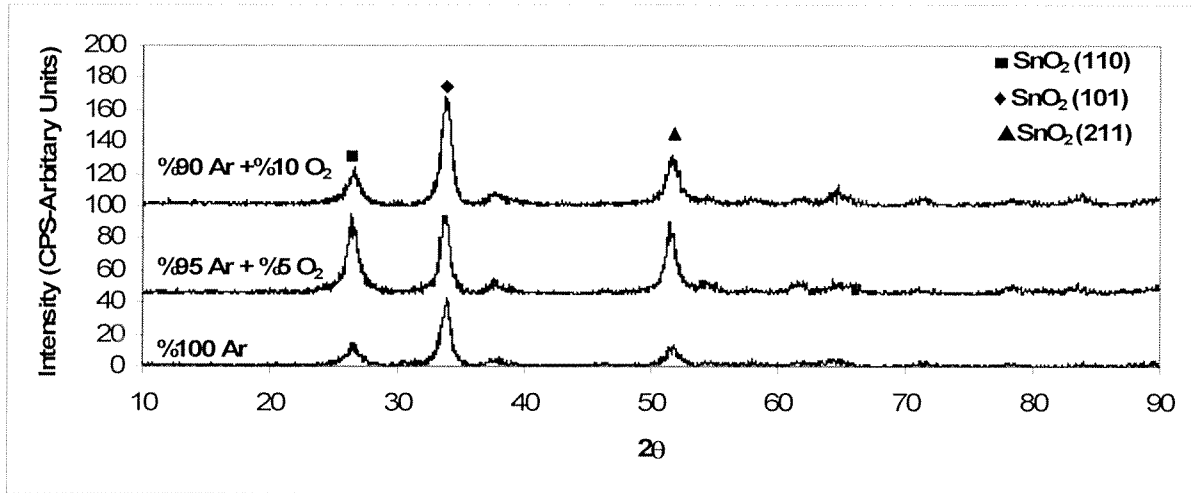
Şekil 4.85-87 de elde edilmiş olan X-Işınları sonuçları görölmektedir. Kristalin fazların elde edilmesinde Cu K_{α} tüpü kullanılmıştır. Şekillerden de görölebileceği gibi tetragonal rutil yapıya sahip olan SnO₂ kristalin fazları başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Ancak gene şekillerden de anlaşılacağı üzere üretilmiş olan ince filmlerin yapısal karakterizasyonları bir takım belirgin farklılıkları da ortaya koymaktadır. Her ne kadar tetragonal rutil yapısına sahip olan kristalin fazlar elde edilmiş olsa da piklerden de anlaşılacağı üzere farklı düzlemlerdeki tercihli çekirdeklenmenin dereceleri eşit değildir. Tercihli çekirdeklenmenin daha iyi bir şekilde incelenebilmesi için Harris'in [58] ortaya koyduğu analiz kullanılmıştır. Bu analize göre ise " $P(h_i k_i l_i)$ " ile ifade edilen tekstür katsayısı aşağıdaki denklem kullanılarak elde edilebilir;



Şekil 4.85. 147 W RF gücü kullanılarak %100 Argon, % 95 Argon + % 5 Oksijen ve % 90 Argon + % 10 Oksijen plazma atmosferlerinde elde edilmiş olan ince filmlerin X-ışınları paterni.



Şekil 4.86. 160 W RF gücü kullanılarak %100 Argon, % 95 Argon + % 5 Oksijen ve % 90 Argon + % 10 Oksijen plazma atmosferlerinde elde edilmiş olan ince filmlerin X-ışınları paterni.



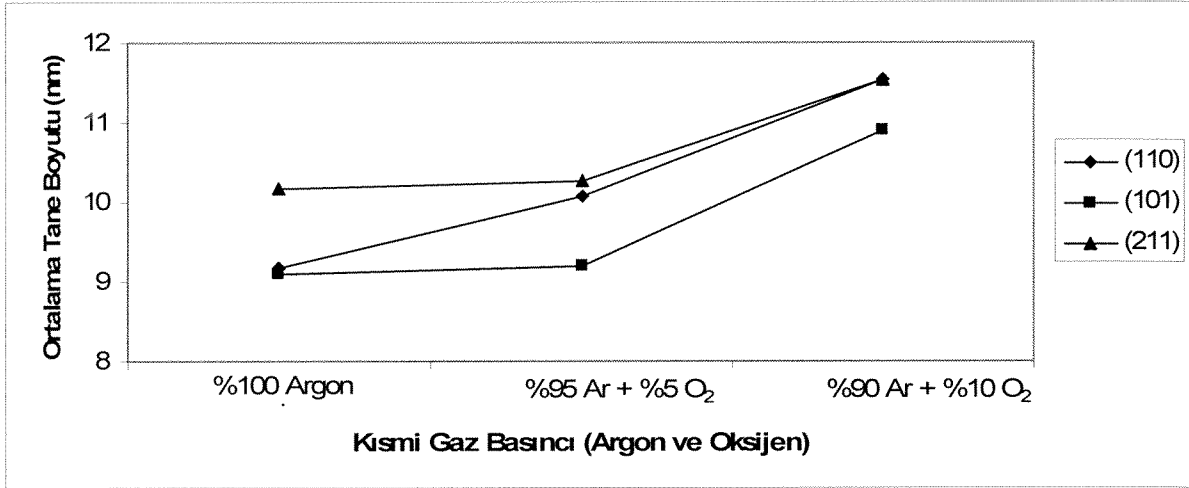
Şekil 4.87. 212 W RF gücü kullanılarak %100 Argon, % 95 Argon + % 5 Oksijen ve % 90 Argon + % 10 Oksijen plazma atmosferlerinde elde edilmiş olan ince filmlerin X-ışınları paterni.

Tablo 4.7'den de görülebileceği gibi saf argon plazması ve 147 W RF gücü kullanılarak üretilmiş filmlerin tercihli yönelmeleri açık bir şekilde (110) düzleminde gerçekleşmiştir. Bununla birlikte, (101) ve (211) düzlemlerinde ise tercihli yönelme plazma atmosferinde oksijenin ilave edilmesi başlamaktadır ve (110) düzlemindeki büyüme kararlı hale gelmektedir. RF gücünün 160 W ve 212 W seviyesine çıkması ile tercihli büyüme (101) ve (211) düzlemlerinde daha belirgin hale gelmektedir. Bunun nedeni ise (101) ve (211) düzlemlerinde büyüme için aktivasyon enerjisinin tamamen üzerine çıkmış olmasıdır.

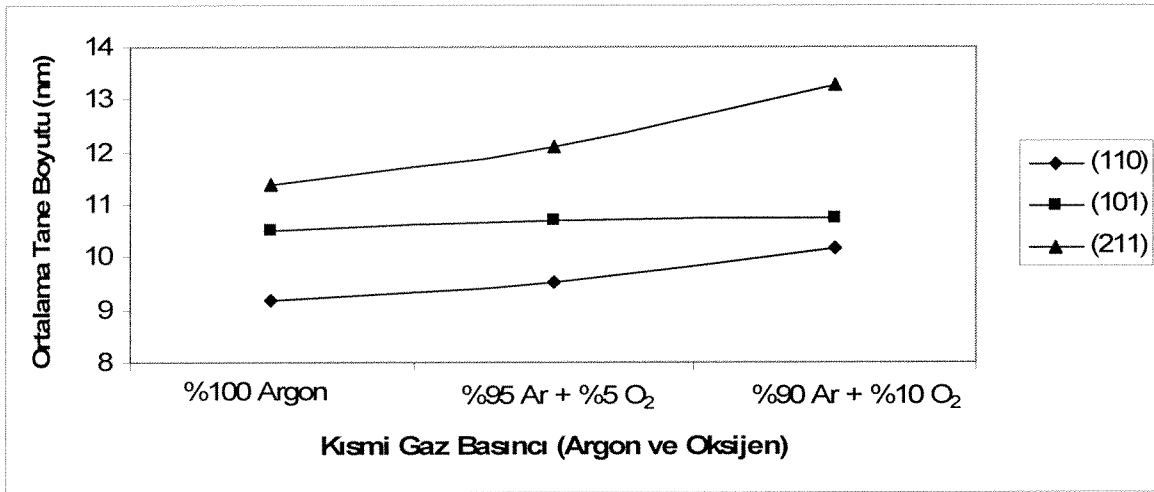
Tablo 4.7. Farklı plazma atmosferleri ve RF güçlerinde üretilmiş olan ince filmlerin deneysel olarak gözlemlenmiş X-ışınları difraksiyon verilerinden elde edilmiş olan tekstür katsayıları.

147 W RF Gücü							
hkl	Standart Değer	Gözlemlenmiş Değer			Tekstür Katsayısı		
		% 100 Ar	% 95 Ar + % 5 O ₂	% 90 Ar + % 10 O ₂	% 100 Ar	% 95 Ar + % 5 O ₂	% 90 Ar + % 10 O ₂
110	100	5.2	31.3	27.9	1.16	0.79	0.62
101	76.2	4.6	27.7	48.9	1.35	0.92	1.42
211	54.9	1.2	28.2	23.8	0.49	1.29	0.96
160 W RF Gücü							
hkl	Standart Değer	Gözlemlenmiş Değer			Tekstür Katsayısı		
		% 100 Ar	% 95 Ar + % 5 O ₂	% 90 Ar + % 10 O ₂	% 100 Ar	% 95 Ar + % 5 O ₂	% 90 Ar + % 10 O ₂
110	100	11.5	23.3	45.2	0.36	0.95	0.71
101	76.2	40.8	12.1	35.4	1.68	0.65	0.73
211	54.9	16.7	18.7	54.3	0.96	1.40	1.56
212 W RF Gücü							
hkl	Standart Değer	Gözlemlenmiş Değer			Tekstür Katsayısı		
		% 100 Ar	% 95 Ar + % 5 O ₂	% 90 Ar + % 10 O ₂	% 100 Ar	% 95 Ar + % 5 O ₂	% 90 Ar + % 10 O ₂
110	100	11.8	36.7	25	0.41	0.67	0.50
101	76.2	38.1	48.9	61.4	1.75	1.17	1.60
211	54.9	13.2	35.3	25.1	0.84	1.17	0.91

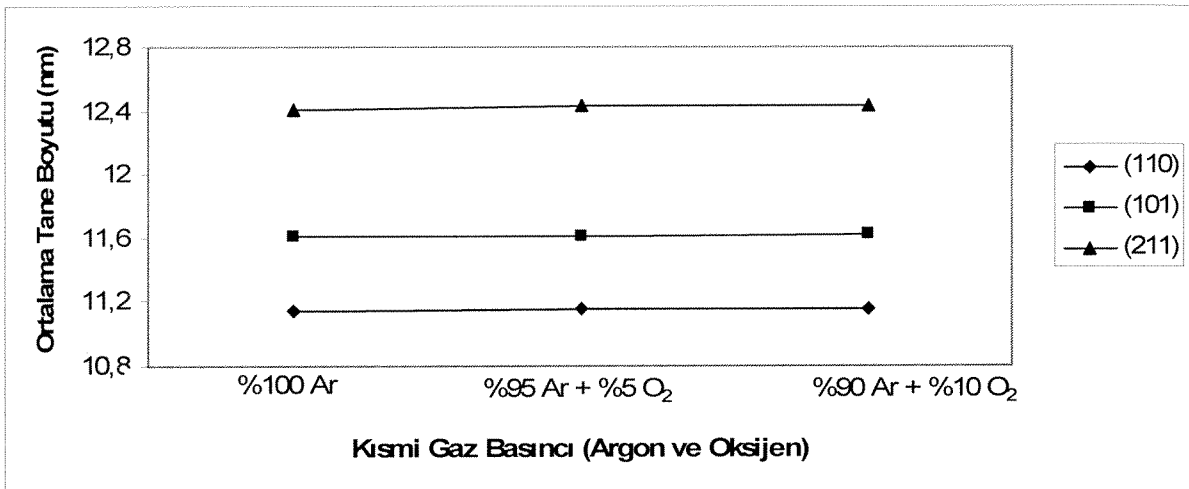
Üretilmiş olan filmlerin kristalin boyutları da Scherer denklemi [59] kullanılarak hesaplanmış ve Şekil 4.88-90'da verilmiştir;



Şekil 4.88. 147 W RF gücü kullanılarak üretilmiş olan SnO₂ filminin ortalama tane boyutları.



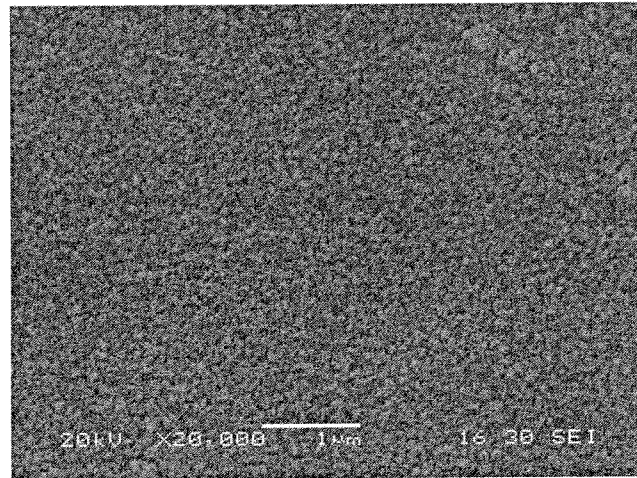
Şekil 4.89. 160 W RF gücü kullanılarak üretilmiş olan SnO₂ filminin ortalama tane boyutları.



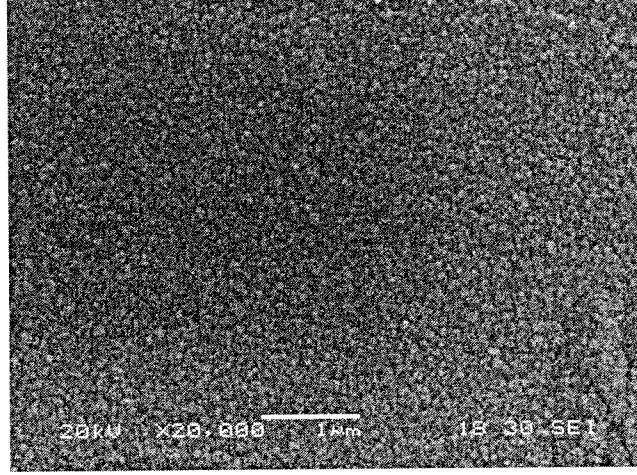
Şekil 4.90. 212 W RF gücü kullanılarak üretilmiş olan SnO₂ filminin ortalama tane boyutları.

Şekillerden de görülebileceği gibi üretilmiş olan filmlerin ortalama tane boyutları 9 nm ile 12 nm arasında değişkenlik göstermektedir. Sıçratmada kullanılan RF gücünün ve gaz basınçlarının tane boyutu üzerinde büyük önemi bulunmaktadır. Artan RF gücüne bağlı olarak gazların iyonizasyonu artmakta ve buna bağlı olarak ise hedef malzemenin yüzeyine çarpan iyonların sayısında da artış olmaktadır. Böylelikle hedef malzemedan daha fazla buharlaşma olmakta ve bu ise elde edilen filmin tane boyutunda artışın gerçekleşmesini sağlamaktadır. Ortama verilen oksijenin iyonlaşarak hem hedef malzemedan atomlar koparmakta hem de kopardıkları ile reaksiyona girerek altlık yüzeyinde birikmesinden dolayı tane boyutunda çeşitli artışlar meydana geldiği gözlemlenmiştir.

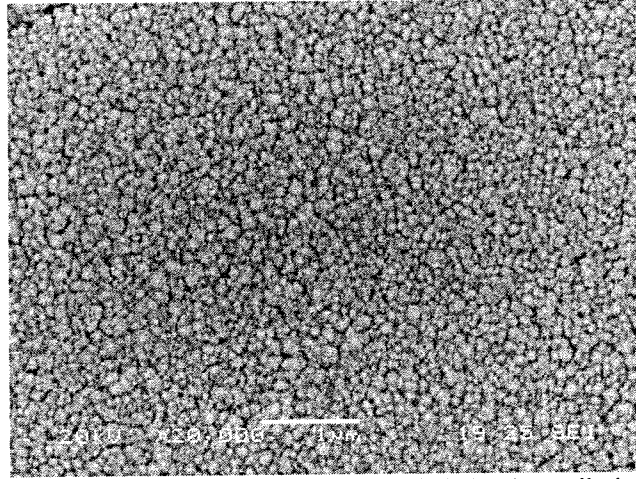
147 W RF gücü kullanılarak ve farklı plazma atmosferleri altında üretilmiş olan ince filmlerin yüzeyleri Şekil 4.91-93'de görüldüğü gibidir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere yoğun bir ince film yapısı elde edilmiştir. Ancak plazma atmosferi içerisine oksijen gazının ilave edilmesi ile filmlerdeki porozite miktarlarında da artış meydana gelmiştir. Altlık yüzeyinden biriken adatomların hareketliliğinde oksijen miktarı büyük önem taşımaktadır. Daha yüksek hareketliliğe sahip olan adatomlar çekirdeklenmeyi teşvik etmenin yanında daha iri tanelerin ve daha yüksek oranda porozitelerin oluşmasını da teşvik etmektedir.



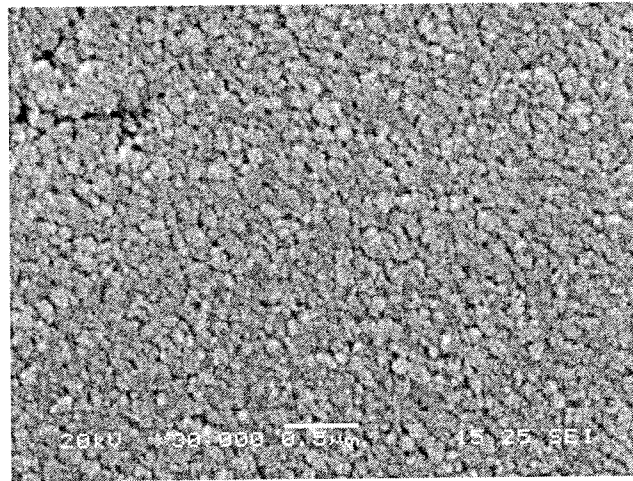
Şekil 4.91. 147 W RF gücü ve saf argon atmosferi altında üretilmiş olan SnO₂ filminin yüzey görüntüsü.



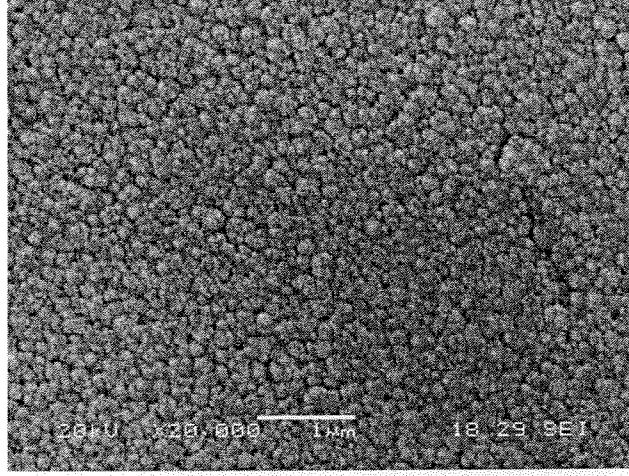
Şekil 4.92. 147 W RF gücü ve % 95 argon + % 5 oksijen atmosferi altında üretilmiş filminin yüzey görüntüsü



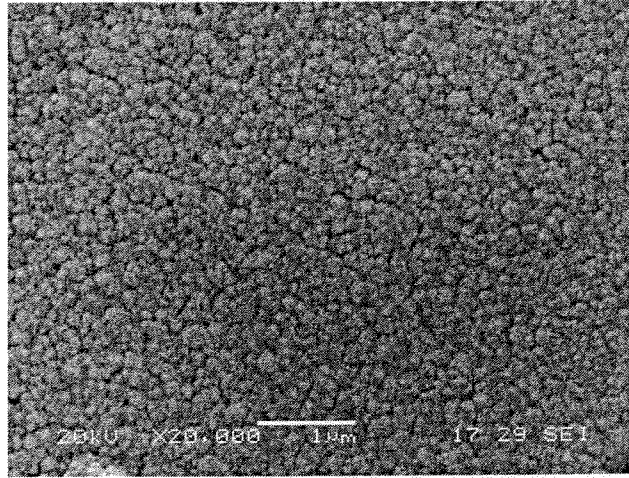
Şekil 4.93. 147 W RF gücü ve % 90 argon + % 10 oksijen atmosferi altında üretilmiş filminin yüzey görüntüsü



Şekil 4.94. 212 W RF gücü ve saf argon atmosferi altında üretilmiş olan SnO₂ filminin yüzey görüntüsü

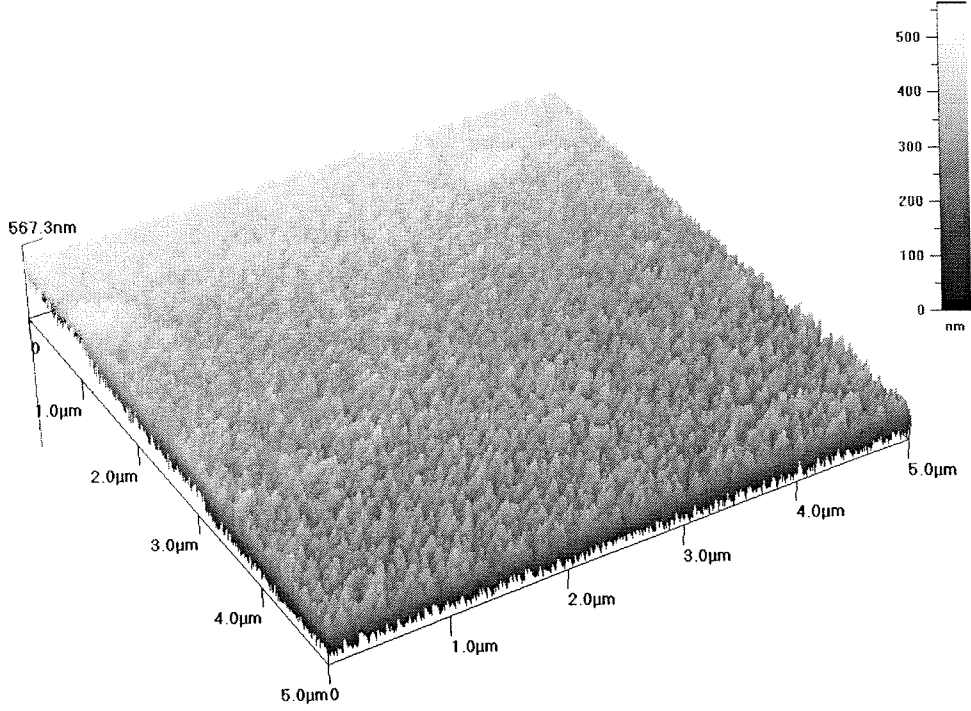


Şekil 4.95. 212 W RF gücü ve % 95 argon + % 5 oksijen atmosferi altında üretilmiş filminin yüzey görüntüsü

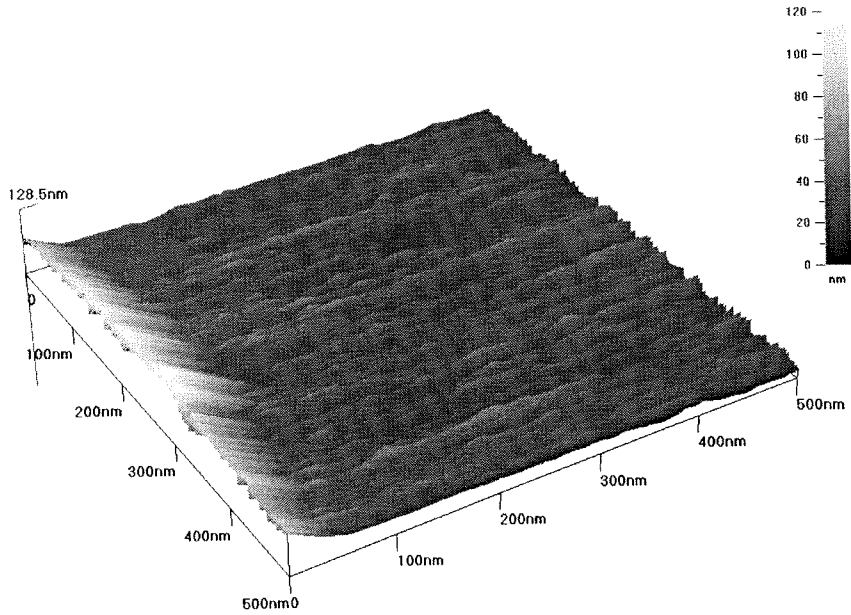


Şekil 4.96. 212 W RF gücü ve % 90 argon + % 10 oksijen atmosferi altında üretilmiş filminin yüzey görüntüsü

Üretilmiş olan numunelere yapılan AFM analizleri ile altlık yüzeyindeki çekirdeklenme ve pürüzlülükte değerlendirilmiştir. Şekil 4.97'dende görülebileceği gibi üretilmiş olan numunelerin pürüzlülük seviyesi yaklaşık olarak 400 nm civarındadır. Bunun nedeni ise yüzey üzerine biriken ve zamanla adsorbe olan adatomların yüzey hareketliliklerinin fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Plazma atmosferine oksijenin ilave edilmesi ile de altlık yüzeyinde adatomların çekirdeklenmesi teşvik edilmiştir. Benzeri bir yüzey morfolojisine sahip olan kaplamalar özellikle katı hal gaz sensörlerinde ya da lityum iyon pillerinde anot malzemelerinde arzu edilen bir durumdur [60,61].



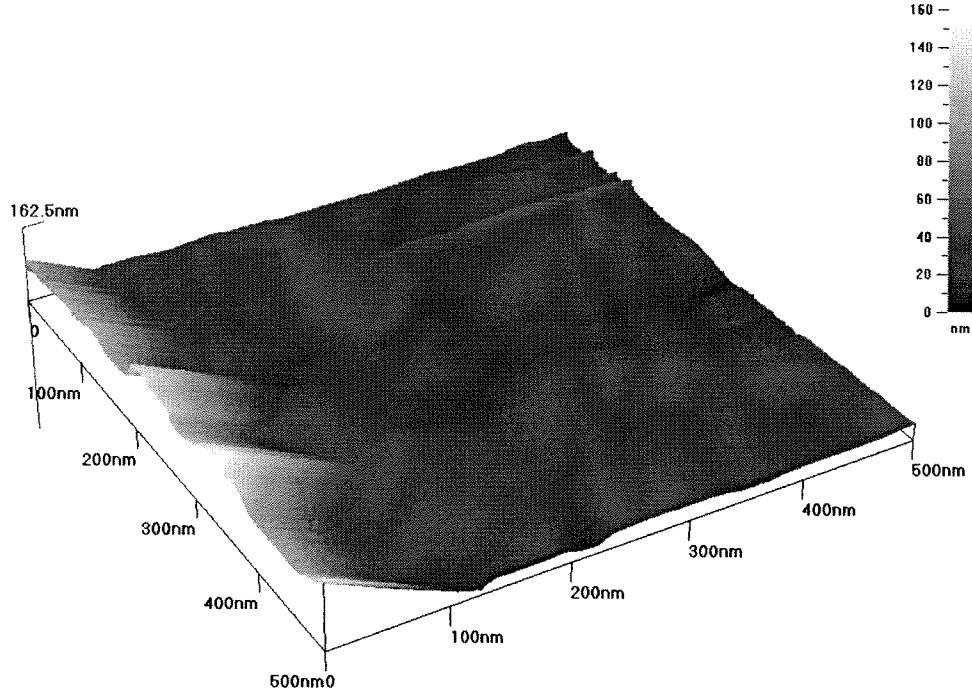
Şekil 4.97. 147 W RF gücü kullanılarak %95 Argon + %5 Oksijen atmosferinde üretilmiş olan filmin AFM görüntüsü.



Şekil 4.98. 147 W RF gücü kullanılarak %95 Argon + %5 Oksijen atmosferinde üretilmiş olan filmin AFM görüntüsü (farklı skalada).

Şekil 4'den de görülebileceği gibi, kalay oksit filmi mikroskop lamelleri üzerinde heteroepitaksiyel olarak büyümüştür. Yüzeyden de anlaşılabilir gibi çekirdeklenme sonrasında nispeten derin olmayan vadiler oluşturur. Ayrıca fiziksel buhar biriktirme yöntemlerine has olan kolonsal büyümede görülebilmektedir. Şekil 4.99'da ise film oluşumu

Stranski-Krastanov modeline göre gerçekleşmiştir. Öncelikle yüzey üzerinde düzgün bir kalay oksit tabakası çekirdeklenmiş ve sonrasında ise bu düzgün yüzey üzerinde yüzey gerilimine bağlı olarak adacıkların oluştuğu gözlemlenmiştir. %5 ile %10 Oksijen içeren kaplamalarda bu belirgin değişme oksijen miktarının adatomların yüzey hareketliliğinde ne kadar büyük öneme sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.99. 147 W RF gücü kullanılarak %95 Argon + %10 Oksijen atmosferinde üretilmiş olan filmin AFM görüntüsü.

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

1. Termal buharlaştırma yöntemi ile Sn kaplamada ortamdaki gaz basıncının artmasının kristalinitenin artmasına ve tane boyutunun azalmasına neden olduğu saptanmıştır. Termal buharlaştırma sonucu yapılan Sn kaplamalarda tane boyutu ~28-63 nm aralığındadır.
2. Üretilen kalay kaplamaların 100 °C, 150 °C ve 200 °C altlık sıcaklıklarında yapılan oksidasyonlarda %12.5 kısmi oksijen basıncında sadece SnO fazı elde edilmiştir. 0,5 Pa ve 1,5 Pa Ar termal buharlaştırma basıncında üretilen kalay filmlerinin % 12.5 O₂ kısmi basıncında oksidasyonundan sonra elde edilen SnO amorf iken 1,0 Pa Ar'da kristalindir.
3. %25 ve %50 kısmi O₂ basınçlarında yapılan plazma oksidasyon çalışmalarında altlık sıcaklığından bağımsız olarak tüm şartlarda SnO₂ fazı üretilmiştir.
4. Altlık sıcaklığının artması sonucu oksidasyon kinetiği hızlanmakta, daha kristalin ve daha iri tane boyutuna sahip yapılar elde edildiğinden dolayı iletkenlikte artış gözlenmiştir.
5. Kaplamalardaki tane boyutlarının altlık sıcaklığına ve termal buharlaştırma Ar basıncına bağlı olarak 19-38 nm aralığında değiştiği, nano taneciklerin plazma oksidasyon işleminde gruplar halinde birleşerek 1-2 µm boyutunda tekstür yapısı oluşturdukları gözlenmiştir.
6. Termal buharlaştırma basıncının artmasıyla kristalinitenin azaldığı ve baskın pik (200)'dan (220) ve (211) düzlemine kaymıştır.
7. Elektriksel olarak yüksek iletkenlikte olan SnO₂ filmlerin iletkenliğinin O₂ kısmi basıncının ve termal buharlaştırma basıncının artmasıyla birlikte arttığı saptanmıştır. SnO filmlerin öz direnci 10⁻¹Ω-cm mertebesinde iken SnO₂ filmlerin öz direnci 10⁻⁵Ω-cm mertebesinde dir. Farklı iletkenlik değerlerinde filmlerin üretilmesi mikroelektronik devreler ve gaz sensörleri uygulamaları için önemlidir.

8. Üretilen kaplamaların çok ince nano taneciklerden meydana gelmiş olması, oldukça yüksek iletkenlik değerleri göstermesi nedeniyle lityumlu pil hücrelerinde grafitte alternatif anot malzemesi olarak kullanılabilmesi anlaşılmıştır.
9. CVD yöntemiyle üretilen kaplamalarda aynı sürelerde farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde sıcaklık arttıkça tane boyutunun ve kaplama kalınlığının arttığı gözlenmiştir.
10. CVD yöntemiyle üretilen kaplamalarda aynı sürelerde farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde sıcaklık arttıkça tane boyutunun ve kaplama kalınlığının arttığı görülmüştür.
11. CVD yöntemiyle üretilen kaplamalarda düşük sıcaklıklarda büyümenin reaksiyon kontrollü olduğu sıcaklığın artmasıyla yüksek sıcaklıklarda difüzyon kontrollü olduğu gözlenmiştir.
12. CVD yöntemiyle üretilen kaplamalarda deneme yapılan sıcaklıklarda(400-600°C) ve atmosferik basınçlarda SnO₂ nin kararlı olduğu görülmüştür.
13. CVD yöntemiyle üretilen kaplamalarda sıcaklık ve sürenin değişimiyle SnO₂ nin büyüme düzlemlerin değişiklik gözlenmiştir.
14. CVD yöntemiyle üretilen kaplamalarda çekirdeklenme sonrası büyümenin önce belirli düzlemlerde başladığı ve ilerlediği belirli bir boyuttan sonra büyümenin tane kenarlarına doğru da ilerlemesi ile düzlemsel iri piramit şekilli taneler oluşmuştur.
15. CVD yöntemiyle üretilen kaplamalarda kaplama sıcaklığı ve süresinin artmasıyla öz dirençte azalma iletkenlikte artma görülmüştür
16. CVD yöntemiyle üretilen kaplamalarda kaplamanın sıcaklığı arttıkça yüzey pürüzlülüğü arttığı kaplama süresi uzadıkça yüzey pürüzlülüğü azaldığı gözlenmiştir.
17. CVD yöntemiyle üretilen kaplamalarda kaplama sıcaklığının artması optik geçirgenliği (görünür bölgede ve kızıl ötesi bölgede) düşürmüş kaplama süresinin değişmesi optik geçirgenlikte belirgin bir değişiklik olmamıştır.
18. CVD yöntemiyle üretilen kaplamalarda yapıda SnO bulunması elektriksel direnci artırmakta iletkenliği düşürmekte kızıl ötesi yansıtıcılığı kötü yönde etkilemektedir.
19. Elektrolitik kalay kaplama sonucu elde edilen yapının akım yoğunluğu ve sürenin etkisiyle kaplamada yapısal farklılıklar meydana gelmiştir. 3A/dm² ve 6 A/dm² akım yoğunluğunda olan kaplamalarda ince ve dendritik bir yapı oluşurken 1.5 A/dm² akım yoğunluğunda yapılan kaplamalarda ise daha çok levhasal bir tabaka yapı meydana gelmiştir.
20. 6 A/dm² akım yoğunluğunda elde edilen elektrolitik kaplamaların plazma oksidasyonu sonucunda küresel yapılı taneler meydana gelmiştir. Oluşan küresel yapının tane

- boyutu yaklaşık 100-150 nm dir. XRD de kalay oksit görülmemesine rağmen az da olsa yüzeyde kalay oksit olduğu EDS analizinden anlayabiliriz.
21. $3A/dm^2$ akım yoğunluğunda elde edilen elektrolitik kaplamaların plazma oksidasyonunda ise küresel taneden düz yapılı çubuksal bir yapıya dönüşmüştür.
 22. $1.5 A/dm^2$ akım yoğunluğunda elde edilen elektrolitik kaplamaların plazma oksidasyonunda ise yapı nano çubuksal bir yapıya dönüşmüştür. Yaklaşık 100–150 nm çapında 1–2 μm uzunluğunda çubuklardan oluşan bir film tabakası üretilmiştir.
 23. Elektrolitik kalay kaplama tabakasının kalın olması sebebiyle numunelerin plazma oksidasyonunda oluşan kaplama tabakası ince film halinde teşekkül etmiştir.
 24. RF Manyetik Sıçratma Tekniği ile üretilen kaplamalarda en yoğun film morfolojisi saf argon atmosferinde üretimi gerçekleştirilen altlıklarda elde edilmiştir.
 25. Artan RF ve Oksijen kısmi basıncına bağlı olarak altlık yüzeyinde biriktirilmiş olan adatomların yüzey hareketliliği artırılmış ve hem tane boyutunu hem de porozite miktarının artması teşvik edilmiştir.
 26. RF Manyetik Sıçratma Tekniği ile üretilen kaplamalarda gerek oksijen kısmi basıncı gerekse güç artırılarak tercihli tane büyümesi (110) düzleminden (101) ve (211) düzlemlerine kaydırılması sağlanmıştır.
 27. Oksijen kısmi basıncı gerekse güç artırılarak elde edilecek olan filmlerin kalınlık, tane boyutu, yönlenmesi ve pürüzlülüğü kullanım alanına bağlı olarak rahat bir şekilde değiştirilebildiği görülmüştür.

5.2. Öneriler

1. Kalayın termal buharlaştırılmasının daha yüksek basınçlarda yapılması ile daha ince tane boyutlu kaplamaların oksidasyon kinetiği ve özellikleri incelenebilir. Yüksek basınçlarda yapılacak termal kaplama ve takiben plazma oksidasyon sonucu mezoporoz kaplamalar elde edileceği anlaşılmaktadır.
2. Kaplama kesitleri incelenerek farklı oksidasyon şartlarında kaplamaların çekirdekleşme ve büyüme özellikleri ortaya konabilir.
3. Plazma oksidasyon sırasında DC akım şiddeti değiştirilip Sn, SnO ve SnO₂ fazlarının oluşum ilişkileri araştırılabilir.
4. Potansiyostat ölçümleri ile kaplamaların anot malzemesi olarak kullanılabileceği pillerde sarj/deşarj performansları incelenebilir.

5. Farklı şartlarda yapılacak termal buharlaştırma cam altlıklar üzerine gerçekleştirilip plazma oksidasyon sonucunda optik özellikleri araştırılabilir.
6. CVD yöntemiyle üretilen kaplamalarda kaplamada In, Sb, Pd vb elementlerin etkisi incelenebilir.
7. CVD yöntemiyle üretilen kaplamalarda kaplama yapılmış malzemeler tavlama yapıldıktan sonra özellikleri yeniden incelenip sonuçlar karşılaştırılabilir.
8. CVD yöntemiyle üretilen kaplamalarda farklı prokorsörlerle kaplama yapıp sonuçlar karşılaştırılabilir.
9. Plazma CVD ile kaplama yapıp özellikleri karşılaştırılabilir.
10. Farklı basınçlarda CVD yapıp özellikler incelenebilir.
11. Farklı altlık malzemeleri üzerine kaplama yapıp özellikler karşılaştırılabilir.
12. Kaplama özelliklerini artırabilmek için tercihli yönelme sağlamak için çalışmalar yapılabilir
13. Elektrolitik kaplamada farklı banyo, konsantrasyon, sıcaklık gibi parametreler denenerek elde edilen kaplamalar oksitlenebilir. Oksidasyon işlemi için daha ince elektrolitik kaplama tabakası yapılabilir.
14. Elektrolitik olarak kaplanan Sn filmlerinin plazma oksidasyon sonrası elde edilen numunelerin kesitten bakılarak büyüme morfolojisi incelenebilir.
15. Plazma oksidasyon parametreleri (anot- katot mesafesi, basınç O₂:Ar) de incelenebilir.
16. Kaplamaların tümünde farklı gaz ve sıvılar için deneyler yapılarak sensör olarak kullanım parametreleri araştırılıp geliştirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] KIRK, R.E., and OTHMER, D. E., 1953. Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 14, 161-162
- [2] ASM HANDBOOK, Alloys phase diagrams. Cilt 3, ASM International, 1992.
- [3] BATZILL, M., DIEBOLD, U., The surface and materials science of tin oxide. Progress in Surface Science, 2005, 47-154.
- [4] SINNER, M.,-HETTENBACH, SnO₂ (110) and Nano-SnO₂: characterization by surface analytical techniques. Tübingen Üniversitesi, Doktora Tezi, 2000.
- [5] MOL, A. M. B. V., Chemical vapour deposition of tin oxide thin films. Eindhoven Üniversitesi, Doktora Tezi, 2003.
- [6] YUSTA, F. J., HITCHMAN, M. L., SHAMLIAN, S. H., CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electrochemical applications. J. Mater. Chem., 1997, 1421-1427.
- [7] KWOK, H.S., SUN, X.W., KIM, D.H., Pulsed laser deposited crystalline ultrathin indium tin oxide films and their conduction mechanisms. Thin Solid Films, 1998, 299-302.
- [8] SOUZA, A. E. D., MONTEIRO, S. H., SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H., Electrical and optical characteristics of SnO₂ thin films prepared by dip coating from aqueous colloidal suspensions. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 1997, 265-270.
- [9] THANGARAJU, B., Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ thin films from SnCl₂ precursor. Thin Solid Films, 2002, 71-78.
- [10] ÖZDEMİR, A. R., Kalay Oksit (SnO₂) İnce Filmlerinde Elektriksel İletkenliğin ve Işık Geçirgenliğinin İncelenmesi Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 1992

- [11] PATEL, M. R., Wind and solar power systems. Energy Storage, CRC Pres, USA, 1999.
- [12] KIEHNE, H. A., SPAHRBIER, D., SPRENGEL, D., RAUDZSUS, W., Batteries, an overview and Outlook. Expert Verlag, 2003.
- [13] PATEL, M. R., Spacecraft power systems. Battery CRC Press, USA 2005.
- [14] JACOBI, W., Lithium batteries: the latest variant of portable electrical energy. Expert Verlag, 2003.
- [15] YUEPING, Carbon based anode materials for lithium-ion batteries. Wollongong Üniversitesi, Bitirme Tezi, 2003.
- [16] SIDES, C. R., LI, N., PATRISSI, C. J., SCROSATI, B., MARTIN, C. R., Nanoscale materials for lithium-ion batteries. Mrs Bulletin, 2002.
- [17] COBOS, Metal additive distribution in TiO₂ and SnO₂ semiconductor gas sensor nanostructured materials. Barcelona Üniversitesi Doktora Tezi, 2001.
- [18] BUNSHAH, R. F., Handbook of hard coatings. Noyes Publication, United States, 2001.
- [19] MATTOX, D. M., Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. Noyes Publication, United States, 1998.
- [20] ASM HANDBOOK, Surface engineering. Cilt 5, ASM International, 1994.
- [21] BUNSHAH, R. F., Handbook of deposition technologies for films and coatings. Noyes Publication, United States, 1994, Chapter 4.
- [22] STRIHAL, PAVLIK, NOVAK, MACKOVA, PERINA, VELTRUSKA, Investigations of SnO₂ thin films prepared by plasma oxidation. Vacuum, 2002, 665–671.
- [23] SZUBER, ULJANOW, KARCZEWSKA-BUCZEK, JAKUBIK, WACZYNSKI, KWOKA, KONCZAK, On the correlation between morphology and gas sensing properties of RGTO SnO₂ thin films. Thin Solid Films, 2002, 54-58.
- [24] CAI, D., SU, Y., CHEN, Y., JIANG, J., HE, Z., CHEN, L., Synthesis and photoluminescence properties of novel SnO₂ asterisk-like nanostructures.

Materials Letter, 2005, 1984-1988.

- [25] NULI, ZHAO, QIN, Nanocrystalline tin oxide and nickel oxide film anodes for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2003, 113-120.
- [26] CARVALHO, REGO, AMARAL, BROGUEIRA, LAVARADE, Effect of substrate temperature on the surface structure, composition and morphology of indium-tin oxide films. *Surface and Coatings Technology* 124, 2000, 70-75.
- [27] CARVALHO, AMARAL, BROGUEIRA, LAVARADE, Early stage growth structure of indium tin oxide thin films deposited by reactive thermal evaporation. *Surface and Coatings Technology* 125, 2000, 51-156.
- [28] KARADAS, V., Yüksek sıcaklıklarda ısı yalıtımı ve korozyona dayanıklılık sağlayan metalik ve seramik katmanlı yüzey kaplamalarının bozunma nedenleri ve Önleme yöntemlerinin incelenmesi Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Temmuz, 2006 İzmir
- [29] ÖZKAN, İ., Nanoteknolojik Yöntemler İle Malzemenin Yüzey Özelliklerinin İyileştirilmesi Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Temmuz, 2006 İzmir
- [30] 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
- [31] SZANYI, J., The origin of haze in CVD tin oxide thin films *Applied Surface Science* 185 (2002) 161-171
- [32] FANG, T. H., CHANG, W. J., Nanomechanical characteristics of SnO₂:F thin films deposited by chemical vapor deposition. *Applied Surface Science*, 2005.
- [33] MATHUR, S., SIVAKOV, V., SHEN, H., BARTH, S., CAVELIUS, C., NILSSON, A., KUHN, P., Nanostructured films of iron, tin and titanium oxides by chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 2005.
- [34] 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

- [35] RAJARAM, A., GOSWAMI, Y.C., RAJAGOPALAN, S. B., GUPTA, V. K., Optical and structural properties of SnO₂ films grown by 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
- [36] <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Sn/key.html>
- [37] ROÏNTAN, F. B., Handbook Of Deposition Technologies For Films And Coatings University Of California At Los Angeles Los Angeles, California
- [38] AIWEN, W. , In-Situ Study Of The Influence Of Additives On The Growth Behavior Of Copper Electrodeposition On Copper Single Crystal
- [39] MORDECHAY, S. , PAUNOVIC M., Modern Electroplating University Of Windsor , Windsor Ontario, Canada
- [40] Shixue Wen, Jerzy A. Szpunar Nucleation and growth of tin on low carbon steel *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2393–2399
- [41] Tomoya Teshigawara , Takeshi Nakata , Koichiro Inoue and Tohru Watanabe Microstructure Of Pure Tin Electrodeposited Films *Scripta mater.* 44 (2001) 2285–2289
- [42] Tanenbaum, B. S., 1967, Plasma physics, McGraw-Hill book company, New York, 360p.].
- [43] Kral, N. A. and Trivelpiece, A. W., 1973, Principles of plasma physics, McGraw - Hill book company, New York, 494p
- [44] MATTOX, D., M., The Foundation of Vacuum Coating Technology, Noyes Publications, New Jersey, 2003
- [45] LEE, AHN, LEE, XRD and TEM studies on tin oxide (II) nanoparticles prepared by inert gas condensation. *Materials letter*, 2004.
- [46] Luis V.A. Scalvi, Fabio R. Messias, A.E. Souza, M. Siu Li, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 1998;13:793–798.
- [47] A. Martel, F. Caballero-Briones, P. Quintana, P. Bartolo-Pérez, J.L. Peña. *Surface & Coatings Technology* 2007;201:4659–4665.

- [48] S. Cho, S. K. Song, H.-J. Jung, S. K. Koh, W. K. Choi, K. H. Yoon. *Journal Of Materials Science Letters* 1997;16:524–527.
- [49] Kwang Soo Yoo, Sang Hyoun Park, Ju Hyun Kang. *Sensors and Actuators B* 2005;108:159–164.
- [50] A. CHEN, *Super-hydrophobic tin oxide nanoflowers*, The royal society of chemistry, 2004
- [51] Brian S. Mitchell, *An Introduction To Materials Engineering And Science*, New Jersey:Wiley, 2004. p. 555.
- [52] E. Elangovan, K. Ramamurthi, *Applied Surface Science*, 249 (2005) 183-196.
- [53] CHARLES, R., *A High-Rate ,High-Capacity ,Nanostructured Sn-Based Anode prepared Using Sol-Gel Template Synthesis*J. *Electrochem. Soc.* 2001
- [54] Clara Santato 1, Carmen M. Lo'pez, Kyoung-Shin Choi, *Synthesis and characterization of polycrystalline Sn and SnO₂ films with wire morphologies*, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 1519–1524]
- [55] Ibrahima Kantea, Thierry Deversa, , Rachid Harbaa, Caroline Andrezza-Vignolleb, Pascal Andrezzaab *Electrical behaviour of fractal nanosized tin dioxide films prepared by electrodeposition for gas sensing applications* *Microelectronics Journal* 36 (2005) 639–643
- [56] S.T. Chang, I.C. Leu, M.H. Hon *Electrodeposition of nanocrystalline SnO₂ coatings with two-layer microstructure* *Journal of Crystal Growth* 273 (2004) 195–202
- [57] S.T. Chang, I.C. Leub, M.H. Hona *Novel methods for preparing nanocrystalline SnO₂ and Sn/SnO₂ composite by electrodeposition* *Journal of Alloys and Compounds* 403 (2005) 335–340
- [58] C. S., Barret, T. B., Massalski, “*Structure of Metals*”, Oxford: Pergamon, 1980, pp.204.
- [59] M. R. Soares, P. H. Dionisio, W. H. Schreiner, “*Influence of Sputtering Parameters on the Composition and Crystallinity of Tin Oxide*”, *Thin Solid Films*, 214 (1992), 6

- [60] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z.W. Pan, Z.L. Wang, "Stable and Highly Sensitive Gas Sensors Based On Semiconducting Oxide Nanobelts", *Applied Physics Letters*, 81 (2002) 1869.
- [61] F. Ding, Z. Fu, M. Zhou, Q. Qin, "Tin-Based Composite Oxide Thin-Film Electrodes Prepared by Pulsed Laser Deposition", *Journal of Electrochemical Society*, 146 (1999) 3554.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 105T260
Proje Başlığı: Nano Kristalin Kalay (Sn) ve Kalay Oksit (SnO ₂) İletken Kaplamalar
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof. Dr. Hatem AKBULUT Doç.Dr. Ahmet ALP Araş. Gör. Mehmet Oğuz GÜLER Araş. Gör. Ramazan KARSLIOĞLU Met. Malz. Yük. Müh. Miraç ALAF Met. Malz. Yük. Müh. Mehmet UYSAL
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., Esentepe Kampüsü, 54187, SAKARYA,
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01.09.2005–01.03.2008
Öz (en çok 70 kelime) Bu çalışmada farklı yöntemler ile iyon pilleri, sensörler, güneş panelleri, yarı iletken teknolojilerinde kullanılan kalay oksit kaplamaların üretimi gerçekleştirilmiştir. Termal buharlaştırma ve plazma oksidasyon, kimyasal buhar depozisyonu (CVD), elektrolitik kaplama ve plazma oksidasyon ve ayrıca RF yöntemi ile nano kristal boyutlu kalay ve kalay oksit ince filmler çelik ve cam altlıklar üzerine uygulanmıştır. Biriktirilen kaplamalarda elektron mikroskobu, öz direnç ölçümü, XRD analizleri, optik özellik analizi ve AFM yöntemleri ile karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.
Anahtar Kelimeler: İnce film, nano SnO ₂ , iyon pilleri, nano çubuk, sensör, öz direnç, ışık geçirgenliği, tekstür