

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

**KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME (CVD)  
YÖNTEMİYLE Li-İYON PİLLERE UYGUN ZnO  
ANOT GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisi**

**Safa PARLAK**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hatem AKBULUT**

**Haziran 2011**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME (CVD)  
YÖNTEMİYLE Li-İYON PİLLERE UYGUN ZnO  
ANOT GELİŞTİRİLMESİ

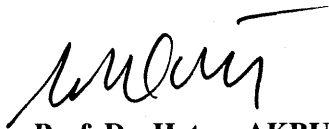
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisi

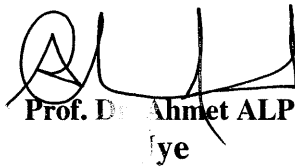
Safa PARLAK

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

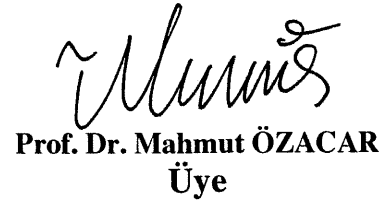
Bu tez 17 / 06 /2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Hatem AKBULUT  
Jüri Başkanı



Prof. Dr. Ahmet ALP  
Üye



Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR  
Üye

## **TEŞEKKÜR**

Tezimin hazırlanmasında katkısını, desteğini ve tecrübesini esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Çalışmalarında katkılarından dolayı Uzman Fuat KAYIŞ'a, Araş. Gör. Özgür CEVHER'e, Araş. Gör. Mehmet UYSAL'a, Araş. Gör. Deniz GÜLTEKİN'e, Metalurji ve Malzeme Mühendisi Miraç ALAF'a, ve çalışma arkadaşım olan Metalurji ve Malzeme Mühendisi Yasemin AYDIN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasını 109M464 numaralı proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Manevi desteklerini asla esirgemeyen babam Abdullah PARLAK'a ve annem Gülten PARLAK'a , sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca hiçbir yardımını benden esirgemeyen, hiçbir zaman beni yalnız bırakmayan ve bırakmayacak olan Malzeme Mühendisi Tuğba TUNÇ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER .....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
PİLLER VE PİLLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ.....	4
2.1. Pilin Tanımı.....	4
2.2. Pil Çeşitleri.....	5
2.2.1. Birincil (şarj-edilemez) piller.....	5
2.2.2. İkincil (şarj-edilebilir) piller.....	7
2.3. Lityum iyon piller.....	9
2.3.1. Lityum iyon pillerinin temel prensipleri.....	11
2.3.2. Lityum iyon pillerinde kullanılan negatif elektrot malzemeler	12
2.3.3. Lityum iyon pillerinde kullanılan pozitif elektrotlar.....	13
2.3.4. Lityum iyon pillerinde kullanılan elektrolitik malzemeler.....	13
BÖLÜM 3.	
KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME (CVD) YÖNTEMİ.....	15
3.1. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Tanımı.....	15



3.2. Kimyasal Buhar Biriktirme Prosesi ile İlgili Kurallar ve Biriktirme Mekanizması.....	18
3.3. Kimyasal Buhar Biriktirme Yönteminde Önemli Reaksiyon Alanları.....	19
3.4. Kimyasal Buhar Biriktirme Yönteminde Arayüzey ve Tabaka Oluşumu.....	24
<b>BÖLÜM 4</b>	
<b>ÇİNKO OKSİT (ZnO).....</b>	<b>27</b>
4.1. Çinko Oksitin Tarihsel Gelişimi.....	27
4.2. Çinko Oksit Bileşiğinin Özellikleri.....	28
4.3. Çinko Oksit İnce Filmlerinin Kullanım Alanları.....	30
4.4. Çinko Oksit Üretim Yöntemleri.....	31
4.4.1 Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle çinko oksit üretimi....	31
4.5. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilmiş ZnO örnekleri ...	33
<b>BÖLÜM 5</b>	
<b>DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>39</b>
5.1. Giriş.....	39
5.2. Altlık Hazırlama İşlemi.....	40
5.3. Kaplama İşlemleri ve Kontrolü.....	40
5.4. Kaplama Tabakasının Karakterizasyonu.....	42
5.4.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	42
5.4.2. X-ışınları kırınım ölçümleri (XRD).....	42
5.4.3 Atomik güç mikroskobu (AFM).....	43
5.4.4. Elektriksel özelliklerin karakterizasyonu.....	43
<b>BÖLÜM 6</b>	
<b>DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>45</b>
6.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemeleri.....	45
6.2. X-ışınları Analizi (XRD) İncelemeleri.....	61
6.2. Atomik Güç Mikroskobu (AFM) Analizleri.....	67
6.3. Levhasal Özdirenç Değişimi.....	72

BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	74
7.1. Sonuçlar.....	74
7.2 Öneriler.....	76
KAYNAKLAR.....	77
ÖZGEÇMİŞ.....	82

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AFM	: Atomik Güç Mikroskobu
d	: Düzlemler arası mesafe
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
i	: Akım
$\lambda$	: Dalga Boyu
$\mu$	: Kimyasal potansiyel
$\mu\text{m}$	: Mikrometre
nm	: Nanometre
$\Omega$	: Ohm
$\theta$	: Bragg açısı
$2\theta$	: Saçılım açısı
V	: Voltaj
XRD	: X-ışınları difraksiyonu
A	: Amper

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Şarj edilebilir pillerin gravimetrik ve hacimsel enerji yoğunlukları.....	1
Şekil 2.1.	Pil hücresinin şematik görünümü.....	4
Şekil 2.2.	Spesifik enerji ve enerji yoğunluğuna göre ikincil piller.....	9
Şekil 2.3.	Lityum iyon pil hücresinin şematik gösterimi.....	12
Şekil 3.1.	Temel bir kimyasal buhar biriktirme prosesi.....	19
Şekil 3.2.	Reaktan gazların birbirleriyle olan etkileşimleri.....	20
Şekil 3.3.	Kimyasal buhar biriktirme reaktöründeki reaksiyon bölgeleri.....	21
Şekil 3.4.	Sınır tabakası.....	21
Şekil 3.5.	Yatay bir borudaki hız profili ve sınır tabakanın gösterimi.....	22
Şekil 3.6.	Yatay bir borudaki sıcaklık profili ve sınır tabakanın gösterimi...	22
Şekil 3.7.	Yatay bir boruda reaktant derişimi ve sınır tabakanın gösterimi...	23
Şekil 3.8.	Hız kısıtlayıcı basamağın yüzey tepkimesi olması durumu.....	23
Şekil 3.9.	Hız kısıtlayıcı basamağın kütle aktarımı olması durumu.....	24
Şekil 3.10.	Thornton modeli.....	25
Şekil 4.1.	Hekzagonal yapıdaki ZnO bileşigi.....	28
Şekil 5.1.	Kimyasal buhar biriktirme kaplama ünitesi.....	41
Şekil 5.2.	Kimyasal buhar biriktirme yönteminde çinko oksit oluşum resmi	42
Şekil 5.3.	(a) İnce film öz direnç ölçümü için dört noktalı ölçüm yöntemi; (b) L boyunda, w genişliğinde ve d kalınlığındaki iletken film modelinin şematik görünümü.....	44
Şekil 6.1.	200°C'de 1 L/dk oksijen akış hızı ile sırasıyla (a) 10 dk , (b) 20 dk ve (c) 30dk üretilmiş ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri.....	46

Şekil 6.2.	200°C'de 3 L/dk oksijen akış hızı ile sırasıyla (a) 10 dk , (b) 20 dk ve (c) 30dk üretilmiş ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri.....	47
Şekil 6.3.	200°C'de 5 L/dk oksijen akış hızı ile sırasıyla (a) 10 dk , (b) 20 dk ve (c) 30dk üretilmiş ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri.....	48
Şekil 6.4.	300°C'de 1 L/dk oksijen akış hızı ile sırasıyla (a) 10 dk , (b) 20 dk ve (c) 30dk üretilmiş ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri.....	50
Şekil 6.5.	300°C'de 3 L/dk oksijen akış hızı ile sırasıyla (a) 10 dk , (b) 20 dk ve (c) 30dk üretilmiş ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri.....	51
Şekil 6.6.	300°C'de 5 L/dk oksijen akış hızı ile sırasıyla (a) 10 dk , (b) 20 dk ve (c) 30dk üretilmiş ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri.....	52
Şekil 6.7.	400°C'de 1 L/dk oksijen akış hızı ile sırasıyla (a) 10 dk , (b) 20 dk ve (c) 30dk üretilmiş ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri.....	54
Şekil 6.8.	400°C'de 3 L/dk oksijen akış hızı ile sırasıyla (a) 10 dk , (b) 20 dk ve (c) 30dk üretilmiş ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri.....	55
Şekil 6.9.	400°C'de 5 L/dk oksijen akış hızı ile sırasıyla (a) 10 dk , (b) 20 dk ve (c) 30dk üretilmiş ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri.....	56
Şekil 6.10.	200°C'de 30 dk süreyle sırası ile (a) 1 L/dk , (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk gaz akış hızlarında üretilmiş ZnO ince filmlerinin kesit görüntüleri.....	58
Şekil 6.11.	300°C'de 30 dk süreyle sırası ile (a) 1 L/dk , (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk gaz akış hızlarında üretilmiş ZnO ince filmlerinin kesit görüntüleri.....	59

Şekil 6.12.	400°C'de 30 dk süreyle sırası ile (a) 1 L/dk , (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk gaz akış hızlarında üretilmiş ZnO ince filmlerinin kesit görüntüleri.....	60
Şekil 6.13.	200°C'de 30 dk süreyle sırası ile (a) 1 L/dk , (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk gaz akış hızlarında üretilmiş ZnO ince filmlerinin XRD paternleri.....	61
Şekil 6.14.	300 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin X-ışınları paterni.....	62
Şekil 6.15.	400 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin X-ışınları paterni.....	62
Şekil 6.16.	200°C'de üretilmiş ZnO ince filmlerinin ortalama tane boyutları.	65
Şekil 6.17.	300°C'de üretilmiş ZnO ince filmlerinin ortalama tane boyutları	65
Şekil 6.18.	400°C'de üretilmiş ZnO ince filmlerinin ortalama tane boyutları	66
Şekil 6.19.	200 °C'de 30 dk süreyle sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin AFM görüntüleri.....	69
Şekil 6.20.	300 °C'de 30 dk süreyle sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin AFM görüntüleri.....	70
Şekil 6.21.	400 °C'de 30dk süreyle sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin AFM görüntüleri.....	71
Şekil 6.22.	200 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin özdirenç değerleri.....	72
Şekil 6.23.	300 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin özdirenç değerleri.....	73
Şekil 6.24.	400 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin özdirenç değerleri.....	73

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Birincil(şarj-edilmez) piller.....	7
Tablo 2.2.	İkincil(şarj-edilebilir) piller.....	8
Tablo 4.1.	Çinko oksitin fiziksel özellikleri.....	29
Tablo 5.1.	Deneysel çalışma parametleri.....	41
Tablo 6.1.	200 °C’de 30 dk süre ile 1, 3 ve 5 L/dk akış hızında üretilmiş kaplamaların tekstür katsayıları.....	64
Tablo 6.2.	200 °C’de 30 dk süre ile 1, 3 ve 5 L/dk akış hızında üretilmiş kaplamaların tekstür katsayıları.....	64
Tablo 6.2.	200 °C’de 30 dk süre ile 1, 3 ve 5 L/dk akış hızında üretilmiş kaplamaların tekstür katsayıları.....	64

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Çinko oksit (ZnO), Kimyasal buhar biriktirme (CVD), Lityum-iyon pil, Anot malzemeleri, Si-wafer

Son yıllarda, enerji ihtiyacındaki artış, teknolojinin gelişimine bağlı olarak artmaktadır. Özellikle, taşınabilir elektronik cihaz kullanımına olan büyük talep, şarj edilebilir pil ihtiyacına neden olmaktadır. Buna paralel olarak, daha güvenli, daha hafif ve daha yüksek kütleli kapasiteye sahip li-ion piller ile ilgili olarak araştırma geliştirme çalışmaları yapılmaktadır.

Bu tez çalışmasında kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile lityum iyon pillere uygun anot malzemelerinin geliştirilmesi amacıyla ZnO kaplamalar incelenmiştir. Çinko oksit kaplamalar Si wafer üzerine yapılmıştır. Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle 200, 300 ve 400°C sıcaklıklarında 1, 3 ve 5 L/dk. saf O<sub>2</sub> akış ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Başlangıç malzemesi olarak çinko asetat dihidrat [Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O] kullanılmıştır. Kaplama süreleri 10, 20 ve 30 dk. olarak belirlenmiştir. Farklı sıcaklık, süre ve gaz akış hızının mikro yapıya, tane boyutuna, yüzey pürüzlülüğüne ve iletkenliğe olan etkileri taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), x-ışınları kırınım ölçeri (XRD) ve dört nokta elektriksel özdirenç test cihazları ile incelenmiştir.



# **DEVELOPMENT OF NOVEL ZnO ANODE FOR Li-ION BATTERIES BY CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION (CVD) METHOD**

## **SUMMARY**

Keywords: Zinc Oxide (ZnO), Chemical vapour deposition (CVD), Li-ion battery, Anode Materials, Si Wafer

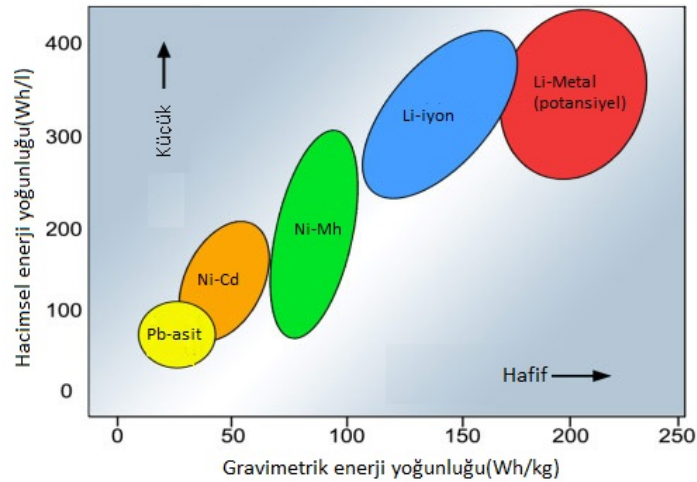
In recent years, the energy requirements is increasing correspondingly with the development of technology. Especially, great demand of using the mobile electronic instrument causes the requirement of rechargeable batteries. Concordantly research and development studies about Li-ion batteries which are safer, lighter and have the higher initial capacity are being done.

In this study, ZnO coating which was done by the chemical vapor deposition (CVD) method was investigated as a novel anode material for Li-ion batteries enhancement. Zinc oxide was coated on the Si wafer substrate. Chemical vapor deposition experimental studies carried out at 200, 300 and 400 °C for 10, 20 and 30 minutes. O<sub>2</sub> flow rates were 1, 3 and 5 L/min. As a starting material, zinc acetate dehydrates was used. Effects of temperature, time and flow rate on the micro structure, particle size, surface finish and conductivity were determined by scanning electron microscopy (SEM), Atomic force microscopy (AFM), X-Ray Diffraction (XRD) and 4-point probe resistivity.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Son yıllarda teknolojinin hızlı gelişimiyle enerjiye olan ihtiyaçta her geçen gün teknolojinin artışına paralel olarak artmaktadır. Günümüzde cep telefonu, diz üstü bilgisayar, kameralar ve PDA gibi taşınabilir elektronik cihazların kullanımının artmasıyla daha hafif, daha ucuz ve daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip alternatif enerji kaynaklarına olan ilgi de artmaktadır. Büyüyen bu elektronik sektörüyle lityum iyon pillere olan ilgi ve bu pilleri geliştirmeye yönelik çabalarda artmaktadır. Lityum diğer metallerle kıyaslandığında en düşük yoğunluğa ( $0,534 \text{ g/cm}^3$ ), en aktif elektrokimyasal potansiyele sahip ( $E_0 = -3,01 \text{ V}$ ) ve en yüksek enerji yoğunluğuna sahip ( $380 \text{ A saat/kg}$ ) bir metaldir. Bu özelliklerine bakıldığında yüksek enerji yoğunluğunun arandığı pil sistemleri için çok ideal bir metaldir [1, 2].

Lityum iyon piller diğer kurşun-asit, nikel kadmiyum, nikel-metal-hidrür gibi şarj edilebilir pillere göre daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir (Şekil 1.1). Lityum iyon piller ilk kez 1990 yılında Sony firması tarafından üretilmiş ve günümüzde çok yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 1.1. Şarj edilebilir pillerin gravimetrik ve hacimsel enerji yoğunlukları [1]

Günümüzde lityum iyon pilleri üzerinde yapılan çalışmalar ise lityum iyon pillerin bileşimi olan anot, katot ve elektrolitik çözeltiyi geliştirme amaçlıdır. Şarj edilebilir lityum iyon pillerde elektrolitteki iyonlar şarj/deşarj esnasında anot ile katot arasında devamlı bir hareket halindedir. Bu çevrim esnasında anot ve katot devamlı bir reaksiyon meydana gelmektedir. Bu yüzden anot ile katot birbirine çok uyumlu olmak zorunda ve bu çevrimler esnasında meydana gelen reaksiyonlardan hasar almaması geliştirilecek anot ile katotlar için önemli bir husustur.

İlk üretilen lityum iyon pillerde  $TiS_2$  katot ve metalik lityum anot olarak kullanılmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda katot için geliştirilen  $LiCoO_2$ ,  $LiNiO_2$  ve  $LiMn_2O_4$  kullanılmaya başlanmıştır. Anot malzemesi olarak ise günümüzde en çok grafit kullanılmaktadır. Grafitin yaklaşık 372 mAh/gr kütleli kapasite ve 820 Ah/l bir hacimsel yoğunluğa sahiptir. Eşitlik 1.1'de kütleli kapasitenin nasıl hesaplandığı verilmiştir. Eşitlik 1.2 ve 1.3'te ise bir lityum hücresinde şarj durumunda gerçekleşen reaksiyon verilmiştir. Eşitlik 1.4 ise eşitlik 1.1 yardımıyla anot malzemesi olarak grafit kullanımı için hesaplanan kütleli kapasite verilmiştir [3].

$$Kütleli Kapasite = \frac{N \times F}{M} \left( \frac{Kulomb}{gr} \right) \quad (1.1)$$

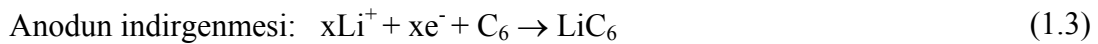
Bu eşitlikte;

$N$  = Anotta kullanılan elektron sayısı,

$F$  = Faraday Sabiti (96500 A.s/mol)

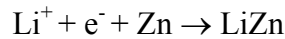
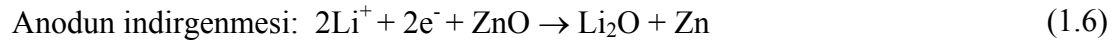
$M$  = Malzemenin bir molünün ağırlığı.

Karbon için şarj durumunda elektrotlardaki reaksiyonlar;



$$Kütlesel\ kapasite = \frac{\frac{1}{6} \times 96500\ A \cdot sn/mol}{3,6 \times 10^3\ sn/saat \times 12,011\ gr/mol} = 372\ mAh/gr \quad (1.4)$$

Günümüzde anot üzerine yapılan çalışmalarda grafitin yerine daha yüksek kütleli kapasiteye ve hacimsel yoğunluğa sahip ve katot ile uyumlu halde çalışabilecek alternatif bir anot malzeme üretmeyi amaçlamaktadır. Bu amaçla günümüzde anot üzerine yapılan çalışmalarda anot malzemesi olarak kalay oksit gibi yarı iletkenlerden kullanılmasıyla gerçekleştirilmektedir. ZnO 3,36 eV bant aralığına sahip iyi bir yarı iletkenidir. Li ile ZnO arasında oluşan reaksiyonlar eşitlik 1.5 ve 1.6'da verilmiştir. Eşitlik 1.7'de ise eşitlik 1.1'de verilen formül yardımıyla çinko oksidin kütleli kapasitesi hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi anot malzemesi olarak çinko oksit kullanıldığında hücrenin kütleli kapasitesi 988 mAh/gr olmaktadır ve bu değer neredeyse anot malzemesi olarak grafitin kullanıldığında hesaplanan değer 3 katıdır [4].



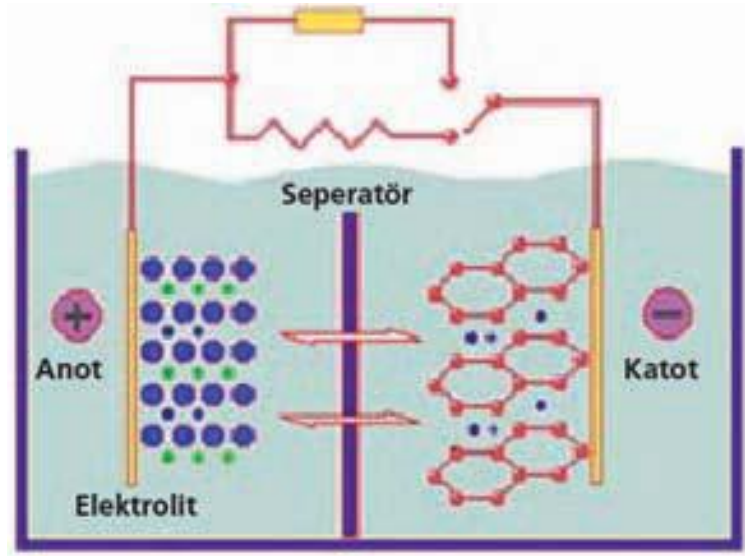
$$Kütlesel\ kapasite = \frac{3 \times 96500\ A \cdot sn/mol}{3,6 \times 10^3\ sn/saat \times 81,39\ gr/mol} = 988\ mAh/gr \quad (1.7)$$

Bu tez çalışmasındaki amaç lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılan grafitin yerine daha yüksek kapasiteye sahip alternatif anot malzemesi üretmektir. Bu çalışmada ZnO ince filmler kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) ile üretilmiştir. Üretilen bu filmlere sürenin, sıcaklığın ve gaz akış hızının kristal yapısına, tane boyutuna ve iletkenlik değerlerine olan etkileri incelenmiştir. Elde edilen ince filmler taramalı elektron mikroskobu (SEM), x-ışınları kırınımı ölçeri (XRD), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve dört noktalı elektriksel iletkenlik testleri ile karakterize edilmiştir.

## BÖLÜM 2. PİLLER VE PİLLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

### 2.1. Pilin Tanımı

Piller genel olarak kimyasal reaksiyon sonucu ortaya çıkan enerjiyi elektrik enerjisine çevirebilen kimyasal devrelerdir [5]. Bu tür reaksiyonlar, elektronların bir malzemeden ötekine elektrik devresi yardımıyla taşınması ile gerçekleşir [6]. Performansı yüksek, uzun ömürlü ve düşük maliyetli pil üretmek amacıyla çeşitli pil sistemleri üzerine sürekli olarak araştırma yapılmaktadır. En çok kullanılan pil türleri ise nikel kadmiyum, nikel metal hidrür, kurşun asit (akü), alkali piller ve lityum bazlı pillerdir. Şekil 2.1’de bir pil hücresi dört ana bileşeni görülmektedir [7].



Şekil 2.1. Pil hücresinin şematik görünümü [8]

a) Pozitif elektrot: Elektriksel akımın yaratılmasını sağlayan aktif bir maddedir. Deşarj esnasında azalabilen, oksit, sülfid veya herhangi bir bileşikten oluşan bir elektrottur. Bu elektrot batarya deşarj olurken, dış devreden elektron tüketir. Kurşun-

oksit ve nikel-oksit-hidroksit pozitif elektrotlara örnektir. Elektrot malzemeleri katı haldedir.

b) Negatif elektrot: Elektriksel akımın yaratılmasını sağlayan aktif bir maddedir. Deşarj esnasında, oksitlenebilen metal veya alaşımdan oluşur. Bu elektrot batarya deşarj olurken, dış devrede elektron üretir. Kurşun ve kadmiyum negatif elektrotlara örnektir. Negatif elektrot malzemeleri de batarya hücrelerinde katı halde bulunur. Bazı lityum-iyon bataryaların negatif elektrotları oksitlenmeyi önlemek için alüminyumdan imal edilmektedir.

c) Elektrolit: Elektriksel akımı iletebilen ve hareket edebilen yüklü parçacıklardan oluşan bir çözeltilidir. Elektrolit, elektrot reaksiyonlarında yer alan iyonlar için yüksek ve seçici iletkenlikte olmalıdır ama deşarj olayını engelleyebilmek için elektronları iletmemelidir. Elektrolitler sıvı, jel veya katı maddeler olabilirler, ayrıca bataryanın tipine göre asidik veya alkalın olabilirler. Kurşun-asit ya da nikel-kadmiyum gibi geleneksel bataryalarda sıvı elektrolitler kullanılır. Nikel metal-hidrür ve lityum-iyon gibi daha geliştirilmiş bataryalar jel, macun veya reçine şeklinde elektrolit kullanmaktadır. Lityum-polimer bataryalar ise katı halde elektrolitler kullanır.

d) Speratör(Ayırıcı): Farklı kutuplardaki elektrotları fiziksel olarak ayıran, elektriksel olarak yalıtıcı bir tabakadır. Ayırıcılar, elektrolitlerin iyonlarını geçirmeli ve elektroliti saklayıp hareketsiz tutabilecek fonksiyona sahip olmalıdır. Bugün kullanılan ayırıcılar sentetik polimerlerden yapılmaktadır.

## **2.2.Pil Çeşitleri**

Piller elektriksel olarak şarj olabilme yeteneklerine göre birincil (şarj-edilemez) ve ikincil (şarj-edilebilir) olmak üzere iki sınıfta incelenebilir [9].

### **2.2.1.Birincil (şarj-edilemez) piller**

Birincil tip bataryalar şarj-edilemez olduklarından bir kez deşarj olduktan sonra bir daha kullanılamazlar. Birincil piller geniş ölçüde taşınabilir uygulamalarda kullanılır.

Genel olarak %80 pil tuzlarından oluşmaktadır. Avantajları; bakımlarına gerek yoktur, geniş ölçüde çeşitli boyutlara sahiptirler, iyi raf ömrü, yüksek güvenlik seviyesi ve düşük ücretlidirler.

1940'lerde, Zn-C sistemleri ilk birincil pil için kullanılmıştır. Daha sonra, farklı sistemlerde geliştirilmiştir. Bunlardan bir tanesi HgO katot yapılı olandır, fakat bu pilde civanın çevreye verdiği zararlardan dolayı HgO katotlu pillerin üretiminden vazgeçilmiştir. Diğerleri özellikle lityum anot bazlı olanlar ise ticari uygulamalarda geniş ölçüde kabul görmüşlerdir.

Müşterilerin birincil pillerin performansındaki bu artış çalışmalarını hoşlarına gitmiştir. Özellikle, enerji, raf ömrü ve düşük sıcaklık kullanımı iyi bir seviyeye gelmiştir. Örneğin yaygın ve ucuz olan Zn-C hücrelerinin spesifik enerjileri 85 Wh/kg, enerji yoğunluğu 165 Wh/L, düşük operasyon sıcaklığı (-10 °C) ve kendinden deşarj olması oda sıcaklığında yıl boyunca %7'dir. Bazı çeşit lityum hücrelerin ise spesifik enerjileri >300 Wh/kg, -60 °C'de çalışabilirler ve raf ömürleri yaklaşık 10 yıldır.

Uzay ve askeri uygulamalar tarafından verilen destekler ile taşınabilir cihazların gelişim öncelikleri ile avantajları artırılmıştır. Daha ucuz ve özellikle yüksek enerji ihtiyacından dolayı standart Zn-C pillerin yerine alkali Zn-C piller geliştirilmiştir. Spesifik enerjileri ~150 Wh/kg ve enerji yoğunluğu ~400 Wh/L'dir. Bu nedenle yüksek performanslı alkali Zn-C kullanılmaya başlanmıştır.

Bunun dışında asıl önemli gelişme Zn/hava ve Li-anot sistemlerinde olmuştur. Onların yüksek enerjileri pil boyutunun küçültülmesi ile kabul edilmiştir, böylece taşınabilir cihazları gittikçe daha küçük bir hale getirmişlerdir. Ayrıca bu piller bakım gerektiren uygulamalardaki kullanımları için yeteri kadar güç yoğunluğuna sahip olmuşlardır. Bir diğer örnek düşük güç gerektiren uygulamalarda (hafıza ürünler ve medikal uygulamalar), aşırı dayanıklı ve uzun ömür için yeni kimyasallar geliştirilmiştir. Ticari olarak en çok kullanılan birincil pillerin nominal voltaj değerleri ve kullanılan anot, katot ve elektrolitler Tablo 2.1'de verilmiştir [10].

Tablo 2.1. Birincil (şarj-edilmez) piller [8]

<b>Ticari İsmi</b>	<b>Nominal Voltaj(V)</b>	<b>Anot</b>	<b>Katot</b>	<b>Elektrolit</b>
Karbon-Çinko	1.5	Çinko folyo	MnO	ZnCl <sub>2</sub> -NH <sub>4</sub> Cl
Çinko klorür	1,5	Çinko folyo	Elektrolitik MnO <sub>2</sub>	Sıvı ZnCl <sub>2</sub>
Alkali	1.5	Çinko tozu	Elektrolitik MnO <sub>2</sub>	Sıvı KOH
Çinko-hava	1.2	Çinko tozu	Karbon	Sıvı KOH
Gümüş çinko	1.6	Çinko tozu	Ag <sub>2</sub> O	Sıvı KOH
Lityum-magnezyum dioksit	3	Lityum folyo	MnO <sub>2</sub>	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> /LiClO <sub>4</sub>
Lityum-karbon monoflorür	3	Lityum folyo	CF <sub>x</sub>	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> /LiClO <sub>4</sub>
Lityum-demir sülfat	1.6	Lityum folyo	FeS <sub>2</sub>	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> /LiClO <sub>4</sub>

### 2.2.2. İkincil (şarj-edilebilir) piller

İkincil veya şarj-edilebilir pillerin kullanım alanları oldukça geniştir. En çok bilinenleri; otomotiv endüstrisinde marş, aydınlatma ve ateşleme sistemleri, acil durum ve yedek güç sistemleridir. Küçük ikincil bataryalar ayrıca oyuncaklar, aydınlatma, fotoğrafçılık, radyo gibi taşınabilir güç kaynaklarında ve bilgisayar, cep telefonları gibi elektronik cihazlarda kullanılmaktadır.

İkincil bataryaların uygulama alanları iki ana grupta incelenebilir:

Bir enerji depolama cihazı olarak kullanılan uygulamalarında, genelde asıl bir enerji kaynağı ile elektriksel olarak bağlı bulunmakta ve bu kaynak tarafından şarj edilmektedir. Bu uygulamaların örnekleri; otomotiv ve uçak sistemleri, acil ve yedek güç kaynakları, yük dengeleme için durağan enerji depolama sistemleridir.

İkincil bataryaların diğer uygulamalarında ise batarya birincil batarya gibi kullanılır, anca kullanıldıktan sonra tekrar şarj edilir. Örnek olarak; ekonomik olması açısından taşınabilir elektronik ve elektrik cihazlar(böylece yeni bir batarya yerine tekrar eskisi kullanılır) ve bazı durağan bara uygulamaları verilebilir.



İkincil pillerin tekrar şarj olabilmelerinin yanında yüksek güç yoğunluğu, düzgün şarj profili ve düşük sıcaklıkta iyi performans yetenekleri vardır. Bunların enerji yoğunlukları ve spesifik enerjileri ile birlikte şarj durumları birincil pillerden daha iyi olmasından dolayı daha fazla tercih edilirler. Şarj edilebilir piller örneğin lityum iyon piller yüksek enerji yoğunluğu, daha iyi şarj süresine sahipler ve karakterize edilmiş diğer performansları birincil pillere göre daha iyidir.

İkincil piller 100 yıldan fazla zamandır kullanılmaktadırlar. Kurşun-asit piller 1859 yılında Plante tarafından bulunmuştur. Hala geniş ölçüde kullanılan bu piller bir çok değişiklik ve geliştirmeye rağmen otomotiv sektöründe hala aynı şekilde kullanılmaktadır. Nikel-demir, alkali piller ilk elektrikli otomobilin güç kaynağı için 1908 yılında Edison tarafından geliştirilmiştir. Tablo 2.2.'de ikincil piller çeşitleri ve bu pillerin nominal voltaj değerleri, kullanılan anot, katot ve elektrolit malzemeleri verilmiştir.

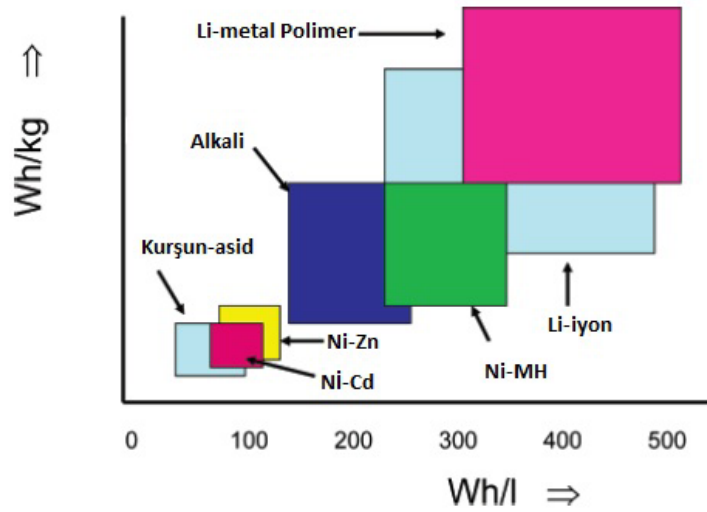
Tablo 2.2. İkinci l(şarj-edilebilir) piller [8]

<b>Ticari İsmi</b>	<b>Nominal Voltaj</b>	<b>Anot</b>	<b>Katot</b>	<b>Elektrolit</b>
Kurşun-asit	2.0	Kurşun	PbO <sub>2</sub>	Sıvı H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Nikel-kadmiyum	1.2	Kadmiyum	NiOOH	Sıvı KOH
Nikel-metal hidrat	1.2	MH	NiOOH	Sıvı KOH
Lityum iyon	4.0	Li(C)	LiCoO <sub>2</sub>	LiPF <sub>6</sub>

Hazneli nikel-kadmiyum piller 1909'da üretilmiş ve ilk olarak ağır iş endüstri uygulamalarında kullanılmıştır. Sinterlenmiş plaka tasarımı enerji güç kapasitesi ve enerji yoğunluğunun artmasına yol açmıştır ve böylelikle bu piller 1950'li yıllarda havacılık ve iletişim uygulamalarında kullanılmaya başlanmıştır. Daha sonrada geliştirilmiş sızdırmaz nikel-kadmiyum pillerin geniş ölçüde taşınabilir ve diğer uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır. Taşınabilir bu cihazlardaki piller ilk zamanlarda nikel-metal hidrür tarafından ve son zamanlarda yüksek spesifik enerji ve enerji yoğunluğundan dolayı lityum-iyon piller tarafından domine edilmiştir. Birincil pillere nazaran ikincil piller önemli performans gelişmesine uğramışlardır ve yeni piller ortaya çıkmıştır, bunlar; gümüş-çinko, nikel-çinko, nikel-hidrojen ve

lityum iyon pillerdir. Bu yeni sistemleri geliştirme çabaları elektronik uygulamalar ve elektrikli aygıtlar için yüksek performans gereksiniminden kaynaklanmaktadır [11].

Spesifik enerji ve enerji yoğunluğu nikel-kadmiyum piller için geçtiğimiz 10 yılda fazla bir gelişme göstermemektedir ve günümüzde bu değerler sırasıyla 35 Wh/kg ve 100 Wh/L civarındadır. Hidrojen depolayan alaşımların kullanımı aracılığıyla, nikel-metal hidrür pillerin performansı artırılmıştır ve bu pillerin spesifik enerjisi 75 Wh/kg ve enerji yoğunlukları 240 Wh/L'dir. En büyük performans artışı lityum iyon pillerde yüksek spesifik kapasitesi ile negatif elektrotta karbon kullanımı olmuştur. Küçük silindirik boyutlarda tüketici tarafından elektronik uygulamalarda kullanılan bu pillerin spesifik enerjileri 150 Wh/kg ve enerji yoğunlukları 400 Wh/L'dir Şekil 2.2'de ki dağılım ikincil pillerin spesifik enerjileri ile enerji yoğunluklarını göstermektedir.



Şekil 2.2. Spesifik enerji ve enerji yoğunluğuna göre ikincil piller [8].

### 2.3.Lityum iyon piller

Pillerdeki en büyük gelişimi yüksek enerji yoğunluğu ve uzun ömürlü olmasından dolayı lityum-iyon piller göstermiştir. Lityum-iyon pillerde yüksek-gerilim sağlayan, hafif ve iyi derecede iletken olan aktif lityum metali anot olarak kullanılır. Günümüzde lityum iyon piller cep telefonlarında, bilgisayarlarda, PDA'larda, askeri elektroniklerde, radyo gibi günümüzde en çok kullanılan elektronik aletlerde kullanılmaktadır. Lityum iyon pilleri avantajları aşağıda verilmiştir.

Lityum iyon pillerin avantajları;

- Yüksek enerji: Spesifik enerji yoğunluğu; ~200 Wh/kg; Enerji yoğunluğu ~400 Wh/L.
- Yüksek kullanım gerilimi; 3.6V
- Düşük deşarj oranı; < %10/ay
- Uzun çevrim sayısı; 1000 çevrimden daha fazla
- Geniş kullanım sıcaklığı Ni-Cd pillerde bulunan hafıza etkisinin olmaması

Lityum diğer metallere göre daha hafif, daha yüksek voltaja ve daha fazla enerji yoğunluğuna sahiptir. Lityum pillerle ilgili ilk çalışma 1958 yılında Haris tarafından yapılmıştır [12]. Bu çalışma 1970'li yıllarda çeşitli lityum hücrelerinin geliştirilmesine ve ticarileştirilmesine yol açmıştır. Bu yıllarda önemli sistemler şunlardır; lityum/kükürt oksit ( $\text{Li}/\text{SO}_2$ ), lityum-tiyonil klorür ( $\text{Li}/\text{SOCl}_2$ ), lityum-sülfiril klorür ( $\text{Li}/\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ), lityum-polikarbon monoflorür ( $\text{Li}/(\text{CFx})_n$ ) ve lityum-magnezyum dioksit ( $\text{Li}/\text{MnO}_2$ ).

1980'lerde ise şarj edilebilir lityum pilleri geliştirme denemelerine daha fazla çaba harcanmıştır. Bu çalışmalarda tekrar şarj edilebilir metalik lityum anotlar üzerinde durulmuştur. Çalışmalarda genellikle ilgili talihsiz olaylar meydana gelmiştir (sıklıkla yanma ve gaz çıkışı). Bu olay genellikle reaktif metalik lityumda meydana gelmiştir. Özellikle elektrolitik solüsyonu ile elektrolitik lityum kaplamada olmuştur Birincil ve ikincil lityum pillerde sıvı elektrolitten daha düşük iletkenliğe sahip suda çözünmeyen elektrolitler kullanılmıştır. Lityum elektrot reaksiyonlarında geniş kapsamlı bir çalışma yapılmıştır ve bu lityum-solüsyon ara yüzeyinde birçok modifiye edilmiş reaksiyon geliştirilmesini sağlamıştır [13].

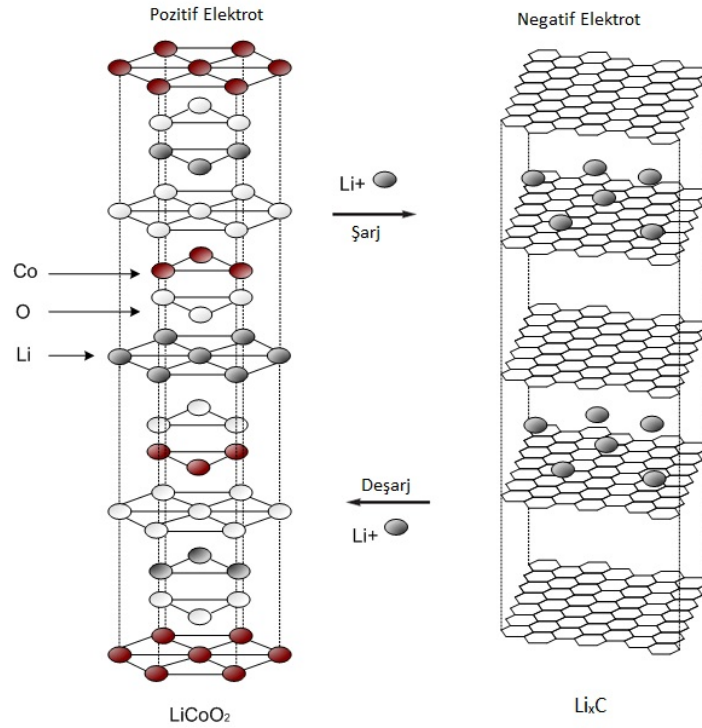
1970 ve 1980'li yıllarında şarj edilebilen lityum bataryaları için pozitif elektrotları geliştirme çalışmaları başlamıştır. Bu çeşit ilk hücre çalışmaları sırasıyla Exxon ve Moli Energy tarafından  $\text{Li}/\text{TiS}_2$  ve  $\text{Li}/\text{MoS}_2$  denemeleriyle gerçekleştirilmiştir. Bu sistemler düşük voltaja sahiptir, yaklaşık 2 volt. Whittingham yaptığı çalışmada ise  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  ve  $\text{MnO}_2$  kullanmıştır Bu sistemlerin hepsinde metalik lityum anot malzemesi olarak kullanılmaya devam edilmiştir [11].

Bu geçiş döneminden sonra yüksek voltaja sahip metal oksit kullanımı artmıştır ( $\text{Li}_x\text{MO}_2$ ; M: Ni, Co veya Mn). Bu malzemeler ticari lityum-iyon pillerde çok yaygın olarak kullanılan katotların temelini oluşturmuştur. Bu sıralarda lityum-iyon pil konsepti laboratuarda iki elektrotun arasına lityum iyonları koyularak test ediliyordu ve böylece kullanılacak lityum anodu elimine ediliyordu. Sonraki on yılda geliştirilmiş pil sistemlerindeki araştırma ve geliştirmeler ana sistemde var olan her elektrot arasına lityum iyonlarının girmesini ve devreden çıkmasını sağlamaya yönelmiştir. 1991 yılında Sony şirketi C/LiCoO<sub>2</sub> 'ten yapılmış ticari lityum iyon pili üretmiştir. Bu hücrelerin açık devre potansiyelleri 4.2V ve operasyon potansiyeli 3.6V'tur [11].

Ticari lityum iyon pillerin spesifik enerjileri ~200 Wh/kg ve enerji yoğunlukları ~400 Wh/L olmasından dolayı hassas uygulamalarda ağırlık veya hacimden dolayı çok talep edilmesine neden olmaktadır. Lityum iyon pillerin kendinden deşarj olma oranı çok düşüktür (<%10/ay) ve uzun çevrim süreleri vardır (1000 çevrimden daha fazla). Kullanım esnasında sıcaklık aralığının -20 C ile 40 C arasından olması ve şarj esnasında bu değerlerin -40 C ile 65 C arasından dolayı çok çeşitli uygulamalarda kullanılabilirler. Bir tek hücrenin voltajı yaklaşık olarak 2.5-4.2 V arasındadır, bu değer Ni-Cd veya Ni-MH hücrelerinin 3 katı değerindedir.

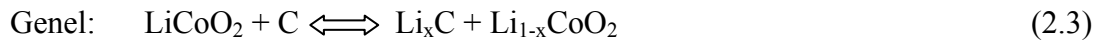
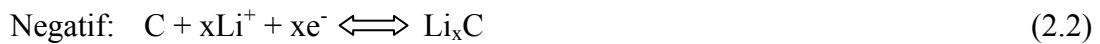
### 2.3.1. Lityum iyon pillerinin temel prensipleri

Lityum iyon piller negatif ve pozitif malzemeler arasına lityum iyon bileşiinin girmesiyle oluşmaktadır. Bu piller negatif ve pozitif elektrotlar arasında lityum iyonlarının değişimiyle oluşur. şekil 2.3'te şarj ve deşarj esnasında lityum iyonlarının nasıl hareket ettiği görülmektedir. şekil 2.3'te görüldüğü gibi şarj esnasında katottan ayrılan Li iyonları elektrolitten geçerek anoda gelirler ve anotla bileşik oluştururlar. Deşarj esnasında ise bunun tam tersi bu durum söz konusudur. Deşarj esnasında anottan ayrılan lityum iyonları elektrolitten geçerek katoda gelir ve burada katot malzemesi ile bileşik oluştururlar. Burada dikkat edilmesi gereken en önemli şey; katotta meydana gelecek reaksiyon esnasında katodun zarar görmemesi ve kristal yapısının bozulmamasıdır [14].



Şekil 2.3. Lityum iyon pil hücresinin şematik gösterimi [15].

Şekil 2.3'te C grafit gibi karbondan oluşan negatif elektrot malzemesini temsil etmektedir. Aşağıdaki denklemlerde ise anot ve katotta meydana gelen reaksiyonlar görülmektedir [5].



### 2.3.2. Lityum iyon pillerinde kullanılan negatif elektrot malzemeler

Günümüzde negatif elektrot olarak geniş yüzey alanına sahip kömür gibi amorf bir madde ya da grafit formunda karbon kullanılmaktadır. Grafitin karbon düzlemleri arasındaki kimyasalların absorpsiyonu uzun zamandır bilinmektedir. İncelemelerde lityumun grafit sayesinde  $\text{LiC}_6$  bileşiğine dönüşebildiği görülmüştür. Lityum referans elektrotuna göre gerilim, sıfırdan +1 V'a kadar değişmiştir. Karbonun kullanımı iki durumda idealdi. Birincisi; karbon kolayca bulunabilir ve düşük ağırlıkta ucuz bir maddedir. İkincisi; karbon lityumun önemli bir oranını işe yarar bir gerilimle alır,

böylece pozitif elektrotta bir geçiş metal oksidi ile eşleştğinde hücrede tam şarjlı durumda 4 V'dan başlayan ve deşarj süresince 3 V'a düşen bir gerilim oluşturur. Elektrottaki reaksiyon Eşitlik 2.4'deki gibi gerçekleşir [5].



### 2.3.3. Lityum iyon pillerinde kullanılan pozitif elektrotlar

Li-iyon pillerde pozitif elektrot anot için gerekli lityum iyonları sağlamaktadır. Günümüzde lityum-iyon hücrelerin çoğunluğunda pozitif elektrot olarak kobalt oksit kullanılır. Bunlar teknik açıdan en tatmin edici sonucu vermelerinin yanı sıra en pahalı olan elektrotlardır. Kobalt oksitli pozitif elektrotta gerçekleşen reaksiyon Eşitlik 2.5'te verilmiştir



Daha ucuz pozitif elektrot olarak nikel oksit kullanılabilir, ancak absorpsiyon desorpsiyon işlemi daha karmaşık gerçekleşir. Bu tip elektrot için reaksiyon Eşitlik 2.6'da gösterilmiştir



Bu pozitif elektrotlardan herhangi biri ile birlikte  $\text{LiC}_6$  negatif elektrotu birleştirildiğinde 3,6 V'luk nominal hücre gerilimi elde edilir. Gerilim açısından baktığımızda bir lityum-iyon hücresi 3 nikel kadmiyum veya 3 nikel metal hidrür hücreye denktir. Kullanılabilen diğer pozitif elektrotlar; mangan oksit bileşikleri  $\text{LiMnO}_2$  ve  $\text{LiMnO}_4$ 'dir. Mangan kolay bulunabilir, nikel ve kobalta göre daha ucuz ve zehirli olmadığı için lityum-iyon pillerde yaygın olarak kullanılırlar [5].

### 2.3.4. Lityum iyon pillerinde kullanılan elektrolitik malzemeler

Lityum iyon hücrelerinin performanslarının değerlendirilmesinde diğer önemli bir etken ise elektrolittir. Lityum aktif doğasına bağlı olarak lityum iyon pillerinde

organik bir elektrolit sistemi kullanılmalıdır. Elektrolit bileşimi ise ağırlıklı olarak organik bir çözücü içerisinde çözünmüş tuzlar ya da anyonlardır. Sıvı olmayan elektrolitler de günümüzde yoğun bir şekilde araştırılmaya devam etmektedir. Günümüzde ikincil lityum iyon pillerde elektrolit malzeme olarak sıvı polimerik elektrolitler de kullanılmaktadır. Lityum iyon polimer ve lityum polimer pilleri ticari olarak üretime geçmiş durumdadır. Lityum iyonunu iletebilen bir takım camlar ve seramikler de lityum iyon pillerinde katı hal elektrolit malzemesi olarak kullanılabilir. Lityum iyon piller için sıvı elektrolit sistemleri çok karmaşık olmakla birlikte lityum tuzlarının ve organik çözücülerin belirli bir kombinasyonunda kullanılmaktadırlar. Lityum tuzları zehirleyici olmamanın yanında termal, kimyasal ya da elektrokimyasal olarak kararlı olmalıdır. Bu niteliklere ilave olarak elektrolit malzemelerden beklenen diğer özellikler ise yüksek çözünürlüğe, iyon iletkenliğine sahip olmalı ve tüm hücre elemanları ile uyumlu çalışabilmelidir. En yoğun olarak kullanılan lityum tuzları  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  ve  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF})_3$  şeklinde sıralanabilir [16].

## **BÖLÜM 3.KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME (CVD) YÖNTEMİ**

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

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

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi buhar fazındaki kimyasal bir reaksiyondan ısıtılmış bir yüzey üzerine bir katının biriktirilmesi gibi tanımlanabilmektedir. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi bir buhar transfer prosesi olmakla beraber doğadaki atomlarla ilgilidir. Biriktirme çeşitleri atomların, moleküllerin ve bunların kombinasyonlarıdır. Ayrıca kimyasal buhar biriktirme iyon kaplama, moleküler buhar kaplama, püskürtme ve buharlaştırma gibi çeşitlerini de içermektedir. Ayrıca yeni proseslerin çoğu genişletilmiş plazma kimyasal buhar biriktirme ve aktif püskürtme gibi iki sistemin tamamen etkileşimi halindedir [17].

Kimyasal buhar biriktirme (CVD), oldukça eski bir prosestir. İlk pratik uygulaması olarak, 1880'lerde akkor lamba filamentlerinin dayanıklı hale getirilmesi için, filamentlerin karbon ya da metallerle kaplanması örnek verilebilir. Aynı yıllarda Ludwig Mond ve diğerleri saf nikel eldesi için CVD ile karbonil prosesini geliştirmişlerdir. Sonraki 50 yılda yavaş yavaş gelişen yöntem, tantal, titanyum ve zirkonyum gibi yüksek saflıkta refrakter metallerin üretimi için kullanılmış ayrıca çeşitli prosesler geliştirilmiştir (iyodür parçalanması, De Boer-Van Arkel prosesi; magnezyum indirgeme prosesi, Kroll prosesi). İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra



yöntem, araştırmacılar tarafından oldukça ilgi görmüştür. Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle ilgili önemli tarihler aşağıdaki gibidir [18];

- 1960:Kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve Fiziksel buhar çökeltimi (PVD) terimlerinin ortaya atılması
- 1960:Yarıiletken üretiminin gerçekleştirilmesi
- 1960:İş aletlerin TiC kaplaması
- 1963:Plazma Kimyasal buhar biriktirmenin elektronik endüstrisinde kullanılması
- 1968:Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile kaplanmış karbürlerin endüstriyel olarak kullanıma geçilmesi
- 1980:Elmas kaplamaların gerçekleştirilmesi
- 1990 ve sonrasında: Seramik ve metal birikimi için metal-organik kimyasal buhar biriktirme uygulaması ile;
- Enerji dönüşüm araçları (güneş pilleri)
- Opto ve mikro iletkenler için yarı iletkenler (III-V ve II-IV)
- Mikro elektronikler için yalıtkanlar ( $\text{SiO}_2$ , AlN gibi)
- Elektronikler için metalik filmler (W, Pt, Mo, Al, Cu gibi)
- Nötron adsorpsiyonu, termal şok, kimyasal reaksiyon, oksidasyon, aşınma koruyucu giysisi, katı kaplamalar için sıcağa dayanıklı seramik materyaller ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , TiN, elmas gibi)

Genel olarak bakıldığında kimyasal buhar biriktirme yönteminin avantajları dezavantajlarından daha ağır basmaktadır. Kimyasal buhar biriktirme çok yönlü bir biriktirme yöntemi olmakla beraber uygulamalarının geniş bir alanda kullanımına yönelik olarak kaplamalar, tek kristalli ve çok kristalli ince filmler, amorf yapılarda biriktirme ana proses metotlarını oluşturmaktadır. Kimyasal buhar biriktirmenin avantajları ve dezavantajları aşağıda verilmiştir.

Her yöntemde olduğu gibi kimyasal buhar biriktirme yönteminin de avantaj ve dezavantajları vardır. Kimyasal buhar biriktirme yönteminin avantajları şunlardır

- Biriktirme oranı kolaylıkla ayarlanabilmekle beraber düşük biriktirme oranlarının mikro-elektronik uygulamalarda kristal yapının oluşması için kullanılması. Ayrıca kalın korumalı kaplamaların oluşturulabilmesi için yüksek biriktirme oranları tercih edilmektedir.
- Konvansiyonel kimyasal buhar biriktirme tekniği için proses maliyeti endüstriyel uygulama açısından uygundur.
- Halojenürler, hidrürler ve organik metaller gibi başlangıç kimyasal maddelerinin kullanılabilmesiyle III-V ve II-IV grup elementleri, sülfürler, oksitler, nitrürler, karbürler ve metal içerikli maddelerin geniş bir spektrumda biriktirme yapmasına olanak sağlamaktadır.
- Düşük biriktirme sıcaklıkları ile istenilen faz altlık yüzeyi üzerinde büyüme, çekirdeklenme ve buhar faz reaksiyonları esnasında düşük enerjilerde biriktirme yapılabilmektedir. Ayrıca erime sıcaklıklarında ateşe dayanıklı materyaller üzerinde biriktirme yapılabilmektedir. Örneğin ateşe dayanıklı bir malzeme olan SiC (erime sıcaklığı 2700 °C) için 1000 °C’de kimyasal buhar biriktirme yapılabilmektedir.

Kimyasal buhar biriktirme prosesinin dezavantajları şu şekilde sıralanmaktadır:

- Proseste kullanılan gazlar patlayıcı, alev alabilen, aşındırıcı ve zehirleyici özelliklerinden dolayı kimyasal ve güvenlik açısından tehlike oluşturabilmektedir. Ancak bu dezavantajlar çeşitli kimyasal buhar biriktirme yöntemleri kullanılarak (Elektrostatik Püskürtmeli Buhar Biriktirme (ESAVD), Yanmalı Kimyasal Buhar Biriktirme (CCVD) gibi) bu tehlikeler azaltılmaktadır.
- Kontrollü stokiometri ile birden fazla başlangıç maddesinin kullanımı farklı başlangıç maddeleri farklı buharlaşma değerlerine sahip olduklarından dolayı çok bileşenli materyallerin biriktirme yapması için zordur [19].

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

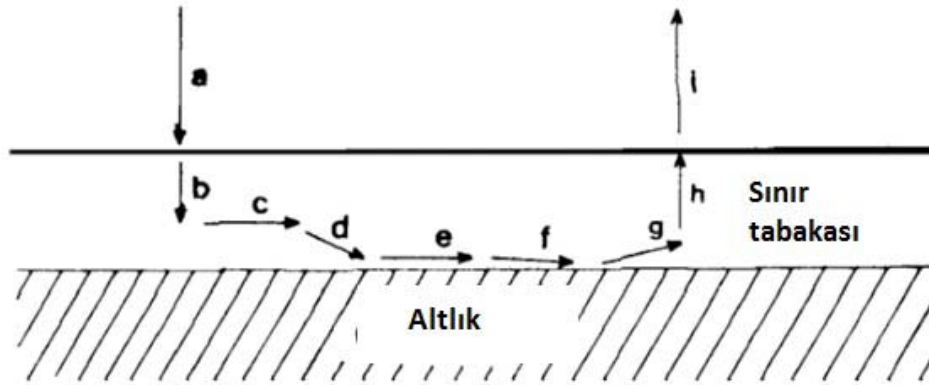
Kimyasal buhar biriktirme prosesi üzerinde etkili başlıca parametreler sıcaklık, basınç, reaktan gaz konsantrasyonu ve toplam gaz akışıdır. Kimyasal buhar biriktirme oksidasyon, redüksiyon ve hidroliz içeren kimyasal reaksiyonlardan ya da bunların bir kombinasyonu ile oluşurken altlık ile de katalizlenebilmektedir.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

Kaplama sıcaklığındaki biriktirme için kaplama prosesindeki termodinamik ve kinetik parametrelerin kontrol edilmesi kritik öneme sahiptir. Biriktirme sıcaklığı elde edilebilir ve korunabilir olmalıdır. Böylelikle altlık üzerinde oluşan reaksiyon gaz fazında olmayıp yaklaşık olarak mikro boyutunda olmaktadır. Sıcaklıklardaki küçük değişiklikler (yaklaşık 25 °C), reaksiyonu kinetiği ve kaplama ile elde edilen sonucu etkileyebilmektedir. Reaksiyon sıcaklığı ve altlık yüzeyine ulaşan reaktan gazların yeterliliği gaz difüzyonunu sınırlandırmaktadır. Ayrıca kaplamayı homojen olarak belirleyebilmek içinde önemlidir. Altlık yüzeyine reaktan gazların taşınımı reaktan-gaz kısmi basıncı, toplam reaktör basıncı, reaktör geometrisi ve altlık yapısı ile kontrol edilir.

Kimyasal buhar biriktirme prosesleri yüksek vakum için 1 atm. basıncında gerçekleştirilmektedir. Atmosfer basıncı ve prosesin ilerleyişi, kontrollü taşınım olması için sıklıkla göz önünde bulundurulur. Altlık sıcaklığının, gaz akış hızlarının, reaktör geometrisinin ve gaz akışkanlığı tabaka çapındaki taşınım parametresine etkisi vardır. Bu etkiler biriktirilmiş filmdeki yapı ve bileşimdir. Kimyasal buhar biriktirme reaktöründe hidrodinamikler üstündeki film bileşimi ve tane boyutunun bağlılığının azaltılması ile çoğu kimyasal buhar biriktirme prosesleri 1 atm basınç altında toplam gaz basınçları ile gerçekleşmektedir. Burada biriktirilmiş filmlerin özelliklerini belirlemede kimyasal reaksiyonlar daha önemlidir. Reaktördeki toplam basınç, reaktanın kısmi basıncı ve geri kazanım ürününün tamamen kontrollü olması istenmektedir. Burada altlık çevresinde altlık ürün gazlarının asıl miktarı ve

reaktördeki hareket alanı arasında bir bağ oluşur. Bundan dolayı altlık için reaktördeki en iyi gaz akışı yeterli biriktirme elde etmek için önemlidir [20].

Genel olarak kimyasal buhar biriktirme prosesi Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilmiş ve Şekil 3.1'de ki adımlar aşağıda açıklanmıştır.

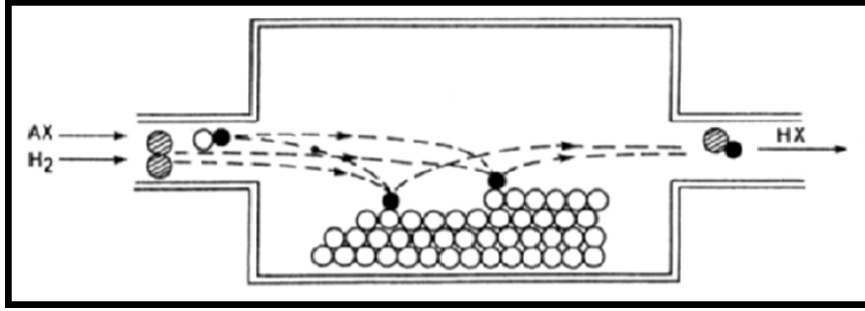


Şekil 3.1. Temel bir kimyasal buhar biriktirme prosesi [20].

- a) Gaz fazındaki reaktanların altlığın çevresindeki sınır tabakasına taşınımı
- b) Altlık yüzeyine sınır tabakası boyunca gaz fazındaki reaktanların taşınımı (difüzyon ve konveksiyonel akış)
- c) Altlık yüzeyine reaktanların adsorpsiyonu
- d) Kimyasal reaksiyon
- e) Çekirdeklenme
- f) Altlık yüzeyinden bazı reaksiyon ürünlerinin desorpsiyonu
- g) Sınır tabakası boyunca reaksiyon ürünlerinin gaz karışımı ile taşınımı
- f) Reaksiyon ürünlerinin sınır tabakasından taşınımı

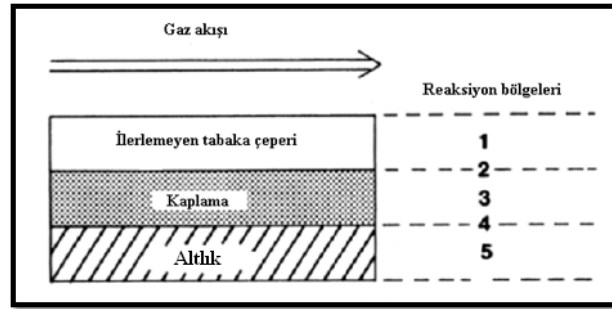
### 3.3. Kimyasal Buhar Biriktirme Yönteminde Önemli Reaksiyon Alanları

Bir kimyasal buhar biriktirme reaktöründe reaktan gazların etkileşimi Şekil 3.2.'de belirtildiği gibidir. Isıtılmış altlık yüzeyi üzerinde kimyasal reaksiyonlar gerçekleşmektedir.



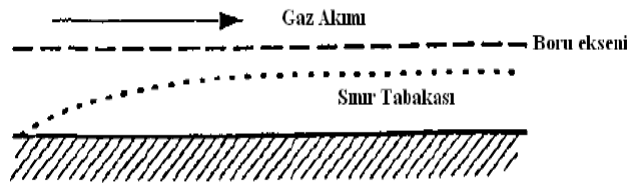
Şekil 3.2. Reaktan gazların birbirleriyle olan etkileşimleri [21].

Kimyasal buhar biriktirme yönteminde hem gaz akışları hem de sıcaklıktan ötürü beş önemli reaksiyon bölgesi bulunmaktadır. Kimyasal buhar biriktirme materyallerin özellikleri bu reaksiyon bölgelerinden arka arkaya gelen proseslerle etkilenmektedir. Biriktirme prosesi esnasında reaktan gazları ve reaksiyon sonucu oluşan gazlar tabaka çeperine doğru taşınmaktadır. Şekil 3.3’de belirtildiği gibi 1 nolu reaksiyon bölgesinde hem gaz akışı olur hem de buhar fazında homojen reaksiyon oluşabilmektedir. Bu reaksiyonlarda homojen çekirdeklenme sonucu istenmeyen heterojen çekirdeklenme oluşabilmektedir. Buna rağmen homojen çekirdeklenmenin tam olmadığı durumlarda kimyasal buhar biriktirme prosesleri için uygun olabilmektedir. Heterojen reaksiyonlar Şekil 3.3’de belirtildiği gibi 2 nolu bölgede gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonlar çoğu sistemlerde biriktirme oranını ve kaplama özelliklerini belirlemektedir. Kimyasal buhar biriktirme prosesi çok yüksek sıcaklıklar için kullanılmaktadır. Bunun anlamı çeşitli katı reaksiyonlar (faz değişimleri, çökeltme reaksiyonları, kristalizasyon, tane büyümesi gibi) proses esnasında 3 ve 5 nolu bölgelerde oluşabilmektedir. Şekil 3.3’de belirtilen 4 nolu bölge ise difüzyon bölgesi olarak adlandırılmakla beraber çeşitli orta fazlar oluşabilmektedir. Bu bölgedeki reaksiyonlar altlık üzerindeki kaplamanın adhezyonu için önem teşkil etmektedir [20].



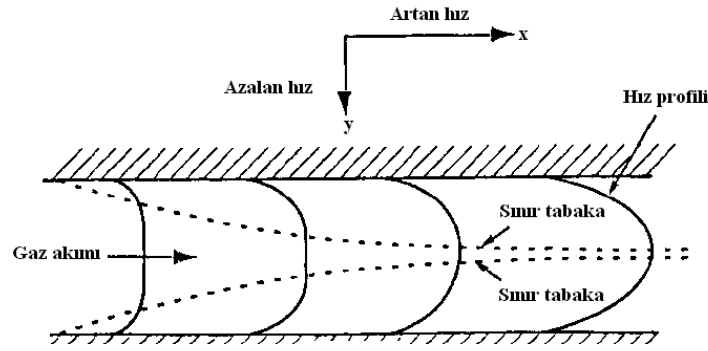
Şekil 3.3. Kimyasal buhar biriktirme reaktöründeki reaksiyon bölgeleri [20].

Kimyasal buhar biriktirme yönteminde sisteme verilen taşıyıcı gazlarında kaplama prosesine etkisi çok büyüktür. Yatay borusal reaktör içinden akan gazın/gaz karışımının davranışı akışkanlar mekaniği ile belirlenir. Akışkan akımını Reynolds sayısı karakterize eder. Kimyasal buhar biriktirmede akış çoğunlukla laminer olmakla beraber, bazı durumlarda konveksiyonel gaz hareketinden dolayı bozulur, bazı durumlarda ise türbülans akış olabilir. Laminer akış söz konusu olduğunda, borunun cidarından akış sıfırdır. Sınır tabakası, akış hızının sıfır olduğu bölge ile, hızın yığın akışkanın hızına eşit olduğu bölge arasındaki tabakadır (Şekil 3.4).



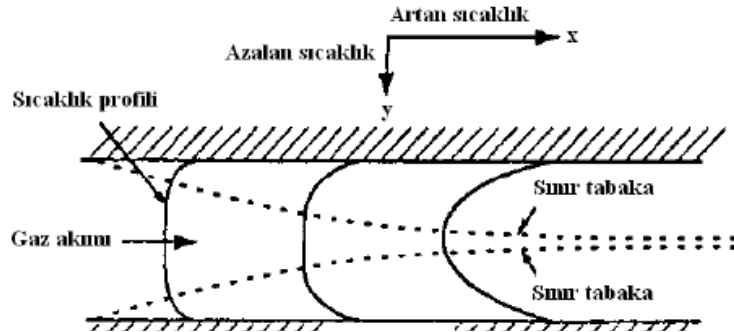
Şekil 3.4. Sınır tabakası [20].

Bu sınır tabaka, borunun girişinden başlayarak akış kararlı hale gelene kadar kalınlığı artar. Sınır tabakasının dışında olan gaz moleküllerinin, altlık yüzeyine ulaşabilmeleri için bu tabakadan içeri doğru difüze olmaları gerekir. Şekil 3.5'te yatay bir boruda hızın değişimi gösterilmiştir.



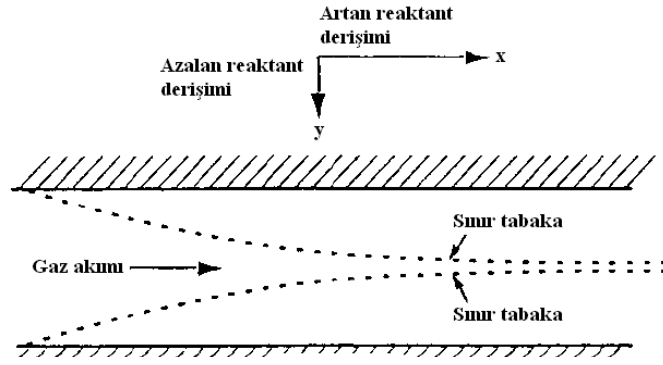
Şekil 3.5. Yatay bir borudaki hız profili ve sınır tabakanın gösterimi [20].

Daha önce de bahsedildiği gibi boru merkezinde hız en yüksekken, cidarlarda sıfırdır. Ayrıca boru girişinde hız profili daha sığdır ve akışla birlikte artar. Isıl sınır tabakası hidrodinamik sınır tabakasına benzerdir. Gaz molekülleri sıcak yüzeylerle temasa geçtiklerinde çok hızlı bir şekilde ısınırlar. Bu da dik bir sıcaklık profiline sebep olur. Ortalama sıcaklık boru boyunca artar. Şekil 3.6'da yatay bir borudaki sıcaklık profili ve sınır tabaka gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Yatay bir borudaki sıcaklık profili ve sınır tabakanın gösterimi [20].

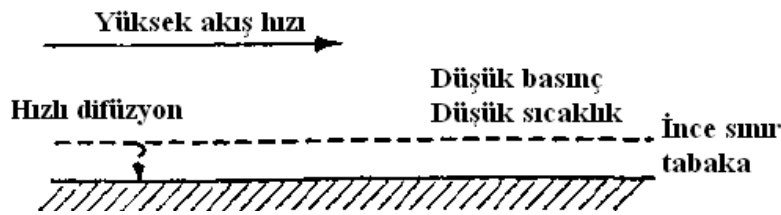
Reaktan gazlar boru boyunca ilerledikçe, kademeli olarak derişimleri azalır. Bununla birlikte sınır tabakadaki yan ürün derişimi de kademeli olarak artar. Bunun anlamı borunun bir noktasında reaktan gaz derişimi sıfır olduğundan çökelme duracaktır. Şekil 3.7 'de reaktan derişimleri gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Yatay bir boruda reaktan derişimi ve sınır tabakanın gösterimi [20].

Gaz akış hızı, sıcaklık ve reaktan derişim sınır tabakaları bazı durumlarda çakışabilir. Yavaş tepkimelerde hız ve sıcaklık profilleri daha erken bir basamakta gelişirken, çökelme tepkimesi daha uzak bir bölgeye yayılır.

Kimyasal buhar biriktirme için hız kısıtlayıcı basamak genellikle yüzey tepkimesi ya da kütle aktarımı olur. Yüzey tepkimesi kısıtlayıcı basamak olduğunda, tepkime hızı, var olan reaktan gaz miktarına bağlıdır. Örneğin bir kimyasal buhar biriktirme sisteminde düşük sıcaklık ve basınçta çalışıldığında, tepkime yavaş gerçekleşir. Sıcaklık azaldıkça tepkime hızı sabiti dolayısıyla tepkime hızı azalır. Basınç azaldıkça sınır tabaka kalınlığı azaldığından, difüzyon katsayıları büyük olur. Böylece reaktanlar yüzeye kolaylıkla ulaşır. Şekil 3.8'de hız kısıtlayıcı basamağın yüzey tepkimesi olduğu durum gösterilmiştir.

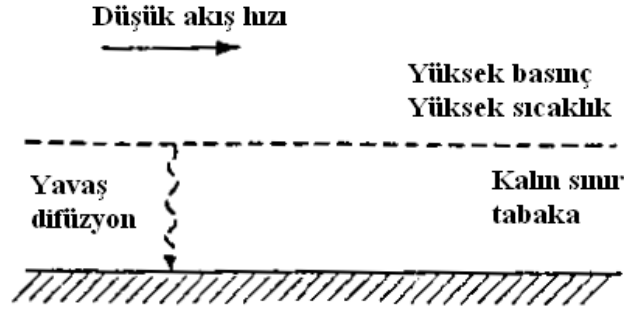


Şekil 3.8. Hız kısıtlayıcı basamağın yüzey tepkimesi olması durumu [20].

Kütle aktarımının hız kısıtlayıcı basamak olduğu durumda, reaktanların sınır tabakaya difüzyonu ve oluşan yan ürünlerin sınır tabakadan dışarı difüzyonu kontrol edici parametrelerdir. Bu durum, genellikle basınç ve sıcaklık yüksek olduğunda gerçekleşir. Sonuç olarak gaz akış hızı düşük ve sınır tabaka kalınlığı büyüktür. Bu da reaktanların sınır tabakaya difüzyonunu zorlaştırır. Bununla birlikte, sıcaklık



yüksek olduğundan parçalanma hızı yüksektir ve yüzeye ulaşan moleküller çok hızlı bir şekilde tepkimeye girer. Şekil 3.9'da hız kısıtlayıcı basamağın kütle aktarımı olduğu durum gösterilmiştir [18].



Şekil 3.9. Hız kısıtlayıcı basamağın kütle aktarımı olması durumu [20].

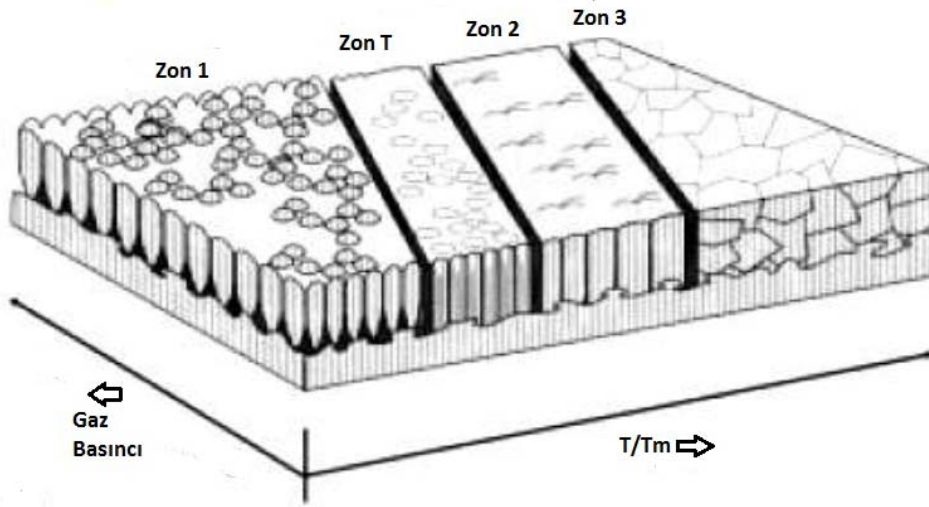
### 3.4. Kimyasal Buhar Biriktirme Yönteminde Arayüzey ve Tabaka Oluşumu

Kaplama tabakasını oluşturan elemanların ve altlık yüzeyinin özellikleri önemli ölçüde tabaka büyümesini belirler. Tabakayı meydana getiren taneciklerin özellikleri olarak, kütlesi, kimyasal bileşimi, hızı, katı yüzeye çarpma ve geliş açısı sayılabilir. Reaksiyon gazları ve katı yüzey arasındaki karşılıklı etkileşim doğrudan tabaka özelliklerini etkilemektedir.

Kaplama tabakası oluşurken, yüzeye gelen atomlar ya geri saçılır veya boş kalmış atom noktalarına difüze olur. Bu durum difüzyonun olduğu yerde kararlı bir çekirdek oluşuncaya veya daha önce bulunan çekirdekte birikme gerçekleşinceye kadar devam eder. Kaplama tabakasının oluşmasında çekirdek yoğunluğu ve çekirdek büyümesi arayüzeydeki temas alanını belirler ve böylelikle doğrudan yapışma mukavemetinden sorumlu olur.

Buhar fazından biriktirilmiş kaplamalarda tabaka morfolojisi önce Movchan ve Demshin tarafından üç farklı morfoloji zonundan oluşan bir modelde ortaya konulmuştur. Bu ilk modelde, kaplama sıcaklığının üretilen kaplamanın ergime sıcaklığına oranı ( $T_{su}/T_s$ : homolog sıcaklık) parametre olarak kullanılmıştır. Daha sonra Thornton bu modeli fiziksel buhar biriktirme (PVD) ile üretilmiş tabakalar için deneysel olarak geliştirmiştir. Homolog sıcaklık yanında argon kısmi basıncı da ek

parametre olarak modele dahil edilmiştir. Movchan ve Demchshin'in modeli Thornton tarafından T (geçiş) zonu ilave edilerek geliştirilmiştir. Bu modeldeki 1, 2 ve 3 numaralı zonlar üzerinde geniş ölçüde ittifak vardır. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilen kaplamalarda homolog sıcaklık ve gaz kısmi basıncına bağlı olarak elde edilen büyüme morfolojisi şematik olarak Şekil 3.10'da gösterilmiştir [21].



Şekil 3.10. Thornton modeli [21]

Thornton modelinde tanımlanan zonlar şunlardır:

**Zon 1:** Düşük kaplama sıcaklıklarında biriken tanecikler, düşük bir yüzey pürüzlülüğü sağlar. Az olan çekirdeklenme noktalarından büyüyerek kolonsal şekilde kristalleşmeye doğru artan bir genişlemeyle büyüme yönünde kaba bir üst yüzey oluşuncaya kadar büyürler. Bu tabakalar poroziteli, düşük yoğunluklu ve yüksek iç gerilmeye sahiptir.

**Zon T:** Artan yüzey difüzyonuyla yoğun mikroyapılı ve fiber şekilli tabakalar elde edilir.

**Zon 2:** Bu bölgede üst yüzey difüzyonu tabaka büyümesinde belirleyicidir. Çekirdek yerlerinin sayısal büyüklüğü etkilidir ve artan sıcaklarda artan kolon çapıyla kalınlaşır.

kolonsal bir yapı oraya çıkar. Tabakalar yoğunlaşır ve daha az yüzey pürüzlülüğü gösterir.

Zon 3: Tabaka büyümesinde hacimsel difüzyon etkilidir. Böylece düzgün yüzeyli daha yoğun iç yapılar meydana gelir. Zon 3 bölgesindeki tane yapısı ise eş eksenli taneler ve epitaksiyel büyümeler ile tanımlanır [21].

## **BÖLÜM 4. ÇİNKO OKSİT (ZnO)**

### **4.1. Çinko Oksitin Tarihsel Gelişimi**

Çinko oksit önceleri sadece boya maddesi olarak kullanılır ve beyaz çinko çin beyazı veya çiçek beyazı olarak adlandırılırdı ve çinko oksit bakırın eritilmesinden ortaya çıkan bir yan ürün olarak bilinmekteydi. Romalılar ise cadmia olarak adlandırmışlar ve prinç elde etmekte ve merhem yapımında kullanmışlardır. Bununla birlikte Roma'daki tüm kimyacılar cadmia'nın altına dönüştürülebileceğini düşünmüşlerdir.

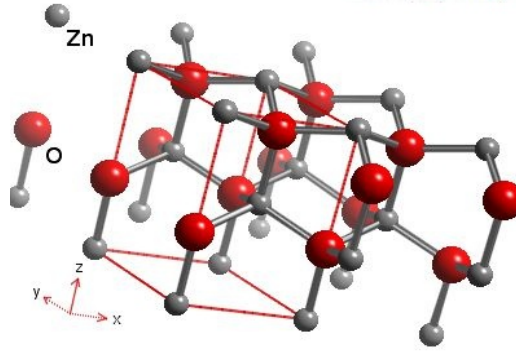
18. yüzyılın ortalarında, Alman kimyacı Cramer cadmia'nın metal çinkonun yanmasından (ısı ve ışık veren oksitlenme) elde edildiğini keşfetmiştir. Courtois Fransa'da 1781'de beyaz çinkoyu üretmeye başladı, fakat 1840'a kadar sanayide kullanılmadı, Bu tarihten itibaren Reclaire tarafından sanayide kullanılmaya başlanmıştır. Sülfür gazından etkilenmemesi (siyahlaşmaması), toksit madde içermemesi ve iyi saklanabilmesi nedeniyle kurşun oksidin yerini almıştır.

1850'li yıllarda New Jersey deki S. Wethrill şirketi tarafından geliştirilen metot ile fırın içinde yüksek ısıda çinkoyu ısıtarak çinko kuru haline getirdiler ve fırın dışına çıkarılan kor halindeki çinkonun havadaki oksijenle temasa geçmesiyle çinko oksit elde etmişlerdir. Bu metot geliştirilmiş fakat günümüzde yaygın olarak kullanılmamaktadır. 19. yüzyılın ikinci yarısında, kauçuğun ebonitleştirme mekanizmasını kısaltmak için kullanılmış, 1906 yılında ilk ebonitleştirme organik hızlandırıcılarının bulunması ile bu malzemelerin içinde aktivatör görevi gören çinko oksidin önemini artırmıştır [22, 23].

## 4.2. Çinko Oksit Bileşiğinin Özellikleri

Optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı metal oksit yarıiletken filmler son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmakta ve oldukça ilgi çekmektedir. Çinko oksit, doğada mineral zinkit olarak bulunur. ZnO bileşiği hekzagonal yapıda kristalleşmektedir ve örgü sabitleri  $a= 3,24982 \text{ \AA}$ ,  $c= 5,20661 \text{ \AA}$ 'dur. ZnO birim hücrelerinin hekzagonal yapısında her Zn atomu birinci kabukta dört O atomu ve ikinci kabukta on iki Zn atomu ile çevrilmiştir. Çinko oksitin hekzagonal yapısı Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

ZnO yüksek elektriksel iletkenliğe ve oda sıcaklığında yaklaşık 3,3 eV'luk direk bant geçişli yasak enerji aralığına sahip bir yarıiletkendir. Dolayısıyla ince film formunda tüm görünür bölgede bu materyal saydam yapılabilmektedir. ZnO ferroelektrik olmayan bir bileşiktir ve oldukça büyük bir elektro-mekanik bağlanma katsayısına sahiptir. Bundan dolayı ZnO geciktirme (delay-line) cihazları ve yüzey akustik dalga cihazları (SAW) için bir transdüser olarak kullanılan ve iyi bilinen bir piezoelektrik malzemedir.



Şekil 4.1. Hekzagonal yapıdaki ZnO bileşiği [24].

ZnO n-tipi bir yarıiletkendir ve elektriksel özellikleri ısı ile veya uygun katkı ile tamamen değiştirilebilmektedir. Katkı atomu olarak genelde  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{In}^{+3}$  ve  $\text{Ga}^{+3}$  kullanılmaktadır. Çinkonun doğada bol miktarda bulunması ve ucuz bir malzeme oluşu çinko oksit ince filmlerin maliyetini düşürmektedir. Çinko oksit filmlerin görünür ışık bölgesinde saydam oluşu nedeniyle saydam iletken malzeme olarak çok büyük ilgi görmektedir. ZnO bileşiği görünür bölgede yaklaşık %80-%90 optik geçirgenliğe ve  $10^{-3}$ - $10^{+2} \text{ \Omega-cm}$  aralığında bir elektriksel dirence sahiptir.

Çinko oksit amfoterik bir bileşik olup, hem organik hem de inorganik asitlerle reaksiyona girer, aynı zamanda, hem alkaliler hem de amonyak çözeltisi içerisinde çözünerek çinko asetat oluşturur. CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S gibi asidik gazlarla kolay reaksiyon verir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda diğer oksitlerle tepkime vererek çinko ferrites gibi bileşikler oluşturur. Çinko oksit 300 °C'ye kadar ısıtılınca rengi beyazdan sarıya döner. Tek veya üç değerlikli element parçacıkları kristal örgüsü içine girdiğinde de yarıiletken özelliğini sürdürür. Çinko oksitin bazı fiziksel özellikleri Tablo 4.1'de verilmiştir [25].

Tablo 4.1. Çinko oksitin fiziksel özellikleri [25].

Kristal Yapısı	Hegzagonal Wurtize
Yoğunluk	5,61-5,68 g / cm <sup>3</sup>
Erime sıcaklığı	1975 °C
Isı sığası (kapasitesi)	25 °C' de 40,26 j mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> 100 °C' de 44,37 j mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> 1000 °C' de 54,95 j mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Kırılma indisi	(n): 1,95-2,10
Isıl iletkenlik	25,2 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Mohs sertliği	4-4,5
Band genişliği	3,37 eV ( 300K)

Katkılanmamış çinko oksitte n-tipi iletkenlik stokiometriden sapmadan dolayı meydana gelir. Araya sıkışmış oksijen ve çinko eksiklikleri olası akseptör düzeyleri yaratabilmesine karşın, serbest yük taşıyıcılar oksijen boşlukları ve interstitiyal çinko ile bağlantılı olarak donör düzeylerden kaynaklanır. Hazırlama metodu ne olursa olsun, bütün katkılanmamış ZnO iletken filmler uzun vadede kararsız elektrik özelliklere sahiptirler. Bu durum oksijenin kimyasal olarak adsorbsiyon olması ve sonra da desorbsiyon olması nedeniyle ZnO filmlerinin yüzey iletkenliğinde değişiklik meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. ZnO filmlerinin elektrik özellikleri büyük ölçüde kaplama metoduna, ısıl işleme ve oksijenin kimyasal adsorbsiyonuna bağlıdır.

### 4.3. Çinko Oksit İnce Filmlerinin Kullanım Alanları

Saydam ve oldukça iletken ince film çalışmaları gerek endüstride gerekse araştırma çalışmalarında çok geniş kullanım alanları sebebiyle bu alandaki çalışmalar yoğunlaşmıştır. Maliyeti düşürmek ve alternatif malzeme eklemek için yapılan çalışmalar sonucunda çinko oksit ve çinko oksit esaslı filmlerin benzer özelliklere sahip olduğu ve benzer uygulama alanlarında kullanılabileceği görülmüştür.

Kaplamaların elektronik cihazlarda çok yaygın uygulama alanları bulması bu malzemelerin film oluşturma ve yapısal özelliklerine ilişkin araştırmalarda ilgi çekmiştir. Burada örnek olarak, güneş pilleri, güneş ısı kollektörleri, gaz sensörleri gibi elektronik cihazlar sayılabilir. Bu malzemelerin, kızıl ötesinde yüksek yansıtıcılık özelliklerinin yanı sıra güneş spektrumunda yüksek oranda saydam oluşları bunları saydam ısı yansıtan malzemeler olarak oldukça çekici kılmaktadır.

Optik iletişim sistemlerinde son zamanlarda 1,3  $\mu\text{m}$ 'lik ışık kaynaklarından yararlanılması yakın IR fotoelektrik ve ışık yayan cihazlarda yoğun ilgi görmüştür. ZnO esaslı ince filmler (Al, In vb. ile katkılanan filmler) ayrıca bu yakın IR dalga boyu aralığında çalışan cihazlar için bir saydam ve iletken elektrot olarak da kullanılabilir.

ZnO uygulamaları geniş ölçüde sensor uygulamalarında kullanılır çünkü kimyasal şartlarda yüksek hassasiyete sahiptirler. Nano yapıların yüksek yüzey alanları avantajlardır ve elektronik uygulamalarda yüzey işlemleri ile güçlü bit etkisi vardır. ZnO nano-tellerin (nano-wire) oda sıcaklığındaki yüksek hassasiyeti ispatlanmıştır. Bunun yanında son yıllarda en çok kullanım alanlarından biride LED (light-emitting-diode) ve lazer uygulamalarıdır.

Ana uygulama alanlarının yanı sıra saydam iletken filmler artık arabaların ön camlarını dondan ve buğulanmaktan korumak için rezistans tabakalarının üretimi, opto-elektronik cihazların geliştirilmesinde ışık ileten cihazlar, optik dalga güdümlü elektro-optik modülatörler, foto-elektrokimyasal pillerde fotokatot, yörüngeli uydularda sıcaklık kontrol kaplamaları üzerinde antistatik yüzey tabakaları ve

elektrolüminans uygulamalarda yüzey tabakaları gibi birçok diğer uygulamalarda da kullanılmaktadır.

#### 4.4. Çinko Oksit Üretim Yöntemleri

Optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı metal oksit yarıiletken filmler son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmakta ve oldukça ilgi çekmektedir. Bunların içinde en ilgi çekenlerden biri çinko oksittir. Sadece optik ve elektriksel değil bunun yanında akustik özellikleri piezoelektrik özellikleri gibi birçok özelliğinden dolayı çinko üstünde son yıllarda birçok çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda farklı üretim yöntemleri ile yüksek kaliteli ince filmler başarıyla üretilmiştir. Çinko oksit üretimi için kullanılan üretim yöntemleri aşağıda verilmiştir [26].

- Kimyasal spreyliz
- Sol-jel tekniği
- Termal oksidasyon (ZnS veya Zn'den)
- Püskürtme yöntemleri
- Kimyasal buhar biriktirme (CVD)
- Metal-organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD)
- Sıçratma yöntemleri
- Kesikli (pulse) lazer biriktirme
- Moleküler demet epitaksiyel (MBE)

##### 4.4.1 Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle çinko oksit üretimi

Diğer üretim yöntemlerine göre kimyasal buhar biriktirme yöntemi daha basit sistem olduğundan kolaylıkla ZnO üretimi gerçekleştirilmektedir. Sadece basit değil aynı zamanda diğer sistemlere göre nispeten daha ekonomik, iyi yapışma mukavemeti ve çok homojen bir kaplama elde edilebilmesi gibi özelliklerinden dolayı da tercih edilmektedir. Bu nedenlerden dolayı bu çalışmada kimyasal buhar biriktirme yöntemi tercih edilmiştir.



Kimyasal buhar biriktirme yönteminde çok çeşitli başlangıç malzemeleri kullanılır. Kullanılan başlangıç malzemeleri klorlu bileşikler, hidratlı bileşikler ve halojenür bileşikler şeklindedir. Bazı uygulamalarda ise Zn tozunun kullanımı literatürde yer almıştır. Başlangıç malzemesi seçiminin en önemli etkenleri maliyeti, güvenli oluşu, saflığı, büyüme oranı ve gerçekleşecek reaksiyonlardır [26, 27].

Dietil-çinko [ $(\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-DEZ})$ ] en çok kullanılan Zn başlangıç malzemelerinden bir tanesidir. Dietil-çinkonun kullanılmasının en büyük nedeni çok homojen reaksiyon vermesidir. Ama diğer yandan çok pahalıdır. Bunun dışında kullanılan başlangıç malzemeleri şunlardır; çinko piropiyonat [ $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2$ ], dimetil-çinko [ $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ ], çinko-asetat [ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ], çinko asetil-asetonat [ $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ]’tır.

Bu çalışmada çinko asetat-dihidrat [ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] kullanılmıştır. Çinko asetat-dihidrat  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ’de dihidrat suyunu kaybederken,  $237\text{ }^\circ\text{C}$ ’de ise ergir. Çinko asetat-dihidrattan, çinko oksit elde edilmesine kadar geçen reaksiyon denklemleri aşağıda verilmiştir [28].



Oksidasyon işleminin gerçekleştirmesi ve taşıyıcı olarak en çok reaktif olan yüksek saflıkta  $\text{O}_2$  kullanılmaktadır. Bunun dışında oksidasyon ve taşıyıcı gaz olarak kullanılan ve saf oksijene göre daha az reaktif olan oksidasyon ürünleri şunlardır; karbondioksit ( $\text{CO}_2$ ), su buharı ( $\text{H}_2\text{O}$ ), hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), nitro-oksit ( $\text{N}_2\text{O}$ ), nitrojen-dioksit ( $\text{NO}_2$ ) ve nitrojen-monooksit ( $\text{NO}$ )’tir. Bazı kullanılan bileşikler hidratlı olduğundan sadece taşıyıcı gaz yardımıyla reaktöre taşınmaktadır. Bu taşıyıcı gazlar argon (Ar) ve azot ( $\text{N}_2$ )’tur [26].

İlk zamanlar kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile yapılan ZnO oksit uygulamalarında Coring 7059 camı ve değişik yönlerde yönlenmiş safir altlıklar kullanılmıştır. 1998 yılından sonra bu altlık kullanımı genişlemiş ve a, c ve r-safir

altlık kullanılarak film üretilmeye devam edilmiştir. Daha sonraki çalışmalarda GaAs (001), GaP, Si, Si (111), GaN/c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GaN/Si (111) gibi çok çeşitli altlık kullanımı başlamıştır. Son zamanlarda ZnO, ZnO/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO/safir ve ZnO/Si altlıkları çok geniş ölçüde kullanılmaya başlanmıştır [26].

#### 4.5. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilmiş ZnO örnekleri

Yapılan literatür taramasında birçok farklı uygulamada kullanılmak üzere farklı kimyasal buhar biriktirme yöntemleri ile elde edilmiş birçok örnek vardır. Farklı üretim yolları üretilmiş çinko oksitlerin deneysel parametreleri ve sonuçları görülmektedir.

M. Paio ve arkadaşları [29] yaptıkları çalışmada atmosferik basınç kimyasal buhar biriktirme yöntemi (APCVD) yöntemi ile ZnO filmlerinin (100) yönündeki oryantasyonunu incelemişlerdir. Bu çalışmada Zn kaynağı olarak çinko asetat (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) ve oksijen kaynağı olarak ozon(O<sub>3</sub>) gazı kullanılmıştır. Yapılan çalışmada kaplama cam yüzeye 300 °C - 400 °C'de 25 °C aralıklarla kaplama yapılmıştır. Çinko asetat amonyum hidroksit içinde çözülerek N<sub>2</sub> gazı ile 100 ml/dk (sccm) hızla reaksiyon çemberine taşınırken ozon gazı 200 ml/dk hız ile reaksiyon çemberine taşınmıştır. Yapılan çalışmanın sonuçlarına göre sıcaklık 300-325 °C iken difraksiyon paternlerinde Zn(OH)<sub>2</sub> ve ZnO yapıları sırasıyla 29,4 ve 31,7 açılarında olduğu gözlenmiştir. Yapıda bulunan Zn(OH)<sub>2</sub>'nin tavlama ile çinko oksite çevrileceği belirtilmiştir. Depozisyon sıcaklığının artmasıyla oluşan yapının (100) yönünde yönlendiği gözlenmiştir.

Kazuiko Kaiya ve arkadaşları [30] yaptıkları çalışmada APCVD yöntemi ile safir (0001) yüzeyde ZnO kaplamanın büyüme ve optik geçirgenlik değerlerini incelemişlerdir. Zn kaynağı olarak ZnI<sub>2</sub> kullanılırken oksijen kaynağı olarak O<sub>2</sub> kullanılmıştır ve yapılan bu çalışma literatürde yapılan ZnCl<sub>2</sub> sistemi ile karşılaştırılmıştır. ZnCl<sub>2</sub> başlangıç malzemesi N<sub>2</sub> gazı ile 600 ml/dk hızla reaksiyon çemberine taşınırken kaplama sıcaklığı 750°C'dir. Yapılan deneyler sonucunda x-ışınları difraktometresine göre ZnI<sub>2</sub> sistemi de ZnCl<sub>2</sub> sistemi gibi hekzagonal ZnO yapısına sahiptir. Bu çalışmada sıcaklığın fonksiyonu olarak difraksiyon piklerinin

FWHM oranları gösterilmiştir. FWHM oranı artan sıcaklıkla düşmekte ve sıcaklık 750 °C'yi geçince arttığı tespit edilmiştir.. Minimum FWHM oranı 750 °C'de 20.2 dakika olarak elde edilmiştir.

Doyoung Kim ve arkadaşları [31] yaptıkları çalışmada Al dop edilmiş ZnO filmlerinin güneş hücrelerine etkisini incelemek için LP-CVD (low pressure chemical vapour deposition) yöntemi ile ince film kaplama yapmışlardır. Bu çalışmada altlık malzemesi olarak cam kullanılmıştır. Zn kaynağı olarak dietil-çinko (DEZ), oksijen kaynağı olarak su buharı ve dop edilecek alüminyum için trietil-alüminyum(TMA) kullanılmıştır. TMA ve DEZ için taşıyıcı gaz 20 ile 85 ml/dk değerleri arasında reaksiyon çemberine verilmiştir. Kaplama sürecince altlık sıcaklığı 140 °C'dir. Bütün kaplamalarda kaplama kalınlığı 2,4 µm civarında tutulmaya çalışılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda yapılan kaplamaların solar hücrelere uygunluğu için yüzey pürüzlülüğü ölçülmüştür. İncelenen atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntülerine göre ZnO filmlerinin yapısı çok düzensiz olduğu fark edilmiş fakat ilave edilen Al sayesinde yüzeyin biraz daha hassas olduğu görülmüştür.

Angelito Velasco ve arkadaşları [32] kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile edilen ZnO filmlerinin DTA-TGA ve dört kutuplu kütle spektroskopisini(quadrupole mass spectroscopy(QMS)) incelemiştirlerdir. ZnO ve oksijen kaynağı olarak sırasıyla dietil-çinko ve H<sub>2</sub>O kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak kullanılan helyum gazı her iki başlangıç malzemesine 150 ml/dk olarak verilerek reaksiyon çemberine taşınmıştır. Kaplama 400, 500, 600 ve 700 °C'lerde yapılırken kaplama süresi iki saat olarak belirlenmiştir. TGA-DTA analizi için örnekler 10 °C/dk hızla argon veya azot gazı akışı 50 ml/dk ile verilerek yapılmıştır. İkinci adımda QMS analizi için fırın yine He gazı akışı 50 ml/dk altında 10 °C/dk hızla 500 °C'ye çıkarılmıştır. Yapılan incelemeye göre farklı sıcaklıklarda yapılan kaplamaların termal analizine bakıldığında farklı sonuçlar elde edilmiştir. Bunun nedeni farklı sıcaklıklarda elde edilen kaplamaların farklı çekirdeklenme eğilimlerine sahip olmasıdır.

Li Wang ve arkadaşları [33] yaptıkları çalışmada atmosferik basınç metal-organik kimyasal buhar biriktirme yöntemi(MO-CVD) ile yüksek kalite ZnO filmlerinin büyümesi incelemiştirlerdir. DEZ ve H<sub>2</sub>O sırasıyla Zn ve oksijen kaynağı olarak

kullanılmıştır. Kaplama safir altlık malzemesine yapılmıştır. Bu çalışmada 3 farklı şekilde kaplama yapılmıştır. Birinci numunede tampon tabaka olmadan 2. numunede 160 °C'de ve 3. numunede 680 °C'de tampon kaplama oluşturulmuş. Kaplama sıcaklığı 680 °C, kaplama süresi 1saat ve kaplama kalınlığı 3µm'dir. Tampon tabaka yapılmış kaplamalar 850 °C'de 6 dakika tavlansmıştır. Yapılan çalışmaların sonucunda 1. numunenin yapılan ölçümlerle yüzey pürüzlülüğünün 96nm olduğu görülmüştür. 2. numunede yüzey pürüzlülüğü çok az yaklaşık olarak 2,5nm civarında olduğu tespit edilmiştir. 3.numunede ise yüzey pürüzlülüğünün nispeten az olmasına rağmen tanelerin çok büyük olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni yüzeye transfer edilen atomlar ve tavlama boyunca serbest kalan gerilmelerin olduğu bu çalışmada rapor edilmiştir.

S. Hung ve arkadaşları [34] metal organik kimyasal biriktirme yöntemi (MO-CVD) ile p-tipi GaN ve Si yüzeyinde elde edilmiş kaplamaların yüzey morfolojileri incelemiştirlerdir. Dietil-çinko (DEZ) ve oksijen sırasıyla Zn ve oksijen kaynağı olarak kullanılmıştır. DEZ ve O<sub>2</sub> sırasıyla fırına 17 µmol/dk ve 1100 µmol/dk olarak verilmiştir. p-tipi GaN 2µm inceliğinde 900 °C'de MO-CVD yöntemi ile elde edilmiştir. ZnO kaplama sıcaklığı 500 ve 600 °C ve kaplama süresi 40 dakikadır. Yapılan çalışmalarda yüzey morfolojisine bakıldığında Si yüzeylerde yapılan kaplamalarda sıcaklık arttıkça yüzey morfolojisi üç boyutlu büyüme göstermiştir. Düşük sıcaklıklarda yüzey pürüzsüz iken sıcaklığın artmasıyla c-ekseni boyunca tercihli yönelme ile nano çubuklar oluşmaya başlamıştır. GaN yüzeyler için sıcaklık 500 °C iken tane boyutunun 150 nm iken, 550 °C'de oluşan nano çubukların çapı yaklaşık 100 nm civarında olduğu tespit edilmiştir.

Y. Kashiwaba ve arkadaşları [35] yaptıkları çalışmada atmosferik basınçlı kimyasal buhar biriktirme yöntemi (APCVD) ile ZnO ince filmlerinin büyümesini incelemiştirlerdir. Bu çalışmada çinko asetil-asetonat Zn kaynağı olarak kullanılırken oksijen kaynağı olarak O<sub>2</sub> gazı kullanılmıştır. Çinko asetil-asetonat taşıyıcı gaz N<sub>2</sub> ile fırına 400 ml/dk hızla verilirken O<sub>2</sub> gazı da fırına aynı hızda verilmiştir. Kaplama sıcaklığı 475 °C iken kaplama safir yüzeye yapılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda yapılan analizlere göre elde edilen film kalınlığı birikme zamanı ile arttığı tespit edilmiştir. Latis sabiti a<sub>0</sub> artan film kalınlığı ile 3,243 Å'tan 3,252 Å arttığı

gözlenmiştir. Bu artış çok az olduğundan birim kafes hacmi sabit ve literatürde bilinen ZnO birim kafesine çok yakın olduğu gözlenmiştir. Literatürde ZnO'nin latis sabiti 3,24979 Å olarak bilinmektedir.

K. Haga ve arkadaşları [36] da APCVD yöntemi ile ZnO ince filmlerinin üretimini incelemiştir. Bu çalışmada Zn kaynağı olarak çinko asetil-asetonat, oksijen kaynağı olarak O<sub>2</sub> ve O<sub>3</sub> gazı kullanılmıştır. Zn kaynağı N<sub>2</sub> gazı fırına taşınmaktadır. Kaplama sıcaklığı 425 °C'dir ve kaplama cam yüzeyine yapılmıştır. Bu çalışmada sisteme verilen O<sub>2</sub> ve O<sub>3</sub> gazlarının kaplamaya olan etkisi incelenmiştir. Sisteme 0,12-0,52 g/saat arasında O<sub>2</sub> ve O<sub>3</sub> gazları verilmiştir. Yapılan çalışma sonuçlarında O<sub>2</sub> ve O<sub>3</sub> gazlarının oranının değişmesiyle film kalınlığında 80-300 nm arasında değiştiği tespit edilmiştir. Artan altlık sıcaklığı ile de kaplamanın film kalınlığı arttığı gözlenmiştir. Yapılan x ışını analizinde de artan O<sub>3</sub> gazı oranı ile (002) düzleminde ki pikin şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Bunun yanında artan O<sub>3</sub> gazı oranıyla birlikte özdirençin düştüğü gözlenmiştir.

K. Haga ve arkadaşları [37] yaptıkları çalışmada 3. grup elementleri ile dop edilmiş ZnO kaplamaları incelemiştir. Bu çalışmada Zn kaynağı olarak çinko asetil-asetonat oksijen kaynağı olarak O<sub>2</sub> gazı kullanılmıştır. Dop edilecek elementler Al için alüminyum asetil-asetonat kullanılırken Ga için galyum asetil-asetonat kullanılmıştır. Kaplama sıcaklığı 375 °C ile 500 °C arasında değişmektedir. Kaplama cam yüzeyine yapılmıştır. Sisteme verilen O<sub>2</sub>'nin akış hızı 500 sccm iken diğer Zn ve dop elementleri 400 sccm hızla reaksiyon çemberine verilmiştir. Dop edilmemiş kaplamaların artan sıcaklık ile özdirençleri düşmekte olduğu gözlenmiştir. Minimum özdirenç oranı  $7 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$  ile 475 °C sıcaklıktadır. Artan sıcaklıkla dop edilen Al oranının arttığı gözlenmiştir. Kaplamada Al oranı arttıkça özdirençin azaldığı gözlenmiştir. Yapılan x-ışını analizlerine göre kaplamanın (002) yönünde büyüdüğü belirlenmiştir. Al dop miktarının arttıkça daha şiddetli pik verildiği gözlenmiştir. Ga dop ilavesinde etkisi Al ilavesi gibidir fakat yapılan çalışmada Al daha etkili olduğu bulunmuştur. Yapılan optik geçirgenlik testine göre Al dop edilmiş kaplamanın optik geçirgenliği % 80 olduğu tespit edilmiştir.

Yufeng Chen ve arkadaşları [38] yaptıkları çalışmalarda ZnO filmlerini atmosferik basınç metal organik kimyasal buhar biriktirme yöntemi(atmospheric-pressure MOCVD) ile üreterek yapısal ve ışıldaama özelliklerini incelemişlerdir. Zn kaynağı olarak dietil-çinko kullanılırken oksijen kaynağı olarak saf su kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak N<sub>2</sub> kullanılırken kaplama Si(111) yüzeyine yapılmadan önce 200 °C'de Si altlığın üzerine ince bir tabaka Al kaplanmıştır. ZnO kaplaması ise 650 °C'de 30 dakika süreyle yapılmıştır ve kaplama tabakasının kalınlığı 3 µm olarak tespit edilmiştir. Yapılan çalışmaların sonucunda kaplamaların (002) yönünde büyüdüğü gözlenmiştir. Fakat Si yüzeyine Al tabakası kaplanmadan yapılan kaplamalarda polikristalin ZnO tabakası elde edilmiş ve bu tabakanın tercihli yönlenmediği gözlenmiştir. Si yüzeyine çok ince bir tabaka Al kaplandıktan sonra yapılan kaplama işleminde kaplama tabakasının daha kristalin olarak büyüdüğü söylenmektedir.

Naoyuki Takahashi ve arkadaşları [39] yaptıkları çalışmada kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilen ZnO kaplamaların büyüme morfoloji özellikleri incelenmiştir. Kaplamalar safir yüzeylere 500-950 °C sıcaklıkları arasında yapılmıştır. Zn kaynağı olarak ZnCl<sub>2</sub> kullanılırken oksijen kaynağı olarak O<sub>2</sub> gazı kullanılmıştır. Zn kaynağını taşıyıcı gaz olarak N<sub>2</sub> kullanılmış ve taşıyıcı gaz O<sub>2</sub> ile fırına 300 ml/dk hızla verilmiştir. Deneyler sonuçlarından alınan x-ışınları sonuçlarına göre 900 °C'de 34,4° çok güçlü bir pik elde edilmiştir. Bu pik ZnO hegzagonal yapıdaki (0002) düzlemine denk gelmektedir. Büyüme morfolojisine bakıldığında kaplamanın büyüme oranı sıcaklık 550-950 °C arasında değiştiğinde büyüme oranında 0,1-3 µm/saat olarak değiştiği vurgulanmıştır. FWHM (full-width at half-maximum) oranına bakıldığında en düşük değer 900 °C'de 23,3 dakika olarak bulunmuştur. Bu da en iyi kristal yapının bu sıcaklıkta olduğunu rapor etmişlerdir.

Yen-Chin Huang ve arkadaşları [40] atmosferik basınç metal-organik kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile cam yüzeylere kaplanan ZnO filmlere galyum dop ederek bunların karakterizasyonlarını incelemişlerdir. Bu çalışmada dietil-çinko (DEZ) ve su sırasıyla Zn ve oksijen kaynağı olarak kullanılırken galyum kaynağı olarak trietil galyum (TEG) kullanılmıştır. Ga ve Zn için taşıyıcı gaz olarak N<sub>2</sub> kullanılmıştır. Ga dop edilmeden önce 170 °C'de çok ince bir dopsuz ZnO tabakası kaplanmıştır. Bu

kaplama için gaz oranı ( $H_2O/DEZ$ ) 13,9'dur. Bu tabakanın üzerine  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $ZnO:Ga$  tabakası kaplanmıştır. Bunun gaz oranları ( $H_2O/DEZ$ ) 2,79 iken kaplama süresi 30 dakika ve sisteme verilen trietil galyum akış hızı 1,5-10 ml/dk arasında değişmektedir. Yapılan çalışmaların sonucunda ilk dopsuz tabaka  $ZnO$  olunca ve  $Ga$  ilave edilince daha homojen bir kaplama yapıldığı gözlenmiştir. Yapılan x-ışınları sonuçlarına göre TEG akış 7,5 kadar iken yapı polikristalin ve çok farklı düzlemlerde yönelmeler olduğu belirtilmiştir. Akış hızı 7,5 ml/dk olduğunda yapıda (101) yönelme olduğu ve diğer yönlerdeki piklerin şiddeti azaldığı belirtilmiştir. Akış hızı 10 ml/dk olduğunda ise büyümede tamamen (100) yönü dominant olmaya başladığı tespit edilmiştir. Buda bize  $Ga$  ilavesinin büyüme morfolojisine etkisini göstermektedir. Bununla birlikte galyum akış hızının artmasıyla kaplamanın serbest elektron sayısı artmakta, mobilitesi artmakta ve kaplamanın özdirenci düşmekte olduğu rapor edilmiştir.

## BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 5.1. Giriş

Çinko oksit (ZnO) ince filmlerin üretimi uygulanacağı alana, film kalınlığına, tane boyutuna, morfolojisine ve kaplamanın gerçekleştirileceği altlık malzemesine bağlı olarak birçok üretim yöntemi ile gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntemlere örnek olarak Kimyasal sprey proliz, Sol-jel tekniği, Püskürtme yöntemleri, Kimyasal buhar biriktirme (CVD), Metal-organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD), Kesikli (pulse) lazer biriktirme ve Moleküler demet epitaksiyel (MBE) verilebilir. Bu yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiş olan kaplamaların film niteliklerinde çok büyük değişmelerin olduğu gözlemlenmiştir. Üretilmiş olan filmlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri mikro yapısına, kimyasal bileşimine ve tercihli yönelimine bağlı olarak değişkenlikler göstermektedir.

Deneysel çalışmalarda Proterm 6300 tüp fırında 318 paslanmaz çelik boru kullanarak, istenen atmosfer koşullarında çalışma imkanı verecek bir reaktör Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarında dizayn edilmiştir. Cihazda paslanmaz çelik kullanılmasının nedeni kaplama sonucu oluşan kimyasal reaksiyonlar ile açığa çıkan ürünlerden daha az etkilenmesidir. Deneysel çalışmalar düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinden, bu sistem ayrıca diğer hazır sistemler ile karşılaştırıldığında daha düşük maliyetlidir.

Başlangıç malzemesini (prekürsör) buharlaştırmak için balon ısıtıcı (mantel) kullanılarak kontrollü bir şekilde ısıtma yapılmıştır. Altlık malzemesi olarak % 99,999 saflıkta Si Wafer ve 7059 Corning cam kullanılmıştır. Altlık malzemesi olarak Si Wafer tercih edilmesinin nedeni yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı olmasıdır. Kaplama işlemi esnasında oksitleyici ortamı sağlamak için % 99,95 saflıkta oksijen içeren endüstriyel boyutta oksijen tüpü kullanılmıştır.



## 5.2. Altlık Hazırlama İşlemi

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

Si Wafer temizliği

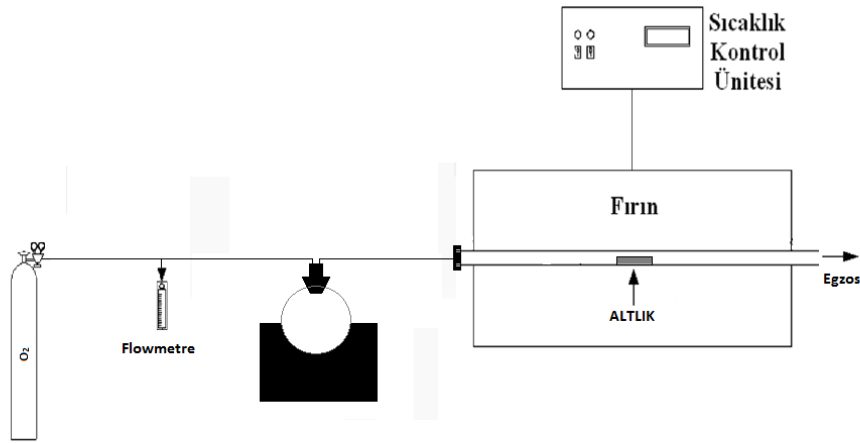
- Aseton ( oda sıcaklığında 2 dakika bekletme)
- Saf su ( oda sıcaklığında)
- Metanol (oda sıcaklığında)

7059 Corning cam temizliği

- Kromik asit çözeltisinde bekletme
- Saf suyla yıkama ve kurutma

## 5.3. Kaplama İşlemleri ve Kontrolü

Kaplama işlemi için başlangıç malzemesi olarak çinko asetat dihidrat [Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O] kullanılmış ve taşıyıcı gaz olarak olarak % 99,95 saflıkta oksijen gazı kullanılmıştır. Isıtıcın içine koyulan çinko asetat-dihidrat fırının kaplama sıcaklığına erişmesine yaklaşık 10 dakika kalmışken ısıtıcı açılır. Isıtıcının sıcaklığı 280 °C ayarlanmıştır ve kaplama süresinde sıcaklığı sabit tutulmuştur. Fırın kaplama yapılacak sıcaklığa geldiğinde taşıyıcı gaz olarak kullanılan oksijen gazı sisteme verilmektedir. Oksijen gazı sisteme 1 L/dk, 3 L/dk ve 5 L/dk olarak verilmektedir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Kimyasal buhar biriktirme kaplama ünitesi.

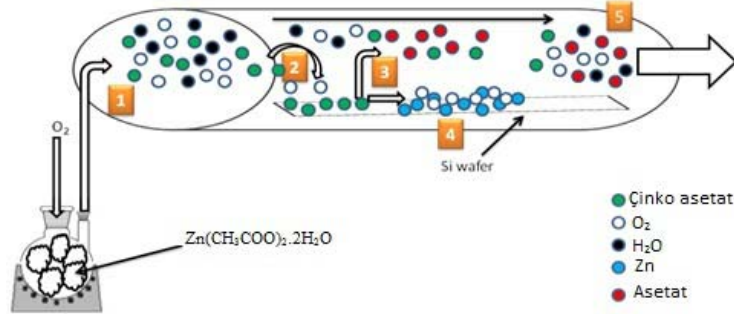
Bu çalışmada farklı oksijen akış hızları farklı süre ve farklı sıcaklıkta kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Deneysel parametreler Tablo 5.1.'de görülmektedir

Tablo 5.1. Deneysel çalışma parametreleri

Kaplama Sıcaklığı	Kaplama Süresi (dk)	Akış Hızı (L/dk)		
		1	3	5
200 °C	10	1	3	5
	20	1	3	5
	30	1	3	5
300 °C	10	1	3	5
	20	1	3	5
	30	1	3	5
400 °C	10	1	3	5
	20	1	3	5
	30	1	3	5

Saf oksijen tarafından fırının içine taşınan çinko asetat dihidrat ilk önce ısıtıcı içinde kendisine bağlı olan suyu kaybeder. Taşıyıcı gaz yardımı ile çinko asetat wafer yüzeyine taşınır Wafer yüzeyine gelen çinko asetat yüzeye adsorplandıktan sonra difüzyona uğrarlar ve yüzeye iyice yayılırlar. Bundan sonraki adımda çinko asetat dekompoze olur ve çinko ile asetat kökü birbirinde ayrılır. Taşıyıcı gaz yardımıyla çinko oksijenle reaksiyona girerek çinko oksit filmini oluşturur ve geriye kalan

reaksiyon ürünleri yine taşıyıcı gaz yardımıyla sistemden uzaklaştırılarak egzozdan dışarı atılır (Şekil 5.2).



Şekil 5.2. Kimyasal buhar biriktirme yönteminde çinko oksit oluşum resmi [41].

## 5.4. İnce Film Kaplamalarının Karakterizasyonu

### 5.4.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Farklı parametrelerle üretilen nano çinko oksit ince filmlerinin sıcaklık, süre ve akış hızına bağlı olarak değişen morfolojisi incelenmiştir. Bu analiz kısmında üretilen kaplamaların yüzey resimleri ve EDS analizi aynı anda yapılmıştır. Ayrıca üretilen ince filmlerin kesit resimleri alınarak film oluşumu hakkında daha detaylı bilgiler alınmıştır. İnce filmlerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi Jeol 6060 LV modeli ile yapılmıştır.

### 5.4.2. X-ışınları kırınım ölçümleri (XRD)

X-ışınları difraksiyon verilerinin en basit kullanım şekli faz tanımlamasıdır. Her bir kristalin malzeme kendine özel bir difraksiyon paterni ortaya çıkarır. Tanımlama işlemi pratik olarak ASTM (American Society for Testing and Materials) tarafından yayımlanan X-ışınları toz veri dosya katalogundan (JCPDS) alınmış standart bir patern kullanılarak gerçekleştirilir.

Elde edilen X-ışınları paternleri kullanılarak yapılacak en önemli analizlerden bir tanesi de ortalama tane boyutu hesaplamasıdır. Ortalama tane boyutunun ( $D$ ) hesaplanmasında en genel olarak kullanılan Scherrer denklemidir.

$$D = 0,9 \lambda / w \cos\theta \quad (5.1)$$

Denkleminde;

$D$  = Ortalama tane boyutunu;

$\lambda$  = X-ışınının dalga boyunu;

$w$  = Ölçümü yapılan pikin maksimumun yarısındaki radyan cinsinden genişliğini;

$\theta$  = Bragg difraksiyon açısı.

Bu çalışmada Rigaku marka D/MAX/2200/PC model XRD cihazı kullanılmıştır.  $\text{CuK}\alpha 1$  ışını kullanılmıştır. Işının dalga boyu  $1.54059\text{\AA}$  dur. X-ışınları taraması  $10^\circ$  ile  $90^\circ$  arasında  $1^\circ/\text{dk}$ . hızla gerçekleştirilmiştir.

### 5.4.3 Atomik güç mikroskobu (AFM)

Atomik güç mikroskopları (AFM) sivri konik uç sayesinde yüzeyleri nano ölçüde tarayan bir tür taramalı prop mikroskobudur. Bu tez çalışmada AFM yardımıyla üretilen kaplamaların iki boyutlu ve 3 boyutlu yüzey resimleri alınmıştır. Ayrıca yüzeylerin ortalama pürüzlülük değeri de ( $R_a$ ) hesaplanmıştır.

Bu çalışmada NT-MDT/NTEGRA AFM cihazı kullanılarak alınmıştır. Her numunenin  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 'lik alanı 1Hz. hızda taraması yapılmıştır.

### 5.4.4. Elektriksel özelliklerin karakterizasyonu

İnce filmlerin levhasal direnci ( $R_s$ ) ince filmlerin öz dirençlerini açıklamının en kolay yöntemlerinden bir tanesidir (Şekil 5.3a). Bu niteliğin birimi ise “kare başına ohm” ya da “ $\Omega/\text{sq}$ ” şeklindedir. İnce filmlerin öz direnç değerleri dört noktalı öz direnç ölçüm yöntemi ile belirlenir. Örneğin, Şekil 5.3b'deki gibi bir modeli ele alalım.

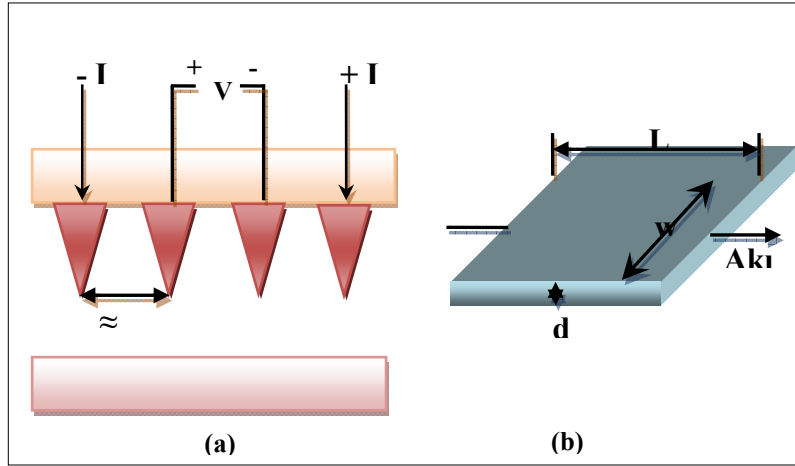
Film uzunluğunu  $L$ , genişliğinin  $w$ , kalınlığının  $d$  ve öz direncinin ise  $\rho$  olması durumunda filmin direnci  $R = \rho L / wd$  olur.  $L=w$  olması durumunda ise bu formül aşağıdaki denkleme eşit olur;

$$R = R_s = \rho / d \quad (5.2)$$

Bu ifade ise tabakasal direnç olarak bilinir.  $R_s$  ifadesi ise kalınlık dışında film boyutlarından bağımsızdır. Boyu fark etmeksizin her bir kare aynı öz dirence sahip olacaktır. Film içerisinde elektriksel potansiyelin ve alan dağılımlarının elektrostatik analizi ise aşağıdaki denklemi elde etmemize yardımcı olur;

$$R_s = K(V/I) \quad (5.3)$$

denkleminde probların yapısına ve aralarında kalan boşluklara bağlı bir sabittir. Filmin prob boşlukları ile karşılaştırıldığında geniş bir alanda olması durumunda prob arası boşluk film kalınlığından büyük olmalıdır.



Şekil 5.3. (a) İnce film öz direnç ölçümü için dört noktali ölçüm yöntemi; (b) L boyunda, w genişliğinde ve d kalınlığındaki iletken film modelinin şematik görünümü.

## **BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA**

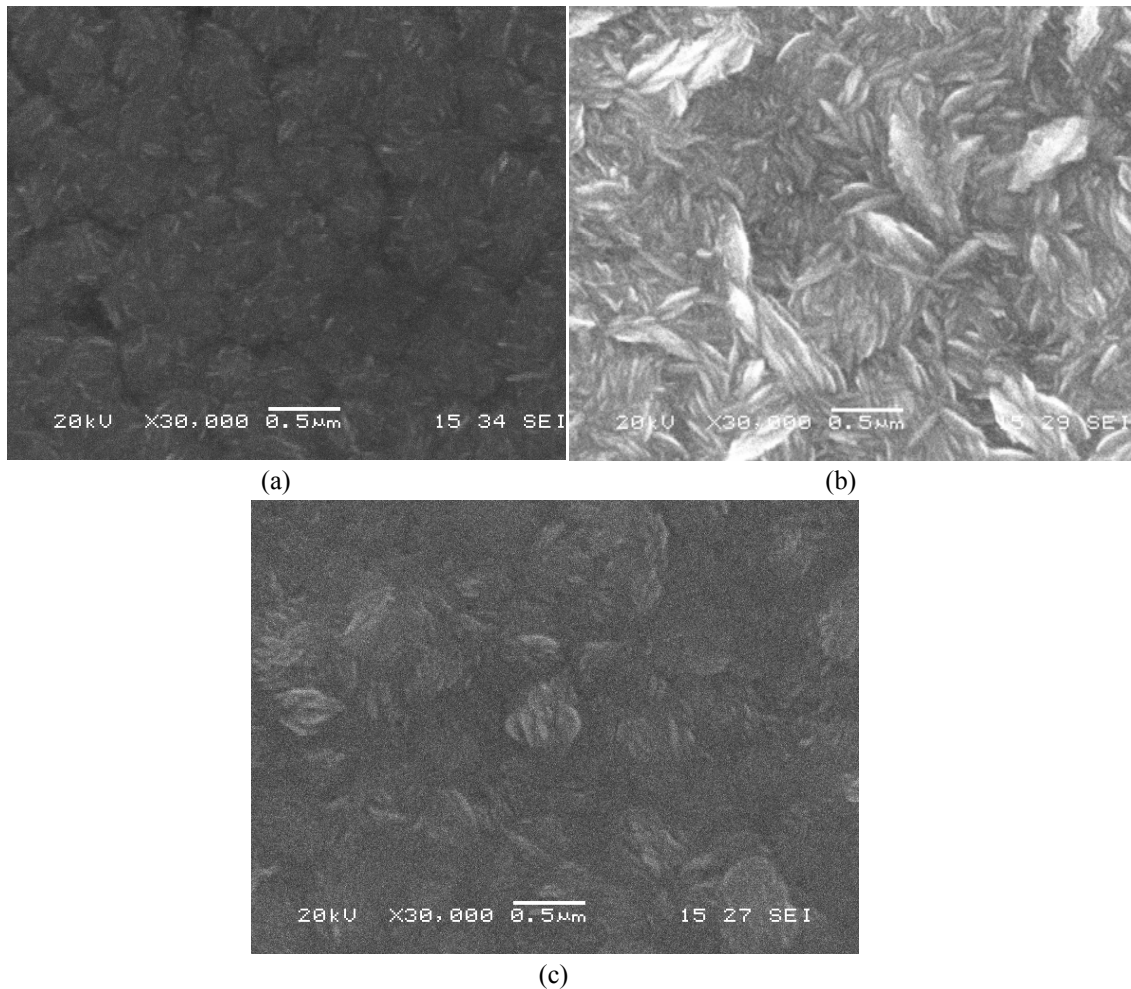
### **6.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemeleri**

Şekil 6.1'de 200 °C'de ve 1 L/dk gaz akışı hızında sırası ile 10 dk, 20 dk ve 30 dk'lık sürelerde gerçekleştirilmiş kaplamaların yüzey görüntüleri sunulmaktadır. 10 dk'lık numuneler incelendiğinde çinko oksidin altlık yüzeyinde öncelikle iri taneler şeklinde çekirdeklendiği (Şekil 6.1a) sonrasında ise artan süre ile birlikte mikroyapının düzensiz nano levhacıklar formuna dönüştüğü görülmektedir. Bu ise kaplamanın başlangıçta adasal büyüme yoluyla gerçekleştiğini göstermektedir. Altlık yüzeyinde biriken çinko iyonlarının birbirleri arasındaki çekim kuvvetlerinin altlık yüzeyi ile yaptıkları bağ kuvvetinden daha fazla olduğunu işaret etmektedir. Buna bağlı olarak altlık yüzeyindeki ilk çekirdeklenmenin adasal formda büyüme olduğunu göstermektedir. 30 dk'lık kaplama süresi sonunda elde edilmiş olan numunenin yüzey morfolojisi incelendiğinde oldukça yoğun ve porozitesiz bir film tabakasının oluşumu görülmektedir. Ayrıca, film yapısının düzensiz bir şekilde dağılmış tabakacıklardan oluştuğu gözlenmektedir.

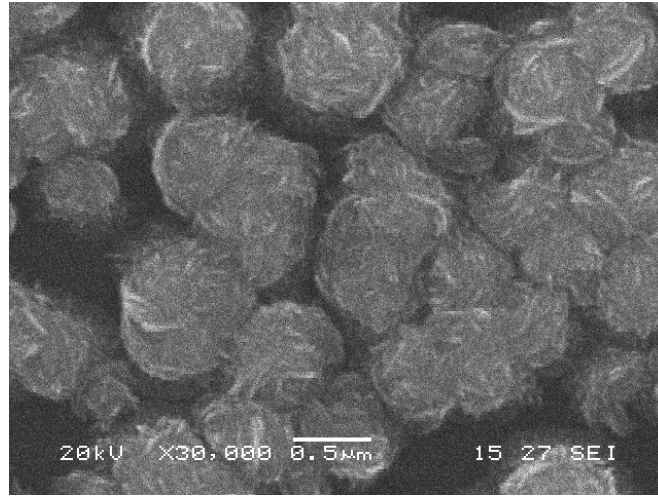
Şekil 6.2'de ise 200 °C'de ve 3 L/dk gaz akışı hızında sırası ile 10 dk, 20 dk ve 30 dk'lık sürelerde gerçekleştirilmiş kaplamaların yüzey görüntüleri sunulmuştur. Şekil 6.2a'dan da görülebileceği gibi kaplamanın başlangıcında altlık yüzeyinde nano levhasal formda kümeciklerin meydana geldiği ve kaplama süresinin artması ile bu kümelerin birleşerek bir film tabakası oluşturduğu anlaşılmaktadır. 30 dk'lık kaplama sonunda ise elde edilmiş ince filmlerin ise iri küresel tanelerden meydana geldiği görülmüştür.

5 L/dk'lık akış hızında üretilmiş numunelerin taramalı elektron görüntüleri ise Şekil 6.3'de sunulmuştur. Şekillerden de anlaşılacağı üzere elde edilmiş ince filmlerin iri küresel tanelerden oluştuğu ve artan kaplama süresine bağlı olarak giderek

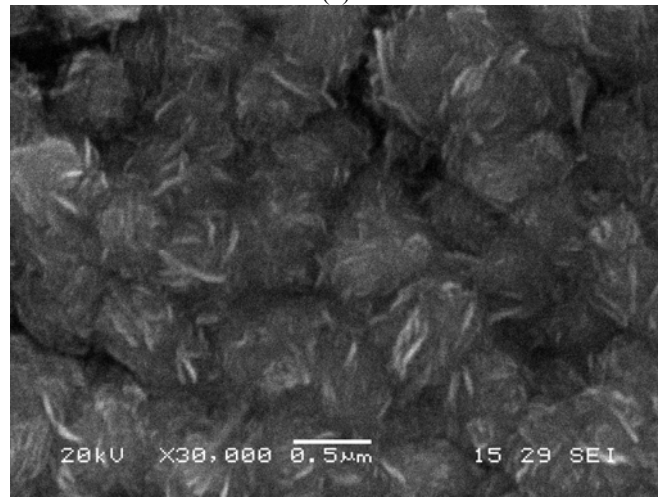
küçüldüğü görülmektedir. Film yapısının yoğun ancak düzensiz olmasının nedeni kaplama sıcaklığının çinko asetat dihidratın buharlaşma sıcaklığının hemen altında gerçekleştirilmesinden olduğu düşünülmektedir. Altlık yüzeyine ulaşan çinko iyonlarının kinetik enerjilerinin çok düşük olması yüzey morfolojisinin düzensiz ve küçük tane boyutuna sahip yapılar şeklinde ortaya çıkmasına neden olmaktadır. 200 °C gibi düşük sıcaklıklarda yapılan kaplamalar için literatüre bakıldığında Chi-Wang [42] ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada da 200 °C’de yapılan kaplamaların birbirleri üzerinde büyüyen küresel formda poroz bir film oluşturduklarına dikkat çekmektedirler. Bu sıcaklıkta yapılan kaplamaların kendi atomlarının arasında çekim kuvvetlerinin fazla olduğunda dolayı kümeleşerek büyüdüğü ve poroz bir kaplama oluşturdukları belirtilmektedir. Ayrıca kaplamada aglomerasyonun şiddetli olmasından dolayı yapının mükemmel kristalin yapı olmadığı da ifade edilmektedir.



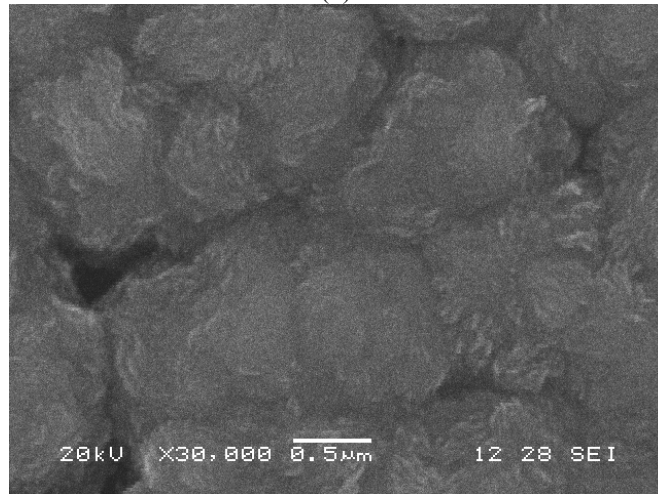
Şekil 6.1. 200°C’de 1 L/dk oksijen akış hızı ile sırasıyla (a) 10 dk , (b) 20 dk ve (c) 30 dk üretilmiş ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri.



(a)



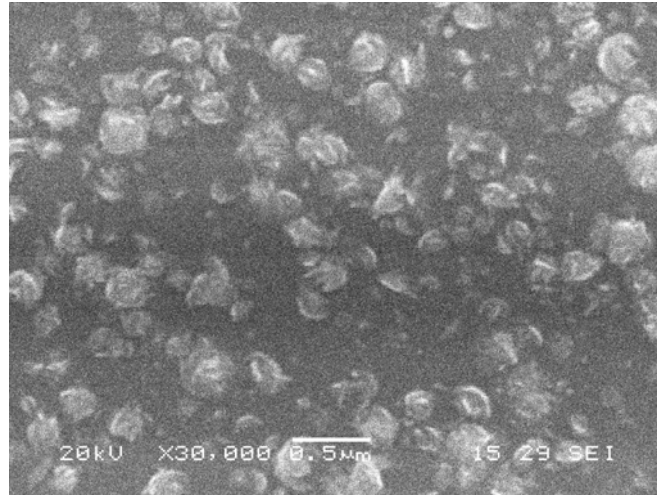
(b)



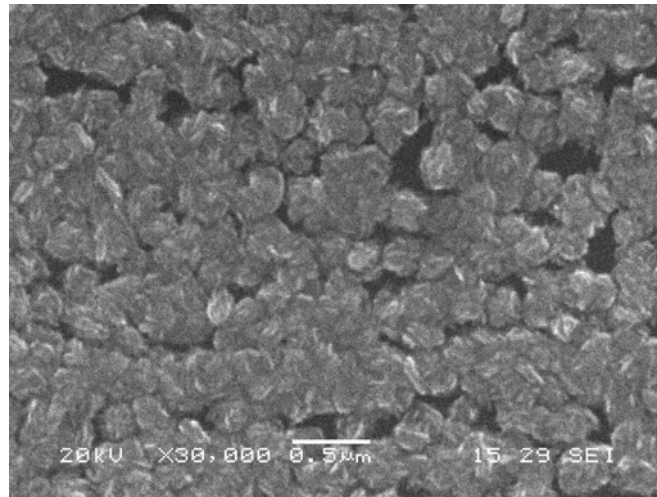
(c)

Şekil 6.2. 200°C'de 3 L/dk oksijen akış hızı ile sırasıyla (a) 10 dk , (b) 20 dk ve (c) 30 dk üretilmiş ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri.

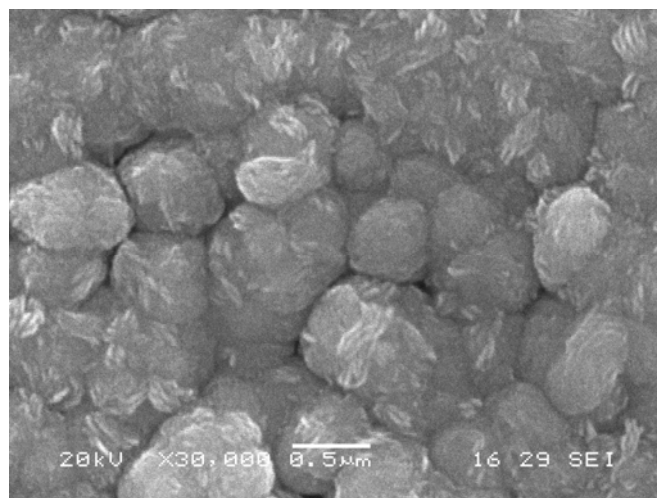




(a)



(b)



(c)

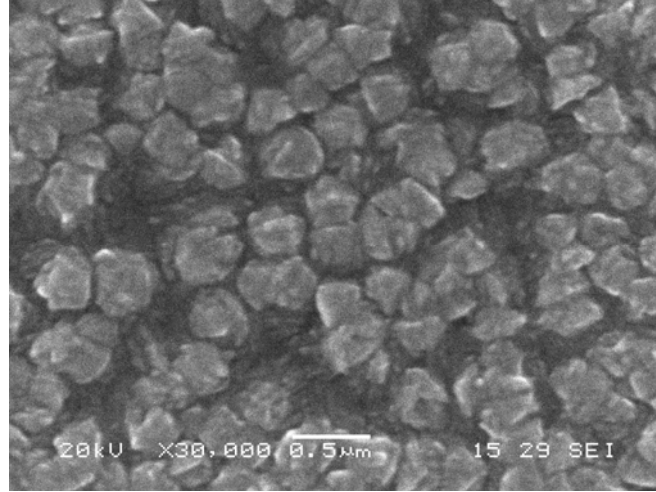
Şekil 6.3. 200°C'de 5 L/dk oksijen akış hızı ile sırasıyla (a) 10 dk , (b) 20 dk ve (c) 30 dk üretilmiş ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri.

300 °C'de 1 L/dk'luk gaz akış hızlarında sırası ile 10 dk, 20 dk ve 30 dk kaplama sürelerinde üretilmiş ince filmlerin yüzey görüntüleri Şekil 6.4'de sunulmuştur. 10 dk'luk kaplama sonunda altlık yüzeyinde iri polihedral taneler büyümüş (Şekil 6.4a) ve kaplama süresinin 20 dk'ya artırılması ile ince polihedrallerin olduğu görülmüştür (Şekil 6.4b). Kaplama süresinin 30 dk'ya artırılması ile de ince polihedrallerin giderek irileştiği gözlenmiştir (Şekil 6.4c). İri polihedral yapıları taneleri çevreleyen daha küçük boyutlu polihedrallerin de bulunması dikkat çekicidir. Kinetik enerjileri yüksek taneler daha iri polihedraller oluştururken enerjisi tükenen iyonların daha küçük polihedraller oluşturduğu tahmin edilmektedir.

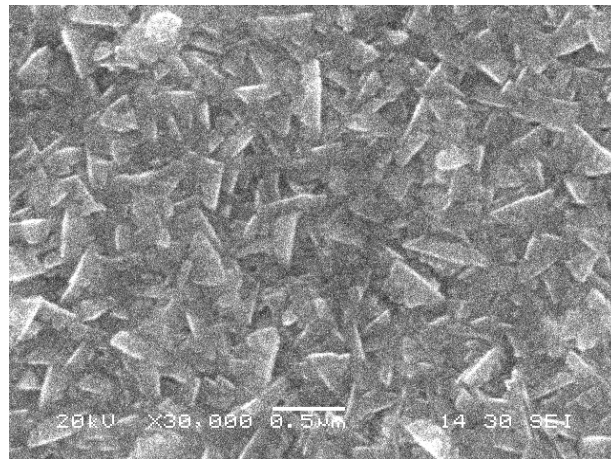
Şekil 6.5'de ise 300 °C'de ve 3 L/dk gaz akışı hızında sırası ile 10 dk, 20 dk ve 30 dk'luk sürelerde gerçekleştirilmiş kaplamaların yüzey görüntüleri sunulmuştur. 10 dk'luk kaplama süresinde elde edilmiş filmin ince levhasal ve bozulmaya başlamış polihedrallerden meydana gelmesi dikkat çekicidir (Şekil 6.5a). Kaplama süresinin 20 dk'ya çıkarılması ile daha düzgün ve yoğun bir film tabakası elde edilmiştir. Polihedrallerin ise tamamen levhasal şekilde bozunduğu ve ortadan kalkmaya başladığı görülmektedir (Şekil 6.5b). Kaplama süresinin 30 dk'ya çıkarılması ile de levhasal yapıların iri kümeler şekline dönüştüğü ve tane sınırlarında yüksek oranda poroziteli bir yapının oluşmasına neden olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 6.5c). Chi-Wang ve arkadaşları [42] yaptıkları çalışmada artan sıcaklık etkisiyle, düşük sıcaklıklardan farklı olarak difüzyonun daha fazla etkin olmasından dolayı daha az poroziteli bir kaplama elde edildiğini rapor etmişlerdir. Ayrıca yapılan bu çalışmada yapının artan sıcaklıkla kümesel yapıdan polihedral yapıya dönüştüğü belirtilmiştir.

5 L/dk'luk akış hızında üretilmiş numunelerin taramalı elektron görüntüleri ise Şekil 6.6'da sunulmuştur. 10 dk'luk süre sonunda elde edilmiş tanelerin yüzey morfolojileri incelendiğinde kaplamanın oldukça pürüzsüz ve yoğun bir yapıda elde edildiği görülmektedir (Şekil 6.6a). Elde edilmiş filmin taneleri incelendiğinde yapıda çok ince polihedrallerin bulunduğu ortaya çıkmaktadır. Ancak kaplama süresinin 20 dk'ya artırılması ile yapıda yüksek oranda porozite içeren ince levhasal yapılar oluşmaktadır (Şekil 6.6b). Kaplama süresinin 30 dk'a çıkarılması ile de oldukça homojen ve yüksek oranda mezoporlar içeren, levhasal yapılardan oluşmuş

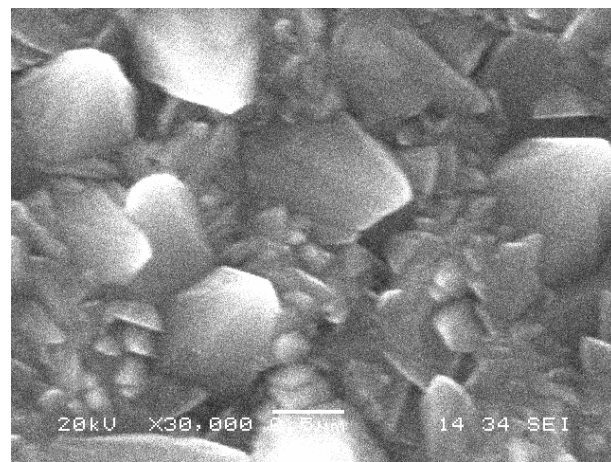
kümelerin elde edildiği anlaşılmaktadır. Kümelerin artan akış hızına bağlı olarak daha da irileştiği elde edilen diğer bir sonuçtur.



(a)

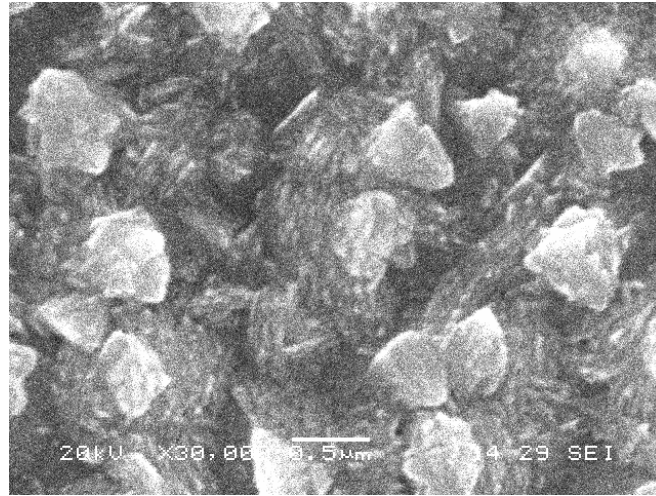


(b)

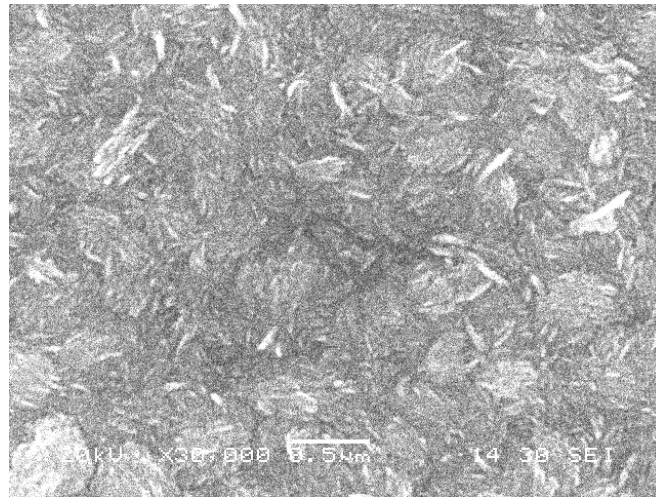


(c)

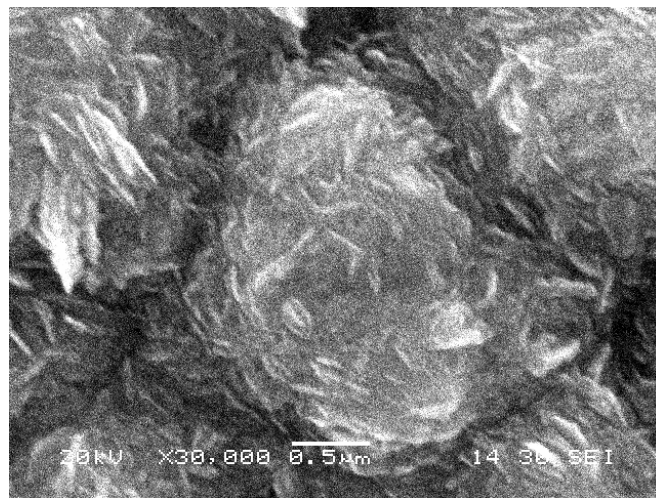
Şekil 6.4. 300°C'de 1 L/dk oksijen akış hızı ile sırasıyla (a) 10 dk , (b) 20 dk ve (c) 30 dk üretilmiş ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri.



(a)

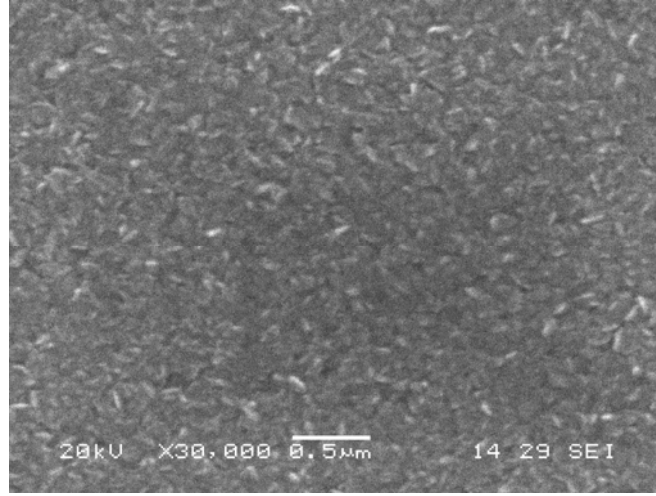


(b)

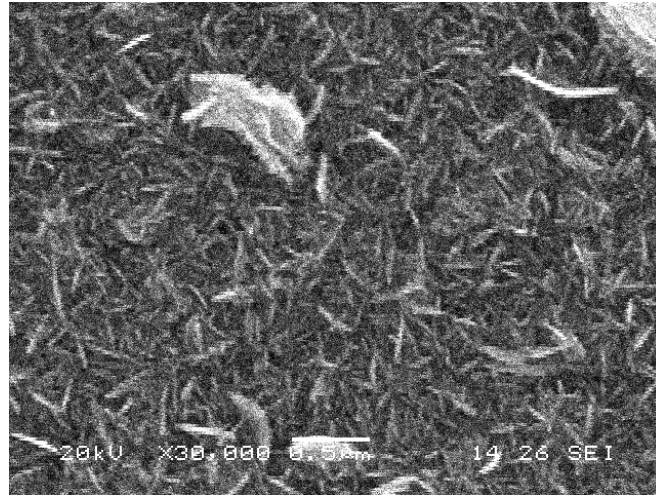


(c)

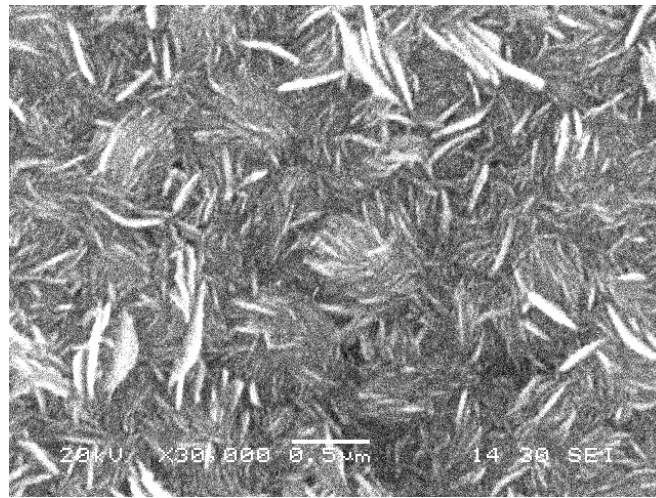
Şekil 6.5. 300°C'de 3 L/dk oksijen akış hızı ile sırasıyla (a) 10 dk , (b) 20 dk ve (c) 30 dk üretilmiş ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri.



(a)



(b)



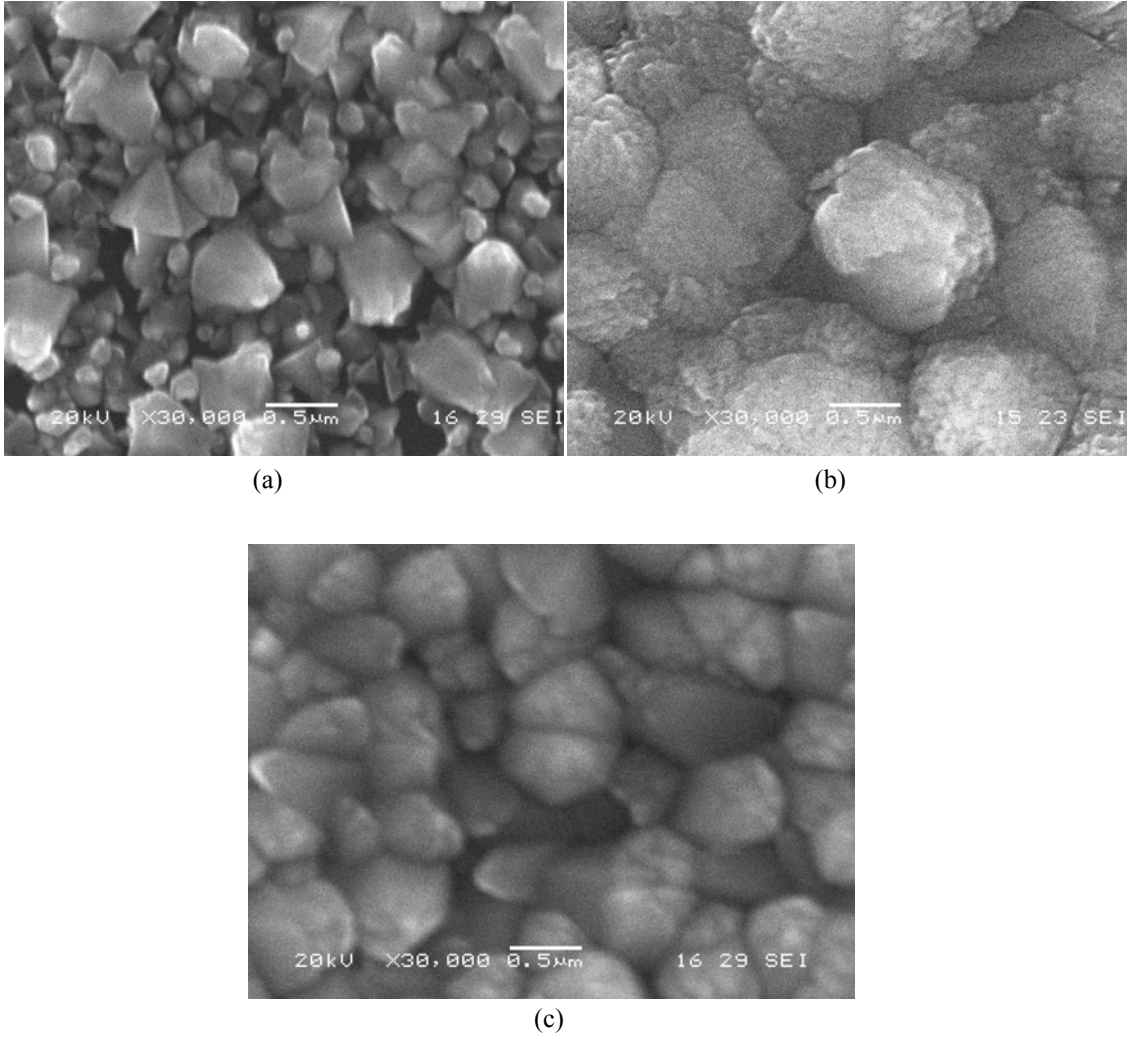
(c)

Şekil 6.6. 300°C'de 5 L/dk oksijen akış hızı ile sırasıyla (a) 10 dk , (b) 20 dk ve (c) 30 dk üretilmiş ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri.

400 °C'de 1 L/dk'lık gaz akış hızlarında sırası ile 10 dk, 20 dk ve 30 dk kaplama sürelerinde üretilmiş ince filmlerin yüzey görüntüleri Şekil 6.7'de sunulmuştur. 10 dk'lık kaplama süresi sonunda elde edilmiş ince filmin irili ufaklı polihedral tanelerden meydana geldiği gözlenmektedir (Şekil 6.7a). Bunun yanı sıra elde edilmiş filmin yüksek oranda poroziteye sahip olduğu da elde edilmiş diğer bir sonuçtur. Ancak kaplama süresinin 20 dk'ya artırılması ile polihedralli yapının bozulduğu, kısmen hacimsel artış gösterdiği ve üzüksü yapıya benzer bir morfolojinin ortaya çıkmasına neden olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 6.7b). Kaplama süresinin artışı daha yoğun bir yapının ortaya çıkmasına da sebebiyet vermiştir. Kaplama süresinin 30 dk'ya artırılması ile de üzüm benzeri yapının da bozulmasına neden olmuş ve daha iri, küçük alt tanelere sahip polihedral yapıların oluşmasına neden olmuştur (Şekil 6.7c).

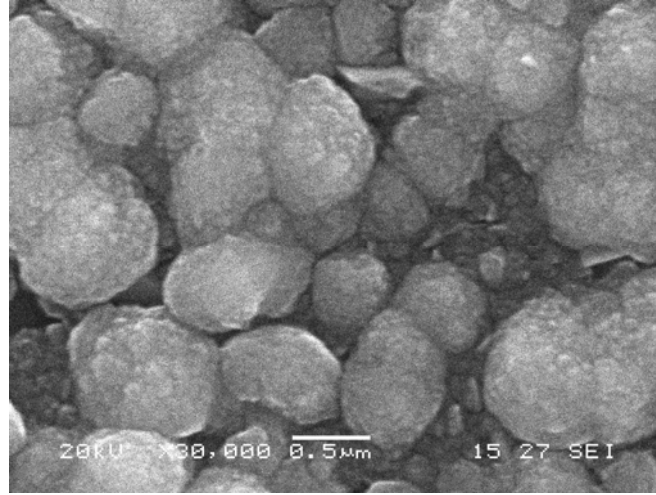
Şekil 6.8'de ise 400 °C'de ve 3 L/dk gaz akışı hızında sırası ile 10 dk, 20 dk ve 30 dk'lık sürelerde gerçekleştirilmiş kaplamaların yüzey görüntüleri sunulmuştur. Düşük kaplama sürelerinde elde edilmişlerin yüzey morfolojileri incelendiğinde çok ince polihedral tanelerin üzerinde üzüm benzeri yapıların çok hızlı bir şekilde oluştuğu anlaşılmaktadır (Şekil 6.8a). Kaplama süresinin artışı ile de üzüm benzeri yapıların gittikçe büyüdüğü ve film yoğunluğunun ise arttığı gözlenmektedir (Şekil 6.8b). Kaplama süresinin daha da artırılması ile üzüm benzeri yapının tamamen ortadan kalktığı ve oldukça yoğun ve ince yapılı bir film yapısının elde edildiği gözlemlenmiştir. 5 L/dk'lık akış hızında üretilmiş numunelerin taramalı elektron görüntüleri ise Şekil 6.9'da sunulmuştur. 10 dk'lık süre zarfında üretilmiş olan numuneler incelendiğinde elde edilmiş tanelerin küresel kümeler şeklinde oluştuğu fark edilmektedir (Şekil 6.9a). Kaplama işleminin yüksek sıcaklıkta yapılmasından dolayı elde edilmiş kümelerin tane sınırlarının bazı bölgelerde kısmi sinterlenmiş taneler şeklinde görünmesine neden olmuştur. Kaplama süresinin 20 dk'ya çıkarılması ile de kümelerde irileşme meydana gelerek üzüm benzeri bir yapının ortaya çıkmasına neden olmuştur (Şekil 6.9b). Kaplama süresinin artışı elde edilmiş filmin yoğunluğunun da artmasına neden olmuştur. Kaplama süresinin 30 dk'ya artırılması ile de üzüm benzeri yapılar bozunmuş ve eş eksenli üst üste binmiş levhasal yapıların elde edilmesine neden olmuştur (Şekil 6.9c). Literatüre bakıldığında yüksek sıcaklıklarda yapılan kaplamalarda başlangıç malzemelerinin

daha fazla termal enerji içerdiğini ve böylece altlık yüzeyinde daha fazla kimyasal reaksiyon gerçekleştirerek daha hızlı büyüdükleri belirtilmektedir. Artan sıcaklıkla tane boyutunun arttığı özellikle vurgulanmaktadır [43, 44]. Artan gaz akış hızı ile levhasal forma yakın bir formda büyüme gerçekleştiği yani yanal büyümelerin arttığı belirtilmiştir. Ayrıca bunun yanında artan sıcaklıkla difüzyon daha etkin bir hal alacağından polihedral yapısının daha kolay bozulacağı vurgulanmıştır [45].

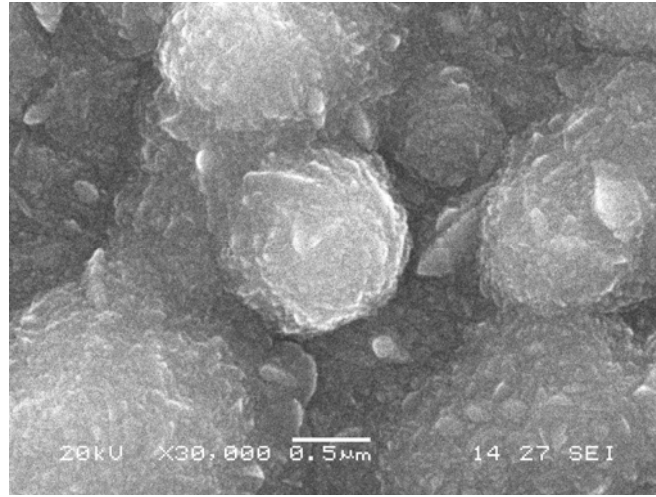


Şekil 6.7. 400°C'de 1 L/dk oksijen akış hızı ile sırasıyla (a) 10 dk , (b) 20 dk ve (c) 30 dk üretilmiş ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri.

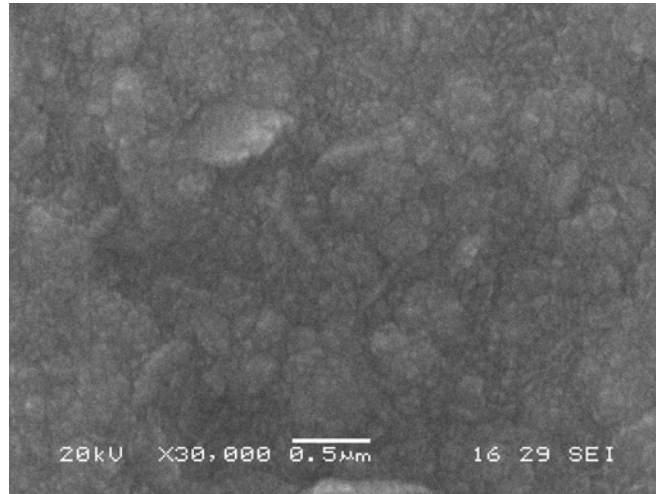




(a)



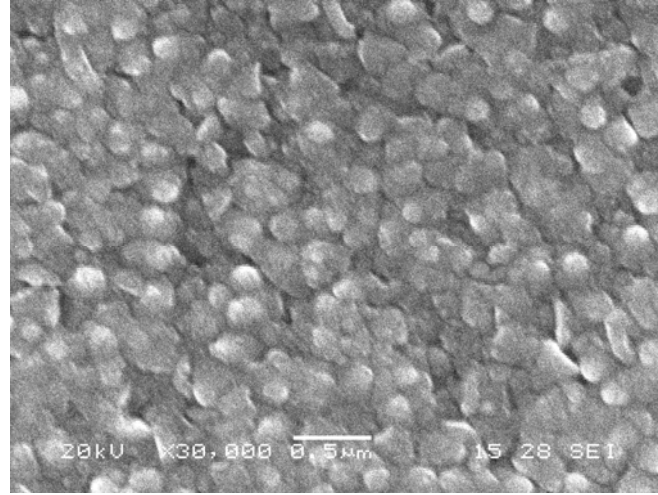
(b)



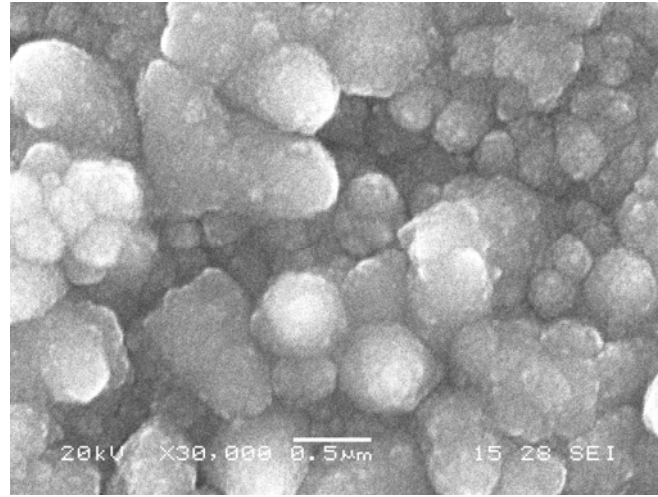
(c)

Şekil 6.8. 400°C'de 3 L/dk oksijen akış hızı ile sırasıyla (a) 10 dk , (b) 20 dk ve (c) 30 dk üretilmiş ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri.

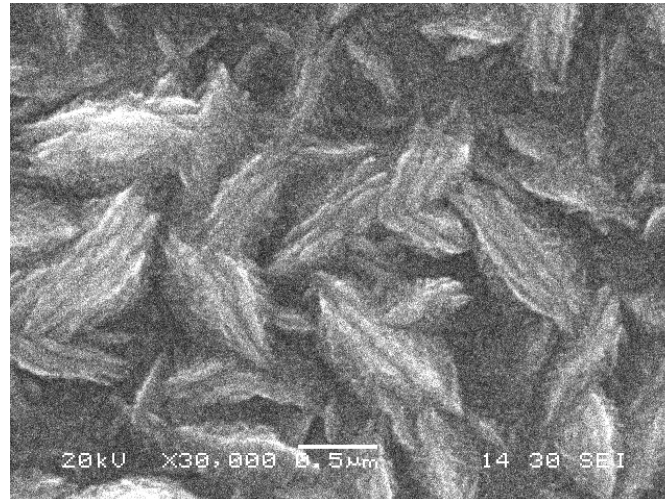




(a)



(b)



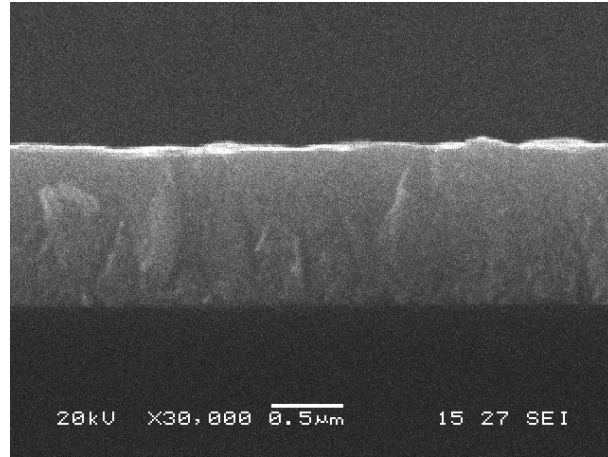
(c)

Şekil 6.9. 400°C'de 5 L/dk oksijen akış hızı ile sırasıyla (a) 10 dk , (b) 20 dk ve (c) 30 dk üretilmiş ZnO ince filmlerinin yüzey morfolojileri.

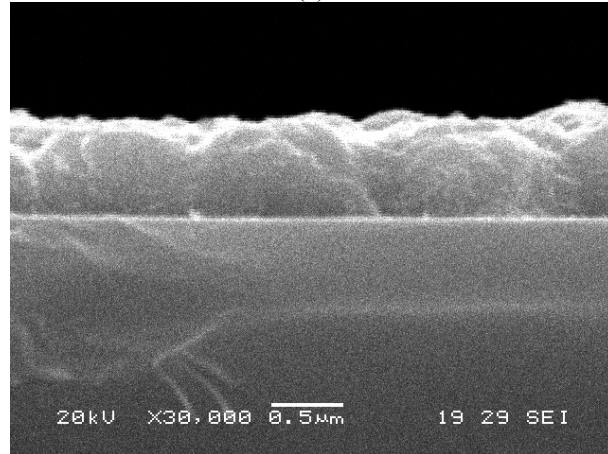
Şekil 6.10'da 200 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin kesit görüntüleri sunulmuştur. 1 L/dk akış hızında üretilmiş olan çinko oksit filmlerin kesit görüntülerinden de anlaşılacağı üzere filmin kolonsal büyüdüğü görülmektedir. Tane yüzeylerinde önemli derecede adatom difüzyonu gerçekleşmesine bağlı olarak yoğun kristalli sınırlarla birbirlerinden ayrılmış kolonsal bir yapı meydana gelmiştir. 3 L/dk ve 5 L/dk akış hızlarından üretilmiş çinko oksit ince filmlerde ise kümeciklerin büyüyerek birbirine temas ettiği bir morfoloji ortaya çıkmıştır. En küçük kararlı kümeciklerin büyüyerek adaları oluşturduğu yapılardır. Bu ise filmdeki atomların ya da moleküllerin bağ kuvvetlerinin birbirleri arasında çok güçlü olduğu ve altlık ile karşılaştırıldığında ise zayıf olduğu anlamına gelmektedir. Düşük sıcaklıkta yapılan kaplamaların kendileri arasındaki çekim kuvveti altlık yüzeyinden fazla olduğundan birbirleri üzerinde daha kolay birikerek küresel formda büyüdüğü belirtilmiştir [42].

Şekil 6.11'de 300 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin kesit görüntüleri sunulmuştur. Sıcaklığın 300 °C'ye artırılması ile 1 L/dk ve 3 L/dk akış hızlarında üretilmiş ince filmlerde çinko oksit moleküllerinin altlık üzerinde bağ kuvvetlerinin birbirleri arasında çok güçlü olduğu ve altlık ile karşılaştırıldığında ise zayıf olması nedeniyle kümecikler şeklinde büyümeden ziyade daha kopmak bir yapıda büyüdüğü görülmüştür. 1 L/dk'lık akış hızında üretilmiş olan ince filmlerde polihedrallar büyürken 3 L/dk'lık akış hızında üretilmiş olan ince filmler kümecikler şeklinde büyüyerek film tabakasını meydana getirmiştir. 5 L/dk'lık akış hızında üretilen numunelerde taneler ince levhasal formda büyüme sergilediklerinden oldukça ince kolonlara sahip yapılar şeklinde büyümüştür. Şekil 6.12'de ise 400 °C'de sırası ile 1 L/dk, 3 L/dk ve 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin kesit görüntüleri sunulmuştur. 1 L/dk akış hızı ile üretilmiş olan çinko oksit ince filmlerin kesit resmi elde edilmiş ince filmin oldukça yoğun olduğunu işaret etmektedir. Film yüzeyinin oldukça pürüzlü olması ise çinko oksit tanelerinin polihedral geometrisinde çekirdeklenmesinden kaynaklanmaktadır. 3 L/dk akış hızında üretilmiş çinko oksit ince filmi ise oldukça yoğun ve kolonsal bir yapıya sahiptir. Bu akış hızında oldukça yoğun ve kolonsal yapının gözlemlenmesi film oluşumunda yüzeyde yoğun bir adatom difüzyonun gerçekleştiğini göstermektedir. 5 L/dk akış hızında üretilmiş ince filmlerde ise kesitin eş eksenli

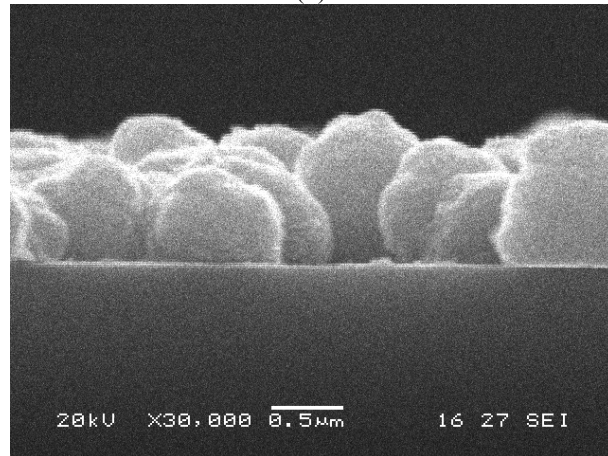
tanelerden meydana geldiği görülmektedir. İşlem sıcaklığının yüksek olması nedeniyle tane içi difüzyonlar sonucu eş eksenli taneler meydana gelmiştir. Ayrıca sıcaklığın artması ile daha fazla difüzyonla daha homojen kaplamalar elde edilmiştir [42, 46].



(a)

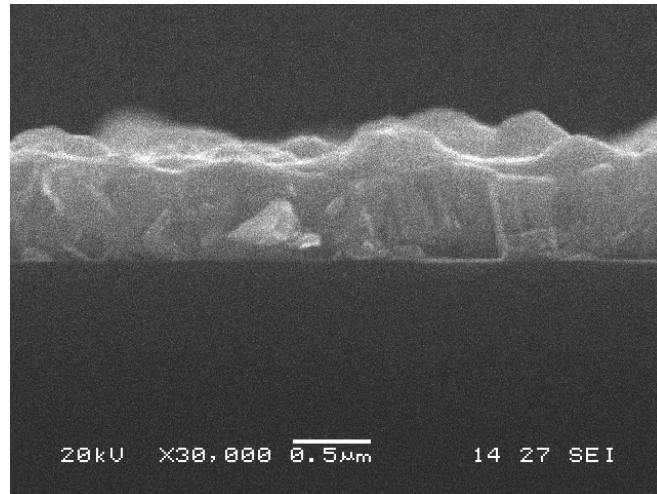


(b)

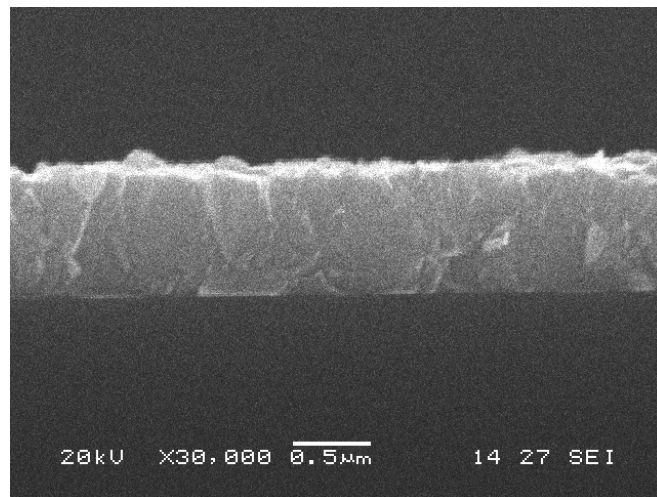


(c)

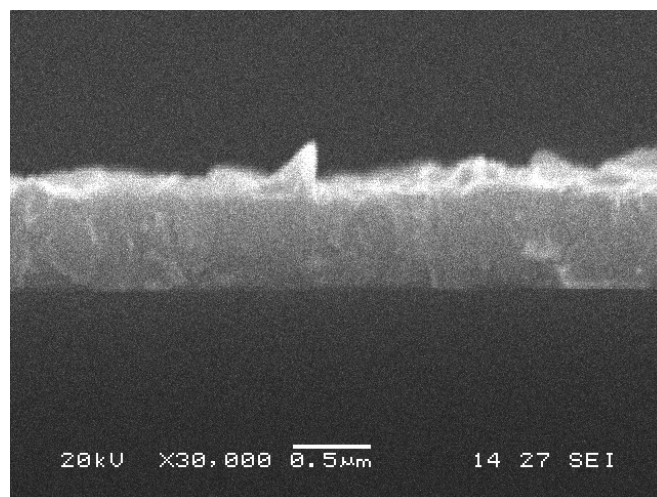
Şekil 6.10. 200°C'de 30 dk süreyle sırası ile (a) 1 L/dk , (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk gaz akış hızlarında üretilmiş ZnO ince filmlerinin kesit görüntüleri.



(a)

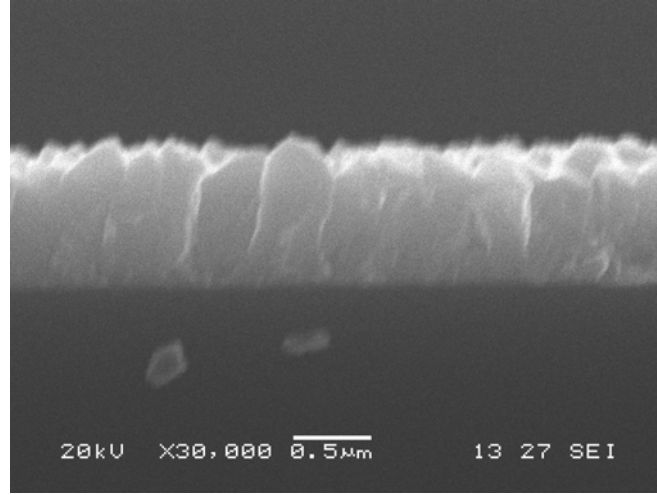


(b)

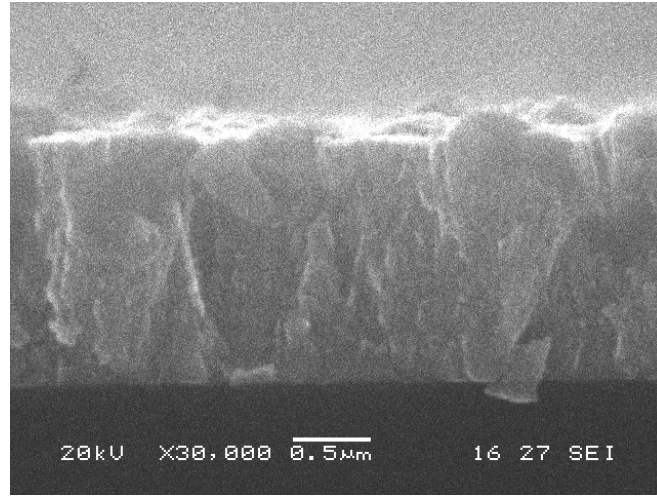


(c)

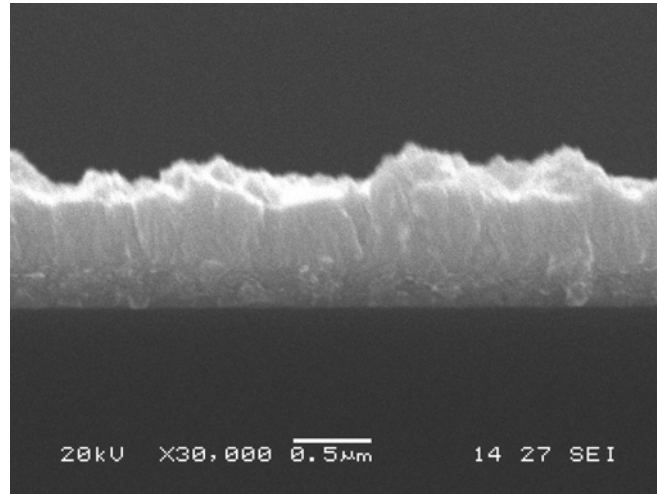
Şekil 6.11. 300°C'de 30 dk süreyle sırası ile (a) 1 L/dk , (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk gaz akış hızlarında üretilmiş ZnO ince filmlerinin kesit görüntüleri.



(a)



(b)

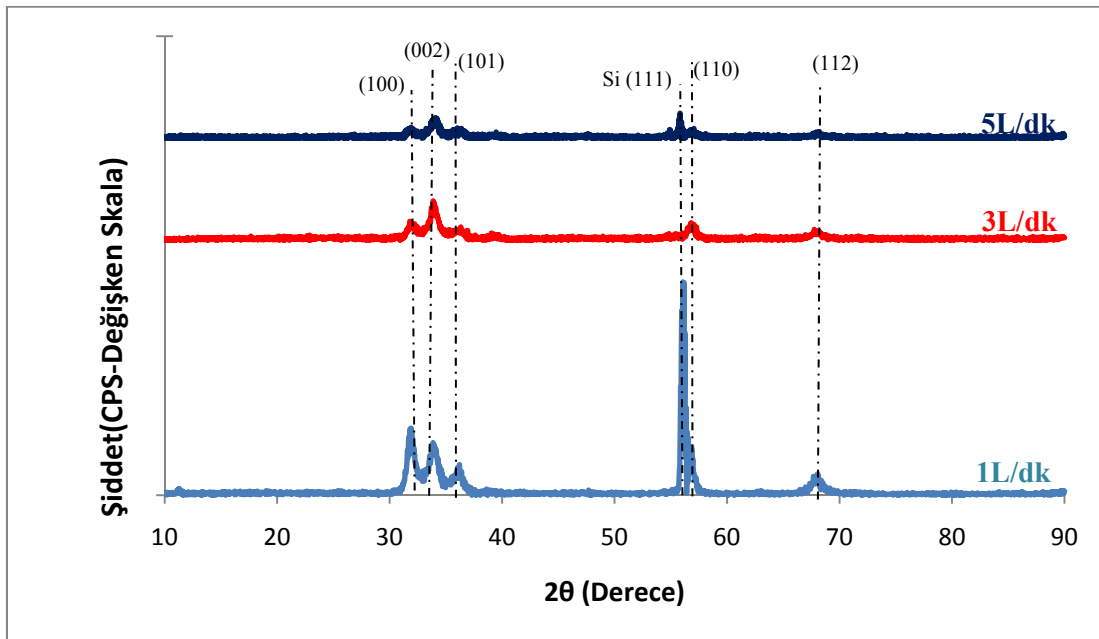


(c)

Şekil 6.12. 400°C'de 30 dk süreyle sırası ile (a) 1 L/dk , (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk gaz akış hızlarında üretilmiş ZnO ince filmlerinin kesit görüntüleri.

## 6.2. X-ışınları Analizi (XRD) İncelemeleri

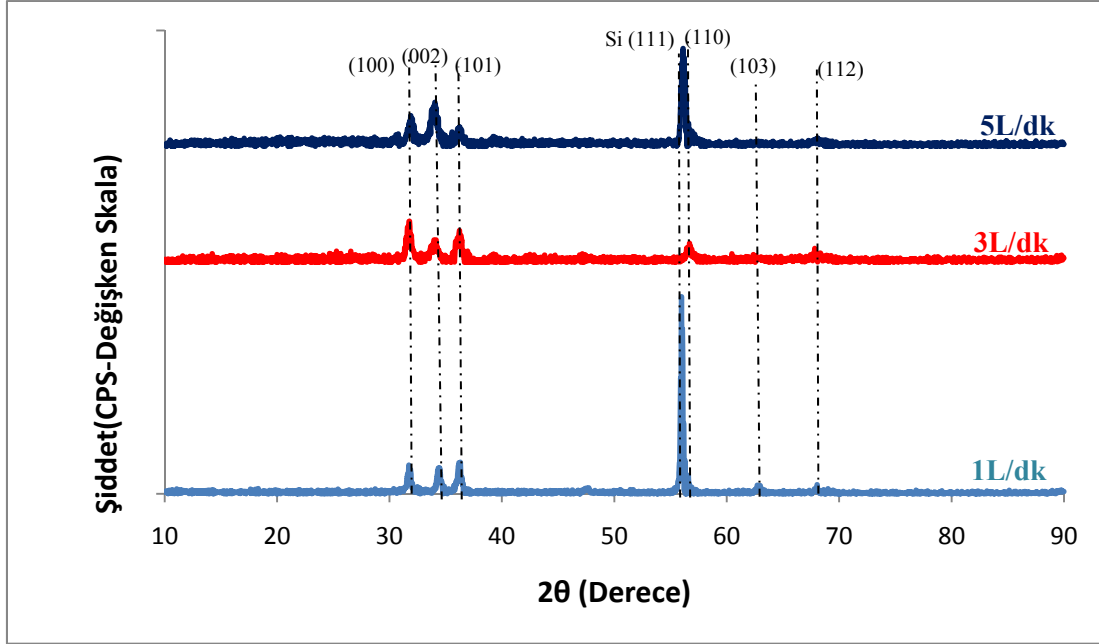
Şekil 6.13’de 200 °C’de sırası ile 1 L/dk, 3L/dk ve 5 L/dk akış hızlarında 30 dk süre ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin XRD paternleri sunulmuştur. Tek kristal silisyum waferlar üzerine kaplanmış çinko oksit ince filmlerin “JCPDS Kart No: 01-079-0206” e göre würtzit yapısında olduğu anlaşılmıştır. XRD sonuçlarına bakıldığında altlık malzemesinden gelen pik hariç hiç bir farklı yapının olmadığı görülmektedir. Çinko oksit kaplamalarda temel bazal düzlem olan c-ekseni “(002)” tüm sıcaklık ve oksijen akış hızlarında elde edilmiştir. Ancak grafikten de anlaşılacağı üzere akış hızının artışı ile çinko oksit ince filmlerinin çekirdeklenme düzlemlerinde şiddet azalmasına neden olmuştur. Şiddetlerin azalmasındaki temel neden her akış hızında tane morfolojisinin, boyutunun azalması ile açıklanabilir.



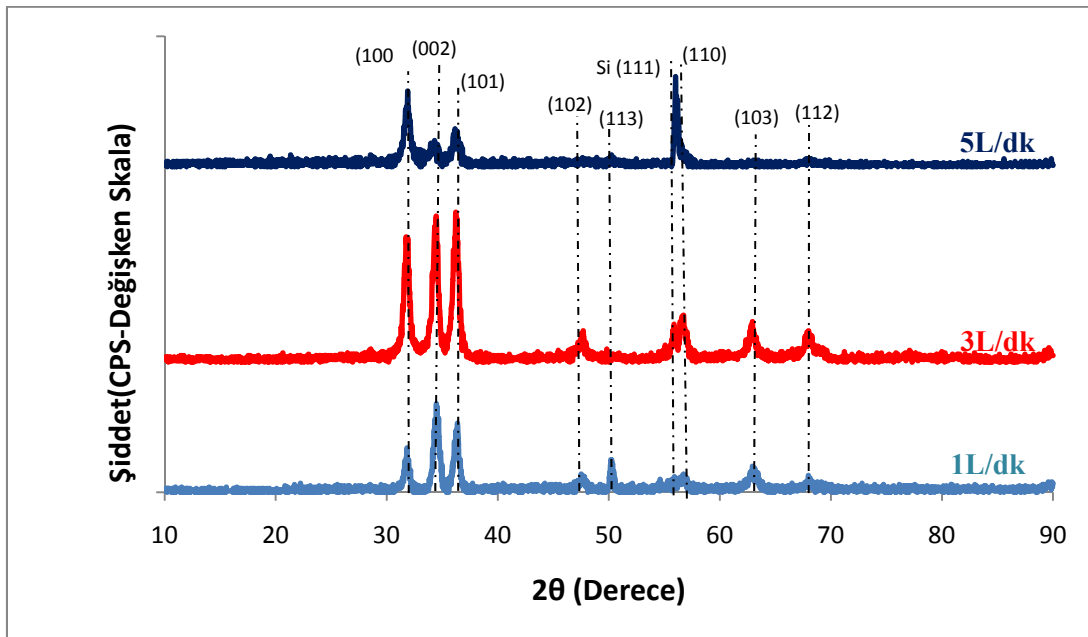
Şekil 6.13. 200°C’de 30 dk süreyle sırası ile (a) 1 L/dk , (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk gaz akış hızlarında üretilmiş ZnO ince filmlerinin XRD paternleri.

Şekil 6.14’de ise 300 °C’de sırası ile 1 L/dk, 3L/dk ve 5 L/dk akış hızlarında 30 dk süre ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin XRD paternleri sunulmuştur. Elde edilen paternler “JCPDS Kart No: 01-079-0206”e göre çözümlenmiş ve tek kristal wafer üzerinde çinko oksit ince filmlerin başarılı bir şekilde üretildiği anlaşılmıştır. Paternlerden de anlaşılacağı üzere gaz akışı değişiminin elde edilmiş ince filmlerin

XRD piklerinin şiddetlerinde değişmelere neden olmuştur. Akış hızının artması ile (100) ve (002) düzlemlerinde tercihli büyüme olurken, (101) düzleminde büyüme azalmıştır. Şiddet artış ve azalmalarının temel nedeni tane morfolojisinin, boyutunun azalması ile açıklanabilir.



Şekil 6.14. 300 °C'de 30 dk süreyle sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin X-ışınları paterni.



Şekil 6.15. 400 °C'de 30 dk süreyle sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin X-ışınları paterni.

400 °C’de 1 L/dk, 3L/dk ve 5 L/dk akış hızlarında üretilmiş ZnO ince filmlerinin XRD paternleri Şekil 6.15’de sunulmuştur. Gaz akış hızının 3 L/dk’ya artması ile (100), (002), (101), (103) ve (112) düzlemlerinde tercihli büyüme artmıştır. Ancak gaz akış hızının 5 L/dk’ya çıkması ile başta (002) ve (101) düzlemlerinde azalmış; (102), (103), (113), (110) ve (112) düzlemlerinde neredeyse tamamen kaybolmuştur. Taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden de anlaşılacağı üzere pik şiddetlerindeki ani değişimlerin temel nedeni tane morfolojisinin, boyutunun azalması ile açıklanabilir. XRD sonuçlarındaki piklerin daha iyi anlaşılması için tekstür analizi yapılmıştır. Tekstür analizi aşağıdaki formül yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (6.1)$$

Burada; N ; yansıma sayısını,  $I_0(hkl)$ , (hkl) düzleminin standart şiddetini ve  $I(hkl)$  ise aynı düzlemin gözlenen şiddetini ifade eder [47].

Bu formül yardımıyla hesaplanan tekstür katsayılarının sonuçları Tablo 6.1, Tablo 6.2 ve Tablo 6.3’te verilmiştir. Tablo 6.1 200 °C’de 30 dk süre ile 1, 3 ve 5 L/dk akış hızında üretilmiş kaplamaların tekstür analizleri sonucu görülmektedir. Bu sonuçlara göre 1 L/Dk akış hızında tercihli yönelme (100) ve (002) yönünde iken artan gaz akış hızı ile tercihli yönelmenin (002) yönünde olduğu gözlenmektedir. 5 L/dk akış hızında ise tercihli yönelmenin (100) ve (002) yönlerinde olduğu gözlenmektedir. Tablo 6.2 300 °C’de 30 dk süre ile 1, 3 ve 5 L/dk akış hızında üretilmiş kaplamaların tekstür analizleri sonucu görülmektedir. 1 L/dk akış hızında (002) ve (100) yönlerinde tercihli yönelme var iken akış hızının 3 L/dk olması ile tercihli yönelme (100) düzleminde dir. Akış hızının 5 L/dk olmasıyla tercihli yönelmenin tamamen (002) yönünde olduğu gözlenmektedir. Artan akış hızları ile (103) ve (112) yönlerinin ilk önce azalıp sonra tamamen ortadan kalktığı da gözlenmiştir. Tablo 6.3’te 400 °C’de 30 dk süre ile 1, 3 ve 5 L/dk akış hızında üretilmiş kaplamaların tekstür analizleri sonucu görülmektedir. 1 ve 3 L/dk akış hızlarında (002) düzleminde tercihli yönelme çok belirgin bir şekilde görülmektedir. Bunun yanında bu sıcaklık ve akış hızında birçok yönelmenin de var olduğu



görülmektedir. Akış hızının 5 L/dk olması ile sadece üç tane pikin sonuçlarında kaldığını diğer piklerin tamamen kaybolduğu anlaşılmaktadır. Bu akış hızında ise baskın olan yönlenme (100) yönündedir. Tekstür analizine genel olarak bakılınca akış hızının ve sıcaklığın etkisi olarak yönlenmelerin farklılıklar gösterdiği görülmektedir.

Tablo 6.1. 200 °C'de 30 dk süre ile 1, 3 ve 5 L/dk akış hızında üretilmiş kaplamaların tekstür katsayıları.

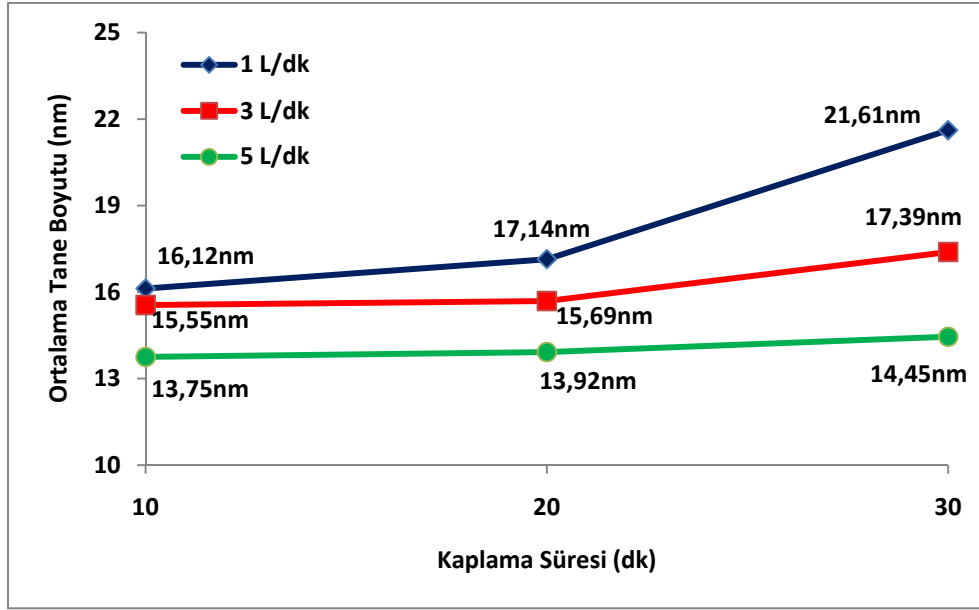
hkl	200 °C Tekstür Katsayıları		
	1 L/dk	3 L/dk	5 L/dk
100	1.16	0.85	0.784
002	1.09	1.6	0.956
101	0.7	0.8	0.468
110	0.25	0.18	0.11
112	0.2	0.15	0.08

Tablo 6.2. 300 °C'de 30 dk süre ile 1, 3 ve 5 L/dk akış hızında üretilmiş kaplamaların tekstür katsayıları.

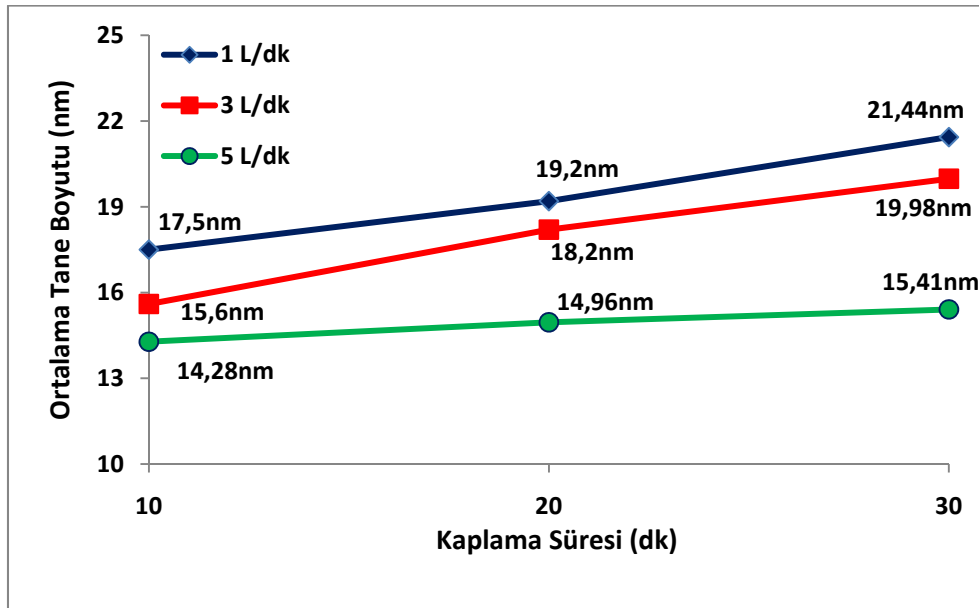
hkl	300 °C Tekstür Katsayıları		
	1 L/dk	3 L/dk	5 L/dk
100	1.116	1.38	0.936
002	1.68	0.975	3.228
101	0.774	0.565	0.936
110	0.42	0.955	0.09
103	0.022	-	-
112	1.134	0.006	-

Tablo 6.3. 400 °C'de 30 dk süre ile 1, 3 ve 5 L/dk akış hızında üretilmiş kaplamaların tekstür katsayıları.

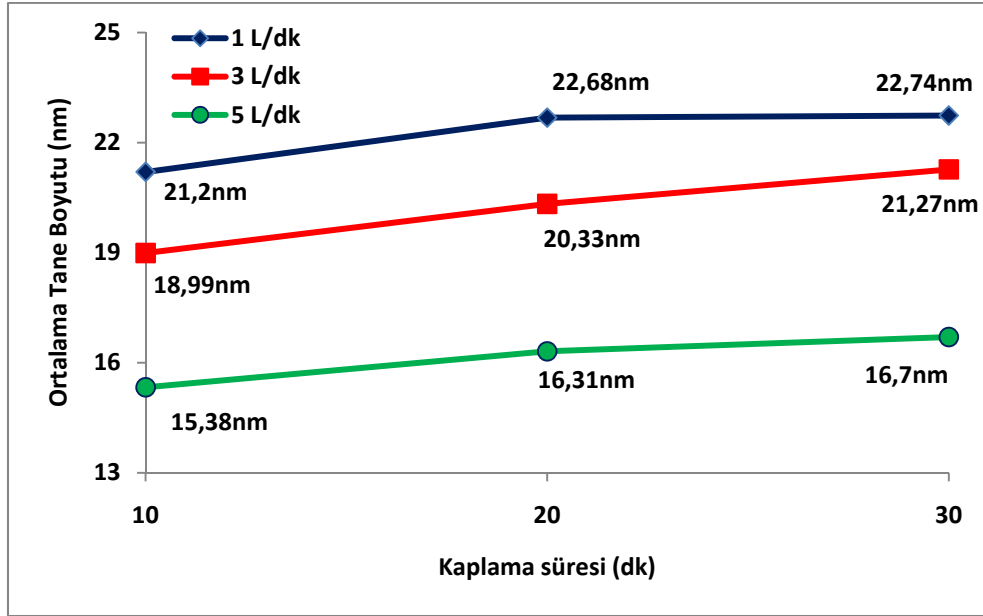
hkl	400 °C Tekstür Katsayıları		
	1 L/dk	3 L/dk	5 L/dk
100	0.812	1.218	4.239
002	2.394	2.002	1.845
101	0.736	0.882	0.896
102	0.819	0.693	-
113	0.567	-	-
110	0.532	0.714	-
103	0.959	0.805	-
112	0.707	0.658	-



Şekil 6.16. 200 °C’de üretilmiş ZnO ince filmlerinin ortalama tane boyutları.



Şekil 6.17. 300 °C’de üretilmiş ZnO ince filmlerinin ortalama tane boyutları.



Şekil 6.18. 400 °C’de üretilmiş ZnO ince filmlerinin ortalama tane boyutları.

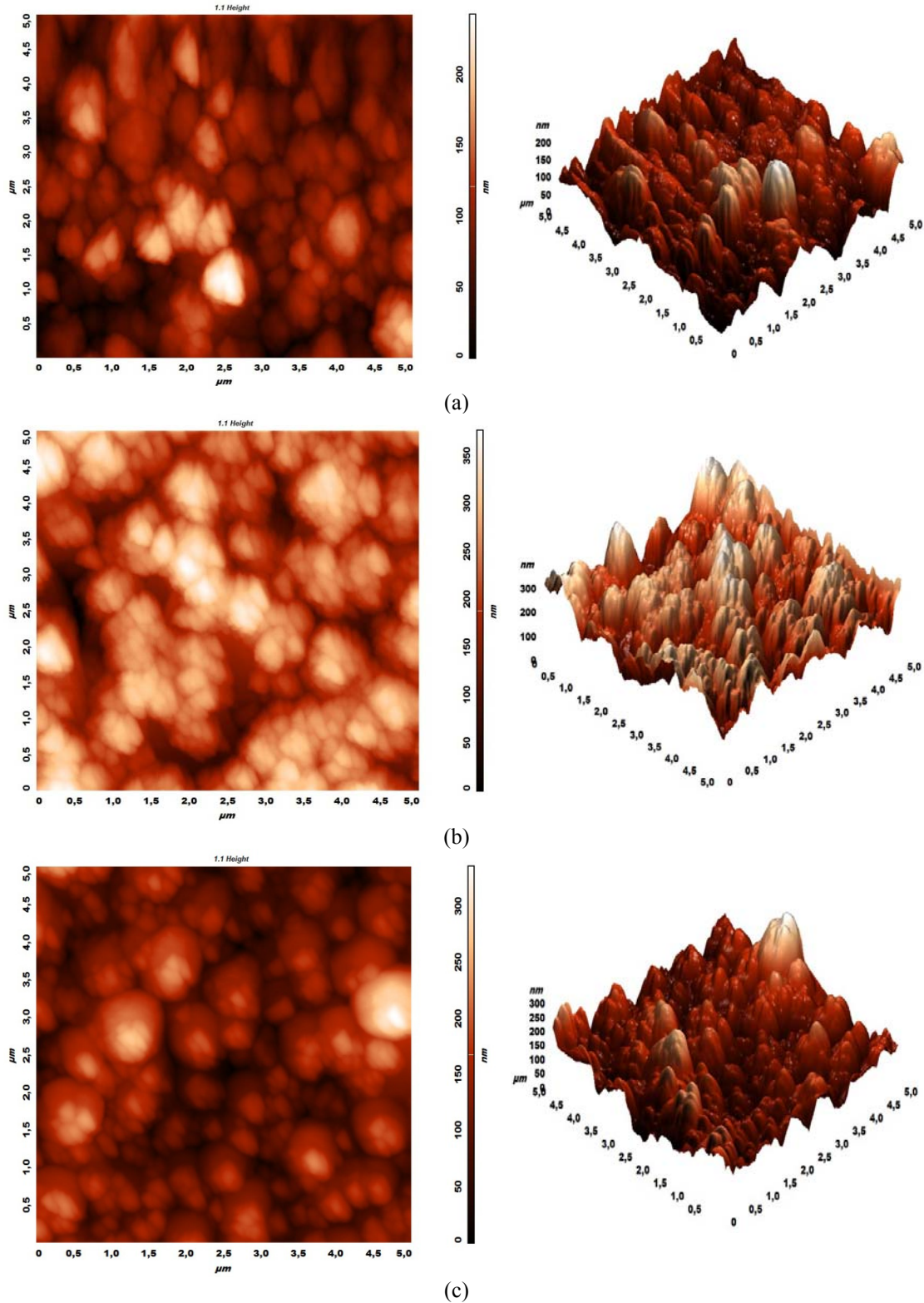
200 °C, 300 °C ve 400 °C sıcaklıklarında üretilmiş olan ince filmlerin XRD paternlerinden Scherrer denklemi kullanılarak her bir gaz akış durumu için ortalama tane boyutu hesaplanmış ve sırası ile Şekil 6.16, 6.17 ve 6.18’de sunulmuştur. Şekillerden de anlaşılacağı üzere sıcaklık artışına bağlı olarak ortalama tane boyutu artmakta ve gaz akışındaki artışa bağlı olarak ise ortalama tane boyutu düşmektedir. Sıcaklığın çekirdeklenecek moleküllerin ya da iyonların kinetik enerjisini artırması tane boyutunda büyümelere neden olmaktadır. Gaz akışının artması ile ortalama serbest yol azalmakta ve tane boyutu düşmektedir. Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmış en küçük tane boyutu değeri 13,75 nm iken en yüksek 22,74 nm olarak hesaplanmıştır. Tane boyutunu etkileyen diğer önemli bir faktör ise kaplama süresi olarak göze çarpmaktadır. Kaplama süresindeki artışlara bağlı olarak tane boyutundaki artışlar çinko iyonlarının altlık yüzeyindeki çekirdeklenme isteğinin düşük olması ile açıklanabilir. Zamanla artan kaplama kalınlığına bağlı olarak kaplama hücresi içerisine beslenen çinko iyonları kendi üzerlerinde daha rahat çekirdeklenme imkanı bulmaktadır. Buna bağlı olarak tane içi difüzyonun artışına bağlı olarak tane boyutu artmaktadır [48]. Difüzyon sonucunda yanal büyümenin de meydana gelmesi daha iri tanelerin oluşmasına yol açmaktadır.

## 6.2. Atomik Güç Mikroskobu (AFM) Analizleri

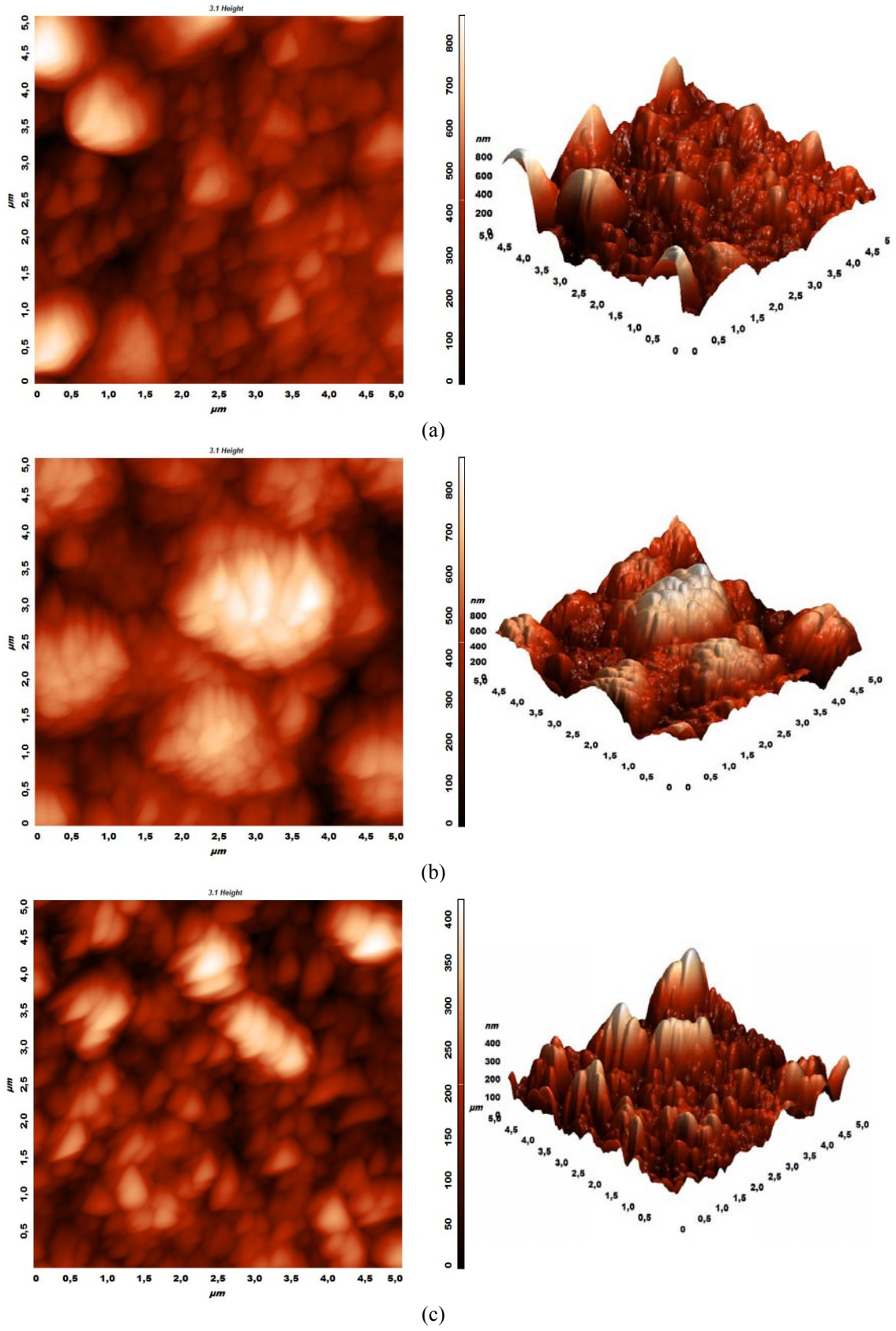
Şekil 6.19'da 200 °C'de sırası ile 1 L/dk, 3 L/dk ve 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin AFM görüntüleri sunulmuştur. 1 L/dk, 3 L/dk ve 5 L/dk oksijen akış hızlarından elde edilmiş Ra yüzey pürüzlülüğü değerleri sırasıyla 28,14 nm, 50,76 nm ve 36,26 nm şeklinde bulunmuştur. 1 L/dk akış hızında kaplanmış olan ince filmlerin yüzeyinin oldukça pürüzsüz olduğu görülmektedir. Ancak akış hızının sırası ile 3 L/dk yüzey pürüzlülüğü artmıştır. Bu artışın nedeni bu akış hızında SEM resimlerinden de anlaşılacağı gibi düzensiz şekilde dağılmış iri küresel taneler şeklinde yapıların bulunmasıdır. 5 L/dk akış hızında yapıdaki iri küresel yapıların bozularak daha küçük küresel tanelerin oluşmasıdır. Artan akış hızı ile tane boyutu küçülmekte ve tane boyutu küçüldükçe yüzey pürüzlülüğünün azaldığı literatürde yapılan çalışmalarda rapor edilmiştir [49].

Şekil 6.20'de 300 °C'de sırası ile 1 L/dk, 3 L/dk ve 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin AFM görüntüleri sunulmuştur. Şekillerden de anlaşılacağı üzere en düşük yüzey pürüzlülüğü 5 L/dk'lık akış hızında elde edilmiştir. Bunun nedeni ise homojen ve iğnemsî bir yüzey morfolojisinin bu üretim şartı altında gerçekleşmesidir. Ancak 3 L/dk'lık akış hızında yüzey pürüzlülüğü iğnemsî yapıların kalın ve iri topraklar halinde elde edilmesi sonrasında Ra pürüzlülük değeri çok yüksek değerler ortaya çıkmasına neden olmuştur. 1 L/dk'lık akış hızındaki pürüzlülüğün temel nedeni ise polihedral yapıda morfolojiler ile açıklanabilir. Bazı bölgelerde oluşan iri taneli polihedraller yüzey profilinin Ra pürüzlülük değerini artırmıştır. 1 L/dk, 3 L/dk ve 5 L/dk oksijen akış hızlarından elde edilmiş Ra yüzey pürüzlülüğü değerleri sırasıyla 137,15 nm, 97,88 nm ve 56,3 nm şeklinde bulunmuştur. Buradaki pürüzlülüğün düşmesinin tamamen nedeni akış hızını bağlı olarak yapıda meydana genel değişimdir. Polihedral yapısının homojen iğnemsî yapıya dönüşmesidir. Artan akış hızı ile tane boyutunun düşmesi daha az pürüzlü yüzey elde edilmesini sağlamaktadır. Ayrıca artan gaz akış hızı ile polihedral yapılarının bozulduğu, adatom mobilitesi ve yüzey difüzyonunun artmasıyla ve yanal büyümelerin arttığı ve böylelikle yüzey pürüzlülüğün düştüğü rapor edilmektedir [34, 45].

Şekil 6.21'de ise 400 °C'de sırası ile 1 L/dk, 3 L/dk ve 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin AFM görüntüleri sunulmuştur. 1 L/dk'lık akış hızında elde edilmiş Ra yüzey pürüzlülüğü değeri 121,8 nm olarak hesaplanmıştır. Kaplama sonrası geniş kümeler halinde üzüksü yapılar yüzey pürüzlülüğünün yüksek olmasına neden olmuştur. Akış hızının 3 L/dk'ya yükseltilmesi ile de ortalama yüzey pürüzlülüğü 70,45 nm'ya düşmüştür. Akış hızının artırılmasıyla polihedral yapısının bozularak oluşan üzüksü yapısının homojen nano kristalin bir yapının elde edilmesine yardımcı olmuştur. Buna bağlı olarak ise yüzey pürüzlülüğünde düşme meydana gelmiştir. 5 L/dk'lık akış hızında ise 39,2 nm'lik yüzey pürüzlülüğü değeri elde edilmiştir. Pürüzlülük değerindeki düşüş kaplama sonrası elde edilmiş tanelerin çok ince ve homojen levhasal formda oluşmasından kaynaklanmaktadır.

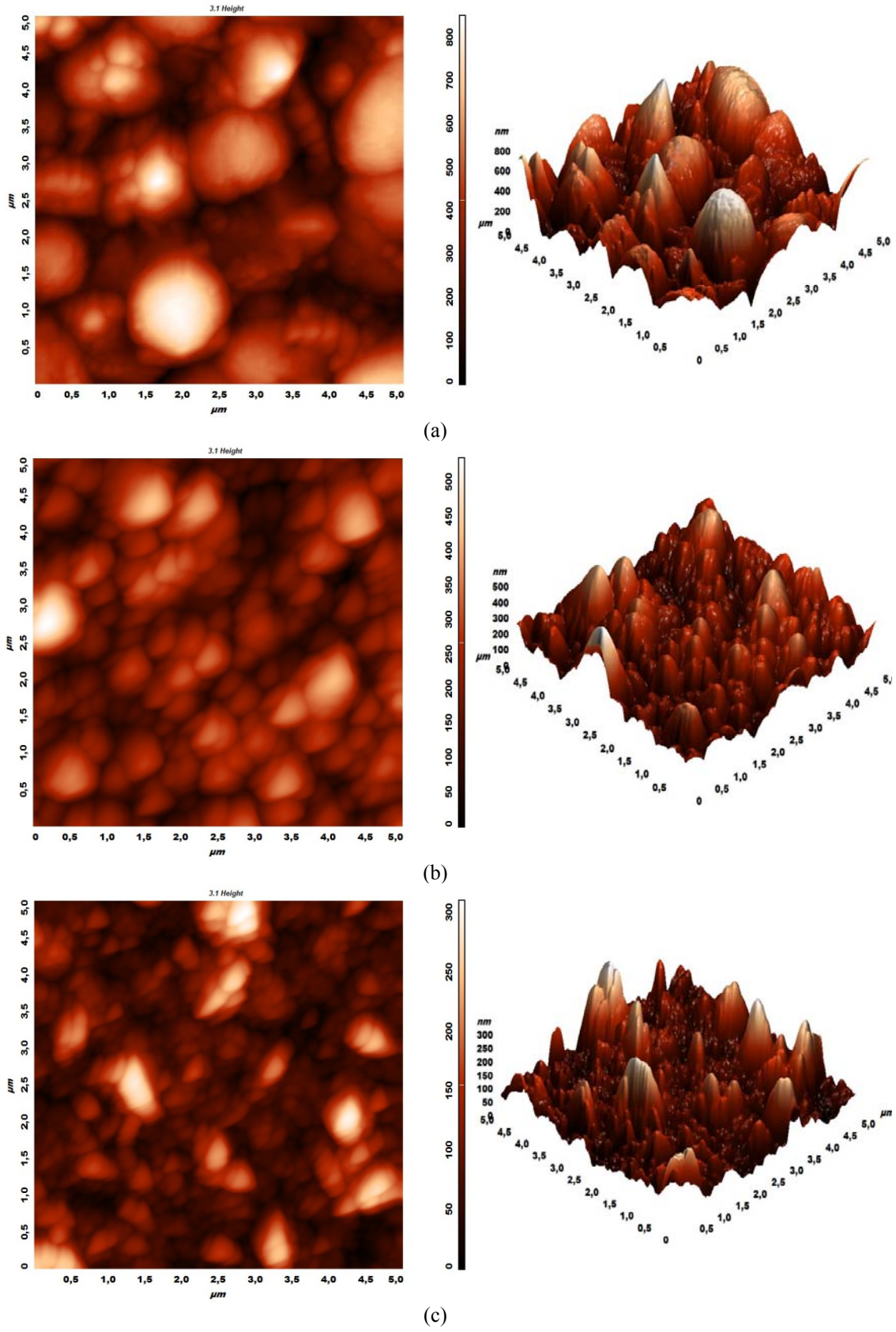


Şekil 6.19. 200 °C'de 30 dk süreyle sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin AFM görüntüleri.



Şekil 6.20. 300 °C'de 30 dk süreyle sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin AFM görüntüleri.



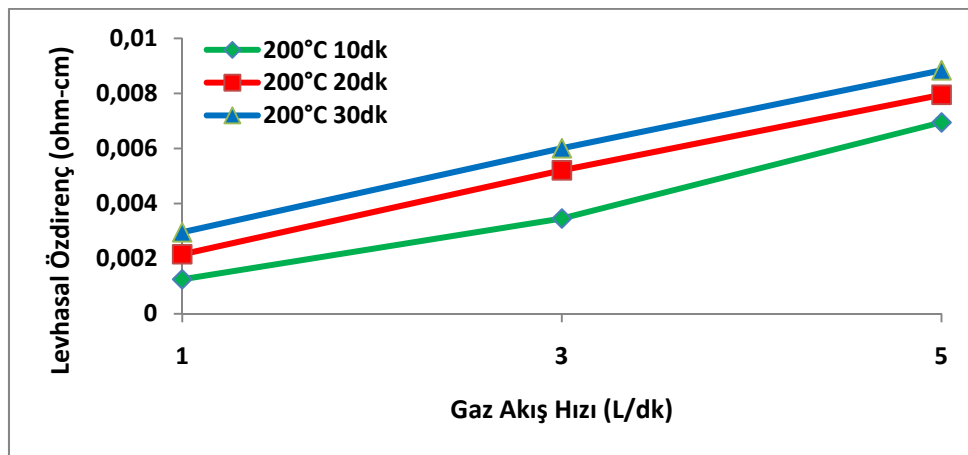


Şekil 6.21. 400 °C'de 30 dk süreyle sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin AFM görüntüleri.

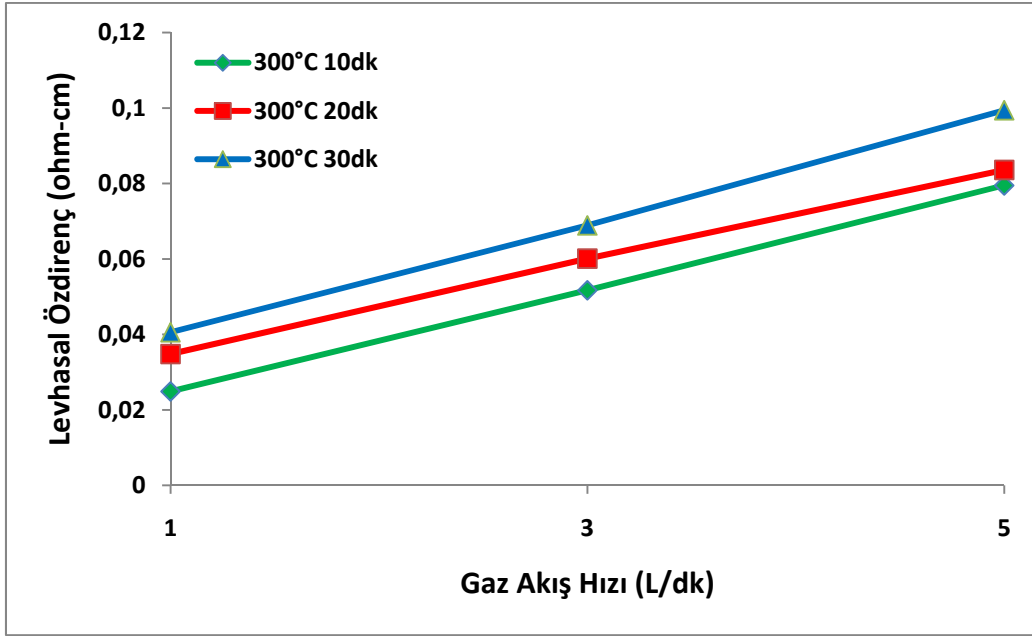


### 6.3. Levhasal Özdirenç Değişimi

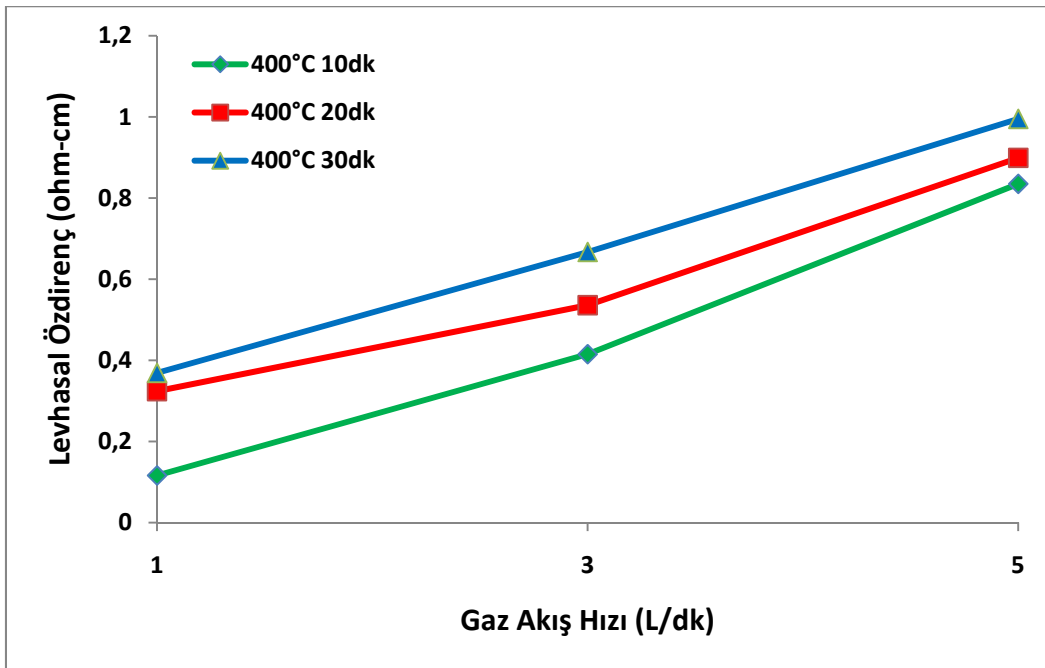
200 °C, 300 °C ve 400 °C sıcaklıklarında üretilmiş olan ince filmlerin özdirenç değerleri 4 noktalı elektriksel iletkenlik cihazı ile ölçülmüş ve her bir gaz akış durumu için sırası ile Şekil 6.22, 6.23 ve 6.24’de sunulmuştur. Şekillerden de anlaşılacağı üzere artan altlık sıcaklığı, gaz akış hızındaki düşüş ve kaplama süresindeki artışlara bağlı olarak elektriksel özdirençte artış görülmüştür. Bunun en temel nedeni değişen parametrelere bağlı olarak tane boyutundaki değişimler, dolayısıyla hata konsantrasyonundaki artışlardır. ZnO oksit ince filmlerin elektriksel iletkenlikleri azalan tane boyutu ile düşmektedir. Bir başka şekilde ifade etmek gerekirse tane boyutunun düşmesi özdirençin artmasına sebebiyet vermektedir. Çok ince boyutlu tanelerden oluşmuş ince film kaplamalarda iletkenlik tane sınırlarının yoğunluğuna bağlı olarak değişmekte, hata yoğunluğu yüksek olan ince filmlerde tane sınırları iletkenlik için engel teşkil etmektedirler [45]. Kaplamanın tane boyutu azaldığında akımın daha fazla engel teşkil edecek tane sınırından geçmesi anlamına gelmektedir. Bu nedenle tane boyutunun düşmesi ile özdirenç de artar çünkü akım tane sınırlarından geçerken saçılımlar yapar. Daha az tane sınırı olduğunda hem akım daha etkin bir şekilde iletilmiş olacak hem de bu saçılımlar azalmış olacaktır. Özdirençteki bir diğer artış nedeni de sisteme verilen oksijen miktarının artışına bağlı olarak oksijen boşluk konsantrasyonunun azalmasına neden olmasıdır. Ayrıca sisteme verilen oksijen miktarı arttıkça tane sınırlarına tutunan oksijen miktarı da artmakta, bu da özdirençin artmasına neden olmaktadır [50, 51].



Şekil 6.22. 200 °C’de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile 30 dk sürede üretilmiş ZnO ince filmlerinin özdirenç değerleri.



Şekil 6.23. 300 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile 30 dk sürede üretilmiş ZnO ince filmlerinin özdirenç değerleri.



Şekil 6.24. 400 °C'de sırası ile (a) 1 L/dk, (b) 3 L/dk ve (c) 5 L/dk oksijen akış hızı ile 30 dk sürede üretilmiş ZnO ince filmlerinin özdirenç değerleri.

## BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 7.1. SONUÇLAR

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

Farklı sıcaklık, süre ve akış hızında üretilen filmlerin farklı parametreler altında film büyüme mekanizmalarında büyük değişimler meydana gelmiştir. 200 °C’de yapılan kaplamaların çok kararlı olmadığı belirlenmiş, fakat artan sıcaklıkla daha kararlı ve daha homojen kaplamalar elde edilmiştir. 300 °C ve 400 °C’de yapılan kaplamaların düşük süre ve akış hızlarında polihedral yapısında olduğu tespit edilmiş, bu polihedral yapısının da artan akış hızı ve süre ile bozunmaya uğrayıp levhasal yapılara dönüştüğü tespit edilmiştir.

X-ışınları analizi, üretilen ince filmlerin JCPDS-01-079-0206 kart numarasına göre çinko oksit formunda olduğunu göstermiştir. Farklı sıcaklık, süre ve akış hızlarında en belirgin elde edilen (100), (002) ve (101) pikleri literatürde yapılan çalışmalara uyum sağlamaktadır. Sıcaklığın etkisiyle elde piklerin daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmasıyla 400 °C’de yapılan kaplamaların daha kararlı bir yapıda olduğunu göstermektedir. Yapılan tekstür analizi sonuçlarına göre gaz akışının artmasıyla tercihli yönelmenin belirgin şekilde arttığı gözlemlenmiştir. 200 °C’de 30 dk sürede 1, 3 ve 5 L/dk akış hızında üretilmiş numunelerin x-ışınları analiz sonuçlarına göre tercihli yönelmenin sadece (002) yönünde olduğu bulunmuştur. Süre ve akış hızları sabit tutarak 300 °C’de yapılan kaplamaların tercihli yönelmesi sırası ile (100),

(002) ve (100) yönlerinde iken, 400 °C’de yapılan kaplamaların tercihli yönlendirmeleri sırası ile (002), (002) ve (100) yönlerindedir. Bu analizler sonucunda farklı parametrelerde üretilen kaplamaların farklı morfoloji ve farklı büyüme mekanizmalarına sahip olduğu bulgusunu desteklemektedir.

X-ışınları sonuçlarından yararlanılarak Scherrer denklemi yardımıyla üretilen ince film kaplamaların ortalama tane boyut değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan ortalama tane boyutunun artan sıcaklık ve süre ile arttığı, akış hızının artmasıyla düştüğü tespit edilmiştir. Scherrer formülüne göre 200 °C’de 30 dk sürede 1, 3 ve 5 L/dk akış hızında üretilmiş numunelerin ortalama tane boyutları sırasıyla 14.45, 17.39 ve 21,61 nm’dir. Bu değerler bize artan gaz akış hızıyla tane boyutunun düştüğü göstermektedir. Aynı sürede ve aynı akış hızlarında 300 °C’de yapılan kaplamaların ortalama tane boyutları sırasıyla 15.41, 19.98 ve 21.61 nm’dir. 400 °C’de 30 dk sürede 1, 3 ve 5 L/dk akış hızında üretilmiş numunelerin ortalama tane boyutları sırasıyla 16.7, 21.27 ve 22,74 nm’dir. Her sıcaklık için hesaplanan ortalama tane boyut değerlerinden, artan sıcaklık ile ortalama tane boyutunun arttığı tespit edilmiştir. Gaz akış hızının artmasıyla da ortalama tane boyut değerinin düştüğü görülmektedir. Elde edilen ince filmlerde en düşük tane boyutu 200 °C’de 10 dk süre zarfında 5 L/dk akış hızında 14.45 nm olarak hesaplanırken, en büyük tane boyut değeri 400 °C’de 30 dk sürede 1L/dk akış hızında üretilen kaplamada 22.74 nm olarak tespit edilmiştir.

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) sonuçlarına göre değişik parametrelerde yapılan deneylerde büyüme morfolojine bağlı olarak yüzey pürüzlülük değerlerinin de farklılıklar gösterdiği tespit edilmiştir. Artan sıcaklık ile tane boyutunun artmasıyla pürüzlülük değerinin arttığı, akış hızının artmasıyla tane boyutuna bağlı olarak pürüzlülük değerinin düştüğü görülmüştür. 400 °C’de 30 dk sürede 1, 3 ve 5 L/dk akış hızında üretilmiş numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri sırasıyla 121.8, 70.45 ve 39.2 nm’dir Akış hızının artması ile tane boyutunun düşmesine paralel olarak yüzey pürüzlülük değerlerinin düştüğü tespit edilmiştir.

Üretilen filmlerin levhasal öz direnç sonuçlarının da üretim parametrelerin tane boyutu sonuçlarına bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir. Tane boyutundaki artış tane

sınırlarının azalmasına bağlı olarak özdirenç değerlerinin düşmesine neden olurken artan gaz akış hızının oksijen boşluk konsantrasyonunun azalmasına neden olduğundan özdirencin artmasına neden olmaktadır.

## 7.2. Öneriler

Üretilen kaplamalar farklı sıcaklık, süre ve akış hızında üretilerek mevcut sonuçlarla karşılaştırılabilir. Kaplamada Al ve Ga gibi elementler ile dop yapılarak, bu elementlerin etkisi incelenebilir. Farklı başlangıç malzemesi ve altlık kullanımı ile üretilen ince filmlerdeki değişimler gözlenebilir. Cam üzerine yapılan kaplamaların optik geçirgenlik testleri yapılabilir. Uygun akım toplayıcı altlıklar üzerine yapılacak kaplamalardan sonra pil testleri ile üretilen ince filmlerin şarj/deşarj kapasiteleri ölçülebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] NAZRİ, G.A., PİSTOİA, G., Lithium Batteries Science and Technology, General Motors R&D and Planning Center, USA, 2003, e-ISBN: 978-0-387-92675-9
- [2] VINCENT C.A., Lithium batteries: Solid State Ionics, 2000, Pages 159-167, 2000, 159–167
- [3] WHITTINGHAM, M.S., The intercalation and hydrothermal chemistry of solid electrodes. Solid State Ionics, 1997; 97: 227-238
- [4] HUANG, X.H., XIA, X.H., YUAN, Y.F., ZHOU, F., Porous ZnO nano sheets grown on copper substrates as anodes for lithium ion batteries, Electrochimica Acta, 56, 2011, 4960-4965
- [5] DELL, R.M., RAND, D.J., Understanding Batteries, Royal Society of Chemistry, UK., 2001, ISBN 0-85404-605-4
- [6] SALAMEH, Z., M., MARGARET A., CASACCA and WILLIAM A. LYNCH, U., A Mathematical model for Lead-acid batteries, IEEE Transactions on Energy Conversions, Vol. 7, No. 1, 93-97, 1992
- [7] GANDY, S., A guide to the range and suitability of electrical energy storage systems for various applications, and an assessment of possible policy effects, University of London, 2000
- [8] BRODD, R.J., WINTER M., What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?, Chem. Rev., 104, 2004, 4245-4269
- [9] LINDEN, D., HILL. M., Handbook of Batteries, 2<sup>nd</sup> edition, Inc., USA, 1995, ISBN 0-07-135978-8
- [10] PISTOIA, G., Batteries For Portable Devices, Elsevier B.V. Amsterdam, Netherlands, 2005, ISBN: 0-444-51672-7
- [11] SCHALKWIJK W., A., SCROSATI, B., Advances in Lithium-Ion Batteries, Kluwer Academic Publishers, New York, USA, 2002, ISBN: 0-306-47508-1
- [12] STUX, A., Nanomaterials for Battery Applications, Naval Research Lab, Washington, USA, 2005, 20375-5342

- [13] SALRER, F., LENAIR, C., BEAUDOIN, B., AYMARD, L., TARASCON, J-M., Unique effect of mechanical milling on the lithium intercalation properties of different carbons. *Solid State Ionics*. 1997; 98:145-158
- [14] ARMAND, M., *Materials for advanced batteries*. Plenum Press, New York, 1980, 145-165
- [15] [http://www.electronics-lab.com/articles/Li\\_Ion\\_reconstruct/](http://www.electronics-lab.com/articles/Li_Ion_reconstruct/), Mayıs. 2011
- [16] OHZUKU, T., UEDA, A., NAGAYAMA, M., Electrochemistry and structural chemistry of linio<sub>2</sub> (r3m) for 4 volt secondary lithium cells. *J. Electrochem. Soc.*, 140, 1993, 1862-1870
- [17] MOL, A., M., B., V., *Chemical vapour deposition of tin oxide thin films*. Philosophy of Doctorate Thesis, Eindhoven University, Germany 2003
- [18] PIERSON, H., O., *Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications*. New Jersey, USA, 453, 1999, ISBN: 0-8155-1300-3
- [19] CARLSSON J., O., *Handbook of deposition technologies for films and coatings*, University of California at Los Angeles California, USA, 1994, ISBN:0-8155-1337-2
- [20] CHOY, K., L., *Chemical vapor deposition coatings Progress in Materials Science* 48, 2003, ISBN: 0-8155-1337-2
- [21] JOSEPH, E., GREENE, *Nucleation, Film Growth, and Microstructural Evolution*, Los Angeles, USA, 1994
- [22] CATLOW, C.R.A., *Defects and Disorder in Crystalline and Amorphous Solids*, Klumer Academic Publishers, 1991, ISBN: 0792326105
- [23] FENG, Z.C., *Semiconductor Interface, Microstructures and Device*, IOP Publihing Ltd., 1993, ISBN: 981-02-0864-2
- [24] [http://www.webelements.com/compounds/zinc/zinc\\_oxide.html](http://www.webelements.com/compounds/zinc/zinc_oxide.html), Mayıs 2011
- [25] KMAERSKI, L.L., *Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices*, Academic press, 1980, ISBN: 0124038808
- [26] TRIBOULET. R., PERRIÉ'RE J., *Epitaxial growth of ZnO films*, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 47, 2003, 65-138

- [27] TERASAKO, T., YAGI, M., ISHIZAKI, M., SENDA, Y., MATSUURA, H., SHIRAKATA, S., Optical properties of ZnO films grown by atmospheric-pressure chemical vapor deposition using Zn and H<sub>2</sub>O as source materials, *Thin Solid Films*, 516, 2007, 159–164
- [28] WANG, R.C., TSAI, C., C., Efficient synthesis of ZnO nanoparticles, nanowalls, and nanowires by thermal decomposition of zinc acetate at a low temperature, *Appl Phys A*, 94, 2009, 241–245
- [29] PAIO, M., JUAREZ, H., ESCALANTE, G., GARCIA, G. DIAZ, T., ROSENDO, E., Study of (100) orientated ZnO films by APCVD system, *Materials Science and Engineering B*, 174, 2010, 38–41
- [30] KAIYAA, K., OMICHI, K., TAKAHASHI, N., NAKAMURA, T., OKAMOTO S., YAMAMOTO, H., Epitaxial growth of ZnO thin films exhibiting room-temperature ultraviolet emission by atmospheric pressure chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, 409, 2002, 116–119
- [31] KIM, D., YUN, I., KIM H., Fabrication of rough Al doped ZnO films deposited by low pressure chemical vapor deposition for high efficiency thin film solar cells, *Current Applied Physics*, 10, 2010, S459–S462
- [32] CHANG, W., CHOI, J., IM, J., LEE, J., Study of the thermal decomposition of ‘‘captured’’ intermediates in the CVD of ZnO from DEZ and H<sub>2</sub>O by TGA–DTA and quadrupole mass spectroscopy, *Journal of Crystal Growth*, 311, 2009, 2731–2735
- [33] WANG, LI., PU, Y., FANG, W., DAI, J., CHEN, Y., MO, C., JINAG, F., High-quality ZnO films grown by atmospheric pressure metal–organic chemical vapor deposition, *Journal of Crystal Growth* 283, 2005, 87–92
- [34] HUNG, S.C., HUANG, P.J., CHAN, C.E., UEN, W.Y., REN, F., PEARTON, S.J., YANG, T.N., CHIANG, C.C., LAN, S.M., CHI, G.C., Nanostructured surface morphology of ZnO grown on p-type GaN and Si by metal organic chemical vapor deposition, *Applied Surface Science*, 255, 2008, 3016–3018
- [35] KASHIWABA, Y., KATAHIRA, F., HAGA, K., SEKIGUCHI, T., WATANABE, T., Hetero-epitaxial growth of ZnO thin films by atmospheric pressure CVD method, *Journal of Crystal Growth*, 221, 2000, 431–434
- [36] HAGA, K., KATAHIRA, F., WATANABE, H., Preparation of ZnO films by atmospheric pressure chemical-vapor deposition using zinc acetylacetonate and ozone, *Thin Solid Films*, 343–344, 1999, 145–147



- [37] HAGA, K., WIJESENA, P.S., WATANABE, H., Group III impurity doped ZnO Films prepared by atmospheric pressure chemical-vapor deposition using zinc acetylacetonate and oxygen, *Applied Surface Science*, 169-170, 2001, 504-507
- [38] CHEN, Y., JIANG, F., WANG, L., ZHENG, C., DAI, J., PU, Y., FANG, W., Structural and luminescent properties of ZnO epitaxial film grown on Si(111) substrate by atmospheric-pressure MOCVD, *Journal of Crystal Growth*, 275, 2005, 486–491
- [39] TAKAHASHI, N., KAIYA, K., OMICHI, K., NAKAMURA, T., OKAMOTO, S., YAMAMOTO, H., Atmospheric pressure vapor-phase growth of ZnO using a chloride source, *Journal of Crystal Growth*, 209, 2000, 822-827
- [40] HUANG, Y.C., LI, Z.Y., CHEN, H., UEN, W.Y., LAN, S.M., LAIO, S.M., KU, C.T., CHEN, M.T., YANG, T.N., CHIANG, C.C., Characterizations of gallium-doped ZnO films on glass substrate prepared by atmospheric pressure metal-organic chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, 517, 2009, 5537–5542
- [41] DOĞAN, F., Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle SnO<sub>2</sub> ince filmlerin üretilmesi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2011, SAKARYA
- [42] WANG, C., R., TSAI, C., Efficient synthesis of ZnO nanoparticles, nanowalls, and nanowires by thermal decomposition of zinc acetate at a low temperature, *Appl Phys A* 94, 2009, 241–245
- [43] FAY, S., KROLL, U., BUCHER, C., VALLAT- SAUVAIN, E., SHAH, S., Low pressure chemical vapour deposition of ZnO layers for thin-film solar cells: temperature-induced morphological changes, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 86, 2005, 385–397
- [44] NISHINO, J., Nosaka, Y., Low temperature preparation of ZnO by a nearby vaporizing chemical vapor deposition method, *Journal of Crystal Growth*, 268, 2004, 174–177
- [45] CHEN, Y., J., SHIH, Y., Y., HO, C., H., DU, J., H., FU, Y., P., Effect of temperature on lateral growth of ZnO grains grown by MOCVD, *Ceramics International* 36, 2010, 69–73
- [46] LU, J., G., KAWAHARAMURA, T., NISHINAKA, H., KAMADA, Y., OHSHIMA, T., FUJITA, S., ZnO-based thin films synthesized by atmospheric pressure mist chemical vapor deposition, *Journal of Crystal Growth* 299, 2007, 1–10

- [47] CHANDRAMOHA, R., VIJAN, T., A., ARUMUGAMB, S., RAMALING, H., B., DHANASEKARAN, V., MAHALING T., Effect of heat treatment on microstructural and optical properties of CBD grown Al-doped ZnO thin films, *Materials Science and Engineering B* 176, 2011, 152–156
- [48] CHEN, L., LI, C., YIN, W., LIU, J., HEI, L., LU, F., Effect of deposition temperature and quality of free-standing diamond substrates on the properties of RF sputtering ZnO films, *Diamond & Related Materials* 20, 2011, 527–531
- [49] HOON, J., W., CHAN, K., Y., KRISHNASAM, J., TOU, T., Y., KNIPP, D., Direct current magnetron sputter-deposited ZnO thin films, *Applied Surface Science*, 257, 2011, 2508–2515
- [50] TSOUTSOUVA M., G., PANAGOPOULOS, C., N., PAPADIMITRIO, D., FASAKI, I., KOMPITSA, W., ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition, *Materials Science and Engineering B*, 176, 2011, 480–483
- [51] FERNANDEZ, S., ABRIL, O., NARANJO, F., B., GANDIA, J., J.,N High quality textured ZnO:Al surfaces obtained by a two-step wet-chemical etching method for applications in thin film silicon solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95, 2011, 2281–2286
- [52] RAO, T., P., SANTHOSHKUMAR, M., C., Highly oriented (1 0 0) ZnO thin films by spray pyrolysis, *Applied Surface Science*, 255, 2009, 7212–7215

## ÖZGEÇMİŞ

Safa PARLAK 11.03.1986 yılında Sakarya'da doğdu. İlköğretimini Sakarya'da tamamladı. 2004 yılında Adapazarı Atatürk Lisesinden mezun oldu. Aynı yılda Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliğini kazandı ve 2009 yılında bu bölümden mezun oldu. 2009 yılında Sakarya Üniversite Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'ne yüksek lisansa başladı ve 2009 yılından beri yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.