

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

**KALAY (Sn) VE KALAYOKSİT (SnO<sub>2</sub>) İNCE  
FİLMERİN ÜRETİM VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Met. ve Malz. Müh. Miraç ALAF**

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

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

**Ağustos 2007**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KALAY (Sn) VE KALAYOKSİT (SnO<sub>2</sub>) İNCE  
FİLMLEİN ÜRETİM VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Met. ve Malz. Müh. Miraç ALAF**

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

**Bu tez 03/ 08 /2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.**

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

**Prof. Dr. Cuma BİNDAL  
Üye**

**Doç. Dr. İbrahim OKUR  
Üye**

## **TEŞEKKÜR**

Bu çalışmamda katkılarını ve desteğini benden esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof.Dr. Hatem AKBULUT'a sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Öğretim Üyeleri Sayın Doç.Dr. Ahmet ALP ve Sayın Yrd.Doç.Dr Serdar ASLAN'a teşekkür ederim.

Bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım çalışma arkadaşım Araş. Gör. Mehmet Oğuz GÜLER'e, ve çalışma arkadaşlarım Araş. Gör. Deniz KURT GÜLTEKİN'e, Metalurji ve Malz. Mühendisi Mehmet UYSAL'a, Araş.Gör. Ramazan KARSLIOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tezde yapılan çalışmaları 105T206 numaralı proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Bu tezde yapılan çalışmalara 2006-FBY-001 numaralı yüksek lisans projesi ile destek sağlayan Sakarya Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığına (BAPK) teşekkür ederim.

Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinde Uzman Fuat KAYIŞ'a yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Her türlü desteklerini gördüğüm eşim Hasan Tolga ALAF'a ve aileme çok teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
TERMAL BUHARLAŞTIRMA.....	2
2.1. PVD (Fiziksel Buhar Biriktirme) Prosesi .....	3
2.2. Termal Buharlaştırma .....	6
2.2.1. Buhar basıncı .....	7
2.2.2. Buharlaşan malzemenin akış dağılımı .....	10
2.3. Malzemelerin Buharlaştırılması .....	11
2.3.1. Elementlerin buharlaştırılması .....	11
2.3.2. Alaşım ve karışımların buharlaştırılması .....	12
2.3.3. Bileşiklerin buharlaştırılması .....	13
2.3.4. Polimer Buharlaştırma .....	13
2.4. Buharlaşma Kaynakları .....	13
2.4.1. Dirençle ısıtılmış kaynaklar .....	14
2.4.2. Elektron ışını ile ısıtılmış kaynaklar.....	15
2.4.3. Potalar.....	17

2.5. Buharlaşan Malzemelerin Yoğunlaşması .....	18
2.5.1. Yoğunlaşma enerjisi .....	18
2.5.2. Alaşım ve karışımların biriktirilmesi.....	19
2.5.3. Bileşik kaynak malzemesinden bileşiklerin biriktirilmesi.....	21
2.6. Termal Buharlaştırma Sistemi.....	21
2.7. Kirlilikler.....	23
2.8. Termal Buharlaştırmanın Avantaj ve Dezavantajları .....	24
BÖLÜM 3.	
PLAZMA OKSİDASYON.....	26
3.1. Plazma Oluşumu .....	26
BÖLÜM 4.	
KALAYOKSİT (SnO <sub>2</sub> ) İNCE FİLMLE.....	29
4.1. Kalay Metali .....	29
4.2. SnO <sub>2</sub> 'nin Özellikleri .....	30
4.3. Kalayoksitin Üretim Yöntemleri.....	33
4.4. Kalayoksitin Önemli Kullanım Alanları.....	37
4.4.1. Li-iyon piller.....	37
4.4.2. Gaz sensörleri .....	40
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL ÇALIşMALAR.....	42
5.1. Altlık Hazırlama .....	42
5.2. Termal Buharlaştırma .....	43
5.3. Plazma Oksidasyon.....	43
5.4. Karakterizasyon .....	43
5.4.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	43
5.4.2. X-ışınları difraktometresi (XRD).....	45
5.4.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM).....	45
5.4.4. Dört noktalı elektriksel iletkenlik ölçümü.....	46

## BÖLÜM 6.

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	47
6.1. Kalay Filmler... ..	47
6.2. Plazma Oksidasyon ile SnO <sub>2</sub> Filmlerin Üretimi .....	49
6.2.1. Termal buharlaştırılan Sn kaplamalarda ortam basıncının etkisi.....	50
6.2.2. Altlık sıcaklığının etkisi.....	52
6.2.2.1. %12,5 oksijen kısmi basınında plazma oksitlenen kaplamalara altlık sıcaklığının etkisi.....	52
6.2.2.2. %25 oksijen kısmi basınında plazma oksitlenen kaplamalara altlık sıcaklığının etkisi .....	58
6.2.2.3. %50 oksijen kısmi basınında plazma oksitlenen kaplamalara altlık sıcaklığının etkisi .....	60
6.2.3. Sabit altlık sıcaklığında oksijen kısmi basıncının etkisi	65

## BÖLÜM 7.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	69
7.1. Sonuçlar.....	69
7.2. Öneriler.....	70
KAYNAKLAR.....	71
ÖZGEÇMİŞ.....	75

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
$\mu\text{m}$	: Mikrometre
nm	: Nanometre
Å	: Angstrom
DC	: Doğru akım
RF	: Radyo frekansı
E.N.	: Ergime noktası
eV	: elektron volt
$\Omega$	: ohm
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
XRD	: X ışınları difraktometresi

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Film birikmesinin üç adımı.....	4
Şekil 2.2.	Termal buharlaştırma sisteminin kesitten görünümü .....	5
Şekil 2.3.	Sıçratma sisteminin kesitten görünümü .....	6
Şekil 2.4.	Bazı malzemelerin denge buhar basınçları.....	8
Şekil 2.5.	Lityum ve gümüşün buhar basınçları.....	8
Şekil 2.6.	Bazı malzemelerin vakumdaki serbest yüzey buharlaşma hızları..	9
Şekil 2.7.	Bir nokta kaynağından akış dağılımı.....	11
Şekil 2.8.	Dirençle ısıtılan buharlaşma kaynakları.....	15
Şekil 2.9.	Çeşitli elektron ışını kaynakları .....	16
Şekil 2.10.	Atom akışının yüzey kaplamadaki etkisi.....	20
Şekil 2.11	Vakum biriktirme sistemi.....	22
Şekil 4.1.	Kalayoksitin kafes yapısı.....	29
Şekil 4.2.	Sn-O faz diyagramı.....	31
Şekil 4.3.	a- SnO'nun kristal yapısı b- SnO'nun (100) düzlemi c- SnO <sub>2</sub> 'nin (101) düzlemi.....	31
Şekil 4.4.	Hacimsel ve spesifik enerji yoğunluklarına bağlı olarak pil türlerinin karşılaştırılması.....	38
Şekil 4.5.	Tipik bir lityum iyon pil hücresinin şematik olarak gösterimi.....	39
Şekil 4.6.	Yarı iletken gaz sensör malzemesi olarak SnO <sub>2</sub> 'ye gazların etkisi	40
Şekil 6.1.	SEM görüntüleri a.vakumda, b.0.5 Pa Ar, c.1 Pa Ar d. 1,5 Pa Ar atmosferinde üretilmiş Sn filmler.....	44
Şekil 6.2.	SEM görüntüleri a.vakumda, b.0.5 Pa Ar, c.1 Pa Ar d. 1,5 Pa Ar atmosferinde üretilmiş Sn filmler.....	45
Şekil 6.3.	Termal buharlaştırma ile yapılan Sn kaplamanın XRD paterni....	45



Şekil 6.4.	(a) $10^{-3}$ Pa vakumda termal buharlaştırma ile üretilen Sn kaplamanın %50Ar-%50O <sub>2</sub> atmosferinde ( b) 100°C (c) 150 °C altlık sıcaklığında plazma oksidasyon yapılmış SEM görüntüleri	46
Şekil 6.5.	Oksidasyon sonrası EDS analizi.....	46
Şekil 6.6.	Vakumda termal buharlaştırma yapılmış 100°C altlık sıcaklığında oksitlenmiş numunenin XRD paterni.....	47
Şekil 6.7.	Vakumda termal buharlaştırma yapılmış 150°C altlık sıcaklığında oksitlenmiş numunenin XRD paterni.....	47
Şekil 6.8.	(a) 0.5 Pa Ar atmosferinde termal buharlaştırma ile üretilen Sn kaplamanın %50Ar-%50O <sub>2</sub> atmosferinde ( b) 100°C (c) 150 °C altlık sıcaklığında plazma oksidasyon yapılmış SEM görüntüleri	48
Şekil 6.9.	Oksidasyon sonrası EDS analizi.....	48
Şekil 6.10.	0.5 Pa argon atmosferinde termal buharlaştırma yapılmış 100°C altlık sıcaklığında oksitlenmiş numunenin XRD paterni.....	49
Şekil 6.11.	Şekil 6.11. 0.5 Pa argon atmosferinde termal buharlaştırma yapılmış 150°C altlık sıcaklığında oksitlenmiş numunenin XRD paterni.....	49

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 4.1.	Kalayın buhar basınçları .....	28
Tablo 4.2.	Üç farklı pilin özelliklerinin karşılaştırılması.....	37
Tablo 5.1.	Üretim parametreleri.....	44

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Kalay (Sn), kalayoksit ( $\text{SnO}_2$ ), termal buharlaştırma, plazma oksidasyon, elektriksel iletkenlik

$\text{SnO}_2$  ince filmlerin geniş bir uygulama alanı bulunmaktadır. Li-iyon piller, LCD benzeri göstergeler, koruyu kaplamalar, anti-yansıtıcı kaplamalar, gaz ve kimyasal sensörler, geçirgen iletkenler esaslı uygulamalar, güneş hücreleri ve diğer optoelektronik devreler bu uygulama alanlarındandır. Bu filmleri üretmek için, RF sıçratma, termal buharlaştırma ve bunu takiben oksidasyon, elektron ışını buharlaştırma, CVD, sprey prolizi, fotokimyasal buhar biriktirme ve sol-jel kaplama gibi çok çeşitli yöntemler vardır.

Bu çalışmada buharlaşma kaynağı olarak saf Sn kullanılmıştır. Öncelikle saf kalay termal buharlaştırma yöntemiyle paslanmaz çelikler üzerine farklı ortam basınçlarında biriktirilmiştir. Üretilen saf kalay kaplamalar nanokristalin kalayoksit esaslı filmler elde etmek için farklı altlık sıcaklıklarında ve farklı oksijen kısmi basınçlarında DC plazma ile oksitlenmiştir. Bu ince filmler büyüme sırasında üretim şartlarının ve oksidasyon parametrelerinin özelliklere etkisini incelemek için karakterize edilmiştir. Filmlerin morfoloji ve yüzey yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile analiz edilmiştir. X ışını difraksiyon analizi ile plazma oksidasyon parametrelerine bağlı olarak oksit yapıları incelenmiştir. İnce filmlerin öz dirençleri dört noktalı elektriksel iletkenlik ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Sonuç olarak tane boyutu 10–20 nm aralığında değişen nanokristalin yapıda filmler elde edilmiştir. Bunun yanında elde edilen filmler düşük yüzey pürüzlüğüne sahiptir ve paslanmaz çelik ile aralarında çok iyi adhezyon sağlanmıştır. Sonuçlar, üretilen ince kalayoksit esaslı filmlerin Li pil hücrelerinde geleneksel olarak kullanılan grafit anot için iyi bir adaydır.

# **DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF TIN (Sn) AND TIN OXIDE (SnO<sub>2</sub>) THIN FILMS**

## **SUMMARY**

Key Words: Tin (Sn), tin oxide (SnO<sub>2</sub>), thermal evaporation, plasma oxidation, electrically conductivity

Thin films of SnO<sub>2</sub> are being used in a wide range of applications, e.g., Li-ion batteries, electrodes in electroluminescent displays, protective coatings, antireflection coatings, gas and chemical sensors, transducers, applications based on transparent conductors, solar cells and other opto-electronic devices. Various methods including RF sputtering, thermal evaporation and subsequent oxidation, electron beam evaporation, CVD, spray pyrolysis, photochemical vapor deposition and the sol-gel method have been used to deposit these films.

In this study, pure Sn was used as evaporation source. Sn was firstly deposited on stainless steel substrates by using thermal evaporation technique in different ambient pressures. The resultant pure tin films were oxidized with direct current (D.C.) plasma at different substrate temperatures and different oxygen partial pressure to produce nano crystalline tin oxide based layers. These thin films are characterized towards their properties as a function of deposition and oxidation parameters during film growth. The morphology and the surface structure were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) facilities. X-ray diffraction (XRD) analyses were carried out to reveal the oxide structures depending on the plasma oxidation parameters. The resistivity of the thin films was measured by a four-point probe apparatus. The results showed that films are produced in very thin nanocrystalline structure which the grain size is between 10-20 nm. Besides, the deposited thin films have very smooth and good adhesion between the stainless steel substrate. The results summarized that the produced thin tin oxide based coatings are good candidates for Li battery cells instead of conventionally used graphite anode.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Günümüzde ilerleyen teknoloji ile malzemelerden istenen özelliklerde de artış görülmektedir. Farklı malzemelerde bulunun özelliklerin bir arada tek bir malzemede bulunması günümüz teknolojisinde o malzemenin kullanılabilirliği için büyük bir avantajdır. Örneğin optik ve elektriksel uygulamalarda, iletken malzemeler opak (ışığı geçirmeyen), geçirgen malzemeler ise yalıtkandır. Fakat bu kalayoksit ( $\text{SnO}_2$ ) için geçerli değildir ve kalayoksit hem bir geçirgen hem bir iletkenidir. Yarı iletken olması ve yüksek geçirgenliğe sahip olması geçirgenlik ve iletkenlik özelliklerini bir arada bulundurmasına imkân sağlar.

Li-iyon pillerde kullanılan karbon anot malzemesinin aksine  $\text{SnO}_2$ 'nin iki kat daha fazla  $\text{Li}^+$  iyonu depolaması da pillerin şarj-depolama kapasitesinde önemli bir artış sağlar. Bundan dolayıdır ki  $\text{SnO}_2$ 'nin Li-iyon pil teknolojisinde anot malzemesi olarak kullanımı önemlidir.

$\text{SnO}_2$  ince filmlerin birçok farklı yöntemle üretilebilmesi bu malzeme üzerinde birçok çalışma yapılmasını yaygınlaştırmıştır. Ayrıca  $\text{SnO}_2$ 'ye farklı elementlerin dop edilmesiyle elektriksel ve optik özelliklerinde önemli derecelerde artış meydana geldiğinden kullanım alanı daha da artarak devam etmektedir.

Bu çalışmada metalik kalay kullanılarak termal buharlaştırma yöntemi ile kalay ince filmler üretilmiş ardından plazma oksidasyon ile  $\text{SnO}$  ve  $\text{SnO}_2$  elde edilmiştir. Üretim şartlarının ve parametrelerin faz oluşumlarına ve morfolojilere etkisi araştırılmıştır.

## BÖLÜM 2. TERMAL BUHARLAŞTIRMA

Fiziksel buhar biriktirme; buharlaştırma, sıçratma ve iyon kaplama tekniklerini içermektedir ve çok çeşitli parçaların kaplanması için kullanılır. Kaplama kalınlığı angströmden mikrometreye kadar değişebilir. Bu kaplamaların uygulama alanı çok geniştir. Dekoratif uygulamalardan mühendisliğin birçok faydalı kısmında, kimyasal, nükleer, mikroelektronik ve diğer ilgili endüstrilerde kullanılır. Modern teknolojinin talepleri doğrultusunda da hızlı bir şekilde PVD (Fiziksel buhar biriktirme) kullanımı artmaktadır. Yüksek sıcaklık mukavemeti, darbe direnci, spesifik optik, elektrik veya manyetik özellikler, aşınma direnci, kompleks şekilli parçaların kaplanması, biyolojik uyum ve fiyat gibi bir çok mühendislik özelliklerden bir kısmının bir arada istenmesiyle PVD teknikleri kullanımı sürekli artış gösterir. Tek veya monolitik malzemeler yüksek teknolojinin isteklerini karşılayamaz. Bunun için bir kompozit malzeme veya bir istenen farklı özellikleri bir arada bulundurabilecek bir altlık malzemesi ve bir kaplama kullanılır.

PVD teknolojisi çok yönlüdür ve metaller, alaşımlar, bileşikler ve karışımlar gibi hemen hemen her tür inorganik malzemenin kaplanmasına imkân verir. Bunun yanında birçok organik malzeme de bu yöntemle kaplanabilir. Birikme hızları dakikada  $10-750.000 \text{ \AA}$  ( $10^{-3}-75\mu\text{m}$ ) aralığında değişir. Son 20 yıl içinde elektron ışını ısıtmalı kaynakların kullanımıyla birikme hızları daha da artmıştır. Çinko ve alüminyum için elektron ışını buharlaştırma kaynakları kullanılarak saniyede  $25 \mu\text{m}$  kadar yüksek hızlar elde edildiği rapor edilmiştir[1].

Termal buharlaştırma çalışmaları 1800'lü yılların sonlarında denge buhar basıncını belirleyen H. Hertz ve S. Stefan tarafından başlatılmıştır. 1909 yılında Knudsen bir nokta kaynağından buharlaşma için kosinüs dağılımı kuralını bulmuştur. 1915'te de Hert-Knudsen eşitliği ortaya çıkmıştır. 1884 yılında akkorla ısıtma ile termal buharlaştırma ve film biriktirmesini ilk olarak uygulayan Edison 1894'te patent

almıştır. 1887 yılında Nahrwold platinin süblimasyonunu ve 1917’de de Stuhlmann gümüş teli buharlaştırmıştır. İlk olarak vakumda termal buharlaştırma ise 1912 yılında von Pohl ile Pringsheim tarafından yapılmıştır[2].

Yüksek biriktirme hızlarında PVD ile yüksek yoğunluklu kaplamaların üretimi 1961 yılı civarında birbirinden bağımsız olarak USA, Bunshah ve California Üniversitesi Lawrence Livermore laboratuvarı olmak üzere iki farklı yerde başlamıştır. Yüksek saflıkta berilyum folyo ve titanyum levha üretilip biriktirme şartlarına göre empiriye içeriği, mikroyapı ve mekanik özellikleri üzerine çalışılmıştır. Aynı zamanlarda Smith ve Hunt, Temescal Metalurji Şirketinde metal, alaşım ve bileşiklerin biriktirilmesi üzerine çalışmış ve bunu 1964 yılında yayınlamışlardır.

1962–1969 yılları arasında çeşitli çelik şirketlerinde PVD tekniği ile çelik üzerine üretim ölçekli Zn ve Al kaplamalar ile ilgili yoğun çalışmalar yapılmıştır. 1969 yılında Airco Temescal şirketi SST uçaklarının arı peteği yapısının üzerine Ti-6Al-4V alaşımı kaplanması ile ilgili deneme üretimi yapmaya karar vermiştir. Proje büyük ölçüde başarılı olmuştur fakat süpersonik transport uçak SST kullanılmaz hale gelmiştir[1].

## 2.1. PVD (Fiziksel Buhar Biriktirme) Prosesi

Genel olarak kaplama prosesi ikiye ayrılır:

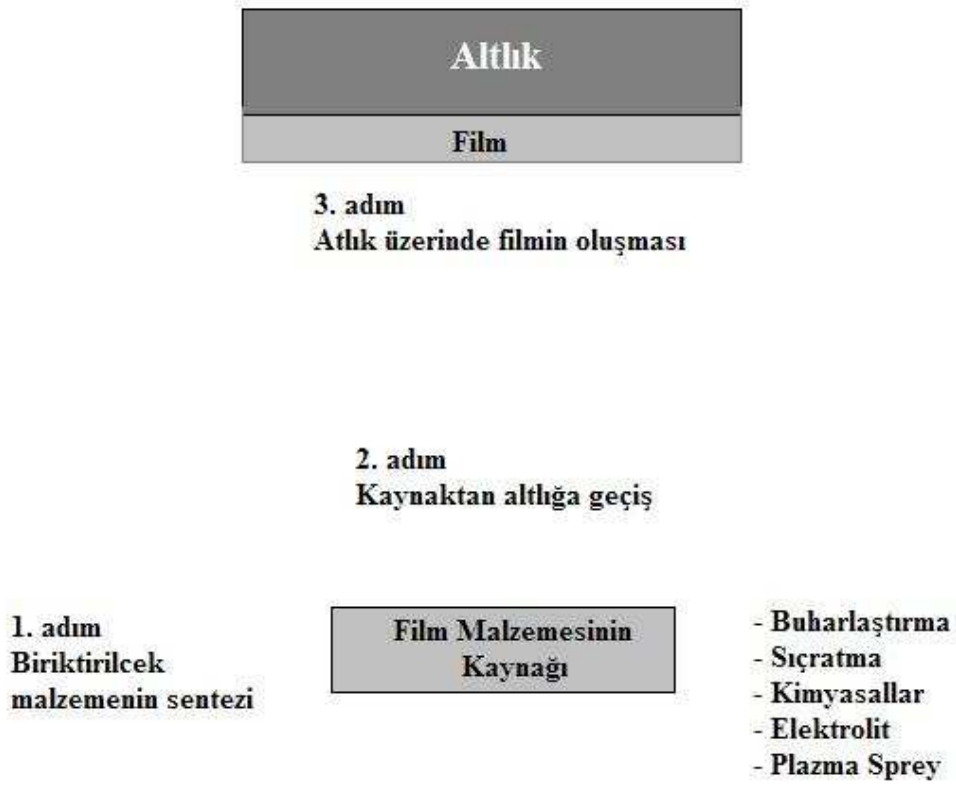
- Plazma sprey, ark sprey, detonasyon tabancası ile kaplama gibi damlacık transferi şeklinde
- Buharlaştırma, ion kaplama ve sıçratma gibi PVD yöntemleri ile CVD ve elektrolitik kaplama gibi atom transferi şeklinde.

Damlacık transferi şeklindeki kaplamaların esas dezavantajı kaplamada özellikleri etkileyen porozitedir.

Herhangi bir kaplamanın oluşumu için üç adım vardır (Şekil 2.1);

1. Biriktirilecek malzemenin sentezi:
  - a. Yoğunlaşmış fazdan (katı veya sıvı) buhar faza dönüşme

- b. Bileşiklerin biriktirilmesinde gaz veya buhar fazında ünite içinde olabilen bileşiğin bileşenleri arasındaki reaksiyonlar
2. Kaynak ve altlık arasında buharların geçişi
  3. Buharların(gazların) yoğunlaşması ve bunu takiben çekirdekleşip büyümesi[1].



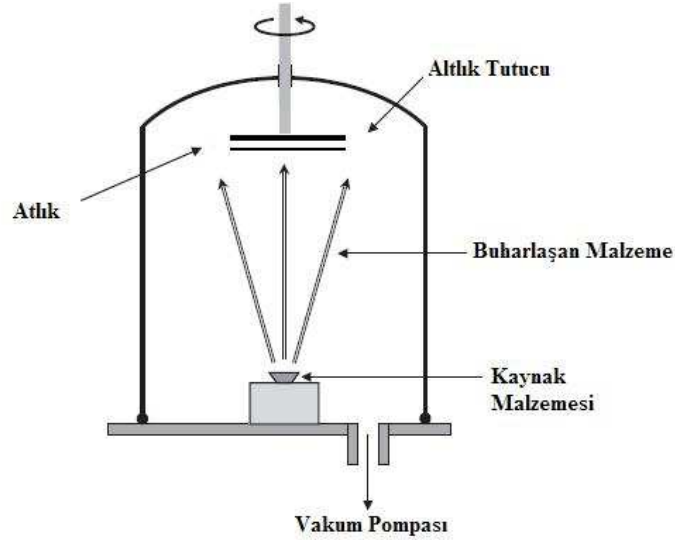
Şekil 2.1. Film birikmesinin üç adımı[3]

Çeşitli atom transfer prosesleri arasında önemli farklar vardır. CVD ve elektrolitik kaplamada bu üç adımın tamamı altlık üzerinde eş zamanlı meydana gelir ve bağımsız olarak kontrol edilemez. Bu nedenle mesela altlık sıcaklığı gibi proses parametrelerinden biri seçilirse - ki bu CVD de birikme hızını yönetir- bu mikroyapı ve özelliklerini etkiler. Diğer yandan PVD prosesinde bu adımlar yapı ve özellikleri ve birikme hızını etkiler.

Üç farklı fiziksel buhar biriktirme prosesi vardır; buharlaştırma, sıçratma ve hibrit bir proses olan iyon kaplama mevcuttur. Buharlaştırma prosesinde bir kaynaktan bulunan malzemeden buhar üretilir. Bu kaynak direk direnç, radyasyon, Eddy akımları, elektron ışını, lazer ışını veya arkla ısıtılır. Proses vakumda ( $10^{-5}$ - $10^{-6}$  torr)



gerçekleştirilir bu yüzden buharlaşan atomlar altlık üzerine yoğunlaşmadan önce çarpışmadan düz bir hat boyunca transfer olurlar. Altlık genellikle potansiyel bir zemindedir. Şekil 2.2’de bir termal buharlaştırma sistemi basit olarak gösterilmiştir[1].



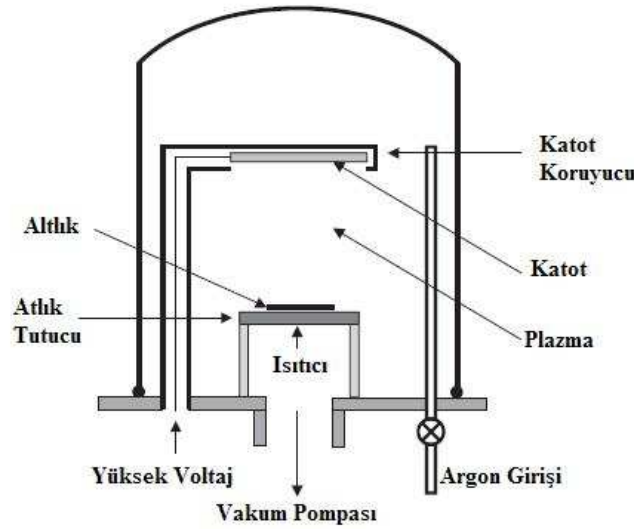
Şekil 2.2. Termal buharlaştırma sisteminin kesitten görünümü [4]

Sıçratma prosesinde bir akım boşalmasında üretilen pozitif gaz iyonları (genellikle Ar) target malzeme (katot) bombarda eder[1]. Yüksek inertliğinden ve yüksek saflığından dolayı kullanılan Ar gazı vakum sisteminde plazma oluşturur. Kopan iyonlar katoda doğru hızlanarak oradan parça koparılır ve altlık üzerine birikir. Tipik bir sıçratma sistemi Şekil 2.3’de gösterilmiştir[4].

PVD prosesinin elektrolitik kaplama, plazma sprey ve CVD ile karşılaştırıldığında birçok avantajı vardır;

1. Bileşiklerin biriktirilmesinde çok yönlüdür. Hemen hemen herhangi bir metal, alaşım, refrakter veya intermetalik bileşim, bazı polimerik tipte malzemeler ve onların karışımları kolaylıkla biriktirilebilir.
2. Nadir mikroyapılar ve yeni kristalografik modifikasyonların (amorf yapılar) üretimi mümkündür.
3. Altlık sıcaklığı sıfırdan yüksek sıcaklıklara kadar geniş bir aralıkta değişebilir.

4. Yüksek biriktirme hızlarında kaplamalar yapılabilir.
5. Kaplamalar yüksek saflığa sahiptirler.
6. Altlık ile kaplama arasında mükemmel bağlanma vardır.
7. Kaplamadan sonraki yüzey altlığına eşit olarak mükemmeldir.
8. Çok önemli ekolojik faktör olan kirlilik ve artıkların eliminasyonu mümkündür.



Şekil 2.3. Sıçratma sisteminin kesitten görünümü [4]

PVD prosesinin sınırlamaları da vardır;

1. Belirli istisnalar ile birlikte polimerik malzemelerin biriktirilmesinde yetersizdir.
2. Proses ekipmanları yüksek derecede gelişmiştir ve bu nedenle başlangıç maliyeti yüksek bir yöntemdir[1].

## 2.2. Termal Buharlaştırma

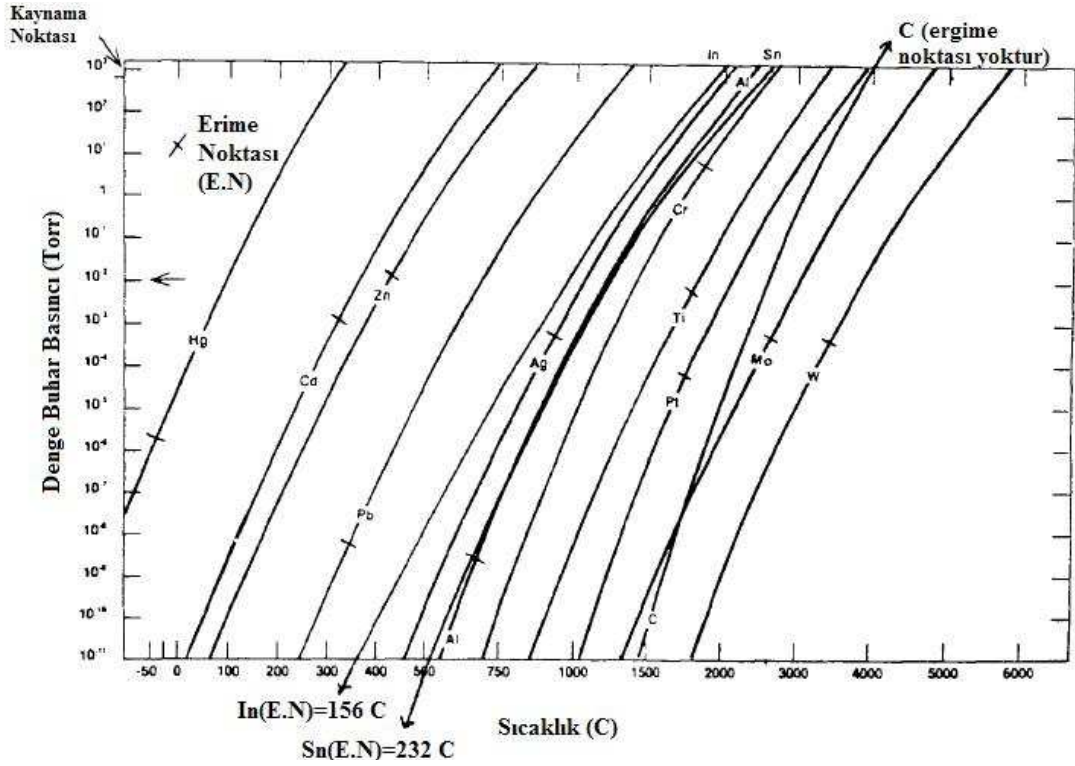
Termal buharlaştırma çeşitli kaynaklarda vakum buharlaştırma veya vakum biriktirme şeklinde adlandırılır. Bu proseste, çeşitli ısıtma metotları kullanılarak ısıtılan bir kaynaktaki malzeme direkt olarak buharlaştırılır. Sistem istenilen malzemeyi buharlaştırabilmek için bir buharlaştırma kaynağı ve buharlaştırma kaynağını görebilecek uygun bir bölgeye yerleştirilen altlıktan oluşur. Rezistans, indüksiyon, ark, elektron ışını ve lazerler buharlaştırma için mümkün olan ısıtma

kaynaklarıdır. Altlık ısıtılabilir ve/veya istenilen potansiyelde DC/RF kaynağı ile bias uygulanabilir. Buharlaştırma  $10^{-5}$ — $10^{-7}$  torr vakumda gerçekleştirilir. Bu basınç aralığında atomların ortalama serbest yolu (MFP) ( $5 \times 10^2$ — $10^7$  cm) kaynak-altlık mesafesi ile karşılaştırıldığında çok büyüktür. Bu nedenle buharlaşan atomlar düz bir hat boyunca çarpışma olmadan altlık üzerine yoğunlaşır. Bazı durumlarda argon gibi uygun bir gaz 5–200 mtorr basınçta ortama verilerek ortalama serbest yol azaltılabilir. Böylece kaynaktan altlığa geçişte çok yönlü çarpışmalar meydana gelerek üniform kalınlığa sahip kaplamalar elde edilir. Bu teknik gaz sıçratma veya basınç kaplama olarak isimlendirilir[3].

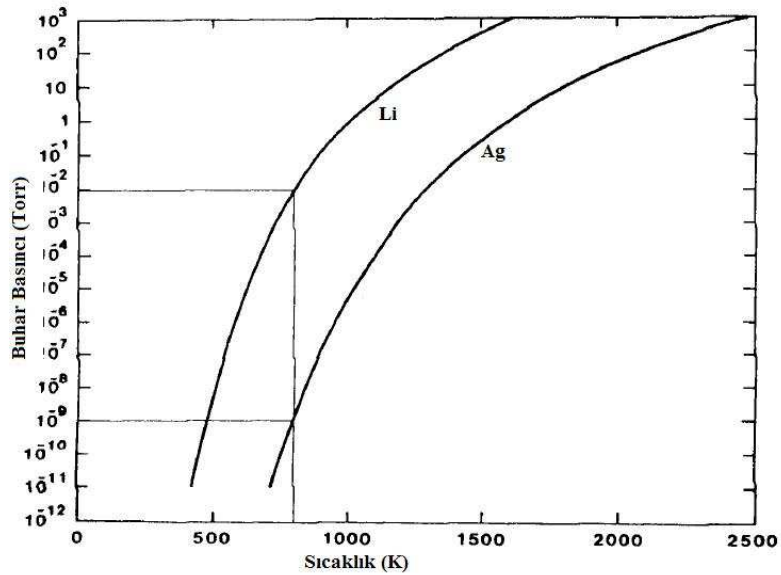
### 2.2.1. Buhar basıncı

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

Şekil 2.4 bazı malzemelerin sıcaklığın fonksiyonu olarak buhar basınçlarını göstermektedir. Buhar basıncı eğrisinin eğimi önemli derecede sıcaklığa bağlı olması dikkat edilmesi gereken bir husustur (Cd için 10 Torr/100°C ve W için 10 Torr/250°C). Seçilen bir sıcaklıkta farklı malzemelerin buhar basınçları birçok değere göre farklılık gösterebilir. Vakum buharlaştırma için istenilen biriktirme hızı sadece çok yüksek buharlaşma hızlarında elde edilebilir.  $10^{-2}$  Torr buhar basıncı normal bir biriktirme hızı elde etmek için tipik bir değerdir.  $10^{-2}$  Torr buhar basıncı üzerinde katı olan malzemelere süblimleşen malzemeler; sıvı olan malzemelere buharlaşan malzemeler denir. Şekil 2.5 Lityum ve gümüşün denge buhar basıncı eğrilerini göstermektedir. 800 K (527°C)'de buhar basınçları  $10^7$ 'lik bir fark göstermektedir.



Şekil 2.4. Bazı malzemelerin denge buhar basınçları[5]



Şekil 2.5. Lityum ve gümüşün buhar basınçları[5]

Buharlaşan malzemeler yüzeyden ayrılırken yüzeyin üstünde çarpışma olmadığında malzemeler serbestçe buharlaşır. Serbest yüzey buharlaşma hızı buhar basıncıyla orantılıdır. Bu da Eşitlik-1'de Hertz-Knudsen buharlaşma eşitliğinde verilmiştir.

$$dN / dt = C(2\pi mkT)^{-1/2} (p^* - p) \text{sec}^{-1} \quad (2.1)$$

Burada;

$dN$  ; yüzeyin her  $\text{cm}^2$ 'sinden buharlaşan atom sayısı

$C$  ; sabit

$p^*$  ; T sıcaklığında malzemenin buhar basıncı

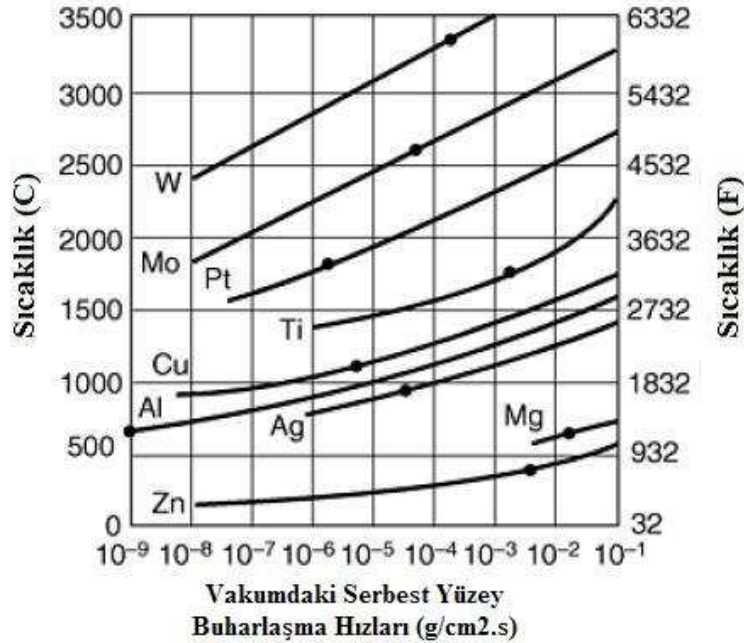
$p$  ; yüzeyin üzerindeki buhar basıncı

$k$  ; Boltzmann sabiti

$T$  ; ortam sıcaklığı

$m$  ; buharlaşan numunenin kütlesi

$C=1$  ve  $p=0$  olduğunda maksimum buharlaşma hızı elde edilir. Vakum buharlaştırma için yüzey kirlilikleri, yüzeydeki çarpışmalar ve diğer etkilerden dolayı buhar basıncı  $1/3$  ile  $1/10$  arasında olmalıdır[5]. Şekil 2.6 bazı hesaplanan serbest yüzey buharlaşma hızlarını göstermektedir[6].



Şekil 2.6. Bazı malzemelerin vakumdaki serbest yüzey buharlaşma hızları. "•" ergime sıcaklıklarını göstermektedir[6].

### 2.2.2. Buharlaşan malzemenin akış dağılımı

Düşük buharlaşma hızları için akış dağılımı bir kosinüs dağılımıyla açıklanabilir. Gaz fazda çarpışma olmadan malzeme altlık ve kaynak arasında düz bir hat boyunca yol alır. Mesafe ve altlık yönlenmesine bağlı olarak bir noktadan biriken malzeme biriktirme dağılımı eşitliğinin kosinüsüne eşittir (Eşitlik 2.2.). Şekil 2.7. bir noktadan buharlaşan atomların dağılımını ve düzlemsel yüzeyde oluşan filmin kalınlık dağılımını gösterir.

$$dm/dA = (E/\pi r^2) \cos \phi \cos \theta \quad (2.2)$$

$dm/dA$  ; birim alandaki kütle miktarı

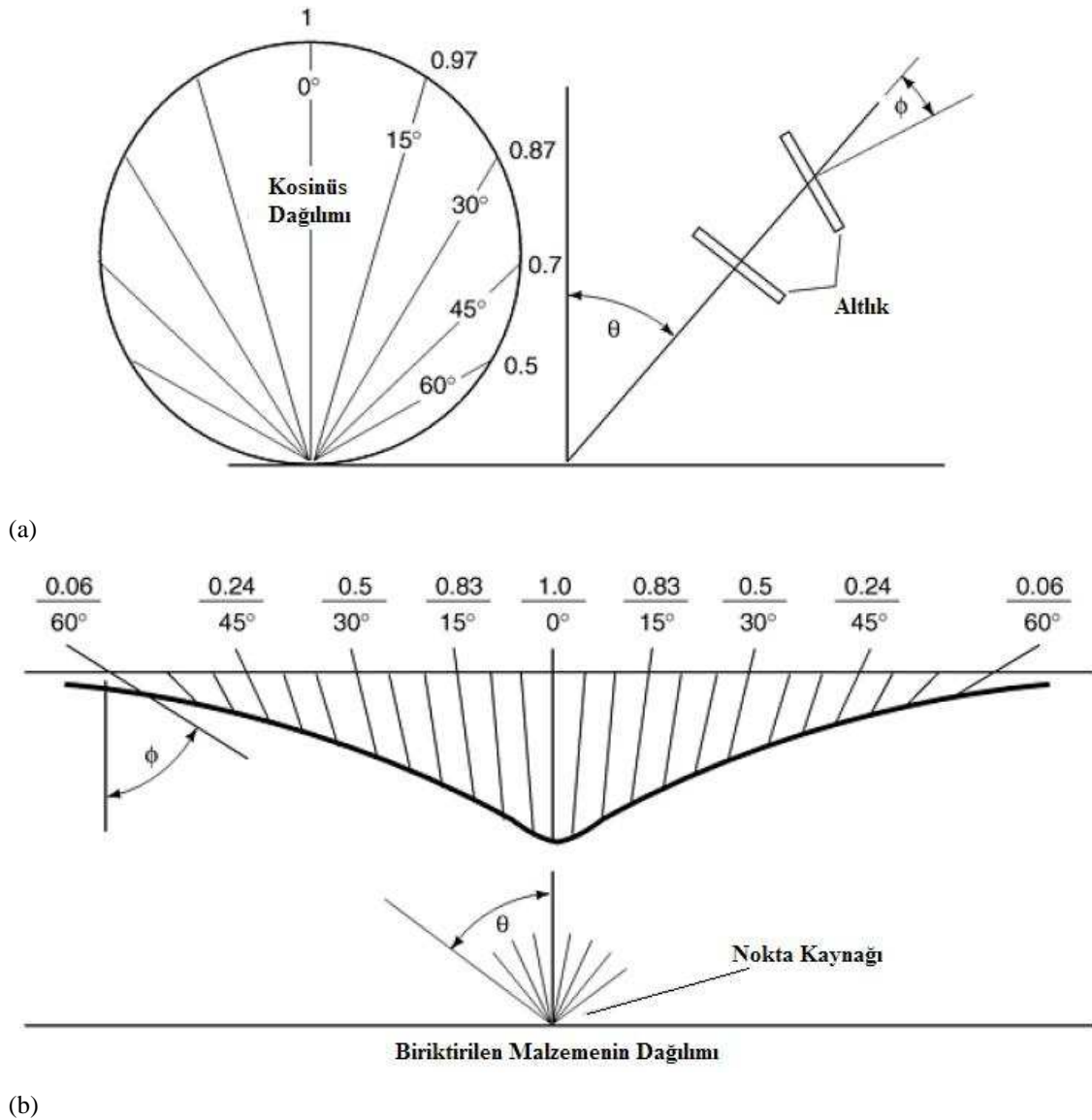
$E$  ; buharlaşan toplam kütle

$\phi$  ; kaynak-altlık arasındaki açı

$\theta$  ; buharlaşma yüzeyi ile normalin açısı

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

Atomlar  $3/2kT$  'lik bir termal enerjiyle sıcak bir yüzeyden ayrılırlar ( $k$ , Boltzmann sabiti ve  $T$ , ortam sıcaklığıdır). Atomlar Maxwell-Boltzmann dağılımına sahiptirler. Örneğin; bakırın  $1500^\circ\text{C}$  buharlaşma sıcaklığı için buharlaşan bakır atomlarının ortalama kinetik enerjisi  $0.2 \text{ eV}$  ve ortalama atom hızları yaklaşık  $1 \text{ km/s}$ 'dir[5].



Şekil 2.7. Bir nokta kaynağından akış dağılımı (a) buharlaşan atomların bir nokta kaynağından dağılımı (b) kaynak üzerindeki düz bir yüzeyde oluşan filmin kalınlık dağılımı[6]

## 2.3. Malzemelerin Buharlaştırılması

### 2.3.1. Elementlerin buharlaştırılması

Genellikle birçok element buharlaşır fakat krom (Cr), kadmiyum (Cd), magnezyum (Mg), arsenik (As) ve karbon (C) gibi elementler süblimleşir. Antimuan (Sb), selenyum (Se), titanyum (Ti) gibi malzemeler ise süblimleşme ile buharlaşma arasındadır. Örneğin krom (Cr),  $10^{-2}$  Torr basınçta ergime sıcaklığının altında  $600^{\circ}\text{C}$ 'de süblimleşerek buharlaşır(vaporization). Karbon(C) ise yalnızca yüksek

hidrostatik basınç altında ergitilebilir. Alüminyum, kalay, galyum ve kurşun gibi elementler düşük buhar basıncına sahiptirler ve kolayca ergirler. Örneğin kalay, ergime sıcaklığını üzerinde  $1000^{\circ}\text{C}$ 'de  $10^{-2}$  Torr buhar basıncına sahiptir. Alüminyum ve kurşun  $500^{\circ}\text{C}$ 'de  $10^{-2}$  Torr buhar basıncına sahiptir.

Birçok element atomlar halinde buharlaşırken bazı elementler (Sb, Sn, C, Se vb.) atom kümeleri halinde buharlaşır. Kümeler halinde buharlaşan bu malzemelerde biriktirme buharını atomlar formunda elde etmek için özel buharlaştırma kaynakları kullanılır. Önemli bir nokta ise; malzeme ısıtıldığında ilk uçan kısım yüksek buhar basınçlı yüzey kirlilikleri, soğurulmuş gazlar ve yüksek buhar basıncı safsızlıklarıdır[5].

### 2.3.2. Alaşım ve karışımların buharlaştırılması

Alaşım ve karışımlar buhar basınçlarına bağlı bir oranda buharlaşırlar. Örneğin yüksek buhar basınçlı bileşen düşük buhar basınçlı bileşene göre daha çabuk buharlaşır. Bu ilişki Rault kuralıdır ve seçilen malzemenin saflığından etkilenir. Bir ergime havuzundan bir alaşım buharlaştırıldığında yüksek buhar basınçlı olan düşük buhar basınçlı olana göre daha çabuk buharlaşarak azalır. Örneğin; Al-Mg (% 6,27 at) alaşımı  $1919\text{ K}$ 'de buharlaştırıldığında Mg toplam buharlaşma süresinin %3'ü kadar bir zamanda buharlaşır.

Alaşımın buharlaştırılması film bileşiminde bir geçiş oluşturur. Bu istenebilir veya istenmeyebilir. Örneğin; Cu-Al alaşımından polimer bir altlık üzerine bakır-alüminyum alaşım filmi biriktirildiğinde bakır, altından daha büyük bir buhar basıncına sahiptir ve altından daha yüksek bir başlangıç hızıyla birikir. Bu arayüzeyde bakırın zenginleşmesiyle sonuçlanır. Böylece de polimer ve film arasında iyi bir adhezyon sağlanmış olur. Eğer bir malzeme diğerinden daha çabuk tüketiyorsa bir besleyici kaynakla tel veya pelet şeklinde tekrar doldurulması bazen mümkün olabilir.

Bazı durumlarda başka bir malzeme ile alaşımlama bir elementin buharlaşma özelliğini değiştirebilir. Örneğin; normalde süblimleşen krom ( $E.N=1863^{\circ}\text{C}$ ) çinko



ile ( $E.N=1855^{\circ}\text{C}$ ) alaşımlanabilir. Zr:Cr(%14 ağı.) ötektik alaşımı  $1332^{\circ}\text{C}$ 'de ergir. Bu sıcaklıkta kromun buhar basıncı  $\sim 10^{-2}$  Torr ve zirkonyumun ise  $\sim 10^{-9}$  Torr'dur[5].

### 2.3.3. Bileşiklerin buharlaştırılması

SiO, MgF<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, HfC, SnO<sub>2</sub>, BN, PbS ve VO<sub>2</sub> gibi birçok bileşik süblimleşir. Bileşikler sık olarak atomlar, molekül grupları, ayrılmış veya kısmen ayrılmış moleküller halinde buharlaşır. Örneğin; SiO<sub>2</sub>'nin termal buharlaştırılmasında SiO<sub>2</sub>'ye ek olarak (SiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>, SiO<sub>2-x</sub>, SiO, Si, O gibi birçok tür bileşik oluşur. Bu ayrışma büyük ölçüde sıcaklık ve kompozisyona bağlıdır[5].

### 2.3.4. Polimer buharlaştırma

Birçok monomer ve polimer, bir altlık yüzeyinde ince organik bir film oluşturabilecek şekilde buharlaşabilir. Altlığa yoğunlaşmadan önce, ısıtılmış bir fırın içinde bazı organik malzemeler çapraz bağlı olabilir. Yoğunlaşan polimer ise bir elektron ışını veya ultraviyole radyasyonuna maruz kalarak yüzeyde çapraz bağlı birikebilir[5].

## 2.4 Buharlaşma Kaynakları

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

1. Kaynak malzemesi ve buharlaştırıcı arasındaki kimyasal etkileşim biriktirme sırasında empirüte oluşumuna neden olabilir. Örnek olarak; titanyumun MgO kaynaktan buharlaştırılması oksijen ve magnezyum kirliliğine neden olur. Bu

nedenle Ti, Zr gibi reaktif malzemelerin buharlaştırılmasında su soğutmalı tel pota kullanılır.

2. Metalik kaynak(W veya Ta kayıkçıklar) ve buharlaşacak malzeme (Ti) arasında reaksiyon meydana gelir. Birçok durumda yüksek sıcaklıkta iki metal karşılıklı olarak birbirlerini çözerler ve bu da kaynağın yok olmasına neden olabilir.
3. Çeşitli ısı kaynaklarında güç yoğunluğu( $\text{cm}^2$ 'ye uygulanan watt) değişebilir[1].

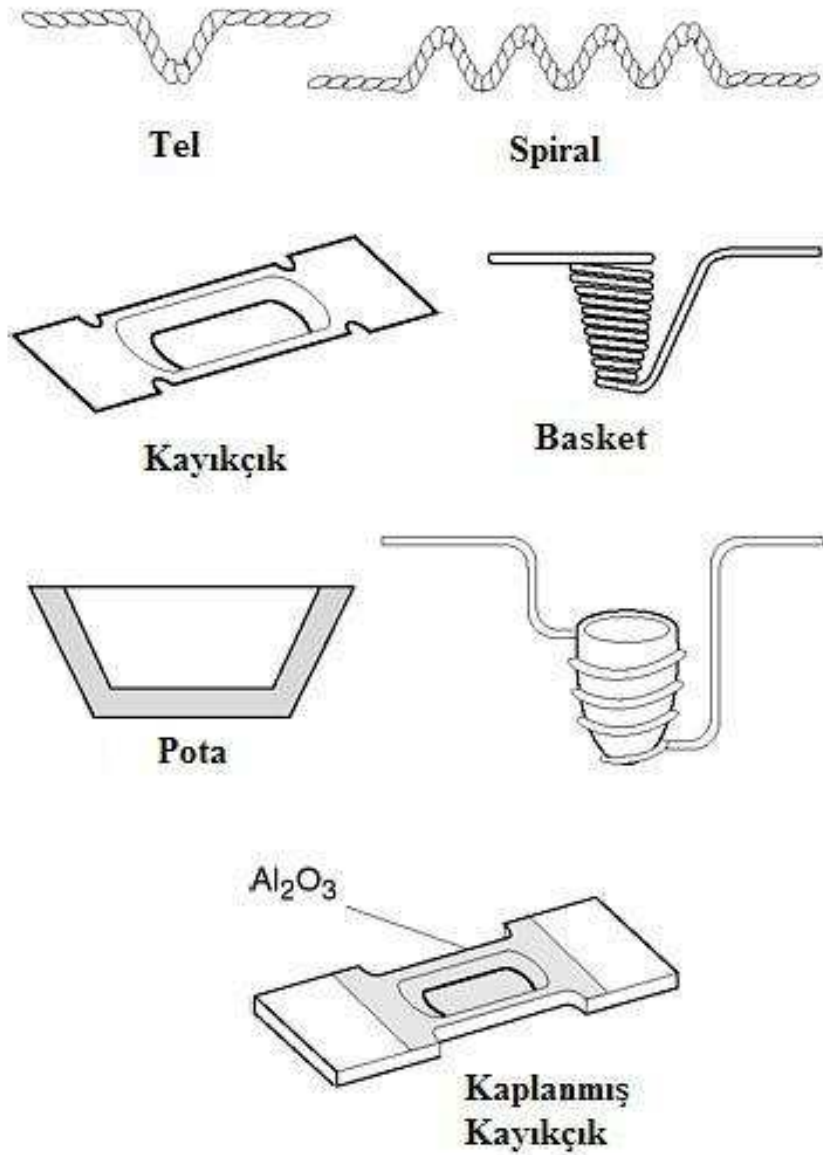
#### 2.4.1. Dirençle ısıtılmış kaynaklar

Dirençle ısıtılmış kaynaklar buharlaştırma kaynaklarının en yaygın kullanımınıdır. Tipik iletken kaynak malzemeleri tungsten(W), molibden(Mo), karbon(C) ve BN/TiB<sub>2</sub> kompozit seramikleridir[6]. Buharlaşma malzemenin içinden geçen akım sayesinde ısınan sıcak yüzeye temasla olur[5]. Elektriksel olarak iletken ısıtıcının dirençle ısıtılması düşük gerilimlerde(<10 V) ve yüksek alternatif akımda (yüzlerce amper) gerçekleştirilir. Isıtıcı akımının yavaş bir şekilde artması birden artmasından daha iyidir. Kullanılan düşük gerilimden dolayı temas direnci kaynak dizaynı açısından önemli bir faktördür. Dirençle ısıtılmış termal buharlaştırma kaynakları Şekil 2.8'de gösterilmiştir[6].

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

Biriktirme işlemine başlamadan önce önergitleme veya ısıtıcı yüzeyinde buharlaşacak malzemenin ıslanmasının bir çok yararı vardır;

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

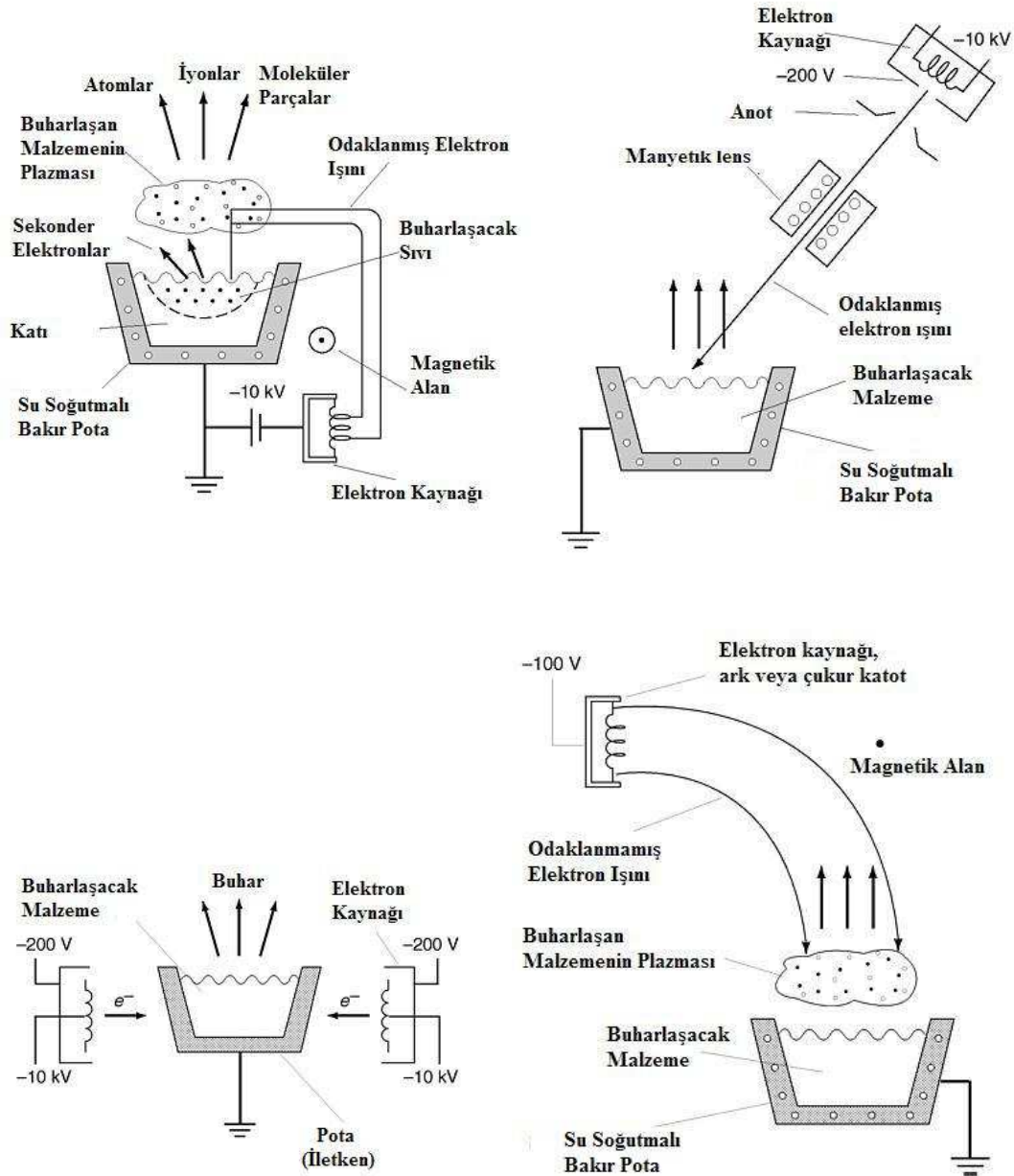


Şekil 2.8. Dirençle ısıtılan buharlaşma kaynakları[5]

#### 2.4.2. Elektron ışını ile ısıtılmış kaynaklar

Odaklanmış yüksek enerjili elektron ışını refrakter metaller, cam, karbon ve seramik gibi malzemelerin buharlaştırılmasında gereklidir. Bu elektron ışını yüksek miktarda ki malzemeleri buharlaştırmak için kullanımı uygundur. Şekil 2.9. çeşitli elektron ışını ısıtıcılarını göstermektedir.

Elektron ışını tabancaları 10–50 kW çalışma aralığında kullanılırlar. Yüksek güçte elektron ışını tabancaları kullanılarak saniyede 50 mikrometre kadar yüksek biriktirme hızları elde edilebilir. Elektron ışını buharlaştırıcılar ultra yüksek vakumda (UHV) kullanılabilir şekilde uyumludurlar. Elektron ışını buharlaştırıcılar genellikle dikey yönde tasarlanmışlardır fakat yüksek hızda elektron ışını kaynakları yatay yönde tasarlanmışlardır[5].



Şekil-2.9. Çeşitli elektron ışını kaynakları[6]

Yüksek enerji elektron bombardımanı manyetik olarak yönlendirilmiş ikincil elektronlar üretir. Bu iyonlar buharlaşma hızının gösterilmesi için kullanılabilir. İyonlar yalıtkan altlık üzerinde elektrostatik bir şarj meydana getirirler. Bağlantı eleman topraklanmış ise elektrostatik şarj altlık yüzeyi etrafında değişebilir ve özellikle yüzey büyük ise bu birikme paternini etkiler. Bu değişim kaynak üzerine pozitif bir şarjda bir plaka konularak iyonların yönünü altlıktan saptırmak suretiyle azaltılabilir. Di-elektrik malzemelerin elektron ışını biriktirmesinde yalıtkan yüzeyler oluşabilir ve bu da biriktirme sisteminde partikül ve ark meydana getirecek bir şarj oluşumuna neden olur. Berilyum gibi bazı malzemelerin elektron ışını buharlaştırılması ile önemli miktarda iyon üretilir. Bu iyonlar altlığa doğru hızlandırılabilir ve böylece kendi kendine sıçratma meydana gelir ve film mikroyapısını modifiyede kullanılabilir. Kaynak malzemesinin yüksek enerjili elektronlar ile bombardıman edilmesi yarıiletken devrelerin hassasiyetine zarar verebilecek yumuşak x-ışınları üretebilir.

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

Odaklanmamış yüksek enerjili elektron ısıtmada elektron kaynağı ile kaynak malzemesi veya topraklanmış kaynak malzemesinin kabı arasında bir gerilim uygulanır[5].

### **2.4.3. Potalar**

Potalar büyük miktarlarda malzemeleri eritmek için kullanılabilir fakat ergimiş malzemenin seviyesinde ki değişiklik buharın akış dağılımını değiştirebilir. Elektriksel olarak iletken potalar dirençli ısıtma ile ısıtılabilir ve farklı şekillerde olabilirler. Tipik tungsten, molibden ve tantalyum gibi refrakter metaller kadar refrakter metal alaşımları da (TZM, molibden ile alaşımlanmış titanyum ve zirkonyum gibi) başarıyla kullanılabilir. Metalik potalarda ısılatmadan dolayı malzemenin yayılması söz konusudur ve bu istenmeyen bir durumdur. Bu yayılma

yüzeyde ıslanmayan alanların oluşturulması ile yok edilebilir. Örneğin yüzeyin plazma sprey ile alümina kaplanması veya cam bir frit ile pişirilmesi olabilir.

Su soğutmalı potalar malzemenin elektron ışını ile ısıtmada olduğu gibi direkt ısıtmanın olduğu durumlarda kullanılır. Soğutucun akış dizaynı yüksek buharlaşma hızlarında önemlidir. Soğutmanın düzgün dağılımı gerekir. Uygun olmayan soğutma kenarlardaki malzemenin katılaşmasını sağlayabilir[5].

## 2.5. Buharlaşan Malzemenin Yoğunlaşması

Termal olarak buharlaşan atomlar yüzeyi etkilediklerinde her zaman yoğunlaşmayabilirler. Bunun yerine yansır veya yeniden buharlaşırlar. Yeniden buharlaşma yüzey sıcaklığının ve biriken atomların akışının bir fonksiyonudur. Sıcak bir yüzey atomlar için bir aynaymış gibi etki eder. Örneğin; 200°C'de ki bir çeliğin yüzeyine kadmiyum biriktirildiğinde kadmiyum tekrar buharlaşır. Üç boyutlu altlık etrafına sıcak aynaların yerleştirilmesiyle kadmiyum termal buharlaştırma kaynağının düz hattı dışında birikebilir[5].

### 2.5.1. Yoğunlaşma enerjisi

Termal olarak buharlaştırılan atom bir yüzeyde yoğunlaştığında enerji verir.

- Süblimleşme veya buharlaşma ısısı(buharlaşmada ki entalpi değişimi)— her atom için 0.3 eV veya daha düşük kinetik enerji içerir.
- Soğuma enerjisi— ısı kapasitesi ve sıcaklık değişimi bağlıdır.
- Kimyasal reaksiyonla birleşen enerji(reaksiyon ısısı)— ısı açığa çıkardığında ekzotermik, ısı aldığı endotermik olabilir.
- Eriyik ısısı— eriyikte enerji açığa çıkar.

Altının termal buharlaşma ısısı her atom için 3 eV'tur ve buharlaşan altın atomlarının kinetik enerjisi 0.3 eV'tur. Bu da kinetik enerjinin biriktirme sırasında altlıkta açığa çıkan enerjinin çok küçük bir parçası olduğunu gösterir. Bununla birlikte mekanik hız filtresinin kullanılması ile biriken altın atomlarının kinetik enerjisi film yapısı,

özellikleri ve tavlama davranışları için önemlidir. Yüksek biriktirme hızlarında yoğunlaşma enerjisi altlığın fark edilebilir derecede ısınmasına neden olur.

Vakum biriktirme prosesinde biriktirme hızları çok değişkendir. Hız her saniye için bir tabakadan ( $<3\text{\AA}/\text{s}$ )  $10^4$  tabakaya ( $>3\mu\text{m}/\text{s}$ ) kadar değişir. Biriktirme hızı kaynağa giren termal güce, sistemin geometrisine ve malzemeye bağlıdır.

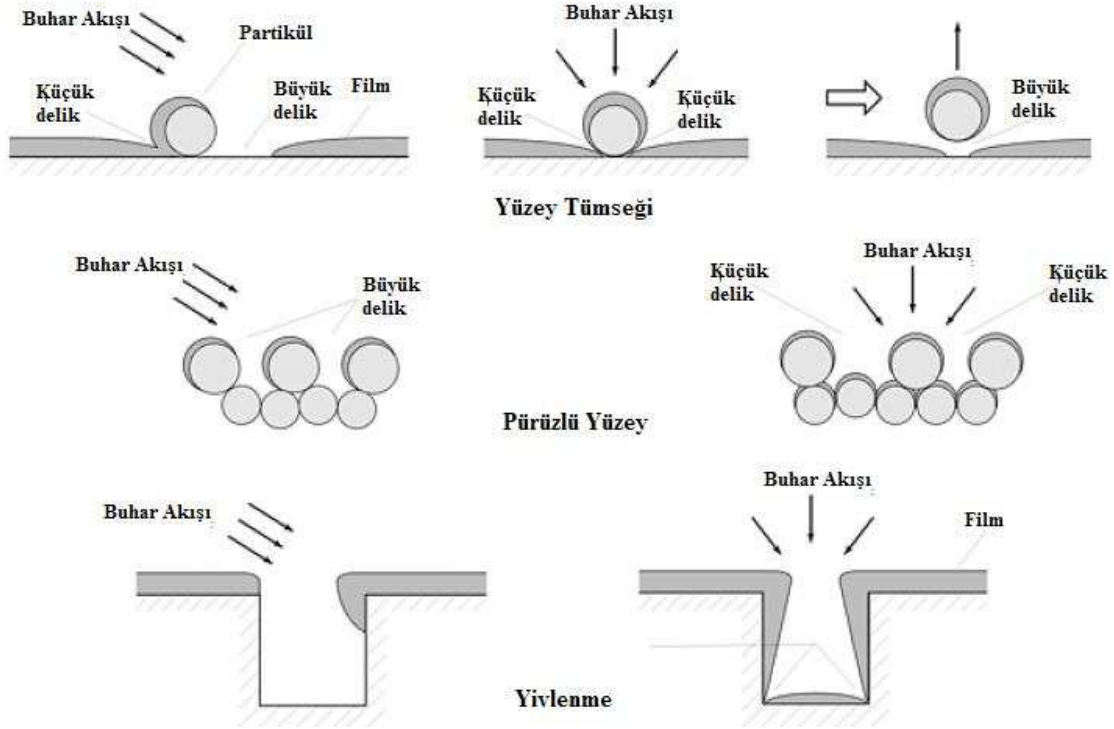
Şekil 2.7’de görüldüğü gibi düz bir yüzeyde bir kaynaktan buharlaşmada kaplama kalınlığının üniformluğu düşüktür. Düz bir yüzeyin üzerinde daha üniform kaplama çok yönlü kaynak kullanılarak elde edilebilir fakat bu da kaynak kontrolü ve akış dağılımı problemini beraberinde getirir. Altlık ile kaynak arasındaki mesafenin biraz daha artmasıyla belli bir alandaki üniformluk artabilir. Fakat bu durumda da birikme hızı  $1/r^2$  kadar bir azalma gösterir. Üniformluk sağlamada en yaygın teknik çeşitli bağlantı geometrileri kullanılarak buhar kaynağının etrafında altlığın rasgele yerleştirilmesidir. Çoğunlukla altlık buhar kaynağı etrafında yarım küre şeklinde döndürülür.

Biriktirme düz bir hat boyunca olduğunda pürüzlü veya düzgün olmayan bir yüzeydeki kaplama geometrik gölgeleme etkisi verir. Bu da üniform olmayan kaplama kalınlığı, yüzey kaplama ve değişken film morfolojisine neden olur. Bu durum keskin adımlarda ve biriktirmenin eğimli açılarında bir problemdir. Şekil-2.10 biriktirmede atom akışının yüzey kaplamadaki etkisini göstermektedir. Bu geometrik problemler genişletilmiş buhar kaynakları, çok yönlü kaynaklar ve altlık hareketi ile hafifletilebilir[5].

### 2.5.2. Alaşım ve karışımların biriktirilmesi

Alaşımalar belli bir limitte birbirini çözen malzeme karışımlarıdır. Karışım çözünürlüğü aştığında ise biriktirilen malzeme karışım olarak adlandırılır. Atomik olarak disperse edilmiş karışımlar PVD yöntemiyle soğuk yüzeye atom-atom biriktirilerek oluşturulur. Eğer karışım ısıtılırsa faz ayrışması meydana gelecektir. Eğer alaşımın bileşenlerinin buhar basınçları birbirine çok yakınsa alaşım, alaşım malzemesinden direkt olarak buharlaştırılabilir. Fakat buhar basınçları farklı ise

birikme devam ederken eriyiğin bileşimi değişir ve böylelikle de filmin bileşimi değişir. Alaşım malzemesinden direkt olarak buharlaştırma ile alaşımın



Şekil-2.10. Atom akışının yüzey kaplamadaki etkisi[6]

biriktirilmesine ek olarak alaşım filmi flaş buharlaştırma gibi başka teknikler kullanılarak da biriktirilebilir.

Sabit bileşimde bir alaşım filmi biriktirmek için ergime havuzunun sıcaklık ve hacminin sabit tutulduğu rod-fed elektron ışını buharlaştırma kaynağı kullanılan tekniklerden biridir. Ergime havuzunun sıcaklığı ve hacmi sabit tutulduğunda malzeme havuzdan buharlaşan ile aynı hızda havuza beslenir. Buhar beslenen malzemeyle aynı bileşimdedir. Eğer bileşimlerin kısmi basınçları 1000:1 'den daha fazla değişmez ise modern teknoloji verilen bir bileşimde alaşımın biriktirilmesine izin verir. Örneğin; Ti-6-4 (tityum-%6 alüminyum-%4 vanadyum) elektron ışını ile ısıtılmış rod-fed kaynağından buharlaştırılabilir.

Alaşım filmler farklı kaynaklardan farklı malzemelerin tabakalar halinde biriktirilmesiyle elde edilebilirler. Bu durumda her kaynağın buhar akış dağılımı



dikkate alınmalıdır. Tabakalı kompozit filmlerin biriktirilmesinde çok yönlü kaynak tekniği kullanılabilir[5].

### 2.5.3. Bileşik kaynak malzemesinden bileşiklerin biriktirilmesi

Bileşikler buharlaştırıldığında oksijen gibi daha hafif elementler gaz fazda sıçratma ile kaybolup altlık üzerinde birikmeyebilirler.  $\text{SiO}_2$ 'nin buharlaştırılmasında oksijen eksik( $\text{SiO}_{2-x}$ ) sarımtırak bir film oluşur. Biriktirilen malzemenin bileşimi ayrışmanın derecesi ile belirlenir. Bazen kaybolan oksijen, oksijen atmosferinde reaktif benzeri biriktirme veya biriktirme sonrası oksijende ısıtma işlemi ile geri kazanılabilir.

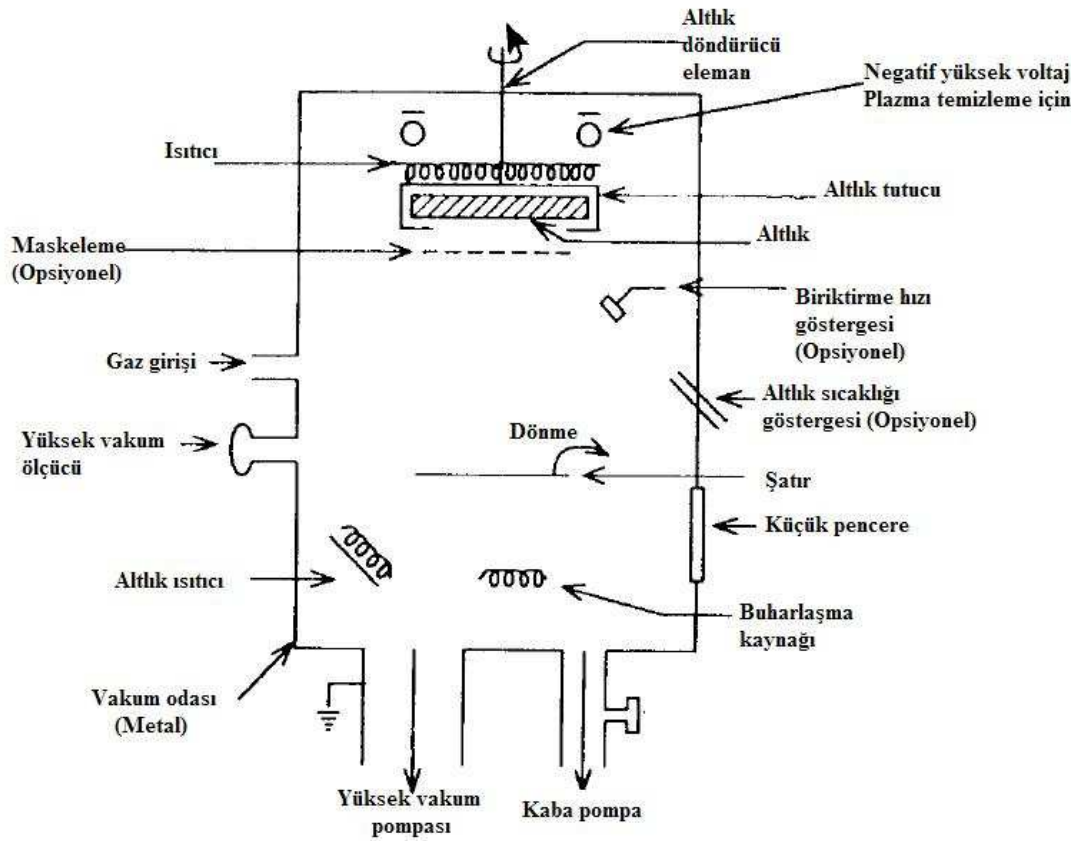
Reaksiyon derecesi bombardıman ve reaktif gaz iyon kaynağından reaktif numunenin iyonları ile reaksiyon ile artırılabilir. Bu proses oksijen reaktif gaz olduğunda Oksijen-İyon Destekli Biriktirme (IAD) olarak adlandırılır. Örneğin kolaylıkla termal olarak buharlaştırılabilen  $\text{SiO}$ , oksijen atomlarıyla bombardıman edildiğinde, geçirgen, yalıtkan, paketlenme endüstrisi için polimer üzerinde bariyer kaplama gibi alanlarda önemli olan  $\text{SiO}_{1.8}$  elde edilir[5].

### 2.6. Termal Buharlaştırma Sistemi

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

Şekil 2.11. vakum biriktirme sisteminin temel bileşenlerini göstermektedir. Burada önemli bir nokta, ısıtılan kaynak ile altlık arasındaki mesafenin nispeten büyük olmasıdır.

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



Şekil-2.11. Vakum biriktirme sistemi[5]

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

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

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

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

Vakumda ısı yayılımı olmadığından altlığın soğuması sıklıkla problemdir. Altlık soğutulması altlığa bağlanmış bir soğutucu elemanla sağlanır. Altlık tutucusunda soğutucu olarak sirküle eden soğutulmuş su veya yağ, soğutulmuş su/etil glikol karışımı(-25°C), kuru buz/aseton(-78°C) veya sıvı azot (-196°C) kullanılır[5].

## **2.7. Kirlikler**

Isıtılmış bir yüzeyden malzemelerin buharlaşmasında, “spit” (serpinti) ve “komet” (kuyruklu yıldız) ile sıkça karşılaşılır. Spitler, biriktirilmiş filmde bulunan kaynak malzemesinin katılaştırılmış kürecikleridir. Spitler biriktirilmiş filmde tümsekler oluşturur ve bu zayıf bağlı kürecikler bozulduğunda filmde büyük boşluklar bırakarak çıkarlar. Kometler, kaynak ile altlık arasındaki boşluktan geçen parlak

erimiş damlacıklar olarak görülürler. Erimiş kürecikler birçok proseste erimiş malzemenin ortaya çıkarlar.

Spitler sıcak bir yüzey üzerinde malzemenin erimesi ve akışıyla oluşur. Bir yüzeydeki katı bir malzemenin o yüzeye zayıf termal bir teması vardır. Bu yüzden bu, yüzeyi çok yüksek bir sıcaklığa ısıtır. Buharlaştırıcı, yüzey üzerinde eridiğinde ve yayıldığında aşırı sıcak yüzey yayılan erimiş malzemenin içerisinde “patlayan” buhar oluşturur. Bu spitlerin oluşumu iki şekilde ortadan kaldırılabılır; iyi termal temas sağlamak için kaynağın ön-eritilmesi veya ergimiş malzemenin yüzeyi tamamen ıslatması ve uniform bir buharlaşma sağlayana dek kaynağın altlığı görmesini engelleyecek bir şatır kullanmasıdır.

Isıtmada, özellikle hızlı bir şekilde ısıtmada gazlar ve buharlar baloncuklar içinde aglomera olabilirler. Örneğin gümüş yüksek çözölmüş oksijen içeriğine sahiptir ve ısıtıldığında spitler oluşur. Eğer ergimiş malzemeye sürekli ilave yapılırsa spit kaynağı sürekli olabilir. Spitlerin azaltılması vakumda ergitilmiş saf kaynak malzemesi kullanılarak, uygun koşullarda tutulup saklanarak ve ergitmenin yavaş ısıtmayla yapılmasını sağlayarak mümkündür.

Eğer ergimiş buharlaştırıcı ısıtılmış bir pota içine konmuşsa buhar baloncukları pota yüzeyinde oluşur ve burada büyüyerek ortamdaki uzaklaşırlar. Baloncuklar ergimiş malzemenin içine doğru büyüdüklerinde hidrostatik basınç azalır ve baloncukların boyutlarında büyüme meydana gelir. Baloncuklar yüzeye geldiklerinde patlayarak dışarı atılırlar. Ergime noktalarında yüksek buhar basıncına sahip malzemelerde düşük buhar basıncına sahip malzemelere göre spitlerin oluşması daha fazla olasıdır.

Dirençli ısıtıcılar için W, Ta, Mo gibi kullanılan refrakter malzemeler birçok kaynak malzemesinin buharlaşma sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda uçucu olan oksitler ile kaplıdır. Bu oksitlerden dolayı filmin kirlenmesi kaçınılmaz olursa ısıtıcı malzeme önceden temizlenmeli, şatır kullanılmalı veya kaynak malzemesi ile yüzey ön-ıslatılmalıdır[5].

## 2.8. Termal Buharlaştırmanın Avantaj ve Dezavantajları

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

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

Dezavantajları;

- Düz bir hat boyunca biriktirme kötü bir yüzey kaplaması verir. Karmaşık bağlantı elemanlarına ihtiyaç duyulur
- Karmaşık bağlantı elemanları kullanılmadığında düz bir hat boyunca biriktirme büyük yüzeyler üzerinde üniform olmayan kaplama verir[5].

## BÖLÜM 3. PLAZMA OSKİDASYON

### 3.1. Plazma Oluşumu

Sıçratma teknikleri içerisinde en yaygın kullanımı alanı bulan teknikler plazma esaslı olanlardır. Plazma esaslı sıçratma tekniklerinde iyonize edilmiş olan pozitif yüklü bir gazın negatif yüklü hedeflere doğru hızlandırılarak çarpması sonucu hedef malzemedan kopartılan iyonların altlık malzeme üzerine çökmesi sağlanır. Düşük basınçlarda ise bu iyonlar yüzey ile iyonun olduğu noktadaki potansiyel düşüşüne bağlı olarak değişir. Yüksek basınçlarda ise iyonlar şarj değişimine bağlı olarak fiziksel düzensizliklere uğrar. Böylelikle, yüzeyi bombardımana tutan iyonların bir enerji spektrumu olduğu söylenebilir. Katot devresindeki akım genellikle hedef üzerindeki akım yoğunluğunu ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) yada gücü ( $\text{Watt}/\text{cm}^2$ ) tanımlamada kullanılır.

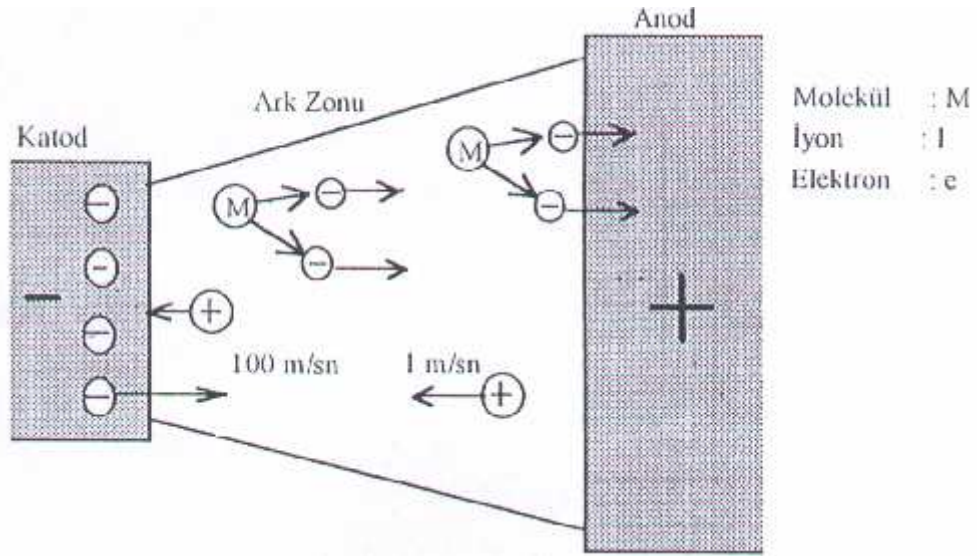
Temel olarak sıçratma iyonizde edilmiş olan gazın negatif olarak bağlanmış yüzeye (katot) belirli bir enerji ile çarptırılması sonrasında; yüzeyden atomların kopartılması ile bir altlık malzeme üzerine biriktirilmesidir.

Hedef malzemedan sıçratılan atomlar plazma içerisinde geçerek çarptıkları yüzeylere yapışırlar. Bu nedenle daha yüksek kaplama verimliliğine sahip üretimler gerçekleştirebilmek için daha fazla atomun hedef malzemedan koparılması gerekmektedir. Sonuç olarak proses esnasında hedef malzemedan kayıpların çok olduğu söylenebilir. Aynı zamanda özellikle farklı türde hedef malzemelerin kullanımı öncesinde kaplama hücresinin çok düzgün bir şekilde kaplanması da gerekmektedir.

Hedef malzemedan sıçratılan atomlar plazma içerisinde geçerek çarptıkları yüzeylere yapışırlar. Bu nedenle daha yüksek kaplama verimliliğine sahip üretimler

gerçekleştirebilmek için daha fazla atomun hedef malzemeden koparılması gerekmektedir. Sonuç olarak işlem esnasında hedef malzemeden kayıpların çok olduğu söylenebilir. Aynı zamanda özellikle farklı türde hedef malzemelerin kullanımı öncesinde kaplama hücresinin çok düzgün bir şekilde kaplanması da gerekmektedir.

Plazma, eşit sayıda serbest elektron ve pozitif iyon bulunduran, genellikle maddenin dördüncü hali olarak nitelenen yoğunlaştırılmış bir gazdır. Normal gazlar ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ) ısıtıldığında klasik fizik ve termodinamik kanunlarına uygun davranış gösterirler. Plazma ise bu kanunların dışında bir davranış göstermektedir. Bu nedenle bilinen gaz halinden daha yüksek enerji seviyesine ulaşmış gaz halini tanımlamak için plazma terimi kullanılmaktadır. Normal gazlar yalıtkan, plazma ise iletkenidir. Elektrik arkında iki kutup arasındaki gaz iyonize olduktan sonra akım başlar ve ark ortaya çıkar. Bir elektrik arkında, üreticinin (+) kutbunun bağlandığı iletken anot, (-) kutbunun bağlandığı iletken katot adı denir. Anot ve katot arasında tatbik edilen elektrikli gerilim sonucu elektronlar (-) kutuptan (+) kutba doğru, iyonlar (+) kutuptan (-) kutba doğru hareket ederler. Şekil 3.1’de elektrik ark mekanizması şematik olarak verilmiştir. Bir elektrik arkında, anot önünde elektronlar, katot önünde iyonlar bir bulut şeklinde birikir. Anot önünde biriken elektronlar katota giden iyonlara direnç gösterirler. Bu direnç nedeniyle o bölgede plazma bölgesine nazaran daha büyük elektrik alan oluşur. Zira aynı yükler birbirini iteceğinden, anota ulaşmak isteyen elektronlar, bulut içerisinde geçerken daha uzun bir yol takip ederler, bu durum katot önündeki iyonlar için de geçerlidir. İşte bu farklılıklar elektrik arkını meydana getirir ve ark boyunca elektrik alanı yönünden üç bölgeye ayırır(Şekil 3.1). Bu bölgeler anot ve katot bölgesidir. Anot ve katot bölgesi çok kısa ve plazma bölgesi ortada uzunca bir bölgedir. Elektronların anota geldikleri andaki kinetik enerjileri, hızlarının fazla olması nedeniyle yüksektir. Bu enerji anota aktarıldığı zaman meydana gelen sıcaklık katotdan daha yüksektir. Bu nedenle iki elektrot arasındaki bölgede maddenin dördüncü hali olan “plazma” oluşur[2].



Şekil 3.1. Plazma arki[2]



## BÖLÜM 4. KALAYOKSİT (SnO<sub>2</sub>) İNCE FİMLER

### 4.1. Kalay Metali

Kalay insanoğlunun bildiği en eski metaldir. Antik çağlardan günümüze kaplamalar, bileşikler, alaşımlar gibi birçok alanda ve ileri teknoloji ile artarak kullanılır. Bugün kalay, endüstride küçük tonajlarda kullanımına rağmen önemli bir metaldir. Bunun nedeni ise birçok alanda az miktarda kullanılmasıdır.

Kalayın mineralden olmak üzere birincil ve hurdadan olmak üzere ikincil üretimi mevcuttur. Kurşunlu kalay üretiminin %85'ten fazlası Brezilya, Endonezya, Malezya, Tayland, Bolivya ve Avustralya'da gerçekleştirilir. Kalayın ekonomik açıdan en yaygın minerali kasiterittir. % 0.01 gibi düşük Sn içeren mineral diğer metallerle nazaran kimyasal ve mekanik işlemlere daha dirençlidir. Yüksek saflıkta kalay % 99.75–99.85 saflıktadır.

Atom numarası 50, molekül ağırlığı 118.710 gr/mol olan kalay 231.93°C'de ergirken 2602°C'de buharlaşır. Kalayın iki allotropu vardır ve 13.2°C'nin altında  $\alpha$ , üzerinde  $\beta$  fazında bulunur. Gri kalay şeklinde bilinen  $\alpha$ -kalay Si ve Ge'a benzer şekilde kübik yapıya sahiptir.  $\beta$ -kalay ise beyaz kalay diye bilinir ve tetragonal yapıdadır.

Kalayın buharlaşma ısısı 296.1 kJ/mol dur ve buhar basınçları Tablo 4.1'de verilmiştir.

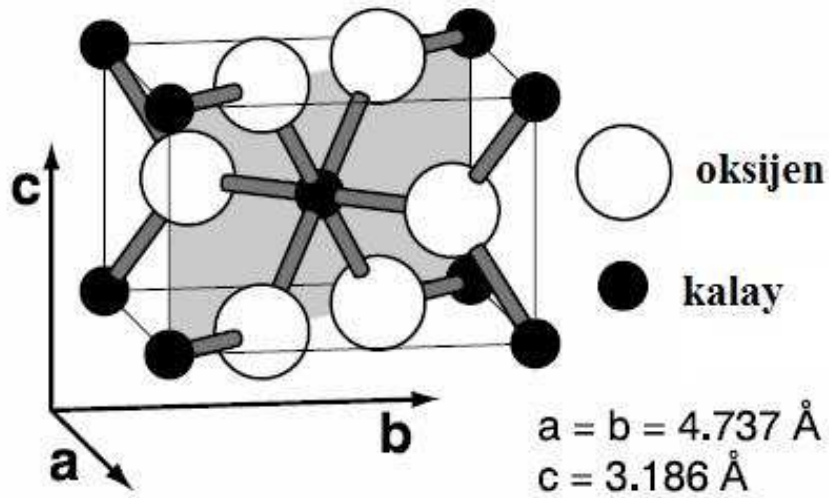
Tablo-4.1 Kalayın buhar basınçları[7]

Bacınç (Pa)	1	10	100	1 k	10 k	100 k
Sıcaklık (°C)	1224	1384	1582	1834	2165	2620

Kalay metalinin bileşikleri ise şu şekildedir; stanos hidroksit( $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ), stanik hidroksit( $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ), kalaydioksit(stanik oksit,  $\text{SnO}_2$ ), kalay(II)oksit(stanos oksit,  $\text{SnO}$ ), kalay(II)klorür( $\text{SnCl}_2$ ), kalay(IV)klorür( $\text{SnCl}_4$ )[7].

#### 4.2. $\text{SnO}_2$ 'nin Özellikleri

$\text{SnO}_2$  geniş bant aralığına sahip n tipi bir yarı iletkendir[8]. Tetragonal rutil yapıda olan kalayoksit kafes yapısı 2 kalay 4 oksijen atomu içermektedir. Kalay atomu düzgün oktahedranların köşelerindeki 6 oksijen atomunun merkezindedir. Her oksijen atomu eşkenar üçgenin köşelerindeki 3 kalay atomu tarafından çevrelenmiştir[9]. O-O mesafesi  $4.6646 \text{ \AA}$  ve O-Sn mesafesi  $3.7662 \text{ \AA}$  dur. Latis parametreleri  $a = b = 4.738 \text{ \AA}$  ve  $c = 3.187 \text{ \AA}$  dur. Şekil 4.1'de kalayoksitin kafes yapısı gösterilmiştir[8].



Şekil 4.1 Kalayoksitin kafes yapısı[8]

Tamamen stokiometrik kalayoksit yalıtkandır[9]. Kafes yapısının mükemmel olmayışı ve oksijen boşlukları dolayı iletkenlik özelliği vardır[10]. Ayrıca kalayoksitin iletkenliği çeşitli elementlerin dop edilmesiyle artırılabilir. Bu dop edilen elementler In[11], Nb[12], Sb, F[13]'dur. İndiyum kalay oksit (ITO) ilk ticari olarak kullanılmış doplu kalayoksit filmidir.

Kalayoksit ince film 3.5–4.2 eV gibi geniş bir bant aralığına sahip olduğundan dolayı elektromanyetik spektrumun görülebilir bölgesinde büyük bir geçirgenliğe sahiptir. Genellikle kalayoksit filmler 400–2000 nm arasındaki dalga boylarında geçirgendir. Geçirgenlik ise serbest elektronların absorpsiyonundan dolayı taşıyıcıların artmasıyla birlikte azalır. Yaklaşık 8 mikron dalga boyu üzerinde kalayoksit yüksek miktarda yansıtıcıdır. Bu yüksek kızılötesi yansıtıcılık iletken bandındaki foton ve elektronların etkileşimiyle ilgilidir ve bu da kaplamanın direkt olarak iletkenliğini etkiler. Bu ilişki şu eşitlikte verilmiştir.

$$R_i = (1 + 2\varepsilon_o c_o R_s) - 2 \quad (4.1)$$

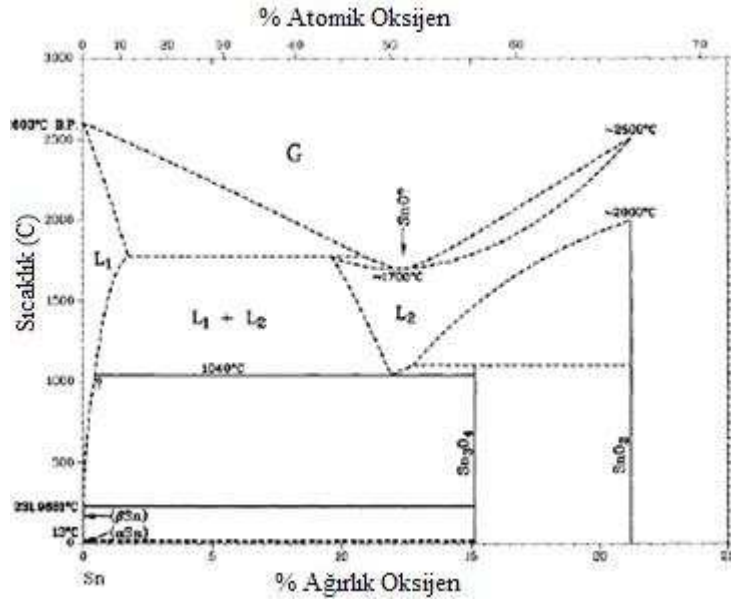
Burada;  $R_i$ , kızılötesi yansıtıcılık,  $R_s$ , film direnci ve  $\varepsilon_o c_o = 1/376 \Omega^{-1}$  dir. Optik geçirgenlik yaklaşık %90 ve kızıl ötesi yansıtıcılık %90'nın üzerindedir. Bant genişliği 3.7 ve 4.25 eV arasında değişir. Düşük değerlere muhtemelen ikinci faz olan kalaymonoksit(SnO) neden olmaktadır[9].

Kalayın iki ana oksiti vardır; stanik oksit ( $\text{SnO}_2$ ) ve stanos oksit ( $\text{SnO}$ ). Bu iki oksit kalayın +2 ve +4 olmak üzere iki değerliğinin olduğunu gösterir. Stanos oksitin elektronik bant aralığı tam olarak bilinmemekte fakat bazı yerlerde 2.5–3 eV olduğu söylenmektedir. Bu nedenle bant aralığı 3.6 eV olarak aktarılan  $\text{SnO}_2$   $\text{SnO}$ 'dan daha büyük bir bant aralığına sahiptir.

$\text{SnO}_2$  tetragonal rutil yapıda iken  $\text{SnO}$  daha yaygın kurşunoksit yapısındadır.  $\text{SnO}_2$  kalayoksitin en çok bulunan formlarındandır ve teknolojik önemi vardır. Ek olarak tetragonal yapıdaki  $\text{SnO}_2$  fazı daha yoğun ortorombik yüksek basınç fazı gösterir[14]. Şekil 4.2 atmosferik basınçta Sn-O faz diyagramını göstermektedir[15]. Diyagrama göre yüksek sıcaklıklarda  $\text{SnO}$  ile  $\text{SnO}_2$  arasında kalayoksit orta fazı bulunur.

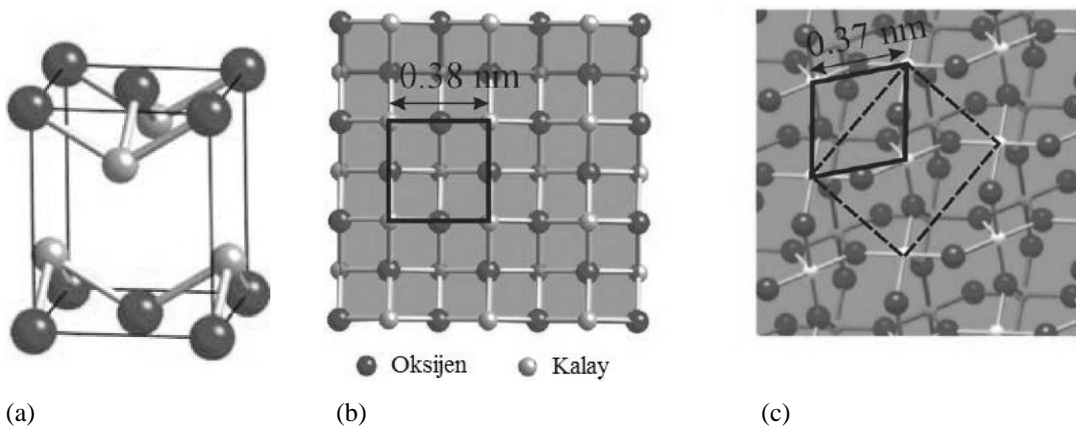
Stanos ve stanikoksitin 298 K'de oluşum ısıları sırasıyla  $\Delta H = -68 \text{ cal/mol}$  ve  $\Delta H = -138 \text{ cal/mol}$ 'dür. Bu  $\text{SnO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{SnO}_2$  için  $\Delta H = -70 \text{ cal/mol}$  ile sonuçlanır. Yüksek sıcaklıklarda  $\text{SnO} \rightarrow \text{Sn}_x\text{O}_y + \text{Sn} \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{Sn}$  disproporsiyon reaksiyonu meydana gelir. Sn ve  $\text{SnO}_2$  içinde  $\text{SnO}$ 'nun disproporsiyonu daha önce bahsedilen

ara oksitler yolu ile olur. Bu da  $\text{SnO}_2$ 'nin termodinamik açıdan  $\text{SnO}$ 'dan daha kararlı olduğunu gösterir.  $\text{SnO}$ 'nun  $\text{SnO}_2$ 'ye oksitlenmesi dışarıdan gelen oksijenle oksitlenme başlamadan önce bu disproporsiyon reaksiyonu ile başlar. (001) tekstürlü  $\text{SnO}$ , (101) tekstürlü  $\text{SnO}_2$ 'ye dönüşür.  $\text{SnO}_2$ 'nin (101) düzlemi ile  $\text{SnO}$ 'nun (001)



Şekil 4.2 Sn-O faz diyagramı [15]

düzlemi benzerlik gösterir. Bu yapısal benzerlikten dolayı ortama ilave edilen oksijen sadece  $\text{SnO}_2$ 'nin final yapısını elde etmek içindir. Şekil 4.3  $\text{SnO}$ 'nun kristal yapısını ve  $\text{SnO}$  ve  $\text{SnO}_2$ 'nin sırasıyla (001) ve (101) düzlemlerini göstermektedir[14].



Şekil 4.3. a-  $\text{SnO}$ 'nun kristal yapısı b-  $\text{SnO}$ 'nun (100) düzlemi c-  $\text{SnO}_2$ 'nin (101) düzlemi[14]

150.71 moleküler ağırlığıyla kalayoksit  $6.95 \text{ g/cm}^3$  yoğunluktadır. Ergime sıcaklığı  $127^\circ\text{C}$  ve buharlaşma sıcaklığı  $1800\text{--}1900^\circ\text{C}$  dir. Madde olarak da kokusuz beyaz bir toz haldedir[16].

Kalayoksitin ( $\text{SnO}_2$ ) geniş bant aralığına sahip olan bir n-tipi bir yarı iletken olmasının yanında birçok iyi özelliği bir arada bulundurur. Yüksek optik geçirgenlik, düşük elektiksel iletkenlik, kızılötesi ışınlar için yüksek yansıtıcılık, yüksek mekanik sertlik ve iyi çevresel kararlılık en belirgin özelliklerindedir[9].

$\text{SnO}_2$  nin bu özelliklerinden dolayı geniş kullanım alanı vardır. Bu kullanım alanları aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Li iyon piller[9]
- Gaz sensörleri[9]
- Güneş hücreleri[16]
- Mimari camlarda (kızıl ötesi yansıtıcı olarak)[16]
- Uçak camlarına (ısıtıcı elaman olarak)[9]
- Electroluminescent ışık ve göstergelerinde (geçirgen elktrot olarak)[9]
- Cam konteynırlarda (koruyucu ve aşınma dirençli kaplama olarak)[9]

Kalayoksitin kimyasal kararlılığı ve yarı iletken özelliklerinden dolayı gaz sensörleri üretiminde tercih edilir[8]. Geçirgen ve iletken özelliğinden dolayı ise amorf Si güneş hücrelerinde F dop edilmiş kalayoksit sıklıkla üst elektrot olarak kullanılır. Uçak pencerelerinde kullanılmasının nedeni; pencerenin üzerine uygulanan ince kalayoksit filmi buhar veya buzu buharlaştırarak uzaklaştırmasıdır[9].

#### 4.3. Kalayoksitin Üretim Yöntemleri

Kalayoksit ince filmlerin üretimi birçok farklı yöntemle yapılabilir. Yapılan literatür araştırmasına bağlı olarak aşağıda  $\text{SnO}_2$  için kullanılan üretim yöntemleri sıralanmıştır;

- Fiziksel buhar biriktirme (PVD)

- Termal buharlaştırma
- DC sıçratma
- RF sıçratma
- Kimyasal buhar biriktirme (CVD)
- Sol-jel yöntemi
- Sprey prolisi

Termal buharlaştırma prosesinde kalay metalinin termal olarak buharlaştırılıp bir altlık üzerine biriktirilmesi ve bunu takiben plazma veya termal ortamda oksitlenmesi söz konusudur.

Pavlik ve çalışma arkadaşları kalayı termal buharlaştırma yöntemiyle Mo kayıkçıktan pyreks cam ve Al altlık üzerine biriktirmiş ve bunu takiben farklı numunelere DC ve RF akım boşalması ile oksijen ve argon/oksijen karışımlarında plazma oksidasyon yaparak SnO<sub>2</sub> elde etmişlerdir. Elde edilen kaplamaları AFM ile analiz ederek kalay ve SnO<sub>2</sub> filmlerinde sırasıyla 12 nm ve 14 nm yüzey pürüzlülüğü ve yine sırasıyla, 0.5 µm ve 0.2 µm tane boyutu elde etmişlerdir. RBS analizi ile oksidasyon zamanına bağlı olarak oksit tabakasının kalınlığını araştırmışlardır. Oksidasyon zamanı sırasıyla 10–20 dk arasında değişirken oksidasyon tabakası da 37–65 nm arasında değişmektedir. Sonuç olarak da yüzey topografisinin buharlaştırma şartları, altlık özellikleri ve oksidasyon parametrelerine bağlı olarak değiştiğini rapor etmişlerdir[17].

Szuber ve çalışma arkadaşları SnO<sub>2</sub> filmi rheotaxial büyüme ve termal oksidasyon (RGTO) yöntemiyle üretilen gaz sensörü uygulamalarında NO<sub>2</sub> gazına hassasiyetini araştırmışlardır. İlk adım olarak saf kalay metalini vakumda termal buharlaştırma yöntemiyle Si ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seramik plakalara biriktirmişler ardından kuru hava atmosferinde 600°C’de 6 saat ve 700°C’de 1 saat olmak üzere termal oksidasyon yapmışlardır. Farklı altlık sıcaklıklarında da çalışan grup en iyi hassasiyeti ve yüzey kaplamayı alümina altlıklar üzerine 265°C–275°C altlık sıcaklıklarında yapılan kaplamalarda elde etmiştir[18].

Nano-şerit ve nano-tel yapısı olan yıldız benzeri SnO<sub>2</sub> nanoyapısını ilk olarak üreten Yong Su ve çalışma arkadaşları termal buharlaştırma yöntemini kullanmışlardır. Sn ve SnO tozlarını alümina bir kayıkçıktan vakumda 1000°C'ye çok hızlı bir şekilde çıkararak Ar/O<sub>2</sub> atmosferinde buharlaştırma yöntemiyle bu yapıyı elde etmişlerdir. Bu yapının büyümesini inceleyen Su bu yapının nanosensör gibi nanodevrelerde kullanılabileceğine dikkat çekmiştir[19].

SnO<sub>2</sub>'nin önemli kullanım alanlarından biri olan Li-iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanımıyla ilgili Qi-Zong Qin ve çalışma arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Kalayoksit ve nikeloksit filmleri termal buharlaştırma yöntemiyle üretilen termal oksidasyon yapan Qin üretim şartlarına bağlı olarak elektrokimyasal özelliklerini incelemiştir. Kalay tozunu vakumda buharlaştırıp 400, 500, 600, 800 ve 1000°C'de 2 saat oksidasyon yapmışlardır. Kalayoksitin anot malzemesi olarak çevrim ömrünün nikeloksitten ve 600°C ve 800°C'de oksitlenen kalayoksitlerin 400°C ve 1000°C'de oksitlenen kalayoksitlerden daha iyi olduğunu rapor etmişlerdir[20].

Amaral, Carvalho ve çalışma arkadaşları iki farklı çalışmada In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-%10SnO<sub>2</sub> alaşımını reaktif termal buharlaştırma (RTE) yöntemiyle biriktirmişlerdir. Kalay dop edilmiş indiyum oksit kaplamalar ITO şeklinde adlandırılır. İlk olarak altlık sıcaklığının kaplama morfolojisini nasıl etkilediğine dair çalışma yapmışlardır. 80–110–140–170–200°C altlık sıcaklıkları olmak üzere 5 farklı kaplama üretilmiş 110°C ve altındaki sıcaklıklarda yapılan kaplamalarda indiyum miktarının azaldığını, kalay miktarının arttığını böylece de SnO<sub>2</sub>'ce zengin bir yüzey elde ettiklerini rapor etmişlerdir. 140°C ve üzerindeki sıcaklıklarda yapılan kaplamalarda ise amorf fazda indiyum atomları ile yüzeydeki oksijen miktarında azalma gözlemlenmiştir. Yaptıkları diğer çalışmada ise kaplama kalınlığının tane boyutuna etkisini araştırmışlar ve kalınlığı 8–80 nm aralığında değişen 5 kaplama üretmişlerdir. En kalın kaplama olan 80 nm kalınlığındaki kaplamada en büyük tane boyutu olan 63 nm 'yi elde etmişler ve kaplama kalınlığının artmasıyla local pürüzlülüğün arttığı total pürüzlülüğün azaldığı sonucuna varmışlardır[21, 22].

Kalayoksit üretimi için diğer bir yöntem CVD prosesidir. Çeşitli prekürsörler kullanılarak SnO<sub>2</sub> kaplamalar elde edilebilir. Hitchman ve çalışma arkadaşları SnCl<sub>2</sub> ile O<sub>2</sub> gazı kullanarak 450–500°C çalışma aralığında Si ve Pyreks cam üzerine SnO<sub>2</sub> kaplamalar üretmişlerdir. SnCl<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>→SnO<sub>2</sub>+Cl<sub>2</sub> reaksiyonu gereğince kaplamaları üretmişler ve elektriksel iletkenliği özelliklerini incelemişlerdir. Si üzerindeki kaplamada 9x10<sup>-4</sup>Ωcm ve Pyreks cam üzerinde ki kaplamada 6x10<sup>-4</sup>Ωcm direnç elde etmişler ve bu değerlerin dop edilmemiş SnO<sub>2</sub> kaplamalarda şimdiye kadar ki en düşük direnç değerleri olduğunu rapor etmişlerdir[10].

SnO<sub>2</sub>'nin CVD ile üretimi için diğer bir prekürsör olan SnCl<sub>4</sub> ile üretim yapan Chang ve Fang fluorin dop edilmiş kalayoksit üretilen mekanik özelliklerini incelemişlerdir. 120 ml H<sub>2</sub>O içinde çözülmüş 10 gram SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O ve 1 gram NH<sub>4</sub>F ile 600°C'de üretim yapılmış farklı akış hızlarında freon kullanarak bunun etkisini araştırmışlardır. Freon akış hızı arttıkça sürtünme katsayısının veya sürtünme kuvvetinin azaldığı sonucuna varmışlardır. 8000 sccm freon akış hızında 62.4–75.1 GPa aralığında Young modülü ve 5.1–9.9 GPa aralığında sertlik değeri elde etmişlerdir[23].

Gaz sensörü uygulamasında CO gazına hassasiyeti incelemek için Matur ve çalışma arkadaşları CVD yöntemiyle SnO<sub>2</sub> üretimi yapmışlardır. 500–600–700°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta 10<sup>-2</sup>–10<sup>-3</sup> Torr basınçta [Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]'nın dekompozisyonu ile kuartz altlıklar üzerine kaplama yapılmıştır. 700°C'de gerçekleşen kaplamada poroz bir yapı elde edilmiş ve CO hassasiyeti daha iyi çıkmıştır. Poroz yapıdan dolayı yüzey alanının artması böylece de gaz hassasiyetinin daha iyi olması söz konusudur[24].

SnO<sub>2</sub> üretimi için bir diğer yöntem sol-jel kaplamadır. Scalvi ve çalışma arkadaşları dopsuz ve Sb dop edilmiş SnO<sub>2</sub> üretimini borosilicat cam üzerine gerçekleştirmişlerdir. Sulu çözelti içinde SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O'nun hidrolisi ile SnO<sub>2</sub> içeren solüsyona camları daldırmışlardır. Antimuan ilavesi için SbCl<sub>3</sub> kullanılmış ve üretilen kaplamalar 550°C'de havada 1 saat tavlansmıştır. Elde edilen filmlerin geçirgenliğinin %80, üniform, 3 nm tane boyutunda ve %35 poroziteli olduğu rapor edilmiştir[25].



Gaz sensör uygulamasında NO<sub>2</sub> gazına karşı hasiyeti ölçmek için Capone ve çalışma arkadaşları SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplamaları sol-jel yöntemiyle üretmişlerdir. SnO<sub>2</sub> kaplamayı geleneksel SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O çözeltisi yerine Sn (II) etilhegzanot ve yüzey aktifleştirici olarak da alkalimonyumbromit kullanmışlardır. Alümina ve Si altlıklar üzerine yapılan kaplamaları 70°C'de kurutup 500°C'de 1 saat havada tavlamışlardır[26].

Thangaraju SnCl<sub>2</sub>'den F ve Sb dop edilmiş kalayoksit filmleri laboratuarda üretilmiş çift nozullu cam tabanca kullanarak sprey proliz yöntemiyle üretmiştir. 15 g SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O tuzu ile 5 ml HCl karışımını etil alkol ile sulandırmış ve altlılara püskürtmüştür. Sb dop etmek için SnCl<sub>3</sub>, F dop etmek için NH<sub>4</sub>F kullanmıştır. Üretilen kaplamalarda ortalama 300 Å tane boyutu elde etmiştir[13].

Martel ve çalışma arkadaşları DC magnetron sıçratma tekniği ile metalik kalay taregetten freon (tetrafloretan) gazı kullanarak SnO<sub>2</sub>:F ince filmler elde etmişlerdir[27]. Lee ve Park ise yine bu yöntemle ağırlıkça 9:1 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SnO<sub>2</sub> alaşımını farklı oksijen atmosferlerinde sıçratmış ve ITO kaplamalar elde etmişlerdir[28]. Kissine ve çalışma arkadaşları ise RF sıçratma tekniği ile Sn tozlarını sıkıştırıp sinterleyerek elde ettikleri metalik kalay taregetten SnO<sub>2</sub> kaplamalar elde etmişlerdir[29].

#### 4.4. Kalayoksitin Önemli Kullanım Alanları

##### 4.4.1. Li-iyon piller

Piller enerjiyi elektrokimyasal formda biriktiren hücreler olup kimyasal enerjiyi elektrik enerjiye dönüştürerek enerji ihtiyacı olan birçok cihazda kullanılabilirler[30, 31]. İki temel tip pil vardır;

- Birincil piller: Bu tür pillerde elektrokimyasal reaksiyon dönüşümlü değildir. Tamamen boşladıktan sonra tekrar kullanılamaz[32]. Bu nedenle tek kullanımda yüksek enerji yoğunluğu istenen uygulamalarda tercih edilirler[30].

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

Tipik bir elektrokimyasal hücre birbirleriyle izole edilmiş bir pozitif ve bir negatif elektrottan ve bu elektrotlar arasına yerleştirilmiş iletkenlik sağlayan bir elektrolitten oluşmuştur[32]. Günümüzde kullanılan 6 farklı şarj olabilen pil mevcuttur ve aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Kurşun-asit (Pb-asit)
- Nikel-Kadmiyum (NiCd)
- Nikel metal hibrit (NiMH)
- Li-polimer (Li-poli)
- Li-iyon (Li-iyon)
- Çinko-Hava (Zn-hava)[30]

Bu pillerden en yaygın kullanılan üç tanesi olan NiCd, NiMH ve Li-iyon pillerinin özelliklerinin karşılaştırılması Tablo 4.2’de verilmiştir.

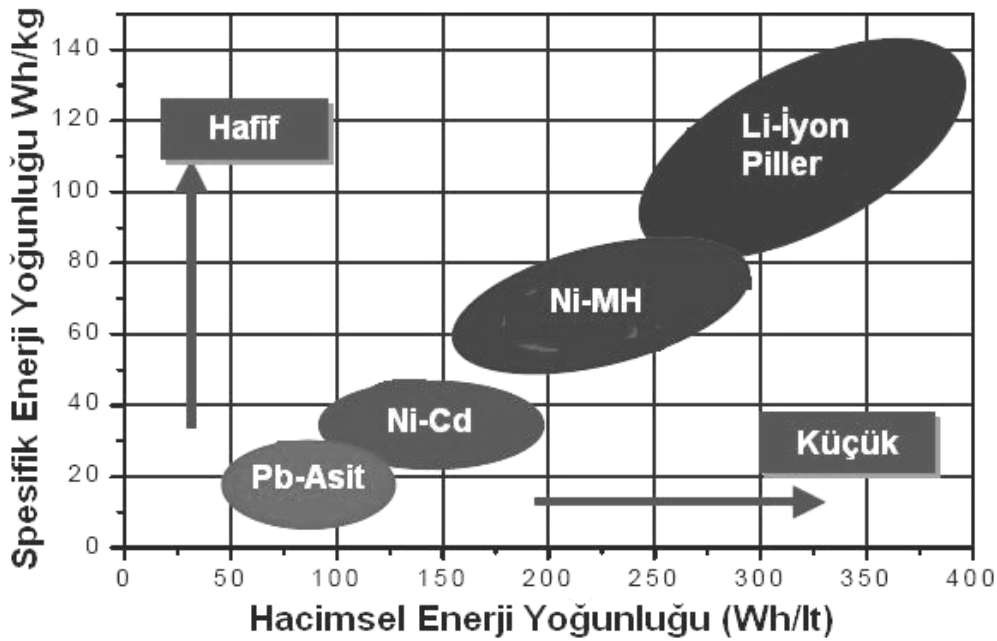
Tablo 4.2. Üç farklı pilin özelliklerinin karşılaştırılması

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

Lityum pil ailesi ismini metal anot olan lityumdan almıştır. Li en hafif metaldir ve periyodik tabloda H ve He’un hemen yanındaki üçüncü elementtir. Lityum pillerin hafifliği de yüksek enerji yoğunluklarının yanında en büyük avantajlarından

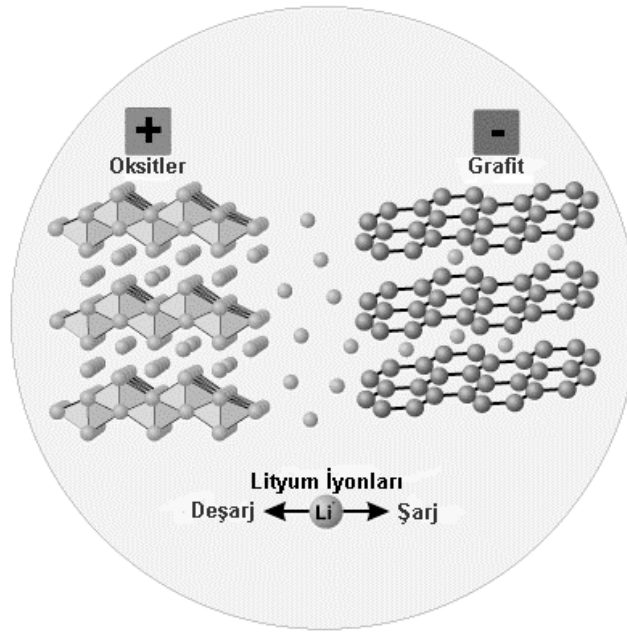
biridir[33]. Şekil 4.4 Li iyon pillerin diğer piller ile karşılaştırıldığında hafif ve küçüklüğü de bağlı olarak enerji yoğunluklarını göstermektedir[34].

Temel bir lityum iyon pili pozitif bir elektrottan (katot), negatif bir elektrottan (anot), çözülmüş tuzlar içeren bir elektrolitten (çözelti ya da katı) ve iki elektrodu birbirinden ayıran bir separatörden meydana gelmektedir. Lityum iyonları elektrotlar arasında sürekli olarak bir geliş ve gidiş sağlar. Şekil 4.5'de lityum iyon pillerinin temel çalışma prensibi görülebilir. Deşarj prosesi boyunca lityum iyonları katottan ayrılarak elektrolit yoluyla seperatörden geçer ve anot malzemesi ile bileşik oluştururlar. Benzer şekilde katottan serbest hale geçen elektronlar ise dış bir devre yoluyla anot malzemesi tarafından tutulurlar. Bunun tam tersi durumunda ise şarj prosesi meydana gelir. Döngüler esnasında yüksek etkinlik ve uzun çevrim ömrü



Şekil 4.4. Hacimsel ve spesifik enerji yoğunluklarına bağlı olarak pil türlerinin karşılaştırılması

elde edebilmek için anotta bulunan lityum iyonlarının katot malzemesine herhangi zarar vermeden yada kristal yapıda bir değişiklik gerçekleştirilmeden geçmesi oldukça önemli bir husustur. Bir lityum iyon pil sisteminin tasarımında çok yüksek bir çalışma voltajı ( $V_c$ ) elde edebilmek için doğru elektrot çiftlerinin ve elektrolitin seçilmesi büyük önem taşır. Yüksek bir çalışma voltajı ise çok küçük olan anot ve katot elektrotlarının çok yüksek verime sahip olmalarından geçer[33].



Şekil 4.5. Tipik bir lityum iyon pil hücresinin şematik olarak gösterimi.

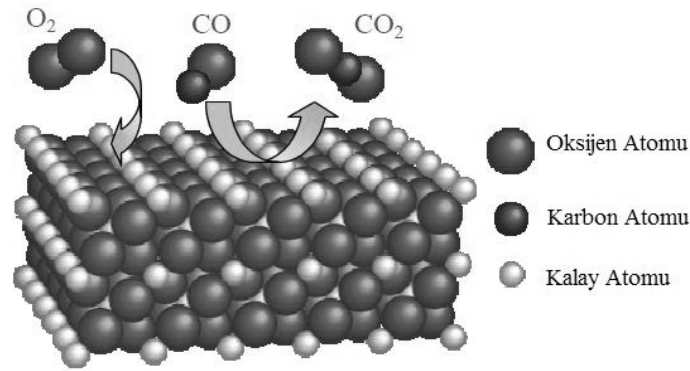
Kalayoksit Li-iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılır. Li-iyon pillerde  $\text{SnO}_2$ 'nin tercih edilmesinin sebebi geleneksel karbon anot malzemesinin aksine  $\text{SnO}_2$ 'nin iki kat daha fazla  $\text{Li}^+$  iyonu depo edebilmesidir.  $\text{SnO}_2$  esaslı anot malzemesi ile  $\text{Li}^+$  iyonunun elektrokimyasal özelliği ilgi çekiçidir. Çünkü bu durum ilk olarak  $\text{SnO}_2$ 'nin metalik Sn'ye geri dönüşümsüz bir reaksiyonla dönüşmesi (Eşitlik 4.2) ve ardından Li ile Sn arasında dönüşümlü bir reaksiyon olan alaşımlanma/dealaşımlanmanın (Eşitlik 4.3) var olmasıdır.



#### 4.4.2. Gaz sensörleri

Gaz sensörleri belirli bir gazın varlığında malzemenin iletkenliğinin değişmesine bağlı olarak çalışırlar. Yarıiletken gaz sensörlerinin yüzeyi gaz ile temas ettiğinde reaksiyon meydana gelir. Reaksiyon ile absorbe olan oksijen konsantrasyonu değişir. Oksijen iyonları elektron hareketini ve iletkenliği engelleyecek potansiyel bariyeri oluşturur. Sisteme giren spesifik gazlar ile ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  v.s) oksijen birleşerek bu

bariyerin yüksekliğini azaltırlar. Direnç azalır ve dolayısıyla iletkenlik artar. SnO<sub>2</sub>'nin farklı gazlara karşı tepkisi farklıdır. Örneğin CO, H<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> gazlarının SnO<sub>2</sub> yüzeyi ile temasında iletkenlikte artma veya NO<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gibi oksidasyon özelliği olan gazlarla temasında ise iletkenlikte azalma gözlenir. Şekil 4.6 SnO<sub>2</sub> ye gazların etkisini göstermektedir. CO yüzeydeki oksijeni adsoblıyarak CO<sub>2</sub>'ye dönüştürken atmosferdeki O<sub>2</sub> moleküllerinin malzemeye kemisorbsiyonu söz konusudur[36].



Şekil 4.6. Yarı iletken gaz sensör malzemesi olarak SnO<sub>2</sub>'ye gazların etkisi[36]

## **BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

Kalay ve kalay oksit kaplamalar son yıllarda çok değişik uygulama alanları bulmuştur. Bu uygulama alanlarının bir kısmı literatür incelemesi kısmında verilmeye çalışılmıştır. Son yıllardaki önemli uygulamalardan birisi de kalay oksit kaplamaların grafit anot yerine lityumlu pil hücrelerinde elektrot olarak kullanılmasıdır. Kalay oksit kaplamaların grafit ile karşılaştırıldığında yaklaşık 4 kata varan oranda daha fazla Li iyonu depolayabilmesi, grafit levhaların anizotropik özelliğinden, üretiminin ve montajının/taşınabilmesinin çok zor olmasından dolayı bahsedilen kaplamalar ileri ki yıllarda da gittikçe önem kazanacaklardır. Bu çalışmada termal buharlaştırma prosesi ve bu prosesi takiben plazma oksidasyon yöntemi ile paslanmaz çelik plakalar üzerinde SnO<sub>2</sub> ince filmler üretilmesi hedeflenmiştir. Bu çalışmada 304 L paslanmaz çelikler üzerinde kalın (5-20 µm) bir kalay oksit tabakası oluşturularak iletkenliği yüksek, uzun süre korunabilen bir tabaka elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla değişik şartlarda termal olarak kaplanan malzemeler farklı oksijen kısmi basınçlarında D.C. plazma ile oksitlenmişlerdir..

### **5.1. Altlık Hazırlama**

Çalışmalarda 15x20 mm boyutlarında paslanmaz çelik altlıklar kullanılmıştır. Bu paslanmaz çelik altlıklara parlatma işlemi yapılmış parlatma esnasında 1µm elmas pasta kullanılarak yüzeyleri pürüzsüz hale getirilmiştir. Ardından bu altlıklar hacimce 1:1:5 oranlarında NH<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:saf su çözeltisinde ultrasonik banyoda 15 dk boyunca temizlenmiştir. Daha sonra aseton ve alkol içinde de ultrasonik banyoda tutularak temizlenmiştir. Temizlenen altlıklar etüvde kurutulmuştur. Ayrıca her kaplama işlemine başlamadan önce altlıklar aseton ve alkolle tekrar temizlenerek el değmeden sisteme bırakılmıştır.

## 5.2. Termal Buharlaştırma

Kaplamalar Genertec Technol Science Co. Ltd. şirketine ait ONC MT 200 model Çok Fonksiyonlu Kaplama Cihazı ile yapılmıştır. Termal olarak buharlaştırılacak kaynak malzemesi olarak tungsten (W) kayıkçık içine % 99,998 saflıkta kalay (Sn) kullanılmıştır. Sistem öncelikle mekanik pompa ardından ise moleküler pompa ile  $10^{-3}$  Pa vakuma kadar indirilmiş ve takiben % 99,999 saflıkta Ar sisteme verilerek çalışılması düşünülen basınçlar elde edilmiştir.

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

## 5.3. Plazma Oksidasyon

Termal buharlaştırma yöntemiyle kalay kaplanan altlıklara plazma oksidasyon işlemi yine termal buharlaştırmanın yapıldığı Çok Fonksiyonlu Kaplama Cihazında % 99,999 saflıkta Ar ve % 99,9992 saflıkta O<sub>2</sub> gazları karışımı kullanılarak yapılmıştır. Farklı altlık sıcaklıklarında ve farklı oksijen kısmi basınçlarında çalışılmıştır. Üretim şartları Tablo 5.1’de gösterilmektedir. Oksidasyon öncesi sistem önce mekanik ardından moleküler pompa ile  $5 \times 10^{-4}$  Pa basınca indirilmiştir. 0.3 mA akımda ortam basıncı 1,6 Pa olacak şekilde 1 saat süreyle oksidasyon gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon tamamlandıktan sonra altlık sıcaklığı 50°C’ye ulaşana kadar sistem içinde bekletilmiştir.

## 5.4. Karakterizasyon

### 5.4.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde

Tablo 5.1. Üretim parametreleri

Kalayın Termal Buharlaştırılmasında Ortam Basıncı	Oksijen Kısmi Basıncı	Altlık Sıcaklığı
0,5 Pa Ar	% 12,5 O <sub>2</sub>	100 °C
		150 °C
		200 °C
0,5 Pa Ar	% 25 O <sub>2</sub>	100 °C
		150 °C
		200 °C
0,5 Pa Ar	% 50 O <sub>2</sub>	100 °C
		150 °C
		200 °C
1 Pa Ar	% 12,5 O <sub>2</sub>	100 °C
		150 °C
		200 °C
1 Pa Ar	% 25 O <sub>2</sub>	100 °C
		150 °C
		200 °C
1 Pa Ar	% 50 O <sub>2</sub>	100 °C
		150 °C
		200 °C
1,5 Pa Ar	% 12,5 O <sub>2</sub>	100 °C
		150 °C
		200 °C
1,5 Pa Ar	% 25 O <sub>2</sub>	100 °C
		150 °C
		200 °C
1,5 Pa Ar	% 50 O <sub>2</sub>	100 °C
		150 °C
		200 °C

taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.



Üretilen numunelerin JEOL marka JSM 6060 LV model Taramalı Elektron Mikroskobu'nda farklı büyütmelerde yüzey morfolojisine bakılmıştır.

#### 5.4.2. X-ışınları difraktometresi

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

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

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

D; tane boyutu

$\lambda$ ; x-ışını dalga boyu

B; pik genişliği

$\theta$ ; kırınım açısı

#### 5.4.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu bir ucun herhangi bir yüzey ile etkileşimi sonucu ortaya çıkan kuvvet ilişkilerinin monitörlendiği bir sistemdir. Genellikle iki moda sahiptir. Bunlar “temas” ve “temas olmayan” modlardır. Genel kullanım amacı, üç boyutlu yüzey görüntüsü eldesi, nanolitografya, yüzey pürüzlülüğünün tespiti, nano boyutta kalınlık ölçümü sayılabilir.

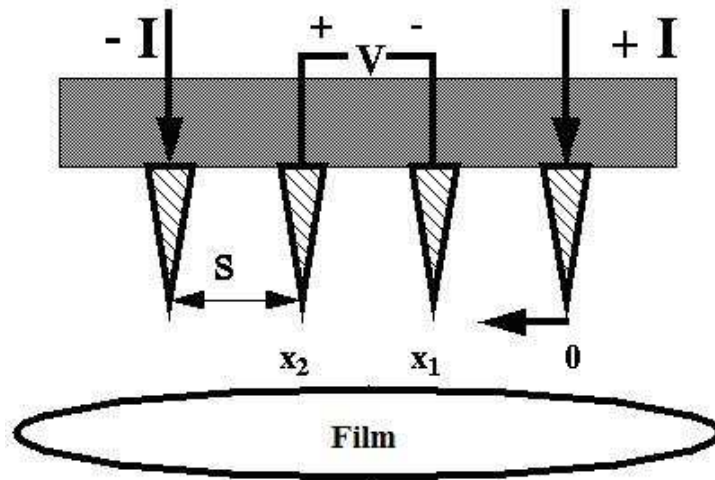
Bu çalışmada Quesant marka atomik kuvvet mikroskobu kullanılmıştır. Numunelerin 5x5  $\mu\text{m}$ 'lik alanı 1 Hz'lik hızla taranmıştır. AFM cihazının kullanımı ile kaplama

sonrası yapılan oksidasyon işlemimde büyüyen fazların büyüme karakteristiklerini, yaklaşık tane boyutlarını ve tercihli büyüyen kristallerin topografyasını tespit etmektedir.

#### 5.4.4. Dört noktalı elektriksel iletkenlik ölçümü

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

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

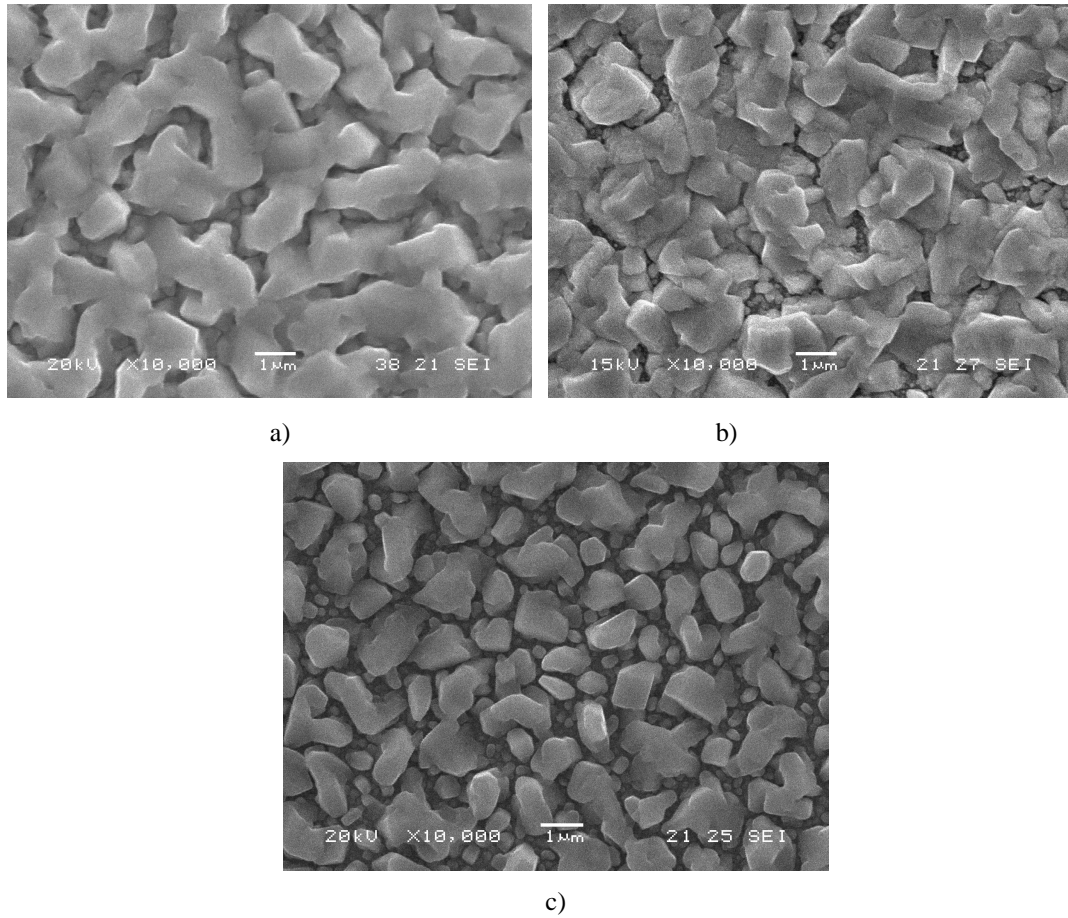


Şekil 5.1. Dört noktalı uç sisteminin şematik gösterimi

## BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

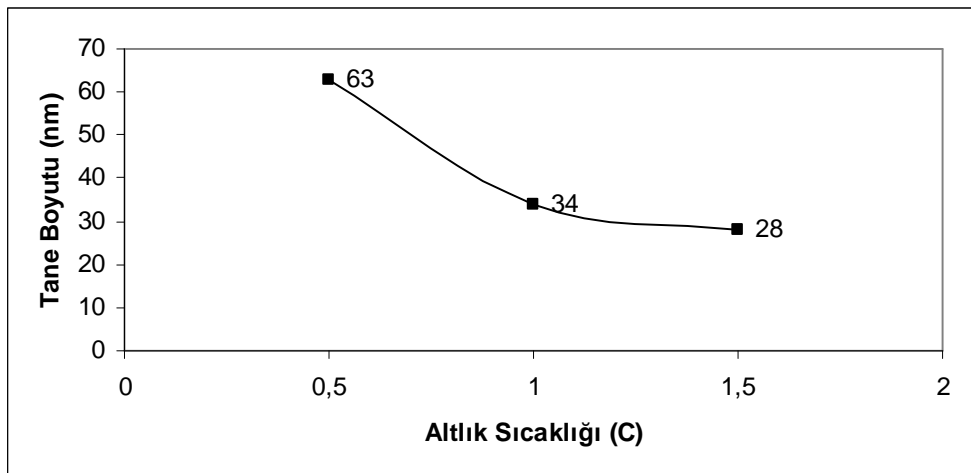
### 6.1. Kalay Filmler

% 99.998 saflıktaki Sn elementinin termal olarak buharlaştırılması ile 304 paslanmaz çelikler üzerine 0.5 Pa, 1 Pa ve 1.5 Pa argon atmosferinde biriktirilen filmlerin taramalı elektron mikroskopunda yüzey görüntüleri alınmıştır. Şekil 6.1.'de üç farklı basınçta yapılan buharlaştırma ve takiben kaplanması sonucu ortaya çıkan Sn yüzey yapısı sunulmaktadır.



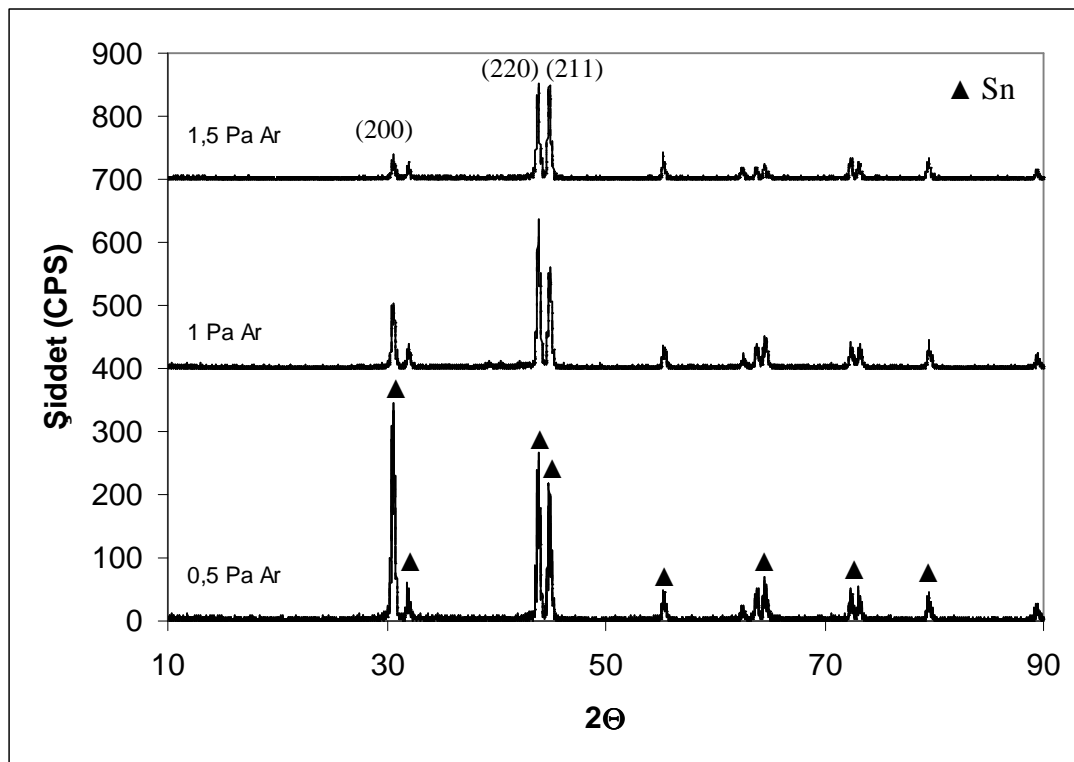
Şekil 6.1. a) 0,5 Pa Ar b) 1 Pa Ar c) 1,5 Pa Ar atmosferinde buharlaştırılan Sn filmlerin SEM görüntüleri

Şekil 6.1.'deki ikincil elektron SEM mikroyapılarından tane boyutunun ortamın basıncının artmasıyla düştüğü gözlenmektedir. SEM mikroyapılarına bakıldığında Sn kaplamaların tane boyutlarını tahmin etmenin zor olduğu anlaşılmaktadır. 0.5 Pa (Şekil 5.1a.) basınçta yapılan kaplamada taneler, küçük zerreciklerin bir yüzey üzerine biriktirilmesinden daha çok bir döküm mikroyapısı görünümünü im etmektedir. Basıncın artması ile düzelmesel olarak sürekli dendirit benzeri kristalleri andıran Sn tanecikleri eş ekseni yapıya dönüşmektedir. Basıncın 1,5 Pa değerine ulaşması ile (Şekil 6.1c.) Sn taneciklerinin tamamen eş eksenli polihedronlara dönüştüğü gözlenmektedir. SEM mikroyapılarından tane boyutlarının mikron ölçeğinde olduğu fikri doğmaktadır. Ancak tane boyutların homojen olmaması bu yorumu zayıflatmaktadır. Bunu yanında Sn elementinin çok düşük ergime noktasından dolayı kaplama sırasında bile biriken Sn zerreciklerinin kısmi sinterlenmeleri olasıdır ve bu durum SEM mikroyapılarından tane boyutunu tahmin etmeyi daha da güçleştirmektedir. Bu amaçla yapılan kalay kaplamaların Scherrer formülü ile tane boyutları hesaplanmıştır. Şekil 6.2.'de ortamdaki Ar basıncının Scherer formülü ile hesaplanan tane boyutuna etkisini gösteren grafik yer almaktadır. Ortam basıncının artmasıyla tane boyutunda düşme gözlenmektedir. Ortama verilen argonun etkisiyle buharlaşan kalay atomları ve ortamdaki argon atomlarının birbiriyle çarpışmaları söz konusu olup ortalama serbest yol azalmaktadır. Bundan dolayı da altlık üzerine biriken atomlar küçük taneleri oluşturmaktadır. Düşük basınçlarda çarpışmaların az olmasından dolayı ise tane boyutu daha büyüktür.



Şekil 6.2. Sn kaplamada tane boyutuna ortam basıncının etkisi

Farklı basınçlarda yapılan Sn kaplamalara ait XRD paternleri ise Şekil 6.3.'de gösterilmiştir. XRD paterninde ortam basıncının artmasıyla kristalinitenin azaldığı gözlenmektedir. Buna benzer olarak Lee ve çalışma arkadaşları inert gaz buharlaştırma yöntemiyle SnO ve SnO<sub>2</sub> filmler elde etmiş ve He ile O<sub>2</sub> gazlarını kullanmışlardır. Çalışmalarında artan ortam basıncı ile kristalinitenin azaldığını, yapının amorfтан uzaklaştığını ispatlanmaktadır [37]. Şekil 6.3.'te ki XRD paterninde (200) düzlemi 0,5 Pa Ar'da yapılan kaplamada daha belirgin bir şekilde kendini göstermektedir.



Şekil 6.3. Saf Sn kaplamaların XRD paterni

## 6.2. Plazma Oksidasyon ile SnO<sub>2</sub> Filmlerin Üretimi

Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen kalay kaplamalar D.C. plazma ortamında oksitlenmişlerdir. Termal olarak Sn kaplanan 304L paslanmaz çelik levhalar çok amaçlı PVD kaplama cihazında anot olarak bağlanmışlardır. Oksidasyon işlemi 0,3 mA akım altında gerçekleştirilmiştir. Bölüm 5'te Tablo 5.1.'de verilmiş olduğu gibi plazma oksidasyon üç farklı oksijen kısmi basıncında ve üç farklı altlık sıcaklığında yapılmıştır.

Artan altlık sıcaklığı ile plazma oksitleme ile elde edilen kalay oksit fazlarının tane boyutlarında artış görülmüştür. Artan altlık sıcaklığının diğer genel etkileri, daha kristalin kalay oksit yapılarının elde edilmiş olması ve filmlerin iletkenliğinin artmış olmasıdır. Elde edilen kalay oksit sitokimetrylerinin altlık sıcaklığından etkilenmediği gözlenmiştir.

Düşük oksijen kısmi basınçlarında daha yoğun olarak SnO yapısının elde edildiği, yüksek oksijen kısmi basınçlarına çıkıldıkça SnO<sub>2</sub> fazının oluşmaya başladığı anlaşılmıştır.

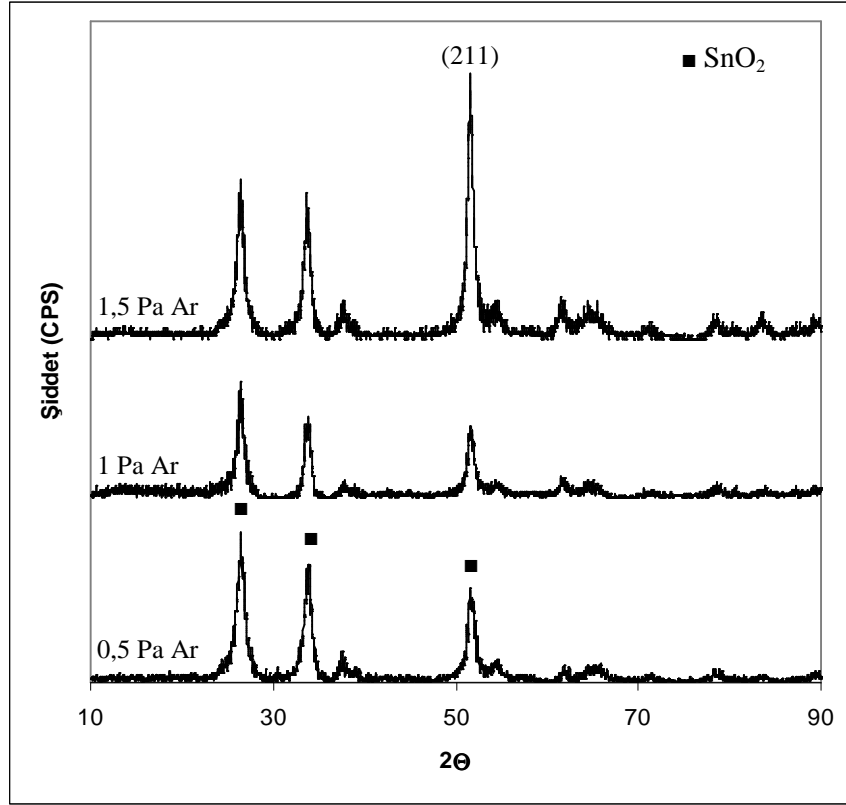
Oksidasyon sonrası sonuçların değerlendirilmesi, aşağıda verildiği gibi üç ana başlık altında yapılmaya çalışılmıştır:

- Saf kalay kaplamaların üretildiği ortam basıncının (0,5, 1 1,5 Pa Ar) oksidasyona etkisi
- Üç farklı oksijen basıncı oranında (% 12,5, %25, %50 O<sub>2</sub>) yapılan kaplamalara altlık sıcaklığının etkisi
- Sabit altlık sıcaklığında (200°C) yapılan kaplamalara oksijen kısmi basıncının etkisi

### **6.2.1. Termal buharlaştırılan Sn kaplamalarda ortam basıncının oksidasyona etkisi**

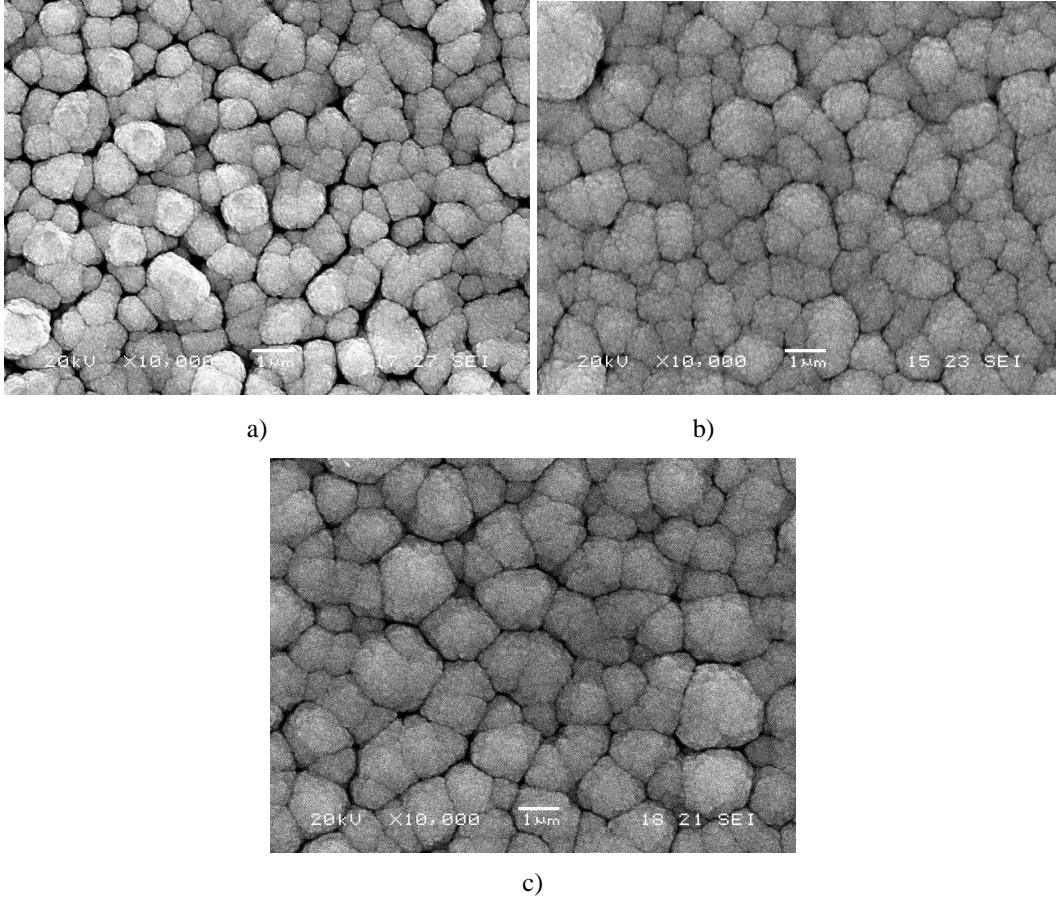
Saf kalayın termal olarak buharlaştırılması 0,5 Pa, 1 Pa ve 1,5 Pa Ar olmak üzere üç farklı argon basıncında gerçekleştirilmiştir. Saf kalay kaplamaların yapıldığı ortam basıncının etkisi açıklamak için plazma oksidasyon şartı olarak %50 oksijen kısmi basıncı ve 200°C altlık sıcaklığı sabit olarak seçilmiştir. Bu şartlarda plazma oksitlenen kaplamalara ortam basıncının etkisi gösteren XRD paterni Şekil 6.4.'te sunulmaktadır. Ortam basıncının artmasıyla oksidasyon sonrası piklerin daha belirgin olduğu ve 0,5 ve 1 Pa ortam basıncında 2θ~50 değerinden sonra belirgin olmayan piklerin 1,5 Pa değerinde ortaya çıktığı görülmektedir. Yapılan saf kalay kaplamalarda ortam basıncının artmasıyla amorflik miktarının arttığı daha önce gösterilmektedir. Amorf yapının artmasıyla serbest yüzeylerin daha fazla olduğu ve

bundan dolayı oksidasyonun daha kolay olduğu söylenebilir. Daha kolay gerçekleşen oksidasyondan dolayı artan ortam basıncı ile oksidasyon sonrası pikler daha belirgin bir hal almıştır.



Şekil 6.4. Saf Sn kaplamada ortam basıncının oksidasyon sonrası elde edilen kaplamalara etkisini gösteren XRD paterni

%50 oksijen kısmı basıncında 200°C’de plazma oksidasyon ile üretilen bu SnO<sub>2</sub> kaplamaların SEM mikroyapıları Şekil 6.5.’te gösterilmektedir. Başlangıçtaki Sn kaplamaların ortam basıncının oksidasyon sonrası mikroyapılara etkisi çok belirgin değildir.



Şekil 6.5. %50 oksijen kısmi basıncında 200°C'de plazma oksidasyon sonrası elde edilen SnO<sub>2</sub> kaplamaların başlangıçtaki Sn kaplamada ortam basıncı etkisinin SEM fotoğrafları a) 0,5 Pa Ar b) 1 Pa Ar c) 1,5 Pa Ar

### 6.2.2. Altlık sıcaklığının etkisi

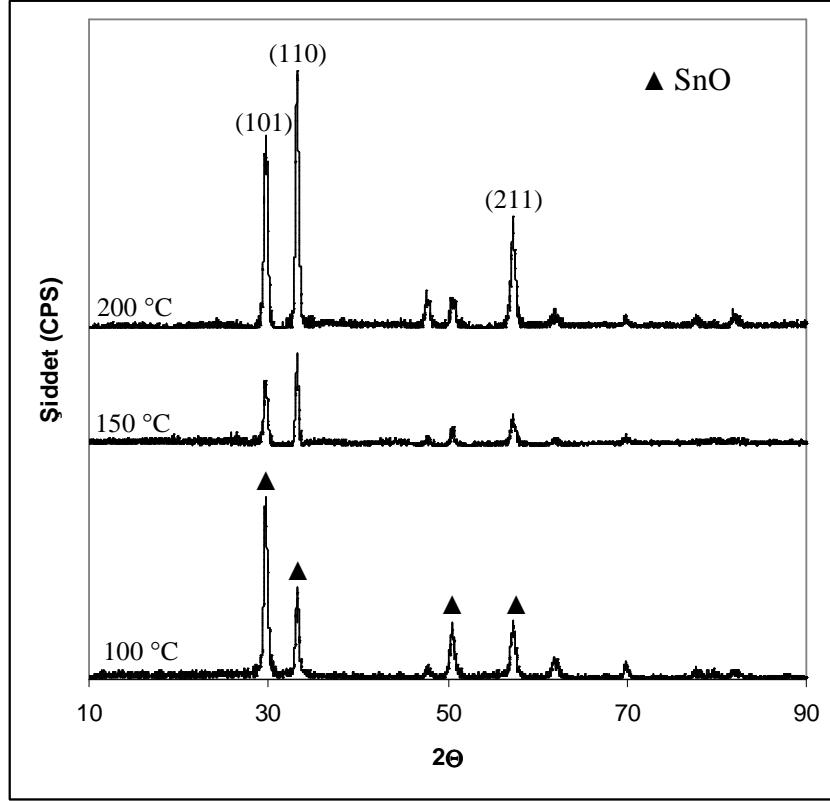
Yukarıda ifade edildiği gibi Sn kaplama basıncının değişiminin oluşan kalay oksit sitokimetresinde etkisi önemli bir farklılık göstermemiştir. Biri birine oldukça benzer olan bu malzemelerden sadece 1 Pa basınçta yapılan termal kaplama sonucu oksitlenen malzemelerin sonuçları tartışılmaya değer görülmüştür. 1 Pa argon atmosferinde buharlaştırılan kalay kaplamaların oksidasyonları %12,5 O<sub>2</sub>, %25 O<sub>2</sub> ve %50 O<sub>2</sub> olmak üzere üç farklı oksijen kısmi basıncında yapılmıştır.

#### 6.2.2.1. %12,5 oksijen kısmi basıncında plazma oksitlenen kaplamalara altlık sıcaklığının etkisi

Termal kaplama ile üretilen saf Sn kaplamaların oksidasyonu 100°C, 150°C ve 200°C altlık sıcaklıklarında yapılmıştır. X-ışınları difraksiyonu sonucu, %12,5

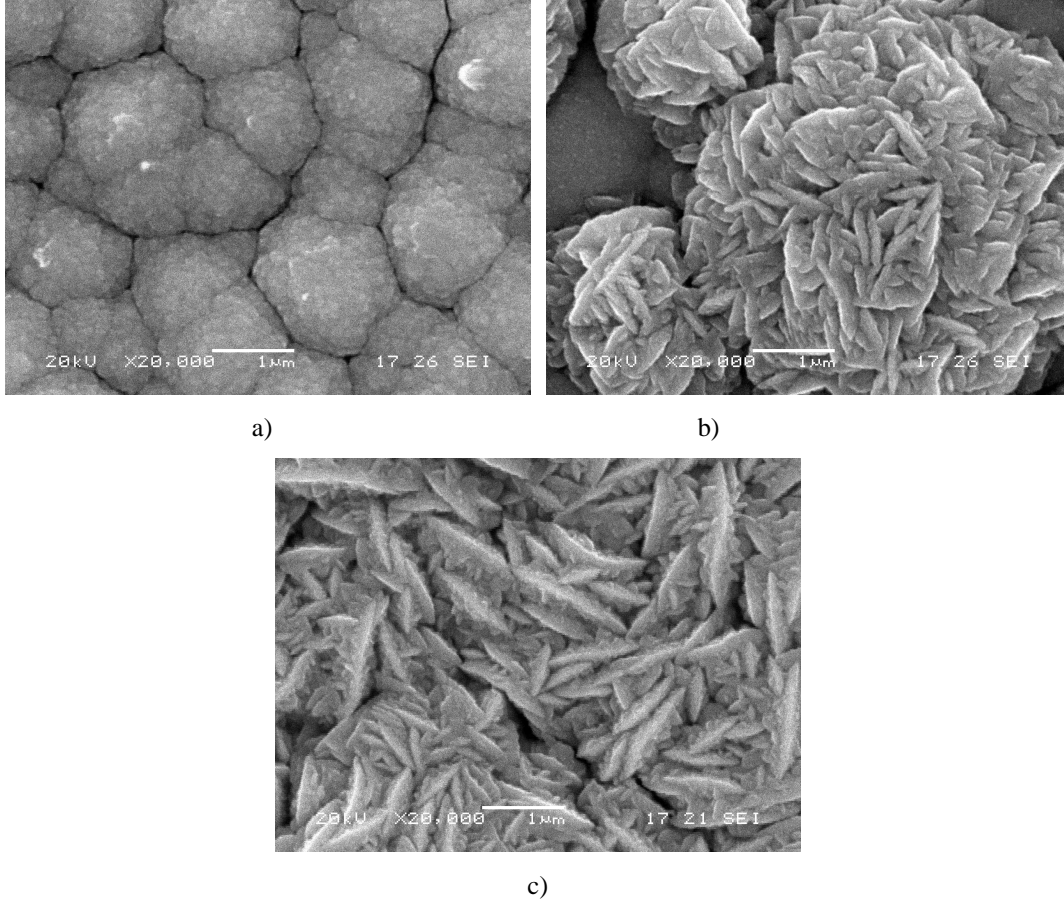


oksijen oranı ile yapılan plazma oksidasyon işlemlerinde termal olarak kaplanan saf Sn tabakasının yalnızca SnO fazından ibaret olduğu anlaşılmıştır. Şekil 6.6.'da % 12,5 oksijen kısmi basıncında plazma oksitlenen numunelerin farklı altlık sıcaklıklarında ki XRD paterni yer almaktadır.



Şekil 6.6. %12,5 oksijen oranında farklı altlık sıcaklığında plazma oksidasyon yapılan SnO kaplamaların XRD paternleri

Şekil 6.7.'de %12,5 kısmi oksijen basıncında farklı altlık sıcaklıklarında yapılan oksidasyon sonrası kaplamaların SEM mikroyapıları gösterilmektedir. Şekil 6.7.'den görüldüğü gibi bahsedilen oksijen kısmi basıncında yapılan kaplamalarda altlık sıcaklığının 100 °C olması durumunda oksitlenen Sn 1.0 – 1,5 µm boyutunda SnO kümeleri ortaya koymaktadır (Şekil 6.7a). Bu kümeler içinde ise çok ince ve nano boyutta zerreciklerin bulunduğu görülmektedir. Altlık sıcaklığının 150 °C değerine çıkması ile yapıda benzer şekilde yine sadece SnO fazının olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 6.6.). Ancak SnO morfolojisinde 100 °C altlık sıcaklığına göre farklılıklar ortaya çıkmaktadır. Büyük SnO kümelerinin yanında daha iri SnO tanelerine sahip levhayı andırır ve yeni kümeler gözlenmektedir. (Şekil 6.7b.) Literatürde de buna benzer morfolojilerin olduğu belirtilmektedir. Nitekim, Chen ve arkadaşlarının [38]

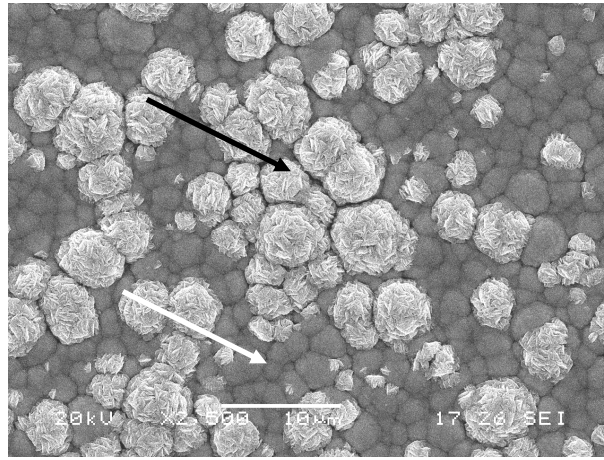


Şekil 6.7. %12,5 O<sub>2</sub> oranında oksidasyon yapılan SnO kaplamalar a) 100°C b) 150°C c) 200°C

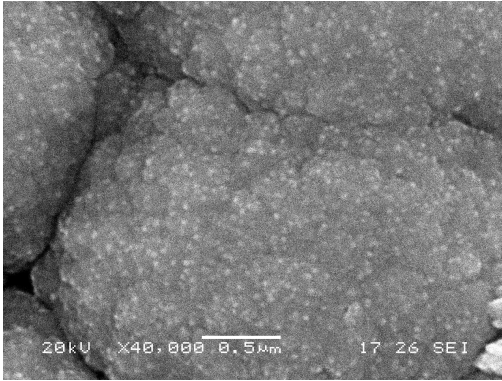
SnO<sub>2</sub> tozlarının termal buharlaştırması ve kalayın termal oksidasyonunda yaklaşık 20-30 μm boyutunda kaba adacıklar elde etmişler ve bu adacıklar içinde kalınlığı 50 nm ebatları ise birkaç mikron olacak şeklide pulcukların oluştuğunu ortaya koymuşlardır. Bu tez çalışmasında elde edilen kümeler Chen ve arkadaşlarının elde ettikleri kümelerden çok daha küçük boyuttadır ve ana kümeler içindeki alt SnO zerrecikleri levha benzeri nano boyutta zerreciklerdir. Yapılan X-ışınları analizlerinde 100 °C de yapılan oksidasyonda büyümenin tercihli olarak (101) düzleminde gerçekleştiği, altlık sıcaklığının 150 °C değerine çıkarılması ile tercihli büyümenin (110) yönüne kaydığı anlaşılmaktadır. Dolayısıyla Şekil 6.7.b.'de görülen gül benzeri büyük kümeler içinde 110 yönünde büyüyen SnO zerrecikleri oluşmaktadır. Altlık sıcaklığının 200 °C olması durumunda yapının tamamen levhasal SnO zerreciklerinden metadan geldiği görülmüş (Şekil 6.7c.) ve X-ışınları analizinden de ispatlanmıştır. 150°C altlık sıcaklığındaki plazma oksitlenmiş

malzemenin tercihli büyüme yönüne benzer olarak büyümenin gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

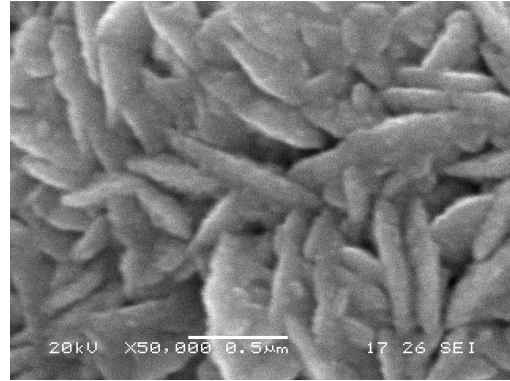
Şekil 6.8. 150°C altlık sıcaklığında elde edilen bu yapıların daha ayrıntılı SEM mikroyapılarını göstermektedir. Şekil 6.8b.'de (101) düzleminde ki zerreciklerin daha büyük büyütmelelerdeki mikroyapısı verilmektedir. Şekil 6.8c.'de (110) düzleminde ki güle benzer yapının tabakalı yapısı daha belirgin bir şekilde gösterilmiştir.



a)



b)

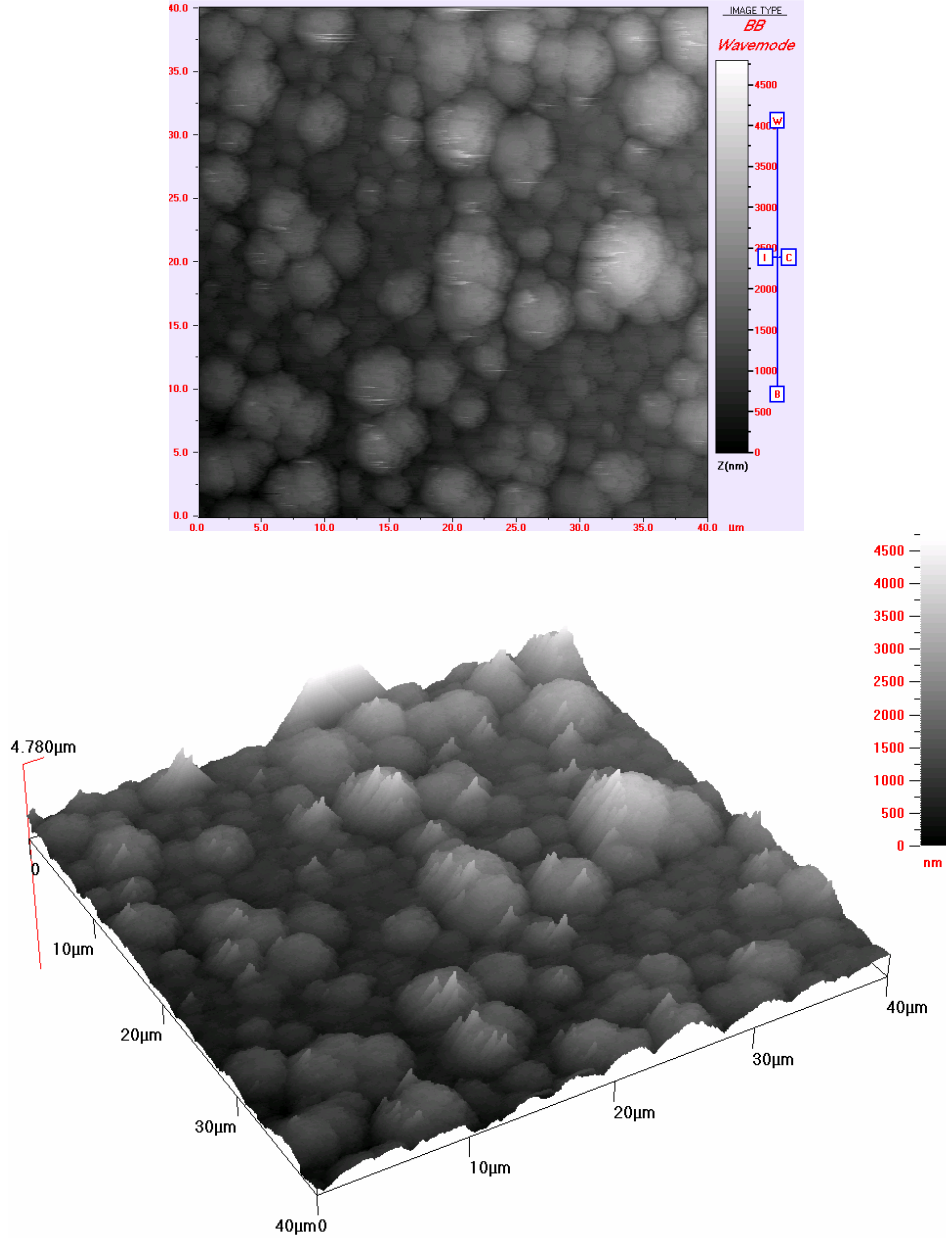


c)

Şekil 6.8. a)150°C'de %12,5 oksijende oksitlenen numunenin SEM fotoğrafı b) beyaz ok ile gösterilen c) siyah ok ile gösterilen kısım

Bu numunelerden AFM ile alınan görüntüler ise Şekil 6.9.'da sunulmuştur. Bu iki yapı arasında 500–1000 nm kadar yüzey yüksekliği farkı AFM ile saptanmıştır. AFM ile yapılan analizde ortaya çıkan bir diğer değerlendirme üç boyutlu AFM görüntüsünde gül benzeri yapıların çok daha detaylı yapısının ortaya çıktığı, kümeler içinde kalan nano taneciklerin ise belirgin olmadığı anlaşılmaktadır. Kümeler

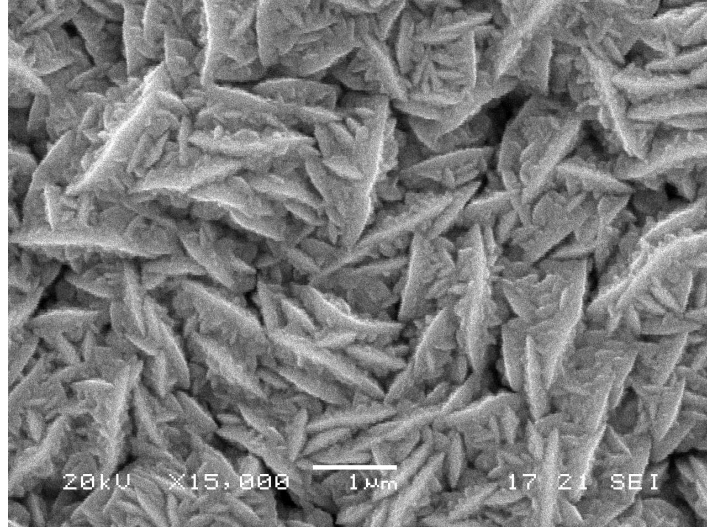
içindeki kalay oksit zerreciklerinin çok ince olmasından dolayı (10–20 nm) AFM cihazının çözünürlük sınırının üstünde kalmaktadır. Ancak gül benzeri kümelerin kolonsal ve levhasal zerrecikler halinde büyüdüğü AFM analizinden açıkça görülebilmektedir.



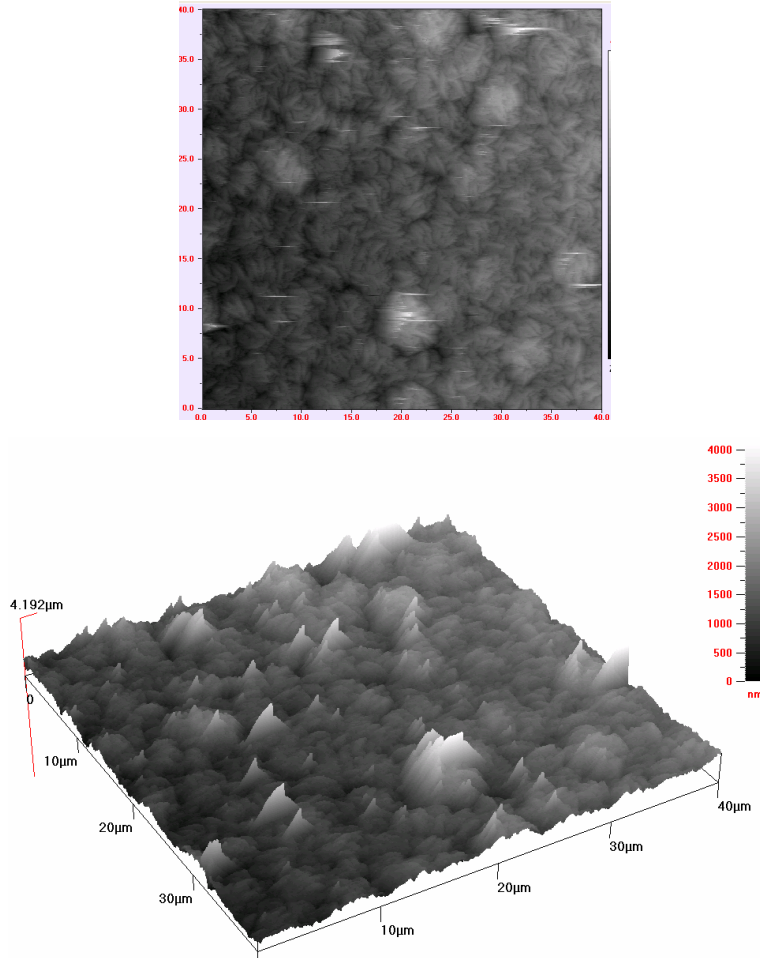
Şekil 6.9. 150°C’de %12,5 oksijende oksitlenen numunenin AFM görüntüleri

Aynı oksijen oranında 200 °C altlık sıcaklığında plazma oksidasyon yapılan ve tamamen güle benzer yapı içeren SnO kaplamanın daha büyük büyütmede ki SEM

mikroyapısı ve AFM görüntüleri Şekil 6.10. ve Şekil 6.11.'de gösterilmiştir. Bu numunede tane boyutu 20 nm olarak hesaplanmıştır.



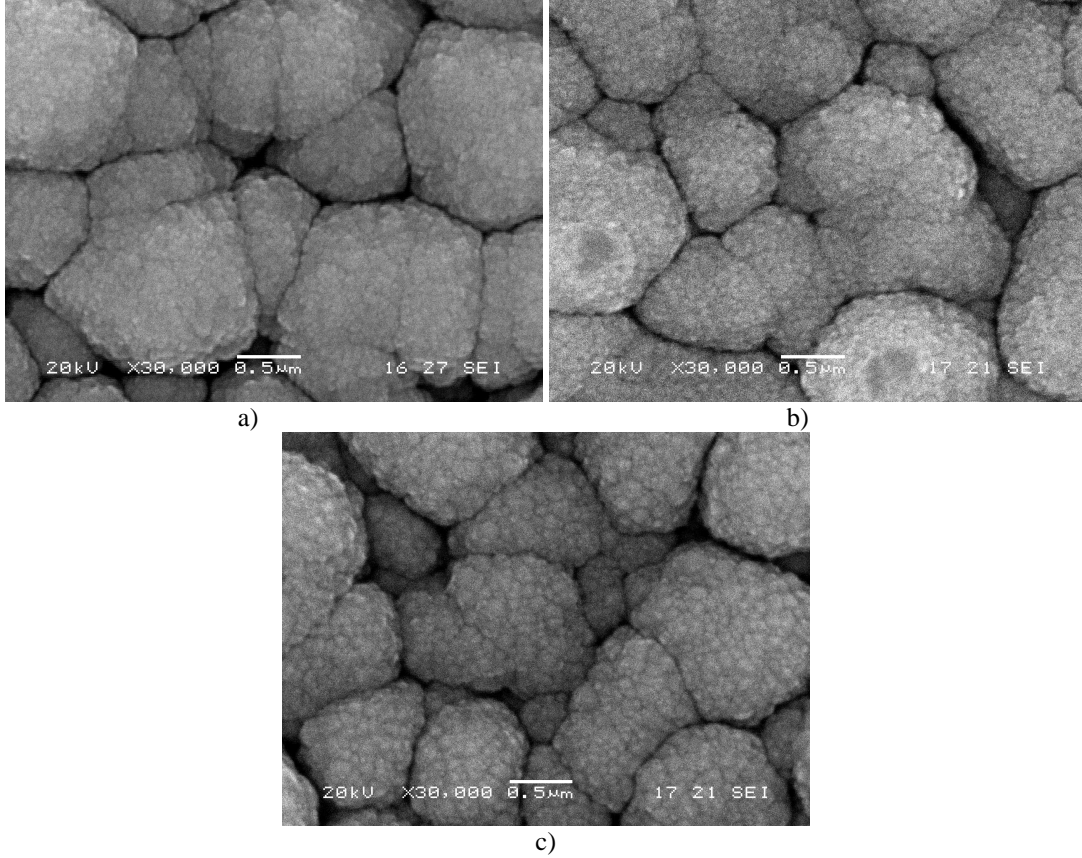
Şekil 6.10. 200°C'de %12,5 oksijende oksitlenen numunenin SEM fotoğrafı



Şekil 6.11. 200°C'de %12,5 oksijen kısmi basıncında oksitlenen numunenin AFM görüntüleri

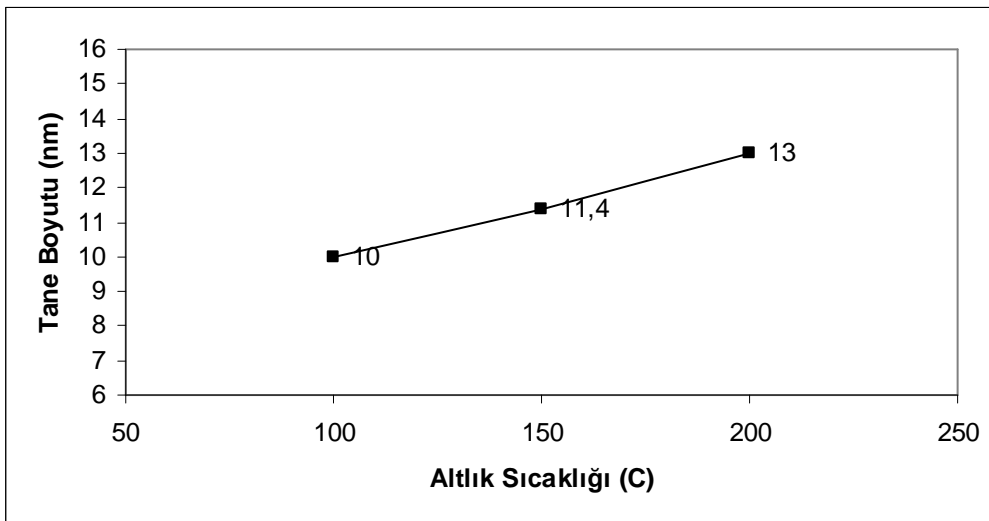
### 6.2.2.2. %25 oksijen kısmi basıncında plazma oksitlenen kaplamalara altlık sıcaklığının etkisi

Bir önceki oksijen kısmi basıncı deneylerinde olduğu gibi % 25 oksijen kısmi basıncındaki plazma oksidasyon çalışmaları da 100°C, 150°C ve 200°C altlık sıcaklıklarında yapılmıştır. Şekil 6.12. %25 oksijen kısmi basıncında farklı altlık sıcaklıklarında yapılan plazma oksidasyon sonrası kaplamaların SEM mikroyapılarını göstermektedir. %25 oksijen kısmi basıncı ile yapılan plazma oksidasyon işlemlerinde % 12,5 oksijen kısmi basıncında elde edilmiş olan SnO faz yerine tüm altlık sıcaklıklarında SnO<sub>2</sub> fazı elde edilmiştir. Benzer şekilde 1-2 µm boyutlarındaki kümeler içinde daha küçük boyutlu SnO<sub>2</sub> zerrecikleri yapıyı oluşturmaktadır. Altlık sıcaklığının artmasıyla bu kümelerin boyutlarında değerlendirilebilecek bir değişiklik olmazken küme içinde nano boyutlu SnO<sub>2</sub> taneciklerinin kabalaştığı fark edilmektedir. Bu durum plazma oksidasyon işleminin difüzyon kontrollü olduğuna işaret etmektedir. Çok küçük boyutlu tanelerin malzeme bünyesinde olması halinde sistemin serbest enerjisi artmaktadır. Bu durum çok küçük boyutlu partiküllerin yüzeylerinde serbest atomların fazlalığından kaynaklanmaktadır. Sıcaklığın artması ile yüzeylerdeki atomlar etrafı diğer atomlarla çevrili veya iri partikül boyutlu taneciklerden meydana gelen malzemelerden çok daha hareketlidir. Dolayısıyla daha hareketli atomların bulunduğu partiküller daha kararsızdır ve yüzey alanı/hacim oranı daha düşük olan partiküllere doğru atomlar difüzyonla hareket etmek zorundadırlar. Bu zorunluluk her bir atomun daha kararlı bölgelere yerleşme doğasından ileri gelir. Malzeme biliminde bu mekanizma Oswald kabalaşması (Oswald ripening) olarak bilinir. Nitekim, Nuli ve çalışma arkadaşları [20] metalik Sn' ı termal olarak Si altlık üzerine buharlaştırmış ve ardından termal oksidasyon yöntemi ile SnO<sub>2</sub> filmler elde etmişlerdir. Oksidasyon sıcaklığının artması ile tane boyutun arttığı ortaya konulmuştur.



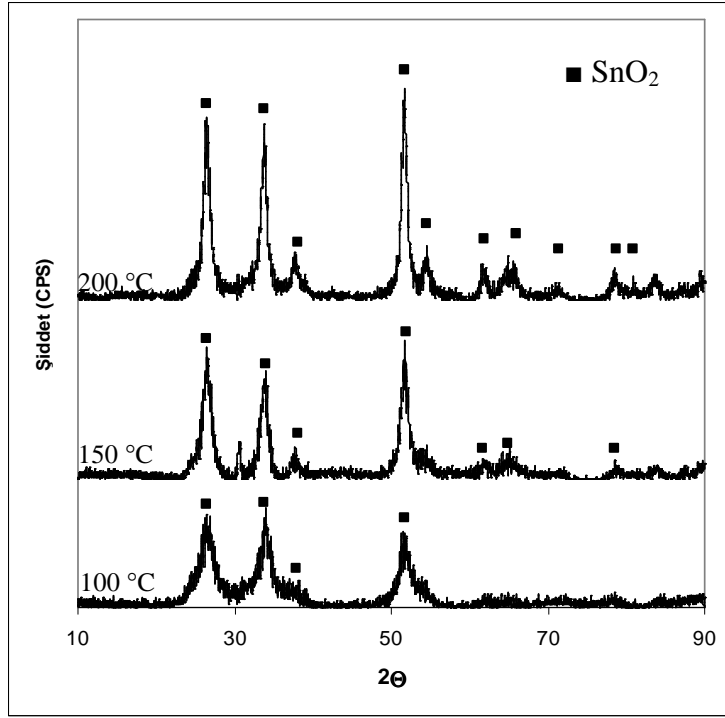
Şekil 6.12. %25 O<sub>2</sub> oranında oksidasyon yapılan SnO<sub>2</sub> kaplamalar a) 100°C b) 150°C c) 200°C

Tane boyutlarının SEM mikroyapılarından hassas ölçümü yapılamadığından tane boyutunun tespiti için Scherrer formülüne başvurularak tane boyut hesabı yapılmış ve altlık sıcaklığı ile ilişkisi çıkarılmıştır. Şekil 6.13.'de altlık sıcaklığı-tane boyutu ilişkisini gösteren grafik yer almaktadır.



Şekil 6.13. %25 O<sub>2</sub> atmosferinde oksitlenen SnO<sub>2</sub> kaplamalarda tane boyutuna altlık sıcaklığının etkisi

Şekil 6.14., %25 oksijen kısmi basıncında farklı altlık sıcaklıklarında plazma oksidasyon işlemi uygulanan kaplamaların XRD paternleri göstermektedir.



Şekil 6.14. %25 O<sub>2</sub> oranında farklı altlık sıcaklıklarında oksitlenen SnO<sub>2</sub> filmlerin XRD paternleri

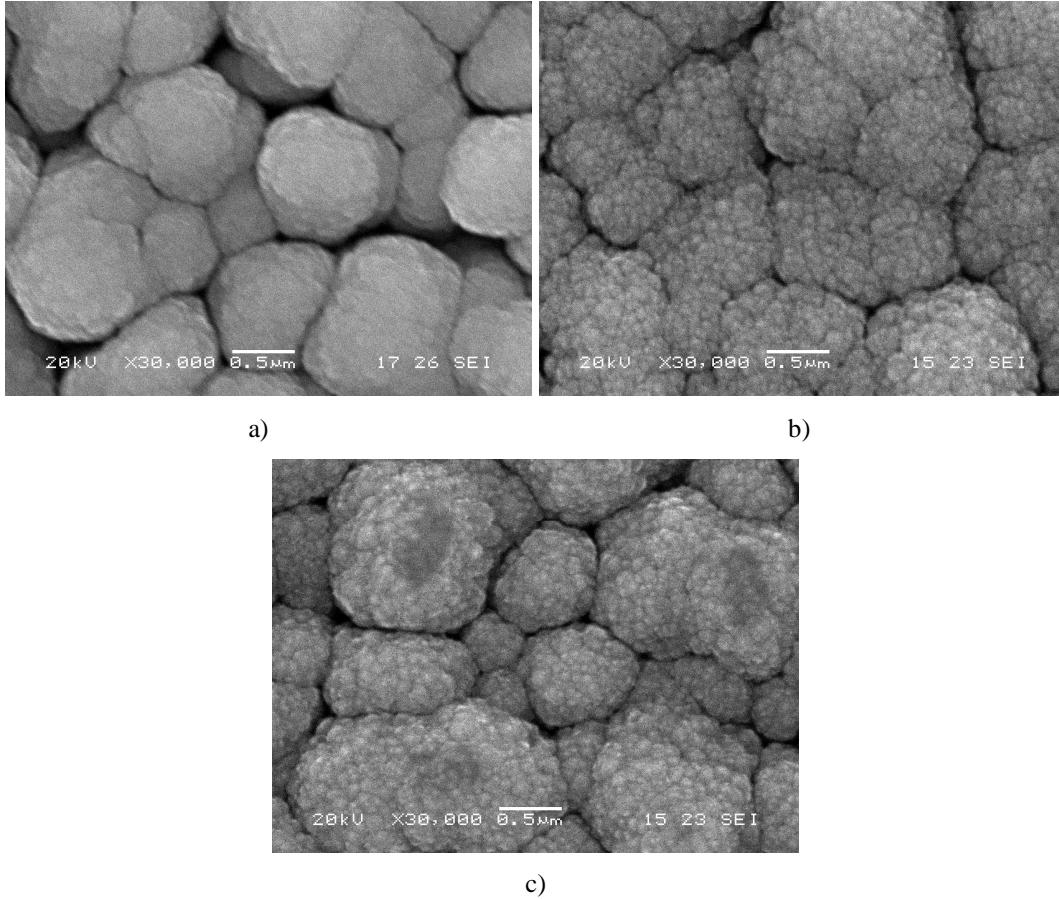
Şekil 6.14.'de sergilenmiş olan XRD paternine göre altlık sıcaklığının artmasıyla yapının amorfuktan kristalliğe geçişi açık bir şekilde görülmektedir. Literatürde de bu çalışmaya benzer sonuçların gözlemlendiği birçok araştırmacı tarafından rapor edilmektedir. Örneğin, Carvalho ve çalışma arkadaşları [21] reaktif termal buharlaştırma yöntemi ile ITO (indiyum-kalay oksit) filmleri üretilen altlık sıcaklığının etkisini incelemiştir. ITO filmlerin kaplanması sırasında artan altlık sıcaklığı ile kaplama tabakasında kristalinitenin arttığını XRD ve AFM çalışmaları ile ortaya koymuşlardır.

### 6.2.2.3. %50 oksijen kısmi basıncında plazma oksitlenen kaplamalara altlık sıcaklığının etkisi

% 50 oksijen kısmi basıncında yapılan plazma oksidasyon işlemleri sonucu ortaya çıkan özellikler, % 25 oksijen kısmi basıncında ortaya çıkmış olan özelliklere

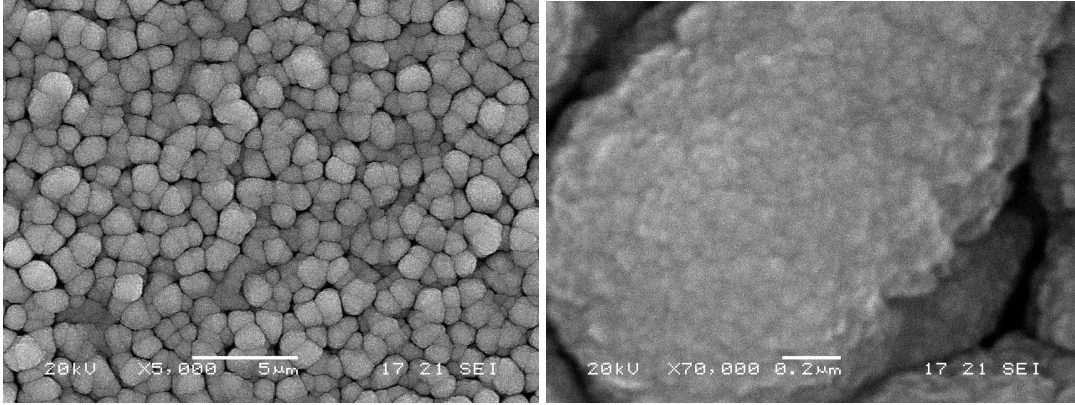


benzedir. Şekil 6.15., % 50 oksijen kısmi basıncında farklı altlık sıcaklıklarında yapılan plazma oksidasyon sonrası Sn kaplamaların SEM mikroyapılarını göstermektedir.



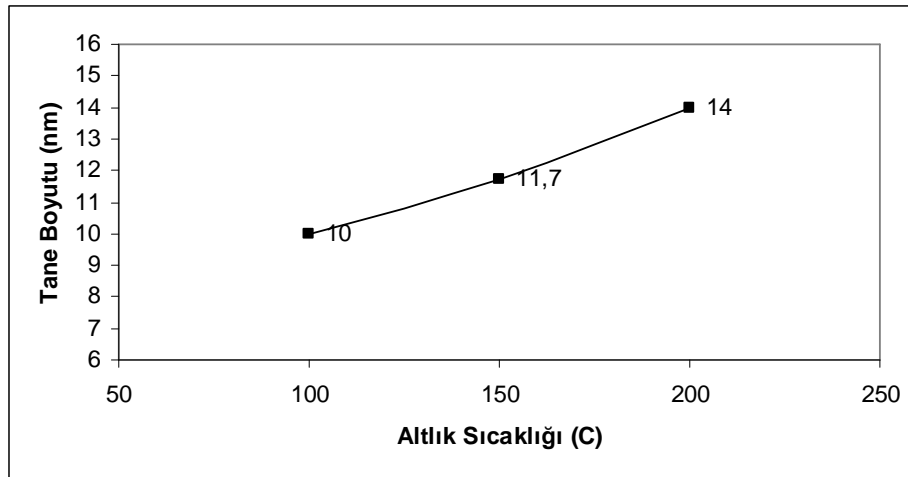
Şekil 6.15. %50 O<sub>2</sub> oranında oksidasyon yapılan SnO<sub>2</sub> kaplamalar a) 100°C b) 150°C c) 200°C

%50 oksijen kısmi basıncı ile yapılan plazma oksidasyonlarda sadece SnO<sub>2</sub> fazı elde edilmiştir. %25 oksijen kısmi basıncında plazma oksidasyona maruz kalan numunelerde olduğu gibi çok ince nano kristalin SnO<sub>2</sub> tanecikleri birleşerek 1-2 µm boyutlarında kümeler meydana getirmekte ve böylece tekstürü yapısı doğasına uygun olarak kaplama üretilmektedir. Altlık sıcaklığının artmasıyla bu kümelerin boyutlarında yine önemli bir değişiklik olmazken içindeki zerreciklerin kabalaştığı fark edilmektedir. Şekil 6.16.'da 200°C altlık sıcaklığında oksitlenen numunenin daha ayrıntılı SEM fotoğrafı yer almaktadır. Çok küçük zerreciklerin birleşerek 1-2 µm boyutlarında ki kümeleri oluşturduğu bu mikroyapı fotoğraflarında açıkça belirgindir.



Şekil 6.16. %50 O<sub>2</sub> atmosferinde 200 °C altlık sıcaklığında oksitlenen SnO<sub>2</sub> filminin SEM fotoğrafları

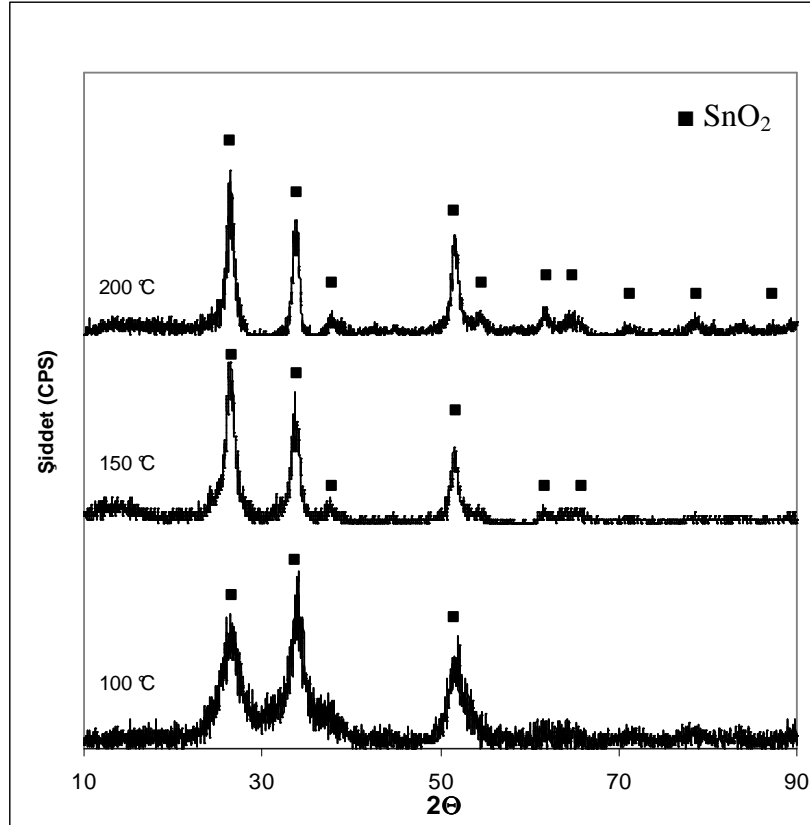
SEM fotoğraflarından tane boyutunun altlık sıcaklığının artmasıyla arttığı görülmektedir. % 25 oksijen kısmi basıncında oksitlenen numunelerde olduğu gibi bu durum sıcaklığın etkisiyle difüzyonun ortaya çıkması ve Oswald kabalaşması ile ilişkilendirmektedir. Tane boyutlarının bu oksijen kısmi basıncında ortaya konulması için Scherrer formülünden hesaplanan SnO<sub>2</sub> tane boyutu, altlık sıcaklığı ilişkisi Şekil 6.17.'de gösterilmektedir.



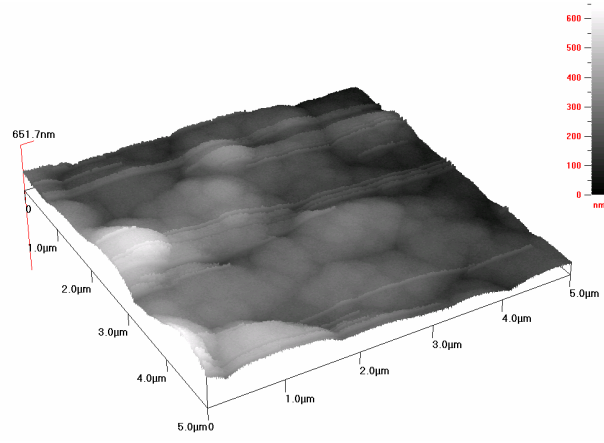
Şekil 6.17. %50 O<sub>2</sub> atmosferinde oksitlenen SnO<sub>2</sub> kaplamalarda tane boyutuna altlık sıcaklığının etkisi

Şekil 6.18., %50 O<sub>2</sub> atmosferinde oksitlenen numunelerin XRD paternlerine altlık sıcaklığının etkisini göstermektedir. %25 oksijen kısmi basıncında oksitlenen numunelerdeki gibi sıcaklığın artmasıyla kristalinite artmış ve pikler daha belirgin hale gelmiştir. Üç farklı altlık sıcaklığında oksitlenmiş bu numunelerin AFM fotoğrafları Şekil 6.19.'da gösterilmiştir. Daha önce belirtildiği gibi plazma

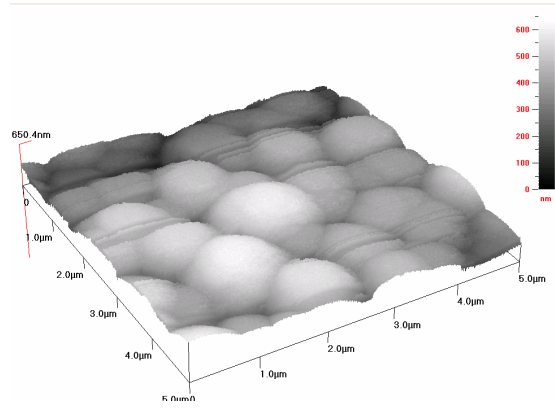
oksidasyon sonucunda elde edilen SnO<sub>2</sub> tanecikleri AFM cihazının çözünürlük seviyesinin altında çok ince boyutlara sahip olduklarından (yaklaşık 10 nm) üç boyutlu AFM görüntülerinde sadece nano taneciklerinin oluşturduğu tekstür yapılı kümelerin görüntüleri elde edilebilmiştir. AFM görüntülerinden artan altlık sıcaklığı ile küme boyutlarını arttığı çok açıkça anlaşılmaktadır.



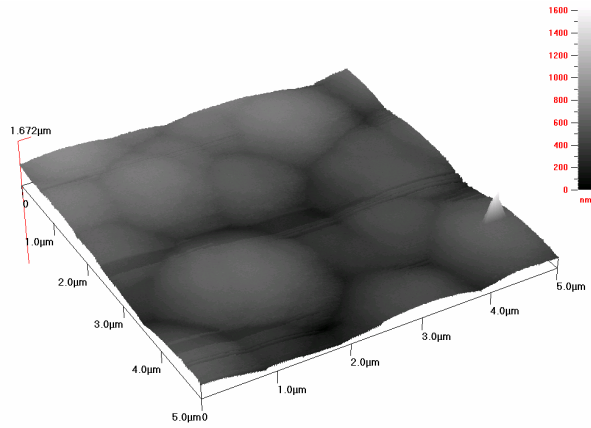
Şekil 6.18. %50 O<sub>2</sub> atmosferinde farklı altlık sıcaklıklarında oksitlenen numunelerin XRD paternleri



a)



b)

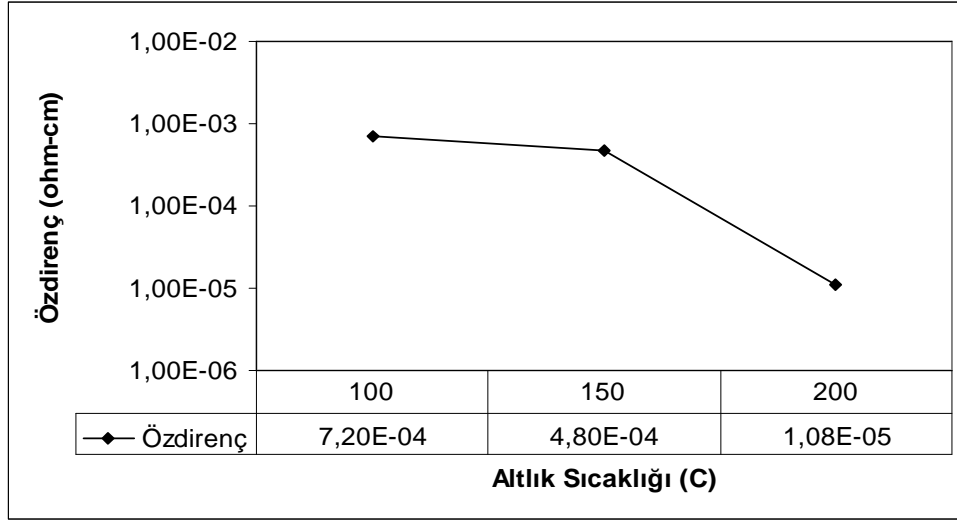


c)

Şekil 6.19. Üç farklı altlık sıcaklığında %50 O<sub>2</sub> atmosferinde oksitlenen SnO<sub>2</sub> kaplamaların AFM fotoğrafları a) 100°C b) 150°C c) 200°C

Bu kaplamaların özdirençleri dört noktalı elektriksel iletkenlik ölçüm cihazı ile hesaplanmıştır. Altlık sıcaklığının artmasıyla özdirenç değişimi ilişkilendirilerek Şekil 6.20.'de sunulan grafik elde edilmiştir. Artan altlık sıcaklığı ile tane boyutunda ve kristalinite artma meydana gelmiştir. Buna bağlı olarak daha az kusur bulunan

malzemenin öz direncinde düşme yani elektriksel iletkenliğinde artış meydana gelmiştir.

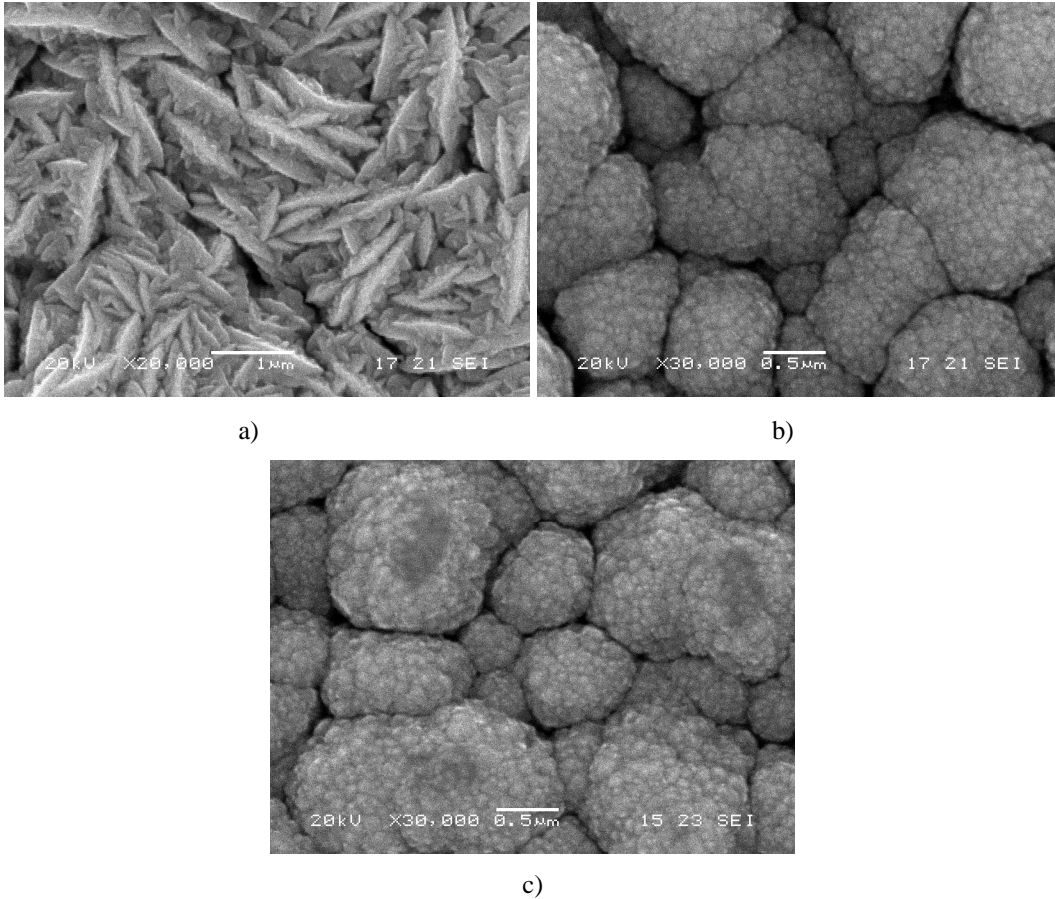


Şekil 6.20. %50 O<sub>2</sub> atmosferinde oksitlenen SnO<sub>2</sub> filmlerin altık sıcaklığı-öz direnç ilişkisi

### 6.2.3. Sabit altık sıcaklığında oksijen kısmi basıncının etkisi

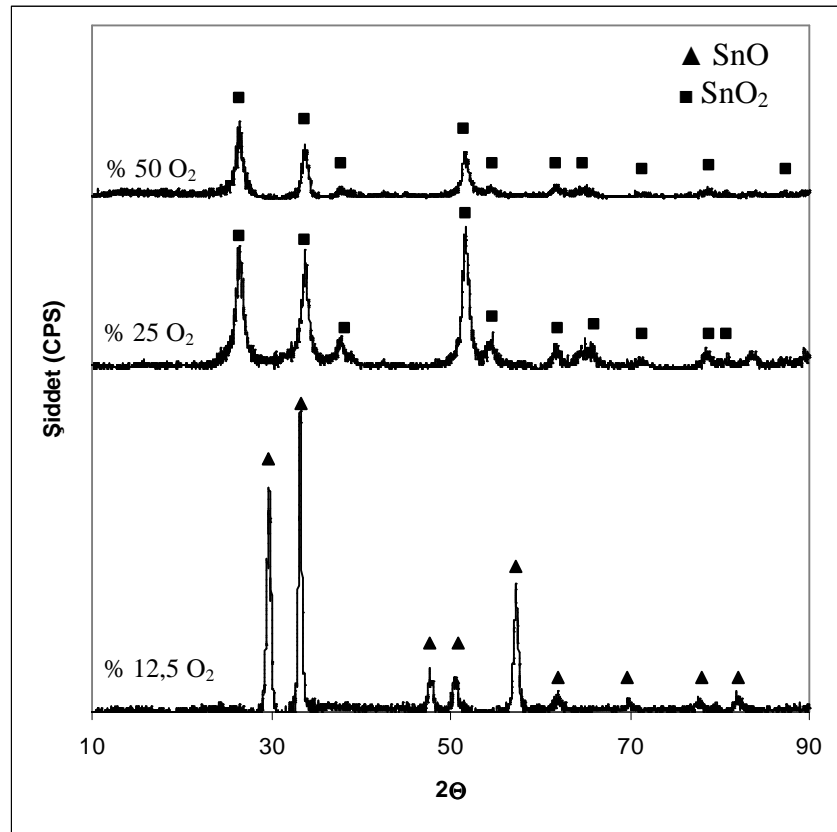
Yukarıda açıklandığı gibi % 12,5 oksijen kısmi basıncında yapılan plazma oksidasyon çalışmasında tüm altık sıcaklıklarında ve ön termal buharlaştırma şartlarında sadece SnO elde edilmiştir. Bu nedenle bu kısımda sabit (1 Pa) Ar atmosferinde termal olarak buharlaştırılan ve ardından 200°C altık sıcaklığında plazma oksidasyon yapılan filmlere oksijen basıncının etkisi incelenmeye çalışılacaktır. Şekil 6.21.'de farklı oksijen kısmi basınçlarında oksidasyon yapılan bu numunelerin SEM mikroyapıları verilmiştir. Şekil 6.21a.'da plakalar halinde ki SnO fazı gözlenirken diğer iki yapıda SnO<sub>2</sub> fazı görülmektedir.

Farklı oksijen kısmi basınçlarında oksidasyon yapılan bu numunelere ait XRD paterni Şekil 6.22.'de görüldüğü gibidir. %12,5 oksijen kısmi basıncında yapıda tamamen SnO fazından ibaret iken oksijen basıncının % 25 e çıkarılması ile SnO fazı yerine SnO<sub>2</sub> fazı oluşmaya başlamıştır. Şekil 6.22.' de görüldüğü gibi SnO<sub>2</sub> fazında oksijen basıncının artmasıyla kristalinite değerinde bir azalma söz konusudur.

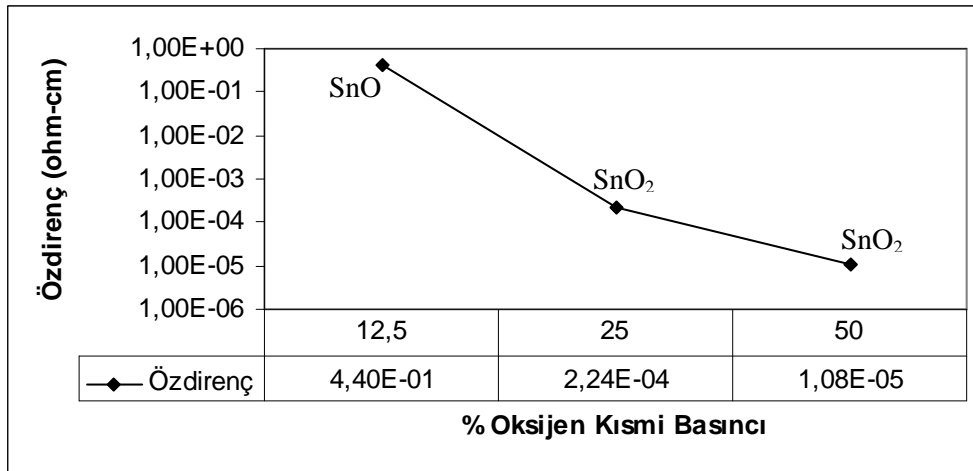


Şekil 6.21. 1 Pa basınçta termal olarak buharlaştırılan Sn kaplamanın ardından 200°C de farklı oksijen kısmi basınçlarında oksidasyon yapılan kaplamaların SEM mikroyapıları a) %12,5 O<sub>2</sub> b) %25 O<sub>2</sub> c) %50 O<sub>2</sub>

Oksijen kısmi basıncının SEM mikroyapılarına, faz oluşumuna ve kristaliniteye etkisine bakıldıktan sonra elektriksel özelliklere etkisi incelenmiştir. 1,5 Pa argon atmosferinde termal olarak buharlaştırılan kalay kaplamanın 150 °C altlık sıcaklığında üç farklı oksijen kısmi basıncında plazma oksidasyon sonrası öz dirençlerinde ki değişimi incelenmiştir ve Şekil 6.23.'de gösterilmektedir. Batzill ve Diebold [14] yaptıkları çalışmada SnO fazının bant aralığını 2,5-3 eV aralığında olduğunu belirtmişlerdir. Bu değer 3,6 eV bant aralığına sahip SnO<sub>2</sub>'nin bant aralığından daha küçüktür. Buna göre ise SnO<sub>2</sub>'nin iletkenliğinin SnO'dan daha fazla olduğu söylenebilir. Elde edilen sonuçlara göre de bu durum bahsedildiği şekildedir. %12,5 oksijen oranında SnO fazının elde edilmesinden dolayı direnç değeri daha yüksek yani iletkenlik daha düşük çıkmıştır.

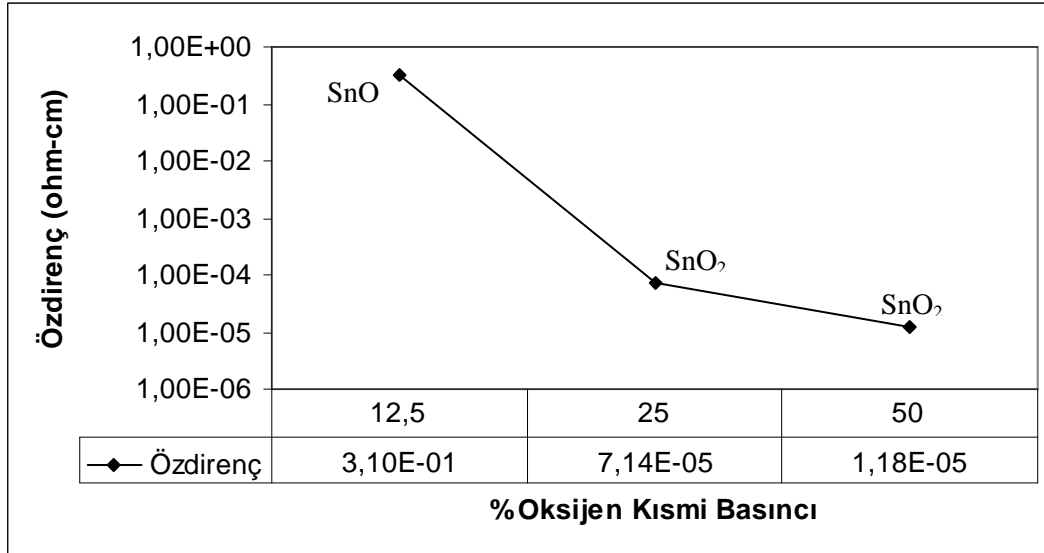


Şekil 6.22. 1 Pa basınçta termal olarak buharlaştırılan Sn kaplamanın ardından 200°C de farklı oksijen kısmi basınçlarında oksidasyon yapılan kaplamaların XRD paternleri



Şekil 6.23. 1,5 Pa basınçta termal olarak buharlaştırılan Sn kaplamaların 150°C'de farklı oksijen kısmi basınçlarında oksidasyon yapılan kaplamalarda özdirenç değişimi

Şekil 6.24.'te ise 200 °C altık sıcaklığında oksidasyon yapılan numunenin farklı oksijen kısmi basınçlarına göre özdirençlerini gösteren grafik yer almaktadır. 200°C altık sıcaklığında ki oksidasyonlarda oksijen kısmi basıncının özdirence etkisi 150 °C'dekine benzer şekildedir.



Şekil 6.24. 1,5 Pa basınçta termal olarak buharlaştırılan Sn kaplamaların 200°C'de farklı oksijen kısmi basınçlarında oksidasyon yapılan kaplamalarda özdirenç değişimi

SnO<sub>2</sub> fazlarında elde edilen değerler arasında ki fark ise kullanılan oksijen kısmi basıncından kaynaklanmaktadır. Şekil 6.23. ve Şekil 6.24.'te görüldüğü gibi oksijen basıncının artmasıyla iletkenlikte bir artış gözlenmiştir. Bu durum SnO<sub>2</sub> fazının n-tipi bir yarı iletken olmasından kaynaklanmaktadır. Oksijen miktarının artması ile iletimin kolay sağlanması ve bundan dolayı da iletkenlik değerlerinin yüksek çıkması, katkılı yarı iletkenler sınıfında yer alan n-tipi yarı iletkenlerde iletimim elektronlar sayesinde sağlanmasıyla açıklanabilir.



## BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada saf metalik kalayın 0,5 Pa, 1 Pa, ve 1,5 Pa Ar basıncı altında termal olarak buharlaştırılıp paslanmaz çelik altlıklar üzerine kaplanması ve takiben DC plazma ortamında değişik oksijen kısmi basıncı ve altlık sıcaklıklarında oksitlenmesi sonucu aşağıdaki genel sonuçlar elde edilmiştir.

### 7.1. Sonuçlar

- a. Termal buharlaştırma yöntemi ile Sn kaplamada ortamdaki gaz basıncının artmasının kristalinitenin artmasına ve tane boyutunun azalmasına neden olduğu saptanmıştır. Termal buharlaştırma sonucu yapılan kaplamalarda tane boyutu ~28-63 nm aralığındadır.
- b. 0,3 mA akımda 100 °C, 150 °C ve 200 °C altlık sıcaklıklarında yapılan oksidasyonlarda %12.5 kısmi oksijen basıncında sadece SnO fazı elde edilmiştir.
- c. Kaplamalardaki tane boyutlarının altlık sıcaklığına bağlı olarak 10-20 nm aralığında değiştiği, nano taneciklerin plazma oksidasyon işleminde gruplar halinde birleşerek 1-2 µm boyutunda tekstür yapısı oluşturdukları gözlenmiştir.
- d. %25 ve %50 kısmi O<sub>2</sub> basınçlarında yapılan plazma oksidasyon çalışmalarında altlık sıcaklığından bağımsız olarak tüm şartlarda SnO<sub>2</sub> fazı üretilmiştir.
- e. Plazma oksidasyon işleminde altlık sıcaklığının artışı ile tane boyutunun arttığı tespit edilmiş, 100-200C altlık sıcaklıkları aralığında tane boyutlarının 10-14 nm aralığında değiştiği X ışınları ile hesaplanmıştır.
- f. Elektriksel olarak yüksek iletkenlikte olan SnO<sub>2</sub> filmlerin iletkenliğinin O<sub>2</sub> kısmi basıncının artmasıyla birlikte arttığı saptanmıştır.

- g. Altlık sıcaklığının artması sonucu oksidasyon kinetiği hızlanmakta, daha kristalin ve daha iri tane boyutuna sahip yapılar elde edildiğinden dolayı iletkenlikte artış gözlenmiştir.
- h. Üretilen kaplamaların çok ince nano taneciklerden meydana gelmiş olması, oldukça yüksek iletkenlik değerleri göstermesi nedeniyle lityumlu pil hücrelerinde grafitte alternatif anot malzemesi olarak kullanılabilceği anlaşılmıştır.

## 7.2. Öneriler

- a. Kalayın termal buharlaştırılmasının daha yüksek basınçlarda yapılması ile daha ince tane boyutlu kaplamaların oksidasyon kinetiği ve özellikleri incelenebilir.
- b. Kaplama kesitleri incelenerek farklı oksidasyon şartlarında kaplamaların çekirdekleşme ve büyüme özellikleri ortaya konabilir.
- c. Plazma oksidasyon sırasında DC akım şiddeti değiştirilip Sn, SnO ve SnO<sub>2</sub> fazlarının oluşum ilişkileri araştırılabilir.
- d. Potansiyostat ölçümleri ile kaplamaların anot malzemesi olarak kullanılabilceği pillerde sarj/deşarj performansları incelenebilir.
- e. Termal buharlaştırma cam altlıklar üzerine gerçekleştirilip plazma oksidasyon sonucunda optik özellikleri araştırılabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] BUNSHAH, R. F., Handbook of deposition technologies for films and coatings. Noyes Publication, United States, 1994, Chapter 4.
- [2] MATTOX, D. M., The foundation of vacuum coating technology. Noyes Publications, New Jersey, 2003.
- [3] BUNSHAH, R. F., Handbook of hard coatings. Noyes Publication, United States, 2001.
- [4] STENIER, T., semiconductor nanostructures for optoelectronic applications, Artech House, Norwood MA, 2004.
- [5] MATTOX, D. M., Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. Noyes Publication, United States, 1998.
- [6] ASM HANDBOOK, Surface engineering. Cilt 5, ASM International, 1994.
- [7] ASM HANDBOOK, Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials, Cilt 2, ASM International, 1990.
- [8] SINNER, M.,-HETTENBACH, SnO<sub>2</sub> (110) and Nano-SnO<sub>2</sub>: characterization by surface analytical techniques. Tübingen Üniversitesi, Doktora Tezi, 2000.
- [9] MOL, A. M. B. V., Chemical vapour deposition of tin oxide thin films. Eindhoven Üniversitesi, Doktora Tezi, 2003.
- [10] YUSTA, F. J., HITCHMAN, M. L., SHAMLIAN, S. H., CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electrochemical applications. J. Mater. Chem., 1997, 1421–1427.
- [11] KWOK, H.S., SUN, X.W., KIM, D.H., Pulsed laser deposited crystalline ultrathin indium tin oxide films and their conduction mechanisms. Thin Solid Films, 1998, 299-302.

- [12] SOUZA, A. E. D., MONTEIRO, S. H., SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H., Electrical and optical characteristics of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by dip coating from aqueous colloidal suspensions. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1997, 265-270.
- [13] THANGARAJU, B., Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO<sub>2</sub> thin films from SnCl<sub>2</sub> precursor. *Thin Solid Films*, 2002, 71–78.
- [14] BATZILL, M., DIEBOLD, U., The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*, 2005, 47–154.
- [15] ASM HANDBOOK, Alloys phase diagrams. Cilt 3, ASM International, 1992.
- [16] KUHLMANN, F. J., Deposition of SnO<sub>2</sub> thin films using reactive rf sputtering. *Teknas Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi*, 2004.
- [17] STRIHAL, PAVLIK, NOVAK, MACKOVA, PERINA, VELTRUSKA, Investigations of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by plasma oxidation. *Vacuum*, 2002, 665–671.
- [18] SZUBER, ULJANOW, KARCZEWSKA-BUCZEK, JAKUBIK, WACZYNSKI, KWOKA, KONCZAK, On the correlation between morphology and gas sensing properties of RGTO SnO<sub>2</sub> thin films. *Thin Solid Films*, 2002, 54-58.
- [19] CAI, D., SU, Y., CHEN, Y., JIANG, J., HE, Z., CHEN, L., Synthesis and photoluminescence properties of novel SnO<sub>2</sub> asterisk-like nanostructures. *Materials Letter*, 2005, 1984-1988.
- [20] NULI, ZHAO,QIN, Nanocrystalline tin oxide and nickel oxide film anodes for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2003, 113-120.
- [21] CARVALHO, REGO, AMARAL, BROGUEIRA, LAVARADE, Effect of substrate temperature on the surface structure, composition and morphology of indium–tin oxide films. *Surface and Coatings Technology* 124, 2000, 70–75.
- [22] CARVALHO, AMARAL, BROGUEIRA, LAVARADE, Early stage growth structure of indium tin oxide thin films deposited by reactive thermal evaporation. *Surface and Coatings Technology* 125, 2000, 51–156.

- [23] FANG, T. H., CHANG, W. J., Nanomechanical characteristics of SnO<sub>2</sub>:F thin films deposited by chemical vapor deposition. *Applied Surface Science*, 2005.
- [24] MATHUR, S., SIVAKOV, V., SHEN, H., BARTH, S., CAVELIUS, C., NILSSON, A., KUHN, P., Nanostructured films of iron, tin and titanium oxides by chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 2005.
- [25] SCALVI, MESSIAS, SOUZA, SUI LI, SANTILLI, PULCINELLI, Improved conductivity induced by photodesorption in SnO<sub>2</sub> thin films grown by a sol-gel dip coating technique. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1998, 793–798.
- [26] FORLEO, A., FRANCIOSO, L., EPIFANI, M., CAPONE, S., TAURINO, A.M., SICILIANO, P., NO<sub>2</sub>-gas-sensing properties of mixed In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> thin films. *Thin Solid Films*, 2005, 68-73.
- [27] MARTEL, A., CABALLERO-BRIONES, F., FANDINO, J., CASTRO-RODRIGUEZ, R., BORTOLO-PEREZ, P., ZAPATA-NAVERRO, A., ZAPATA-TORRES, M., PENA, J.L., Discharge diagnosis and controlled deposition of SnO<sub>x</sub>:F films by DC-reactive sputtering from a metallic tin target, *Surface and Coatings Technology* , 1999,136–142.
- [28] PARK, L., Behaviors of carrier concentrations and mobilities in indium–tin oxide thin films by DC magnetron sputtering at various oxygen flow rates. *Vacuum*, 2004, 69–77.
- [29] KISSINE, VOROSHILOV, SYSOEV, Oxygen flow effect on gas sensitivity properties of tin oxide film prepared by r.f. sputtering, *Sensors and Actuators B*, 1998, 55–59.
- [30] PATEL, M. R., Wind and solar power systems. *Energy Storage*, CRC Pres, USA, 1999.
- [31] KIEHNE, H. A., SPAHRBIER, D., SPRENGEL, D., RAUDZSUS, W., *Batteries, an overview and Outlook*. Expert Verlag, 2003.
- [32] PATEL, M. R., *Spacecraft power systems*. Battery CRC Press, USA 2005.
- [33] JACOBI, W., *Lithium batteries: the latest variant of portable electrical energy*. Expert Verlag, 2003.
- [34] YUEPING, Carbon based anode materials for lithium-ion batteries. *Wollongong Üniversitesi, Bitirme Tezi*, 2003.

- [35] SIDES, C. R., LI, N., PATRISSI, C. J., SCROSATI, B., MARTIN, C. R., Nanoscale materials for lithium-ion batteries. *Mrs Bulletin*, 2002.
- [36] COBOS, Metal additive distribution in TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> semiconductor gas sensor nanostructured materials. *Barcelona Üniversitesi Doktora Tezi*, 2001.
- [37] LEE, AHN, LEE, XRD and TEM studies on tin oxide (II) nanoparticles prepared by inert gas condensation. *Materials letter*, 2004.
- [38] A. CHEN, Super-hydrophobic tin oxide nanoflowers, *The royal society of chemistry*, 2004

## ÖZGEÇMİŞ

Miraç Alaf 14.02.1984 de Sakarya'da doğdu. İlköğretimini Sakarya'da orta öğretimini Trabzon'da tamamladı. 2000 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünden 2004 yılında mezun oldu. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisansına başladı halen öğrenimine devam etmektedir.