

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Saydam İletken Siroz Fİl'm. Elde Ed. ve Özel İnc.

Yüksek Lisans Tezi

KEMAL TOKMANOĞLU

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Fizik

15.000

1182

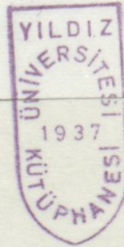
SAYDAM-İLETKEN SnO_2 FİLİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ
VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KEMAL TOKMANOĞLU

İSTANBUL 1990

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANE DOKÜMANTASYON
DAİRE BAŞKANLIĞI

Kot R 210
:.....37.....
Alındığı Yer :.....FEN Bilimleri Endt.....
Tarih :.....20.03.1992.....
Fatura :.....-.....
Fiyatı :.....15.000.-TL.....
Ayniyat No :.....1/1.....
Kayıt No :.....48227.....
UDC :.....530.....
Ek :.....



YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ

D.B. No 48067

SAYDAM-İLETKEN SnO_2 FİLİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ
VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

37

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KEMAL TOKMANOĞLU



İSTANBUL 1990

TEŞEKKÜR

Bana çalışmamı kurumunda yapma olanağını tanıyan sayın hocam Prof.Dr.Şevket ERK'e, çalışmam boyunca gözlemleriyle beni yönlendiren ve bilimsel bir çalışma disiplini kazandıran sayın hocam Yrd.Doç.Dr.C.Süha AKÇİZ'e ve bu çalışmayı desteklediklerinden dolayı YILDIZ ÜNİVERSİTESİ ARAŞTIRMA FONU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca yardımlarından dolayı Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü sayın Prof.Dr.Dinçer ÜLKÜ'ye ve arkadaşım Arş.Gör.Işık KARABAY'a teşekkür ederim.

Saygılarımla

Kemal TOKMANOĞLU

Ocak-1990

3.5.1. FİLMLERİN KATMAN İÇİNDEKİLER	17
ÖZET	18
1. GİRİŞ	1
2. SAYDAM-İLETKEN METAL OKSİT FİMLERİN ELDE EDİLMESİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER	3
2.1. VAKUM YÖNTEMLERİ	3
2.1.1. SIKIŞTIRILMIŞ METAL OKSİDİ DOĞRUDAN BUHARLAŞTIRMA	3
2.1.2. OKSİTLEYİCİ BİR VAKUM ORTAMINDA METALİ BUHARLAŞTIRMA (REACTIVE EVAPORATION)	4
2.2. KİMYASAL YÖNTEMLER	5
2.2.1. KİMYASAL BUHAR GÖNDERME YOLUYLA KAPLAMA (C.V.D: CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION)	6
2.2.2. PÜSKÜRTME YOLUYLA PİROHİDROLİZ (CHEMICAL PYROHIDROLYSIS)	6
2.2.3. ELEKTROLEZ YÖNTEMİYLE KAPLAMA (ELEKTROLESS DEPOSITION TECHNIQUE)	7
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	8
3.1. KAPLAMA DÜZENEGİNİN HAZIRLANMASI	8
3.1.1. DÖNER TAŞIYICI ISITICISI	9
3.1.2. ELEKTRONİK SICAKLIK KONTROL ÜNİTESİ	9
3.1.3. ÖN ISITICI	11
3.1.4. BASINÇLI GAZ (HAVA) KAYNAĞI	11
3.1.5. PÜSKÜRTEÇ	12
3.2. FİMLERİN OLUŞTURULMASINDA KULLANILAN ÇÖZELTİ	12
3.3. CAM TAŞIYICI	13
3.4. TAŞIYICILARIN ve ÇÖZELTİ İLE TEMAS EDEN YÜZEYLERİN TEMİZLENMESİ	15
3.5. SAYDAM-İLETKEN SnO_2 FİMLERİN ELDE EDİLMESİ ve ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ	16

3.5.1.FİLMLERİN KARE DİRENÇLERİNİN ÖLÇÜLMESİ	17
3.5.2.FİLMLERİN OPTİK GEÇİRGENLİKLERİNİN ÖLÇÜLMESİ	19
3.5.3.FİLMLERİN YAPISAL AÇIDAN İNCELENMESİ	20
4.TARTIŞMA ve SONUÇ	22
EKLER	26
KAYNAKLAR	43
ÖZGEÇMİŞ	46

ÖZET

Bu çalışmada saf ve katkılı saydam-iletken kalay oksit (SnO_2) filmlerin püskürtme yoluyla piro hidroliz yöntemi kullanılarak cam taşıyıcılar üzerine kaplanabilmesi için bir kaplama düzeneğinin kurulması ve soda camı taşıyıcılar üzerinde elde edilen filmlerin fiziksel özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Farklı marka soda camı taşıyıcılar üzerine saydam-iletken SnO_2 filmler kaplanarak, elektrik iletkenlikleri, optik geçirgenlikleri, yapısal özellikleri ve bu özellikler üzerinde rol oynayan etkenler araştırılmıştır.

Elde ettiğimiz saf ve katkılı filmler üzerinde yapılan ölçümlerden bu filmlerin polikristal yapıda kaplandığı, kare direnç değerlerinin $15-200\Omega/\square$ arasında ve $400-800\text{nm}$ dalga boyu aralığındaki ortalama optik geçirgenliklerinin $T\%75$ mertebesinde olduğu belirlenmiştir.

The range of $1500-2000\text{nm}$.

SUMMARY

In the present study, it is aimed to investigate the physical properties of the films obtained on soda glass substrates, together with setting the experimental deposition for the deposition of the pure and doped transparent and conducting (SnO_2) Tin Oxide films on glass substrates by using spraying PYRO-HYDROLIZ method. By the depositing the transparent conductor SnO_2 films on various types on a soda glass substrates, the electrical conductivities, optical transparency, the structural properties and the factors affecting all these are investigated.

From the measurements done on the obtained pure and doped films, it is determined that these films are deposited in the polycrystal structure, their sheet resistances are in $(15-200)\Omega/\square$, and the averages optical transmission is $T \approx 75\%$ in the range of $(400-800)\text{nm}$.

Çalışmanın birinci bölümünde; sıydam-iletken metal oksit filmler hakkında, kısa bir bilgi verilmiştir.

İkinci bölümde; sıydam-iletken SnO_2 filmlerin elde edilme metodları ile bu metodların avantaj ve dezavantajları açıklanmıştır.

1.GİRİŞ

Kalay oksit (SnO_2), indiyum oksit (I_2O_3), indiyum kalay oksit (ITO), çinko oksit (ZnO) ve kadmiyum oksit (CdO) gibi metal oksit filmler, saydam olmalarının yanı sıra oldukça iyi elektrik iletkenlik gösterdiklerinden, son yıllarda araştırmacıların üzerinde çalıştığı konulardandır.

Öziletkenliklerinin (10^3 - $10^4 \Omega \text{cm}^{-1}$) arasında değiştirilebilmesi ve geniş yasak band aralığına sahip olmaları (3.5-4eV) nedeniyle görünür optik geçirgenliklerin yüksek olması, söz konusu filmleri önemli bir yere getirmiştir.

Saydam-iletken metal oksit filmler, güneş pillerinde, sıvı kristal göstergelerde, vidikon kameralarda, saydam ısıtıcılarda (NESA GLASS) "saydam elektrot" olarak, kararlı yapıları nedeniyle metalik dirençlerde ve gaz sensörlerinde, ayrıca kızıl berisi bölgedeki yüksek yansıtıcı özelliklerinden dolayı ısı yalıtımında kullanılmaktadır.

Gösterdikleri yüksek elektrik iletkenlik ve optik geçirgenlik nedeniyle SnO_2 , I_2O_3 ve ITO filimleri güneş pillerinde ve sıvı kristal göstergelerde saydam-iletken elektrot olarak kullanıldığından bu filmler üzerinde yapılan çalışmalar artmıştır.

Çalışmamızın birinci bölümünde; saydam-iletken metal oksit filmler hakkında, kısa bir bilgi verilmiştir.

İkinci bölümde; saydam-iletken SnO_2 filmlerin elde edilme metodları ile bu metodların avantaj ve dezavantajları açıklanmıştır.

Üçüncü bölümde; saydam-iletken SnO_2 filmlerinin elde edilmesinde kullanılan kaplama düzeneği, çözelti, katkıları ve taşıyıcılar hakkında bilgi verilerek, filmlerin özelliklerinin incelenmesinde kullanılan yöntemler anlatılmıştır.

Dördüncü bölümde ise elde edilen SnO_2 filmlerin sonuçları diğer araştırmacıların sonuçlarıyla karşılaştırılarak, tartışılmıştır.

2- SAYDAM-İLETKEN METAL OKSİT FİLİMLERİN ELDE EDİLMESİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER.

2.1.VAKUM YÖNTEMLERİ

Vakum ortamında saydam-iletken metal oksid film elde etme teknikleri çok çeşitlilik göstermelerine karşın, temel olarak iki kısımda incelenebilir.

- 1) Sıkıştırılmış metal oksid tozunun vakum ortamında doğrudan buharlaştırılması ile,
- 2) Oksiti oluşturulacak metalin oksitleyici bir vakum ortamında buharlaştırılması ile, "REACTIVE EVAPORATION".

2.1.1.SIKIŞTIRILMIŞ METAL OKSİDİ DOĞRUDAN BUHARLAŞTIRMA

Doğrudan buharlaştırma ile elde edilecek metal oksidin saf veya katkılı, sıkıştırılmış tozu, filaman üzerinde ısıtarak buharlaştırma, elektron bombardımanı ile ısıtarak buharlaştırma ve yüksek frekanslı gerilim uygulayarak sıçratma gibi değişik tekniklerden oluşur.

Filaman üzerinde ısıtarak buharlaştırma yönteminde elde edilecek metal oksid filmin saf veya katkılı sıkıştırılmış tozu filaman üzerine veya uygun bir pota içine yerleştirilir. Filaman, metal oksidin buharlaşma sıcaklığına kadar, filaman akımı ayarlanarak ısıtılır (yaklaşık 1800°C). Buharlaşan metal oksid molekülleri kazandıkları enerji ile taşıyıcı yüzeyine ulaşarak metal oksid filmi oluştururlar. Metal oksitlerin ergime sıcaklığı filamanın ergime sıcaklığına yakın olduğundan, bu sıcaklıkta filaman maddesi metal oksid ile tepkimeye girerek buharlaşmakta ve taşıyıcı yüzeyine kaplanarak filmlerin saflığını bozmaktadır.

Metal oksidi filamanda ısıtarak buharlaştırma yerine, elektron veya iyon bombardımanı ile ısıtarak buharlaştırma yöntemi daha iyi bir sonuç vermektedir. Elde edilecek saf veya katkılı metal oksidin sıkıştırılmış tozu grafit veya porselenden yapılan potalara konur ve üzerine (1-1.5mm) çaplı (20kV-250mA) elektron demeti düşürülerek yalnız bu bölgenin buharlaşması sağlanır. Buharlaşan metal oksid molekülleri taşıyıcı yüzeyine ulaşarak metal oksid filmi oluştururlar. Bu yöntemle elde edilen filmlerin tam manasıyla saf olduğu düşünülebilir [1].

Isıl yoldan buharlaştırma tekniklerinde metal oksid yüksek sıcaklıklarda buharlaştığından, metal oksid bozunarak düşük oksidlere indirgenmekte ve filmlerin özellikleri üzerinde etkili olmaktadır [2].

Vakum yöntemlerinden bir diğeri ise yüksek frekanslı gerilim altında sıçratma metodudur (r.f. SPUTTERING). Filmi elde edilecek sıkıştırılmış metal oksit, hedef olarak kullanılarak yüksek frekanslı gerilim altında metal oksit molekülleri kopartılır. Kopan moleküllerin taşıyıcı yüzeyine ulaşarak metal oksit filmi oluşturmaları sağlanır [3].

Bu teknik yüksek sıcaklıklar gerektirmediğinden ısı yoldan buharlaştırma tekniklerinden daha iyi sonuçlar vermektedir.

2.1.2. OKSİTLEYİCİ BİR VAKUM ORTAMINDA METALİ BUHARLAŞTIRMA (REACTIVE EVAPORATION)

Metal oksitin kendisinin buharlaştırılması yerine oksidi oluşturulacak saf haldeki metalinin uygun oranda oksijen

içeren oksitleyici bir ortamda buharlaştırılması temel vakum tekniklerindendir. Bu teknikte filamanda ısıtarak buharlaştırma, elektron demetini metalin üzerinde odaklayarak buharlaştırma [4] veya doğru gerilim altında katodik sıçratma (d.c SPUTTERİNG)[5] yöntemleri kullanılır.

Oksidi oluşturulacak metal, oksijen ve argon içeren bir vakum ortamında (yaklaşık 10^{-4} mm Hg basıncı altında) ısıtılarak buharlaştırma veya doğru gerilim altında katodik sıçratma ile metal atomlarının metal yüzeyinden kopmasını sağlar.

Isıl buharlaştırmada kopan metal atomları kazandıkları enerjiyle hızlanarak taşıyıcıya ulaşana kadar kat ettikleri yol boyunca oksijen molekülleriyle çarpışarak oksidlenirler ve taşıyıcı yüzeyine metal oksid olarak kaplanırlar.

Doğru gerilim altında katodik sıçratma yönteminde ise oksidi oluşturulmak istenen metal, katoda; metal oksid film ile kaplanması istenen taşıyıcı, anoda yerleştirilerek doğru gerilim uygulanır. Katodu oluşturan metalden kopan metal atomları kazandıkları kinetik enerjiyle anoda doğru ilerlerken oksijen molekülleri ile çarpışarak oksidlenirler ve taşıyıcı yüzeyine ulaşarak metal oksid filmi oluştururlar[6].

Metal oksid filmlerde vakum ortamında film oluşturulması masraflı ve karmaşık donanım gerektirdiği için kimyasal yöntemler tercih edilmektedir.

2.2.KİMYASAL YÖNTEMLER

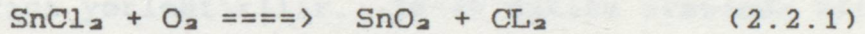
Metal oksid filmlerin kimyasal yöntemler kullanılarak elde edilmesinde, oksidi oluşturulacak metalin tuzları kullanılır. Kimyasal yöntemlerin anlatıldığı bu bölümde

saydam-iletken kalay oksid elde etme tekniklerine yer verilmiştir.

Kimyasal yöntemler kullanılarak saydam-iletken kalay oksid (SnO_2) film elde etme teknikleri başlıca üç grupta toplanırlar.

2.2.1.KİMYASAL BUHAR GÖNDERME YOLUYLA KAPLAMA (CVD:CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION)

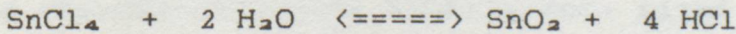
Kimyasal buhar gönderme yönteminde katı haldeki kalay iki klorürün (SnCl_2) ısı yoldan buharlaştırılarak oksidleyici (oksijen veya su buharı içeren) bir ortamda oksidlenmesi sağlanır.



Tepkimelerin ısı soğurucu olması nedeniyle, SnCl_2 buharının ve oksijenin $350-500^\circ\text{C}$ aralığında bir sıcaklıkta ısıtılan taşıyıcı üzerinde tepkimeye girmeleri sağlanır. Taşıyıcı yüzeyinde oluşan tepkime sonucu SnO_2 film oluştulur[7]. Tepkime sonucu ortaya çıkan Cl_2 gazı farklı bir kanaldan dışarıya atılır.

2.2.2.PÜSKÜRTME YOLUYLA PİROHİDROLİZ (SPRAY PYROHYDROLYSIS)

Püskürtme yoluyla prohidroliz yönteminde, ısı soğurucu ve tersinir



kimyasal tepkimesi sonucuda SnO_2 filmleri taşıyıcı yüzeyine kaplanır. Tepkimenin ısı soğurucu türden olması nedeniyle taşıyıcıların tepkime sıcaklığına kadar ısıtılması gerekmektedir.

Sıvı haldeki kalay dört klorür (SnCl_4), su (H_2O) ve alkolle ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) hazırlanan çözelti, hava veya azot gazı kullanılarak $360-500^\circ\text{C}$ aralığında bir sıcaklığa ısıtılan, taşıyıcı yüzeyine püskürtülür. SnCl_4 'ün taşıyıcı yüzeyinde yukarıda verilen denkleme göre tepkimeye girmesi sonucu taşıyıcı yüzeyi SnO_2 filmi ile kaplanır.[8,10]

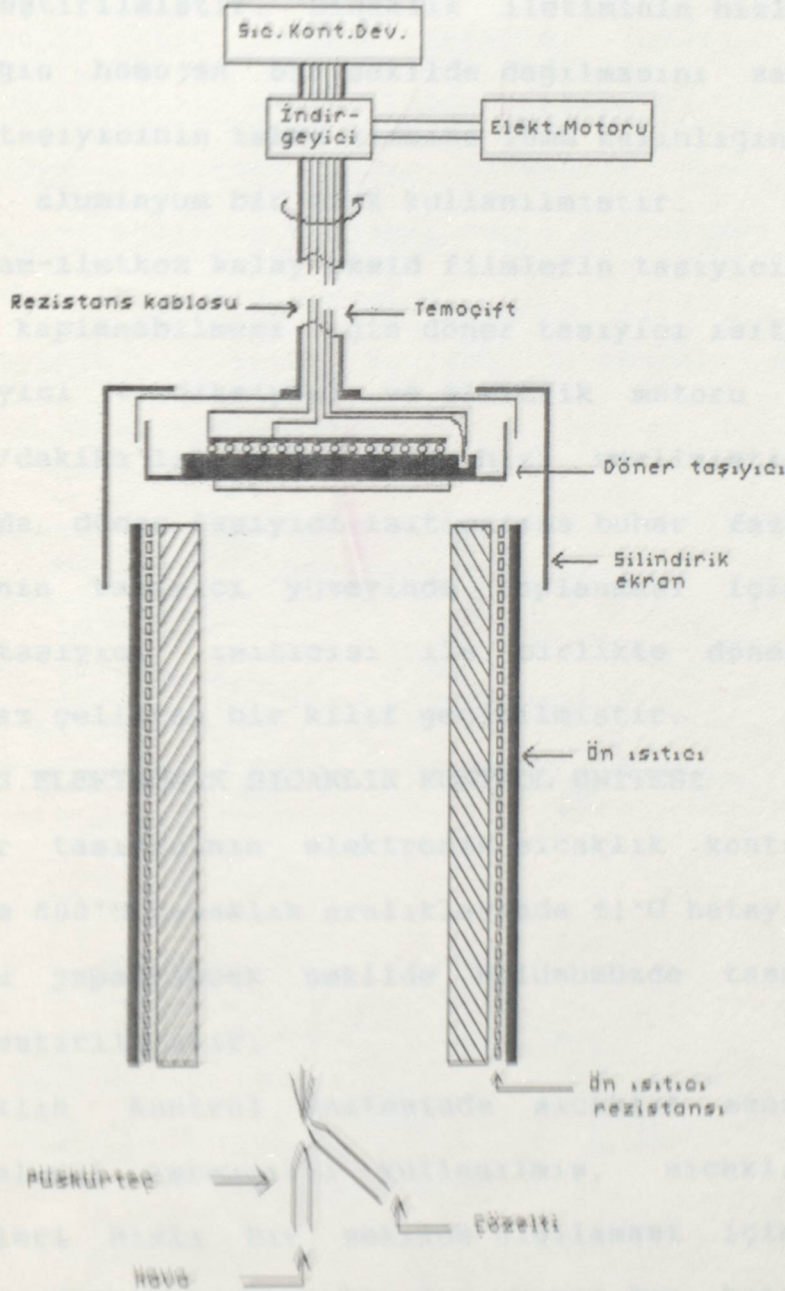
2.2.3.ELEKTROLEZ YÖNTEMİYLE KAPLAMA (ELECTROLESS DEPOSITION TECHNIQUE)

Elektrolez yöntemiyle kaplamada SnCl_4 (kalay dört klorür) , AgNO_3 (gümüş nitrat), NaOH (sodyum hidroksit) ve destile su ile hazırlanan çözelti içine, kaplanması istenilen taşıyıcı yerleştirilir. 20-40 dakika arasında bir süre tutularak taşıyıcı üzerine SnCl_4 toplanması sağlanır. Kaplanan taşıyıcı destile su ile yıkanıp kurutulduktan sonra oksidleyici bir vakum ortamında veya havada 170°C sıcaklıkta, 2-4 saat arasında bir süre bekletilerek taşıyıcı üzerinde toplanan SnCl_4 'ün oksidlenerek SnO_2 filmleri oluşturması sağlanır[9]. Katkılı saydam-iletken SnO_2 filmler elde etmek için SnCl_4 , AgNO_3 , NaOH , ve destile su karışımından hazırlanan çözelti içine farklı oranda NH_4F veya SbCl_3 katılır ve katkı malzemesinin SnCl_4 'le birlikte taşıyıcı yüzeyinde toplanması sağlanır. Yukarıda anlatılan metodla oksidlendirilerek katkılı SnO_2 filmi oluşturulur.

3-DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1.KAPLAMA DÜZENİNİN HAZIRLANMASI

Cam taşıyıcılar üzerinde saydam-iletken kalay oksid (SnO_2) filmlerini elde etmekte kullandığımız kaplama düzeni başlıca beş kısımdan oluşmaktadır.



Saydam-iletken SnO_2 filmlerin elde edilmesinde kullanılan kaplama düzeninin prensip şeması.

3.1.1.DÖNER TAŞIYICI ISITICISI

Bölümümüz atölyesinde gerçekleştirilmiş olan döner taşıyıcı ısıtıcısının özellikleri şöyle sıralanabilir.

Döner taşıyıcı ısıtıcısının rezistansı yuvarlak krom-nikel telden, gücü 1200 V.A max. olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık iletiminin hızlı olması ve sıcaklığın homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak üzere döner taşıyıcının taban kısmına 10mm kalınlığında ve 140mm çapında alüminyum bir disk kullanılmıştır.

Saydam-iletken kalay oksid filmlerin taşıyıcılara homojen olarak kaplanabilmesi için döner taşıyıcı ısıtıcısına bir indirgeyici (redüksiyon) ve elektrik motoru yardımıyla 2 devir/dakika'lık sabit dönme hızı verilmiştir. Kaplama sırasında döner taşıyıcı ısıtıcısına buhar fazında ulaşan malzemenin taşıyıcı yüzeyinde toplanması için, etrafına döner taşıyıcı ısıtıcısı ile birlikte dönecek şekilde paslanmaz çelikten bir kılıf geçirilmiştir.

3.1.2.ELEKTRONİK SICAKLIK KONTROL UNİTESİ

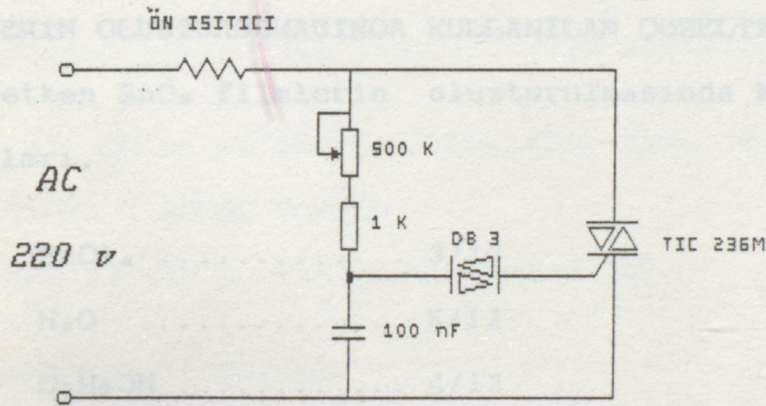
Döner taşıyıcının elektronik sıcaklık kontrol ünitesi 300°C ve 600°C sıcaklık aralıklarında $\pm 1^\circ\text{C}$ hatayla sıcaklık kontrolü yapabilecek şekilde bölümümüzde tasarlanmış ve gerçekleştirilmiştir.

Sıcaklık kontrol ünitesinde sıcaklık sensörü olarak kromel-alümel termocuğu kullanılmış, sıcaklıktaki ani değişimleri hızlı bir şekilde algılaması için termocuğu alüminyum diskin iç kısmına, dış yüzeye 3mm kalacak şekilde yerleştirilmiş ve döner taşıyıcı ısıtıcısı ile birlikte

3.1.3.ÖN ISITICI

Ön ısıtıcı, bölümümüz atölyesinde 80mm iç çaplı ve 275mm uzunluğunda porselen bir boru üzerine 2.5x0.3mm kalınlığında yassı bir krom-nikel tel sarılarak yapılmıştır. Isı yalıtımını sağlamak ve dik konumda duran ön ısıtıcının direncinin genleşme ile porselen boru üzerinden kaymasını önlemek için üzeri amyant iplikle 1.5cm kalınlığında sarılıp su camı (sodyum-potasyum silikat) ile sertleştirilmiştir.

Maksimum 1200.V.A gücünde olan ön ısıtıcıyı kaplama işlemi süresince 300-400°C sıcaklık aralığında kontrol etmek üzere, bölümümüzde gerçekleştirilen faz kontrol devresi kullanılmıştır. (Sekil.3.1.3)



Sekil.3.1.3

3.1.4.BASIÇLI GAZ (HAVA) KAYNAĞI

Basınçlı gaz kaynağı olarak bir ekovat, basınç odası ve basınç ayar musluğundan (regülatör) oluşan hava kompresörü kullanılmıştır. Taşıyıcı yüzeyine püskürtülen çözelti ve hava miktarı regülatör yardımıyla püskürtece uygulanan gaz basıncı kontrol edilerek istenilen değerlere ayarlanabilmekte ve sabit tutulabilmektedir.

3.1.5. PÜSKÜRTEÇ

Kaplama düzeneginin en önemli elemanlarından biri olan püskürteç bölümümüz laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Püskürteç, püskürtülen çözeltinin sıvı damlacıksız yapıda, homojen bir dağılımda, konik bir geometride çözelti püskürtmesini ve minimum miktarda gaz geçişini sağlamasına olanak verecek şekilde tasarlanmıştır. Çözeltinin püskürteç ile kimyasal tepkimeye girmemesi için cam ve plastik malzeme kullanılmıştır. Püskürteç iki adet cam borudan yapılmış, püskürtmeyi sağlayan uç kısımları bölümümüz laboratuvarında inceltilmiş ve aralarına 45°'lik bir açı verilerek uygun geometriye getirilmiştir.

3.2. FİMLERİN OLUŞTURULMASINDA KULLANILAN ÇÖZELTİ

Saydam-iletken SnO_2 filmlerin oluşturulmasında kullanılan çözelti oranları,

SnCl_4 3/12

H_2O 5/12

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 4/12

olacak şekilde hazırlanmıştır [10]. SnCl_4 'ün SnCl_2 'e indirgenmemesi için hazırlanan tüm çözeltilere 3-4 damla HCl ilave edilmiştir. Bu oranlar, çalışmamızda elde edilen tüm saf ve katkılı saydam-iletken SnO_2 filmlerde değiştirilmeden kullanılmıştır.

Saydam-iletken SnO_2 filmlerin elde edilmesinde kullandığımız çözeltinin ve katkıların kimyasal yapıları ile bu malzemelerin kaynakları şunlardır.

-SnCl ₄	MERCK (7810) Mol.Ağ.	260,5 g, extra pure
-SbCl ₃	MERCK (7833) Mol.Ağ.	228,11 g, extra pure
-NH ₄ F	MERCK (1162) Mol.Ağ.	37,04 g, selectipure
-HCl	MERCK (314) Mol.Ağ.	36,46 g, extra pure
-C ₂ H ₅ OH	T.C. TEKEL İDARESİ Nominal %96	

3.3.CAM TAŞIYICI

Saydam-iletken kalay oksit (SnO₂) filmleri püskürtme yoluyla kaplamada, payreks taşıyıcıların elde edilmesindeki güçlükler nedeniyle piyasada bulunan üç farklı marka mikroskop lamı taşıyıcı olarak kullanılmış ve üzerlerine, değişik taşıyıcı sıcaklıklarında filmler kaplanmıştır.

Piyasadan temin edilen cam taşıyıcıların markaları,

- 1) EXPORT BY CHINA NATIONAL MACHINERY IMP. AND EXP. CORPORATION JIANGSU BRANCH.

SAIL BRAND 23 CAT.NO.7102 25.4x76.2 mm

- 2) W.GERMANY Micro Slides

cut edges, precleaned 76x26 mm

- 3) UNION

MICRO SLIDES FOR LABORATORY USE 76x26 mm

dir.

Elde edilen filmlerde taşıyıcı sıcaklığı 370°C'nin altına düştüğünde, filmlerin kahverengi ve saydam olmayan bir görünüm; taşıyıcı sıcaklığının 430°C üzerine çıkartıldığında ise filmlerin puslu bir görünüm aldığı gözlenmiştir. Bu

nedenle taşıyıcı sıcaklığının 380°C altına ve 410°C üzerine çıkarılmamasına dikkat edilmiştir. (1) numaralı Çin malı taşıyıcılar üzerine yapılan kaplamaların kare dirençlerinin ve optik geçirgenliklerinin diğer (2) ve (3) numaralı taşıyıcılara göre daha iyi olduğu gözlenmiştir.

Farklı taşıyıcılar üzerinde elde edilen SnO₂ filmlerinin taşıyıcılar arasında farklılık göstermesinin nedenleri araştırılmış ve Türkiye Şişe Cam Fabrikaları Topkapı Araştırma Merkezinde bulunan JEOL marka MİKROPROB ile üç farklı marka taşıyıcının kantitatif yapı analizleri yapılmıştır.

Yapılan analiz sonuçları Tablo(3.3) verilmiştir.

MALZEME ORANLARI	(1)	(2)	(3)
SiO ₂	% 71.32	% 72.22	% 72.62
NaO ₂	% 13.98	% 16.16	% 15.12
Al ₂ O ₃	% 2.82	% 1.29	% 1.66
MgO	% 3.83	% 4.16	% 3.61
CaO	% 6.38	% 5.49	% 6.48
K ₂ O	% 1.09	% 0.45	% 0.26
TiO ₂	% 0.23	% 0.12	% 0.11
Fe ₂ O ₃	% 0.28	% 0.11	% 0.14

TABLO (3.3)

Bu camların içinden en uygun olarak "1" numaralı Çin malı mikroskop lamı taşıyıcı olarak seçilmiştir.

Bu nedenle çalışmamızda verilen sonuçlar, (1) numaralı

Çin malı taşıyıcılar üzerinde 380-410°C'de oluşturulan filmlere aittir.

3.4.TAŞIYICILARIN ve ÇÖZELTİ İLE TEMAS EDEN YÜZEYLERİN TEMİZLENMESİ

Saydam-iletken SnO_2 filmlerin, cam taşıyıcılarının iyi temizlenmemesi durumunda, filmlerin yüzeye iyi yapışmadıkları ve lekeli kaplandıkları görülmüştür. Bu nedenle cam taşıyıcılar deterjan ile yıkandıktan sonra 100ml sülfirik asite, 30gr potasyum bikromat katılarak hazırlanan kromik asit banyosunda kaynatılmıştır[11]. Böylece taşıyıcı üzerindeki organik maddelerin filmler üzerindeki etkilerinin en aza indirilmesi amaçlanmıştır. Kromik asit banyosundan sonra taşıyıcılar saf su ile yıkanmış ve üzerine su buharı tutularak eldeymemiş bir pamukla silindikten sonra döner taşıyıcıya yerleştirilmiştir.

Çözelti hazırlamada kullanılan cam kapların temizliği için, aşağıdaki oranlarda hazırlanan

%5 Hidroflorik asit (HF),

%3 Nitrik asit (HNO_3),

%2 sıvı deterjan,

%60 su (H_2O)

karışım kullanılmıştır[11]. Cam kaplar bu karışım ile iyice temizlendikten sonra saf su ile yıkanmıştır. Böylece kaplardan gelecek yabancı maddelerin çözeltiliye karışmaları ve katkı davranışı göstermelerinin önlenmesi amaçlanmıştır.

3.5.SAYDAM-İLETKEN SnO_2 FİMLERİN ELDE EDİLMESİ ve ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Deney seti hazırlandıktan sonra 50'den fazla saydam-iletken SnO_2 film elde edilmiştir. İncelenen filmleri elde edilmesi sırasındaki kaplama şartları, çözelti ve katkıların oranları Tablo(3.5)'de verilmiştir.

ÖRNEK No :	Taşıyıcı Sıcaklığı	Termoçift gerilimi	Püs.Mal. Miktarı	Basınç	Taşıyıcı Bek.Süresi	Kaplama Süresi	Katkı Oranları
C5	395°C	16.2mV	10ml	0.8	2Dak.	13Dak.	%0.4 Sb %0.8 F
C7	395°C	16.3mV	10ml	0.8	2Dak.	12Dak.	Saf
C14	380°C	---	5ml	0.8	---	10Dak.	Saf
C12	380°C	---	10ml	0.8	---	20Dak.	Saf
C16	380°C	---	20ml	0.8	---	30Dak.	Saf
C19	385°C	---	6ml	0.8	---	11Dak.	%0.3 Sb
C20	385°C	---	10ml	0.8	---	20Dak.	%0.3 Sb
C40	390°C	14,9mV	5ml	0.8	2Dak.	7Dak.	%0.2 F
C35	400°C	16,4mV	10ml	0.8	2Dak.	25Dak.	%0.2 F
C38	400°C	16,4mV	10ml	0.8	2Dak.	19Dak.	%0.2 F
C47	400°C	16,4mV	5ml	0.8	3Dak.	9Dak.	%0.8 Sb %0.1 F
C42	388°C	15mV	10ml	0.8	2Dak.	17Dak.	%0.8 Sb %0.1 F
C43	390°C	15,2mV	15ml	0.8	2Dak.	24Dak.	%0.8 Sb %0.1 F
C44	390°C	15,1mV	20ml	0.8	2Dak.	40Dak.	%0.8 Sb %0.1 F
C48	400°C	16,3mV	5ml	0.8	3Dak.	10Dak.	%0.4 F
C49	400°C	16,3mV	10ml	0.8	3Dak.	17Dak.	%0.4 F
C52	420°C	16,7mV	11ml	0.8	3Dak.	18Dak.	%0.4 F
C50	400°C	16,3mV	15ml	0.8	3Dak.	24Dak.	%0.4 F

Tablo.3.5

3.5.1.FİLMLERİN KARE DİRENÇLERİNİN ÖLÇÜLMESİ

Elde edilen saydam-iletken SnO_2 filmlerin öz dirençleri "DÖRT NOKTA TEKNİĞİ" ile ölçülmüştür. Bu tekniği teorik açıdan inceleyen L.B.Valdes.(1954) [12] bu tekniğin uygulanışına ait bilgileri vermektedir. Bu teknikle kare direnç ölçümleri yapılan nokta probunun elektrotları film yüzeyine temas ettirilerek ölçüm yapılmaktadır(Sekil.3.5.1). Elektrotların dış iki ucuna sabit akım kaynağı bağlanarak 1mA şiddetinde I akımı geçirilmiş ve iç iki uç arasında düşen V potansiyeli ölçülmüştür. Ölçülen I akımı ve V potansiyeli, L.B.Valdes in (3.5.1) ifadesi kullanılarak hesaplanmıştır.

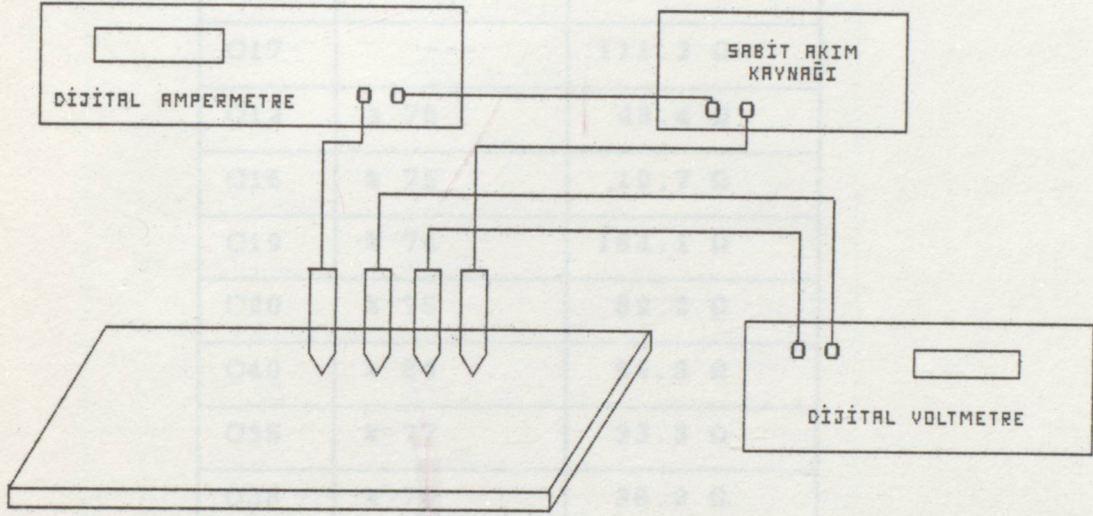
Geçen akım KEITLEY marka 616 model dijital elektrometre ile ve iç iki uç arasında düşen potansiyel ise KIKUSUI marka DME 1400 model dijital multimetre ile ölçülmüştür.

$$R = \frac{\rho}{d} = \frac{\pi}{\ln 2} * \frac{V}{I} = 4.53236 * \frac{V}{I} \quad (3.5.1)$$

Saydam-iletken SnO_2 filmlerin kare dirençleri, filmlerin farklı bölgelerinde ölçülmüş ve (3.5.1) bağıntısından hesaplanan kare direnç değerlerinin ortalamaları alınarak Tablo.3.5.1'e işlenmiştir.

Çalışmamızda elde edilen saydam-iletken kalay oksit filmlerin iletkenliklerinin kalınlıklara bağlı değişimi incelenmek istenmiş fakat filmlerin kalınlığı doğru olarak belirlenemediğinden bu konuya girilememiştir. Filmlerin kalınlıklarının doğru olarak ölçülememe sebebi, taratışma

bölümünde ayrıntılı olarak anlatılmaktadır.



Sekil.3.5.1.Dört nokta probunun prensib şeması

Kaplama işlemi sırasında çok sayıda parametrenin kaplanan filmin kalınlığını etkilemesi nedeniyle, püskürtülen malzeme miktarıyla film kalınlığı arasında bir bağıntı kurmak olası değildir. Film kalınlıklarının belirlenememesi sebebiyle filmlerin 400-800nm dalga boyu arasındaki ortalama geçirgenlikleri ile ortalama kare direnç değerleri, Tablo.3.5.1'de verilmiştir.

ÖRNEK No:	ORTALAMA GEÇİRGELİK	KARE DİRENÇ
C5	% 79	200 Ω
C7	% 80	280 Ω
C14	% 77	121.2 Ω
C17	---	111.2 Ω
C12	% 78	43.4 Ω
C16	% 75	19.7 Ω
C19	% 74	184.1 Ω
C20	% 75	82.2 Ω
C40	% 80	96.3 Ω
C35	% 77	33.3 Ω
C38	% 76	38.2 Ω
C47	% 81	65.4 Ω
C42	% 79	102.1 Ω
C43	% 75	40.8 Ω
C44	% 74	15.5 Ω
C48	% 81	145.1 Ω
C49	% 79	42.4 Ω
C52	% 76	31.5 Ω
C50	% 77	34.7 Ω

Tablo.3.5.1

3.5.2. FİLMLERİN OPTİK GEÇİRGENLİKLERİNİN ÖLÇÜLMESİ

Elde edilen Saydam-iletken SnO_2 filmler, Fakültemiz Kimya Bölümünde bulunan, 300-900 nm aralığında ölçüm yapabilen Philips marka PU8700 series UV/Vis Spectrophotometer ile hava

referans alınarak 400-800nm aralığında ölçülmüştür. Ölçümler sırasında spektrofotometrenin ayar konumları Tablo.3.5.2'de verilmiştir.

Mode %T	
Star	400.0 nm
Stop	800.0 nm
Bandwith	1.0 nm
Scan Speed	250 nm
Smoothing	NONE
Peak Table	ON
%T High	%100.0
%T Low	%0.0
Cycle Time	CONTINUOUS

Tablo.3.5.2

Filmlerin ve taşıyıcı olarak seçilen (1) numaralı mikroskop laminanın , hava referans alınarak ölçülen dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik eğrileri EKLER kısmında verilmiştir.(Grafik 2-13)

3.5.3.SnO₂ FİLMLERİN YAPISAL AÇIDAN İNCELENMESİ

Elde edilen SnO₂ filmlerin yapıları, Hacettepe Üniversitesi Fizik Bölümünde, bulunan GENERAL ELECTRIC marka XRD 700-SPG 2 model X ışını spektro-gonyometresi ile kırınım analizi yapılarak belirlenmiştir. X ışını gonyometresinden elde edilen sonuçlar grafik olarak EKLER kısmında verilmiştir.

Elde edilen saydam-iletken kalay oksit (SnO_2) filmlerin ölçümleri sırasında X ışını gonyometresinin ayar konumları Tablo.3.5.3.1'de verilmiştir.

X ışını kaynağı	Cu/K-Ni filitre
X ışını dalga boyu	1,54050 Å
Kollimatör açıklığı	3°
Slit genişliği	0,2°
Tarama hızı	2°/dakika
Tüp gerilimi	45 Kv
Filamam akımı	10 mA
Skala	1 K lineer

Tablo.3.5.3.1

Bu grafiklerden hesapladığımız farklı kristalografik düzlemlerdeki x ışını yansıma şiddetlerinin normalize değerleri ile doğal cassiterite'nin ASTM verileri karşılaştırılmalı olarak Tablo.3.5.3.2'de verilmiştir.

d(Å)	(hkl)	C16	C38	C43	C44	C50	cassit
3.351	(110)	8	---	---	---	---	100
2.644	(101)	32	100	100	67	100	81
2.369	(200)	20	28	21	14	12	24
1.765	(211)	84	50	23	33	31	63
1.498	(301)	100	64	24	100	44	15

Tablo.3.5.3.2

4. TARTISMA ve SONUÇ

Saydam-iletken SnO_2 filmleri (püskürtme yoluyla prohidroliz) elde eden ve özelliklerini inceleyen J.C.MANIFACIER ve J.P.FILLARD [12] en önemli etkinin taşıyıcıdan ve taşıyıcıların kaplandığı sıcaklıktan geldiğini belirtmektedirler. Bu araştırmacılar soda camı taşıyıcılarda SiO_2 oranının %70-75 in altına düşmesinin ve NaO_2 oranının %15 in üzerine çıkmasının filmler üzerinde etkili olduğunu belirtmektedirler. 450°C üzerindeki sıcaklıklara çıkıldığında, alkali iyonlarının filmler içine difüzenmesi sonucu filmlerin optik geçirgenliklerinin, öz dirençlerinin ve yapısal özelliklerinin bozulduğunu söylemektedirler.

Saydam-iletken Sn_2 filmleri, püskürtme tekniği ile elde eden C.S.AKÇİZ de [10] soda camı taşıyıcılarında 380°C sıcaklık limiti üzerine çıkılmaması gerektiğini belirtmektedir. Buna sebep olarak, kaplama işlemi sırasında 400°C sıcaklığın üzerinde yumuşama noktasına gelen soda camının içindeki alkali iyonların n-tipi bir yarı iletken olan SnO_2 filmlerinde p-tipi katkı davranışı gösterdiğini, dolayısıyla filmlerin öz dirençlerinde azalmaya, kusurlu yapıda oluşmalarına ve puslu bir görünüm almalarına neden olduğunu belirtmektedir. Ayrıca adı geçen araştırmacı pyrex taşıyıcılar üzerine kapladığı SnO_2 filmlerde katkıların (200) tercihli yönlenmesini kolaylaştırdığını açıklamaktadır.

SnO_2 filmleri kimyasal buhar gönderme yoluyla elde eden ve fiziksel özelliklerini inceleyen N.SRINIVA [14] taşıyıcı

sıcaklığının, filmlerin kalınlığı ve kristal yapıları üzerinde etkili olduğunu, düşük taşıyıcı sıcaklıklarında elde edilen filmlerin amorf olarak kaplandığını söylemektedir. Buna ek olarak taşıyıcı sıcaklığının düşük tutulması halinde filmlerin daha ince kaplandığını belirtmektedir.

Taşıyıcı sıcaklığının soda camları için önerilen 380-410°C aralığında tutulmasına karşılık, farklı ülkelerdeki firmaların ürettiği soda camı lamalar üzerinde oluşturduğumuz filmlerin farklı özellikte kaplanma nedenleri araştırıldı. Yapı analizlerinden (1) nolu Çin malı soda camı lamda Na_2O oranının düşük (%13.98), yanısıra Al_2O_3 oranının yüksek (%2.82) olmasının taşıyıcının yumuşama sıcaklığını yükselttiği ve buna bağlı olarak alkali iyonlarının kaplama sıcaklığında filmler içine katkılanma olasılığını azalttığı sonucuna varılmıştır.

Elde edilen filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik eğrilerine çizilen zarflar yardımıyla film kalınlıklarının hesaplanmasına çalışılmıştır[15].

Hesaplanan kalınlıkların sağlıklı sonuçlar vermediği belirlenmiş ve önceden verilen kalınlıklara göre teorik eğriler çizilerek bu teorik eğrilerden tekrar kalınlık hesabı yapılmıştır[18]. Çizilen teorik eğrilerin, dalga boyuna 4nm, optik geçirgenliğine %0.6 ve taşıyıcı optik geçirgenliğine %0.6 hata payı verilerek, kalınlık ile olan değişimleri incelenmiştir. Dalga boyu okunmasındaki 1nm'lik hatanın kalınlığı, 18nm; optik geçirgenlik okumasındaki

%0.1'lik hatanının, kalınlığı 10nm; taşıyıcı optik geçirgenliğindeki %0.1'lik okuma hatasının, kalınlığı 5nm mertebesinde değıştirdiğı gözlenmiştir. Hata hesapları elde edilen filmler için de yapılmış, dalga boyu ile optik geçirgenlikte yapılabilecek okuma hatalarının teorik eğrilerdekilerle aynı mertebede olduğu ve taşıyıcının optik geçirgenliğindeki %0.1'lik okuma hatasının film kalınlığını %50 mertebesinde değıştirdiğı tesbit edilmiştir. Bunun nedeninin taşıyıcının dalga boyuna bağılı optik eğrisinden tespit edilen (Grafik.1) taşıyıcı absorbsiyona bağılı olduğu sonucuna varılmıştır.

Kalınlık hesaplamasındaki hata oranının yüksek olması nedeniyle filmlerin kalınlıkları ve buna bağılı olarak öziletkenlikleri hesaplanamamıştır.

Elde edilen SnO_2 filmlerin kare dirençleri kalınlıkla değıştiğinden, katkılarla kare dirençlerin değışimi hakkında bir kanıya varmak için kaplama şartları değıştirilmeden ve aynı miktarda malzeme püskürtülerek saf ve katkılı filmler elde edilmiştir.(Grafik.2)

Elde edilen saf ve katkılı filmlerin dalga boyuna bağılı optik geçirgenlikleri aynı grafik üzerine çizdirilerek, eşit kalınlıkta olabilecek filmler karşılaştırılmıştır.

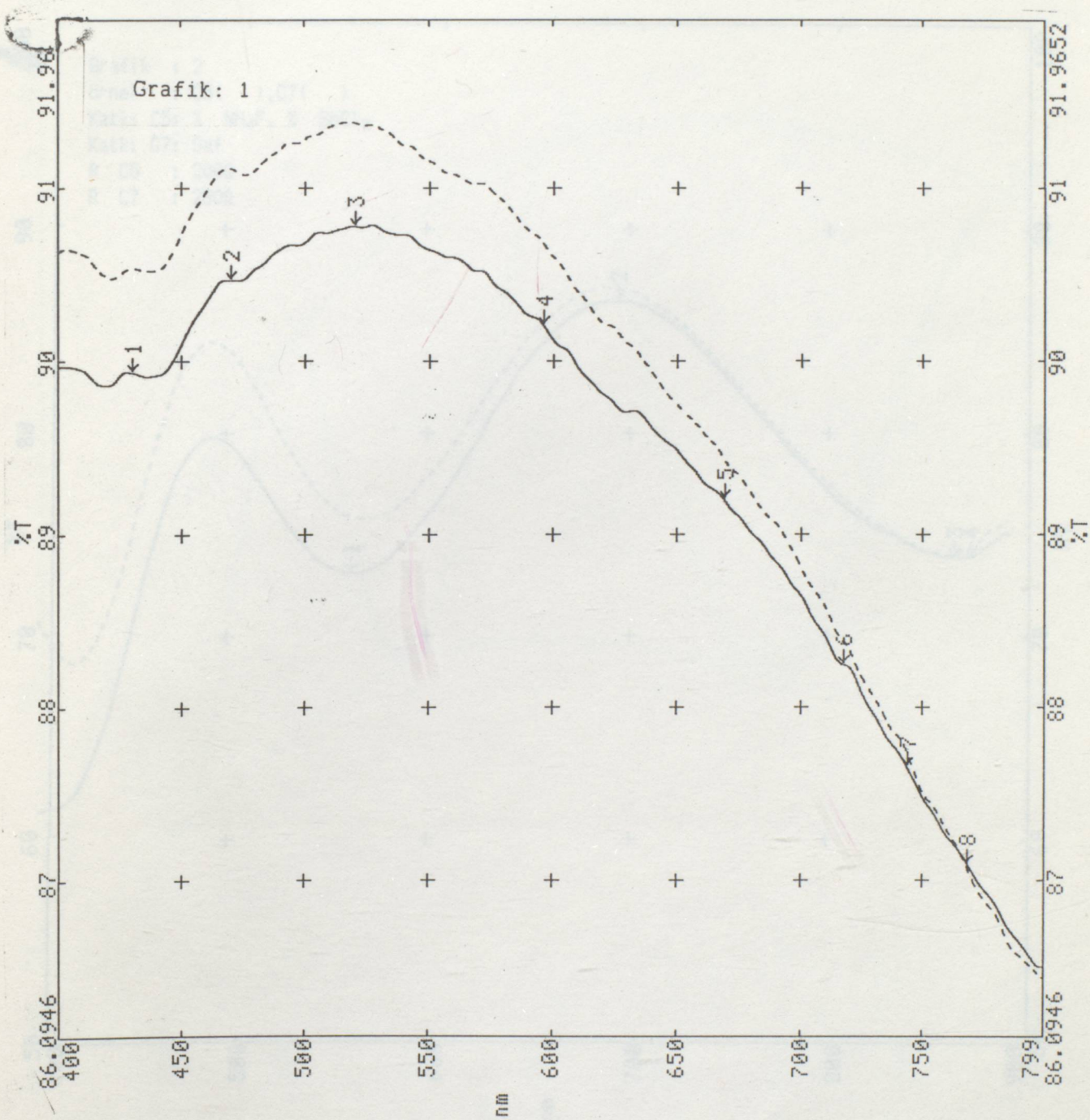
Optik geçirgenlik eğrilerinden, tepe değeri ve optik geçirgenlikleri birbirlerine yakın olanlar alınarak, bu filmlerin kalınlıklarının yaklaşık aynı mertebede olduğu kabul edilmiş ve kare dirençlerinin katkılara bağılı değışimleri hakkında bir sonuca gidilmeye çalışılmıştır[15].

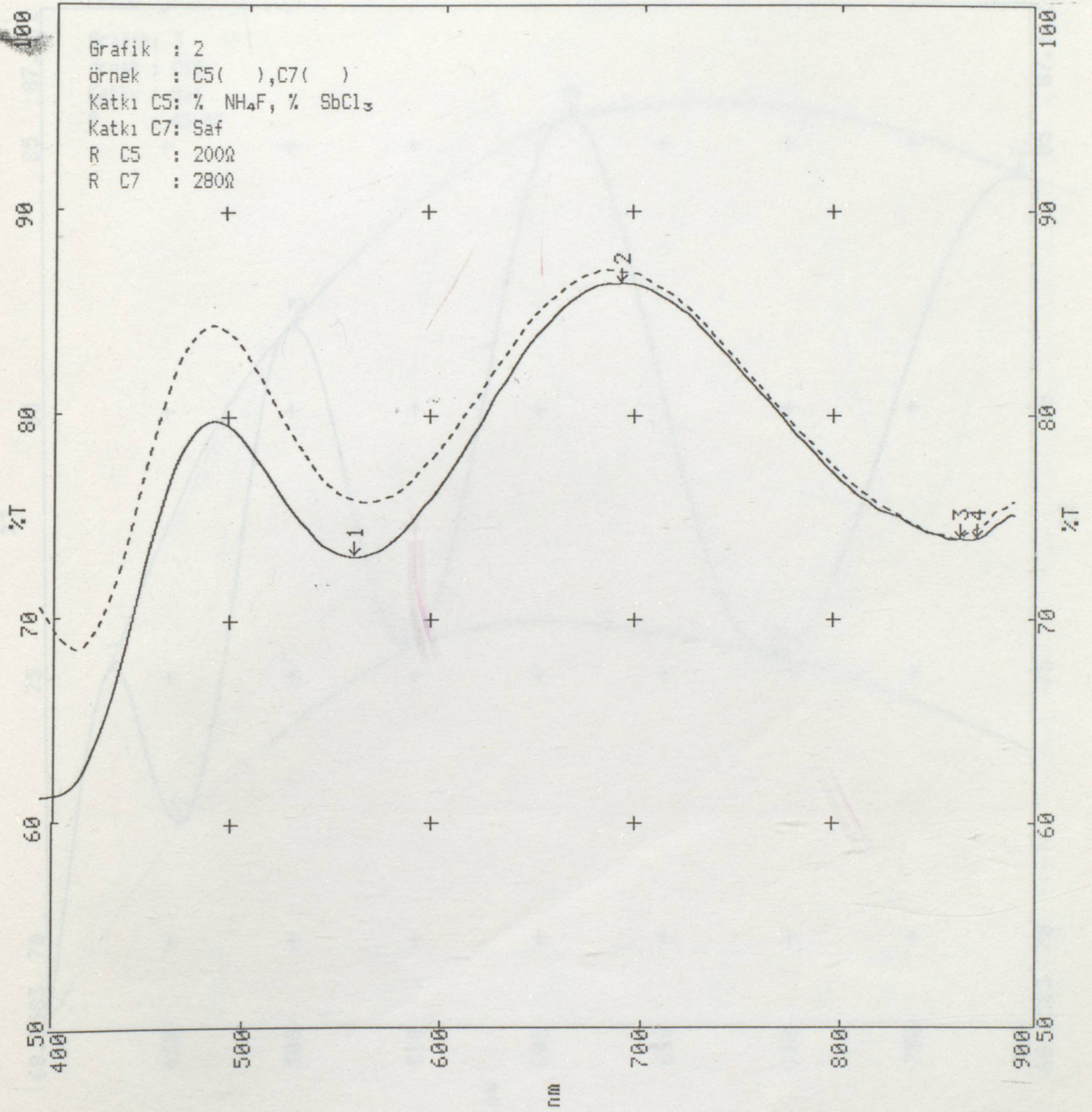
Katkılı filmlerde (C5) kare direnç değerlerinin saf filmlere (C7) göre daha düşük olduğu tespit edilmiş ve katkıların ziletkenlięi arttırdığı sonucu çıkartılmıştır.

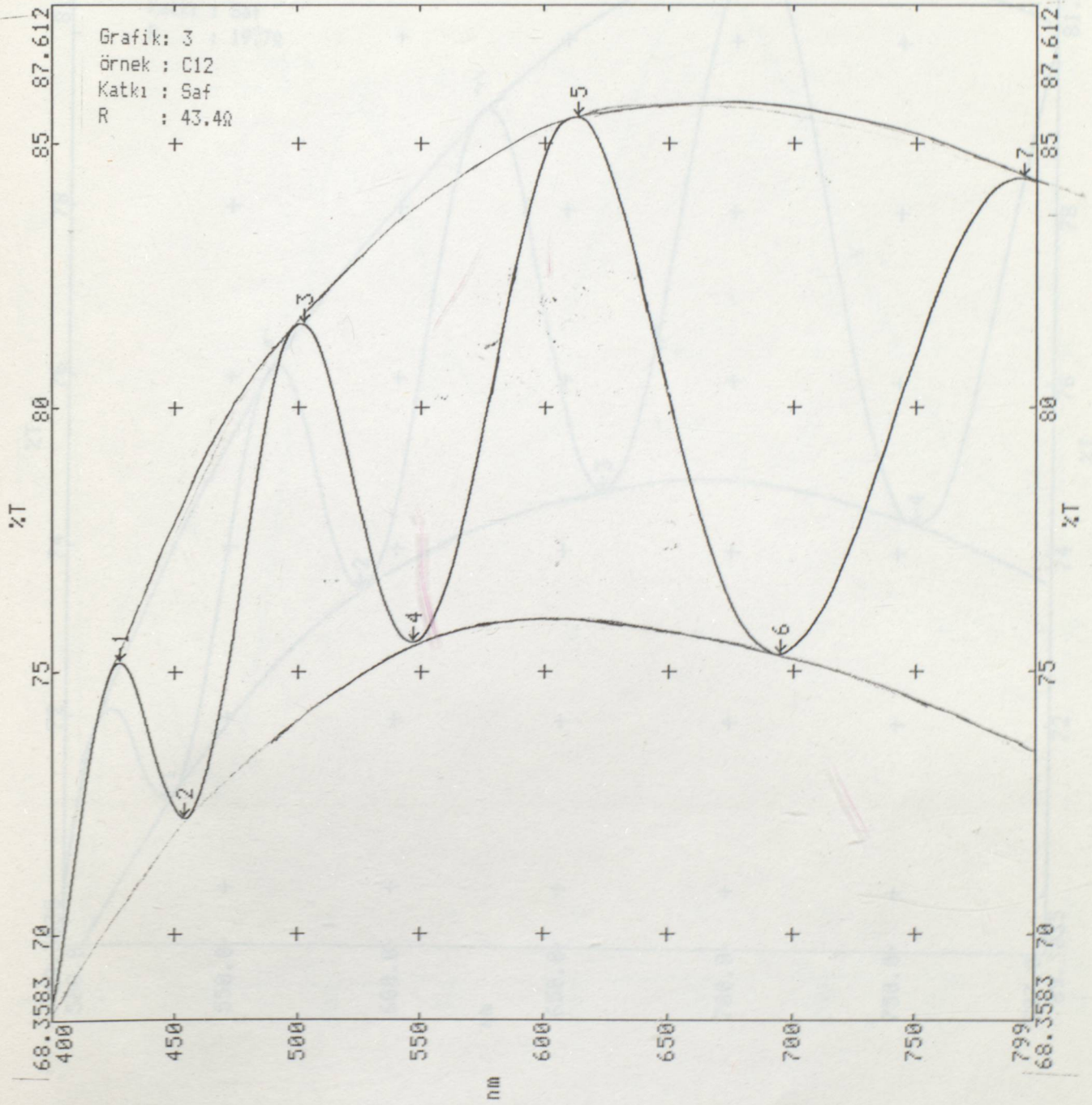
Saf ve katkılı filmlerin yapı analizlerinden, filmlerin polikristal yapıda oldukları anlaşılmış (Tablo.3.5.3.2) ve bu filmlerde (301), (211), (200) ve (101) yönlenmelerinin olduğu gözlenmiştir. (Grafik 14-18)

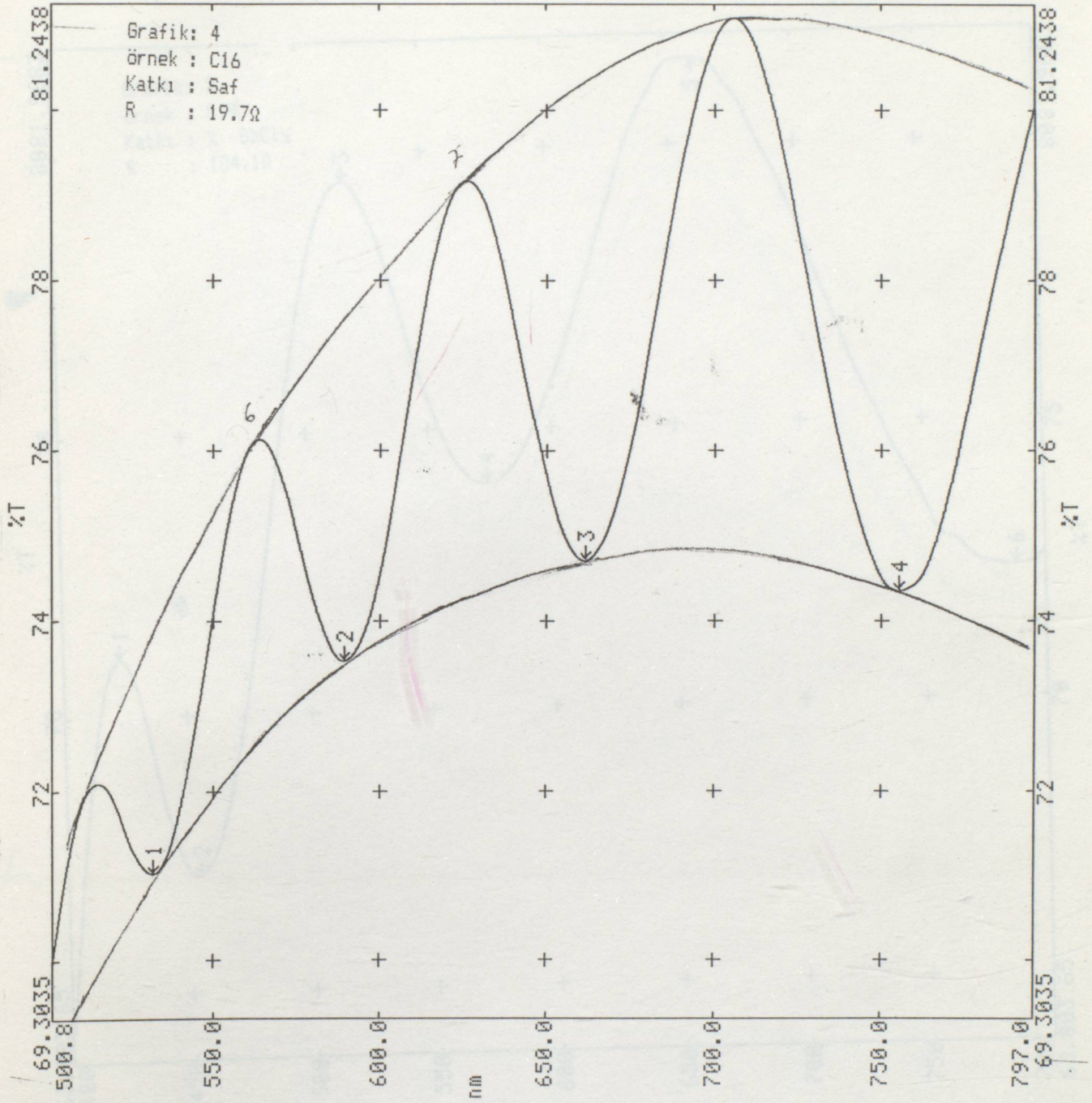
Çalışmamızda elde edilen filmler pyrex camlar üzerinde elde edilen Sn_2 filmler ile karşılaştırılmış [10] ve pyrex taşıyıcılar üzerinde oluşturulan filmlerde (200) tercihli yönlenmelerine sahip tek SnO_2 kristaller soda camı taşıyıcılarımız üzerinde elde ettiğimiz SnO_2 filmlerde tercihli yönlenme göstermemiştir.

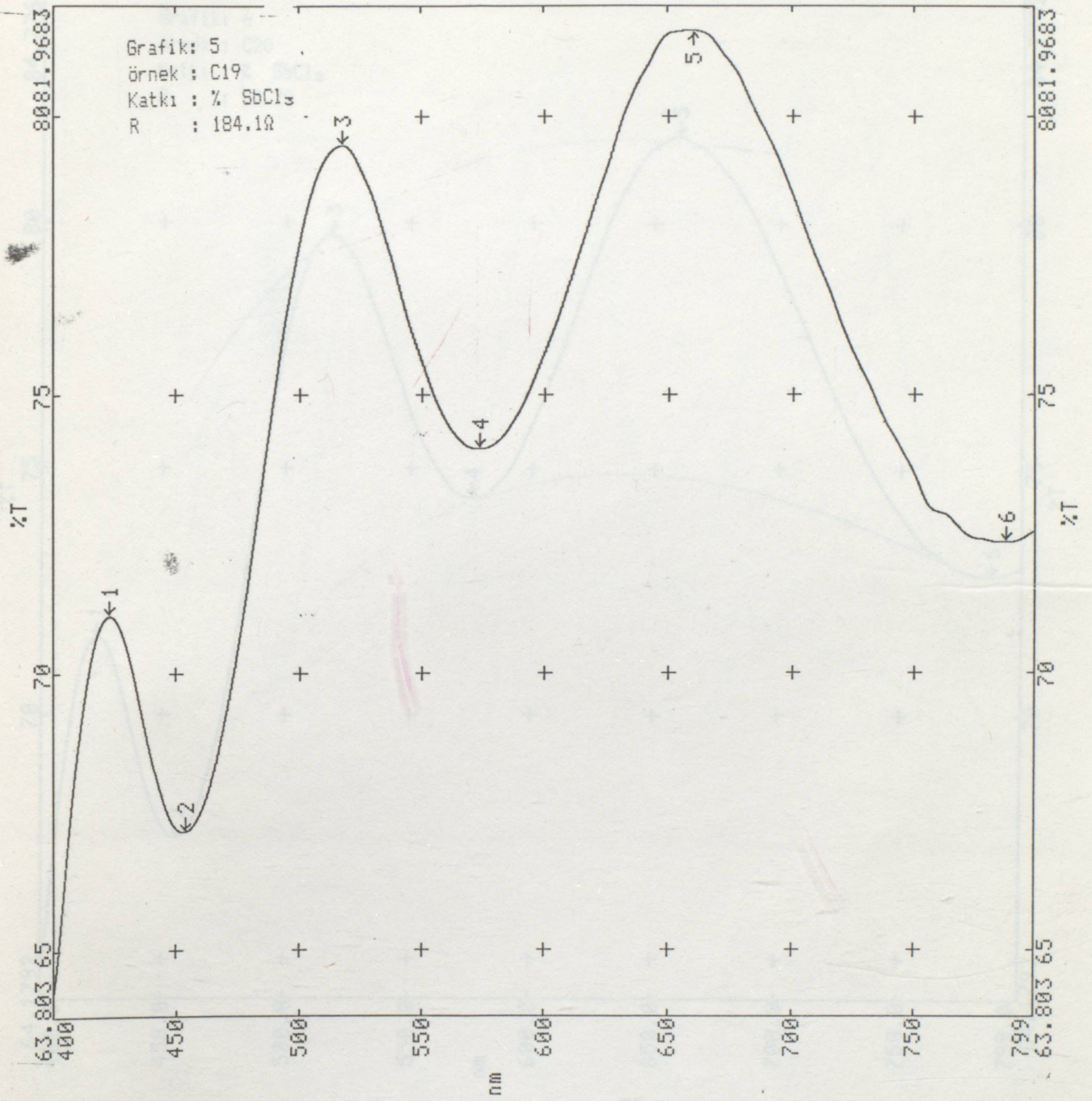


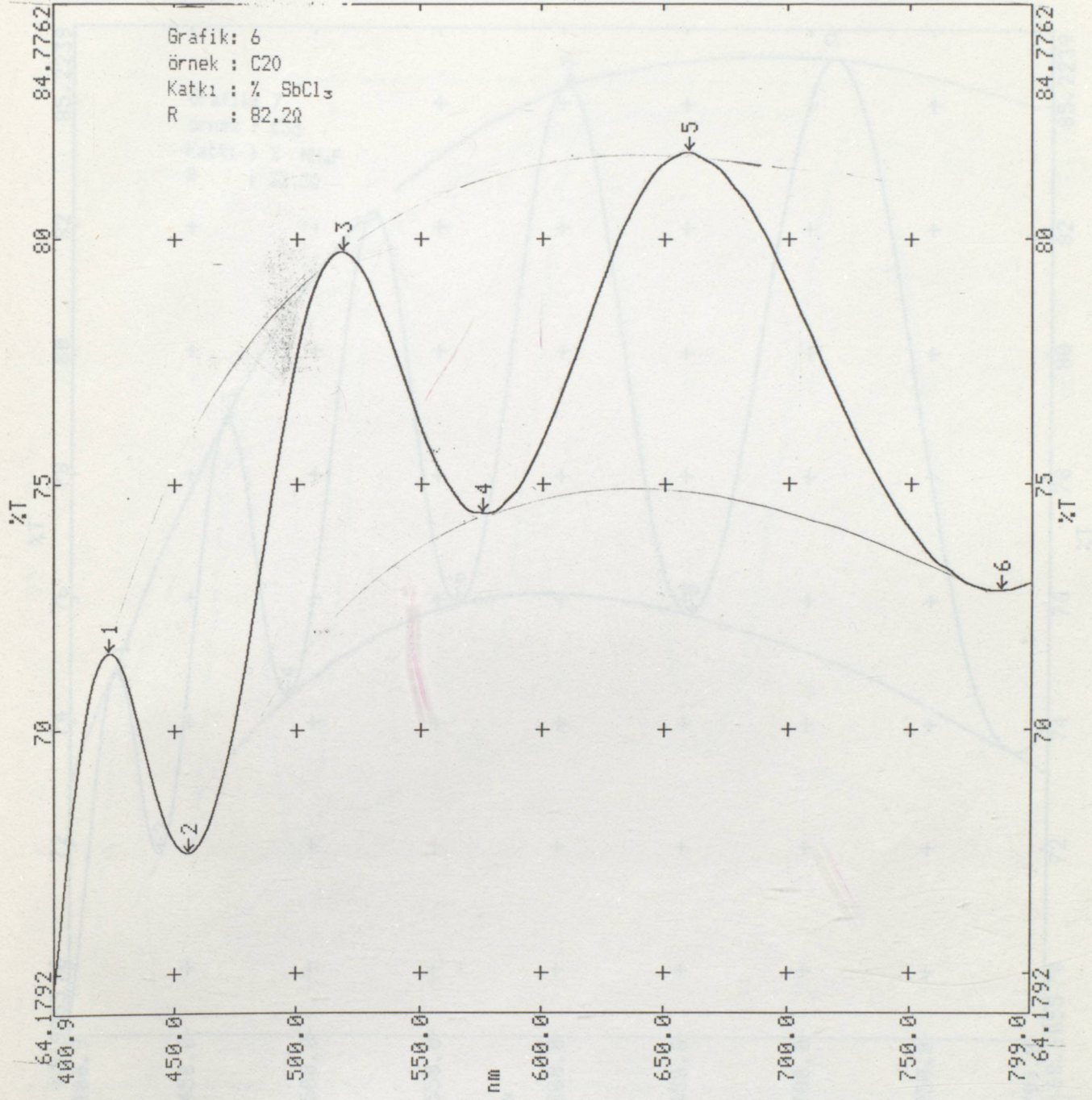


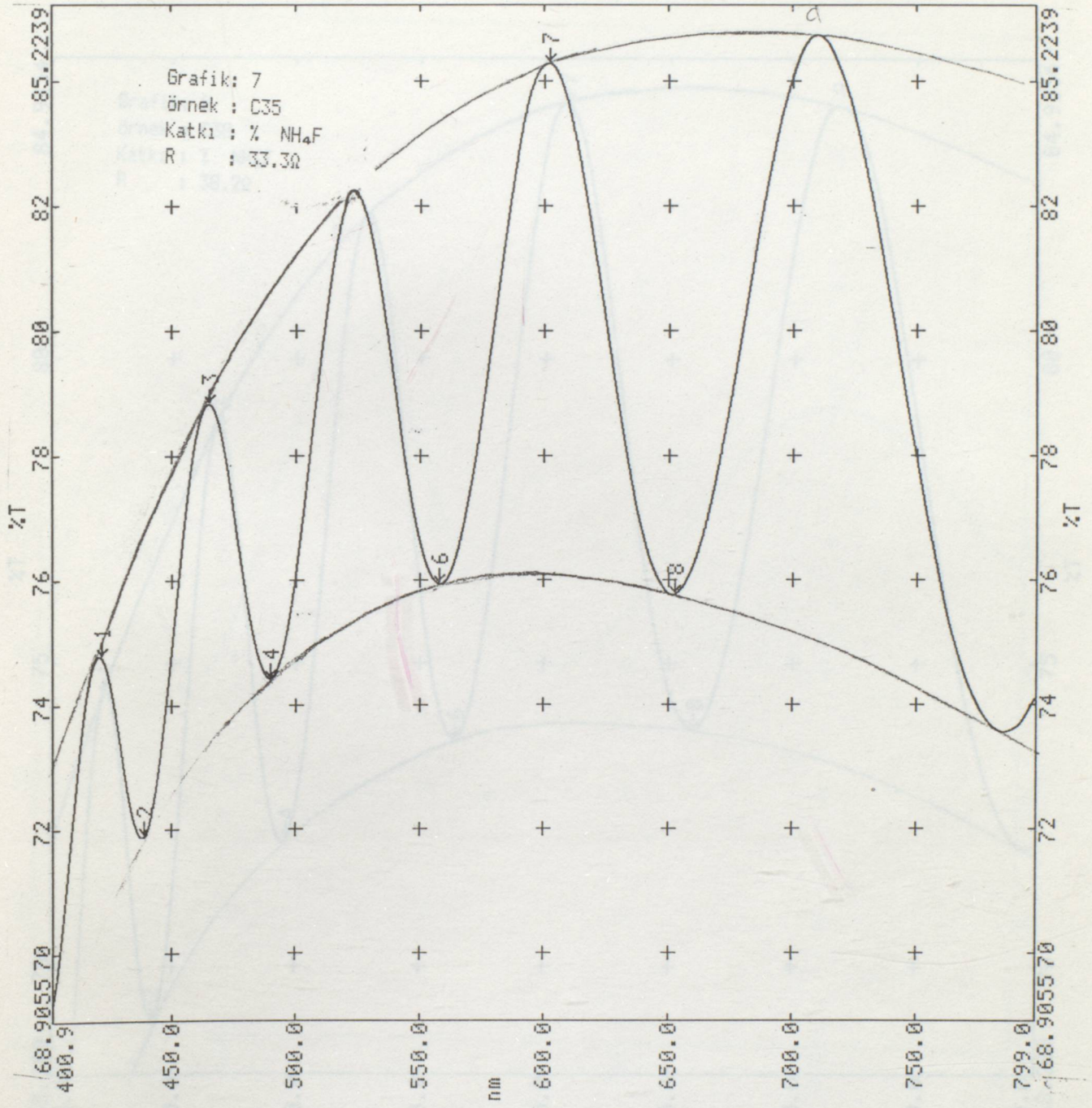


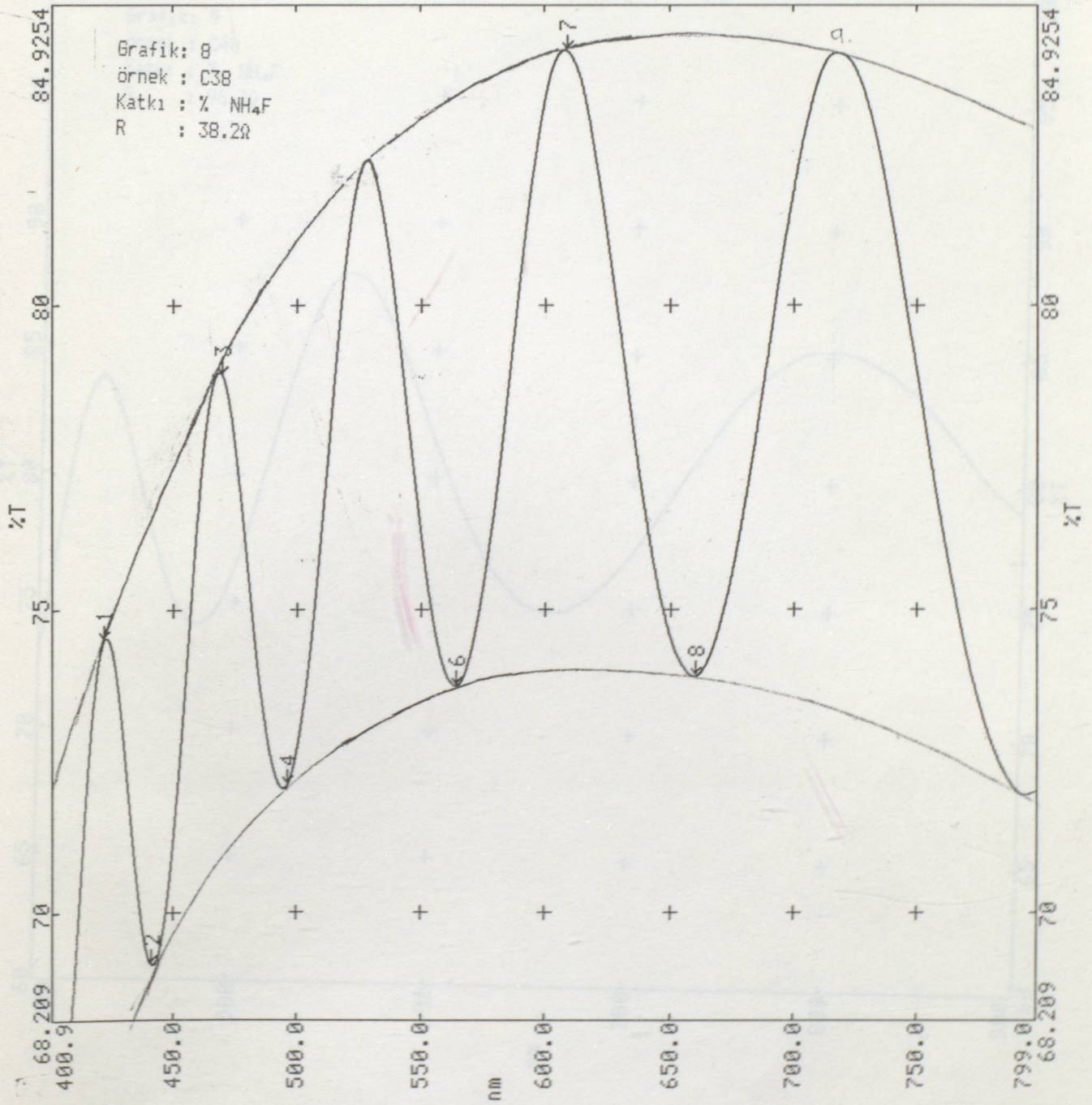


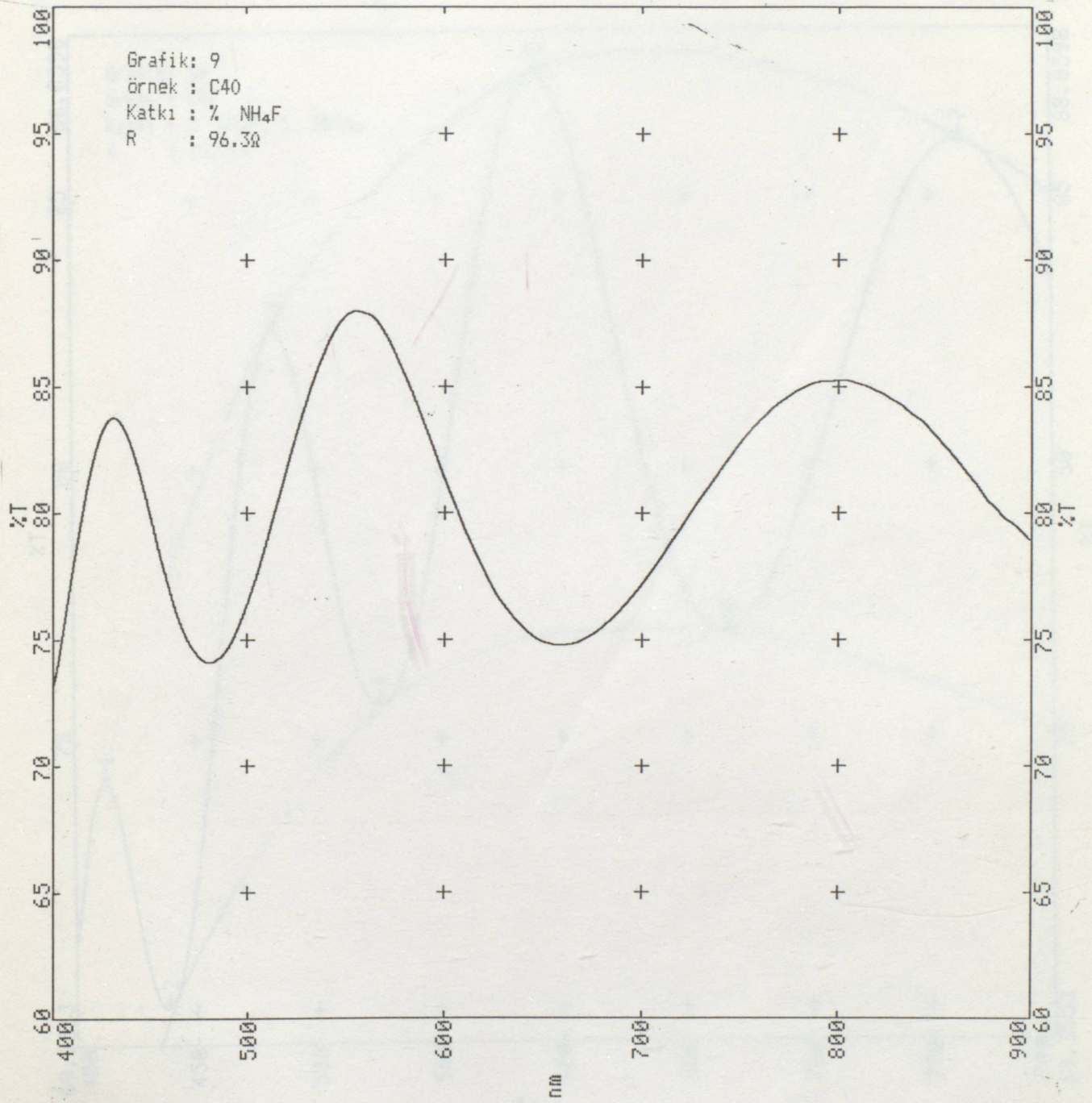


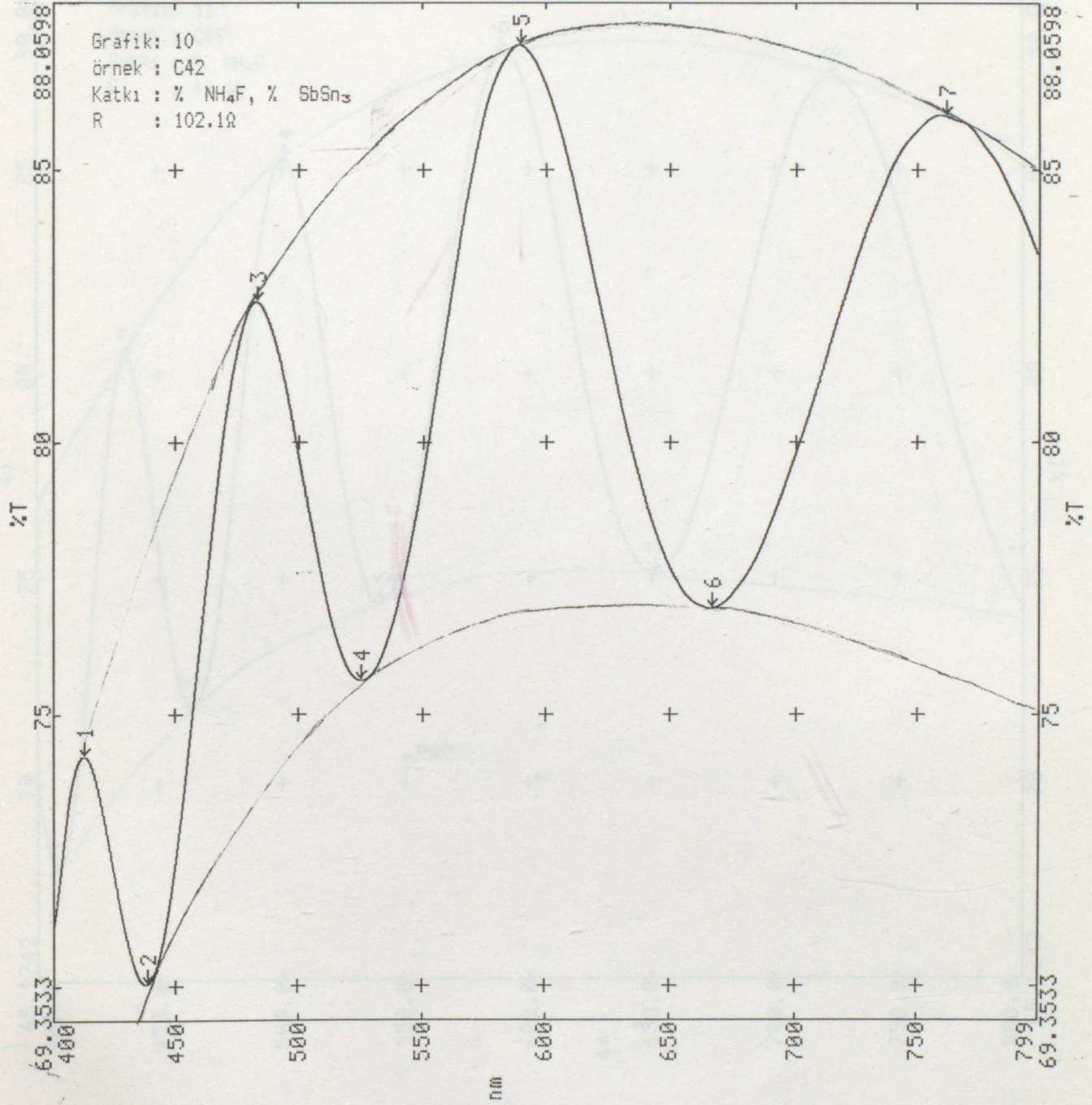


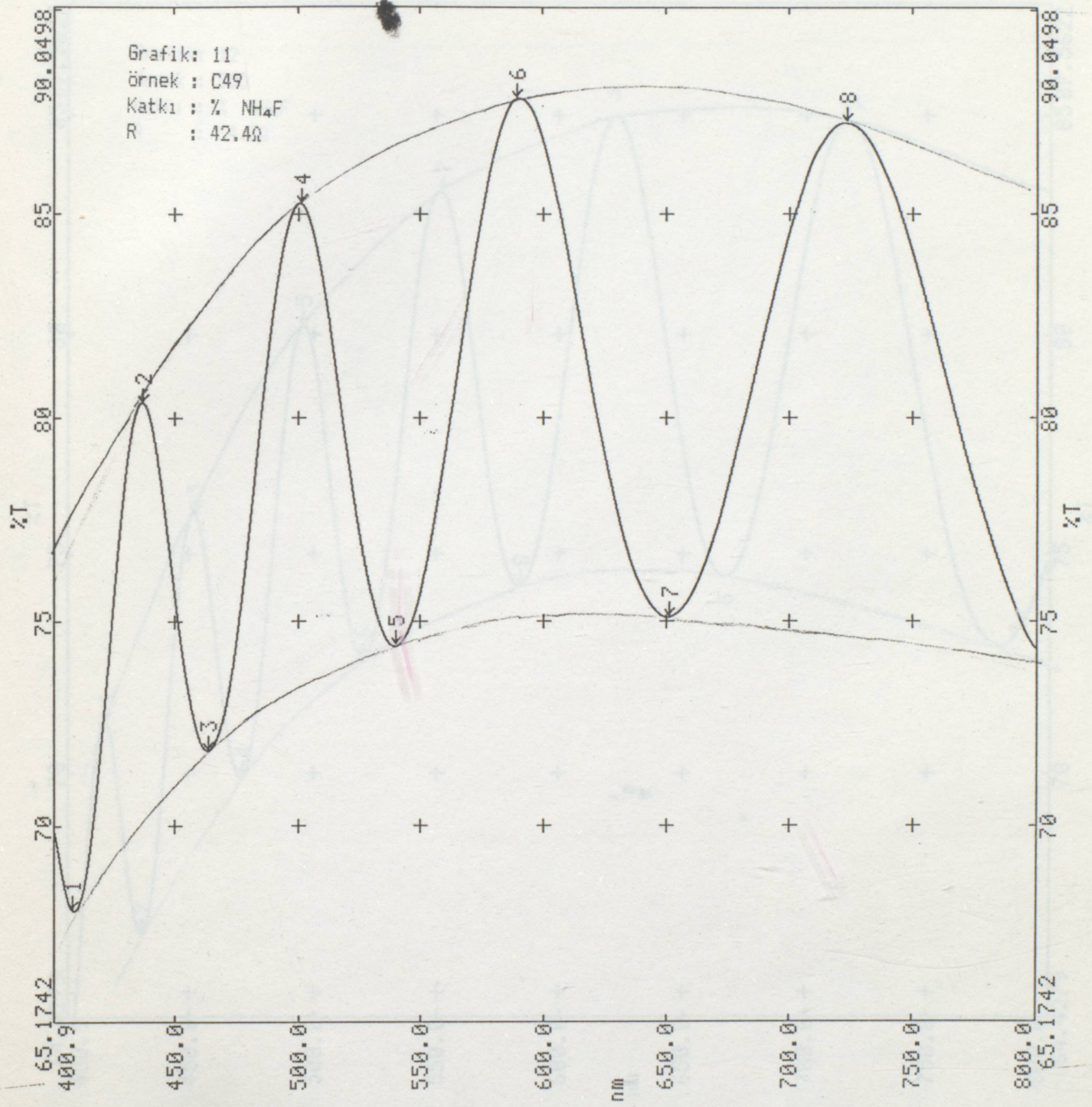


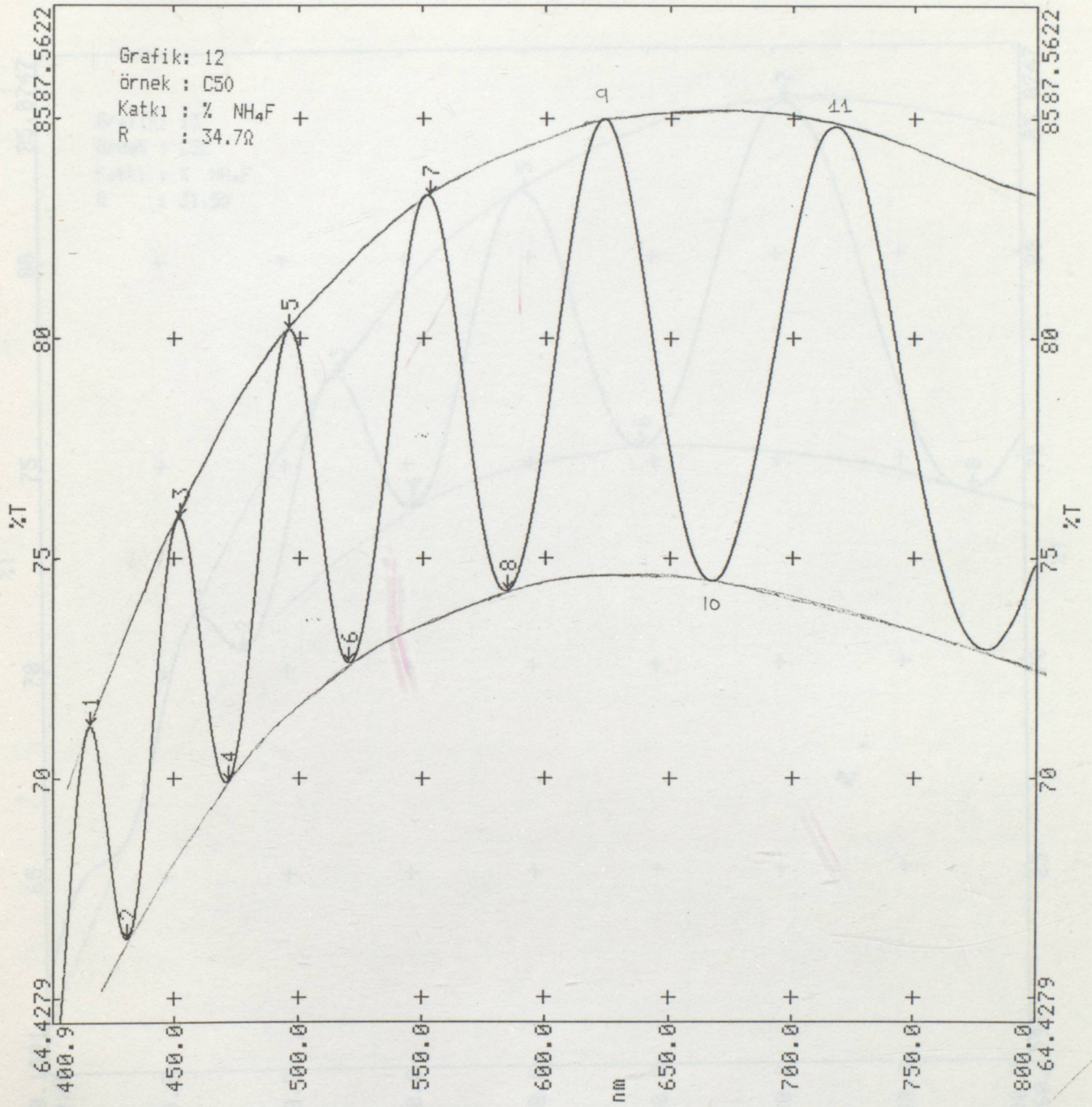


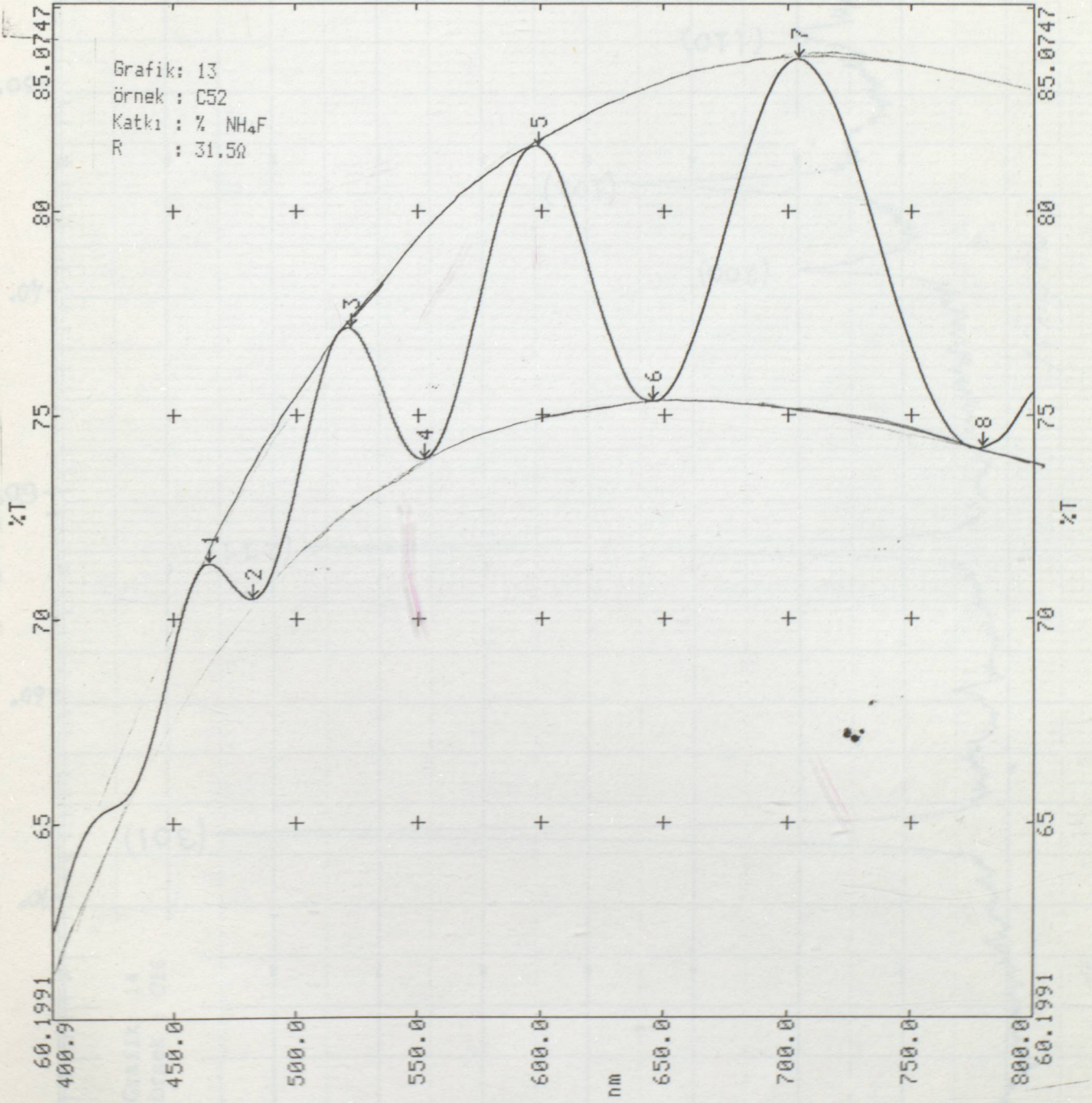


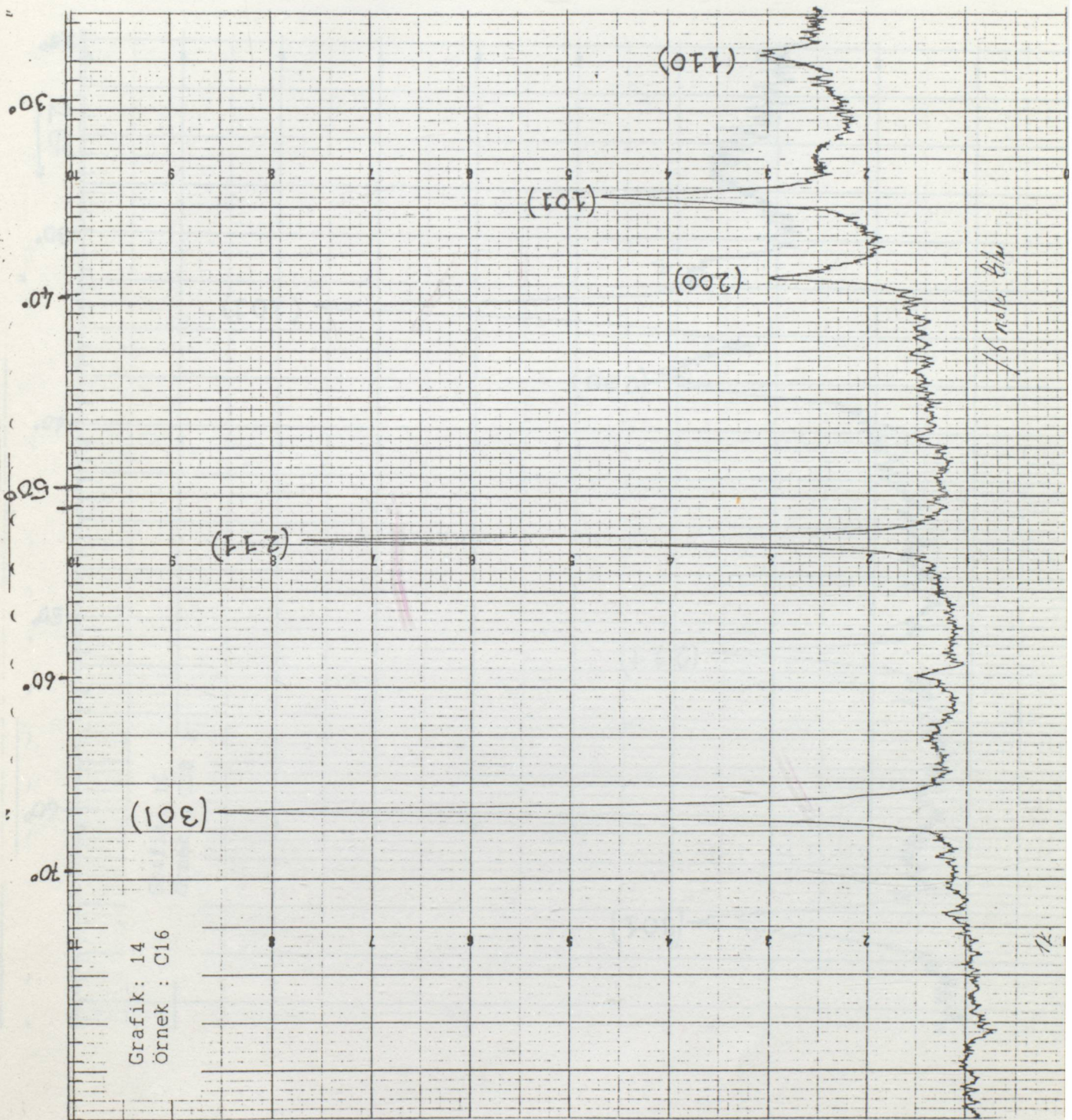


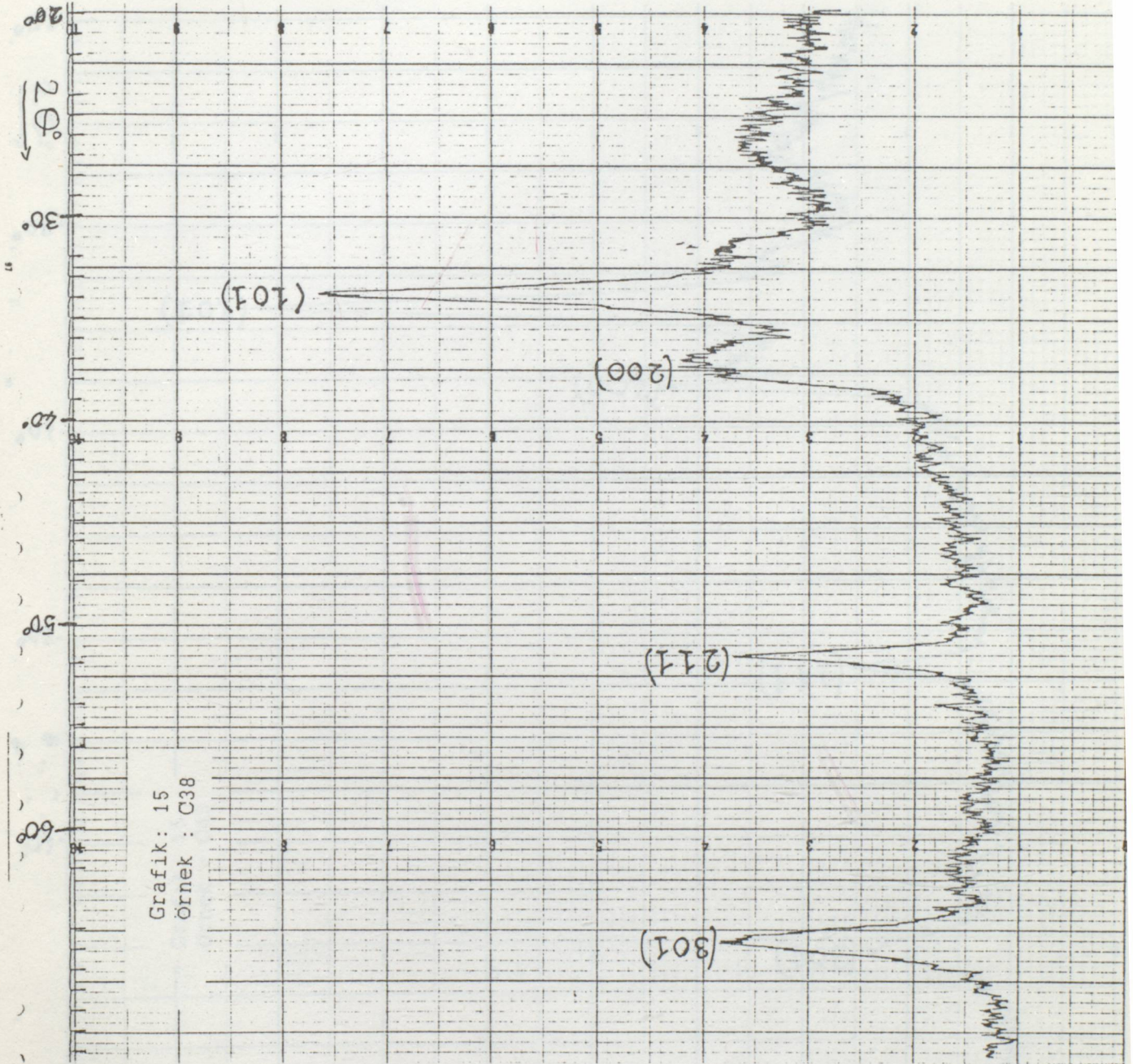


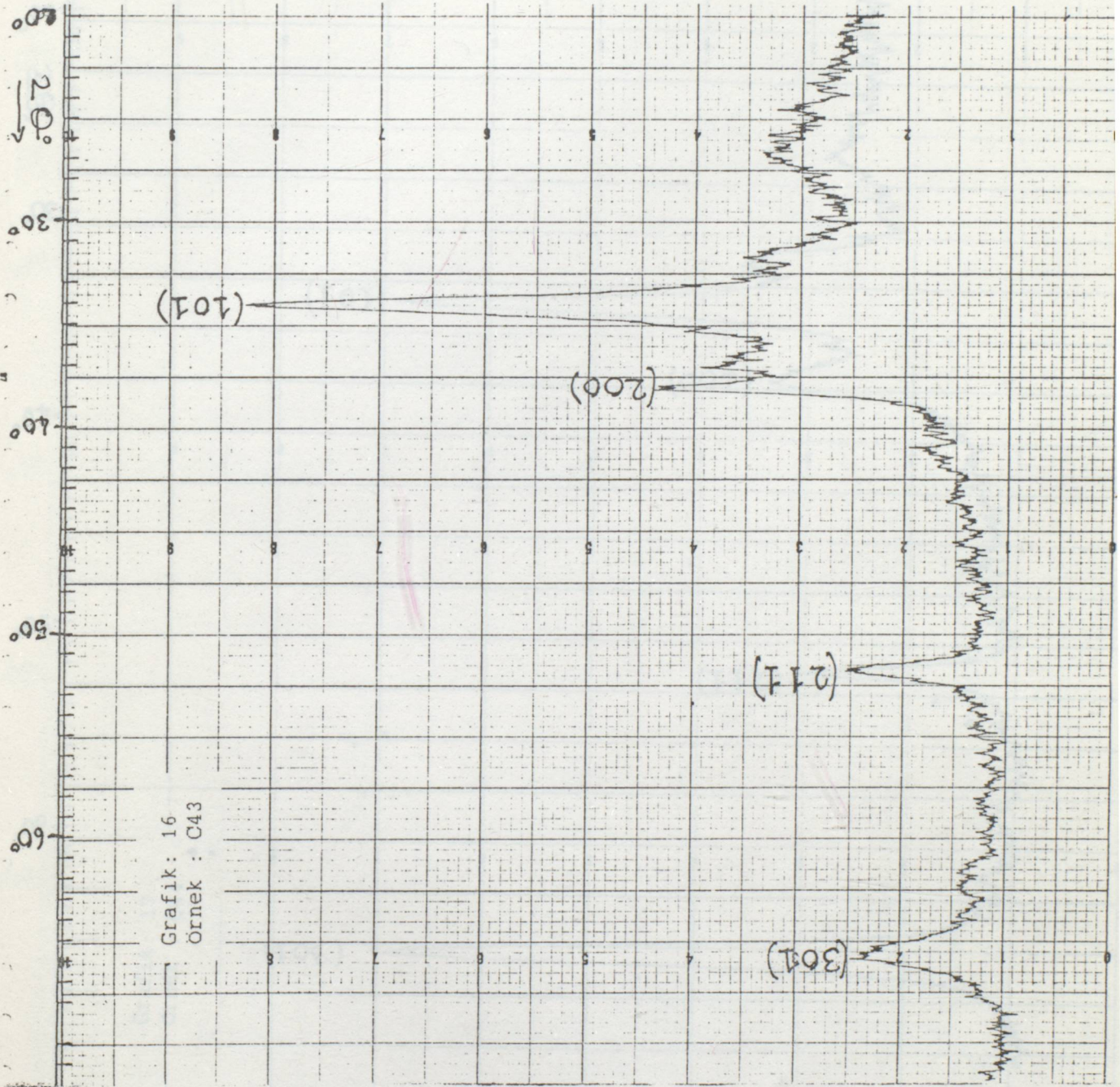


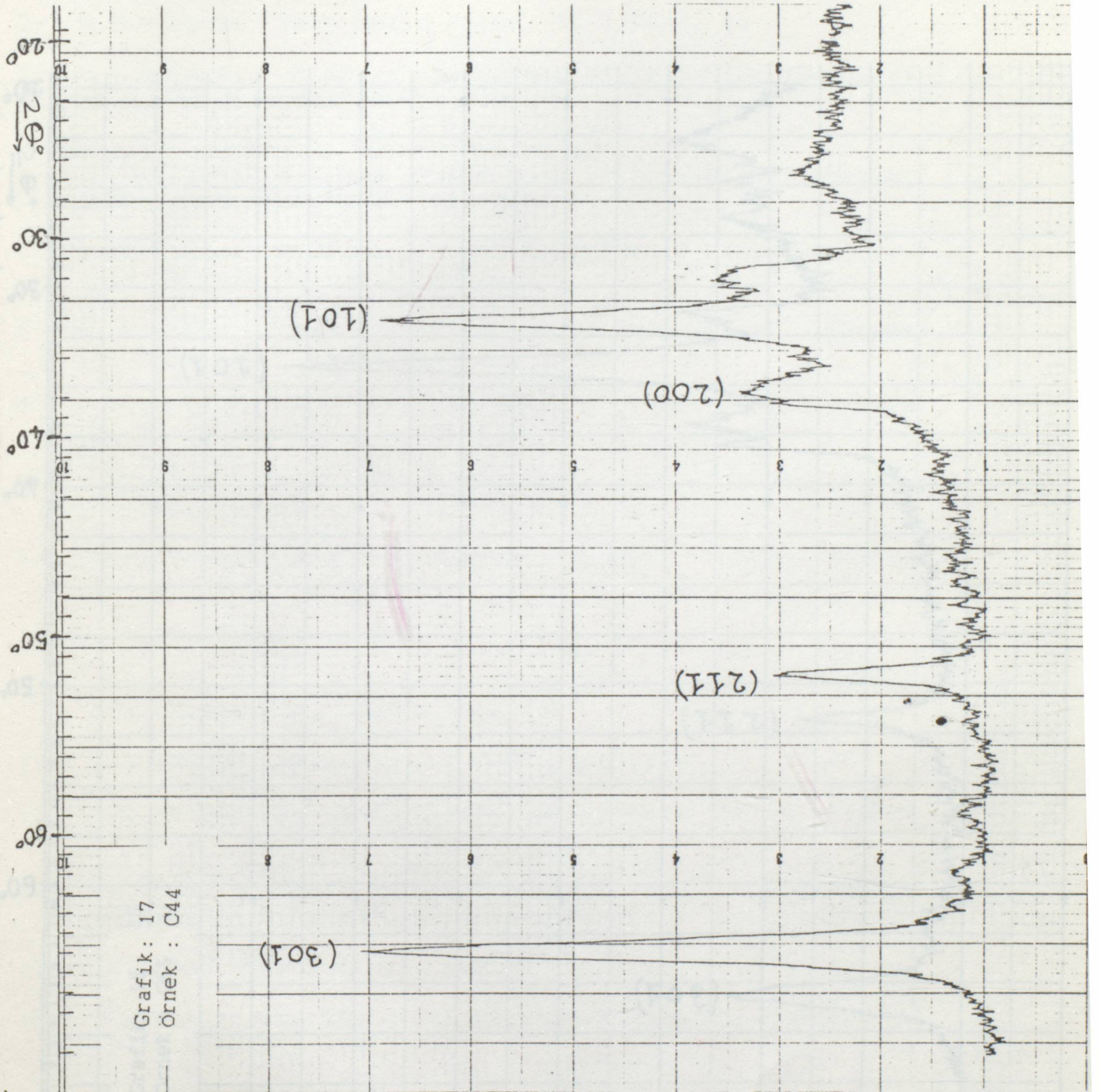






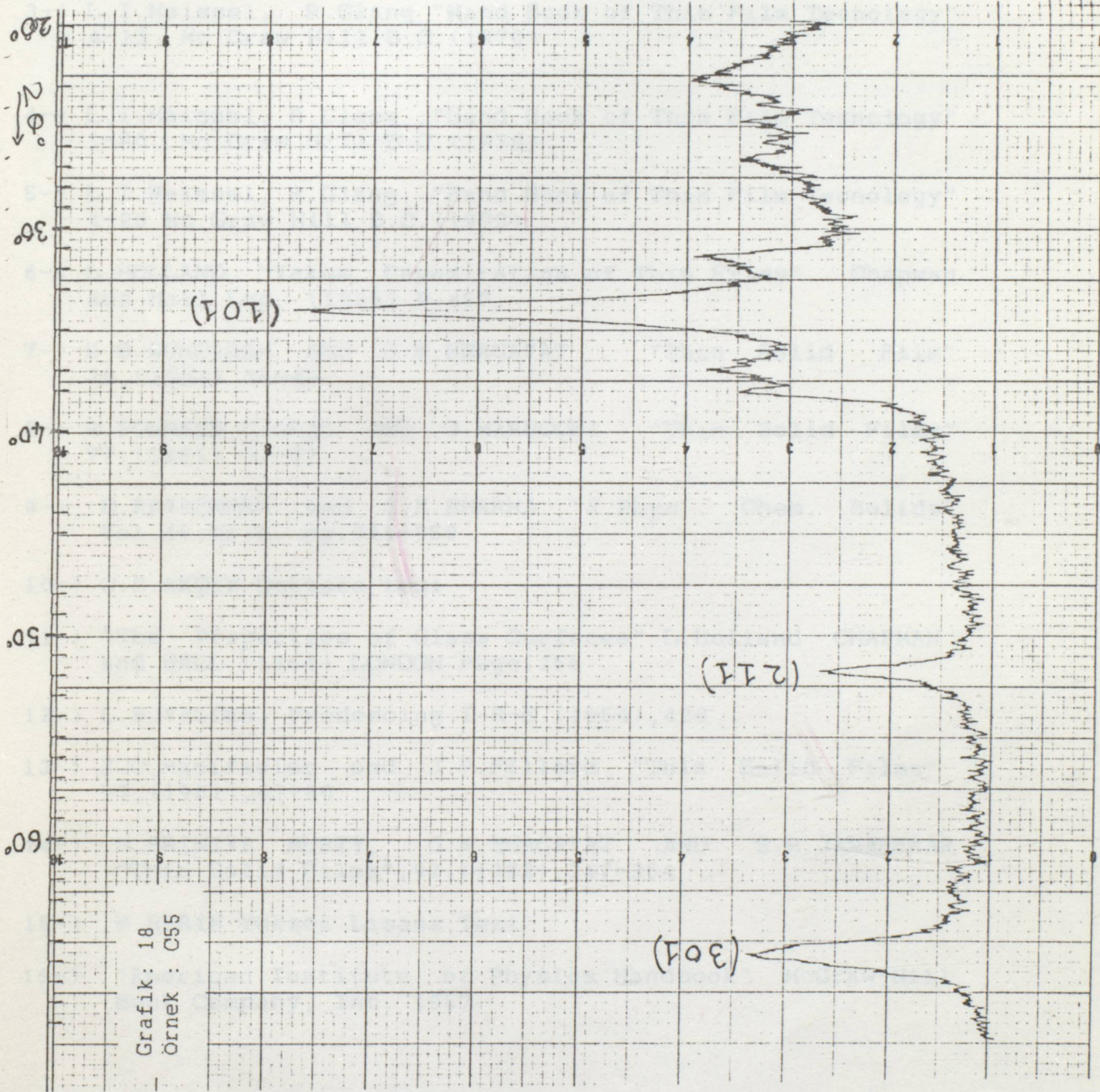






1-) L. VOLLAND, Vakum Deposition of Thin Films Chapman and Hall Ltd. (1956) S. 13.

2-) M. Mizutani, Thin Solid Films, 70 (1980), 91



Grafik: 18
Örnek : C55

KAYNAKLAR

- 1-) L.HOLLAND, Vakum Deposition of Thin Films Chapman and Hall Ltd. (1956) P.137.
- 2-) M.Mizuhashi, Thin Solid Films, 70 (1980), 91
- 3-) L.I.Maissel, R.Glang "Hand Book of Thin Film Tecnology" 4-13 Mc.Graw Hill B.C.(1970)
- 4-) L.I.Maissel, R.Glang "Hand Book of Thin Film Tecnology" 1-80 Mc.Graw Hill B.C.(1970)
- 5-) L.I.Maissel, R.Glang "Hand Book of Thin Film Tecnology" 4-28 Mc.Graw Hill B.C.(1970)
- 6-) L.HOLLAND, "Vakum Deposition of Thin Films" Chapman and Hall Ltd. (1956) P.457.
- 7-) K.B.SUNDARAM AND G.K.BHAGAVAT "Thin Solid Film" 78,(1981) 35-40
- 8-) R.POMMIER,C:GRIL AND J.MARUCCHI "Thin Solid Films" 77,(1981) 91-97
- 9-) D.RAVIENDRA and J.K.SHARMA "J.Phys. Chem. Solids" Vol.46,No:8, pp.945-950
- 10-) C.S.AKÇİZ Doktora tezi
- 11-) "The Properties of Glass Surfaces" L.Holland CHAPMAN and HALL (1964) LONDON Page.256
- 12-) L.B.VALDES, Prodeecing I-R-E (1954),420
- 13-) J.C.Manifacier and J.P.Fillard "Thin Solid Films" 77,(1981),67-80
- 14-) N.SRINIVA MURTY, G.K.BHAGAVAT AND S.R.JAWALEKAR "Thin Solid Films",92,(1982),347-354
- 15-) M.SERİN Yüksek Lisans Tezi
- 16-) "American Institute of Physics Handbook" McGraw-Hill Book Company, Inc. 1957



ÖZGEÇMİŞ

1961 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 1985 senesinde İ.Ü.Fen Fakültesi Fizik Lisans Bölümünden mezun oldu. 1986 senesinden beri Y.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

