

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME (PVD)
METODU İLE KALAY OKSİT (SnO₂)
FİLMLERİN ÜRETİLMESİ VE MEKANİK
ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

Seher TAŞ ANLI

Mayıs, 2019
İZMİR

**FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME (PVD)
METODU İLE KALAY OKSİT (SnO₂)
FİLMLERİN ÜRETİLMESİ VE MEKANİK
ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ**

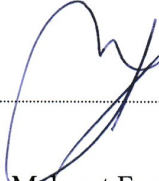
**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Doktora Tezi
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

Seher TAŞ ANLI

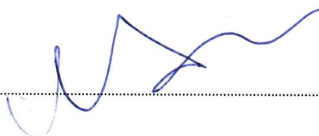
**Mayıs, 2019
İZMİR**

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

SEHER TAŞ ANLI, tarafından DOÇ. DR. MEHMET FARUK EBEOĞLUGİL yönetiminde hazırlanan “FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME (PVD) METODU İLE KALAY OKSİT (SnO_2) FİLMLEİN ÜRETİLMESİ VE MEKANİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.


Doç. Dr. Mehmet Faruk EBEOĞLUGİL

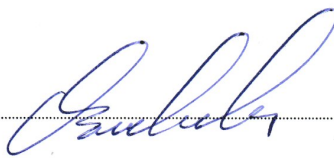
Yönetici


Doç. Dr. Mustafa EROL

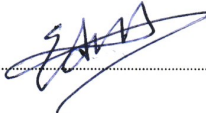
Tez İzleme Komitesi Üyesi


Doç. Dr. Mücahit SÜTÇÜ

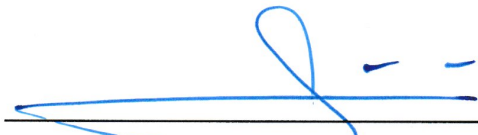
Jüri Üyesi


Doç. Dr. Osman ÇULHA

Tez İzleme Komitesi Üyesi


Doç. Dr. Eda TAŞÇI

Jüri Üyesi


Prof. Dr. Kadriye ERTEKİN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın ortaya çıkarılması ve yürütülmesi esnasında destek ve yardımları için ayrıca bizlere sağladığı laboratuvar olanakları için eski danışmanım Prof. Dr. Erdal ÇELİK'e; çalışmalarında destek ve önerileri ile çalışmama yön veren danışman hocam Doç. Dr. Mehmet Faruk EBEOĞLUGİL'e şükranlarımı sunarım.

Teknik ve manevi desteklerini esirgemeyen Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü akademik ve teknik personeline teşekkürlerimi sunarım. Günlük yaşantımda ve çalışmalarında paylaşımcı, sevecen ve yardımsever olan değerli arkadaşım Doç. Dr. Mustafa EROL'a teşekkürü bir borç bilirim. Yardım ve destekleri bulunan başta Dr. Öğr. Üyesi Serdar YILDIRIM ve Çağlar ÖZER olmak üzere tüm güler yüzlü EMUM çalışanlarına içtenlikle teşekkür ederim.

Katip Çelebi Üniversitesinde laboratuvar çalışmaları aşamasında yardımlarını esirgemeyen Abdullah BAYRAM, Doç. Dr. Mücahit Sütçü ve sayın Eyüp YALÇIN'a teşekkürlerimi sunarım.

Dokuz Eylül Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAP) tarafından 2012.KB.FEN.025 no'lu proje ile araştırmam süresince desteklerinden ve araştırmacılara sundukları imkan ve desteklerden dolayı teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca Devlet Planlama Teşkilatı'na (DPT) ve Dokuz Eylül Üniversitesi, bu çalışmanın büyük bir kısmının gerçekleşmiş olduğu Elektronik Malzemeler Üretim Merkezinin (EMUM) finansal ve alt-yapı destekleri için teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Doktora sürecimin başlangıcından itibaren desteğini esirgemeyen annem Nigar TAŞ'a, Aynur-İrfan PEKSEL ve Gülnur-Bora KANAN ailelerine, eşim Nazmi ve çalışmama izin verdiği için küçük kızım Rüya'ma ve doğacak olan oğluma bana şans getirdiği için sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmamı, 1989 yılında vefat eden canım babam Hikmet TAŞ'a atfediyorum.

Seher TAŞ ANLI

FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME (PVD) METODU İLE KALAY OKSİT (SnO_2) FİLMLERİN ÜRETİLMESİ VE MEKANİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

ÖZ

Yarıiletken teknolojisi gaz sensörlerinde önemli bir kullanıma sahiptir. Kalay oksit bir yarı iletken ve yapısının elverişliliği sayesinde ince filmler olarak en önemli yeri gaz sensörü alanındaki uygulamalardır. Bu çalışmada homojen ve kararlı yapıda kalay oksit ince filmler üretmek amacıyla Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) tekniği ile ince filmler üretilmiştir. Çalışmada ayrıca bu teknikte ince filmler oluşturmak için kullanılan ve ‘Target’ adı verilen belli çap ve kalınlığa sahip disk şeklinde olan ve tozların preslenmesi ile pelet haline getirilen bu malzemenin de üretimi yapılmıştır. Bu amaca yönelik, katkılı ve katkısız kalay oksit tozların üretimi sol-jel yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bu tozlara belli çaptaki kalıpta otomatik hidrolik preste ön şekillendirme yapıp, soğuk izostatik presleme (CIP), sıcak izostatik presleme (HIP) preslere preslenerek peletler oluşturulmuştur. Katkılı ve katkısız bu peletlerden ve ticari olarak satın alınan kalay (Sn) metal ve kalay oksit target kullanılarak DC ve RF sputter cihazlarında kalay ve kalay oksit filmler üretilmiş ve termal oksidasyonu oksijen tüp fırınında yapılarak SnO_2 filmlere dönüştürülmüştür. Toz, pelet ve ince film formunda yapılan bu üretimlerin kompozisyon ve tüm karakterizasyon incelemeleri için, X-Işını Difraktometresi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), X-Işın Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Fourier Dönüşüm İnfrared Radyasyonu (FT-IR), Diferansiyel Termal Analiz ve Gravimetri (DTA-TGA), Zeta Potansiyel Partikül Boyut Dağılım Analizi, İki Boyutlu Yüzey Profilometresi ve Nanoindentasyon cihazları kullanılmıştır.

Anahtar kelimeler: SnO_2 , Pvd, izostatik pres, sol-jel, toz, pelet, ince film

THE PRODUCTION OF TIN OXIDE (SnO₂) FILMS BY PHYSICAL VAPOR DEPOSITION (PVD) METHOD AND INVESTIGATION ON MECHANICAL PROPERTIES

ABSTRACT

Semiconductor technology also has an important use in gas sensors and tin oxide is a semiconductor and its the most important site is the applications in the field of gas sensor as a thin film due to the suitability of its structure. In this project, often preferred Physical Vapor Deposition (PVD) method utilized in order to produce homogeneous and stable and tin oxide thin films and these films were aimed to increase with improving of structural, electrical and mechanical properties. In addition, this technique is used to create thin films and called target, which have specific diameter and thickness of the disk shaped, has been produced in the form of the pellet by pressing of the powder. By this aimed, pure and element doped tin oxide powders were synthesized via sol-gel processing successfully. These powders were formed pellets in molds with a certain diameter with cold isostatic pressing (CIP), hot isostatic pressing (HIP), automatic hydrolic presses pressed. In addition, thin films manufactured in the DC and RF Sputtering machine using commercially purchased tin metal target and tin oxide target films are made thermal oxidation in oxygen tube furnace to the tin films transformed into semiconductor tin oxide films. The obtained tin oxide powders, pellet and films characterizations were investigated using X-ray diffractometer (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Fourier Transform Infrared (FT-IR) and Differential Thermal Analysis (DTA-TGA), Zeta Potential Particle Size Analysis, Surface Roughness and Nanoindentation testing devices are used.

Keywords: SnO₂, Pvd, isostatic pressing, sol-gel, powder, pellet, thin film

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xiv
BÖLÜM BİR - GİRİŞ.....	1
1.1 Genel	1
1.2 Tezin Organizasyonu.....	13
BÖLÜM İKİ–TEORİK ALT YAPI	15
2.1 Yarı iletkenlik.....	15
2.1.1. Enerji Band Yapısı.....	18
2.1.2 Yarıiletken Tipleri	21
2.1.2.1 Fermi Enerji Seviyesi.....	22
2.1.2.2 İntrinsik Yarıiletken	23
2.1.2.3 Ekstrinsik İletkenlik	23
2.1.2.3.1 n-Tipi Ekstrinsik Yarı İletkenlik.	25
2.1.2.3.2 p-Tipi Ekstrinsik Yarı İletkenlik.	26
2.2 Yarıiletken İnce Filmler	27
2.2.1 Kalay oksit (SnO ₂) İnce Film	28
2.2.2 PVD “Physical Vapor Deposition” Fiziksel Buhar Biriktirme Tekniği ..	30
2.2.2.1 Sıçratma (Sputter) Metodu.....	33
2.2.2.1.1 DC Sputter Kaplama Yöntemi	34
2.2.2.1.2 RF Sputter Kaplama Yöntemi	34
2.2.2.1.3 Magnetron Sputter (Mıknatıslı Sıçratma) Kaplama Metodu....	35

2.2.2.2 Sputter Mekanizmaları	36
2.2.3 Gaz Sensörleri.....	37
2.2.3.1 Sensör Karakteristikleri	38
2.3 Toz Metalurjisi	41
2.3.1 Teorik Bilgi.....	42
2.3.2 Toz Üretim Yöntemleri.....	43
2.3.2.1 Derecelendirme (Elek) Analizi	44
2.3.3 Sıkıştırma (Tozların Şekillendirilmesi ve Yoğunlaştırılması).....	45
2.3.3.1 Konvansiyonel Tek Eksenli Presleme	47
2.3.3.2 İzostatik Presleme Tekniği.....	47
2.3.4 Sinterleme İşlemi	49
2.3.4.1 Sıvı Faz Sinterlemesi	51
2.3.4.2 Katı Faz Sinterlemesi.....	52
2.3.4.3 Sinterleme Atmosferleri.....	53
2.3.5 Gözeneklilik Tayini (Arşimet deneyi) ve %Su Emme Değerleri	54
2.4. Sol-Jel Toz Üretim Yöntemi	55
2.4.1 Sol-Jel Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları	59
BÖLÜM ÜÇ - DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	60
3.1 Amaç	60
3.2 Malzeme ve Ekipman.....	61
3.3 Üretim Teknikleri	62
3.3.1 Katkılı ve Katkısız Kalay Oksit (SnO_2) Toz Üretimi	63
3.3.2 Pellet Üretimi Çalışmaları	68
3.3.3 Film Üretim Çalışmaları.....	72
3.4 Malzeme Karakterizasyonu	76
3.4.1 BET Özgül Yüzey Alanı ve Partikül Boyut Dağılım Analizi.....	76
3.4.2 X-Işınları Kırınım (XRD) Analiz Yöntemi	76
3.4.3 X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	78
3.4.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	78
3.4.5 Diferansiyel Termal Analiz -Termogravimetri (DTA-TG) Analizi.....	79

3.4.6 FT-IR (Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopi) Analizi.....	80
3.4.7 Yüzey Profilometrisi (Pürüzlülük)	81
3.4.8 AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu)	81
3.4.9 Nanoindentasyon Sertlik Ölçümü.....	82
3.4.10 Yoğunluk ve Gözeneklilik Ölçümü (Arşimet Metodu)	86
BÖLÜM DÖRT - DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	87
4.1 Toz Üretim Sonuçları	87
4.1.1 Termal Analiz Sonuçları (DTA/TGA).....	87
4.1.2 FT-IR Analizi.....	89
4.1.3 Faz Analizi (XRD).....	91
4.1.4 BET Özgül Yüzey Alanı ve Partikül Boyut Dağılım Analizi.....	93
4.1.5 Morfoloji Yapısı (SEM)	96
4.1.6 Elementel Analizi (XPS)	97
4.2 Pelet Üretim Sonuçları	100
4.2.1 SEM Analizi, Vickers Sertlik Analiz ve Optik Mikroskop Çalışmaları	100
4.3 İnce Film Üretim Sonuçları.....	106
4.3.1 Faz Analizi (XRD).....	106
4.3.2 Elementel Analiz (XPS)	110
4.3.3 Yüzey Morfolojisi Analizi (SEM ve AFM)	115
4.3.4 Mekanik Özellikleri	127
4.3.5 Elektriksel Ölçüm Analizi	124
4.3.5.1 Band Gap	124
BÖLÜM BEŞ - SONUÇLAR	126
5.1 Genel Sonuçlar	126
5.2 Gelecek Planları	134
KAYNAKLAR	135

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Bazı elementlere ait oda sıcaklığındaki öz direnç değerleri şematiği.....	16
Şekil 2.2 Elementlerin periyodik tablosu [Yarıiletkenler]	16
Şekil 2.3 Silisyum atomu modellemesi.....	17
Şekil 2.4 a) Elmas yapısı ve b) GaAs yapısı.....	18
Şekil 2.5 Elektron enerji durumları ve atomlar arası mesafenin şematiği.	19
Şekil 2.6 Bir katı madde için a) Elektron enerji bandı yapısının, interatomik ayrılmasındaki denge durumunda geleneksel temsili b) interatomik ayrışmaya karşı denge durumundaki enerji bandı yapısının nasıl üretildiğini gösteren grafik.....	19
Şekil 2.7 Enerji bant diyagramının metal, yalıtkan ve yarıiletken için şematik gösterimi.....	20
Şekil 2.8 Yarıiletkenlerde enerji bantları şematik gösterimi a) saf halde yarı-iletken, b) n-tipi yarı-iletken, c) p-tipi yarı-iletken.	22
Şekil 2.9 (a) Bir intrinsik yarıiletken paralel band şematiği (b) valans bandında holleri ve iletken bandında elektronları gösteren Fermi Dirac fonksiyonlu band yapısı.	24
Şekil 2.10 (a) n-tip yarıiletken ve (b) p-tip yarıiletken paralel band şeması.....	24
Şekil 2.11 Silisyuma katkı yapılan P ve B atomu için a) donör (verici) b) akseptor (alıcı) şematiği.....	25
Şekil 2.12 Yer alan katkı elementler.	26
Şekil 2.13 Rutil tetragonal kalay oksit	29
Şekil 2.14 Fiziksel buhar biriktirme yöntemi.....	31
Şekil 2.15 Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri şematiği.....	32
Şekil 2.16 Buharlaştırma metodu.	32
Şekil 2.17 Sıçratma (sputter) kaplama metodu	33
Şekil 2.18 DC sputter yöntemi şematiği	34
Şekil 2.19 RF sputter yöntemi şematiği	35
Şekil 2.20 Magnetron sputter yöntemi şematiği	35
Şekil 2.21 Meydana gelen etkileşimlerin şematik gösterimi	36
Şekil 2.22 Kimyasal sensör sisteminin şematik gösterimi	37

Şekil 2.23 a) Gözenek içeren kalay oksit, gözenekli elektrot b) tane arasında dirsek bölgesinde oluşan elektron değişiminin şematiği.....	40
Şekil 2.24 Toz metalurjisi üretim sırasını gösterim şeması 1) öğütme 2) presleme (şekillendirme-yoğunlaştırma) 3) sinterleme işlemi (a) partiküller (b) üretim sonundaki parçanın gösterimi	43
Şekil 2.25 Sıkıştırma işlemi için tek eksenli ve izostatik presleme şematiği.....	46
Şekil 2.26 Sinterleme: (1) tanelerin temas noktalarında bağlanması (2) temas noktalarında boyun” oluşumu (3) partiküller arası porlar (4) boyun bölgelerinde tane sınırlarının oluşumu.....	50
Şekil 2.27 Sinterleme ile gözeneklerde değişim aşamaları.....	51
Şekil 2.28. Sıvı faz sinterleme işlemi aşamaları	52
Şekil 2.29 Katı faz sinterlemesinin aşamaları.....	53
Şekil 2.30 Sol-Gel Yönteminin Şematik gösterimi.....	56
Şekil 2.31 Alkoloksitlerin hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri.....	57
Şekil 3.1 Rutenyum (Ru), antimon (Sb) ve vanadyum (V) katkılı ve katkısız kalay oksit (SnO_2) tozların, peletlerin ve filmlerin üretim akışı şeması.....	62
Şekil 3.2 Rutenyum, katkılı kalayoksit tozların üretim akış şeması.....	64
Şekil 3.3 Vanadyum katkılı kalayoksit tozların üretim akış şeması.....	65
Şekil 3.4 Antimon katkılı kalayoksit tozların üretim akış şeması.....	66
Şekil 3.5 Tozların hazırlığı.....	67
Şekil 3.6 Katkılı kalay oksit çökeltilerin (antimon-orta resim, rutenyum-sağ resim) santrifüjde (solda) yıkama işlemi	67
Şekil 3.7 Katkılı kalay oksit tozların kurutulduğu (soldaki resim) ve kalsinasyon işlemi yapıldığı (sağ resim) fırınlardan görünüm. Üstte ortadaki resim, krozeler içerisine konulmuş katkılı kalay oksit tozlar.....	68
Şekil 3.8 a) Ön peletleme için kullanılan otomatik pres makinası b) Tozlarının belirlenen çaptaki kalıpta ön presleme işlemi öncesi görüntü c) Katkılı ve katkısız SnO_2 tozların ön peletleme sonrası görüntüleri.....	71
Şekil 3.9 Peletlere oksijenli ortamda sinterleme ısıl işleminde kullanılan tüp fırın...	71
Şekil 3.10 CIP (Soğuk izostatik presleme) makinası ve HIP (Sıcak izostatik presleme) makinası ve otomasyon kontrol paneli.....	72

Şekil 3.11 a) Sn filmlerin üretimi için kullanılan Torr marka DC Sputter cihazı. b)DC Sputter vakum odası [Anot altlık (üzerinde cam numuneler), katot Sn target].....	74
Şekil 3.12 Kalay ince filmlere yapılan iki aşamalı a) 1. aşama b) 2. aşama ısıtma işlem sıcaklık ve süre grafiği.	74
Şekil 3.13 Ortada RF Sputter işlemi sırasında cihazda oluşan plazmanın kabin dışından görüntüsü [Soldaki resim laboratuvar ortamında üretilmiş olan kalay oksit pelet; sağdaki resim ticari olarak satın alınan kalay oksit target]... ..	74
Şekil 3.14 İnce film çalışmaları [Üretilen ince filmin görüntüsü (sol üstte) ve alüminyum kontak çalışması için ince filmler üzerine şablon hazırlığı (sol üstte), PVD cihazı görüntüsü (sağda), cam ve silika altlıklar üzerine üretilmiş ve üzerine Al kontak oluşturulmuş çeşitli kalınlıkta bazı katkılı ve katkısız SnO ₂ ince filmlerin görüntüleri (altta)]	75
Şekil 3.17 Partikül boyut dağılım analiz cihazı.	76
Şekil 3.18 Atom düzlemlerinden X-ışını saçılımları (A -A ' ve B -B ').....	77
Şekil 3.19 X-Işınları difraksiyonu cihazı..	77
Şekil 3.20 Taramalı elektron mikroskobu.....	79
Şekil 3.21 FT-IR Cihazı	80
Şekil 3.22 Yüzey pürüzlülüğü ile ilgili önemli parametreler.	81
Şekil 3.23 Sertlik ve elastisite modülü analizinde kullanılan ve ilgili miktarları gösteren tipik bir yük ve derinlik grafiği.....	84
Şekil 3.24 Kullanılan ilgili miktarların gösterildiği bir girintinin (indentasyon) şematik temsili	85
Şekil 3.25 Nanoindentasyon cihazı	86
Şekil 4.1 Hava ortamında 80 °C de 18 saat kurutulmuş katkısız ve katkılı kalay oksit tozların DTA/TGA analizi (a) Katkısız, (b) Ru-katkılı, (c) Sb-katkılı ve (d) V-katkılı... ..	87
Şekil 4.2 Farklı sıcaklıklarda ısıtma işlem sonrası katkılı ve katkısız kalay oksit tozların FTIR spektrumları a) Rutenyum katkılı, b) Antimon katkılı, c) Vanadyum katkılı ve d) Katkısız SnO ₂ tozlar	90

Şekil 4.3 Katkısız ve katkılı SnO ₂ toz numunelerin XRD paternleri (a) Katkısız, (b) Ru- katkılı, (c) Sb- katkılı (d) V- katkılı	92
Şekil 4.4 Katkısız ve katkılı SnO ₂ nano-partiküllerin partikül boyut dağılımı.	95
Şekil 4.5 Kalsinasyon işlemi yapılmış katkısız, rutenyum, antimon ve vanadyum katkılı SnO ₂ tozların partikül boyut dağılımı	95
Şekil 4.6 SnO ₂ tozların SEM görüntüleri (a) Katkısız SnO ₂ (b) Ru_SnO ₂ (c) V_SnO ₂ (d) Sb_SnO ₂	96
Şekil 4.7 SnO ₂ tozların XPS Grafiği (a) Spektrum (b) Sn3d spektrumu, (c) Sb3d spektrumu, (d) V2p spektrumu, (e) Ru3d spektrumu.	98
Şekil 4.8 Katkılı ve katkısız SnO ₂ peletlere yapılan Vickers sertlik izlerinin x5 ve x10 büyütmede ki optik görüntüleri a) Antimon katkılı b) Vanadyum katkılı c) Rutenyum katkılı d) Katkısız	101
Şekil 4.9 Katkısız SnO ₂ peletin 1450 ve 1500 °C sıcaklıklarında, hava ve oksijenli ortamlarda sinterleme işlemi sonrasında SEM görüntüsü	102
Şekil 4.10 Antimon katkılı SnO ₂ peletin 1450 ve 1500 °C sıcaklıklarında, hava ve oksijenli ortamlarda sinterleme işlemi sonrasında SEM görüntüsü.....	102
Şekil 4.11 Vanadyum katkılı SnO ₂ peletin 1450 ve 1500 °C sıcaklıklarında, hava ve oksijenli ortamlarda sinterleme işlemi sonrasında SEM görüntüsü.....	103
Şekil 4.12 Rutenyum katkılı SnO ₂ peletin 1450 ve 1500 °C sıcaklıklarında, hava ve oksijenli ortamlarda sinterleme işlemi sonrasında SEM görüntüsü.....	103
Şekil 4.13 200 nm kalınlıkta ki ince filmlerin XRD grafiği (a) kalay film, (b) kalay oksit film	107
Şekil 4.14 550 ve 650 °C kalsinasyon sıcaklık, 45 ve 120 dakika sürelerinde ticari target ile üretilmiş olan 200 nm kalınlıkta ki katkısız kalay oksit ince filmlerin XRD grafiği	108
Şekil 4.15 Tavlama işlemi görmüş SnO ₂ ince filmlerin XRD grafiği a) Ticari target ile üretilen katkısız SnO ₂ b) Laboratuvar çalışması olan target ile üretilen katkısız SnO ₂ c) Rutenyum katkılı SnO ₂ d) Vanadyum katkılı SnO ₂ ve e) Antimon katkılı SnO ₂	109
Şekil 4.16 Ticari olarak satın alınan katkısız kalay oksit target kullanılarak üretilen 200 nm SnO ₂ film XPS analizi	111

Şekil 4.17 Laboratuvar koşullarında üretilen katkısız kalay oksit pelet kullanılarak üretilen 200 nm SnO ₂ film XPS analizi	111
Şekil 4.18 Rutenyum katkılı SnO ₂ filmlerin XPS elementel analiz grafiği.	112
Şekil 4.19 Antimon katkılı SnO ₂ filmlerin XPS elementel analiz grafiği.....	113
Şekil 4.20 Vanadyum katkılı SnO ₂ filmlerin XPS elementel analiz grafiği	113
Şekil 4.21 21 200 °C de ısıtıl işlem görmüş Sn filmlerin a) x1500 b) x5000; 650 °C'de oksidasyon ısıtıl işlem sonrası Sn'den SnO ₂ 'e dönüşen filmlerin c) x1500 d) x5000 SEM analiz sonuçları.	115
Şekil 4.22 Farklı kalınlıklara sahip sırasıyla, 50, 100 ve 200 nm ticari target ve laboratuvar ortamında üretilmiş olan katkısız kalay oksit filmlerin SEM görüntüsü.....	116
Şekil 4.23 Ticari ve laboratuvar üretimi olan targetlerden oluşturulan 50 ve 100 nm kalınlıkta ki SnO ₂ ince filmlerin AFM görüntüleri	117
Şekil 4.24 550 °C ısıtıl işlem sıcaklık ve 45, 75 ve 120 dk sürelerinde tavlama işlemine tabi tutulan 200 nm kalınlığındaki SnO ₂ ince filmlerin SEM ve AFM incelemesi.....	118
Şekil 4.25 650 °C ısıtıl işlem sıcaklıkta ve 45, 75 ve 120 dk sürelerinde tavlama işlemine tabi tutulan 200 nm kalınlığındaki SnO ₂ ince filmlerin SEM ve AFM görüntüleri	119
Şekil 4.26 50, 100 ve 200 nm kalınlıkta ki vanadyum (V), antimon (Sb), rutenyum (Ru) katkılı ve katkısız SnO ₂ filmlerin yük <i>P</i> (mN) ve derinlik, <i>h</i> (µm) ortalama eğrileri a) Laboratuvar üretimi target kullanılarak oluşturulmuş katkısız filmler b) Ticari target kullanılarak oluşturulmuş katkısız filmler c) Laboratuvar üretimi target kullanılarak oluşturulmuş rutenyum, antimon ve vanadyum katkılı filmler d) kalay filmlerden dönüştürülmüş kalay oksit filmler.....	122
Şekil 4.27 50, 100 ve 200 nm kalınlıkta ki vanadyum (V), antimon (Sb), rutenyum (Ru) katkılı ve katkısız SnO ₂ filmlerin nanoindentasyon analizi sonucu elde edilen sertlik, <i>H</i> (GPa) ve elastisite modülü, <i>E</i> (GPa) grafiği	123
Şekil 4.28 200 nm kalınlıkta üretilen katkılı ve katkısız SnO ₂ ince filmler band gap grafiği ve hesaplamaları a) Ru-SnO ₂ b) Sb-SnO ₂ c) V-SnO ₂ d) Katkısız SnO ₂	125

TABLÖLER LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1 Standart elek boyutları	45
Tablo 4.1 700-950 °C sıcaklık aralıklarında kalsine işlemi yapılmış V, Sb ve Ru katkılı ve katkısız SnO ₂ toz numunelerin yapısal analizi.....	93
Tablo 4.2 Doplu ve dopsuz SnO ₂ peletlerin O ₂ 'li ortamda 1500 °C sıcaklıkta 120 dk sinterleme sonrası özellikleri.....	101
Tablo 4.3 Katkısız ve katkılı filmlerin XPS element analizi sonuçları.....	114
Tablo 4.4 Ticari target ve deneysel olarak üretilen peletler kullanılarak 50, 100 ve 200 nm kalınlıkta üretilen ince filmlerin sertlik ve elastite değerleri	121
Tablo 4.5 Katkılı ve katkısız kalay oksit ince filmlerin band gap hesabı	124

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Genel

Yarıiletkenler günümüzde gelişen teknolojiye paralel olarak en fazla üzerinde durulan, araştırılan, üretilen ve en fazla uygulama alanı olan maddelerdir. Bu nedenledir ki bilimsel çalışmalarda araştırma ve geliştirmeye yönelik en önemli konular arasındadır (Pawar, Pinjari, Kolekar, Pandit ve Han, 2012). Günümüzde teknoloji gelişiminin artmasıyla, endüstriyel atıklarında artışı ve bunun sonucunda insan ve çevre sağlığı konusunda önemli etkilere sahip atık gazların belirlenmesinde bir metal oksit olan yarıiletkenlerin kullanımı önem arz etmiştir. Bahsi geçen metal oksit yarıiletkenler çevrede ki gazlar ile etkileştiğinde, bu yarıiletkenlerin yüzeyinde gaz adsorbsiyonu meydana getirir. Bunun sonucunda, bu metal oksit yarıiletkenin elektrik direncinde büyük değişimler olur ve bu davranışı önemli avantajlar sunması bakımından gaz sensörlerinde kullanılmaktadır (Hafaiedh, Helali, Cherif, Abdelghani ve Tournier, 2008). Yarıiletken sensörlerin üretim maliyeti düşüktür ve küçük ebatta sağlam, güvenilir ve yüksek sıcaklık koşullarına uygun tasarlanabilmektedir (Kissine, Sysoev ve Voroshilov, 2001).

SnO_2 , endüstriyel ve bilimsel olarak çok geniş alanda araştırma fırsatı veren ve araştırmacılar tarafından bilinen bir yarıiletken metal oksit formudur ($E_g = 3,6 \text{ eV}$). Non-stokiyometrisinden (SnO_{2-x} yapıda, oksijen boşluklarından) dolayı n tipi yarıiletken kalay oksit, özellikle gaz algılama özellikleri açısından ilgi görmektedir (Kissine, Voroshilov ve Sysoe, 1999; Leng ve diğer., 2012; Pawar ve diğer., 2012). Kalay oksit yarıiletken gaz sensörlerinin patenti 1962 yılında alınmıştır (Liu ve diğer., 2009). Daha sonraları da bunun üzerine kapsamlı bir şekilde araştırma ve geliştirmeler yapılmış ve halen yapılmaktadır (Cao, Cao, Yao ve Ye, 1998). Kirlenici, zehirli ve yanıcı proses gazların tayini (Bhagwat, Shah ve Ramaswamy, 2003), sistem prosesi denetimi ve güvenliği ve ayrıca çevre koruması için önemlidir (Liewhiran, Tamaekong, Wisitsoraat ve Phanichphant, 2009). SnO_2 sensör fonksiyonu ve sensör performansı mikroyapıdan doğrudan etkilenir (Liu ve diğer.,

2009). Bu parametreler, oksijen boşlukları konsantrasyonu, empüriteler ve stokiometri, serbest elektronların hareket edeceği yolların uzunluğu, porozite miktarı, filmlerde gerilmelerin azaltılması için yapılan tavlama koşulları, sıcaklık, kimyasal kompozisyon dolayısıyla filmlerin mikro yapısıdır (Khan, Mehmooda, Rana ve Bhatti, 2009; Yang, Hu ve Qiu, 2002). Bu araştırmalar, geniş aralıkta gazların tayini için SnO₂ sensörlerin pratik üretimi ve uygulaması, sensör elektroniği, kimyasal, fiziksel ve geometrik açıdan, sensörlerin elektriksel özellikleri üzerinedir. Çalışmalar, sensör uygulamalarında, SnO₂ malzemelerin mikroyapı özelliklerinin kontrol edilebilirliği üzerine yoğunlaşmıştır (Park, Son ve William, 1998). SnO₂ bazlı sensörlerin gaz duyarlılık mekanizmalarını bilmek ve bunların farklı gazların tayininde cevap süresi, iyileşme süresi ve seçiciliği (Liewhiran ve diğer., 2009) gibi faktörlerin iyileştirilmesi açısından daha fazla araştırılma yapılmasını gerektirir (Wang ve Chen, 2010).

Nanoteknolojide son yıllarda yaşanan gelişmeler ile düşük maliyetleri (Shuping, Jing, Jianqiao ve Dongxiang, 2008; Pawar ve diğer., 2012), az yer kaplaması ve mikroelektronığa uygun olmasından dolayı, elektronik endüstrisinde yarıiletken sensörlerin öneminin artması üzerine, kararlı yapılarından dolayı ince film teknolojisine olan ilgi artmıştır. (Kissine ve diğer., 2001). Halen üretim koşullarında optimize edilmesi gereken parametrelerden ve ileri teknoloji ile üretiminin az olmasından dolayı mevcut yayın sayısı az ve kullanılan teknolojik cihazlarla ilgili çalışmalar sınırlıdır. Literatür çalışmalarında özellikle gaz sensörü alanında SnO₂ ince filmler üretildiği görülmüştür. Bu bilgidan yola çıkarak, SnO₂ ince filmlerinin önemi anlaşılmakta ve onların gelişmiş teknoloji ile üretilmesi üzerine çalışmalar sürmekte ve akademik yayınlar yapılmaktadır (Sahm ve diğer., 2004). SnO₂ ince filmlerin karakterizasyonu açısından direnç ve dielektrik özellikleri çok önemli parametrelerdir. SnO₂, ince filmler şeklinde özellikle gaz sensör uygulamaları alanında gazlara karşı gösterdiği yüksek gaz algılama hassasiyetinden dolayı yaygın olarak tercih edilmesinin yanı sıra güneş pilleri, elektrotlar (Liu ve diğer., 2011; Pawar ve diğer., 2012), manyetik kayıt aygıtları ve ışık saçan diyotlar gibi birçok alanda uygulama bulabilmektedir (Park ve diğer., 1998). SnO₂ ince filmlerinin fiziksel, yapısal ve kimyasal özellikleri (Wang, Ma, Sun ve Li, 2002), deneysel

parametrelere, saf kalay oksit içerisinde katılan katkılara ve kullanılan tekniğe bağlı olarak değişir.

Kalay oksit yapıya farklı elementlerin dopant (katkı yapılması) edilmesiyle elektriksel ve optik özelliklerinde önemli derecelerde artış meydana geldiğinden kullanım alanı daha da artarak devam etmektedir (Cao ve diğer., 1998; Zampiceni, Bontempi, Sberveglieri ve Deper, 2002). SnO_2 ince filmlerin gaz duyarlılığını ve karışık gazlar içerisinde gaz seçiciliğini artırmak için içerisinde bazı katkı maddeleri katılarak, saptanması istenen gaza karşı duyarlılığı artırılabilir (Park ve diğer., 1998). Bu filmlere elementlerin katkısı (Ru, Sb, V, Mo, Cu, Cr, Pt, Pd, ...) (Sohn, Kim, Kim ve Yun, 2009), farklı sıcaklıklar altında, çeşitli gazlara karşı duyarlılığı değiştirmektedir (Liewhiran ve diğer., 2009) ve (Wang ve Chen, 2010). Kullanılacak katkı malzemeleri ve oluşturulan SnO_2 ince filmlerin fiziksel, yapısal ve elektriksel özellikleri, bu açıdan bakıldığında önemli veri kaynakları sunmaktadır (Liu ve diğer., 2011; Zampiceni ve diğer., 2002). Katkılı ve katkısız filmlerin çeşitli gazlara karşı özelliklerinin ve parametrelerinin belirlenmesi, gazlara karşı hassasiyetinin, duyarlılığının, cevap süresinin ve geri dönüşebilir olmasının belirlenmesi için çok sayıda deneysel çalışmalar ve bilimsel araştırmalar yapılmıştır (Liewhiran ve diğer., 2009).

SnO_2 ince filmlerinin istenilen fiziksel ve kimyasal özellikleri verebilmesi, onun üretiminde ileri teknoloji cihazlarının kullanımı yatmaktadır. Bunun için üretim metotları da oldukça önemlidir. İleri ince film teknolojilerinde, birçok büyütme tekniği geliştirilmiştir. Bunlar; Fiziksel buhar biriktirme (PVD), Elektron tabancası ile buharlaştırma, Pulsed Laser Deposition (PLD), Magnetron Sıçratma (Magnetron Sputter) (Kissine ve diğer., 2001), Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) ve Sol-jel gibi tekniklerdir (Kim, Choi, Noh ve Lee, 2001; Pawar ve diğer., 2012; Saipriya, Sultan ve Singh, 2011). Bir PVD yöntemi olan Sputter metodu, film kalınlığının kolayca kontrol edilebilmesi, basit tasarımı ile ucuza maledilebilen ve genel olarak ince filmlerin oluşturulmasında yaygın olarak kullanılan bir tekniktir (Saipriya ve diğer., 2011). Hem film oluşturma tekniğinin diğer alışılmış yöntemlerden farkı ve daha gelişmiş donanım ihtiyacı göstermesi, hem de üretilen filmlerin ileri teknoloji

niteliğinde olması fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme yöntemlerini de ‘ileri teknoloji malzemeleri üretim teknikleri’ arasına sokmaktadır (Evcin, 2006). Özellikle PVD yönteminin diğerlerine nispeten avantajı, altlıklar üzerine düşük sıcaklıklarda ve daha geniş bir kalınlık aralıklarında ince filmler oluşturulabilmesi sayesinde daha geniş kullanım alanları sunmasıdır (Kaur, Roy ve Bhatnagar, 2007). Ancak, ince film stokiyometrisinden sapmamak için, depozitleme koşulları diğer yöntemlerde olduğu gibi bu yöntemde de araştırma ve deneysel çalışmalar gerektirmektedir. Bu teknikte, oksijen kısmi basıncı, doplanan malzemeler, depozitleme hızı, uygulanan voltaj, sıcaklık, altlık etkisi (Khan ve diğer., 2009) hala üzerinde araştırılması gereken konulardır (Yamazaki, Shimazaki, Tereyama ve Nakatani, 1998).

Sputter prosesinde kullanılan ve target denilen kalay oksit malzemenin yoğunluğu $6,95 \text{ g/cm}^3$ ’tür (Yao, Caruntu, Cao, O’Connor ve Zhou, 2010). İnce filmlerin kalitesi, target malzemenin kalitesine bağlıdır (Saipriya ve diğer., 2011). İnce film tekniklerinde kullanılan target malzeme genellikle ticari olarak satın alınır ve maliyetlidir.

Target malzeme, yüksek saflıkta tozların bir bağlayıcı ile karışımı sonrasında belli çapa sahip bir kalıp içerisine alınarak ön presleme basıncı uygulanması sonrasında ön şekil alması sonucunda ham yoğunlukta ki pelet, sıcak izostatik presleme (HIP) veya soğuk izostatik presleme (CIP) ile preslenerek ve mukavemet kazanması için sinterlenerek nihai boyutuna getirilir (Yoshinaka, 1999; Liu, ve diğer., 2011; Friz ve Waibel, bt). Bir target malzemedede, düşük empürite, yüksek saflığa sahip (%99,8), homojen (tekstür, tane boyutu, çökelti, kristalit), yoğun, mukavemetli, gözeneksiz bir yapı olması gereken en önemli özellikler arasına girer (Medvedovski, Alvarez, Yankov ve Olsson, 2008). Stabil bir şekilde film oluşturmak amacıyla target malzemedede teorik yoğunluğunun yaklaşık %99 yoğunluğuna sahip olması istenir. Targeti oluşturan bu tozların büyük miktarda üretimi için solgel metodu kolay ve uygun bir metoddur (Sahm ve diğer., 2004).

SnO_2 ince filmlerin oluşturulmasına yönelik literatürde farklı yöntemlerle çalışmalar mevcuttur. Aşağıda birkaç çalışmadan kısaca bahsedilmiştir, ancak çalışmaların deneysel parametreleri burada açıklanmayacaktır. Bunlardan bazıları;

Song ve Kang (2000), homojen ve geleneksel çöktürme metodu sol'e PH ayarı yaparak kalay oksit tozlar üretmişlerdir. Dar bir partikül boyut dağılım aralığında nano boyutta toz elde etmişlerdir. Kalsinasyon işlemini 600 °C'de 2 saat süreyle yapmışlardır. Sonuçta geleneksel çöktürme metodu ile yüksek özgül yüzey alanına sahip (22-44 m²/g) tozlar üretirken, homojen çöktürme metodu ile 15-18 m²/g aralığında daha yüksek yüzey alana sahip tozlar üretmişlerdir. Tozların karşılaştırmalı morfolojisi, SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) görüntülerinden elde edilmiştir.

Sahm, Mädler, Gurlo, Barsan, Pratsinis ve Weimar (2004), Alev Proliz (Flame Spray) yöntemi ile kalay oksit nanopartikül üretmişlerdir. Kristal boyutunun 17 nm olduğunu görmüşlerdir. Doğudan kaplama yönteminde bu partikülleri kullanmış ve kalın film kaplamalar yapmışlardır. Propanol ve NO₂ gazlarına cevap süresini incelemişlerdir.

Wang, Ma, Sun ve Li (2002), katyonik (CTAB) surfaktan metodunu kullanarak kalay oksit nanopartiküller üretmiş ve ortalama 18 nm kristal boyut elde ettiklerini belirtmişlerdir. Surfaktanın çekirdeklenme ve büyümeye etkisini, ince dağılmış partiküller elde ettiklerini BET (Brunauer-Emmet-Teller) analizi ile karşılaştırma yaparak bu sonuca ulaştıklarını belirtmişlerdir.

Bhagwat, Shah ve Ramaswamy (2003), çözeltide asit kullanarak likit karışım tekniğı ile kalay oksit tozlar elde etmişlerdir. 773-1223 K sıcaklıkları arasında tozlara kalsine işlemi yaparak, karakterizasyon incelemeleri gerçekleştirmişlerdir. Bu tekniğın düşük sıcaklık işlemleri altında uygun maliyette tozlar elde edilebildiğı sonucuna varmışlardır.

Wang ve Chen (2010), birleşim çökelti metoduyla vanadyum katkılı kalay oksit nanopartikül üretmişlerdir. CO gazına karşı, tozların gaz hassasiyetini test etmişlerdir. XRD (X Işınlari Saçınım) analizi ve FTIR (Forrier dönüşüm radyasyon bozunma) analizi ile kalay oksit tozlarda vanadyum katkısı arttıkça, kristalin boyutunun azaldığını bulduklarını ve düşük seviyelerde vanadyum dopant miktarının CO gazına karşı hassasiyeti artırdığını gözlemlemişlerdir.

Yang, Jina ve Wang (2003), birleşim çökelti yöntemi ile Vanadyum katkılı kalay oksit üretmişlerdir. V_2O_5 dopant miktarı arttıkça partikül boyutunun azaldığını bulmuşlardır. Nanokristal tozların morfolojisini incelemişler ve tozların küresel yapıda homojen bir dağılım gösterdiğini TEM (Dönüşüm Elektron Mikroskobu) ile analiz sonucundan çıkardıklarını belirtmişlerdir.

Niranjan, Hwang, Kim, Jhung, Chang ve Mulla (2005), katkısız ve ağırlıkça %0,2 rutenyum katkılı nanopartikülleri Pechini metoduyla üretmişlerdir. Katkısız ve rutenyum katkılı tozların boyutlarını karşılaştırmışlar ve rutenyum katkılı nanopartiküllerin partikül boyutunun katkısız nanopartiküllere göre daha küçük olduğunu bulmuşlardır. Rutenyum katkı miktarı arttıkça partikül boyutlarında arttığını bulmuşlardır. Ayrıca nanopartikülleri presleme yöntemi ile pelet haline getirerek, H_2 ve LPG gazlarına karşı duyarlılığını test etmişler ve duyarlılığın iyi olduğunu belirtmişlerdir.

Wang, Mu, Wang ve Zhou (2010), akışkan olmayan sol-jel metodu kullanarak antimon (Sb) katkılı kalay oksit nanopartikülleri üretilmiştir. Bu partiküllerin nanometre aralığında yüksek kristal özellik gösterdiğini bulmuşlardır. NH_3 (amonyak) gazına karşı hassasiyetini test etmek için sensör üretmişlerdir. 79 °C gibi düşük bir sıcaklıkta amonyak gazına karşı iyi bir hassasiyet gösterdiğini ve cevap süresinin hızlı olduğu sonucuna varmışlardır.

Yang, Hu ve Qiu (2002), birleşim çökelti metodu ile antimon katkılı (ATO) kalay oksit nano-partikülleri üretmişlerdir. Bu tozların kristal boyutunu, por boyut dağılımını ve nano-kristal özelliklerini incelemişlerdir. Tozların kalsinasyon

sıcaklığını 650 °C de yapmışlardır. XRD sonucundan Debye Sherer metodunu kullanarak kristal boyutun 6 nm civarında olduğunu ve porların (gözeneklerin) çoğunun 5-10 nm çapında olduğunu; Ortalama kristal boyutunun antimon miktarı arttıkça azaldığını belirtmişlerdir.

Pawar, Pinjari, Kolekar, Pandit ve Han, (2012), Sol-jel yöntemi ile SnO₂ nano-partikül üretmişlerdir. Kalay klorür başlangıç maddesi kullanılmıştır. Sol çözeltisinden, amonyak kullanarak çöktürme işlemi yapmıştır. Çökelti 5 saat oda sıcaklığında bekletilip saf su ile yıkanarak SnO₂ jel üretimi yapmışlardır. 373 K sıcaklığında 2 saat ısıtma işlemiyle jel kurutulmuş ve 473, 573, 673, 773, 873, 973, 1073 K aralığında her sıcaklıkta 2 saat ısıtma işlemi görmüştür. Tozlar XRD, TEM ve Raman analiz incelemeleri yapmışlardır. İncelemeler sonucunda yapının polikristal bir yapıya sahip olduğu XRD (Cu K α) sonuçlarından anlaşılmıştır. Kristal boyutu, D, Debye-Scherrer formülü ($D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos \theta}$) kullanılarak XRD sonuçlarından bulunmuştur. Burada Cu K α radyasyonunun dalga boyu λ (1,5418 Å), β , XRD FWHM sonucundan, θ açısı maksimum pik'e karşılık gelen 2θ açısından bulunur. Yapılan hesaplamalar sonucunda tozların kristal boyutunun 3-17 nm olduğunu bulmuşlardır. Sıcaklığın artışı ile kristallenmenin arttığı ancak kristal boyutunun da arttığını bulmuşlardır. Yapılan araştırmalar sonucu, SnO₂ nano tozlarını başarı ile sentezlediklerini, FT-IR ve TEM analizleri ile doğrulamışlardır. SnO₂ tozların tetragonal yapıda olduğunu XRD sonuçlarından söylemişlerdir. Sol-jel yönteminin basit, ucuz ve güvenilir olduğu sonucuna varmışlardır.

Kissine, Voroshilov ve Sysoev (1999), RF Sputter metodu ile kalay oksit ince film üretmişlerdir. Bu teknikte kullanılan Ar/O₂ gazlarının O₂ miktarının film stokiyometrisini ne kadar etkilediğini incelemişlerdir. RF tekniğinde kullandıkları kendi laboratuvar koşullarında üretmişlerdir. %99,99 saflıkta ticari olarak satın almış oldukları tozları oksijen atmosferinde presleme ve sinterleme yaparak pelet haline getirmişlerdir. 1 mikron kalınlıkta üretmiş oldukları filmleri 300-700 °C de kalsine etmişlerdir.

Yoshinaka, Hirota, Ito, Takano ve Yamaguchi (1999), ilk olarak ortalama tane boyutu 900 nm olan kalay oksit tozları üretmişler ve sıcak izostatik preleme (HIP) ile bu tozları 900 °C sıcaklıkta ve 196 MPa basınç altında haline Pelet haline getirmişlerdir. Yüksek yoğunlukta kalay oksit seramik (Pelet) elde etmişlerdir. Yoğunluğu Arşimet metodu ile hesaplamışlardır. Peletlerin Vickers sertliği ve eğilme dayanımı sırasıyla, 147,4 GPa ve 200 MPa olduğunu bulmuşlardır. Oda sıcaklığında bu seramikler $2-9 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ elektriksel iletkenlik göstermiştir.

Liu, C., Liu, J. ve Wang (2011), indium katıklı kalay oksit (ITO) target (pelet) üretmek için soğuk İzostatik presleme (CIP) yöntemini kullanmışlardır. Peletin normal basınçta sinterleme koşullarını incelemişlerdir. Önce kimyasal çöktürme metodu ile ITO tozlar üretilmiştir. Ardından kalıpta preslenerek CIP preste 300 MPa basınç altında 1550 °C sıcaklıkta 8 saat süreyle sinterleme yaparak %60 yoğunlukta yeşil kompakt peletler elde etmişlerdir. Daha sonra bu peletlere şekil vermek için uygulanan basıncı, sinterleme sıcaklığını ve sinterleme süresini ve sinterleme atmosferini bütün bunların pelet yoğunluğuna etkisini incelemişlerdir.

Mazali, La ve Cilense (2003), $\text{SnO}_2\text{-CuO}$ içerisine Sb (antimon) katkısı yaparak peletler üzerine bu katkının sinterleme etkisi incelenmiştir. Tozlar iki yöntemle hazırlanmıştır (Pechini ve tozların heterojen karışımı). Daha sonra tozlar tek eksenli ön presleme ile 8 mm çapında ve 1,5 mm kalınlığında pelet haline getirilmiş ve 210 MPa basınç altında soğuk İzostatik presleme yapılmıştır. Pelet yoğunluğu Arşimet metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Burada antimon katkısının sinterleme koşullarına çok etkilemediği ancak bakır elementinin tane sınırlarında yer alarak kabalaşmaya yol açtığı sonucuna varılmıştır.

Park, Son ve William (1998), yaptığı çalışmada, Deposition-Thermal Oxidation ve Spray Pyrolysis yöntemi kullanılmıştır. Çalışma, SnO_2 ince filmlerin kristal oluşumu, yüzey morfolojisi, kimyasal kompozisyonu, optik özellikleri ve elektriksel davranışı gibi özelliklerin kontrolü amacıyla yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarında faz değişimleri için XRD, yüzey morfolojisi için SEM çalışmaları

yapılmıştır. Numunelerin elektriksel direnci ve UV-görünür geçirgenlik ölçülmüştür. Sonrasında sensör olarak teste tabi tutulmuştur.

Kim, Choi, Noh ve Lee (2001), yaptıkları çalışmada Pulsed Laser Deposition yöntemini kullanmışlardır. Çalışmanın amacı, sensor performansını geliştirmek için üretim proseslerini optimize etmektir. Bunun için SnO₂ ince filmler için depozitleme basıncı etkisi araştırılmıştır. XRD, SEM, AFM (morfoloji, kristal yapı, tane boyutu ve yönlenmesi (yapısal özelliklerin incelemeleri için) kullanılmıştır.

Correia-pires, Almeida ve Teixeira (2002), Reactive DC Magnetron Sputter yöntemini kullanmıştır. Çalışmada, SnO₂ filmlerin depozitlenmesi için lazer ışınının dalga boyu etkisi ve ince filmin depozitlenmesi sırasında altlık sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. XRD, AFM çalışmaları yapmışlardır. Isı ve sıcaklık sensörü ile SnO₂ gaz sensörü bir arada mikrosensör üretilmiştir.

Ohgkia, Matsuoka ve Watanabea (2010), pulsed laser deposition (PLD) yöntemi ile silika cam altlık üzerine oluşturulmuş SnO₂ ince filmlerin yapısal özellikleri, elektrik özellikleri ve sensör performanslarının incelenmiştir. XRD, AFM, SEM, Vander Pauw Four-probe Square Geometry (Hall katsayısı ölçümü-Hall hareketi) ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Kawabe, Tabata, Suzuki, Ichikawa ve Nagasawa (2001), Sputter metodu ile hazırladıkları yoğun tekstürlü ve kolon tekstür tipi SnO₂ filmlerin metan gazının seçici oksidasyonu için katalitik aktivite ve seçicilikleri üzerine, bu filmlerin morfolojik etkilerini incelemişlerdir. SEM görüntüleri birbirinden farklıdır. Yoğun tekstürlü görüntüde yüzey düzgündür. Kolon tekstürlü yüzeyde birçok nanometre boyutunda kolonlar oluşmuştur. Bu filmlerin XRD ölçümlerinde yoğun tekstürlü filmler için (110) düzlemi için pik vermiş, kolon yapı için ise (211) ve (301) fazlarını vermiştir. Kolon tekstürlü yapının BET ölçümlerinde, yüzey alanı, yoğun tekstürlü filmlerinkine göre 20 kat daha fazla çıkmıştır. Metan (CH₄) gazının oksidasyonu, yoğun tip SnO₂ filmlerinde, kolon tip SnO₂ filmine göre daha yüksek reaktivite

göstermiştir. Bu çalışma, oluşturulan kalay oksit filmlerin yüzey morfolojisinin CH₄ gazının oksidasyonunu güçlü olarak etkilediği görülmüştür.

Ahn, Noh, Kim, Overfelt, Yoon ve Kim (2010), Etilen gaz tayini için magnetron sputter yöntemi ile alüminyum altlıklar üzerine SnO₂ ince filmler oluşturmuşlardır. İki farklı kaplama parametresi kullanmışlardır. Sputter gaz akış oranı ve tavlama argon-oksijen oranını kontrol ederek oluşturulan SnO₂ ince filmlerinin yapısal ve gaz sensör özelliklerine etkisini incelemişlerdir. 650 °C’de 1 saat filmlerin tavlama sonucunda yüzeyde morfolojisi (SEM) değişmiştir. Oluşan tane sınırları, dirençte artışa neden olmuştur. Argon oksijen oranı gaz hassasiyetine fazla etki etmezken, tavlama sonrasında tavllanmış filmlerin kristalin artışının gaz hassasiyetini geliştirdiği muhtemeldir. Sputter yöntemi ile oluşturulmuş kalay oksit filmlerin mikroyapısı ve kristal fazları argon/oksijen oranından çok tavlama işleminden etkilenmiştir. Bu çalışmada, kalay oksit filmlerinin üretilmesi için üretim parametrelerinden biri olan argon/oksijen miktarı SnO₂ filmini gaz hassasiyeti üzerinde dikkate değer bir gelişme olmadığı ortaya çıkmıştır.

Karaca (2008), çalışmasında sol-jel yöntemi kullanılmıştır ve katkısız ve Fe, Cd, Zn, Cr ile katkılanmış SnO₂ ince filmlerle nano parçacıkların elde edilmesi hedeflenmiştir. Elde edilen nano parçacıkların XRD spektrumları ve SEM görüntüleri parçacık boyutunun 20 nm ile 60 nm arasında değiştiğini gözlenmiştir. Sıcaklığın filmlerin dc iletkenlikleri ve empedans spektrumları üzerine etkisinin incelenmesinde, DC iletkenliğin, ısıtılmış taşıyıcılarla gerçekleştiği görülmüştür. Filmlerin CO, H₂ ve CO₂ gibi gazlarla kloroform ve toluen gibi uçucu organik bileşiklerine duyarlılıkları test edilmiştir. Sonuçlar, SnO₂ filmlerin gaz duyarlılıklarının hem sıcaklığa hem de katkı türüne bağlı olduğunu göstermiştir.

Mirkelamoğlu (2006), sol-jel yöntemini kullanmıştır. Çalışmada, paladyum katkılı kalay oksitin, CO oksidasyonunda düşük sıcaklıklarda yüksek aktiviteye ve seçiciliği üzerinde katalizörlerin etkisini araştırmıştır. Alkali-metal katkılı PdO/SnO₂ katalizörlerin karakterizasyon işlemi için X-ışınları saçınımı yöntemi (XRD), X-ışınları foto-elektron spektroskopisi (XPS) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM)

teknikleri kullanılarak, yükseltgenme ve indirgenme davranışları üzerine olan testler ise, sıcaklığa bağlı oksidasyon tepkilerini gözlemek adına, TPD (Isıl Programlı Desorpsiyon), TPR (Isıl Programlı İndirgeme), TPRS (Isıl Programlı Reaksiyon) gibi “anında” gözlemlenen dinamik tekniklerle ve impulse tekniği ile yapılmıştır. Lityum, sodyum ve potasyum gibi alkali metal katkıları uygulanmış olan farklı formülasyonlara sahip PdO/SnO₂ katalizörler, hem yüzey karakterleri, hem de yükseltgenme/indirgenme davranışlarında, düşük sıcaklıkta yüksek CO oksidasyonuna ve H₂ varlığında yüksek CO seçiciliğine varan farklılıklar sergilemiştir. Sonuçlar göstermiştir ki; üretilen bu katalizörler geniş uygulama alanlarında yer bulacak CO oksidasyon katalizörleri arasında yer almaya aday olduğunu bildirmiştir.

Özyağlı (2009), silisyum altlık üzerine kalay oksit nano yapıda ince filmler üretmiştir. DTA (Diferansiyel Termal Analiz) ve XRD karakterizasyon işlemleri uygulanarak filmler incelenmiştir. Mikro yapısal gözlemler ve film kalınlıklarının ölçümleri, çözeltinin çözücü konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiğini göstermiştir. Çözücü konsantrasyonu artırıldığında, yüzey pürüzlülüğünde azalma ve daha düz ve çatlak olmayan yüzeyler elde edildiği görülmüştür. Yüzey pürüzlülüğü giderek azalmasına karşın artan çözücü miktarıyla orantılı olarak yapışma mukavemeti değerlerinin değişmediği gözlenmiştir. Bunun nedeninin, çözücü konsantrasyonlarının artmasıyla ince film kalınlığının düşürmesi ve yapışma kuvvetinin değişmesi olarak görülmüştür.

Kissine, Sergei, Voroshilov ve Sysoev (1999), R.F. sputter yöntemi ile SnO₂ ve SnO₂:Cu filmleri hazırlamışlar ve gaz sensör özelliklerini karşılaştırmışlardır. Filmlere bakır atomları doplamanın, elektriksel karakteristik özellikleri dengelemede yararlı bir metot olduğu sonucuna varılmıştır.

Zampiceni, Bontempi, Sberveglieri ve Deper (2002), SnO₂ ince filmlere Mo katkısı yaparak ve filmlerin oksidasyonunu gerçekleştirerek, filmlerin gaz hassasiyeti üzerine, yapısal ve morfolojik incelerde bulunmuşlardır. İnce filmler yöntemi ile Sn target. Sn, DC Magnetron Sputter, Mo, RF sputter kullanılarak üretilmiştir.

Kullanıkları target'ler %99,9 saflıktadır. Film kalınlıkları profilometre ile kontrol edilmiştir. İnce filmlerin oksidasyonu 250 °C'den 600 °C'ye kadar 1,3 °C/dk ısıtma hızında 30 saat süresince yapılmıştır. NO₂, ethanol ve NH₃ buharlarına karşı hassasiyeti incelenmiştir. Morfolojik incelemeler sonucunda yapının kalay oksit ve molibden oksit olduğu SEM görüntülerinden anlaşılmıştır. Böylelikle film yapısının kararlı yapıya sahip olduğunu bildirmişlerdir. Elektriksel incelemeleri sonucunda ise Mo'den katkısının NH₃ buharına karşı daha hassas olduğu sonucuna varmışlardır.

Literatür çalışmalarına bakıldığında, özellikle gaz sensörü alanında SnO₂ ince filmler üretildiği görülmüştür. SnO₂ ince filmlerinin oluşturulmasında, daha önce belirtilmiş olan parametrelerin değiştirilmesi ve film özelliklerinin geliştirilmesine devam edilmektedir.

Bu çalışmada PVD (Fiziksel Buhar Biriktirme) yöntemi olan sputter yöntemi ile metalik kalay (Sn) ve metal oksit (SnO₂) target kullanılarak sputter yöntemi ile kalay ve kalay oksit ince filmler üretilmiştir. Sputter yöntemi ile SnO₂ ince filmler üretmek amacı ile kullanılacak ve laboratuvar koşullarında (target yerine kullanılacak) pelet yapımı ve bu malzeme için SnO₂ toz üretimine yönelik çalışma bu malzemenin üretiminin yapılabilirliğini ve iyi kalitede ince filmler oluşturulabilirliğini araştırmak bu çalışmanın temel amacını kapsamaktadır. Çalışmada, Sputter (Sıçratma) tekniğinde kullanılmak üzere düşük maliyetli ve yüksek yoğunluğa sahip pelet üretimi için SnO₂ nano tozların sol-jel yöntemi ile üretimi yapılmıştır. Üretim şartlarının ve parametrelerin faz oluşumlarına ve morfolojilere etkisi karakterizasyon çalışmaları yapılarak araştırılmıştır. Bu çalışma ile üretim parametrelerinin optimum hale getirilerek, PVD (Fiziksel Buhar Biriktirme) yöntemi ile geliştirilmiş, kararlı yapıda homojen kalay oksit (SnO₂) ince filmler üretilmesi ve bu filmlerin morfolojisinin, elektriksel ve mekanik özelliklerinin iyileştirilerek gaz duyarlılığının oluşturulması amaçlanmıştır. Kararlı ve sürdürülebilir SnO₂ ince filmlerinin PVD yöntemi ile nano-kristalin boyutta üretimi, bu filmlerin karakterizasyon, mekanik ve elektriksel incelemeleri ışığında, ince film yüzeylerinin işlevselliğinin artırılması, çeşitli gaz ortamlarında bu gazlara karşı hassasiyetinin ve gaz seçiciliğinin artırılması, cevap süresi ve iyileşme süresinin kısaltılması projenin araştırma konuları

olmuştur. Öncelikle kalay oksit ince filmlerin üretimine yönelik bilgilere ulaşılmış; sonraki aşamalarda ise üretim gerçekleştirilmiş ve üretilen kalay oksit ince filmlere karakterizasyon incelemeleri, mekaniksel ve elektriksel incelemeler yapılarak, istenilen özelliklerde ince filmlerin üretimi için gereken optimum üretim prosesinin anlaşılması ve uygulamasını sağlanmaya çalışılmıştır.

1.2 Tezin Organizasyonu

Bu çalışmada, gaz hassasiyetini ölçebilen homojen ve kararlı filmler oluşturmak için, ince film kaplama tekniği olan PVD (Fiziksel Buhar Biriktirme) yönteminde kullanmak üzere katkılı ve katkısız kalay oksit (SnO_2) peletler, bu yüksek yoğunlukta olması gereken peletleri oluşturmak için ise katkılı ve katkısız tozlar üretildi. Üretilmiş olunan bu tozların, peletlerin ve filmlerin yapısal, elektriksel ve mekaniksel özellikleri incelenmiştir. Tozların ve peletlerin üretilmesindeki amaç, ince filmler oluşturmak için kullanılması gereken ve pahalı olan target malzemesinin kendi üretim olanakları ile üretebilmesi ve bu sayede çevre dostu, ucuz, gelişime açık olan bu malzemelerin üretimini gerçekleştirmek ve teorik altyapı oluşturmak suretiyle bilimsel araştırmalarda ve pratikte kullanılabilirliği artırmaktır. Bu amaca yönelik, katkılı ve katkısız kalay oksit tozların sol-jel yöntemiyle üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu tozlar çeşitli presler ile (HIP, CIP, Hidrolik pres) belli çapa sahip kalıplarda preslenip yüksek sıcaklık fırınlarında sinterlenerek peletler oluşturulmuştur. Ayrıca ticari olarak (%99,9) saflıkta satın alınan kalay (Sn) metal target kullanılarak DC sputter cihazında Sn filmler üretilmiştir ve termal oksidasyonu oksijen tüp fırınında yapılarak SnO_2 filmlere dönüştürülmüştür. Ticari olarak satın alınan kalay oksit (SnO_2) target kullanılarak RF Sputter cihazında SnO_2 filmler üretilmiştir. Tüm bu üretimlerin karakterizasyon incelemeleri için XRD, SEM, AFM, XPS, FT-IR ve (DTA-TG), Partikül boyut dağılım analizi, İki boyutlu yüzey profilometresi ve nanosertlik (nanoindentasyon) cihazları kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, bu teknikle başarılı bir şekilde katkılı ve katkısız tozlar, peletler ve ince filmler üretilbildiğini göstermiştir.

Bu bağlamda, bölümler detaylı bir şekilde anlatılmıştır. Bölüm bir, bu tezin araştırma konularının ve araştırma verilerinin bir özeti şeklindedir. Bölüm iki, SnO₂ ince filmlerin özelliklerinin ve kullanım alanı olan gaz sensörlerinin davranış ve mekanizmalarının, ince filmlerin üretim tekniklerinin temel prensipleri ve etki eden faktörler genel olarak detayları yer almaktadır. Bölüm üç, SnO₂ ince film ve target malzemenin tüm deneysel prosedürünün anlatımını içerir. Bu bölümde kullanılan malzeme ve cihazlar, hazırlık ve üretim şartları tanımlanmış, Ayrıca, bu bölümde, deneysel uygulamalar sonucunda yapılan incelemelerin testleri ve karakterizasyon çalışmaları özetlenmiştir. Bölüm dört'te, deneysel sonuçlar sırayla verilmiştir. Tozların, peletlerin ve SnO₂ ince filmlerin morfolojik yapıları, mekanik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Deneysel sonuçlar literatür çerçevesinde değerlendirilmiştir. Sonuçlar özet niteliğinde sunulmuştur. Bölüm beş, genel sonuçları ve gelecekte yapılması planlanan çalışmaları özetlemektedir.

BÖLÜM İKİ

TEORİK ALT YAPI

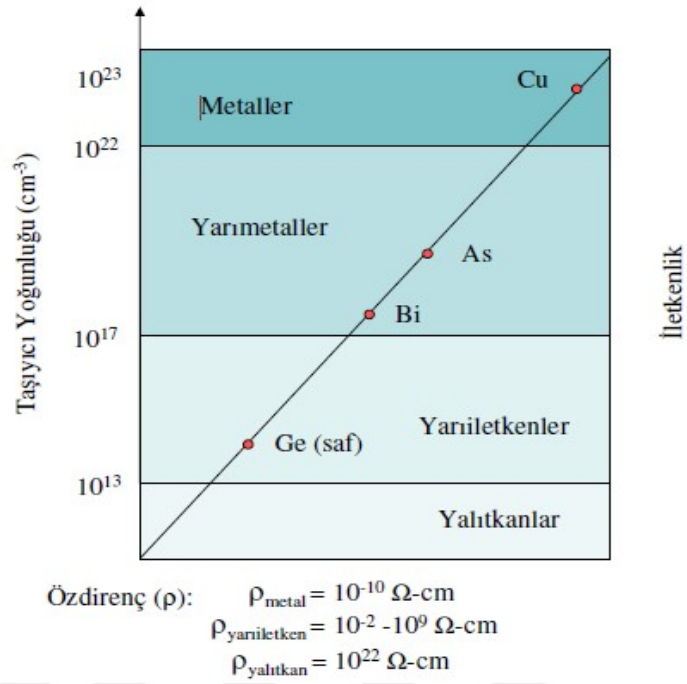
2.1 Yarıiletkenlik

Bir yarıiletken, elektronik cihazlarda ve ekipmanlarda akım akışını yönetmek ve kontrol etmek için tasarlanmış fiziksel bir maddedir. Tabiat içerisinde doğal bir halde bulunabilir veya laboratuvarlarda bileşik biraygıt halinde de elde edilebilir. Yarıiletkenlerin yapısı kristal yapıdır. Atomlar kübik kafes sistem içerisinde belirli bir düzende sıralanmaktadır. İletkenliği ise iletken ve yalıtkan iletkenlik arasındadır. Bir elektrik akımını ne tam olarak kısıtlar ne de tam olarak iletir. Ancak yarıiletkenlerin içerisine ilave edilen katkı maddeleri sayesinde iletkenlikleri artırılmakta bu sayede elektronikte ayrı bir yer tutmaktadır. Çoğunlukla yarı-iletken elemanlar olarak, periyodik cetvelin 4A grubunda yer alan Ge (Germanyum) ve Si (Silisyum) elementleri kullanılmaktadır. Genellikle bu elementler veya diğer doğada saf elementler kullanılarak günümüzde kullanımı yaygın olan aygıtlar ve bileşenler arasında bilgisayar belleği, entegre devreler, diyotlar ve transistörler de yarıiletken malzeme olarak yer alır. Elementlere empürite (safsızlıklar) katılarak ta bir yarıiletken oluşturulur. Elementin iletkenliği veya indüktansı, eklenen katkıların türüne ve yoğunluğuna bağlıdır.

Doğadaki elementler, elektrik akımını iletme özelliği bakımından iletkenler, yalıtkanlar ve yarıiletkenler olarak üç gruba ayrılır. Örneğin; kesiti ' S ', uzunluğu ' l ' olan bir iletkenin direnci (R),

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} \quad (2.1)$$

ile hesaplanır. Eşitlik 2.1'de, ρ ile iletkenin özgül özdirenç ($\Omega \cdot \text{cm}$) şeklinde gösterilmektedir. Yarıiletkenler mutlak sıcaklıkta ($T=0^\circ \text{ K}$) yalıtkan iken, oda sıcaklığında (293 K), genellikle 10^{-2} - $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ aralığında bir özdirence sahiptir. Dolayısıyla, yarıiletkenlerin özdirenci, iletkenlerin ($10^{-10} \Omega \cdot \text{cm}$) ve yalıtkanlar ($10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$) arasındadır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Bazı elementlere ait oda sıcaklığındaki özdirenç değerleri şematiği (Sarı, 2008)

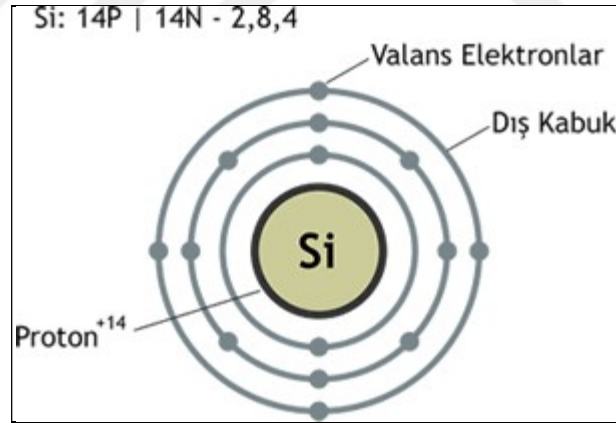
Günümüzde en çok kullanılan yarıiletkenler periyodik tablonun 4. Grubunda bulunan Si ve Ge elementleridir (Şekil 2.2). Yarıiletken malzemeler III-V grup ve II-VI grup bileşiklerinden ve bunların üçlü- dördü ve beşli gruplarından oluşur (Rockett, 2007).

Elementlerin Periyodik Tablosu																	
1 H	2 He																
3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne										
11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar										
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La ^a	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac ^a	104 Unq	105 Unp	106 Uns												
Lantanitler		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
Aktinitler		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

Şekil 2.2 Elementlerin periyodik tablosu [Yarıiletkenler (daire içerisindeki kısım)](Sarı, 2008)

Bu tip elementlerin atomik yapıları incelendiğinde, son yörüngelerinde dört adet değerlik elektronu olduğu görülür. Elementlerin periyodik cetvelinin 4A grubunda yer alan bu elementlerin atomlarının kendi aralarında yapmış olduğu kovalent bağ ile kararlı bileşik yapıdan oluşan kristal bir yapıyı meydana getirirler. Tüm atomlar, son yörüngelerindeki dört adet değerlik elektronlarını ortaklaşa kullandıklarından, son yörünge elektron sayıları sekize ulaşmıştır. Çoğu atomdaki elektronlar, yalnızca en düşük enerjiye sahip olan halleri, durum başına zıt dönüşün iki elektronunu doldurur.

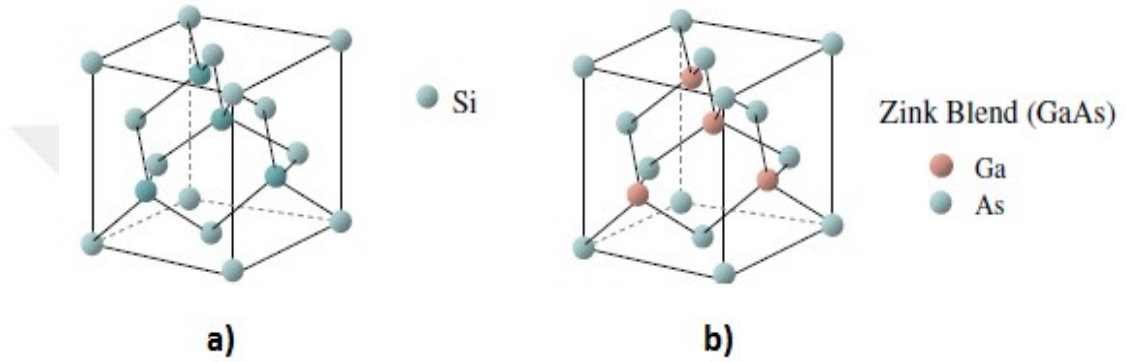
Herbir atomda, kabuklar ve alt kabuklara yerleştirilmiş, elektronlar ile işgal edilebilecek ayrı ayrı enerji seviyeleri bulunmaktadır. Bu kabukların gösterimi önce 1, 2, 3, 4 şeklinde tam sayılarla ve ardından alt kabuklar küçük harfler ile s, p, d, f şeklinde belirtilir. s, p, d ve f alt kabuklarının her biri için sırasıyla bir, üç, beş ve yedi orbital durumu vardır. Pauli'nin dışlama ilkesine göre, atomdaki elektronlar yalnız en az enerjili durumda olan, durum başına zıt dönen iki elektronun tarafından doldurulur. Yalıtılmış bir atomda elektron konfigürasyonu, elektronların izin verilen durumlar içindeki düzenini göstermektedir (Steiner, 2004).



Şekil 2.3 Silisyum atomu modellemesi (Kırmızıgül, 2008)

Yarıiletkenlerin (C, Si, Ge... gibi) son yörüngeleri yarı dolu olan elementlerdir. Örneğin, silisyum atomunun elektron dağılımı: $14\text{Si} (1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2)$. Silisyum atomu için valans kabuğunda bulunan dört elektronu ($3s^2 3p^2$) şeklinde yerleşmektedir (Şekil 2.3). Silisyum atomunda dört valans elektronlar ($3s^2 3p^2$) durumundan (sp^3 hibritleşmesi) göstererek silisyum kristalini oluşturduğu bilinir. Silisyum kristal örüntüsünde her bir atom tetrahedralin merkezine yerleşir ve bunun

etrafındaki dört komşu atomlar ile dört bağ yapar ve bunlar arasında 120° bağ oluşumu görülür (Şekil 2.4). Yarıiletken olan silisyum yapısı elmas (karbon) kristal yapıya andırır (Şekil 2.4a) ve kristalin örüntü kübik yapıyı gösterir. Kübik yapı içerisinde herbir silisyum atomuna ait dört adet valans elektronları komşu atomlarla kovalent bağ ile birleşme yapar ve herbir kovalent bağda iki adet elektron bulunur. Benzer yapıda III-V grup bileşiği olan GaAs bileşiği yapısında görülmektedir (Şekil 2.4b).

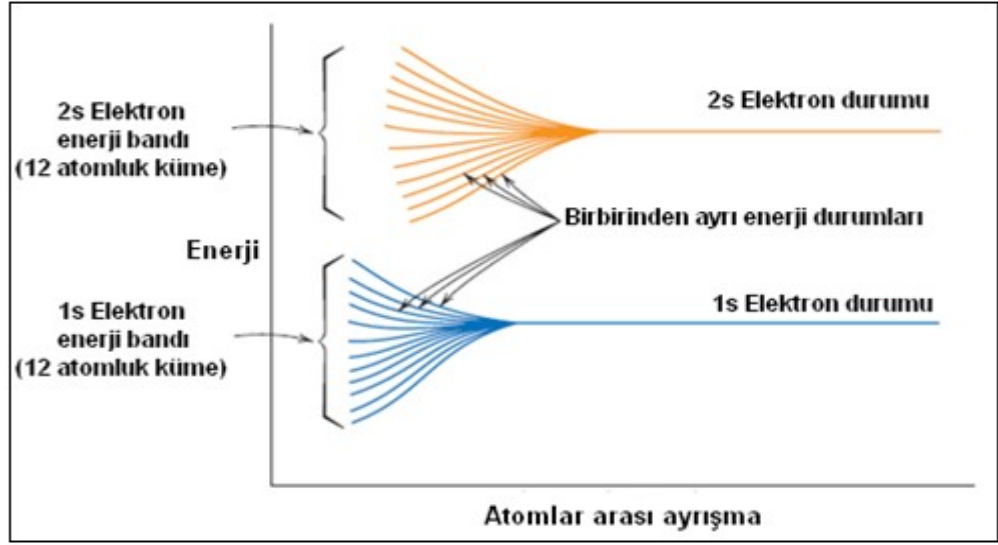


Şekil 2.4 a) Elmas yapısı ve b) GaAs yapısı (Sarı, 2008)

2.1.1 Enerji Band Yapısı

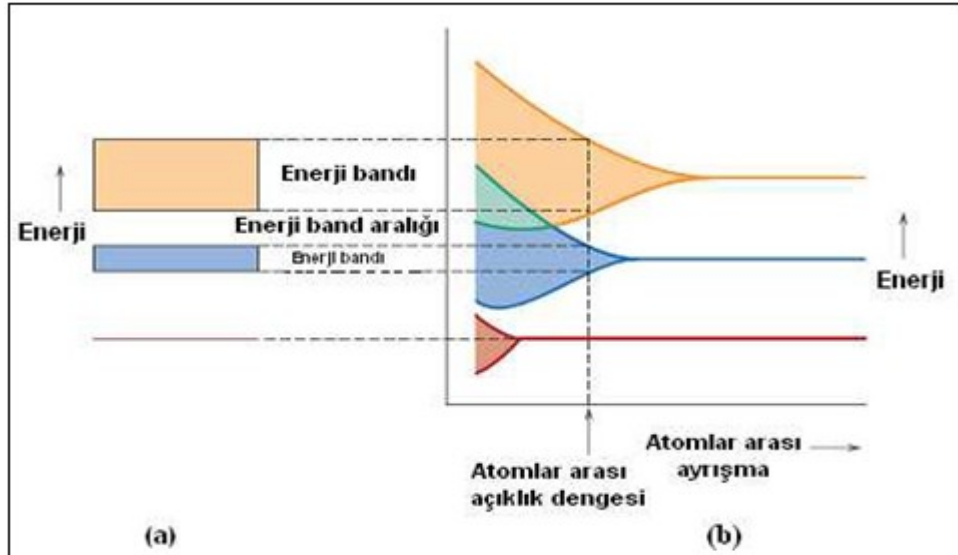
Başlangıçta birbirinden ayrılan ve daha sonra biraraya getirilen ve kristal malzemede bulunup sıralı bir atomik düzenlemeyi oluşturması sırasında, önceden nispeten büyük ayırma mesafelerinde, her atom diğer atomlardan bağımsız ve yalıtılmış bir atomun atomik enerji seviyelerine ve elektron konfigürasyonuna sahip olacaktır. Atomlar birbirlerine yaklaştığında, elektronlar bitişik atomların elektronları ve çekirdeği tarafından etkileşimde bulunur.

Bu etki ile herbir ayrı atomik durumun, bir elektron enerji bandı oluşturmak üzere katı içerisinde yakın aralıkta bir dizi elektron durumunda bölünebileceği şekildedir. Bölünme kapsamı, atomlararası ayrılmaya (Şekil 2.5) bağlı ve valans elektron kabuğundan başlar. Her grup içinde, enerji durumları ayrıktır, ancak komşu enerj durumları arasında ki farkı çok son derece küçüktür.



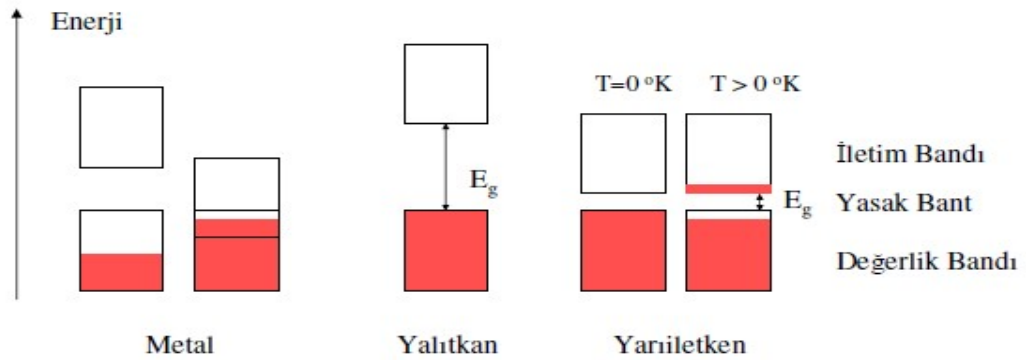
Şekil 2.5 Elektron enerji durumları ve atomlar arası mesafenin (12 atomlu N:12) şematigi (Callister, 2007)

Denge durumunda, Şekil 2.6 da görülebildiği üzere çekirdeğe en yakın olan elektron alt kabuklarında band oluşumu meydana gelmeyeabilir. Ayrıca, şekilde gösterildiği gibi bitişik bantlar arasında boşluklar bulunabilir ve normalde, bu band boşlukları içinde elektronlar mevcut olmaz. Şekil 2.5'de katılarda elektron bandı yapılarının geleneksel temsili görülmektedir.



Şekil 2.6 Bir katı madde için a) Elektron enerji bandı yapısının, interatomik ayrılmasındaki denge durumunda geleneksel temsilib) interatomik ayrılmaya karşı denge durumundaki enerji bandı yapısının nasıl üretildiğini gösteren grafik (Callister, 2007)

Elektronlar, atomun çekirdeğinin etrafında belirli yörüngelerde sürekli olarak dönmektedirler. Bu hareket sayesinde her bir yörünge üstündeki elektronlar belli bir enerjiye sahip olurlar. Bu elektronlara, kendi enerjisinin üzerinde herhangi bir etkiyle (ışık ısı, ve magnetik etkiler gibi) enerji uygulanması durumunda, bu elektron bir üst yörüngedeki konuma geçer. Eğer, valans elektronuna enerji uygulanırsa bu elektron atomdan ayrılır. Yani bu valans elektronu serbest hale geçerek, iletkenlik durumunu oluşturur. Bu etki veya etkiler kalktığında elektronlar yeniden atomlarına dönüş yapar. Bu elektronları serbest hale getiren enerjiler, iletken, yarıiletken ve yalıtkanlar için değişir. Örneğin iletken bir madde için düşük seviyede bir enerji yeterlidir. Ancak yarıiletken için büyük miktarda enerji verilmesi gerekir. Yalıtkan maddelerin iletken durumuna gelebilmesi için ise çok çok yüksek miktarda enerji verilmesi gereklidir.



Şekil 2.7 Enerji bant diyagramının metal, yalıtkan ve yarıiletken için şematik gösterimi (Sarı, 2008)

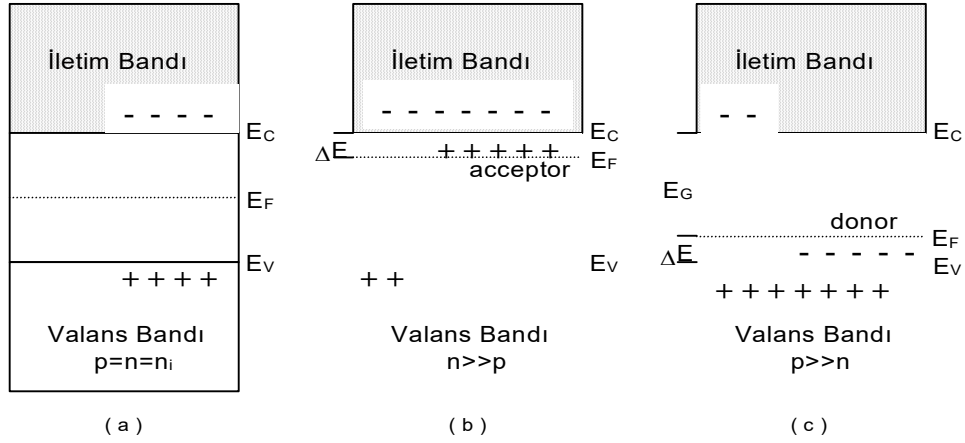
Şekil 2.7 'de her maddenin (yalıtkan, iletken ve yarıiletken) valans elektronları için valans band enerjisi de denilen belli bir enerji seviyesi olduğu görülmektedir. Maddelerin iletken dereceleri, bant enerjileri ile tanımlanır. Bu enerji, valans elektronunu atomdan koparabilmek için verilmesi gereken bir enerjiye eşittir. Metallerde valans band enerjisi ile iletkenlik band enerjisi bitişik olduğu için düşük bir enerji etkisiyle, çok sayıda valans elektronu serbest duruma gelir. Ancak yarıiletkenlerde iletkenlik bantı ve valans bantı arasında Şekil 2.7'de görüldüğü gibi yasak bant (E_g - band gap) denilen belli bir boşluk vardır. Yarıiletken maddeyi, iletkenlik durumuna getirebilmek için yasak bandı kadar dış kabuk yani valans elektronlarına ilave enerji verilmesi gerekmektedir. Yarıiletkenlerde Şekil

2.7’de görüldüğü gibi yasak enerji band aralığı, oda sıcaklığı gibi düşük sıcaklıkta bile düşük bir enerji kazanarak iletken hale geçebilecek elektronlar için küçük bir yasak band aralığına sahiptir (Atalay, 1994).

Yarıiletkenlerde ve yalıtkanlarda, fermi enerjisinden daha büyük enerjiye sahip elektronların bir verilen bir enerji etkisiyle atomlararası bağlarının kopması ile hareket etmesi, hızlandırılması ve serbest hale gelmesi mümkün olur. Bu bağı koparmış olan elektron arkasında boşluk bırakır bu boşluk deşik (taşıyıcı veya hol) olarak adlandırılır. İletim bandına serbest elektornun hareketi ile valans bantında serbest holler oluşur. Bu oluşum elektron-hol çiftlerinin oluşumunu göstermektedir. Hollerin daha az enerjiye sahiptir ve elektronik ilettime katılırlar. Yarıiletkenler de elektrik iletkenliği serbest elektron (n) ve hol sayısının (p) doğrudan bir fonksiyonudur. Ek olarak, iletkenler ve iletken olmayanlar (yalıtkanlar ve yarıiletkenler) arasındaki ayrım, bu serbest elektron ve hol yükü taşıyıcılarının sayısında yatmaktadır. Isı etkisi olmadan örneğinelektrik alanı,ışık, proton ve elektronlarla bombardıman, basınç, hızlı iyon gibi etkilerle yarıiletkenlerde yeni yük taşıyıcıları oluşabilir. Bu durumda elektronların (n) ve hollerin (p) dengeleyici olmayan yoğunluğu, dengeleyici yoğunluğundan (n_0 ve p_0) daha fazladır. Yani $\Delta n = n - n_0$ ve $\Delta p = p - p_0$ dır. Katkısız bir yarıiletkende $n_0=p_0$ olacaktır (Kırmızıgül, 2008).

2.1.2 Yarıiletken Tipleri

Yarıiletken malzemeler çok faydalı elektriksel özellikleresahiptir. Bu malzemelerin elektriksel özellikleri, safsızlıklara çok fazla duyarlılık gösterir. Yarıiletkenler intrinsik ve ekstrinsik malzemeler olarak iki çeşittir. İntrinsik yarıiletkenlerin elektriksel özellikleri, malzemenin saf haldeki elektronik yapıya bağlıdır. Yani burada iletkenliğin safsızlıklara bağlı olmadığı, dolayısıyla içerisinde saf olduğu anlamına gelir. Bu davranış tarafından belirlenirse elektriksel özellikler safsızlık atomlarının konsantrasyonu ile değişiyorsa, bu yarıiletkenler ekstrinsik yarıiletkenlerdir (Özyağlı, 2009).



Şekil 2.8 Yarıiletkenlerde enerji bantları şematik gösterimi a) saf halde yarıiletken b) ntip yarıiletken c) p tip yarıiletken (Özyağlı, 2009)

Şekil 2.8’de görülen E_c , iletim bandını; E_v , valans (değerlik) bandını; E_f , fermi enerji seviyesini ve E_g , band aralığını göstermektedir. Burada E_c , iletim bandındaki elektronların en küçük enerjisidir. Elektronlar ve holler sırasıyla negatif ve pozitif yük taşır. Minimum iletken elektron enerjisi E_c ’dir. E_c üzerindeki herhangi bir enerji, elektron kinetik enerjisidir. Elektronlar, bir elektrik alanında hızlanarak enerji kazanabilir ve kristalde kusurlu çarpışmalar nedeniyle enerji kaybedebilir. Enerji diyagramındaki daha düşük bir konum ise daha yüksek bir hol enerjisini temsil eder. Bir holü hareket ettirebilmek için enerji gereklidir çünkü bu bir elektronun yukarı doğru hareket etmesine eşdeğerdir. E_v , minimum hol enerjisidir. Bir yarıiletkenin yasak enerji bandı (E_g) genişliği $E_c - E_v = E_g$ şeklinde tanımlanabilir. Yarıiletkenlerin kimyasal bağlanma şekline veya atomlarının çeşidine bağlı olarak yasak band aralığı 0,1 - 5 eV arasındadır (Demir, 2005).

2.1.2.1 Fermi Enerji Seviyesi

Taşıyıcıların en yoğun oldukları enerji seviyesi “Fermi enerji seviyesi” olarak isimlendirilir. Elmas yapıda Fermi enerji seviyesi, E_f , yasak enerji bandının tam ortasından geçiyor kabul edilir. N-tipi yarı-iletkende ise, Fermi seviyesi iletim bandının alt kenarına yakın yerden geçer. P-tipi yarı-iletkende ise valans bandının üst kenarına yakın yere Fermi enerji seviyesi adı verilir.

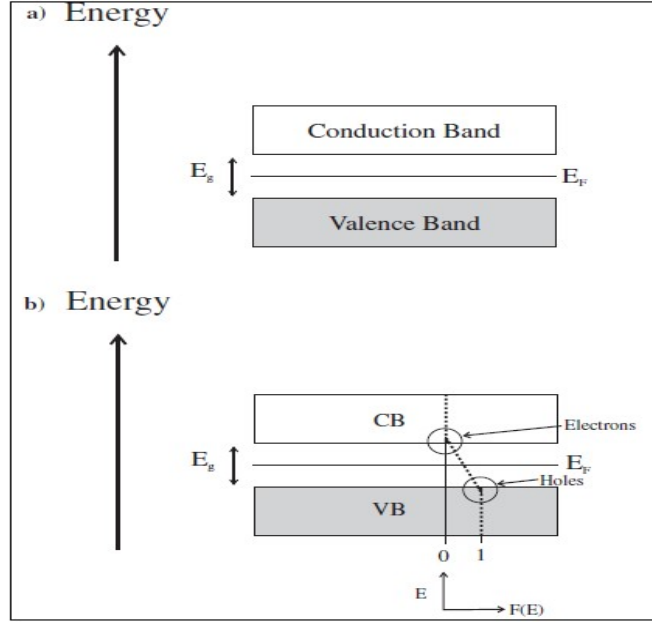
2.1.2.2 İntrinsik Yarıiletken

İntersik yarıiletkenler 0 K'da, boş bir iletken bant ile genelde 2 eV'den daha az, nispeten dar bir yasak bant aralığı ile ayrılmış, tamamen doldurulmuş bir değerklik ile bandından oluşur. Şekil 2.9 a) da görülen elektron band yapısı bu ifadeyi karakterize etmektedir. İki temel yarıiletken, sırasıyla yaklaşık 1,1 ve 0,7 eV'lik band aralığı enerjisine sahip olan silikon (Si) ve germanyumdur (Ge). Her ikisi de periyodik tablonun Grup IVA'sında yer alır ve kovalent olarak bağlanır. Bunun yanında, bileşik yarıiletken materyallerin bir kısmı da intrinsik davranış sergiler. Bu türden bir grup, Grup IIIA ve VA'nın elementler arasındasıklıkla III-V bileşikleri de denilen galyum arsenit (GaAs) ve indiyum antimonidin (InSb) örnek gösterilebilir. Grup IIB ve VIA'nın elementlerinden oluşan kadmiyum sülfid (CdS) ve çinko telluride (ZnTe). bileşikleride ayrıca yarıiletken davranış sergiler. Periyodik tablodaki bu bileşikleri oluşturan iki element göreceli konumlarına göre daha geniş bir şekilde ayrıldıkça atomik bağ daha iyonik hale gelir ve band aralığı enerjisinin büyüklüğü artar. Böylece bu tür malzemeler daha yalıtkanlık eğilimindedir. Mutlak sıfır derecede kovalent bağda elektron eksikliği görülmez (Şekil 2.9a). Serbest kalan elektronun yerinde hol meydana gelir (Şekil 2.9b) ve bu elektron-hol çifti oluşmuştur. Katkısız (saf) yarıiletkenlerde termal uyarma sonucu elektronlar değerklik bandından iletkenlik bandına taşınır. Bu tür hareketler çiftler halinde elektron ve holler tarafından oluşturduğundan sayıları $n = p$ şeklinde eşittir. Sıcaklığın artırılmasıyla valans bağlarda artış olur, böylece serbest elektronve hollerin konsantrasyonları artar. Bu nedenle, intrinsik taşıyıcı konsantrasyonu E_g ve T 'nin güçlü bir fonksiyonudur ancak dopant (katkı) konsantrasyonundan bağımsızdır.

2.1.2.3 Ekstrinsik İletkenlik

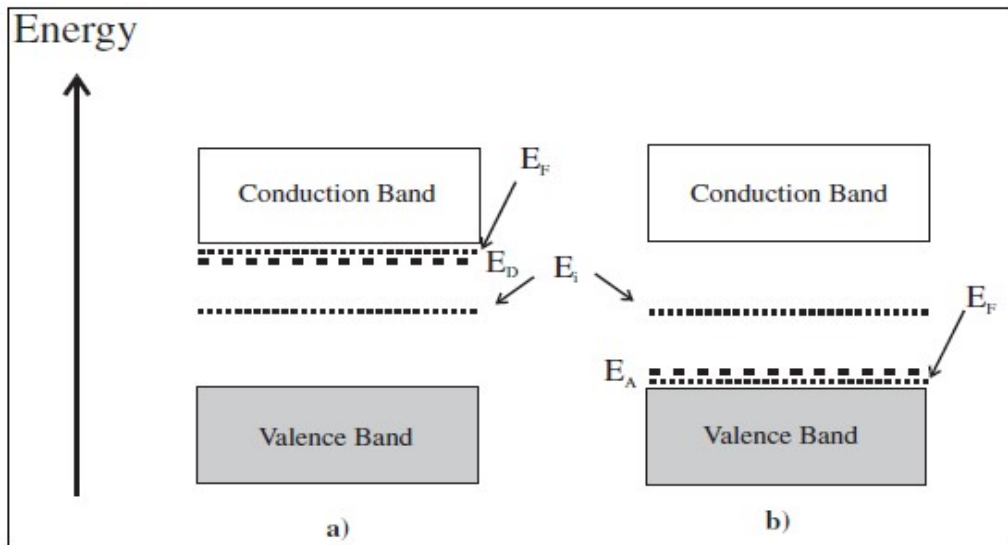
Doping yapılarak çok az miktarda safsızlık atomu ilavesi yapılarak elektriksel davranışları değıştirilen bu tür yarıiletkenler ekstrinsiktir. İki yaygın doping (doplama) metodu difüzyon ve iyon implantasyonudur. İntersik yarıiletkenlerin aksine, bu yarıiletkenlerde farklı konsantrasyonlarda holler ve elektronlar olabilir. $p > n$ ise p tipi, $n > p$ ise n tipi olarak adlandırılır. n-tipi yarıiletkenin iletkenliği daha

yüksektir çünkü büyük miktarda serbest elektron vardır (şekil 2.10a). p tipi yarıiletkenin indüktansı daha yüksek ve daha az serbest elektron vardır (şekil 2.10b).



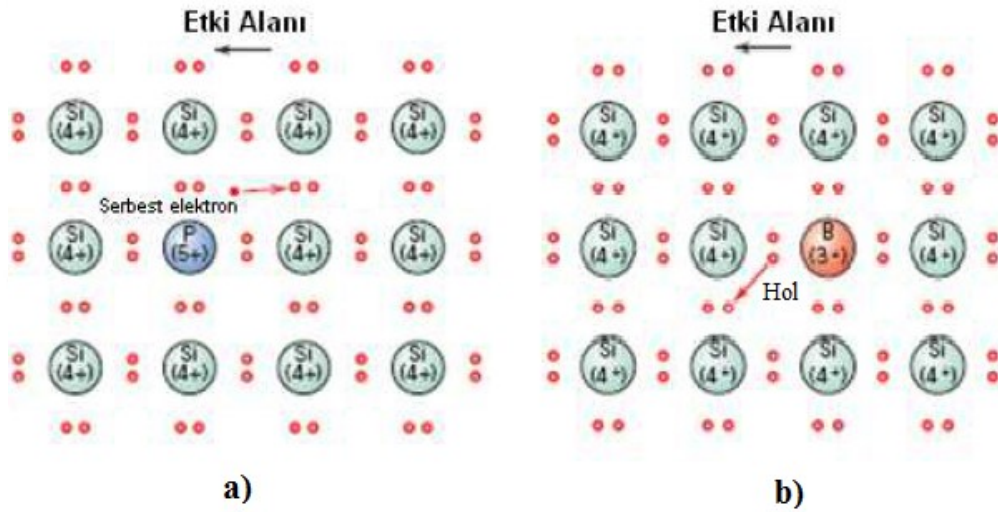
Şekil 2.9 (a) Bir intrinsik yarıiletken paralel band şematığı (b) valans bandında holleri ve iletken bandında elektronları gösteren Fermi-Dirac fonksiyonlu band yapısı (Irene, 2005)

Şekil 2.10 da görülen bant şematığında E_D , n-tip yarıiletken donörünü; E_A , p-tip yarıiletkende akseptör seviyelerini, E_F , fermi enerji seviyelerini ve E_i , intrinsik fermi enerji seviyelerini göstermektedir.



Şekil 2.10 (a) n-tip yarıiletken ve (b) p-tip yarıiletken paralel band şeması (Irene, 2005)

2.1.2.3.1 *n-Tipi Ekstrinsik Yarı İletkenlik*. Yarıiletkenlere katkılama yani doplama işlemi ile safsızlık atomları katılırsa çok daha fazla sayıda iletken elektron oluşur. Oda sıcaklığında bile iletkenlik katkı elementleri ile değişebilir. Örneğin, V grubu elementlerinden olan fosforun (P) $15P (1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2, 3p^3)$ katkılanmasıyla her bir atomla birlikte beş değerlik elektronunu ($3s^2 3p^3$) silisyumun dört elektron komşu atomlarıyla paylaşılırken, beşinci elektron nispeten bağlanma enerjisi düşük ($\sim 0,01$ eV) olduğu için hareketli bir elektron haline gelebilir. Beşinci elektronu ile kovalent bağ yapamayan bu tür safsızlıklara elektron saldıkları için *donör* denir (Şekil 2.11a). Bu durumda, hol oluşmamaktadır. Bu tür yarıiletkenlere, N tipi yarıiletkenler denir, çünkü elektronlar negatif (N) yük taşırlar (Şekil 2.10a). P ve As atomları silisyumda en yaygın kullanılan donörlerdir.

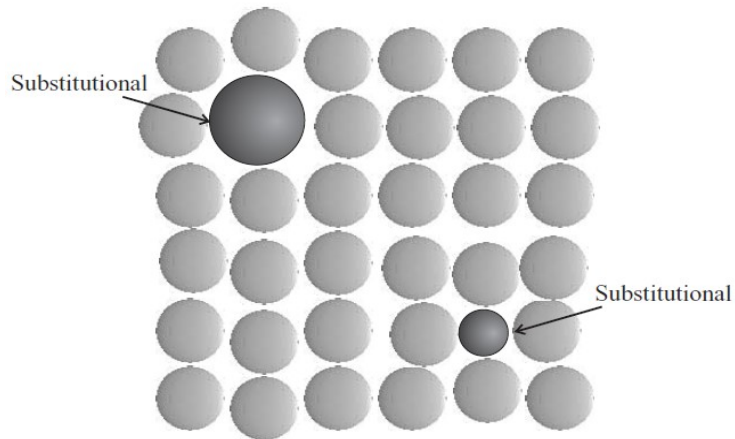


Şekil 2.11 Silisyuma katkı yapılan P ve B atomu için a) donör (verici) b) akseptor (alıcı) şematifi (Callister,2007)

Bu nedenle, yarıiletkene elektron veren (verici veya donör) katkı atomu ile iletim bandındaki elektronların (n) sayısı değerlik bandındaki hollerin (p) sayısını geçer ($n \gg p$). n-tipi yarıiletkenlerde elektronlar çoğunluk yük taşıyıcıları iken holler azınlık yük taşıyıcılarıdır. Yarıiletkene donör katkısı, onun yasak bandı içerisinde tek bir enerji seviyesi ya da enerji durumu oluşumunu sağlar (Şekil 2.8a). Bu enerji düzeyi iletim bandının hemen altında yer almaktadır (Callister, 2007).

2.1.2.3.2 *p-tipi Ekstrinsik Yarıiletkenlik.* Periyodik cetvelde II veya IIIA grubunda bulunan örneğin bor (B) atomunun silisyuma IVA katkılanması sonucu Bor atom kabuklarında elektronların dağılımı $5B (1s^2 2s^2 2p^1)$ şeklindedir ve valans kabuğunda üç elektron ($2s^2 2p^1$) şeklinde bulunur. Dört valans elektronuna sahip silisyum yarıiletkene üç elektronlu galyum (Ga) atomu katkılanmasıyla, silisyum atomlarının kovalent bağlarından biri boş kalmıştır (Şekil 2.11b). Boş olan bu bağa bitişik silisyum atomundan bir elektron yerleşebilir. Onlara akseptör yani alıcı denir. Burada, elektron ve holler yer değiştirdiklerinden dolayı bir holün hareketi olarak düşünülür. Sonuçta negatif yüke sahip bor iyonu ve serbest holler oluşur (Caferov, 1998). Bir safsızlık seviyesinde ya da iletim bandında bir serbest elektron oluşmaz. Ama alıcının enerji seviyesi değerlik bandına yakındır, bu sayede bir elektron geride bir hol bırakarak kovalent bağı tamamlamak için değerlik bandından kolayca sıçrayabilir. Böylece iletim çoğunlukla hollerden (yani p tipi) meydana gelmiş olur. Bu şartlar altında bir malzeme p-tipi olarak adlandırılır, çünkü pozitif yüklü parçacıklar elektriksel iletkenlikten öncelikle sorumludur. Holler çoğunluk taşıyıcılarıdır ve elektronlar azınlık konsantrasyonlarında bulunur ($p \gg n$). Pozitif yüklü parçacıklar, elektriksel iletimden sorumludur.

Ekstrinsik yarıiletkenler (p tipi ve n tipi) özel donörlerya da akseptörlerin kontrollü konsantrasyonları katkı yapılmak suretiyle çeşitli teknikler kullanılarak ta istenen özelliklerde yarıiletken yapılabilir. Yarıiletkene yapılan bu işleme doplama veya katkılama denmektedir.



Şekil 2.12 Yer alan katkı elementler (Brütting, 2005)

Ticari ekstrinsik yarıiletkenler, elektronik özelliklerini büyük ölçüde, yarıiletkenin elektronik davranışında büyük değişikliklere neden olan katkı maddeleri atomlarının ilavesinden elde edilirler, ancak yine de tipik olarak % 0,1'den daha düşük olan düşük konsantrasyonlarda bulunurlar. Genellikle doplama inorganik yarıiletkenlerde, farklı elektronik konfigürasyonlara sahip atomların eklenmesiyle gerçekleşir. Bu atom konfigürasyonları, yarıiletken kafes üzerindeki atomlar için yerini almalıdır. Bununla birlikte, yarıiletkende lokalize hasar meydana getiren kimyasal olarak inert parçaların iyon implantasyonu ve dopantlar olarak hareket eden elektronik durumlar yaratma gibi başka doping yöntemleri de mümkündür. Şekil 2.12 de görüldüğü gibi daha büyük ve daha küçük bir atomun düzgün bir kafes içine doplama yapıldığında oluşan bozulma (distorsiyon) oluşmuştur. Birincisi, onu çevreleyen atomlar koordinatları değiştirdiği için önceki düzen değişmiştir. Bozulma Si boyunca uzanmaz ve birkaç kafes aralığından sonra biter. İkincisi, katkı atomunu çevreleyen bir bölgedeki bağlanma potansiyeli değişmiştir.

2.2 Yarıiletken İnce Filmler

Yarıiletkenlerin küçültülmesi, elektronik alanında kullanılan birçok cihaz için endüstrisinin ana unsurlarındandır. Bu alanda yarıiletken ince filmler geliştirilmektedir. İnce filmler, günlük hayatımızda sıkça kullandığımız aygıtların üretiminde; ayrıca medikal, askeri ve çevre kirliliği ve enerji gibi daha pek çok çeşitli amaçlar için kullanılmakta ve geliştirilmektedir.

İnce bir film, birkaç nanometre veya birkaç mikrometre kalınlığında bir malzemenin kaplama oluşturulacak altlık yüzeyine fiziksel veya kimyasal bir teknolojik işlemler vasıtasıyla kontrollü olarak kaplanması yapılan malzeme tabakasıdır. Diğer bir deyişle, ince filmler, farklı üretim teknikleri kullanılarak kaplanacak malzemenin taban üzerine çok ince bir tabaka halinde çöktürülmesi ile elde edilen malzemelerdir (Mansur, 2007; Zribi ve Fortin, 2001). Film kalınlığı 100 nm'den daha düşük olan filmler, ince film olarak adlandırılır. Daha kalın filmler, kalın film olarak adlandırılır. İnce filmler, kalın filmlere göre çok daha belirgin özellik gösterirler (Wasa ve diğer., 2004). İnce filmin oluşturulduğu altlığın

temizliği, yüzeyinin düzgün oluşu (pürüzsüz olması), fiziksel ve kimyasal yapısı, filmin tabana tutunma derecesini önemli bir etkendir. İnce filmler düşük kalınlıkları ve geniş yüzey alanını sayesinde stabil bir fiziksel yapıya sahip olurlar (Almtoft, 2006). Bu avantajı ile çeşitli koşullarında, ince filmlerin elektriksel, yapısal ve optiksel özellikleri ilgi çekmektedir.

İnce filmlerin büyümesi bazı koşullar gerekmektedir. Bunlar altlık seçimi, depozitleme sıcaklığı, yüzey enerjileri ve depozitleme metoduna göre depozitleme basıncıdır. İlk olarak, altlık seçimi ince filmlerin oluşumu için en önemli adımdır. Bu durumda, latis parametreleri önemli rol oynar. Filmler amorf kristal yapıda, polikristal yapıda veya tek kristal yapıda büyütülebilir. Bu altlığın latis parametreleri ve film malzemesinin latis parametreleri ile ilişkilidir. Genellikle önemli bir uyumsuz latis miktarı (f) eşitlik 2.2 ile tanımlanır:

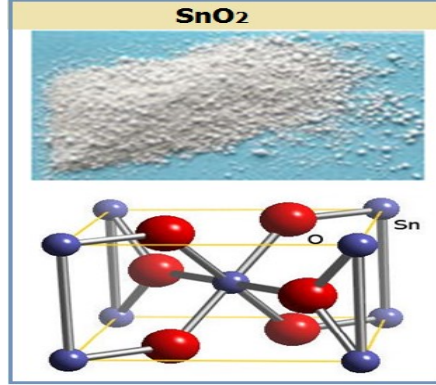
$$f = [a_0(s) - a_0(f)] / a_0(f) \quad (2.2)$$

Burada $a_0(f)$ ve $a_0(s)$, sırasıyla film ve altlık latis parametreleridir. İstenilen yapıda ince filmler için uygun bir altlık seçilmiş olmalıdır. İkincisi, ince filmlerin büyüme kinetikleri film ve altlık büyüme termodinamiği üzerine kuruludur (Almtoft, 2006). Bu durumda, büyütülen malzemenin faz diyagramı iyi kalitede ince filmler elde etmede çok önemli parametredir. Bunun için altlık ısıtılabilir (Demir, 2005). Bu depozitleme sıcaklığı büyütülen malzemenin faz diyagramından çıkarılabilir. Altlık, depozitleme sıcaklıklarında, filmle reaksiyona girmemelidir. Son olarak, seçilen büyütme metoduna göre, depozitleme basıncı filmin faz diyagramından ayarlanabilir. Bunlar, iyi kalitede film elde etmek için bilinmesi gereken bazı temel koşullardır (Wasa ve diğer.,2004).

2.2.1 Kalay Oksit (SnO_2) İnce Film

Kalay oksit (SnO_2), 4A-6A grup birleşiminden oluşan ve oda sıcaklığında büyük bir yasak enerji band aralığı ($E_g \sim 3,6$ eV) olan n tipi bir yarıiletkenidir. Kalay oksit

tetragonal yapıya sahiptir. Cassiterite adıyla da anılır. Kristal kafes indisi $a = 4,736 \text{ \AA}$ $c = 3,185 \text{ \AA}$ değerindedir (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 Rutil tetragonal kalay oksit (Karaca, 2008)

İndirgen bir atmosferde ısıtılan kalay oksitin kristal yapısında, sıcaklık ve gaz kompozisyonlarına bağlı olarak oksijen boşlukları oluşur. Bu nedenle, n-tip kalay oksit genellikle, SnO_{2-x} olarak gösterilir. Dolayısıyla non-stokiyometrik bir yapıdadır. Bu oksijen boşluklarının zayıf bağlı elektronlarının, valans elektronları ile karşılaştırıldığında, iletim bandına ulaşma ihtimalleri daha yüksektir. Dolayısıyla, bu elektronlar malzemenin iletkenliğine katkıda bulunur. SnO_2 'nin doğal non-stokiyometrisinden dolayı yüzeyde oksijen adsorpsiyonu kolaydır ve bunun sonucu olarakta SnO_2 'nin elektriksel iletkenliği ortamdaki indirgen ve yükseltgen gazların varlığına çok duyarlıdır. Bu özelliği de SnO_2 'yi gaz sensörlerinin vazgeçilmez malzemesi yapmaktadır. Bu sayede SnO_2 gaz sensörleri (H_2 , O_2 , CO , CO_2 , NO_x , H_2S , CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ve C_6H_6) (Park ve diğer.,1998), ince film transistor ve fotovoltaik hücre (PV) olarak sıklıkla kullanılmaktadır.

Kalay oksit (SnO_2) aşağıda sayılı olan nedenlerle kullanılmaktadır:

- Geniş band aralığı ($E_g = 2,6 - 3,97 \text{ eV}$)
- Elektriksel öz direnci düşük (10^{-2} ile $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)
- Optik geçirgenlik (görünür bölgede %65-80)
- Termal, mekanik ve kimyasal kararlılığı yüksek
- Çeşitli altlıklara iyi tutunma özelliği
- Olumsuz çevre etkilerine karşı ve yüksek sıcaklığa dirençlilik

Standart ince film teknolojileri ile düşük maliyette, yüksek güvenilirlikte ve iyi tekrarlanabilirlikte üretim gerçekleştirilebilmektedir.

Üretilen SnO₂ filmlerin yapısal, fiziksel ve kimyasal özellikleri;

- Üretim tekniğine
- Kullanılan parametrelere
- Saf kalay oksit içerisine katılan katkılara bağlı olarak değişir (Demir, 2005).

Katkı maddeleri (Cu, Ru, V, Sb, Cr, Pt, Pd...), saf kalay oksit filmlerin elektriksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmektedir.

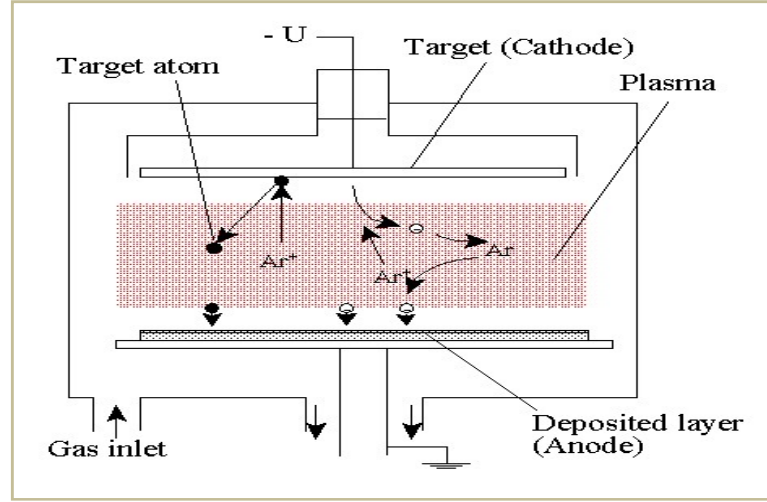
Yarıiletken SnO₂ ince film elde etme yöntemleri aşağıda sıralanmıştır:

1. Fiziksel buhar biriktirme (PVD)
2. Elektron tabancası ile buharlaştırma
3. Pulsed laser deposition (PLD)
4. Sputter Metodu (Magnetron, DC, RF)
5. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)
6. Sol-jel metodu
7. Sprey Piroiliz

2.2.2 PVD “Physical Vapor Deposition” Fiziksel Buhar Biriktirme Tekniği

PVD “Fiziksel buhar biriktirme” tekniği; ince filmler ve kaplamalar üretmek için kullanılan çeşitli vakum biriktirme yöntemlerini tarif eder. PVD, vakum ortamında, kaplanacak malzemenin katı bir fazdan bir buhar fazında plazma şekline dönüştürerek ve ardından tekrar ince bir film oluşturmak üzere altlık üzerine kontrollü biçimde katı faza dönüştürüldüğü yani kaplandığı bir işlem olarak tanımlanabilir.

Filmlerin oluşturulma şekline göre PVD’nin sınıflandırılması Şekil 2.15’te verilmiştir. PVD işlemleri iki kategoriye ayrılır: Termal buharlaşma ve Sıçratmadır.



Şekil 2.14 Fiziksel Buhar Biriktirme yöntemi (Yaylacı, 2010)

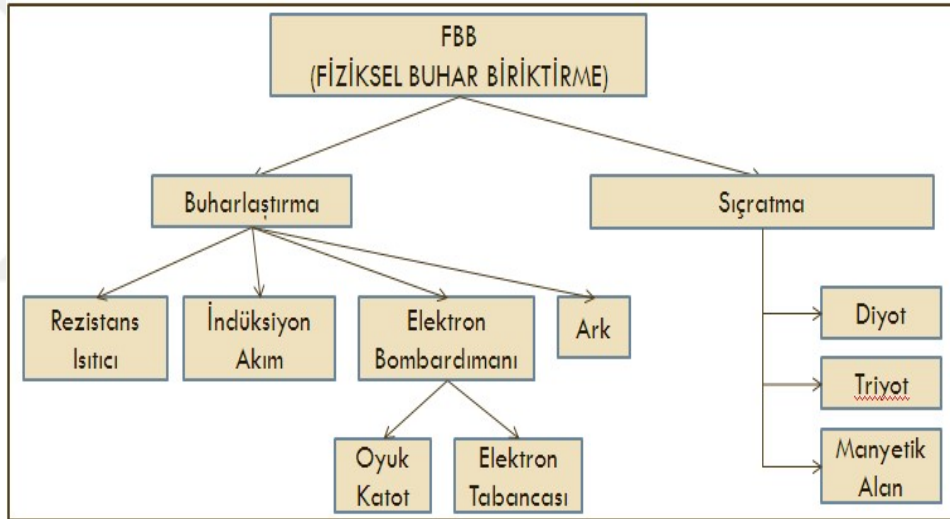
Termal buharlaştırma (evaporation) işlemi, buharlaşan kaynak malzemeleri ve buharlaştırılmış parçacıkların bir altlık üzerinde yoğunlaştırılmasını içerir. Termal buharlaştırma işlemine geleneksel olarak vakum biriktirme adı verilir (Şekil 2.16). PVD kaplama tekniğinde sıçratma (sputter) işlemi (Şekil 2.17), 1×10^{-4} Torr'un ($1,3 \times 10^{-2}$ Pa) altındaki bir vakum kabine belli çap ve kalınlığa sahip target adı verilen kaplanması istenen malzeme konulur ve yüksek enerji vererek iyonlaştırılan reaktif gazlar (genellikle Ar gazı) ile oluşturulan plazma tarafından altlık denilen malzeme (cam, silika, fused silika...vs) üzerine kaplama işlemi yapılır (Şekil 2.14) (Wasa, Kitabatake ve Adachi, 2004).

PVD yöntemi alışlagelen kaplama metodlarından farklı ve donanımlı olduğu için modern bir tekniktir. Günümüzde nanoteknolojisinin gelişmesi ve böylece ileri teknolojik ürünlerin üretiminin önem kazanması bunların üretim tekniklerinin de ileri teknolojik metodlar olması ihtiyacını duyurmuştur. Bu bağlamda fiziksel buhar biriktirme yöntemleri de ileri teknolojik üretim teknikleri arasına girmiştir. Diğer yöntemlere göre bu yöntemin avantajı olarak, düşük proses sıcaklığında kaplama oluşturulabilmesi ve düşük kalınlıklarda kararlı, stabil filmlerin oluşturulabilmesi sayılabilir. Yarıiletken aygıtların üretilmesinde, kesici takımların kaplanmasında ve çeşitli özel küçük materyallerin kaplanmasında kullanılmaktadır (Wasa ve diğer., 2004).

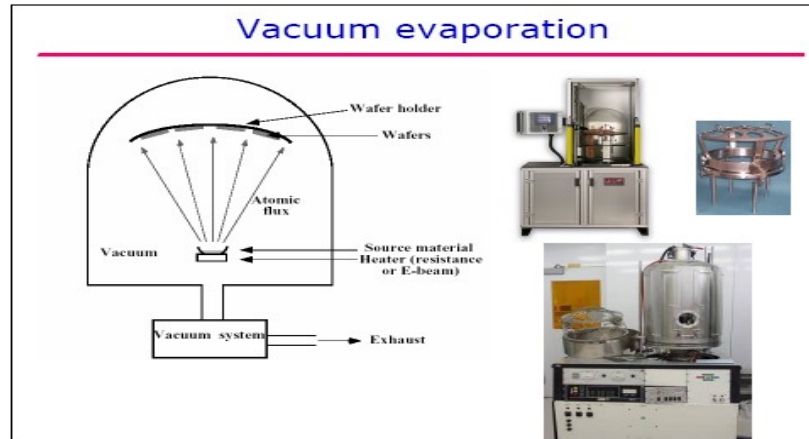
Yarıiletken endüstrisi faaliyet alanında kendine bolca alan edinmiş olan PVD metodu, bugün mikroelektronik, medikal ve biyomedikal alanlarda otomotiv endüstrisinde ve daha birçok alanda kullanılmaktadır.

PVD Metodunu kullanım avantajları;

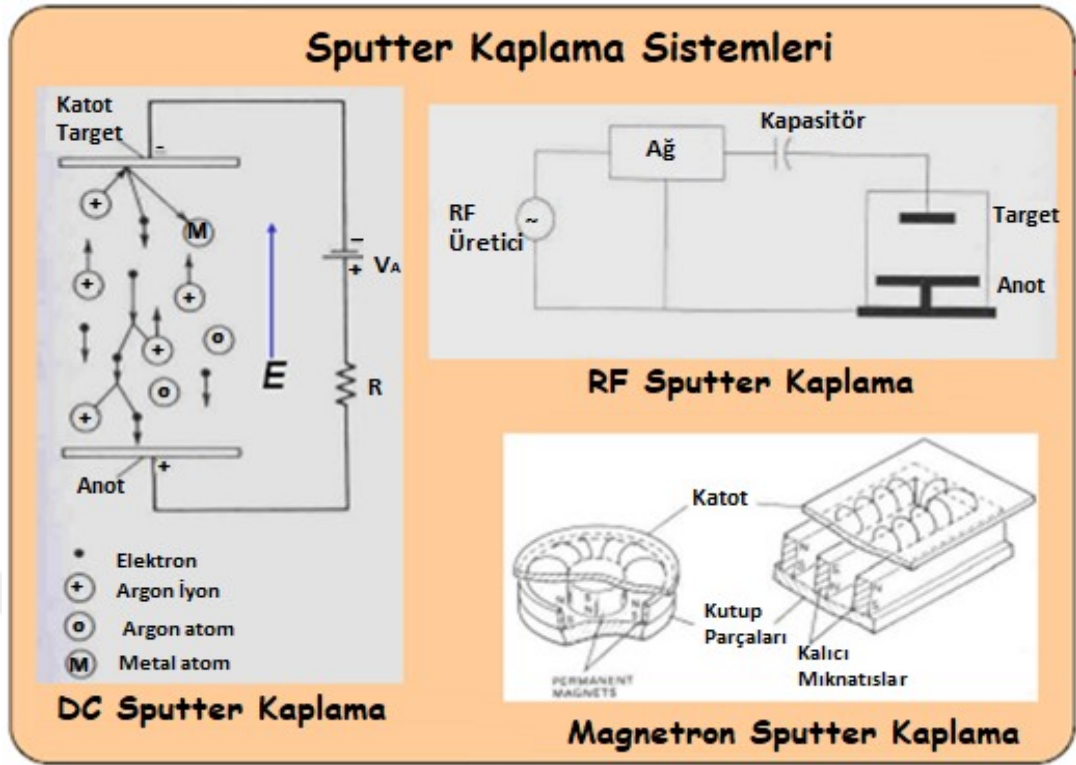
- Daha gelişmiş donanımına sahip olması
- Kaplamaların 'ileri teknoloji' nitelikli olması
- Düşük işlem sıcaklıklarında kaplama yapılabilmesi
- Daha yoğun kaplama yapısı
- Geniş kaplama kalınlığı aralıklarında üretim
- Yüksek birikme hızları olarak sayılabilir.



Şekil 2.15 Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri şematığı (Evcin, 2006)



Şekil 2.16 Buharlaştırma metodu (Wasa ve diğer., 2004)



Şekil 2.17 Sıçratma (sputter) kaplama metodu (Almtoft, 2006)

Plazma sınırlandırıcı için manyetik alan ve hızlandırıcı için elektrik alan kullanılır. DC plazma iletken metallerde kullanılırken RF plazma, dielektrik malzemelerde kullanılır (Şekil 2.17).

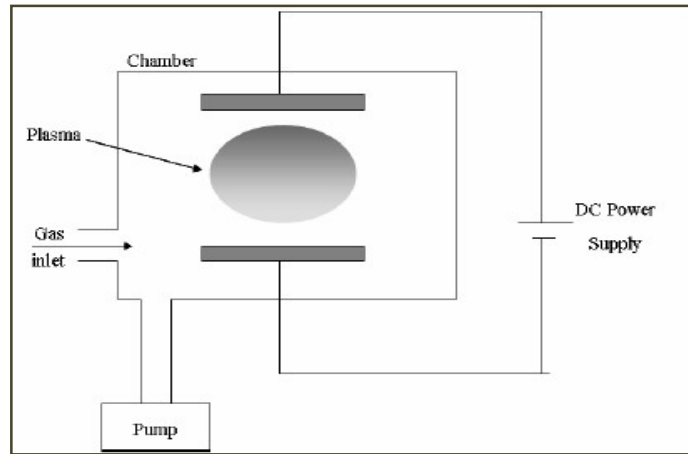
2.2.2.1 Sıçratma (Sputter) Metodu

Sıçratma depozitleme yöntemi bir Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) yöntemidir. Bu yöntem genellikle elektriksel olarak yüzeye doğru hızlandırılabilen enerjili partiküller üreten plazma tarafından gerçekleştirir. Plazma, kısmi olarak iyonize olmuş bir gazdır (Wasa ve diğer.,2004).

Bu yöntem, bir vakum chamber (oda) içerisinde, kaplanacak malzeme (hedef), hedefle yüz yüze gelecek şekilde paralel olarak yerleştirilmiş bir altlık ve elektrik bağlantısından ibarettir (Şekil 2.18). Chamber prosese bağlı olarak $10^{-6} - 10^{-10}$ Torr ($10^{-4} - 10^{-8}$ Pa) vakum basınca ayarlanır (Wasa ve diğer., 2004).

Bir prekursor (giriş gazı) gazı olarak sıklıkla Argon gazı kullanılır. Çünkü düşük maliyetlidir ve 1-100 mTorr (0,1-1 Pa) basınca ayarlanabilmektedir. Hedef malzemeye negatif olarak güç verildiğinde 0,5 ve 5 kV iyonlaşan Argon atomları, hedefe iyon bombardımanı sağlar. Argonun hedefe iyon bombardımanı sonucunda, hedef atomlar fırlar ve bunlar kinetik enerji ile altlık üzerine transfer edilir. İnce filmler altlık yüzeyleri üzerinde çekirdeklenir ve büyür (Tavşanoğlu, 2009).

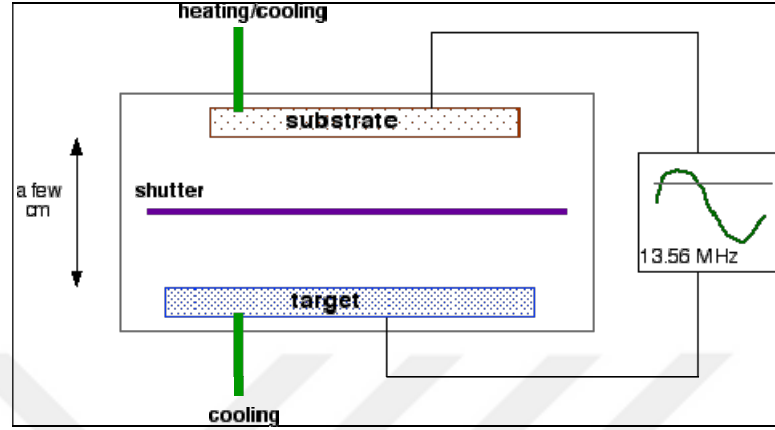
2.2.2.1.1 DC Sputter Kaplama Yöntemi. İki paralel plaka, bir vakum sistemi içerisinde ve DC güç kaynağı ile bağlantısı vardır (Almtoft, 2006). Eğer voltaj yeterli büyüklükte ise iki elektrot arasında ark oluşacaktır. Bu ark iyonlar ve serbest elektronlardan oluşur. Chamber (oda) içerisinde elektrik alandan dolayı, elektronlar pozitif olarak yüklenmiş anoda (altlık) doğru ve iyonlar negatif olarak yüklü katoda (hedef) doğru hızlandırılacaktır. Elektronların küçük kütlelerinden dolayı, iyonlardan daha hızlıdır. İyonlar katoda çarpar ve katotta ikincil elektronlar salınır. Bu elektronlar anoda doğru hızlanır. Eğer voltaj yeterli olursa, bu yüksek enerjili elektronlar, nötr atomlarla çarpışarak, gazın iyonlaşmasını artırır. Yani daha fazla iyon sağlanır. Böylece daha yoğun plazma ve daha büyük iyon akımı ve daha fazla depozitleme hızı sağlar (Karaca, 2008; Almtoft, 2006).



Şekil 2.18 DC sputter yöntemi şeması (Yaylacı, 2010)

2.2.2.1.2 RF Sputter Kaplama Yöntemi. Yalıtkan malzemelerin kaplanmasında kullanılır. Çünkü yalıtkan malzemeler için 10^{12} V gerilime ihtiyaç vardır. Target malzeme negatif yüklemeye başlandığında kaplama başlar. Bu yöntemde plazmada

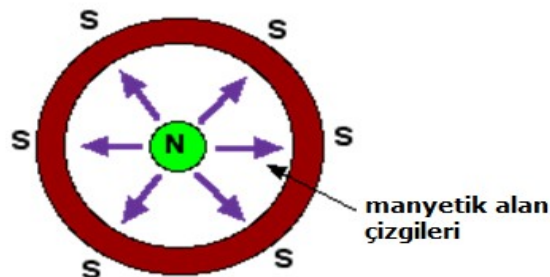
elektron ve iyonların hareketi için 50 kHz ve daha düşük frekanslar kullanılır. Bunun üzerindeki frekanslarda iyonlar hareket edemez ve elektronlar pozitif yüklerle nötr hale gelir. DC sputter tekniği ile aynı temel prensipte çalışır (Şekil 2.19).



Şekil 2.19 RF sputter yöntemi şematığı (Yaylacı, 2010)

Bu yöntemin avantajlarından biri bu koşullar altında plazma kolayca oluşur. Diğeri ise 1-15 mTorr gibi düşük Ar basınçlarında kaplama işlemi yapılır. Çarpışmalar bu yöntemde daha azdır. Bu nedenle atomların altlığa giden yolu daha açıktır. Dolayısıyla daha düzgün kaplama sağlanır (Akkaya Arıer, 2006).

2.2.2.1.3 Magnetron Sputter (Mıknatıslı Sıçratma) Kaplama Metodu. Hem DC hem de RF yöntemi kullanılabilir. Bu yöntemde Elektrik ve manyetik alan kullanır (Şekil 2.20). Plazma sınırlandırıcı için manyetik alan ve hızlandırıcı için elektrik alan kullanılır. Target arkasında mıknatıslar (200 Gauss) kullanılarak, bu alanlar kesişecek şekilde yerleştirilir. Mıknatıs kullanımının amacı, Ar gazının iyonlaşmasını artırmaktır.



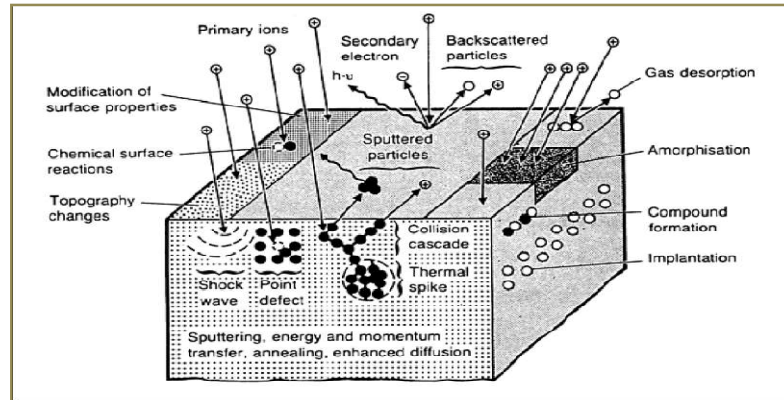
Şekil 2.20 Magnetron sputter yöntemi şematığı (Yaylacı, 2010)

0,5 mTorr altındaki Ar basınçlarında daha yüksek hızda kaplama sağlanır. Gaz çarpışmaları daha azdır, dolayısıyla altlığa doğru target atomları daha düzgün bir yol izler. Argon gazının iyonlaşmasını sağlayan elektron üretilebilirliği artar. Elektronlar katoda yakın yerde tutulur ki katot yakınında daha fazla iyonizasyon sağlanır. Elektronlar daha az altlığa ulaştığı için altlık üzerinde ısınma azalır.

Düşük altlık yüzey sıcaklığı sayesinde bu yöntem ince film teknolojisi için ideal bir yöntemdir. Bu teknik, ince film sensörler, optik filmler, fotovoltaiik bir ince filmler (solar hücreleri) için imal etmek için kullanılır.

2.2.2.2 Sputter Mekanizmaları

Bir iyon katoda (hedef malzeme) çarptığında onun yüzeyi üzerinde birçok etkileşim olur. (Şekil 2.21) bu etkileşimler, nötr atomların serbest kalmasını içerir. İyonize olmuş atomlar, geri saçılmalar, X-ışın emisyonu, foton üretimi, ikincil elektronların emisyonu ve hedef yüzeyden gaz atomlarının saçılımı şeklindedir. Bunlardan başka, aynı zamanda, hedef malzeme içerisinde, ardışık çarpışmalar, nokta hatalarının oluşumu, lokal ısınmalar, düzensiz yerleşmeler, implantasyon ve bileşik oluşumu gibi diğer proseslerde gerçekleşir (Wasa ve diğer., 2004).



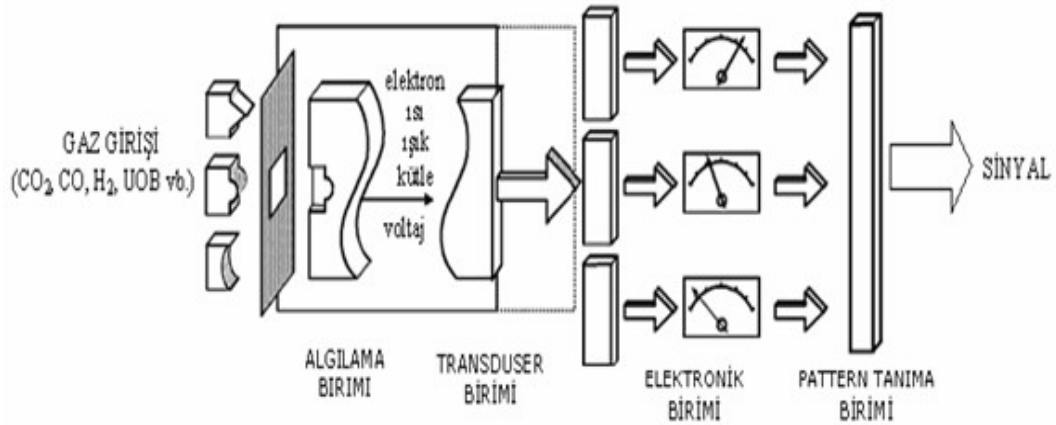
Şekil 2.21 Meydana gelen etkileşimlerin şematik gösterimi (Tavsanoglu, 2009)

İyon enerjisi 10 eV tan düşükse, iyon yüzeye adsorbe olabilir ve onun fonon (ısı) enerjisini bırakabilir. 10 keV üzerindeki enerjilerde iyon malzeme içerisindeki atomik tabaka boşluklarına penetre olabilir. Yüzeyin fiziksel yapısı değişebilir.

Sputter deposisyonu için, gelen partiküllerin kinetik enerjisi (10-40 eV), yüzey atomlarını bağlama enerjisinden (100-1000 eV) büyüktür. Bu enerji aralığında, gelen partikülden hedef bölgesine en yakın yüzeydeki atomlara momentum transfer edilir (Ulucan, 2006).

2.2.3 Gaz Sensörleri

Gaz sensörleri Şekil 2.22’de şematik olarak gösterildiği gibi, konsantrasyon, pH gibi kimyasal bir girişi, elektriksel yada optik sinyale dönüştüren aygıtlardır (Diequez ve diğer., 1999). Gaz algılama malzemesinin iletkenlik değişikliğine ek olarak, algılama reaksiyonunun tespiti, kapasitans, kütle, optik özellikler veya gaz/katı etkileşimi tarafından açığa çıkan reaksiyon enerjisindeki değişimlerin ölçülmesiyle gerçekleştirilebilir.



Şekil 2.22 Kimyasal sensör sisteminin şematik gösterimi (Karaca, 2008)

Algı biriminde, ölçülmesi istenen ortamdaki mevcut kimyasal madde ile etkileşen ve fiziksel özelliklerinde bazı değişimler olan “algılayıcı” bir malzemeden oluşur. İdeal bir kimyasal sensörde algılama birimi; ısı ve kimyasal olarak kararlı olmalı, ortamdaki gaz molekülleri ile etkileşmesi seçici ve hızlı olmalı ayrıca etkileşme sonucuna fiziksel özelliklerindeki değişim kolayca ölçülebilecek büyüklükte olmalıdır. Bunun dışında, düşük sıcaklıklarda, tercihen oda sıcaklığında, algılanmak istenen gaz molekülleri ile etkili bir şekilde etkileşebilmelidir. Algılama biriminden beklenen diğer önemli bir özellikte ucuz ve uzun ömürlü olmasıdır (Zribi ve Fortin, 2001).

Transdüser birimi; Bu birim algılama biriminin fiziksel özelliklerindeki değişimleri bir başka enerji türüne çevirmekle görevli olan birimdir.

Elektronik birimi: Transdüserler biriminin ürettiği sinyalin elektriksel bir sinyal olmasını sağlayan devrelerden oluşur. Sensör sisteminin bu biriminin sağlaması gereken en önemli şart, devrenin özellikle uzun süre kullanımlarında kararlı olmasıdır.

Örüntü tanıma birimi: Bu birim genelde bir mikrokontrolör ünitesi ve bilgisayardan oluşur. Bu birimin amacı, algılanmak istenen gaz/gazların oluşturduğu sinyalleri, seviyelerine göre hangi seviyedeki sinyalin hangi gazın verdiği sinyal olduğunu ayırt etmektir.

2.2.3.1 Sensör Karakteristikleri

Kimyasal sensörlerin karakteristiklerini tanımlamada duyarlık (Sensitivity), seçicilik (Selectivity) ve kararlılık (Stability) parametreleri kullanılır (Karaca, 2008).

Duyarlık: Her sensör için bir uyarım (giriş)-çıkış ilişkisi tanımlanır. İdeal bir sensörde çıkış daima uyarımın doğru değerini verecektir. Giriş ve çıkış arasındaki bu ilişki basitçe doğrusal bir ilişki olabileceği gibi, logaritmik, üstel veya kuvvet şeklinde olabilir.

Seçicilik: Seçicilik, bir gaz sensörünün çok sayıda farklı türdeki hedef molekülün bulunduğu bir ortamda sadece belirli bir tür hedef molekülü algılayıp, ayırt edebilme kabiliyeti olarak tanımlanabilir. Kullanılan gaz sensörünün çalışma prensibi dolayısıyla ürettiği çıkış sinyali cinsinden tanımlamak gerekirse, sensörün değişik türdeki gazların bulunduğu bir ortamda her bir türdeki gaz için farklı seviyelerde çıkış üretmesi ya da sadece tek tür gaz moleküllerinin varlığında bir çıkış sinyali üretmesi olarak tanımlanabilir.

Kararlılık: Kararlılık temel olarak sensörün uzun süre kullanımı durumunda ürettiği çıkış sinyalinin tekrarlanabilirliğinin bir göstergesidir (Özyağlı, 2009; Karaca, 2008).

Düşük güç tüketim, ağırlığı ve boyutu ile mikroelektronik ve mekanik sistemlerde kullanılan sensörler, farklı sıcaklık ortamlarında bulunan örneğin; hidrokarbonlar (C_xH_y), azot oksitler (NO_x), O_2 , H_2 , CO_2 , CO , LPG, ozon (O_3), H_2S ...vb gazların algılanmasını sağlar (Mirkelamoğlu, 2006).

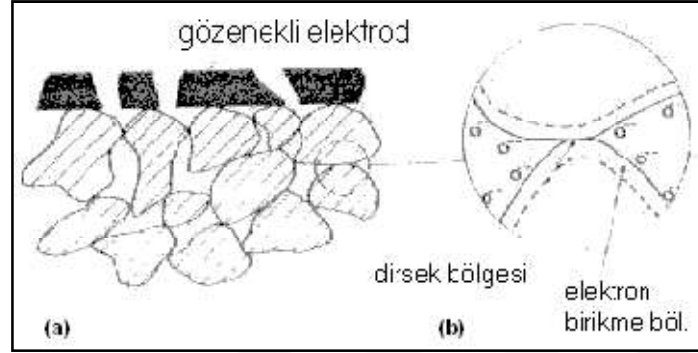
Nano boyutta yarıiletken malzemelerin kullanılması, kararlı, küçük boyutlarda ve uygun gaz sensörlerin üretilmesini ve geliştirilmesini mümkün kılar.

Metal oksit yarıiletkeninin yüzeyine bir gazın adsorpsiyonunun, elektrik direncinde büyük bir değişiklik üretmesi onun gaz sensörü olarak kullanılmasını sağlamaktadır (Miller, Bakrania, Perez, ve Wooldridge, 2008). Direnç kombinasyonu, gazdaki direnç değişiminin büyüklüğü (hassasiyet) ve nem etkilerinin bir araya getirilmesi gerekliliği nedeniyle gaz sensörleri olarak sıklıkla kullanılan oksitler arasında SnO_2 , WO_3 bulunur

Direnç değişimine, hedef gazla reaksiyona giren adsorbe edilmiş oksijenin bir sonucu olarak yüzey elektronlarının kaybı veya kazanılması neden olur. Gaz sensör bir n-tipi ise, CO , CH_4 , $EtOH$ gibi indirgeyici gaz ortamında direncinde azalma görülürken NO_2 , O_3 gibi oksitleyici gaz ortamında dirençte artış görülür. Gaz sensörlerinin elektrik direncindeki değişimin büyüklüğü, mevcut hedef gaz konsantrasyonunun doğrudan bir ölçümü olduğundan nicel olarak algılanma yapmaktadır. (Miller ve diğer., 2008). N-tip gaz sensör olarak sıklıkla kullanılanlar; SnO_2 , ZnO , $g-Fe_2O_3$, TiO_2 ve Ag_2O 'dir. Gaz sensörleri olarak non-stekiyometrisinden (SnO_{2-x} içerdiği oksijen boşluklarından) dolayı sıklıkla kullanılan n tipi yarıiletken, SnO_2 ince filmlerdir (Diequez ve diğer., 1999).

n-tipi gaz sensörlerde hassasiyet, tanelerarası dirsek bölgelerinde oksijen absorpsiyonu ile olur (Şekil 2.23). Bu absorpsiyon esnasında yarıiletken pozitif

olarak yüklenir. Elektronlar iletim bandından oksijene verilir. Yüzey, negatif yükle yüklenir sonra iletim durur. Yüzeyde azalan yya da artan oksijen konsantrasyonu algılanmak istenilen gazın konsantrasyon miktarına bağlıdır.



Şekil 2.23 a) Gözenek içeren kalay oksit, gözenekli elektrot b) Tane arasında dirsek bölgesinde oluşan elektron değişiminin şematığı (Özyağlı, 2009)

Algılama oksidindeki elektrik direncindeki değişiklik bir yüzey reaksiyonundan kaynaklandığı için, gazın tepkisini yoğunlaştırmak için yüzey alanının maksimize edilmesi avantajlıdır (Yao ve diğer., 2010). Elektrotlar genellikle oksit/yonga arayüzünde bulunur. Sensörlerin sıcak çalışmasını sağlamak için genellikle yonganın arkasında bir ısıtıcı (heater) bulunur. Hem nemden etkilenmenin en aza indirilmesi hem de tepki hızının artması nedeniyle bu gereklidir.

Farklı hedef gazlar arasında ayırım yapabilmesi yani seçiciliği artırmak için sensör gaz sensörünün mikro yapısının, kalınlığını, içerisine ilave olacak katkı elementleri (V, Sb, Ru, Pt, Pd, Au.. vb) ve miktarı ayrıca çalışma sıcaklığının optimize etmek gereklidir (Mirkelamoğlu, 2006; Huang ve diğer., 2004). Metal oksitin partikül boyutunun azaltılması da hassasiyeti artırmaktadır. Örneğin, H_2 gazı için 10 nm altında tane boyutunda, SnO_2 sensörünün hassasiyetinde önemli artışın olmuştur (Mirkelamoğlu, 2006; Jiao ve diğer., 2003).

Bir gaz sensöründe aranan nitelikler:

- Geri dönüşümlü (recovery) bir tepkiye sahip olma
- Gaza karşı tepkinin hızlı ve kendini yenileme süresinin kısa olması
- Yüksek ayırtıcılık gücüne sahip olması

- Uzun ömürlü olması
- Canlı sağlığına zarar vermemesi
- Basit çalışma sistemine sahip olması
- Kolay taşınabilir olması
- Üretimi basit maliyeti düşük olması
- Değişik sıcaklık ortamlarına uygun olması (Karaca, 2008).

SnO₂ ince filmlerin sensör özellikleri onun stokimetricisine, kullanılan katkılara ve katkı miktarına, içerdiği empirütelere ve SnO₂ mikroyapısına oldukça bağlıdır. Bu özelliklerin hepsi kullanılan depozitleme metoduna bağlıdır.

2.3 Toz Metalurjisi

Tez çalışmasında toz metalurjisi kullanılmıştır. Bu bölümde bahsi geçen karakteristik özelliği, kullanım yeri ve gaz sensörü olarak kullanımının önemi açıklanan Kalay oksit (SnO₂) ince filmlerin bir PVD yöntemi olan Sputter yöntemi ile üretilmesi için bu yöntemde kullanılan ve Target denilen bu oldukça maliyetli bu malzemenin laboratuvar koşullarında üretimini gerçekleştirmeyi amaçlanmış ve bunun için üretilen katkılı ve katkısız kalay oksit tozların üretilmiş ve karakterizasyon incelemeleri yapılarak film oluşumu elde etmede ön koşul olarak Target malzemesi için olması gereken yüksek saflık (%99,9), homojenlik (tane boyutu, tekstür, çökelti, kristalite), yoğunluk, gözeneksiz yapı özelliklerini elde edilebilirlik araştırılmıştır (Taş ve diğer., 2015). Tozlardan target üretmek için ve hedeflenen özelliklere sahip peletler oluşturmak için üretilen tozların sonuçları değerlendirilerek pelet olarak üretilen ve RF Sputter cihazında target olarak kullanılacak bu malzemenin üretim yöntemleri **toz metalurjisi** ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, sol-jel yöntemi ile katkılı ve katkısız SnO₂ olarak üretilen tozlara BET (Tane yüzey alanı) analizi, partikül boyut dağılımı ve diğer karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Pelet oluşturmak için kullanılan CIP (Soğuk izostatik pres), HIP (Sıcak izostatik pres), hidrolik pres ve ısıtma işlem çalışmalarının yoğunluk ölçümü gibi karakterizasyon analizlerini ve sonuçlarını içermektedir. Bu incelemeler, tozlara uygulanan pres basınçları ve sonrasında oluşan peletlere uygulanan ısıtma işlemlerin, peletlerin optik,

yapısal ve morfolojik özellikleri üzerine etkileri tartışılmıştır. Araştırmada, Zeta Potansiyel ve Partikül Boyut Analizi, X-Işınları Difraktometresi (XRD) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM /EDS) cihazları kullanılmıştır.

2.3.1 Teorik Bilgi

Toz metalurjisi günümüzde mühendislik tozlarını yani metal, seramik ve polimer ayrıca kompozit tozlarını kullanarak istenilen parçaların bir dizi procesten geçerek nihai ürüne dönüşmesi olarak imalat tekniği olarak tanımlanabilir. Günümüzde ileri teknolojik ürünlerin üretiminde çok geniş endüstriyel alanda kullanılan bir imalat yöntemi olarak bilinmektedir (Üstel, Kurt ve Toplan, bt). Talaşlı üretime gerek kalmaksızın karmaşık şekilli nihai parçalar bu yöntemle istenilen şekilde üretilmektedir. Bu işlemle, başlangıç tozunun yaklaşık % 97'si mamule dönüştürülür.

Toz Metalurjisi;

- Mühendislik Tozlarının Üretimi
- Tozların karakterizasyonu
- Presleme
- Sinterleme Teknikleri

Öncelikle toz metalurjisi teknolojileri tozlarla başlar. Bunun için toz üretimi çeşitli kimyasal yöntemlerle örneğin, sol-jel yöntemi, atomizasyon tekniği ile yapılır. Yoğunlaştırma (nihai şekle getirme) için toz üretim sürecinin belirlenmesinde tozların özellikleri iyi bilinmelidir (Yamanoğlu, bt). Bu özellikler arasında bilinmesi gerekenler; tozların tane boyut dağılımı, tozların yüzey alanı, yapısal karakterizasyonu ve homojenlik ve safsızlıklar sayılabilir.

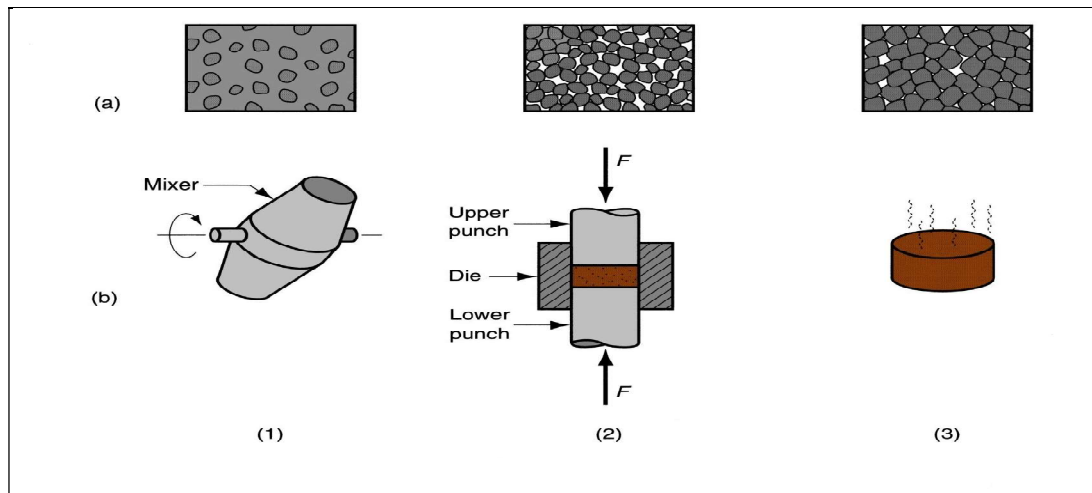
Toz işleme teknolojileri genellikle 0,010 µm - 3 mm parçacıklarla çalışır. Bu işlemde kullanılan tozlar oldukça incedir ve büyüklükleri, şekilleri ve dokuları, toz üretim işlemine ve çalışma parametrelerine göre değişir. Seramik malzemelerden toz yapmak için mekanik yöntemlerden biri de toz boyutunu rafine eden ani inceltme

öğütmedir. Yüzey alanı, çok sayıda parçacığın dış yüzeylerinin ortalama ölçüsüdür. Yüzey alanı, tepkimeye girebilirlik, paketlenme ve sinterleme için önemlidir. Yüzey alanını ölçmek için BET (Brunauer, Emmett ve Teller) yöntemi kullanılır (Rayb ve diğer.,2010). Bu tozların farklı özelliklerinin gözlenmesinde kullanılan taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve tane boyut dağılım analizi için Zeta partikül dağılım analizi ve X-ışınları teknikleri en iyi analiz incelemeleridir. Bunun yanı sıra elek analizleri de vardır (Rayb ve diğer., 2010).

2.3.2 Toz Üretim Yöntemleri

1. Mekanik üretim tekniği: Talaşimalat, öğütme, mekanik alaşımlama ve darbeli teknikler verilebilir.
2. Elektroliz ile üretim
3. Kimyasal üretim teknikleri: Sprey proliz, çökeltme, sol-jel
4. Atomizasyon teknikleri: Gaz, su, savurmalı ve plazma atomizasyonu

Tozların karakterizasyonu için boyut, akış, yoğunluk, sıkıştırılabilirlik testleri yapılmaktadır. Toz metalurjisi, tozların üretimi akabinde üç aşamada gerçekleşir (Şekil 2.24):



Şekil 2.24 Toz metalurjisi üretim sırasını gösterim şeması 1) öğütme 2) presleme (şekillendirme-yoğunlaştırma) 3) sinterleme işlemi (a) partiküller (b) üretim sonundaki parçanın gösterimi (Yamanoğlu, bt)

1. Tozların öğütülmesi ve karıştırılması
2. Tozların şekillendirilmesi ve yoğunlaştırılması
3. Sinterleme işlemi

Yoğunluk ve boyutta iyileştirme yapmak için başka sebeplerle bunlara ilave işlemler uygulanabilmektedir.

2.3.2.1 Derecelendirme (Elek) Analizi

Derecelendirme veya elek analizi testi, malzemenin aşamalı olarak bir elek serisinden geçmesine izin verilerek granüler bir malzemenin partikül büyüklüğü dağılımını değerlendirmek için kullanılan bir uygulamadır. Boyut dağılımı, malzemenin şekil alma durumu için kritik öneme sahiptir. Elek analizi, kum, kırma kaya, kil, granit, feldispat, kömür, toprak, çok çeşitli üretilen tozlar, seramik taneler ve tohumlar dahil olmak üzere her türlü organik veya organik granül olmayan malzeme üzerinde kesin sonuç verecek şekilde yapılabilir. Uygulaması basit olduğu için partikül boyutlandırma tekniği olarak yaygın olarak kullanılır. Elek analizi, genel olarak, partikül büyüklüğüne göre malzeme kalitesini belirlemek için uzun zamandır kullanılmaktadır. Kaba malzeme için, 100 elek (150 μ m) değeri arasında değişen boyutlar, bir elek analizi ve partikül büyüklüğü dağılımı için doğru ve tutarlı sonuçlar verir (Öztürk ve İçin, 2017).

Tipik bir elek analizi, tel örgü kumaşla (elek) iç içe geçmiş bir elek sütunu içerir. Elek boyutlandırma detayları (Tablo 2.1) de verilmiştir. Bu tabloda 325 elek değeri, 45 μ m açıklık değerine tekabül eder. Tablodan anlaşılabacağı üzere elek boyutu ile açıklık (μ m) ters orantılıdır. Tartılmış numune, en büyük elek açıklıklarına sahip olan üst elek içine dökülür. Kolondaki her bir alt elek, yukarıdaki olandan daha küçük deliklere sahiptir. Testi gerçekleştirmek için toz malzemeden yeterli miktarda numune alınması gerekir. Numune hazırlamak için, agrega iyice karıştırılmalı ve test için uygun bir boyuta indirilmelidir. Numunenin toplam ağırlığı da gereklidir (Yamanoğlu, bt). Bu testin sonuçları, genelde inşaat mühendisliği amaçları için uygun olsa da diğer uygulamalar için de yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu testin sonuçları,

Amerikan Test ve Malzemeler Derneği (ASTM) C136 ve Amerikan Birliği ve Devlet Karayolu ve Ulaşım Görevlileri (AASHTO) T27’ de ana hatlarıyla belirtilmiştir.

Tablo 2.1 Standart elek boyutları (Yamanoğlu, bt)

Elek Boyutu	Açıklık, μm	Elek Boyutu	Açıklık, μm
18	1000	120	125
20	850	140	106
25	710	170	90
30	600	200	75
35	500	230	63
40	425	270	53
45	355	325	45
50	300	400	38
60	250	450	32
70	212	500	25
80	180	635	20
100	150		

2.3.3 Sıkıştırma (Tozların Şekillendirilmesi ve Yoğunlaştırılması)

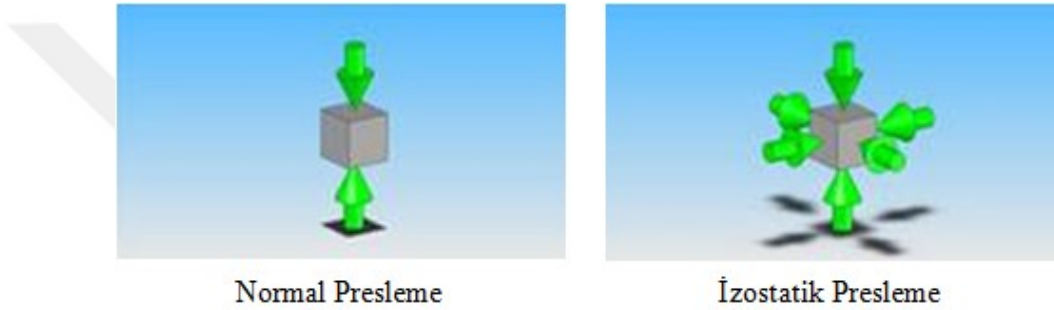
Tozların şekillendirilmesi ve yoğunlaştırılması toz metalurjisi alanına girmektedir. Çünkü toz metalurjisi açısından nihai üründe yüksek yoğunluk aranır. Yoğunluk istemenin nedenleri aşağıda sıralanmıştır:

- Kompakt nihai ürünün tüm kesitinde üniform yoğunluk elde etmek
- Gözenekliliğin azaltılması
- Karmaşık şekilli parçaların üretilebilmesi
- Düşük maliyette yüksek üretilebilirlik
- Mukavemet

Toz yoğunlaştırması (densifikasyon) işlemleri aşağıdaki işlemlerle gerçekleştirilmektedir. Bunlar:

1. Önce düşük presleme basınç altında ön şekillendirilendirme
2. Yüksek presleme basıncı altında sıkıştırma ile yoğunlaştırma
3. Eş zamanlı olarak presleme ve sinterleme işlemi

Anlaşılabacağı üzere yoğunlaştırma, toz malzemeye basınç ve sinterleme uygulamalarını kapsar. Başlangıçta gevşek toz parçacıklarını arasında boşluklar bulunur. Böyle bir durumda mukavemet çok düşük olacağı için şekil verilmek ve yoğunluk kazandırmak için parçaya basınç uygulanır. Uygulanan basınçla birlikte yoğunlaştırma miktarı artar. Yoğunlaştırma için tek eksenli presleme ve izostatik presleme yöntemleri vardır (Şekil 2.25). Bu teknikler, sıkıştırmak için harici basınç uygulanmasını içerir. Presleme için basınçlı ve basınçsız teknikler olarak birçok teknik vardır. Bunlar arasında uygulanan basınç, tek yönlü, çift yönlü veya izostatik olabilir.



Şekil 2.25 Sıkıştırma işlemi için tek eksenli ve izostatik presleme yöntemleri şematığı(Yamanoğlu, bt)

2.3.3.1 Konvansiyonel Tek Eksenli Pres İşlemi

Tek taraflı basınç uygulaması, düşük yoğunlaştırma-mukavemetlendirme istendiği zaman uygundur (Türk Seramik Sitesi, bt). Bu işlem, partikül hareketi ve yeniden düzenlenmesi nedeniyle hızlı yoğunlaşma ve uygulanan basınçtaki artış ile elastik ve plastik deformasyon sayesinde partiküllerin kilitlemesi ve soğuk kaynaklanmasını sağlar.

Bu presleme tekniğinde, bir doğrultuda kalıp içerisine doldurulan şekillendirilmeyi hızlandırmak için bağlayıcı denilen katkı malzemeleri ile karıştırılmış tozların bir zımba yani piston yardımıyla tek ya da çift yönde basınç uygulanarak tozların sıkıştırılması işlemidir (Yamanoğlu, bt). Sıkıştırma düşük ve yüksek sıcaklıklarda yapılabilir. Oda sıcaklığı sıkıştırma, 100-700 MPa aralığında basınç kullanır ve teorik yoğunluğun % 60-90'ı arasında yoğunluk üretir. Yüksek sıcaklıklarda basınç, kalıp hasarını önleme sınırları içinde düşük tutulur.

Tek taraflı kalıp sıkıştırmada, zimba ve kalıp duvarlarına yakın tozlar üzerine merkezden çok daha fazla kuvvet gelir. Bu nedele, numunenin uzunluğu boyunca yoğunluk değişimi gözlenir. Bu da uzun numunelerde yoğunluk farkı daha fazla olmasına neden olur. Bu yoğunluk farkı, sinterlenme sonrası numunede yapısal biçimsel farklılığa yol açar. Ancak, çift taraflı kalıp ile sıkıştırma yapıldığında bu olumsuzluklar büyük ölçüde azaltılabilir. Bu durumda, toz hem yukarıdan hem aşağıdan daha muntazam bir basınç ile sıkıştırılır ve bu da yoğunluk değişiminin en aza indirgenmesini sağlar. Fakat numunenin en ve boy oranı (uzunluk/çap oranı) yüksek ise bu değişiklik parçadaki yoğunluk farkını olumsuz etkileyecektir. Bu durumda, izostatik presleme kullanılabilir.

Sıkıştırma işlemi bittiğinde parçayı kalıbından çıkarma esnasında numunenin üzerinde kırılma olmaması için kalıplarda yağlayıcı kullanılır. Bu sayede kalıbın aşınması önlenmiş olur (Öztürk ve İcin 2017).

Maliyet açısından seri üretimin gerçekleştirilmesi için büyük ölçüde tek eksenli kalıpta presleme tercih edilir. Seri imalatın sorunsuz bir şekilde gerçekleştirilmesi için tozun presleneceği kalıbı çabuk ve tam doldurması istenir. Bunun için tozların hareketlerini (akış) incelenmesi gerekir. Toz boyutu ve şekli akış hızı açısından en önemli kavramlardır. Çok ince toz boyutu olumsuz etkiler (Yamanoğlu, bt).

2.3.3.2 İzostatik Presleme Tekniği

İzostatik presyönteminde (hidrostatik basınç) tek eksenli presleme ile elde edilemeyen karmaşık şekilli parçalar üretilebilmektedir. İzostatik presleme, tozlar ya da ön şekil verilmiş parçalar üzerine her yönden eşit basınç uygulaması sayesinde sıkıştırarak şekillendirme işlemidir. Bu yöntemde, toz taneleri arasında temas noktaları arttığı için ve kalıpta ki iç yüzeyler üzerinde sürtünme az olduğu içinsıkıştırma daha hızlı bir şekilde olur. sıkıştırma üç yönde olduğu için parça üzerine her noktadan temas eden basınç homojen olarak dağılır ve böylece parçaya homojen bir yoğunluk kazandırılır. Parça üzerinde artık (kalıntı) gerilmeler olmadığı gibi, bağlayıcı ve yağlayıcı kullanımında gerektirmez. Ayrıca sürtünme

olmadığından herhangi bir bağlayıcı veya yağlayıcı ilavesine de gerek kalmamaktadır. Çok düşük toleransta, karışık şekilli parçaların nihai şekilli parçalar olarak üretilmesini olanaklı kılar.

İki tip izostatik presleme vardır. Bunlar soğuk izostatik presleme (CIP) ve sıcak izostatik presleme (HIP) şeklinde adlandırılır.

Soğuk izostatik pres (CIP) tekniği, önceden şekillendirilmiş olan numunelerin oda sıcaklığında su, yağ veya gaz olabilen genellikle yağ kullanılarak, sıkıştırılacak parçaya her üç yönde eşit basınç uygulanması ile şekillendirilme yapılır. Ön şekillendirilmiş seramik parçalar, esnek ve sızdırmaz bir malzeme içerisinde (genellikle balon kullanılır)veya esnek kalıp içerisinde bulunan tozlar, içi sıvı (yağ) dolu basınçlı kabın içine daldırılır (MSE Teknoloji, bt). Basınçlı sıvı, basıncı homojen olarak her yöne iletir. Tozlar maksimum 400 MPa basınçta ve genellikle 350 Mpa'lı geçmeyen bir basınca sıkıştırılır. Bu sayede kompakt duruma gelmiş parçalar, yüksek yoğunluğa ulaşır. Parçaya daha da yüksek yoğunluk kazandırmak için yüksek bir sıcaklıkta sinterleme işlemi yapılabilmektedir. Bu teknikle metal, plastik, kompozit ya da seramik tozlarını sıkıştırmak mümkündür.

Sıcak izostatik presleme (HIP), metal, seramik, tozlardan net veya net şekilli parçalar elde etmek için yüksek sıcaklıklarda basınç uygulamasıdır. HIP tekniğinde, ön şekillendirilmesi yapılan parçanın her yönden eşit basınç uygulayarak sıkıştırma ve rezistanslar tarafından sinterlenme işlemi eş zamanlı olarak yani aynı zamanda olur.

HIP ünitesi; basınçlı kap, yüksek sıcaklık fırını, basınçlandırma sistemi, elektromekanik kontrol sistemi ve yardımcı sistemlerden (malzeme taşıma, vakum pompaları, dozaj pompaları) oluşmaktadır. HIP'te basınç ortamı sağlamak için inert gazlardan genellikle Argon gazı kullanılmaktadır. Genellikle argon olan basınçlı gaz, kaba girer ve ardından basıncı istenen seviyeye yükseltmek için bir kompresör kullanılır. Daha sonra fırın çalıştırılır ve hem sıcaklık hem de basınç istenen bir değere otomasyon sayesinde getirilir. HIP presleri, 500-2500 °C sıcaklıkları, 40-300

MPa basınç aralıklarında çalışabilmektedir. Proses zamanı, parçanın malzemesine ve boyutuna bağlı olarak değişmektedir.

HIP sırasında gözenekler (boşluklar), difüzyon ve sürünme yoluyla maddenin akışı ile kapatılır. Sinterleme parçanın ergime noktasının altında bir sıcaklığa kadar yapılabilir. Sıcak izostatik presleme işlemi, seramik parçalarda, takım çeliklerinin, refrakter kompozitlerin, nükleer yakıtın, titanyum alaşımlarının ve süper alaşımların üretiminde kullanılmaktadır (Toplan, bt).

2.3.4 Sinterleme İşlemi

Sinterleme, kontrollü sıcaklık ve zaman koşulları altında partiküllerin birleştirme sağlayarak sinterleme işlemi yapılan malzemeye mukavemet kazandırma ve nihai şekle getirme işlemidir. Bu işlem, metalin erime sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta genellikle ergime sıcaklığının% 80-90'ı arasında yapılır. Yüksek sıcaklık altında temas eden partiküller arasında boyunlaşma ile mikroyapı ölçeğinde bağlanma oluşur. Katı hal sinterlemesi atomların yayınması ve küçük partiküllerin yüzey enerjilerinin azalması sonucu oluşur.

Sinterlemenin gerçekleşmesini sağlayan birinci etki, tanelerin yüzey enerjilerinin azalmasıdır (Üstel, Kurt ve Toplan, bt). Sinterleme için itici güç, yüzey gerilimi ve partiküller arasındaki kılcal kuvvetlerden kaynaklanan kimyasal potansiyel gradyanıdır.

Sinterleme tipleri:

a) Katı hal sinterlemesi: Yoğunlaştırma, katı halde atomik difüzyon nedeniyle oluşur.

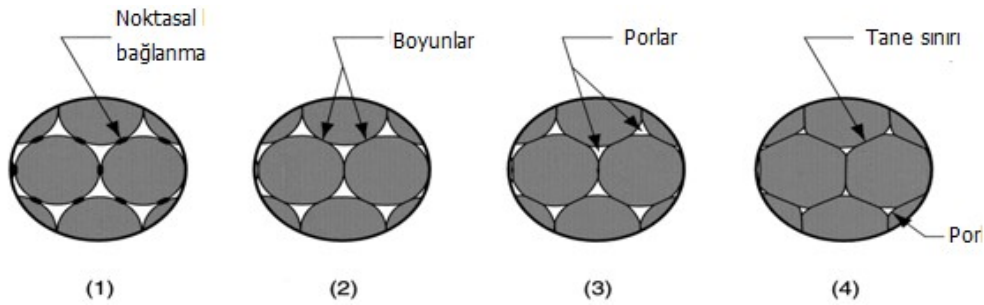
b) Sıvı faz sinterlemesi: Hacimce % 1-10 sıvı fazı kullanılarak yoğunlaştırma oluşur. Sinterleme sırasında, sıvı faz, taneleri bağlayan tane sınırlarında kristalleşir. Bu aşamada, hızlı bir şekilde yeniden düzenlenme olur. Daha sonrakı faz sinterlemesi ile tanecikler kabalaşır ve yoğunlaşma hızı yavaşlar. Tungsten-bakır ve

bakır-kalay gibi sistemler için kullanılır. Ayrıca silisyum nitrür, silisyum karbür gibi sinterlenmesi zor olan kovalent bileşiklerde de yapılabilir.

c) Aktif sinterleme: Katkı elementinin az miktarda eklenmesiyle yoğunlaştırmanın ön şekillendirme yapılmış kompakt numunelerden 100 kat artırma işlemidir. Örnek olarak nikelin tungsten kompaktlarına dopingi verilebilir.

d) Reaksiyon sinterlemesi: İki veya daha fazla Bileşenler arasındaki kimyasal reaksiyonundan kaynaklanan yüksek sıcaklık malzemelerinde yüksek bağlanma gerçekleşir. 1275 °C sıcaklıkta alüminyum titanat oluşturmak için alümina ve titanya arasındaki reaksiyondur.

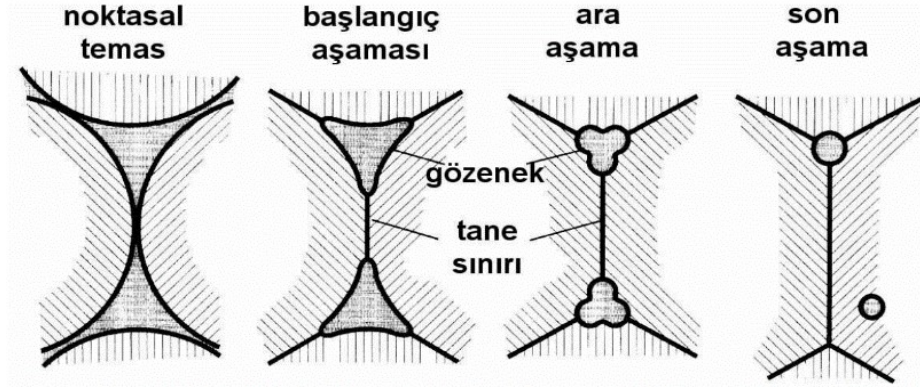
Bunlardan başka, hız kontrollü sinterleme, mikrodalga sinterleme, gaz plazma sinterleme, kıvılcım plazma sinterleme işlemleri de vardır. Sinterleme, ısıtma sırasında atomik çekim nedeniyle ve yeniden kristalleşme sıcaklığında (0,5 Tm'nin üstünde) meydana gelir. İç yapıda yeniden kristalleşme, mikro yapı değişiklikleri, faz değişiklikleri, tane büyümesi ve büzülme meydana gelir. Sinterleme büzülmesi, gözeneklerin azalması ve yoğunluğun artması sonucu parça boyutunda küçülme meydana gelmesidir (Toz Metalurjisi, 2017).



Şekil 2.26 Sinterleme: (1) tanelerin temas noktalarında bağlanması (2) temas noktalarında “boyun” oluşumu (3) partiküller arası porlar (4) boyun bölgelerinde tane sınırlarının oluşumu (Üstel, Kurt ve Toplan, bt)

Şekil 2.26 da sinterleme sonrası tanelerde oluşan temas noktalarında ki boyun verme, gözenekler, tane sınırları şematik olarak verilmiştir. Toz üretimi ile yüzey alanı, yüzey enerjisi oluşturulur. Sinterleme işlemiyle yüzey enerjisi azaltılır.

Dolayısıyla, partikül boyutu azaldıkça birim hacimdeki yüzey enerjisi arttığı için daha hızlı sinterleme gerçekleşir.



Şekil 2.27 Sinterleme ile gözeneklerde değişim aşamaları (Öztürk ve İcin, 2017)

Sinterleme esnasında partiküller arasındaki noktasal temas yerlerinde gözenek yapısındaki değişimi gösteren Şekil 2.26'dakine benzer bir şematik gösterim Şekil 2.27'de yer almaktadır. Burada gözenekler azalarak küresel şekillere dönüşür. Gözeneklerin yerini ise tane sınırları alır.

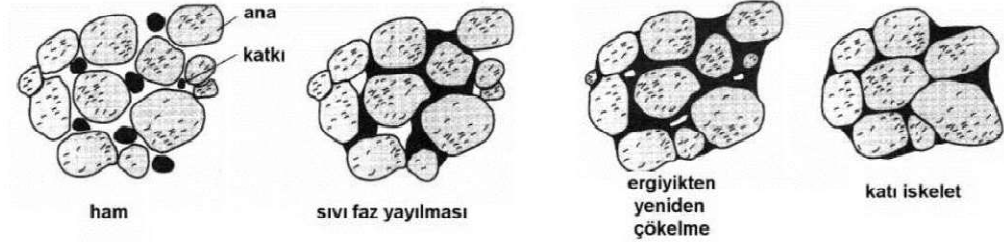
2.3.4.1 Sıvı Faz Sinterlemesi

Çok bileşenli sistemlerin sinterlenmesinde, malzeme taşıma mekanizmaları boşluk hareketi yoluyla kendi kendine yayılma ve bileşenlerin birbirine karışmasını içerir. Bu tür sistemlerin sinterlenmesi, eğer toz agregası, erime noktası sinterleme sıcaklığının altında olan bir düşük erime bileşeninden oluşuyorsa, sıvı faz oluşumunu da içerebilir.

Sıvı faz sinterlemesi: Bu durumda, sinterleme sırasında oluşan sıvı faz, kompaktların yoğunlaşmasına yardımcı olur. Sıvı faz sinterlemesi, nispeten düşük erime noktasına sahip olan az miktarda bir ikinci bileşen kullanır. Bu sıvı faz katı partiküllerin birbirine bağlanmasını ve kompaktın yoğunlaşmasını sağlar. Bu işlem seramiklerde ve refrakterlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu işlemin gerçekleşmesi için üç ana husus gereklidir (Şekil 2.28):

- kayda değer miktarda sıvı fazın varlığı,
- katının sıvıda kayda değer çözünürlüğü
- katının sıvıyla tamamen ıslatılması

Sıvı faz sinterlemesinde üç ana aşama gözlenir. Birincisi sıvı faz oluşturulduktan sonra katı partiküller, yüzey gerilimi kuvvetlerinin etkisiyle akar, böylece partiküller yeniden düzenlenir. İkincisi, daha küçük parçacıklar temas ettikleri alanlardan çözülür ve partikül merkezleri yaklaşması ile yoğunlaşmaya oluşur. Çözünen malzeme temas alanından uzaklaşır ve daha büyük parçacıklar üzerinde yeniden çökeltir. Üçüncüsü ise katı hal sinterlemesidir. Farklı kimyasal bileşimlerde toz karışımı ve bu tozların etkileşimi ile sıvı faz oluşur. Ayrıca sıvı faz toz karışımında bulunan bileşenlerden bir tanesinin ergimesi veya ötektik faz oluşumu ile oluşur. Oluşan bu sıvı faz, çözünme durumuna göre sinterleme sırasında alaşım oluşumu ile ortadan kalkabilir veya sinterleme süresince sürekli olarak bulunabilir. Hızlı yoğunlaşmayı sağlamak için katı faz tozları oldukça küçük olmalıdır,



Şekil 2.28. Sıvı faz sinterleme işlemi aşamaları (Öztürk ve İcin, 2017)

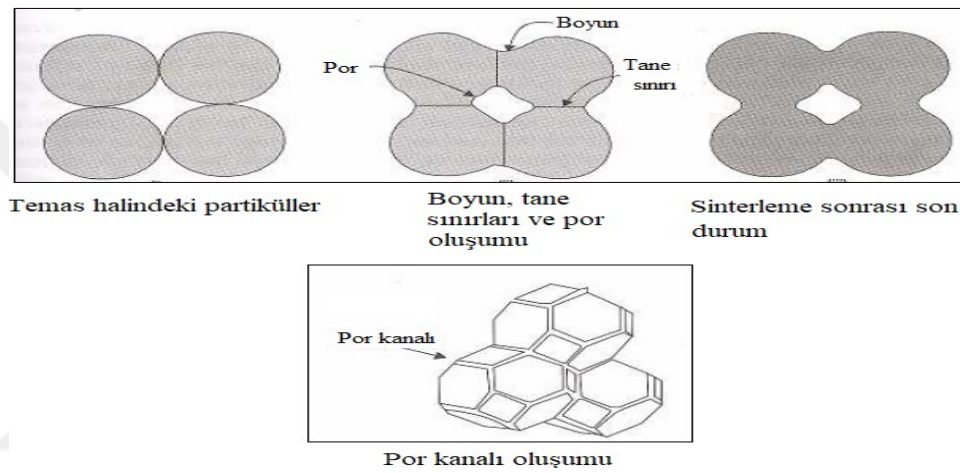
2.3.4.2 Katı Faz Sinterlemesi

Katı hal sinterlemesi, sıvı faz olmadan katı haldeki toz partiküllerinin yoğunlaşmasıdır. Genel olarak üç aşamada gerçekleşir:

1. aşama: Büyümeye devam eden partiküller arasındaki temas noktalarında boyunlar oluşur. Ayrıca gözenekler şekilleri düzensiz olarak birbirine bağlanır.

2. aşama: boyun büyümesinin devamında, gözenekler daha silindirik hale gelir. Daha hızlı sinterleme sağlayan küçük boyunlar için eğrilik gradyanı yüksektir. Yeterli süre içerisinde sinterleme sıcaklığıyla gözenek yuvarlak şekle dönüşür. Boyun büyüdükçe eğrilik gradyanı azalır ve sinterleme de azalır.

3. ve son aşama: Bu aşamada, gözenek kanalı kapanır ve gözenekler birbirinden ayrılır, artık birbirine bağlı değildir. Gözeneklilik değişmez ve küçük sinterleme sürelerinden sonra bile küçük gözenekler kalır (Şekil 2.29).



Şekil 2.29 Katı faz sinterlemesinin aşamaları (Öztürk ve İcin, 2017)

2.3.4.3 Sinterleme Atmosferleri

Sinterleme, genellikle, vakum veya bazı gaz ortamları altında yapılır. Sinterleme atmosferinin işlevleri: Sinterleme sırasında istenmeyen reaksiyonların önlenmesi; yüzey oksitlerinin indirgenmesini kolaylaştırmak; sinterleme hızını artıran ve yoğunlaşmayı destekleyen diğer sinterleme ve alaşım elementlerinin eklenmesini kolaylaştırmak; yağlayıcıların uzaklaşmasını sağlamak; kompozisyon kontrolü ve safsızlık seviyelerinin ayarlanmasıdır.

Sinterleme için kullanılan atmosferlerden bazıları şunlardır: saf hidrojen, helyum, amonyak, reforme edilmiş hidrokarbon gazları, inert gazlar, vakumlama, karbürleme içermeyen azot bazlı karışımlar, karbürleme ilaveli azot bazlı karışımlar (Öztürk ve İcin, 2017).

2.3.5 Gözeneklilik Tayini (Arşimed deneyi) ve %Su Emme Değerleri

Gözeneklilik hesabı, ölçümü yapılacak numunenin kuru ve ıslak ağırlığı ölçülerek hesaplanan gerçek yoğunluk ve malzeme ait teorik yoğunluğunun oranından % olarak yapılır (Eşitlik 2.3 ve Eşitlik 2.4).

$$\text{Gerçek yoğunluk} = \frac{\text{havadaki ağırlık}}{\text{havadaki ağırlık} - \text{sudaki ağırlık}} \times \text{suyun yoğunluğu} \quad (2.3)$$

$$\% \text{Gözeneklilik} = \frac{\text{gerçek yoğunluk}}{\text{ideal yoğunluk}} \quad (2.4)$$

Bu metot, sinterleme işlemi görmüş seramik numunelerde yoğunluk ve açık boşluk (porozite) miktarının hesaplanmasını amaçlar. Sinterleme işleminin iyi olup olmadığının önemli olduğu yüksek mukavemet gerektiren seramik malzemelerin yoğunluğunun bilinmesi gerekli ve önemlidir. Çünkü porozite miktarı, o malzemenin mukavemet ve elastisite değerlerini kapsayan mekanik özellikleri, termal özellikleri, korozyon ve mekaniksel aşınma göstergeleri üzerinde doğrudan etkilidir. Porozite ve yoğunluk hesabı Arşimet prensibi ile yapılır. Bu metodun prensibinde yatan şey, numune içersindeki porları dolduran suyun ağırlığından hesaplanan gözenekliliğin hacmidir.

Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk hesaplamalarını yapabilmek için Arşimet tekniği kullanılır. Ölçümler hassas terazinin yoğunluk ölçüm kitinde yapılır. Öncelikle numunelerin kuru ağırlıkları (**mk**) ölçülür. Daha sonra saf su içerisinde 24 saat 90 °C sıcaklıkta bekletilen peletlerin açık gözeneklerinin su ile dolması sağlanır. Numunelerin askıdaki ağırlıkları (**ma**) ölçüldükten sonra yüzeylerindeki sudan dolayı oluşan ıslaklık kuru bir peçete ile silinerek ıslak ağırlıkları (**mi**) ölçülür. Bu ölçümler birkaç kez tekrarlanarak aritmetik ortalaması alınır böylece doğruluk dereceleri arttırılmış olunur. Eşitlik 2.6 kullanılarak numunelerinin yoğunlukları hesaplanmaktadır:

$$\rho_{deneysel} = \frac{m_k}{m_1 - m_a} \times \rho_{su} \quad (2.5)$$

Su emme hesaplanmasında DIN 51056 da belirtilmiş olan yöntem esasları alınır. Sinterleme işlemi gerçekleştirilen pelet numunelerin nemini uzaklaştırmak amacıyla 105°C sıcaklıkta etüvde kurutularak elektronik terazide kuru ağırlıkları tartılır. Deney numuneleri bir beher içerisinde 4 saat kaynatılarak suyun soğuması beklenir. Numunelerin yaş tartımlarından önce yüzeylerindeki ince su filmi ıslak bir bezle alınır ve sonra su absorbe etmiş haldeki ağırlıkları tartılır, % su emme değerleri aşağıdaki formül üzerinde hesaplanmıştır(Eşitlik 2.5):

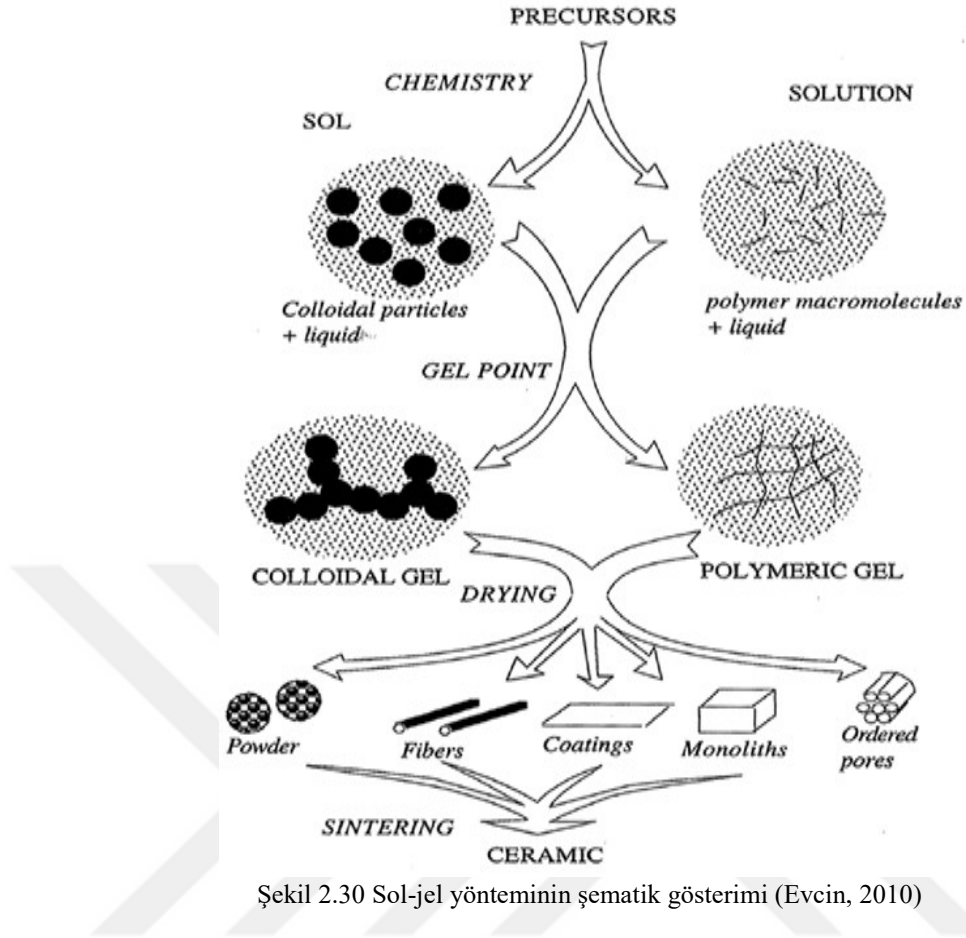
$$\% \text{Su emme} = \frac{\text{yaş pişmiş ağırlık} - \text{kuru pişmiş ağırlık}}{\text{kuru pişmiş ağırlık}} \times 100 \quad (2.6)$$

2.4 Sol-Jel Toz Üretim Yöntemi

Toz üretimi için çok sayıda kimyasal yöntem uygulanmaktadır. Bunlardan bazıları; Sol-jel yöntemi, Kimyasal çökeltme, kimyasal reaksiyon, kimyasal buhar biriktirme (cvd), ayrışma (dekompozisyon) yöntemleridir. Bu yöntemler, ileri teknoloji malzemelerinde ki ihtiyaç artışına paralel olarak, hem şekillendirilmesi zor malzemelerin üretimini hem de özellikle modern elektronik seramiklerde istenilen özellikleri ve performansı sağlayabilmesi açısından önem kazanmış, birkaç on yıl üzerine halen bilimsel araştırmalar yapılagelen yöntemlerdir (Jitianu ve diğer, 2003).

İleri teknoloji üretiminde mikron ve nano boyutlarda, oldukça saf ve homojen tozlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebeptendir ki, sol-jel yöntemi kolay, başlangıç malzemelerinin mikron altıboyutta, saf, reaktif olması ve bu yöntemle özellikleri geliştirilmiş mikron altı malzemelerin üretiminin gerçekleştirilebilmesi sayesinde ileri teknolojik seramiklerin üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır (Hassanzadeh ve diğer., 2008).

Bu yöntem, jelleşme gösteren bütün maddeleri içerisine alan ve seramik üretiminde kullanılan kimyasal bir prosesdir (Nomura ve Barrero, 2006). Bu yöntemle, seramik (Metal-oksid) malzemelerin toz üretimi, fiber üretimi, kaplama üretimi, monolitik şekilli (pelet gibi) malzemelerin üretimi gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.30) (Wasa ve diğer., 2004).



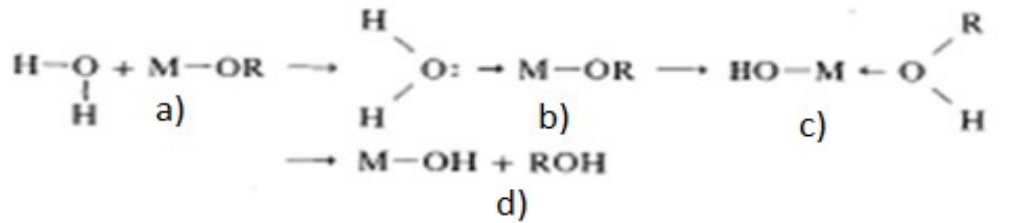
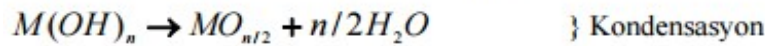
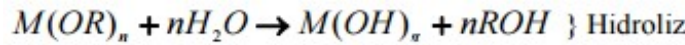
Şekil 2.30 Sol-jel yönteminin şematik gösterimi (Evcin, 2010)

Sol-jel prosesinde kullanılan bileşenlerin “sol” çözelti oluşturabilmesi gerekmektedir. Bu metodta çözeltiler alkoksit, sıvı ve alkoller kullanılmaktadır. Bir sol, bir çözücü içinde koloidal parçacıkların veya polimerlerin stabil bir dispersiyonudur. Kolloid katı taneciklerleriyercekiminden daha büyük dispersiyon kuvvetlerine sahip olduğundan 500 nm ve altındaki boyutlarda olmalıdırlar. Jel ise kolloidal tanelerin çökmesiyle oluşan ve sıvı içeren vizkoz haldeki çökeltilerdir.

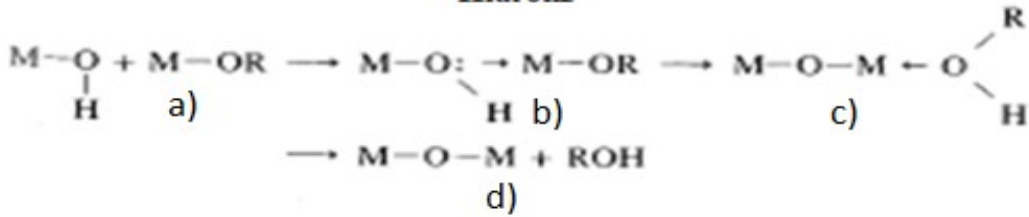
Sol-jel yönteminde kullanılan ‘precursor’ denilen başlangıç maddeleri inorganik sol veya jeldeki bulunan M katyonunu içeren kimyasal bir reaktandır. Farklı metotlarla elde edilebilen inorganik sol ve jeller, sıvı bir ortamda çözünebilen precursörlerden doğrudan sentezlenebilir. Precursor maddeler iki ana gruptan oluşur. Bunlar metalik tuzlar ve alkoksitlerdir. Alkoksitlerin genel formülü $M(OR)_n$ şeklindedir. n, alkol grubunu, M metal bir katyonu R ise alkali grubunu içerir (Kalay etoksit $Sn(OC_2H_5)_3$) (Evcin, 2006).

Su moleküllerinin polar yapısı, farklı moleküllerin hidrojen atomu ile oksijen arasında hidrojen bağlarının oluşumunu sağlar. Metal tuzları ise, çoğunlukla sulu ortamda çözünür. Metal tuzu çözelti içerisinde negatif ve pozitif yüklü iyonlara ayrılır. Anyon ve katyon yükleri aynı olmalıdır. Su, dipolar olduğundan dolayı metal tuzu katyonunun + yükü, su molekülündeki oksijeni - yükünden dolayı çeker. Yani tuz katyonu etrafı su molekülleriyle çevrilidir (Brinker ve Scherer, 1990).

Metal alkoksitler yani alkolatların çoğunluğu sıvıdır veya kendisini oluşturan alkol içeren organik çözücü içerisinde çözülürler. Bu yöntemde genel olarak metal alkoksit, su veya alkol içeren çözeltiler kullanılır. Proses sırasında oluşan reaksiyon, metal ve alkol arasında direkt reaksiyon $M + nR-OH \rightarrow M(OR)_n + n/2 H_2 (g)$ şeklindedir (Şekil 2.31).



Hidroliz



Alkoksit kondenzasyonu

Şekil 2.31 Alkoloksitlerin hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri (Evcin, 2010; Pawar ve diğer., 2012)

Bu yöntem alkali metaller, toprak alkali metaller ve nadir toprak elementleri gibi en reaktif metaller için kullanılır. Bu tip reaksiyonlar için gereğinden daha fazla alkol gereklidir. Alkoksitlerin kullanımı, distilasyonla safsızlıklardan basitçe ayrışalabilen uçucu bileşiklerden oluşması, alkol çözücülerle çözünmeleri ve ısıya da hidrolizle oksitlenmeleri sayesinde yaygındır (Adnan, 2010).

Sol-jel yönteminde sırasıyla; alkoksitlerin hidroliz oluşumu, peptitleşme, jelleşme, kalsinasyon ve sinterleme işlem basamakları yer alır.

Hidroliz hızını etkileyen faktörler arasında su ve alkoksit miktarı, katalizör tipi, çözücü ve sıcaklıktır. Alkoksitler su içerisinde birbiri arasında olan mesafeyi büyütebilir. Katalizör tipleri asit ve baz katalizörleridir. Asit katalizörü polimerleri küçük kuvvetle bağlar, baz katalizörü tersine kuvvetli olarak bağlar. 80 °C sıcaklık ve üstünde saf su ile çalışıldığında daha kararlı bir kolloid yapı oluşturur. Sol-jel metodu aglomerasyonu çözelti taneleri arası uzaklığın kısaltılması ya da korunması, taneciklerin çökmesi ile önlemek açısından kullanımı elverişlidir (Adnan, 2010).

Peptitleşme reaksiyonu, çözeltilerin çözücüyle dağıtılmasını ve bu safhada sol oluşumunu sağlayan reaksiyondur. Peptitleşme için elektrolit kullanılır. Bunlar kolloidal tanelerin kararlı halde bulunabilmeleri için onlara yük sağlar. Peptitleşme dekoagülasyon olup, koagülasyon ise elektrik yükünün sıfır olması ile kolloidal taneciklerin büyüüp çökeltiye dönüşmeleri olayıdır. Eğer çözelti, - yüklü kolloidal çözelti, bazlarla (OH^-), kolloidal çözelti + yüklü ise, asitlerle (H^+) peptitleştirilirler. Çözeltinin erken gelişen jelleşmeyi hızlandırmak ya da tanelerin oluşumunda etkili reaksiyonları ayarlama için, çözeltiye küçük miktarlarda NH_3 ya da asit katalizörleri ilave edilir. Eklenen asit veya baz katalizörünün miktarı ortamdaki pH değerinin ayarlanmasıyla belirlenir. Çözeltiye ilave edilen bu elektrolitlerin miktarı ve cinsi yeterince olmazsa peptitleşme oluşmaz. Elektrolit miktarı fazla olursa taneler yüksüz olacağı için zaman peptitleşme gerçekleşmez. Bu miktar az olursa yeterli yük çözeltiye verilemeyeceği için peptitleşme yine gerçekleşmez. İyonlaşma sabiti 1×10^{-4} altında olan asitlerde peptitleşmeyi sağlamaz. Asit konsantrasyonu düşük olduğu için, kuvvetli asitin kullanılması gereklidir. Peptitleşme sırasında jel genel olarak katı ve sıvı bileşeninden meydana gelir (Brinker ve Scherer, 1990).

Jelleşme aşamasında, zayıf ya da kuvvetli bağ ile bağlanan moleküller aralarında sıvı olan ağ şeklinde kolloidal tanelerinin birleşmesinden oluşur. Jelleşme safhasında dikkat edilmesi gereken nokta çatlak oluşumuna meydan vermeden kurutmaktır. Kurutma işlemi, çözücünün (alkol/su) buharlaştırılarak giderilmesi için yapılır. Jelin

kurutma işleminde büzülme ile birlikte sıvının yüksek hidrostatik basıncından dolayı çok miktarda gözeneklilik aynı zamanda kapiler kuvvetlerden doğan kırılmalarda oluşur. Katı olan bu yapıya XEROGEL adı verilir. Ayrışma ile birlikte yapının çökmesi başlar ve bu sinterleme sırasında tamamen birleşmeye öncülük eder. Çünkü jel, amorf yapıda ve dominant sinterleme mekanizması akıcıdır ve yapışkandır (Brinker ve Scherer, 1990).

Kalsinasyon işlemi, kurutma sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda yapılır. Bu sayede daha kararlı fazlar elde edilir. Gözenek boyutu sinterleme hızını etkilemektedir. Gözenekler daha küçükse, jel çok daha düşük sıcaklıklarda sinterlenir. Madde, kendiliğinden kristalografik olarak yeniden düzenlenerek katı ağını oluşturur (Şekil 2.31) (Brinker ve Scherer, 1990).

2.4.1 Sol-Jel Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları

- 1- Oldukça saf ve kompleks oksitlerin, karbit ve nitrit seramiklerin üretimi sağlanmaktadır.
- 2- Çeşitli kimyasal reaksiyonların kinetikleri, düşük proses sıcaklıklarında kolayca kontrol edilebilir. Taneciklerin istenilen şekil, boyut ve boyut dağılımı, ilk koloidal taneciklerin çekirdeklenme ve büyümesi ile kontrol edilebilir.
- 3- Bu yöntemle homojen bir yapının elde edilebilir ve mikroyapı kontrol edilebilir.
- 4- Yüzey alanı ve serbest enerjisi yüksek katılarda, düşük sıcaklıklarda bile sinterleme işlemi kolayca sağlanmaktadır.
- 5- Uygulama alanları geniştir. Örneğin; korozyon, kendinden yağlama yapan, kendi kendini temizleyen, iletken, dielektrik, manyetik, ferroelektrik, piezoelektrik, optik ve elektro optik alanlarında kullanımı yaygındır.
- 6- Yapı genellikle gözeneklidir ve büzülme oranı fazladır.
- 7- Yapıda hidroksil grubu ve karbon kalıntı olarak yer alabilir.
- 8- Kullanılan organik çözeltiler zehirleyici olabilmektedir.
- 9- Proses süresi uzun zaman alır.

BÖLÜM ÜÇ

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Amaç

Bu tez çalışması ile kolay ve kararlı yapıda kalay oksit (SnO_2) ince filmler üretilmesi ve bu filmlerin elektriksel iletkenliğinin ve mekanik özelliklerinin iyileştirilerek gaz duyarlılığının oluşturulması amaçlanmıştır. Tezin diğer amaçlanan çalışması ise bu ince film üretimi yöntemi olarak kullanılacak PVD (Fiziksel Buhar Biriktirme) yöntemi olan RF-Sputter cihazında kullanılan ve target denilen oldukça pahalı olan bu katot malzemenin de çalışmada laboratuvar koşullarında üretiminin gerçekleştirilmesi ve kullanılma uygun hale getirilmesidir.

Önceki bölümlerde karakteristik özelliği, kullanım yeri ve gaz sensörü olarak kullanımının önemi açıklanan kalay oksit (SnO_2) ince filmlerin bir PVD yöntemi olan RF Sputter cihazında üretilmesi için ticari olarak satın alınan kalay oksit target malzeme kullanılmıştır. Aynı zamanda, bu maliyetli olan target malzemenin laboratuvar koşullarında katkılı ve katkısız kalay oksit peletler şeklinde üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, çalışmada sol-jel yöntemi ile Ru, Sb ve V katkılı kalay oksit (SnO_2) tozlar üretilmiştir. Tozlardan target üretmek için ve hedeflenen özelliklere sahip peletler oluşturmak için üretilen tozların sonuçları değerlendirilerek pelet olarak üretilecek ve RF Sputter cihazında target olarak kullanılacak bu malzemenin üretim yöntemleri belirlenmiştir. Üretilen bu tozlara otomatik presleme cihazında ön şekil verilerek soğuk izostatik pres (CIP) ve/veya sıcak izostatik pres (HIP) presleme yoluyla nihai boyutta presleme işlemi yapıp, oksijenli ve hava atmosferinde fırınlanmasıyla (sinterleme) peletler oluşturulmuştur (Şekil 3.1). Peletlere karakterizasyon incelemeleri yapılarak film oluşumu elde etmede ön koşul olarak target malzemesi için olması gereken %99,9'lara varan saflık, tane boyutu, kristalleşme, çökelti, tekstür, homojenliği, yoğunluk ve gözenekliliği özelliklerini elde edilebilirlik araştırılmıştır (Taş ve diğer., 2015).

Tez çalışmasında üretilmiş olan Ru, V ve Sb katkılı kalay oksit filmlerin üretim sonuçlarını değerlendirmek için üretilen SnO₂ tozların ortalama tane boyut dağılımı ve karakterizasyonu incelemeleri yapılmıştır. Bu amaçla, Zeta Potansiyel ve Partikül Boyut Dağılım Analizi, X-Işınları Difraktometresi (XRD) ve Diferansiyel Termal Analiz ve Termogravimetri (DTA-TG), BET (Tane Yüzey Alanı) ve X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM/EDS), Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve Nanosertlik (Nanoindentasyon) cihazları kullanılmıştır. Üretilen peletler için pürüzlülük, sertlik ve yoğunluk testleri yapılmıştır. Bu testlerle, filmlerin yapısal karakterizasyonu ve mekanik özellikleri, filmlere yapılan bu katkıların etkisi incelenmiştir. Ayrıca pelet oluşturmak için üretilen tozların üretim yöntemi ve katkıların etkisi ve bu peletlere uygulanan presleme basınçları, uygulanan ısı işlemlerin, peletlerin yapısal ve morfolojik özellikleri üzerine etkileri tartışılmıştır.

3.2 Malzeme ve Ekipman

Tez çalışmasında, SnO₂ ince filmlerin üretimi için PVD (Fiziksel Buhar Biriktirme) yöntemi olan ve Elektronik Malzemeler Üretim ve Araştırma Merkezi (EMUM) ince film laboratuvarında olan DC-Sputter ve RF-Sputter cihazları kullanılmıştır. DC Sputter sisteminde, SnO₂ film üretebilmek amacıyla, DEÜ-BAP Birimi tarafından desteklenerek ticari olarak satın alınmış hem saf Sn target (hedef) malzeme, hem de RF-Sputter sisteminde üretilen kalay-oksit target kullanılmıştır. Saf Sn target kullanılarak gerçekleştirilen kalay (Sn) ince filmlerin üretimi sonucunda SnO₂ filmleri oluşturmak için içerisinden oksijen gazı geçen tüp fırın ısı işlem için kullanılmıştır. SnO₂ ince filmler, cam ve silika camlar altlık olarak kullanılmak suretiyle bunların üzerine kaplanmıştır. Ayrıca; SnO₂ target malzeme üretmek amacıyla başlangıç malzemesi (precursor) kullanılarak sol-jel yöntemi ile ısıtıcı/karıştırıcı (manyetik sıcak tabla), santrifüj ve 1200 °C sıcaklıklara çıkabilen fırın kullanılarak nano boyutta SnO₂ tozları üretilmiştir. Daha sonra kalay-oksit tozlara bağlayıcılar katılarak, target malzeme çapına uygun bir kalıpta otomatik preste, CIP'te (Soğuk izostatik pres), HIP'te (Sıcak izostatik pres) presleme yapıp

şekillendirilerek ve oksijen tüp fırınında sinterlenerek target malzemeler oluşturulmuştur.

Filmlerin, toz ve target malzemelerin karakterizasyon incelemeleri için XRD, XPS, FT-IR, DTA-TG, SEM, AFM, ZETA partikül boyut analiz cihazı ve yüzey profilometri cihazı kullanılmıştır. Mekanik ölçümleri, nano-sertlik ölçme testleri nanoindentation cihazında yapılmıştır.

3.3 Üretim Teknikleri



Şekil 3.1 Rutenyum (Ru), antimon (Sb) ve vanadyum (V) katkılı ve katkısız kalayoksit (SnO_2) tozların, peletlerin ve filmlerin üretim akışı şeması

Toz Üretimi Aşaması: Sol-jel yöntemi kullanılmıştır. İnce filmler oluşturmak için Sputter cihazında kullanılacak olan Ru, Sb ve V katkılı ve katkısız SnO_2 target malzemenin (Coating Target) üretimi için gerekli tozun üretildiği aşamadır. Tozların nano boyutta olması sinteleme açısından önemlidir.

Pelet Üretimi Aşaması: Otomatik hidrolik pres ve soğuk izostatik pres (CIP) ve sıcak izostatik preste (HIP) presleme kullanılmıştır. SnO_2 target oluşturmak için üretilmiş olan SnO_2 tozlara bağlayıcı katkısı ile belirli çapa sahip kalıpta presleme yapılarak 50,8 mm çapa sahip pelet haline getirilip ve oksijen ve hava ortamında fırında yüksek sıcaklıklarda sinterleme yapılmıştır. Burada üretilecek peletlerin (target) çapı ve yoğunluğu ayrıca toz boyutları önem teşkil etmektedir.

İnce Film Üretimi Aşaması: Ticari olarak satın alınmış saf kalay (Sn) target DC-Sputter cihazında kullanılarak cam altlıklar üzerine Sn ince filmler üretilmiştir. Üretilen Sn filmlerin SnO₂ filme dönüşümü fırında oksijen atmosferinde ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. Bir diğer ticari olarak satın alınmış kalay-oksit (SnO₂) target malzeme, RF-Sputter cihazında kullanılarak cam ve silika altlıklar üzerine katkısız SnO₂ ince filmler üretilmiştir. Laboratuvar koşullarında üretilen katkılı ve katkısız peletlerden, Ru, Sb ve V-katkılı ve katkısız SnO₂ ince filmler de RF-Sputter cihazında kullanılarak cam ve silika altlıklar üzerine üretilmiştir.

3.3.1 Katkılı ve Katkısız Kalay Oksit (SnO₂) Toz Üretimi

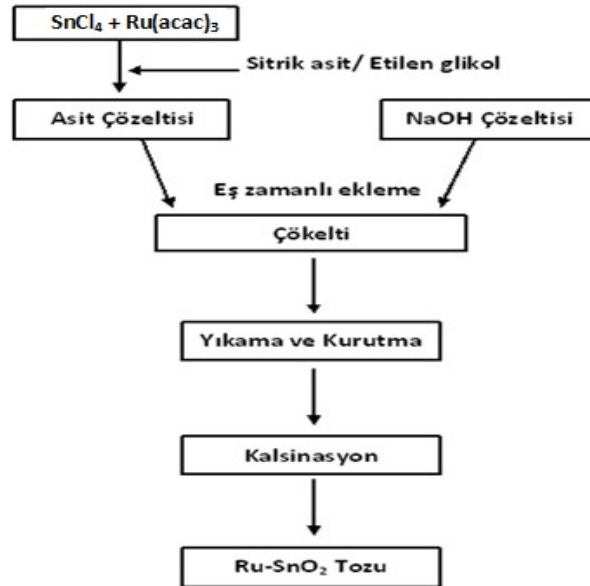
Katkısız kalay oksit tozların üretimi, Sol-jel metodu ile Ru, Sb ve V katkılı tozların üretimi çöktürme yöntemi ile yapılmıştır (Şekil 3.5 ve 3.6). Ardından kurutma ve kalsinasyon işlemleri yapılmıştır (Şekil 3.7).

Çözeltilerin hazırlanacağı cam beherler, ultrasonik temizleyicide sırasıyla, deterjanlı su ile yıkama, durulama, asetonla yıkama şeklinde toplam 30 dk sürede temizlendi (Şekil 3.5).

Katkısız kalay oksit tozların üretimi için; toplamda 305 gr SnCl₂·5H₂O (%98, 225,63 g/mol, Merck) başlangıç malzemesi 900 ml etanol (C₂H₅OH)(225,63gr/mol) ile 1 saat sürede manyetik karıştırıcıda karıştırılıp çözündürülerek şeffaf sulu bir çözelti oluşturulmuştur. Katalizör olarak çözelti içine asetik asit damlatılmıştır. Böylelikle sol elde edilmiştir. Solüsyon, 80°C de 18 saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırılarak böylelikle solventlerin uzaklaşması ve vizkoz bir jel elde edilmiştir. Jel, 120 °C sıcaklıkta 6 saat süreyle kurutmaya bırakılmıştır. Daha sonra tozlar kroze içerisine alınarak, kutu fırında 200 ve 700°C sıcaklıkta 120 dk sürede ısıtılarak işlem (kalsinasyon) görmüştür. Tozlar hassas terzide tartılarak, 263 gr sarı renkte toz elde edilmiştir. Tozların öğütme işlemi havanda yapılmıştır. Daha önce üretilmiş tozlar EMUM da bulunan ve tungsten karbid tozları kullanılan cihazda öğütülmüş fakat tozların renginin siyaha dönüştüğü, böylece tungsten karbid parçacıkların

öğütme sırasında kalayoksit tozlara karıştığı fark edilmiş ve bu işlemten vazgeçilerek havanda dövme ile öğütme işlemi tercih edilmiştir.

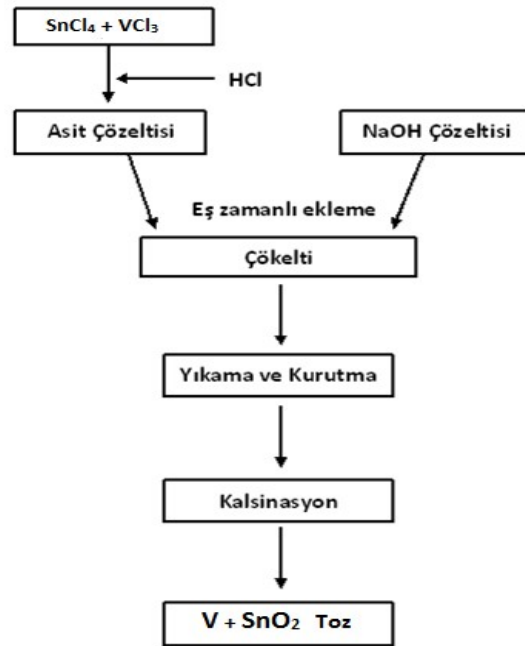
Ağırlıkça %2 Ru katkılı SnO_2 toz hazırlığında 0,35M SnCl_2 (%98 225,63 g/mol), RutheniumIIIacetylacetonate ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$) $_3\text{Ru}$) (%97 398,4 g/mol, Merck) precursor malzemesi kullanılmıştır. Precursorler ayrı beherlerde metanol içerisinde 20 dk karıştırılmış ve 1000 ml'lik beherde birleştirilmiştir. İçerisine 3/1 oranında sitrik asit/etilen glikol eklenerek bir saat manyetik karıştırıcıda 80 °C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltinin pH'si 10 oluncaya kadar içerisine amonyak ilave edilmiştir. Pembe bir çökeltme meydana gelmiştir. Bu çökeltiler 24 saat boyunca karıştırılmadan oda sıcaklığında beklemeye bırakılmıştır. Çökeltilerin yıkama işlemi, 50 ml'lik santrifüj tüplerine konularak (Nüve, NF1200) santrifüj cihazında 4000 rpm'de 5 dk santrifüjde saf suda yıkanması sağlanmıştır. Bu yıkama işlemi 5 kez tekrarlanmıştır. Çökelen tozlar 70 °C'de 20 saat ısıtma işlemi gördü ve jel kıvamına geldi. Jel ise 120 °C'de 5 saat kurutma işlemi görmüştür. Ru- SnO_2 tozlara 200, 550 ve 700 °C sıcaklıklar da her biri için kutu fırında 10 °C/dk ısıtma rejiminde 2 saat kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Rutenyum, katkılı kalayoksit tozların üretim akış şeması

Ağırlıkça %2 V katkılı SnO_2 toz hazırlığında 0,30M SnCl_4 (%98 350,6 g/mol, Sigma Aldrich) ve VanadiumIIIchloride (%99 157,3 g/mol, Merck) prekürsörleri

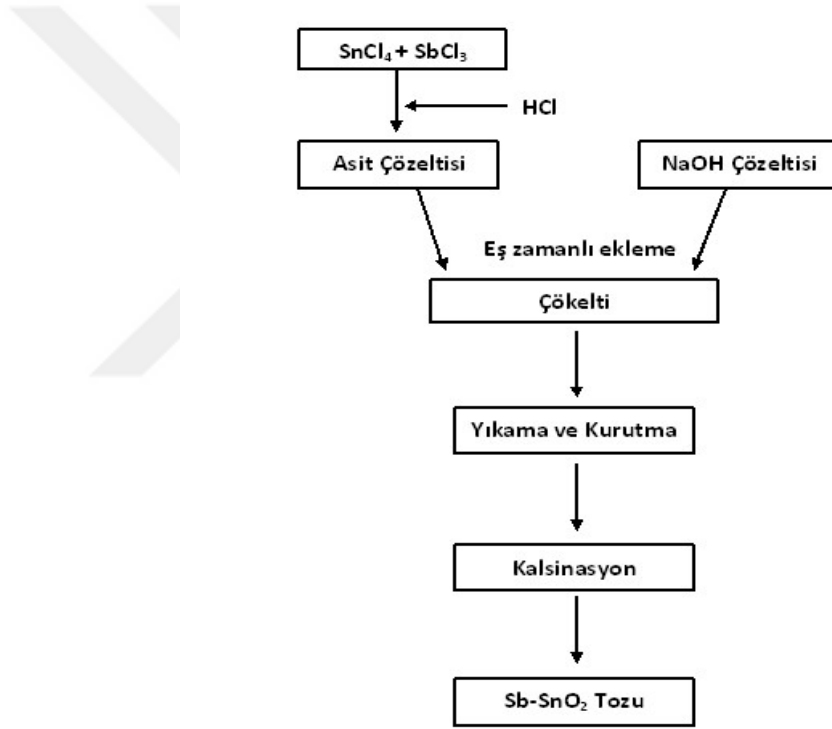
kullanılmıştır. Prekürsörler ayrı beherlerde saf su içerisinde çözüldü. 1000 ml beherde birleştirilerek manyetik karıştırıcıda 40 °C de 20 dk süreyle karıştırılmıştır. İçerisine %20'lik HCl (Distile Su+hidroklorik asit) ve %30'luk NaOH (Distile Su+amonyak) çözeltisi damlatılarak PH 1,5 yapılarak tamamen çökelti oluşturuldu.. Yeşil bir çökeltme meydana gelmiştir. Bu çökelti 24 saat boyunca karıştırılmadan oda sıcaklığında beklemeye bırakılmıştır. Çökeltiğin yıkama işlemi, 50 ml'lik santrifüj tüplerine konularak (Nüve, NF1200) santrifüj cihazında 4000 rpm'de 5 dk santrifüjde saf suda yıkanması sağlanmıştır. Bu yıkama işlemi 5 kez tekrarlanmıştır. Çökelen tozlar 70 °C'de 20 saat ısıtma işlemi gördü ve jel kıvamına geldi. Jel ise 120 °C'de 5 saat kurutma işlemi gördü. V- SnO₂ tozları 200, 650 ve 900 °C sıcaklıklarda her biri için kutu fırında 10 °C/dk ısıtma rejiminde 2 saat kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Vanadyum katkılı kalayoksit tozların üretim akış şeması

Ağırlıkça %2 Sb katkılı SnO₂ tozların hazırlığında % 0,35M SnCl₂ SnCl₄.2H₂O (%99 350,6 g/mol, Sigma Aldrich), ve AntimonyIIIchloride (%99 228,12 g/mol, Alfa Aesar) prekürsörleri kullanılmıştır. Prekürsörler ayrı beherlerde saf su içerisinde çözüldü. 1000 ml beherde birleştirilerek manyetik karıştırıcıda 40 °C de 20 dk süreyle karıştırılmıştır. İçerisine %20'lik HCl (distile su+hidroklorik asit) ve %30'luk NaOH (distile su+amonyak) çözeltisi damlatılarak PH 2 yapılarak tamamen çökelti

oluşturuldu. Kırık beyaz renkte bir çökelme meydana gelmiştir. Bu çökeltiler 18 saat boyunca karıştırılmadan oda sıcaklığında beklemeye bırakıldı. Çökeltiler alınarak 50 ml'lik santrifüj tüplerine kondu ve her biri 4000 rpm'de 5 dk santrifüjde döndürülerek çözeltideki parçacıkların çökmesi sağlandı. Santrifüj tüplerinin üst kısmındaki parçacıklardan arınmış çözelti dökülerek tüp saf su ile doldurularak tekrar santrifüje yerleştirildi. Böylece parçacıkların yıkanması böylece sağlanmış oldu. Bu şekildeki yıkama işlemi 5 kez tekrarlandı. Çökelen tozlar 80 °C'de 20 saat ısıtma işlemi gördü ve jelleşti. Jel ise 120 °C'de 5 saat kurutma işlemi gördü. Sb- SnO₂ tozlara 200, 650 ve 950 °C sıcaklıklar da her biri için kutu fırında 10 °C/dk ısıtma rejiminde 2 saat kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Antimon katkılı kalayoksit tozların üretim akış şeması

Katkı malzemelerin çözeltileride yine her birinin molaritesi ile aynı olacak şekilde hesaplanarak hazırlanmıştır. Bu katkı çözeltiler;

1. Ru(acac)₃ çözeltisi (2,87 gr 20,5 ml saf suda çözmek suretiyle)
2. VCl₃ çözeltisi (0,953 gr 15 ml saf suda çözmek suretiyle)
3. SbCl₃ çözeltisi (1,646 gr 20,6 ml saf suda çözmek suretiyle)



Şekil 3.5 Tozların hazırlığı. Hassas terazi (sol üst), Ultrasonik temizleyici (sağ üst), Çeker ocak içerisinde manyetik sıcak tabla üstünde katkılı (rutenyum-pembe) kalay oksit toz üretimi (Kişisel arşiv, 2015)



Şekil 3.6 Katkılı kalay oksit çökteltilerin (antimon-orta resim, retenyum-sağ resim) santrifüjde (solda) yıkama işlemi (Kişisel arşiv, 2015)

Tozların karakterizasyon incelemeleri için, X-ışın kırınımı (XRD) cihazında (DMax2200-PC, RigakuCu-K α) XRD analizi; Zetasizer cihazında (Malvern Nano ZS) partikül boyutları dağılım analizi; X - ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) cihazında (Thermo-Scientific, Al-K α) XPS analizi; Taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazında (JEOL JSM-6060, Fourier dönüşüm infrared spektroskopisi (FT-IR) cihazında (Perkin Elmer Spectrum BX) FT-IR analizi; Diferansiyel Termal Analiz-Termografi (DTA-TG) cihazında (DTG-60H Shimadzu) termal analizi yapılmıştır.



Şekil 3.7 Katkılı kalay oksit tozların kurutulduğu (soldaki resim) ve kalsinasyon işlemi yapıldığı (sağ resim) fırınlardan görünüm. Üstte ortadaki resim, krozeler içerisine konulmuş katkılı kalay oksit tozlar (Kişisel arşiv, 2015)

3.3.2 Pelet Üretimi Çalışmaları

Katkılı ve katkısız olarak üretilmiş olunan SnO_2 tozlara presleme yolu ile disk şekli verilerek peletler hazırlanmıştır. Bu çalışma toz metalurjisi alanına girmektedir. Gözenekliliği fazla olan SnO_2 'in teorik yoğunluğuna ($6,95 \text{ g/cm}^3$) ulaşmak için tozlara % 0,5 lik PVA bağlayıcı çözeltisi püskürtülerek, otomatik hidrolik preste 5 cm kalıp içerisinde ön şekillendirme yapılmış ve SnO_2 diskler elde edilmiştir ve soğuk izostatik pres (CIP) ve sıcak izostatik pres (HIP) makinalarında presleme ve yüksek sıcaklık tüp fırınlarda sinterleme ile belirli çap ve kalınlığa sahip yoğunlaşmış nihai pelet üretimleri yapılmıştır. Pelet numuneye 1200°C sıcaklık ve 200 MPa basınçta HIP (Sıcak İzostatik Pres) ile üretim yapılmıştır. Çalışma başarılı olmayınca HIP işlemi tekrar edilmiş ancak yine olmadığı için vazgeçilmiştir.

Çalışmaların karakterizasyon incelemeleri, DEÜ Metalurji Malzeme Mühendisliği Bölümü ve Elektronik Malzemeler Üretim ve Araştırma Merkezi (EMUM) laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

30 gr katkısız SnO_2 tozu üzerine % 0,5'lik PVA bağlayıcı (aşağıda yapımı açıklanmıştır) sprey sıkılarak karıştırılmış ve 50 mm çapında kalıba dökerek otomatik hidrolik preste 150 bar basınç altında ön presleme yaparak 4,02 mm kalınlığında katkısız pelet numune elde edilmiştir. Bu numuneye kutu fırında 200°C

de kurutma işlemi yapılmıştır. Numune bu cihazda preslenmeden önce balon içerisine konularak vakum yapılmış ve balon bağlanarak sızdırmazlık sağlanmıştır. Numune, içi özel hidrolik yağ dolu CIP makinası içerisine konularak 400MPa yağ basıncı altında 5 dk izostatik basınç uygulanmıştır. HIP işlemi iki aşamalı yapılmıştır. İlk basamakta 600 °C 10000 Psi basınç, ikinci ve son basamakta 900 °C 15000 Psi basınçta HIP presleme yapılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda kalay oksit tersinir reaksiyon gösterdiği için ve peletleri içine koyacağımız yüksek sıcaklıklara dayanıklı folyo malzeme bulunamadığı için HIP için basınç ve sıcaklık değerlerini düşük tutmak zorunda kalındı. Yinede HIP işlemi için daha sonra peletler alümina tozları içerisine konulup, HIP işlemi gerçekleştirilmiştir. Pelet numuneler tüp fırın içerisinde 10 °C/dk ısıtma hızında 1350 °C 180 dk hava ve oksijenli ortamda; 1450 °C 240 dk ve 1500 °C 180 dk hava ortamında; 1450 °C 120 dk oksijenli ortamda; 1500 °C 120 dk sıcaklık ve sürede oksijenli ortamda sinterleme işlemi görmüştür.

34 gr Ru-SnO₂ tozunu 50 mm çapında kalıba dökerek ve % 0,5'lik PVA bağlayıcı kullanarak hidrolik preste 150 bar basınç altında ön presleme yaparak 4,2 mm kalınlığında numune elde edildi. Rutenyum katkılı pelet numune CIP pres makinası içerisine konularak 400 MPa yağ basıncı altında 5 dk izostatik basınç uygulanmıştır. HIP işlemi iki aşamalı yapılmıştır. İlk basamakta 600 oC 10000 Psi basınç, ikinci ve son basamakta 900 °C 15000 Psi basınçta HIP presleme yapılmıştır. Pelet numuneler tüp fırın içerisinde 10 °C/dk ısıtma hızında 1350 °C 180 dk hava ve oksijenli ortamda; 1450 °C 240 dk ve 1500 °C 180 dk hava ortamında; 1450 °C 120 dk oksijenli ortamda; 1500 °C 120 dk sıcaklık ve sürede oksijenli ortamda sinterleme işlemi görmüştür.

24 gr V-SnO₂ tozunu 50 mm çapında kalıba dökerek ve % 0,5'lik PVA bağlayıcı kullanarak hidrolik preste 150 bar basınç altında ön presleme yaparak 3,8 mm kalınlığında numune elde edildi. Vanadyum katkılı pelet numune CIP pres içerisine konularak 400 MPa yağ basıncı altında 5 dk izostatik basınç uygulanmıştır. HIP işlemi iki aşamalı yapılmıştır. İlk basamakta 600 °C 10000 Psi basınç, ikinci ve son basamakta 900 °C 15000 Psi basınçta HIP presleme yapılmıştır. Pelet numuneler tüp fırın içerisinde 10 °C/dk ısıtma hızında 1350 °C 180 dk hava ve oksijenli ortamda;

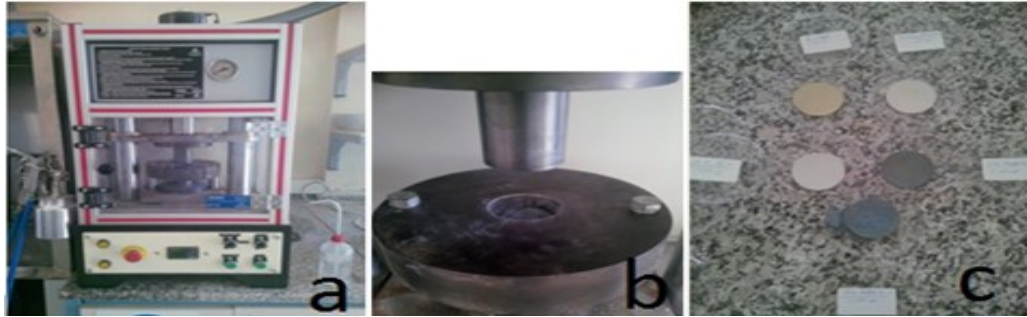
1450 °C 240 dk ve 1500 °C 180 dk hava ortamında; 1450 °C 120 dk oksijenli ortamda; 1500 °C 120 dk sıcaklık ve sürede oksijenli ortamda sinterleme işlemi görmüştür.

32 gr Sb-SnO₂ tozunu 50 mm çapında kalıba dökerek ve % 0,5'lik PVA bağlayıcı kullanarak hidrolik preste 150 bar basınç altında ön presleme yaparak 4,1 mm kalınlığında numune elde edildi. Antimon katkılı pelet numuneye CIP İzostatik presmakinası içerisine konularak 400 MPa bar yağ basıncı altında 5 dk izostatik basınç uygulanmıştır. HIP işlemi iki aşamalı yapılmıştır. İlk basamakta 600 °C 10000 Psi basınç, ikinci ve son basamakta 900 °C 15000 Psi basınçta HIP presleme yapılmıştır. Pelet numuneler tüp fırın içerisinde 10 °C/dk ısıtma hızında 1350 °C 180 dk hava ve oksijenli ortamda; 1450 °C 240 dk ve 1500 °C 180 dk hava ortamında; 1450 °C 120 dk oksijenli ortamda; 1500 °C 120 dk sıcaklık ve sürede oksijenli ortamda sinterleme işlemi görmüştür.

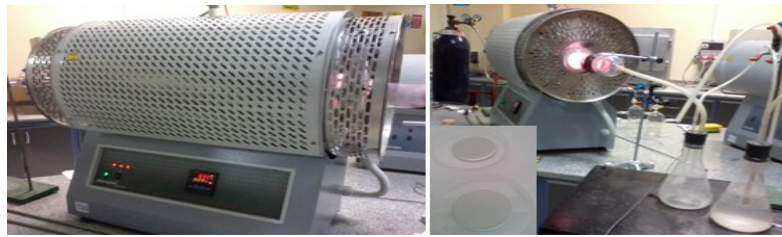
Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk hesaplamalarını yapabilmek için arşimet tekniği kullanılmıştır. Ölçümler SHIMADZU marka AUX320 tipi hassas terazinin SMK-401 modelli yoğunluk ölçüm kitinde yapılmıştır. Öncelikle pelet numunelerin kuru ağırlıkları (m_k) ölçülmüştür. Daha sonra saf su içerisinde 24 saat 90 °C sıcaklıkta bekletilen peletlerin açık gözeneklerinin su ile dolması sağlanmıştır. Numunelerin askıdaki ağırlıkları (m_a) ölçüldükten sonra yüzeylerindeki sudan dolayı oluşan ıslaklık kuru bir peçete ile silinerek ıslak ağırlıkları (m_1) ölçülmüştür. Bu ölçümler (ASTM DIN 51056 (ISO EN 993-1) standarına uygun olarak yapılmış ve Eşitlik 2.3, 2.4 ve 2.5 kullanılarak numunelerinin yoğunlukları hesaplanmıştır.

Çalışmayı özetlemek gerekirse, peletler, katkılı ve katkısız SnO₂ tozlardan 5 cm çapında 5 mm kalınlığında otomatik preste 150 bar basınç altında ön peletleme ile üretilmiştir (Şekil 3.8). Daha sonra CIP preste 300 Mpa basınç altında preslenmiş ve CIP+FIRIN; CIP+HIP şeklinde çeşitli sıcaklık ve sürelerde preslenmiş (Şekil 3.9) ve arşimet metodu kullanılarak yoğunlukları tayin edilmiştir. Sinterleme işlemi, hava ortamında ısıtma işlemi fırınında ve oksijenli ortamda tüp fırınında ayrı ayrı sintelenmiştir. Mikroskobik incelemeler için reçine kalıba alınan pelet numunelerin

yüzeyleri SiC zımpara kağıtları ile zımparalanmış ve 3 μm 'luk elmas pasta ile parlatılmıştır. Hazırlanan örnekler altınla kaplandıktan sonra bölüm laboratuvarında yer alan taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapıları incelenmiş, gözeneklilik ve yoğunluk incelemeleri SEM ile alınan sonuçlarla karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. HIP preste preslenen peletler üzerinde grafit ısıtıcılardan kaynaklanan siyahlık gözlenmiştir. Göreceli olarak yüksek sıcaklık ve basınç altında doğrudan basınçlı tank içinde grafit ısıtıcılar ortasında preslenmesi sonucu peletler karbon ile kaplanmıştır. Ayrıca HIP presleme operasyonu son adımı yani bitişi olan tank içerisindeki vakumun hava basıncına getirilmesi işlemi olan (VENT işlemi) denilen son adımda sıcaklığın ve basıncın hızla düşmesi nedeniyle peletler de termal çatlama, dağılma, yüksek kırılma görülmüştür (Şekil 3.9). Pekleşip, yoğunlaşması için ayrıca termal işleme tabi tutulmuşlardır. Peletlerin bir kısmı hava ortamında 1450 °C 240 dk ve 1500 °C 180 dk de sinterleme ısı işlem görmüştür diğer kısmı ise tüp fırın içinde oksijen (O_2) gazı geçirilerek 10 °C/dk ısıtma oranında 1450 °C 120 dk ve 1500 °C 120 dk de sinterleme ısı işlem görmüştür (Şekil 3.10).



Şekil 3.8 a) Ön peletleme için kullanılan otomatik pres makinası b) Tozlarının belirlenen çaptaki kalıpta ön presleme işlemi öncesi görüntüsü c) Katkılı ve katkısız SnO_2 tozların ön peletleme sonrası görüntüleri (Kişisel arşiv, 2016)



Şekil 3.9 Peletlere oksijenli ortamda sinterleme ısı işleminde kullanılan tüp fırın (ön ve yan görünüş) (Kişisel arşiv, 2016)



Şekil 3.10 CIP (Soğuk İzostatik Presleme) makinası (sol resim) ve HIP (Sıcak İzostatik Presleme) makinası (sağ üst mavi) ve sıcak izostatik pres makinası otomasyon kontrol paneli (sağ alt resim) (Kişisel arşiv, 2016)

Presleme ve sinterleme işlemleri sonucunda morfolojik etkilerin görülebilmesi için pelet numunelere karakterizasyon incelemeleri X-Işınları Kırınımı (XRD) (D/Max2200PC, Cu-K α Rigaku marka) cihazında XRD analizi; X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) XPS analizi, (Thermo-Scientific, Al-K α) cihazında; (SEM /EDS) analizi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (JEOL JSM-6060) cihazında yapılarak elde edilmiştir. Shimadzu Microhardness Tester HMV-2000 L Vickers sertlik cihazında sertlik analizleri yapılmış ve optik mikroskopta izler görüntülenmiştir. Peletlerin mukavemet özelliklerine etki edecek yoğunluk-gözeneklilik (%) testleri için Arşimet prensibi kullanılmıştır. Bu deney, seramiklerin gözenekliliği için standartlaşmış DIN 51056 (ISO EN 993-1)'ya uygun olarak yapılmıştır.

3.3.3 Film Üretim Çalışmaları

İnce film kaplamalar, kaplama yapılacak malzemenin çeşitli üretim metodları kullanılarak altlık denilen kaplama oluşturulacak malzeme üzerine (genellikle cam, silisyum, fused silika kullanılır) üzerine çok ince bir tabaka halinde çöktürülmesi ile elde edilen malzemelerdir. Film kalınlığı 100 nm'den daha düşük olan filmler, ince film olarak adlandırılır. Daha kalın filmler, kalın film olarak adlandırılır. İnce

filmler, kalın filmlere göre çok daha belirgin özellik gösterirler. İnce filmin oluşturulduğu altlığın temizliği, yüzeyinin düzgün oluşu (pürüzsüz olması), fiziksel ve kimyasal yapısı, filmin tabana tutunma derecesini önemli bir etkindir.

Altlık malzemesinin (Cam-Si wafer) temizlenmesi: Ultrasonik cihazında her biri adım için 30 dk süreyle ve sırasıyla; deiyonize su ve sıvı deterjan ile yıkama, Sodyum dikromat dihidrat ile yıkama, deiyonize su ile durulama, asetonla banyo, deiyonize su ile durulama ve 105 °C’de kurutma fırınında kurutma yapılmıştır.

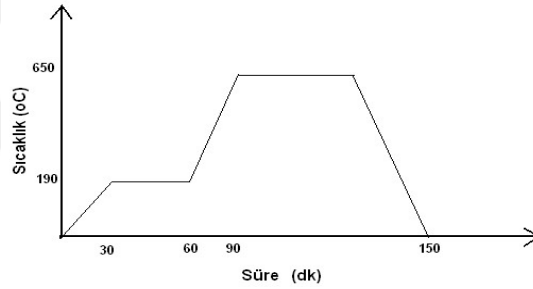
DC Sputter cihazında (Torr, CRC 300 Manuel) Sn metal disk (%99,99 saflıkta) target kullanılarak, Ar (%99,99) gazı altında 2x1 ve 1x1 cm cam altlık üzerine 200 nm kalınlıkta Sn ince filmler üretilmiştir (Şekil 3.11). Altlık ve target arasında ki mesafe 6 cm tutulmuştur. Sn filmler 140-150 mA ve 350-420 voltaj değerlerinde plazma oluşturularak üretilmiştir. 30 Sccm hızında vakum odasına Argon (Ar) gazı gönderildi. Vakum basıncı 2-10 mTorr vakum basıncı altında tutulmuştur. Kaplama hızı saniyede 0,7-1,3 nm hızındadır. Altlık ısıtılmamıştır ve sputter süresi kaplama kalınlığına göre değişiklik göstermiştir. Üretilen kalay filmlere iki aşamalı ısıtma işlemi uygulanmıştır. Böylece kalay ince filmlerin hava ortamında oksitlenme yani kalayoksit filmlere dönüşme işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.12’de, ince filmlere yapılan oksidasyon için iki aşamada yapılan bu ısıtma işlemine ait grafik yer almaktadır.

Ticari olarak satın alınan targetler ve target görevi gören laboratuarda üretilen katkılı ve katkısız peletlerden katkısız ve katkılı filmlerin üretimi RF Sputter cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.13). Bu peletlerden 50, 100 ve 200 nm kalınlıkta katkılı ve katkısız ince filmler elde edilmiştir. Filmler, 0,9-1,1 Å/sn rate hızında 45-55 W gücünde ve 1-1,5 10⁻² Torr (1-1,5 mTorr) basınçta üretilmiştir. Burada Å birimi 0,1 nm metrik ölçüye tekabül eder. Operasyonda altlık sıcaklığı 45 °C civarındadır. Operasyon gazı olarak yalnızca argon (Ar) gazı kullanılmıştır. Altlık olarak 1x1 ve 2x1 cm kesitinde cam ve silika altlıklar kullanılmıştır. Chamber (hazne) içerisinde altlık ve target arasında ki mesafe 6 cm tutulmuştur. Şekil 3.13 te resmin solunda yer alan pelet deneysel çalışmalar sonucu oluşturulan ve target olarak

RF cihazında kullanılan SnO_2 peleti göstermektedir. Sağ tarafındaki pelet ise, ticari olarak satın alınan SnO_2 target görüntüsüdür.



Şekil 3.11 a) Sn filmlerin üretimi için kullanılan Torr marka DC Sputter cihazı. b) DC Sputter vakum odası [Anot altlık (üzerinde cam numuneler), katot Sn target (üstte)] (Kişisel arşiv, 2017)



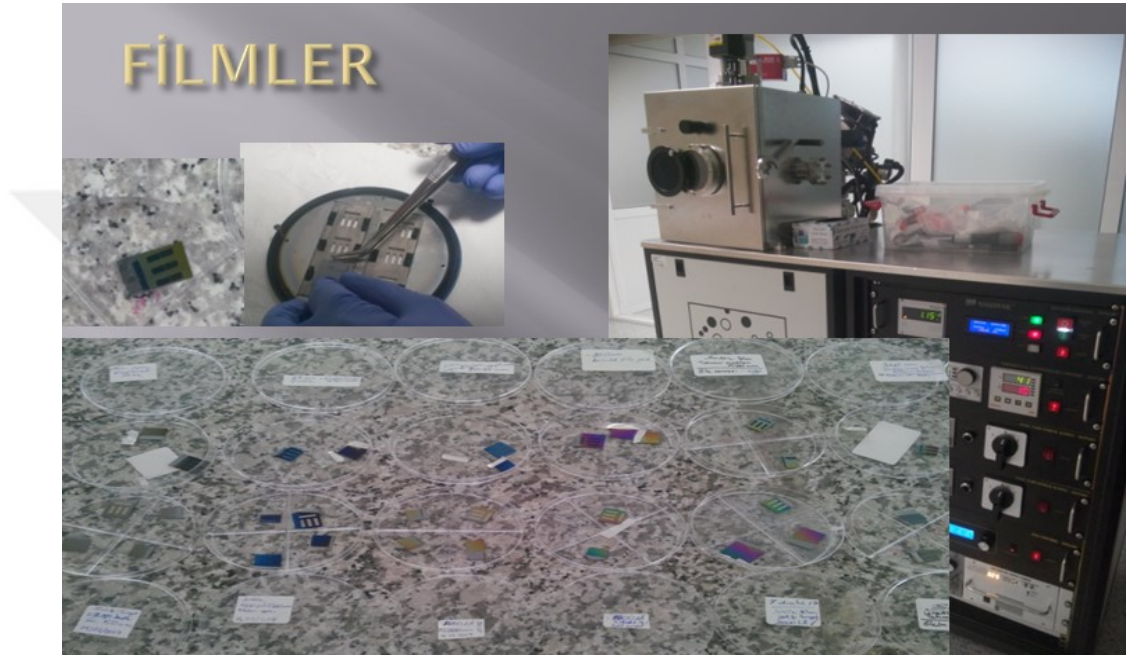
Şekil 3.12 Kalay ince filmlere yapılan oksidasyon işlemi iki aşamalı ısıtma işlemi sıcaklık ve süre grafiği

Filmlerin gaz duyarlılığının ölçülebilmesi için, bu filmler üzerine alüminyum iletken yollar bir çelik şablon kullanılarak kaplanmıştır (Şekil 3.14 ve Şekil 3.15). Bu alüminyum kaplamalar gaz duyarlılığı ölçümünde iletken kontak görevi yapmışlardır.



Şekil 3.13 Ortada RF Sputter işlemi sırasında cihazda oluşan plazmanın kabin dışından görüntüsü [Soldaki resim laboratuvar ortamında üretilmiş olan kalay oksit pelet; sağdaki resim ticari olarak satın alınan kalay oksit target] (Kişisel arşiv, 2017)

Alüminyum kontaklar 100 nm kalınlığında gaz ölçüm testine tabi tutulacak olan ince filmlere PVD buharlaştırma tekniği kullanılarak kaplanmıştır. Malzeme olarak kullanılan alüminyum partiküller, cihaz içerisinde resistans görevi gören ergitme potalar içerisinde konularak ergitme ve buharlaştırma işlemi ile şabloda açık olan desenden geçerek ince filmler üzerine birikmişler böylece elektriksel ölçüm için kullanılacak temas noktalarını oluşturmuştur.



Şekil 3.14 İnce film çalışmaları [Üretilen ince filmin görüntüsü (sol üstte) ve alüminyum kontak çalışması için ince filmler üzerine şablon hazırlığı (sol üstte), PVD cihazı görüntüsü (sağda), cam ve silika altlıklar üzerine üretilmiş ve üzerine Al kontak oluşturulmuş çeşitli kalınlıkta bazı katkılı ve katkısız SnO₂ ince filmlerin görüntüleri (altta)] (Kişisel arşiv, 2018)

Şekil 3.14 te SnO₂ ince film çalışmasını göstermektedir. İnce filmler, laboratuvar koşullarında üretilen target ve ticari olarak satın alınan target kullanılarak elde edilmiştir.

İnce filmlerin kalınlık ölçümü Ambios yüzey profilometresi, Optik mikroskop ve yüzey morfolojisi Taramalı elektron mikroskobu (SEM) (JEOL 6060) ve kristal yapı analizi için X-Işınları kırınımı (XRD) (Rigaku, Dmax2200) cihazında ile CuK α radyasyonu kullanılmıştır. Mekanik ölçümler için nanosertlik (nanoindentasyon) ölçme testleri ve elektriksel ölçümleri band gap testi yapılmıştır.

3.4 Malzeme Karakterizasyonu

3.4.1 BET Özgöl Yüzey Alanı ve Partikül Boyut Dağılım Analizi

Ağırlıkça %2 katkılı ve katkısız kalay oksit olarak 600 °C'de 2 saat kalsine edilen partiküllerin özgül yüzey alanı, Brunauer-Emmett-Teller (BET) analiz cihazında azot absorpsiyonu kullanılarak belirlendi.

Bu analiz, mikron altı boyuttaki (~200-300nm) tozların boyutsal dağılımı bilinmesi peletleme ve sinterleme işlemi ile yoğunlaşmanın partiküller arası etkileşimin artması ile ilgili olduğu için gereklidir.



Şekil 3.17 Partikül boyut dağılım analizi cihazı (Karakterizasyon lab., EMUM) (Kişisel arşiv)

Tez kapsamında üretilen ve pelet yapımında kullanılmış olan rutenyum, vanadyum, antimon katkılı ve katkısız SnO₂ tozlarının partikül boyut dağılım analizi EMUM biriminde bulunan Şekil 3.17’de fotoğrafı görülen Malvern Zetasizer ZS90 cihazında yapılmıştır. Su bir dispersan olarak kullanıldı ve sıcaklık 25 °C ayarlandı (Şekil 3.17).

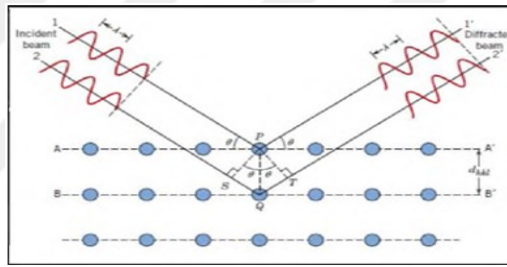
3.4.2 X-Işını Kırınımı (XRD) Analiz Yöntemi

XRD yöntemi tozlarda, katı maddelerde ve ince filmlerin karakterizasyonunda faz analizi ve kristal yapılarının tanımlayabilmek için sıklıkla kullanılan temel yöntemlerden biridir. XRD, malzemelerde oluşan kristal fazların tayini ve bu fazların gerilme durumu, tane boyutu, faz kompozisyonu, tercihli yönlendirme ve yapı kusurları gibi yapısal özelliklerini ölçmek için kullanılan iyi bir tekniktir. XRD

temassız ve tahribatsız bir yöntemdir. Düzenli atom yapısına sahip olan kristal malzemeye atomlararası mesafeye yakın dalga boyunda dalgalar gönderilir. Dalga kristale ulaştığında bu dalga atomlar tarafından her yöne dağıtılır. Bazı doğrultular bu dalgaların dağılmasına neden olurken, bazı doğrultular ise X ışını şiddetinde pikler oluşturur. Saçılma bir kristal latis haritası oluşturur ve bu kristal yapısının belirlenmesinde kullanılır. Kristal difraksiyonun (saçılma) temelinde Bragg kanunu yatar (eşitlik 3.1):

$$n.\lambda = 2.d.\sin\theta \quad (3.1)$$

n , difraksiyon düzeni olarak bilinen bir tam sayıdır. λ , radyasyon dalga boyudur. d , iki ardışık saçılma düzlemleri arasındaki boşluktur ve θ , atomik düzlemler arasındaki açıdır (Şekil 3.18).



Şekil 3.18 Atom düzlemlerinden X-ışını kırınımı (A -A ' ve B -B ') (Callister, 2007).

Analizler DEÜ Metalurji-Malzeme Müh. Laboratuvarında bulunan Rigaku 2200 model X-ışınları difraksiyonu cihazı (Şekil 3.19) kullanılmıştır. Analizler, 1,54 Å dalga boyunda ki CuK α radyasyonu altında 40kV, 4-90° açıları arasında 4°/dk tarama hızı ile yapılmıştır.



Şekil 3.19 X-ışınları difraksiyonu cihazı(XRD lab.,DEÜ) (Kişisel arşiv)

3.4.3 X Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

XPS, nicel bir spektroskopik tekniktir. Bu yöntem, malzeme yüzeylerine yakın atomların enerji seviyelerindeki elektronların fotonelektrik yöntemiyle uyarılmasıdır. Bir malzemenin yüzeyinde varolan elementlerin elektronik, kimyasal durumlarını, kompozisyonu, deneysel formülasyonunu, elementel kompozisyonları bu teknikle ölçülür. XPS spektrumları, malzemenin 1-10 nm yüzeyinden kopan elektron sayısı ve bu elektronların kinetik enerjisinin eş zamanlı olarak ölçülmesiyle elde edilir. Bu fotoelektronların kinetik enerjilerinden, bağlanma enerjisi hesap edilir. Bu malzemenin yüzey kimyasının analizi için kullanılabilir.

Bu çalışmada, kalay oksit tozların XPS Analizi, ATR aparatlı Perkin Elmer Spektrum BX cihazında 4000-650 cm^{-1} spectra aralığında ve 4 cm^{-1} çözünürlüğünde yapılmış ve kızılötesi spectralar elde edilmiştir.

3.4.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Bir taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüzeyi yüksek voltaj ile hızlandırılmış bir elektron ışını ile tarayarak numunenin görüntülerini üreten bir elektron mikroskobu türüdür. Bilgisayar kontrollü olarak çalışır. K tipi tungsten filaman kullanılır. SEM, 3 nm çözünürlük sağlayabilmektedir. Numuneler SEM'de yüksek vakumda veya değişken basınç altında incelenir. Elektronlar, numunede ki atomlarla etkileşime girerek yüzey topografyası ve numunenin bileşimi hakkında bilgi içeren sinyaller üretir. Elektron ışını taranır ve ışının konumu, algılanan sinyal ile birleştirilerek bir görüntü elde edilir. En yaygın SEM modu, elektron ışını tarafından uyarılan atomların yaydığı ikincil elektronların (Sekonder elektronlar (SE) tespitidir. Numuneyi tarayarak ve özel bir detektör kullanarak yayılan ikincil elektronları toplayarak, yüzeyin topografyasını gösteren bir görüntü oluşturulur. Görüntü üretmek için taramalı elektron mikroskobu tarafından kullanılan sinyaller, elektron ışınının atom içindeki çeşitli derinlikteki atomlarla etkileşimlerinden yansıyan veya geriye (back scatter) saçılmış elektronlar (BSE), karakteristik X ışınları ve ışık emilen akım ve iletilen elektronlardır. SEI, numune yüzeyine çok

yakın bir yerde yayıldığı için yüksek çözünürlüklü numune yüzeyi görüntülerini üretebilir. Geri saçılmış elektronlar (BSE), numuneden elastik saçılma ile yansıtılan ışın elektronlarıdır. Numune içindeki daha derin yerlerden saçılırlar, bu yüzden görüntü çözünürlüğü SE çözünürlüğünden daha azdır. Bununla birlikte, BSE sinyalinin yoğunluğu, numunenin atom numarası (Z) ile güçlü bir şekilde ilişkili olduğu için numune içerisinde farklı öğelerin dağılımı hakkında bilgi verebilir. BSE görüntüleme, ikincil elektron görüntülerinde tespit edilmesi zor olan şeyleri görüntüleyebilir. Karakteristik X-ışınları, numuneden elektron ışını serbest hale geldiğinde, bunun yerine daha yüksek enerjili bir elektronun gelmesine ve enerjisini serbest bırakmasına neden olur. Bu karakteristik X ışınlarının enerjisi veya dalga boyu, enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDS) ile ölçülebilir ve numunedeki elementel dağılımı belirlemek için kullanılır.

Çalışmada, SnO_2 toz, pelet ve ince film kaplamalar iletkenliği düşük olduğu için Au (altın) kaplanarak 20kV uygulayarak yüzey morfolojilerini, iç yapılarını, büyüme özelliklerini belirlemek amacıyla 1000-5000 büyütme altında Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Jeol 6060 model, Karakterizasyon Lab., DEÜ) kullanılarak yüzeyden görüntüler alınmıştır (Şekil 3.20).



Şekil 3.20 Taramalı elektron mikroskobu (Karakterizasyon Lab., DEÜ) (Kişisel arşiv)

3.4.5 Diferansiyel Termal Analiz -Termogravimetri (DTA-TG) Analizi

Termal yöntemler, kütle ve ısı gibi sistemin bazı özellikleri ile sıcaklık arasındaki dinamik ilişkilerin ölçümüne dayanır. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetri (TG) malzemelerinin karakterizasyonu için önemlidir. DTA da bir

sistem tarafından emilen ya da yayılan ısı, inert bir malzemeyle numune arasındaki sıcaklık farkının (ΔT) ölçülmesiyle elde edilir. TG analizi, sıcaklıkları değıştikçe malzemede ki ağırlık değışimi ile ilgilidir.

SnO₂ esaslı tozlar, uygun bir ısıl rejimi kullanılarak, termogravimetrik tekniklerle analiz yapılmıştır. Kalay oksit tozların termal analizi DTA/TG (DTG 60H, Shimadzu model) cihazında yapılmıştır. Analiz, 60 ml/min oksijen gazı ve 100 ml/min Azot gazı kullanılarak 10°C/dk ısıtma rejiminde, 25 - 800 °C sıcaklık aralığında yapılarak, kompozisyon değışimi ve faz dönüşümleri kimyasal ve fiziksel dönüşümler elde edilmiştir.

3.4.6 FT-IR (Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi) Analizi

FTIR Analizi veya FTIR Spektroskopisi olarak da bilinen Fourier Transform Infrared Spektroskopisi, organik, polimerik ve bazı durumlarda inorganik malzemeleri tanımlamak için kullanılan analitik bir tekniktir. FTIR analiz metodu test numunelerini taramak ve kimyasal özellikleri gözlemlemek için kızılötesi ışık kullanır.

Çalışma, Perkin Elmer model FTIR cihazındakalay oksit tozların, organik bileşiminin belirlenmesinde kullanılmıştır. FTIR spektrası, 30 dksürede, oda sıcaklığında 4000-400 cm⁻¹ aralığında analiz edilmiştir. Numuneler potasyum bromit (KBr) ile karıştırılmıştır. Kalay oksit toz numunelerin dalga boyunlarına aitelde edilen yüzde eğrilerinden Perkin-Elmer BX kütüphanesinden faydalanarak, organik bileşimler belirlenmiştir.

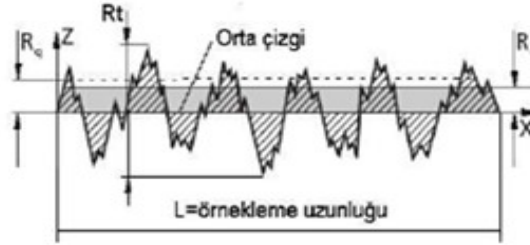


Şekil 3.21 FT-IR Cihazı (Karakterizasyon Lab., EMUM) (Kişisel arşiv)

3.4.7 Yüzey Profilometrisi (Pürüzlülük)

Profilometre bir yüzey ölçen ekran kalemı ile yüzey temasına bağlı olarak çizim yapan bir cihazdır. Özellikle yüzeyi kaplama yapılmış numunelerde batıcı bir uç vasıtasıyla yüzey tarama yaparak yüzey topografyasını çıkartılır, yüzey pürüzlülüğün belirlenmesi için kullanılır (Şekil 3.22).

Bu çalışmada, SnO_2 ince filmlerin kalınlık ölçümleri için numunelerin yüzey profilleri, pürüzlülüğü ölçmek için bir Mitutoyo SJ-301 marka yüzey profilometre cihazı ile ölçülmüştür.



Şekil 3.22 Yüzey pürüzlülüğü ile ilgili önemli parametreler (Kırmızıgül, 2008)

3.4.8 AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu)

AFM, numune topografisini, numune yüzeyindeki probun raster taramasıyla izlemek için bir kuvvet algılayıcı prob kullanır, böylece bir topografik harita üretilir. Kullanılan prob, bir konsolun ucuna monte edilen çok keskin bir uçtur, 0,01 nN/nm kadar az yay sabitleri ile imal edilebilir. Ucu ve dirsek genellikle Si, SiO_2 veya Si_3N_4 'ten yapılır. Tezde kullanılan AFM yöntemi, sabit kuvvetli temaslı modudur. Burada, uç, numune yüzeyi ile yakın temas içine (sert temas) getirilir; bu da, esas olarak, uç ve numune arasında hareket eden atomik coulomb itme kuvvetleri nedeniyle dirseğin bükülmesine neden olur. Konsolun sapması, bir lazer ışınının konsolun arka tarafına odaklanması ve bir konuma duyarlı detektör vasıtasıyla yansıyan ışığın tespit edilmesiyle ölçülür. Böylece, konsolun sapması bir elektrik sinyaline dönüştürülür. Numune, uç ile tarandığında, temas kuvveti bir geri besleme akım devresi tarafından oluşturulur. Bir piezo-elektrik tarama sistemi ile

gerçekleştirilen numunenin dengeleyici hareketi, tarama sırasında kaydedilir. Kaydedilen x, y ve z-pozisyonları, atomik seviyeye yakın bir çözünürlükle örnek yüzeyinin topoğrafik haritasını oluşturur.

Bu çalışmada, atomik kuvvet mikroskobu (AFM), ince filmlerin yüzey pürüzlülüğü hakkında bilgi almak için kullanılmıştır, bu nedenle çalışma prensibinin aşağıdaki tarifi çok kısadır (Meyer, 1992). İnce filmlerin yüzey morfoloji özelliklerinin belirlenmesi için Nano Sorf model (Katip Çelebi Üniversitesi, Merkez Laboratuvarı) Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) cihazı kullanılmıştır.

3.4.9 Nanoindentasyon Sertlik Ölçümü

İnce filmler neredeyse her mühendislik alanında giderek daha fazla kullanılmaktadır. Servis ömrü boyunca, bu filmler arızaya neden olabilir ve böylece sistemin bir bütün olarak kaybedilmesine neden olabilir. Bu nedenle, nihai kırılmaya yol açan kritik yüklerin araştırılması kaçınılmazdır. Kaplamaların servis performansını değerlendirmek için mevcut olan birçok teknik arasında, nanoindentasyon tekniği çok yönlü bir tahribatsızdır ve bu amaç için sıklıkla uygulanmaktadır.

Nanoindentasyon, ince filmlerin mekanik özelliklerini belirlemek için pratik bir araç olarak geliştirilmiştir. İnce filmler mikroelektroniklerin kritik bileşenleridir ve mekanik özelliklerinin değerlendirilmesi büyük ilgi çekmektedir. İnce filmlerin mekanik özelliklerini değerlendirilmesi için nanoindentasyon tekniği, yük ve temas sertliğinin nanometre çözünürlüğünde girinti derinliğinin bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü, derinlik algılayan bir indenter tekniğidir. Ayrıca, sertlik, elastik modül, optimal kalınlık ve optimum kritik yük gibi çeşitli parametreler, yük-yer değiştirme eğrisi içeren nanoindentasyonda zorunludur. Nano girinti testinde indenter derinliği nanometre düzeyinde olduğundan ve artık girinti çapı genellikle nanometre düzeyinde olduğundan, bu test daha küçük numune materyaline ihtiyaç duyar, maliyetleri düşürür ve numune geometrisinden bağımsızdır (Alaboodi ve Hussain, 2019).

Bu çalışmanın amacı, çeşitli metaller ince film formları için bir karşılaştırma yapmaktır. Bu çalışmada, detaylı bir nanoindentasyon deneyi prosedürü ince filmler üzerinde yapılmıştır. Çalışmada, temas sertliği ölçümlerine dayanarak ince film tabakaların sertliklerinin belirlenmesi için, çentik derinliği ve film elastik özellikleri hakkında önceden bilgi sahibi olmak için bir yöntem olarak kullanılmıştır.

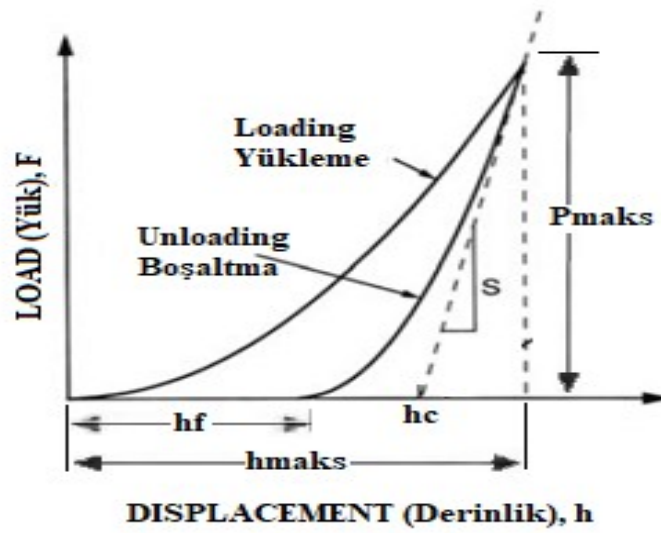
Sertlik, bir malzemenin diğer cisimler tarafından penetrasyon veya aşınmaya karşı direnç gösterme özelliği olarak tanımlanır. İlk sertlik testi, Mohs tarafından 1822'de geliştirilmiştir. Nanoindentasyon sertlik testi, penetrasyon skalasının nanometre boyutlarda ölçüldüğü bir girinti testidir. Özellikle ince film yüzeylerinde nanomekanik özelliklerin belirlenmesinde uygulanan indentasyon tekniği ile malzemeye ait elastik-plastik özelliklerin tayini için 1992'de Oliver ve Pharr'ın türettiği teorisi en yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Moharramive Bull, 2014). Bu yöntem, malzemenin elastik modülünü ve sertliğini ölçmek için yük(P) - yer değiştirme (h) ölçümlerinden hesaplamak için standart prosedür olmuştur. Oliver ve Pharr yöntemine göre, sertlik temas alanıyla ters orantılıdır ve Young modülü, temas alanının karekökü ile ters orantılıdır.

Nanoindentasyon sertliği testleri genellikle küresel veya piramidal girinti ile yapılır. Vickers kesici girinti (indenter) ucunun karşılıklı yüzleri $\Theta = 68^\circ$ yarı açıdadır ve düz bir yüzeyle $\beta = 22^\circ$ açı yapar (Fisher, 2009). Berkovich indenter ucu, dört taraflı Vickers piramidal şekilli, genellikle nano ölçekli indenter çalışmalarında kullanılır daha kolay temas avantajına sahiptir. Normalde nanoindentasyon testi için kullanılan Berkovich ucunun yüzey açıları $65,27^\circ$ 'dir, Vickers indenter ile aynı gerçek yüzey alanını derinlik oranına verir. Tipik Berkovich indenter ucunun yarıçapı 50-100 nm mertebesinde. Bu genellikle kullanımı ile yaklaşık 200 nm'ye çıkar. Berkovich indenter uç, nanoindentasyon testi için rutin olarak kullanılır. Çünkü dört taraflı vickers geometrisinden daha keskin bir noktaya sahiptir. Böylece girinti işlemi üzerinde daha hassas bir kontrol sağlar.

Yüzey pürüzlülüğü yüksek olan kaplamalarda minimum batma miktarının yüzey pürüzlülüğünün elimine edilebilmesi için ortalama pürüzlülük değerinin en az 1,5

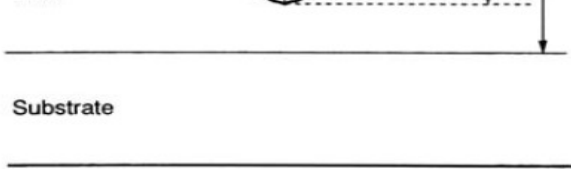
katı olması gerekmektedir. Kalibre edilmiş bir uç fonksiyonu kullanılarak filmin sertliğini ve modülünü belirlemek için Oliver ve Pharr (Han, Saha ve Nix, 2006) yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Substrat etkilerinden kaçınmak için, girinti derinliğini film kalınlığının küçük bir kısmıyla, tipik olarak %10-15'ini geçmemesi istenmektedir ki bu sınır şart elde edilecek değerlerin altlık malzeme özelliklerinden etkilenmemiş olması içindir (indentation size effect). Filmin kalınlığı azaldıkça, bu kısıtlamanın uygulanabilirliği giderek problemli hale gelir, çünkü film kalınlığının % 10'u girinti boyutunun etkilediği ve yüzey pürüzlülüğünün etkilerinin sonuçları zorlaştırdığı aralığa düşebilir (Han ve diğer., 2006).

Oliver ve Pharr Teorisi: Sertlik, uygulanan kuvvetin (F), nanoindentasyon ölçümlerinden elde edilen girintinin öngörülen artık alanı ile bölünmesiyle elde edilir. Tipik bir yük değiştirme eğrisi Şekil 3.23'te gösterilmektedir.



Şekil 3.23 Sertlik ve elastisite modülü analizinde kullanılan ve ilgili miktarları gösteren tipik bir yük ve derinlik grafiği (Oliver ve Pharr, 1992)

Bu derinlik algılama girintisinden, sertlik, indentasyon (girinti) derinliğinin bir fonksiyonu olarak indentasyon alanı $A(h_c)$ bilinmesi durumunda kolayca hesaplanabilir. Burada temas derinliğinin kullanılmasıyla hesaplanan maksimum yükte temas alanı $A(h_c)$ ve derinlik ise h_c olarak tanımlanır. Temas derinliği için iki belirgin seçenek, pik yükteki derinlik, h_{max} (yani yükleme çevrimindeki maksimum yer değiştirme) ve son derinlik h_f 'dir (yani son boşaltma sonrası artık derinliği).

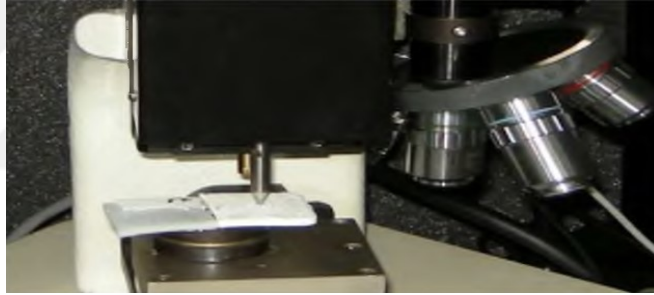


The diagram shows a horizontal line representing a substrate. Above this line, there is a dashed line indicating a layer. A downward-pointing arrow is positioned to the right of the dashed line, indicating a force or indentation. The word "Substrate" is written below the horizontal line.

Pik yükte, karşılık gelen maksimum yer değiştirme h_{max} , h_c 'nin temas derinliği ve h_s , temas yüzeyinin yer değiştirmesi ile ifade edilebilir. h_s , kullanılan indenter tipine bağlıdır. ϵ , kullanılan indikatörün tipine ilişkin bir geometrik sabittir Sırasıyla koni, küre ve düz zımba geometrisi için $\epsilon = 0,72, 0,75$ ve 1'dir. S_{max} , sertlik tarafından tanımlanan ilk yük boşaltma teması sertliği, dolayısıyla, boşaltma eğrisinin eğiminin değerlendirilmesidir. Boşaltma verileri, basit bir güç yasası ile iyi tarif edilmiştir ve h_f ve m sabitleri bir prosedür ile belirlenir. Sertlik, S_{max} , denklemin türevi ile bulunur. Eşitlik (3.6) h_{max} türevi ile hesaplanır. İndantasyon sertliği böylece (3.4), (3.5), (3.6) ve (3.2) denklemlerini birleştirilerek hesaplanmasından elde edilir.

85

Çalışmada, kalay oksit ince filmlerin nanosertlik testleri hazırlığı için yukarıda belirtilen detaylar hesaba katılarak ince filmler öncelikle epoksi kalıplara alınmış ve kesit hazırlama işlemine tabi tutulmuştur. Kaliteli bir son yüzey (1µm'lık elmas süspansiyon ile parlatma final işlemi) elde edildikten sonra kaplama kalınlığına bağlı olarak uygun yük değerlerinde testin gerçekleştirilebilmesi için belirli aralıkta yük taraması yapılarak uygulanabilir maksimum yük değeri belirlenmiştir. Nanoindentasyon ölçümleri, (IBIS, Fischer-Cripps Laboratories, Australia) cihazı ile yapılmıştır. Üçgen piramit elmas uç (Berkovich, $\epsilon = 0,75$) kullanılmıştır (Şekil 3.25). Testlerden önce fused silika malzeme kullanılarak cihaz dikkatle kalibre edilmiştir. Alan fonksiyonu kullanılmıştır. Film kalınlığına bağlı olarak 0,1-0,5 mN yükler altında her bir örneğe ait beş kez tekrarlanarak elde edilen yükleme-yük boşaltma eğrilerinin ortalama değerlerinden katkılı ve katkısız kalay oksit filmlerin sertlik H ve elastisite modülü E değerleri belirlenmiştir.



Şekil 3.25 Nanoindentasyon Cihazı (İleri nanotekn. Lab., EMUM) (Kişisel arşiv)

3.4.10 Yoğunluk ve Gözeneklilik Ölçümü (Arşimet Metodu)

Çalışmada, sinterlenmiş kalay oksit pelet numunelerin yoğunluk ve gözeneklilik ölçümü Arşimet prensibi kullanılarak yapılmıştır. İlk olarak etüv fırında kurutulan peletlerin ağırlığı hassas terazide tartıldı. Numuneler 105 °C sıcaklıkta heat plate üzerinde beherde kaynayan saf su içerisinde 4 saat süreyle bekletildi ve su içerisinde oda sıcaklığına soğuması için beklendi. Peletler arşimet deneyi için tasarlanmış düzenekteki su içerisine alınarak asılı ağırlıkları hassas terazide tartılmış ve peletler çıkartılarak üzerinde ki su bir kağıt ile hafifçe alındı ve çabucak yine hassas terazide tartıldı. Tartım sonuçları kullanılarak, yoğunluk ve gözeneklilik tayini için (Eşitlik 2.3 ve 2.4) formülleri kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır.

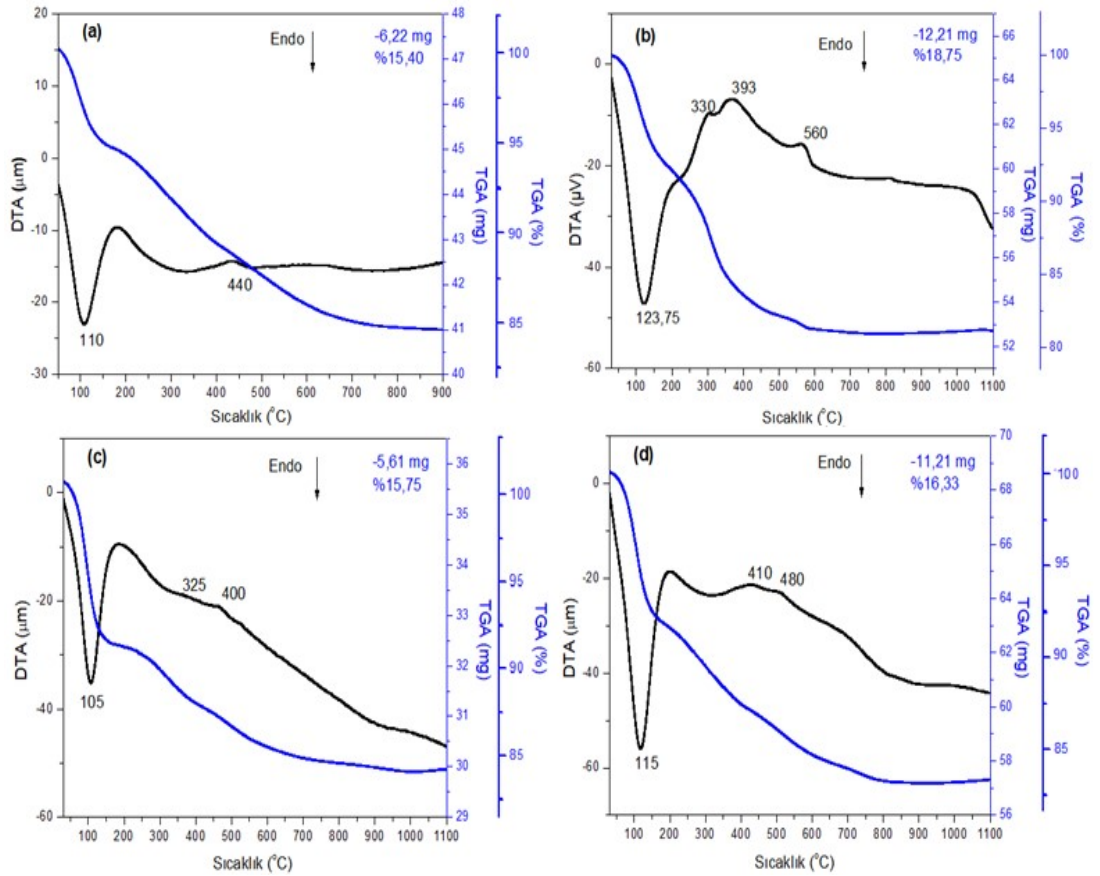
BÖLÜM DÖRT

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

4.1 Toz Üretimi Sonuçları

4.1.1 Termal Analiz Sonuçları (DTA/TGA)

Katkılı ve katkısız kalay oksit tozlarının termal bozunma özellikleri, azot (N_2) atmosferinde 25 - 1100 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dk sabit ısıtma hızında gerçekleşmiştir. Her biri ağırlıkça % 2,0 olan Rutenyum (Ru), Antimon (Sb) ve Vanadyum (V) katkılı ve katkısız SnO_2 tozların termal ve gravimetrik analizi DTA/TGA eğrileri Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Hava ortamında 80 °C de 18 saat kurutulmuş katkısız ve katkılı kalay oksit tozların DTA/TGA analizi (a) Katkısız, (b) Ru-katkılı, (c) Sb-katkılı ve (d) V-katkılı

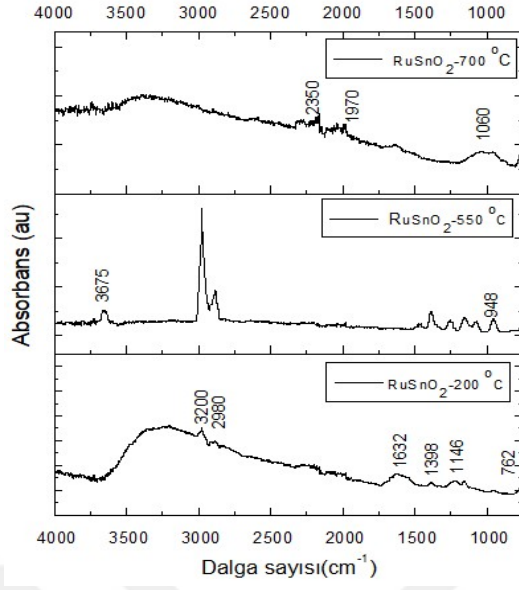
Grafik incelendiğinde kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla belirgin bir kilo kaybı görülmekte ve tüm eğrilerde oda sıcaklığı ile yaklaşık 200 °C arasındaki sıcaklık aralığında derin ve keskin bir endotermik pik göstermekte ve ağırlıkta belirgin bir düşüş görülmektedir. Bu ağırlık kaybı fiziksel suyun buharlaşmasına ve surfaktanların, alkol ve OH grupların ayrışmasına karşılık gelir. Yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında TGA eğrisi lineer düz bir eğri olup, ağırlık değişiminin olmadığını göstermiştir. Bu durum kalay oksit tozlarının katkılı ve katkısız olmasına bağlı olarak reaksiyonun tamamlandığı sıcaklığı göstermektedir.

Bu ağırlık kaybı, kimyasal olarak bağlanmış suyun ortadan kaldırılmasına bağlıdır. Yaklaşık 240 °C civarında güçlü bir ekzotermik pik, katkılı tozlarda amonyak'ın ayrışması ile ilgilidir.

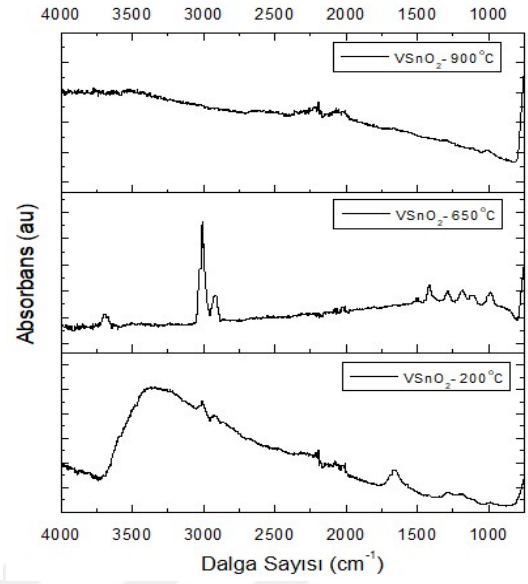
Katkısız SnO₂ nano-partiküllerin DTA/TG eğrilerinden (Şekil 4.1a) 450-650 °C aralığında görülen ekzotermik reaksiyon yeniden kristalleşmeyi ve oksidasyon (metal oksit) oluşumunu gösterir. Reaksiyon 700 °C civarında tamamlanmış olup toplam ağırlık kaybı %15,40 olmuştur. Ağırlıkça % 2,0 Ru katkılı SnO₂ nano-partikülleri analizinde Şekil 4.1b'de görüldüğü üzere 310 ve 393 °C sıcaklıklarında görülen ekzotermik pik etilen glikolün, amonyak'ın ve karbonların yanmasına karşılık gelir. 600 °C sıcaklıkta toplam ağırlık kaybı %18,75'tir. Şekil 4.1c, ağırlıkça %2,0 Sb katkılı SnO₂ partiküllerin TGA/DTA eğrileri görülmekte olup, toplam ağırlık kaybı %15,75 olup 350-950 °C sıcaklığı aralığında toplam 5,6 mg ağırlık azalması olmuştur. 250-450 °C sıcaklıkta görülen ekzotermik pik yeniden kristalleşme ve 700 °C oksidasyon oluşumu gözlenir. Bu ağırlık kaybı SbO₂'den SbO₃'e reaksiyonun sonucu olabilir. Şekil 4.1d, ağırlıkça %2,0 V-katkılı SnO₂'nin TGA/DTA eğrilerini göstermektedir. Amonyumun giderilmesi, dehidrasyon ile ayrışma, kristalleşme ve oksidasyon safhalarının 200 ve 550 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Toplam ağırlık kaybı %16,33'tür. 700-850 °C aralığında oksidasyon oluşumu meydana gelmiştir. Bu aralıkta ağırlıktaki kaybın V₂O₃+H₂O'nun reaksiyonu sonucu olabileceği düşünülmektedir.

4.1.2 FTIR Analizi

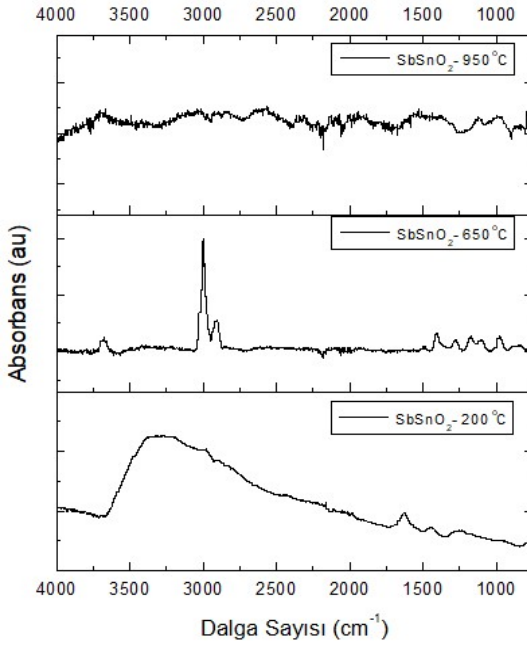
Farklı sıcaklıklarda (200-950 °C) kalsinasyon işlemi gören Ru, Sb, V katkılı ve katkısız SnO₂ tozların FTIR spektrumu sonra 4000-650 cm⁻¹ aralığında gerçekleşmiştir ve Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Şekil 4.3'den katkısız ve Ru, Sb ve V katkılı tozların benzer FTIR spektrumu sergilediği gözlemlenmiştir. Spektrumlar, 200 °C gibi düşük sıcaklıkta absorbe su ve amonyaktan kaynaklanan 3600–2500 cm⁻¹ arasında değişen yoğun, çok geniş bir IR piklerini göstermektedir. Isıl işlem sıcaklığı artıkça, 3126 cm⁻¹ seviyesinde pik, amonyak nedeniyle kalsinasyondan sonra tamamen kaybolur. Katkılı üretilen SnO₂ tozların, 3200-2980 cm⁻¹ aralığındaki gerilme titreşiminde, iki zayıf bant gözlemlenmiştir. 2980 cm⁻¹ bölgesinde tespit edilen bu bant, C-CH₃ asimetrik gerilmesine ve katı yüzey aktif maddenin N-CH₃ simetrik gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. CH₂ gerilme titreşimlerinin, yüzey aktif maddenin fiziksel durumu (monomer, misel veya katı) ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. 550 ve 650 °C'de kalsine edilen tozların FTIR analizinde, bantlar yoğun bir şekilde görülmekte, ancak 700, 900, 950 °C sıcaklıklarında kalsinasyon işlemi gören tozların FTIR spekturumunda bu bantlar kaybolarak, sürfaktanın kalay oksitten tamamen uzaklaştırıldığını göstermektedir. 3200–3600 cm⁻¹ arasında görülen geniş bant ve 1632 cm⁻¹ de görülen bant, O-H gerilmeleri ve zayıf-bağlı suyun deformasyon titreşimlerine işaret eder. 1398 cm⁻¹'de görülen pik, jel içerisinde NO₃ iyonlarının gerilme titreşimine tekabül edebilir. 1232-900 cm⁻¹ arasında elde edilen bir sonraki pikler, hidroksil-kalay titreşimlerine katkı eder ve aynı zamanda içerilen yüzey aktif maddeleri ile alakalı olarak CH₂ ve CH₃ deformasyonu olabilir. Kalsinasyon sıcaklığı 700 °C'nin üzerinde olduğundan, 1060 cm⁻¹'de çok geniş bir pik görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda, tüm safsızlıklar giderildiğinin kanıtı olarak oksit katalizörlerinin elde edildiğini gösteren metal oksit (MO) gruplarının titreşim modu olarak tayin edilir. 650-800 cm⁻¹ arasındaki geniş bantlar, en yüksek sıcaklıkta kalay oksit formunun Sn-O gerilme modları olan Sn-O-Sn ya da Sn-OH gerilme modları ile titreşimleridir. Rutenyum varlığına işaret eden bant ise 1500 cm⁻¹ civarında görülmüştür (Şekil 4.2a). Şekil 4.2b 900 °C'de kalsinasyon işlemi gören vanadyum katkılı kalay oksitlerin FTIR spektrumlarını göstermektedir. 975 cm⁻¹ de görülen yoğun bant, oksit yapısındaki vanadyum varlığının bir fonksiyonudur.



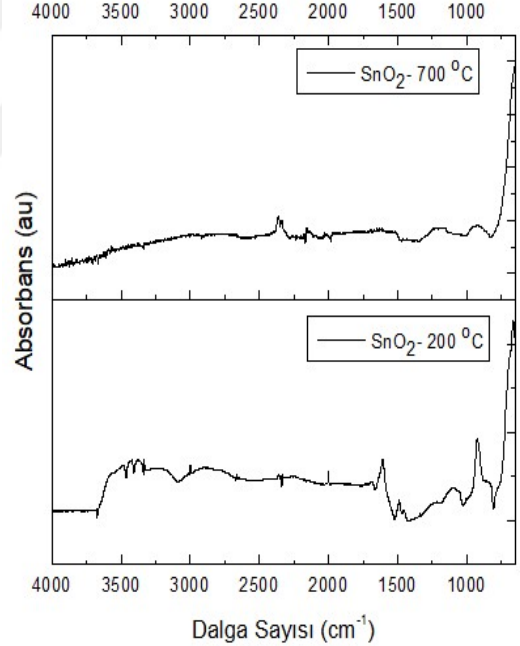
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.2 Farklı sıcaklıklarda ısıtılma sonrası katkı ve katkısız kalay oksit tozların FTIR spektrumları a) Rutenyum katkılı, b) Antimon katkılı, c) Vanadyum katkılı ve d) Katkısız SnO₂ tozlar

Bu bant geniş ve V^{+3} , V^{+4} ve V^{+5} gerilme modlarına tekabül etmektedir. Şekil 4.2c ise Sb-katkılı SnO₂ parçacıklarının Sb-Sn titreşimine karşılık gelen ve 800 cm⁻¹'de görülen tek pik antimon varlığını göstermektedir.

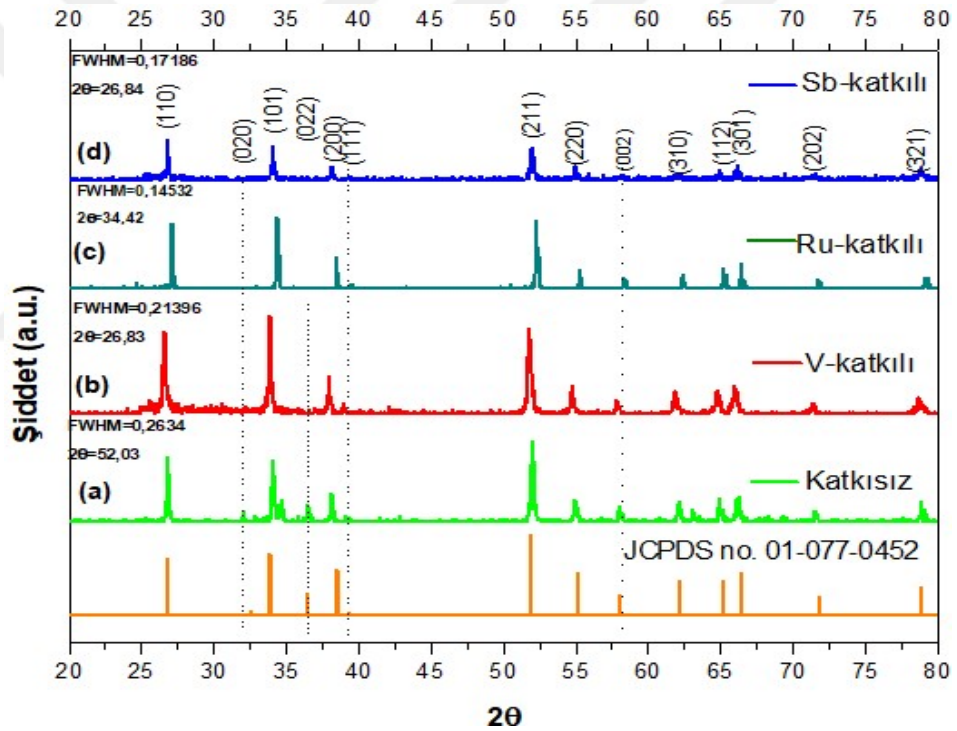
4.1.3 Faz Analizi (XRD)

Sol-jel yöntemiyle hazırlanan katkısız SnO₂ tozlarının ve çökeltme metodu ile hazırlanan Ru, Sb ve V-katkılı tozlarının 20° ile 80° arasında taranarak elde edilen XRD spektrumları Şekil 4.3'de gösterilmektedir. Katkılı ve katkısız kalay oksit örneklerinin kristalizasyon oluşumu farklı (973-1223 K) sıcaklıklar arasında yapılan kalsinasyon işlemleri sonrasında meydana gelmiştir.

Farklı elementlerle katkılanan toz numunelerinin XRD grafiği, katkı elementlerine bağlı olarak pik yoğunluğu değerlerinde farklılık göstermiştir. Sinterleme sıcaklığı, safsızlıkların giderilmesini ve kristalin fazın oluşumunu gösterir. Elde edilen paternler (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310), (112), (301) ve (321) düzlemlerindeki en yüksek yönelimleri ve farklı (2 θ) açılarında, bir dizi keskin pik oryantasyonuna sahip olduğu ve yüksek kristalli partiküllerin elde edildiğini göstermektedir. XRD paternleri, kasiterit SnO₂ kırınım çizgileri göstermektedir. Tozun yüksek kristallliği ve kırınım paternlerinde herhangi bir kristal kirlilikten kaynaklanan ek piklerin olmayışı, safsızlıkların giderilmesini ve kristalin fazın oluşumunu gösterir. Elde edilen tüm kırınım piki kafes sabitleri $a = 4,7355$ ve $c = 3,1879$ (JCPDS kart no 01-077-0452) ile kalay oksit rutil (tetragonal) yapısı ile tam uyuşmaktadır. XRD analizi, iyi kristalize olmuş tek fazlı tetragonal SnO₂ yapının elde edilebildiğini göstermiştir. Yüksek kristallilik göstermesi, kafes yoğunluğu ve stabilite gibi geliştirilmiş özelliklere işaret eder. Pik genişliği veya darlığı kalay oksitte meydana gelen atomik difüzyon, latis gerilmeleridir. Katkılı kalay oksit tozların XRD kırınımları da SnO₂ ana faz formunu göstermiştir (Şekil 4.3(b,c,d)).

Katkısız ve katkılı tozların partikül büyüklüğü, FWHM ve ünlü Scherrer denklemindeki (eşitlik 4.1) yoğun pik pozisyonu kullanılarak hesaplandı. Hesaplanan kristalit boyutları, XRD ve BET tekniklerinden elde edilen deneysel verileri içeren Tablo 4.1'de sunulmuştur. Scherrer denklemidikkate alındığında nispeten daha geniş yoğun pikler (Şekil 4.1'de gösterildiği gibi) diğerleri ile karşılaştırıldığında daha küçük kristalit boyutu göstermektedir. Örneğin; sol-jel yöntemi ile üretilen katkısız kalay oksit için 52,03 derece (2 θ)' de (211) en yoğun pikinden belirlenen ortalama

kristal boyutta 7,89 nm hesaplanmıştır. Çökelti tozunun ısıtılma işlemi, V, Ru, Sb katkılı SnO₂ nanopartikülünün Debye-Scherrer formülü (eşitlik 4.1) ile hesaplanan kristal boyutlarının sırasıyla: 31,63; 34,61 ve 8,44 nm hesaplanmıştır (Tablo 4.1). Kristalit boyutundan polikristalin malzemenin nanometre aralığında 7 ila 35 nm arasında kristallere sahip olduğu görülebilir. Katkı maddesi miktarının, nanokristalin SnO₂'nin partikül boyutuna etkisi üzerinde önemli rol oynadığı bulunmuştur. Katkılarının eklenmesiyle kristalin boyutunda ki artış tavlama sıcaklıkları ve tavlama süresi ile birlikte kristalleşmenin derecesinin artmasıyla ve tane büyümesinden kaynaklanmaktadır. Ortalama kristalit boyutu, elektron mikroskopi araştırmaları (SEM) ile teyit edilmektedir.



Şekil 4.3 Katkısız ve katkılı SnO₂ toz numunelerin XRD paternleri (a) Katkısız, (b) Ru-katkılı, (c) Sb-katkılı (d) V-katkılı

Katkısız SnO₂'de görülen (020), (022), (111) kırılma düzlemleri (Şekil 4.2a), katkılı SnO₂ paternlerinde (Şekil 4.3b; 4.3c; 4.3d) görülmemektedir. Kristal boyutlar “D”, Debye-Scherrer formülü (4.1) uygulanarak hesaplanmıştır:

$$D = \frac{0,94}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

burada λ , Cu K_{α} radyasyonu (1,5418 Å) dalga boyuna; β , düzleme karşılık gelen maksimum pikin yarısına tekabül eden genişliğe ve θ , maksimum pik'e karşılık gelen 2θ açısıdır.

Tablo 4.1 700-950 °C sıcaklık aralıklarında kalsine işlemi yapılmış V, Sb ve Ru katkılı ve katkısız SnO₂ toz numunelerin yapısal analizi

Numune	BET Yüzey Alanı (m ² g ⁻¹)	Kristal Boyutu XRD (nm)	Faz	2 θ (°)
%2,0 V-katkılı	22	31,63	Cassiterite	26,84
%2,0Ru-katkılı	17	34,61	Cassiterite	34,42
%2,0Sb-katkılı	44	8,44	Cassiterite	26,83
Katkısız SnO ₂	24	7,89	Cassiterite	52,03

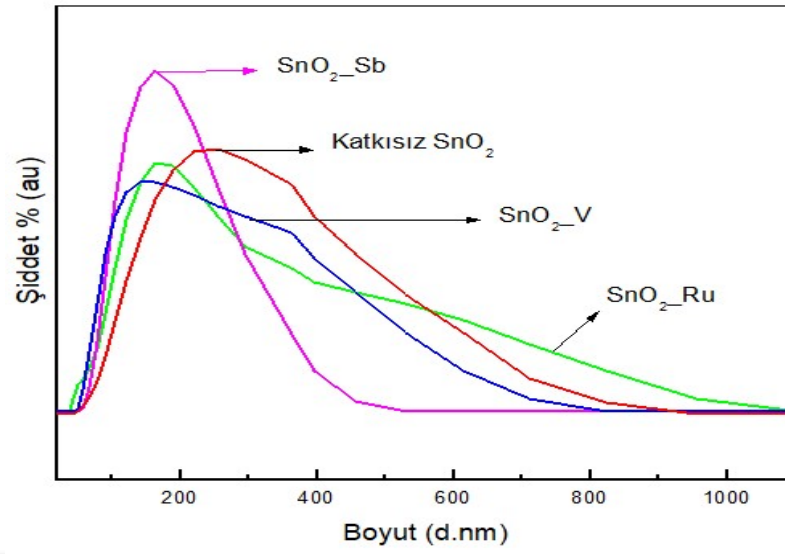
Kristalin nanopartiküllerin büyüklüğü, X-ışını kırınımının keskin veya geniş olması ile tahmin edilebilir. % 2,0 vanadyum ilavesi, pik yoğunluğunda küçük bir artışa neden olmuştur (Şekil 4.2b). Bu durum SnO₂ kafesinde, Sn⁴⁺ iyonundan daha küçük iyonik yarıçaplı V katyonları sebebiyle vanadyumun arayer atomu olduğunu gösterir. İyonik yarıçaplar sırasıyla: Sn⁴⁺ için 0,71Å, V³⁺ için 0,64Å, V⁴⁺ için 0,58 Å ve V⁵⁺ için 0,54 Å büyüklüğündedir. Ağırlıkça %2,0 rutenyum ilavesi, Ru³⁺ için iyonik yarıçap 0,68 Å, Sn⁴⁺ ile aynı yarıçaplarda kristalimsi bir büyüklüğe neden olmuştur (Şekil 4.3c). Antimon katkılı SnO₂ nano-partiküllerinde de benzer bir durum görülmektedir (Şekil 2d). % 2,0 antimon katkısı çoğunlukla atom yapısında atomun yerine geçerek meydana gelir. Sb⁺⁵ için 0,61Å, Sb⁺³ için 0,76Å iyonik yarıçaplı Sb katyonları kristalin boyutlarında hafif bir artışa neden olmuştur. Bunun sonucu olarak, daha büyük ve daha küçük iyonik yarıçapa sahip katkılarla katkılanan SnO₂ kristal yapısında distorsiyon (bozulma) olmuştur ve Şekil 4.3b, 4.3c ve 4.3d' de görüldüğü gibi, piklerin bulunduğu açılar değişmiş, piklerin hafifçe aşağı ve yukarı kaydığı gözlemlenmiştir. Partikül büyüklüğü dağılımından (Şekil 4.4) ve SEM görüntülerinden teyit edilebilmektedir (Şekil 4.5).

4.1.4 BET Özgül Yüzey Alanı ve Partikül Boyut Dağılım Analizi

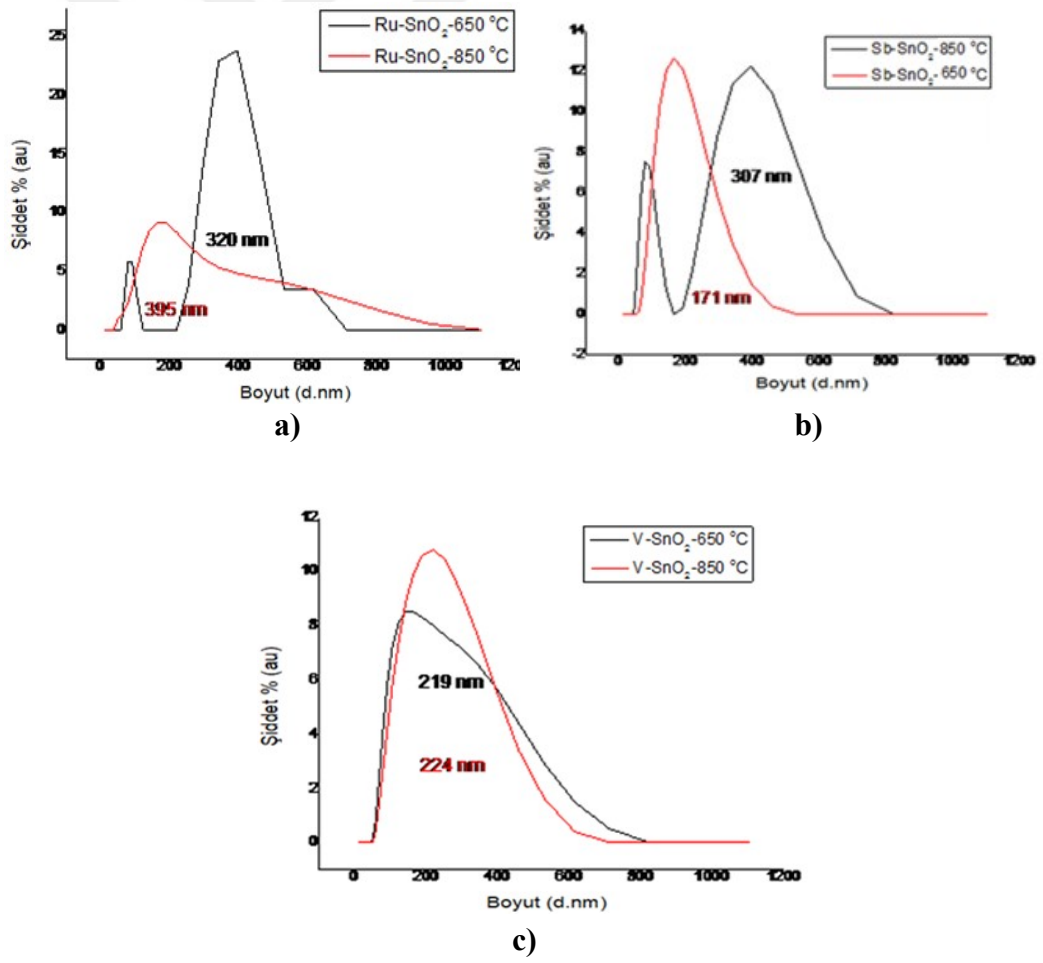
Katkılı ve katkısız kalay oksit olarak 600 °C'de 2 saat kalsine edilen partiküllerin Brunauer-Emmett-Teller (BET) spesifik yüzey alanı, belirlemek için azot

absorpsiyonu kullanılmıştır. Sol-jel ve çökeltme metodu olan iki farklı yöntemle hazırlanan katkısız ve katkılı kalay oksit partiküllerin BET yüzey alanları, Tablo 4.1'de verilmiştir. Tablo 4.1 de yer alan BET sonuçlarına bakıldığında Ru, Sb, V doplu ve katkısız SnO₂ nano-partiküllerinin yüzey alanları 17–44 m²g⁻¹ aralığında değişmektedir. Sol-jel yöntemiyle hazırlandıktan sonra kalsine edilerek toz haline getirilen katkısız kalay oksit partiküllerin yüzey alanı 24 m²g⁻¹ iken çökeltme metoduyla üretilen Sb katkılı SnO₂ nano-partiküllerin daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu ve 44 m²g⁻¹ görülmüştür. Sb'nin eklenmesi, yüksek bir yüzey alanına sahip olan bir nano yapı oluşturmuştur. Öte yandan V-doplu nanopartiküllerin yüzey alanı 22 m²g⁻¹ ve Ru-doplu nano-partiküllerin yüzey alanı 17 m²g⁻¹ olup en düşük yüzey alanına sahiptir. Bununla birlikte, sol-jel yöntemiyle hazırlanan katkısız kalay oksit tozlar, çökeltme yönteminden farklı yüzey alanı göstermediği için yöntemler arasında mukayese edilememiştir. Özgül yüzey alanı tayini, sinterleme açısından oldukça önemlidir ve bölüm iki'de açıklanmıştır (2.3.4). Partiküllerin yüksek özgül yüzey alanına sahip olması istenir. Bunun önemi, tozların pelet hazırlığı için sinterlemenin geliştirilebileceği sebebiyledir.

Katkılı ve katkısız kalay oksit numunelerin Zetasizer partikül boyut dağılımı analiz sonuçlarının bir arada yer aldığı grafik Şekil 4.4'te verilmiştir. Katkılı ve katkısız kalay oksit tozların partikül boyut dağılımının 40 nm ile 1100 nm arasında olduğu görülmüştür. Şekil 4.4'te katkısız SnO₂ için ortalama tane boyutu, 230 nm iken Şekil 4.5'te görüldüğü gibi Ru-doplu, Sb-doplu ve V-doplu SnO₂ partikülleri için sırasıyla 245, 171 ve 224 nm'dir. Sonuçlara göre, antimon doplu nanopartiküllerin boyut dağılımı diğer partikül boyutlarından daha dar ve daha düşük boyutlara sahiptir. Bunun tersine vanadyum ve rutenyum doplu ve katkısız SnO₂ partiküllerin dağılımı daha geniş ve daha yüksek boyuta sahiplerdir. Fakat bütünüyle bakıldığında her bir numune için partikül dağılımı birbirinden çok az fark göstermiştir. Tozların XRD verileriyle elde edilenle farklı boyut sergiledikleri görülmektedir. Bu durum, daha küçük parçacıkların agregası olan bazı büyük parçacıkların muhtemel sonucu olabileceği sonucuna varılmaktadır.



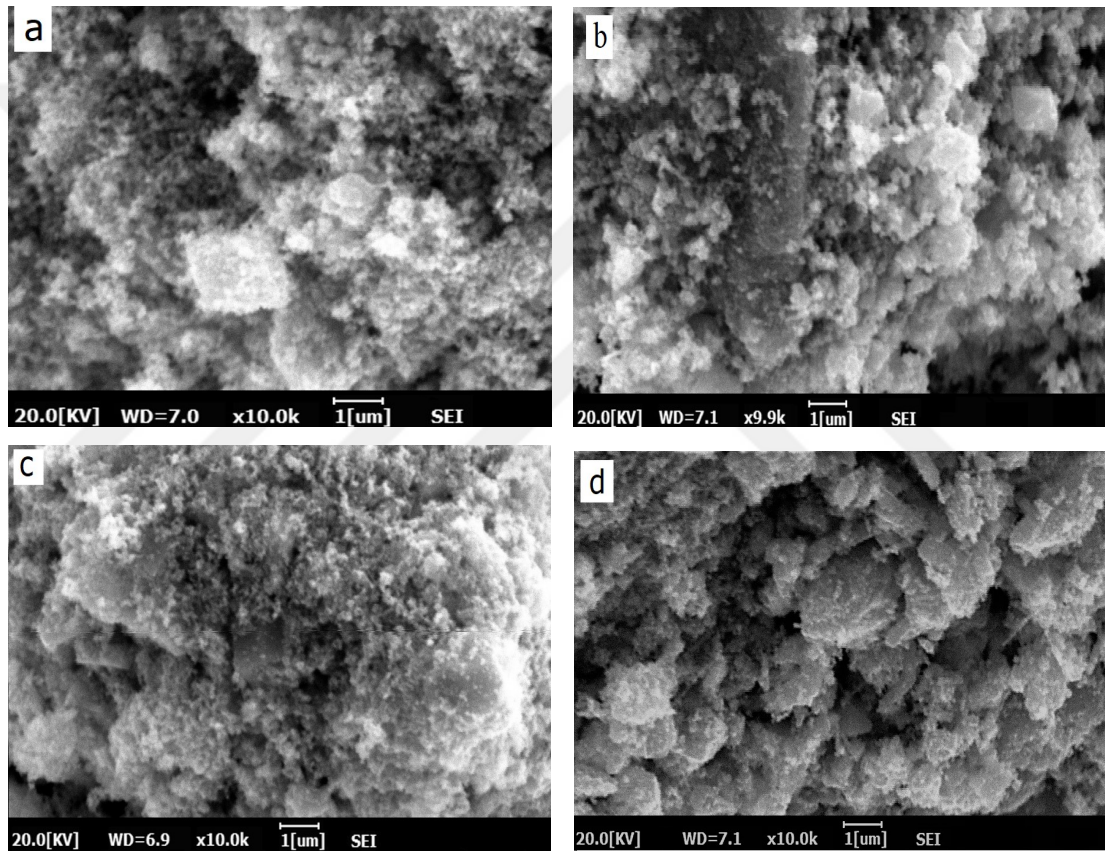
Şekil 4.4 Katkısız ve katkılı SnO_2 nano-partiküllerin partikül boyut dağılımı



Şekil 4.5 Kalsinasyon işlemi yapılmış a) Rutenyum b) Antimon c) Vanadyum katkılı SnO_2 tozların partikül boyut dağılımı

4.1.5 Morfoloji Yapısı (SEM)

Sol-jel yöntemi ile hazırlanan katkısız SnO_2 ve çökeltme yöntemi ile hazırlanan katkılı kalay oksit nanopartiküllerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ve katkı maddelerinin ve kalsinasyon sıcaklıklarının tozların yapısına etkisi incelenmiştir (Şekil 4.6). 10x büyütmede ve 1 μm ölçekli görüntülerde Şekil 4.6 (a) katkısız (b) Ru- SnO_2 (c) V- SnO_2 ve (d) Sb- SnO_2 , partikülleri için mikroyapısal olarak oldukça farklı morfolojileri göstermektedir.



Şekil 4.6 SnO_2 tozların SEM görüntüleri (a) Katkısız SnO_2 (b) Ru- SnO_2 (c) V- SnO_2 (d) Sb- SnO_2

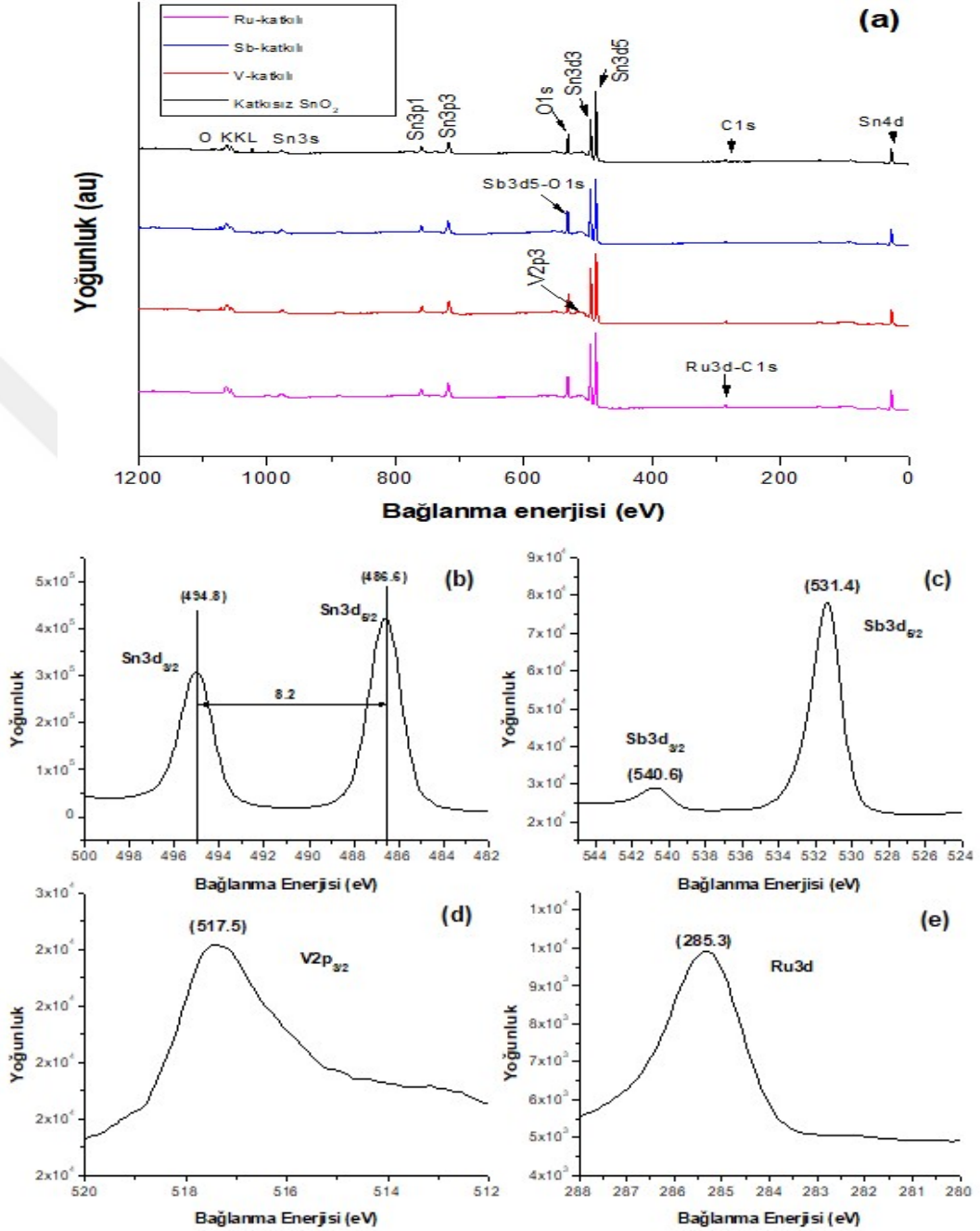
Katkılı ve katkısız SnO_2 nanopartiküllerinin dağılımının homojen olmadığı gözlenmiştir. Şekil 4.6 (a, b, c ve d) görüldüğü gibi, nano partiküllerin agregasyonu ısıtma işlemlerinin bir sonucu olarak önemli derecede artmaktadır. Böylelikle küresel şekilli partiküllerin boyutları değişmektedir. Yapının ana elemanları, 1000 nm'ye kadar daha büyük çaplara sahip muntazam olmayan aglomeralardır. Aglomeralar, 100-700 nm aralığında çaplara sahip birincil partiküller içerir. SEM görüntülerinden

yola çıkarak katkılı ve katkısız nanopartiküllerin ısı işlem ile boyutlarının arttığı ve aglomera olan partiküllerin tane boyutlarının yaklaşık 30-1100 nm arasında olduğu görülmektedir. Aynı sıcaklıkta kalsine edilen tüm örneklerde hazırlanan numunelerin kristal boyutlarında homojenlik gözlenmektedir ve bu nedenle endüstriyel uygulama için SnO₂'nin homojen şekilde boyutlandırılmış nanopartiküllerinin pratikte üretimi geliştirilebilir olduğu görülmüştür. Nanopartiküllerin tane büyüklüğü birkaç nanometre aralığında değişmiştir ve kalsinasyon sıcaklığı ile bir doğrusallık göstermektedir. İnce partiküller daha az veya daha fazla küresel şekle sahiptir ve her bir partikülün çok küçük kristalitlerden oluşan agrega olmuş yapıları ortaya çıkmıştır. Bu sonuçlar, Şekil 4.4'te görülen partikül boyutu dağılımı ile uyumlu olduğunu göstermiştir ancak partikül boyutları agrega olmuş SnO₂ numunelerin boyutlarıdır ve XRD sonuçlarının hesaba katıldığı Debye Scherer kristalin boyut hesaplama değerlerinden çok daha büyük olduğu görülmüştür. Dağınık parçacıkların boyutları SnO₂ agregadır, XRD hesaplama değerinden çok daha büyüktür, fakat şekiller düzenli görünmektedir. SEM ve yüzey alan ölçümlerinden elde edilen sonuçlara dayanarak, sol-jel ve çökeltme yöntemi ile üretilen tozların partikül boyutlarının çok farklı olmadığını söylemek mümkündür. Ru elementinin katılmasıyla Şekil 4.6b'de ki SEM görüntüsünden aglomerasyon yüzünden homojen olmayan tanelerin büyüklüğüne işaret etmektedir. Şekil 4.6c'de ki vanadyum katkılı kalay oksit partiküllerin SEM görüntüsünden göreceli olarak daha homojen dağılmış küçük taneli agregalar görülmektedir. Şekil 4.6d'de ki SEM görüntüsünden antimon katkılı nanopartiküllerinin tekdüze agrega olarak dağılmış partiküller olduğu görülmüştür.

4.1.6 Elementel Analizi (XPS)

Katkılı ve katkısız toz SnO₂ örneklerinin yüzey kimyasal kompozisyonları, 0–1200 eV'lik bir bağlanma enerjisi aralığına X-ışın fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile karakterize edilmiştir ve sonuçlar Şekil 4.7'de görülmektedir. Şekil 4.7(a), katkısız ve Sb, V ve Ru-katkılı SnO₂ tozların genel XPS spektrum incelemelerini göstermektedir. Katkılı ve katkısız türler için, kalay, rutenyum, antimon, vanadyum, karbon gibi temel elementlerin varlığı XPS spektrumlarından kolayca görülebilir. Yüksek çözünürlükte ölçülen Sn3d'nin bireysel çizgisinin spektrumları Sb-katkılı, V-

katkılı ve Ru-katkılı numuneler için sırasıyla Şekil 4.7a, 7b, 7c, 7d ve 7e de dar bir aralıkta görülmüştür.



Şekil 4.7 SnO₂ tozların XPS Grafiği (a) Spektrum (b) Sn3d spektrumu, (c) Sb3d spektrumu, (d) V2p spektrumu, (e) Ru3d spektrumu

XPS spektrumları, tetragonal bir yapıda olan Sn3d'yi (SnO₂) karşılık gelen, Sn3d5 ve Sn3d3'ün iki simetrik spin-yörünge çift pikini sırasıyla 486,6 ve 494,8 eV enerji

bandında (Şekil 4.7b) göstermiştir. Bu iki pik arasındaki ayırım yaklaşık 8,2 eV gözlemlenmiştir. Bunlar, Sn^{4+} 'nın yüzey bölgesindeki tek tip Sn katyonları olduğunu açıklar. O1'ler, C1s, Sb3d5, Sb3d3, V2p3 ve Ru3d'nin diğer pikleri sırasıyla 531,4, 285,6, 487,36, 540,6, 517,3 ve 285,3 eV'de ortaya çıkar. XPS cihazının kendisinden gelen adventif hidrokarbondan dolayı C1s piki görülmüştür. Bu sonuç, tetragonal (rutil faz) SnO_2 yapısını tespit eden XRD sonuçlarıyla uyumludur. XPS ölçümü ayrıca SnO_2 'de Sb katkısının SnO_2 kompozisyona katkısı hakkında bilgi sağlar (Şekil 4.6c). Sb katkılı numunelerin XPS spektrumları, nanopartiküllerin yüksek kimyasal saflığının sadece Sn, Sb ve O 'dan oluştuğunu doğrular. Oksijen ve antimon atomları için XPS grafiğinden elde edilen O1s ve Sb ve 3d5/2 için sırasıyla 531,4 eV ve 531,28 eV bağlanma enerjilerinde üst üste çakışmıştır bu sonuç Sb donörleri, Sb^{5+} oksidasyon durumunda etkili olduğunu gösterir. Sb'nin en büyük fraksiyonunu gösteren geniş pik 5+ valans değerine sahip olduğunu göstermiştir. Sb3d5/2 ve Sb3d3/2 spin-orbital spektrumlarından Sb3d3 için 540,6 eV bağlanma enerjilerine işaret eder. Sb-katkılı SnO_2 numunelerin bağlanma enerjisi değerleri antimonun donör gibi olmasından dolayı (Sb valans sayısı 6'dır) katkısız SnO_2 için görülen Sn3d5/2 (486,3 eV) ile karşılaştırıldığında daha yüksektir. Şekil 4.7d, %2,0 V-katkılı SnO_2 toz numune için XPS V2p3 spektrumunu sunar. V2p spektrumu en az iki tip vanadyum katyonunun varlığını gösterir. Geniş V2p3/2 pikinin dekonvolüsyonu, sırasıyla V^{3+} , V^{4+} ve V^{5+} katyonlarını gösteren üç simetrik bileşenden oluşur (32,41). Vanadyum katkılı SnO_2 numuneler için geniş bir V2p spektrumu elde edilmiştir. V- SnO_2 numunelerinin XPS analizi sonucunda katkısız SnO_2 bağlanma enerjisinden daha düşük bağlanma enerjisi değerleri sergilemiştir. Bu durum, Vanadyum katyonlarından V-O-Sn yapısındaki Sn merkezine doğru bir yük transferini gösterir. V miktarı arttıkça V^{5+} fraksiyonu artar ancak V^{3+} ve V^{4+} fraksiyonları azalır. Yüksek V^{5+} yüzey yoğunluğu, polimerik VO_4 veya V_2O_5 fazlarının oluşumu ile ilişkilidir. Şekil (4.6e)'de %2,0 Ru-katkılı SnO_2 numunesinin Ru3d spektrumları sunulur. Oksijen ve rutenyum atomları için XPS pikleri, C1s ve Ru3d pikleri ile sırasıyla 285,4 eV ve 285,3 eV bağlanma enerjilerinde üst üste çakışmaktadır. Ru-katkılı SnO_2 toz numuneleri için bağlanma enerjisi, Rutenyum valans sayısının 6 olmasından dolayı katkısız SnO_2 Sn 3d5/2 (487,28 eV) bağlanma enerjisinden daha yüksek olduğu görülmüştür.

4.2 Pelet Üretimi Sonuçları

Çeşitli uygulamalar için ince filmler oluşturmak için farklı biriktirme teknolojileri kullanılmaktadır. Bunlardan biri olan Fiziksel buhar biriktirme yönteminde (Bölüm 2.2), sıçratma (sputter) tekniğinde biriktirme malzemesi olarak target malzemesi gerektirir (Friz, 2008). Bu target denilen pelet malzemenin üretimi ve gelişimi spesifik özelliklere sahip olması açısından önemlidir. Bunun için önce biriktirme yani kaplama yapılacak malzeme toz olarak üretildi. Daha sonra bu tozlar peletlendi ve bu peletlere sinterleme yapıldı. Bu çalışmada sinterlenmiş peletlerde kullanılan katkılı ve katkısız SnO₂ tozların fiziksel özellikleri yani tane boyutu dağılımları ve yüzey alanının ölçümü (BET) tozların analiz sonuçlarında Tablo 4.1'de özetlenmiştir. Peletlerin karakterizasyon ve yoğunluk analizleri yapılmıştır.

4.2.1 SEM Analizi, Vickers Sertlik Analiz ve Optik Mikroskop Çalışmaları

Optik mikroskop incelemelerinin katkılı ve katkısız kalay oksit peletlerin Vickers sertlik ölçüm cihazında kare piramit uç kullanılarak yapılan sertlik ölçümleri ile ilgili sonuçlar, Şekil 4.8'de gösterilmektedir.

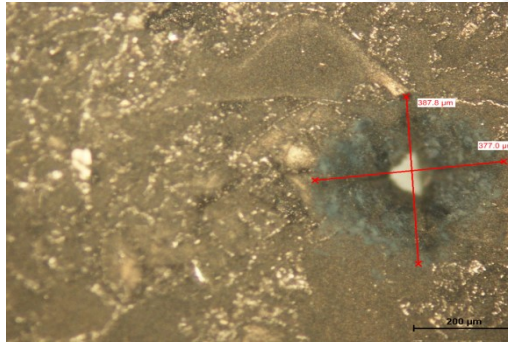
Tablo 4.2'de doplu (katkılı) ve dopsuz (katkısız) SnO₂ peletlerin oksijenli ortamda 1500 °C sıcaklıkta 120 dk sinterleme sonrası % çekme ve % su emme özellikleri, bulk yoğunluğu ve sertlik değerleri yer almaktadır. Peletlerin sertlik değerleri Vickers sertlik cihazından elde edilmiştir. Peletlere 29,7 mN yük uygulanmıştır. Uygulamaların vickers izleri ve ölçüleri optik mikroskop görüntülerinin fotoğraflanmasından elde edilmiştir. Vickers değerleri GPa değeri cinsinden verilmiştir. Bulk yoğunluğu Arşimet metodu kullanılarak elde edilmiştir. Bölüm 2.3.5'te Arşimet prensibi anlatılmıştır.

Katkılı ve katkısız kalay oksit bileşimlerinde katkı maddeleri ve miktarı % su emme, % çekme, yoğunluk ve vickers sertlik değerlerinin değişmesine neden olmuştur. Bünye içerisinde antimon (Sb) katkısı ile % su emme değerleri ve % çekme değerleri artmış; vanadyum (V) katkısı ile % su emme değerleri ve % çekme

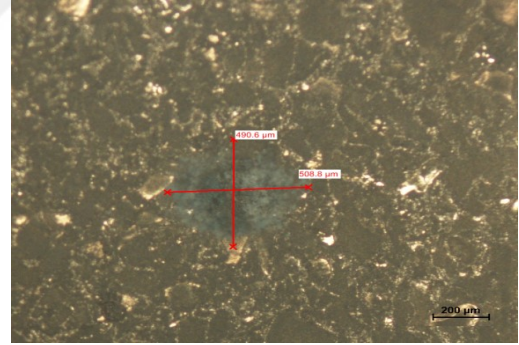
değerleri azalmıştır. Katkısız kalay oksit peletin bulk yoğunluğu ve sertlik değeri katkılı peletler ile karşılaştırıldığında yüksek çıkmıştır. Buna rağmen bu değerler birbirini yakın takip etmiştir.

Tablo 4.2 Doplu ve dopsuz SnO₂ peletlerin O₂ li ortamda 1500 °C sıcaklıkta 120 dk sinterleme sonrası özellikleri

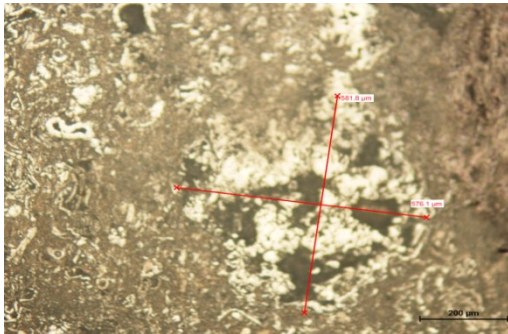
Fiziksel Özellikler Physical Properties	Ru-Katkılı SnO ₂	Sb-katkılı SnO ₂	V-Katkılı SnO ₂	Katkısız SnO ₂
Çekme (%) Linear Shrinkage	9,64	11,06	6,73	8,7
Su emme (%) Water Absorption	0,494	1,082	0,64	0,96
Gözeneklilik (%) Porosity	84,89	87,76	92,23	89,78
Bulk yoğunluk (g/cm ³) Bulk Density	5,90	6,10	6,41	6,24
Vickers Sertlik (kg/mm ²) Vickers hardness (GPa)	14,58	24,89	33,46	41,06



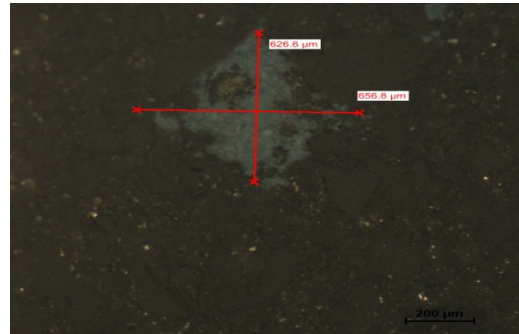
a)



b)

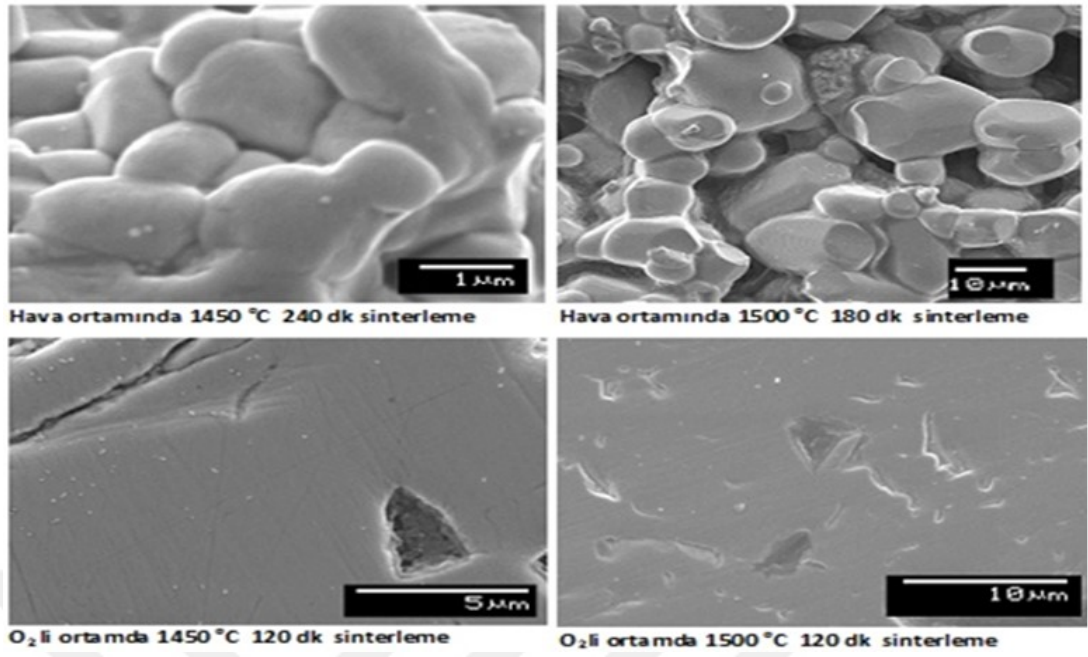


c)

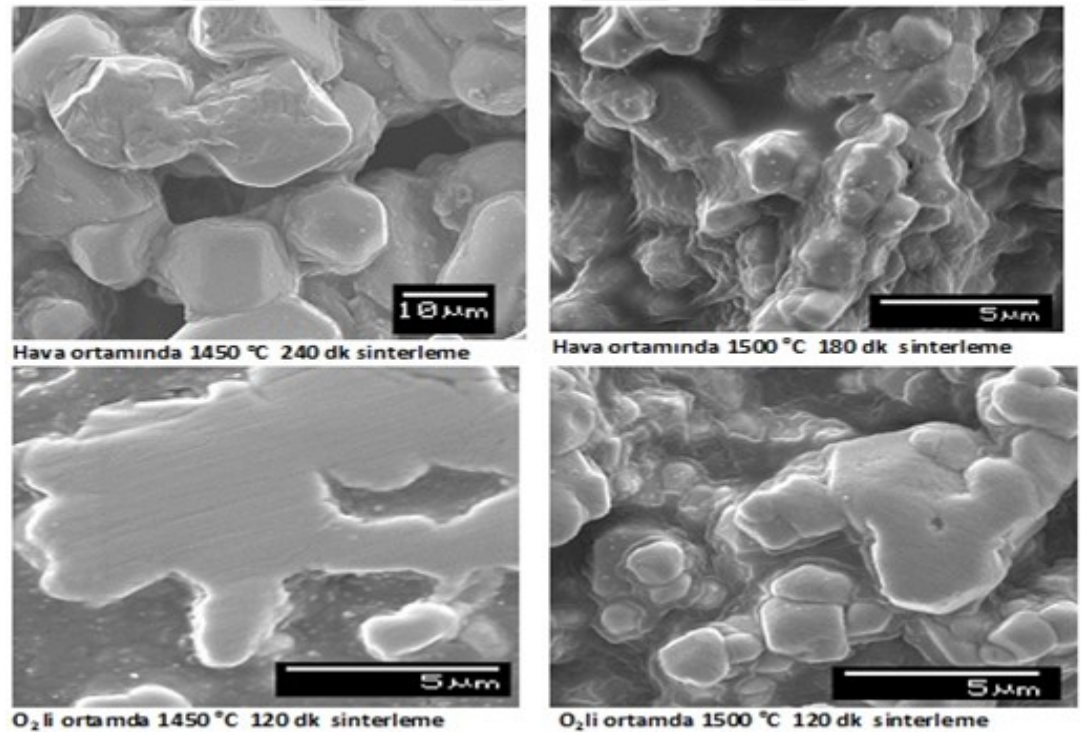


d)

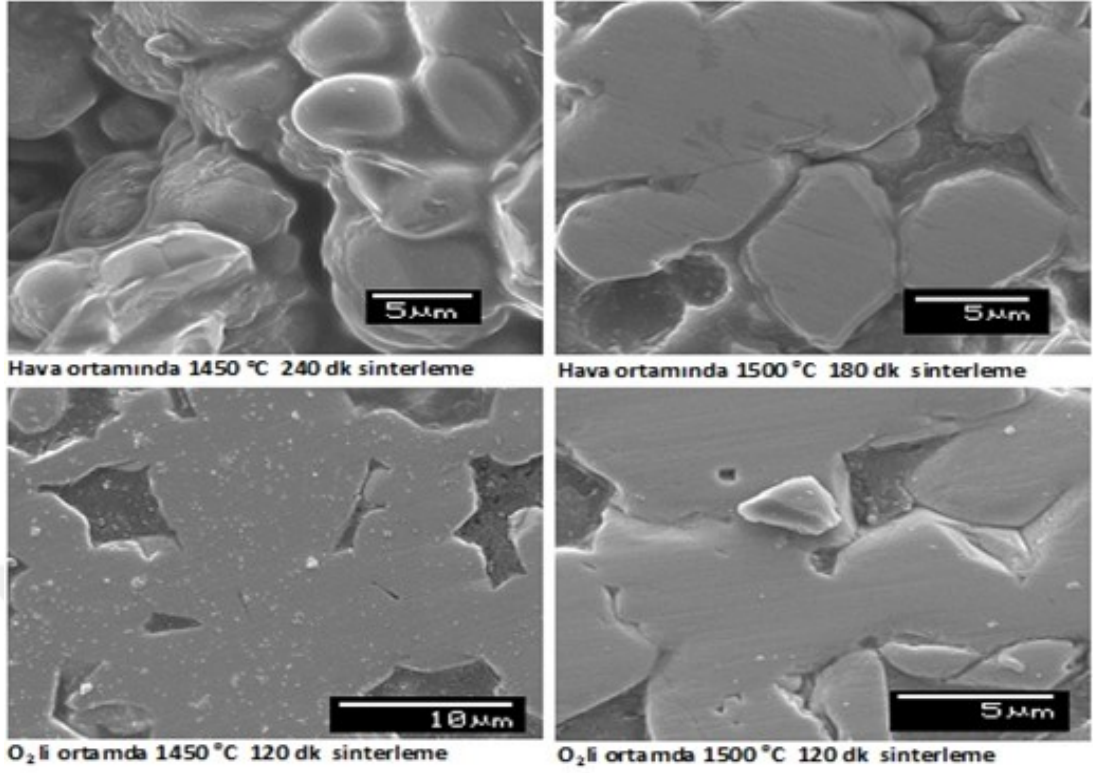
Şekil 4.8 Katkılı ve katkısız SnO₂ peletlere yapılan Vickers sertlik izlerinin x5 ve x10 büyütmede ki optik görüntüleri a) Antimon katkılı b) Vanadyum katkılı c) Rutenyum katkılı d) Katkısız



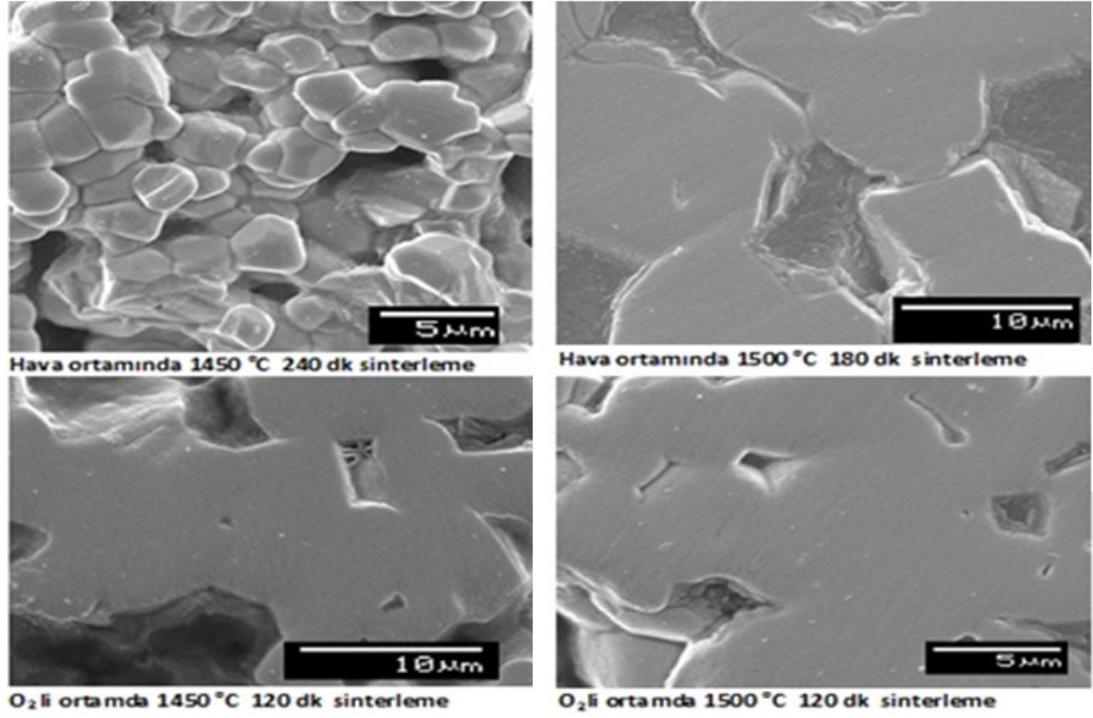
Şekil 4.9 Katkısız SnO_2 peletin 1450 ve 1500 °C sıcaklıklarında, hava ve oksijenli ortamlarda sinterleme işlemi sonrasında SEM görüntüsü



Şekil 4.10 Antimon katkılı SnO_2 peletin 1450 ve 1500 °C sıcaklıklarında, hava ve oksijenli ortamlarda sinterleme işlemi sonrasında SEM görüntüsü



Şekil 4.11 Vanadyum katkılı SnO₂ peletin 1450 ve 1500 °C sıcaklıklarında, hava ve oksijenli ortamlarda sinterleme işlemi sonrasında SEM görüntüsü



Şekil 4.12 Rutenyum katkılı SnO₂ peletin 1450 ve 1500 °C sıcaklıklarında, hava ve oksijenli ortamlarda sinterleme işlemi sonrasında SEM görüntüsü

Katkılı ve katkısız kalay oksit peletlerin SEM çalışması ise, onların morfolojisini ve sinterleme sonuçlarını doğrulamak için kullanılmıştır. Şekil 4.9; 4.10; 4.11 ve 4.12’de katkılı ve katkısız SnO₂ peletlerin 1450 °C ve 1500 °C derece sıcaklıklarda hava ve oksijenli ortamlarda morfolojik incelemesi için SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 4.9 de katkısız SnO₂ peletlerin x5000 ve x10000 büyütmede SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.10; 4.11; 4.12’de ise katkılı SnO₂ peletlerin x5000 ve x10000 büyütmede SEM görüntüleri alınmıştır. Katkısız kalay oksit tane boyutları 10 µm civarındayken, vanadyum hariç diğer katkılılarda tane boyutu 10µm nin altındadır. Homojen yapı ağırlıkta olup, sinterleme sonucunda tane büyümesi gerçekleşmiştir.

Genel olarak 1450 ve 1500 °C sıcaklıklarda hava ortamında sintelenen peletlerde iyi bir sinterleme olmamıştır. Ancak oksijenli ortamda sinterlenen peletlerde sinteleme işlemi gerçekleştirilmiş ve SEM de tanelerin büyüdüğü ve gözenekliliğin azaldığı gözlemlenmiştir. 1500 °C de sinterleme işleminin 1450 °C’e göre biraz daha iyi olduğu görülmüştür.

1500 °C oksijenli ortamda sinterlenen peletlerin yoğunluk hesaplamaları Tablo 4.2de yer almıştır. Yoğunluk 6,40 g/cm³ olarak en fazla vanadyum katkılı pelette görülürken, katkısız kalay oksitte 6,24 g/cm³, Rutenyum doplu pelette 5,9 g/cm³ ve Antimon katkılı pelette 6,1 g/cm³ olarak hesaplanmıştır. Katkılı ve katkısız peletlerin bulk yoğunlukları, kalay oksit’in teorik yoğunluğun (6,94 g/cm³) % 84-92’sine tekabül eden 5,9-6,4 g/cm³ değerine sahiptir. Sinterleme sıcaklığı 1500 °C’ye yükseltildiğinde oldukça yoğun seramikler elde edilmiştir. Sinterleme koşullarında, neredeyse dolu yoğunluğa sahip peletlerle sonuçlandığı belirtilmelidir. SEM görüntülerinden, mikroyapıda ki gözenek varlığının çok az olduğu gözlenmiştir.

Bu çalışmada makroskopik % lineer büzülme olmadığı gözlenmiştir. SEM görüntülerinde farklı sinterleme sıcaklıklarında geliştirilmiş mikroyapılar görülmektedir. Sinterlemeye bağlı olarak yapıda yoğunlaşma ve sertlikte artış gözlenmiştir. Yoğunluk değerleri, peletlerin boyutlarına ve sinterleme koşullarına kuvvetle bağlıdır. Katkı miktarı arttıkça sinterlenmiş yoğunluk azalır. Fakat bu

çalışmada, katkılandırma yoğunluğu çok fazla etkilememiştir. Bu sonuç, yüzey difüzyonunun sinterleme mekanizmasına atfedilebilir.

HIP yönteminde yüksek sinterleme sıcaklıklarına çıkılamamıştır. Bu duruma neden olarak, SnO_2 'nin buhar basıncına bağlı olarak buharlaşma ve yoğunlaşma gibi yoğunlaşmayı zorlaştıran mekanizmalar etkili olmuştur.

SEM görüntülerinde görülebilen tanelerin birbirine birleşip büyümesi, seramiklerin yüksek yoğunlaşmasının bir kanıtı olabilir. Düzensiz küçük taneli gözenekler homojen olarak dağılmıştır ancak birbirleriyle bağlantılı değildirler. 5cm çapında ve yaklaşık 5 mm kalınlığında disk şeklinde ki bu büyük boyutlu peletlerin sinterleme süreleri oksijenli ortamda belki daha düşük bir sıcaklıkta uzatılabilir. Oksijen ortamı hava ortamına göre daha az gözenekli ve daha yoğun tane büyümesi ile sonuçlanmıştır.

Çekme oranının maksimum olduğu, yani maksimum yoğunlaşma oranının yüksek olduğu sıcaklık 1500 °C ve 120 dk süredir. Her ne kadar toz morfolojisi, maksimum yoğunlaşma sıcaklığı ve lineer büzülme oranı her iki ortamda sinterleme de farklı olsa da, son nispi yoğunluk katkıların varlığı nedeniyle yalnızca biraz değişmiştir. Optimize edilmiş sinterleme döngüsü sıcaklığı 1500 °C' dir ve oksijenli ortam sinterleme koşulları pratik olarak tam yoğunlaştırmaya yakındır (Teorik yoğunluğun % 84-92'ine kadar).

Sonuçlar, peletlerde mekanik özelliklerin büyük ölçüde tane büyüklüğüne bağlı olduğunu göstermektedir. Ortalama tane büyüklüğünü azaltarak, sinterleme etkisi artırılmaktadır çünkü tane büyüklüğündeki değişim, SnO_2 'nin sinterleme davranışı ve ortalama tane büyüklüğü sinterleme sıcaklık ve süresinden etkilenmiştir. SnO_2 'nin sinterleme mekanizmasının yüzey difüzyonu olduğu bilinmektedir (Lee ve Kang, 2005). Böylece sinterleme sırasında partiküller arasında boyun verme yerlerinden birleşmeler tanecik büyümesi ile sonuçlanmıştır.

4.3 İnce Film Üretimi Sonuçları

4.3.1 Faz Analizi (XRD)

Sn kalay filmler DC Sputter cihazında 30 sccm Ar gazı kullanılarak 0,9 Å/s oranında 200 nm kalınlığında ile üretilmiştir.

Katkılı ve katkısız SnO₂ ince filmler RF sputter cihazında 30 W gücünde, 10 mTorr basınçta, 1,2 Å/s oranında 50, 100 ve 200 nm kalınlığında üretilmiştir.

SnO₂ kaplamaların kaplanacağı, cam altlıkların temizliği için %10'luk aseton çözeltisinde, %10'luk alkol çözeltisinde 30'ar dk ultrasonik temizleme cihazında bekletilerek yapılmıştır. 105 °C'de kurutma fırınında kurutuldu.

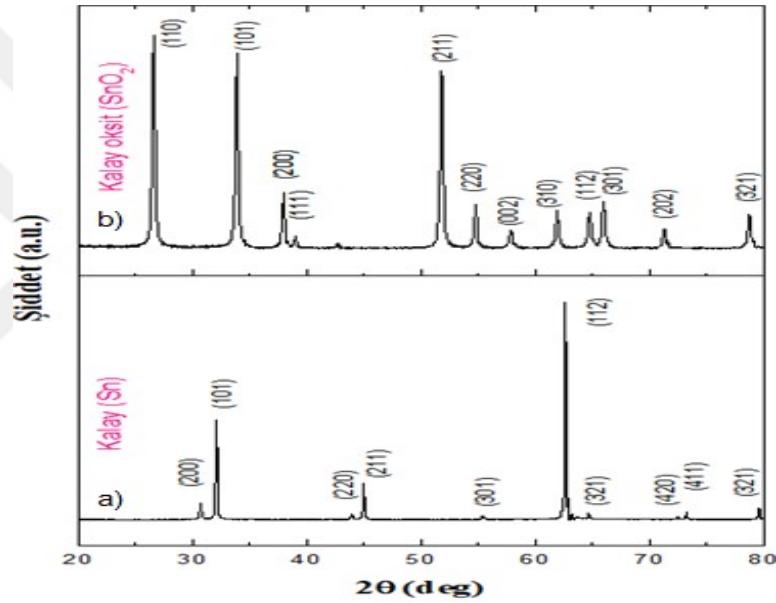
Tüm ince filmlerin kalınlık ölçümü DEÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarında bulunan Ambios marka yüzey profilometre cihazı kullanılarak yapılmıştır. Nihai üretimlerden önce cihazların kalınlık kalibrasyonu üretilen filmlere profilometre cihazında yapılan ölçümler sonucunda yapılmış ve nihai filmlerin kalınlık sonuçları profilometre kalınlık ölçer ile doğrulanmıştır.

Kristal yapı analizleri için X-Işınları kırınımı (XRD) cihazında CuK α radyasyonu kullanılan difraktometre cihazı ile tüm katkılı ve katkısız olan kalay oksit ince filmlerin faz analizleri elde edilmiştir.

Kalay filmlere hava ortamında oksidasyon işlemleri yani kalayoksit filmlere dönüştürme işlemi iki aşamada yapılan bu ısıl işlemle gerçekleştirilmiştir (bakınız 3.3.3). Bu prosedür katmanlardaki gerilimleri veya çatlakları önlemek ve homojen oksidasyon işlemleri elde etmek için yapılmıştır.

DC Sputter yöntemi ile üretilen kalay (Sn) ince filmlerin XRD kırınım paternleri elde edilmiştir (Şekil 4.13a). XRD sonuçlarına bakıldığında, keskin piklerin Sn düzlemlerini (hkl) göstermektedir ve iyi bir kristalize bir yapıdadır. Şekil 4.13b' de

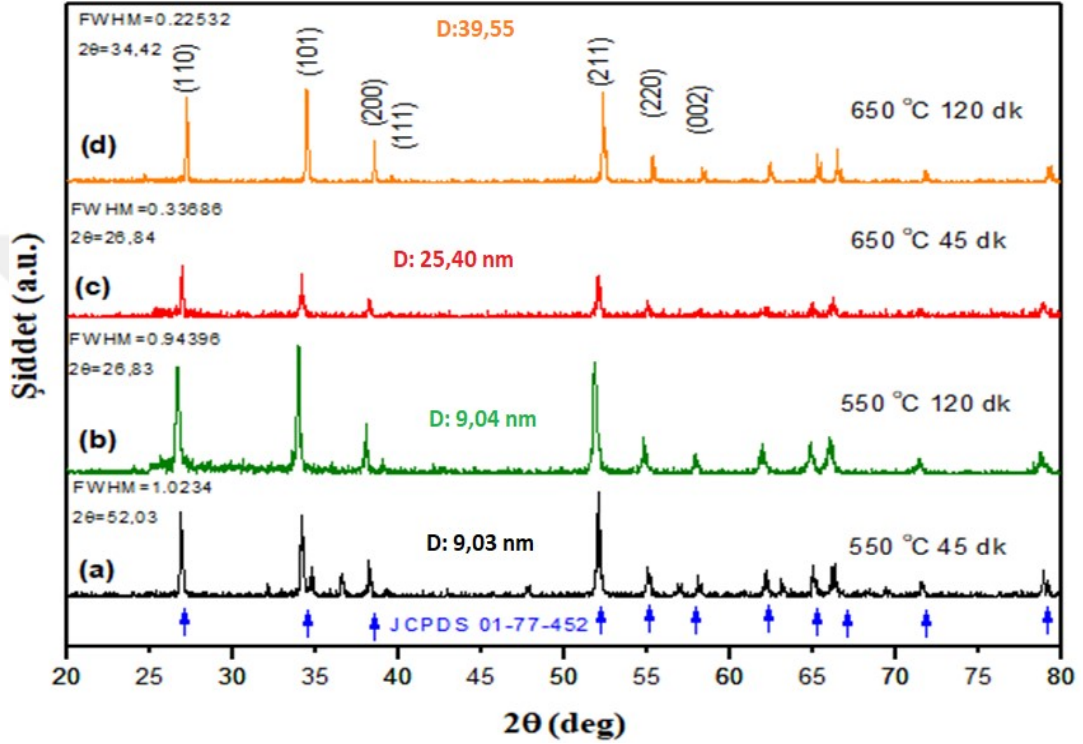
650 °C’de tavlama ısı ile işlemlenilen ince filmin yapısının tamamen SnO₂ ye dönüştüğü görülmüştür. XRD sonuçlarından elde edilen kristalografik düzlemlerin kasiterit SnO₂ yapısına tekabül ettiği görülmüştür. Dolayısıyla bu sıcaklıkta Sn filmlerin ısı ile işlemlenilen SnO₂ ince filmlere dönüştüğü ve bu sıcaklıkta dönüşümün tamamlandığı tespit edilmiştir. SnO₂ tozları, 26,6°, 34,17°, 38,47°, 39,18°, 51,23°, 55,03°, 58,12°, 62,32°, 65,49°, 66,58°, 72,53°, 79,05° 2θ açılarındaki pikler vermiştir bu açılardaki kristal düzlemler sırasıyla (110), (101), (200), (111) (211), (220), (002), (310), (112), (301), (202) ve (321)’dir. Analiz sonuçları, kalay filminden kalay oksit filmlere dönüşen yapının polikristal yapı olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.13 200 nm kalınlıkta ki ince filmlerin XRD grafiği (a) kalay film, (b) kalay oksit film

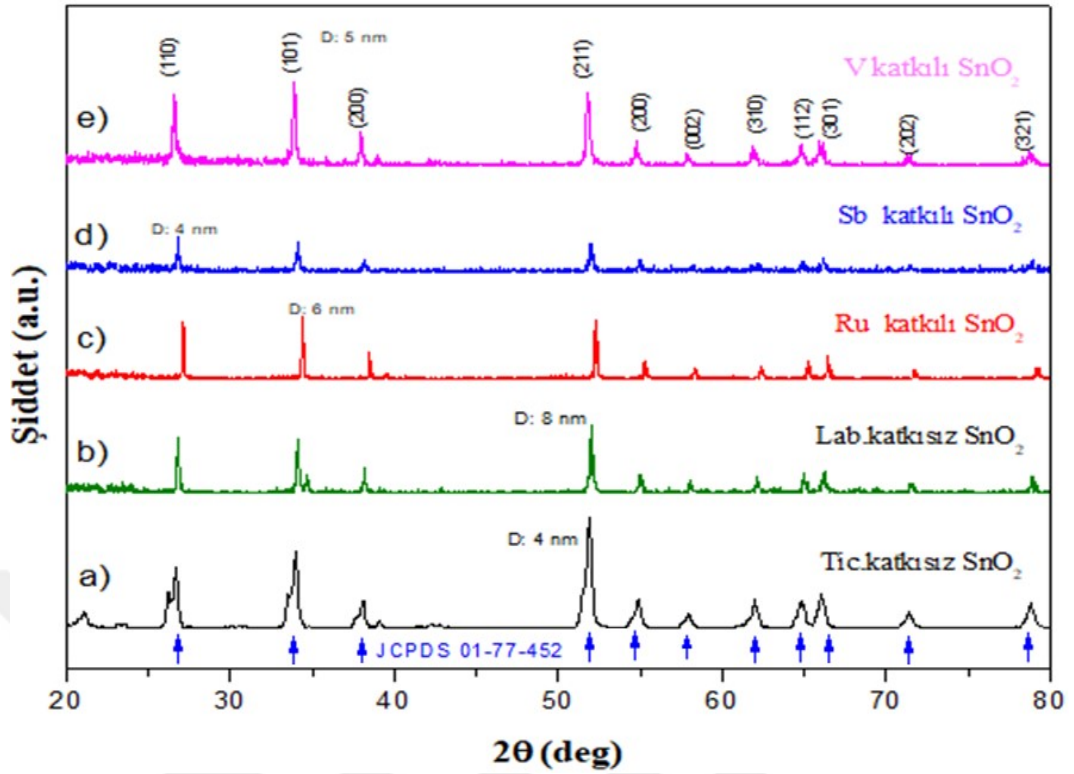
Şekil 4.14’te ticari olarak satın alınan target kullanılarak üretilen 200 nm kalınlıkta ki ince filmlerin kalsinasyon sıcaklık ve sürelerini karşılaştırmak için bir faz analizi çalışması (XRD) görülmektedir. 550 ve 650 °C sıcaklıklarda, 45 ve 120 dk sürelerde tavllanmış filmlerin XRD kırınım paternleri, tüm filmlerin polikristal olduğu ve SnO₂ tetragonal yapısının pik karakteristiklerini göstermektedir. Tavllanmış filmler için polikristalin SnO₂ oluşumunun esas olarak karakteristik pik pozisyonları hkl (Miller indisleri) (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310) ve (202) düzlemlerinde tercihli yönelimleri sonucu kristalleşmeyi gösteren pikler ile meydana geldiği sonucuna ulaşılmıştır. 550 °C’de tavlama sonrasında SnO₂ fazı için

zayıf bir (101) pik verirken, tavlama sıcaklığı 550 °C'nin ötesine yükseldikçe, bu pikin şiddeti Şekil 4.14'te gösterildiği gibi artar. Filmlerin kristalinitesinin, SnO₂ fazının XRD pik yoğunluğu ve keskinliği ile artan sıcaklıkla gelişmiş olduğu görülmüştür. Piklerin genişliği, mevcut filmlerin küçük nanopartiküllerden oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.14 550 ve 650 °C kalsinasyon sıcaklık, 45 ve 120 dakika sürelerinde ticari target ile üretilmiş olan 200 nm kalınlıkta ki katkısız kalay oksit ince filmlerin XRD grafiği

En yüksek yoğunluktaki pik, (110), (101) ve (211) üzlemlerinde görülmektedir. Kristal boyutu (D), Debye-Scherrer kullanılarak hesaplanmıştır. Katkılı ve katkısız XRD sonuçları SnO₂ (Casiteritte) Rutil yapısını göstermektedir. Tavlama sıcaklığı 650 °C'e yükseltildikten sonra, numunenin kırınım pikleri dikkate değer ölçüde değişir. Ortalama kristal boyutlar nanometre ölçeğindedir ve yaklaşık 7 nm ila 15 nm olduğu tahmin edilmektedir. Şekil 4.14'te (a) dan (d)'ye sırasıyla (D) kristal boyutları 9,03 nm; 9,04 nm; 25,40 nm; 39,55 nm olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık ve süre arttıkça kristal boyutunun büyüdüğü görülmüştür. SnO₂ filmleri, tavlama sıcaklığının ve zamanının kümülatif etkisi olarak açıklanabilir. Bu parametrelerde ki artış, ortalama tane büyüklüğünde ve kristallikte artışı gösterir.



Şekil 4.15 Tavlama işlemi görmüş SnO_2 ince filmlerin XRD grafiği a) Ticari target ile üretilen katkısız SnO_2 b) Laboratuvar çalışması olan target ile üretilen katkısız SnO_2 c) Rutenyum katkılı SnO_2 d) Vanadyum katkılı SnO_2 e) Antimon katkılı SnO_2

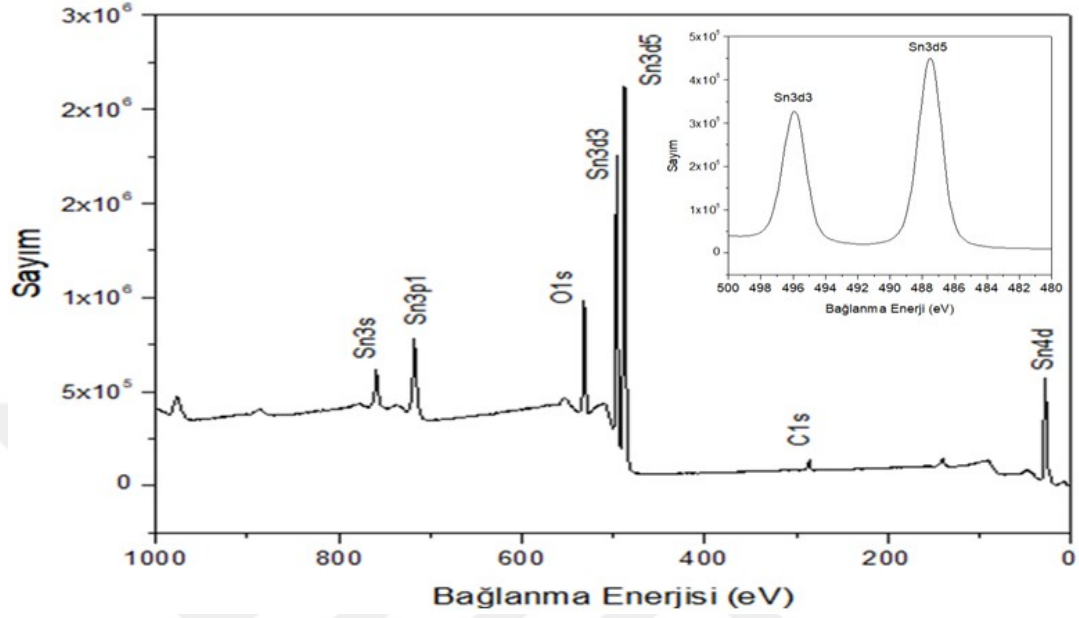
Şekil 4.15'te silika (100) altlıklar üzerinde, ticari target ile üretilen katkısız SnO_2 , laboratuvar çalışması olan target ile üretilen katkısız SnO_2 ve ağırlıkça %2 Sb, %2 V ve %2 Ru katkılı kalay oksit filmlerinin XRD kırınım modellerini göstermektedir. Şekilden de görülebileceği gibi, hava atmosferinde 4 saat boyunca 800°C de tavllanmış SnO_2 filmlerin XRD kırınım paternleri elde edilmiştir. Bütün ince filmler iyi şekilde kristalize edilmiştir. Kırınım pikleri, casitterit (JCPDS Kart No. 01-077-0452) fazı ile uyumludur. Diğer tüm katkılı filmler neredeyse aynı pikleri sergilemektedir. Kristalin büyüklüğü, X-ışını kırınımının keskin veya geniş olması ile tahmin edilebilir. %2,0 vanadyum ilavesi, pik yoğunluğunda küçük bir artışa neden olmuştur Sn^{4+} için $0,71\text{\AA}$, V^{3+} için $0,64\text{\AA}$, V^{4+} için $0,58\text{\AA}$ ve V^{5+} için $0,54\text{\AA}$ büyüklüğündedir. Bu durum SnO_2 kafesinde, Sn^{4+} iyonundan daha küçük iyonik yarıçaplı V katyonları sebebiyle vanadyumun arayer atomu olduğunu gösterir. İyonik yarıçaplar sırasıyla: Sn^{4+} için $0,71\text{\AA}$, V^{3+} için $0,64\text{\AA}$, V^{4+} için $0,58\text{\AA}$ ve V^{5+} için $0,54\text{\AA}$ büyüklüğündedir. Ağırlıkça %2,0 rutenyum ilavesi, Ru^{3+} için iyonik yarıçap $0,68\text{\AA}$, Sn^{4+} ile aynı yarıçaplarda bir büyüklüğe neden olmuştur. % 2,0 antimon katkısı

çoğunlukla ana atom yapısında kalay atomun yerine veya kafes içerisinde yer alarak yapı oluşturmaktadır. Sb^{+5} için 0,61Å, Sb^{+3} için 0,76Å iyonik yarıçaplı Sb katyonları kristalin boyutlarında hafif bir artışa neden olmuştur. Katkı iyonlarının Sn^{+4} bölgesinde yer değiştirmesi olarak önemli bir distorsiyona yol açması beklenmemektedir, çünkü iyonik yarıçapları bakımından hemen hemen aynıdır. Bununla birlikte, Sb katkılı kalay oksitin piklerine kıyasla V katkılı kalay oksit pikleri için daha yüksek derecelere hafif bir değişim gözlemlenmiştir. Ancak V, Ru ve Sb iyonlarının kasiterit kafesine ikamesi, temel katkısız kalay oksit kasiterit yapısını değiştirmedeği görülmüştür. Şekil 4.15'ten de görüldüğü gibi, ana (110) piki, V^{4+} iyonlarının artan konsantrasyonu ile daha düşük açılara doğru hafifçe kaymıştır; bu da birim hücrenin büyüdüğü anlamına gelir, çünkü diğer katkılara göre V^{4+} (0,710 Å) iyonik yarıçapı, biraz daha büyüktür. Bu sonuçlar, Maud yazılımını kullanan Rietveld analiz ile elde edilen paternlerin kristalografik detayları ile uyum içindedir. Ayrıca üretilen katkılı filmlerin kristal boyutları, Scherrer: $D = k\lambda / \beta \cos\theta$ (eşitlik 4.1) formülü ile belirlenmiştir. Bu formülü tekrar açıklamak gerekirse, D, kristalin boyutudur. Burada k, genellikle yaklaşık 0,9'luk bir değer alan şekil faktörüdür, λ , kullanılan X-ışını kaynağının dalga boyudur, β (FWHM), yarı maksimumda tam genişliktir ve θ , Braggs kırınım açısıdır. Şekil 4.15'te de görülen kristal boyutlar sırasıyla, a) ticari olan targetle üretilmiş katkısız kalay oksit için d: 6 nm iken, laboratuvar ortamında üretilmiş olan pletten üretilmiş filmin (b) kristal çapı d: 8 nm'dir. Rutenyum katkılı (c) film için d: 6 nm, antimon katkılı (d) film için d: 4nm ve vanadyum katkılı (e) film için d: 5 nm olarak hesaplanmıştır. Katkısız ve katkılı kalay oksit filmlerin kristal boyutları, Ru ve Sb katkısıyla artma eğilimi gösterirken, V katkısı ile aynı kalmıştır.

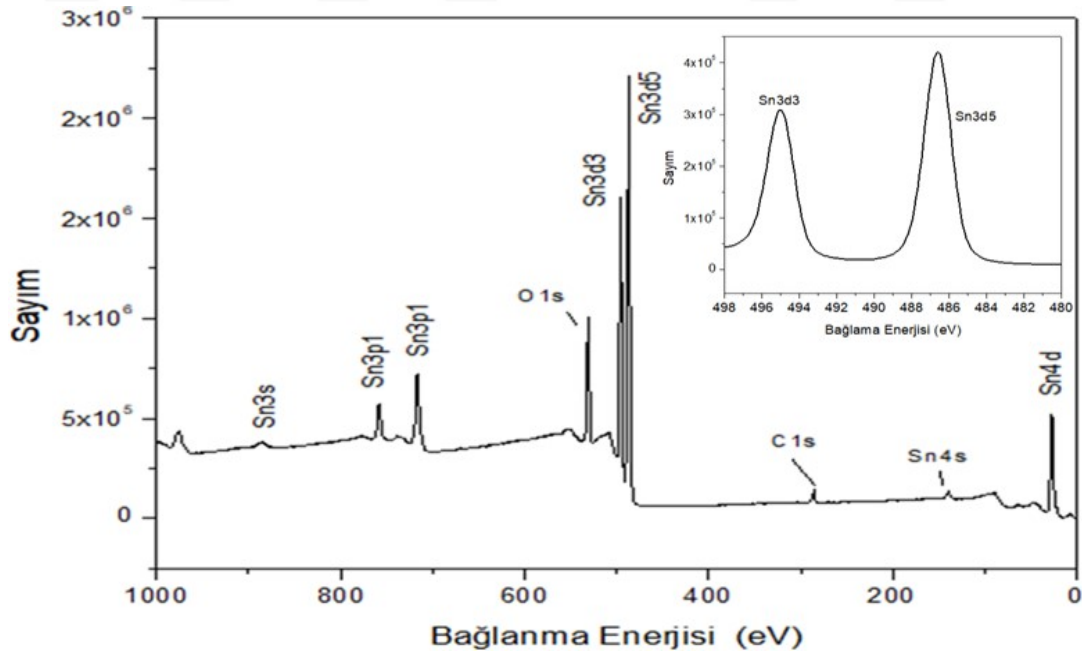
4.3.2 Elementel Analiz (XPS)

Laboratuvarda oluşturulan pelet ve ticari olarak satın alınan target malzeme ile üretilen katkısız ve rutenyum, antimon ve vanadyum katkılı kalay oksit filmlerin (Şekil 4.16, 4.17, 4.18, 4.19, 4.20) XPS (X-ışınları foton spektroskopisi) element analizi spektrometrede 1000 eV, Al K α radyasyonu kullanılarak elde edilmiştir.

Tüm bu filmlerin elementlerin yüzey kimyasal bileşimini ve oksidasyon durumlarını belirlemek için X-ışını fotoelektron spektroskopisi ölçümleri yapılmıştır.

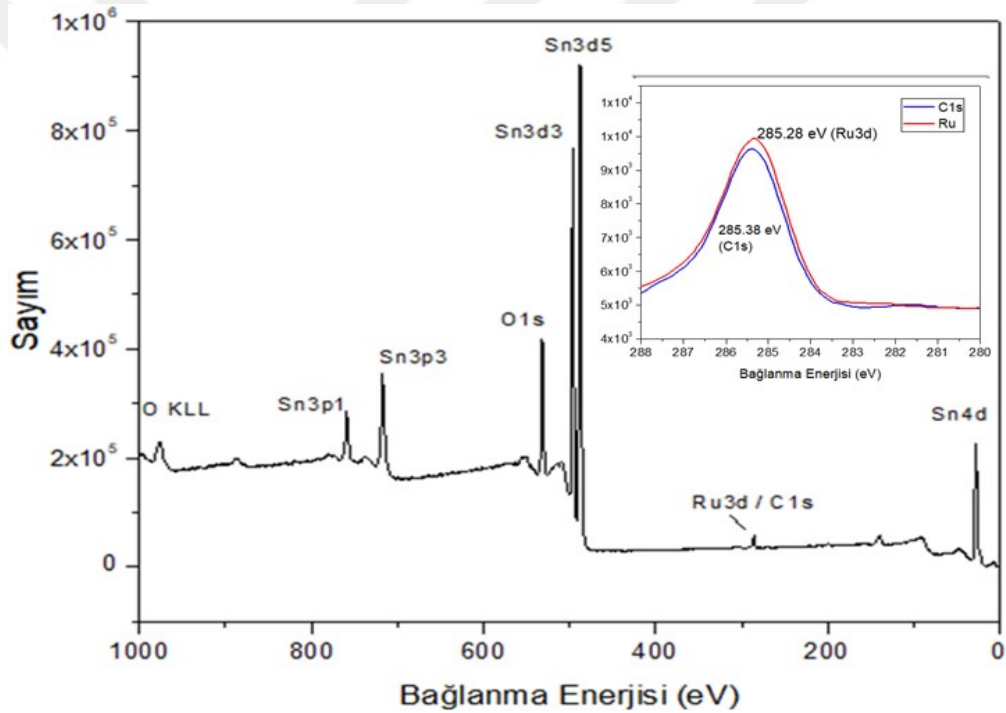


Şekil 4.16 Ticari olarak satın alınan katkısız kalay oksit target kullanılarak üretilen 200 nm SnO₂ film XPS analizi



Şekil 4.17 Laboratuvar koşullarında üretilen katkısız kalay oksit pelet kullanılarak üretilen 200 nm SnO₂ film XPS analizi

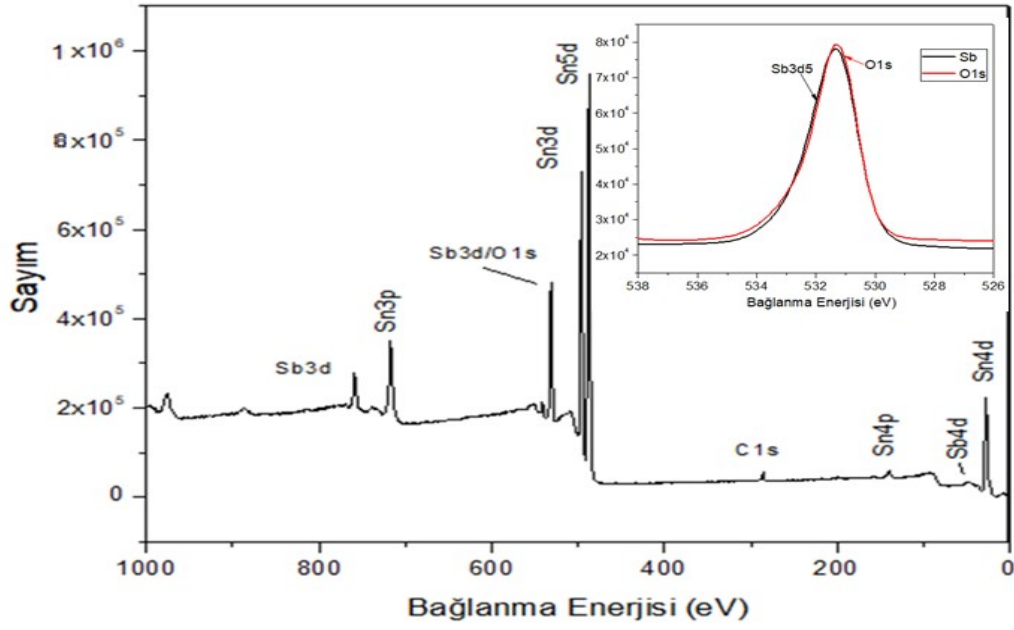
Ticari olarak satın alınan target kullanılarak üretilen 200 nm SnO₂ film XPS analizi Şekil 4.16 da gösterilmiştir. Sonuç analiz edildikten sonra, katkısız kalay oksit'e ait Sn, C ve O elementleri olduğu belirlenmiştir. Sn3d5/2 (486,6 eV), O1s (531,08 eV) ve C1s (285,84 eV) (Sn metal-oksit) yapıları gözlenmiştir. Literatürde saf kalay (Sn) ve kalay oksit (SnO₂) için bağlanma enerjisi (BE), 284,8 ile 285,2 eV arasında bildirilmiştir. Laboratuvar koşullarında oluşturulan katkısız kalay oksit pelet kullanılarak üretilen 200 nm SnO₂ filmlerin XPS analizi ise şekil 4.17'de gösterilmiştir. Analiz sonucu, katkısız kalay oksit'e ait Sn, C ve O elementleri olduğu belirlenmiştir. Sn3d5/2 (487,4 eV), O1s (531,85 eV) ve C1s (285,94 eV) değerleri görülmüştür.



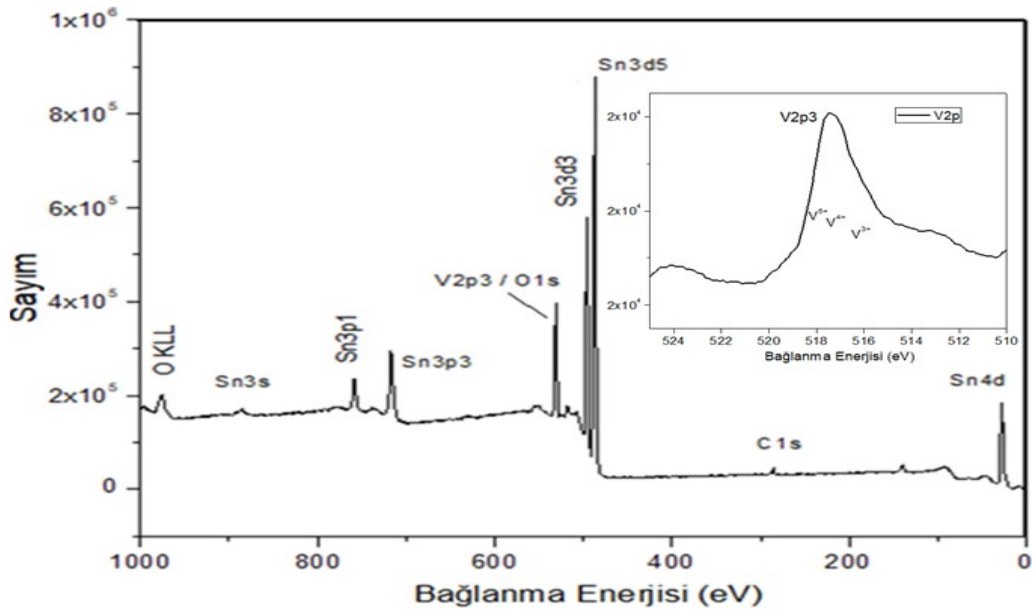
Şekil 4.18 Rutenyum katkılı SnO₂ filmlerin XPS elementel analiz grafiği

Rutenyum katkılı SnO₂ filmlerin XPS elementel analiz grafiği Şekil 4.18'de görülmektedir. Bu filmin elementel analizine bakıldığında fotoelektron pikleri sırasıyla Ru3d (285,28 eV) ve C1s (285,38 eV) değerleri için çakıştığı görülmüştür. Burada C1 piki, katkısız olan filmlere göre daha düşük BE'e sahiptir. Antimon katkılı SnO₂ filmlerin XPS elementel analiz grafiği Şekil 4.19'da verilmiştir. Sb elementi de Ru ile benzer davranış göstermiş, O1s ile çakışmıştır. Bu filmin elementel analizine

bakıldığında fotoelektron pikleri sırasıyla Sb3d (531,35 eV) ve O1s (531,28 eV) değerleri olduğu görülmüştür. Analiz sonucunun tespit edildiği, Sb ve O elementlerinin antimonlara ait olduğu tespit edildiğine dikkat edilmelidir. Vanadyum katkılı SnO₂ filmlerin XPS elementel analiz grafiği Şekil 4.20’de verilmiştir. Bu filmin elementel analizine bakıldığında V2p (517,4 eV) fotoelektron pik değerleri olduğu görülmüştür.



Şekil 4.19 Antimon katkılı SnO₂ filmlerin XPS elementel analiz grafiği



Şekil 4.20 Vanadyum katkılı SnO₂ filmlerin XPS elementel analiz grafiği

Bütün bu filmlerin elementel analizinde görülen karbonun (C), yüzeyde bir kirlenme sonucu hidrokarbon bileşikleri şeklinde (standart olarak görülmektedir) oluştuğu sonucuna varabiliriz. Filmlerin değerlik bandları (Sn3d ve O1s, C1s, V2p, Ru3d, Sb5d) bağlanma enerjileri Tablo 4.3'te listelenmiştir. Tabloda her katkı için filmlerin element analizi sonuçları tespit edilmiştir.

Tablo 4.3 Katkısız ve katkılı filmlerin XPS element analizi sonuçları

Filmlerin XPS Analizi (eV)	Sn3d _{3/2}	Sn3d _{5/2}	V2P	Ru3d	C1s	Sb3d	O1s
Tic. katkısız SnO ₂	495,05	486,60	-	-		-	
Lab. katkısız SnO ₂	495,75	487,45	-	-		-	
V-katkılı	496,01	487,20	517,40	-		-	
Ru-katkılı	495,75	487,95	-	285,28	285,38	-	
Sb-katkılı	496,33	487,15	-	-		531,35	531,28

Tüm bu filmlere ait grafiklerde katkılara bağlı olarak, katkıların orbitallerinin bağlanma enerjileri görülmüştür. XPS tarama spektrumlarından Sn, O, C ve V, Ru ve V'nin katkılı ve katkısız türlerin temel elementlerinin varlığı XPS spektrumlarından kolayca görülebilir. Bu sonuçlar, katkılı SnO₂ filmlerinde, katkı elementlerinin varlığının kanıtı olarak sonuçlandırılabilir. Tüm filmler için oldukça düşük Sn3d seviyelerinde, yer alan iki simetrik spin-yörünge çiftinin Sn3d_{3/2} ve Sn3d_{5/2} piklerinin 496 ve 487 eV enerjilerinde olduğu görülmüştür ki bu sonuç; tetragonal yapıda olan SnO₂'e (Sn⁴⁺) tekabül eder. Her iki çekirdek seviyeleri arasındaki fark 9 eV civarında olduğu gözlemlenmiştir. XRD sonuçlarından tespit edilen tetragonal rutil faz sonuçları ile tutarlıdır.

Tüm film örneklerin grafiklerinde aynı görülen olan O1s seviyesinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarından 531 eV civarı bir bağlanma enerjisinde bir pik noktası vermektedir. Bu pikler, SnO₂ içinde Sn-O'ya ve hidroksil grubu (C-O-C) 'ye atfedilebilir. Katkısız örnekle karşılaştırıldığında, veriler, katkıların Sn3d bağlanma enerjileri üzerindeki etkisini açıkça göstermektedir. Bu katkılar, SnO₂ yarıiletken Fermi seviyesini değiştirebildiği anlamına gelir. Sb, V katkıları fermi seviyesini donör olarak yukarı taşır. Ru katkısı Fermi seviyesini alıcı olarak aşağıya taşır. Katkı elementlerinin (Sb, Ru ve V) bağlanma enerji durumları, Sb3d, V2p ve Ru3d için sırasıyla, 531,35 eV, 517,4 eV ve 285,28 eV değerindedir. Bu katkı maddeleri, kalay

oksit filmlerinde kusurlardır. Katkı maddesinin kimyasal değeri Sn _IV'den büyükse, bu bir donördür, aksi takdirde bir alıcıdır.

Katkılı ve katkısız kalay oksit ince filmlerde görülen elementlerin referans bağlanma enerjileri (BE) için:

<https://xpssimplified.com/elements/tin.php>;

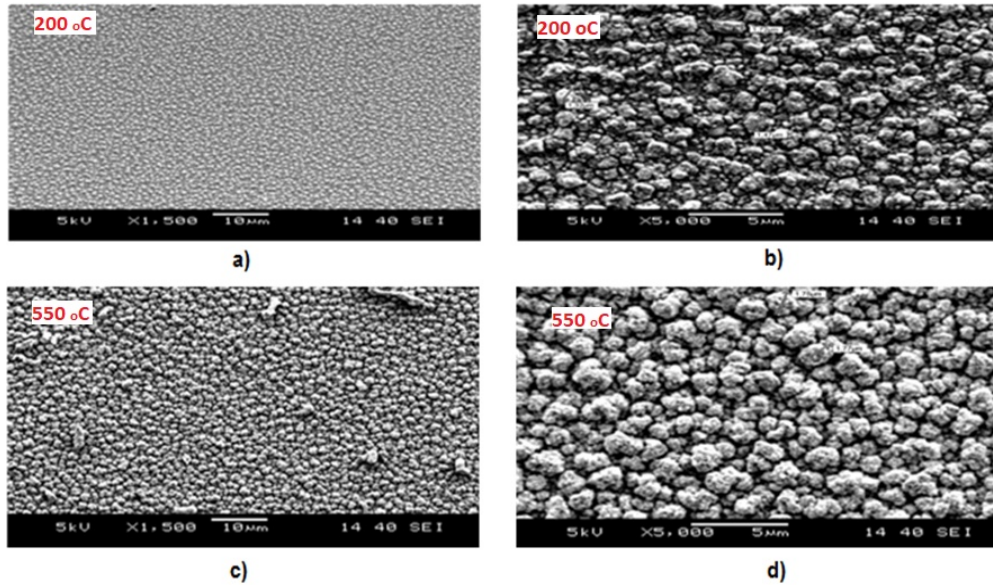
<https://xpssimplified.com/elements/vanadium.php>;

<https://xpssimplified.com/elements/ruthenium.php>;

<https://xpssimplified.com/elements/antimony.php> internet adreslerine başvurulabilir.

4.3.3 Yüzey Morfolojisi Analizi (SEM ve AFM)

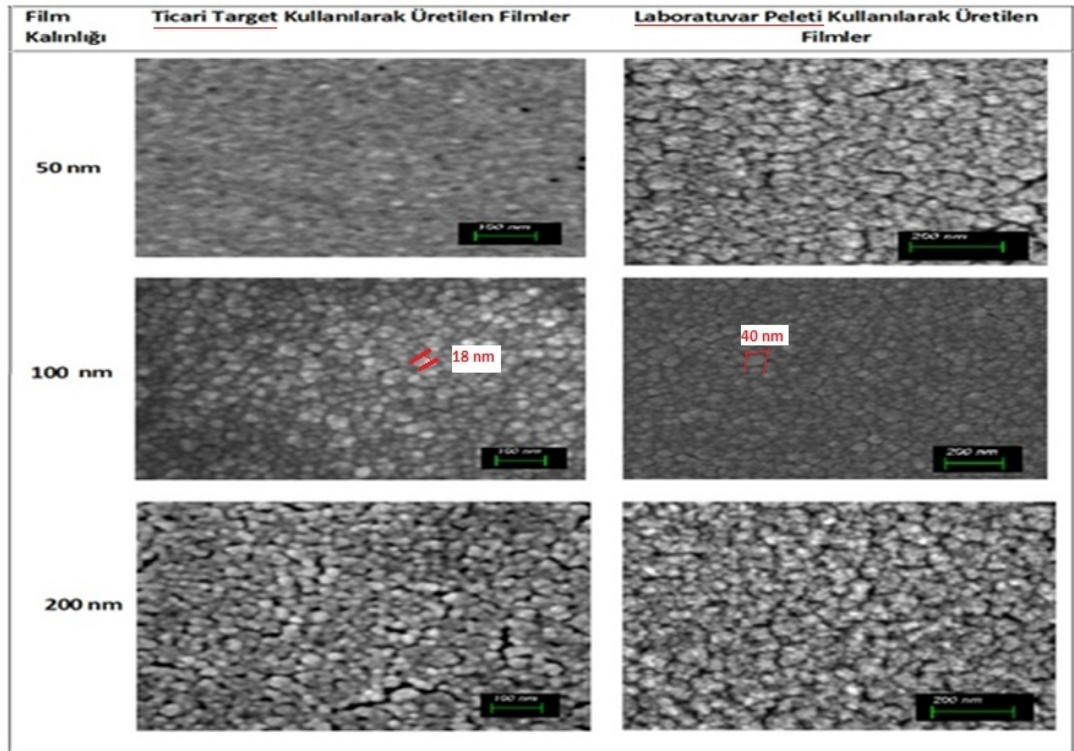
Ticari olarak satın alınan target malzeme ve laboratuvar şartlarında oluşturulan pelet ile üretilen katkısız ve rutenyum, antimon ve vanadyum katkılı kalay oksit filmlerinyüzey morfolojisini ve film yapısını incelemek üzere SEM Analizi yapılmıştır. AFM görüntüleri ile iki boyutlu yüzey morfolojisi ve yüzey pürüzlülüğü tespit edilmiştir. Taranan alan 2x2 μm ve 5x5 μm boyutundadır.



Şekil 4.21 200 °C de ısıtılmış Sn filmlerin a)x1500 b) x5000; 650 °C de oksidasyon ısıtılmış işlem sonrası Sn'den SnO₂'e dönüşen filmlerin c) x1500 d) x5000 SEM analiz sonuçları

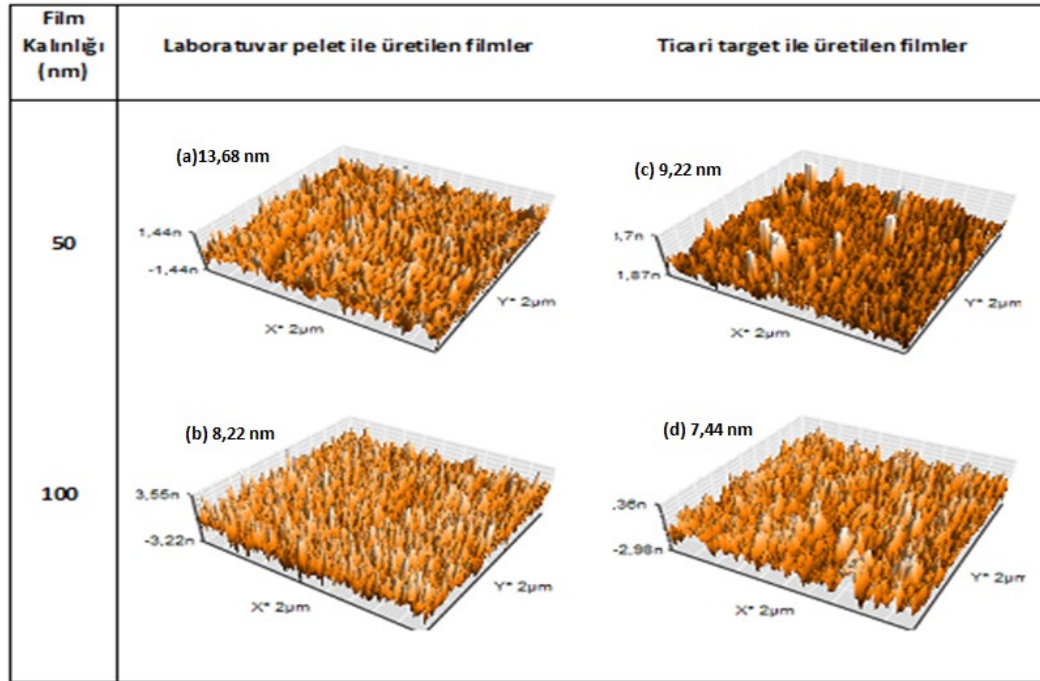
DC Sputter yöntemi ile üretilen kalay (Sn) ince filmlerin iki aşamalı oksidasyon işlemi görmüş yapılarının SEM görüntüsü şekil 4.21’de görülmektedir. 200 °C ısıtma işlemi yapılan ince filmin (Şekil 4.21 a ve b) x1500 ve x5000 büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri ve 650 °C’de tavlama ısıtma işlemi yapılan ince filmin (Şekil 4.21 c,d) x1500 ve x5000 büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri alınmıştır. Kalay filmin tane büyüklüğü kalay oksite dönüştüğü sıcaklıkta, tavlama sıcaklığı artışı ile büyümüştür. Taneler homojen olarak dağılmış ve 200-1000 nm aralığında olduğu görülmüştür.

50, 100 ve 200 nm kalınlıklara sahip sırasıyla, ticari target ve laboratuvar ortamında üretilmiş olan pelet ile üretilen katkısız kalay oksit filmlere ait SEM görüntüleri Şekil 4.22’de verilmiştir. Filmler arasında tane büyüklüğü ve yüzey görünümleri bakımında fazla bir fark görülmemiştir. 100 nm kalınlıklı SEM görüntüsünde ticari target ile üretilmiş filmlerin 10-20 nm tane büyüklüğü dağılımı görülürken, 200 nm kalınlıklı SEM görüntüsünde laboratuvar pelet ile üretilmiş filmlerin 20-40 nm tane büyüklüğü dağılımı görülmüştür. Tane boyutları tüm filmler için 10-40 nm aralığındadır.



Şekil 4.22 Farklı kalınlıklara sahip sırasıyla, 50, 100 ve 200 nm ticari target ve laboratuvar ortamında üretilmiş olan katkısız kalay oksit filmlerin SEM görüntüsü

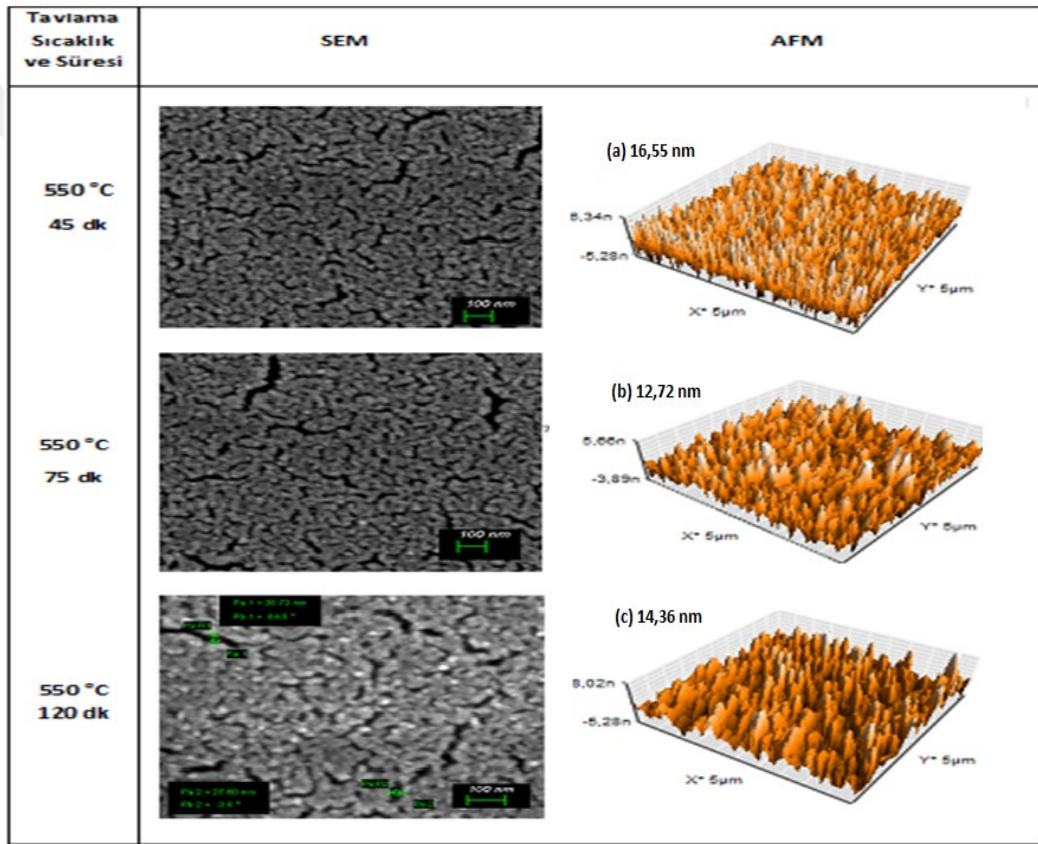
Şekil 4.23'te ise sırasıyla ticari ve laboratuvar üretimi olan targetlerden oluşturulan 50 ve 100 nm kalınlıkta ki SnO₂ ince filmlerin AFM görüntüleri yer almaktadır. Yüzey pürüzlülüğünü değerlendirmek için temas modunda 2 µm x 2 µm'lik bir alan taranmıştır. Film örneklerinin tarama alanına göre, tüm filmlerin görüntüleri hemen hemen aynı topografyayı gösterdiği yani yüzey topoğrafyasının kalınlığa çok bağlı olmadığı sonucu çıkarılmıştır. Yüzey pürüzlülük değerleri laboratuvar ortamında oluşturulan peletlerden üretilen 50 nm kalınlıktaki filmler için 13,68 nm, 100 nm kalınlıkta ki filmler için 8,22 nm; ticari target ile üretilen filmlerin pürüzlülük değerleri 50 nm için 9,22 nm iken 100 nm için 7,44 nm arasında olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Yüzey pürüzlülük değerleri benzer sonuçlar vermiştir. Taneler düzgün ve homojen bir şekilde dağılmıştır.



Şekil 4.23 Ticari ve laboratuvar üretimi olan targetlerden oluşturulan 50 ve 100 nm kalınlıkta ki SnO₂ ince filmlerin AFM görüntüleri

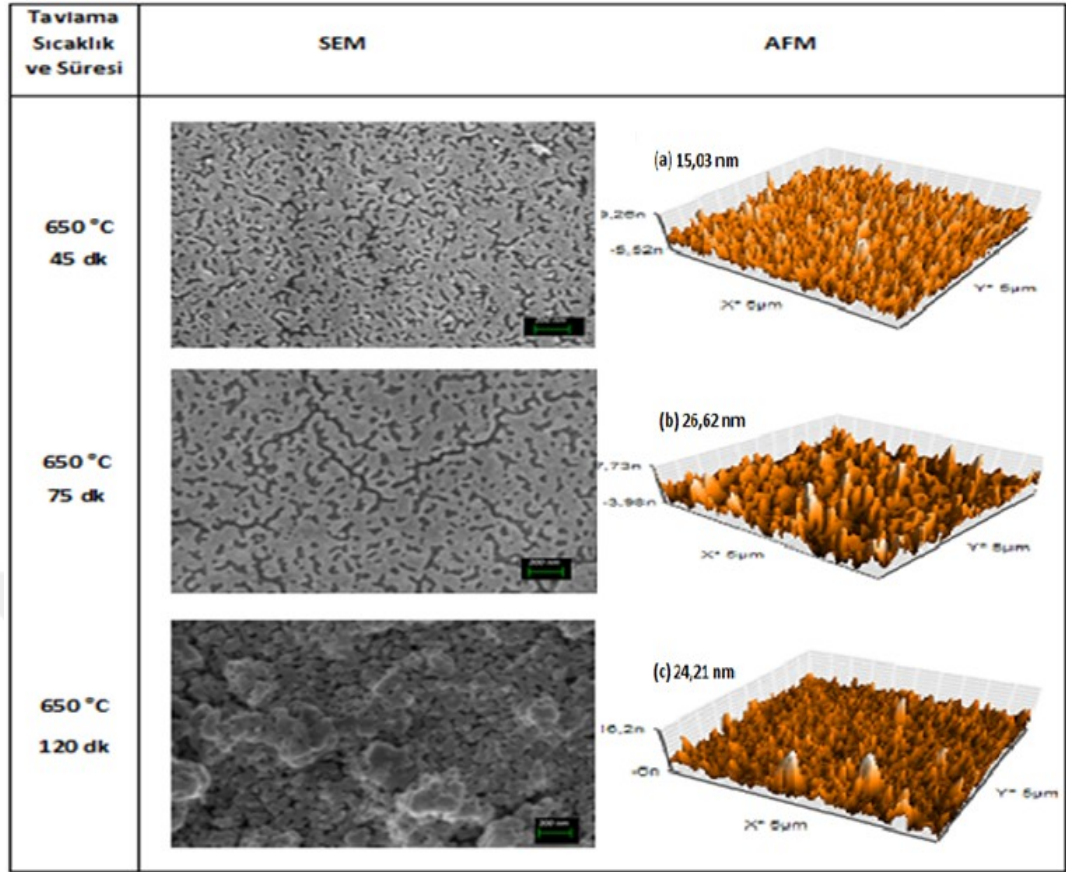
Şekil 4.24'te 550 °C ve Şekil 4.25'te 650 °C tavlama sıcaklığına, 45, 75 ve 120 dk sürelerine tabi tutulan 200 nm kalınlığındaki SnO₂ ince filmlerin yüzeylerinin yüksek büyütmelerde (>x150000) SEM ve AFM görüntüleri yer almaktadır. Tavlama işlemi sonrasında SnO₂ filminin AFM fotoğraflarını (5x5 µm²) sunulmuştur. Filmler, mikrometre ölçeğinde nispeten yoğun ve homojen kristal taneler şeklinde

görülmektedir. AFM fotoğrafın gösterdiği bu tanelerin boyutu, malzeme tabakasının kalınlığına yakındır. Atomik kuvvet mikrografları, bu filmlerdeki parçacık dağılımının üniform olduğunu göstermektedir. Bu filmlerde tavlama sıcaklıklarının ve sürelerin artışıyla bir pürüzlülüğün arttığı bulunmuştur. Şekil 4.24 te 550 °C sıcaklıkta tavlama işlemi gören 200 nm kalınlıkta ki filmler için yüzey pürüzlülüğü değerleri sırasıyla 12-16 nm arasındadır. Şekil 4.25 te 650 °C sıcaklıkta tavlama işlemi gören filmler için yüzey pürüzlülüğü değerleri sırasıyla 45, 75 ve 120 dk için 15-26 nm aralığındadır.



Şekil 4.24 550 °C ısıtma işlem sıcaklık ve 45, 75 ve 120 dk sürelerinde tavlama işlemine tabi tutulan 200 nm kalınlığındaki SnO₂ ince filmlerin SEM ve AFM incelemesi

Ayrıca Şekil 4.24 ve 4.25 SEM görüntüleri incelendiğinde her iki sıcaklıkta tavlama işlemi gören filmlerin yoğun filmler olduğu görülmektedir. Ayrıca tavlama işlem ve süresinin kalay oksit ince filmin yüzey morfolojisi üzerinde önemli bir etkisi olduğu bulunmuştur. Tavlama sıcaklığı ve süresi arttıkça tanelerde kabalaşma ve yüzey pürüzlülüklerinde artış görülmüştür.



Şekil 4.25 650 °C ısıtıl işlem sıcaklıkta ve 45, 75 ve 120 dk sürelerinde tavlama işlemine tabi tutulan 200 nm kalınlığındaki SnO₂ ince filmlerin SEM ve AFM görüntüleri

Tavlama sıcaklığı 550 °C'den 650 °C'e çıktıkça tane boyutu kademeli olarak artmaktadır. Tavlama sıcaklığı 550 °C olduğunda, ortalama tane boyutu yaklaşık 20nm iken, 650 °C 'a çıkarıldığında, tane boyutu daha küçük tanelerin birleşmesiyle birlikte yaklaşık 100nm civarı ve/veya üstüne yükselmiştir. Yani yüksek tavlama sıcaklıklarında, büyük parçacıkların iki veya daha fazla küçük parçacık tarafından oluşturulduğu görülmüştür. Dolayısıyla, SEM sonuçları ile XRD sonuçlarının uyumlu olduğu sonucuna varılabilir. Aynı sıcaklıkta tavlama sürelerinin artışı, tane büyümesinde çok önemli bir artış göstermemiştir. Ancak 650 °C sıcaklıkta 120 dk süreyle tavlanan filmler için SEM görüntüleri (Şekil 4.25), artan tane büyümesi ile daha iyi yüzey pürüzlülüğü göstermiştir. SEM görüntülerinden elde edilen sonuca göre bu sıcaklık ve sürede yüzey pürüzlülüğünün artışının yanı sıra daha büyük kristalitelerin oluşması dolayısıyla kayda değer bir SnO₂ konsantrasyonunda artış sağlamaktadır.

Katkısız SnO₂ filmlerinde tane büyüklüğünün azalması ve tavlama sonrasında tane boyutunun artması, gaz algılama özelliklerini geliştirir. Örneğin, ince dağınık fazın varlığı, metal oksit filmlerin yapısının dengesizliğinin bir nedeni olabilir. Tavlama işleminden sonra parçacıkların dağılımının daha tutarlı ve boyutunun daha büyük olduğunu görülmektedir çünkü tavlama işlemi sırasında, filmin atomları yeteri kadar enerji alır, böylece atomların konumu değişir ve yeniden kristalleşme meydana gelir. Filmin yoğunluğu ve homojenliği tavlama sonrasında iyileşir. Tavlama ile birlikte, filmler üzerine SEM analizi yapılması sonucu, tavlama sonrası saf kalay dioksit filmlerine ilişkin derin bir morfolojik modifikasyonu ortaya çıkarmıştır. Film morfolojisindeki bu güçlü değişimin nedenlerini kristalit formundaki mevcut değişikliklerin tane büyüklüğünün tanelerin birleşmesiyle bağlantılı bir değişimin sonucu olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte, tanelerin bir araya gelmesinden sonra, aglomeraların oluşturulmasından sonra, yeni şekillerinin daha büyük boyutlarda olduğu görülmektedir. Şekil 4.24 ve 4.25'te görüldüğü gibi, SnO₂ filmlerinin morfolojisi tavlandıktan sonra, incelenen tüm filmler için benzer görüntü elde edilmiştir.

Genel olarak, SEM görüntülerinden görülebileceği gibi, tüm filmler çok iyi morfolojiye sahip olmasalar da, oldukça yoğun, iyi kristalize edilmiş elipsoidal ve küresel taneler şeklinde ve çok az çatlak ve gözeneklerden oluşturulmuş oldukça homojen ve düzgün bir kristalin kalitesi sergilemiştir.

SEM ve AFM sonuçları, SnO₂ ince filmlerin başarılı bir şekilde oluşturulduğunu göstermektedir. Şekil 4.24 ve şekil 4.25'te, SnO₂ ince filmler nispeten yumuşak görünmektedir, ancak bazı yerlerde film yüzeyinde bazı çatlaklar görülmüştür. Tane boyutu, Scherer'in formülü kullanılarak hesaplanan tane boyutları ile (5-20) uyumludur. Tüm filmlerin morfolojisi, bir kalay dioksit olan biraz çatlak ve gözenek içeren küresel şekilli yapıyı göstermiştir.

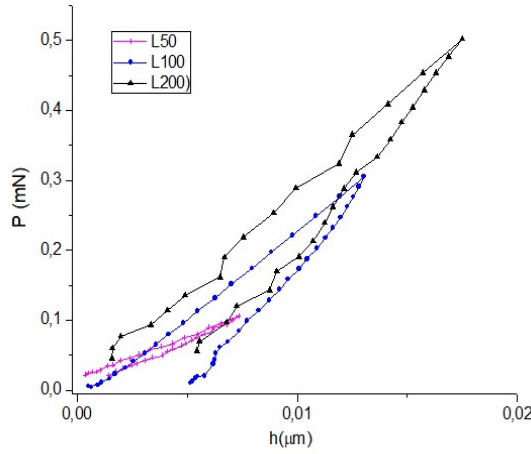
4.3.4 Mekanik Özellikler

Uygulanan indentasyon yükü (P), penetrasyon derinliği (h), sertlik (H) ve elastikiyet (Young's) modülü (E) değerleri, silisyum altlıklar üzerinde laboratuvar koşullarında üretilen target ve ticari olarak satın alınmış olunan target kullanılarak Sputter kaplama cihazlarında farklı kalınlıkta katkısız ve katkılı SnO₂ ince filmlerin mekanik testleri yapılmıştır. 550 °C derecede tavlama işlemi görmüş laboratuvar üretimi katkısız SnO₂ targetten biriktirme-sputter yoluyla üretilmiş 50, 100 ve 200 nm kalınlıktaki SnO₂ ince filmler sırasıyla (L50, L100 ve L200); vanadyum, antimon ve rutenyum katkılı 200 nm kalınlıktaki SnO₂ ince filmler sırasıyla (V-Sn200, Sb-Sn200 ve Ru-Sn200); saf SnO₂ ticari target ile üretilen 50, 100 ve 200 nm kalınlıktaki SnO₂ ince filmler sırasıyla (T50, T100 ve T200); saf Sn ticari target ile üretilen ve oksidasyon ile SnO₂'e dönüştürülen 200 nm kalınlıktaki SnO₂ ince film (S200) için nanomekanik ölçüm için nanoindentasyon testi gerçekleştirilmiştir.

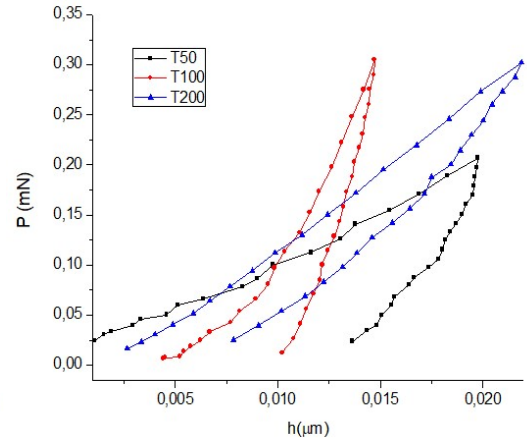
Nanoindentasyon testleri, kaplama kalınlığının %10-15 arasında indenter batma derinliği baz alınarak 0,1; 0,2; 0,3 ve 0,5 mN gibi düşük yükler altında gerçekleştirildi. Numuneler 0,0073 - 0,0318 µm arasında değişen farklı penetrasyon derinliklerinde ölçüldü. Tüm örneklerin kaplamalarının sertliği ve elastikiyet modülü sonuçları ve her bir numuneye uygulanan indentasyon yükü (mN) ve batma (penetrasyon) derinliği (µm) Tablo 4.4'te gösterildiği gibidir.

Tablo 4.4 Ticari target ve deneysel olarak üretilen peletler kullanılarak 50, 100 ve 200 nm kalınlıkta üretilen ince filmlerin sertlik ve elastite değerleri

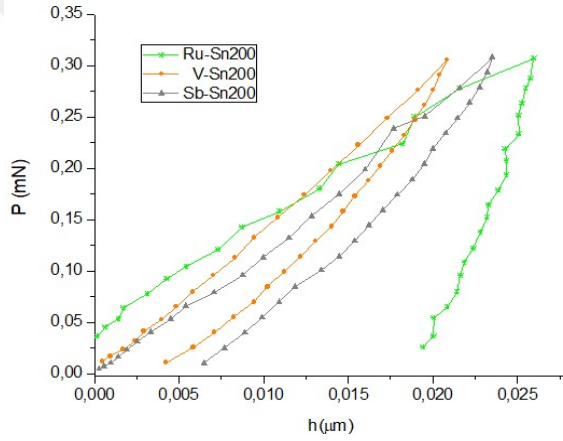
NUMUNELER		Kalınlık (nm)	P (mN)	h (µm)	H (GPa)	E (GPa)
Lab. Target ile üretilmiş filmler (SnO ₂)	L 50		0,1	0,0073	31,46±7,11	1150,51±141,80
	L 100		0,3	0,0130	21,70±2,63	867,98 ± 75,02
	L 200		0,5	0,0205	10,58±4,71	724,71±138,33
Ticari target ile üretilmiş filmler (SnO ₂)	T 50		0,2	0,0086	29,38±8,22	1078,07±202,91
	T 100		0,3	0,0147	26,06±8,81	1052,97±194,02
	T 200		0,3	0,0218	17,31±4,30	819,86±121,51
Lab. Target ile üretilmiş katkılı SnO ₂ filmler	Vanadyum	V-Sn200	0,3	0,0208	41,07±7,82	553,07±139,61
	Rutenyum	Ru-Sn200	0,3	0,0259	21,73±4,43	460,06±211,45
	Antimon	Sb-Sn200	0,3	0,0235	23,93±8,04	482,00±212,43
Sn filmden üretilmiş SnO ₂ filmler		S200	0,3	0,2167	35,06±5,40	333,01±167,66



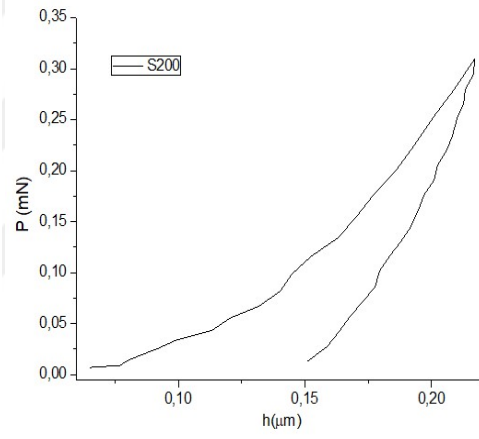
a)



b)



c)



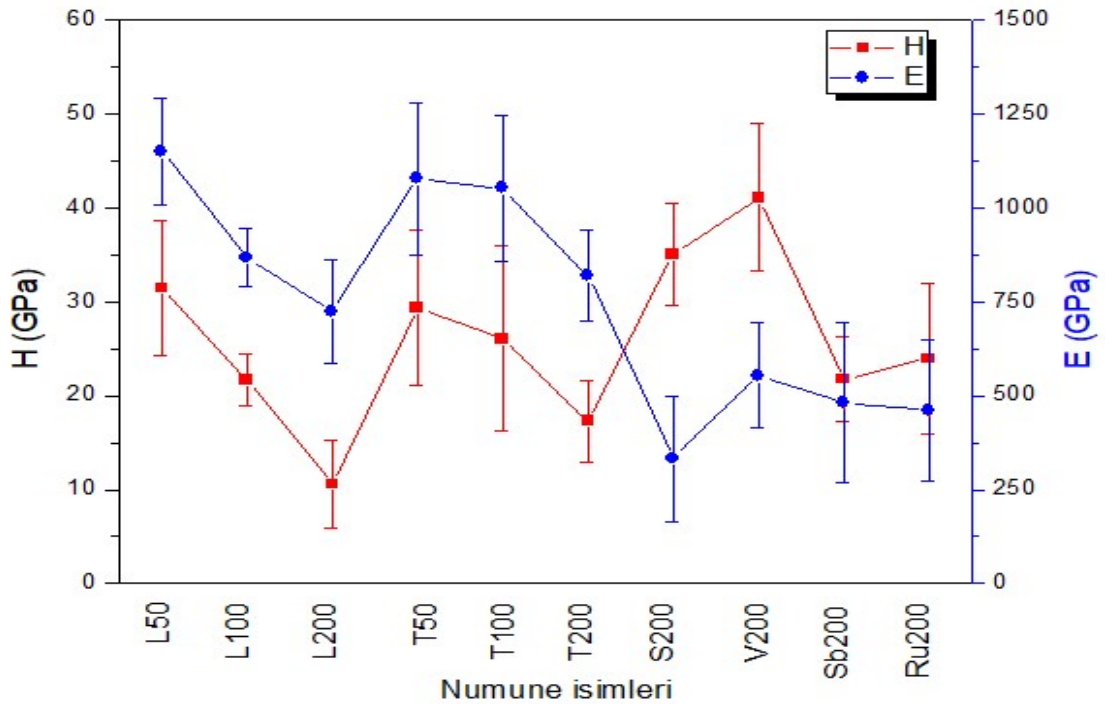
d)

Şekil 4.26 50, 100 ve 200 nm kalınlıkta ki vanadyum (V), antimon (Sb), rutenyum (Ru) katkı ve katkısız SnO₂ filmlerin yük P (mN) ve derinlik, h (μm) ortalama eğrileri a) Laboratuvar üretimi target kullanılarak oluşturulmuş katkısız filmler b) Ticari target kullanılarak oluşturulmuş katkısız filmler c) Laboratuvar üretimi target kullanılarak oluşturulmuş rutenyum, antimon ve vanadyum katkı filmler d) Kalay filmlerden dönüştürülmüş kalay oksit filmler

Şekil 4.26'da tüm örneklerin her bir kalınlığı için ayrı ayrı yük(P)/derinlik(h) eğrileri elde edilmiş ve grafik olarak sunulmuştur. Şekil 4.26 eğrilerinden genelde, yükün artması ile penetrasyon derinliğinde bir artış gözlenmiştir ve bura elastoplastik davranış görülmüştür. Bu sertlik ve elastisite değerlerinin normalde görülen makro vickers sertlik değerlerine kıyasla yüksek çıkması, nano boyutlarda dislokasyonların, hata ve kusurların azlığı nedenine dayanır.

Nanoindentasyon sonuçlarının değerlendirilmesi üzerine, ticari target ile üretilmiş olunan T50, T100 ve T200 kodlu örnekler, mekanik özellikler olarak yüksek sertliğe ve elastikiyet modülüne sahiptir. Diğer taraftan vanadyum katkılı 200 nm kalınlığında ki numunenin sertlik değeri diğerleri ile karşılaştırıldığında en yüksek olduğu görülmüştür. 200 nm kalınlığa sahip katkılı ve katkısız örnekler arasında katkılı örneklerin sertliği diğerlerine kıyasla yüksek çıkmıştır.

Bu sonuçlar, Tablo 4.4 v Şekil 4.27’de gösterilmiştir. Sertlik değerleri, $H = 10,580 - 41,076$ GPa arasındadır ve standart sapma % 9 civarındadır. Mekanik açıdan dayanıklı malzemeler olduğu tespit edilmiştir. Elastisite modülleri 300-1200 GPa arasında ve standart sapma %25 civarında görülmüştür. Yüzeyden itibaren indenter derinliği arttıkça elastisite modülü azalmıştır. Yine de elastisite modülü katkılı örneklerde daha düşük çıkmıştır. Katkılı ince film örneklerden elde edilen elastisite modül sonuçları birbirine yakındır.



Şekil 4.27 50, 100 ve 200 nm kalınlıkta ki vanadyum (V), antimon (Sb), rutenyum (Ru) katkılı ve katkısız SnO_2 filmlerin nanoindentasyon analizi sonucu elde edilen sertlik, H (GPa) ve elastisite modülü, E (GPa) grafiği

4.3.5 Elektriksel Ölçüm Analizi

4.3.5.1 Band Gap

Bilindiği gibi SnO₂ bir yarıiletkenidir. Band gap aralığı yaklaşık 3,6 eV civarındadır. Yarıiletkenlerin bant yapısının belirlenmesinde basit bir metot olarak soğurma spektrumundan faydalanılır. Soğurma yöntemiyle materyalin yasak enerji aralığını bulmak için $(\alpha h\nu)^m \sim h\nu$ değişimi grafiği çizilir. Değişimin lineer olduğu kısmına karşılık gelen doğrunun $h\nu$ eksenini kestiği noktanın enerji değeri, o materyalin yasak enerji aralığının değerini verir.

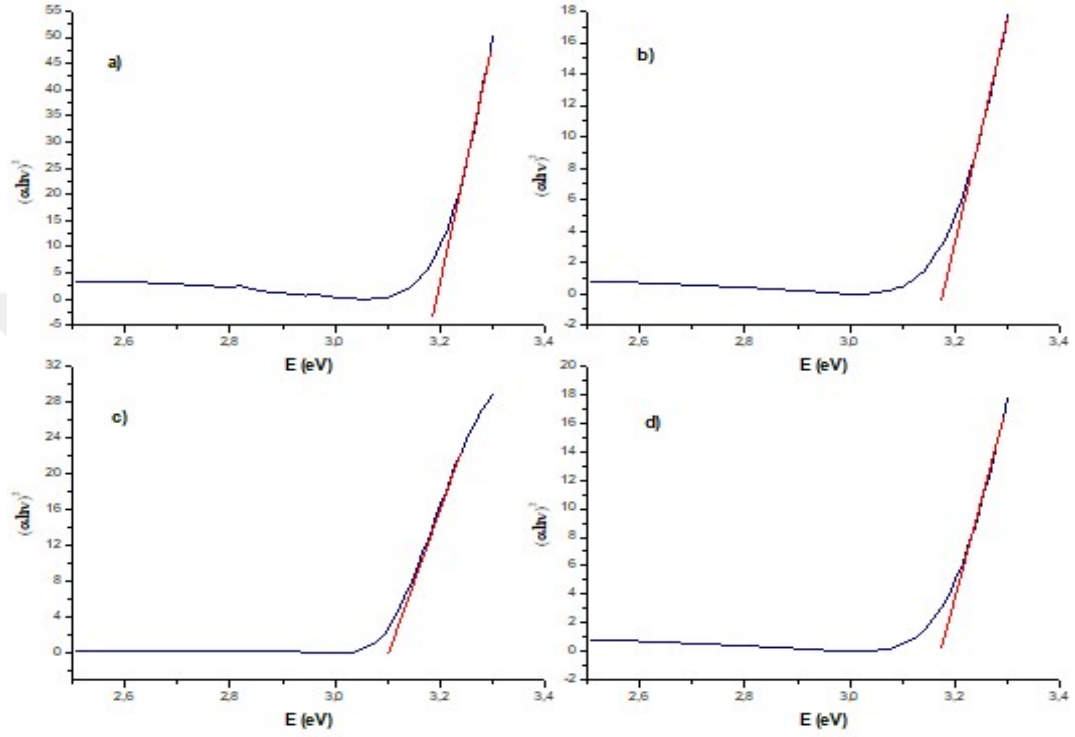
Bu çalışmada, katkısız ve katkılı olarak üretilen SnO₂ ince filmlerinin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinde optik soğurma yöntemi kullanılmıştır. 200nm kalınlıkta ki dört numuneden oluşan rutenyum, antimon ve vanadyum katkılı ve katkısız SnO₂ ince filmlerin band gap (eV) ölçümler sonucunda hesaplanarak elde edilen değerleri ve grafiği sırasıyla, Tablo 4.5'te ve Şekil 4.27'de yer almaktadır.

Tablo 4.5 Katkılı ve katkısız kalay oksit ince filmlerin band gap (eV) hesabı

Numune	Band Gap hesabı	Band Gap (eV)
a. Ru/SnO ₂	$y=1,04287-2,7506$	3,19 eV
b. Sb/SnO ₂	$y=1,0482-2,76622$	3,16 eV
c. V/SnO ₂	$y=0,90361-2,34473$	3,08 eV
d. SnO ₂	$y=0,8271-2,10352$	3,17 eV

Tablo 4.5'te 200 nm kalınlıkta rutenyum katkılı, antimon katkılı, vanadyum katkılı ve katkısız kalay oksit ince filmlerin band gap (BG) aralıkları sırasıyla, 3,19 eV, 3,16 eV: 3,08 eV ve 3,17 eV olarak bulunmuştur. Bu sonuçlardan, filmlerin direkt enerji bant aralığına sahip oldukları görülmüştür. Bu sonuç, elde edilen kaplamaların yarıiletken özellikte olduğunu göstermektedir. Ayrıca kalay oksit'in teorik değerinden daha düşük olan bu değerlere tavlama sıcaklığının etkisinin olduğu düşünülmektedir. Saipriya ve arkadaşlarının (2011) yayınlamış oldukları makalede filmlerin tavlama sıcaklıklarının artışıyla birlikte band gap (eV) değerlerinin azaldığını öne sürmüşlerdir.

Şekil 4.28 grafiğine göre, bant boşluğunun, tavlama ile 3-3,1 eV aralığına azaldığı hesaplanmıştır. Tavlanmış filmler için tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Tavlama ile birlikte oksijen açıklıklarının ortadan kaldırılmasının yanı sıra, tavlama aynı zamanda arayer oksijen atomlarını da lokalize etmiştir.



Şekil 4.28 200 nm kalınlıkta üretilen katkılı ve katkısız SnO₂ ince filmler band gap grafiği ve hesaplamaları a) Ru-SnO₂ b) Sb-SnO₂ c) V-SnO₂ d) Katkısız SnO₂

İndüklenen oksijen geçişleri, bant boşluğu bölgesinde ayrı bir kusur bandı oluşturur ve E_g değerinde azalmaya yol açar. Tavlama ile nanoyapıda SnO₂ tane boyutunun artmasına bağlı olarak bandgap enerjisi artışı gözlenir. Bununla birlikte literatür çalışmalarına bakıldığında SnO₂ ile karşılaştırıldığında SnO'nun (2,5-3,0 eV) nispeten düşük bant aralığı nedeniyle, SnO'nun oluşumu, bant boşluğu enerjisinin azalmasından da sorumlu olabileceği ön görülmüştür fakat XRD sonuçlarında filmlerde SnO oluşumu olmadığı görülmüştür.

BÖLÜM BEŞ

SONUÇLAR VE GELECEK PLANLARI

5.1 Genel Sonuçlar

Bu çalışmada, katkısız SnO₂ nanopartiküller sol-jel yöntemi ile ağırlıkça her biri %2,0 Ru-, Sb-, V-katkılı nanoyapılı SnO₂ partiküller çökeltme yöntemi ile sentezlenmiştir. Katkısız ve katkılı SnO₂ nanopartikülleri, 373–1223 K sıcaklık aralığında kalsinasyon işlemi görmüş ve elde edilen nanopartiküllerin karakterizasyon incelemeleri yapılmıştır. Bu çalışmadan edinilen bulgular şöyle özetlenebilir:

1. XRD faz analizi ile yapılan çalışmalar, sol-jel yöntemi ile hazırlanan katkısız SnO₂ ve çökeltme yöntemi ile hazırlanan katkılı kalay oksit nanopartiküller için kalay oksit'in tek faz rutil tip yapısını (tetragonal) ve yapının polikristalin olduğunu ortaya koymuştur. Bu oksit fazın oluşumunu FT-IR çalışmaları da desteklemiştir. FTIR spektrumları, Sn-O-Sn veya Sn-OH gerilme titreşimleri sırasıyla 800 ve 650 cm⁻¹ değerlerinde pikler göstermiştir. Burada ki titreşim pikleri Sn=O gerilme modlarını açıklamaktadır. SEM, nano boyutlu SnO₂ parçacıklarının farklı agregasyonunu göstermiştir. Scherrer yöntemi ile SnO₂ parçacık boyutu tayini ile parçacık bağlama ve aglomerasyon nedeniyle SEM görüntüleri ile parçacık boyutu tayini arasında fark vardır. DTA/TGA Termal analizi, karakterizasyonun yapıldığı azot atmosfere bağlı olarak çok ince SnO₂ tozlarının farklı spektral özelliklerini göstermiştir. Termal analiz ayrıca, yüksek kalsinasyon sıcaklığının kütle kaybı oluşturması nedeniyle başka yapısal değişiklikler meydana gelmediğini doğrulamaktadır. XRD ve SEM, katkılı ve katkısız kalay oksit nanopartiküllerin oluşumunun olduğunu göstermektedir.
2. Scherrer yöntemiyle elde edilen sonuçlara göre Sol-jel yöntemi ile hazırlanan katkısız ve katkılı kalay oksit nanopartiküllerin kristal boyutları 7-35 nm aralığında olduğu bulunmuştur. Bu partiküllerin kristal boyutu ve ortalama partikül boyut dağılımı, SEM görüntüleri ve ZETA Partikül Boyut Dağılım

grafiğinden yorumlandığında partikül bağlanması ve aglomerasyonu nedeniyle her ikisi arasında büyük bir fark olmadığını göstermiştir. Sb-katkılı SnO₂ nanopartiküllerinde tane boyut dağılımı dar bir boyut aralığında dağılım göstererek ortalama tane boyutu 171 nm elde edilmiştir. Bunun tersine Ru-katkılı SnO₂ nanopartiküllerinde tane boyut dağılımı daha geniş bir boyut aralığında dağılım göstererek ortalama tane boyutu 245 nm olduğu görülmüştür. Katkısız ve katkılı nanopartiküllerin BET sonuçlarına göre 17–44 m²g⁻¹ aralığında yüksek yüzey alana sahip oldukları görülmüştür. Bu sonuçlara bakılarak bu tozların peletizasyon uygulamalarında, sinterleme özelliklerini olumlu yönde arttırması beklenen bir sonuçtur. Tüm özellikler, nanoboyutta kalay oksit tozların uygulamalar için en iyi olabileceğini göstermektedir. Bu yöntem, diğer birçok katkılı nano boyutta kalay oksit tozları üretmek için de kullanılabilir olduğunu kanıtlamıştır. Bu çalışma, katkılı ve katkısız SnO₂ tozların yüksek kristallik gösterdiği ve ayrıca morfolojik araştırma sonucunda Ru, V ve Sb katkılı SnO₂ tozların partikül büyüklüğünün dağılımı ve tane büyüklüğü açısından, sinterleme özellikleri için uygun nano boyutta tozlar olduğunu ortaya koymuştur.

3. Çökeltme yöntemiyle hazırlanan tozlar, sol-jel yöntemi ile hazırlanan tozlara oranla kontrolsüz bir şekilde oluşturulmakta, bu da çökelmiş parçacıkların büyümesine ve aglomerasyonuna yol açmaktadır. Bu tozların üretimi için homojen çökeltme yönteminin veya CTAB sürfaktanı veya diğer sentez yöntemiyle üretiminin daha düşük boyutlara sahip tozlar elde edilebileceği tahmin edilmektedir.
4. Sol-jel yöntemi ve çökeltme yöntemleri kullanılarak katkılı ve katkısız SnO₂ nanokristaller başarıyla sentezlenmiştir. Ru, Sb, V katkılı ve katkısız SnO₂ nanopartiküllerin bu yöntemler ile üretimlerinin basit, düşük maliyetli ve seri üretim için uygun ve daha az zaman alıcı olduğu için kullanışlı ve özellikle büyük miktarlarda üretim için verimli yöntem oldukları anlaşılmaktadır. Hızlı, basit, kullanışlı olmaları, bu üretim yöntemlerini aynı zamanda endüstriyel ölçekte nanopartiküller için bir sentezleme yöntemi olarak uygulanabilir kılmaktadır.

5. Sol-jel yöntemi ve çöktürme yöntemleri ile toz üretimi, potansiyel sensör uygulamaları için makul ve ümit verici bir materyal olarak kabul edilebilir. Çünkü ince film kaplama endüstrisinde büyük miktarlarda üretim için uygun bir yöntemdir. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) tekniğinde kullanılan ve "Target" denilen Pelet formunun oluşturulması için bu nano partiküllerin kullanılması mümkündür (Medvedovski, Alvarez, Yankov ve Olsson, 2008). Sonuç olarak, bu sentez yöntemleri nano skalada tozların üretimi için düşük maliyetli, hızlı, basit, kullanışlı yöntemlerdir.
6. Katkılı ve katkısız SnO₂ peletlerin oksijenli ortamda 1500 °C sıcaklıkta 120 dk sinterleme sonrası % çekme ve % su emme özellikleri, bulk yoğunluğu ve 29,7 mN yük altında Vickers sertlik değerleri elde edilmiştir. Vickers değerleri GPa değeri cinsinden verilmiştir. Bulk yoğunluğunu hesaplamada Arşimet metodu kullanılmıştır. Katkılı ve katkısız kalay oksit bileşimlerinde katkı maddeleri ve miktarı % su emme, % çekme, yoğunluk ve vickers sertlik değerlerinin değişmesine neden olmuştur. Bünyede antimon (Sb) katkısı ile % su emme değerleri ve % çekme değerleri artmış; vanadyum (V) katkısı ile % su emme değerleri ve % çekme değerleri azalmıştır. Katkısız kalay oksit peletin bulk yoğunluğu ve sertlik değeri katkılı peletler ile karşılaştırıldığında yüksek çıkmıştır. Buna rağmen her bir pelet için bu değerler birbirinden çok farklı değildir.
7. Katkılı ve katkısız kalay oksit peletlerin 1450 °C ve 1500 °C derece sıcaklıklarda hava ve oksijenli ortamlarda morfolojik incelemesi için yapılmış olunan SEM çalışması, onların morfolojisini ve sinterleme sonuçlarını doğrulamak içindir. Katkısız kalay oksit tane boyutları 1µm civarındayken, vanadyum hariç diğer katkılılarda tane boyutu 1 µm nin altındadır. Sinterleme sonucunda tane büyümesi gerçekleşmiştir.
8. Genel olarak 1450 ve 1500 °C sıcaklıklarda hava ortamında sintelenen peletlerde iyi bir sinterleme olmamıştır. Ancak oksijenli ortamda sinterlenen peletlerde sinteleme işlemi gerçekleştirilmiş ve SEM de tanelerin büyüdüğü ve gözenekliliğin azaldığı gözlemlenmiştir. 1500 °C de sinterleme işleminin 1450 °C'e göre biraz daha iyi olduğu görülmüştür.

9. 1500 °C oksijenli ortamda sinterlenen peletlerin yoğunluk hesaplamaları sonucu, yoğunluğu 6,4 g/cm³ olarak hesaplanan ve en yüksek yoğunluğa sahip vanadyum katkıli pelet iken diğer yoğunluklar; katkısız kalay oksitte 6,24 g/cm³, Rutenyum doplu pelette 5,9 g/cm³ ve Antimon katkıli pelette 6,1 g/cm³ olarak hesaplanmıştır. Katkıli ve katkısız peletlerin bulk yoğunlukları, kalay oksit'in teorik yoğunluğun (6,94 g/cm³) % 84–92'sine tekabül eden 5,9-6,4 g/cm³ değerine sahiptir. Sinterleme sıcaklığı 1500 °C'ye yükseltildiğinde oldukça yoğun seramikler elde edilmiştir. Sinterleme koşullarında, neredeyse dolu yoğunluğa sahip peletlerle sonuçlandığı belirtilmelidir. SEM görüntülerinden, mikroyapıda ki gözenek varlığının çok az olduğu gözlenmiştir.
10. Çalışmada peletlerde makroskopik bir küçülme olmadığı gözlenmiştir. SEM görüntülerinde farklı sinterleme sıcaklıklarında geliştirilmiş mikroyapılar görülmektedir. Sinterlemeye bağlı olarak yapıda yoğunlaşma ve sertlikte artışı gözlenmiştir. Sinterleme mekanizmasından dolayı katkılandırma, yoğunluğu çok fazla etkilememiştir.
11. HIP yönteminde yüksek sinterleme sıcaklıklarına çıkılamamıştır. Bu duruma neden olarak, SnO₂'nin buhar basıncına bağlı olarak buharlaşma ve yoğunlaşma gibi yoğunlaşmayı zorlaştıran mekanizmalar etkili olmuştur.
12. Çalışmada şekillendirmesi yapılan ve 5 cm çapında ve yaklaşık 5 mm kalınlığında disk şeklinde ki bu büyük boyutlu peletlerin sinterleme süreleri oksijenli ortamda belki daha düşük bir sıcaklıkta uzatılabilir. Oksijen ortamı hava ortamına göre daha az gözenekli ve daha yoğun tane büyümesi ile sonuçlanmıştır.
13. Maksimum yoğunlaşma oranının yüksek olduğu sıcaklık 1500 °C ve 120 dk süredir. Her ne kadar toz morfolojisi, maksimum yoğunlaşma sıcaklığı ve lineer büzülme oranı her iki ortamda sinterleme de farklı olsa da, son nispi yoğunluk katkıların varlığı nedeniyle yalnızca biraz değişmiştir. Optimize edilmiş sinterleme döngüsü sıcaklığı 1500 °C' dir ve oksijenli ortam sinterleme koşulları pratik olarak tam yoğunlaştırmaya yakındır (teorik yoğunluğun % 84-92'ine kadar).

14. Sonuçlar, peletlerin mekanik özelliklerinin, büyük ölçüde tane büyüklüğüne bağlı olduğunu göstermektedir. Ortalama tane büyüklüğünü azaltarak, sinterleme etkisini artırılmaktadır çünkü tane büyüklüğündeki değişim, SnO₂'in sinterleme davranışı ve ortalama tane büyüklüğü etkilenmiştir. SnO₂'in sinterleme mekanizmasının yüzey difüzyonu olduğu bilinmektedir (Lee ve Kang, 2005). Böylece sinterleme sırasında partiküller arasında boyun verme yerlerinden birleşmeler tanecik büyümesi ile sonuçlanmıştır.
15. DC Sputter yöntemi ile cam altlık üzerine üretilen kalay (Sn) ince filmlerin XRD kırınım paternleri elde edilmiştirtir. XRD sonuçlarına bakıldığında, keskin piklerin Sn düzlemlerini (hkl) göstermektedir ve iyi bir kristalize bir yapıdadır. 650 C'de bu filmlere yapılan tavlama ısıl işlemi ile ince filmin yapısının tamamen SnO₂ ye dönüştüğü görülmüştür. XRD sonuçlarından elde edilen kristolografik düzlemlerin kasiterit SnO₂ yapısına tekabül ettiği görülmüştür. Dolayısıyla bu sıcaklıkta Sn filmlerin ısıl işlemle SnO₂ ince filmlere dönüştüğü ve bu sıcaklıkta dönüşümün tamamlandığı tespit edilmiştir. Sonuçlar tozların polikristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir.
16. RF Sputter yöntemi ile ticari olarak satın alınan target kullanılarak üretilen 200 nm kalınlıkta ki ince filmlerin kalsinasyon sıcaklık ve sürelerini karşılaştırmak için bir faz analizi alışması (XRD) yapılmıştır. 550 ve 650 C sıcaklıklarda, 45 ve 120 dk sürelerde tavlannış filmlerin XRD kırınım paternleri, tüm filmlerin polikristal olduğu ve SnO₂ tetragonal yapısının pik karakteristiklerini göstermektedir. Filmlerin kristalinitesinin, SnO₂ fazının XRD pik yoğunluğu ve keskinliği ile artan sıcaklıkla gelişmiş olduğu görülmüştür. Piklerin genişliği, mevcut filmlerin küçük nanopartiküllerden oluştuğunu göstermektedir. Tavlama sıcaklığı 650 C'e yükseltildikten sonra, numunenin kırınım pikleri dikkate değer ölçüde değişir. Ortalama kristal boyutlar nanometre lğiğindedir ve yaklaşık 7 nm ila 15 nm olduğu tahmin edilmektedir. Krsital boyutları, sıcaklık ve sreye bağlı olarak artış göstermiştir.
17. Silika (100) altlıklar üzerinde, RF sputter yöntemi ile ticari ve laboratuvarda çalışması olan target kullanılarak katkısız ve ağ. % 2 Sb, %2 V ve %2 Ru

katkılı kalay oksit filmler üretilmiş ve bu filmlere XRD faz analizi yapılmıştır. 800 °C de tavlanmış SnO₂ filmlerin XRD kırınım paternlerinden bütün ince filmler iyi şekilde kristalize olduğu görülmüştür. Kırınım pikleri, cassiterite (JCPDS Kart No. 01-077-0452) fazı ile uyumludur. Katkısız filmlerle diğer tüm katkılı filmler neredeyse aynı pikleri sergilemiştir. Bu durum katkı iyonlarının yarıçaplarının Sn⁺⁴ (0,71Å) iyon yarıçaplarıyla birbirine yakın büyüklükte olması sayesinde kafes bölgesinde önemli bir distorsiyona yol açması beklenmemektedir, çünkü iyonik yarıçapları bakımından hemen hemen aynıdır. %2,0 vanadyum ilavesi, pik yoğunluğunda küçük bir artışa neden olmuştur Sn⁺⁴ için 0,71Å, V³⁺ için 0,64Å, Ru⁺³ için iyonik yarıçap 0,68 Å, Sb⁺⁵ için 0,61Å ve Sb⁺³ için 0,76Å büyüklüğündedir. Kristalin büyüklüğü, X-ışını kırınımlarının keskin veya geniş olması ile tahmin edilebilir. Bu durum SnO₂ kafesinde, Sn⁴⁺ iyonundan daha küçük iyonik yarıçaplı V katyonları sebebiyle vanadyumun arayer atomu olduğunu gösterir. Bununla birlikte, Sb katkılı kalay oksitin piklerine kıyasla V katkılı kalay oksit pikleri için daha yüksek derecelere hafif bir değişim göstermiştir. Ancak V, Ru ve Sb iyonlarının kasiterite kafesine ikamesi, temel katkısız kalay oksit kasiterit yapısını değiştirmedigi görülmüştür. XRD sonucuna göre (110) piki, V⁴⁺ iyonlarının artan konsantrasyonu ile daha düşük açılara doğru hafifçe kaymıştır; bu da birim hücrenin büyüdüğü anlamına gelir. Bu sonuçlar, Maud yazılımını kullanan Rietveld analiz ile elde edilen paternlerin kristalografik detayları ile uyum içindedir. Ayrıca üretilen katkılı filmlerin kristal boyutları, Scherrer formülü ile belirlenmiştir. Kristal boyutlar hepsi için 4-8 nm mertebesinde sonuçlar vermiştir. Katkısız ve katkılı kalay oksit filmlerin kristal boyutları, Ru ve Sb katkısıyla artma eğilimi gösterirken, Vanadyum katkısı ile aynı kalmıştır.

18. Ticari olarak satın alınan target kullanılarak üretilen 200 nm SnO₂ film XPS analizi sonuçları, katkısız kalay oksit'e ait Sn, C ve O elementlerin varlığını belirlemiştir. Sn3d_{5/2} (486,6 eV), O1s (531,08 eV) ve C1s (285,84 eV) (Sn metal-oksit) yapıları gözlenmiştir. Literatürde saf kalay (Sn) ve kalay oksit (SnO₂) için bağlanma enerjisi (BE), 284,8 ile 285,2 eV arasında bildirilmiştir. Laboratuvar koşullarında oluşturulan katkısız kalay oksit pelet

kullanılarak üretilen 200 nm SnO₂ filmlerin XPS analizi sonucu, katkısız kalay oksit'e ait Sn, C ve O elementleri olduğu belirlenmiştir. Sn3d_{5/2} (487,4 eV), O1s (531,85 eV) ve C1s (285,94 eV) değerleri görülmüştür.

19. Rutenyum katkılı SnO₂ filmlerin XPS elementel analizine bakıldığında fotoelektron pikleri sırasıyla Ru3d (285,28 eV) ve C1s (285,38 eV) enerji değerleri için birbiriyle çakıştığı görülmüştür. Antimon katkılı SnO₂ filmlerin XPS elementel analiz sonucunda Sb elementi de Ru ile benzer davranış göstermiş, O1s ile çakışmıştır. Bu filmin XPS analizine bakıldığında fotoelektron piklerinin sırasıyla Sb3d (531,35 eV) ve O1s (531,28 eV) enerji değerlerinde olduğu görülmüştür. Analiz sonucunda tespit edilen, Sb ve O elementlerinin, antimon katkısının olduğuna kanıt olmuştur. Benzer şekilde Vanadyum katkılı SnO₂ filmlerin XPS elementel analizine bakıldığında V2p (517,4 eV) fotoelektron pik enerji değerlerini verdiği görülmüştür.
20. Bütün filmlerin elementel analizinde görülen karbonun (C), yüzeyde bir kirlenme sonucu hidrokarbon bileşikleri şeklinde (standart olarak görülmektedir) oluştuğu sonucuna varabiliriz. Filmlerin değerlik bandları (Sn3d ve O1s, C1s, V2p, Ru3d, Sb5d) bağlanma enerjileri ayrıca tablo olarak sonuçlarda sunulmuştur. Tabloda yer alan filmlerin element analizi sonuçlarında her bir katkı malzemesi tespit edilmiştir.
21. DC Sputter yöntemi ile üretilen kalay (Sn) ince filmlerin iki aşamalı oksidasyon işlemi görmüş yapılarının SEM görüntülerinden kalay filmin tane yapısı küçükken, kalay oksite dönüştüğü sıcaklıkta, tavlama sıcaklığı artışı ile birlikte tanelerde kabalaşma görülmekte bu durum tane büyümesinin olduğunu göstermektedir.
22. 50, 100 ve 200 nm kalınlıklara sahip sırasıyla, ticari target ve laboratuvar ortamında üretilmiş olan pelet ile üretilen katkısız kalay oksit filmlerin SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlara göre filmler arasında tane büyüklüğü ve yüzey görünimleri bakımında fazla bir fark görülmemiştir. Tane boyutları tüm filmler için 20-50 nm aralığındadır.
23. Ticari ve laboratuvar üretimi olan targetlerden oluşturulan 50 ve 100 nm kalınlıkta ki SnO₂ ince filmlerin AFM görüntülerinden yüzey pürüzlülüğünü değerlendirmek için temas modunda 2 × 2 µm'lik bir alan taranmıştır. Film

örneklerinin tarama alanına göre, tüm filmlerin görüntüleri hemen hemen aynı topografyayı gösterdiği yani yüzey topoğrafyasının kalınlığa çok bağlı olmadığı sonucu çıkarılmıştır. Ayrıca, AFM görüntülerinden, tavlama sıcaklığına bağlı olarak filmlerin tane büyüklüğünün, SEM sonuçlarıyla tutarlı olarak artış gösterdiği görülmektedir.

24. 550 °C ve 650 °C tavlama sıcaklığına, 45, 75 ve 120 dk sürelerine tabi tutulan 200 nm kalınlığındaki SnO₂ ince filmlerin yüzeylerinin yüksek büyütmelerde SEM ve AFM görüntüleri alınmıştır. Tavlama işlemi sonrasında SnO₂ filminin 5×5 µm² alan taranarak AFM görüntüleri alınmıştır. Filmler, mikrometre ölçeğinde nispeten yoğun ve homojen kristal taneler şeklinde görünmektedir. AFM fotoğrafın gösterdiği bu tanelerin boyutu, malzeme tabakasının kalınlığına yakındır. Bu filmlerde tavlama sıcaklıklarının ve sürelerin artışıyla bir pürüzlülüğün arttığı bulunmuştur.
25. Genel olarak, SEM görüntülerinden görülebileceği gibi, tüm filmler çok iyi morfolojiye sahip olmasalar da, oldukça yoğun, iyi kristalize edilmiş elipsoidal ve küresel taneler şeklinde ve çok az çatlak ve gözeneklerden oluşturulmuş oldukça homojen ve düzgün bir kristalin kalitesi sergilemiştir.
26. Ticari target ve laboratuvar ortamında üretilmiş katkısız kalay oksit pelet kullanılarak üretilmiş SnO₂ ince filmlerin SEM ve AFM sonuçları filmlerin başarılı bir şekilde oluşturulduğunu göstermektedir. Filmlerde tane boyutu, Scherer'in formülü kullanılarak hesaplanan tane boyutları ile (10-40 nm) uyumludur.
27. Band gap (eV) enerji aralığı katkılı ve katkısız SnO₂ filmler için 3,10 eV civarında görülmektedir. Bu sonuçlar, üretilen katkılı ve katkısız SnO₂ filmlerin yarıiletken özellikte olduğunu göstermektedir.
28. Laboratuvar üretimi katkısız ve vanadyum, antimon ve rutenyum katkılı SnO₂ targetten ve saf SnO₂ ticari target ile PVD yöntemiyle üretilmiş 50, 100 ve 200 nm kalınlıktaki SnO₂ ince filmlerin nanomekanik ölçümleri için nanoindentasyon testi kaplama kalınlığının %10-15 arasında indenter batma derinliği baz alınarak 0,1; 0,2; 0,3 ve 0,5 mN gibi düşük yükler altında gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde yükün artması ile penetrasyon derinliğinde bir artış gözlenmiştir. Diğer taraftan ticari target ile

üretmiş olunan örnekler, mekanik özellikler olarak yüksek sertliğe ve elastisite modülüne sahiptir. Laboratuvar üretimi target kullanılarak üretilmiş örneklerde, 200 nm kalınlığında ki vanadyum katkılı numunenin sertlik değeri diğerleri ile karşılaştırıldığında en yüksek olduğu görülmüştür. Yüzeyden itibaren indenter derinliği arttıkça Elastisite modülü azalmıştır. Katkisız örneğe göre, katkılı ince film örneklerde sertlik yüksek iken, elastisite modülleri birbirine yakın değer vermiştir. Tüm örnekler kıyaslandığında katkılı örneklerin elastisite modülü daha düşüktür. Tüm örneklerde sertlik değerleri, $H = 10,580 - 41,076$ GPa arasındadır. Bu sonuçlardan filmlerin yüzeyleri aşınmalara karşı dirençli dolayısıyla mekanik açıdan dayanıklı malzemeler olduğu çıkarımı yapılmıştır.

5.2 Gelecek Planları

Sol-jel yöntemi ve ince film üretim yöntemleri bilinen ve kullanılan yöntemler olsa da pelet üretiminin ülkemizde yok denecek kadar az olması ve pahalı olan bu malzemenin ülkemizde düşük maliyetle elde edilebilir olması ülkemize sağlayacağı katma değer açısından çok önemlidir. Bu nedenle laboratuvar target üretimi ile ilgili Kosgeb yazım aşamasındadır. Farklı bileşiklerden oluşan targetlerin de benzer yöntemle üretilmesi ve bunlardan da kaliteli, ince filmler üretilmesi konusunu, ulusal patent ve marka tescil süreçlerini başlatılacaktır. Böylece katkılı ve katkisız kalay oksit tozların, peletlerin ve ince filmlerin Kosgeb ile sanayinin planlı gelişimini sağlamak ve yüksek teknolojiye dayalı, dışa bağımlılığı azaltan ve yüksek katma değerli bir sanayi yapısının oluşumunun öncüsü olmak amaçlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- Adnan, R., Razana, N.A., Rahman, I.A. ve Farrukh, M. A. (2010). Synthesis and characterization of high surface area tin oxide nanoparticles via the sol-jel method as a catalyst for the hydrogenation of styrene. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 57, 222–229.
- Ahn, H-J., Choi, H-C., Park, K-W., Kim, S-B. ve Sung, Y-E. (2004). Investigation of the structural and electrochemical properties of size-controlled SnO₂ nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry, B* 108 (28), 9815–9820.
- Ahn, H., Noh, J. H., Kim, S.-B., Overfelt, R. A., Yoon, Y. S. ve Kim, D.-J. (2010). Effect of annealing and argon-to-oxygen ratio on sputtered SnO₂ thin film sensor for ethylene gas detection. *Materials Chemistry and Physics*, 124, 563–568.
- Akkaya, Ü. ve Arier, Ö. (2007). Relation of the optical and electrical parameters with process parameters in transparent conductor coatings. *Journal of engineering and natural sciences. Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 4 (1), 32–47.
- Alaboodi, A. S. ve Hussain Z. (2019). Finite element modeling of nano-indentation technique to characterize thin film coatings. *Journal of King Saud University – Engineering Sciences* 31, 61–69.
- Almtoft, K. P. (2006). *Structural characterization of nanocrystalline thin films grown by magnetron sputtering*. Phd Thesis, University of Aarhus, Denmark.
- Atalay, T. (2008). *Katıların enerji band modeli ve elektronik iletkenlikleri*. 11 Şubat 2017, <http://sciart.karaelmas.edu.tr/bolumler/fizik/kisisel/T.Atalay/Elektronik1/Elektronik1.doc>.

- Ayeshamariam, A., Sanjeeviraja, C. ve Jayachandran, M. (2011). Synthesization, characterization and gas sensing properties of SnO₂ nanoparticles. *International Journal of Chemical and Analytical Science*, 2(6), 54–61.
- Bakrania, S. D. ve Wooldridge, M. S. (2009). The effects of two thick film deposition methods on tin dioxide gas sensor performance. *Sensors*, 9, 6853–6868.
- Bhagwat, M., Shah, P. ve Ramaswamy, V. (2003). Synthesis of nanocrystalline SnO₂ powder by amorphous citrate route. *Materials Letter*, 57, 1604–1611.
- Billik, P. ve Čaplovičová, M. (2009). Synthesis of nanocrystalline SnO₂ powder from SnCl₄ by mechanochemical processing. *Powder Technology*, 191, 235–239.
- Brinker, C. J. ve Scherer, G.W. (1990). Sol–gel science: The physics and chemistry of sol–gel processing. In *Gelations* (4th ed.) (303–352). San Diego: Academic Press.
- Brütting, W. (Ed.). (2005). Introduction to the physics of organic semiconductors. In *Physics of organic semiconductors* (1–14). Verlag Weinheim: Wiley-VCH Co.
- Caferov, T., (1998). *Yarıiletken fiziği-I*. İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi Basım Yayın Merkezi Matbaası.
- Cai, K. Müller, E. Drasar C.ve Mrotzek, A. (2003). Preparation and thermoelectric properties of Al-doped ZnO ceramics. *Materials Science and Engineering*, B104, 45–48.
- Callister, W. D. (2007). Materials science and engineering: An Introduction. In *Electrical properties* (7th ed.) (668–685). New York: John Wiley & Sons.
- Cao, X., Cao, L., Yao, W. ve Ye, X. (1998). Influences of dopants on the electronic structure of SnO thin films. *Thin Solid Films* 317, 443–445.

- Chen, Z.W., Lai, J.K.L., Shek, C.H. ve Chen, H.D. (2005). Production of amorphous tin oxide thin films and microstructural transformation induced by heat treatment. *Applied Physics, A 81*, 1073–1076.
- Chen, Z.W., Lai, J.K.L., Shek, C.H.ve Chen, H.D. (2005). Nucleation and growth of SnO₂ nanocrystallites prepared by pulsed laser deposition. *Applied Physics, A81*, 959–962.
- Correia-Pires, J. M., Almeida, J. B. ve Teixeira V. (2002). Gas sensitive response of SnO₂ thin film sensors produced by reactive DC magnetron sputtering. *Key Engineering Materials*, 388–391.
- Cui, S., Wen, Z., Mattson, E., Mao, C., Chang, S., Weinert, J. M., Hirschmugl, M., Gajdardziska-Josifovska, C. J. ve Chen, J. (2013). Indium-doped SnO₂ nanoparticle–graphene nanohybrids: simple one-pot synthesis and their selective detection of NO₂. *Journal of Materials Chemistry, A1*, 4462–4467.
- Culha, O. Ebeoglugil, M. F. ve Birlik I. (2009). Synthesis and characterization of semiconductor tin oxide thin films on glass substrate by sol–gel technique. *Journal Sol-jel Scientific Technology, 51*, 32–41.
- Demir, M. (2005). *SnO₂ Filmlerinin bazı fiziksel özellikleri üzerine taban sıcaklığının etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Hatay.
- Dhage, S. R., Gaikwad, S. P., Samuel, V. ve Ravi, V. (2004). Synthesis of nanocrystalline SnO₂ powder at 100°. *Bulletin Material Science, 27(3)*, 221–222.
- Diequez, A., Romano, A., Morante, J. R., Kappler, J., Barsan, N. ve Göpel, W. (1999). Nanoparticle engineering for gas sensor optimisation: improved sol–gel fabricated nanocrystalline SnO₂ thick film gas sensor for NO₂ detection by calcination, catalytic metal introduction and grinding treatments. *Sensors and Actuators B: Chemical, 60*, 125–137.

- Evcin, A. (2006). *Kaplama teknikleri ders notları*.15 Mayıs 2014, <http://www.kimmuh.com/evcin/coating/coating10.pdf>
- Evcin, A. (2010). *Sol-jel üretim teknikleri ders notları*.15 Mayıs 2014, <http://www.kimmuh.com/evcin/sol-jel/solgel1.pdf>
- Fisher-Cripps, A. C. (2009). *Nanoindentation* (3rd ed.). Australia: Fischer-Cripps Laboratories Private company.
- Friz, M. ve Waibel, F. (b.t.). Coating materials for different deposition techniques. *Coating Materials*, 105–130.
- Gu, F., Wang, S. F., Lu, M. K., Zhou, G. J., Xu, D. ve Yuan, D. R. (2004). Photoluminescence properties of SnO₂ nanoparticles synthesized by sol-jel method. *Applied Physical Chemistry, B 108*, 8119–8123.
- Gui, T., Hao, L., Wang, J., Yuan, L., Jia, W. ve Dong, X. (2010). Structure and features of SnO₂ thin films prepared by RF reactive sputtering. *Chinese Optics Letters*, 8, 134-136.
- Günkaya, G. (2008). *Nanokristalin SnO₂ sentezlenmesi ve elektroforez kaplama yöntemi ile sensör üretimi*. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Hafaiedh, I., Helali, S., Cherif K., Abdelghani, A. ve Tournier, G. (2008). Characterization of tin dioxide film for chemical vapors sensor. *Materials Science and Engineering, C 28*, 584–587.
- Hassanzadeh, A., Moazzez, B., Haghighooie, H., Nasser, M., Golzan, M. M. ve Sedghi, H. (2008). Synthesis of SnO₂ nanopowders by a sol-jel process using propanol-isopropanol mixture. *Central European Journal of Chemistry*, 6(4), 651–656.

- Huang, X., Meng, F., Pi, Z., Xu, W. ve Liu, J. (2004). Gas sensing behavior of a single tin dioxide sensor under dynamic temperature modulation. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 99, 444–450.
- Im, J.-H. Lee, J.-H. ve Park, D.-W. (2008). Synthesis of nano-sized tin oxide powder by argon plasma jet at atmospheric pressure. *Surface and Coatings Technology*, 202, 5471–5475.
- Irene, E.A. (2005). Electronic materials science. *Electronic Properties of Materials* (10th ed.) (229-269). Kanada: John Wiley & Sons.
- Jiang, L., Sun, G., Zhou Z., Sun, S., Wang, Q., Yan, S., Li, H., Tian, J., Guo, J., Zhou, B. ve Xin, Q. (2005). Size-controllable synthesis of monodispersed SnO₂ nanoparticles and application in electrocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry, B109*(18), 8774–8778.
- Jiao, Z., Wu, M., Gu, J. ve Sun, X. (2003). The gas sensing characteristics of ITO thin film prepared by sol–gel method. *Sensors and Actuators, B 94*, 216–223.
- Jitianu, A., Altindag, Y., Zaharescu, M. ve Wark, M. (2003). New SnO₂ nano-clusters obtained by sol-jel route, structural characterization and their gas sensing applications. *Journal of Sol-jel Science and Technology*, 26, 483–488.
- Karaca, H. (2008). *Katkılı-katkısız kalay-oksit (SnO₂) nanoparçacık devre elemanlarının gaz algılama özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- Kaur, A. ve Kumar, R. (2017). Characterization of doped and undoped tin oxide thin films prepared by sol gel spin coating technique. *Asian Journal of Chemistry*, 29, 9-19.

- Kaur, J. Vankar, V.D. ve Bhatnagar, M.C. (2008). Effect of MoO₃ addition on the NO₂ sensing properties of SnO₂ thin films. *Sensors and Actuators, B 133*, 650–655.
- Kaur, J., Roy, S.C. ve Bhatnagar, M.C. (2007). Highly sensitive SnO₂ thin film NO₂ gas sensor operating at low temperature. *Sensors and Actuators, B 123*, 1090–1095.
- Kawabe, T., Tabata, K., Suzuki, E., Ichikawa, Y. ve Nagasawa Y. (2001). The morphological effects of SnO₂ thin film on catalytic activities and selectivities for the selective oxidation of CH₄ metan. *Catalysis Today, 71*, 21–29.
- Khan, A. F., Mehmooda, M., Rana A.M. ve Bhatti, M.T. (2009). Effect of annealing on electrical resistivity of RF-magnetron sputtered nanostructured SnO₂ thin films. *Applied Surface Science, 255*, 8562–8565.
- Kırmızıgül, F. (2008). *CdO ince filmlerin püskürtme yöntemi ile hazırlanması*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Kim, C.K., Choi, S.M., Noh, I.H. ve Lee, J.H. (2001). A Study on this gas sensor based on sno₂ prepared by pulsed laser deposition method. *Sensors and Actuators, B77*, 463-467.
- Kim, G. W., Sung , C. H., Seo, Y. J., Park, K. Y., Heo, S. N., Lee S. H. ve Koo, B. H. (2012). Effect of dopants (Tri-valent, Penta-valent) on the electrical and optical properties of SnO₂ based transparent electrodes. *Journal of Ceramic Processing Research, 13(2)*, 394-397.
- Kissine, V. V., Sysoev, V. V. ve Voroshilov, S. A. (2001). Conductivity of SnO₂ thin films in the presense of surface adsorbed spaces. *Sensors and Actuators, B 79*, 163–170.

- Kissine, V. V., Voroshilov, S. A. ve Sysoev, V. V. (1999). A comparative study of SnO₂ and SnO₂:Cu thin films for gas sensor applications. *Thin Solid Films*, 348, 304-311.
- Kissine, V.V., Voroshilov, S.A. ve Sysoev, V.V. (1999). Oxygen flow effect on gas sensitivity properties of tin oxide film prepared by R.F. sputtering. *Sensors and Actuators*, B55, 55–59.
- Kormunda, M. ve Pavlik, J. A. (2011). *Single target RF magnetron co-sputtered iron doped tin oxide films with pillars*. (6th ed). Washington: American Psychological Association. (Original work published 2010)
- Korotcenkova, G. ve Han, S.D. (2009). (Cu, Fe, Co or Ni)-doped tin dioxide films deposited by spray pyrolysis: Doping influence on thermal stability of the film structure. *Materials Chemistry and Physics*, 113, 756–763.
- Lee, G.-G. ve Kang, S.-J. L. (2005). Formation of large pores and their effect on electrical properties of SnO₂ gas sensors. *Sensors and Actuators*, B 107, 392–396.
- Lee, S.-C., Lee, J.-H. ve Oh, T.-S. (2003). Fabrication of tin oxide film by sol–gel method for photovoltaic solar cell system. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 75, 481–487.
- Leite, E. R., Cerri, J. A., Longo, E. ve Varela, J. A. (2003). Sintering of undoped SnO₂. *Cerâmica*, 49, 87-91.
- Leng, D., Wu, L., Jiang, H., Zhao, Y., Zhang, J., Li, W. ve Feng, L. (2012). Preparation and properties of SnO₂ film deposited by magnetron sputtering. *International Journal of Photoenergy*, 2012, 1-6.

- Liewhiran, C. Tamaekong, N. Wisitsoraat, A. ve Phanichphant, S. (2009). H₂ sensing response of flame-spray-made Ru/SnO₂ thick films fabricated from spin-coated nanoparticles. *Sensors*, 9, 8996-9010.
- Liu, C., Liu, J. ve Wang, Y. (2011). Preparation of indium tin oxide targets with a high density and single phase structure by normal pressure sintering process. *Rare Metals*, 30, 126–130.
- Liu, J., Gong, S., Xia, J., Quan, L., Liu, H. ve Zhou, D. (2009). The sensor response of tin oxide thin films to different gas concentration and the modification of the gas diffusion theory. *Sensors and Actuators, B* 138, 289–295.
- Liu, S., Chen, L.-Y., Liu, C.-Y., Fang, H.-W., Hsieh, J.-H. ve Juang, J.-Y. (2011). Physical properties of polycrystalline Cr-doped SnO₂ films grown on glasses using reactive DC magnetron co-sputtering technique. *Applied Surface Science*, 257, 2254–2258.
- Liu, X.M., Wu, S.L., Chua, P. K., Zheng, J. ve Li, S.L. (2006). characteristics of nano Ti-doped SnO₂ powders prepared by sol–gel method. *Materials Science and Engineering, A* 426, 274–277.
- Ma'dler, L., Sahm, T., Gurlo, A., Grunwaldt, J.-D., Barsan, N. Weimar, U. ve Pratsinis, S.E. (2006). Sensing low concentrations of CO using flame-spray-made Pt/SnO₂ nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 8, 783–796.
- Malyshev, V.V. ve Pislyakov, A.V. (2007). Investigation of gas-sensitivity of sensor structures to carbon monoxide in a wide range of temperature, concentration and humidity of gas medium. *Sensors and Actuators, B* 12, 71–81.
- Mansur, F. (2007). *Püskürtme yöntemi ile hazırlanan SnO₂ ince filmlerin özellikleri*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.

Mazali, I. O., La, W. C. ve Cilense, M. (2003). The effect of preparation method and Sb content on sintering. *Journal of Materials Science*, 38, 3325 – 3330.

Medvedovski, E., Alvarez, N., Yankov O. ve Olsson, M.K. (2008). Advanced indium-tin oxide ceramics for sputtering targets. *Ceramics International*, 34, 1173–1182.

Metalurji ve malzeme mühendisliği toz metalurjisi deneyi, (b.t). 14 Mayıs 2017, http://malzememuh.cbu.edu.tr/db_images/site_117/file/Toz%20Metalurjisi.pdf.

Meyer, E. (1992). Atomic force microscopy. *Progress in Surface Science*, 41, 3-49.

Miller, T. A., Bakrania, S. D., Perez, C. ve Wooldridge, M. S. (2008). *Nanostructured tin dioxide materials for gas sensor applications*. Michigan: Ann Arbor.

Mirkelamoğlu, B. (2006). *Carbon monoxide oxidation under oxidizing and reducing conditions with alkali-metal and palladium doped tin dioxide*. Phd. Thesis, Middle East Technical University, Ankara.

Moharrami, N. ve Bull S.J. (2014). A comparison of nanoindentation pile-up in bulk materials and thin films. *Thin Solid Films*, 572, 189–199.

Moulson, A. J. ve Herbert., J. M. (1990). Electroceramics. *Ceramic Conductors* (7th ed.) (163-170). London: Chapman & Hall.

Mse Teknoloji, (b.t.). *Yüksek basınç sistemleri*. 13 Haziran 2017, http://www.msetec.net/izostatik_presler.asp.

Mukhopadhyay, A.K., Mitra, P., Chatterjee, A.P. ve Maiti, H.S. (2000). Tin dioxide thin film gas sensor. *Ceramics International*, 26, 123-132.

- Muneshwar, T.P., Varma, V., Meshram, N., Soni, S. ve Dusane, R.O. (2010). Development of low temperature RF magnetron sputtered ITO films on flexible substrate. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94, 1448–1450.
- Niranjan, R.S., Hwang, Y.K., Kim, D.-K., Jhung, S.H., Chang, J.-S. ve Mulla, I.S. (2005). Nanostructured tin oxide: Synthesis and gas-sensing properties. *Materials Chemistry and Physics*, 92, 384–388.
- Nomura, K. ve Barrero, C. (2006). Mössbauer study of SnO₂ powders doped with dilute ⁵⁷Fe prepared by a sol-jel method. *Czechoslovak Journal of Physics*, 56, E75-E81.
- Ohgaki T., Matsuoka R. ve Watanabea, K. (2010). Synthesizing SnO₂ thin films and characterizing sensing performances. *Sensors and Actuators*, B150, 99–10.
- Oliver, W. C. ve Pharr, G. M. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7, 1564.
- Özkendir, O. M. (2006). *Mns, Zno ve SnO₂ ince filmlerin elektronik yapısının X-ışını soğurma spektroskopisi ile incelenmesi*. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Öztürk, S. ve İcin, K. (b.t). *Metallurji ve malzeme mühendisliği bölümü laboratuvar föyü toz metallurjisi deneyi*. 21 Mayıs 2017, http://www.ktu.edu.tr/dosyalar/14_14_00_db383.pdf.
- Özyağlı, G. (2009). *Gaz sensörü uygulamaları kaplama tekniğiyle filmlerin mekanik iletkenlik özelliklerinin optimizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.

- Papadopoulos, C.A., Vlachos, D.S. ve Avaritsiotis, J.N. (1997). Effect of surface catalysts on the long-term performance of reactively sputtered tin and indium oxide gas sensors. *Sensors and Actuators*, B42, 95-101.
- Park, S.H., Son, Y. C. ve Willis, W. S., Suib, S. L ve Creasy, K.E. (1998). Tin oxide films made by physical vapor deposition-thermal oxidation and spray pyrolysis. *Chemistry Materials*, 10, 2389-2398.
- Pawar, B.G., Pinjari, D. V., Kolekar, S.S., Pandit, A. B. ve Han, S. H. (2012). Effect of Sintering temperatures on the synthesis of SnO₂ nanospheres. *ISRN Chemical Engineering*, 954869, 7.
- Ramana, O., Hussain, M., Pinto, R. ve Julien, C.M. (2003). Microstructural features of pulsed laser deposited V₂O₅ thin films. *Applied Surface Scientific*, 207, 135–138.
- Rani, S., Roy S. C. ve Bhatnagar, M.C. (2007). Effect of Fe doping on the gas sensing properties of nano-crystalline SnO₂ thin films. *Sensors and Actuators*, B122, 204–210.
- Rayb, S., Gupta, P. S. ve Sing, G. (2010). Electrical And optical properties of sol-jel prepared Pd-doped SnO₂ thin films: effect of multiple layers and its use as room temperature methane gas sensor. *Journal of Ovonic Research*, 6(1), 63-74.
- Rockett, A. (2007). *The Materials Science of Semiconductors*. New York, USA: Springer Science Business Media, LLC.
- Ryu, S. W., Hong, J.S., Kim, S. T., Yang, J. Y., Ahn, B.C., Hong, W.P., Park, S.H., Kim, H.M. ve Kim, J.J. (2007). Properties of In₂O₃-SnO₂ thin films due to the cathode condition in the DC magnetron sputtering process. *Journal of the Korean Physical Society*, 50(6), 1833-1837.

- Sağlam, A. (2008). *Yarıiletken teknolojisi*. 10 Mayıs 2011, <http://www.gunes-pili.com/tr/teknoloji/bilim/203-silisyum-yari-iletken.html>.
- Sahm, T., Mädler, L., Gurlo, A., Barsan, N., Pratsinis, S.E. ve Weimar, U. (2004). Flame spray synthesis of tin dioxide nanoparticles for gas sensing. *Sensors and Actuators, B* 98, 148–153.
- Saipriya, S., Sultan, M. ve Singh, R. (2011). Effect of environment and heat treatment on the optical properties of RF-sputtered SnO₂ thin films. *Physica, B* 406, 812-817.
- Sangeetha, P., Sasirekha, V. ve Ramakrishnan, V. (2011). Micro-raman investigation of tin dioxidenanos structured material based on annealing effect. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42, 1634–1639.
- Sarı, H., (2008). *Yarıiletken fizigi*. 25 Ocak 2014, <http://80.251.40.59/hsari/bolum-11-yariiletkenler-1.pdf>.
- Sberveglieri, G. (1995). Recent developments in semiconducting thin-film gas sensors. *Sensors and Actuators, B* 23, 103-109.
- Serventi, A.M., Rickerby, D.G., Horrill, M.C., Saint-Jacques, R.G. ve Gutierrez, J. (1999). Transmission Electron microscopy investigation of SnO₂ thin films for sensor devices. *Nanostructured Materials*, 11(6), 813–819.
- Shuping, G., Jing, X., Jianqiao, L. ve Dongxiang, Z. (2008). Highly sensitive SnO₂ thin film with low operating temperature prepared by sol–gel technique. *Sensors and Actuators, B* 134, 57–61.
- Sohn, J. C., Kim, S. E., Kim, Z.W. ve Yun, S. Y. (2009). H₂S gas sensing properties of SnO₂:CuO thin film sensors prepared by e-beam evaporation. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 10, 135-139.

- Song, K. C. ve Kang, Y. (2000). Preparation of high surface area tin oxide powders by a homogeneous precipitation method. *Materials Letters*, 42, 283–289.
- Steiner, T. (2004). *Semiconductor nanostructures for optoelectronic applications*. Boston London: Artech House.
- Taib, H. ve Sorrell, C.C. (2007). Preparation of tin oxide. *Journal of Austuralian Ceramic Society*, 43(1), 56-61.
- Taş, S., Çelik, M., Erol, M. ve Çelik, E. (2015). Magnetron saçtırma tekniğinde kullanılacak olan hedef malzemeleri için SnO₂ tozların sol-jel yöntemi ile üretilmesi. *Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14(3), 467-469.
- Tavsanoğlu, T. (2009). *Deposition and characterization of single and multilayered boron carbide and boron carbonitride thin films by different sputtering configurations*. Phd. Thesis, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Toplan, H. Ö. (b.t.). *İleri teknoloji seramik malzemeler*. <http://tr.scribd.com/doc/116238664/ileri-teknolojik-Seramikler-1#scribd>.
- Türk Seramik Sitesi*, (b.t.). *Toz metalurjisi*. 28 Mayıs 2017, <http://www.turkseramik.com/index.php?topic=1391.0>
- Ulucan, S. (2006). *Growth of magnetron sputtered superconductor MgB₂ thin films*. Master Thesis, Izmir Institute of Technology, İzmir.
- Üstel, F., Kurt, A. O. ve Toplan, N. (b.t.). *Toz metalurjisi*. 22 Nisan 2017, http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/66612/28053/deney_8.pdf.
- Wang, C-T. ve Chen, M.-T. (2010). Vanadium-promoted tin oxide semiconductor carbon monoxide gas sensors. *Sensors and Actuators, B150*, 360–366.

- Wang, Y., Ma, C., Sun, X. ve Li, H. (2002). Preparation and characterization of SnO₂ nanoparticles with a surfactant mediated method. *Nanotechnology*, 13, 565–569.
- Wang, Y., Mu, Q. Wang, G. ve Zhou, Z. (2010). Sensing characterization to NH₃ of nanocrystalline Sb-doped SnO₂ synthesized by a nonaqueous sol–gel route. *Sensors and Actuators*, B145, 847–853.
- Wasa, K., Kitabatake, M. ve Adachi, H. (2004). *Thin Film Materials Technology*. Sputtering of Compound Materials, 115-189.
- Wu, N.L., Han, C.Y. ve Kuo S.L. (2002). Enhanced performance of SnO₂ xerogel electrochemical capacitor prepared by novel crystallization. *Journal of Power Sources*, 109, 418–421.
- Yamanoğlu, R. (b.t.). *Toz Metalurjisi powder metallurgy*. 22 Mayıs 2017, http://ryamanoglu.com/index_htm_files/TMpart2.pdf.
- Yamazaki, T., Shimazaki, T., Tereyama, K. ve Nakatani, N. (1998). Gas sensing property of SnO₂ sputtered films deposited under different conditions. *Journal of Materials Science Letters*, 17, 891-894.
- Yang, H., Hu, Y. ve Qiu, G. (2002). Preparation of antimony-doped SnO₂ nanocrystallites. *Material Research Bulletin*, 37, 2453-2458.
- Yang, H., Hu, Y., Tang, A., Jin, S. ve Qiu, G. (2004). Synthesis of tin oxide nanoparticles by mechanochemical reaction. *Journal of Alloys and Compounds* 363, 271-274.
- Yang, H., Jina, W. ve Wang, L. (2003). Synthesis and characterization of V₂O₅-doped SnO₂ nanocrystallites for oxygen-sensing properties. *Materials Letters*, 57, 3686–3689.

- Yang, H., Song, X., Zhang, X., Ao, W. ve Qiu, G. (2003). Synthesis of vanadium-doped SnO₂ nanoparticles by chemical co-precipitation method. *Materials Letters*, 57, 3124–3127.
- Yao, K., Caruntu, D., Cao, B., O'Connor, C. J. ve Zhou W. (2010). Investigation of gas-sensing performance of SnO₂ nanoparticles with different morphologies. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 9 (5), 630-633.
- Yaylacı, E. (2010). (PVD) Fiziksel buhar biriktirme yöntemi. 15 Mayıs 2011, <http://eyupyaylaci.com/pvdfiziksel-buhar-biriktirme-yontemi/>
- Yoshinaka, M., Hirota, K., Ito, M., Takano, H. ve Yamaguchi, O. (1999). Hot isostatic pressing of reactive SnO₂ powder. *Journal of American Ceramic Society*, 82 (1), 216–18.
- Zakrzewski, J., Domański, W., Chaitas, P. ve Laopoulos, T. (2006). Improving sensitivity and selectivity of SnO₂ gas sensors by temperature variation. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 55, 114-20.
- Zampiceni, E., Bontempi, E., Sberveglieri, G. ve Deper, L.E. (2002). Mo influence on SnO₂ thin films properties. *Thin Solid Films*, 418, 16–20.
- Zhang, J. ve Gao, L. (2004). Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol–gel method. *Journal of solid state chemistry*, 177(4-5), 1425-1430.
- Zribi, A. (Ed.). ve Fortin, J. (Ed.). (2009). *Functional thin films and nanostructures for sensors: Synthesis, physics and applications*. New York USA: Springer Science & Business Media.