

**ELEKTROSPREY YÖNTEMİYLE NANO BOYUTLU
YARI İLETKEN METALOKSİTLERİN
SENSÖR AMAÇLI KAPLANMASI**

Mevlüt GÜRBÜZ
Yüksek Lisans Tezi

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı
Eylül-2007

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Mevlüt GÜRBÜZ'ün "Elektrosprey Yöntemiyle Nano Boyutlu Yarı İletken Metaloksitlerin Sensör Amaçlı Kaplanması" başlıklı İleri Teknolojiler Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 22.08.2007 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. AYDIN DOĞAN
Üye : Prof. Dr. SERVET TURAN
Üye : Doç. Dr. A.SAVAŞ KOPARAL

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ELEKTROSPREY YÖNTEMİYLE NANOBOYUTLU YARI İLETKEN METALOKSİTLERİN SENSÖR AMAÇLI KAPLANMASI

Mevlüt GÜRBÜZ

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Aydın DOĞAN

2007, 77 Sayfa

Yarı iletken kalayoksit gaz sensörleri düşük üretim maliyetlerinden ve yanıcı gazları algılama özelliklerinden dolayı yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kalayoksit nanopartikül ve filmlerinin üretimi için sputter, sol jel, kimyasal buhar birikimi ve elektrosprey gibi birçok yöntem kullanılmaktadır. Elektrosprey kaplama yöntemi gaz sensörü üretimi için yeni bir tekniktir. Bu çalışmada elektrosprey kaplama yöntemi ile ticari kalayoksit (SnO_2) tozu ve $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ başlangıç malzemesi kullanılarak SnO_2 gaz sensörü amaçlı kaplama çalışmaları yapılmıştır. Elektrosprey kaplama yöntemi parametrelerinin film morfolojisine etkileri X-ışınları difraktometresi (XRD), enerji saçınımlı x-ışınları spektrofotometresi (EDX) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kalayoksit, gaz sensörü, elektrosprey, kaplama, karakterizasyon

ABSTRACT

Master of Science Thesis

NANOSIZED METALOXIDE SEMICONDUCTOR COATING WITH ELECTROSPRAYING METHOD FOR SENSOR APPLICATION

Mevlüt GÜRBÜZ

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Advanced Technologies Program**

Supervisor: Prof.Dr. Aydın DOĞAN

2007, 77 pages

Semiconductor SnO₂ gas sensors are widely used because of their low cost of production and its capability to detect combustible gases. There are numerous methods for the preparation of tin oxide nano-particles and films, such as sputtering, sol-gel, chemical vapor deposition and electrospaying. Electrospay coating method is a new technique for gas sensor production. In this study, commercial SnO₂ powder and SnCl₄.5H₂O precursor has been used for gas sensor coating by using electrospaying method. According to these considerations the effect of the coating parameters on the film formation has been characterized by using X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectrometer (EDX).

Keywords: Tin oxide, gas sensor, electrospaying, coating, characterization

TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın yapılması sırasında gstemiő olduğu yakın ilgi ve ynlendirici yardımlarından dolayı tez danıőmanım Prof.Dr. Aydın DOĞAN'a ,

Deneysel ve karakterizasyon çalıőmalarında göstermiő olduğu ilgi ve yardımlarından dolayı Göktuğ Gnkaya' ya,

Değerli yardımları ve nerileri için Araő.Gör. Ceren Pekően, Burçak Atay, Onur Gençoğlu, Aslı avdar, Aslan Gencer, Recai Karagöz, Araő.Gör. Emre Tüfekçioğlu, Gökçe Yıldırım ve A.Murat Avcı'ya,
en içten teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca her zaman yanımda olan aileme sonsuz teőekkürler...

Mevlüt Gürbüz

Eylül-2007

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. SENSÖRLERİN TANIMI VE SINIFLANDIRILMASI.....	3
2.1. Genel Sensör Tanımı.....	3
2.1.1. Sensörlerin Sınıflandırılması.....	4
2.1.2. Seramik Sensörler.....	6
2.1.2.1 Yarıiletken Metal Oksit Seramik Gaz Sensörleri.....	7
2.1.2.2. SnO ₂ Esaslı Yarıiletken Metal Oksit Gaz Sensörleri.....	10
3. GAZ SENSÖRÜ AMAÇLI NANO YAPIDAKİ SERAMİK FİMLERİ	
 KAPLAMA YÖNTEMLERİ.....	12
3.1 Fiziksel Kaplama Yöntemleri.....	14
3.1.1. Fiziksel Buhar Çöktürme Yöntemi.....	14
3.1.2. Sputter Yöntemi İle Kaplama.....	14
3.2. Kimyasal Kaplama Yöntemleri.....	15
3.2.1. Kimyasal Buhar Çöktürme Yöntemi	
(CHEMICAL VAPOR DEPOSITION CVD).....	15
3.2.2. Sol-Jel Yöntemi ve Kaplama Yöntemleri.....	16
3.2.2.1. Santrifüjle Kaplama Yöntemi (Spin Coating).....	18
3.2.2.2. Daldırma Yöntemi İle Kaplama (Dip Coating).....	21
3.2.2.3. Elek Baskı Yöntemi İle Kaplama.....	23
3.2.2.4. Elektrosprey Yöntemi İle Kaplama.....	24

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	35
4.1. Nano Boyutlu Ticari Kalayoksit (SnO ₂) Tozunun Elektrosprey Yöntemi İle Kaplanması.....	35
4.2. Başlangıç Malzemesi Kullanılarak Elektrosprey Yöntemiyle Nano Yapılı SnO ₂ İnce Filmlerin Kaplanması.....	38
5. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER.....	40
5.1. İletken Altlık Hazırlama Prosesi.....	40
5.2. Nanoboyutlu SnO ₂ Tozunun Alkol Ortamında Kararlı Hale Getirilmesi..	40
5.3. Nano Boyutlu SnO ₂ Tozu İle Yapılan Elektrosprey Kaplama Parametrelerinin Film Yapısına Etkileri.....	44
5.3.1. Çalışma Voltajının Belirlenmesi.....	44
5.3.2. Altlık-İğne Ucu Arası (Nozzle) Mesafenin Belirlenmesi ve Katı-Sıvı Oranının Etkisi.....	45
5.3.3. Akış Hızının Etkisi.....	47
5.3.4. İletken Hale Getirilmiş Altlık Üzerine Farklı Sürelerde Elektrosprey Kaplama Yapılmış Kaplama Çalışmaları.....	48
5.4. Başlangıç Malzemesi Kullanılarak Yapılan Elektrosprey Kaplama Parametrelerinin Nanoboyutlu SnO ₂ Film Yapısına Etkileri.....	58
5.4.1. Kaplama Süresinin Belirlenmesi.....	58
5.4.2. Kaplama Sıcaklığının ve Akış Hızının Etkisi	59
5.4.3. Başlangıç Malzemesi Kullanılarak Yapılan Kaplamaların Sinterleme Çalışmaları.....	66
5.4.4. Derişimin Kaplama Morfolojisine Etkisi.....	69
6.ÖNERİLER.....	73
KAYNAKLAR.....	74

ŞEKİLLER DİZİNİ

2. 1. Bir sensör sisteminin bileşenleri.....	3
2.2. Aktif (a) ve pasif (b) sensör diyagramaları.....	4
2.3. Çalışma prensiplerine göre sensörlerin sınıflandırılması.....	5
2.4. Kalayoksit gaz algılama mekanizması.....	11
3.1. Sputtering methodunun şematik gösterimi.....	15
3.2. CVD prosesinin temel gösterimi.....	15
3.3. Genel olarak sol-jel prosesi.....	17
3.4. Santrifüjle Kaplama (Spin Coating) Yöntemi Proses Basamakları.....	19
3.5. Dönme hızının ve kaplama süresinin kalınlık üzerine etkisi.....	20
3.6. Daldırma yöntemi ile kaplama prosesi.....	22
3.7. Viskozitenin kaplama kalınlığına etkisi.....	22
3.8. Elek baskı ünitesi.....	23
3.9. Dikey elektrosprey kaplama ünitesi.....	25
3.10. Tek başlangıç sıvısının beslenmesi için farklı ağızlıklar	28
3.11. Ağızlık dizaynı ile voltaj - akış hızının değişimi.....	28
3.12. İki başlangıç sıvısının beslenmesi için farklı ağızlıklar.....	29
3.13. ZnO'in 220 °C 'de alüminyum altlık üzerine depolanması ile ilgili SEM görüntüsü.....	30
3.14. ZnO'in 170 °C (a) ve 100 °C (b) 'de alüminyum altlık üzerine depolanması ilgili SEM görüntüsü.....	31
3.15. (a) (a= 3.5; b= 4.5; c= 5.6; d= 8 kV.), (b) (0V,1kV, 3kV,4kV) voltaj değerlerinde spreynin oluşumu	32
3.16. a) 0.3; (b) 0.6; (c) 1.0; ve (d) 2.0 ml/h'de akış hızının etkisi.....	32
3.17. Altlık-Ağızlık arası mesafenin kaplama alanına etkisi.....	33
4.1. Nanoboyutlu ticari kalay oksit tozunun kaplanmasına ait akış diyagramı...35	
4.2. Başlangıç malzemesiyle elde edilen nano yapılı kalayoksit kaplamalarına ait akış diyagramı.....	37
5.1. Nanoboyutlu SnO ₂ tozunun manyetik karıştırma sonucu tane boyut dağılımı.....	40

5.2. Nano boyutlu SnO ₂ tozunun alkol ortamında (isopropanol-asetilaseton-etanol) karıştırma sonrası sedimentasyon testi.....	41
5.3. Nanoboyutlu SnO ₂ tozunun ultrasonik dağıtma sonucu tane boyut dağılımı.....	41
5.4. Ultrasonik dağıtıcıdan sonraki SnO ₂ 'in etanol ortamındaki başlangıç-60dk ve 24 saat sonraki sedimentasyon testi.....	42
5.5. Etanol ortamındaki SnO ₂ 'nin zeta potansiyeli.....	43
5.6. Kaplama mesafesinin film morfolojisine etkisi.....	44
5.7. Katı sıvı oranının (a=10gr _{SnO2} /L _{etanol} , b=20gr _{SnO2} /L _{etanol}) kaplama morfolojisine etkisi.....	45
5.7. Farklı akış hızlarının (a) 0.01ml/dk (b) 0.02 ml/dk (c) 0.03 ml/dk (d) 0.04 ml/dk (e) 0.05 ml/dk kaplamaya etkisi.....	46
5.8. Farklı sürelerde yapılan elektrosprey kaplamaların sterio mikroskop görüntüleri.....	47
5.9. Nano boyutlu SnO ₂ 'nin 1 dk süreyle elektrospreyle kaplanması.....	49
5.10. Nano boyutlu SnO ₂ 'nin 3 dk süreyle elektrospreyle kaplanması.....	49
5.11. Nano boyutlu SnO ₂ 'nin 5 dk süreyle elektrospreyle kaplanması.....	50
5.12. Nano boyutlu SnO ₂ 'nin 7 dk süreyle elektrospreyle kaplanması.....	50
5.13. Nano boyutlu SnO ₂ 'nin 10 dk süreyle elektrospreyle kaplanması.....	51
5.14. Nano boyutlu SnO ₂ 'nin 15 dk süreyle elektrospreyle kaplanması.....	51
5.15. Elektrosprey kaplama süresinin kaplama miktarına etkisi.....	52
5.16. Nano boyutlu SnO ₂ 'nin 300 °C 15 dk süreyle sinterlenme sonucu SEM görüntüsü.....	53
5.17. Nano boyutlu SnO ₂ 'nin 400 °C 15 dk süreyle sinterlenme sonucu SEM görüntüsü.....	53
5.18. Nano boyutlu SnO ₂ 'nin 500 °C 15 dk süreyle sinterlenme sonucu SEM görüntüsü.....	54
5.19. Nano boyutlu SnO ₂ 'nin 600 °C 15 dk süreyle sinterlenme sonucu SEM görüntüsü.....	54

5.20. Nano boyutlu SnO ₂ 'nin 600 °C 15 dk süreyle sinterlenme sonrası 250000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	55
5.21. 10000 büyütmedeki kaplamanın yan kesit görüntüsü.....	55
5.22. 25000 büyütmedeki kaplamanın yan kesit görüntüsü.....	56
5.23. 100000 büyütmedeki kaplamanın yan kesit görüntüsü.....	56
5.24. Başlangıç malzemesi kullanılarak yapılan 20 dakika boyunca yapılan elektrosprey kaplamanın SEM görüntüsü.....	58
5.25. Başlangıç malzemesi kullanılarak yapılan 40 dakika boyunca yapılan elektrosprey kaplamanın SEM görüntüsü.....	58
5.26. Başlangıç malzemesi kullanılarak yapılan 60 dakika boyunca yapılan elektrosprey kaplamanın SEM görüntüsü.....	59
5.27. 250 °C altlık sıcaklığında (a) 0.05 ml/dk, (b) 0.08 ml/dk, (c) 0.12 ml/dk akış hızlarındaki SnO ₂ filmlerin SEM görüntüsü.....	60
5.28. 250 °C altlık sıcaklığında 0.12ml/dk akış hızında yapılan kaplamanın EDX analizi.....	61
5.29. 350 °C altlık sıcaklığında (a) 0.05 ml/dk, (b) 0.08 ml/dk, (c) 0.12 ml/dk akış hızlarındaki SnO ₂ filmlerin SEM görüntüsü.....	62
5.30. 350 °C altlık sıcaklığında 0.12ml/dk akış hızında yapılan kaplamanın EDX analizi.....	63
5.31. 400 °C altlık sıcaklığında (a) 0.05 ml/dk, (b) 0.08 ml/dk, (c) 0.12 ml/dk akış hızlarındaki SnO ₂ filmlerin SEM görüntüsü.....	64
5.32. 400 °C altlık sıcaklığındaki SnO ₂ filmin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	65
5.33. 400 °C altlık sıcaklığındaki SnO ₂ filmin 50000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	65
5.34. 400 °C altlık sıcaklığında 0.12ml/dk akış hızında yapılan kaplamanın EDX analizi.....	66
5.35. SnCl ₄ .5H ₂ O'a ait TG/DTA analizi sonucu.....	66
5.36. 550 °C'de sinterlenmiş SnO ₂ filmin 50000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	67
5.37. 550 °C'de sinterlenmiş SnO ₂ filmin EDX analizi.....	67
5.38. Farklı altlık sıcaklıklarında elde edilen SnO ₂ filmlerin XRD analizi.....	68
5.39. Sinterleme sonrası elde edilen SnO ₂ filmlerin XRD analizi.....	68

5.40. 0.05M derişimli kaplanın SEM görüntüsü.....	69
5.41. 0.1M derişimli kaplanın 1000büyütmedeki SEM görüntüsü.....	70
5.42. 0.1M derişimli kaplanın 50000 büyütmdeki SEM görüntüsü.....	70
5.43. 0.2M derişimli kaplanın 500 büyütmdeki SEM görüntüsü.....	71
5.44. 0.2M derişimli kaplanın 10000 büyütmdeki SEM görüntüsü.....	71

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Malzemenin yapısal özelliklerine göre	
seramik sensörlerin sınıflandırılması.....	7
2.2. Yarıiletken metal oksitler ve algıladığı gazlar.....	9
3.1. İnce ve kalın film elde etme yöntemleri.....	13
4.1. Nanoboyutlu SnO ₂ kaplanmasına etki eden elektrosprey parametreleri.....	36
4.2. Başlangıç malzemesi kullanılarak yapılan kaplamalara etki eden	
elektrosprey kaplama parametreleri.....	38

1.GİRİŞ

Malzeme bilimi araştırmaları genellikle endüstriyel ve ticari gereksinimlerin ortaya çıkmasıyla artmaktadır. Bu gereksinimlerden biri de gaz algılayıcı sistemlere olan ihtiyacın artmasıdır. Modern endüstriyel prosesler sıcaklık, basınç, kimyasal kompozisyon gibi kimyasal ve fiziksel parametrelerin kontrolüne ve ölçüm kapasitesine bağlıdır. Bu nedenle özel ve etkili sensörlerin geliştirilmesi zorunludur. Bu sensörlerden biride gaz sensörleridir ve atmosferik gazları algılama, ortaya çıkarma ve analiz edilmesini sağlar. Bu nedenle gaz sensörleri birçok endüstriyel uygulamalarda kullanılır. Örneğin maden ocaklarında toksik ve patlayıcı gazların ortaya çıkarılmasında, kalıntı gaz sızıntılarının önlenmesi ve atmosferik kirliliği kontrol etmek için kullanılır [1,2].

Endüstriyel alanda gaz sensörü ihtiyacının bu kadar yüksek olması ekonomik olarak büyük bir pazar oluşturmaktadır. Dolayısıyla günümüzde bu tür cihazların üretimi için nano boyutlu malzeme sentezi gereklidir. Bu nedenle günümüzde nanoteknolojiye yapılan yatırımlar gün geçtikçe artmaktadır [3].

Ayrıca Avrupa Birliği, teknolojilerinin on yıl sonra Amerika ve Japonya ile yarışabilmesi için 6. Çerçeve Programında nanobilim ve nanoteknolojiyi öncelikli alan olarak ilan etmiş ve son dört yıl boyunca bu alandaki araştırmaları desteklemek üzere 1.3 Milyar Euro ödenek ayırmıştır. Bu ödeneklerden en çok yararlanacak olan alanlardan biri ise nanoelektronik alanındaki çalışmalardır ve dolayısıyla gaz sensörü uygulamaları da bu alanda yerini almaktadır [4].

Ayrıca yapılan analizlere göre 2005 yılında gaz sensörü pazarı 283.9 milyon dolarlık bir pazara ulaşmıştır ve 2007 yılına kadar gaz sensörüne olan talebin artmasıyla ilave 133.3 milyon dolarlık bir kar getireceği tahmin edilmektedir [5].

Yukarıda belirtildiği gibi gaz algılayıcı sistemlere olan talebin artmasıyla, bu sistemlerin geliştirilmesiyle ilgili bilimsel araştırmalar da artmıştır. 1962 yılında bazı yarı iletken metaloksitlerin elektriksel özelliklerinden dolayı etraflarındaki gazlara karşı hassas olduğu anlaşılmış ve bu bilgi kullanılarak ince film kalay oksit ve çinko oksit gaz sensörleri ile ilgili çalışmalar başlamıştır [6].

Gaz sensörü uygulamalarında kullanılan ince yada kalın film formunda kullanılan sensörler oldukça etkin çalışmaktadır. Bu sensörlerin küçük boyutlu olması, basit üretilmesi, düşük maliyetli olması, hafif olması ve düşük güç tüketimine sebep olması bu cihazların avantajlarıdır. Bu özellikleri elde etmek için birçok yarı iletken metaloksit (SnO_2 ve ZnO gibi) gaz sensörü üretiminde kullanılmaktadır [7].

Literatüre bakıldığı zaman kalayoksit üretimi ile birçok üretim ve kaplama yöntemi bulunmaktadır, bunlar elektrosprey, sprey piroliz, kimyasal buhar çöktürme, termal buharlaştırma, homojen çöktürme, hidrotermal ve sol-jel yöntemidir [8, 9].

Sol-jel yöntemi diğer yöntemlerle karşılaştırılırsa; toz saflığı yüksektir ve başlangıç malzemeleri distilasyonla, kristallenmeyle yada elektrolizle kolayca saflaştırılır. Proses sıcaklığı oldukça düşüktür ve kimyasal reaksiyonların kinetiği kolayca kontrol edilir. Ayrıca birincil kolloidal tanelerin çekirdekleşme ve tane büyümesi kontrol edilerek istenilen şekil, tane ve tane boyut dağılımı kontrol edilebilir. Bu yöntemin en büyük dezavantajı ise başlangıç malzemelerin (alkoksitler) genellikle pahalı olmasıdır [10].

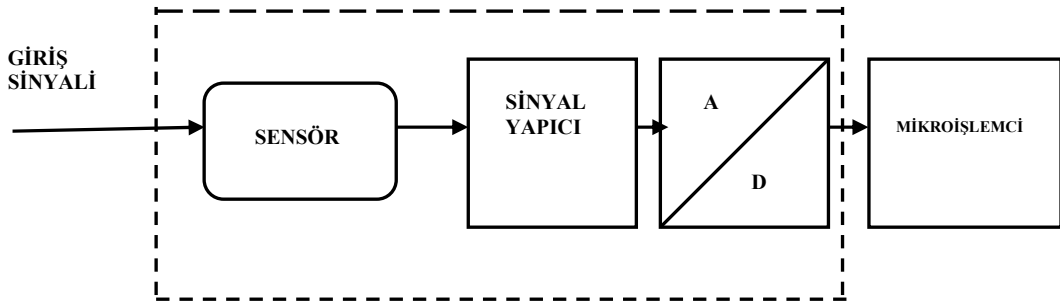
Gaz sensörü uygulamaları için yüksek yüzey alanı ve düşük tane boyutu sensörün hassasiyetini iyi yönde etkilemektedir. Bu nedenle sol jel yöntemi ile elde edilen solların nanokristalin ve dar tane boyut dağılımına sahip kalayoksit tozları elektrosprey kaplama yöntemi ile kaplanarak potansiyel kaplama yüzeyleri elde edilebilir. Bu çalışmanın amacı ise sol jel yöntemi ile elde edilen nano yapıları kalayoksit sollarını kullanarak, elektrosprey kaplama yöntemi ile altlık üzerine kaplamak ve elektrosprey kaplama yöntemi parametrelerinin kaplama morfolojisine olan etkilerini incelemektir.

2. SENSÖRLERİN TANIMI VE SINIFLANDIRILMASI

2.1. Genel Sensör Tanımı

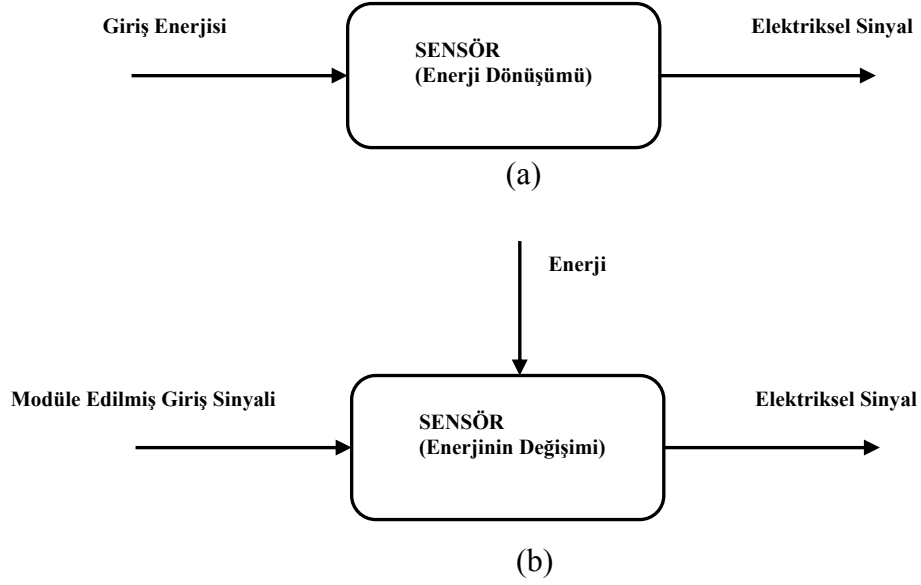
Sensörler otuz yılı aşkın süredir bir çok alanda kullanılmaktadır. Özellikle optoelektronik (mekatronik) sensör teknolojisinin gelişmesinde önemli bir yere sahiptir. Sensörlerin özellikle otomasyon ve robot teknolojilerinde kullanımı günümüzde en yaygın kullanım alanıdır. Sensörlerin kullanım alanlarının her geçen gün artması birçok şirketin ve araştırma kurumunun araştırma alanını oluşturmaktadır [11,12].

Genel olarak sensörler fiziksel yada kimyasal verileri uygun ve kullanılabilir elektriksel sinyallere dönüştüren cihazlardır. Diğer bir tanımı ise giriş değişkenlerini uygun sinyallere dönüştüren bir ölçüm zincirinin parçasıdır. Şekil 2.1’de genel olarak bir sensör sisteminin çalışma aşamaları görülmektedir [11].



Şekil 2. 1. Bir sensör sisteminin bileşenleri [11]

Sensör sisteminin karakteristiği genellikle sensör bileşenleri tarafından belirlenir ve enerjiyi başka bir enerjiye dönüştürürler. Aktif ve pasif sensör olmak üzere iki basit türde sensör bulunmaktadır. Aktif sensörler enerjiyi başka bir enerjiye dışardan herhangi bir kaynağa gerek kalmaksızın direkt olarak dönüştürürler. Pasif sensörler ise enerjiyi direkt olarak başka bir enerjiye dönüştürmezler bunun için başka bir kaynaktan enerjiye ihtiyaç vardır (Şekil 2.2a-2.2b) [11].



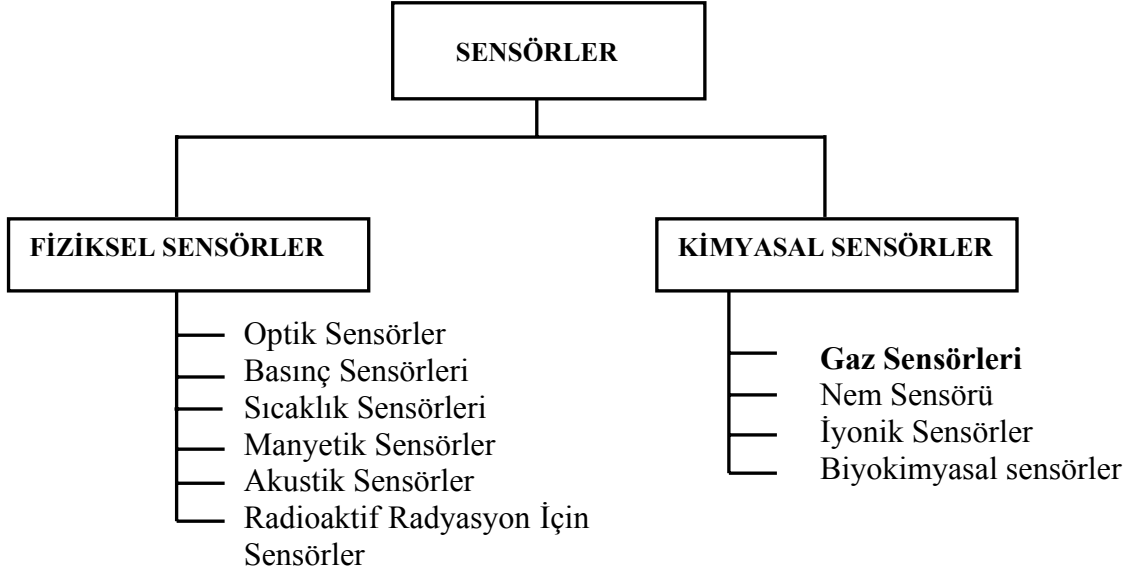
Şekil 2.2. Aktif (a) ve pasif (b) sensör diyagramaları [11]

Sensörlerin çalışma prensibi ve üretimlerine göre bazı basit ve özel gereklilikleri taşımak zorundadır. Bu gereklilikler yüksek hassasiyet, lineerlik, yüksek doğruluk, tekrar üretilebilirlik, yüksek cevap hızı, seçicilik, geniş ölçüm aralığı, geniş çalışma sıcaklığı, kararlılık, basit kalibrasyon, güvenilirlik, uzun süre çalışabilme, uzun kullanım süresi, ısı, titreşim, asit, gaz gibi ortam etkilerine dayanım, maliyeti düşük, hafif, dayanıklı ve küçük boyutta olmasıdır [11].

2.1.1. Sensörlerin Sınıflandırılması

Sensörler sinyalleri dönüştürme prensiblerine, amaçlarına, çıkış sinyallerine, malzeme ve üretim teknolojilerine göre sınıflandırılmaktadır. Şekil 2.3'te görüldüğü gibi çalışma prensiblerine göre fiziksel ve kimyasal sensörler olarak ikiye ayrılmaktadır. Fiziksel sensörler piezoelektrik, iyonizasyon, termoelektrik, fotoelektrik gibi fiziksel etkilerle çalışmaktadır. Kimyasal sensörler ise kimyasal adsorbsiyon ve elektrokimyasal reaksiyonlar ile çalışmaktadır. Kimyasal sensörlerin gelişmesi ile birlikte yüksek performanslı cihazların üretimi ve buna bağlı olarak daha düşük enerji ile çalışan cihazlarda artış beklenmektedir.

Her iki sensörde miktarsal olarak en küçük değişimleri ölçer ve elektriksel sinyale dönüştürürler [11,12].



Şekil 2.3. Çalışma prensiplerine göre sensörlerin sınıflandırılması [11]

Kullanım amaçlarına göre ise sensörler basınç ve kuvvet sensörü, seviye sensörü, hız sensörü, titreşim sensörü, manyetik alan sensörü, sıcaklık sensörü, nem sensörü, biyosensör ve gaz sensörleri olarak sınıflandırılırlar [11].

Çıkış sinyallerine göre ise analog, dijital, pseudo dijital ve anahtar (key) sensör olarak sınıflandırılırlar. Ayrıca malzemenin türüne göre metal, seramik, polimer ve kompozit sensörler olarak sınıflandırılırlar. Bu malzemelerin iletken, yalıtkan, dielektrik ve magnetik gibi fiziksel özelliklerine göre de sınıflandırılırlar. Malzemenin kristal yapısına göre ise tek kristalli, çok kristalli ve amorf olarak sınıflandırılırlar. Ayrıca üretim teknolojilerine göre entegre edilmiş sensörler, ince film sensörler, kalın film sensörler ve seramik sensörler olarak sınıflandırılırlar. Entegre edilmiş sensörler silikon esaslı yarıiletken devre üzerinde üretilir. İnce film sensörler dielektrik bir malzeme üzerine uygun ve hassas bir malzemenin uygulanmasıyla üretilir. Kalın film sensörler ise Al_2O_3 gibi seramik bir altlık üzerine uygulanır. Elde edilen film uygun bir sıcaklıkta bir ısıl işleme maruz bırakılır. Bu tür sensörler ve seramik sensörler bilinen seramik teknolojisini ile üretilir [11].

2.1.2. Seramik Sensörler

Malzeme teknolojisinin gelişmesinden dolayı bir çok inorganik malzeme sensör üretimi için kullanılmaktadır. Seramikler sıcaklık dayanımı, korozyon dayanımı, aşınma dayanımı gibi bir çok özelliğinden dolayı tercih edilmektedir. Sensör üretiminde seramiklerin kullanılması aşağıda belirtilen avantajlara sahip olmasından dolayıdır [11].

- Seramik hammaddeler (tuzlar ve oksitler) genelde ucuzdur ve ulaşılması kolaydır.
- Teknolojik ekipmanları ucuzdur.
- Seramik teknolojileri hem büyük hemde küçük çapta üretim için uygundur.
- Seramiklerin mikroyapıları kompozisyon ve sıcaklığa bağlı olarak kontrol edilebilir.
- Seramikler yüksek sıcaklık dayanımı ve atmosferik şartlara dayanımı yüksek olduğu için yüksek sıcaklık proseslerinde kullanılır.
- Seramikler diğer malzemeler ile karşılaştırıldığında üretim prosesleri (karıştırma, presleme ve pişirme gibi) daha basittir.
- Seramikler genel olarak ucuz malzemelerdir ve sensör maliyetinin ucuz olması istenir [11].

Seramikler yapılarında kristal taneleri, yüzeyleri, tane sınırlarını ve porları içerir. Seramiklerin bu özelliklerinden dolayı seramik sensör üretiminde kullanımı mümkündür. Sensör üretimi için kullanılacak olan malzemeler Çizelge 2.1'de görüldüğü gibi tanenin yığınsal özelliklerine göre, tane sınırları özelliğine göre ve yüzey özelliğine göre sınıflandırılır.

Çizelge 2.1. Malzemenin yapısal özelliklerine göre seramik sensörlerin sınıflandırılması

YAPISAL ÖZELLİK	GENEL UYGULAMA	FONKSİYONEL ÖZELLİK
Bulk (Yığımsal) Özellik	Sıcaklık sensörü Oksijen gaz sensörü Oksijen gaz sensörü Basınç sensörü Infrared sensör Ultrasonik sensör Kapasitans sıcaklık sensörü Manyetik sıcaklık sensörü	NTC termistör Katı elektrolit Yarı iletken Piezoelektrik Pyroelektrik Piezoelektrik Ferroelektrik Ferromanyetik
Tane Sınırı Özellikleri	Sıcaklık sensörü Gaz sensörü Basınç sensörü	PTC termistör Yarı iletken Yarı iletken
Yüzey özellikleri	Nem sensörü	

Çizelge 2.1’de görüldüğü gibi malzemenin tane sınırı özelliğinden faydalanılarak sıcaklık, basınç ve gaz sensörleri üretilebilmektedir. Özellikle yüksek poroziteye sahip seramikler sahip oldukları pora göre su buharı ve gazların kristal yüzeyinde adsorblanmasına olanak sağlamaktadır. Su buharı veya gazların porlara difüzyonu sonucu birçok yarıiletken seramikte elektriksel iletkenlik değişmektedir. Bu nedenle yukarıda belirtilen yapısal özelliklerden dolayı özellikle yarı iletken seramik oksitler sensör uygulamalarında kullanılmaktadır. Özellikle ZnO, SnO₂, TiO₂ gibi yarı iletken metaloksitler gaz sensörü uygulamaları için en çok tercih edilen oksitlerdir [11,13,14].

2.1.2.1. Yarı İletken Metaloksit Seramik Gaz Sensörleri

Yarı iletken metaloksitlerin gazı hissedebilme özelliği ve bunların gaz sensörü olarak kullanma fikri ilk olarak 1952’li yıllarda Brattain ve Bardeen’in germanyum üzerine yapmış oldukları çalışmada gaz algılama etkisini keşfetmeleri ile başlamıştır. Daha sonra Seiyama metaloksitlerin gaz algılama özelliğinin olduğunu bulmuştur. Taguchi ise yarı iletken metaloksitlerden elde edilen sensörleri endüstriyel bir ürün olarak geliştirmiştir. Günümüzde ise bu tür

sensörlerin ucuz ve gaz algılamadaki kolay kullanılabilirliğinden dolayı sensörün gaz algılama etkinliğinin artırılması ve yeni gaz sensörlerinin üretimi üzerine çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır [15].

Yarı iletken metaloksit gaz sensörleri film şeklinde bir altlık üzerine çöktürülmesi sonucu elde edilir ve farklı kalınlıkta üretilir. Eğer film kalınlığı 5 nm ile 1000 nm arasında değişir ise ince film olarak adlandırılır. Film kalınlığı 10 µm ile 300 µm'den büyük olursa kalın film gaz sensör olarak adlandırılır. Gaz sensörünün film kalınlığı genelde kaplama yöntemine göre değişir. İnce filmler için fiziksel buhar çöktürme (depozisyonu) (PVD), kimyasal buhar çöktürme (CVD), sprey ile kaplama gibi teknikler kullanılırken kalın filmler için elek baskı ve boyama gibi yöntemler kullanılmaktadır [16].

Yarı iletken gaz sensörleri farklı prensiplere göre sınıflandırılmaktadır. Bu prensipler, gazın kimyasal özellikleri, yarı iletken seramik oksitin hassasiyeti, iletkenlik mekanizması, ölçülen fiziksel miktar ve uygulama alanıdır. Çizelge 2.2'de görüldüğü gibi gazın kimyasal özelliklerine göre yarı iletken seramik gaz sensörlerinin bazıları O₂, Cl₂ gibi oksitleyici gazlara (oxidizing) karşı hassasken, bazıları H₂, CO, NH₃, CH₄ gibi redükleyici gazlara (reducing) karşı hassastır. Oksitleyici gazlar yüzeyde alıcı (acceptor) , redükleyici gazlar ise verici (donor) durumdadır. Yarı iletken gaz sensörlerinin hassasiyet bölgelerine göre yüzey ve hacim olarak ayrılmaktadır. İletkenlik mekanizmalarına göre ise yarı iletken gaz sensörleri elektronik ve iyonik iletkenlik olarak ikiye ayrılır. Yarı iletken sensörlerin hepsinde elektronik iletkenlik gösterirken bazı katı elektrolitten yapılmış sensörler iyonik iletkenlik gösterirler. Ölçmüş olduğu fiziksel miktara göre ise rezistif, potansiyometrik ve amperik sensör olarak sınıflandırılır. Rezistif sensörler genel olarak yarı iletken sensörlerdir, bazıları ise katı elektrolitten yapılmaktadır. Potansiyometrik ve amperik olanlar genelde katı elektrolitlerden yapılmaktadır [11].

Çizelge 2.2. Yarı iletken metaloksitler ve algıladığı gazlar

Metaloksit Yarıiletken Gaz Sensörleri		
Yarı iletken	İlaveler	Gaz
SnO ₂	Pd, Pt	CO, NO _x , H ₂ , CH ₄
SnO ₂		H ₂ S, NO _x , O ₂
SnO ₂	Ag	H ₂
SnO ₂	Ru	LPG
Ba-, Sr-, CaTiO ₃		O ₂
WO ₃	Pt	NH ₃
WO ₃	Au	H ₂ S
WO ₃		NO _x
ZnO	Er	NO _x
ZnO	CuO	H ₂ , O ₂
TiO ₂		O ₂ , H ₂ , CO, C ₂ H ₅ OH
In ₂ O ₃	MgO, TiO ₂	NH ₃
In ₂ O ₃		O ₃
Fe ₂ O ₃	Zn	NO ₂
Ga ₂ O ₃		O ₂ , H ₂ , CO, CH ₄

Gaz sensörü uygulamalarında kullanılan ince yada kalın film formunda kullanılan sensörler oldukça etkin çalışır ve bu sensörlerin küçük boyutlu olması, basit üretilebilmesi, düşük maliyetli olması, hafif olması ve düşük güç tüketimine sebep olması bu sensörlerin avantajlarıdır. Bu özellikleri elde etmek için tablodan görüldüğü gibi birçok yarı iletken metaloksit (SnO₂ ve ZnO gibi) gaz sensörü üretiminde kullanılmaktadır [7].

Yukarıdaki avantajların yanısıra yarı iletken metaloksitlerden elde edilen gaz sensörlerinden beklenen bazı gereklilikler vardır, bunlar;

- Yüksek hassasiyet
- Düşük çalışma sıcaklığı

- Yüksek kararlılık, tekrarlanabilirlik, ve seçicilik
- Gazlara karşı hızlı reaksiyon ve hızlı olarak ilk haline dönme
- Kararlı ölçüm için düşük dirençtir [16].

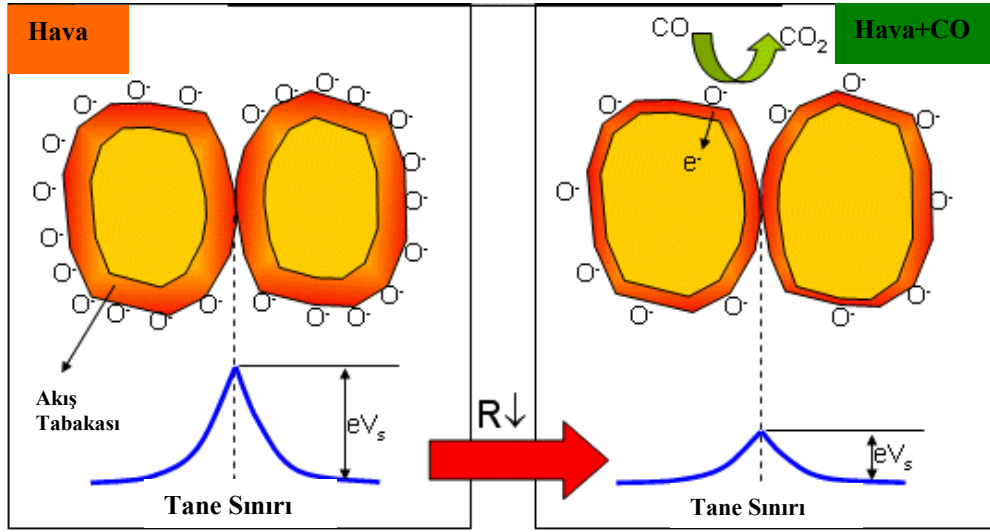
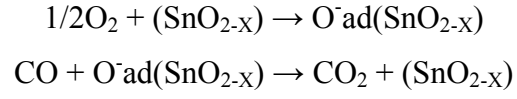
2.1.2.2. SnO₂ Esaslı Yarı İletken Metaloksit Gaz Sensörleri

Yarı iletken SnO₂ esaslı gaz sensörleri yanıcı, zehirli ve havayı kirletici gazları ortaya çıkarmada oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kalayoksit (SnO₂), cassiterit(rutil) yapıdadır ve 3.8 eV geniş band aralığına sahip n türü bir yarı iletken metaloksittir. Bu oksit kimyasal ve mekanik kararlılığından dolayı oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Kalayoksitin gaz sensörü uygulamalarında sensörün seçiciliğini, hassasiyetini ve tekrar üretilebilirliğini etkileyen parametreler vardır. Bunlar kristal boyutu, yüzey alanı ve mikro yapıdır. Kalayoksitin tane boyutunun azalması ve yüzey alanının artmasıyla gaz sensörünün hassasiyeti artmaktadır ve genelde nanometre boyutuna sahiptirler, bu tanelerin yapısına bakıldığında 2-50 nm yarıçaplarında pora sahip olduğu görülmektedir ve bunlar mezopor olarak adlandırılır. Bu nedenle yüksek yüzey alanına sahip, düşük tane boyutlu ve kontrollü poroziteye sahip kalayoksit tozu sentezlenirse yüksek hassasiyette gaz sensörü üretilebilir [1,6,17,18].

SnO₂ gas sensörünün çalışma prensibi (Şekil 2.4) yüzeydeki elektriksel direncinin değişimi ile alakalıdır. SnO₂ gaz sensörleri genelde yüksek sıcaklıklarda (400°C gibi) çalışmaktadır. Sensör bu sıcaklığa ısıtıldığında oksijen olmaksızın serbest elektronlar SnO₂'in tane sınırlarında kolayca hareket eder. Temiz havada ise oksijen sahip olduğu elektron afinitesinden dolayı serbest elektronları tutar ve SnO₂ partikülü üzerinde tane sınırlarında potansiyel bir bariyer oluşturur. Bu potansiyel bariyer elektronların akışını sınırlandırır ve elektriksel direnci artırır.

Eğer sensör CO gibi redükleyici gaza maruz kalırsa kalay oksit yüzeyinde adsorblanır ve CO yüzeyde oksidasyona maruz kalarak CO₂ oluşumuna neden olur. Bunun sonucunda yüzeyde oksijen miktarı azalır. Yüzeyde meydana gelen bu oluşumlardan dolayı potansiyel bariyer azalır ve elektronların daha kolay akmasına neden olur, böylece elektriksel direnç azalır. Bu direnç değişimi ile

sensörün algılama karakteristiği belirlenmektedir. Şekil 2.4'te gösterilen modelde gerçekleşen SnO₂ tanesi üzerinde gerçekleşen CO ve oksijen arasındaki reaksiyon aşağıdaki gibidir [19] .



Şekil 2.4. Kalayoksit gaz algılama mekanizması [19]

3. GAZ SENSÖRÜ AMAÇLI NANO YAPIDAKİ SERAMİK FİMLERİ KAPLAMA YÖNTEMLERİ

Seramik malzemeler elektriksel iletkenliklerine bağı olarak metalik ve metalik olmayan şekilde sınıflandırılabilirler. Bu sistemlerdeki metalik karakter, metalik olmayan elementlerin s ve p orbitalindeki elektronlarıyla, geçiş elementlerinin d orbitalindeki elektronların birbirleri içinde karışımı sonucu ortaya çıkmıştır. Yüksek elektriksel iletkenlik yanında bu sınıftaki seramikler yüksek ergime sıcaklığı, aşırı sertlik ve korozyona karşı dayanım gibi özellikleriyle de nitelendirilmektedir. Bunun yanında sıkı paket yapıları sayesinde, dışarıdan gelebilecek yabancı atomların difüzyonuna da daha az duyarlıdır. Tüm bu özelliklerin bir araya gelmesiyle birlikte, bu sınıfta bulunan malzemeler birçok yapısal ve elektronik uygulamada kullanılmaktadır [20].

Diğer sınıftaki seramikler birçok elementin ve elektronik yapısı sadece s ve p orbitalindeki elektronlar tarafından belirlenen iki elementli bileşiklerin oksitlerinden oluşmaktadır. Bazı geçiş metaloksitleri dışında, bu malzemelerin çoğu elektriksel açıdan yalıtkan özellik göstermektedir. Yüksek yalıtkan özellik, bileşenler arasındaki kuvvetli kimyasal bağlanma ve bağların iyonik-kovalent özelliğinin bir sonucudur. Malzemenin iletim ile valans bandı arasında bulunan geniş aralık, bu gibi malzemelerin görünür ve UV bölgelerde transparan olmasını sağlar. Bantlar arasında bulunan geniş boşluk, bazı katkı malzemelerinin ilavesiyle veya yapının stokiometrisinin bozulmasıyla ayarlanabilir. Bu sayede yeni elektriksel, manyetik ve optik özellikler veren seramik sistemlerin üretimi mümkündür. Bu malzemelerin eşsiz bağ yapıları nedeniyle sahip oldukları diğer özellikler ise yüksek mukavemet, yüksek ergime noktası ve korozyon direncidir [20].

Yukarıda bahsedilen özelliklerin teknolojik potansiyeli göz önüne alındığında, 1960' larda yaygınlaşmaya başlayan seramik ince film uygulamaları, günümüzün vazgeçilmez teknolojilerinden biri haline gelmiştir. Günümüzde modern ince film teknolojisi birçok uygulama alanında birbirinden farklı özellikler taşıyan cihazlar yada kaplamaların üretiminde önemli bir rol oynamaktadır. Bu uygulamalar büyük çapta entegre devre, elektronik paketleme

(packaging), sensörler, optik cihaz ve kaplamaların yanısıra dekoratif ve koruyucu film kaplamaları da olabilmektedir [21].

Nano yapılı ince ve kalın film uygulamaları için bir çok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler sputter yöntemi, sol jel yöntemi, kimyasal buhar çöktürme yöntemi, termal buharlaştırma [22], fiziksel buhar çöktürme yöntemi, sprey piroliz [23], elek baskı[24], elektrosprey yöntemi [25], daldırma yöntemi [26] ile kaplamadır. Bu kaplamaların bazıları aşağıdaki tabloda özetlenmiştir. Çizelge 3.1’de verilen ve yukarıda özetlenen kaplama yöntemleri fiziksel ve kimyasal yöntemler olarak ikiye ayrılmaktadır.

Çizelge 3.1. İnce ve kalın film elde etme yöntemleri

Fiziksel Kaplama Metodları	Kimyasal Kaplama Metodları
<ul style="list-style-type: none">• Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)<ul style="list-style-type: none">- Reaktif Evaporasyon- Aktif Reaktif Evaporasyon- İyon Kaplama (Ion Plating)• Sputter Yöntemi	<ul style="list-style-type: none">• Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)<ul style="list-style-type: none">- Thermal CVD- Plazma CVD- Foto CVD• Sol – Jel<ul style="list-style-type: none">-Santrifüjle Kaplama (Spin Coating)-Daldırma Yöntemi(Dip Coating)-Akma (Flow) Yöntemi-Elek Baskı (Screen Printing) Yöntemi-Elektrosprey (Electrospraying) Yöntemi

Genel olarak ince film kaplama yöntemleri üç ana basamaktan oluşmaktadır; kaplaması yapılacak olan malzemenin sentezi, kaplanacak malzeme kaynağından altlık üzerine olan kütle transferi, altlık üzerinde çekirdeklenme ve büyüme. Bu adımlar takip edilecek sürece bağlı olarak birbirinden bağımsız gerçekleşebileceği gibi, birbirini izleyen adımlar şeklinde de gerçekleşebilir. Her bir adımın birbirinden bağımsız olarak gerçekleştiği süreçler, esneklik ve kaplama malzemesi özelliklerinin ayarlanması açısından daha avantajlıdır. Kaplama tekniğinin seçiminde belirleyici rol oynayan en önemli parametreler sistem maliyeti ve kaplama malzemesinden beklenen performanstır [20].

3.1. Fiziksel Kaplama Yöntemleri

3.1.1. Fiziksel Buhar Çöktürme Yöntemi (PVD)

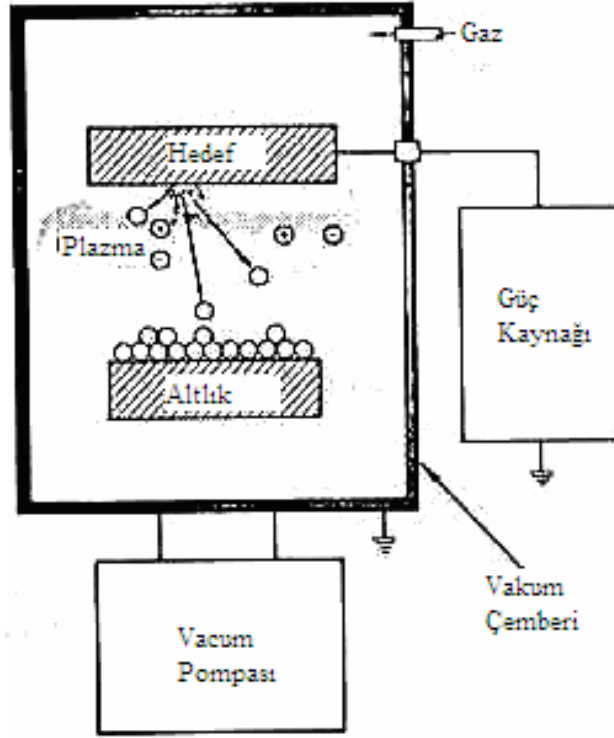
Fiziksel buhar biriktirme (çöktürme) yöntemi katı bir kaynaktan kaplaması yapılacak olan bir veya birden çok bileşenin ısı enerjisi yardımıyla önce gaz fazına dönüştürülüp altlık üzerine uygulandığı kaplama tekniklerini içermektedir [20].

Gerekli olan gaz fazını elde etmek için, kaynağın vakum altında hem yeterli bir sıcaklığın üzerinde tutulması hem de buharlaşma için gerekli olan enerjiyi verecek bir desteğin sağlanması gerekmektedir. Buna göre malzeme bir kroze içinde ısıtılarak gaz fazı elde edilebildiği gibi elektron bombardımanı veya lazer ışını ile de istenilen gaz fazı oluşturulabilir. Gaz fazı elde edildikten sonra kaplamanın istenilen stokiometriye olup olmayacağı malzemenin altlık üzerine yapışma davranışı ve altlık sıcaklığı tarafından belirlenir [20-27].

3.1.2. Sputter Yöntemi İle Kaplama

Sputter yöntemi temelde sıvı yada katı haldeki kaynak malzemesinin atomlarının iyon bombardımanı yardımıyla koparılıp, altlık malzemesi üzerine aktarılmasıdır. Kaplaması yapılacak olan malzeme yüz volt ile birkaç kilo volt arasında değişen potansiyel altında tutulur. Kritik basınç altında ($1 \cdot 10^{-3}$ ile -1 Torr arası) uygulanan negatif voltaj kaynak üzerinde boşalma neden olur. Negatif voltaj altında tutulduğundan kaynak, plazma içinde bulunan iyon bombardımanına tutulur. Gaz iyonlarının yeterince ağır olduğu durumlarda, iyon bombardımanı kaynak yüzeyinden başlayarak malzeme taşınımına sebebiyet verir. Bu nedenle reaktif olmayan ve yüksek atom numarasına sahip argon gazı kullanılır [20].

Sputter metodu yüksek sistem maliyeti ve düşük uygulama hızları nedeniyle büyük ölçekli bir üretim için uygun bir yöntem olduğu söylenemez. Şekil 3.1'de sputter yönteminin şekli görülmektedir [28].

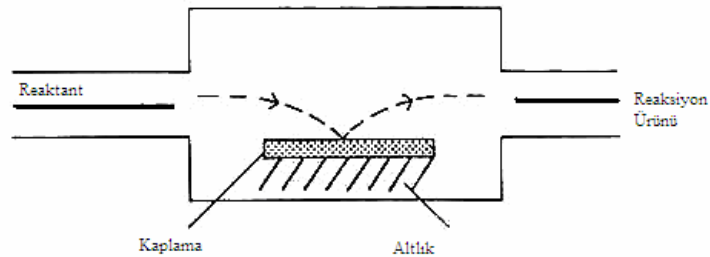


Şekil 3.1. Sputter metodunun şematik gösterimi [29]

3.2. Kimyasal Kaplama Yöntemleri

3.2.1. Kimyasal Buhar Çöktürme Yöntemi (CVD)

CVD metodunda kullanılan başlangıç malzemelerinin çoğu elektron, foton veya ısı etkileriyle daha reaktif parçacıklara ayrılabilen halojenler, hidratlar, metal-organikler, hidrokarbonlar ve amonyak bileşikleri gibi yüksek moleküler ağırlığa sahip gazlar veya uçucu sıvılardır. Bu parçacıklar seramik malzemenin ikincil bileşeniyle kolaylıkla reaksiyona girebilirler ve katı ürünü oluşturabilirler. Şekil 3.2'de CVD sisteminin şekli görülmektedir. Kimyasal buhar birikimi işlemi kullanılan güç kaynağına göre termal, plazma ve foto CVD olarak alt başlıklar altında toplanabilir [20].



Şekil 3.2. CVD prosesinin temel gösterimi

Termal CVD prosesinde termal ayrışma için 600°C'nin üzerinde bir altlık sıcaklığına ihtiyaç duyulur [30]. Yüksek altlık sıcaklığı film özellikleri üzerine hem olumlu hem de olumsuz etkileri vardır. Yüksek altlık sıcaklığı filmin büyüme ve kristallenme kinetiklerini arttırdığı gibi kompleks altlıkların yeterli gaz beslemesi olduğu takdirde altlık üzerindeki her bölgede homojen bir film tabakası elde edilebilir. Bu nedenle günümüzde pek çok oksit, silikat, nitrat, borat ve karbür termal CVD yöntemiyle kaplanmaktadır [20].

Plazma CVD sisteminde DC veya RF güç kaynağına bağlanmış iki paralel plakadan meydana gelmektedir. RF kaynağı yalıtkan kaplamalarda tercih edilmektedir. Reaksiyon çemberi içerisinde yeterli basınç sağlandığı takdirde iki plaka arasında bir sıcaklık boşalması meydana gelir. Elektronlar sırasıyla kütle transferi, titreşim, ayrışma ve iyonizasyon işlemleri sonucunda sahip oldukları enerjisi kaybetmektedir [31].

Photo CVD kimyasal kaplama yöntemleri arasında en yeni tekniktir ve kullanımı çok fazla yaygınlaşmamıştır. Bu yöntemde başlangıç malzemeleri ultraviyole lambadan veya yüksek frekanslı bir lazer kaynağından çıkan fotonların enerjisiyle ayrıştırılır [32]. Bu yöntemin en önemli dezavantajı, düşük ayrışma etkinliği nedeniyle sürekli üretim için elverişli olmamasıdır [20].

3.2.2. Sol-Jel Yöntemi ve Kaplama Yöntemleri

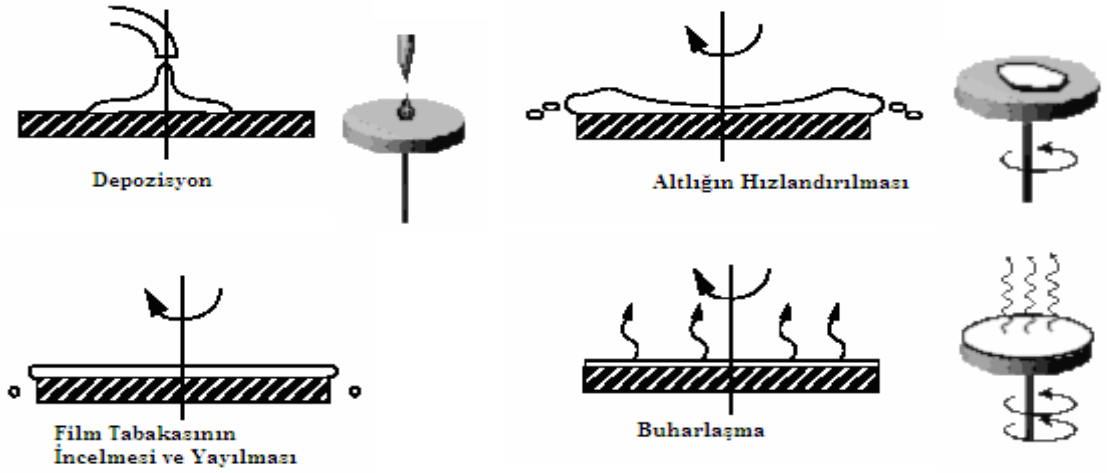
Kolloid, içinde dağıtılmış olan fazın düşük tane boyutu (1-1000nm) nedeniyle yer çekimi kuvvetlerinin ihmal edilebileceği ve etkileşimlerin sadece zayıf Van Der Waals kuvvetleriyle sağlandığı süspansiyon olarak tanımlanır. Sol ise bir sıvı içerisindeki katı partiküllerin kolloidal süspansiyon halinde bulunması olarak tanımlanır. Aerosol gaz fazı içinde partiküllerin kolloidal süspansiyon olarak tutulması iken, emülsiyon sıvı damlacıklarının bir başka sıvı içerisinde süspansiyon halinde tutulması olarak tanımlanır. Tanımları yapılan tüm kolloidler polimer veya seramik malzemelerin üretilebileceği partiküllerin oluşturulmasında kullanılabilir. Sol-jel metodunda kolloidlerin hazırlanması için kullanılan başlangıç malzemeleri çevreleri çeşitli ligandlarla sarılan metal veya metaloid elementlerdir [33].

Sol-jel yönteminin diğer yöntemlere göre sahip olduğu pek çok avantaj ve kolaylık nedeniyle endüstriyel alanlarda geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Sol-jel yönteminde kimyasal kompozisyonunun kontrolü son derece kolaydır, geleneksel üretim yöntemlerinde kullanılan hammaddeler göz önüne alındığında çok daha homojen bir üretim tekniğidir, mikron altı toz eldesi son derece kolaydır, tozuma riskini ortadan kaldırdığından hava kirliliğine ve ürün kayıplarına neden olmaz, üretim için düşük sıcaklıkların yeterli olması enerji tasarrufu, uçucu bileşen kayıplarının en aza indirilmesi ve çevre ile reaksiyonu önlemesi açısından avantaj sağlamaktadır.

3.2.2.1. Santrifüjle Kaplama Yöntemi (Spin Coating)

Santrifüjle kaplama yöntemi yıllardır kaplama uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu kaplama prosesi kaplaması yapılacak olan akışkan çözeltinin altlık üzerine dökülerek altlığa santrifüj işleminin uygulanmasını içerir. Merkezkaç kuvvetlerinin etkisiyle altlık üzerine dökülen çözelti öncelikle altlık üzerine yayılır, sonraki aşamada çözeltinin fazlası altlığın kenarlarından uzaklaşarak yüzeyde ince bir film tabakası oluşturulur. Sonuçta elde edilen film tabakasının özellikleri, çözeltinin niteliklerine (viskozite, buharlaşma hızı, katı yüzdesi, yüzey gerilimi) ve uygulanan santrifüj işleminin parametrelerine bağlı olarak değişim gösterir [34].

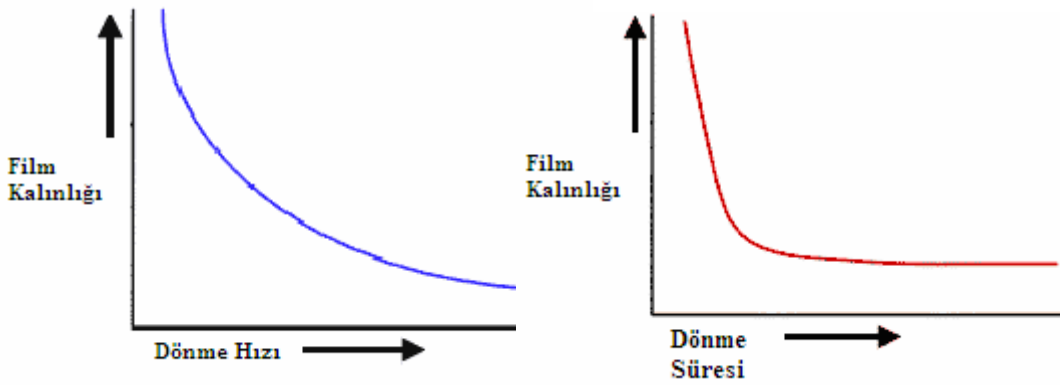
Şekil 3.4'te görüldüğü gibi kaplama işlemi dört ana aşamada incelenebilir. Kaplama işlemi süresince çözeltinin altlık üzerine dökülmesi, altlığın hızlandırılması, sabit hızda film tabakasının inceltmesi ve yine sabit hızda buharlaşma basamakları gerçekleşmektedir [35].



Şekil 3.4. Santrifüjle kaplama (Spin Coating) yöntemi proses basamakları [35]

Santrifüjle kaplama tekniğinde birçok parametre film özelliğini etkilemektedir. Bu parametreler açisal hız, kaplama süresi, altlığın ivmesi, kuruma hızı ve çözelti reolojisidir.

Altlığın açisal hızı çözelti üzerine etki eden merkezkaç kuvvetini belirlediği için kaplama işlemindeki en önemli parametredir. Özellikle en yüksek hızda geçilen kademe film kalınlığının belirlendiği kademedir. Bu kademedeki $\pm 50\text{rpm}$ ' lik bir değişim film kalınlığını %10 gibi bir oranda etkilemektedir. Şekil 3.5'te görüldüğü gibi film kalınlığı merkezkaç kuvvetleriyle buharlaşma sonucunda artan viskozitenin yarattığı direnç değerinin dengelendiği durumda sabit kalır. Buharlaşma sonucunda artan viskozite, malzemenin altlık üzerinde merkezkaç kuvvetleri yardımıyla hareket ettirilemeyecek duruma gelmesine neden olur. Kritik noktaya kadar geçen zamanla birlikte film kalınlığı düşer. Bu aşamadan itibaren artan açisal hızın yada zamanın, film kalınlığı üzerine herhangi bir etkisi yoktur [34].



Şekil 3.5. Dönme hızının ve kaplama süresinin kalınlık üzerine etkisi [34]

Altık üzerine uygulanan çözelti başlangıçtan itibaren kuruma eğilimi göstermesi nedeniyle yeterli hızlanma değerinin sağlanması önemlidir. Bazı uygulamalarda çözeltideki çözücünün %50' si prosesin ilk birkaç saniyesinde buharlaşmaktadır. Ayrıca hızlanma düzeyi filmin yüzey düzgünlüğü üzerine de etki etmektedir [34].

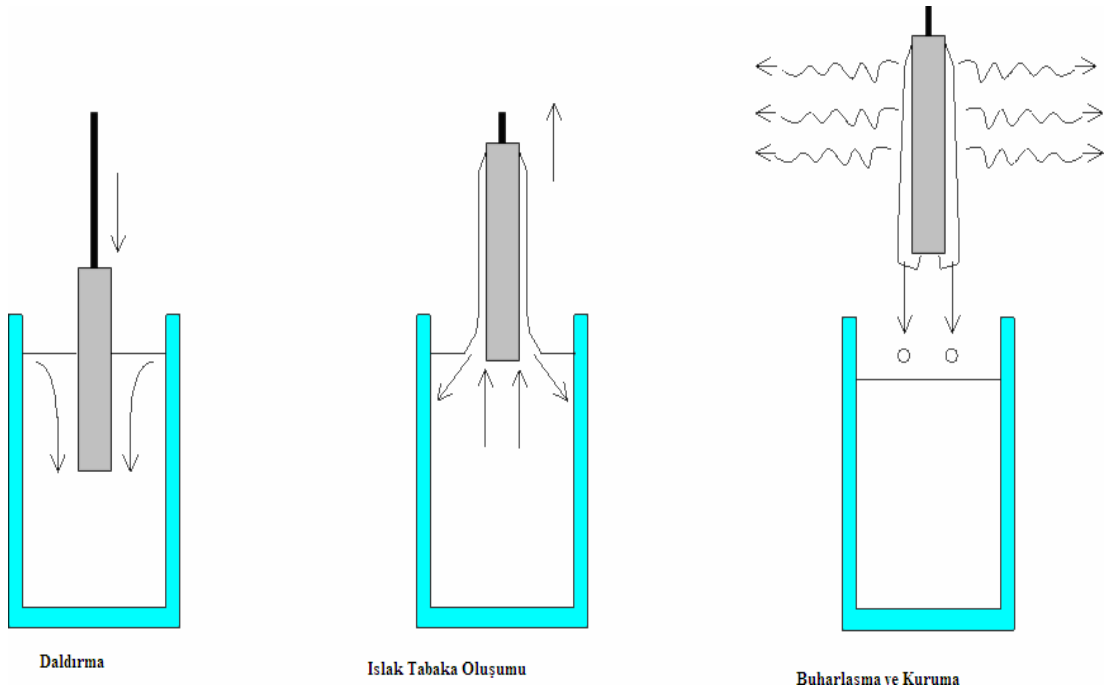
Santrifüjle kaplama işlemi sırasında oluşan buharlaşma hızı çözücünün fiziksel özelliklerine (uçuculuk) ve ortamın koşullarına (sıcaklık, nem) göre değişim göstermektedir. Buharlaşma hızı ne kadar düşük tutulursa, film tabakasının kalitesi o kadar artar. Bu nedenle kaplama işlemleri genelde kapalı bir ortamda yapılır [34]

Viskozite film tabakasının kalınlığına etki eden faktörlerden biridir. Çözeltinin viskozitesi akışkanın uygulanan kuvvetlere karşı akmaya gösterdiği dirençtir. Kaplama işlemi santrifüj kuvvetleri yardımıyla çözeltinin altlık üzerinde inceltmesi temeline dayandığından artan viskozite gerekli olan merkezkaç kuvvetinin de artmasına neden olacaktır. Diğer bir yandan uygulanan sabit bir kuvvet için daha az çözelti altlık yüzeyinden uzaklaştırılacağından sonuçta altlık yüzeyinde daha yüksek miktarda kaplama kalacaktır. Bir başka reolojik özellik ise tiksotropidir. Çözeltinin tiksotropik davranışı sonuçta elde edilen kaplama özelliklerine etki etmektedir. Tiksotropi çözeltinin kayma kuvvetleri altında viskozitesinin düşmesidir. Bu nedenle çözeltinin reolojik özellikleri göz önünde bulundurularak açısız hızın optimizasyonu ile istenen miktarda kaplama kalacak şekilde ayarlanır.

Santrifüjle kaplamanın en büyük avantajı çok sayıda proses değişkenine sahip olmasıdır. Bu sayede kaplanan filmin kalınlığı açısal hız yada çözelti reolojisi gibi parametrelerin değiştirilmesiyle kolaylıkla ayarlanabilir. Aynı zamanda proses değişkenlerinin basit şekilde birbirleriyle orantılı olması, sistemin kolay anlaşılmasını sağlamaktadır. Santrifüjle kaplama işleminin bir diğer avantajı filmin inceltilmesi sırasında filmin kalitesinin artmasıdır. Kolay ve güvenilir bir sistem olmasına rağmen, bu kaplama yönteminin bazı dezavantajları vardır. Bunların ilki artan altlık boyutları için artan üretim maliyetleridir. Artan altlık boyutları verimin düşmesine ve endüstriyel ölçekli üretim yapılamamasına neden olur. Santrifüjle kaplama metodunun en büyük dezavantajı ise kaplama işlemi sırasında harcanan malzeme miktarıdır. Altlık üzerine uygulanan hacmin sadece %2-5'i işlem sonunda altlık üzerinde kalır, geri kalan %95-98 gibi büyük bir oran işlem sırasında saçılarak harcanır. Kaplaması yapılan malzemelerin yüksek fiyatları göz önüne alındığında bu çok önemli bir kayıptır [35,36].

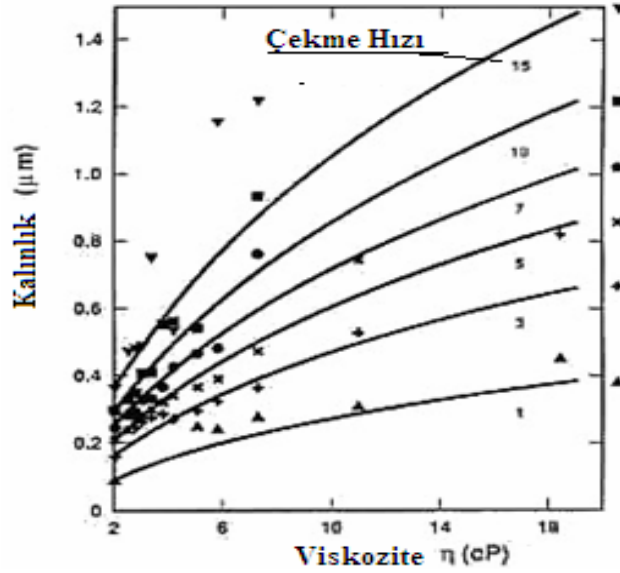
3.2.2.2. Daldırma Yöntemi İle Kaplama (Dip Coating)

Daldırma yöntemi ile kaplanacak olan altlığın hazırlanan çözelti içerisine daldırılarak, altlık yüzeyine belirli kalınlıkta film tabakasının oluşturulmasıdır. Daldırma ile kaplama süreci, Şekil 3.6'da görüldüğü gibi dört kısımda incelenmiştir; daldırma, birikme, akma ve buharlaşma. Alkol gibi uçucu çözücüler kullanıldığında buharlaşma başlangıç, birikme ve akma basamaklarına eşlik etmektedir. Çözelti içine giren altlık ile çevrede bulunan akışkan arasında mekanik bir sınır tabakası oluşur. Altlık çekilirken oluşan bu tabakada iki yönlü akış gözlenir. Altlığa yakın mesafelerdeki akışkan altlık ile birlikte yukarı doğru hareket ederken, daha dış kısımlarda bulunan akışkan çözeltiliye dönme eğilimi gösterir. Sonuçta elde edilen film tabakasının kalınlığı, yukarı ve aşağı doğru hareket eden tabakalara bağlı olarak değişir. Altlık üzerindeki katmana başlıca 6 kuvvet etki etmektedir; yukarı yönde viskoz sürüklenme, yerçekimi kuvveti, yüzey gerilimi, atalet kuvveti, yüzey gerilim gradyanı, kopma basıncı [33].



Şekil 3.6. Daldırma yöntemi ile kaplama prosesi [33]

Bu yöntemde film özelliklerini çözelti viskozitesi ve altlığın çekiş hızıdır. Film kalınlığı Şekil 3.7’de görüldüğü gibi sabit çekme hızlarında viskozite ve çekme hızıyla doğru orantılı olarak artmaktadır [33].

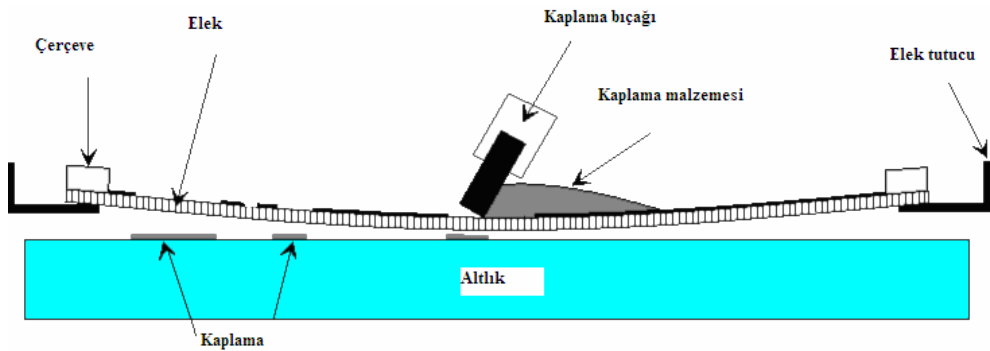


Şekil 3.7. Viskozitenin kaplama kalınlığına etkisi [33]

Bu yöntemin avantajlarına baktığımızda çözelti viskozitesi ve altlık çekme hızlarının ayarlanmasıyla film kalınlığı basit bir şekilde kontrol edilebilmektedir. Prosesin kolaylığının yanısıra, kullanılan çözeltinin etkili bir biçimde kaplama işleminde kullanılabilmesi ve fazla çözeltinin tekrar kullanılabilmesi mümkündür. Geniş yüzeylerin tamamen kaplanabilmesi nedeniyle endüstriyel ölçekli üretime elverişlidir. Bu yöntemin en büyük dezavantajı ise altlık üzerine kaplanan film tabakasının kalınlık farklılıkları göstermesidir. Altlığın üst kısımlarında daha ince filmler elde edilirken, alt kısımlara doğru kalınlığın arttığı gözlenmektedir [33].

3.2.2.3. Elek Baskı Yöntemi İle Kaplama

Elek baskı yöntemi kalın film sensörlerin üretiminde kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir ve düşük maliyetli bir teknolojidir. Elek baskı yöntemi, özellikle gaz sensörü amaçlı çalışmalarda altın ve platinyum gibi iletken pastaların seramik altlık üzerine elektrot elde etmek amacıyla kullanılmaktadır. Elde edilen bu elektrotlar üzerine ise yarı iletken metal oksitler çöktürülmektedir. Elek baskı yönteminde kullanılacak olan iletken pasta yada mürekkebin kompozisyonu ve elektriksel özellikleri gaz algılayıcı malzemeler için önemlidir. Bilinen pastalar veya mürekkepler camsı bir bağlayıcı faz içermektedir, bu özellik hem mekaniksel özellikleri iyileştirmekte hemde altlık üzerine yapışmayı sağlamaktadır. Şekil 3.8’de elek baskı ünitesinin şekli görülmektedir. Burada kaplamanın özelliklerini etkileyen etmenlerin başında elek aralığı, viskozite, elek üzerindeki malzemenin miktarı ve kaplama bıçağının çekme hızı etkilidir [37,38].



Şekil 3.8. Elek baskı ünitesi

3.2.2.4. Elektrosprey Yöntemi İle Kaplama

Geçen yirmi yıl içerisinde ve günümüzde özellikle ileri teknoloji seramiklerinin araştırılması ve geliştirilmesinin önemi her geçen gün artmaktadır. İleri teknoloji seramiklerinin ince film ve kaplamaları birçok alanda uygulama alanı bulmaktadır. Bu alanlara örnek olarak elektrik, elektronik, elektromekanik gibi alanlar örnek verilebilir. Korozyon, kimyasal dayanım, mekaniksel dayanım gibi istenilen bazı özellikleri elde etmek amacıyla kaplama yöntemlerinin geliştirilmesi önemlidir. Özellikle ince film elde etmek amacıyla kullanılan yöntemlerden biride elektrosprey yöntemidir [39].

Elektrosprey yöntemi literatürde elektrostatik atomizasyon, elektrohidrodinamik atomizasyon olarak karşımıza çıkmaktadır. Electrosprey yöntemi seramik süspansiyonların mikro ve nano seviyede damla üretilmesi ve bunların altlık üzerine püskürtülerek ince film elde etmek için kullanılan bir kaplama tekniğidir. Bu tekniğin kullanılmasının amacı altlık üzerine uygulanacak olan ince film tabakasının homojen bir şekilde elde edilmesi ve hazırlanan seramik süspansiyonun çok küçük boyutlarda püskürtülmesidir. Günümüzde malzeme biliminde nano yapıya sahip malzemelerin kullanılması ve araştırılması artmaktadır, bu teknik sayesinde depolama şartlarına bağlı olarak çok yoğun malzemedeki poroz yapılı nano boyutta farklı yüzey özelliğine sahip malzemeler üretilmektedir. Film kaplama şeklinde elde edilen malzemelerin yüzey özelliği ise hazırlanan başlangıç solüne, kaplama sıcaklığına, boyut ve boyut dağılımına bağlıdır. Yüksek poroziteli nano yapıda ince film üretmek için yüksek sıcaklıkta kaplama ve metal alkoksit, metal asetat solları tercih edilir. Üretilen filmler gaz sensörü üretimi için oldukça uygundur [25,40].

Bu yöntem diğer yöntemlerle (kimyasal buhar biriktirme (CVD), fiziksel buhar biriktirme (PVD), ve plazma sprej) karşılaştırıldığında bazı avantajlara sahiptir, bunlar ;

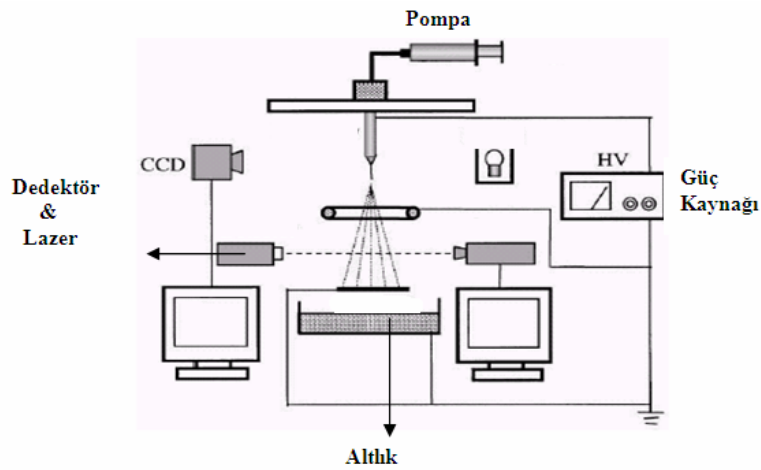
- Kolay deney düzeneği kurulumu
- Geniş başlangıç malzemesi seçimi
- Hızlı film üretimi
- Atmosfer şartlarında çalışabilme

- Kaplama yapılan tabakanın yüzey özelliğinin ve kompozisyonunun kolay kontrol edilmesi
- Diğer tekniklere göre ekonomik olması
- Toz sentezi için uygun bir teknik olması, topaklanması düşük ve nano boyutta toz elde edilmesi [40,41].

Elektrosprey tekniği ile kaliteli ince filmler elde etmek için genel olarak bazı parametrelerin iyileştirilmesi gerekir, bunlar;

- Kılcal boru ağzılığının (nozzle) dizaynı
- Kaplama (altlık) sıcaklığı
- Uygulanan potansiyel (voltaj)
- Süspansiyonun yada solün akış hızı
- Çözücünün kompozisyonu
- Seramik malzemenin elektriksel ve mekanik özellikleri
- Tane ve tane boyut dağılımıdır [21,42].

Elektrosprey tekniği deney düzeneği hem yatay hem de dikey olarak kurulabilmektedir. Yapılan çalışmalara göre deney düzeneğinin yatay yada dikey olarak hazırlanması deneysel sonuçları değiştirmedini göstermiştir. Fakat dikey olarak hazırlandığı zaman deneysel ekipmanlar daha az yer kaplamaktadır. Şekil 3.9'da elektrosprey kaplama ünitesi görülmektedir [40].



Şekil 3.9. Dikey elektrosprey kaplama ünitesi [39]

Deneysel düzenek üç kısımdan oluşmaktadır:

- 1) Elektrosprey ünitesi; bu ünite yüksek DC voltajı sağlayan güç kaynağına, ağızlığa, ve altlık tutucuya sahiptir.
- 2) Sıvı besleme ünitesi; bu ünite pompa, sıvı kabına, ve esnek tüpe sahiptir.
- 3) Sıcaklık kontrol ünitesi [40].

Şekil 3.9’da görüldüğü gibi hazırlanan çözelti kılcal boru içinden geçerken yüksek potansiyele maruz kalmakta ve elektrik alan etkisiyle yüklü damla elde edilmektedir. Daha sonra basınç ve voltaj azalmakta, böylece bu geçiş esnasında damla boyutu azalmaktadır ve çözücünün buharlaşmasıyla gaz iyonları oluşmaktadır. Yani kısacası proses üç aşamadan meydana gelmektedir, bunlar;

- 1) Damla oluşumu
- 2) Damlanın küçülmesi
- 3) Gas iyon oluşumudur [43].

Nano yapıdaki seramik ince filmlerin elektrosprey kaplanma yöntemi ile ilgili bir çok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda genel olarak göre sol-gel tekniği ile elektrosprey yöntemi birleştirilerek elektrostatik-sol spreyleme tekniği yaratılmıştır. Yapılan çalışmalara göre metal alkoksit ve metal asetat kullanarak ZnO, ZrO₂, SnO₂, BaTiO₃, ve Al₂O₃ ‘ün nano boyutta ince film olarak kaplanması çalışılmıştır. Yapılan çalışmalara göre iyi bir kaplama için gerekli ideal koşullar şunlardır; [40]

a) Konik jet (Cone- jet) modunda kararlı spreyleme fonksiyonu

Konik jet modun da kaplama yapıldığında devamlı spreyleme olmakta ve tek boyutta damla elde edilmektedir. Eğer ıslanmayan ağızlık ve düşük iletkenliğe sahip sıvı (10^{-5} ve 10^{-7}Sm^{-1}) kullanılırsa yapılan araştırmalara göre konik jet oluşumunu etkileyen bazı faktörler vardır;

- i)*** Sıvı iletkenliğinin artması daha düşük akış hızına neden olur
- ii)*** Ağızlık çapı arttıkça akış hızının alt limiti artar üst limiti azalır
- iii)*** Islanmayan ağızlık daha düşük limite neden olur

Eğer ıslanabilir ve geniş iletkenliğe sahip sıvı kullanılırsa, ağızlık geometrisi konik jet modunu aşırı şekilde etkiler bu yüzden ağızlık dizaynı önemlidir [40].

b) Geniş Depolama Alanının Kaplanması

Geniş kaplama alanı, sprej açısı (α) ve ağızlık-altlık arasındaki mesafeye (H) bağlıdır. Eğer sprej ideal konik şeklindeyse kaplanan alan $A_{\text{sprej}} = [H \tan(\alpha/2)]^2$ şeklinde hesaplanır. Buradan görüldüğü gibi koni tipinin açısına göre akış hızı değişmektedir. Eğer açı büyükse akış hızı düşmektedir. Daha geniş akış hızı (Q) yada elektriksel iletkenlikte (K), daha büyük (α) gereklidir. Elektriksel iletkenliğin etkisi ise şöyle açıklanabilir: Elektriksel iletkenlik arttıkça daha küçük damla boyutu (d) elde edilmekte ve damla yüzeyi daha fazla yüklenmektedir ve (α)'nın daha büyük olmasından dolayı daha güçlü itme kuvvetleri yaratır. Elektriksel iletkenlik NH_4NO_3 ile artırılabilir[40].

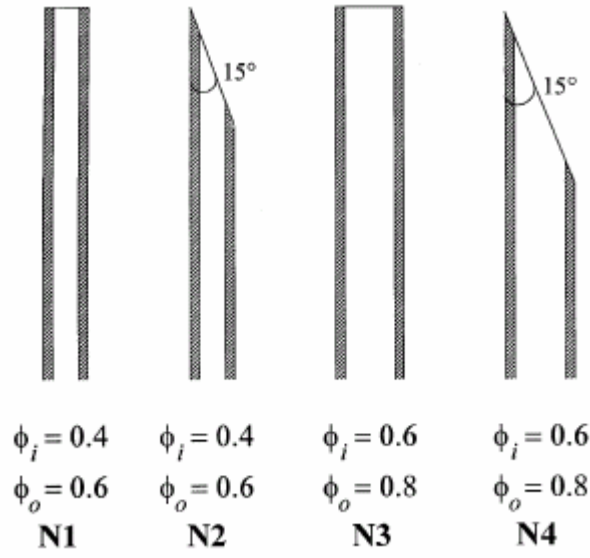
c) Yüksek depolama hızı

Kaplama hızı konsantrasyona ve akış hızına bağlıdır [40].

d) Ağızlık (nozzle) geometrisinin spreyleme davranışına etkisi

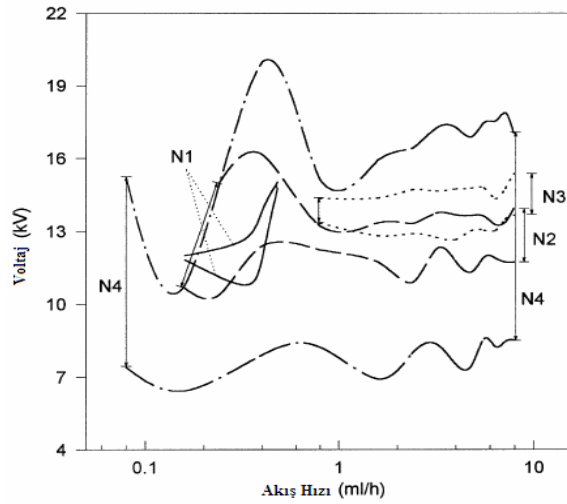
i) Tek başlangıç sıvısının beslenmesi için ağızlık dizaynının etkisi

Ağızlık geometrisinin etkisini görmek için Şekil 3.10'da görüldüğü gibi dört adet paslanmaz çelikten ağızlık (N_1, N_2, N_3 ve N_4) kullanılmıştır. Bunun için 250°C 'de CoO kaplaması yapılmıştır. $0.01 \text{ M Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (50 vol% ethanol + 50 vol% bütül karbitol) alkol karışımı içinde çözülmüştür, akış hızı olarak $0.08 - 8 \text{ ml/saat}$ uygulanmıştır ve etkileri Şekil 3.11'de verilmiştir [40].



Şekil 3.10. Tek başlangıç sıvısının beslenmesi için farklı ağızlıklar (Qi:İç çap, Qo:Dış çap) [40]

Voltaj – akış hızı grafiğine göre tek bir sıvı beslendiği zaman ;



Şekil 3.11. Ağızlık dizaynı ile voltaj - akış hızının değişimi [40]

N1 daha küçük ağızlığa sahip olduğu için kaplama alanı da küçüktür

N2 eğik ve açılı uca sahiptir. Daha geniş bir kaplama gözlenmektedir.

N3 düz ve daha geniş çapa sahiptir, grafiğe göre daha fazla voltaj gerektirmektedir.

N4 eğik ve açılı uca sahiptir ve N2 ye göre daha geniş çapa sahiptir ve daha geniş bir kaplama alanı gözlenmektedir.

N1 ve N3 karşılaştırıldığı zaman ağızlık çapı arttıkça voltaj değeri de artmaktadır.

Bu sonuçlara göre en etkili geometri N2 ve N4 numaralı ağızlıklardır, çünkü depolama alanı daha geniştir [40].

$$V_o = A_1 (2 \cos Q_0)^{1/2} (\kappa R_a / \epsilon_0)^{1/2} \ln(4H/R_a) = k R_a^{1/2} \ln(4H/R_a)$$

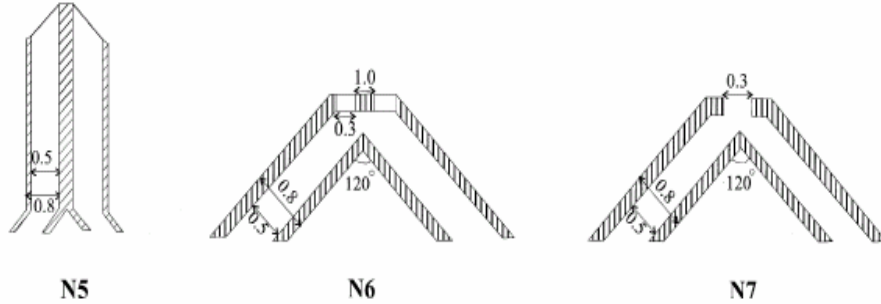
$$d V_o / d R_a = (k/2) \ln(4H/R_a) / R_a^{1/2} + k R_a^{3/2} / (4H) \quad (3.2)$$

$$H > R_a ; d V_o / d R_a > 0$$

Ağızlık çapının artmasının voltaj üzerine olan etkisi yukarıdaki formül ile açıklanabilir. Burada V_0 uygulanan voltaj, R_a yarıçap, H ağızlık altlık arası mesafeyi göstermektedir. Burada görüldüğü gibi $H > R_a$ olduğu zaman V_0 değeri artmaktadır [40].

ii) İki ayrı başlangıç sıvısının beslenmesi için ağızlık geometrisinin önemi

İkili sistemler için N5, N6, N7 kodlu Şekil 3.12'de gösterilen ağızlıklar kullanılmıştır. Bunun için SnO_2 ve ZnO başlangıç sıvıları aynı anda iki tüpe beslenmiştir ve ağızlık geometrisinin etkisine bakılmıştır. Bu sistem gaz sensörü uygulamaları için uygun bir sistemdir. Başlangıç çözeltisi olarak 0.05M $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 0.05 M $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ethanol içerisinde hazırlanmıştır ve 1.5 ml/saat akış hızı uygulanmıştır [40].



Şekil 3.12. İki ayrı başlangıç sıvısının beslenmesi için farklı ağızlıklar (Qi:İç çap, Qo:Dış çap) [40]

Buna göre:

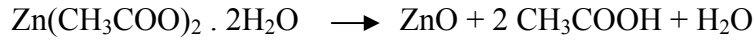
N5 için iki ayrı ağızlık kaynaklanmış fakat iki sıvının iletkenliği farklı olduğu için kararlı bir spreyleme olmamıştır. N6 N5'e göre daha kararlı bir spreyleme özelliği göstermiştir fakat tam anlamıyla kararlı yapı göstermemiştir, çünkü üst üste gelen kaplamalar gözlenmiştir ve homojen olmayan bir film

üretimiştir. N7 için ise iki sıvı homojen olarak karışmakta ve spreyleme işlemleri daha kolay olmuştur ve homojen bir film elde edilmiştir bu da gaz sensörü uygulamaları için uygundur [40].

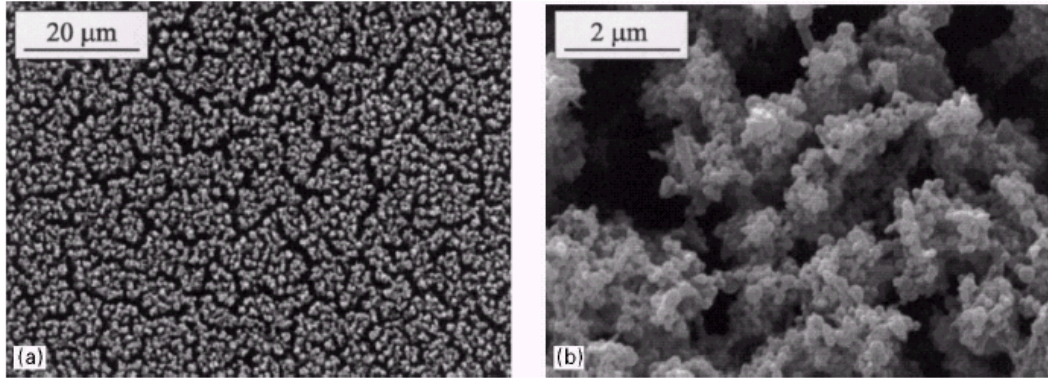
e) Kaplama Sıcaklığının Etkisi

Kaplaması yapılacak olan malzemenin yüzey morfolojisini etkileyen en önemli parametre kaplama sıcaklığıdır. Kaplama sıcaklığının yüzey özelliğine olan etkisi bazı seramik malzemeler için aşağıda özetlenmiştir.

İlk olarak ZnO'in yüzey özelliğine bakılmıştır. Bunun için ilk olarak başlangıç solları hazırlanmıştır. 0.05 M Zn(CH₃COO)₂ çözeltisi ethanol içerisinde yaklaşık 20 saat bekletilir ve aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir.



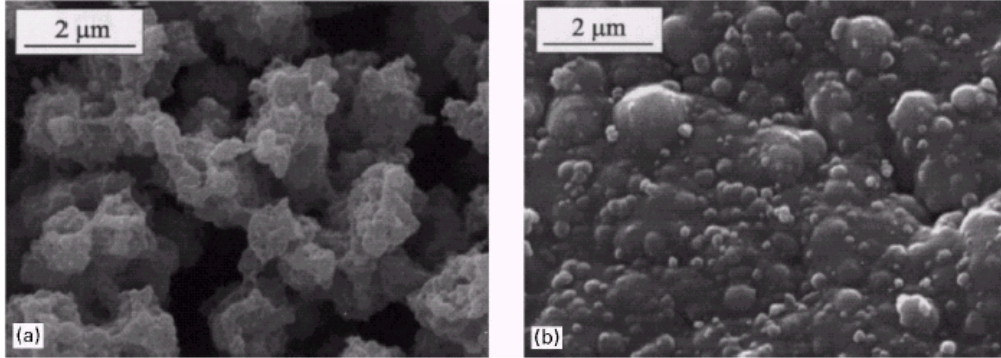
Bu reaksiyondan sonra ZnO film tabakası alüminyum altlık üzerine 100 ile 220 °C arasında kaplanmıştır. Daha sonra sıcaklığın etkisini görmek için farklı sıcaklıklarda kaplama işlemi gerçekleştirilmiş ve SEM analizine bakılmıştır. İlk olarak 220 °C kaplama yapılmış ve SEM görüntüleri (Şekil3.13) aşağıdadır [40].



Şekil 3.13. ZnO'in 220 °C 'de alüminyum altlık üzerine depolanması ile ilgili SEM görüntüsü [40]

SEM görüntülerine bakıldığı zaman poroz bir yapı gözlenmektedir. Bunun nedeni partiküllerin toplanarak adacıklar oluşturmalarıdır [40].

Daha sonra 170 ve 100 °C’de kaplama yapılmış ve sonuç Şekil 3.14’te görüldüğü gibi SEM’de incelenmiştir.



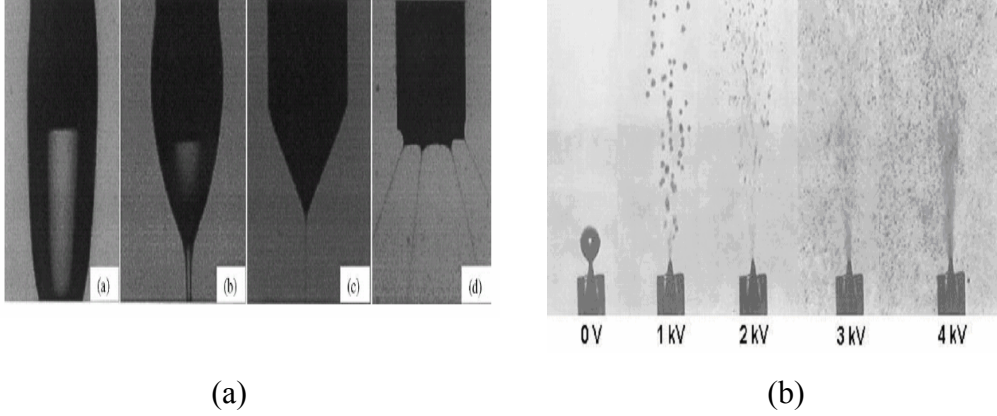
Şekil 3.14. ZnO’in 170 °C (a) ve 100 °C (b) ‘de aluminyum altlık üzerine depolanması ilgili SEM görüntüsü [40]

Şekil 3.14’te görüldüğü gibi kaplama sıcaklığı azaldıkça porozite de azalmaktadır. Ayrıca partiküller daha büyük boyutlu ve daha düzensizdir. Sıcaklık azaldıkça daha yoğun bir yapı gözlenmektedir. Bunun nedeni yapıda bulunan organiklerin uzaklaşmamasıdır, böylece yapı daha yoğun olmaktadır [40].

Sonuç olarak kaplama yapılan sıcaklık arttıkça yüzeyde topaklanma eğilimi artmakta ve buda yüzey morfolojisinde porozite olarak karşımıza çıkmaktadır. Kaplama sıcaklığı azaldıkça yüzeyde topaklanma oluşumu azalmakta ve daha yoğun (porozitesiz) bir yüzey morfolojisi elde edilmektedir. Yüzeyin poroziteli yada yoğun olması uygulama alanına göre avantajlı yada dez avantajlıdır. Örneğin gaz sensörü uygulaması için kontrollü porozite önemlidir [40].

f) Uygulanan Potansiyelin(Voltaj) Etkisi

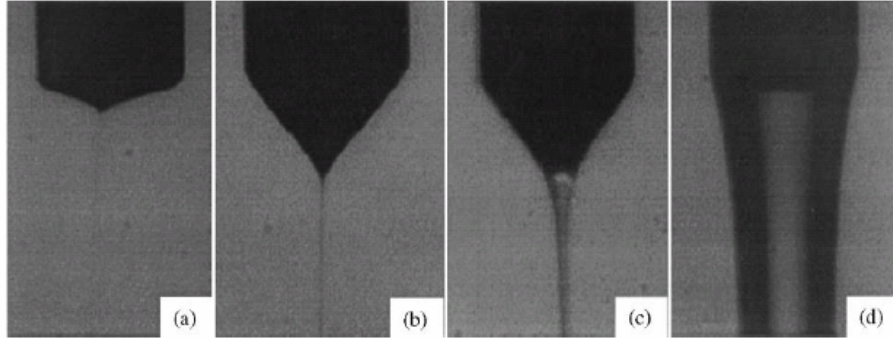
Sprey işleminin etkili bir şekilde olması için uygulanan voltaj önemlidir. Şekil 3.15b’de görüldüğü gibi hiç voltaj uygulanmazken püskürtme işlemi olmamakta ve damla boyutu çok büyük olmaktadır. Şekil 3.15a ve 3.15b’de görüldüğü gibi uygulanan gerilim arttırıldıkça damla atomize olmakta çok daha küçük boyutlarda püskürtülmektedir. Buda jet modunda püskürtme sağlamakta ve daha kararlı ve homojen kaplama elde edilmesine neden olmaktadır [42].



Şekil 3.15. (a) (a= 3.5; b= 4.5; c= 5.6; d= 8 kV.), (b) (0V,1kV, 3kV,4kV) voltaj değerlerinde sprej oluşumu [42]

g) Akış Hızının Etkisi

Akış hızı jet modunda püskürtme yapmak için önemli bir parametredir. Ayrıca daha geniş ve homojen kaplama alanı elde etmek için akış hızı iyi optimize edilmelidir. Akış hızı arttıkça konik şekilde püskürtme olmakta ve bu daha geniş alanların kaplanmasına neden olmaktadır. Şekil 3.16'da akış hızının jet modunda püskürtmeye olan etkisi görülmektedir [42].

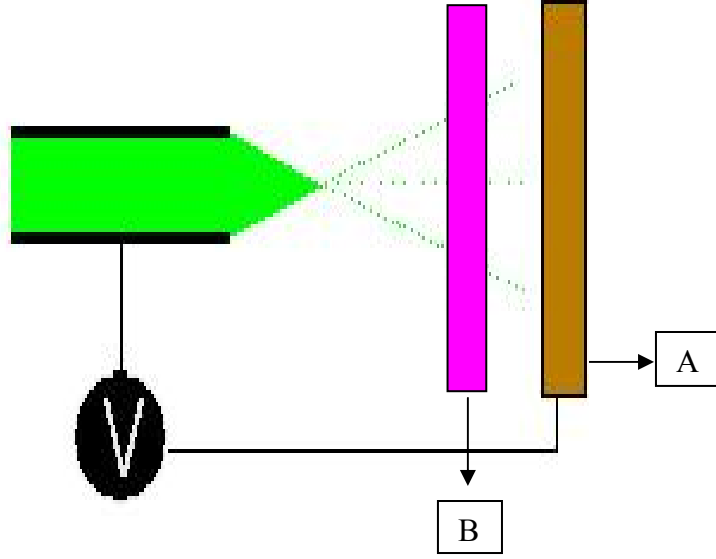


Şekil 3.16. a) 0.3; (b) 0.6; (c) 1.0; ve (d) 2.0 ml/saat' de akış hızının etkisi [42]

Şekil 3.16a'da görüldüğü gibi 0,3 ml/saat' de süspansiyon kararlı olmayan jet modunda püskürtülmektedir ve konik açı 171° dir. Şekil 3.16b'de ise akış hızı artırıldığında daha kararlı bir püskürtme elde edilmektedir ve konik açı 70° dir. Sonuç olarak akış hızı artışı daha etkili bir püskürtme sağlamaktadır [42].

h) Altlık-Ağızlık Arası Mesafenin Etkisi

Altlık ağızlık arası mesafe kaplama alanı açısından önemlidir. Şekil 3.17’de görüldüğü gibi altlık A konumundayken kaplama alanı geniştir. Eğer bu mesafe B konumundaki gibi azaltılırsa kaplama alanı daha az olmaktadır, buda kaplama yüzeyini ve kalınlığını etkilemektedir. Ayrıca $Asprey = [Hx \tan(a/2)]^2$ formülüne göre alan ile mesafe doğru orantılıdır [40].



Şekil 3. 17. Altlık-ağızlık arası mesafenin kaplama alanına etkisi

Sonuç olarak elektrosprey yöntemi ile nano yapılı ince seramik filmleri üretilmektedir. Üretilen film kalitesi ve son üründen beklenen fonksiyonel özelliklerin etkili olabilmesi için gerek malzeme sentezlenmesinde gerekse sentezlenen malzemenin kaplanması esnasında kaplama parametrelerinin iyileştirilmesi gerekmektedir.

Nano yapıda ince film elde etmek için elektrosprey yönteminde ağızlık geometrisi, kaplama sıcaklığı, akış hızı, uygulanan voltaj ve altlık-ağızlık arası mesafe gibi parametrelerin iyileştirilmesi önemlidir. Bu parametrelerin yanında ayrıca tane boyutu ve dağılımı, süspansiyonun yada solün yoğunluğu, viskozitesi ve iletkenliği de önemlidir. Bu parametreler optimize edildiği zaman kaplaması yapılan malzemenin proses kontrolü daha kolaydır ve son üründen beklenen özellikler daha verimli olacaktır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmanın amacı, elektrosprey tekniği kullanarak yarı iletken metaloksitlerden gaz sensörü üretimi için gerekli olan ince film kaplamalarına etki eden akış hızı, voltaj, kaplama süresi, kaplama sıcaklığı ve derişim gibi parametrelerin etkilerinin incelenmesidir.

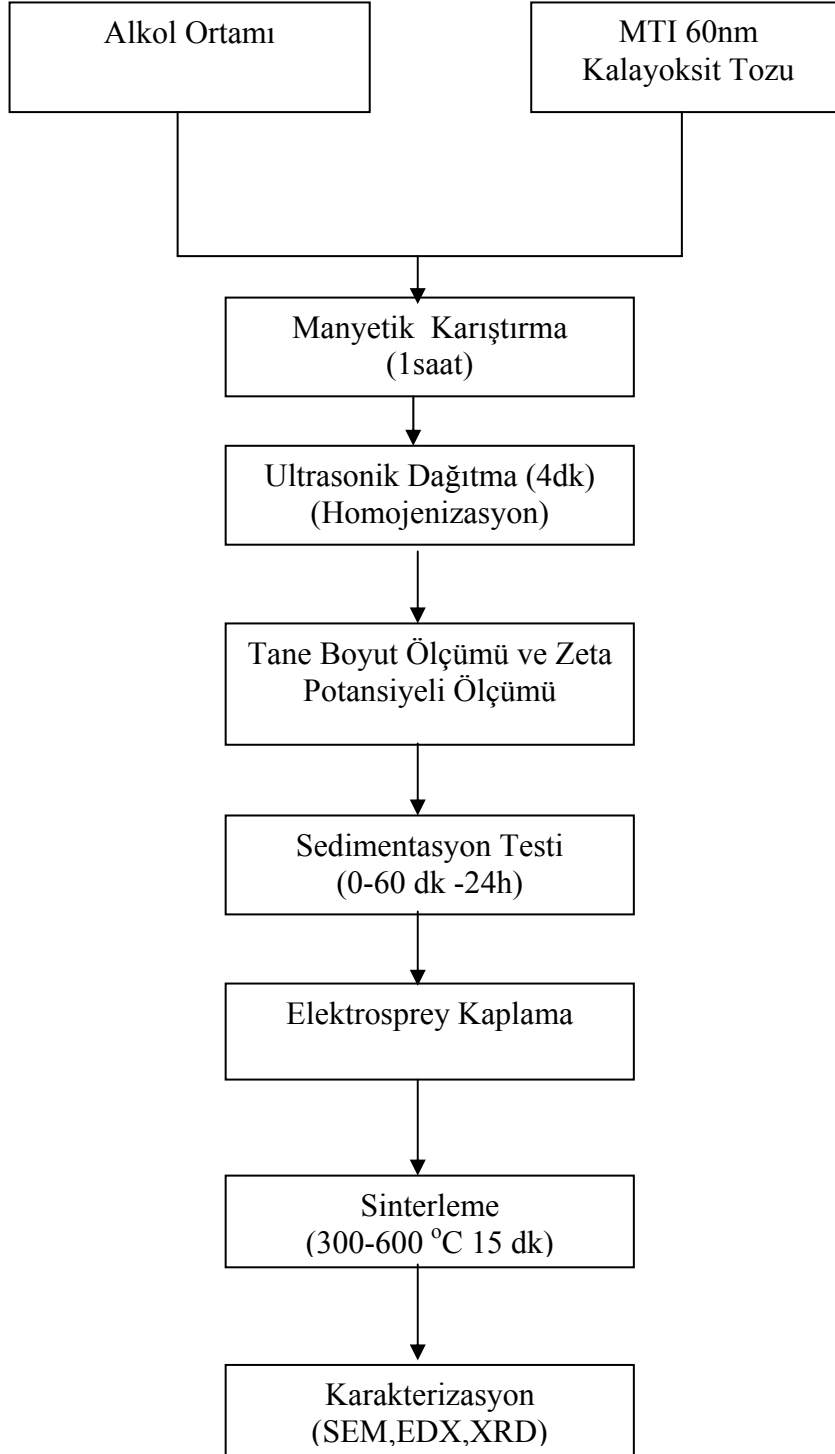
Bu çalışmada MTI firmasından temin edilen nano boyutlu (60nm) ticari kalayoksit (SnO_2) tozu ve kalay klorür penta hidrat ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) başlangıç malzemesi kullanılmıştır. Nanokristalin SnO_2 gaz sensörü uygulamaları için kaplama çalışmaları yukarıda belirtilen parametrelerin iyileştirilmesiyle ince film kaplamalar yapılmıştır.

Ticari toz kullanılarak yapılan kaplama çalışmaları için tozun tane boyut dağılımı ve sıvı ortam içerisindeki kararlılığını tespit etmek için kullanılan zeta potansiyeli ölçümleri dinamik ışın saçılımı (DLS) prensibine göre analiz yapan Malvern NanoZS cihazı ile ölçülmüştür. İyileştirilmesi (optimizasyonu) yapılan filmlerin faz analizleri için X-ışınları difraktometresi (XRD, Rikagu-Rint 2200) kullanılmıştır. XRD analizleri $20-80^\circ$ açıları arasında $2^\circ/\text{dk}$ hız ile yapılmıştır. Elde edilen filmlerin yüzeyinde kaplamanın olup olmadığını belirlemek amacıyla stereo mikroskop (MEIJI EM2-TR), yüzey morfolojisini görüntülemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM, Zeiss Supra VP50). Başlangıç malzemesi kullanılarak yapılan kaplama çalışmaları için yapıda istenmeyen bileşenlerin ısı işleminden sonra uzaklaşp uzaklaşmadığını analiz etmek için enerji saçınımlı X-ışınları spektrofotometresi (EDX, Oxford Instruments) kullanılmıştır.

4.1. Nano Boyutlu Ticari Kalayoksit (SnO_2) Tozunun Elektrosprey Yöntemi İle Kaplanması

MTI firmasından temin edilen 60nm boyutuna sahip kalayoksit (SnO_2) tozu kullanılarak farklı kaplama çalışmaları yapılmıştır. Kaplama çalışmalarına geçmeden önce kaplaması yapılacak olan altlıklar iletken hale getirilmiştir. Daha sonra kaplaması yapılacak olan nanokristalin kalayoksit tozu uygun ortamlarda kararlı hale gelmesi için stabilizasyon ve sedimentasyon deneyleri yapılmıştır.

Elde edilen kararlı süspansiyonlar kullanılarak kaplama parametrelerinin etkileri incelenmiş ve yukarıdaki karakterizasyon teknikleri ile analiz edilmiştir. Şekil 4.1’de verilen akış diyagramında nanoboyutlu ticari kalayoksit tozu için kullanılan deneysel süreç özetlenmiştir.



Şekil 4.1. Nanoboyutlu ticari kalay oksit tozunun kaplanmasına ait akış diyagramı

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi nanoboyutlu kalayoksit tozu etanol, asetil aseton, isopropanol gibi alkol ortamlarında katı sıvı oranı 20 gr/L olacak şekilde süspansiyonlar manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırılarak hazırlanmıştır. Bu süspansiyonların içermiş oldukları topakları (agglomereleri) kırmak için yaklaşık 4 dakika ultrasonik dağıtma işlemi ile bu topaklar dağıtılmıştır. Elde edilen kararlı süspansiyonların tane boyut dağılımı ve zeta potansiyeli ölçülmüştür. Kararlı olan süspansiyonların çökme davranışını (sedimentasyon) incelemek için süspansiyonlar test tüplerine aktarılmıştır. Sedimentasyon süresi olarak 0-1-5-10-15-60 dk ve 24 saat seçilmiştir. Kaplaması yapılacak olan kararlı SnO₂ süspansiyonu elektrosprey kaplama ünitesine beslenmiştir. Kaplama için belirlenen ve etkisi araştırılan parametreler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

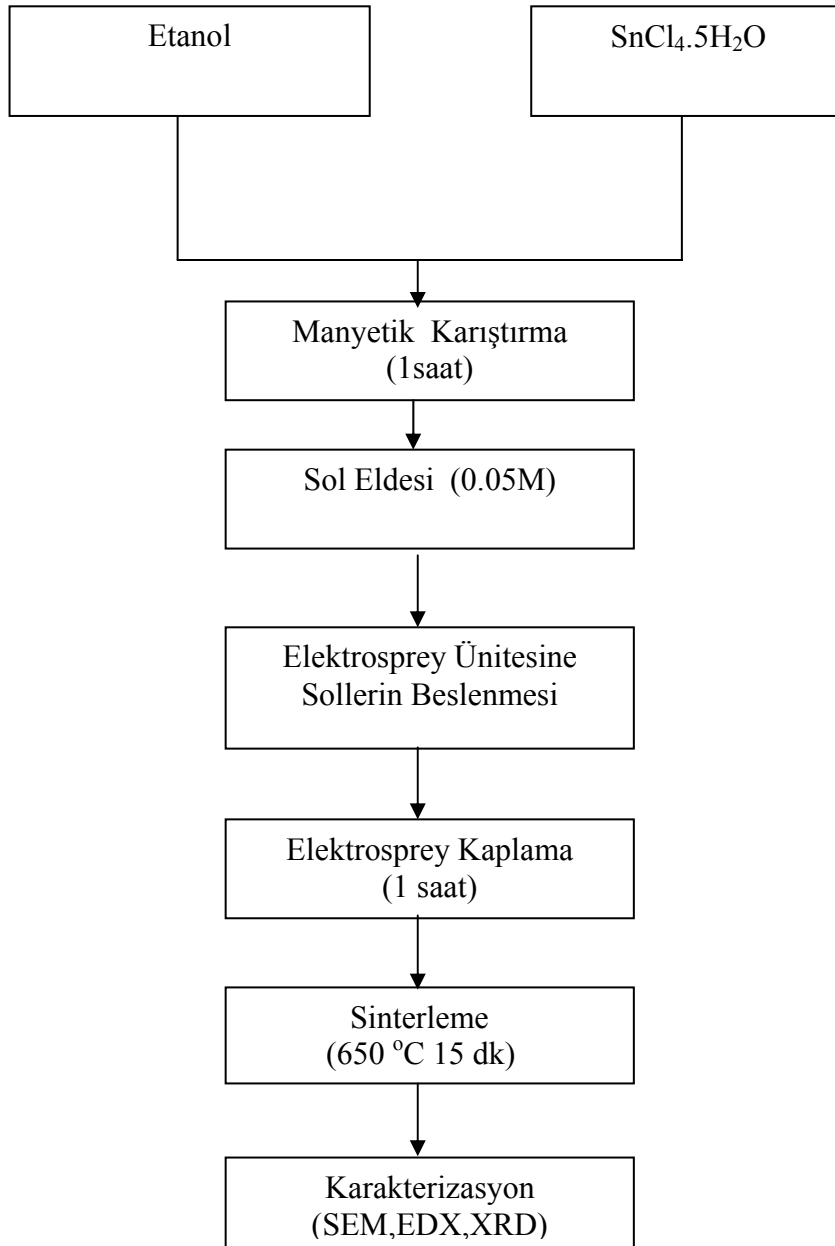
Çizelge 4.1. Nanoboyutlu SnO₂ kaplanmasına etki eden elektrosprey parametreleri

Parametreler						
Akış Hızı (ml/dk)	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.05
Kaplama Süresi (dk)	1	3	5	7	10	15
Altık Ağızlık (Nozzle) Arası Mesafe (cm)	2	4	6	6	6	6
Kaplama Voltajı (kV)	7	7	7	7	7	7
Katı- Sıvı Oranı (gr/L)	10	20	20	20	20	20

Kaplama için en uygun parametreler; akış hızı 0.05ml/dk, voltaj 7 kV, altık nozzle arası mesafe 6 cm, kaplama süresi olarak ise 7 dk olarak belirlenmiştir. Süspansiyonlar alkol içerdiği için altık sıcaklığının ısıtılmasına gerek duyulmamıştır, çünkü kaplama esnasında eş zamanlı olarak kurumada olmaktadır. Elde edilen filmler 300-400-500-600 °C’lerde 15 dk sinterlenerek filmin mekaniksel özelliği artırılmıştır. Sinterlenmiş numuneler XRD ve SEM ile karakterize edilmiştir. Prosese etki eden parametreler genel sonuç ve değerlendirmeler kısmında geniş şekilde irdelenmiştir.

4.2. Başlangıç Malzemesi Kullanılarak Elektrosprey Yöntemiyle Nano Yapılı SnO₂ İnce Filmlerin Kaplanması

Kalay klorür penta hidrat (SnCl₄.5H₂O) başlangıç malzemesi kullanılarak nanokristalin SnO₂ gaz sensörü uygulamaları için kaplama çalışmaları yukarıda belirtilen parametrelerin iyileştirilmesiyle ince film kaplamalar yapılmıştır. Şekil 4.2'de başlangıç malzemesiyle yapılan kaplamaların proses akış şeması görülmektedir.



Şekil 4.2. Başlangıç malzemesiyle elde edilen nano yapıları kalayoksit kaplamalarına ait akış diyagramı

Akış şemasında görüldüğü gibi farklı derişimlerde hazırlanan soller 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve sol geçirgen (transparan) bir hal almıştır. Elde edilen soller elektrosprey kaplama ünitesine beslenerek farklı süre, sıcaklık, akış hızı ve derişimlerde kaplama yapılmış, bu parametrelerin etkileri incelenmiştir. Çizelge 4.2’de bu parametreler görülmektedir. Kaplaması yapılan filmler, altlığı ısıtan sistemin maksimum 400 °C’ye kadar ısıtma yapmasından dolayı yapıda bulunan klorun uzaklaştırılması ve SnO₂ nanokristalleri oluşturması için 550-650 °C’de 15 dk sinterlenmiştir. Fakat aşağıda belirtilen altlık sıcaklıklarının etkisinin görülmesi için bu sıcaklıklarda da kaplama çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen filmler SEM ve XRD ile analiz edilmiştir.

Çizelge 4.2. Başlangıç malzemesi kullanılarak yapılan kaplamalara etki eden elektrosprey kaplama parametreleri

Parametreler			
Akış Hızı (ml/dk)	0.05	0.08	0.12
Kaplama Süresi (dk)	20	40	60
Altlık Ağzılık (Nozzle) Arası Mesafe (cm)	4	4	4
Kaplama Voltajı (kV)	10	10	10
Derişim (M) (mol/l)	0.05	0.1	0.2
Kaplama Sıcaklığı (°C)	250	350	400

Buradan görüldüğü gibi altlık ile iğne ucu (nozzle) arası mesafe ve kaplama voltajı iyileştirmesi yapılarak sabit tutulmuştur. Diğer parametrelerin ince film morfolojisine olan etkileri incelenmiş ve genel sonuçlar ve değerlendirmeler kısmında sonuçlar tartışılmıştır.

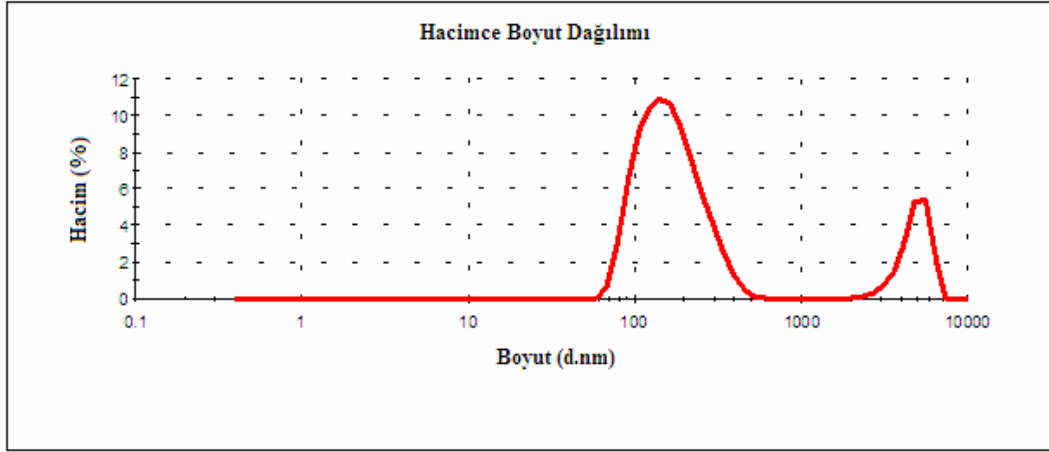
5. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

5.1. İletken Altlık Hazırlama Prosesi

Elektrosprey yöntemiyle kaplaması yapılacak olan altlık alumina (Coorstek ADS 996) üzerine platin (Pt) pasta kullanılmasıyla elde edilmiştir. Platinin hem inert hem de yüksek sıcaklıklara dayanması ve iletkenliğinin yüksek olmasından dolayı tercih edilmiştir. Uygulama prosesi olarak elek baskı (ipek baskı) yöntemi uygulanmıştır. Bunun için Pt pasta ilk kat fırça ile ikinci kat ipek baskı uygulanarak kaplanmış ve 110°C'de 15 dakika süre ile kurutulmuştur. Sonra 900°C'de 1 saat sinterlenerek alumina altlık üzerine yapışması sağlanarak kaplamaya hazır hale getirilmiştir. Ticari kalayoksit için yapılan kaplama çalışmaları için parametreler çinko plakalar kullanılarak belirlenmiş ve elde edilen uygun parametreler ile Pt altlık üzerine kaplama çalışmaları yapılmıştır.

5.2. Nanoboyutlu SnO₂ Tozunun Alkol Ortamında Kararlı Hale Getirilmesi

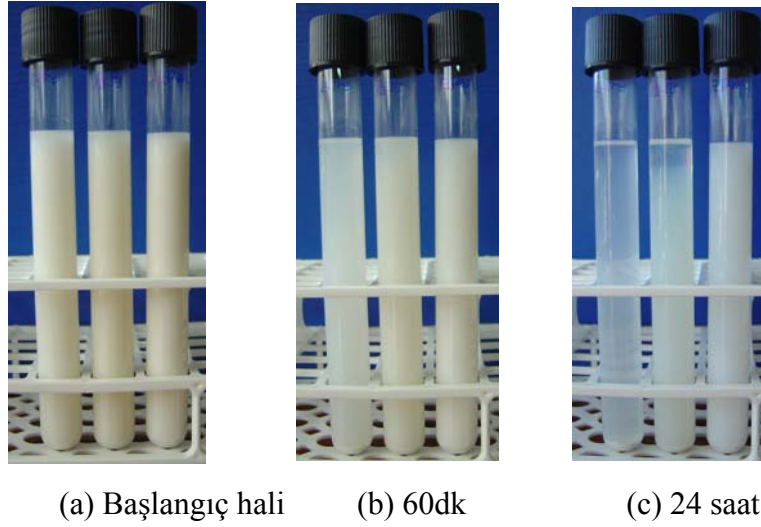
Kaplaması yapılacak olan tozların sıvı içerisinde kararlı ve topaklanma olmadan bulunması kaplamanın homojen olmasını etkileyen bir parametredir, bu nedenle solüsyonun yüzey yükünün ifadesi olan zeta değeri önemlidir. Genelde -30 ve +30 mV'tan büyük değerler kararlılık için tercih edilir. Bu nedenle nano boyutlu SnO₂ tozu için alkol ortamlarında kararlı süspansiyonlar elde etmek için çalışmalar yapılmıştır. Alkol ortamı olarak etanol, asetilaseton, isopropanol kullanılmıştır. Nano boyutlu kalayoksitin ortam sıvısına oranı 20 gr/L olacak şekilde hazırlanmıştır. Herbir alkol için hazırlanan süspansiyonlar yaklaşık bir saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve tane boyut dağılımına bakılmıştır. Şekil 5.1'de manyetik karıştırıcıdan sonra etanol sistemi için elde edilen tane boyut dağılımı görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi manyetik karıştırma sonrası tane boyut dağılımının çok geniş olduğu görülmektedir bunun nedeni ise nano boyutlu tanelerin topaklanma eğilimi göstermesidir.



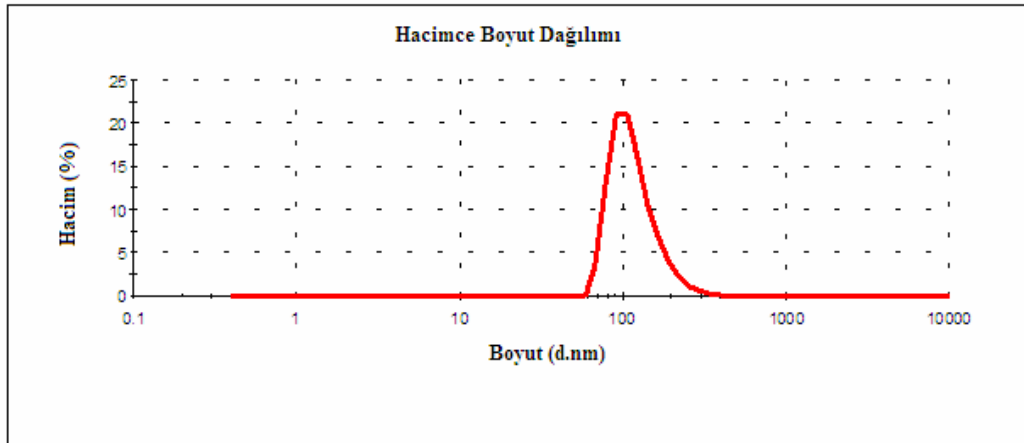
Şekil 5.1. Nanoboyutlu SnO₂ tozunun manyetik karıştırma sonucu tane boyut dağılımı

Manyetik karıştırmadan sonra yapılan sedimentasyon deneylerinde Şekil 5.2'de görüldüğü gibi tozun başlangıç hali ile 60 dk sonraki hali karşılaştırıldığında etanol ve asetilaseton ortamında daha kararlı olduğu isopropanol ortamında ise çöktüğü görülmektedir. Özellikle 24 saat sonraki sedimentasyon testine bakıldığında etanol ortamında tozların daha kararlı olduğu görülmektedir.

Süspansiyon içerisindeki topaklanmaları gidermek amacıyla kullanılan tekniklerden biride ultrasonik dağıtma işlemidir. Bu teknikle ultrasound etkisi kullanılarak özellikle yumuşak topaklar dağılmakta ve daha kararlı süspansiyonlar elde edilmektedir. Bu nedenle 20 watt şiddetinde yaklaşık 4 dk süreyle ultrasonik dağıtma yapılmıştır. Şekil 5.3'te ultrasonik dağıtma sonucunda elde edilen tane boyut dağılımı görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi topaklar kırılmış ve yaklaşık 100nm civarında bir dağılım göstermektedir.



Şekil 5.2. Nano boyutlu SnO₂ tozunun alkol ortamında (isopropanol-asetilaseton- etanol) karıştırma sonrası sedimentasyon testi

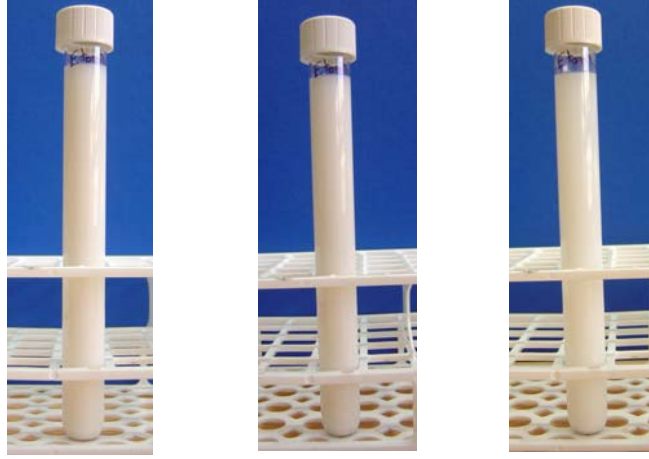


Şekil 5.3. Nanoboyutlu SnO₂ tozunun ultrasonik dağıtım sonucu tane boyut dağılımı

Nanoyapılı kalayoksit tozunun topakları ultrasonik dağıtıcıda dağıtıldıktan sonra elde edilen süspansiyonlar test tüplerine aktarılarak sedimentasyon testleri 0-1-5-10-15-60 dakika ve 24 saat boyunca yapılmıştır.

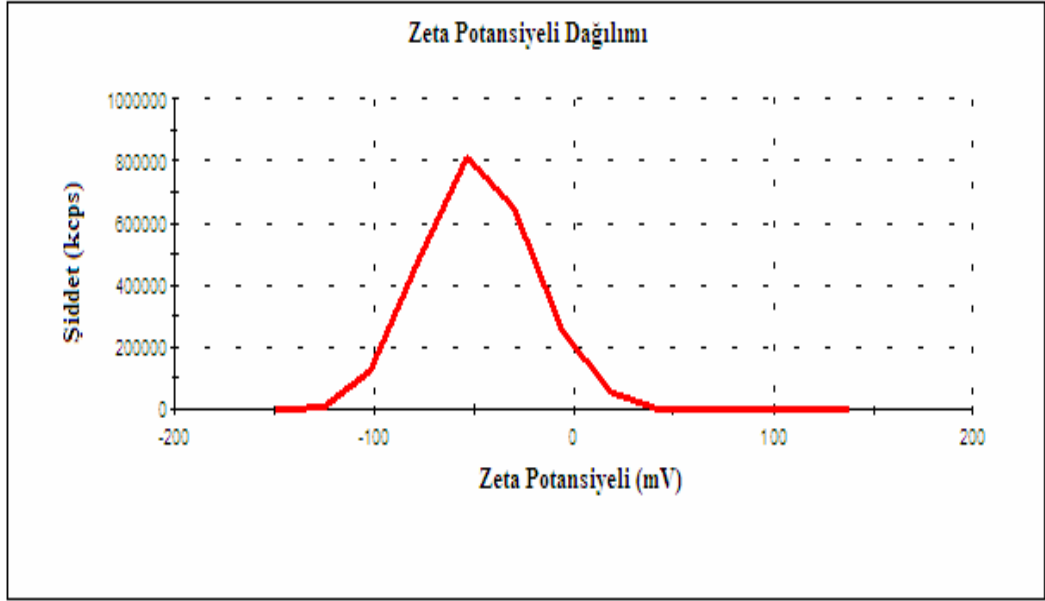
İsopropanol ile kararlı süspansiyonlar elde edilemediği için asetil aseton ve etanol dağıtıcı ortam olarak tercih edilmiştir. Fakat her iki sistemde topaklar bulunduğu için ultrasonik dağıtımına ihtiyaç vardır. Elektrosprey ünitesi ile yapılan ilk çalışmalarda asetilaseton içeren süspansiyonun kaplama esnasında kararlı olmadığı tozların hücre içinde çöktüğü gözlenmiştir. Bunun nedeni hücrenin polimerik olması, asetilasetonun bu polimerik hücreyi çözmesi ve sistemin

kararlılığını olumsuz etkilemesidir. Bu nedenle etanol ortamı, tozu kararlı hale getirmek için tercih edilmiştir. Etanol ortamında hazırlanan süspansiyonlar ultrasonik dağıtıcıdan sonra sedimentasyon testine tabi tutulmuştur. Şekil 5.4'te ultrasonik dağıtıcıdan sonraki sedimentasyon testi görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi 24 saat sonra bile tozlar asılı olarak kalmaktadır.



Şekil 5.4. Ultrasonik dağıtıcıdan sonraki SnO₂'in etanol ortamındaki başlangıç-60dk ve 24 saat sonraki sedimentasyon testi

Ayrıca sistemin kararlılığını tesbit etmek amacıyla zeta potansiyeli ölçümü yapılmıştır. Genelde sistemin zeta potansiyeli pH ile ayarlanmaktadır, bu genelde sulu sistemler için geçerlidir. Bu çalışmada farklı alkollerin kararlılığa olan etkisi incelendiği için pH etkisine bakılmamıştır. Ayrıca alkol kullanarak pH için ilave edilecek olan malzemeden gelecek safsızlıklar önlenmekte, buda kaplaması yapılan sensörün algılama karakteristiğini olumsuz etkilemektedir. Şekil 5.5'te nano boyutlu SnO₂'nin etanol ortamındaki zeta potansiyeli görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi süspansiyonun zeta potansiyeli -50 mV'tur. Süspansiyonların kararlılığı için zeta potansiyeli değerinin -30 ve +30'dan büyük olması istenir. Burada (-) ve (+) süspansiyonun yük ifadesidir.



Şekil 5.5. Etanol ortamındaki SnO₂'nin zeta potansiyeli

5.3. Nano Boyutlu SnO₂ Tozu İle Yapılan Elektrosprey Kaplama Parametrelerinin Film Yapısına Etkileri

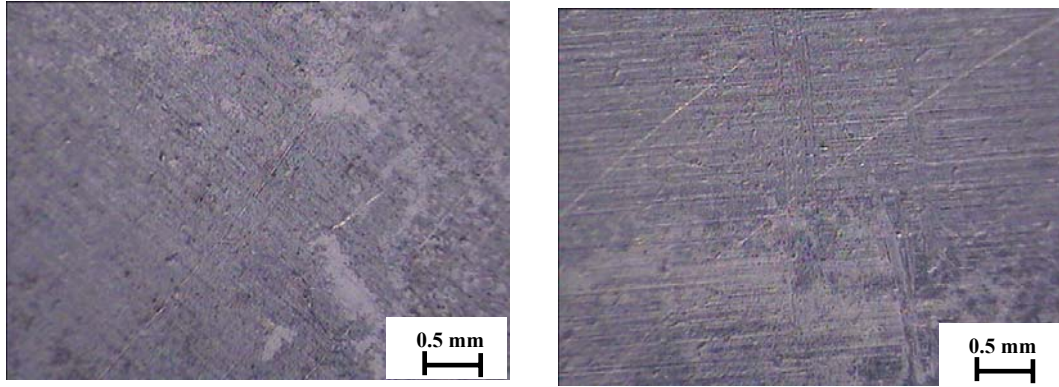
Nano boyutlu SnO₂ kullanılarak yapılan kaplama çalışmalarına etki eden parametreler daha önceki bölümlerde (Kısım 4.1) belirtildiği gibi akış hızı, altlık-iğne ucu arası mesafe, katı-sıvı oranı, voltaj ve kaplama süresidir.

5.3.1. Çalışma Voltajının Belirlenmesi

Çalışma voltajı sprej oluşumunu etkileyen en önemli parametredir. Artan voltajla beraber sprej açısı ve sprej türü değişmektedir. İnce film kaplamalarda tercih edilen sprej fonksiyonu kararlı konik jet modudur ve kalay oksit için bu değer 7-10.5 kV'tur. Bu voltajın belirlenmesi ve sprej modunu belirlemek için CCD kamera kullanılmaktadır. Fakat kullanılan elektrosprey kaplama ünitesinde CCD kamera olmadığı için literatürde belirlenen şartlarda çalışılmıştır. Bunun için güç kaynağı ile voltaj kademeli olarak artırılmış yaklaşık 5 kV'da sprej moduna geçmiştir. Bu voltaj 7kV'ya artırılarak konik jet sprej moduna geçilmiştir.

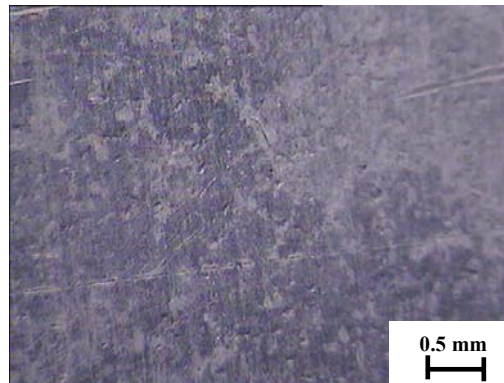
5.3.2. Altık-İğne Ucu Arası (Nozzle) Mesafenin Belirlenmesi ve Katı-Sıvı Oranının Etkisi

Kaplama özelliklerini etkileyen parametrelerden biride katı/ sıvı oranıdır. Şekil 5.6'da $10\text{gr}_{\text{SnO}_2}/L_{\text{etanol}}$ olacak şekilde sol hazırlanarak yapılan kaplamalarda homojen olmayan kaplamalar elde edilmiştir. Ayrıca mesafeye bağlı olarak yüzeyde farklı kuruma davranışı gösteren bölgeler oluşmuştur. Bazı bölgeler hızlı kururken bazı bölgeler yavaş kurumuştur. Böylece yüzeyde farklı kalınlıkta homojen kaplanmamış bölgeler oluşmuştur. Bunun nedeni sıvı ortam içerisindeki katı miktarının az olmasından kaynaklanmaktadır. Sıvı ortamın baskınlığından dolayı bazı bölgelere sadece etanol damlaları gitmekte bazı bölgelere ise etanol damlaları ile birlikte SnO_2 tozu gitmektedir.



(a) 2 cm

(b) 4 cm

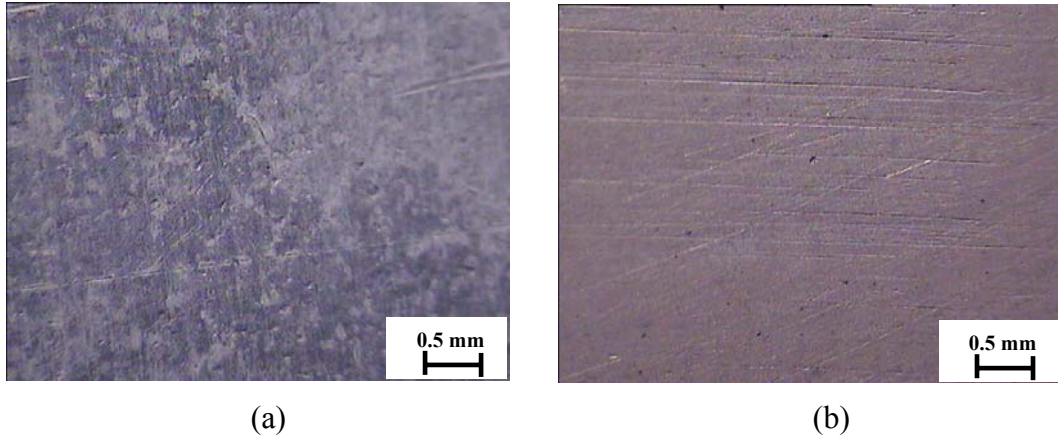


(c) 6 cm

Şekil 5.6. Kaplama mesafesinin film morfolojisine etkisi

Şekil 5.6’da stereo mikroskop görüntülerinden görüldüğü gibi altlık ile iğne ucu arası mesafe 2 cm (Şekil 5.6a) olduğunda elektrik alanın etkisi daha fazla olmakta ve özellikle kenar bölgelerde kaplama görülmektedir. Mesafe 4 cm (Şekil 5.6b) olduğunda yine benzer bir etki söz konusudur, fakat mesafe 6 cm’ye (Şekil 5.6c) çıkartıldığında sprej esnasında oluşan konik sprej açısının genişlemesinden dolayı daha geniş alanın kaplandığı görülmektedir. Bu nedenle kaplama mesafesi olarak 6 cm seçilmiştir, fakat tam olarak yüzeyin homojen kaplanmadığı görülmektedir. Kaplama voltajı olarak daha önce belirlenen 7 kV değeri, akış hızı 0.05ml/dk ve kaplama süresi 1dk olarak sabit tutulmuştur.

Homojen kaplama elde etmek amacıyla katı miktarı $20\text{gr}_{\text{SnO}_2}/L_{\text{etanol}}$ olacak şekilde sol hazırlanarak iyileştirme çalışmaları yapılmıştır. Kaplama parametresi olarak kaplama voltajı 7kV, akış hızı 0.05 ml/dk, kaplama mesafesi 6 cm ve kaplama süresi 1 dakika olarak seçilmiştir. Şekil 5.7’de bu parametrelerde yapılan kaplamanın stereo mikroskop görüntüleri görülmektedir.

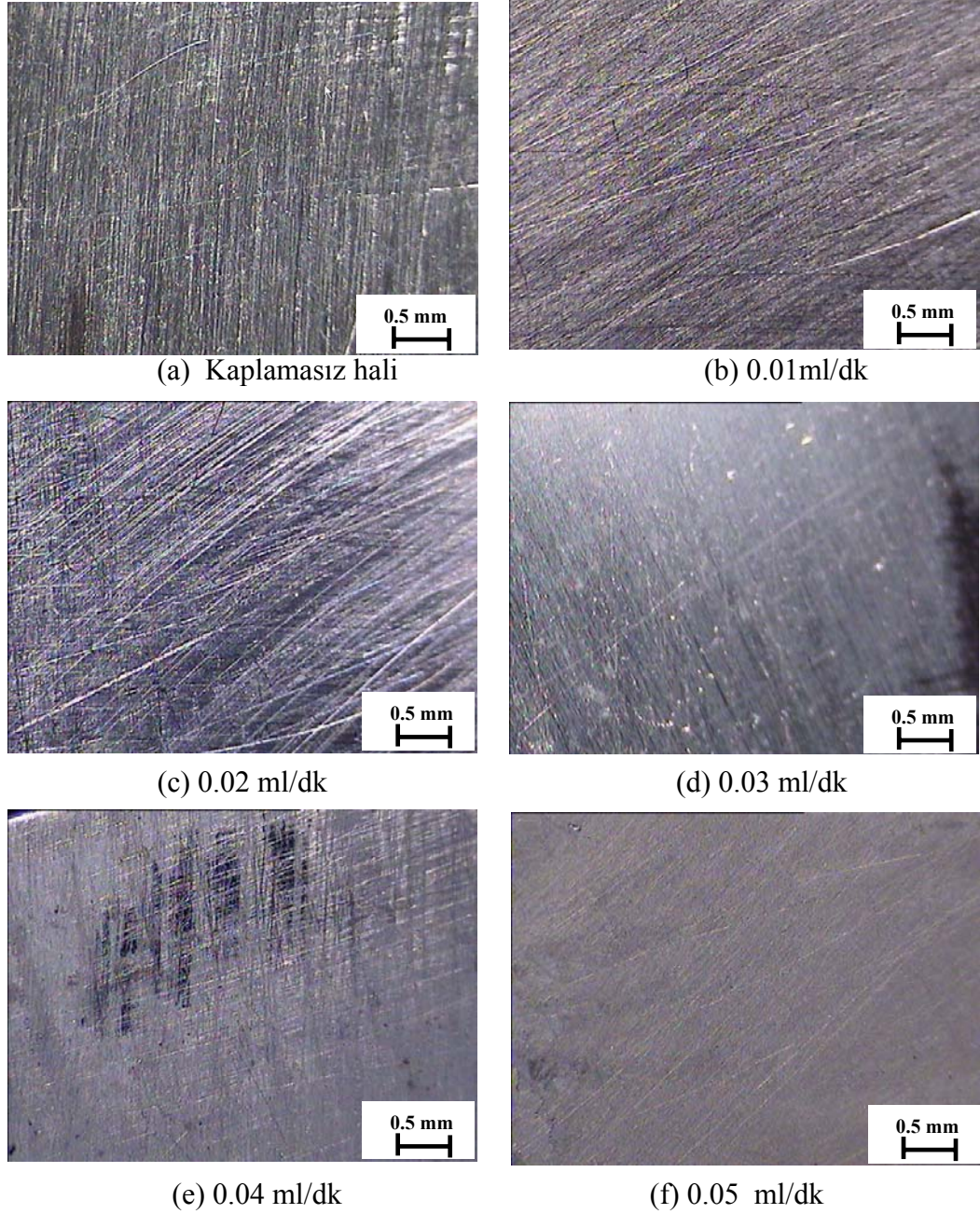


Şekil 5.7. Katı sıvı oranının ($a=10\text{gr}_{\text{SnO}_2}/L_{\text{etanol}}$, $b=20\text{gr}_{\text{SnO}_2}/L_{\text{etanol}}$) kaplama morfolojisine etkisi

Şekil 5.7’de görüldüğü gibi sıvı içerisindeki katı konsantrasyonu arttıkça kaplamanın homojen olduğu görülmektedir. Sprej anında her bir etanol damlasının boyutu ve içerdiği toz miktarı homojen dağılım gösterdiği için homojen bir kaplama elde edilmiştir. Bu nedenle platin altlık üzerine yapılan kaplamalar için $20\text{gr}_{\text{SnO}_2}/L_{\text{etanol}}$ oranı kullanılmıştır.

5.3.3. Akış Hızının Etkisi

Akış hızı kaplama morfolojisini etkileyen parameterlerden biridir. Akış hızının yüksek olması durumunda oluşan damla boyutu artmaktadır. Artan akış hızıyla beraber farklı boyutlarda damla oluşacağından elde edilen filmin tane boyut dağılımı homojen olmayacaktır. Şekil 5.7’de farklı akış hızlarında iletken altlık üzerine kaplamalar yapılmıştır.



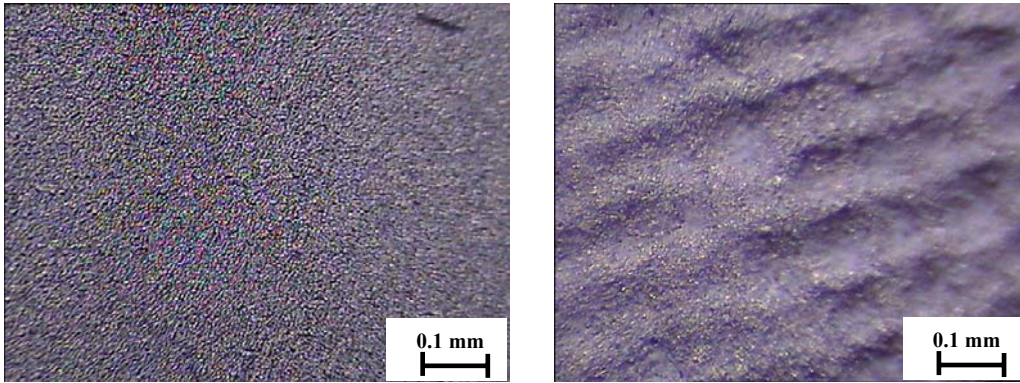
Şekil 5.7. Farklı akış hızlarının (a) kaplamasız hali (b) 0.01ml/dk (c) 0.02 ml/dk (d) 0.03 ml/dk (e) 0.04 ml/dk(f) 0.05 ml/dk kaplamaya etkisi

Şekilden görüldüğü gibi akış hızı 0.01ml/dk ve 0.02 ml/dk olduğunda kaplama homojen olmamaktadır. Artan akış hızıyla beraber kaplamanın daha homojen olduğu görülmektedir. Özellikle akış hızı 0.05 ml/dk olduğunda altlığın bütün bölgesinde kaplama olmaktadır ve homojen bir dağılım gözlenmektedir. Bunun nedeni artan akış hızıyla ve mesafeyle beraber sprej açısının artması ve bütün altlığın kaplama alanının artmasıdır.

Sonuç olarak kaplama voltajı 7 kV, kaplama mesafesi 6 cm, akış hızı 0.05ml/dk, katı sıvı oranı 20gr/L olarak belirlenmiş ve platin pasta ile iletken hale getirilmiş alümina üzerine değişik kaplama sürelerinde elektrosprej kaplama yapılmıştır.

5.3.4. İletken Hale Getirilmiş Altlık Üzerine Farklı Sürelerde Elektrosprej Kaplama Çalışmaları

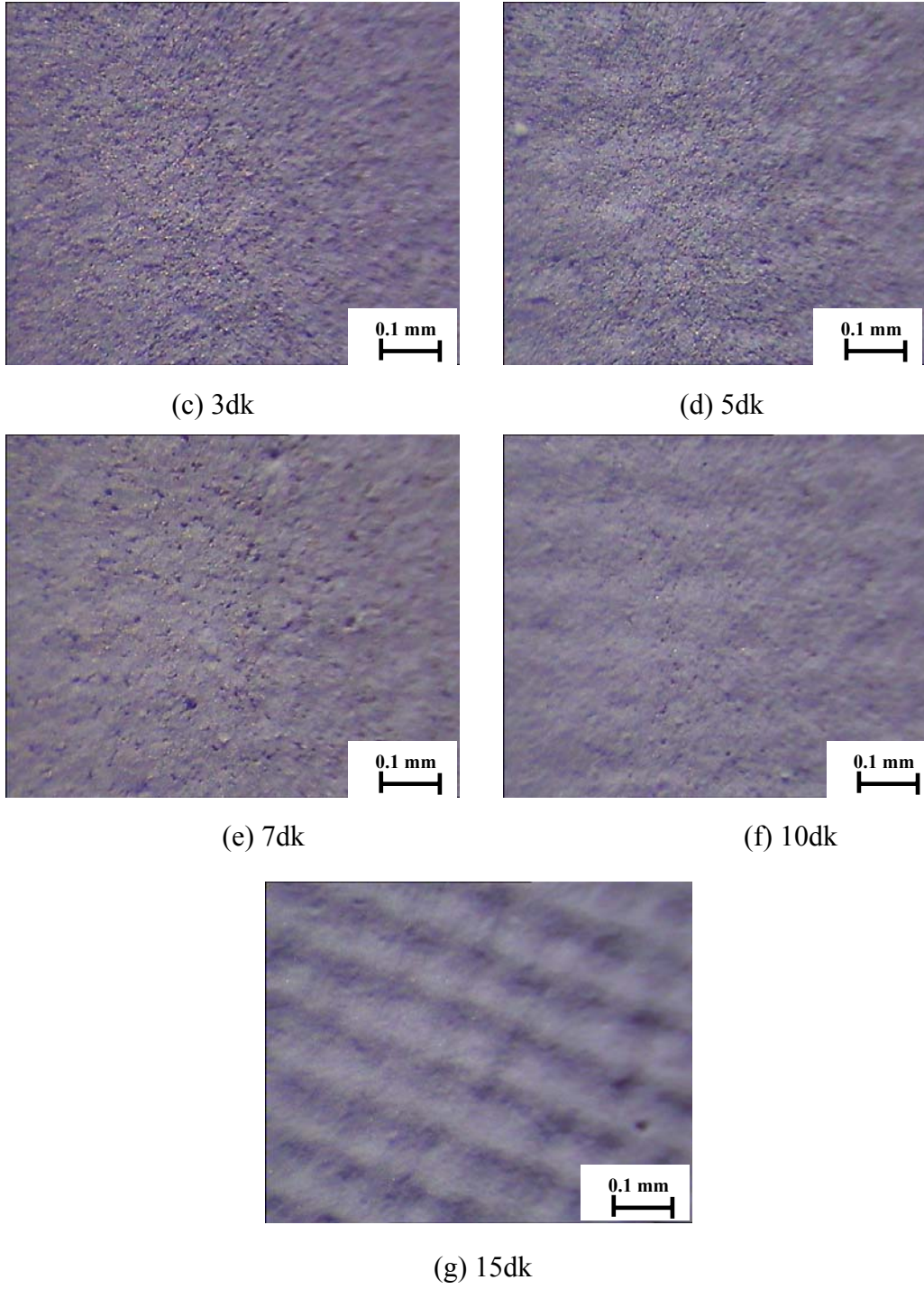
Platin pasta kullanılarak elek baskı yöntemi ile iletken hale getirilmiş alümina altlık üzerine 1-3-5-7-10 ve 15 dakika için daha önce iyileştirilmesi yapılan parametreler kullanılarak elektrosprej ile kaplamalar yapılmıştır. Şekil 5.8'te belirtilen sürelerde yapılmış kaplamaların stereo mikroskop görüntüleri görülmektedir.



(a) Kaplama Öncesi

(b) 1dk

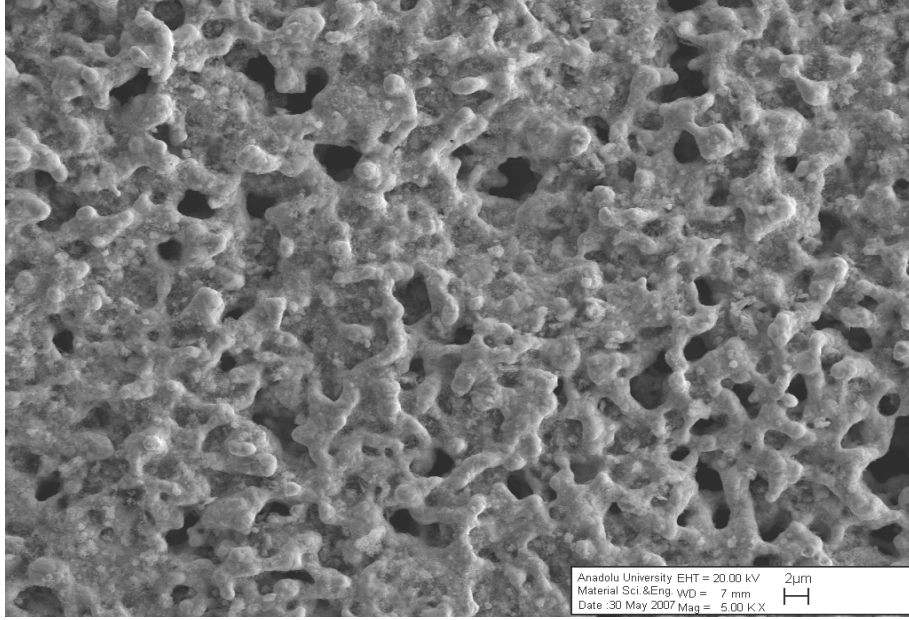
Şekil 5.8. Farklı sürelerde yapılan elektrosprej kaplamaların stereo mikroskop görüntüleri



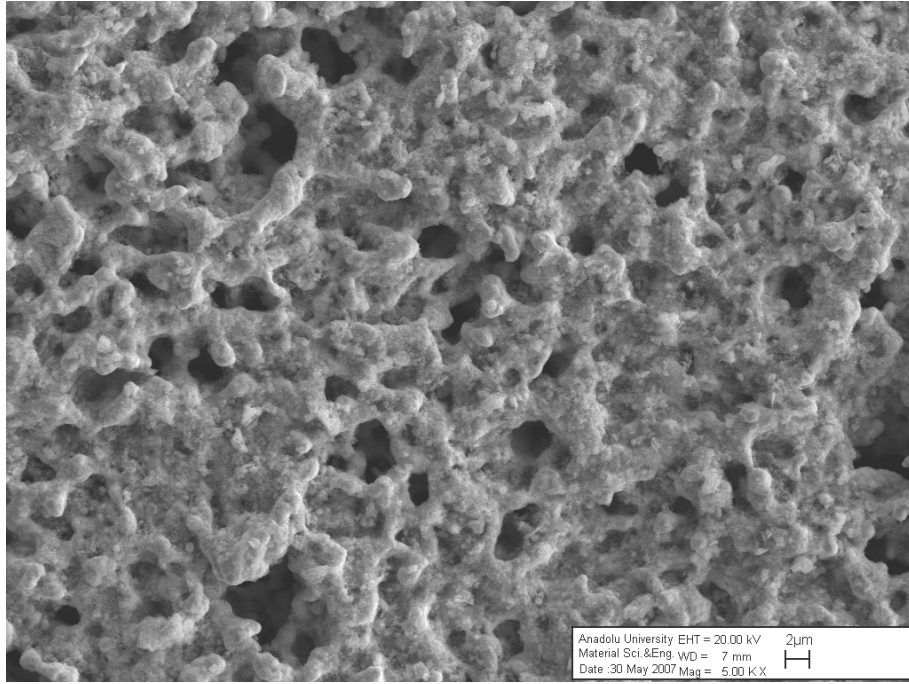
Şekil 5.8. (Devam) Farklı sürelerde yapılan elektrosprey kaplamaların sterio mikroskop görüntüleri

Şekil 5.8’de görüldüğü gibi 1. 3. ve 5. dakika için yüzeyde nanoboyutlu SnO₂ tozu kaplanmakta fakat bu süre bütün yüzeyin kaplanması için yeterli olmamaktadır. Yedinci dakikadan itibaren homojen bir kaplama oluşumu

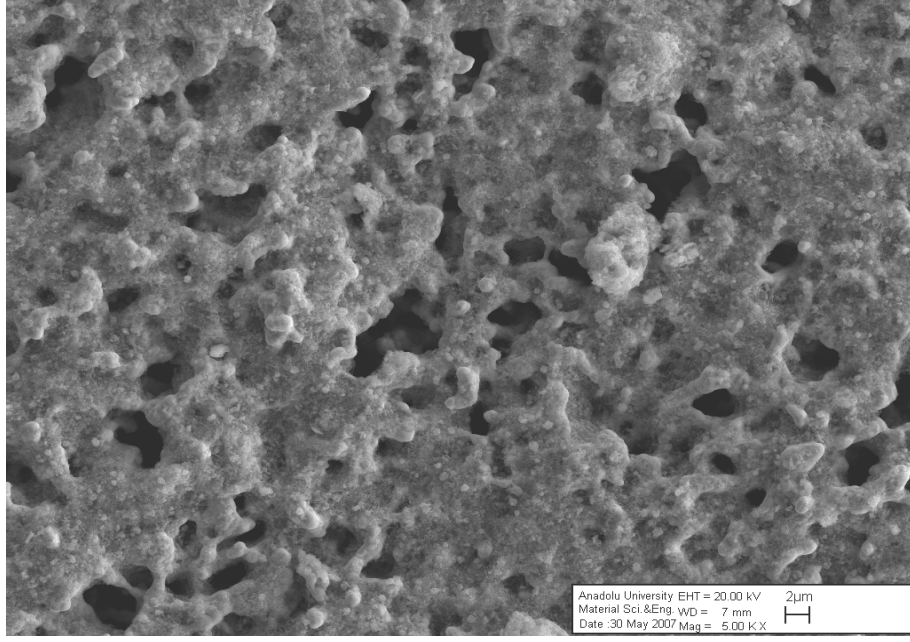
gözenmektedir. Şekil 5.9-5.14'de bu kaplamaların 5000 büyütmedeki SEM görüntüleri verilmiştir.



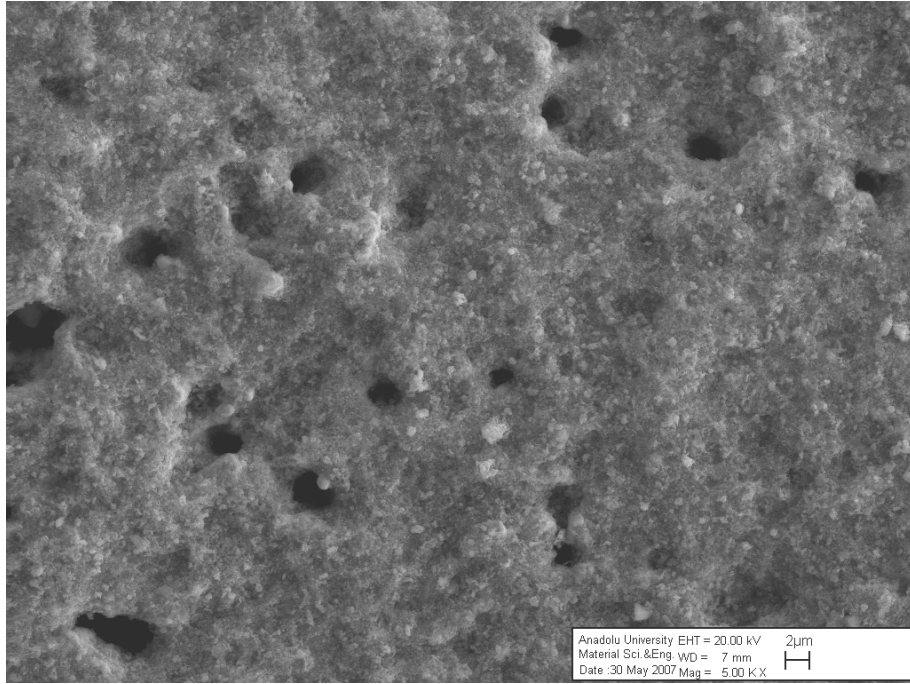
Şekil 5.9. Nano boyutlu SnO₂'nin 1 dk süreyle elektrospreyle kaplanması



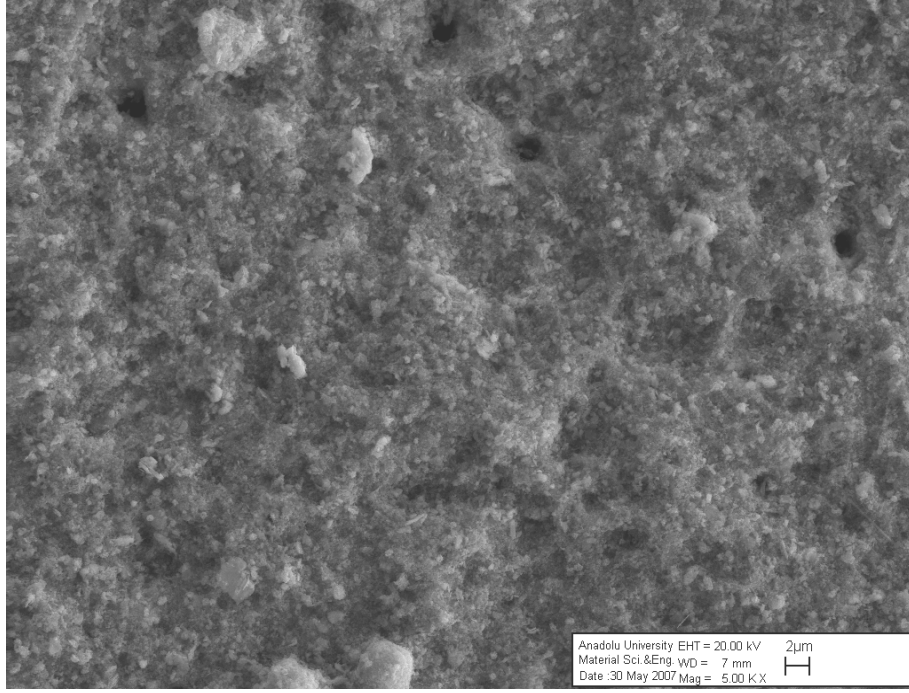
Şekil 5.10. Nano boyutlu SnO₂'nin 3 dk süreyle elektrospreyle kaplanması



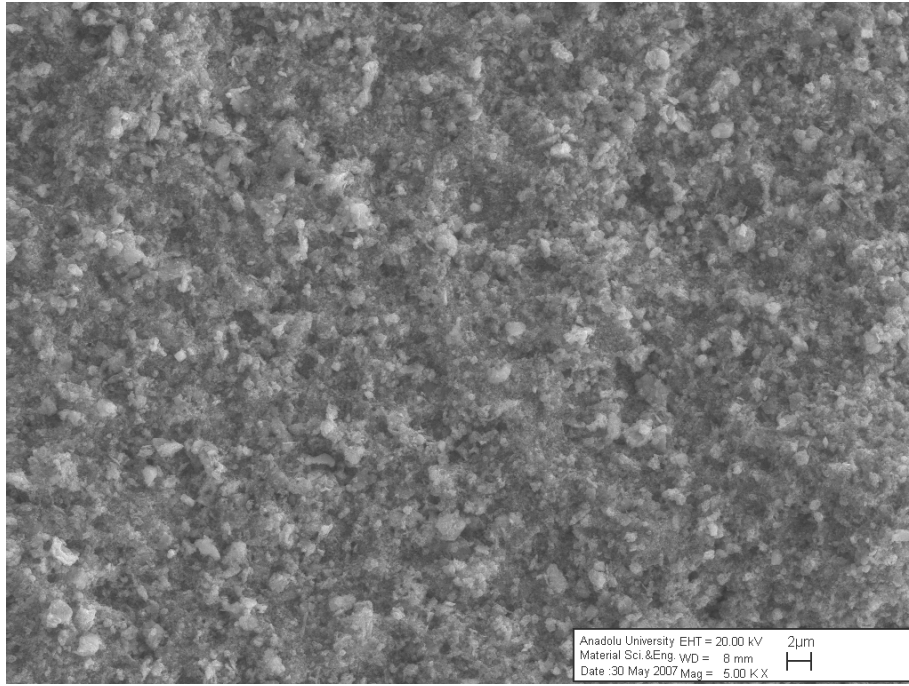
Şekil 5.11. Nano boyutlu SnO₂'nin 5 dk süreyle elektrospreyle kaplanması



Şekil 5.12. Nano boyutlu SnO₂'nin 7 dk süreyle elektrospreyle kaplanması

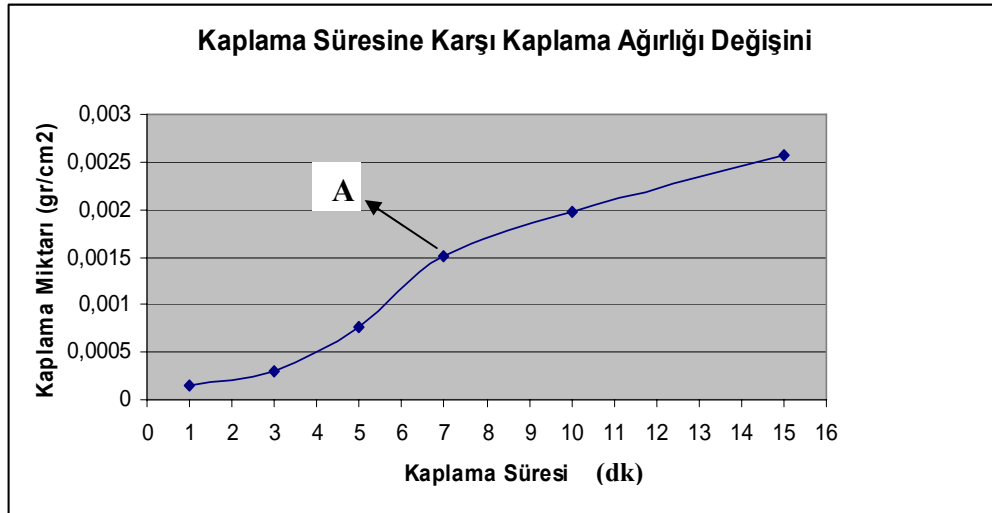


Şekil 5.13. Nano boyutlu SnO₂'nin 10 dk süreyle elektrospreyle kaplanması



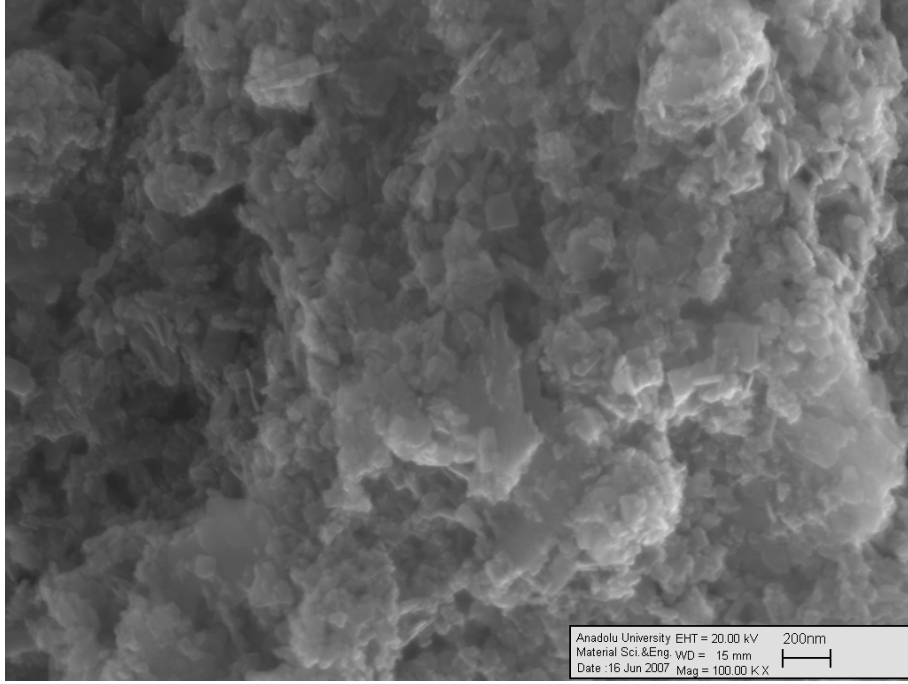
Şekil 5.14. Nano boyutlu SnO₂'nin 15 dk süreyle elektrospreyle kaplanması

Şekillerden görüldüğü gibi 1. ve 3. dakikalarda platin kaplamanın kendi ağ örgü yapısı görülmekte iken 5. dakikadan itibaren bu ağ örgüde görülen boşlukların artan zamanla azaldığı görülmektedir. Özellikle 7. dakikadan (Şekil5.12) itibaren kaplanın zamana bağlı olarak daha homojen olarak kaplandığı görülmektedir. 10 ve 15 dakika için (Şekil5.13- Şekil5.14) ise artan kaplama kalınlığından dolayı bütün boşluklar kapanmıştır. Yapıda bulunan ve platinin örgü yapısından kaynaklanan bu boşlukların olması gaz sensörünün hassasiyetini olumlu yönde etkilemektedir. Bu nedenle 7. dakika kaplama süresi olarak seçilmiştir. Artan zamana bağlı olarak kaplamanın ağırlık değişimi Şekil 5.15’de verilmiştir, artan zamana bağlı olarak kaplamanın ağırlığının arttığı şekilden görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi A noktasına kadar (7. dk) ağırlık değişimi lineer değildir, bu noktadan sonra ise ağırlık değişimi lineer olmaktadır. Bunun nedeni 7. dakikaya kadar elektrik alanının etkisinin yüksek olmasıdır. A noktasından sonra ise artan kaplama kalınlığından dolayı yüzey iletkenliği değişmektedir, buda elektrik alanının etkisini azaltmaktadır. Bu nedenlerden dolayı zamana bağlı olarak kaplamanın ağırlık değişimi farklılık göstermektedir.

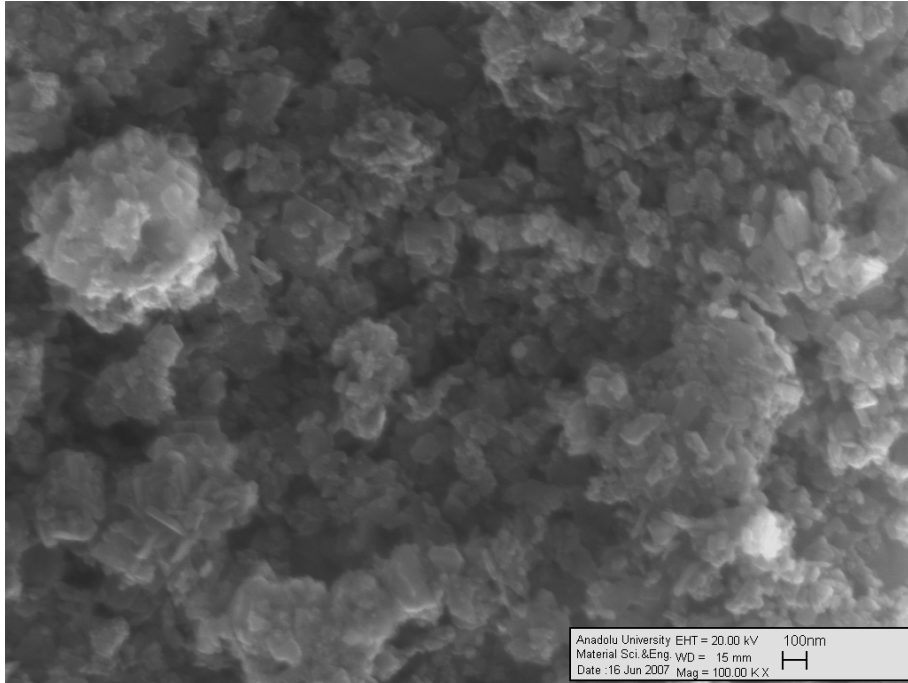


Şekil 5.15. Elektrosprey kaplama süresinin kaplama miktarına etkisi

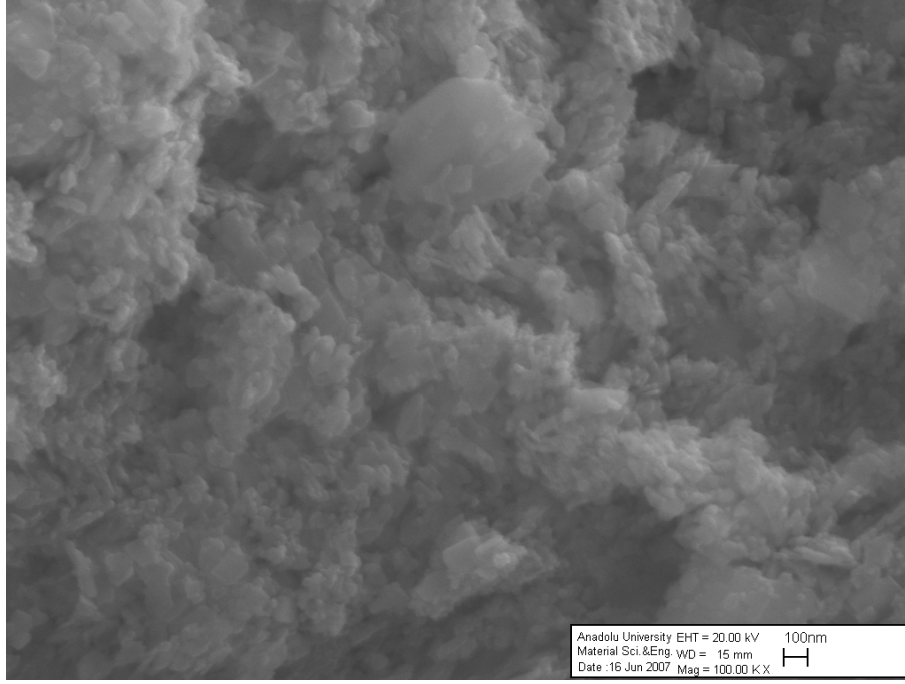
Elde edilen kaplamalar yüzeyde mekaniksel olarak tutunması için 300-400-500-600 °C’de 15 dk sinterlenmiştir. Sinterleme sonrası filmlerin mikroyapılarına ait 100000 büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 5.16–Şekil 5.19’da verilmiştir.



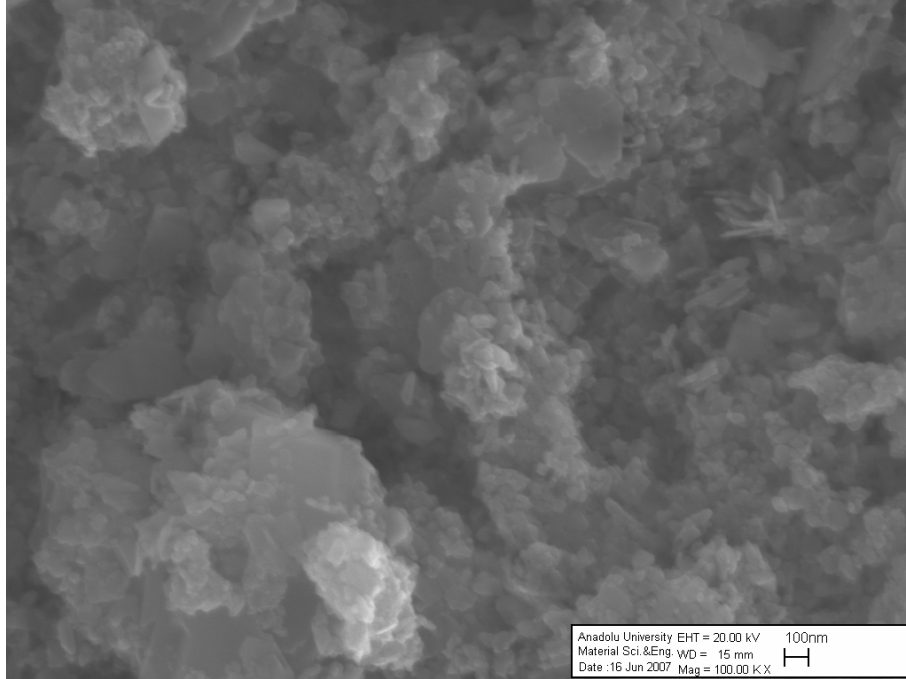
Şekil 5.16. Nano boyutlu SnO₂'nin 300 °C 15 dk süreyle sinterlenme sonucu SEM görüntüsü



Şekil 5.17. Nano boyutlu SnO₂'nin 400 °C 15 dk süreyle sinterlenme sonucu SEM görüntüsü

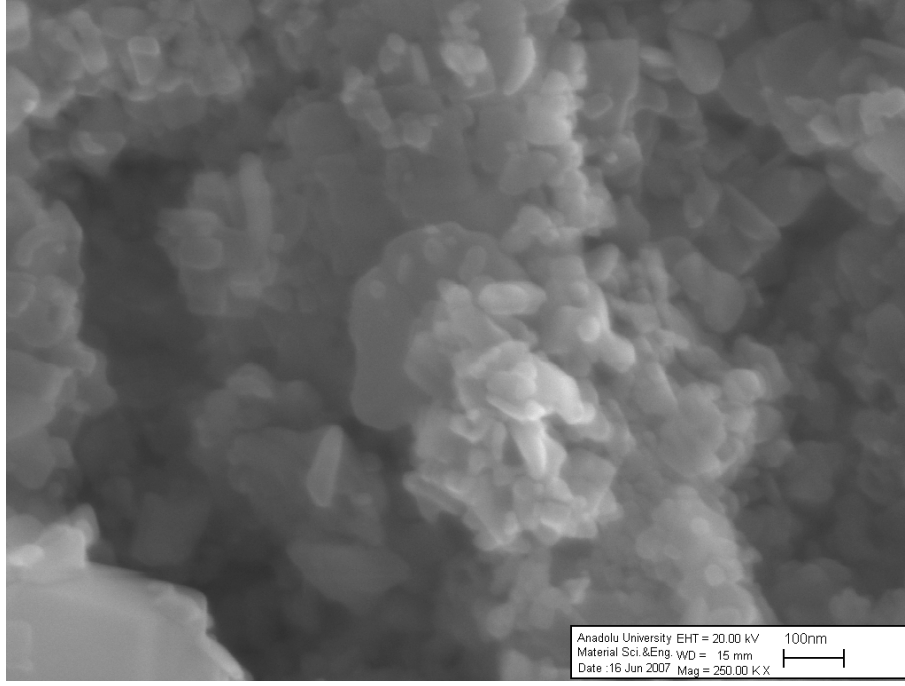


Şekil 5.18. Nano boyutlu SnO₂'nin 500 °C 15 dk süreyle sinterlenme sonucu SEM görüntüsü



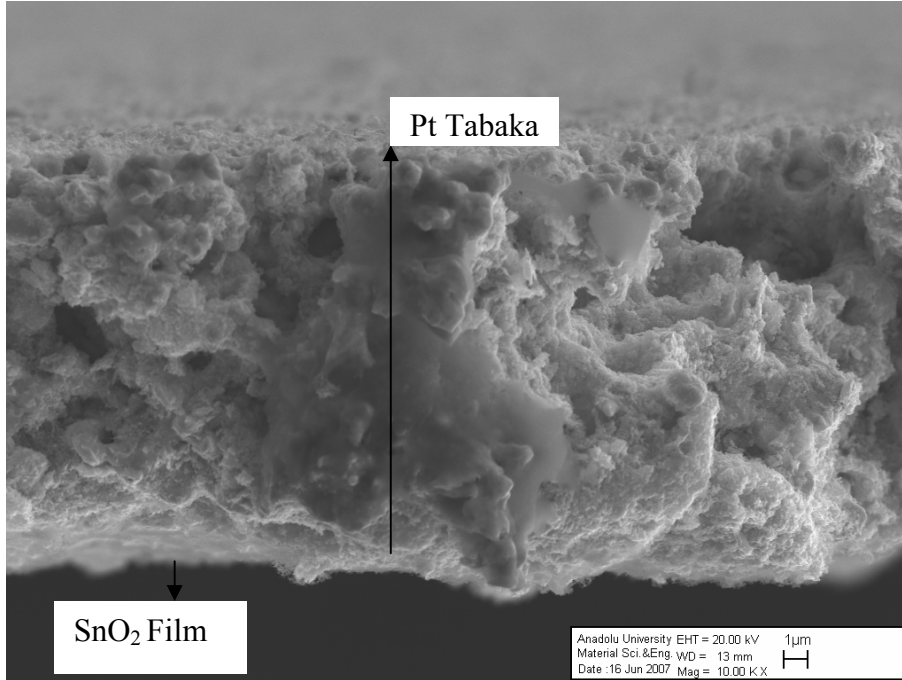
Şekil 5.19. Nano boyutlu SnO₂'nin 600 °C 15 dk süreyle sinterlenme sonucu SEM görüntüsü

Şekil 5.19-Şekil 5.20'den görüldüğü gibi nano boyutlu SnO₂ tozunun özellikle 600 °C'de sinterleme sonucunda tanelerin boyun oluşumu gösterdiği görülmektedir (Şekil 5.19-Şekil 5.20).

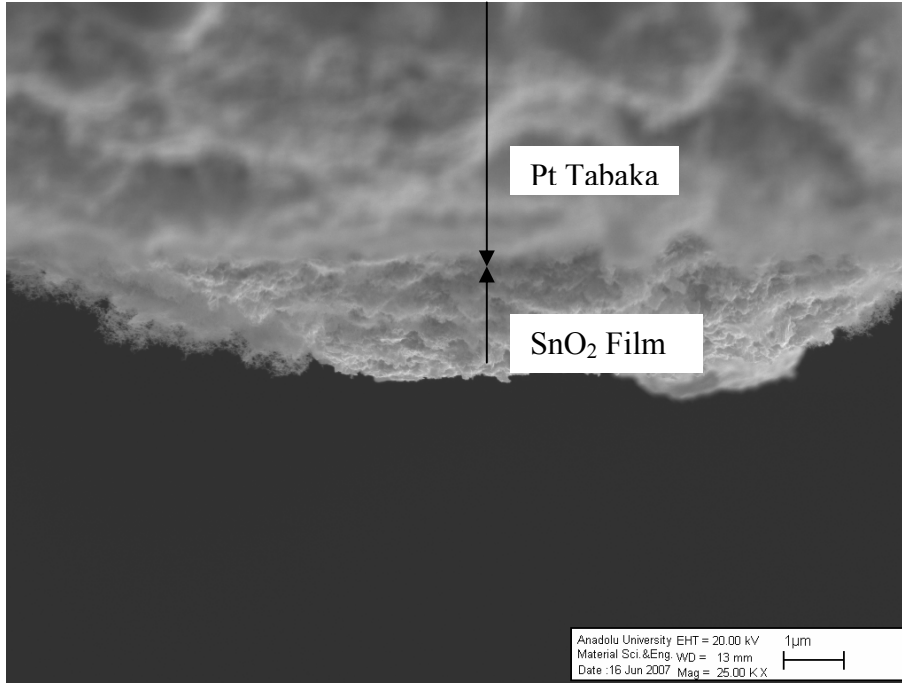


Şekil 5.20. Nano boyutlu SnO₂'nin 600 °C 15 dk süreyle sinterlenme sonrası 250000 büyütmedeki SEM görüntüsü

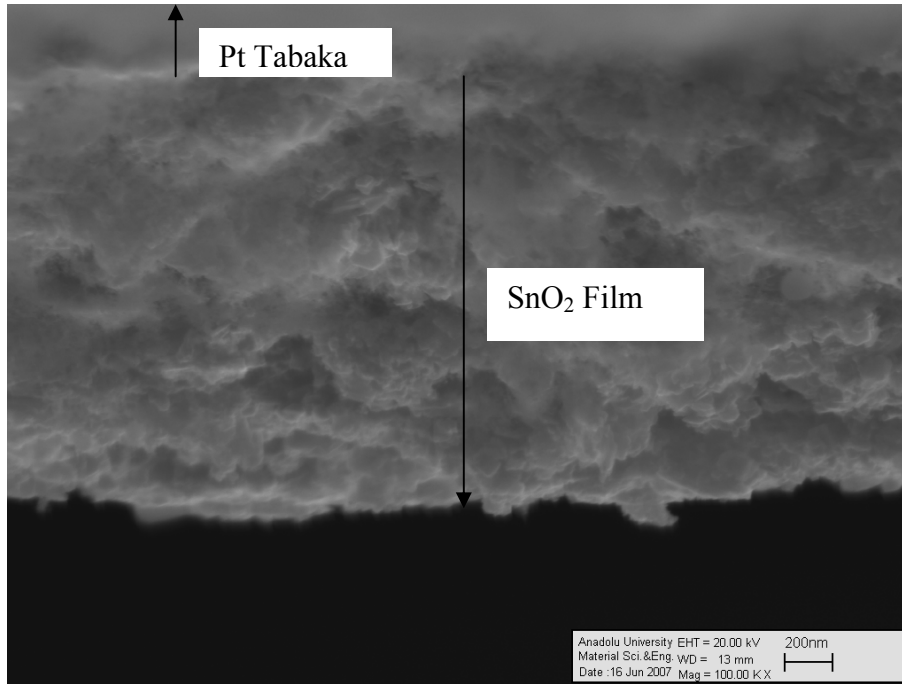
Yedi dakika boyunca elde edilen filmin kalınlığına bakmak için numune kırılmış ve kırık yüzeyden SEM görüntüsü alınmıştır. Şekil 5.21'de 10000 büyütmedeki, Şekil 5.22'de ve Şekil 5.23'de 25000 büyütmedeki kaplamanın yan kesiti görülmektedir. Şekil 5.21'de odaklanma platin tabakaya yapıldığı için film kalınlığı net bir şekilde görülmemektedir.



Şekil 5.21. 10000 büyütmedeki kaplamanın yan kesit görüntüsü



Şekil 5.22. 25000 büyütmedeki kaplamanın yan kesit görüntüsü



Şekil 5.23. 100000 büyütmedeki kaplamanın yan kesit görüntüsü

Şekil 5.22 ve Şekil 5.23'te odaklanma aynı bölgedeki SnO₂ film tabakası üzerine yapılmış yüksek büyütmelede görüldüğü gibi kaplama kalınlığının yaklaşık 1µm olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak ticari kalayoksit tozu kullanılarak yapılan ve gaz sensörü amaçlı elektrosprey kaplamaları için iyileştirme çalışmaları yapılmıştır. Homojen elektrosprey kaplama için kullanılan parametreler 0.05ml/dk akış hızı, 6 cm kaplama mesafesi, 7 kV kaplama voltajı, 20 gr/L katı sıvı oranı ve 600 °C 15 dk sinterleme olarak belirlenmiştir. Elde edilen kaplama kalınlığının yaklaşık 1µm olduğu tesbit edilmiştir.

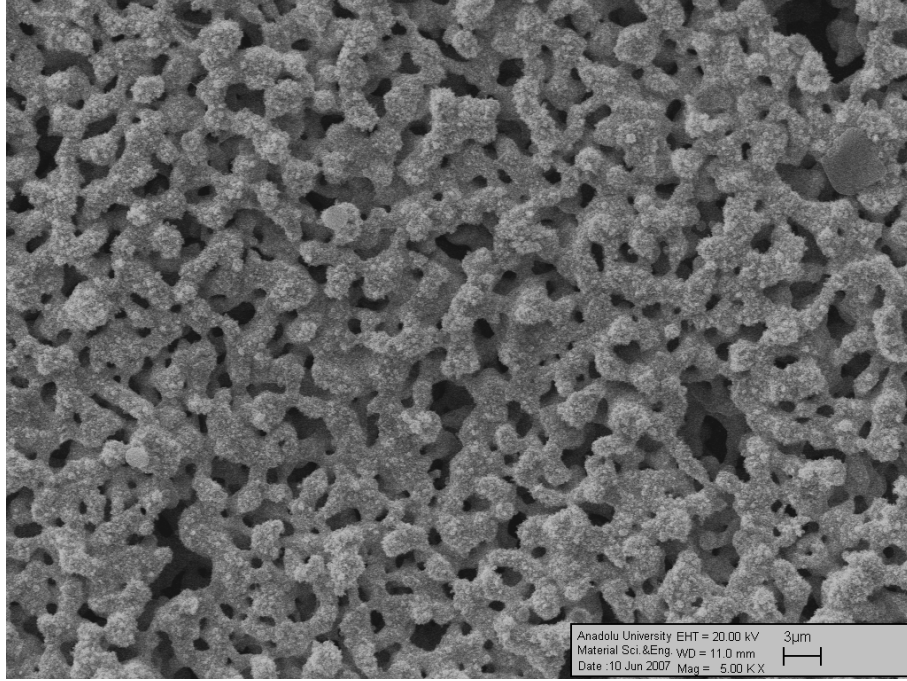
5.4. Başlangıç Malzemesi Kullanılarak Yapılan Elektrosprey Kaplama Parametrelerinin Nanoboyutlu SnO₂ Film Yapısına Etkileri

SnCl₄.5H₂O başlangıç malzemesi kullanılarak nanoboyutlu SnO₂ film elde etmek için yapılan kaplama çalışmalarına etki eden parametreler daha önceki bölümlerde (Kısım 4.2) belirtildiği gibi akış hızı, molarite, kaplama sıcaklığı ve kaplama süresidir. Kaplama voltajı (10 kV) ve mesafesi (4 cm) sabit tutulmuştur.

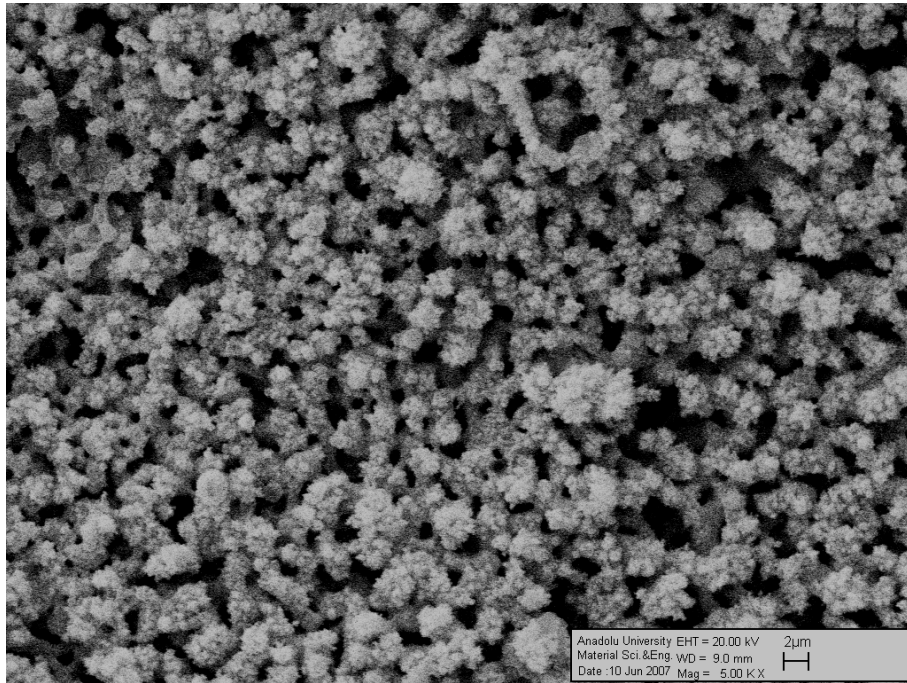
5.4.1. Kaplama Süresinin Belirlenmesi

Elektrosprey kaplama süresinin tesbiti için solün molaritesi 0.05M, altlık sıcaklığı 250 °C olarak sabit tutulmuş , 10 kV'da ve 4 cm kaplama mesafesinde 20, 40 ve 60 dakika için elektrosprey kaplama yapılmıştır. Şekil 5.24'te 20 dakika sonunda, Şekil 5.25'te 40 dakika sonunda ve Şekil 5.26'da 60 dk sonunda elde edilen elektrosprey kaplamaların 5000 büyütmedeki SEM görüntüleri bulunmaktadır. Şekil 5.24'te 20 dakika boyunca yapılan kaplama sonucunda yüzeyde çok fazla bir film oluşumu gözlenmemektedir, dolayısıyla bu süre kaplama için yetersiz bir süredir. 40 ve 60 dakika için yapılan çalışmalarda ise artan süreye bağlı olarak yüzeyde SnO₂ içeren adacıkların oluştuğu gözlenmektedir. Bu adacıkların oluşmasının nedeni ise elekbaskı sonucu elde edilen iletken yüzeyin farklı yüzey pürüzlülüğü göstermesidir. Elektrosprey anında elektrik alan bu pürüzlü yüzeylerde daha çok yoğunlaştığı için kaplaması yapılan malzeme yüzeyde adacıklar oluşmaktadır. Yüzeyde reaksiyonların

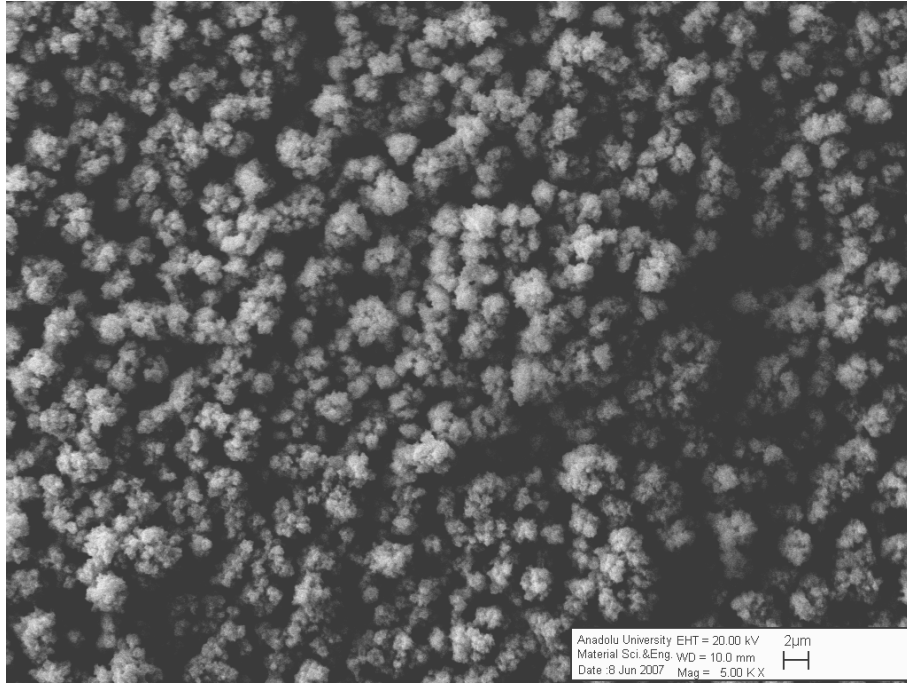
gerçekleşmesi ve yapıda istenmeyen klor ve organiklerin uzaklaşması için kaplama süresi uzun tutulmuş 1 saat süreyle kaplama tercih edilmiştir.



Şekil 5.24. Başlangıç malzemesi kullanılarak yapılan 20 dakika boyunca yapılan elektrosprey kaplamamın SEM görüntüsü



Şekil 5.25. Başlangıç malzemesi kullanılarak yapılan 40 dakika boyunca yapılan elektrosprey kaplamamın SEM görüntüsü

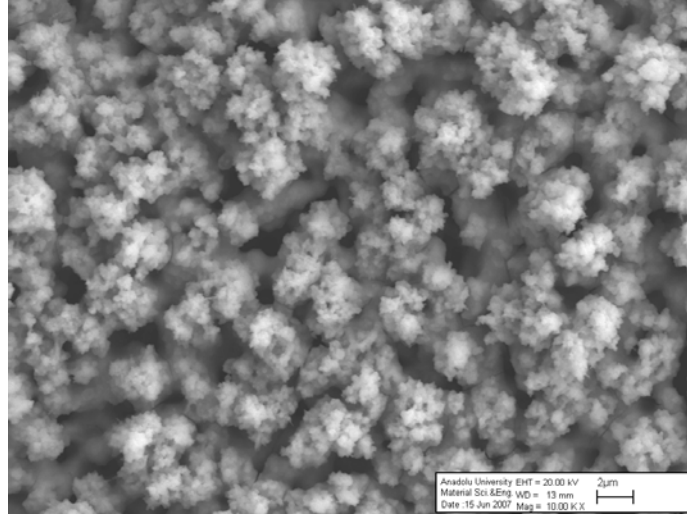


Şekil 5.26. Başlangıç malzemesi kullanılarak yapılan 60 dakika boyunca yapılan elektrosprey kaplamanın SEM görüntüsü

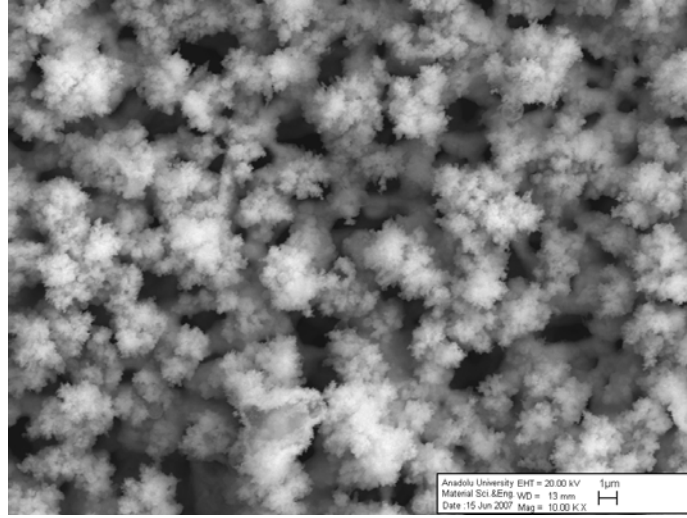
5.4.2. Kaplama Sıcaklığının ve Akış Hızının Etkisi

Kaplama sıcaklığının film morfolojisine etkisini incelemek amacıyla kaplama sıcaklığı 250-350 ve 400 °C olarak belirlenmiştir. Herbir altlık sıcaklığı için akış hızı olarak 0.05 ml/dk, 0.08 ml/dk ve 0.12 ml/dk olarak belirlenmiş ve 0.05 M sol hazırlanarak kaplama çalışmaları yapılmıştır.

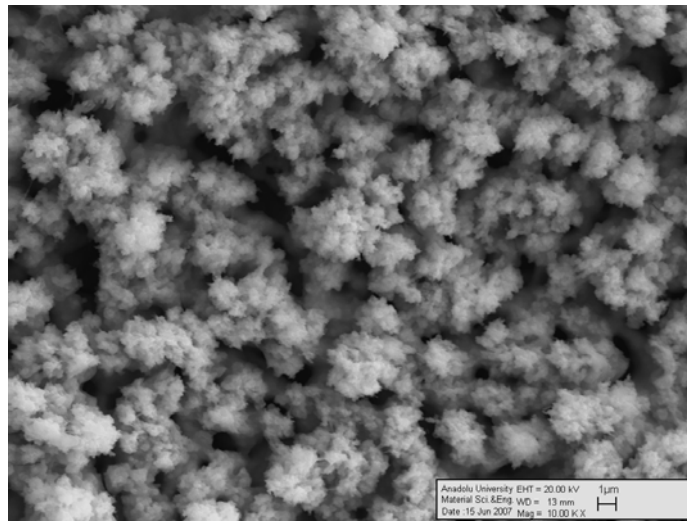
Şekil 5.27’de 250 °C altlık sıcaklığındaki ve farklı akış hızlarındaki SEM görüntülerine bakıldığında yaklaşık 2-3μm boyutuna sahip adacıkların oluştuğu görülmektedir. Artan akış hızı bu oluşan adacıkların boyutunu çok fazla değiştirmemiştir. Derişimin düşük olması ve akış hızlarının arasındaki farkın çok fazla olmaması gösterilebilir.



(a) 0.05 ml/dk



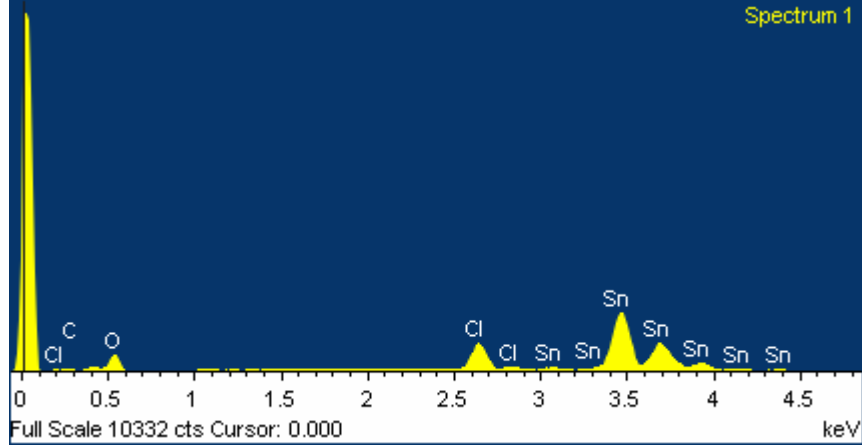
(b) 0.08 ml/dk



(c) 0.12 ml/dk

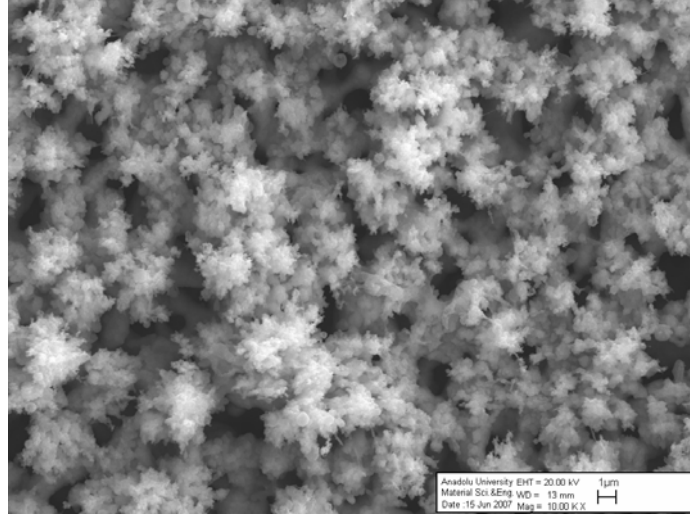
Şekil 5.27. 250 °C altlık sıcaklığında (a) 0.05 ml/dk, (b) 0.08 ml/dk, (c) 0.12 ml/dk akış hızlarındaki SnO₂ filmlerin SEM görüntüsü

Başlangıç malzemesinin yapısında bulunan Cl ve organiklerin uzaklaşım uzaklaşmadığını görmek amacıyla EDX analizi yapılmıştır. Şekil 5.28’de 250 °C altlık sıcaklığında 0.12ml/dk akış hızında yapılan kaplamanın EDX analizi verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi yapıda Cl atomları bulunmaktadır.

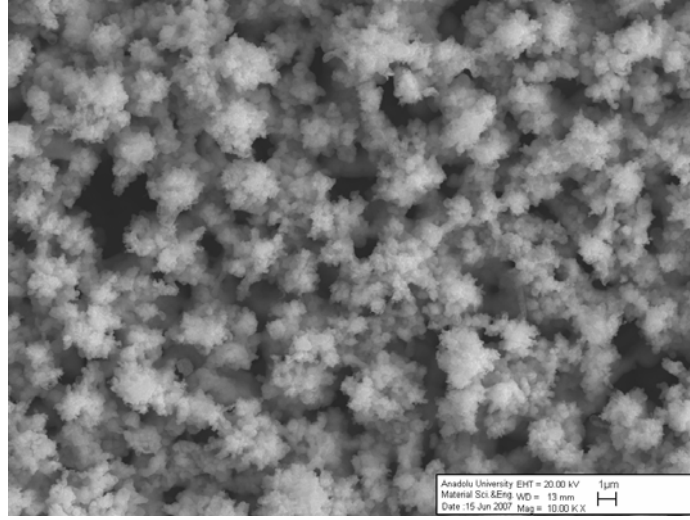


Şekil 5.28. 250 °C altlık sıcaklığında 0.12ml/dk akış hızında yapılan kaplamanın EDX analizi

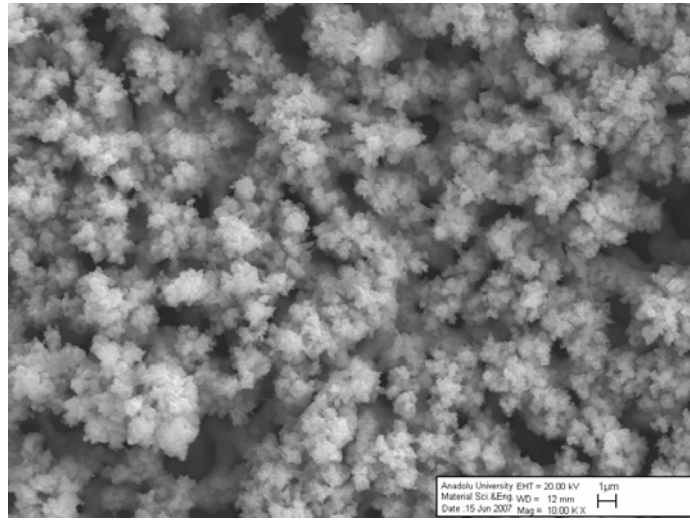
Bunun üzerine altlık sıcaklığı 350 °C’ye çıkarılmış ve aynı akış hızlarında kaplama çalışmaları yapılmıştır. Şekil 5.29’da bu sıcaklıktaki kaplamaların 1000 büyütmedeki SEM görüntüleri bulunmaktadır. Altlık sıcaklığının artırılmasıyla elde edilen yapının 250 °C’deki yapıyla benzerlik göstermektedir fakat oluşan adacıkların kendi etraflarında çıkıntılar oluşturduğu görülmektedir. Bunun nedeni artan sıcaklıkla yapıda bulunan safsızlıkların azalması ve oluşan partiküllerin birbirlerine yaklaşarak boyun oluşumuna hazır hale gelmeleri neden olabilir. Bu sıcaklıkta tam olarak bir boyun oluşumu gözlenmemektedir. Yapılan EDX analizi (Şekil 5.30) sonucu ise yapıda hala kalıntıların bulunduğunu göstermektedir. Burada Pt pikleri altlıktan dolayı ortaya çıkmaktadır.



(a) 0.05 ml/dk

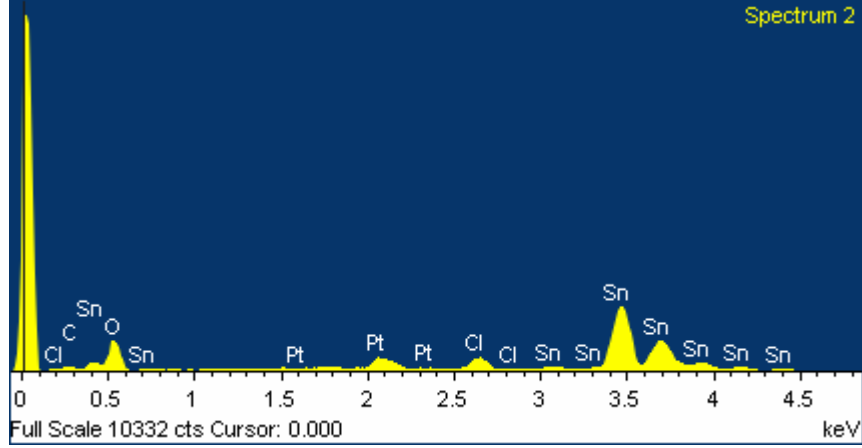


(b) 0.08 ml/dk



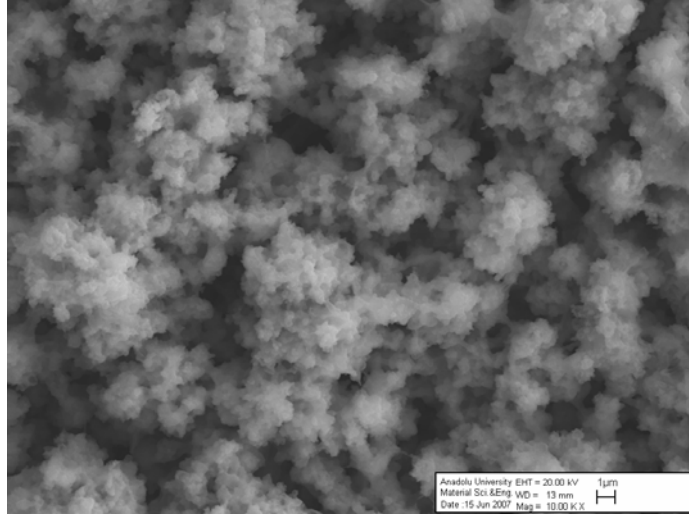
(c) 0.12 ml/dk

Şekil 5.29. 350 °C altlık sıcaklığında (a) 0.05 ml/dk, (b) 0.08 ml/dk, (c) 0.12 ml/dk akış hızlarındaki SnO₂ filmlerin SEM görüntüsü

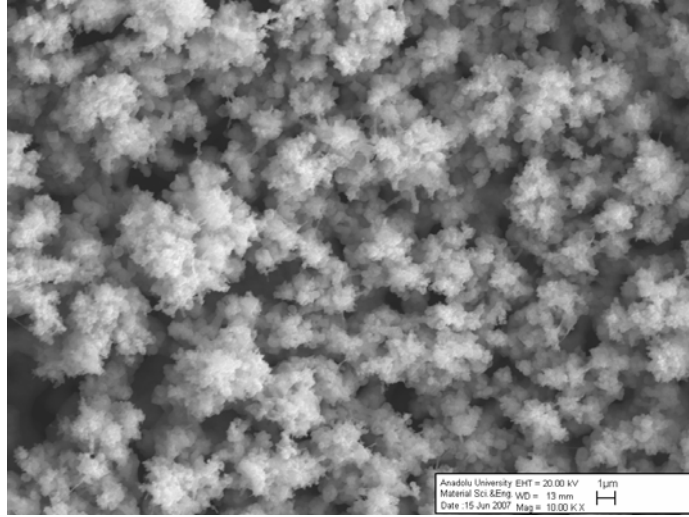


Şekil 5.30. 350 °C altlık sıcaklığında 0.12ml/dk akış hızında yapılan kaplamanın EDX analizi

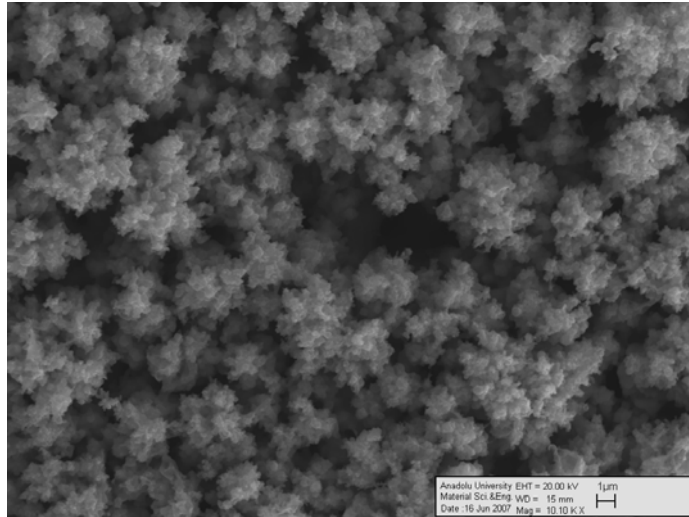
Bu sonuçlar doğrultusunda altlık sıcaklığı 400 °C'ye çıkarılmış, Şekil 5.31'de bu sıcaklıkta elde edilen SnO₂ filmin SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülere bakıldığında diğer altlık sıcaklıklarından farklı olarak bu sıcaklıkta taneler arasında boyun oluşumu gözlenmiştir. Özellikle Şekil 5.32 ve Şekil 5.33'de verilen SEM görüntülerinde tanelerin boyun oluşumu yaptığı görülmektedir ve tanelerin boyutları yaklaşık 100 nm civarındadır.



(a) 0.05 ml/dk

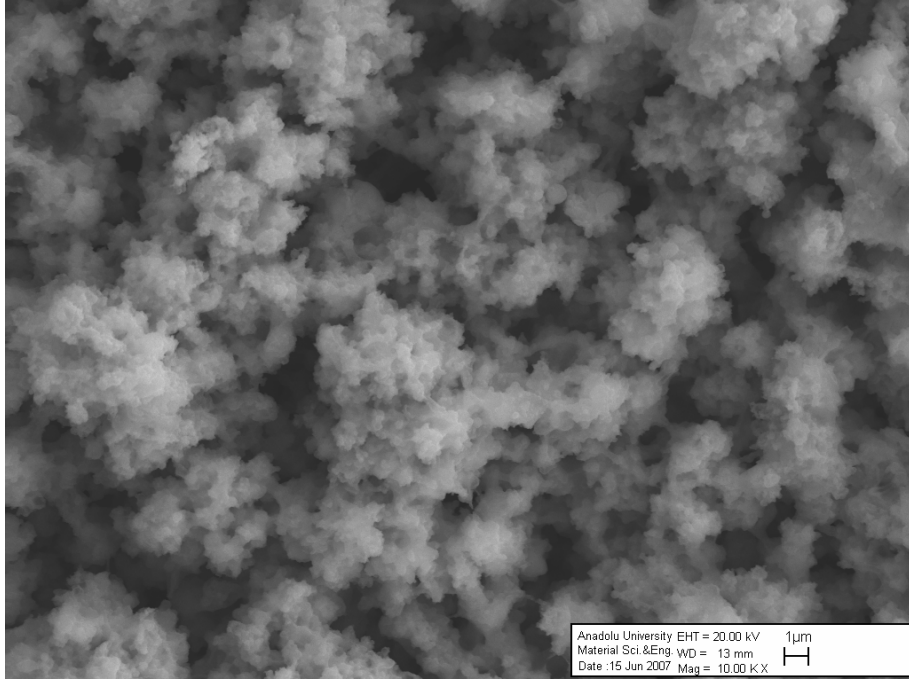


(b) 0.08 ml/dk

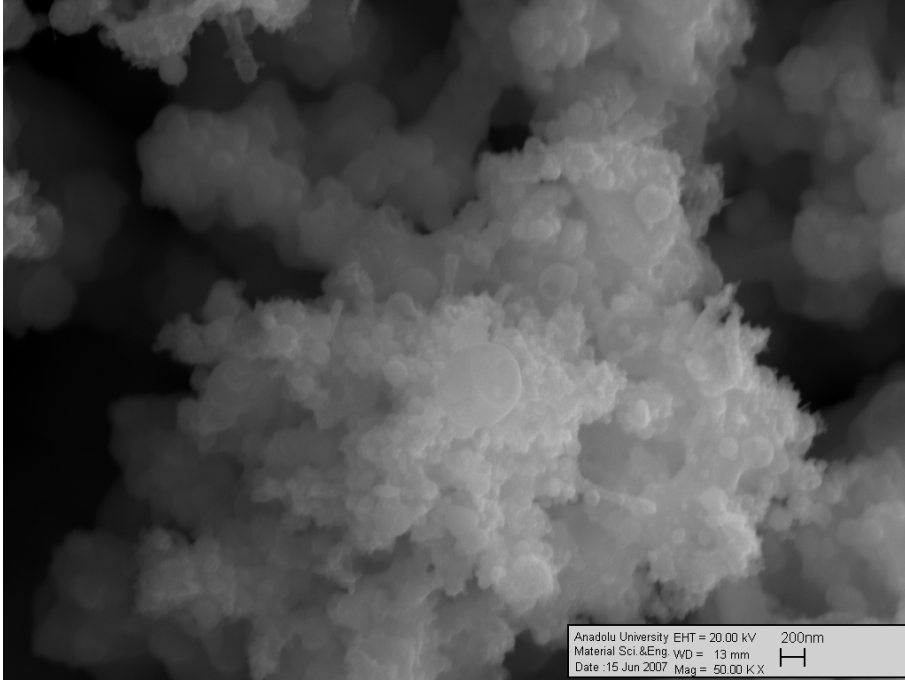


(c) 0.12 ml/dk

Şekil 5.31. 400 °C altlık sıcaklığında (a) 0.05 ml/dk, (b) 0.08 ml/dk, (c) 0.12 ml/dk akış hızlarındaki SnO₂ filmlerin SEM görüntüsü



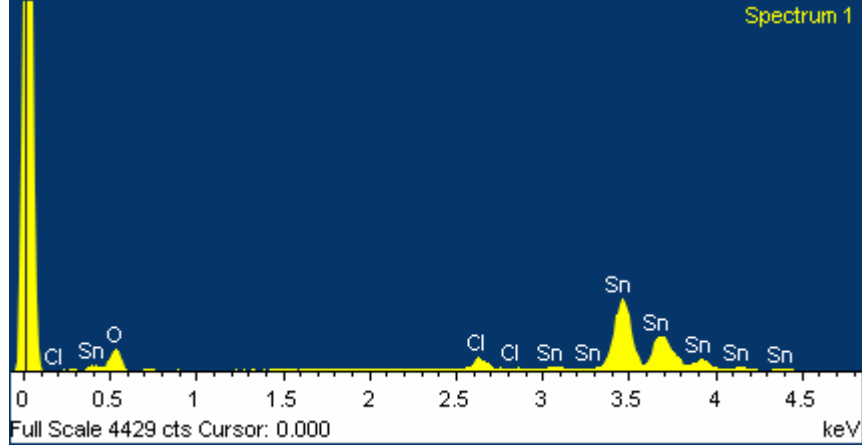
Şekil 5.32. 400 °C altlık sıcaklığındaki SnO₂ filmin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 5.33. 400 °C altlık sıcaklığındaki SnO₂ filmin 50000 büyütmedeki SEM görüntüsü

Yapılan EDX analizi sonucu (Şekil 5.34) yapıda hala Cl'un bulunduğunu göstermiştir. Klorun sistemden uzaklaşması için altlık sıcaklığının 400 °C'den daha yüksek bir sıcaklığa çıkartılması gerekmektedir. Fakat altlığı ısıtan ısıtıcı ünitenin bu sıcaklığın üstüne çok fazla çıkamaması ve kaplama çemberinin bu

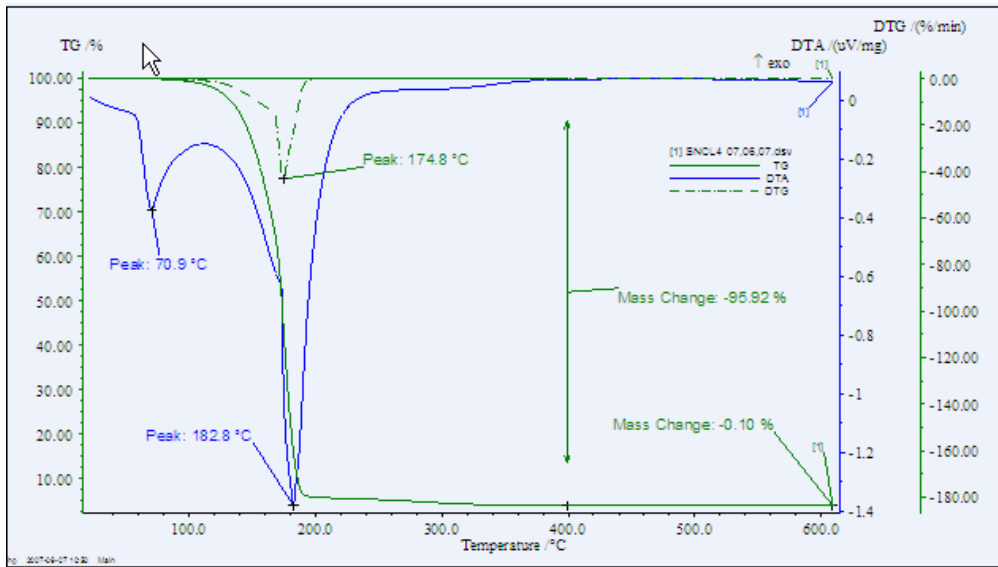
altlık sıcaklığında hasar görme ihtimalinden dolayı elde edilen filmler 500 °C üzerinde sinterlenmiştir.



Şekil 5.34. 400 °C altlık sıcaklığında 0.12ml/dk akış hızında yapılan kaplamanın EDX analizi

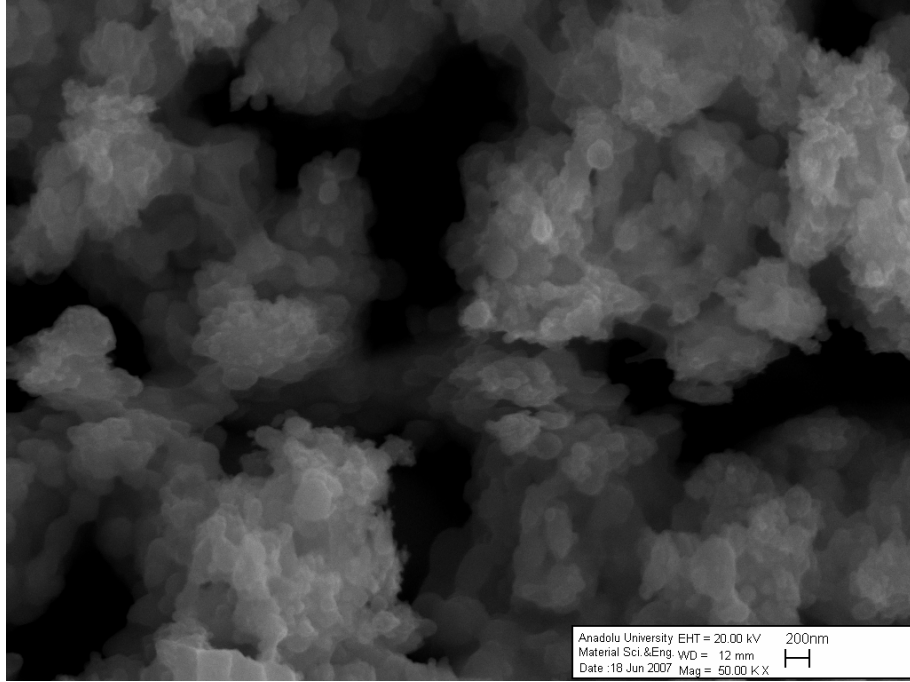
5.4.3. Başlangıç Malzemesi Kullanılarak Yapılan Kaplamaların Sinterleme Çalışmaları

Altlık sıcaklığının daha yüksek sıcaklıklara çıkılamamasından dolayı ve klorun yapıdan uzaklaştırmak için kaplanan altlıklar 550 ve 650 °C’de 15 dk sinterlenmiştir. Şekil 5.35’te SnCl₄.5H₂O’a ait TG-DTA eğrisine bakıldığında yaklaşık 100 °C’de yapıdaki su uzaklaşmakta, 180 °C ile 400 °C arasında ise yapıda bulunan klor uzaklaşmaktadır. Bu nedenle 400 °C üzerinde bir sinterleme işlemi yapılmıştır.

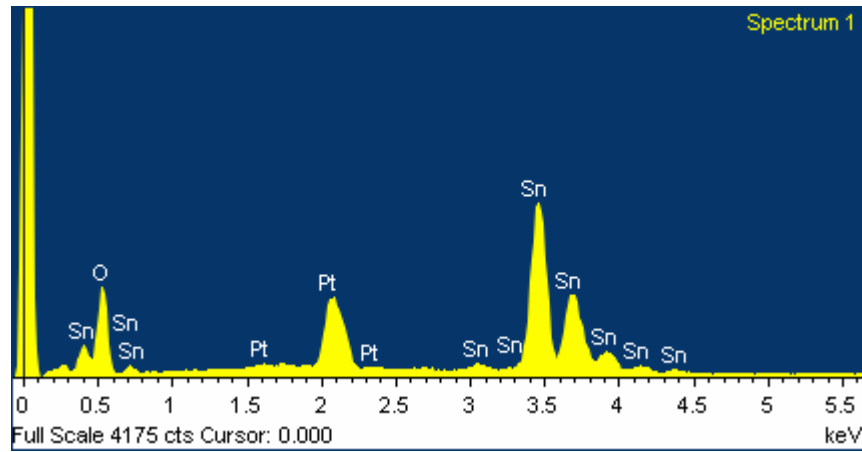


Şekil 5.35. SnCl₄.5H₂O’a ait TG/DTA analizi sonucu

Şekil 5.36'da 550 °C'de yapılan sinterlenmiş numunenin SEM görüntüsü bulunmaktadır. Şekilden görüldüğü gibi taneler arası boyun oluşumu gözlenmektedir. Yapılan EDX analizinden (Şekil 5.37) görüldüğü gibi bu sıcaklıkta Cl ortamdan tamamen uzaklaşmıştır.



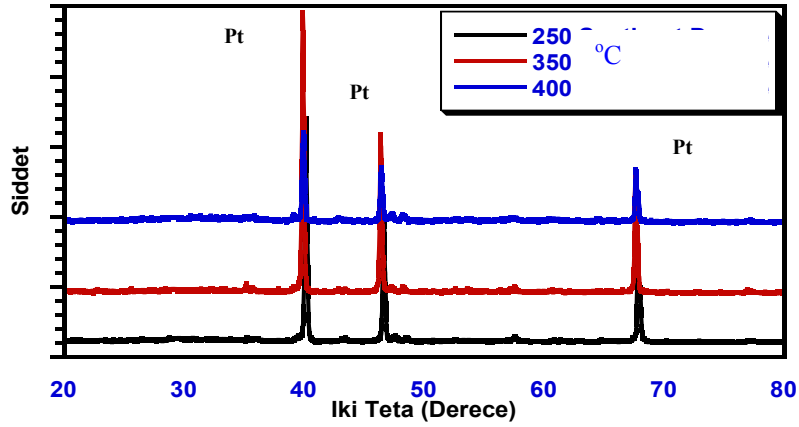
Şekil 5.36. 550 °C'de sinterlenmiş SnO₂ filmin 50000 büyütmedeki SEM görüntüsü



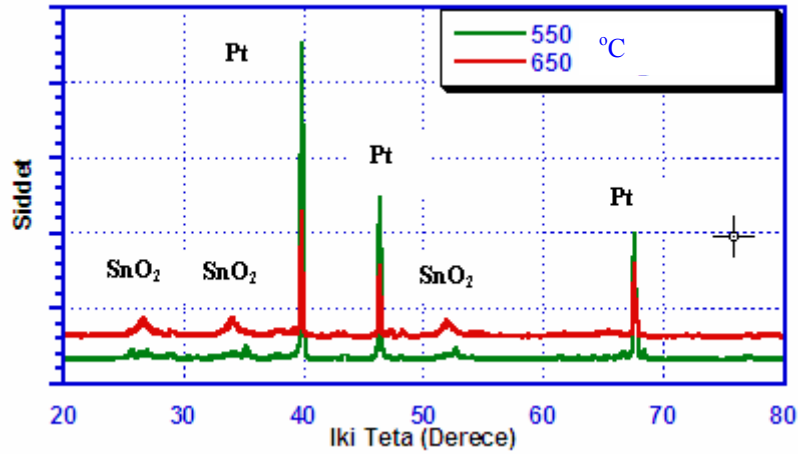
Şekil 5.37. 550 °C'de sinterlenmiş SnO₂ filmin EDX analizi

Şekilden görüldüğü gibi bu sıcaklıkta Cl yapıdan tamamen uzaklaşmıştır fakat yapılan XRD analizlerine bakıldığında 550 °C'de kristal oluşumu başlamış

fakat pik şiddeti düşüktür. Bu nedenle sıcaklık 650 °'ye çıkarılmış ve XRD sonuçlarından görüldüğü gibi SnO₂ fazı net bir şekilde oluşmuştur. Şekil 5.38'de farklı altlık sıcaklıklarında elde edilen kaplamalara ait XRD sonuçları görülmektedir, bu sıcaklıklarda kristal oluşumu ve büyümesi yetersiz olduğu için SnO₂ fazı görülmemektedir. Şekil 5.39'da ise özellikle 650 °C'de sinteleme sonucunda yapıda oluşan SnO₂ kristallerinin oluştuğu açıkça görülmektedir.



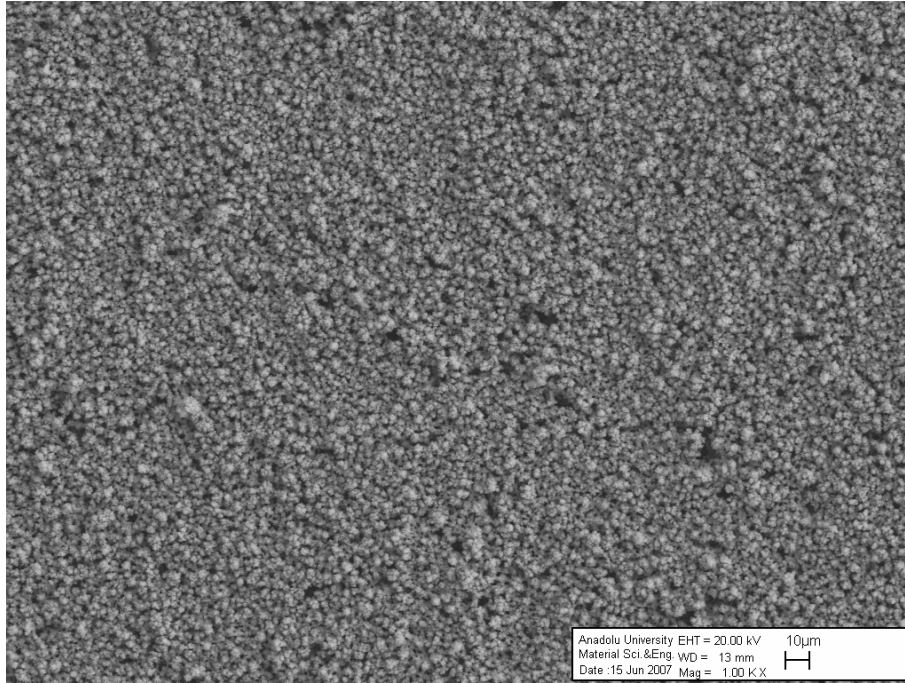
Şekil 5.38. Farklı altlık sıcaklıklarında elde edilen SnO₂ filmlerin XRD analizi



Şekil 5.39. Sinterleme sonrası elde edilen SnO₂ filmlerin XRD analizi

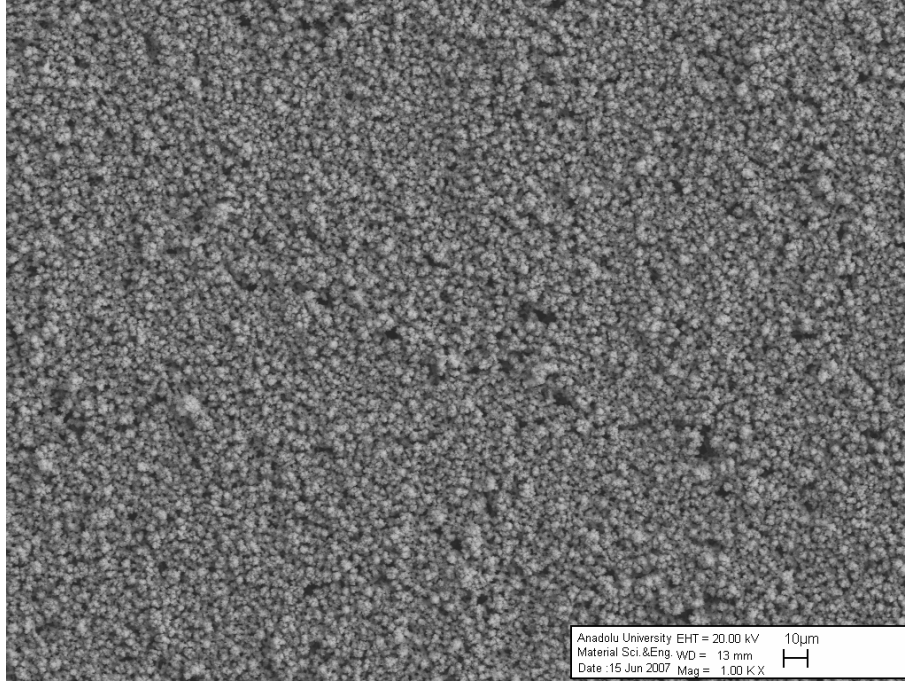
5.4.4. Derişimin Kaplama Morfolojisine Etkisi

Derişimin kaplama morfolojisine etkisini incelemek amacıyla 0.05M, 0.1M ve 0.2M olacak şekilde sollar hazırlanmıştır. Kaplama parametresi olarak 10 kV voltaj, 1 saat kaplama süresi, 0.05ml/dk akış hızı, 4 cm kaplama mesafesi ve 350 °C altlık sıcaklığı seçilmiştir. 1000 büyütmede yapılan SEM analizleri sonucu derişimin mikroyapı üzerine etkisi incelenmiştir. Şekil 5.40'da 0.05M derişiminde yapılan kaplamaların SEM görüntülerine bakıldığında yüzeyde boşlukların olduğu görülmektedir.

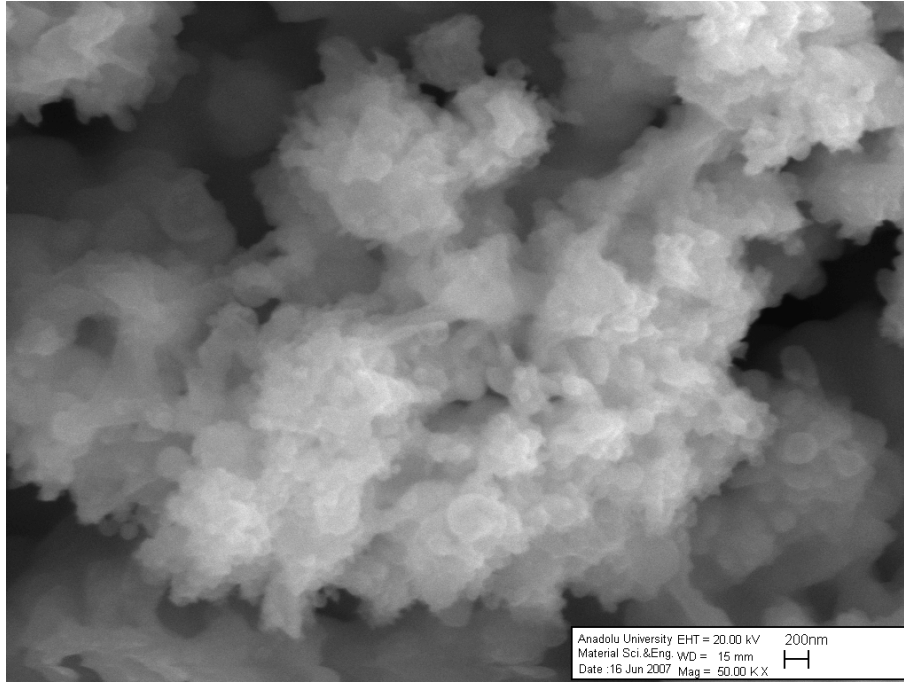


Şekil 5.40. 0.05M derişimli kaplanın SEM görüntüsü

Derişim 0.1M yapıldığında kaplama yüzeyindeki boşlukların sayısının bir miktar azaldığı görülmektedir. 0.1M için SEM görüntülerine bakıldığında (Şekil 5.41-Şekil 5.42) bu derişim değeri için boyutun ve mikroyapının 0.05M'lık solle hazırlanan filmle benzer özellik gösterdiği görülmektedir.



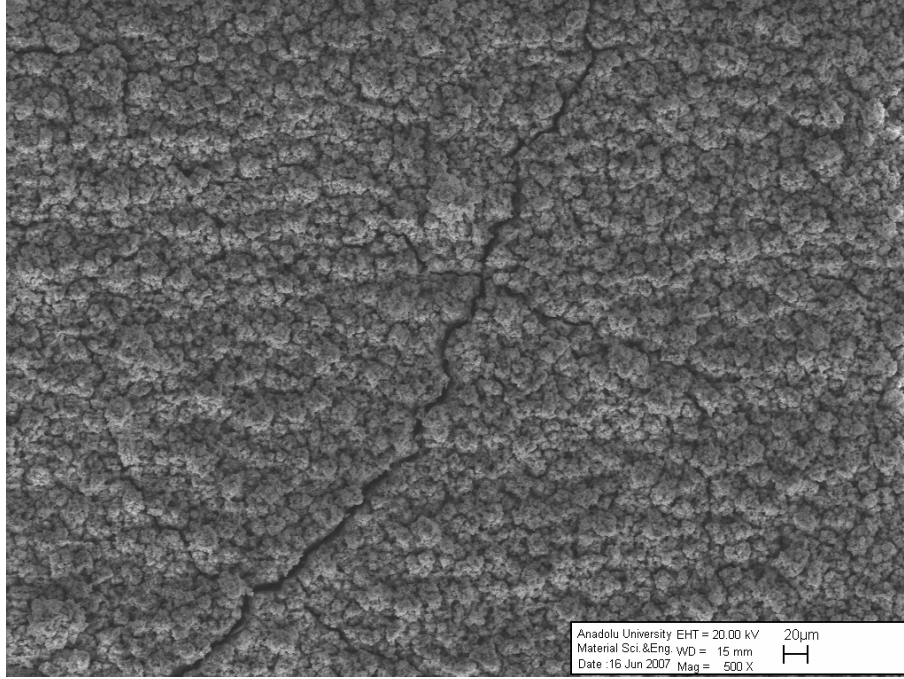
Şekil 5.41. 0.1M derişimli kaplanın 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü



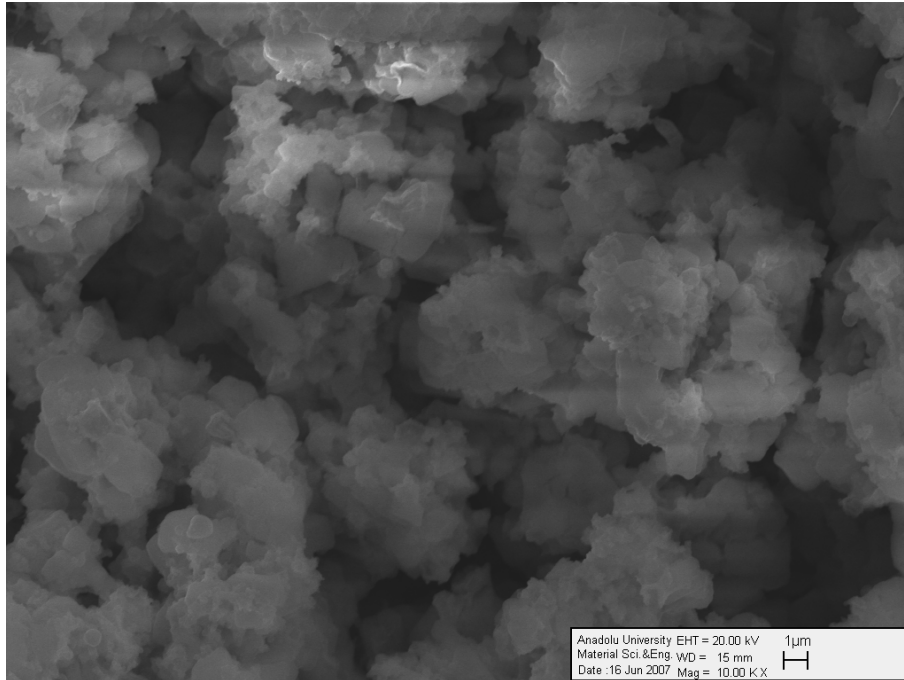
Şekil 5.42. 0.1M derişimli kaplanın 50000 büyütmedeki SEM görüntüsü

Sol derişimi 0.2M olduğunda ise mikroyapı değişimi Şekil 5.43’de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi artan derişimle beraber yüzeyde bulunan açıklıklar kapanmış fakat çatlak oluşumuna neden olmuştur. Bunun nedeni ise yüzeyde biriken kaplama miktarının artmasıyla kuruma hızınının daha hızlı

olmasıdır. Kaplama bir taraftan devam ederken diğere taraftan kuruma eğilimi göstermektedir. Aşırı kuruma hızından dolayı yüzeyde çatlak oluşumu gözlenmiştir. Ayrıca Şekil 5.44'te görüldüğü gibi artan derişim tane boyutunuda 1µm üstüne çıkarmıştır.



Şekil 5.43. 0.2M derişimli kaplanın 500 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 5.44. 0.2M derişimli kaplanın 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü

Çatlakların ve tane boyutunun artmasının nedeni artan derişimle beraber elektrosprey kaplama esnasında oluşan damlacık boyutunun artması ve daha çok sayıda taneyi bünyesinde taşımasıdır. Yüzeyde bir taraftan kuruma olurken diğer taraftan yaş damlaların yüzeyi kaplamaya devam etmesinden dolayı sıcaklık farkı olmaktadır. Bu sıcaklık farklılıklarıda yüzeyde mikroçatlakların oluşumuna neden olmaktadır.

Sonuç olarak elektrosprey yöntemiyle, başlangıç malzemesi kullanılarak iletken altlık üzerine gaz sensörü amaçlı kaplamalar daha önceki kısımlarda tartışılan parametrelerin iyileştirilmesiyle kaplama çalışmalarına olanak sağlamaktadır.

6. ÖNERİLER

Bu çalışmada elektrosprey kaplama yöntemi ile gerek ticari gerekse başlangıç malzemesi kullanılarak gaz sensörü amaçlı kaplamalar elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin özelliği kaplama yönteminin parametrelerine bağlı olduğu görülmüştür.

Ticari kalayoksit tozu için en uygun kaplama parametreleri 7dk kaplama süresi, 6cm kaplama mesafesi, 7kV kaplama voltajı, 0.05ml/dk akış hızı, 20gr/l katı sıvı oranı olarak belirlenmiş ve yaklaşık 1µm kalınlıkta kalayoksit filmleri elde edilmiştir.

Başlangıç malzemesi kullanılarak elde edilen filmlerin kaplama parametreleri olarak ise 1 saat kaplama süresi, 4cm kaplama mesafesi, 10kV kaplama voltajı, 0.05ml/dk akış hızı, 0.05M sol derişimi uygun kaplama parametreleri olarak belirlenmiştir. Farklı kaplama ve sinterleme sıcaklıklarının etkilerine bakılmış ve 650 °C’de kalayoksit kristalleri gözlenmiştir.

İleriki aşamalarda ise kaplama ünitesi geliştirilmesi ve altlık sıcaklığını daha yüksek sıcaklıklara çıkararak kaplama anında sinterleme yapılması planlanmaktadır. Ayrıca farklı kesitli ve farklı dizayna sahip iğne uçları kullanılarak hem spre y parametrelerinin iyileştirilmesi planlanmaktadır. Elde edilen bu parametreler kullanılarak diğ er yarı iletken metal oksitlerin kaplanması yapılacaktır.

Ayrıca iyileştirmesi yapılan kaplama parametreleri kullanılarak inter dijital elektrot üzerine gaz sensörü amaçlı kaplama yapılması amaçlanmaktadır. Kaplaması yapılan inter dijital elektrotun farklı gazlara karşı algılama karakteristiğinin çıkarılmasıyla, sonuçta gaz sensörü üretimi hedeflenmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] İpli, E., *Synthesis of Nanosized SnO₂ Powders by Homogeneous Precipitation*, Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Eskişehir, (2003).
- [2] Dal Santosa, M.A., Antunesa, A.C., Ribeiroa, C., Borgesa, C.P.F., Antunesa, S.R.M., Zarab, A.J., Pianarob ,S.A., *Electric and morphologic properties of SnO₂ films prepared by modified sol-gel process*, Materials Letters, **57**, 4378–4381, (2003).
- [3] [http-1://www.nano.bilkent.edu.tr](http://www.nano.bilkent.edu.tr).
- [4] TÜBİTAK Vizyon 2023 Raporu, *Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri Raporu*,(2006).
- [5] [http-2://www.engineeringtalk.com/news/fro/fro134.html](http://www.engineeringtalk.com/news/fro/fro134.html).
- [6] Özer ,M.O., *Hydrothermal Synthesis of SnO₂ Electroceramic Powders*, Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Eskişehir, (2003).
- [7] Soliman Selim, M., *Room temperature sensitivity of SnO –ZrO sol-gel thin films*, Sensors and Actuators, **84**, 76–80, (2000).
- [8] Jianrong, Z., ve Lian, G., *Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol-gel method*, Journal of Solid State Chemistry, **177**,1425–1430, (2004).
- [9] Pietro, S., *Preparation, characterisation and applications of thin films for gas sensors prepared by cheap chemical method*, Sensors and Actuators B, **70**, 153–164, (2000).
- [10] Alain, C.P , Universite Claude-Bernard-Lyon I, *Introduction to Sol-Gel Processing*, Kluwer Academic Publishers
- [11] Toshiko, G.N., Stefcho, P.Y., *Ceramic Sensors Tekonology and Applications*, Technomik Publishing Company, Pennsylvania, U.S.A, 1-21, (1996).
- [12] Tetsuro, S., *Chemical Sensor Technology , Vol.1* , Elsevier Science Publishers B.V., Amssterdam, (1988).

- [13] Pitchera, S., Thielea, A.J., Renb, H., Vetelino, J.F., *Current/voltage characteristics of a semiconductor metal oxide gas sensor*, Sensors and Actuators B, **93**, 454–462, (2003).
- [14] Kim, S., *CNT Sensors for Detecting Gases with Low Adsorption Energy by Ionization*, Sensors, **6**, 503-513, (2006)
- [15] Reichel, P., *Development of a Chemical Gas Sensor System, Doktora Tezi*, Eberhard Karls Universitesi, Kimya ve Eczacılık Fakültesi, (2005).
- [16] Sberveglieri, G., *Gas Sensors Principles, Operation and Developments*, Kluwer Academic Publishers, London, 89-92, (1992).
- [17] Esfandyarpour. B., Mohajerzadeh, S., Famini S., Khodadadi, A., Asl Soleimani ,E., *High sensitivity Pt-doped SnO₂ gas sensors fabricated using sol–gel solution on micromachined (1 0 0) Si substrates*, Sensors and Actuators B, **100**, 190–194, (2004).
- [18] Zhang J., Lian, G., *Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol–gel method*, Journal of Solid State Chemistry, **177**, 1425–1430, (2004)
- [19] [http-3://www.tashika.co.jp/TGS-2000.htm](http://www.tashika.co.jp/TGS-2000.htm)
- [20] Jon G.P. Binner, *Advanced Ceramic Processing and Technology, Vol.1*, Noyes Publications, (1990)
- [21] Aicha, A.R., Riad, E., Fred D. B., *Thin Film Technology Handbook*, McGraw-Hill, (1997).
- [22] Vaezi, M.R., Sadrnezhaad S.K., *Gas sensing behavior of nanostructured sensors based on tin oxide synthesized with different methods*, Materials Science and Engineering B, (2007).
- [23] Niranjana R.S., Hwang, Y.K., Kim, D.K., Jhung, S.H., Chang, J.S., Mulla, I.S., *Nanostructured tin oxide: Synthesis and gas-sensing properties*, Materials Chemistry and Physics, **92**, 384–388, (2005).
- [24] Lee , S., Geun Lee, G., Kim, J., Kanga,S.J., *A novel process for fabrication of SnO₂-based thick film gas sensors*, Sensors and Actuators B, **123**, 331–335, (2007).

- [25] Miao, P., Balachandran, W., Wang, J.L., *Electrostatic generation and theoretical modelling of ultra fine spray of ceramic suspensions for thin film preparation*, Journal of Electrostatics, **51-52**, 43-49, (2001).
- [26] Seo, M., Akutsu, Y., Kagemoto, H., *Preparation and properties of Sb-doped SnO₂/metal substrates by sol-gel and dip coating*, Ceramics International, **33**, 625-629, (2007)
- [27] Maissel, L.I. ve Glang R., *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw-Hill, (1970).
- [28] Nanning, J., A.B.D Patent 4,568,578, February 4, (1986)
- [29] Thornton, J.A., *Deposition Technologies for Films and Coatings*, Noyes Publications, (1982).
- [30] Carlsson, J.A., J. Vac. Sci. Technol., (1982).
- [31] Garscadden, A., Duke, G.L., Applied Physics Letters, **43**, 1012, (1983).
- [32] Allen, S.D., *Laser chemical vapor deposition: A technique for selective area deposition*, Journal of Applied Physics, **52**, 6501-6505, (1981).
- [33] Jeffrey Brinker, C., Sherer, G.W., *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, (1990).
- [34] Spin Coating Theory, Technical Report, Brewer Science, (2003).
- [35] Luurtsema, G.A., *Spin Coating For Rectangular Substrates*, Master Of Science Thesis, University Of California, Berkeley, July 11, (1997).
- [36] Emslie, A., Bonner, F., Peck, L., *Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk*, Journal of Applied Physics, **29**, 858, (1958).
- [37] Lee, S., Geun Lee, G., Kim, J., L. Kang, S.J., *A novel process for fabrication of SnO₂-based thick film gas sensors*, Sensors and Actuators B, **123**, 331-335, (2007).
- [38] Viricelle, J.P., Pijolat, C., Riviere, B., *Optimization of SnO₂ screen-printing inks for gas sensor applications*, Journal of the European Ceramic Society, **25**, 2137-2140, (2005).
- [39] Miao, P., Balachandran, W., *Formation of Ceramic thin films Using Electrospray in Cone-jet Mode*, IEEE Transactions on Industry Applications. **38(1)**, (2002).

- [40] Chen, C. H., Emond, M. H. J., Kelder, E. M., Meester, B., Schoonman, J., *Electrostatic Sol-Spray Deposition Of Nanostructured Ceramic Thin Films*, J.Aerosol Sci., **30(7)**, 959-967, (1999).
- [41] Jaworek, A., *Micro and nanoparticle production by electro spraying*, Powder Technology, Accepted Manuscript, (2007).
- [42] Balachandran, W., Miao, P., Xiao, P., *Electrospray of fine droplets of ceramic suspensions for thin film preparation*, Journal of Electrostatics, **50**, 249-263, (2001).
- [43] Gaskell, S. J., *Electrospray : Principles and Practice*, Journal Of Mass Spectrometry, **32**, 677-688, (1997).