

**NANOKRİSTALİN SnO<sub>2</sub> SENTEZLENMESİ  
VE ELEKTROFOREZ KAPLAMA  
YÖNTEMİYLE  
SENSÖR ÜRETİMİ**

Göktuğ GÜNKAYA  
Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı  
Şubat-2008

**"Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca kabul edilen 040212 nolu proje kapsamında, TÜBİTAK tarafından 104M279 nolu proje kapsamında, Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca kabul edilen 010263 nolu proje kapsamında ve Devlet Planlama Teşkilatı tarafından DPT 2003K120170 nolu proje kapsamında desteklenmiştir."**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Göktuğ Günkaya'nın "Nanokristalin SnO<sub>2</sub> Sentezlenmesi ve Elektroforez Kaplama Yöntemiyle Sensör Üretimi" başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Doktora tezi 14.01.2008 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	.....
Üye	: Doç. Dr. ENDER SUVACI	.....
Üye	: Doç. Dr. SEDAT ALKOY	.....

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

Enstitü Müdürü

## ÖZET

**Doktora Tezi**

### **NANOKRİSTALİN SnO<sub>2</sub> SENTEZLENMESİ VE ELEKTROFOREZ KAPLAMA YÖNTEMİYLE SENSÖR ÜRETİMİ**

**Göktuğ GÜNKAYA**

**Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Aydın DOĞAN  
2008, 147 sayfa**

Bu tezde, yarı iletken metal oksit malzeme kullanılarak gaz sensörü üretimi ele alınmıştır. Üretim süreçleri aşamalar halinde anlatılmıştır. İlk olarak uygun yarı iletken malzemenin (SnO<sub>2</sub>) yüzeye kaplanması gerçekleştirilmiştir. Kaplama yöntemi olarak elektroforez kaplama (EPD) yöntemi kullanılmıştır. Kaplama için kararlı süspansiyonun hazırlanması çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar ile nanopartikül aglomerelerinin dağıtılıp neredeyse tamamının birincil partikül haline getirilmesi sağlanmıştır. EPD kaplama deneyleri, kararlı hale getirilmiş süspansiyon kullanılarak, farklı voltaj ve sürelerde homojen kaplamanın elde edildiği şartlar bulunarak tamamlanmıştır. Kaplamaların sinterlenmesi için 600°C sıcaklık ve 15 dakika sürenin uygun olduğu tespit edilmiştir. İnterdijital elektrot üzerine belirlenen parametrelerde kaplama uygulanıp, ardından sinterlenerek devreler böylece gaz algılama (LPG) testlerine hazır hale getirilmişlerdir. Ayrıca, gaz algılama testleri ile sensörün, farklı sıcaklıklarda, değişik konsantrasyonlarda gazı algılama performansının karakterizasyonu yapıp, elde edilen sonuçlar tezde sunulmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Stabilizasyon, Yarı iletken metal oksit, Elektroforez Kaplama, SnO<sub>2</sub>, Gaz sensörü

## **ABSTRACT**

### **PhD Dissertation**

# **SYNTHESIS of NANOCRYSTALLINE SnO<sub>2</sub> and SENSOR PRODUCTION by ELECTROPHORETIC DEPOSITION**

**Göktuğ GÜNKAYA**

**Anadolu University  
Graduate School of Sciences  
Ceramic Engineering Program**

**Supervisor: Prof. Dr. Aydın DOĞAN  
2008, 147 pages**

In this thesis, production of gas sensor is aimed by semi conductive metal oxide material. Production method is explained step by step. First of all, proper semi conductive material (SnO<sub>2</sub>) is applied to the surface of substrate by electrophoretic deposition process (EPD). Experiments were made to obtain stable suspensions for EPD. Nearly all agglomerates of nanoparticles were dispersed to primary particles by these investigations. EPD coating experiments were completed by obtaining homogeneous coating conditions at different voltages and time periods using these stabilised suspensions. Optimum temperature and time period is determined as 600°C and 15 minutes respectively, for sintering of these coated surfaces. Interdigital electrodes are coated by using these parameters and sintered circuits were prepared for the gas sensing (LPG) experiments. Gas sensing performance is characterized by using the sensitivity of coatings to various concentrations of LPG gas and different working temperatures.

**Keywords:** Stabilization, Semi conductive metal oxide, Electrophoretic Deposition, SnO<sub>2</sub>, Gas sensor

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bilgi ve tecrübesini esirgemeyen, her zaman destek olan tez danışman hocam Prof. Dr. Aydın Doğan'a en içten minnettarlığımı sunarım.

Tez izleme jürimde yer alan değerli hocalarım Doç. Dr. Ender Suvacı'ya ve Doç. Dr. A. Savaş Koparal'a teşekkürlerimi sunarım.

Tezin değerlendirme sürecinde değerli katkılarından dolayı Prof. Dr. Servet Turan'a ve Doç. Dr. Sedat Alkoy'a teşekkür ederim.

Laboratuar çalışmalarım boyunca yardımcı olan Araş. Gör. Ceren Pekşen'e, Araş. Gör. Mevlüt Gürbüz'e, Malz. Müh. Onur Gençoğlu'na ve tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca bana destek olan annem Şükriye Günkaya ve babam Abdullah Günkaya başta olmak üzere teyzeme, anneanneme ve tüm aileme sonsuz teşekkürler. Sizin desteğinizle başardım.

Göktuğ Günkaya  
Ocak 2008

# İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>TABLolar DİZİNİ</b> .....	<b>xviii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Yarıiletken Tozlar ve Özellikleri .....	2
1.1.1. Çinko Oksit (ZnO) .....	2
1.1.2. Kalay Oksit (SnO <sub>2</sub> ) .....	3
1.1.3. Baryum Titanat (BaTiO <sub>3</sub> ) .....	5
1.2. Toz Üretim Yöntemleri .....	6
1.2.1. Geleneksel Yöntem .....	6
1.2.2. Kimyasal Yöntemler .....	8
1.2.2.1. Direk çöktürme .....	8
1.2.2.2. Homojen Solüsyondan Çöktürme .....	9
1.2.2.3. Hidrotermal Sentez .....	13
1.3. Nanokristalin Partiküllerle Elektroforez Kaplama .....	15
1.4. Süspansiyon Geliştirilmesi .....	18
1.5. Kaplama Süreci .....	26
1.6. Kurutma ve Sinterleme .....	29
1.7. Elek Baskı Yöntemi ile Kaplanacak Yüzeylerin Hazırlanması ve Geliştirilmesi .....	30
1.8. Gaz Sensörleri .....	33
<b>2. AMAÇ ve ÖNEM</b> .....	<b>41</b>
<b>3. TOZ ÜRETİM SÜRECİ</b> .....	<b>43</b>
3.1. Homojen Solüsyondan Kalay Oksit Çöktürme .....	43
3.2. Hidrotermal Sentez .....	43

<b>4. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AİTLİK HAZIRLANMASI VE İLETKEN PASTANIN YÜZEYE ELEK BASKI İLE UYGULANMASI</b>	<b>49</b>
4.1. Altlığın Elektrotlanması .....	49
4.2. Elek Baskı, Baskı Devre Çalışmaları .....	52
4.3. Elek Baskı ile Küçültülmüş Devre Baskı Çalışmaları .....	55
4.4. İpek Baskı Ünitesinin Modifikasyonu .....	62
4.5. İnterdijital Elektrotların Kablolması .....	65
<b>5. ELEKTROFOREZ KAPLAMA VE SİNERLEME ÇALIŞMALARI</b>	<b>67</b>
5.1. SnO <sub>2</sub> Kararlı Süspansiyon Hazırlama Çalışmaları .....	67
5.2. Elektroforez Kaplama Çalışmaları .....	76
5.3. Sinterleme Çalışmaları .....	84
5.4. Kaplama Kalınlığı Çalışmaları .....	90
5.5. FTIR Çalışması .....	94
5.6. İnterdijital Elektrotların Elektroforez Kaplama Sonrası Sinterleme Çalışmaları .....	95
<b>6. GAZ SENSÖRÜ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU</b>	<b>114</b>
6.1. Isıtıcı Örgü Elektrotun Karakterizasyonu .....	114
6.2. Kaplanmış Algılayıcı İnterdijital Elektrotun (Sensörün) Karakterizasyonu .....	118
6.2.1. Kaplanmış Algılayıcı İnterdijital Elektrotun Değişen Voltaj ile Akım Değerinin Belirlenmesi .....	119
6.2.2. Oda Sıcaklığında Voltaj Uygulanarak Gerçekleştirilen Gaz Algılama Testi .....	120
6.2.3. Direnç Değişimine Bağlı Olarak Farklı Sıcaklıklarda Gerçekleştirilen Gaz Algılama Testleri (Büyük İnterdijital Elektrot) .....	123
6.2.4. Direnç Değişimine Bağlı Olarak Farklı Sıcaklıklarda Gerçekleştirilen Gaz Algılama Testleri (Küçük İnterdijital Elektrot) .....	133

6.2.4.1. 150 V 60 sn Elektroforez Kaplama ile Elde Edilen Kaplamanın Gaz Algılama Testleri .....	133
6.2.4.2. 200 V 60 sn Elektroforez Kaplama ile Elde Edilen Kaplamanın Gaz Algılama Testleri .....	136
<b>7. SONUÇLAR</b>	<b>141</b>
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>143</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Wurstizit yapısında olan ZnO bileşiğinin birim hücredeki atomlarının yerleri görülmektedir (turuncu: O <sub>2</sub> , yeşil: Zn) .....	2
1.2. Atomlar yüküne veya valansına ve elementine göre çapını gösteren tablo .....	3
1.3. Cassiterit rutil grubunda olan SnO <sub>2</sub> bileşiğinin birim hücredeki atomlarının yerleri (turuncu: O <sub>2</sub> , yeşil: Zn) .....	4
1.4. Mavi Baryum, kırmızı oksijen ve yeşil titanyum elementlerinin BaTiO <sub>3</sub> atomik yapısında birim hücredeki yerleri .....	5
1.5. Çeşitli şekillendirme yöntemleri ile elde edilebilen tabaka(film) kalınlıkları[16] .....	16
1.6. Butvarın 10°C/dak ısıtma hızı uygulanarak yapılan Isısal Gravimetri Analizi (TGA) sonucu elde edilen sıcaklığa karşılık ağırlık kaybı grafiği[25] .....	26
1.7. Ticari standart gaz sensörleri .....	33
1.8. Taneler arası potansiyel bariyer modeli (gaz olmayan ortamda) .....	36
1.9. SnO <sub>2</sub> üzerindeki adsorblanmış oksijen ile CO reaksiyonunun gösterimi .....	36
1.10. Taneler arası potansiyel bariyer modeli (gaz olan ortamda) .....	36
1.11. Yarıiletken gaz sensöründe ilgili dizayn faktörleri ve anahtar faktörler .....	38
1.12. a) Kompakt filmlerden hareketle b) nanoyapılı filmlere c) mezoporlu nanopartikül filmlere d) mezo/makroporlu nanofilmlere uzanan potansiyel morfolojik faydaları gösteren şematik çizim .....	39
3.1. Homojen çöktürme yöntemi ile kalay hidroksit üretimi akım şeması .....	45
3.2. Hidrotermal sentez ile kalay oksit üretimi akım şeması .....	46
3.3. Hidrotermal sentez ile üretilen kalay oksitin XRD analizi .....	47
3.4. Ticari kalay oksitin XRD analizi .....	48
4.1. Fırça ve ipek baskı ile elektrotlanıp (Pt) sinterlenen yüzeyin 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü .....	50

4.2. İpek baskı ile elektrotlanan (Pt) yüzeyin sinterleme sonrası 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü .....	50
4.3. Sırasıyla ipek baskı, sinterleme, ipek baskı ve sinterleme ile elde edilen yüzeyin sinterleme sonrası 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü .....	51
4.4. Alumina altlık üzerinden çıkartılan Pt kaplamanın yan kesit SEM görüntüsü .....	52
4.5. Hazırlanan kalıp kullanılarak elek baskı ile elde edilen devrenin çeşitli bölgelerden stereo mikroskop görüntüleri .....	54
4.6. Farklı bir kalıp kullanılarak elek baskı ile elde edilen devrenin çeşitli bölgelerden stereo mikroskop görüntüleri .....	54
4.7. İpek baskı için hazırlanan ilk çizimler ışığında pozlama için hazırlanan film .....	56
4.8. İpek baskıda kullanılan köşeli rakle görüntüleri .....	56
4.9. İpek baskıda kullanılan G3 model açılı rakle görüntüleri .....	56
4.10. Algılama devresinin çizgilerinin ve boşluklarının kalınlaştırılması sonucu gerçekleştirilen çizimin pozlama için film şeklinde basılmış hali .....	57
4.11. Boyutları aynı tutularak (6mm x 6 mm) algılama devresinin çizgilerinin ve boşluklarının kalınlaştırılması sonucu elde edilen çizimin filme aktarılmış halinin stereo mikroskop görüntüleri .....	58
4.12. Litografi, ipek baskı için hazırlanan çerçevenin görüntüsü .....	59
4.13. a) 120 mesh ipek gerilmiş b) 90 mesh ipek gerilmiş çerçeve üzerine hazırlanan devre imajının stereo mikroskop görüntüleri .....	59
4.14. a) 120 mesh çerçeveye paralel olarak ipek gerilmiş b) 90 mesh çerçeveye 22,5 ° açı ile ipek gerilmiş çerçeve üzerine hazırlanan devre imajının stereo mikroskop görüntüleri .....	60
4.15. İpek Baskı için hazırlanan eleğin baskıya hazır hali .....	60
4.16. İpek baskıda kullanılan altlıkların görüntüleri .....	61
4.17. Büyük altlık üzerine açılı olarak gerilmiş 90 meshlik elek ile elde edilen 6mmx 4mm baskının EPD kaplama için hazırlanmış ısıl işlem sonrası görüntüsü .....	61

4.18. Büyük altlık üzerine açısız olarak gerilmiş 120 meshlik elek ile elde edilen 6mmx 4mm baskının EPD kaplama için hazırlanmış ısıtma işlem sonrası görüntüsü .....	61
4.19. Küçük altlık üzerine açılı olarak gerilmiş 90 meshlik elek ile elde edilen 6 mmx 4mm baskının EPD kaplama için hazırlanmış ısıtma işlem sonrası görüntüsü .....	62
4.20. Küçük altlık üzerine açılı olarak gerilmiş 120 meshlik elek ile elde edilen 6 mmx 4mm baskının EPD kaplama için hazırlanmış ısıtma işlem sonrası görüntüsü .....	62
4.21. Kullanılan alümina altlıkların birebir büyüklüklerini gösteren temsili çizimler: a) 25 mm x 25 mm, b) 12 mm x 12 mm c) 6 mm x 6 mm .....	63
4.22. İpek baskı ünitesi için yatak hazırlamada kullanılan CNC cihazı .....	64
4.23. a) Hazırlanan ipek baskı ünitesi altlık yatağı, b) altlık yatağının İpek baskı ünitesine montajı yapılmış görünümü .....	64
4.24. a) İlk üretilen inter dijital elektrotun, b) ayakları kısaltılmış inter dijital elektrotun c) % 30 küçültülmüş ve ayakları kısaltılmış inter dijital elektrotun d) ilk üretilen örgü elektrotun, e) ayakları kısaltılmış örgü elektrotun f) % 30 küçültülmüş ve ayakları kısaltılmış örgü elektrotun 1X stereo mikroskop görüntüleri .....	65
4.25. Alümina altlık üzerine delik açmada kullanılan lazer cihazı .....	66
4.26. a) 500 mikron b) 300 mikron çapında lazer ile alümina altlığın işlenmesi sonucu oluşturulan deliklerin stereo mikroskop görüntüleri .....	66
4.27. İnterdijital ve örgü elektrota açılan delikler kullanılarak gümüş Pasta ile sabitlenen tellerin gösterimi, aynı alümina altlık üzerinde ön ve arka yüzey görünümü .....	66
5.1. Saf suda dağıtılmış SnO <sub>2</sub> nanokristalin tozunun pH zeta potansiyeli değişimi grafiği .....	67
5.2. Saf suda dağıtılmış SnO <sub>2</sub> nanokristalin tozunun pH iletkenlik değişimi grafiği .....	68
5.3. Etil alkol ortamında dağıtılmış SnO <sub>2</sub> nanokristalin tozunun pH zeta potansiyeli değişimi grafiği .....	69

5.4. Etil alkol ortamında dağıtılmış SnO <sub>2</sub> nanokristalin tozunun pH iletkenlik değişimi grafiği .....	70
5.5. Soldan sağa asetil aseton, isopropil alkol ve etil alkol sıvısı içinde dağıtılmış SnO <sub>2</sub> ile hazırlanan süspansiyonların sedimentasyon testi a) başlangıç b) 1. Dakika c) 5. Dakika d) 10. Dakika e) 15. Dakika f) 1. Saat ve g) 24. Saat görüntüleri .....	72
5.6. SnO <sub>2</sub> süspansiyonu iyodin miktarına karşılık zeta potansiyeli değişimi .....	73
5.7. a) Sedimentasyon testi başlangıcı, b) 1. dakika, c) 5. dakika, d) 10. dakika, e) 15. dakika ve f) 24 saat sonra sedimentasyon .....	74
5.8. Hidrotermal yöntem ile üretilmiş SnO <sub>2</sub> nanokristalin tozunun a) Sedimentasyon başlangıcı, b) sedimentasyon başlangıcı, c) 1. dakika, d) 5. dakika, e) 10. dakika, f) 15. dakika ve g) 60. dakika....	75
5.9. 50 V, 100 V ve 150 V voltajlarında çeşitli sürelerde yapılan EPD kaplama sonucu elde edilen kaplamaların ağırlık değişimi grafiği....	76
5.10. Hidrotermal yöntem ile üretilen tozdan hazırlanan süspansiyon kullanılarak 30 V değerinde elde edilen zamana bağlı kaplama ağırlığı değişimi grafiği .....	77
5.11. Hidrotermal yöntem ile üretilen tozdan hazırlanan süspansiyon kullanılarak 40 V değerinde elde edilen zamana bağlı kaplama ağırlığı değişimi grafiği .....	78
5.12. Hidrotermal yöntem ile üretilen tozdan hazırlanan süspansiyon kullanılarak 50 V değerinde elde edilen zamana bağlı kaplama ağırlığı değişimi grafiği .....	78
5.13. Hazırlanan elek baskı ile elde edilen devre üzerine ilk EPD biriktirme denemelerini ve devrenin çeşitli bölgelerini gösteren stereo mikroskop görüntüleri .....	79
5.14. Baskı devre işlenmiş Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO <sub>2</sub> kaplanması sonrası sinterlenmemiş yapının SEM görüntüsü .....	81
5.15. Baskı devre işlenmiş Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO <sub>2</sub> kaplanması sonrası 600 °C'de sinterlenmiş yapının SEM görüntüsü .....	81

5.16. Baskı devre işlenmiş $Al_2O_3$ altlık üzerine EPD biriktirme ile $SnO_2$ kaplanması sonrası sinterlenmemiş yapının 1000 büyütmede SEM görüntüsü .....	82
5.17. Baskı devre işlenmiş $Al_2O_3$ altlık üzerine EPD biriktirme ile $SnO_2$ kaplanması sonrası sinterlenmemiş yapının SEM görüntüsü .....	83
5.18. Baskı devre işlenmiş $Al_2O_3$ altlık üzerine EPD biriktirme ile $SnO_2$ kaplanması sonrası sinterlenmemiş yapının SEM görüntüsü .....	83
5.19. Sinterlenmemiş, 200 V 120 saniye EPD 20 yöntemi ile kaplanmış yüzeydeki MTI $SnO_2$ nanokristallerinin SEM görüntüleri .....	84
5.20. 300°C 15 dak. sinterlenmiş 200 V 120 saniye EPD 20 yöntemi ile kaplanmış yüzeydeki MTI $SnO_2$ nanokristallerinin SEM görüntüleri .....	85
5.21. 400°C 15 dak. sinterlenmiş 200 V 120 saniye EPD 20 yöntemi ile kaplanmış yüzeydeki MTI $SnO_2$ nanokristallerinin SEM görüntüleri .....	85
5.22. 500°C 15 dak. sinterlenmiş 200 V 120 saniye EPD 20 yöntemi ile kaplanmış yüzeydeki MTI $SnO_2$ nanokristallerinin SEM görüntüleri .....	86
5.23. 600°C 15 dak. sinterlenmiş 200 V 120 saniye EPD 20 yöntemi ile kaplanmış yüzeydeki MTI $SnO_2$ nanokristallerinin SEM görüntüleri .....	86
5.24. Hidrotermal yöntem ile üretilmiş $SnO_2$ tozu kullanılarak 50 V 60 saniye EPD yöntemi ile kaplama sonucu elde edilen sinterlenmemiş yüzeydeki $SnO_2$ nanokristallerin SEM görüntüleri...	87
5.25. Hidrotermal yöntem ile üretilmiş $SnO_2$ tozu kullanılarak 50 V 60 saniye EPD yöntemi ile kaplama sonucu elde edilen 300°C 15 dakika süre boyunca sinterlenen yüzeydeki $SnO_2$ nanokristallerin SEM görüntüleri .....	88
5.26. Hidrotermal yöntem ile üretilmiş $SnO_2$ tozu kullanılarak 50 V 60 saniye EPD yöntemi ile kaplama sonucu elde edilen 400°C 15 dakika süre boyunca sinterlenen, yüzeydeki $SnO_2$ nanokristallerin SEM görüntüleri .....	88

5.27. Hidrotermal yöntem ile üretilmiş SnO <sub>2</sub> tozu kullanılarak 50 V 60 saniye EPD yöntemi ile kaplama sonucu elde edilen 500°C 15 dakika süre boyunca sinterlenen yüzeydeki SnO <sub>2</sub> nanokristallerin SEM görüntüleri .....	89
5.28. Hidrotermal yöntem ile üretilmiş SnO <sub>2</sub> tozu kullanılarak 50 V 60 saniye EPD yöntemi ile kaplama sonucu elde edilen 600°C 15 dakika süre boyunca sinterlenen yüzeydeki SnO <sub>2</sub> nanokristallerin SEM görüntüleri .....	89
5.29. MTI tozu ile hazırlanan süspansiyon kullanılarak elde edilen 200 V 120 saniye EPD kaplama sonrası altlığın 2500 büyütme yan kesit SEM görüntüsü .....	90
5.30. MTI tozu ile hazırlanan süspansiyon kullanılarak elde edilen 200 V 120 saniye EPD kaplama sonrası altlığın 5000 büyütme yan kesit SEM görüntüsü .....	91
5.31. MTI tozu ile hazırlanan süspansiyon kullanılarak elde edilen 200 V 120 saniye EPD kaplama sonrası altlığın 6000 büyütme yan kesit SEM, görüntüsü .....	91
5.32. Hidrotermal yöntem üretilmiş SnO <sub>2</sub> ile hazırlanan süspansiyon kullanılarak elde edilen 50 V60 saniye EPD kaplama sonrası altlığın 5500 büyütme yan kesit SEM görüntüsü .....	92
5.33. Hidrotermal yöntem üretilmiş SnO <sub>2</sub> ile hazırlanan süspansiyon kullanılarak elde edilen 50 V60 saniye EPD kaplama sonrası altlığın 22000 büyütme yan kesit SEM görüntüsü .....	93
5.34. Hidrotermal yöntem üretilmiş SnO <sub>2</sub> ile hazırlanan süspansiyon kullanılarak elde edilen 50 V60 saniye EPD kaplama sonrası altlığın 22000 büyütme yan kesit SEM görüntüsü .....	93
5.35. MTI SnO <sub>2</sub> nano boyutlu tozu dağıtılarak hazırlanan süspansiyon kullanılarak elde edilen EPD kaplamanın sinterleme öncesi ve sinterleme sonrası FTIR (ATR ile) analiz sonucu .....	94
5.36. Hidrotermal yöntem ile üretilmiş SnO <sub>2</sub> nano boyutlu tozu dağıtılarak hazırlanan süspansiyon kullanılarak elde edilen EPD kaplamanın sinterleme öncesi ve sinterleme sonrası FTIR (ATR ile) analiz sonucu .....	95

5.37. Baskı devre işlenmiş $Al_2O_3$ altlık üzerine EPD biriktirme ile $SnO_2$ kaplanması sonrası $400^\circ C$ 'de sinterlenmiş yapının SEM görüntüsü .....	96
5.38. Baskı devre işlenmiş $Al_2O_3$ altlık üzerine EPD biriktirme ile $SnO_2$ kaplanması sonrası $400^\circ C$ 'de sinterlenmiş yapının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü .....	97
5.39. Baskı devre işlenmiş $Al_2O_3$ altlık üzerine EPD biriktirme ile $SnO_2$ kaplanması sonrası $500^\circ C$ 'de sinterlenmiş yapının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü .....	98
5.40. Baskı devre işlenmiş $Al_2O_3$ altlık üzerine EPD biriktirme ile $SnO_2$ kaplanması sonrası $500^\circ C$ 'de sinterlenmiş yapının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü .....	98
5.41. Baskı devre işlenmiş $Al_2O_3$ altlık üzerine EPD biriktirme ile $SnO_2$ kaplanması sonrası $600^\circ C$ 'de sinterlenmiş yapının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü .....	99
5.42. Baskı devre işlenmiş $Al_2O_3$ altlık üzerine EPD biriktirme ile $SnO_2$ kaplanması sonrası $600^\circ C$ 'de sinterlenmiş yapının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü .....	100
5.43. Baskı devre işlenmiş $Al_2O_3$ altlık üzerine EPD biriktirme ile $SnO_2$ kaplanması sonrası $700^\circ C$ 'de sinterlenmiş yapının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü .....	101
5.44. Baskı devre işlenmiş $Al_2O_3$ altlık üzerine EPD biriktirme ile $SnO_2$ kaplanması sonrası $700^\circ C$ 'de sinterlenmiş yapının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü .....	101
5.45. Baskı devre işlenmiş $Al_2O_3$ altlık üzerine EPD biriktirme ile $SnO_2$ kaplanması sonrası sinterlenmemiş yapının Pt- $SnO_2$ arayüzey SEM görüntüsü .....	102
5.46. Baskı devre işlenmiş $Al_2O_3$ altlık üzerine EPD biriktirme ile $SnO_2$ kaplanması sonrası sinterlenmemiş yapının Pt- $SnO_2$ arayüzey SEM görüntüsü .....	103
5.47. Baskı devre işlenmiş $Al_2O_3$ altlık üzerine EPD biriktirme ile $SnO_2$ kaplanması sonrası $400^\circ C$ 'de sinterlenmiş yapının Pt- $SnO_2$ arayüzey SEM görüntüsü .....	103

5.48. Baskı devre işlenmiş Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO <sub>2</sub> kaplanması sonrası 400°C’de sinterlenmiş yapının Pt-SnO <sub>2</sub> arayüzey SEM görüntüsü .....	104
5.49. Baskı devre işlenmiş Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO <sub>2</sub> kaplanması sonrası 400°C’de sinterlenmiş yapının Pt-SnO <sub>2</sub> arayüzey SEM görüntüsü .....	104
5.50. Baskı devre işlenmiş Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO <sub>2</sub> kaplanması sonrası 400°C’de sinterlenmiş yapının Pt-SnO <sub>2</sub> arayüzey SEM görüntüsü .....	105
5.51. Baskı devre işlenmiş Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO <sub>2</sub> kaplanması sonrası 400°C’de sinterlenmiş yapının Pt-SnO <sub>2</sub> arayüzey SEM görüntüsü .....	105
5.52. Baskı devre işlenmiş Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO <sub>2</sub> kaplanması sonrası 500°C’de sinterlenmiş yapının Pt-SnO <sub>2</sub> arayüzey SEM görüntüsü .....	106
5.53. Baskı devre işlenmiş Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO <sub>2</sub> kaplanması sonrası 500°C’de sinterlenmiş yapının Pt-SnO <sub>2</sub> arayüzey SEM görüntüsü .....	106
5.54. Baskı devre işlenmiş Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO <sub>2</sub> kaplanması sonrası 500°C’de sinterlenmiş yapının Pt-SnO <sub>2</sub> arayüzey SEM görüntüsü .....	107
5.55. Baskı devre işlenmiş Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO <sub>2</sub> kaplanması sonrası 500°C’de sinterlenmiş yapının Pt-SnO <sub>2</sub> arayüzey SEM görüntüsü .....	107
5.56. Baskı devre işlenmiş Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO <sub>2</sub> kaplanması sonrası 600°C’de sinterlenmiş yapının Pt-SnO <sub>2</sub> arayüzey SEM görüntüsü .....	108
5.57. Baskı devre işlenmiş Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO <sub>2</sub> kaplanması sonrası 600°C’de sinterlenmiş yapının Pt-SnO <sub>2</sub> arayüzey SEM görüntüsü .....	108
5.58. Baskı devre işlenmiş Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO <sub>2</sub> kaplanması sonrası 600°C’de sinterlenmiş yapının Pt-SnO <sub>2</sub> arayüzey SEM görüntüsü .....	109

5.59. Baskı devre işlenmiş $Al_2O_3$ altlık üzerine EPD biriktirme ile $SnO_2$ kaplanması sonrası $600^\circ C$ 'de sinterlenmiş yapının Pt- $SnO_2$ arayüzey SEM görüntüsü .....	109
5.60. Baskı devre işlenmiş $Al_2O_3$ altlık üzerine EPD biriktirme ile $SnO_2$ kaplanması sonrası $600^\circ C$ 'de sinterlenmiş yapının Pt- $SnO_2$ arayüzey SEM görüntüsü .....	110
5.61. Baskı devre işlenmiş $Al_2O_3$ altlık üzerine EPD biriktirme ile $SnO_2$ kaplanması sonrası $600^\circ C$ 'de sinterlenmiş yapının Pt- $SnO_2$ arayüzey SEM görüntüsü .....	110
5.62. Baskı devre işlenmiş $Al_2O_3$ altlık üzerine EPD biriktirme ile $SnO_2$ kaplanması sonrası $700^\circ C$ 'de sinterlenmiş yapının Pt- $SnO_2$ arayüzey SEM görüntüsü .....	111
5.63. Baskı devre işlenmiş $Al_2O_3$ altlık üzerine EPD biriktirme ile $SnO_2$ kaplanması sonrası $700^\circ C$ 'de sinterlenmiş yapının Pt- $SnO_2$ arayüzey SEM görüntüsü .....	111
5.64. Baskı devre işlenmiş $Al_2O_3$ altlık üzerine EPD biriktirme ile $SnO_2$ kaplanması sonrası $700^\circ C$ 'de sinterlenmiş yapının Pt- $SnO_2$ arayüzey SEM görüntüsü .....	112
5.65. Baskı devre işlenmiş $Al_2O_3$ altlık üzerine EPD biriktirme ile $SnO_2$ kaplanması sonrası $700^\circ C$ 'de sinterlenmiş yapının Pt- $SnO_2$ arayüzey SEM görüntüsü .....	112
5.66. Baskı devre işlenmiş $Al_2O_3$ altlık üzerine EPD biriktirme ile $SnO_2$ kaplanması sonrası $700^\circ C$ 'de sinterlenmiş yapının Pt- $SnO_2$ arayüzey SEM görüntüsü .....	113
5.67. Baskı devre işlenmiş $Al_2O_3$ altlık üzerine EPD biriktirme ile $SnO_2$ kaplanması sonrası $700^\circ C$ 'de sinterlenmiş yapının Pt- $SnO_2$ arayüzey SEM görüntüsü .....	113
6.1. Gaz test kabininin yanyüzeyleri ve üst kapağı yok iken sensörün konulduğu ısıtılabilen yüzeyi (alümina altlık) gösteren fotoğraf .....	114
6.2. Pt pasta kullanılarak ipek baskı yöntemi ile alumina altlık üzerine aktarılmış ısıtma amaçlı örgü elektrot .....	115
6.3. a) Tablo 6.1'de b) Tablo 6.2'de ve c) Tablo 6.3'te testi yapılan örgü elektrotların karşılaştırmalı boyutlarını gösteren stereo mikroskop görüntüleri .....	117

6.4. Kaplanmış algılayıcı devreye uygulanan değişik voltajlar sonucu ölçülen akım değerleri grafiği .....	120
6.5. 250 °C sıcaklıkta ortamdaki gaz miktarına bağlı olarak hassasiyeti gösteren grafik .....	125
6.6. 300 °C sıcaklıkta ortamdaki gaz miktarına bağlı olarak hassasiyeti gösteren grafik .....	126
6.7. 350 °C sıcaklıkta ortamdaki gaz miktarına bağlı olarak hassasiyeti gösteren grafik .....	127
6.8. 400 °C sıcaklıkta ortamdaki gaz miktarına bağlı olarak hassasiyeti gösteren grafik .....	128
6.9. 450 °C sıcaklıkta ortamdaki gaz miktarına bağlı olarak hassasiyeti gösteren grafik .....	129
6.10. 250 °C - 450 °C sıcaklık aralığında gaz miktarına bağlı olarak hassasiyeti gösteren grafiklerin karşılaştırılması .....	130
6.11. 250 °C - 450 °C sıcaklık aralığında gaz miktarına bağlı olarak hassasiyeti gösteren grafiklerin karşılaştırılması .....	131
6.12. 250 °C - 450 °C sıcaklık aralığında algılayıcının 30 LEL gazı algılama değerlerini gösteren grafik .....	132
6.13. a) Yukarıdaki gaz testlerinde kaplanarak kullanılan inter dijital elektrot b) ikinci aşamada hazırlanarak çalışmanın bundan sonraki bölümünde SnO <sub>2</sub> kaplanarak kullanılan inter dijital elektrotların aynı büyütmeye alınan stereo mikroskop görüntüleri .....	132
6.14. 150 V 60 sn voltaj ve süresinde elektroforez kaplama yöntemi ile elde edilen kaplamanın 300°C’de yapılan gaz testi sonucu gaz verildikten 30 sn sonra elde edilen gaz miktarı hassasiyet değişimi grafiği .....	133
6.15. 150 V 60 sn voltaj ve süresinde elektroforez kaplama yöntemi ile elde edilen kaplamanın 350°C’de yapılan gaz testi sonucu elde edilen gaz miktarı hassasiyet değişimi grafiği .....	134
6.16. 150 V 60 sn voltaj ve süresinde elektroforez kaplama yöntemi ile elde edilen kaplamanın 400°C’de yapılan gaz testi sonucu elde edilen gaz miktarı hassasiyet değişimi grafiği .....	134

6.17. 150 V 60 sn voltaj ve süresinde elektroforez kaplama yöntemi ile elde edilen kaplamanın 450°C’de yapılan gaz testi sonucu elde edilen gaz miktarı hassasiyet değişimi grafiği .....	135
6.18. 150 V 60 sn voltaj ve süresinde elektroforez kaplama yöntemi ile elde edilen kaplamanın farklı sıcaklıklar ve gaz miktarlarında elde edilen hassasiyet değerleri .....	135
6.19. 200 V 60 sn voltaj ve süresinde elektroforez kaplama yöntemi ile elde edilen kaplamanın 300°C’de yapılan gaz testi sonucu elde edilen gaz miktarı hassasiyet değişimi grafiği .....	136
6.20. 200 V 60 sn voltaj ve süresinde elektroforez kaplama yöntemi ile elde edilen kaplamanın 350°C’de yapılan gaz testi sonucu elde edilen gaz miktarı hassasiyet değişimi grafiği .....	137
6.21. 200 V 60 sn voltaj ve süresinde elektroforez kaplama yöntemi ile elde edilen kaplamanın 400°C’de yapılan gaz testi sonucu elde edilen gaz miktarı hassasiyet değişimi grafiği .....	137
6.22. 200 V 60 sn voltaj ve süresinde elektroforez kaplama yöntemi ile elde edilen kaplamanın 450°C’de yapılan gaz testi sonucu elde edilen gaz miktarı hassasiyet değişimi grafiği .....	138
6.23. 200V 60 sn voltaj ve süresinde elektroforez kaplama yöntemi ile elde edilen kaplamanın farklı sıcaklıklar ve gaz miktarlarında elde edilen hassasiyet değerleri .....	138
6.24. Farklı kaplamaların optimum çalışma sıcaklığındaki elde edilen hassasiyet değerlerinin karşılaştırılması .....	139
6.25. Farklı sıcaklıklarda 30 LEL gaz miktarında elde edilen hassasiyet değerlerini gösteren grafik .....	140
7.1. Üretilen sensörün elektronik devre ile birleştirilmiş şekli .....	143

## TABLULAR DİZİNİ

1.1. Direk çöktürme ve homojen çöktürme parametrelerindeki Değişikliğin yüzey alanına etkisi [11] .....	11
1.2. Butvar PVB'nin değişik çözücüler içindeki davranışı[25] .....	25
1.3. SnO <sub>2</sub> 'ye değişik gazları algılaması için yapılabilecek ilaveler .....	34
5.1. Ethanol, asetil aseton ve izopropil alkol içinde dağıtılmış SnO <sub>2</sub> nanokristallerinin zetapotansiyeli ve sıvıların iletkenlik değerleri ....	71
5.3. Ethanol, asetil aseton ve izopropil alkol sıvıları karıştırılarak elde edilen ortamdaki SnO <sub>2</sub> nanokristallerinin zetapotansiyeli ve ortamların iletkenlik değerleri .....	71
5.3. Çeşitli voltaj ve sürelerde EPD biriktirme öncesi ve sonrası ağırlık değişimi tablosu .....	80
6.1. Zaman ve voltaja bağlı olarak ısıtıcı devrede elde edilen sıcaklık değerleri .....	116
6.2. Zaman ve voltaja bağlı olarak kısaltılmış (Şekil 6e) ısıtıcı devrede elde edilen sıcaklık değerleri .....	117
6.3. Zaman ve voltaja bağlı olarak küçültülmüş (Şekil 6f) ısıtıcı devrede elde edilen sıcaklık değerleri .....	118
6.4. Kaplanmış algılayıcı devreye uygulanan değişik voltajlar sonucu ölçülen akım değerleri .....	119
6.5. 4800 cc hacmindeki kapalı alanı değişik LEL miktarlarında gaz ile doldurmak için sisteme verilmesi gereken gaz (LPG) miktarı .....	121
6.6. 900 cc hacmindeki kapalı alanı değişik LEL miktarlarında gaz ile doldurmak için sisteme verilmesi gereken gaz (LPG) miktarı .....	122
6.7. Kaplanmış algılayıcı devreye uygulanan 3 V ile değişik miktarlarda gaz verildiğinde gaz deney düzeneğinde vantilasyon yok iken 10 saniye ve 60 saniye sonra ölçülen akım değerleri .....	122
6.8. Kaplanmış algılayıcı devreye uygulanan 3 V ile değişik miktarlarda gaz verildiğinde gaz deney düzeneğinde vantilasyon var iken 10 saniye ve 60 saniye sonra ölçülen akım değerleri .....	123
6.9. 250 °C sıcaklıkta gaz verme öncesi ve gaz verme sonrası ölçülen	

direnç değerleri (ortalama $R_H = 4006$ kOhm) .....	125
6.10. 300 °C sıcaklıkta gaz verme öncesi ve gaz verme sonrası ölçülen Direnç değerleri (ortalama $R_H = 252,5$ kOhm) .....	126
6.11. 350 °C sıcaklıkta gaz verme öncesi ve gaz verme sonrası ölçülen direnç değerleri (ortalama $R_H = 205,6$ kOhm) .....	127
6.12. 400 °C sıcaklıkta gaz verme öncesi ve gaz verme sonrası ölçülen direnç değerleri (ortalama $R_H = 519,9$ kOhm) .....	128
6.13. 450 °C sıcaklıkta gaz verme öncesi ve gaz verme sonrası ölçülen direnç değerleri (ortalama $R_H = 450,1$ kOhm) .....	129

## 1. GİRİŞ

Günümüzde güvenliğin dahada önem kazanması nedeniyle yanıcı, patlayıcı ve zehirleyici gazların algılanmasına yönelik araştırmalar artmaktadır. Bu doğrultuda sensörlerin önemi ortaya çıkmaktadır. Sensörler çevredeki bir uyarıcıdan gelen ve insan duyu organları ile çok az veya hiç hissedilmeyen kimyasal ve fiziksel uyarıları hassas bir şekilde algılayıp ölçülebilen niceliklere çeviren elektronik devre elemanlarıdır. Gaz sensörlerinin araştırılması, geliştirilmesi ve üretimi konusunda araştırılma yapılması ve bu sayede ülkemizin yurt dışına bağımlılığının azaltılması büyük önem arz etmektedir. Yeni teknolojilerinde sensör çalışmaları ve araştırmaları ile birleştirilerek kullanılması efektif cihazların ortaya çıkartılması yönünde pozitif etkiye olmaktadır.

Nanometre boyutunda seramik malzemeler yüzey aktivasyon özellikleri ve tane sınırı özelliklerindeki değişmelerden ötürü sensör uygulamasına uygun elektriksel özellikler göstermektedirler. Nanoteknoloji moleküler seviyede gerçekleşen olaylarla atomik ve moleküler etkileşimleri birleştirerek belirgin olarak mekanik, optik, kimyasal, elektriksel vb. makroskopik malzeme özelliklerinin geliştirildiği yeni malzemelerin, cihazların ve sistemlerin yaratılmasıdır. Günümüzde 0.25 µm boyutundan küçük kapasitörler, transistörler ve diyotlar gibi elektronik bileşenlerinin üretimi önem kazanmıştır.

Nanoteknoloji, malzemelerin mikroeletromekanik yapılara veya cihazlara uygulanması süreci şeklinde de tanımlanabilir. Bu gruba giren malzemeler arasında elmas filmler, organik filmler, yarıiletkenler, metal filmler, dielektrikler, ferroelektrik filmler ve piezoelektrik filmler bulunmaktadır.

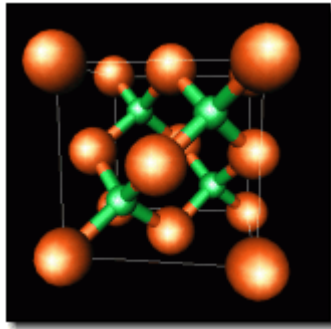
Sensör üretiminde nanometre boyutunda tozların temini yada üretilmesi sürecin ilk aşamasıdır. Uygun yöntemler arasında kimyasal çözelti teknikleri ile nanometre boyutunda toz üretimi ve tane şeklinin kontrol edilebildiği homojen çöktürme ve hidrotermal sentezi vb. potansiyel uygun yöntemler arasındadır.

İlgili teknikler ile üretilebilecek ve sensör uygulamasında kullanılan nanopartiküller arasında ZnO, SnO<sub>2</sub> ve BaTiO<sub>3</sub> nano malzemeleri sıralanabilir.

## 1.1. Yarıiletken Tozlar ve Özellikleri

### 1.1.1. Çinko Oksit (ZnO)

ZnO elektroseramik malzemeler arasında en çok tercih edilenlerden biridir. ZnO geniş band aralıklı yarıiletken bileşiklere iyi bir örnektir. ZnO wurstizit tipi kafes yapısında direk geçiş tipi band yapısında olup sahip oda sıcaklığında 3,2 eV enerji band boşluğuna sahiptir (Şekil 1.1) [1]. Wurstizit yapısındaki ZnO varistör, film kaplama gibi çeşitli uygulama alanlarına sahiptir [2]. Çinko oksitin yarıiletkenliğine etki eden bir parametre ısı olarak karşımıza çıkmaktadır. Örneğin ZnO'ü 900°C'de iki saat ısıl işlem uygularsak iletkenlikte oldukça iyileşme sağlanabilir ama aynı etki redükleyici atmosferde birkaç dakika ısıl işlem ile elde edilebilmektedir. Ayrıca iletkenlik iki parametre ile değişmektedir; bunlar ölçüm sıcaklığının artması ile iletkenliğin artması (yarıiletkenlerin karakteristiği) ve oksijen basıncındaki artış ile azalma şeklindedir. Bu olaylar yani ısıl işlemler ve redükleyici atmosfer, arayerdeki çinko atomlarının çinko oksit yapısındaki oluşumu ile yarıiletken özellikler üzerinde kontrol sağlanabilir. Wagner [3] çalışmalarında 600°C'de her fazla çinko iyonunun iki elektron bırakarak artı iki değerlikli hale geldiğini belirlemiştir. Elektriksel iletkenlikteki artışın elektron boşluklarından kaynaklanan yük taşıyıcılarından kaynaklandığını işaret etmiştir [3].



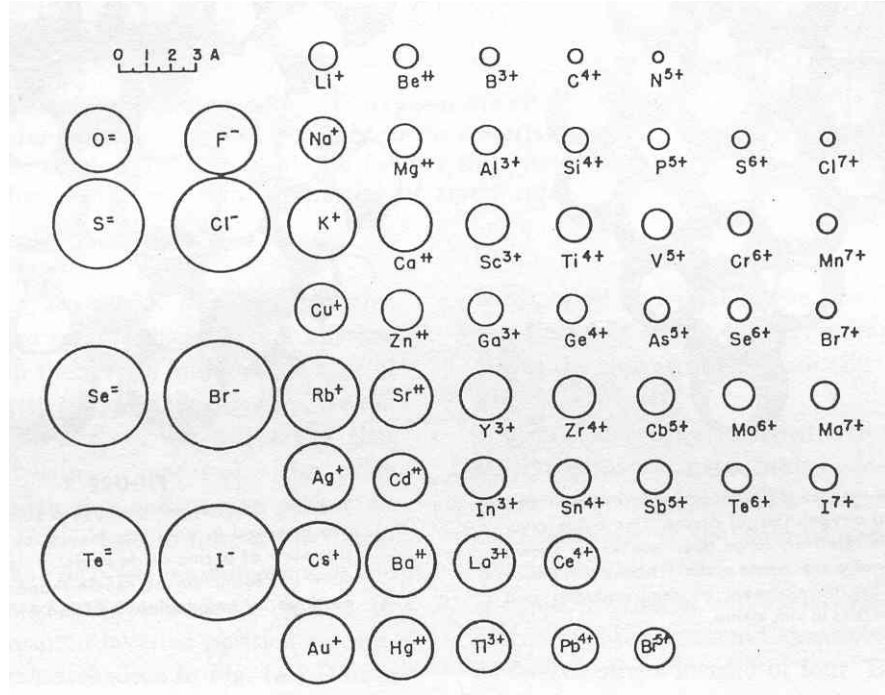
Şekil 1.1. Wurstizit yapısında olan ZnO bileşiğinin birim hücredeki atomlarının yerleri görülmektedir (turuncu: O<sub>2</sub>, yeşil: Zn)

Araştırmacılar bu gelişmelerden sonra kristal yapıdaki hatalardan kaynaklanan katı hal özellikleri üzerinde yoğunlaşmışlardır. İncelemeler sonucunda pek çok çeşitli kristal hatalar bulunmuş ve bunların kristal özellikleri etkisi çalışılmıştır.

Çinko oksitte görülen temel özellikler şunlardır:

- Yüzey gerilmesi nedeniyle kristalin distorsiyonu
- Zn veya O atomunun daha küçük atom ile yer değiştirmesi
- Zn veya O atomunun daha büyük atom ile yer değiştirmesi
- Fazla Zn gibi arayer atomlarının yapıya girmesi.

Burada anlatılan yer değiştirmenin hangi atomlar arasında olabileceği Şekil 1.2'ye bakılarak söylenebilir.



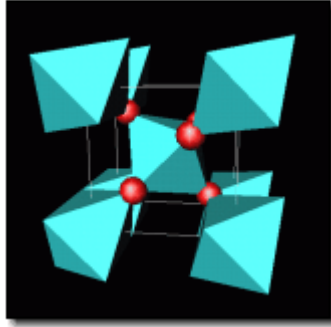
Şekil 1.2. Atomlar yüküne veya valansına ve elementine göre çapını gösteren tablo

Şekil 1.2'de gösterilen çaplar atomların kristal yapı içinde genelde buldukları çapı göstermektedir. Oksijen en büyük atomlardan biridir, çinko diğer pek çok metal gibi orta boyutlu bir atomdur.

### 1.1.2. Kalay Oksit ( $\text{SnO}_2$ )

Kalayın önemli bir cevheri olan cassiterit rutil grubundadır ve tetragonal yapıya sahiptir (Şekil 1.3). Kalay oksit geniş band aralıklı ( $E_g=3.6$  eV) n tipi yarıiletken özellikli bir malzemedir. Elektriksel iletkenliği donör olarak davranan

oksijen boşluklarından kaynaklanır. (110) düzlemi enerji olarak en kararlı ve baskın kristal yüzüdür. İdeal SnO<sub>2</sub> düzlemi (110)'dır bu yüzey nonpolar ve ikincil atomik tabakada beş değerlikli Sn<sup>+4</sup> katyonlu (bir koordinat boş) şeklindedir. Tüm ikincil tabaka düzlem içi O<sup>-2</sup> anyonları tam (üç) değerliklidir. Dış atomik tabaka aralarında köprü oluşturacak şekilde iki değerlikli anyonlardan (bir koordinat boş) oluşmaktadır eğer bu sağlanamamışsa tam değerlikli, ikincil tabaka Sn<sup>+4</sup> katyonlarından oluşur [4].



**Şekil 1.3.** Cassiterit rutil grubunda olan SnO<sub>2</sub> bileşiğinin birim hücredeki atomlarının yerleri görülmektedir (turuncu: O<sub>2</sub>, yeşil: Zn)

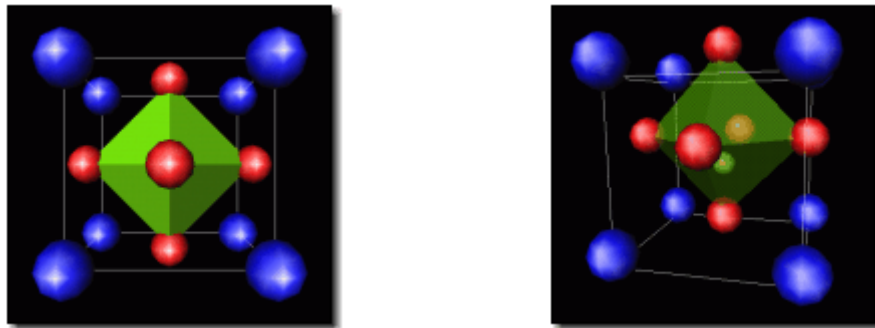
SnO<sub>2</sub>'nin yarıiletken özelliğinden dolayı pek çok kullanım alanı mevcuttur. Bu kullanım alanları katalizörler, gaz sensorleri, varistörler, solar hücreler için transparan elektrotlar, cam ergitme elektrotları ve optoelektronik cihazlardır [5].

SnO<sub>2</sub> TiO<sub>2</sub>'den daha pozitif nanopor elektrot iletkenlik potansiyeline sahiptir. Buda bazı uygulamalarda elektrot malzemesi olarak TiO<sub>2</sub> yerine SnO<sub>2</sub>'nin tercih edilmesine sebep olmaktadır. SnO<sub>2</sub>'nin iletkenlik band potansiyeli yaklaşık olarak 0.4 V'tur. Yeni elektrotların standart olanlarıyla karşılaştırılması sonucu ışık-enerji dönüşüm verimliliğindeki gelişme 2.1 kat gibi belirgindir [5].

Yarıiletken oksitin sensör uygulaması için uygun olabileceği ilk defa 1962'de Seiyama tarafından önerilmiştir. Daha sonra Taguchi tarafından bu prensip pratik uygulamalara dökülmüştür. Seiyama ve arkadaşları çinko oksit ve kalayoksit gibi yarıiletken oksitlerin yüzey iletkenliğinin çeşitli gazlardan etkilendiği bulunmuştur. Yarıiletken gaz sensörlerinin bu prensip üzerine temellendirilmesi mümkün görülmüştür ve cihazların ticari uygulamaları başarı ile gerçekleştirilmiştir [6]. Yarıiletken oksitlerden gaz sensörü için en çok kullanılanlarından biri SnO<sub>2</sub> temelli olanlardır.

### 1.2.3. Baryum Titanat (BaTiO<sub>3</sub>)

BaTiO<sub>3</sub> perovskit yapıda olup Ba<sup>+2</sup> ve O<sup>-2</sup> iyonları yüzey merkezli kübik birim hücre oluşturur ve Ba<sup>+2</sup> iyonları birim hücrenin köşelerinde yer alırken O<sup>-2</sup> iyonları birim hücrenin yüzey merkezlerinde yer alır (Şekil 1.4). Yüksek değerlikli Ti<sup>+4</sup> iyonu birim hücrenin merkezinde sekizyüzlü arayerde bulunur ve altı oksijen iyonuna bağlıdır [7]. BaTiO<sub>3</sub>'ün diğer malzemelerden farklı dielektrik ve ferroelektrik özellikler göstermesi baryum titanatı çok tabakalı kapasitörler, transduserler, termistörler, elektroptik cihazlar vb. uygulamalar için uygun kılmaktadır [8]. BaTiO<sub>3</sub> çeşitli kristal modifikasyonlara sahiptir. BaTiO<sub>3</sub> oda sıcaklığında yüksek dielektrik sabiti olan tetragonal halde bulunur ve yaklaşık 120°C'de faz dönüşümüne uğrayarak kübik paraelektrik faza dönüşür. Kristallerin boyutu düştükçe tetragonalden kübik faza dönüşüm oda sıcaklığına kadar düşebilmektedir. Ancak, tetragonal ve kübik faz arasındaki bildirilen sınır boyutu halen tartışılmaktadır. Yen ve arkadaşları BaTiO<sub>3</sub> tozunun tetragonalden kübik kristalit faza dönüşümü için kritik kristalit büyüklüğünün 30nm olduğunu bildirmişlerdir [9]. Bu kullanışlı malzemenin tüm özelliklerinden faydalanabilmek için ve fonksiyonelliğini aynı zamanda performansını arttırmak amacıyla toz sentez tekniklerini kullanarak nano boyutlu toz üretimi bir çözüm olarak ortaya çıkmaktadır. Baryum titanat geleneksel yöntem ile BaCO<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub> arasındaki katı hal reaksiyonu ile üretilmektedir. Bu üretim yönteminde süreç sıcaklığı 900°C üzerindedir. Ancak kimyasal yöntemler ile daha özel toz üretimi mümkün olmaktadır.



Şekil 1.4. Mavi Baryum, kırmızı oksijen ve yeşil titanyum elementlerinin BaTiO<sub>3</sub> atomik yapısında birim hücredeki yerleri

Bu amaçla ilk olarak ekonomik ve nanopartikül üretim metodları araştırılarak bulunanların optimize edilmesi ve bunların geliştirilmesi yada farklı metodların planlanması için üretim yöntemleri incelemesi için literatür çalışması yapılmıştır.

## **1.2. TOZ ÜRETİM YÖNTEMLERİ**

Toz üretimi geleneksel yöntemler ve kimyasal yöntemler olmak üzere iki grupta incelenebilir.

### **1.2.1. Geleneksel Yöntem**

Geleneksel yöntem olarak ilk akla gelen toz hazırlama ve boyutlandırma yöntemi öğütme yöntemidir. Öğütme süreci malzemeye işlem ile kayma sürecinin birleştirilmesi sonucu rastgele şekilli toz eldesi ile sonuçlanır. Malzemenin işlenmesi sonucunda açığa çıkan ve şekillendirilme vb. sonrası uygun olmayan ürünlerin değerlendirilmesi operasyonlarında avantajlıdır. Böylece büyük miktarda toz kaynağının değerlendirilmeside sağlanır. Öğütme birincil içsel kırılmanın düzenlenmesi için kolay bir teknik olmasından dolayı az miktarda toz üretimi için uygundur. Oksijen, yağ ve diğer metallerin dahil olduğu bazı dezavantajlar nedeniyle toz karakteristiklerinin kontrolü yoktur. Toz üretimi için öğütme yöntemi ilk tercih edilen yöntem değildir aynı zamanda etkili bir yöntem olmamakla birlikte yavaştır. Ancak başka yöntem ile toz tane boyutunu küçültmektense öğütme yöntemi daha avantajlıdır. Pek çok durumda, yüksek performanslı kompaktlarda, direk kullanım için çok iri ve düzensiz şekilli ürün elde edilsede ilave öğütme süreci ile tane boyutu daha da düşürülebilinmektedir [10].

Kırılgan malzemelerin üretiminde klasik bir uygulamada sert bilyalarla mekanik etki şeklinde gerçekleştirilen öğütmedir. Yatay değirmen, bilyalarla doldurulmuş silindirik yatay değirmenden ve öğütülecek malzemenin oluşmaktadır. Yatay değirmen döndükçe sürekli olarak malzemenin bilyalar arasında kalmasıyla malzeme toz boyutu indirgenmektedir. Öğütmede kırılma bir malzemeyi kırmak için gerekli kırma gerilmesi  $\sigma$  hata yapısına ve çatlak yayılma hassasiyetine bağlıdır ve aşağıdaki formül şeklindedir:

$$\sigma = (2 E r / D)^{1/2}$$

Formülde E elastik modül, r hata yada mevcut olan çatlak ucu çapı ve D partikül boyutudur. Buna göre büyük partiküller kırılmak için daha az kırma gerilmesine ihtiyaç duyar. Öğütme esnasında partikül boyutu düştükçe partikül boyutunu daha küçük hale getirmek için uygulanması gereken gerilme miktarı artar ve bu uzun süreli yapılan öğütme işlemini daha az etkili kılar. Bir tozu öğütmek için gerekli enerjiyi tanımlamada bu şekilde oldukça basit bağlantı ortaya çıkmaktadır.  $D_i$  başlangıç tane boyutundan başlayarak  $D_f$  son partikül boyutuna ulaşmak için gerekli enerji deneysel bir denklemlle oluşturulmuştur.

$$W = g(D_f^{-a} - D_i^{-a})$$

Formüldeki g malzemeye, değirmen dizaynına ve değirmen operasyon sürecine bağlı olan bir sabittir. Enerji formülündeki a üstel simgesi genellikle 1 ile 2 arasında değişmektedir. Tozu daha küçük tane boyutuna indirmek için gerekli olan enerji partikül boyut değişimine göre farklılık göstermektedir. Bu nedenle öğütme süresi toza, partikül boyut değişimine, öğütücü bilya boyutuna ve değirmenin dönme hızına bağlıdır. Öğütme pek çok sünek malzeme için kolay kırılmadıklarından dolayı kullanışlı bir yöntem değildir. Bunun yanısıra sünek malzemeler % 1 ile % 3 arasında partiküllerin soğuk kaynaklanmasının neden olduğu süreç performansında düşüşe neden olur. Kırılğan malzemeler daha duyarlı olduklarından, redüksiyondan önce kırılğan ve oksit malzemelerin öğütme işlemini gerçekleştirmek mümkündür. Bazı kırılğan olan metaller hidratlar oluşturabilmektedir. Bu metaller hidrojene maruz bırakılabilir, öğütülür ve vakum atmosferinde dehidrate edilirler. Örneğin niyobiyum tozu hidrat tekniği kullanılarak, normal sünek metal malzemeye açılı partikül karakteristiği vererek kırılğanlık özelliği kazandırılıp öğütülebilmektedir [10].

Değirmenin rotasyonu maksimum çarpışma hızı için ayarlanmıştır, bu hız değirmenin içinde bilyaların en üst seviyeye kadar taşınmasını sağlayacak ve tam bu esnada malzemelerin bulunduğu yatağa düşmesini sağlayacak şekildedir. Çok yavaş dönüş hızı bilyaların tekrar yuvarlanıp malzeme yatağına geri dönmesine neden olacak iken çok yüksek hız ise bilyaların düşmeden santrafuj kuvveti

etkisinde kalmasına neden olmaktadır. Öğütme değirmenleri için optimum dönüş hızı değirmen çapının karaköküyle ters orantılıdır. Optimum öğütme için bilyaların boyutu yüklenen tozun boyutundan 30 kat daha yüksek olmalıdır. Bilyaların hacmi değirmen hacminin yarısı kadar olmalı ve yüklenen malzemenin miktarı değirmen hacminin % 25'i kadar olmalıdır. Bunun sebebi ise yüklenen malzemenin bilyalar arasındaki boşlukları doldurması ve bilyaların hacminin değirmen hacminin % 50'si olmasıdır. Bu şekilde bilya kütlesi ve bilya temas sayısı arasında iyi bir denge sağlanmaktadır. Öğütmeye yardımcı olmak ve oksidasyonu azaltmak için çeşitli sıvılar veya koruyucu atmosfer kullanılmaktadır. Öğütme için verilen enerjinin analizi sonucu gürültü ve ısı şeklinde çok büyük kayıpların olduğu görülmüştür. Öğütme ile elde edilen tozlar sertleştirilmiş, düzensiz şekilli ve zayıf akış ve paketlenme karakteristiği gösteren özelliktedir. Diğer problemler ise değirmenden ve bilyalardan kaynaklanan kontaminasyondur. Öğütme genellikle kalsinasyon sonrası tane boyutu küçültülmüş, atomize edilmiş yada elektrolitik tozların topaklanmasının giderilmesi için uygulanır, ve genellikle borür, karbür, nitrat ve birbirine bağlanan metaller gibi kırılabilir malzemelerde gerçekleştirilir [10].

Öğütme kuru ve yaş olarak temelde iki farklı şekilde gerçekleştirilebilir. Bu yöntemlerde problem öğütme esnasında süspansiyona safsızlık karışmasıdır ve çok düşük tane boyutlarında toz eldesi bu yöntemler ile gerçekleştirilememektedir. Ayrıca bazı tozların kalsinasyonunun gerekli olması bu işlem sonrası aglomerasyon olması nedeniyle verimli bir üretim yöntemi olmamaktadır. Bunlarla birlikte nanometre boyutunda toz üretimi geleneksel yöntemlerle mümkün oldukça zordur ve belirli tane boyutunun daha da altında toz eldesi için farklı yöntemlerin kullanılması gerekmektedir.

## **1.2.2. Kimyasal Yöntemler**

### **1.2.2.1. Direk çöktürme**

Direk çöktürmede, sıvı ortamda çözülmüş malzeme karıştırma ile birlikte çökmektedir. Aynı zamanda bu tür çöktürme işlemi birlikte çöktürme şeklinde adlandırılmaktadır. Ancak literatürde kimyasal birlikte çöktürme, çöktürme esnasında normal olarak çözünebilir istenmeyen katyonlarla çökeleğin kontaminasyonu olarak tanımlanmıştır [11].

Analitik kimyacılar büyük kristalin partikülleri oluşumunun yüksek sıcaklıklarda, malzemelerin yavaş ilavesi ile seyreltik solüsyonlarda en iyi oluşum fırsatı olduğunu kanıtlamışlardır [11].

Geleneksel çöktürme metodunda; örneğin kalay oksit başlangıç malzemeleri kalay katyonlarını içeren solüsyona amonyak ilave edilerek elde edilmektedir. Bu metod partikül boyutu ve şekli üzerinde çok az kontrol imkanı verir bunun nedeni solüsyon konsantrasyonunun hızlı değişimi ve başlangıçta amonyağın bölgesel, süreksiz özelliğidir [12].

Chang Song Ki ve arkadaşları [12] tarafından yapılan çalışmada sulu  $\text{NH}_3$  solüsyonu direk olarak 0,1 M sulu  $\text{SnCl}_4$  solusyonuna beyaz kalay hidroksit çökeleğinin elde edildiği karışımın pH'ı istenen değerler olan 4, 10 ve 12 olan değerler elde edilinceye kadar ilave edilmiştir. Ürün yüksek hızlı santrifüj (30 dakika 8500 devir dakika) kullanılarak ayrılmıştır. Daha sonra çökelek  $100^\circ\text{C}$  de 24 saat kurutulmuştur. Kurutulmuş çökelekler hava ortamında elektrik ısıtmalı fırında  $600^\circ\text{C}$  sabit sıcaklıkta kalsine edilmiştir [12].

Direk çöktürme teknolojisinin yüksek verim oranına rağmen solüsyon içindeki düzensizlikleri önlemedeki yetersizlik nedeniyle tozun fiziksel özelliklerini kontrolde problem yaşanmaktadır. Örneğin yüksek partikül sayısı yoğunluğu ve yüksek elektrolit konsantrasyonlarında direk çöktürmede düşük kolloid kararlılığı ve bunun sonucunda da yüksek aglomerasyon görülmektedir. Büyüme ve yaşlanma süreci devam ettiği sürece agrega (sert aglomere) oluşmaktadır [13].

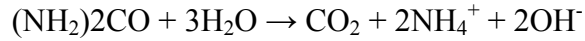
Ürün olarak elde edilen kalay oksit tozu üzerine daha iyi kontrol için amonyak solüsyona moleküler seviyelerde homojen solüsyondan çöktürmede yapıldığı gibi düzenli olarak ilave edilmelidir [12].

### **1.2.2.2. Homojen Solüsyondan Çöktürme**

Fiziksel toz karakteristikleri üzerinde kesin kontrol için solüsyonda aşırı doyumluk gereklidir. Bu değere ulaşıldığında çekirdekleşme büyümeye ve yaşlanmaya neden olur ve bu süreçler reaksiyon ortamında düzenli bir biçimde meydana gelir. Kontrollü çökeltme en iyi homojen solüsyondan çöktürme tekniğinde başarıyla gerçekleştirilir. Bu uygulama kimyasal reaksiyonların

kinetiğini bir şekilde sınırlı limitli olan aşırı doygun türlerin serbest kalması şeklinde kullanmasıyla meydana gelir [13].

Homojen çöktürmenin gerekli özelliği solüsyonun pH'ında homojen düzenli artış ile çökelmenin meydana gelmesidir ve bu homojenlik ürenin termal dekompozisyonu ile sağlanmaktadır. Bu şekilde bir metal tuzunun asidik solüsyonu içinde üre çözüldüğünde ve 85°C'ye ısıtıldığında ürenin dekompoze olmasıyla amonyak ve karbonat iyonları yavaşça solüsyona geçer [12].



Düzenli ve aşamalı pH artışı çözünmez metal oksit-bazik karbonatın çekirdekleşme ve homojen (düzenli) şekilli ve boyutlu partiküllerin büyümesi ile sonuçlanır. Bu süreç tek boyutlu dağılıma sahip küresel çeşitli oksit seramiklerin sentezi için uygundur [12].

Örnek bir homojen çöktürme çalışmasında 0,1-1,0 M aralığında çeşitli konsantrasyonlarda üre SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O sulu solüsyonunda (0,01 M) çözülmüştür. Reaksiyona giren solüsyon 90°C'de 4 saat hidrolize edilmiştir ve sonra buzlu su ile soğutulmuştur. Ürünler yüksek hızlı santrifüj ile 8500 devir dakika 30 dak. ayrılmıştır.

Kurutulmuş çökelek hidroksit halinde bulunan kalayı oksit hale dönüştürmek için sabit sıcaklıkta 600°C de 2 saat kalsine edilmiştir [12].

Direk çöktürme ve homojen çöktürme parametrelerindeki değişikliğin yüzey alanına etkisi Tablo 1.1'de gösterilmiştir[11].

[0,01 M] SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O + [0,1-1,0 M] Üre



Hidrolizasyon



Ürenin dekompozisyonu



Kalay hidroksit (çökelek)



Santrifüjle Ayırma



Kurutma (100°C, 24 saat)



Kalsinasyon (600°C, 2 saat)



Kalay Oksit Tozu (ince tane boyutlu)

**Tablo 1.1.** Direk çöktürme ve homojen çöktürme parametrelerindeki değişikliğin yüzey alanına etkisi [11].

Örnek No	Hazırlama Metodu	Solüsyon pH	Üre Konsantrasyonu (M)	Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /gr)
A	Direk Çök.	4		600	18,18
B	Direk Çök.	10		600	15,09
C	Direk Çök.	12		600	17,72
D	Homojen Çök.		0,1	600	23,67
E	Homojen Çök.		0,2	600	29,00
F	Homojen Çök.		0,5	600	44,44
G	Homojen Çök.		1,0	600	27,72

Çalışmada BET yüzey alanı sonuçlarına bakıldığında görülmektedir ki homojen çöktürme yöntemi ile nano boyutlu tozların üretimi 3-4 nm çapında ve dar tane boyut dağılımında elde edilebilmektedir. Direk çöktürme yöntemi ile ise homojen çöktürme yöntemi ile elde edilen tozdan sadece daha büyük taneler değil aynı zamanda daha geniş tane boyut dağılımında elde edilmektedir [12].

Bu sonuçlar homojen çöktürme yöntemi ile hazırlanan tozların daha kontrollü bir biçimde elde edildiğini göstermektedir: solüsyondaki ürenin ısıtma esnasında yavaşça OH<sup>-</sup>leri bırakır ve aşamalı ve homojen pH artışı çekirdekleşme ve düzenli nanoboyutlu partiküllerin büyümesi ile sonuçlanır. Direk çöktürme yöntemi ile hazırlanan tozlarda kontrolsüz biçimde aşırı büyüme ve çöktürülen partiküllerin aglomerasyonu görülmektedir. Bu nedenle homojen çöktürme metodu kimyasal gaz sensörü uygulamalarında kullanılmak üzere yüksek yüzey alanlı metal oksit toz eldesi için önerilmektedir [12].

Tek tane boyut dağılımına sahip tozların hazırlanmasında çöktürme 0,05 M altında olmalıdır ve pH çökeleğin çözünme limiti civarında olmalıdır. Daha yüksek konsantrasyonlarda arttırılmış morfoloji varyasyonları ve aglomerasyon ile sonuçlanabilmektedir. Bu olay homojen solüsyondan çöktürme teknolojisinin uygulanabilirliğini sınırlandırmaktadır [13]. Bu yüzden homojen solüsyondan çöktürme için genel kabul edilen limitlendirme çok düşük başlangıç toz konsantrasyonları partikül oluşumu süreci esnasında çok düşük ürün oranlarına sebep olacak sürekli çekirdekleşmeyi önlemek olarak kabul edilmiştir [14].

Ayrıca tüm faz uygulamalarının çoğunda çökelek ürün oksit oluşturmak için kalsine edilmelidir ve bu nedenle geleneksel süreçteki doğal problemlerin aynısı ile karşı karşıya kalınmaktadır. İndirgenmiş tane boyutu ve daha yüksek homojenite reaksiyon kinetiğini ivmelendirir ve daha düşük kalsinasyon sıcaklığı ile sonuçlanır. Ancak çökelek daha çok agregalı hale gelir. Bu yüzden pek çok durumda öğütme aşaması gereklidir buda tozda empüriteye neden olur [13].

Bir başka istenmeyen etkide birlikte çöken anyon empüritesinin (klorürler) direk çöktürme gibi süreçlerde problem olmasıdır. Bu empüriteler latis hataları şeklinde partiküller içerisine nüfuz edebilir veya toz yüzeyine adsorbe olabilir. İlave olarak solüsyon içerisindeki çözünebilir parçacıklar partiküllerin aglomerasyonu ile partikül içerisinde hapsolabilirler. Bu gibi empüriteleri yıkama ile gidermek çok zordur. Bu iyonları temizleyememek sinterleme esnasında veya

sonuç seramik malzemenin özelliklerinde istenmeyen etkiye neden olabilmektedir [13].

Kimyasal solüsyon tekniklerindeki tüm bu dezavantajlardan dolayı değişik yöntemlere ihtiyaç duyulmuştur. Hidrotermal sentez de bu arayışlar sonucunda bulunan alternatif bir yöntemdir.

### 1.2.2.3. Hidrotermal Sentez

Hidrotermal partikül sentezi başlangıç partikülü içeren sulu solüsyonların veya süspansiyonların yükseltilmiş sıcaklıklarda ve basınçta işlemini içermektedir. İnorganik bileşiklerin hidrotermal işlem solüsyonlarında meydana gelen reaksiyonlar uygun koşullarda tek ve çok bileşenli metal oksitler ince, yüksek saflıkta ve homojen partiküller halinde üretilebilir. Bundan başka hidrotermal ekipmanın konfigürasyonuna bağlı olarak nanometre boyutundan santimetre boyutuna kadar partiküller sentezlenebilir. Ancak hidrotermal sistemde reaksiyon zinciri komplekstir ve günümüzde reaksiyon kinetiklerini ve temel mekanizmaları içeren çok az bilgi mevcuttur [14].

Hidrotermal reaksiyonlar katı hal reaksiyonlarına benzerdir. Ancak difüzyon oranları daha yüksektir. Solüsyondaki difüzyon, herhengi bir katı başlangıç fazının çözünmesi veya transformasyonu, katı sıvı arayüzeyine adsorbsiyon, yüzey difüzyonu, katı malzemenin latisle birleşmesi ve kristal büyüme aşamalarında dahil olmak üzere reaksiyon mekanizmaları ve zincirleri kristalin partikül oluşumuna sebebiyet verebilir [14].

Hidrotermal sentezdeki difüzyon katsayısı ( $10^{-5}$ – $10^{-2}$ /cm<sup>2</sup>) katı hal reaksiyonlarındakinden ( $<10^{-10}$ /cm<sup>2</sup>) daha yüksektir ve partiküllerin oluşumunda önemli rol oynar. Atmosfer koşullarında kararlı olmayan fazlar azaltılabilir ve bu fazlar hidrotermal sentezdeki basınç ve sıcaklığın etkisi ile oluşturulabilir [14].

Seramik tozlar eş zamanlı dönüşüm reaksiyonu ve/veya çözünme-tekrar kristallenme ile hazırlanabilir. Başlangıçta polimorfik veya kimyasal faz dönüşümüne uğrayan süspansiyon edilmiş partiküller dispersiyonda elde edilebilir. Örneğin dar tane boyut dağılımlı küresel mikronaltı titanyum hidroksit, kimyasal olarak polikristalin anhidrat anataz küreleri, (TiO<sub>2</sub>) tozu 12 saat, pH 10, amonyum hidroksit-su süspansiyonunda atmosfer basıncında ve 100°C'de işlem ile elde edilebilmektedir [15].

Çözünme-tekrar kristallenme süspansiyon partiküller solüsyon içinde çözündüğünde, solüsyon fazda aşırı doygunlukta ve sonradan ortaya çıkan partiküllerin çökmesiyle gözlenebilir. Pek çok durumda süspansiyon katılarının suda çok fazla çözünürlüğü yoktur bu nedenle asitler, bazlar veya diğer kompleksleştiriciler gibi mineralizatörler ilave edilmelidir. Örneğin Moon ve arkadaşları hidrotermal sentez ile Ti temelli perovskit partiküllerinin sentezi için asetilaseton-Ti izopropoksit kompleksinden yapılabileceğini göstermişlerdir. Pek çok sistemde hidrotermal sentez esnasında hem in situ dönüşümü hemde çözünme-kristallenme aynı anda meydana gelir. Örneğin Watson ve arkadaşları (1987) alkalik kurşun asetat solüsyonu içinde alkoksijen içeren titanyum hidrat süspansiyonundan  $PbTiO_3$  hazırladıklarında iki mekanizmasında gerçekleştiği bulunmuştur [15].

Hidrotermal sentezin avantajı yüksek verimliliği, ince tane boyutunda toz eldesi ve homojen morfolojide tek aşamada düşük sıcaklıkta ve basınçta gerçekleştirilmesidir. Netice itibarıyla hidrotermal sentez çeşitli çok bileşenli oksit malzemelerin eldesi için uygun bir yöntemdir. Bu yöntem ile hazırlanan tozlar dielektrik, piezoelektrik, elektrostriktif ve transparan elektrooptik seramik uygulamalarında kullanılabilir. Bunlardan başka hidrotermal sentez yıllardır ticari olarak kısmen alfa-kuvars olan büyük tek kristal büyütülmesinde yıllardır kullanılmaktadır [15].

Hidrotermal sentez ile üretilen tozların tane boyutu 3 nm'den mikron seviyesinde partiküllere kadar elektroseramik toz üretimi için kullanılmaktadır. Elde edilen yüksek saflıktaki kristalin tozlarda dar tane boyut dağılımı ve iyi partikül stokiometresi vardır. Hidrotermal sentez hızlı bir tekniktir ve verimi yüksektir. Partikül boyutu ve morfolojisi süreçteki parametrelerden biri ile kontrol edilebilmektedir. En büyük problem solüsyondan aglomerasyon olmadan partiküllerin çıkartılmasıdır. Bu sıklıkla süspansiyonun dondurmalı kurutulmasıyla veya sentez öncesi yada sonrası sterik kararlılığı sağlayan polimerlerin ilavesi ile önlenmektedir. Hidrotermal sentez ile üretilen elektroseramik tozlarında genellikle minimum miktarda ikincil fazlar görülmektedir [15].

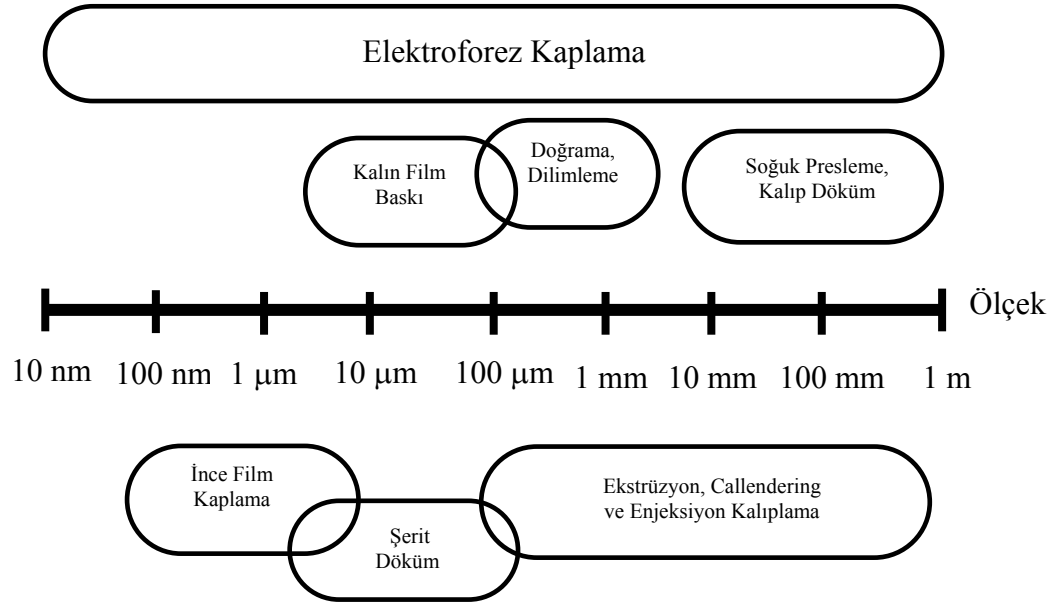
Endüstride bunların dışında üretim yöntemleride kullanılmaktadır ve genelde kuru toz hazırlama yöntemleri tercih edilir. Buharlaştırılan çinko mineralinin oksitlenmesi veya çinko metalinin buharlaştırılması ve oksitlenmesini

içeren Fransız süreci yada yaş üretim yöntemi olan çinko tuzlarının kalsinasyonu gibi farklı üretim yöntemleri vardır ancak bunlarda morfoloji ve tane boyut kontrolü homojen çöktürme ve hidrotermal sentezdeki gibi kontrol altında tutulamamaktadır [2].

### **1.3. Nanokristalin Partiküllerle Elektroforez Kaplama**

Elektroseramik mikron altı partiküller üretme yeteneği bu partiküllerin kullanışlı bir biçimde düzenlenmesi ve daha ince ve tane boyutu karakteristiklerinin incelenmesini gündeme getirmiştir. Bu partikülleri sıvı ortam içerisinde dağıtarak, elektrik alanı altında partiküllerin yüzeyindeki yük ve/veya dipoller etkileştirilerek yeni yapıların üretiminde kullanılabilir. Elektroforez yüklü partiküllerin elektrik alanı etkisinde hareketidir. Elektroforez kaplamada (EPD) partiküllerin toplandığı noktaya kadar partikül göçü ve zıt yüklü elektrotta çökelek oluşumu sağlanmaktadır. Elektroforez kaplama yöntemi ince/kalın dielektrik tabakaların oluşturulmasında kullanılabilen bir yöntemdir. Sürecin avantajı çökelekler (kaplamalar) nanometre boyutundaki partiküllerin tek tabakalı kaplamalarından santimetre kalınlığında seramik bünyelere kadar elde edilebilmesidir ve tüm bunların hepsi çeşitli geometri ve paternde elektrot yüzeyine yapılabilir.

Partikülleri elektrik alanı altında kontrol etmek ve yönlendirmek yeni bir yöntem değildir. Biyologlar ve mineraloglar elektrik alan tekniklerini yıllardır genetik ve partikül boyut ayırımı gibi değişik uygulamalarda kullanmaktadırlar. Bu teknik ile elektroseramik ve kompozit malzemelerin üretiminde farklı başlangıç tozları ile ulaşılamayan boyut ve özelliklerde ürün eldesinde güvenli sonuçlar elde edilmektedir. Şekil 1.5 çeşitli ferroelektrik seramik süreç tekniklerini ve uygulanabilen film kalınlıkları ile ilgili bilgiyi sunmaktadır.



Şekil 1.5. Çeşitli şekillendirme yöntemleri ile elde edilebilen tabaka(film) kalınlıkları[16]

EPD tekniği ile 10 nm-1 m kalınlıkları arasında istenilen kalınlıkta kaplama elde edilebilmektedir. Kalın filmlerin metal oksit gaz sensörlerinin kalınlığı 10 µm ve 300 µm aralığında ve hatta daha kalın iken ince film metal oksit gaz sensörleri 5 nm - 1000 nm arasında kalınlığa sahiptir. Kalın film ile ince arasında sınıflandırma gerçekte keyfidir ve daha çok tercih edilen kaplama tekniğine göre sınıflandırılır: ince filmler için fiziksel buhar çöktürme (PVD), kimyasal buhar çöktürme (CVD), buharlaştırma, spreyleme, elektroforez kaplama ve kalın filmler için ipek baskı, boyama'dır. Şekil 1.5'te görüldüğü gibi bir çok kaplama tekniği ile sınırlı kalınlıkta film üretilebilirken, EPD prosesi ile 10 nm'den 1 m'ye kadar farklı kalınlıklarda kolaylıkla kaplama yapılabilmektedir. EPD tekniği ile yoğun ince film kaplama çalışmaları daha önce yapılmış ve bu çalışmalarda gözenek oluşumunun olumsuz etkilerinden bahsedilmiştir [17]. Bu çalışmada ise elektroforez kaplama yöntemi kullanılarak hedeflenen amaç, kontrollü gözenek oluşturarak gaz temas yüzeyini arttırmak ve sensörün algılama kapasitesini yükseltmektir. Şekil 1.5'teki şemadan toz üretim teknolojisinin toz uygulama yöntemlerinden daha hızlı ilerlediği görülebilmektedir. Ticari olarak elde edilebilen mikronaltı tozları ile elde edilebilecek en küçük aygıtlar kalın film metodları ile üretilebilen 5-10 µm boyut aralığında olanlardır. Kalın film teknikleri mikron altı boyutunda aygıtların üretimini mümkün kılarken çökeltme

süresi uzun olabilir ve 1 µm ve daha büyük kompleks oksit ferroelektrik filmlerin şekillendirilmesinde stokiyometriyi kontrol etmek zor olabilmektedir. İnce filmlerden kalın filmlere kadar üretim yapılabilen ve aynı zamanda toz sürecinde stokiyometri kontrolünü sağlayan bir yöntem olan EPD çok avantajlıdır. Şekil 1.5'ten görüldüğü gibi elektroforez kaplama yöntemi farklı kaplama tekniklerinin özelliklerinin birleştiği bir tekniktir.

Valdes ve arkadaşları EPD yöntemini silisyum altlık üzerine mikron altı elmas çekirdeklerini çöktürerek bir patern eldesi için kullanmıştır. Daha sonra elmas partikülleri CVD tekniği ile sürekli elmas film büyütmesi için kullanılmıştır. Giersig ve Mulvaney EPD yöntemini kısa boyutlu hegzagonal sıkı paket sıralama gösteren ve yaklaşık sabit partiküller arası mesafeli tek boyutlu 10nm altın partiküllerinin tek tabakalı kaplamasının hazırlanmasında kullanmıştır. Surowiak platinyum elektrotların üzerinde sinterleme sonrası çok iyi yapışma gösteren 1-100 µm kalınlık aralığında PbZrO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub> ve BaTiO<sub>3</sub> film elde etmiştir. 1 cm kalınlığında sağlık gereçleri ürünü parçaları 15 dakikada EPD yöntemi ile hızlı şekilde Ryan elde etmiştir ki bunların aynı kalınlıkta alçı döküm ile üretiminin 90-100 dakika zaman aldığı bilinmektedir. Ayrıca Sarkar ve arkadaşları EPD süreci ile mükemmel boyut kontrolü sağlayarak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ZrO<sub>2</sub> lamine kaplamalar üretmiştir[16].

BaTiO<sub>3</sub>'ün dielektrik ve ferroelektrik özellikleri onu çok tabakalı kapasitör, transduser, termistör ve elektrooptik cihaz uygulamalarında bir aday yapmaktadır. SnO<sub>2</sub>, ZnO In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, α Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub> ve BaSnO<sub>3</sub> gibi yarıiletken metal oksitler çeşitli çalışmalarda gaz algılama uygulamaları amaçlanarak ayrıntılı biçimde incelenmiştir [18]. Çeşitli fabrikasyon teknikleri santraföjlü kaplama, sol-jel, ipek baskı, şerit döküm, CVD, PVD, kalın film çökeltme, injeksiyon kalıplama, soğuk presleme, alçı döküm, ekstrüzyon, plazma sprey, elektroforez kaplama gibi yöntemler BaTiO<sub>3</sub> üretiminde kullanılmaktadır [19-21]. Bu metod ile sadece düz yüzeyler değil aynı zamanda eğimli ve pürüzlü yüzeylerde çeşitli kalınlıklarda kaplanabilmektedir. Ayrıca EPD manyetik, elektronik, elektrolitik ve süper iletken ince filmler, biyoseramikler, yapısal ve yüksek sıcaklık seramikler gibi pek çok alanda uygulanabilmektedir [21]. Bu metod ile altlığın morfolojisi, yapısı, porozitesi değiştirilerek çeşitli iyon ilavelerle istenilen özellikte elektroseramik malzemeler üretilebilir.

#### 1.4. Süspansiyon Geliştirilmesi

EPD için gerekli olan süspansiyonun temel özellikleri metastabilite, yüksek yüzey yükü (zeta potansiyeli) ve elektrokimyasal reaksiyonların olmamasıdır. Sulu ortamda 3 V'tan daha yüksek potansiyelde elektrolizden dolayı gaz kabarcıklarının oluşması nedeniyle tercih edilmez bundan dolayı genel eğilim sulu olmayan tipik olarak alkol ve keton gibi ortamın kullanılmasıdır.

##### Partikül yükleme mekanizmaları

- i) Partikülden iyonların çözünmesi: Bu mekanizma yüzeyden tercihli olarak hem katyonların hemde anyonların çözüldüğü durumda etkin olan mekanizmadır. Bu sürece bir örnek olarak ethanolde  $\beta$  alüminanın öğütülmesi ile  $\text{Na}^+$  iyonlarının taze çatlak düzlemlerinden çözünerek yüklü süspansiyonun eldesi şeklindeki Powers tarafından gerçekleştirilen uygulama verilebilir.
- ii) Yüzeydeki OH grupları ile asit/baz reaksiyonları: Metal oksit yüzeyleri çok az miktarda su ile bile açıkta bulunan metal iyonu ile OH bağı ve oksijen atomu ile H bağı oluşturacak şekilde hidroksit yüzey tabakası meydana getirir. Bu yüzey hidroksit gruplarının eğilimi hem proton alma hemde proton vermedir. Bu şekilde yüzeye asidik veya bazik karakter verir. Eğer bazik bir yüzey daha asidik bir çözelti ile temas ederse, yüzey kendiliğinden pozitif yüklü hale gelecektir. Bunun gibi asidik partikül bazik çözelti içerisinde negatif yüklü hale gelecektir. Hem proton alan hem veren nötr çözeltiler için, alkoller gibi, proton aktivitesi güçlü asitlerin ve bazların ilavesi ile sulu süspansiyonlardaki gibi yönlendirilebilir.
- iii) İyonların seçici adsorbsiyonu: Yukarıda anlatılanlar solüsyondan iyon komplekslerinin oksit yüzeylerine adsorblanması eğilimini ile belirgin halde güçleşmektedir. Örneğin ethanol içinde çok az miktarda su ile  $\text{TiO}_2$  için, baz ilavesi ile, aminoethanol, partiküllerde pozitif yük partikül yüzeyine adsorbe oldukça artması beklenirken, partiküllerin negatif yükünü arttırarak çözeltiyi daha fazla bazik yapma eğilimindedir.

- iv) Surfaktant kullanımı: Surfaktantlar oksit partikül yüzeyinde yük yaratmak için uygundur. Çözücü içinde çözülebilen proton alabilen yada verebilen küçük asidik ve bazik grup ve çözücü içinde çözülebilen uzun hidrokarbon zincir grubuna sahip olacaktır. Bazik yüzeyi olan partiküller (ör: BaTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT)) asidik son grubu olan surfaktantlar ile kullanılabilir. Surfaktant molekülleri partikül yüzeyine adsorbe olacak ve çözücü içinde tekrar çözüldüklerinde partiküle proton bırakarak partikülü pozitif yüklü hale getirme eğiliminde olacaktır.

Organik sıvılarda veya su içerisinde seramik veya cam partiküllerin kullanıldığı şartlarda son mekanizma gerçekleşmez ancak ilk iki mekanizma değişmeden meydana gelir. Partiküldeki net yükün işareti sadece iyonların negatif yada pozitif olmasına bağlı olmayacak aynı zamanda sıvı fazdan katı partiküle iyonların seçici adsorbsiyon yada katı fazdan sıvıya iyonların ayrışması, mekanizmalarından hangisinin baskın olduğuda etki edecektir. Bunlarla birlikte pozitif yüklü partikül negatif yüklü gibi davranabilir, örneğin eğer partikül çevresinde çekilmiş aşırı miktarda negatif iyon varsa pozitif elektrot tarafından çekilebilir. Bu olayın bir örneği diklorometan içinde  $\beta$  alüminadır; benzer olarak katodik değilde anodik kaplama için sulfirik yada fosforik asit gerekli olan aseton/nitroselüloz süspansiyonlarında olduğu gibi trikloroasetik asit negatif yüklenmeye sebep olur. Bu nedenle bilinmeyen bir sistemde anodik, katodik yada kaplama yapılamayacağını önceden bildirmek çok zordur. Su içinde katı partiküllerin çoğu negatif yüklüdür ancak organik sıvılarda yüklenme hem pozitif hemde negatif olabilir [17].

Bu dört mekanizmadan hiçbiri tam olarak bir kurala bağlanmamıştır ve bütün hepsi, hem tek başına hemde kombinasyon halinde, kullanılan kaplama sisteminin spesifik detaylarına bağlı olarak aktif olabilmektedir.

Akışkan içindeki yüklü partiküller ve zıt yüklü iyonlar arasındaki çekim nedeni ile partikül çevresinde küçük daha yüksek ozmotik basınçlı bölge (difüz tabaka) oluşur. İki partikül birbirine yaklaştığında onların yüksek basınç bölgeleri partikülleri ayrı tutmak için tampon gibi davranacaktır. Bu bölgedeki basınç partikülün yüzeyi ve çevreleyen akışkan arasındaki yük farkı olarak tanımlanır ve

bu bölgenin kalınlığı akışkanın dielektrik sabiti ile ve ayrılan iyonların konsantrasyonu ve valans ile tanımlanır.

Bir çözücü içinde partikül yüzeyinde bir defa yük oluştuğunda süspansiyonun kararlılığı için en kritik değişken iyonik konsantrasyondur. Eğer iyonik konsantrasyon çok yüksek ise partikül etrafındaki yüksek basınç bölgesi çok ince olacaktır ve partiküller kısa aralıklı Van der Waals kuvvetlerinin etkisinde yaklaşabilirler. Aynı biçimde, eğer iyonik konsantrasyon çok düşük ise, yüksek basınç bölgesi çok difüz ve partiküller ayrı tutmada daha az etkili olur.

Partiküllerin EPD için yüklenmesi gerektiğinden dolayı elektrostatik stabilizasyon neredeyse tüm rapor edilmiş EPD sistemlerinde yüzey yüklemesi için kullanılmıştır. Ancak, bu metodun bazı limitleri vardır. Düşük dielektrik sabitli akışkanlarda (5'ten küçük) elektrostatik stabilizasyon için yeterli iyonik konsantrasyon geliştirmek zordur. Aynı zamanda stabilize edilebilecek partiküller içinde en düşük boyut limiti vardır. Bu limit henüz bulunamamıştır, ancak 100 nm partikül çapı partikül büyüklüğünde olduğu düşünülmektedir. Ancak 200 nm'lik partiküllerden oluşan süspansiyonun elektrostatik olarak stabilizasyonunun gerçekleştirildiği Randall ve arkadaşları [16] tarafından belirtilmiştir. Daha küçük partiküller için sterik/elektrostatik stabilizasyon güven vermektedir, ancak bu konu üzerinde çalışmalar devam etmekte ve elektroseramik uygulamalarında bu sistemlerin kullanımı araştırılmaktadır[16].

Elektroforez kaplama süreci için hazırlanacak olan süspansiyonun stabilitesi önemlidir. Toz malzeme kararlılığına etki eden faktörlerden biri olarak tozların morfolojisi karşımıza çıkmaktadır. Bu amaçla yapılan literatür taraması sonucu elde edilen bilgiler şu şekildedir :

Rutil yapısındaki oksitlerin sıra dışı elektriksel ve optik özelliklere sahip olduğu ve günümüzde çok bileşenli fonksiyonel seramikler ve gaz sensörleri gibi uygulamalar için mikroelektronik, fotoelektronik uygulamalarda kullanıldığı bilinmektedir. Eski teknikler kalın filmler üzerine kurulmuş iken daha yenileri nanokristalin malzemelere adapte edilmiştir. Ancak bu malzemenin pratik başarısının oda sıcaklığındaki uzun süreli kullanım şartlarındaki kararsızlığı ile sınırlıdır. Diğer tanımlamalarda da belirtilen kararsızlık olarak tanımlanan etkinin, kümelenmiş (aglomere) halde görülmesi doğaldır. Bu nedenle, nanokristalin SnO<sub>2</sub>'nin stabilitesini tanımlamaya etki eden faktörlerin anlaşılması pratik ve temel olarak bazı çalışmalar için başlangıç noktası olmuş ve diğer çalışmalara

kaynak olmuştur. Mazzone'nin SnO<sub>2</sub> için yapılan çalışmasında baz alınan kuantum mekaniği ile yarı empirik seviyede Debye Hückel yaklaşımı ile açıklanan tane toplam enerjisi  $E_t$ 'nin değerlendirilmesini içermektedir. Hesaplamalarda kullanılan tane yapıları deneylerden alınmıştır ve onların boyutları, şekilleri değişkendir. Tane kararlılığı yapısal parametrelerdeki değişikliğe cevap olarak  $E_t$ 'den elde edilen çeşitli karakteristik enerji değişikliklerinden anlaşılmaktadır. Pratik bakış açısından bu hesaplamaların sonucu enerjilerin tanelerin boyutundan çok tanelerin kompozisyonuna ve şekline kritik olarak bağlı olduğunu göstermektedir. Metodolojik bakış açısından sonuç olarak onların tanımlamalarına bağlı kalarak tane stabilitesinin göstergesi olarak genellikle kabul edilen, enerjiler, tane yapısal özelliklerine bağlı farklı fonksiyonel değişiklikler göstermektedir. Bu farklılıklar nano boyutlu yapıların oluşumunu önceden tahmin etmek için dikkatli bir biçimde incelenmelidir [22].

Mazzone'nin hesaplamalarında kullanılan yapılarda deneysel veriler temel alınmış ve parametrisasyon ile kesin bilgi olmaksızın belirlenmiştir. Cihaz çalışmaları göstermektedir ki hazırlama tekniklerine bağlı olarak nanokristalin filmler kolonsal yada süngerimsidir. Tanelerin boyutları 3 ile 20 nm arasında ve tane yapıları temel rutil kristali şekline sahiptir. Buna bağlı olarak, iki temel tane modeli, kolonsal ve küresel, benimsenmiştir.

N tane boyutu 20 ile 900 atom arasında değişmekte ve buna bağlı ortalama lineer tane boyutu 0,3 ile 9 nm arasındadır. Tüm durumlarda yığınsal malzemenin latis tane şekli rutil yapısına sahiptir. Literatürde katıların ve aglomerelerin çeşitli tiplerde kararsızlıkları için çalışmalar bulunmaktadır ve bir karakteristik enerji her bir şarta karşı direnci tanımlamaktadır. Fiziko-kimyasal literatürde kümelenmiş yapıların kararlılığı bağlanma enerjisi  $E_b$  ile büyüklüğü tanımlanmakta ve bu aynı boyut ve kompozisyona sahip serbest atomun bir araya gelmesiyle oluşan enerji farklılığıdır.  $E_b$ ,  $E_c$  katasının ters işaretli yapışma enerjisidir.  $E_s$  yüzey enerjisidir, bu enerji yeniden yapılanmaya karşı yüzey stabilitesini ve açıkta bulunan yüzeylerin oluşumu ile hacimsel bağların kırılmasının sonucunu tanımlamaktadır. Elastiklik çalışmalarında kristalin yapının kararlılığının dış basınç altında kırılma enerjisi ile büyüklüğü tanımlanmaktadır. Bu enerji seçilmiş bir kristallografik yönde bir kristalin kesilmesi için gereken enerjiyi ve bu yöndeki bağların sağlamlığını göstermektedir. Aynı zamanda aglomerelerin üzerine yapılan çalışmaların sonucu benzer kavramsal parçalanma enerjisini içermektedir. Her ne

kadar bu enerji kırılma enerjisi ile zıtlık içinde olsada bağın yönsel özelliklerinden çok ana kümeyi oluşturan alt kümelerin hipotetik kohezyonunu gösterir [22].

Tane stabilitesi tüm bu enerji bileşenlerinin kullanılması ile incelenir.  $E_b$  aşağıdaki formül ile hesaplanır:

$$E_b = (E_t - SnE_{sn} - O_{eo}) / N$$

$E_t$  : Toplam tane enerjisi

$E_{sn}$  : Sn atomunun enerjisi

$E_o$  : O atomunun enerjisi

$E_{kırılma}$  artışı bozulmamış bir tane ile kohezif gücü olan parçaların oluşumunun karşılaştırılabilirliğini gösterir.  $E_t$  değerinin büyüklüğü Mazzone'nin çalışmasında QCPE yazılımı ile genişletilmiş Debye-Hückel yaklaşımıyla belirlenebilir.

Mazzone'nin çalışması ile bağlanma ve parçalanma enerjilerinin tane şekli, boyutu ve kompozisyona göre değiştiği görülmektedir. Özellikle küresel tane şekline sahip partiküllerin aglomerasyonu arttıkça bunları dağıtmak için gerekli olan enerjinde arttığı belirtilmektedir.

Uygulanabilir bakımdan, büyük boyuttan kare şekline getirilmiş yapılar ince tel haline getirilmiş olanlardan daha potansiyel görülmektedir ve nanotüplerin olağanüstü başarısının stabilite problemi yüzünden engellendiği görülmektedir. Bunlardan başka, tane yapısal parametrelerinde karakteristik enerjilerin fonksiyonel bağımlılığı benzerdir ama eşit değildir. Bu deneysel şartlarda araştırma esnasında hangi karakteristik enerjinin süreci kontrol edeceği belli olmadığından değişik tanelerin tepkisinin beklenenden farklı olabileceği sonucunu ortaya çıkartmaktadır [22].

Kalay oksit çeşitli gaz sensörleri için önemli temel bir malzemedir.  $SnO_2$  n tipi yarı iletken malzemedir, 3,6eV enerji bandına sahiptir, ve rutil kristal yapısındadır [23,24]. Bu kristalin en kararlı yüzeyi (110) düzlemidir ve bu nedenle neredeyse bütün yüzey düzlemleri buna benzer olacak şekilde polikristalin malzeme ile kimyasal etkileşimi gerçekleştirilebilir.  $SnO_2$ 'nin yüzey düzlemlerinin % 60'ı (110), % 20'si (111) ve geri kalanı (100)'dür, ancak süspansiyondaki yüzey reaksiyonları ile paylaşılan ve genellikle konuyu

basitleştirmek adına kimyasal etkileşiminden bahsedilen yüzey düzlemi (110)'dır [23].

Yüzeyde (110) düzlemlerinde yüzey enerjisini düşürmek yerine  $\text{Sn}^{+4}$  gibi (110) kristali tekrarlanan birim ile giderilemeyebilir, bu nedenle yüzeye dik momentler yaratabilir. Bu durumda, kuadrapol'u  $[(-2)(+4)(-2)]$  olan ve dipol'u olmayan tercihli iyon tabaka giderme dizisi ortaya çıkacaktır. Dış yüzeydeki oksijen tabakaları yüzeydeki iyonların en az yarısının altıncı koordinasyonu tamamlamak için bitişik kalay iyonları arasında bir köprü oluşturur[23].

Sulu süspansiyonlarda yüzey yükleri ile su molekülleri etkileşime geçer ve onların hidroksil grupları beş dönümlü koordinasyona sahip kalay atomuna bağlanır. Kalay oksit süspansiyonunun pH'ının azalması ve az negatif olan zeta potansiyeli (-9 mV) gibi deneysel sonuçları açıklamak için, sudan ayrılan protonun solüsyon içinde yüzeyde en yakın köprülünen oksijene bağlanmasına rağmen  $\text{H}_3\text{O}^+$  olarak kaldığı ileri sürülmektedir[23].

PMMA[poly(methyl methacrylate)] bir asit molekülüdür ve genellikle pH 7'nin altında karboksil grupları ile protonu giderilmiş halde bulunur. Bu molekül bazik yüzeyi olan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gibi tozlar için dağıtıcı olarak kullanılmaktadır. Bu molekülün sitrik asit gibi oksit yüzeyine yapıştığı belirtilmektedir. Karboksil iyonları ile yer değiştiren hidroksil grupları örnek olarak verilebilir. Bununla birlikte hidrojen bağ oluşumu bağlanma için uygun bir birleşme türüdür. PMMA molekülleri  $\text{SnO}_2$  süspansiyonuna eklendiğinde partikül yüzeyine adsorbe olmazlar ve sistemin kararlılığı etkilenmez. Bu gibi sistemlerde  $\text{SnO}_2$  süspansiyonunun pH'ı dağıtıcı solüsyonun pH'ından belirgin bir biçimde yüksek olduğu için hidroksil iyonları dağıtıcı moleküler gibi aynı anda ilave edilirler. Bu daha küçük ve mobilitesi daha yüksek negatif yüklü iyonlar negatif yüzey yükü yaratarak ve diğer PMMA moleküllerini iterek PMMA makro moleküllerinden daha hızlı yüzeye doğru göç etmelerini sağlar. Böylece polimer ve hidroksil yüzeyi arasında hidrojen bağı oluşumuna engel olur[23].

Dağıtıcı moleküller kararlı süspansiyon yaratmak ve etkili olabilmek için bazı basit kurallara uymalıdır [23]:

- 1-) Moleküller kullanılacağı pH değerinde boş bağlanabilecek ucu olmalıdır.
- 2-) Adsorblama reaksiyonunun molekül transfer aşamasını kolaylaştırabilmek için özellikle yüzeye zıt yükü olmalıdır.

3-) Son olarak dağıtıcı adsorblanmasını zorlaştıracak istenmeyen iyonların varlığını önlemek için süspansiyonun izoelektrik noktasına yakın bir noktada pH ayarlanıp tüm bölgeler aktif hale getirilmelidir.

EPD yöntemi ile bilindiği gibi istenilen kalınlıkta istenilen iletken yüzeye kaplama yapılabilir. EPD yöntemi ile kaplama yapabilmek için süspansiyonun stabil olması, süspansiyondaki partiküllerin elektrik alanı altında hareket edebilmesi ve kuruma sonrası çatlak oluşmaması beklenen özellikler arasındadır. Yapılan kaplamaların bazılarında mikro çatlaklar görülebilmektedir. Mikro çatlakların önlenmesinde bağlayıcı ilavesi uygun bir çözüm olarak karşımıza çıkmaktadır.

Polivinil butiral (PVB) reçineler seramik şerit döküm malzemeleri sürecinde uzaklaştırılabilen bağlayıcı seçeneği olarak bilinmektedir. Reçine seramik şerite mükemmel yaş mukavemet ve esneklik kazandırmaktadır. Genelde kullanılan çözücülerle ve plastikleştiricilerle uyumludur ve sinterleme esnasında temiz bir şekilde sistemden uzaklaştırılabilir.

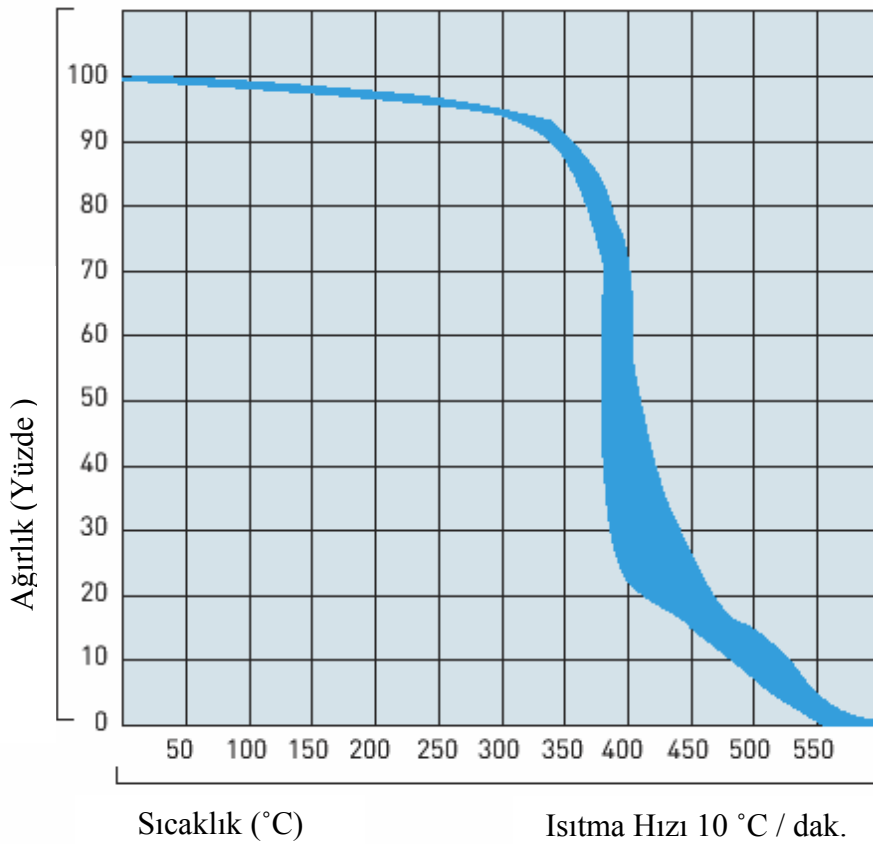
PVB ayrıca film üretiminde bağlayıcı medya olarak da kullanılmaktadır. Reçineler çözücü ortamında seramik yüzeyindeki devre paternine birikecek (kaplanacak) şekilde üretici tarafından formülize edilmiştir. Bazı reçineler çok farklı çözücülerde çözünebilir ve iletken metallere düzenli şekilde yapışabilir. Reçinenin (PVB'nin) bir özelliği de bağlayıcı etkisinin yanısıra partiküllerin yüzey yükünü değiştirip stabilizasyonu sağlamada yardımcı olmasıdır.

Reçineler farklı moleküler ağırlık, viskozite gibi özelliklere sahip olmalarının yanında değişik ortamlarda çözünüp çözünmemelerine göre de farklı davranışlarda bulunabilmektedirler. Ticari bir reçine olan Butvar'ın farklı formüllerinin değişik çözücüler içindeki davranışları Tablo 1.2'de görülmektedir [25].

**Tablo 1.2.** Butvar PVB'nin değişik çözücüler içindeki davranışı[25]

<b>Çözücü</b>	<b>Butvar* B-76, B-79</b>	<b>Butvar* B-90, B-98</b>
Asetik Asit	çözünür	çözünür
Aseton	çözünür	kabarır
Bütil Asetat	çözünür	kısmi çözünür
N-bütil Alkol	çözünür	çözünür
Sikloheksanon	çözünür	çözünür
Diaseton Alkol	çözünür	çözünür
Diizobütil Keton	kabarır	çözünmez
Dimetilester	çözünür	kısmi çözünür <sup>1</sup>
Etil Asetat, % 99	çözünür	kısmi çözünür
Etil Alkol, % 95 veya anhidrat	çözünür	çözünür
Etilen Glikol	çözünmez	çözünmez
İsopropil Alkol, % 95 veya anhidrat	çözünür	çözünür
Metil Alkol	kabarır	çözünür
Metil Etil Keton	çözünür	çözünmez
Toluen	kısmi çözünür	kabarır
Toluen: Etil Alkol, % 95 (ağırlıkça 60:40)	çözünür	çözünür
Ksilol	kısmi çözünür	kabarır
* % 10 katı içeren solüsyonun oda sıcaklığında 24 saat karıştırılması sonrası		
<sup>1</sup> 80°C'de berrak solüsyon		

PVB'nin yüzey yükleme özelliği bağlayıcı etkisinin yanında ilave pozitif özellik olarak karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca yukarıda belirtildiği gibi değişik sulu olmayan ortamlarda kullanım imkanı olması açısından yine çalışmada kullanılan EPD kaplama süspansiyon sisteminde değişik kombinasyonların denenebilmesi açısından imkan sağlamaktadır. Ayrıca düşük sıcaklıkta yapılan sinterleme çalışması esnasında sistemden uzaklaştırılabilip, algılama ünitesi tamamlandığında safsızlık olarak yapıda bulunmaması bir avantaj sunmaktadır (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Butvarin 10°C/dak ısıtma hızı uygulanarak yapılan Isısal Gravimetri Analizi (TGA) sonucu elde edilen sıcaklığa karşılık ağırlık kaybı grafiği[25].

### 1.5. Kaplama Süreci

Elektroforez koloidal solüsyonlarda yada süspansiyonlarda elektrik alanı altında partiküllerin hareketidir. 1 µm veya daha küçük olan koloidal partiküller Brownian hareketinden dolayı uzun süre süspansiyon içinde asılı kalma

eğilimindedirler. 1 µm'den büyük partiküllerin süspansiyon içinde asılı kalmaları için sürekli hidrodinamik yaşlandırma ve/veya yüzey yükleyici ilaveler gereklidir. Süspansiyonun önemli bir özelliği de kararlılıktır. Süspansiyon kararlılığı çökme oranı ve aşağı gitme eğilimi veya flokülasyona engel olunmasıyla karakterize edilir. Kararlı süspansiyonlar kabın altında yoğun, kuvvetlice yapışan depositler oluşturur, floküle olma eğilimi göstermezler ve yavaşça çökerler. Floküle olan süspansiyonlar hızlı çökerler ve düşük yoğunluklu, zayıf depositler oluşturur. Elektrik alanının fonksiyonu partikülleri elektrota doğru yönlendirmektir ve kaplanmış yüzey üzerine yerçekimi kuvveti gibi aynı doğrultuda basınç uygulamaktır.

Eğer süspansiyon çok kararlı ise partiküller arasındaki itici güç elektrik alanı tarafından yenilemeyecektir ve kaplama oluşmayacaktır. Elektroforez kaplama için bazı modellere göre elektrot çevresinde süspansiyon kararsız olabilir. Bölgesel kararsızlıklar partiküllerin deşarjından yada elektrolizden dolayı iyonların oluşmasından kaynaklanabilir. Bu iyonlar daha sonra elektrot yüzeyine yakın flokülasyona sebebiyet verir.

Elektroforez kaplamada dikkat edilmesi gereken bir noktada kısmen su içinde bulunan iletkenliği etkileyen safsızlıklardır. Bazen öğütülmüş süspansiyonun iletkenliği ile saf sıvının iletkenliği ayrılan yada adsorbe olan iyonlardan kaynaklanan farklı yüklenme tiplerinden dolayı çok farklı olabilmektedir. Powers yaptığı çalışmalarda dielektrik sabiti 12 ile 25 arasında olan sıvılarda kaplama elde edebilmiştir. Çok düşük dielektrik sabitinin olduğu durumlarda kaplama yetersiz ayırma gücünden dolayı yapılamamakta iken yüksek dielektrik sabitine sahip sıvılarda ise sıvıdaki yüksek iyonik konsantrasyon elektriksel çift tabakayı kısalttığı ve elektroforetik mobilitiyi düşürdüğü için kaplama yapılamamaktadır [17].

Kaplama oranı teorik olarak Hamaker denklemi kullanılarak belirlenebilir:

$$M = \int_0^t aAC\mu E . dt$$

- M = t zamanında yapılan kaplamanın kütlesi  
C = süspansiyondaki partikül konsantrasyonu (kg/m<sup>3</sup>)  
E = elektrik alanı (V/m)  
A = elektrot alanı (m<sup>2</sup>)  
 $\mu$  = elektroforetik mobilite (m<sup>2</sup>/Vs)  
a = elektrot yakınında kaplanan partiküllerin oranını temsil eden katsayı

A, C ve E haricen kontrol edilebilen parametreler iken,  $\mu$  süspansiyon özelliği tarafından belirlenir. Basitleştirilmiş çift tabaka teorisinde kapasitans ile  $\mu$  arasındaki bağıntı Smoluchowski denklemi ile verilmektedir:

$$\mu = \epsilon \Phi_z / 4\pi\eta$$

- $\epsilon$  = sıvının dielektrik sabiti  
 $\eta$  = sıvının viskozitesi  
 $\Phi_z$  = elektrokinetik (zeta) potansiyeli

Elektroforetik mobilite prensibi kullanılarak süspansiyonun partikül yük yoğunluğu tespit edilebilir, ancak partikül boyutu, şekli, dağılımı ve iletkenliği gibi bazı bilgilerin varsayımını gerektirmektedir. Süspansiyonun karakterizasyonu için en yaygın kullanılan parametre zeta potansiyelidir, ve ticari olarak temin edilebilen elektroforez hücrelerinde elektrik alanı uygulanarak süspansiyondaki partiküllerin hız ve mobilite ölçümleri ile tespit edilebilir. Smoluchowski denklemi çift tabaka bölgesi partikül yarıçapından küçük olduğunda geçerlidir, örneğin sulu süspansiyonlardaki büyük tanelerde. İyonlaşmayan çözücülerin içerisindeki küçük partiküller için Huckel denklemini kullanmak daha uygun olur:

$$\mu = \epsilon \Phi_z / 6\pi\eta$$

Bu denklem sadece küresel partiküller için tam olarak geçerlidir.

Araştırmacılar EPD sırasında katı kaplama tabakasının oluşmaya başlamadan önce kaplama elektrodunda yoğun bir çamurun oluştuğu şeklinde bir etkiye dikkat çekmişlerdir. Bu amur çökeltme yüzeyinde kalır ve çökeltme voltajı kapatılıncaya kadar büyür, bunun üzerine kayar ve süspansiyonun içinde tekrar dağılır. Hamaker ve Verwey bu davranışı sedimentasyon benzeri mekanizmaya bağlamışlardır ki; bu mekanizmada elektrostatik alan tek partiküllerin temasa geçmesi için yetersizdir. Ama amurun içindeki pek çok partikülün kuvvetinin toplamı çamurun alt tabakasındaki partiküller arasındaki itmeyi yenecek yeterli basıncı yaratmaktadır. Koelmas ve Overbeek bir alternatif teori ortaya atmışlardır. Onlar elektrota yakın bölgede çift tabakada daha yüksek iyonik konsantrasyon ile partiküllerin itici tabakasının inceltildiğinin gösterildiği deneyler gerçekleştirmişlerdir. Bu itici tabakanın inceltilmesi ile ardından partiküllerin temasa geçmesi ve kaplama oluşumu kolaylaştırılmaktadır [1].

Bazı alışmalardada voltaj uygulanması ile kayda değer çamur tabakası oluşmadan ve kaplamanın aniden oluşumu gözlemlenmiştir. Bu davranış için iki açıklama vardır: i) daha düşük kararlılıktaki bazı süspansiyonlar için elektrottaki voltaj gradyanı partiküller arası itmeyi yenebilir, veya ii) partikül yüzeyindeki yükler elektrotta deşarj için yeterli mobilitededir.

## **1.6. Kurutma ve Sinterleme**

EPD sürecinin optimizasyonundan sonra, kaplama kurutulmalıdır ve yoğun seramik film eldesi için sinterlenmelidir. Kurutma esnasında artan diferansiyel kapiler kuvvetlerden dolayı oluşabilecek çatlağı önleyebilmek için kurutma aşamasının kontrollü olarak yapılması gereklidir. Bu kuvvetlerin stabil (aglomeresiz) süspansiyonun sağlanması ile etkisini arttırması azaltılabilir. Bu kapiler kuvvetleri homojenize eden bu şekilde çatlağın olabilirliğini azaltan kaplamadaki por boyut dağılımını daraltmaya yardımcı olur.

EPD partikül filminde sinterleme büzülmesi rijit altlığa da bağlıdır. Bu bağlılık nedeni ile sinterleme süreci esnasında filmde çatlaklar ve porlar gibi kusurlara sebep olabilen kısa süreli gerilme kuvvetleri meydana gelebilir. Bu kusurlar filmin yoğunlaştırılması esnasında sıvı faz veya viskoz sinterleme gibi stres azaltan mekanizmalar varsa azaltılabilir. Bu gibi mekanizmalar partikül

tekrar düzenlenmesi ve çözünme-tekrar yoğunlaşmadan dolayı bölgesel anlık stresleri azaltır. Bu Randall ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada gösterilmiştir. BaTiO<sub>3</sub> partikülleri elektroforez yöntem ile sinterleme yardımcısı malzeme kullanılarak 10 µm'lik kalın film halinde sinterlenmiştir. BaTiO<sub>3</sub> filmin tane boyutu 0.2 µm ve teorik yoğunluğu yaklaşık dielektrik karışım kurallarından hesaplanarak % 92 olarak bulunmuştur. Oda sıcaklığı dielektrik sabiti ~1200 ve 1 kHz'de sıcaklık bağıllığı Z5U karakteristiği göstererek  $\tan \delta \approx 0,02$ 'dir. Curie Wiess davranışı 125°C'deki dönüşüm sıcaklığı üzerini takip etmektedir (1 kHz-100kHz aralığında ölçülmüş). Bu çok az yada hiç space şarj dağılımı olmayan yüksek kaliteli dielektrik filmi işaret etmektedir[1].

Farklı araştırmacılar EPD filmlerde doğal olmayan sinterleme problemlerinin üstesinden gelebilmek için sinterleme hızını artırma veya çok katmanlı kaplamayı denemişlerdir. Kakemoto ve arkadaşları BaTiO<sub>3</sub>'ü sinterleme kusurları olmadan CO<sub>2</sub> laser ışığı ile film yüzeyi üzerine yoğunlaştırmayı başarmışlardır. Sugiyama ve arkadaşları tekrarlanan kaplama-sinterleme süreci ile filmde kusurların süzülmesinin önlenildiği ve şekilde PZT seramiklerden piezoelektrik ve piroelektrik filmlerin tabakalar halinde film oluşturulabildiğini göstermişlerdir[16].

Sonuç olarak partiküllerin kontrollü olarak tekrar dağıtılması ile EPD kaplama yöntemi ile yeni elektroseramik ve kompozit yapıları elde edilebilmektedir. EPD ile kalın/ince filmler üretilebilmektedir. Bu filmlerin kalitesi partikül yüzey yükü, süspansiyon iyonikliği ve yoğunlaşma aşaması esnasında birlikte sinterlemenin meydana getirdiği problemin üstesinden gelmek için stres azaltıcı metodların dikkatli kontrolünü gerektirmektedir.

### **1.7. Elek Baskı Yöntemi ile Kaplanacak Yüzeylerin Hazırlanması ve Geliştirilmesi**

EPD için süspansiyon hazırlanması sonrası ve kaplama öncesi çalışma için gerekli olan diğer bir aşamada alümina üzerine iletken pastanın uygulanmasıdır. Altlıkların tamamının iletken pasta ile kaplanabileceği gibi altlığın çeşitli bölgelerinin iletken hale getirilerek sadece belirli bölgenin yada bölgelerin kaplanması sağlanabilir. Bu aşamada ise farklı hazırlama süreci doğrultusunda diğer alternatif baskı yöntemlerine göre pek çok avantajı olan elek baskı yöntemi

ile altlığın tamamı yada istenilen bölgeleri kaplanacak hale hazırlanan kalıplar kullanılarak elde edilebilir.

İpek baskı tüm baskı yöntemleri arasında tartışmasız en fazla kullanım alanı olanıdır. Kağıt, kağıt tahtası, plastikler, cam, metaller, kumaş, seramik ve diğer pek çok değişik malzemeden yapılmış olan yüzeyler (altlık) üzerine baskı için kullanılabilen bir yöntemdir. Endüstride ipek baskının kullanıldığı ortak ürünler posterler, etiketler, çıkartmalar, tüm tekstil ürünleri ve elektronik devre kartlarıdır. Diğer tüm baskı yöntemlerinden elek baskının farkı ise herhangi bir şekilde, kalınlıkta ve boyutta altlık üzerine baskı alınabilmesidir.

İpek baskının belirgin karakteristiği diğer baskı teknikleri ile mümkün olandan daha büyük kalınlıkta pastanın yüzeye uygulanabilmesidir [26]. Bu diğer baskı metodları ile mümkün olmayan bazı çok ilginç etkileri mümkün kılar. Uygulama sürecinin basitliği nedeniyle diğer baskı yöntemlerinde kullanılmayan farklı pastalar ve renklendiriciler elek baskı yönteminde kullanılabilir.

Üretim hızındaki gelişmeler nedeniyle elek baskı sürecinin kullanımı artmaya, yaygınlaşmaya başlamıştır. Buda otomatikleştirilmiş ve döner elek baskı ünitelerindeki, geliştirilmiş kurutuculardaki ve kızıl ötesi (U.V.) tamir edilebilir pastalardaki gelişmenin sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Kullanılan temel kimyasallar ipek emülsiyonları, boyalar, pastalar, ve çözücüler, kalıbın modifikasyonunda kullanılan surfaktantlar, kostikler ve oksitleyicilerdir. Kullanılan pastalar, renklendiriciler formülasyonlarında çarpıcı farklılıklar gösterebilmektedir.

İpek baskı üç temel malzeme kullanılarak yapılmaktadır: imajın işlendiği çerçeve, rakle ve pasta (mürekkep). İpek baskı sürecinde tahtadan veya metalden yapılmış çerçeveye gerilmiş elek şeklinde porlara sahip polyster (tekstil ürünü) yada paslanmaz çelikten yapılmış kare şeklinde boşluklara sahip ağ kullanılmaktadır. Çerçeve üzerine hem el ile hemde fotokimyasal olarak kalıp işlenmektedir. Kalıp diğer baskı teknikleriyle hazırlanacak olan imajı tanımlamaktadır, bu imaj plakası olarak da adlandırılabilir.

İpek baskı pastası malzeme üzerine çerçeveyi konumlandırarak uygulanır. Boya benzeri içeriğe sahip pasta çerçevenin üzerine konumlandırılır. Sonra rakle ile pasta çerçevedeki küçük ağ boşluklarından geçirilmek üzere çerçeve üzerinde kuvvet uygulanarak hareket ettirilir. Bu şekilde hazırlanan çerçeve üzerindeki kalıpta olan boşluklardan pasta geçerek kalıptaki aynı şekil hedef yüzeye aktarılır.

Çerçeveadaki ağın ipliğinin çapı ve boşluk (mesh) sayısı altlık üzerine geçecek pasta miktarını belirleyecektir ayrıca aynı parametreler oluşturulan şeklin kalitesini belirlemektedir. Kompozisyon, boyut ve biçim, açı, basınç ve raklenin hızı rakle ile yapılan baskının kalitesini belirlemektedir. İlk üretilen raklelerin ağzı plastikten yapılıyordu ancak bu durumda rakle ağzında eğrilik ve sapmaya bağlı kenar çatlaklarına ve aşınmaya neden olmakta idi. Raklelerin ağzı neopren gibi plastikten yapılmaya devam edilirken şu an çoğu şekle zarar vermeden 25000 baskı alabilen poliüretandan yapılmaktadır[26].

Eğer baskı manuel yada otomatik preste basılıyorsa ürün taşıyıcı kemer ile kurutma fırınına yada UV kürlenme sistemine taşınır. Bazı pastaların açık havada kurutulması nadiren de olsa endüstride gerçekleştirilmektedir.

İpek baskı üretim hızını elek baskı pastalarının kuruma hızı belirlemektedir. Gelişmeler sonucunda ışığında üretim hızı büyük oranda arttırılmıştır. Aşağıda üretim hızını ve aynı zamanda elek baskının uygulanabilirliğini arttıran bazı özel gelişmeler belirtilmiştir [26]:

- 1-) El ile kullanılan üniteler yerine otomatik ünitelerin geliştirilmesi göreceli olarak daha kısa üretim süresini beraberinde getirmiştir.
- 2-) Üretim hızını belirgin biçimde kısaltan geliştirilmiş kurutma sistemleri.
- 3-) U.V. kürlenebilir pastalarda (mürekkep) gelişmeler ve ilerlemeler.
- 4-) İpek baskı ünitesinin sürekli çalışmasını mümkün kılan döner baskı ünitelerinin geliştirilmesi. Bu en önemli teknolojik gelişmelerdendir.

Çerçeve (imaj transferi) hazırlanması birkaç aşamadan oluşmaktadır. İlk önce basılacak objeler, fotoğraflar, metin, fikirler veya konseptler belirlenir. Yazıcıda hazırlanan basılacak çalışmanın kopya olarak adlandırılan kalıp hazırlamada kullanılacak imaj (film üzerinde resim) hazırlanır.

Çerçeve üzerine emülsiyon veya kalıp uygulanarak kimyasal olarak işlenecek pozitif imaj transfer edildiğinde ve baskı çerçevesinin baskı makinasına (presine) montajı tamamlandığında üretime geçilebilir.

Düz-yatak (en çok tercih edilen), silindir ve döner olmak üzere üç farklı tipte elek presi bulunmaktadır.

Çok yakın zamana kadar elek baskı presleri manuel olarak çalıştırılmaktaydı ancak şu an ticari ve endüstriyel uygulamaların çoğunda elek baskı tek veya çok renkli otomatik presler ile yapılmaktadır. Ayrıca laboratuvar gibi küçük ölçekli ve

prototip amaçlı baskılar için hassas preslerde manuel ya da otomatik olarak çalışan tipleride bulunmaktadır.

## 1.8. Gaz Sensörleri

Endüstrileşme ve dünya nüfusunun artması gibi gelişmeler ile sınıvlaştırılmış petrol gazının (LPG) kullanımını artmıştır. Bu artış ile birlikte LPG nedeniyle kaynaklanan kazalarda da artışlar görülmektedir. Bu kazaların en çok rastlanan türü ise gaz sızması kaynaklı meydana gelen patlamalardır. Bu nedenle güvenlik amacıyla LPG gazını algılayabilecek sensörler gündeme gelmiştir. LPG gazının bileşimi Aygaz firmasının verilerine göre % 70 bütan ( $C_4H_{10}$ ) ve % 30 propandır ( $C_3H_8$ ) [27]. Kimyasal sensörler kapalı ve endüstriyel alanlarda çevrenin kontrol altında tutulması için mükemmel potansiyel oluşturmaktadır. Bazı gaz sensör örnekleri Şekil 1.7’de görülmektedir.



Şekil 1.7. Ticari standart gaz sensörleri

1962’den beri pek çok araştırmacı toksik kirleticilerin ve yanıcı gazların tespiti üzerine çalışmışlardır. Kalay oksit ( $SnO_2$ ) ve çinko oksit ( $ZnO$ ) gibi yarı iletkenler gaz algılama uygulamalarında kullanılmaktadırlar.  $SnO_2$  sensörlerinin diğer sensörlere göre pek çok avantajlı özelliği vardır. Bu özellikler; düşük gaz konsantrasyonlarında yüksek hassasiyet (algılama kabiliyeti), düşük çalışma sıcaklığı, basit dizayn ve kalay hammadde kaynaklarının düşük maliyetidir. Her ne kadar pek çok avantajı olsada düşük seçicilik ve düşük kararlılık gibi bazı dezavantajlarda  $SnO_2$  sensörlerinde mevcuttur. Bu dezavantajlar Ag, Pt, Pd, Au

ve Ti gibi uygun soy metal ilavelerle giderilebilir ve değişik gazların algılanması iyileştirilebilir [2,3](Tablo 1.3).

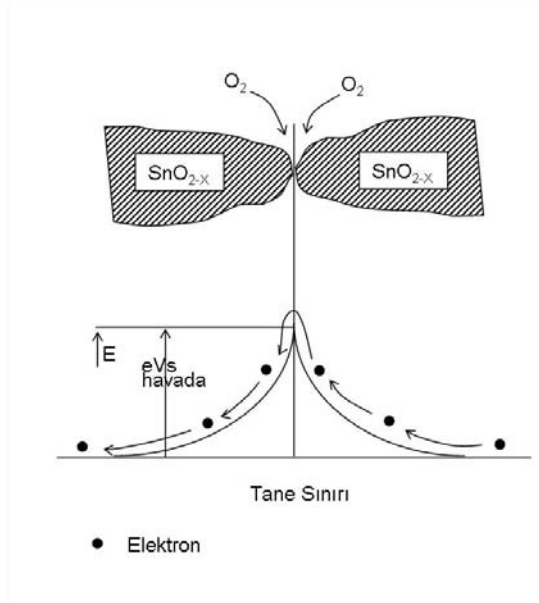
**Tablo 1.3.** SnO<sub>2</sub>'ye değişik gazları algılaması için yapılabilecek ilaveler

Malzeme	Katkı (İlave) Malzeme	Algılanabilir Gaz
SnO <sub>2</sub>	-	O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Au	H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S
	Sb, Pt	H <sub>2</sub>
	-	O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , NO, H <sub>2</sub> S
	-	NO <sub>x</sub>
	Pd-Au (4/6)	NO <sub>x</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, propilen, etil eter, halotan, methoksifloren
	-	H <sub>2</sub>
	-	H <sub>2</sub>
	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, H <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , CO
	-	O <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub>
	-	H <sub>2</sub> S
	-	CO
	Pd, PdO	CO
	Pd, Pt	H <sub>2</sub> , CO
	Pt	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , CO, H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
	Pd, Pt, Au, Ni, W, Fe	CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub>
	Pd	Hidrokarbonlar, H <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub>
	Pd	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CHCl <sub>3</sub> , CCl <sub>4</sub>
	Pd	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl
	-	AsH <sub>3</sub>
	Pd	CO, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, CO, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
	Cd	NO <sub>x</sub> , NO <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
	Cd	CH <sub>4</sub>
	In	NO
-	H <sub>2</sub> , n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	

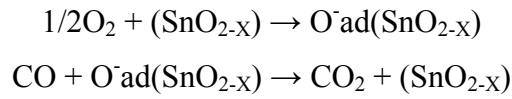
Malzeme	Katkı (İlave) Malzeme	Algılanabilir Gaz
	-	NO <sub>2</sub>
	Sb	CO
	Pt	H <sub>2</sub>

Gaz algılama cihazlarının üretim yönteminin ve kullanılan hammaddelerin düşük maliyetli olması istenmektedir. Kaplama yöntemi seçimi maliyeti etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Yeni algılama cihazlarını düşük maliyetli süreçler ile üretmek günümüzdeki yeni yaklaşımdır. Çalışmada araştırılması ve geliştirilmesi zaman alan ancak istenilen düz yada eğimli yüzeylerin kaplanabilmesini mümkün kılan düşük maliyetli süreç ile yarıiletken oksitlerin inter dijital devre üzerine kaplanarak algılama yüzeyinin oluşturulabildiği EPD kaplama yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntem ile sensör üretilerek değişik parametreler kontrol altında tutulabilmekte ve farklı özellikler kontrol edilebilmektedir.

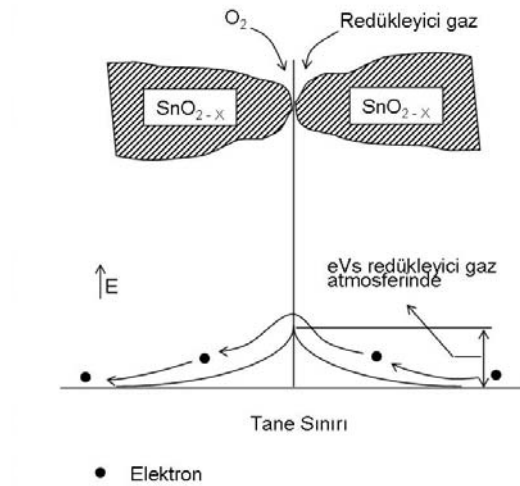
İnce film gaz sensörünün çalışma prensibi ortamdaki gaz miktarına göre yüzeydeki taşıyıcı elektron miktarının değişmesi ve sonucunda elektriksel direnç değişiminin ölçülmesi ile açıklanmaktadır. Yarı iletken oksit ve çevresindeki oksit yada redükleyici atmosfer ile kimyasal yada elektronik etkileşimin sonucu yaratılan değişimin tespiti şeklindedir. Belirtilen etkileşim sonucunda yarı iletken yüzeyinde elektriksel dirençte değişiklik meydana gelir [28]. Bir başka şekilde açıklanacak olursa gaz algılaması adsorblanan oksijen ile algılanacak gaz arasındaki yüzey reaksiyonudur. Havadan oksijen O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>-</sup> ve O<sup>2-</sup> olarak kimyasal olarak sorblanır bu sorbsiyon sonucu yüzeye yakın elektron konsantrasyonunda azalma meydana gelir sonuç olarak direnç artar. Yarıiletken oksitler redükleyici gaz ile etkileştiğinde tane sınırındaki bariyerin yüksekliği azalmakta böylece dirençte azalma meydana gelirken iletkenliğin artmasına neden olur (Şekil 1.8-1.10) [29]. Yüzeydeki direnç değişiminin hassasiyeti filmin algılama karakteristiklerini belirler.



Şekil 1.8. Taneler arası potansiyel bariyer modeli (gaz olmayan ortamda)



Şekil 1.9. SnO<sub>2</sub> üzerindeki adsorblanmış oksijen ile CO reaksiyonunun gösterimi

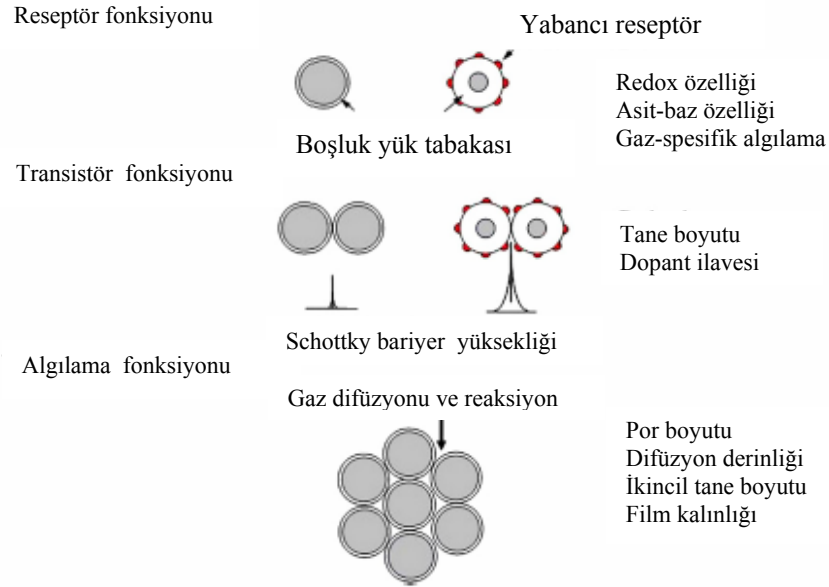


Şekil 1.10. Taneler arası potansiyel bariyer modeli (gaz olan ortamda)

Metal oksit (genellikle SnO<sub>2</sub>) kullanılarak üretilen gaz sensörleri hava ortamında elektrik direncindeki değişimden dolayı oksitleyici ya da yanıcı gazların tespitinde kullanılmaktadır. Basit bir çalışma prensipleri olmasına rağmen hassasiyet, uzun süre kararlılıklarını koruma, sağlamlık ve fiyat gibi önemli özelliklerinin olması nedeniyle mükemmelliklerini kanıtlamışlardır [27]. Bu avantajlara ilave olarak nanoboyutlu SnO<sub>2</sub> kullanılarak sensörler daha düşük çalışma sıcaklıklarında daha hassas gaz algılama uygulamaları gerçekleştirilerek sensörler dahada mükemmel hale getirilmiştir [28]. Gaz sızıntısı alarmı, yangın alarmı, arabalar için otomatik düzenleyici, hava kalite kontrolü, alkol dedektörü, koku algılayıcı, ozon dedektörü vb. yerlerde çeşitli uygulama alanları bulunmaktadır. Diğer açıdan sensörlerin temel prensipleri tam olarak bilim tarafından açıklanamamıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda ayrıntılı sensör dizaynının anlaşılması hedeflemiştir.

Şekil 1.11'de görülen şema sensörlerin gaz algılama mekanizmalarını ve yanıtını göstermektedir, karmaşıklığı önlemek için metal oksit (SnO<sub>2</sub>) tanelerinin (kristalitlerinin) küresel olduğu gösterilmiştir [30]. Saf metal oksitten yapılmış olan sensör hava ile temas ettiğinde her tanede yüzey boşluk yükü (elektron eksikliği) oluşturacak şekilde oksijen tanelerini yüzeye adsorbe olur [30]. Bu şekilde temas eden taneler arasında çift Schottky bariyerinin oluşumu gerçekleşir [30,32]. Havaya yanıcı bir gaz (örneğin hidrojen) karıştığında adsorbe olmuş oksijen ile reaksiyona girerek yüzey boşluk yükünü dolayısıyla bariyer yüksekliğini düşürür. Göç ile elektron hareketi için bu cihazın elektriksel direncinde düşmeye neden olur. Açıktır ki adsorblanan oksijen yanıcı gazlar karşısında reseptör (alıcı) gibi davranır, Schottky bariyeri de transistör gibi davranır. Farklı bir reseptör (örneğin PdO) yüzeyde bulunduğunda, reseptörün etkisini arttırırken transistör etkisi aynı kalır. Oksijen adsorpsiyonu, redoks veya asit-baz özelliğini içeren yüzey katalitik özellikleri reseptör fonksiyonuna bağlı olarak dizayn faktörleridir, aynı zamanda transducer fonksiyonuna bağlı olarak tane boyutu, latisdeki içsel ve dışsal donörlerin yoğunlukları ve seviyeleride dizayn faktörleridir. Adsorblanan oksijen ile reaksiyona girerken yanıcı gaz poroz algılayıcı bünyeye (tanelerin biraraya gelmesi) difüze olur bu nedenle içeriye girdikçe gaz konsantrasyonu azalır. Bu difüzyon reaksiyon etkisinden dolayı gaz yanıtındaki azalma faktörü hesaba katılmalıdır. Boyutlar ve por dağılımı ve gaz

difüzyon yolu (tanelerdeki ikincil partiküllerin çapı yada kalınlığı) bu bağlamda dizayn faktörleri arasındadır.

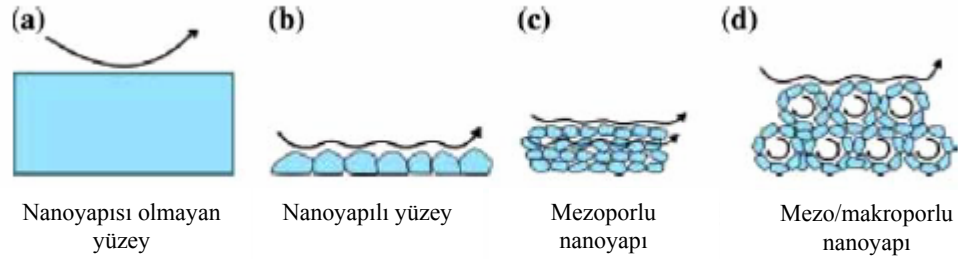


**Şekil 1.11.** Yarıiletken gaz sensöründe ilgili dizayn faktörleri ve anahtar faktörler

Küçük sensörlerin (küçük hacim, küçük boyut ve düşük güç tüketimi) mikro işleme, ince veya kalın film teknolojileri ile geliştirilmesi araştırmacıların gittikçe artarak ilgisini çeken bir alan olmuştur. Bu gibi sensörlerin uygulamaları çevre kontrolü, süreç kontrolü, ev güvenliği ve kontrolsüz gerçekleşen patlamalarında dahil olduğu pek çok alan için önem taşımaktadır. İlave olarak portatif ve çeşitli sensör modüllerini içeren, büyük alanları kontrol edebilen, küçük sensörlerin mikroelektronik devreler ile entegrasyonunun sağlandığı ve kullanıldığı uygulamalar büyük fayda sağlayacaktır [32,33]. Belirtilen amaçla çalışmada dahada küçük sensörlerin geliştirilmesi önem kazanmıştır. Algılayıcı inter dijital elektrotlardaki direnç değişimi yukarıdaki dizayn faktörlerinin yanısıra algılayıcı film tabakasının etkileşimdeki yüzey alanına ve sensörün çalışma sıcaklığında bağlıdır.

Yapılan çalışmalardaki yeni yaklaşım nanoyapılı malzemelerin doğasında olan özelliklerin; örneğin makroskopik yapılarla karşılaştırıldığında sıradışı yüksek yüzey alanına sahip nanopartiküllerden oluşan film tabakasının (Şekil 1.11) kullanımınıdır. Algılayıcı filmin yapısı olağan kompakt film yapıdan (Şekil

1.11a) film yüzeyi nanoyapılı film yüzeyine dönüştüğünde algılayıcı filmin toplam yüzey alanı artacaktır (Şekil 1.11b). Aynı özellikten yola çıkarak değişik nanopartiküllerden oluşan filmin porozitesinde hesaba katılmasıyla gaz ile temas edecek iç yüzey alanının etkide düşünüldüğünde toplam yüzey alanının çok daha fazla olduğu görülmüştür (Şekil 1.11c). Gözenekli yapının çok modlu gözenek boyut dağılımı (Şekil 1.11d) düşünüldüğünde sensör malzemesinin gaza karşı tepkisinin ne kadar yüksek olacağı ortadadır [5]. Kimyasal sensörün gaza karşı etkisi genellikle yüzeydeki algılayıcı film tabakası ile gazın etkileşimine bağlı olduğundan algılayıcı film tabakasının artan yüzey alanı ile sensörün hassasiyet değeri ve tepki hızı gelişecektir. Bununla birlikte sensör özelliklerine nanopartiküllerin boyut dağılımı ve tane sınırlarıda etki etmektedir. Nanoyapılı malzemelerin bir faydasıda malzeme hazırlama ve işlem süreci olarak karşımıza çıkmıştır. Nanoboyutlu ve mikroboyutlu mimarinin çeşitli yöntemlerle eldesi ile daha verimli sensör algılayıcı tabakalarının geliştirilmesi mümkündür, örneğin poroz filmin içine gazın daha iyi difüzyonu ve por yapısının değişimi Şekil 1.12’de gösterilmiştir.



**Şekil 1.12.** a) Kompakt filmlerden hareketle b) nanoyapılı filmlere c) mezoporlu nanopartikül filmlere d) mezo/makroporlu nanofilmlere uzanan potansiyel morfolojik faydaları gösteren şematik çizim

Literatürde birçok üretim ve kaplama yöntemi bulunmaktadır. Yarı iletken metal oksit nanopartikül ve filmlerinin üretimi için sputter, sol jel, şerit döküm, kimyasal buhar birikimi, damlatma ile kaplama, elektroforez kaplama ve elektrosprey gibi birçok yöntem kullanılmaktadır.

Elektronik üretim teknolojisindeki hedef devreleri daha küçük, ucuz ve düşük güç ile çalışacak şekilde üretmek ayrıca daha küçük boyuttaki cihazların daha fazla özellik içermesidir. Her ne kadar cihazlardaki film tabakaları mikron boyutunda olsada nanoteknolojinin kullanılmasıyla bunları oluşturan yapılar

nanoboyutta olmaya başlamıştır. Böylece yeni nesil cihazların üretiminde ve özelliklerinde çeşitli avantajlar sağlayacak yeni yöntemlerin daha aktif olarak kullanımı söz konusudur. Elektroforez kaplama yöntemi ile yaş yoğunluğu daha yüksek kaplamalar elde edilerek kurutma sırasında düşük büzülme gösteren kaplamalar elde edilmektedir. Böylece kurutma sonrası partiküllerin birbiriyle temasının devam ettiği sinterleme sırasında da partiküller arası temasın sürdüğü elektronik devreler yada sensörler için gerekli olan sürekli tabakanın, ağ yapısının elde edilebildiği bilinmektedir. EPD kaplamanın bir diğer avantajı da seri üretime uygun hızlı bir yöntem olmasıdır. Kimyasal buhar çöktürme, sputter kaplama gibi moleküler kaplama yöntemleri yavaş süreçlerdir ve pahalı vakum çemberlerine ihtiyaç duyarlar. Sol-jel gibi yöntemler ise patern oluşturmak için fotolitografi tekniğinden yararlanılması gerektiğinden dolayı seri elektronik üretiminde çok fazla tercih edilmez. İlave olarak devre paterni üretmek için kaplanan malzemenin neredeyse tamamı yıkanmalıdır. Büyük hacimli üretimde maliyet yaratmaktadır.

Sensör üretiminde yoğun olarak EPD kaplama süreci uygulanarak bu çalışmada aşamalar halinde nanopartiküllerin hazırlanması, stabilizasyonu (kararlı hale getirilmesi), kaplanması, kurutulması, sinterlenmesi ve elektronik karakterizasyonunun yapılması şeklinde süreçler gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan sensörün ortamdaki değişik miktarda bulunan LPG gazının tespiti için çalışmalar yapılmıştır. İlk aşamada katkısız SnO<sub>2</sub> kullanılarak EPD kaplama yöntemi ile elde edilen film tabakasının tepkisi değişik sıcaklıklarda değişik miktarda LPG gazı ortamında incelenmiştir. Bu çalışmalar öncesinde alt yapı hazırlıkları olan gaz deney düzeneğinin hazırlanması, ısıtıcı devrenin özelliklerinin belirlenip optimizasyonun gerekli olup olmadığının tespiti ve film tabakasının elektriksel karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

## 2. AMAÇ ve ÖNEM

Tez çalışmasında hedeflenen özellikle LPG gazını algılayabilecek, yanıcı gaz sensörü (dedektörü) üretimidir.

$\text{SnO}_2$  sensörlerinin algılama özellikleri yüzey alanı, kristalit büyüklüğü gibi özelliklere göre değişir. Yarı iletken gaz sensörü uygulamalarındaki algılama mekanizmaları yarı iletken oksitin yüzey reaksiyonlarına bağlıdır. Kaplamanın yüzey alanı dolayısıyla mikroyapısı ile algılama özellikleri kontrol edilebilmektedir. Yüksek yüzey alanı mikroyapı ve üretim koşullarına göre değişmektedir. Düşük çalışma sıcaklığında yüksek hassasiyete sahip gaz algılayıcıları için yüksek yüzey alanına sahip kaplamalar gerekmektedir. Nanokristalin partiküllerin kaplamada kullanılmasıyla bu özellik sağlanmaktadır. Sensörün üretiminde nanoteknolojiden faydalanılarak uygulamaya yönelik cihaz ve tasarım geliştirilmiştir. Ayrıca sensör uygulamasına yönelik çeşitli kaplamalarının etkileri incelenerek algılama özelliklerindeki etkileri araştırılmıştır. Belirtilen durumlara yönelik olarak sensörün üretimi ve karakterizasyonu için aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır:

- $\text{SnO}_2$  nanopartikül üretimi
- Elektroforez kaplama çalışması için altlık hazırlanması ve elektrotların hazırlanması
- Elektroforez kaplama ve sinterleme
- Gaz sensörü olarak duyarlılık testleri

Çalışmanın ilk aşamasında  $\text{SnO}_2$  nanopartikül üretimi hedeflenerek hidrotermal sentez yöntemi kullanıldı. Hidrotermal sentezi için homojen çöktürme yöntemi ile solüsyon hazırlanarak üniteye yüklendi. İlgili yöntem ile yüksek yüzey alanına sahip nanopartikül eldesi sağlanarak kaplama çalışmalarında kullanıldı. Ayrıca çalışmalarda ticari olarak temin edilen  $\text{SnO}_2$  nanopartikülleride kullanıldı.

Çalışmanın ikinci aşamasında alümina altlıkların boyutlarının küçültülmesi ile sensörün küçültülmesi hedeflendi. İlk olarak tüm yüzey iletken pasta ile kaplanarak elektroforez kaplamada kullanılacak altlıkların hazırlanması amaçlandı. İletken kaplamanın ısıl işlem parametrelerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılması ile iletken pastanın altlık yüzeyine bağlanması sağlandı.

İletken hale getirilmiş altlığın taramalı elektron mikroskobu görüntüleri doğrultusunda hazırlama süreci geliştirildi. İpek baskı yöntemi ile elektrot hazırlamak üzere çizimler yapılarak uygun kalıplar hazırlandı. Altlık üzerine farklı boyutlarda ipek baskı için hazırlanan kalıplar kullanılarak inter dijital ve örgü elektrotlar aktarıldı ve sinterlenerek sensör için altyapı hazırlıkları tamamlandı.

Çalışmanın üçüncü aşamasında ise hazırlanan nanopartiküller elektroforez kaplama yönteminde kullanılmak üzere kararlı hale getirildi ve sıvı içerisinde dağıtıldı. Bu aşamada hedef nanopartiküllerin sıvı içerisinde dağıtılması ve asılı halde kalabildikleri ortam geliştirilmesi şeklindedir. Çeşitli sıvılar içerisinde ve farklı kimyasallar kullanılarak stabilizasyon deneyleri yapıldı. Sıvı içerisinde partiküllerin boyut dağılımı ve zeta potansiyelleri ölçülerek tozların ortamdaki davranışları incelendi. Hazırlanan iletken hale getirilmiş altlıkların ve inter dijital elektrot aktarılmış altlıkların elektroforez kaplama deneyleri yapıldı. Elektroforez kaplama deneylerinde ise amaç homojen kaplamanın elde edildiği optimum kaplama parametreleri belirlenmesidir. SnO<sub>2</sub> kaplamanın ısıtma işlem deneyleri gerçekleştirilerek tanelerarası bağlanmanın gerçekleştiği sıcaklık ve süre tespit edilerek sinterleme parametreleri bulundu. Ayrıca iletken yüzey ile SnO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin farklı sinterleme koşullarına göre bağlanma özellikleri incelendi.

Çalışmanın dördüncü aşamasında ise üretilen örgü elektrotların ısıtma kabiliyetleri incelendi. Üretilen kaplamaların sensör olarak çeşitli sıcaklıklarda LPG gazına karşı hassasiyeti test edilmesi hedeflenerek optimum çalışma sıcaklığı bulundu. Bu aşamada farklı büyüklükte inter dijital elektrotlar hazırlanıp kaplanan inter dijital elektrotların (sensörlerin) gaz algılama hassasiyetleri hazırlanan deney düzeneği ile ölçülerek farklı özellikte sensörlerin performansı incelendi. Farklı bir çalışma ile sonuçlar karşılaştırıldı.

### 3. TOZ ÜRETİM SÜRECİ

$\text{SnO}_2$  nanopartiküllerinin üretimi için hidrotermal üretim yöntemi kullanılmıştır. Sürecin ilk aşamasında kalay hidroksit jel homojen solüsyondan çöktürme ile elde edilmektedir. Kalay hidroksit jel solüsyonunun hidrotermal sentezi ile üretim tamamlanmaktadır.

#### 3.1. Homojen Solüsyondan Kalay Oksit Çöktürme

Kalay hidroksit jel üretiminde kalay klorür ( $\text{SnCl}_4$ ) solüsyonu (Merck saflık  $\geq \% 99$ ) ile heksametilentetramin (HMT) solüsyonu (Merck saflık  $\geq \% 99$ ) karıştırıldı. Kalay klorür ve HMT solüsyonlarından her ikisi 0,05 M olarak hazırlandı. 0,05 M değerleri laboratuvarımızda yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen tane boyut değerleri karşılaştırılarak optimum değerlerin tespiti ile belirlendi [34]. Solüsyonlar 100 ml  $\text{SnCl}_4$ , 100 ml HMT şeklinde kullanıldı.

Homojen çöktürme işlemi Thermolyne Cimarec manyetik karıştırıcı ısıtıcıda gerçekleştirildi. Reaksiyon karıştırma devam ederken solüsyon sıcaklığı  $50^\circ\text{C}$  civarında başladı. Solüsyonda reaksiyonun başlamasıyla birlikte sıcaklık  $90^\circ\text{C}$ 'ye çıkartılıp sabitlenerek 1,5 saat beklendi. Sentez sonunda ısıtıcı kapatılarak oda sıcaklığına kadar solüsyonun soğuması sağlandı.

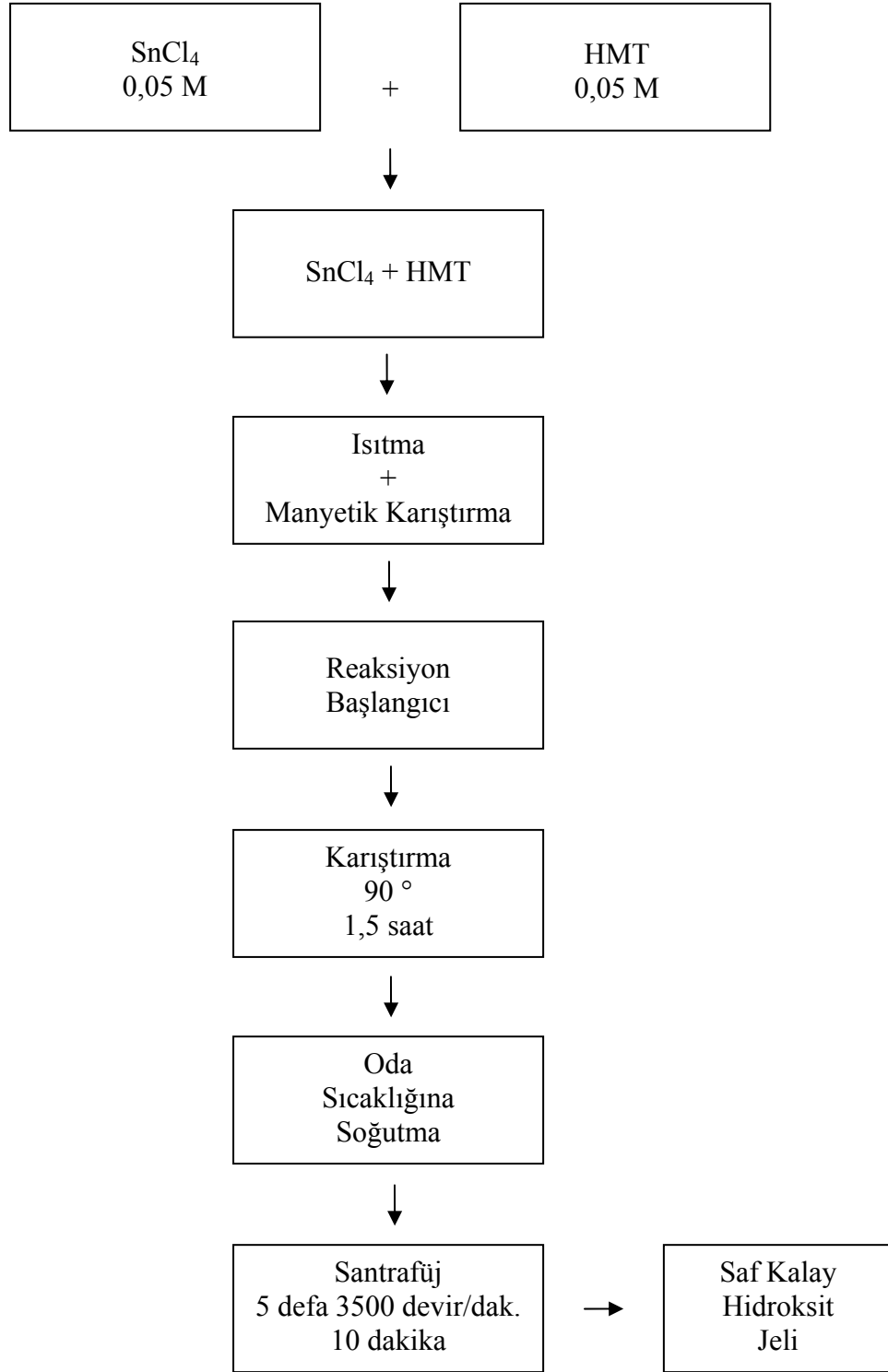
Soğumuş solüsyondan kalay hidroksit jelinin toplanması Hettich Universal 32 santrafuj ile yapıldı. Aynı zamanda solüsyonda istenmeyen klor gibi empüritelerinde uzaklaştırılması sağlandı. Santrafuj işlemi 3500 devir dakikada 10 dakika beklenerek yapıldı ve bu işlem 5 defa tekrarlandı. Şekil 3.1'de sürecin akım şeması görülmektedir.

#### 3.2. Hidrotermel Sentez

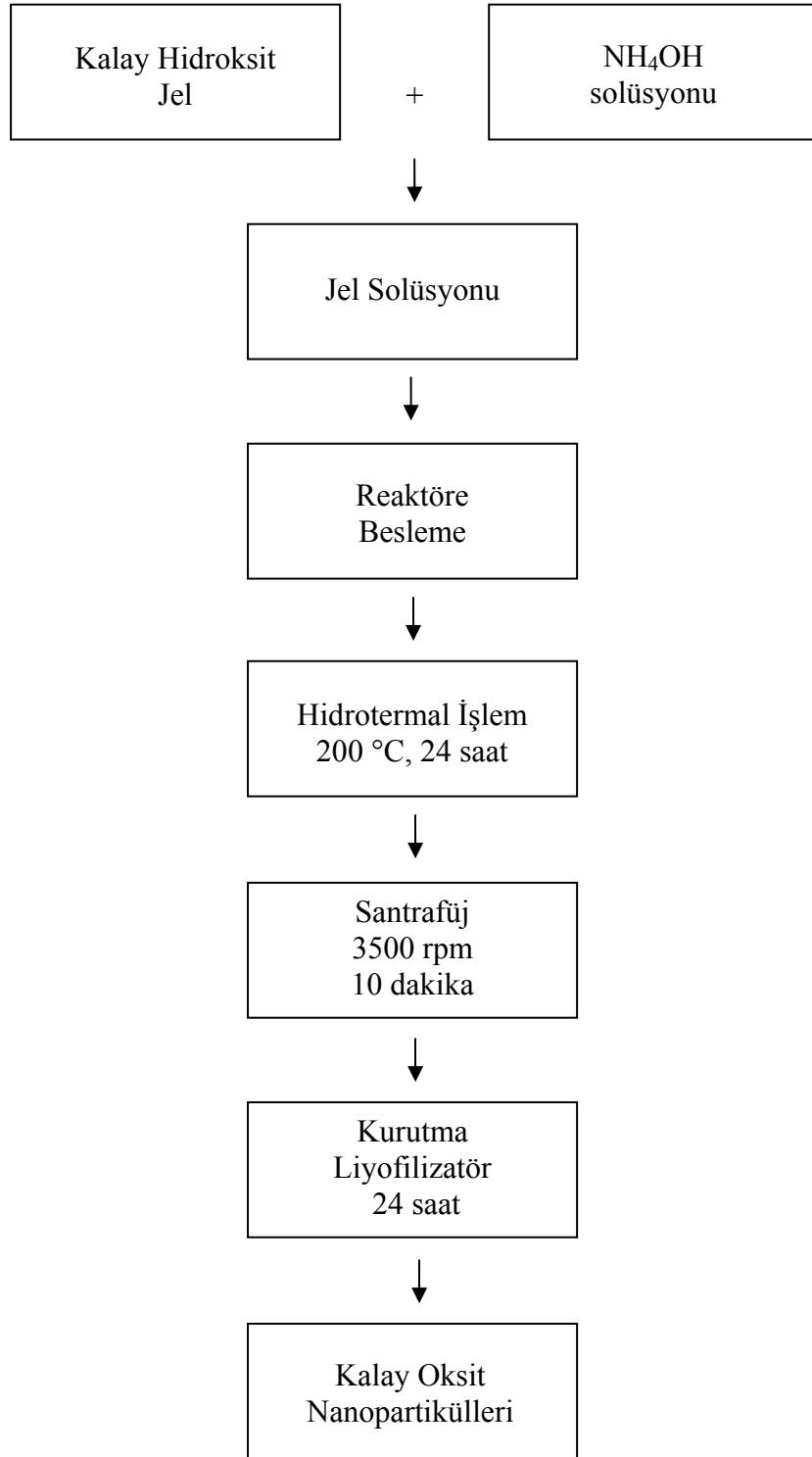
Hidrotermal sentez solüsyonunun hazırlanması, elde edilen kalay hidroksit jelinin ağırlıkça  $\% 30$ 'luk amonyum hidroksit ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) solüsyonu (J. T. Baker  $\% 10-35 \text{ NH}_3$ ) ile karıştırılması ile bazik bir ortam oluşturulması şeklinde tamamlandı. Solüsyonun molaritesi 0,05 olarak başlangıçtaki  $\text{SnCl}_4$  malzemesindeki Sn miktarına göre hesaplanarak uygun miktarda amonyum hidroksit ile kalay hidroksit jeli karıştırıldı.

Hazırlanan bazik solüsyon hidrotermal sentez ünitesinde (Parr 4842) 200°C’de 24 saat bekletilerek sentez tamamlandı.

Hidrotermal sentezin ardından elde edilen solüsyon şeklindeki ürüne tekrar santrifüj işlemi uygulandı. Böylece kalay oksit partiküleri solüsyondan ayrıştırılmasıyla birlikte empüritelerin uzaklaştırılması sağlandı. Ardından dondurmalı kurutma (freeze dryer – Labconco Freezone 6) ünitesinde 24 saat bekletilerek nanopartiküllerin aglomere olmadan kurutulması sağlandı. Şekil 3.2’de sürecin akım şeması bulunmaktadır.

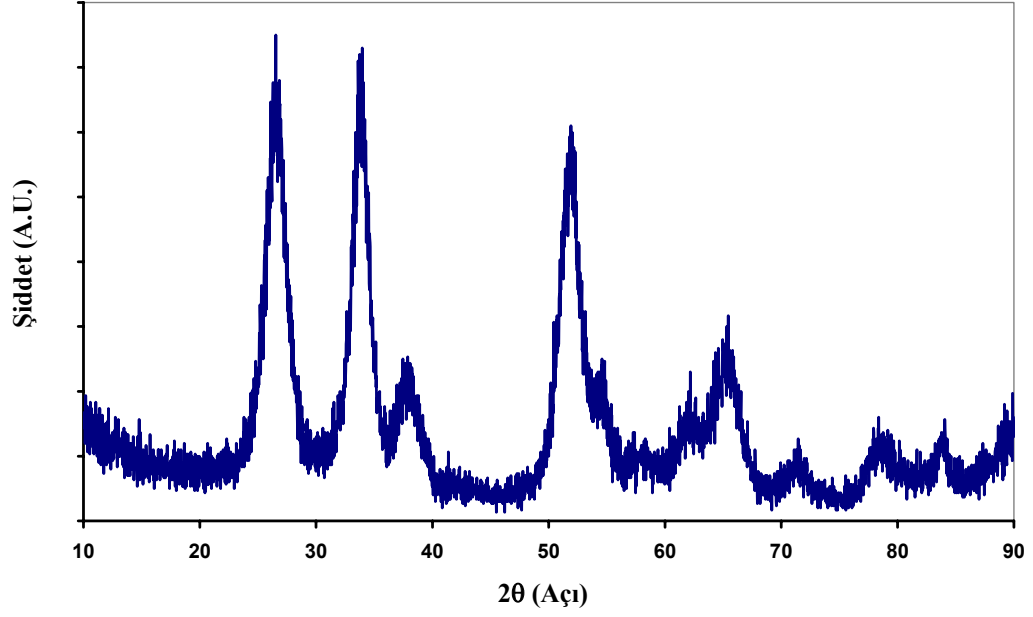


Şekil 3.1. Homojen çöktürme yöntemi ile kalay hidroksit üretimi akım şeması



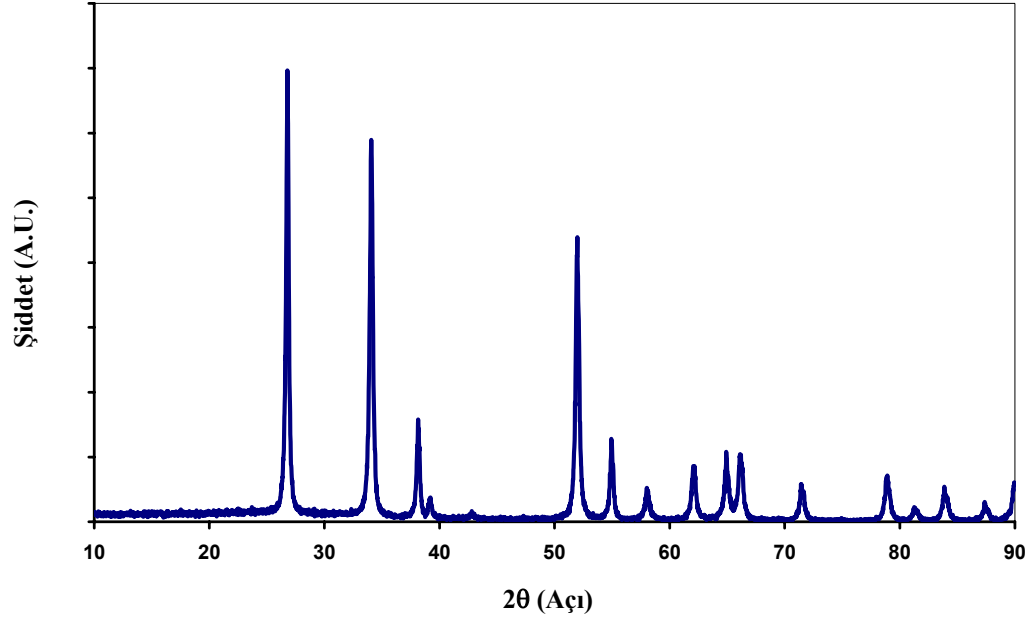
Şekil 3.2. Hidrotermal sentez ile kalay oksit üretimi akım şeması

Üretilen tozun Rigaku Rint 2200 model cihaz ile alınan XRD grafiği Şekil 3.3'te görülmektedir. Pikler JCPDS kataloğuyla karşılaştırıldığında nanokristalin partiküllerin saf SnO<sub>2</sub> olduğu görülmektedir. Ayrıca Quantachrome Autosorb 1C ile yapılan yüzey alanı analizi sonucunda 166,48 m<sup>2</sup>/gr yüzey alanı olduğu tespit edilmiştir. Bu değerde ortalama tane boyutunun 6 nm olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.3. Hidrotermal sentez ile üretilen kalay oksitin XRD analizi

Deneyisel çalışmalarda ticari SnO<sub>2</sub> nanokristalin partikülleride kullanılmıştır. Tozun saflığı XRD analizi sonucu tespit edilmiştir (Şekil 3.4). XRD datası ile JCPDS kataloğu bilgileri arasında yapılan karşılaştırma sonucu tozun SnO<sub>2</sub> partiküllerinden oluştuğu anlaşılmaktadır. Yapılan yüzey alanı analizi sonucu yüzey alanı 17,70 m<sup>2</sup>/gr olarak bulunmuştur. 17,70 m<sup>2</sup>/gr yüzey alanı partiküllerin ortalama tane boyutunun 50 nm olduğunu göstermektedir.



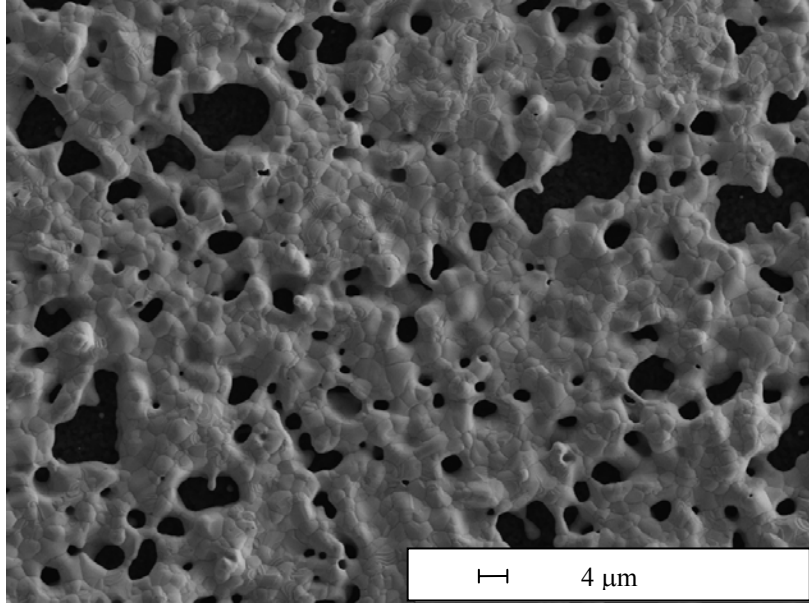
Şekil 3.4. Ticari kalay oksitin XRD analizi

#### **4. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALTLIK HAZIRLANMASI VE İLETKEN PASTANIN YÜZEYE ELEK BASKI İLE UYGULANMASI**

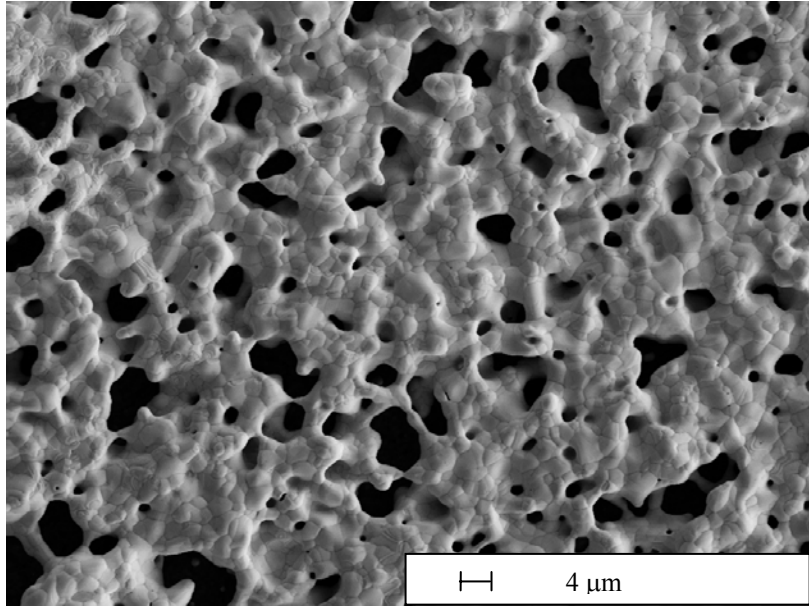
Kaplama çalışmalarının yapılabilmesi için Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (alümina) altlık kesimi 900 d/dak hızında dönen diskli hassas kesme cihazı ile gerçekleştirildi. Altlıklar ultrasonik temizleyicide ethanol kullanılarak temizlendi. İletken pasta elek baskı ünitesi üzerinde yayılıp sonra rakle ile çekilerek altlık üzerine baskı gerçekleştirildi. Elde edilen, alümina altlık üzerine iletken pasta ile oluşturulan devreler etüvde kurutuldu ve ısı işlem uygulandı. Isıl işlem optimizasyonu ile iletken pasta için sinterleme sıcaklığı ve süresi belirlendi.

##### **4.1. Altlığın Elektrotlanması**

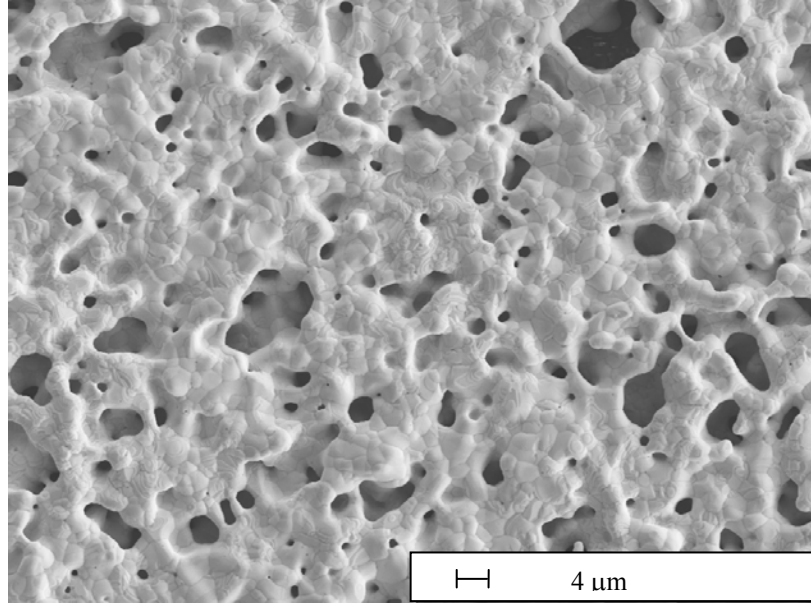
Deneyde kullanılan alümina altlıklar Coorstek (ADS 996) firmasından temin edildi. Bu altlıkların hazırlanması: 25x25x0,6 mm boyutlarında olan tabakanın 4 eşit parçaya bölünerek Pt kaplanacak altlıkların yaklaşık 12x12x0,6 mm boyutlarına küçültülüp EPD hücresi için uygun büyüklüğe getirilmesi şeklindedir. Boyutları ayarlanan altlıkların elektrotlama denemeleri yapıldı. Elektrotlamada ipek baskı uygulaması için uygun Pt pasta kullanıldı. Elektrotlama uygulaması ince fırça+ipek baskı, tek ipek baskı ve çift ipek baskı şeklinde üç değişik şekilde yapıldı. Supra VP 50 taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile alınan görüntüler yapılarıdaki uygulama şekline bağlı benzerliği göstermektedir(Şekil 4.1, 4.2, 4.3). Elde edilen elektrotlanmış yüzeyler 120°C'de 60 dakika kurutma sonrası 900°C'de 60 dakika Protherm PLF 150/5 fırında sinterleme ile EPD için hazır hale getirildi.



**Şekil 4.1.** Fırça ve ipek baskı ile elektrolanmış (Pt) sinterlenen yüzeyin 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü



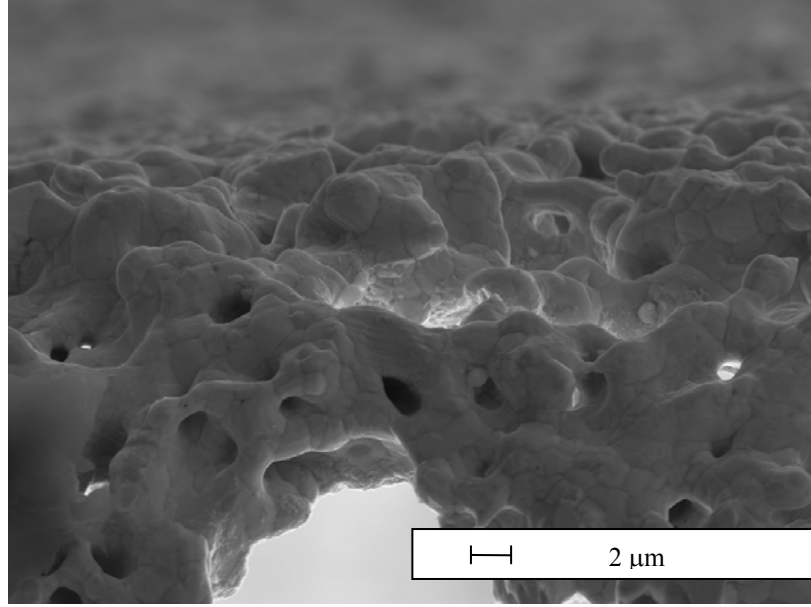
**Şekil 4.2.** İpek baskı ile elektrolanmış (Pt) yüzeyin sinterleme sonrası 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü



**Şekil 4.3.** Sırasıyla ipek baskı, sinterleme, ipek baskı ve sinterleme ile elde edilen yüzeyin sinterleme sonrası 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü

Üç farklı ağ yapısında iletken hale getirilen alümina yüzeyi EPD ile kaplama yapmak için kullanılabilir üç alternatif olarak elde edildi. Bilindiği gibi EPD kaplama yapabilmek için yüzeyin iletken olması gerekmektedir. Elde edilen yüzeyler yüksek yüzey alanına sahip, ağ yapılı, iletken pasta ile kaplanmış (elektrotlanmış) alümina altlık yüzeyidir. Kaplanmamış alümina yüzeyinden daha yüksek yüzey alanına sahip kaplama alanı sunmaktadır. Bu yüzeyler sensör özelliklerinin optimizasyonunda ayrı bir parametre olarak kullanım imkanı için aday olarak gözükmektedir. Gaz sensörlerinde algılama yüzeyi gazın algılanmasında önemli bir fonksiyondur. Ortamdaki gazın yüksek yüzey alanı olan kaplama yüzeyi ile etkileşimi gaz sensörü performansına olumlu etkide bulunmaktadır. Kaplama yapılacak alanın yüzey pürüzlülüğü ve eğimi yani morfolojisi sensör performansını desteklemektedir. Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'te fırça+tek ipek baskı, tek ipek baskı ve çift ipek baskı şeklinde sırasıyla artarak giden kalınlığa sahip elektrot tabakasının elde edildiği görülmektedir. Temel olarak morfoloji açısından üç yapıda birbirine benzemektedir.

EPD yapılmadan önce, alümina Pt elektrot ile kaplandıktan sonra alümina altlık üzerine tek ipek baskı ile yapılan Pt kaplamanın kalınlığı SEM incelemesi ile kontrol edildi (Şekil 4.4). Kaplamanın yaklaşık 5 µm kalınlığında, porlu ve eğimli yüzey morfolojisine sahip olduğu görüldü.



Şekil 4.4. Alumina altlık üzerinden çıkartılan Pt kaplamannın yan kesit SEM görüntüsü

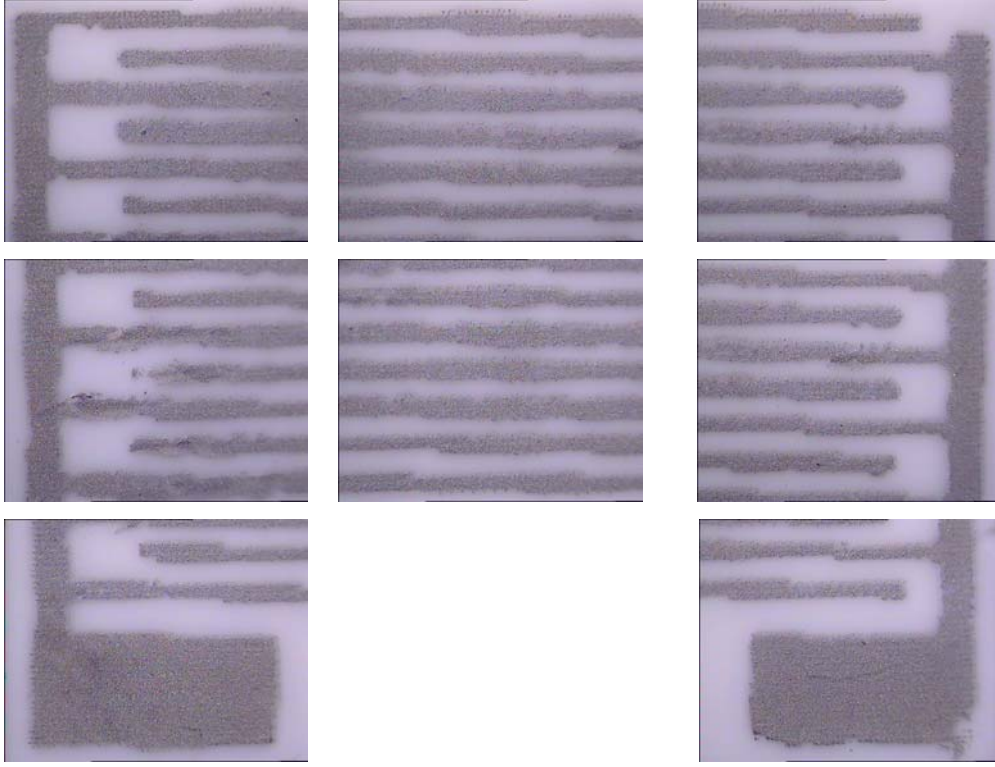
#### 4.2. Elek Baskı, Baskı Devre Çalışmaları

Mevcut olan elek baskı ünitesi için elek hazırlığında ilk aşama olarak devrelerin dizaynı gerçekleştirildi. Bu aşamada sensörün algılama ve ısıtma işlemleri için iki farklı devrenin çizimi profesyonel çizim programları ile 12x12x0.6 mm alümina altlık üzerine uygun olarak gerçekleştirildi. İlave olarak aynı programlar kullanılarak boyutları en ve boy olarak yarıya indirilerek farklı ölçüde devre seti elde edilerek çizim işlemi tamamlandı. Devrelerin elektronik ortamda çizimlerinin tamamlanması sonrası elde edilen çizimlerin asetat üzerine aktarılması işlemine geçildi. Bu işlem için ilk aşamada yüksek çözünürlüklü yazıcılar ve baskı cihazları kullanılarak asetat yüzey üzerine alınan sonuçlara ulaşıldı. Ancak özellikle daha küçük olarak yapılan çizimlerde sistemlerin çözünürlüğü (baskı hassasiyeti) yeterli olmadığından ve ayrıca pozlama esnasında UV ışığın elek yüzeyine geçmesini önlemeye yeterli olmayan koyulukta olması nedeniyle baskı eleklerini hazırlamada uygun özellikte olmadığı görüldü. Yeni baskı sistemleri arayışları sonucunda çok yüksek çözünürlükte ve uygun koyulukta baskı yapabilen cihazlar araştırmalar sonucunda bulundu. Çizimlerin formatı değiştirilerek asetat üzerine çıktıları yüksek çözünürlüklü olarak alındı. Bu çalışmanın ardından belirtilen sistemler kullanılarak istenilen kalıp olarak

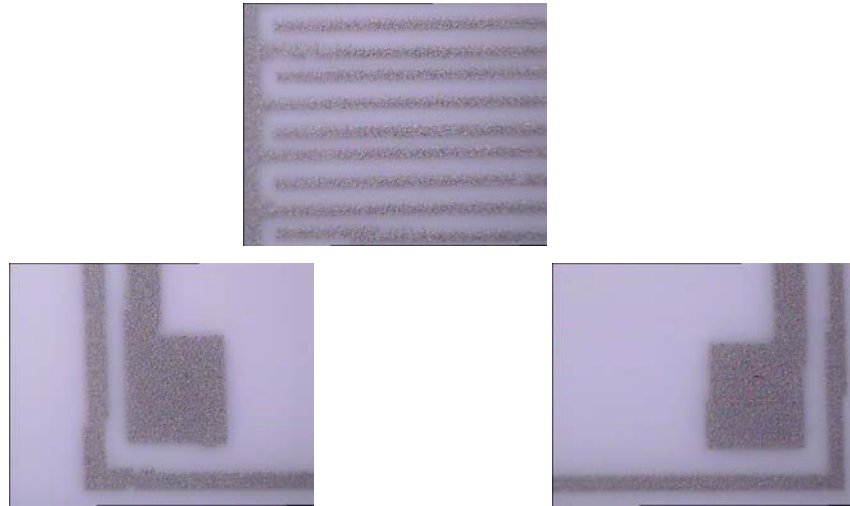
kullanılacak pozitif kalıplar basılmış oldu. UV ışık altında devre baskısı için kullanılacak elekler (maske) hazırlandı. Elde edilen pozitif kalıp kullanılarak UV ışına duyarlı fotorezistif boya kaplanmış elek üzerine konuldu. UV ışık altında kalan yüzeylerin kuruyup gölgede kalan yüzeylerin yıkama ile uzaklaştırılabilmesi özelliğinden faydalanılarak ipek baskı eleği hazırlandı. Hazırlanan elekler kullanılarak baskı devrenin Pt pasta ile alümina yüzeye uygulanmasında kullanılması için uygun olduğu yapılan denemelerle belirlenerek çalışmanın bu aşaması tamamlandı.

Ardından bu maskeler kullanılarak Pt pasta ile ipek baskı çalışmalarına geçildi. Uygun pasta miktarı ve rakle ile pastayı elek üzerinde imajı istenilen şekilde yüzeye uygulamamızı sağlayacak optimum parametreler belirlendi. Bu aşamada Pt pasta kullanılarak hedeflenen algılama ve ısıtma devrelerinin alümina altlık üzerine baskı işlemi yapıldı. İpek baskı elekleri kullanılarak Pt pastanın alümina altlık üzerine istenen şekilde aktarılması sonrası etüvde kurutulan Pt daha sonra yüzeye bağ oluşturup mekanik etkiye karşı dayanımının artırılması için 1 saat süre boyunca 900°C’de ısıtma işlemi tabii tutuldu.

Çalışmada iki farklı kalıp kullanılarak baskı devre elde edildi. Hazırlanan baskı devrelerin Meiji EMZ-TR ile alınan stereo mikroskop görüntüleri Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da görülmektedir. Şekil 4.5’de görülen baskı devre daha kalın çizgilere sahip iken Şekil 4.6’da görülen baskı devre daha ince çizgilerden oluşmaktadır. Farklı özelliklerde ve büyüklüklerde devrelerin hazırlanan ipek baskı kalıpları ile basılabileceği görüldü, elde edilen devrelerden bir başka örnek Şekil 4.7’te görülmektedir. Böylece çalışmada ipek baskı yöntemi ile bir aşama daha ilerlendi, ileriki aşamalarda hedeflenen nokta olan algılama yüzeyi üzerine SnO<sub>2</sub> nanokristallerinin uygulanması çalışması için altyapı hazırlandı.



**Şekil 4.5.** Hazırlanan kalıp kullanılarak elek baskı ile elde edilen devrenin çeşitli bölgelerden stereo mikroskop görüntüleri (20 büyütme)

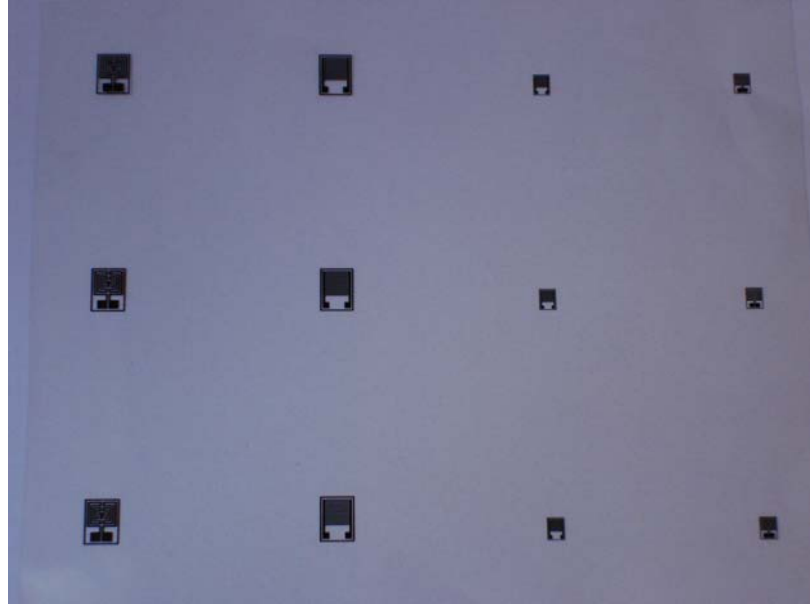


**Şekil 4.6.** Farklı bir kalıp kullanılarak elek baskı ile elde edilen devrenin çeşitli bölgelerden stereo mikroskop görüntüleri (20 büyütme)

### 4.3. Elek Baskı ile Küçültülmüş Devre Baskı Çalışmaları

Çalışmalarda bir diğer amaç olarak daha küçük devre basabilmek için ipek baskı sürecinin geliştirilmesi hedeflendi. Bu amaçla iki farklı birimde elek baskı hazırlama çalışmaları yapıldı.

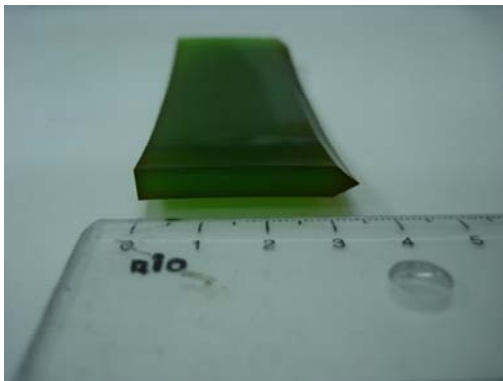
İlk çalışmalarda metal çerçevelere (ipek baskı ünitesinde kullanılan daha büyük) deneme amaçlı olarak 120 meshlik ve 140 meshlik ipek elekler gerildi. Bu elekler daha sonra çerçeveye yapıştırıcı ile sabitlenerek 24 saat süre ile kalıpta tutularak yapıştırıcıların kuruması ve eleğin gergin olması sağlandı. Hazırlanan çerçevelerin üzerindeki eleğe emülsiyon (fotorezistif boya) sürülerek pozlama işlemi gerçekleştirildi. Pozlama işleminde daha önce kullanılan film kullanıldı. Pozlama işlemi 4 sn, 8 sn, 12 sn, 16 sn ve 20 sn gibi çeşitli sürelerde yapıldı. Loop ile yapılan kontroller sonucu 16 sn pozlama süresi sonucu en keskin köşelere ve belirgin şekle sahip devre imajının hazırlandığı görüldü. Sonuçlar doğrultusunda hazırlanan elek ile platinyum pasta kullanılarak alümina altlık ve değişik altlıklara baskı denemesi yapıldı. Denemesi yapılan elekte kullanılan filmdeki devre şekilleri aşağıdaki gibidir (Şekil 4.7). Büyük devrelerin (11mm x 11mm) ve küçük ısıtıcı (5mm x 5 mm) devrenin altlık üzerine aktarılması uygun koşullar sağlandığında başarı ile gerçekleştirilmiş olup ancak küçük algılama devresinin aktarılması sırasında istenilen baskı kalitesine ulaşılamamıştır. Bu amaçla yukarıda belirtildiği gibi değişik mesh boyutunda elek kullanılsada farklı sonuç alınamamıştır. Devredeki istenilen sonuca ulaşılama sebebi olarak iki farklı parametre ortaya çıkmıştır. Bunlardan ilki kullanılan rakleler ile ilgilidir. Kullanılan rakle düz ağızlı (Şekil 4.8) olduğundan baskı esnasında pastayı yaymaktadır. Birbirine çok yakın olan paralel çizgileri net olarak basamamakta ve çizgiler birbirine değmektedir. Bu durum hedef olan gaz sensörü devresinin çalışmasını engelleyecek, kısa devre oluşumuna yol açacağından farklı raklelerin kullanılma gerekliliği ortaya çıkmıştır. Bu amaçla yapılan araştırmalar sonucunda genelde kullanılan raklelerin düz uçlu olduğu ancak küçük ve hassas uygulamaların yapıldığı durumlarda G3 model, ucu 45 derece yada 30 derece açılı daha ince raklelerin kullanıldığı sonucuna ulaşılmış. Çalışma için gerekli rakle modelinin G3 olduğu anlaşılmıştır (Şekil 4.9).



Şekil 4.7. İpek baskı için hazırlanan ilk çizimler ışığında pozlama için hazırlanan film

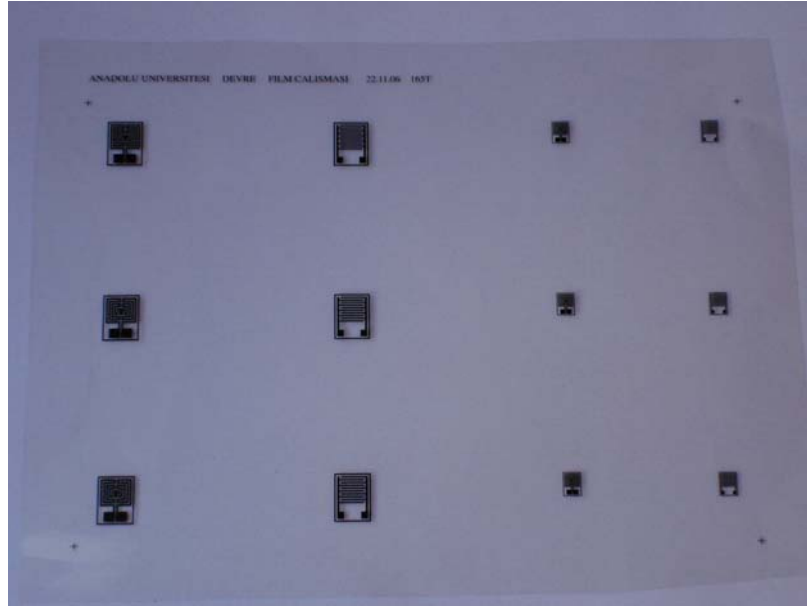


Şekil 4.8. İpek baskıda kullanılan köşeli rakle görüntüleri



Şekil 4.9. İpek baskıda kullanılan G3 model açılı rakle görüntüleri

Küçük algılama devresinin hedeflenmesinin sebebi sensörlerin küçüldükçe kaplayacağı yerin azalması ve elektronik devreye bağlandığında daha az enerji tüketip ayrıca değişik ortamlarada yerleştirilmesinin kolay hale gelmesidir. Bu nedenle kalıp için hazırlanan filmde 4 farklı devre şekli bulunmakta idi: büyük algılama devresi, büyük ısıtma ünitesi, küçük algılama ünitesi, küçük ısıtıcı devre. Hazırlanan dört farklı devreyi içeren ipek baskı eleğinde tüm imajların ipek baskı yöntemi ile basılabilmesine rağmen küçük algılama devre imajının alüminyum oksit altlık üzerine aktarılmasında bazı noktalarda istenilen özelliğe yaklaşılmamıştır. Çalışmanın sonraki aşamalarında küçük algılama devresinin altlık yüzeyine aktarılmasının geliştirilmesi amaçlanmıştır. Yapılan çalışmaların ilk aşamasında hazırlanan 5 mm x 5 mm boyutlarında olan algılama devresini (Şekil 4.10) oluşturan çizimlerin aralıkları ve çizgi kalınlığı çok küçük olduğundan diğer bir çözüm olarakta bu aralıkların ve çizgi kalınlığının büyütülmesi olarak düşünülmüştür.



**Şekil 4.10.** Algilama devresinin çizgilerinin ve boşluklarının kalınlaştırılması sonucu gerçekleştirilen çizimin pozlama için film şeklinde basılmış hali

Hassas ve ayrıntılı boyutlandırma ile daha büyük çizgi kalınlığına (170  $\mu\text{m}$ ) ve aralığına sahip (170  $\mu\text{m}$ ) devrelerin çizimi gerçekleştirilmiştir. İpek baskı sürecinde bilindiği gibi dizaynı yapılmış devre (uygun program ile çizimi gerçekleştirilmiş) film üzerine yüksek kaliteli baskı cihazları ile yapılan çizimler aktarılmıştır. Ardından bu hazırlanan filmler kullanılarak çerçeve üzerine uygun elek aralığına sahip ipek gerilip (90 mesh ve 120 mesh) sonra emülsiyon ile bu

elek ışığa duyarlı şekilde kaplandı. Hazırlanan emülsiyon kaplı elek baskı çerçevesi üzerine devre çiziminin olduğu film (asetat) konuldu. Uygun pozlama süresinde emülsiyonda filmin kaplandığı yerler katılaşmamış diğer yerler katılarak pozlama sonrası yıkama işlemi ile bu bölgeler temizlenmiş böylece pozitif kalıp hazırlandı.

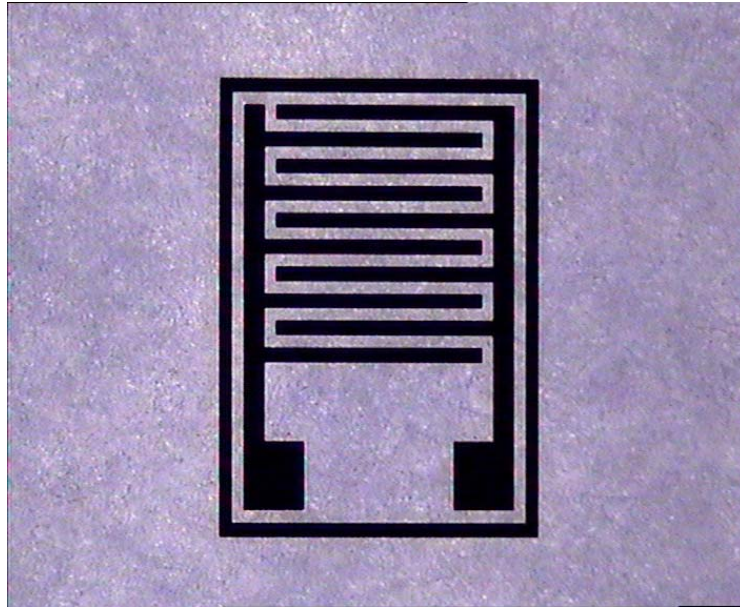
Bu çalışmanın ayrıntılı aşamaları ve elde edilen durumlar ve özellikler şöyledir:

1-) Filmler AutoCad programı ile hazırlandı.

2-) FreeHand programı ile üstün çözünürlüklü film baskı için uygun formata aktarıldı.

3-) Film hazırlanırken devre çizimlerinin kenarlardan 5-10 cm uzakta olmasına gayret edildi.

4-) Yapılan çizimlerde boşlukların ve çizgilerin 100 mikron üzerinde olması hedeflendi (100 mikron altındaki boşluklar ve çizgiler istenilen özellikte alüminyum altlık üzerine aktarılamamaktadır) (Şekil 4.10-4.11.).



**Şekil 4.11.** Boyutları aynı tutularak (6mm x 6 mm) algılama devresinin çizgilerinin ve boşluklarının kalınlaştırılması sonucu elde edilen çizimin filme aktarılmış halinin stereo mikroskop görüntüleri

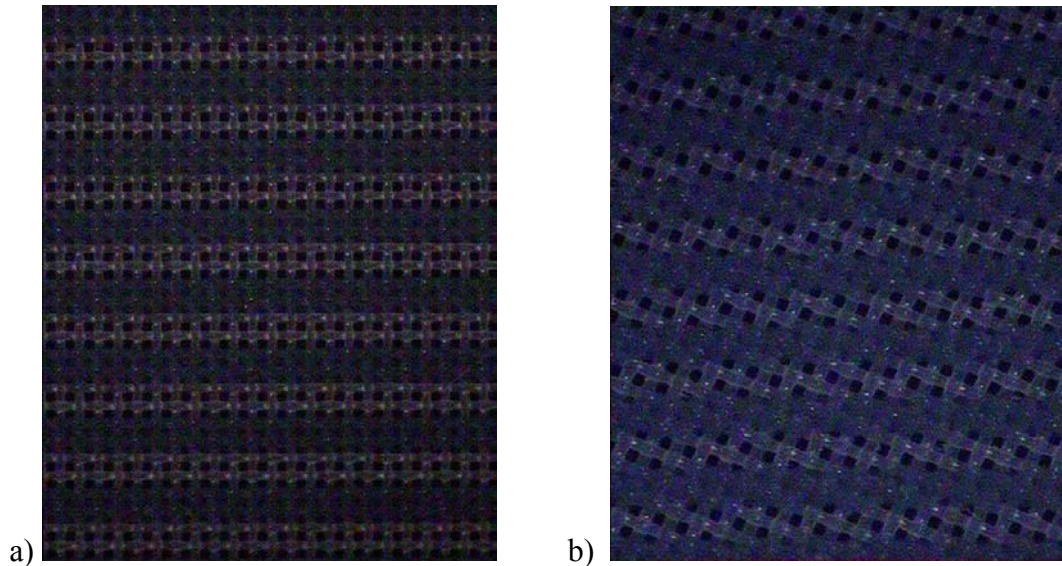
5-) Çerçevenin ipek baskı ünitesine uygun büyüklükte olması yönünde dizayn yapıldı, çerçevenin bağlantı noktalarının ve yüzeyinin pürüzsüz olması için

uygun işlemler gerçekleştirildi ayrıca galvanizlenerek çerçevenin dayanımı arttırıldı (Şekil 4.12.).



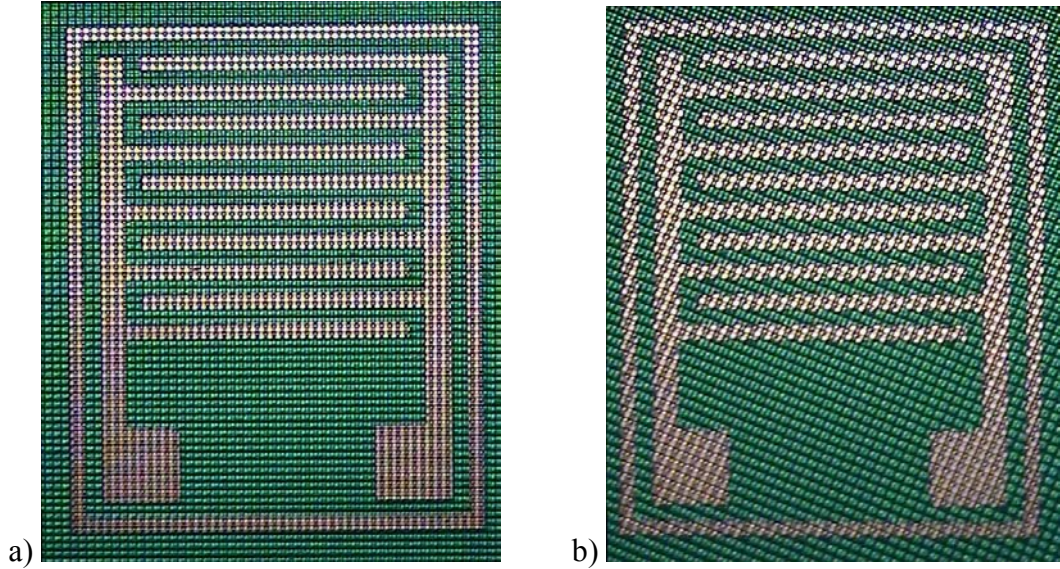
Şekil 4.12. Litografi, ipek baskı için hazırlanan çerçevenin görüntüsü

6-) Çerçeye gerilen ipekler 90 mesh ve 120 meshtir yani santimetrede 90 ve 120 adet elek boşluğu olan ipekler kullanıldı (Şekil 4.13).



Şekil 4.13. a) 120 mesh ipek gerilmiş b) 90 mesh ipek gerilmiş çerçeve üzerine hazırlanan devre imajının stereo mikroskop görüntüleri

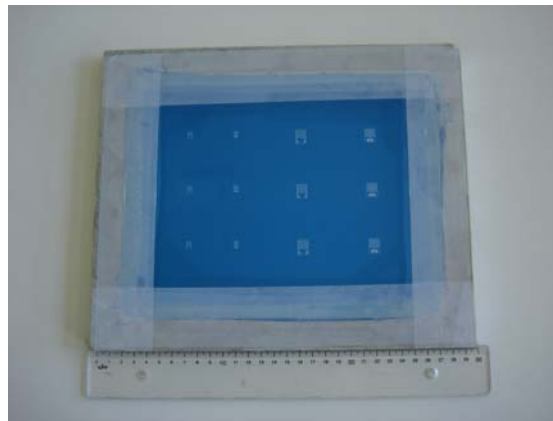
7-) İpeklerin çerçeye gerilme yönüde önemli bir parametre olduğundan bu aşamada iki farklı gerilme yöntemi tercih edildi bunlar: çerçeye eleğin paralel olarak gerilmesi ve 22,5° açı ile gerilmesidir. 22,5° derece açı ile gerilen ipek eleklerin doğrusal çizgileri daha iyi altlık üzerine aktardığı optik mikroskop incelemeleri sonucu belirlendi (Şekil 4.14).



Şekil 4.14. a) 120 mesh çerçeveye paralel olarak ipek gerilmiş b) 90 mesh çerçeveye 22,5 ° açı ile ipek gerilmiş çerçeve üzerine hazırlanan devre imajının stereo mikroskop görüntüleri

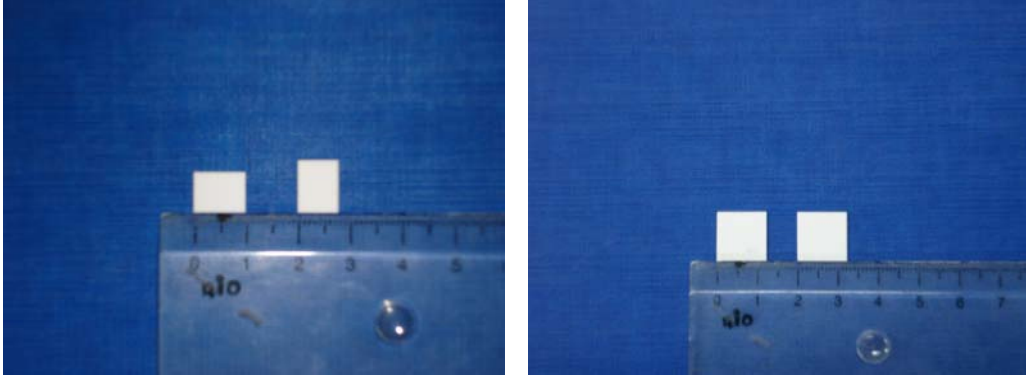
8-) Devrelerin belirli kalınlıkta olması amacıyla emülsiyon çok katlı olarak atıldı ve bu sayede belli bir kalınlık elde edilmesi ipek baskı esnasında pozitif etki olarak karşımıza çıkması beklenmektedir,

9-) Pozlama işlemi uygun sürede yapılarak hazırlanan ve yüksek çözünürlükte basılan filmin birebir olarak ipek elek üzerine aktarılması gerçekleştirildi (Şekil 4.15),



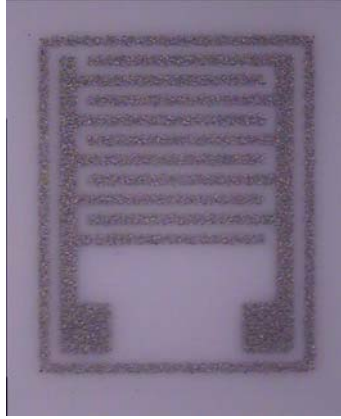
Şekil 4.15. İpek Baskı için hazırlanan eleğin baskıya hazır hali

10-) İpek baskı, litografi için iki farklı boyutta alümina altlık kullanıldı (Şekil 4.16.).



Şekil 4.16. İpek baskıda kullanılan altlıkların görüntüleri

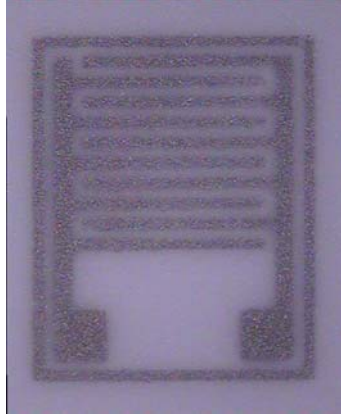
11-) Yeni altlıkların üzerine devre imajını basma çalışmaları başarı ile sonuçlandı ve aşağıdaki görüntüler elde edilen sonuçları göstermektedir (Şekil 4.17-4.20).



Şekil 4.17. Büyük altlık üzerine açılı olarak gerilmiş 90 meshlik elek ile elde edilen 6mmx 4mm baskının EPD kaplama için hazırlanmış ısıt işlem sonrası görüntüsü



Şekil 4.18. Büyük altlık üzerine açısız olarak gerilmiş 120 meshlik elek ile elde edilen 6mmx 4mm baskının EPD kaplama için hazırlanmış ısıt işlem sonrası görüntüsü



**Şekil 4.19.** Küçük altlık üzerine açılı olarak gerilmiş 90 meshlik elek ile elde edilen 6 mmx 4mm baskının EPD kaplama için hazırlanmış ısıtılmış işlem sonrası görüntüsü



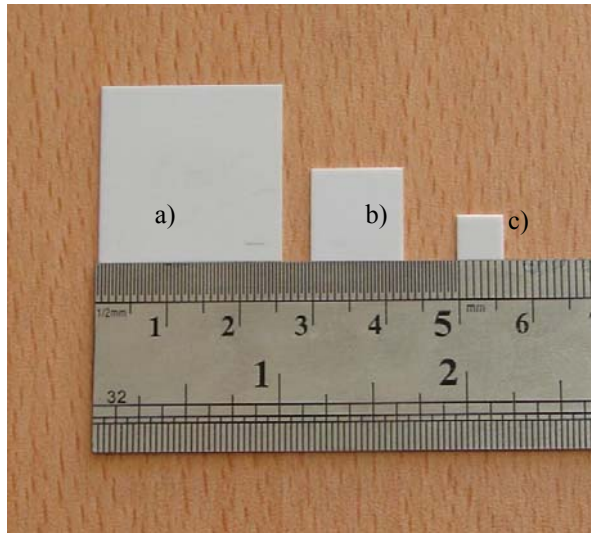
**Şekil 4.20.** Küçük altlık üzerine açılı olarak gerilmiş 120 meshlik elek ile elde edilen 6 mmx 4mm baskının EPD kaplama için hazırlanmış ısıtılmış işlem sonrası görüntüsü

#### **4.4. İpek Baskı Ünitesinin Modifikasyonu**

İpek baskı modifikasyonu için ilk önce eleklerin çizimi geliştirildi. Bu amaçla interdijital elektrot ve örgü elektrotlarının bağlantı ayakları elektrotlara daha yakın olacak şekilde çizimi yapıldı. Ayrıca gaz testi esnasında elektrotlara cihazların (multimetre vb.) daha iyi bağlanmasını sağlamak amacıyla elektrotlar etrafında bulunan çerçeve kaldırılarak çizim yenilendi. Ayrıca yenilenen çizim (interdijital elektrot ve örgü elektrot) daha küçük olarak (0,7 kat) çizimi gerçekleştirildi. Böylece algılayıcı devre elemanı olarak elektronik devre üzerinde kolaylıkla yerleştirilmesi sağlandı. Elde edilen çizimler ipek baskı

ünitesinde kalıp için kullanıldı ve ilgili çizimleri alümina altlık üzerine aktarabilecek kalıplar hazırlandı.

Ayrıca ipek baskı ünitesi kullanılarak üzerine devre imajlarının aktarıldığı alümina altlıklar başlangıçta kullanılanlar 25 mm x 25 mm ardında 12 mm x 12 mm boyutlarına düşürüldü. Çalışmada bu altlıkların boyutu daha da küçültülerek 6mm x 6 mm boyutlarında altlıklar hazırlandı (Şekil 4.21). İlk aşamada alümina altlıkların kesimi elmas diskler kullanarak hassas kesme cihazlarında uygun parametreler kullanılarak gerçekleştirildi. Ancak 12 mm x 12 mm boyutlarındaki alümina altlığın cihazda sabitlenmesi oldukça zor olmasından ve kesme veriminin çok düşük olmasından dolayı (kesme işleminde altlıkların zarar görmesi) alümina altlığın daha küçük boyutlara getirilebilmesi için lazer cihazı kullanılarak kesme hassasiyetinin artırılması ve kesme veriminin yükseltilmesi sağlandı.



**Şekil 4.21.** Kullanılan alümina altlıkların birebir büyüklüklerini gösteren temsili çizimler: a) 25 mm x 25 mm, b) 12 mm x 12 mm c) 6 mm x 6 mm

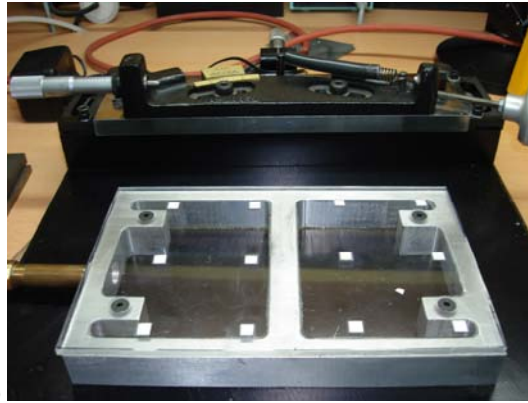
Hazırlanan altlıkların ipek baskı esnasında hareket etmesini önlemek amacıyla ipek baskı sistemine ve altlıkların boyutuna uygun vakum sistemiyle birlikte çalışan yatak şeklindeki CNC ünitesiyle hazırlanmıştır (Şekil 4.22). Hazırlanan yatak Şekil 4.23'te görülmektedir.



Şekil 4.22. İpek baskı ünitesi için yatak hazırlamada kullanılan CNC cihazı



a)

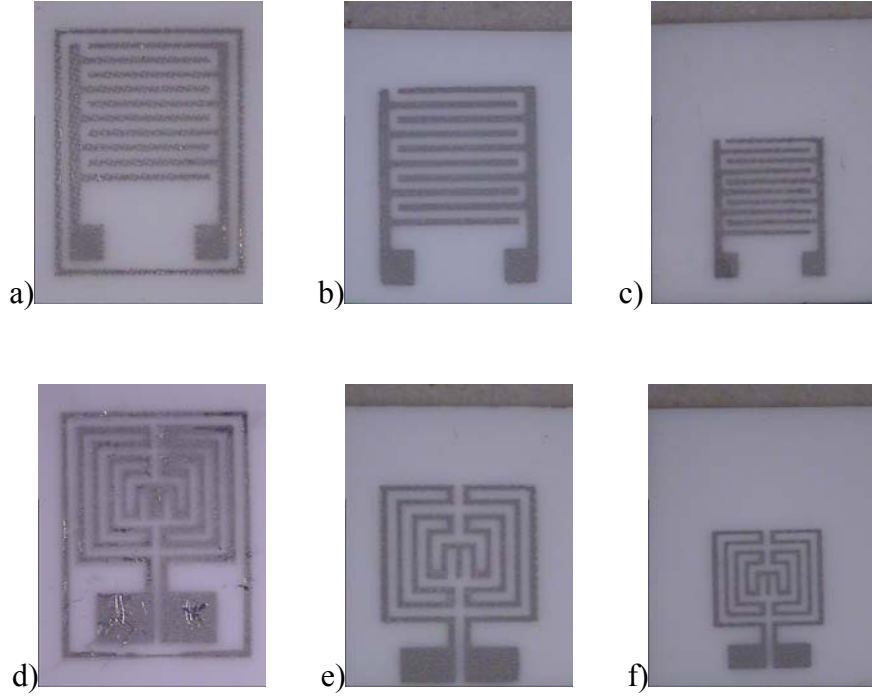


b)

Şekil 4.23. a) Hazırlanan ipek baskı ünitesi altlık yatağı, b) altlık yatağının ipek baskı ünitesine montajı yapılmış görünümü

Alümina altlıkların boyutunun küçültülmesinin ardından altlıkların üzerine hazırlanan çizimler kullanılarak oluşturulan kalıplar aracılığıyla ipek baskı yöntemi ile inter dijital ve örgü elektrotlar aktarıldı (Şekil 4.24). Hazırlanan elektrotlardan farklı olarak diğer elektrotlardan daha kısa ayakları olacak şekilde

hazırlanmasının yanısıra boyutu % 30 daha küçültülmüş kısa ayaklı elektrotlarda hazırlandı ve alümina altlık üzerine aktarıldı. İlk hazırlanan elektrotlarda olan çerçeve yeni hazırlananlarda bulunmamaktadır bu şekilde devreye kablo bağlantılarının kolaylıkla yapılabilmesi dolayısıyla avantaj sağlamaktadır.



**Şekil 4.24.** a) İlk üretilen interdijital elektrotun, b) ayakları kısaltılmış interdijital elektrotun c) % 30 küçültülmüş ve ayakları kısaltılmış interdijital elektrotun d) ilk üretilen örgü elektrotun, e) ayakları kısaltılmış örgü elektrotun f) % 30 küçültülmüş ve ayakları kısaltılmış örgü elektrotun 1X stereo mikroskop görüntüleri

#### 4.5. İnterdijital Elektrotların Kablolması

Çalışmada iyileştirilen süreçten biride örgü elektrotların ve interdijital elektrotların bağlantılarıdır. Bağlantıların optimizasyonu için alümina altlık üzerinde kabloların sabitlenebileceği delikler planlandı. Deliklerin küçük olan altlık yüzeyinde çok küçük boyutlarda açılması lazer işleme delme cihazı (Giotto DPSS II 60 W) kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 4.25). Lazer ile ilk aşamada 500 µm çapında delikler açıldı süreci takiben işleme özelliği geliştirilerek çap 300 µm olacak şekilde küçültülerek yine lazer cihazı ile delikler açıldı (Şekil 4.26).



Şekil 4.25. Alümina altlık üzerine delik açmada kullanılan lazer cihazı



Şekil 4.26. a) 500 mikron b) 300 mikron çapında lazer ile alümina altlığın işlenmesi sonucu oluşturulan deliklerin stereo mikroskop görüntüleri

Delikler kullanılarak yüksek operasyon sıcaklığına dayanabilecek kablolar ile kablolama gerçekleştirildi. Kabloların sabitlenmesi için gümüş pasta kullanıldı. Kullanılan gümüş pasta yüzeye uygulandıktan sonra kurutulmak üzere etüvde  $120^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat bekletildi. Kuruyan gümüş pastanın ısıl işlemi  $600^{\circ}\text{C}$ 'de 10 dakika bekletilerek tamamlandı böylece gümüş teller altlık üzerine oluşturulan delikler kullanılarak sabitlendi ve gaz testi ayrıca ısıtma testi için hazır hale getirildi. Kabloları sabitlenmesi Şekil 4.27'deki gibi sağlandı.

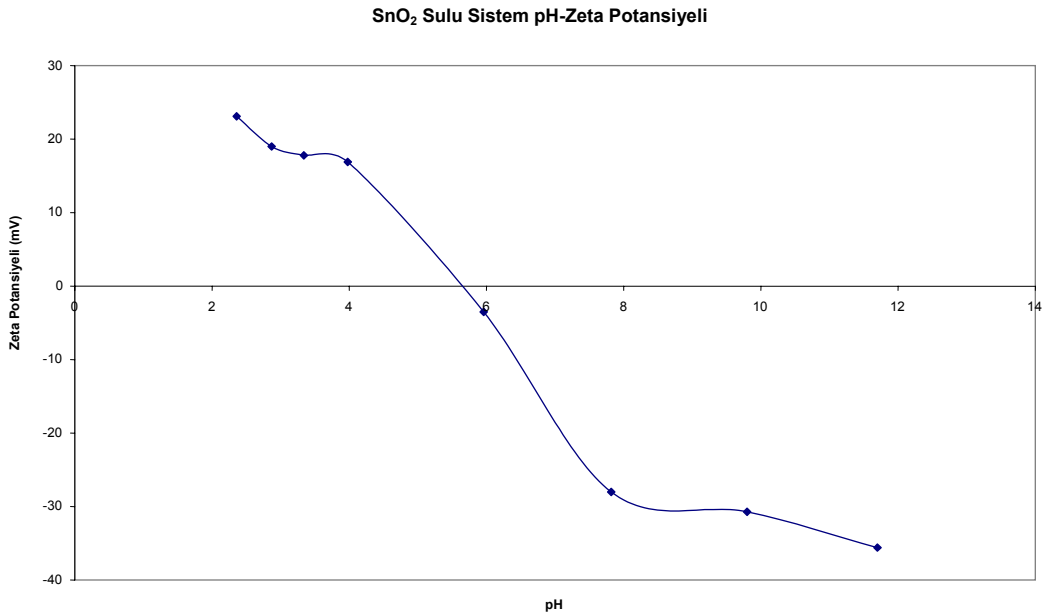


Şekil 4.27. İnterdijital ve örgü elektrota açılan delikler kullanılarak gümüş pasta ile sabitlenen tellerin gösterimi, aynı alümina altlık üzerinde ön ve arka yüz görünümü

## 5. ELEKTROFOREZ KAPLAMA VE SİNERLEME ÇALIŞMALARI

### 5.1. SnO<sub>2</sub> Kararlı Süspansiyon Hazırlama Çalışmaları

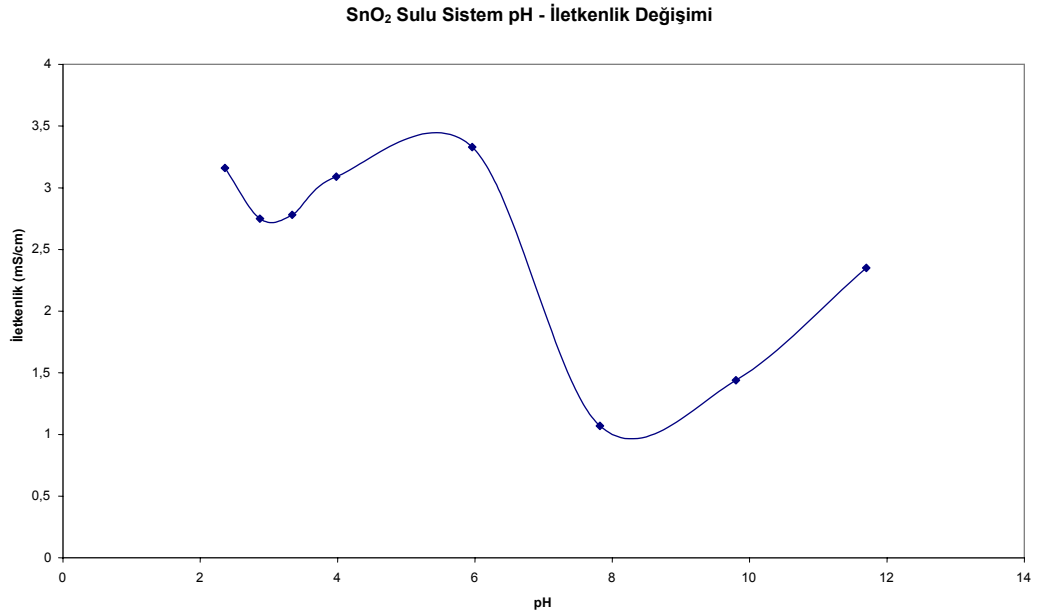
Kararlı süspansiyon hazırlama çalışmalarında SnO<sub>2</sub>'nin sulu ve sulu olmayan sistemlerde pH ile birlikte zeta potansiyeli değişimi ve sedimentasyon davranışı incelendi (Şekil 5.1). Merck % 95 ekstra saf HNO<sub>3</sub> ve J. T. Baker NH<sub>4</sub>OH (% 10-35 NH<sub>3</sub>) kullanılarak değişik pH'larda süspansiyon hazırlandı. Süspansiyonların pH ölçümü Thermo Orion 555 A pH metre ile ölçüldü. Ayrıca farklı miktarda yüzey yükleyici (% 99,999 saflıkta Merck iyodin) ilavesi ile değişik kombinasyonlar kullanılarak süspansiyonlar hazırlandı ve zeta potansiyelleri–sedimentasyon davranışları tespit edildi. Bu şekilde süspansiyonların izoelektrik noktası ve buldukları ortamdaki yüzey yükü değerleri Malvern Nano ZS kullanılarak bulundu.



**Şekil 5.1.** Saf suda dağıtılmış SnO<sub>2</sub> nanokristalin tozunun pH zeta potansiyeli değişimi grafiği

Şekil 5.1'deki grafikten görüldüğü gibi pH 5,7'nin altında olduğunda yüzey artı yüklüdür ve bu değer üzerinde ise eksi yüklüdür. pH 5,7 civarında ise izoelektrik nokta olarak tanımlanan yüzey yükünün sıfır olduğu noktaya karşılık gelmektedir. İzoelektrik noktasının literatürde belirtildiği gibi pH 4-6 arasında bulunması literatürdeki değerler doğrultusunda sonuç alındığını göstermektedir.

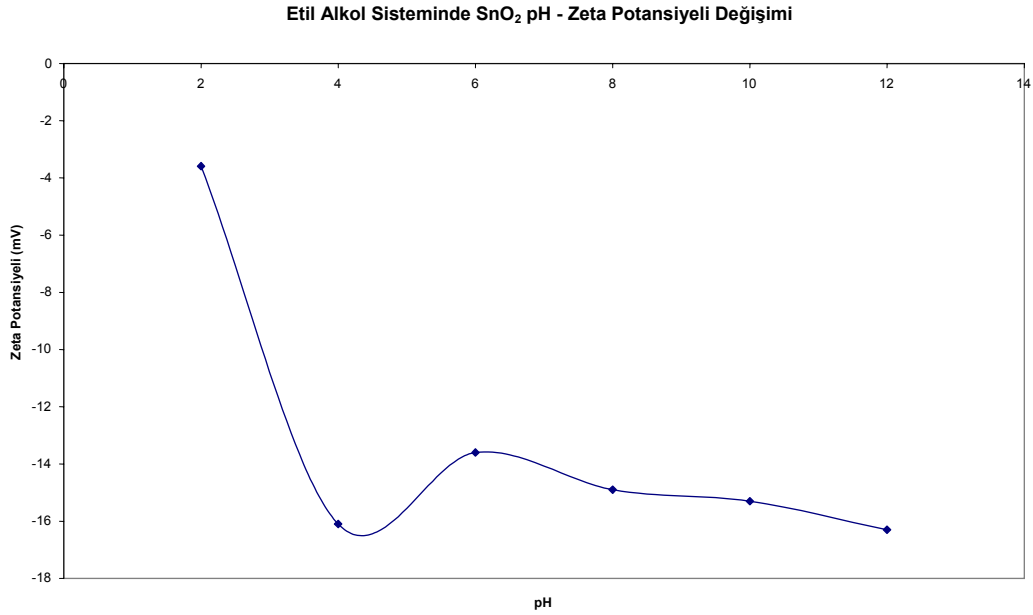
Elektroforez kaplama için hazırlanan süspansiyonların iletkenliğinin yüksek olması gereklidir. Bu sayede elektrik alanı etkisi süspansiyon içerisinde elektriksel akışkanlığın daha yüksek olması nedeniyle daha verimli olmaktadır. Grafikte en yüksek iletkenlik değerlerine pH = 6 ve pH = 12 yakınlarında ulaşıldığı görülmektedir (Şekil5.2). Elektroforez kaplama süspansiyonundan beklenen bir başka özelliğe kararlı bir süspansiyon olması özelliğidir. Bu özellik için yüksek zeta potansiyeli gereklidir bu özellik (yüzey yükü) ile iletkenliğin en yüksek değerde oldukları optimum nokta pH = 12 değerinde olduğu iki grafik birlikte değerlendirildiğinde görülmektedir. Netice itibariyle pH = 12 değeri elektroforez kaplamada kullanılacak en iyi SnO<sub>2</sub> süspansiyon pH'ı olarak karşımıza çıkmaktadır.



**Şekil 5.2.** Saf suda dağıtılmış SnO<sub>2</sub> nanokristalin tozunun pH iletkenlik değişimi grafiği

Suyun 3 V değerinden itibaren hidrojen ve oksijene ayrışması (hidrolizi) dolayısıyla süspansiyon içinde hava kabarcıklarının oluşması gerçekleşmiştir. Bundan dolayı kaplamanın bu voltajın üzerinde istenilen homojenlikte elde edilememesi ve diğer sistemlerle kararlılıkların karşılaştırılması için alternatif sistemlerde kararlılık çalışmaları yapıldı.

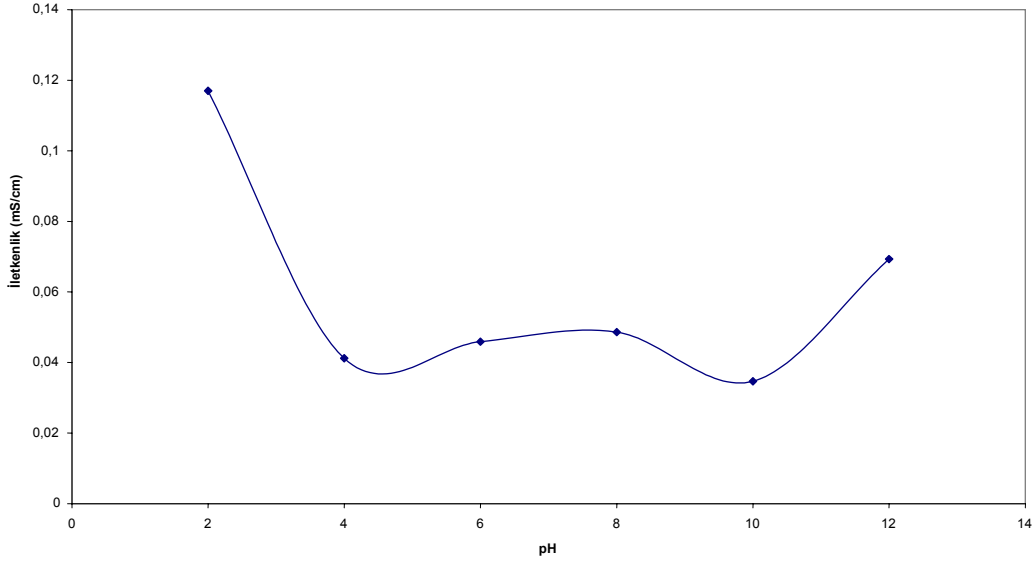
Aynı deneye benzer çalışma sulu sistem yerine etil alkollü (Merck, saflık  $\geq$  % 99,5) ortamda gerçekleştirildi. Elde edilen farklı pH'lardaki zeta potansiyeli değerleri grafikte görülmektedir (Şekil 5.3).



**Şekil 5.3.** Etil alkol ortamında dağıtılmış SnO<sub>2</sub> nanokristalin tozunun pH zeta potansiyeli değişimi grafiği

pH = 4 haricindeki değerler zeta potansiyeli değerindeki pH'ın arttırılmasıyla olan yükselmeyi göstermektedir ancak bu değerde zeta potansiyeli en yüksek değere ulaşmıştır (Şekil 5.3). Bu pH bölgesinde SnO<sub>2</sub>'nin zeta potansiyeli -30 mV ile + 30 mV arasında olduğundan kararsız süspansiyon olduğunu göstermektedir. Aynı süspansiyonda pH = 2'de ilk ölçümün ardından 40 dakika sonra tekrar edilen zetapotansiyeli ölçümünün + 29,5 mV zeta potansiyeli değeri ile sonuçlanması SnO<sub>2</sub>'nin ethanol ve farklı pH ortamlarında dengede olmadığını ve süspansiyonun kararlılığını sağlamanın çok kolay olmadığını gösteren faktörler olarak karşımıza çıkmaktadır. Şekil 5.4 ortamında dağıtılmış SnO<sub>2</sub> nanokristalin partiküllerin pH-iletkenlik değişimini göstermektedir.

Etil Alkol Sisteminde SnO<sub>2</sub> pH - İletkenlik Değişimi



**Şekil 5.4.** Etil alkol ortamında dağıtılmış SnO<sub>2</sub> nanokristalin tozunun pH iletkenlik değişimi grafiği

İletkenlik değeri pH'ın artması ile lineer olarak değişmemektedir, düşük ve yüksek pH'larda artmaktadır. pH = 2'de ilk ölçümün ardından 40 dakika sonra alınan ikinci ölçümde elde edilen 0,0568 mS/cm'ye 0,117 değerine düşmüştür. Buradan elektriksel iletkenliğe etki eden mekanizmanın anyon ve katyonları kullandığı ve bunların tanelerin yüzeyine adsorbe olduğunda yüzeyi yüklediği aksi durumdada iletkenliği arttırdığı sonucu ortaya çıkmaktadır.

Bu aşamanın ardından ethanol, asetil aseton (% 99 saflıkta Merck) ve izopropil alkol (% 99,8 saflıkta Merck) sıvılarında ve bunların değişik miktardaki ikili kombinasyonları kullanılarak zeta potansiyeli ve iletkenlik ölçümleri gerçekleştirildi. Belirtilen sulu olmayan süspansiyonlar aynı SnO<sub>2</sub> nanokristalin partikülleri (tane boyutu <50 nm) kullanılarak hazırlandı.

Elde edilen ilk veriler % 100 , % 100 asetil aseton ve % 100 izopropil alkol sisteminde dağıtılmış SnO<sub>2</sub> tozlarına aittir (Tablo 5.1). , asetil aseton ve izopropil alkol dielektrik sabitleri sırasıyla 24,3, 23,1 ve 18,3'tür. Dielektrik sabiti malzemedeki elektrik akımı geçişinin büyüklüğü olduğundan kullanılan sıvıların dielektrik sabitine paralel olarak iletkenlik değerinde değişimler ölçüldü.

**Tablo 5.1.** , asetil aseton ve izopropil alkol içinde dağıtılmış SnO<sub>2</sub> nanokristallerinin zetapotansiyeli ve sıvıların iletkenlik değerleri

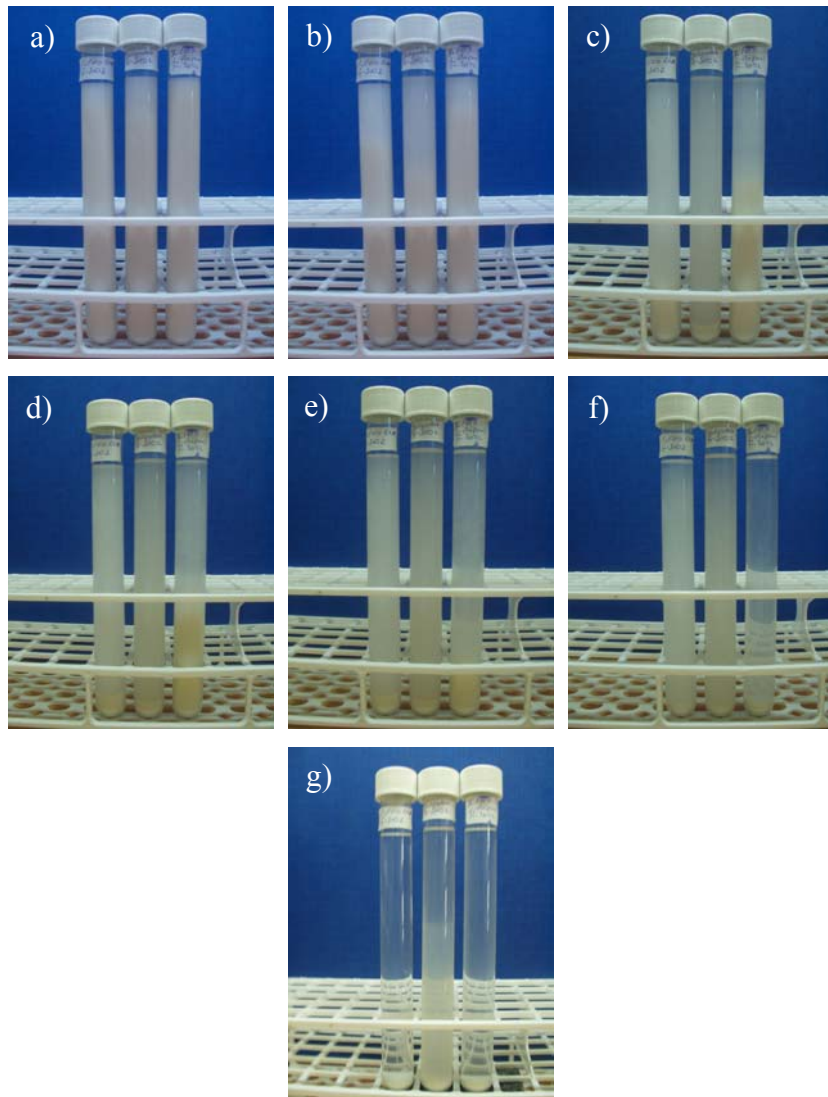
<b>Dağıtma Ortamı</b>	<b>Zeta Potansiyeli (mV)</b>	<b>İletkenlik (mS/cm)</b>
% 100	-5,59	0,117
% 100 Asetil Aseton	+ 28,5	0,00149
% 100 İzopropil Alkol	+ 54,5	0,0009

Tablo 5.2’de değişik miktarlarda hacimce kullanılan alkol türevi sıvıların karıştırılması sonucu SnO<sub>2</sub> tozlarının zeta potansiyeli ve iletkenlik değerleri görülmektedir, dielektrik sabiti büyük sıvının miktarı arttırıldığında iletkenlik paralel olarak artmaktadır. Grup olarak en iyi değer topluluğu asetil aseton ve karışımı ile elde edilmiştir. Ancak elde edilen en iyi bireysel değer % 40 asetil aseton % 60 izopropil alkol karışımına ait olan + 49,2 mV değeridir. Ancak uzun süreli stabilizasyon olarak değerlendirildiğinde en iyi sonuç asetonda elde edilmiştir ve zeta potansiyelinin daha yükseldiği görülmüştür.

**Tablo 5.2.** , asetil aseton ve izopropil alkol sıvıları karıştırılarak elde edilen ortamdaki SnO<sub>2</sub> nanokristallerinin zetapotansiyeli ve ortamların iletkenlik değerleri

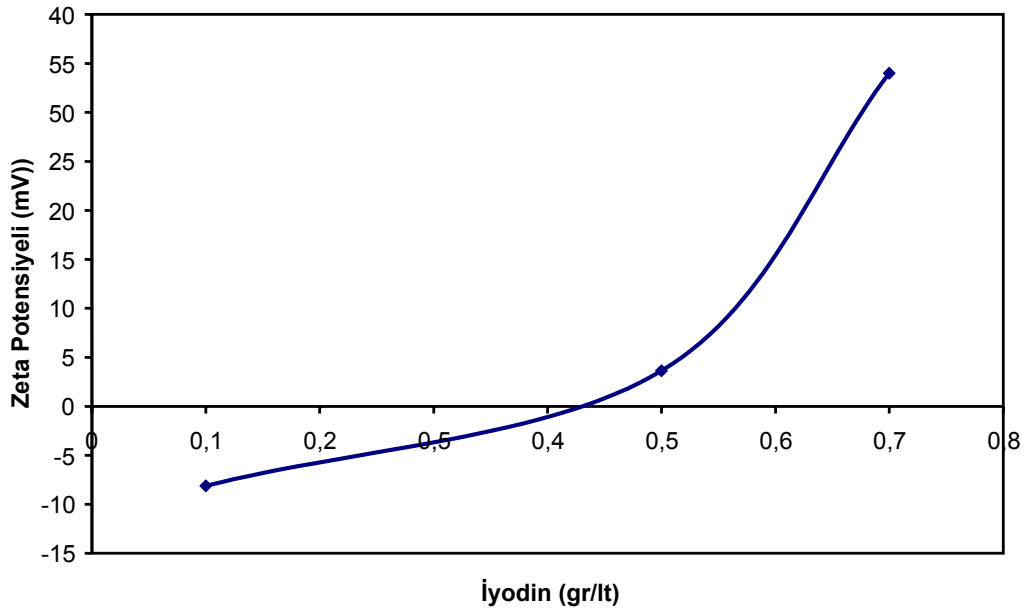
<b>Dağıtıcı Ortam</b>	<b>Zeta Potansiyeli (mV)</b>	<b>İletkenlik</b>
% 80 Asetil Aseton + % 20 Etil Alkol	+ 46,1	0,00895
% 60 Asetil Aseton + % 40 Etil Alkol	+ 40,4	0,00572
% 40 Asetil Aseton + % 60 Etil Alkol	+ 41,5	0,00595
% 20 Asetil Aseton + % 80 Etil Alkol	+ 57	0,00645
% 20 Asetil Aseton + % 80 İzopropil Alkol	+ 21	0,00204
% 40 Asetil Aseton + % 60 İzopropil Alkol	+ 49,2	0,00251
% 60 Asetil Aseton + % 40 İzopropil Alkol	+ 27,6	0,00290
% 80 Asetil Aseton + % 20 İzopropil Alkol	+ 22,5	0,00552
% 20 Etil Alkol + % 80 İzopropil Alkol	+ 6,8	0,00144
% 40 Etil Alkol + % 60 İzopropil Alkol	+ 2,7	0,00217
% 60 Etil Alkol + % 40 İzopropil Alkol	+ 20,5	0,00564
% 80 Etil Alkol + % 20 İzopropil Alkol	+ 21,5	0,00452

Belirtildiği gibi çeşitli ortamlarda stabilizasyon deneyleri yapıldı bu deneylere sedimentasyon deneyleride ilave edilmiştir. Hazırlanan asetil aseton, etil alkol ve isopropil alkol ortamında  $\text{SnO}_2$ 'nin dağıtıldığı süspansiyonların uzun süreli sedimentasyon testi sonucunda asetil asetonun iyi bir seçim olduğu görülmektedir (Şekil 5.5). Butvar B-98 PVB ilavesi ile de sedimentasyon testleri yapıldı. Sonuçta kararlı süspansiyon elde edildiği görüldü ancak PVB'nin süspansiyon akışkanlığını düşürmesi nedeniyle ve EPD'nin düşük akışkanlıktaki sıvılarda zorluğu nedeniyle diğer süspansiyonlarla ilgili araştırmaya ağırlık verildi.



**Şekil 5.5.** Soldan sağa asetil aseton, isopropil alkol ve etil alkol sıvısı içinde dağıtılmış  $\text{SnO}_2$  ile hazırlanan süspansiyonların sedimentasyon testi a) başlangıç b) 1. Dakika c) 5. Dakika d) 10. Dakika e) 15. Dakika f) 1. Saat ve g) 24. Saat görüntüleri

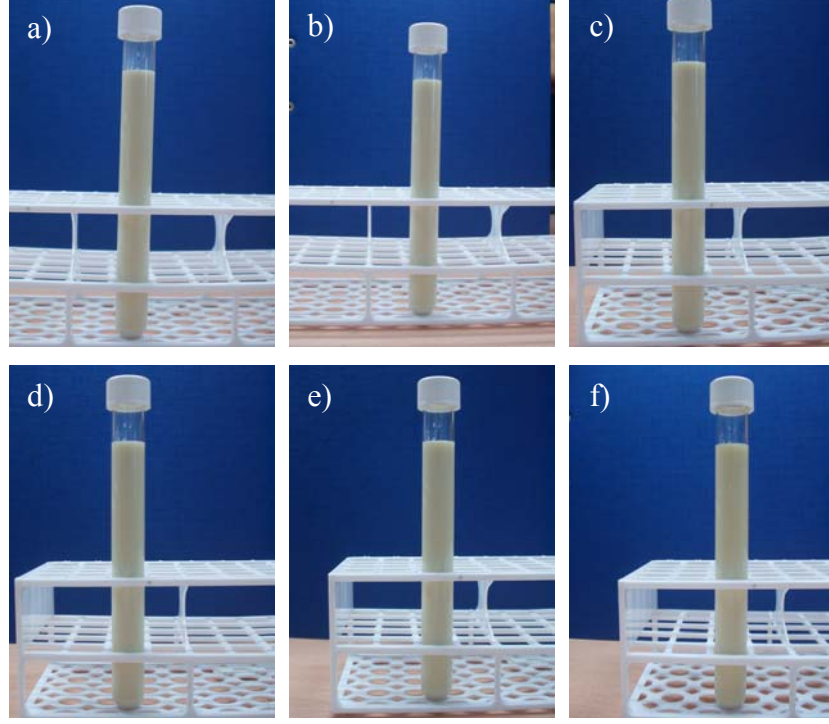
En kararlı süspansiyon asetil aseton ile elde edilsede yinede yeterli olmadığı sedimentasyonun asetil asetonunda da gerçekleştiği görülmektedir. Bunu önlemek amacıyla asetil aseton ortamında eksi yüzey yüküne sahip olan SnO<sub>2</sub> nano partiküllerinin stabilizasyonunun I<sub>2</sub> ilavesi ile sağlanması çalışması gerçekleştirildi. İyodun ilavesi ile yüzey yükünün eksiden artıya dönüşümü gerçekleşmektedir. Buda iyodinin katyon halinde yüzeye adsorbe olduğunu göstermektedir. SnO<sub>2</sub> tanelerinin stabil olduğu yüzey yükünün eldesi için ilave edilmesi gereken iyodun miktarının bulunması yönünde yapılan deneyin sonucunu gösteren grafik Şekil 5.6'da görülmektedir.



Şekil 5.6. SnO<sub>2</sub> süspansiyonu (asetil aseton) iyodun miktarına karşılık zeta potansiyeli değişimi

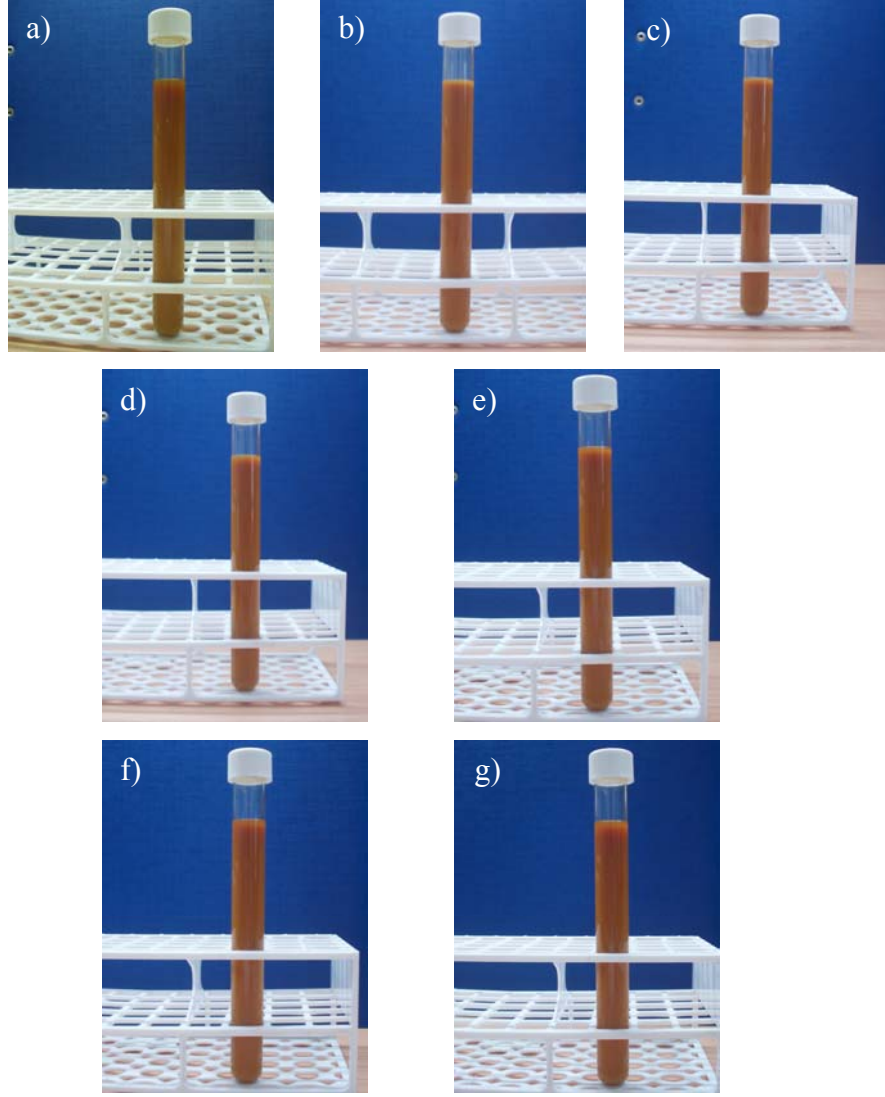
0,1 gr/Lt iyodun ilave edildiğinde -8 mV olan yüzey yükü iyodun miktarının artırılması ile, 0,0027 M (0,7 gr/Lt) iyodun ilave edildiğinde +54mV değerine ulaşmış ve stabil süspansiyon tanımına uyan değer elde edilmiştir (Şekil 5.6). Hazırlanan stabil süspansiyonun sedimentasyon deneyleri de yapıldı. Hem zeta potansiyeli hemde sedimentasyon deneyleri süspansiyonun stabilizasyonunu doğrular niteliktedir ve iyodun ilavesi ile iyi bir süspansiyon elde edildiğini göstermektedir (Şekil 5.7). 100 nm altı tanelere sahip süspansiyonların stabilizasyonunun zor olduğu belirtilmiştir [16]. İlk aşamada kullanılan tozların ortalama tane boyutunun 50 nm olduğu BET analizinden elde edilen sonuçlar doğrultusunda hesaplanmıştır. 100 nm ortalama tane boyutunun altında tane

boyutuna sahip olan süspansiyonlarda aglomerasyonu tamamen önlemek her zaman mümkün değildir ancak bu yapılan çalışmalar ile minimum düzeye indirilmektedir.



**Şekil 5.7.** a) Sedimentasyon testi başlangıcı, b) 1. dakika, c) 5. dakika, d) 10. dakika, e) 15. dakika ve f) 24 saat sonra sedimentasyon

İkinci aşamada ise hidrotermal sentez yöntemi üretilmiş olan nanokristalin  $\text{SnO}_2$  tozu kullanılarak stabil süspansiyon hazırlama çalışması yapılmıştır. Kullanılan iki farklı  $\text{SnO}_2$  nanokristalin partikülleri arasındaki yüzey alanı farkı neredeyse 10 kattır. Bu bilgi kullanılarak hidrotermal yöntemle üretilmiş olan  $\text{SnO}_2$ 'nin stabilizasyonu için diğer toza göre yüzey alanı ile doğru orantılı olarak 10 kat daha fazla iyodin ilave edilmiştir. Şekil 5.8 hidrotermal yöntemle üretilmiş tozun iyodin ilavesi sonrası sedimentasyon deneyini göstermektedir. Şekilden uzun süreli stabilizasyonun iyodin ilavesi ile elde edildiği görülmektedir. Süspansiyonun rengi MTI tozu ile hazırlanana göre daha koyu kahverengidir, bunun sebebi ilave edilen iyodin miktarının daha yüksek olmasıdır.

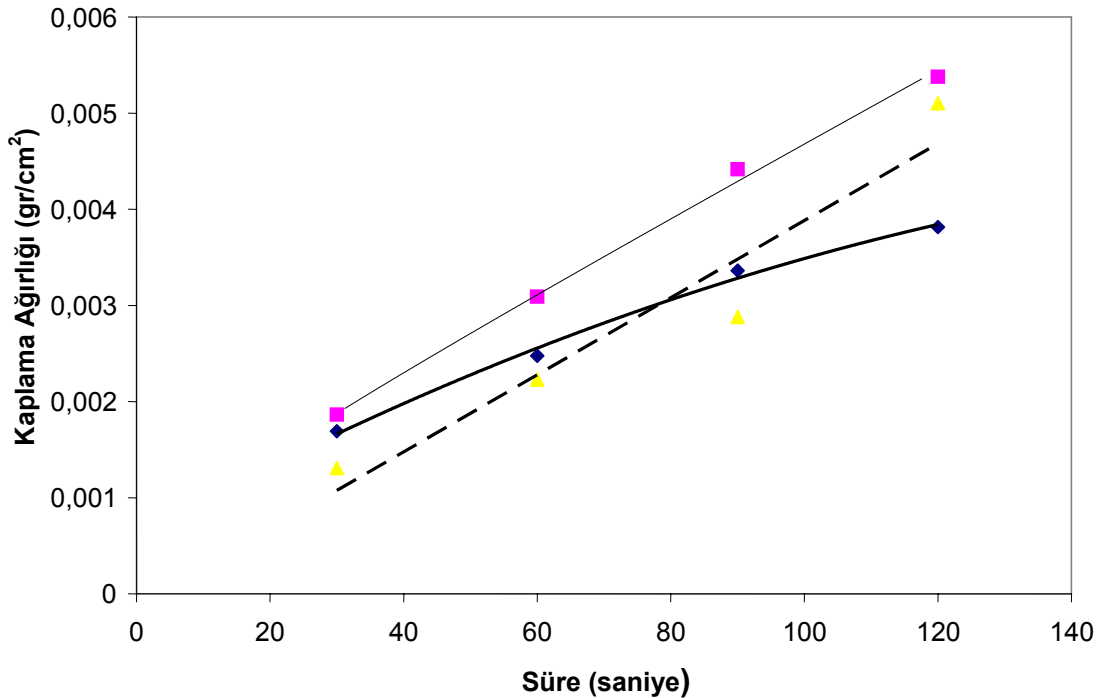


**Şekil 5.8.** Hidrotermal yöntem ile üretilmiş SnO<sub>2</sub> nanokristalin tozunun a) Sedimentasyon başlangıcı, b) sedimentasyon başlangıcı, c) 1. dakika, d) 5. dakika, e) 10. dakika, f) 15. dakika ve g) 60. dakika

Çalışmanın ilerleyen aşamasında ise kararlı hale getirme çalışması asetil aseton ortamında yüzey yükleyici ilavesi olmadan ultrasonik homojenleştiricide beş dakika süre boyunca 40 watt güçte süspansiyon bekletilerek sağlandı. Böylelikle ilave kimyasallı ve kimyasala gerek olmadan nanokristalin partikülleri sıvı içerisinde dağıtılıp kararlı hale getirilerek EPD için süspansiyon hazırlanmış oldu.

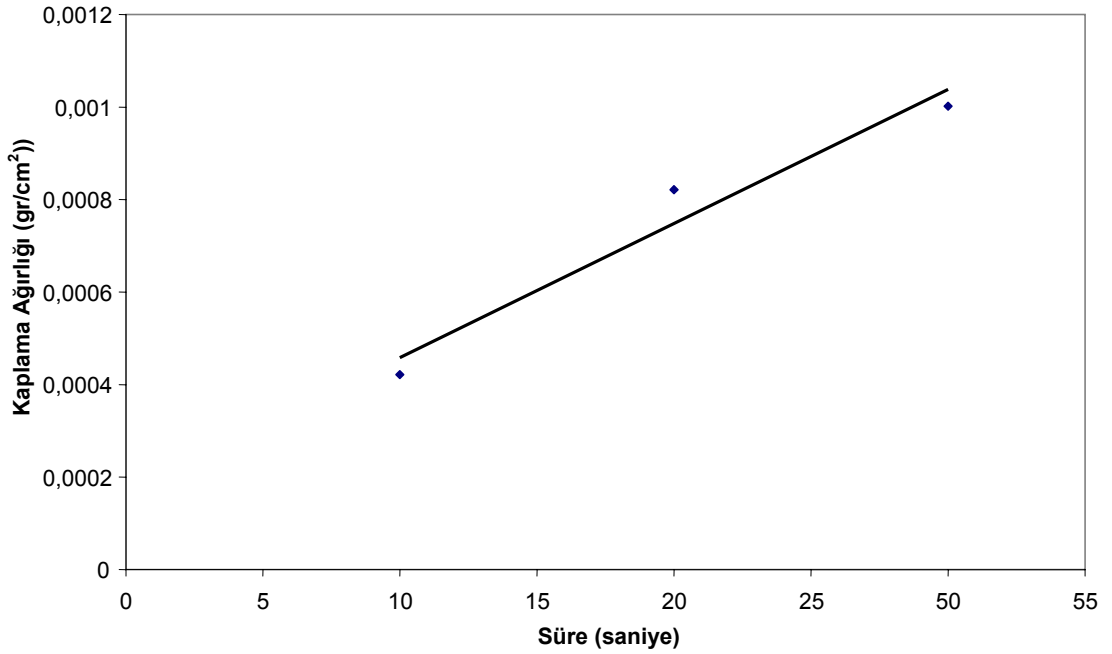
## 5.2. Elektroforez Kaplama Çalışmaları

Hazırlanan süspansiyonlar kullanılarak elektroforez kaplama deneyleri 50-200 V arasında Keithley 2410C ile voltaj uygulanarak 1, 1,5 ve 2 cm elektrotlar arası mesafede 10 sn ile 120 sn arasında değişik sürelerde gerçekleştirildi. Kaplama voltajı olarak 100 V ve 150 V değerlerinin MTI tozu ile hazırlanan iyodin ilaveli süspansiyon ile elektroforez kaplama için optimum değer olduğu görüldü. Voltajda yükseltme ve azaltma yapıldığında örneğin 50 V yada 200 V gibi değerlerde elde edilen kaplama kalitesinde gözle görülür biçimde düşme olduğu gözlemlendi. Şekil 5.9 100 V değerindeki tozların hareketinin diğerlerinden daha yüksek olduğunu ve bununla yüksek kaplama ağırlığı ile sonuçlandığına işaret etmektedir. Hem 100 V serisi hemde 150 V serisi kullanılabilir sonuçlar vermektedir, her iki voltajda da kaplama ağırlığındaki artış lineerdir. 150 V değerinin kaplama esnasında diğerlerinden daha kuvvetli elektrik alanına sebep olduğu bu nedenle anot ile katot arasındaki konsantrasyonda hızla düşme nedeniyle daha düşük kaplama ağırlığına sebep olduğu sonucuna varılmıştır.

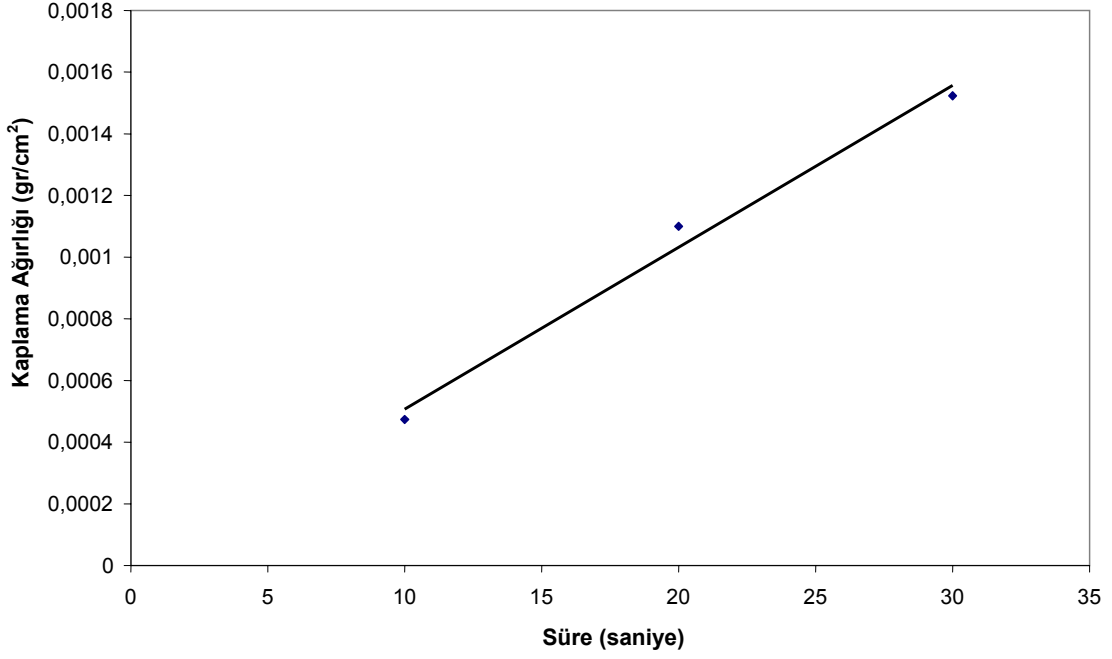


Şekil 5.9. 50 V, 100 V ve 150 V voltajlarında çeşitli sürelerde yapılan EPD kaplama sonucu elde edilen kaplamaların ağırlık değişimi grafiği

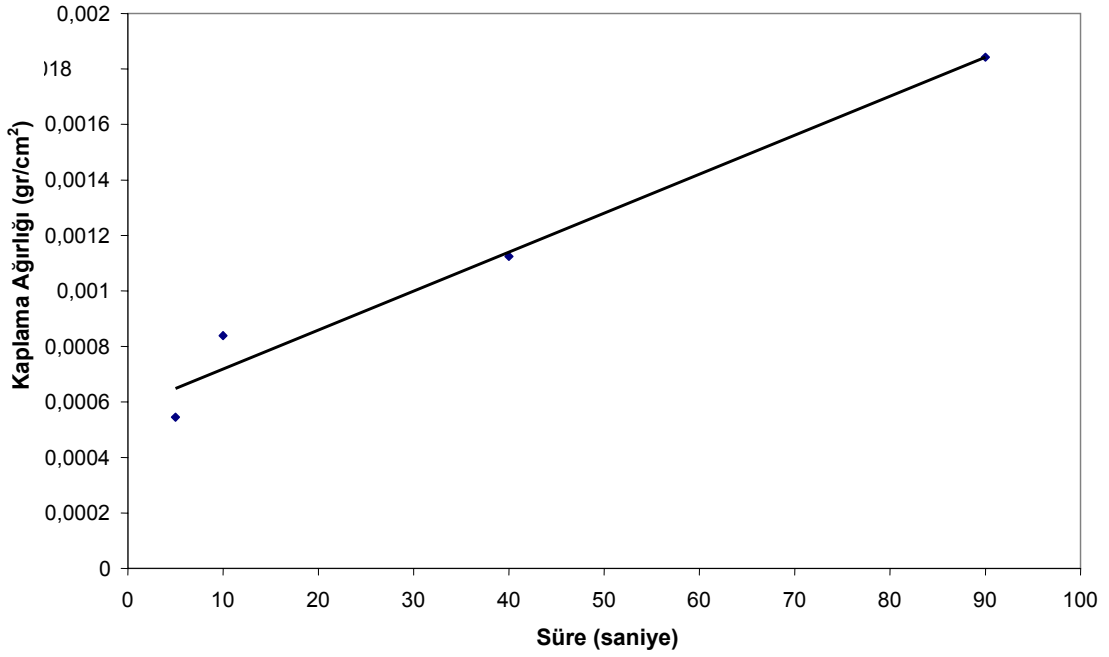
Diğer süspansiyonda (hidrotermal yöntem ile üretilmiş olan nanokristalin SnO<sub>2</sub> ile iyodin ilave edilerek hazırlanan) elde edilen sonuç ise denenen 40 V ve 50 V değerlerinin tümünün voltajlarının genel olarak EPD için uygun olduğudur. Sistemin genel eğilimi artan voltaj ile kaplama ağırlığının artmasıdır. Bu eğilim grafikte 40 V – 50 V değerlerinde çeşitli sürelerde elde edilen kaplama ağırlıklarının değişimi şeklinde incelendi (Şekil 5.10-5.12). EPD ile grafikte görülen sürelerde homojen kaplamaya ulaşıldığından daha uzun süre kaplama yapılmamıştır.



**Şekil 5.10.** Hidrotermal yöntem ile üretilen tozdan hazırlanan süspansiyon kullanılarak 50 V değerinde elde edilen zamana bağlı kaplama ağırlığı değişimi grafiği



Şekil 5.11. Hidrotermal yöntem ile üretilen tozdan hazırlanan süspansiyon kullanılarak 40 V değerinde elde edilen zamana bağlı kaplama ağırlığı değişimi grafiği

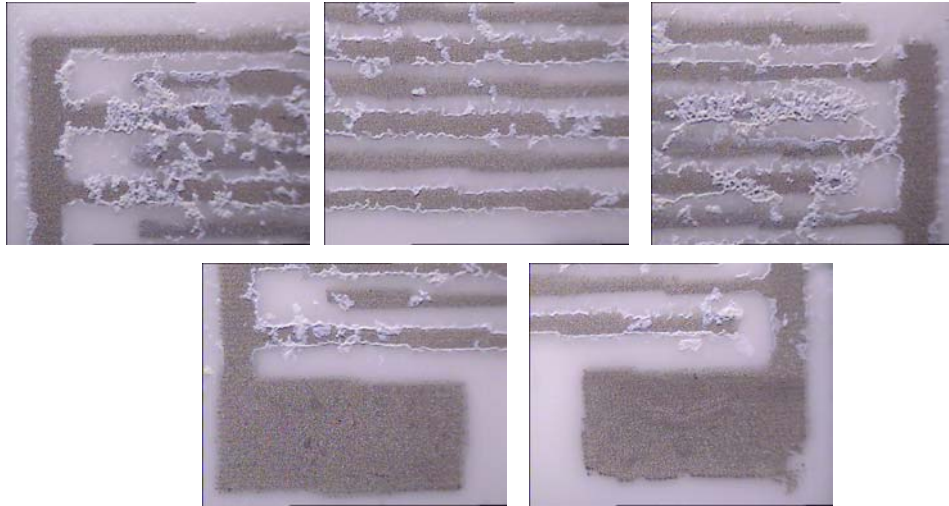


Şekil 5.12. Hidrotermal yöntem ile üretilen tozdan hazırlanan süspansiyon kullanılarak 50 V değerinde elde edilen zamana bağlı kaplama ağırlığı değişimi grafiği

Hidrotermal yöntem ile üretilen bu tozdaki biriktirme için uygulanan voltajın daha düşük olmasının sebebi iyodin miktarının daha fazla olmasıdır, bir başka etkileyebilecek unsur ise tane boyutunun daha küçük olmasıdır. Yapılan

denemeler sonucunda en uygun kaplama değerleri olarak geniş bir aralık karşımıza çıkmaktadır. Gözle görünür olarak belirlenen sonuçlar işığında en yüksek voltaj - en uzun kaplama süresi uygulanarak, 50 V 90 sn voltaj ve süresinde yapılan kaplama dışındaki numunelerde yüzeyde olumsuzluğa rastlanmamıştır.

$\text{SnO}_2$  nanokristalin partikülleri ile süspansiyon hazırlanması sonrası elek baskı nitesi ile, farklı elekler aracılığıyla devre iletken Pt pasta kullanılarak  $\text{Al}_2\text{O}_3$  altlık üzerine aktarıldı. Bu yüzey zerine EPD alışmaları yapılmıştır, başlangıç çalışmalarına ait sonuç rneği Şekil 5.13'te görülmektedir. Kaplamanın zerine yapıldığı baskı devre hazırlanması tezin dördüncü bölümünde anlatılmıştır.



**Şekil 5.13.** Hazırlanan elek baskı ile elde edilen devre üzerine ilk EPD biriktirme denemelerini ve devrenin çeşitli bölgelerini gösteren stereo mikroskop görüntüleri

Altlıklarında hazırlanmasından sonra elde edilen en iyi sonuçlar doğrultusunda kaplama süspansiyonu olarak iyodinsiz olarak hazırlanan 50 gr/lt nanokristalin  $\text{SnO}_2$  içeren yukarıda bilgisi verilen süspansiyon seçilmiştir ve EPD biriktirme çalışmalarında bu süspansiyon sistemi kullanılmıştır.

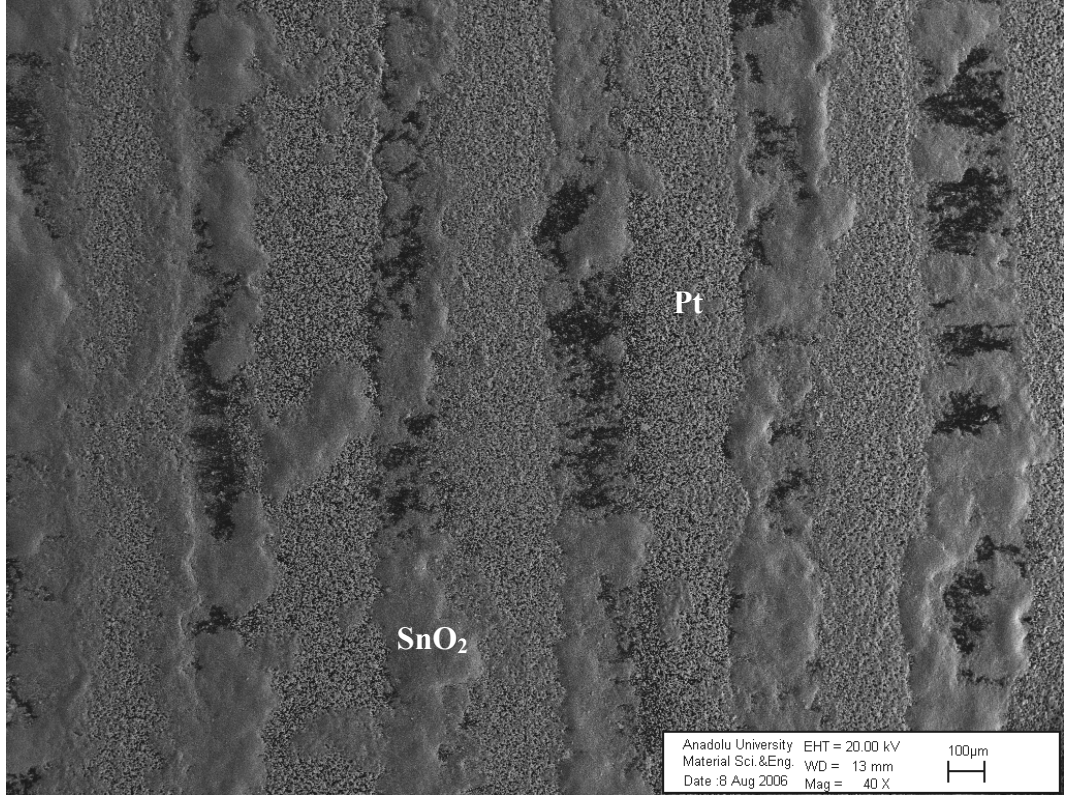
Bu aşamada kullanılan altlıklar daha öncede belirtildiği gibi tüm yüzeyi iletken hale getirilmiş olan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  altlık yerine üzerine elek baskı nitesi ile devre

imajının Pt pasta kullanılarak aktarıldığı gaz algılama çalışmalarında kullanılacak altlıklardır.

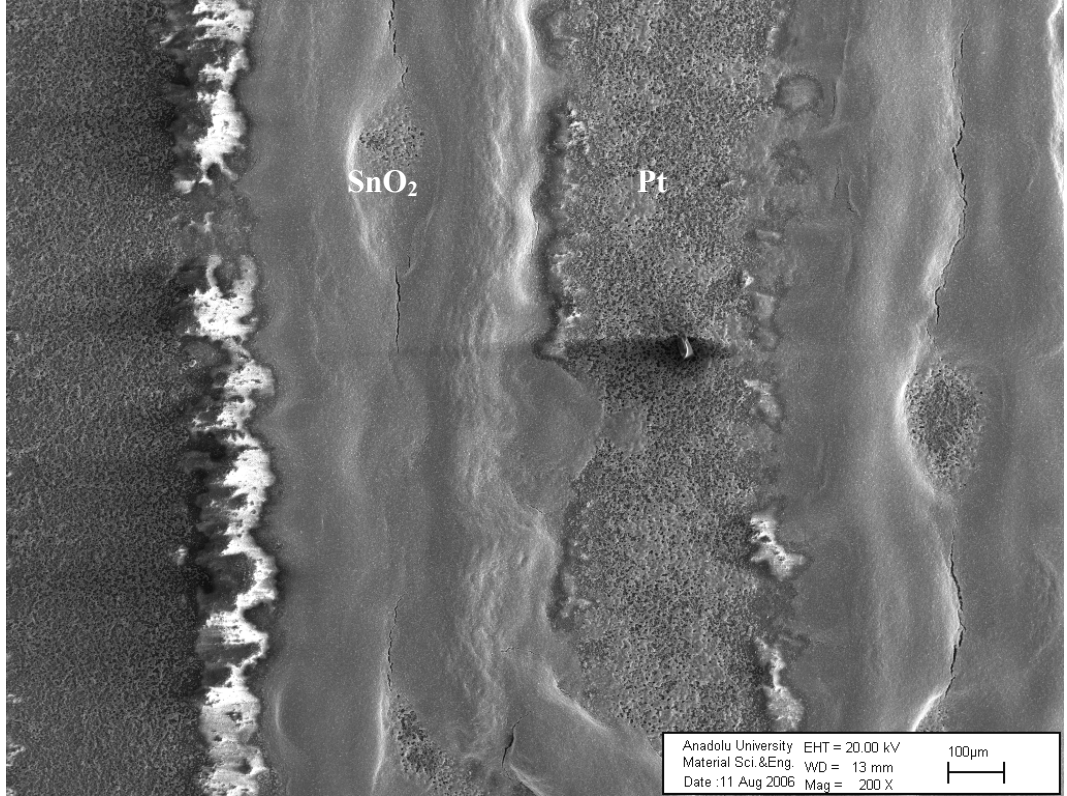
EPD kaplama çalışması sonucu en iyi kaplama elektrotlar arasında 1 cm mesafe var iken 60 sn süre boyunca uygulanan 150 V değerinde elde edildi. Bu kaplamalarda daha düşük sürede (50 sn) aynı değerlerde kaplama yapıldığında homojen kaplama elde edilememiştir. Ardından kaplama süresi arttırılarak (90 sn) yine homojen kaplama elde edildi tek fark yukarıdaki Tablo 5.3'te görüldüğü gibi daha kalın film tabakası şeklinde kaplama gerçekleşti. Kısa sürede istenilen özellikte kaplama elde edilememesinin sebebi süspansiyon içerisinde elektrotlar arasında partiküllerin göç edebilmesi için yeterli sürenin sağlanmaması olarak karşımıza çıkmaktadır. Uzun kaplama süresinde ise daha kalın film tabakasının sebebi SnO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin göçü ve yüzeye adsorbe olması için daha uzun süre aynı voltaj altında kaplama sürecinin gerçekleştirilmesidir. Ayrıca yapılan EPD kaplama deneyleri sonucunda yukarıdaki stereo mikroskop görüntüsünde anlaşılacağı üzere biriktirme iletken Pt üzerine değil Pt elektrotlar arasındaki yüzeye gerçekleşmektedir. Bunun açıklaması ortak elektrik alanı etkisidir. Her iki elektrotta oluşan elektrik alanı tam bu elektrotların arasında kesişmekte ve buradaki elektrik alanı diğer yerlere göre daha kuvvetli olduğundan partiküller bu bölgeye göç etmektedirler, yapılan taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışması kaplama sonrası platinyum (Pt) ve SnO<sub>2</sub> bölgelerini göstermektedir (Şekil 5.14-5.16).

**Tablo 5.3.** Çeşitli voltaj ve sürelerde EPD biriktirme öncesi ve sonrası ağırlık değişimi tablosu

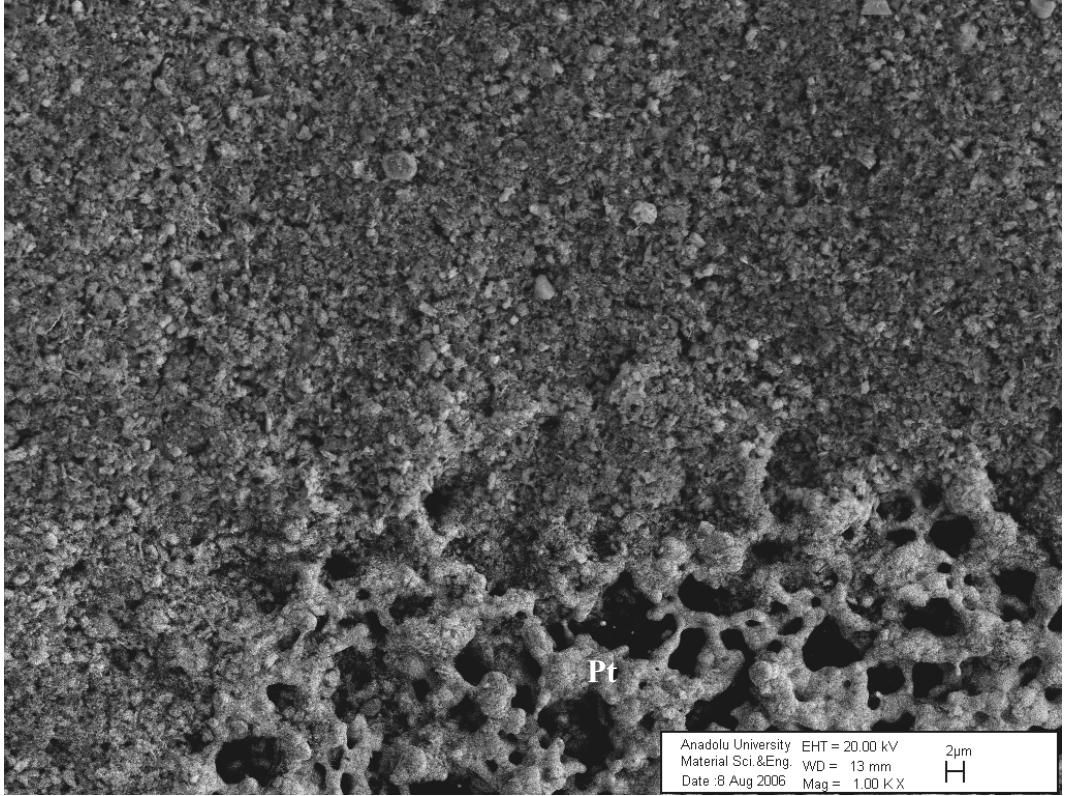
	<b>İlk Ağırlık</b>	<b>Kuruma Sonrası</b>	<b>Kaplama Ağ.</b>
<b>50 V 60 sn</b>	0,5049 gr	0,5067 gr	0,0018 gr
<b>100 V 60sn</b>	0,5005 gr	0,5074 gr	0,0069 gr
<b>150 V 15 sn</b>	0,5055 gr	0,5062 gr	0,0007 gr
<b>150 V 60sn</b>	0,2860 gr	0,2949 gr	0,0089 gr
<b>150 V 60sn</b>	0,2962 gr	0,5050 gr	0,0068 gr
<b>150 V 90 sn</b>	0,2892 gr	0,5095 gr	0,0201 gr



Şekil 5.14. Baskı devre işlenmiş Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO<sub>2</sub> kaplanması sonrası sinterlenmemiş yapının SEM görüntüsü

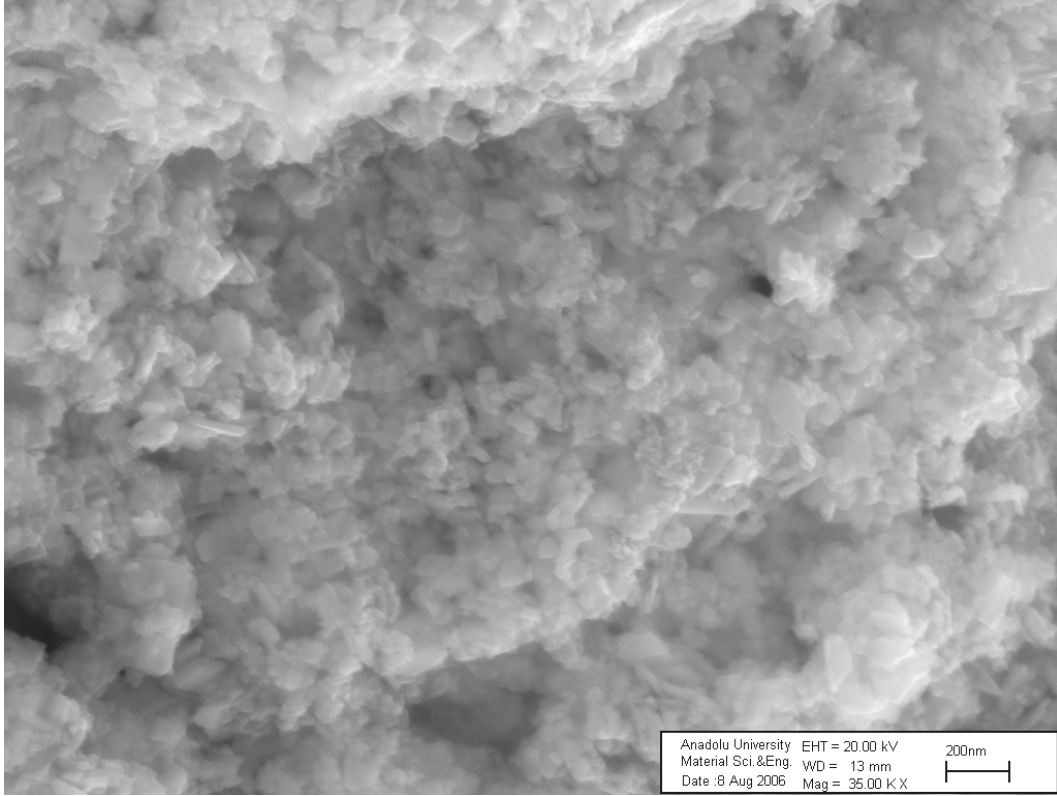


Şekil 5.15. Baskı devre işlenmiş Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO<sub>2</sub> kaplanması sonrası 600 °C’de sinterlenmiş yapının SEM görüntüsü

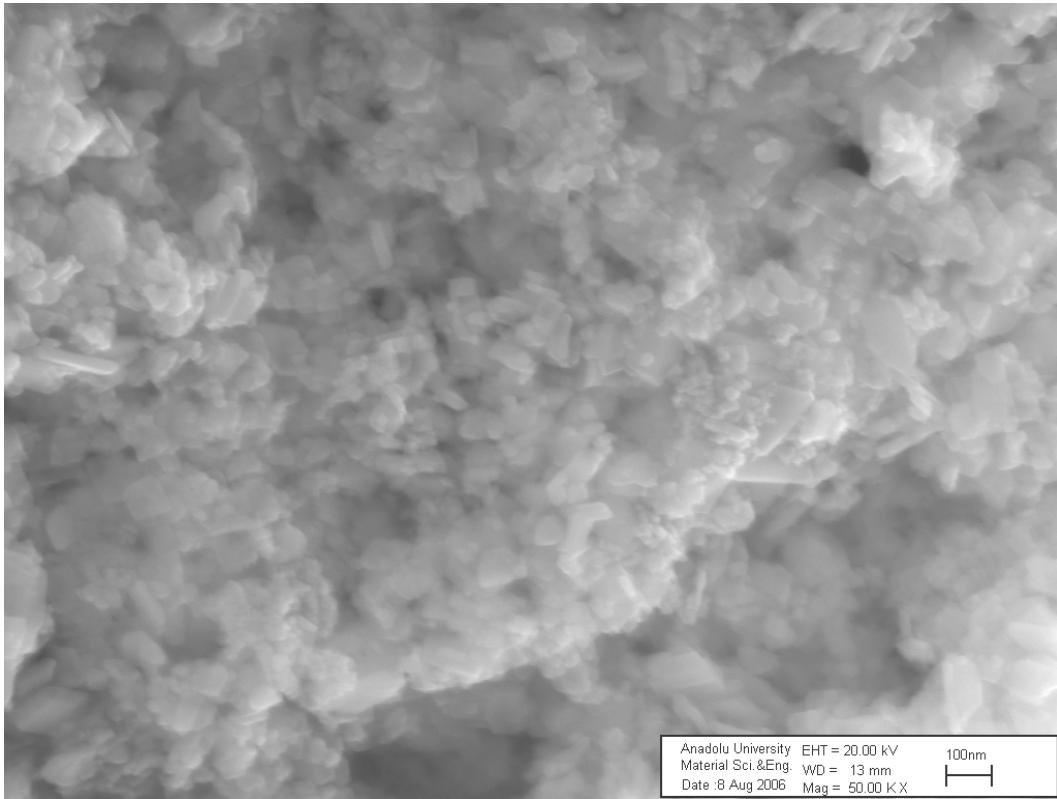


**Şekil 5.16.** Baskı devre işlenmiş  $Al_2O_3$  altlık üzerine EPD biriktirme ile  $SnO_2$  kaplanması sonrası sinterlenmemiş yapının 1000 büyütmede SEM görüntüsü

Sinterleme öncesi yapılan SEM çalışması EPD biriktirme sürecinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir (Şekil 5.17-5.18). Elde edilen görüntüler yapının nanometre boyutunda porlar içeren 60 nm civarında nanopartiküllerden oluşan kaplamanın gerçekleştirildiğini göstermektedir.



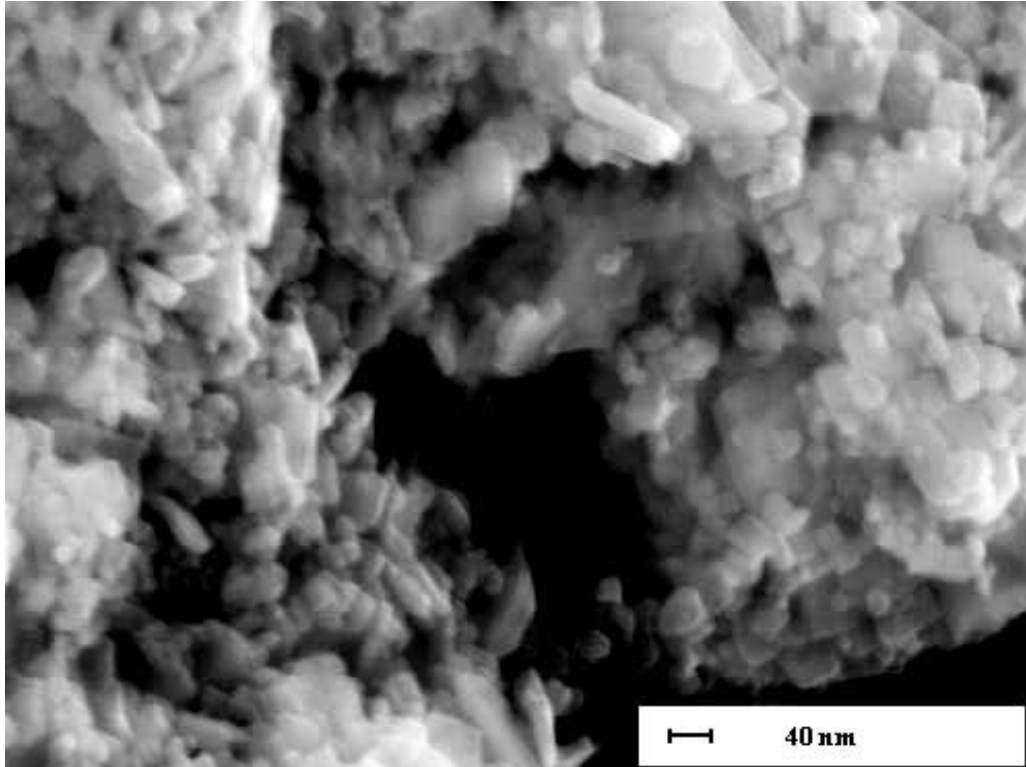
**Şekil 5.17.** Baskı devre işlenmiş Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO<sub>2</sub> kaplanması sonrası sinterlenmemiş SEM görüntüsü



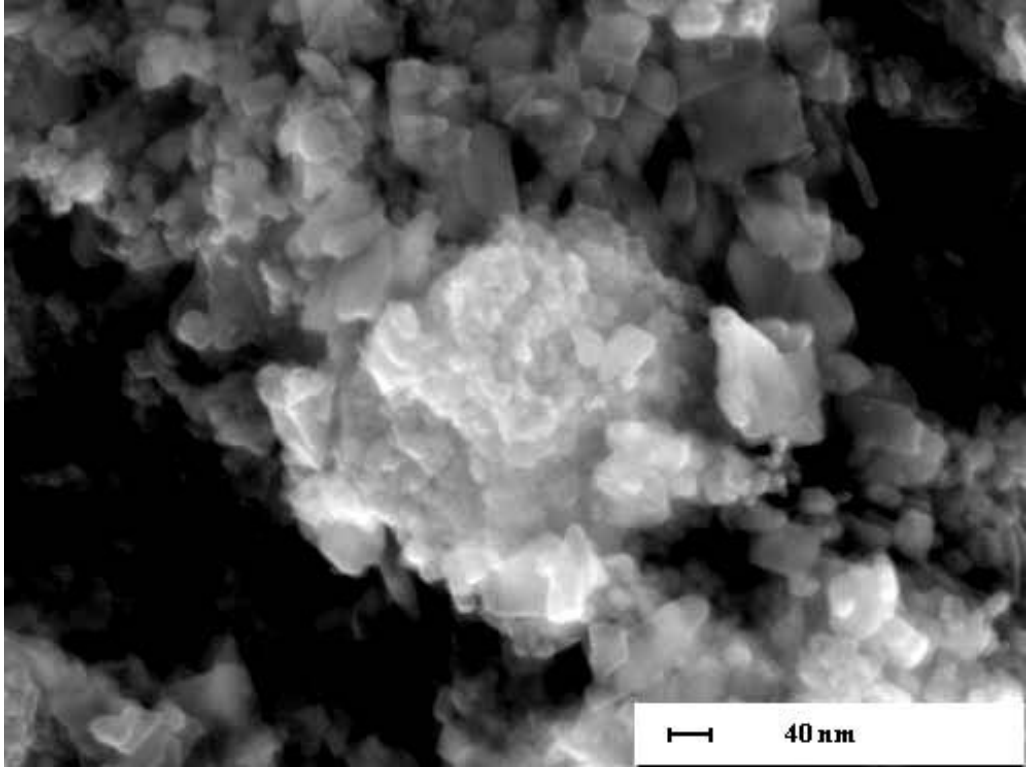
**Şekil 5.18.** Baskı devre işlenmiş Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO<sub>2</sub> kaplanması sonrası sinterlenmemiş yapının SEM görüntüsü

### 5.3. Sinterleme Çalışmaları

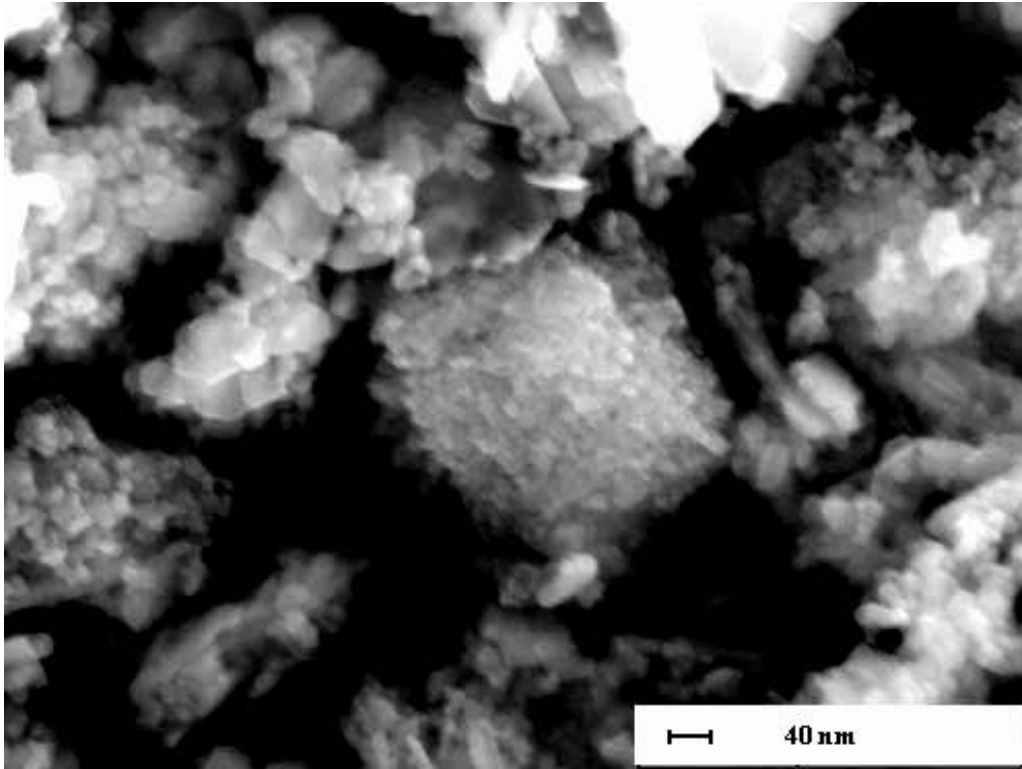
Elektroforez kaplamanında etkisi olarak taneler arasında bir bağ oluştuğu bilinsede bu bağı kuvvetlendirmek için ve mekanik etkilere karşı dayanımı arttırmak yönünde ısıtım işlemi çalışmaları yapıldı. Protherm PLF 150/5 fırın ile yapılan ısıtım işlemi öncesi ve sonrasında alınan SEM görüntüleri karşılaştırıldığında (Şekil 5.19-5.23) tane büyümesinin olmadığı görülmektedir. Her ne kadar ortalama tane boyutu 60 nm civarında olsada daha küçük tanelerde sistemde bulunmaktadır. SnO<sub>2</sub> nanokristallerinde 500°C üzerinde bu taneler arasında oluşan, yoğunlaşmayı arttıran mekanizmaların aktif hale gelmesiyle partiküller arası bağı kuvvetlenmesi söz konusudur[35]. Partiküllerin tane boyutunun küçük olması dolayısıyla yüzey enerjilerinin yüksek olması sayesinde 600°C sıcaklığın istenilen etki için yeterli olduğu belirlenmiştir. Daha yüksek süre ve sıcaklığın tane büyümesine neden olacağı bilinmektedir. 600°C sıcaklıkta 15 dakika süre boyunca sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde nanokristallerin biraraya gelerek topaklaştığı yani boyun oluşumu görülmektedir (Şekil 23). Yapılan ısıtım işlemi ile tanelerin boyun oluşturduğunu ve kaplamanın mekanik etkilere karşı daha dayanıklı hale geldiğini göstermektedir.



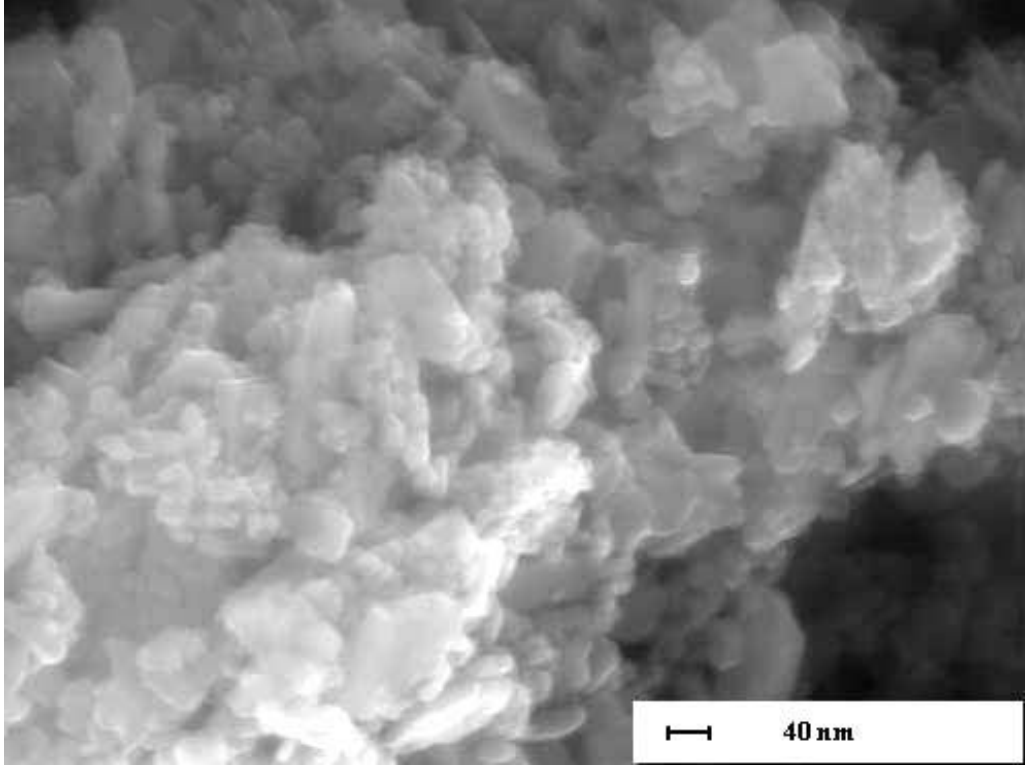
Şekil 5.19. Sinterlenmemiş, 200 V 120 saniye EPD 20 yöntemi ile kaplanmış yüzeydeki MTI SnO<sub>2</sub> nanokristallerinin SEM görüntüleri



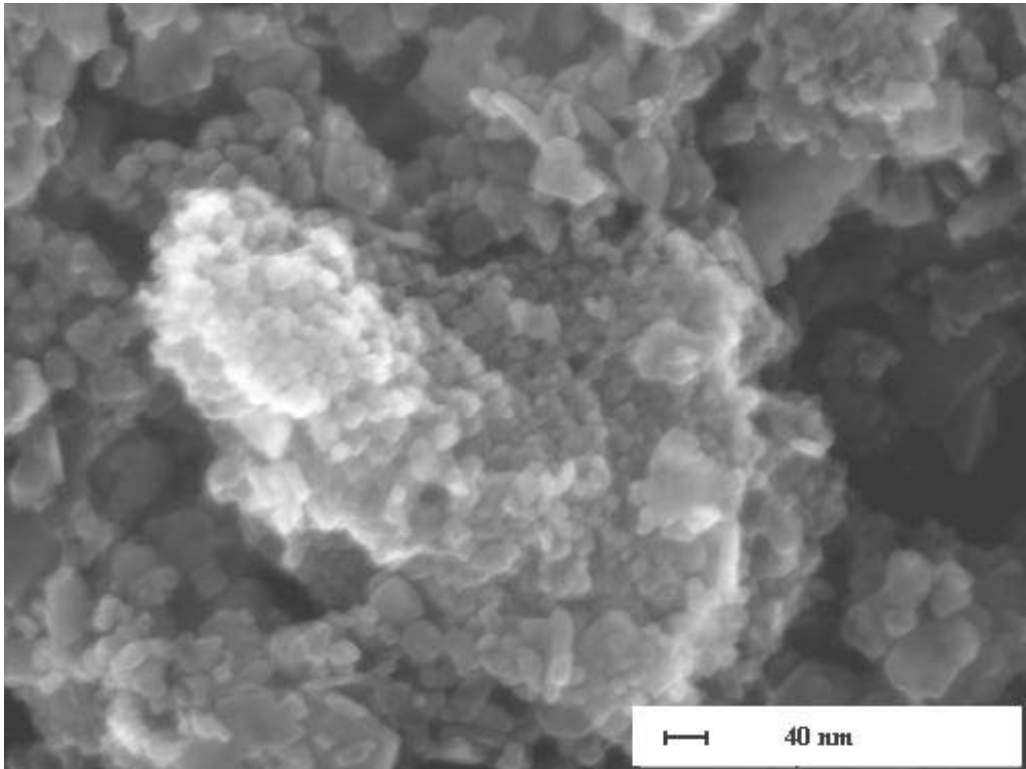
Şekil 5.20. 400°C 15 dak. sinterlenmiş 200 V 120 saniye EPD 20 yöntemi ile kaplanmış yüzeydeki MTI SnO<sub>2</sub> nanokristallerinin SEM görüntüleri



Şekil 5.21. 500°C 15 dak. sinterlenmiş 200 V 120 saniye EPD 20 yöntemi ile kaplanmış yüzeydeki MTI SnO<sub>2</sub> nanokristallerinin SEM görüntüleri

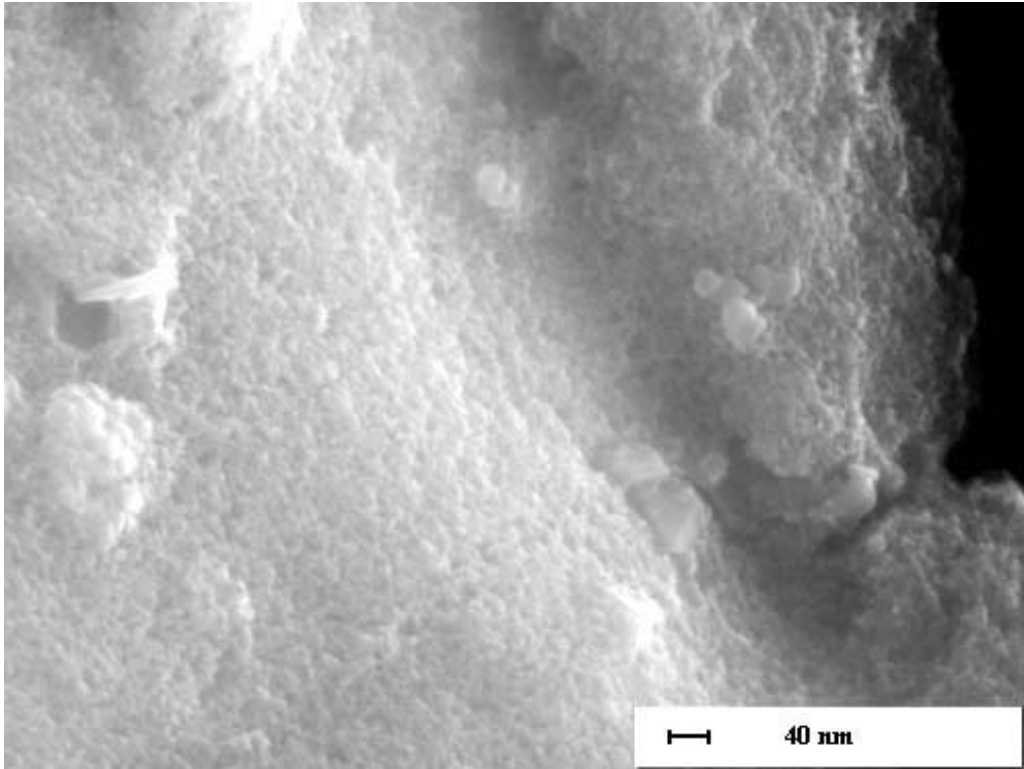


Şekil 5.22. 500°C 15 dak. sinterlenmiş 200 V 120 saniye EPD 20 yöntemi ile kaplanmış yüzeydeki MTI SnO<sub>2</sub> nanokristallerinin SEM görüntüleri

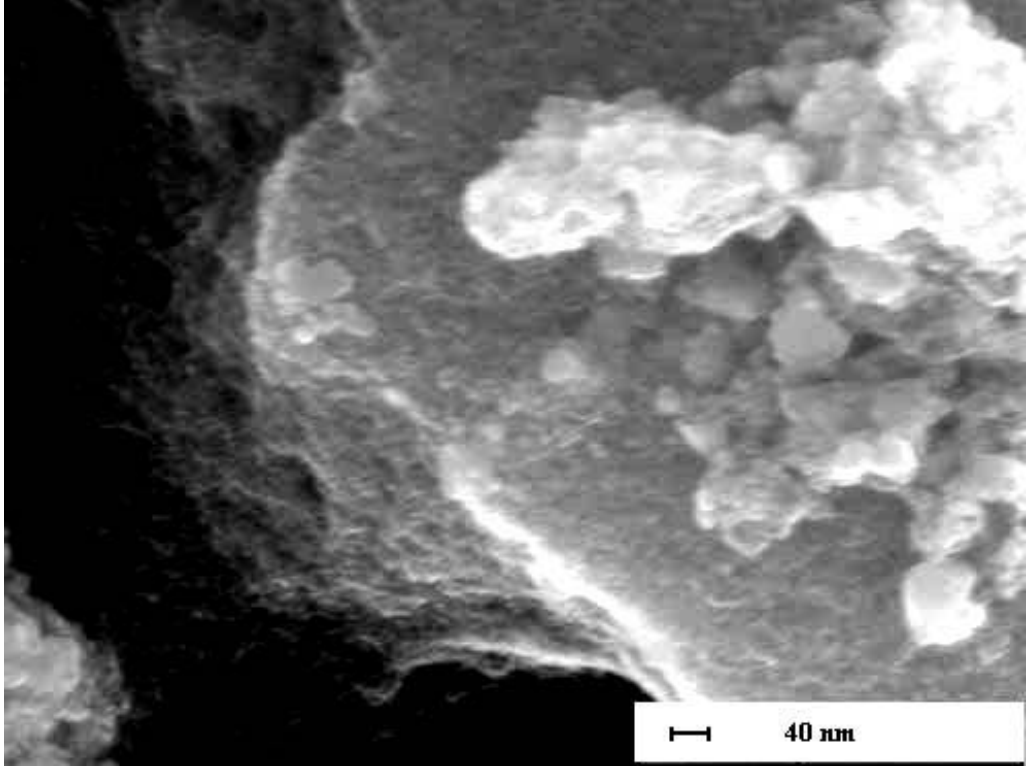


Şekil 5.23. 600°C 15 dak. sinterlenmiş 200 V 120 saniye EPD 20 yöntemi ile kaplanmış yüzeydeki MTI SnO<sub>2</sub> nanokristallerinin SEM görüntüleri

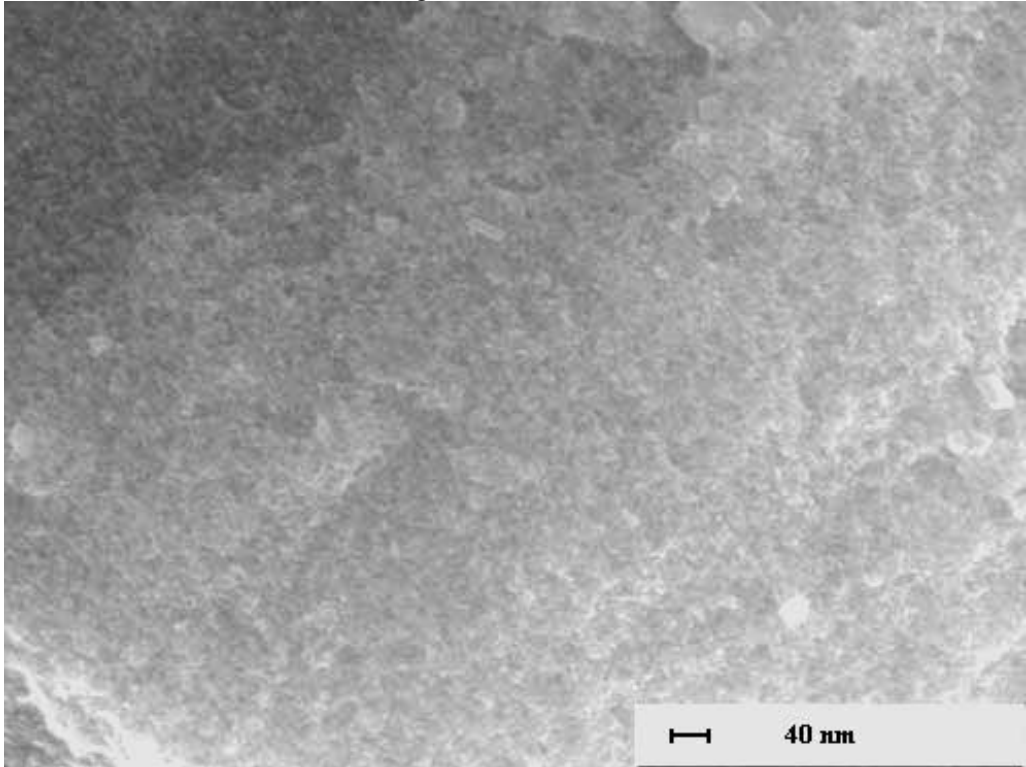
Hidrotermal yöntem ile üretilen SnO<sub>2</sub> nanokristalin tozunda MTI tozunda da olduğu gibi sinterleme sıcaklığı ile tane büyümesi gözlemlenmemektedir bu sonuçta yüksek yüzey alanı eldesi için gerekli bir özelliktir. Yine diğer nanokristalin partiküllerle yapılan EPD kaplamada olduğu gibi amaç Pt yüzeye yapışan, mekanik etkilere karşı dayanımı olan ve olabildiğince küçük tanelerden oluşan kaplamadır. SEM görüntülerinden (Şekil 5.24-5.28) tanelerin BET analizini doğrular nitelikte yaklaşık 6 nm civarında olduğu görülmektedir. Sinterleme sıcaklığının arttırılması ile referansı doğrular nitelikte 500°C’de ve özellikle 600°C’de taneler arasında boyun oluşumu benzer birleşmeler olduğu görülmektedir. Buda sinterleme sıcaklığının ve süresinin istenilen özellikler için optimum olduğu değeri işaret etmektedir.



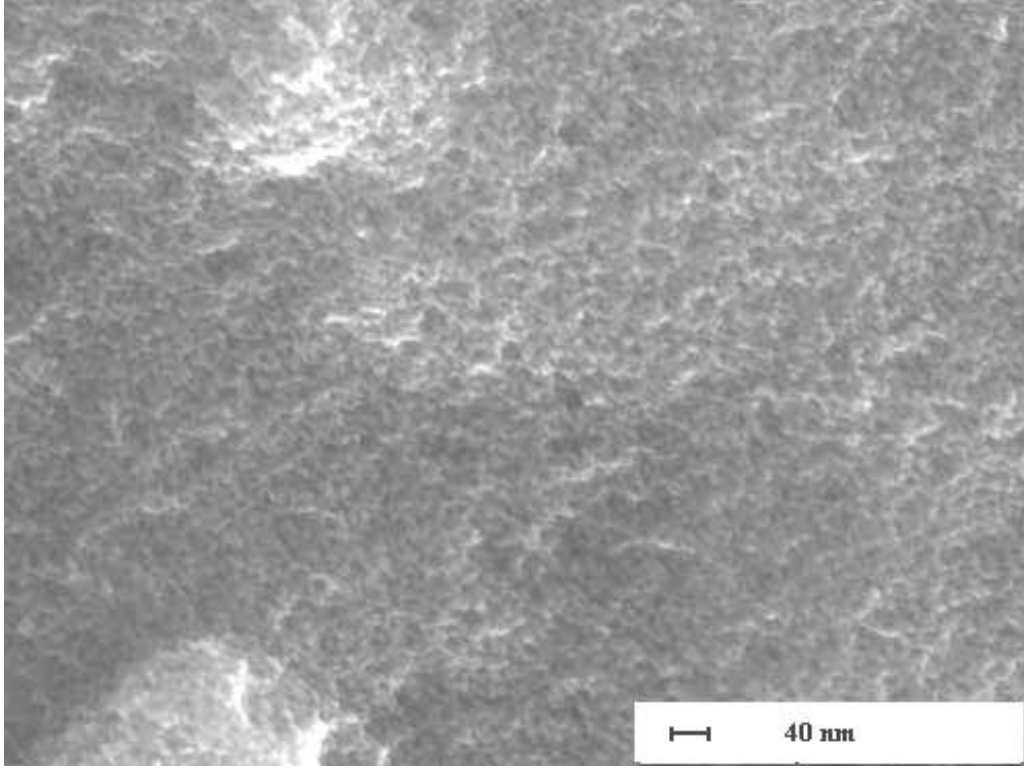
**Şekil 5.24.** Hidrotermal yöntem ile üretilmiş SnO<sub>2</sub> tozu kullanılarak 50 V 60 saniye EPD yöntemi ile kaplama sonucu elde edilen sinterlenmemiş yüzeydeki SnO<sub>2</sub> nanokristallerin SEM görüntüleri



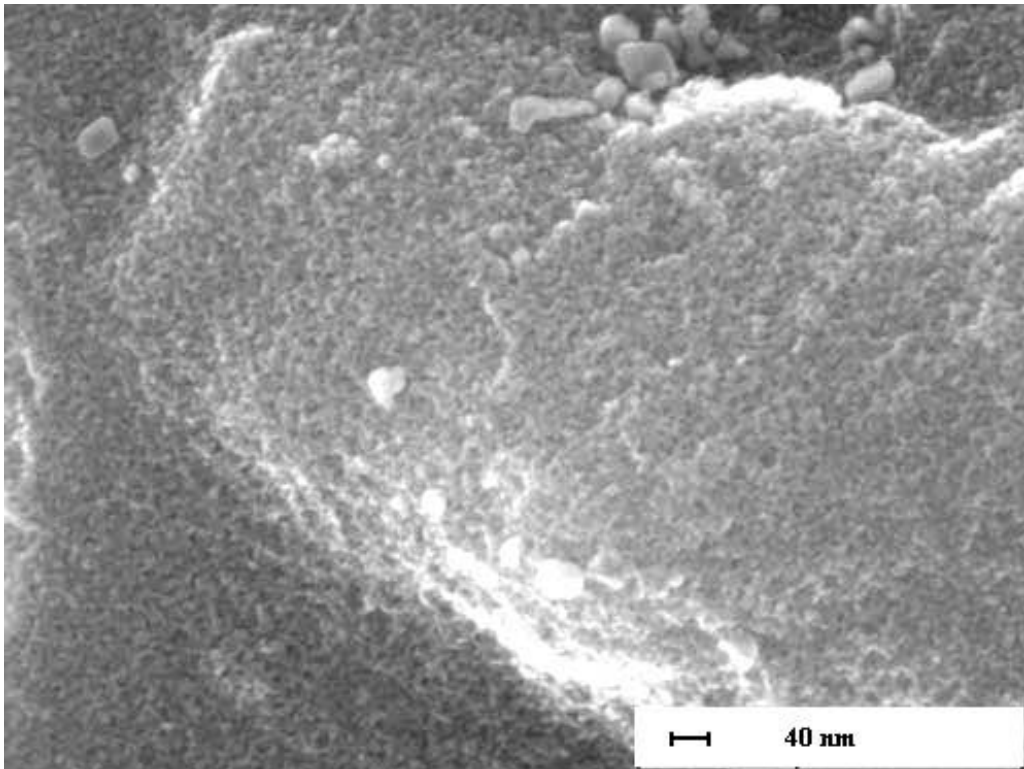
**Şekil 5.25.** Hidrotermal yöntem ile üretilmiş SnO<sub>2</sub> tozu kullanılarak 50 V 60 saniye EPD yöntemi ile kaplama sonucu elde edilen 400°C 15 dakika süre boyunca sinterlenen, yüzeydeki SnO<sub>2</sub> nanokristallerin SEM görüntüleri



**Şekil 5.26.** Hidrotermal yöntem ile üretilmiş SnO<sub>2</sub> tozu kullanılarak 50 V 60 saniye EPD yöntemi ile kaplama sonucu elde edilen 500°C 15 dakika süre boyunca sinterlenen yüzeydeki SnO<sub>2</sub> nanokristallerin SEM görüntüleri



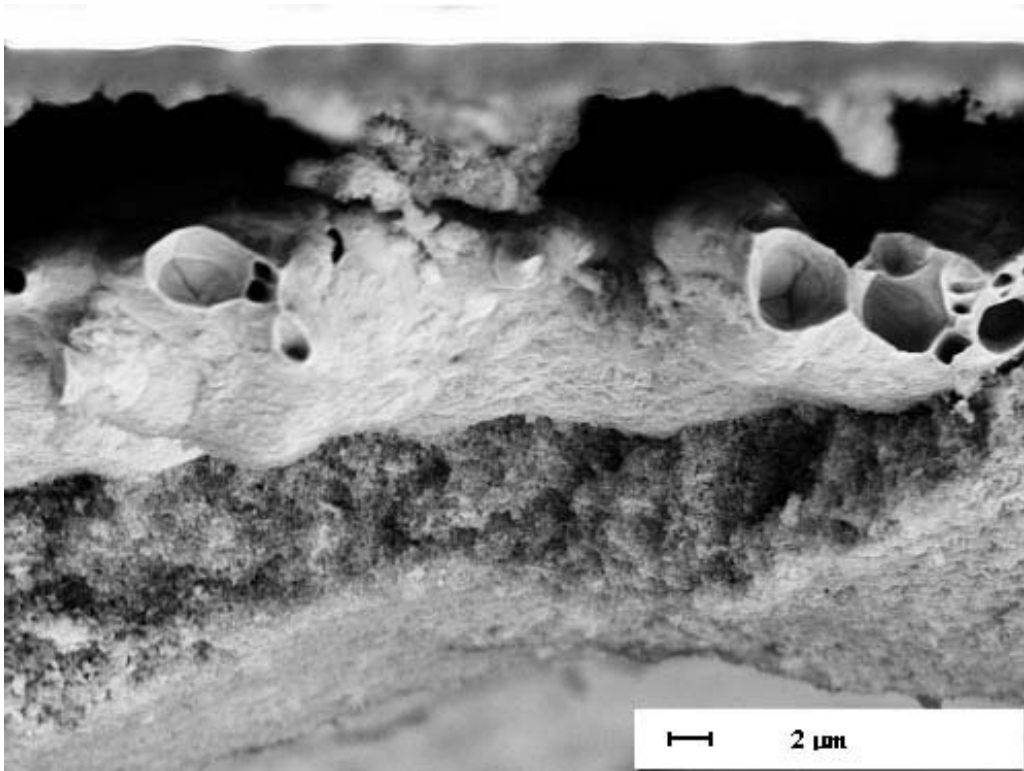
**Şekil 5.27.** Hidrotermal yöntem ile üretilmiş SnO<sub>2</sub> tozu kullanılarak 50 V 60 saniye EPD yöntemi ile kaplama sonucu elde edilen 500°C 15 dakika süre boyunca sinterlenen yüzeydeki SnO<sub>2</sub> nanokristallerin SEM görüntüleri



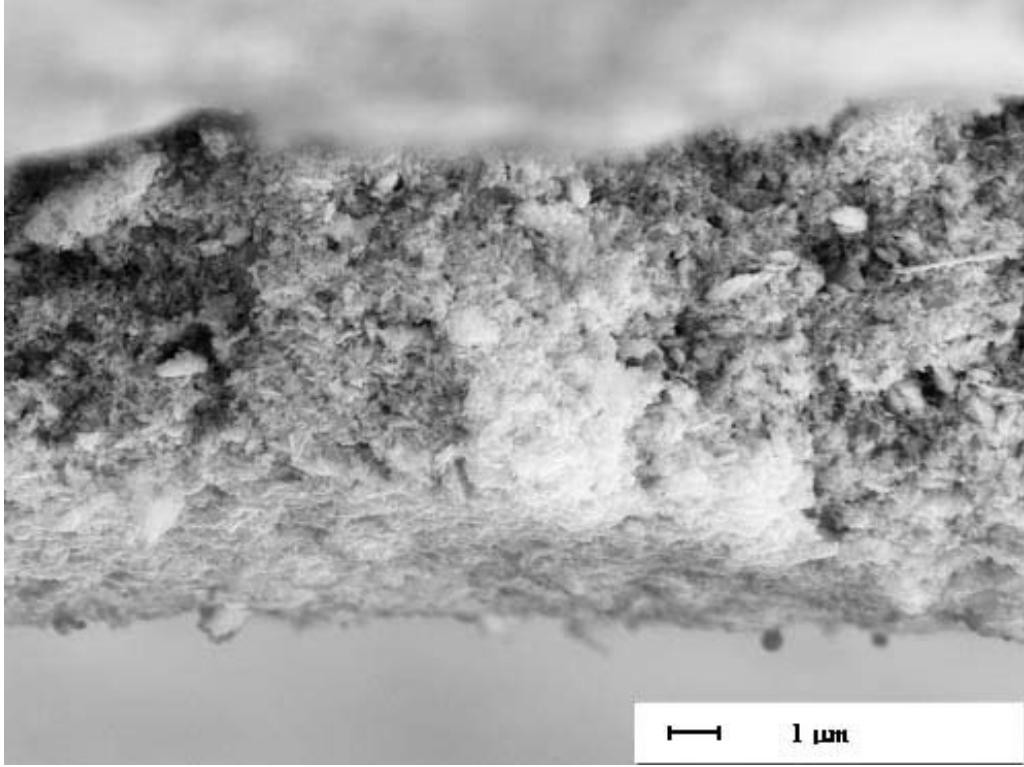
**Şekil 5.28.** Hidrotermal yöntem ile üretilmiş SnO<sub>2</sub> tozu kullanılarak 50 V 60 saniye EPD yöntemi ile kaplama sonucu elde edilen 600°C 15 dakika süre boyunca sinterlenen yüzeydeki SnO<sub>2</sub> nanokristallerin SEM görüntüleri

#### 5.4. Kaplama Kalınlığı Çalışmaları

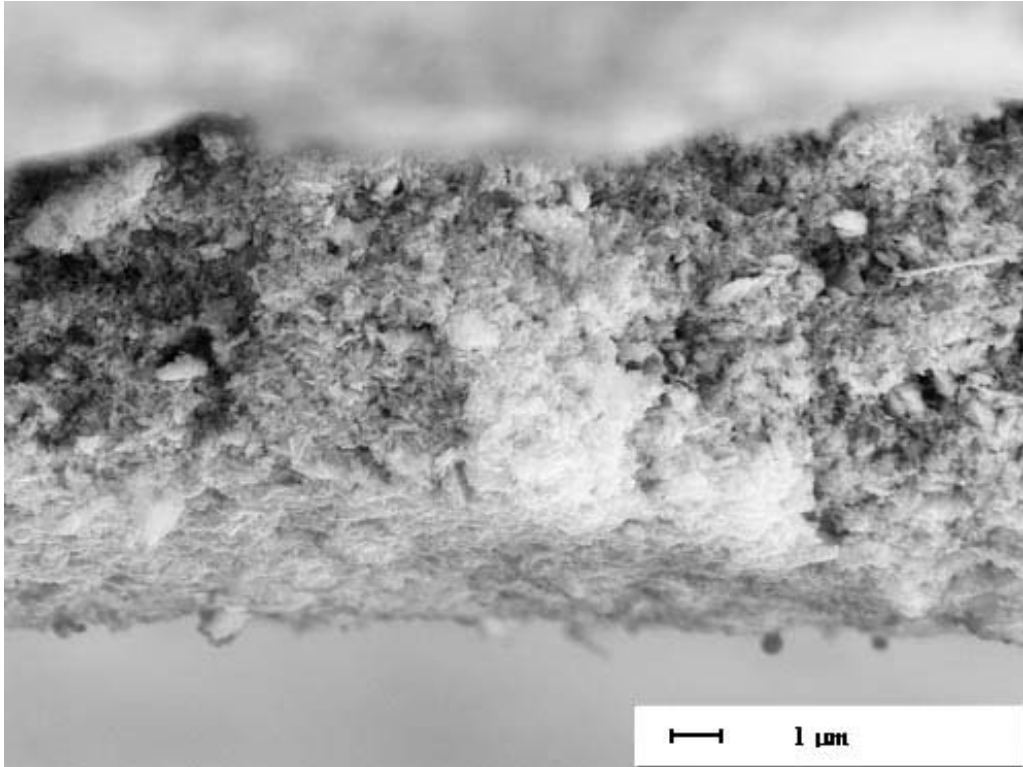
Kaplama çalışmaları ile homojen bir kaplama hedeflenmiştir. MTI tozu ile yapılan kaplamada elde edilen sonuç; yoğunluğu daha düşük bir kaplama olduğu büyük gözeneklerden anlaşılmaktadır (Şekil 5.29). SEM görüntüsü en üstte alumina tabaka, altında Pt tabaka ve en altta SnO<sub>2</sub> kaplama görülecek şekilde altlık baş aşağı çevrilerek alınmıştır (Şekil 5.29-5.31). Kaplamadaki büyük gözeneklerin avantajı daha fazla nanokristalin partikülün ortam atmosferi ile nano yüzeyli ve mezo/makroporlu yapı sayesinde teması ve bunun sonucunda gaz sensörü gibi uygulamalarda verimliliğin artırılmasıdır. Elde edilen yapının sensör uygulamalarında kullanılabilirliği bu özellikten dolayı ortaya çıkmaktadır. Ayrıca kaplama kalınlığı EPD sürecindeki parametrelerle oynanması ile değişik kalınlıklarda olacak şekilde biriktirme yapılabilir buda gaz sensörünün istenilen gaz türünün algılanmasında optimize edilerek sensörün hassasiyetinin artırılmasında kullanılabilir bir parametre olarak avantaj sağlamaktadır. Örnek bir kaplamanın yan kesit görüntüleri çeşitli büyütmelerde aşağıda görülmektedir. Kaplama kalınlığının 2-5 µm civarında olduğu görülmektedir.



Şekil 5.29. MTI tozu ile hazırlanan süspansiyon kullanılarak elde edilen 200 V 120 saniye EPD kaplama sonrası altlığın 2500 büyütme yan kesit SEM görüntüsü

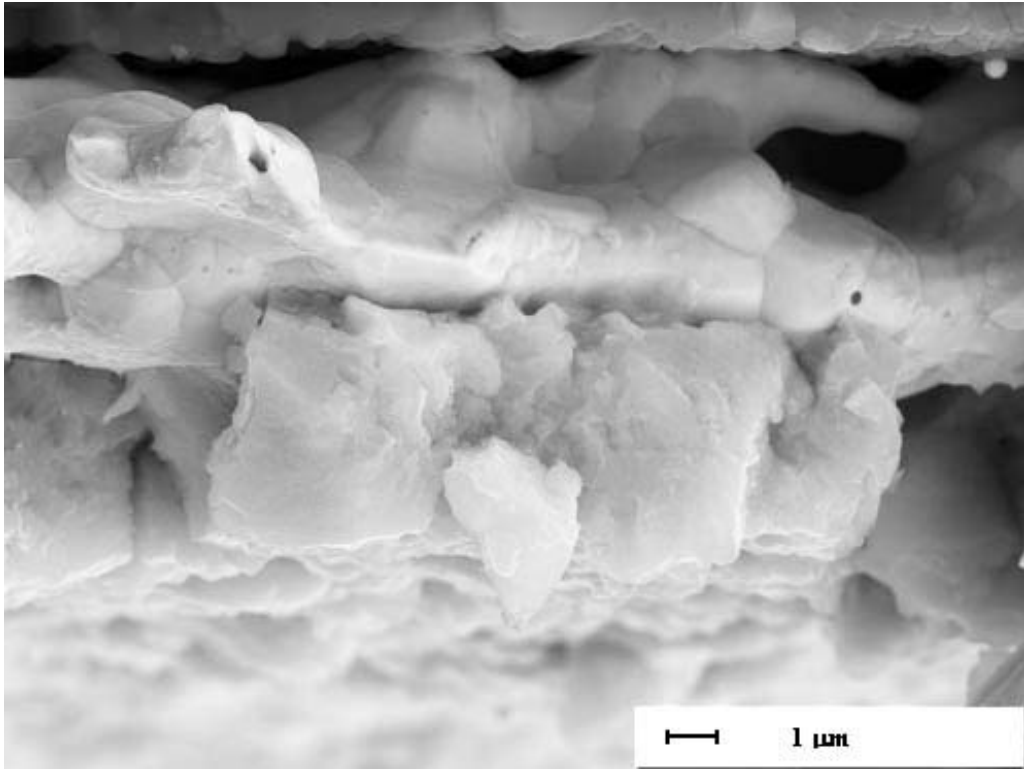


**Şekil 5.30.** MTI tozu ile hazırlanan süspansiyon kullanılarak elde edilen 200 V 120 saniye EPD kaplama sonrası altlığın 5000 büyütme yan kesit SEM görüntüsü

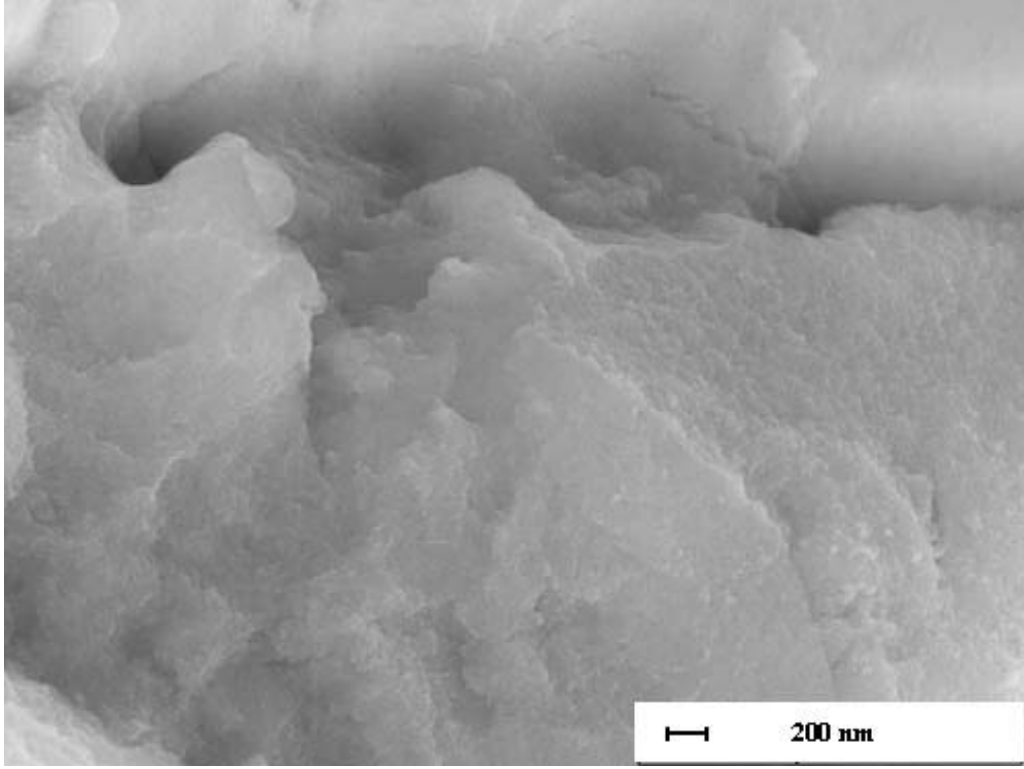


**Şekil 5.31.** MTI tozu ile hazırlanan süspansiyon kullanılarak elde edilen 200 V 120 saniye EPD kaplama sonrası altlığın 6000 büyütme yan kesit SEM görüntüsü

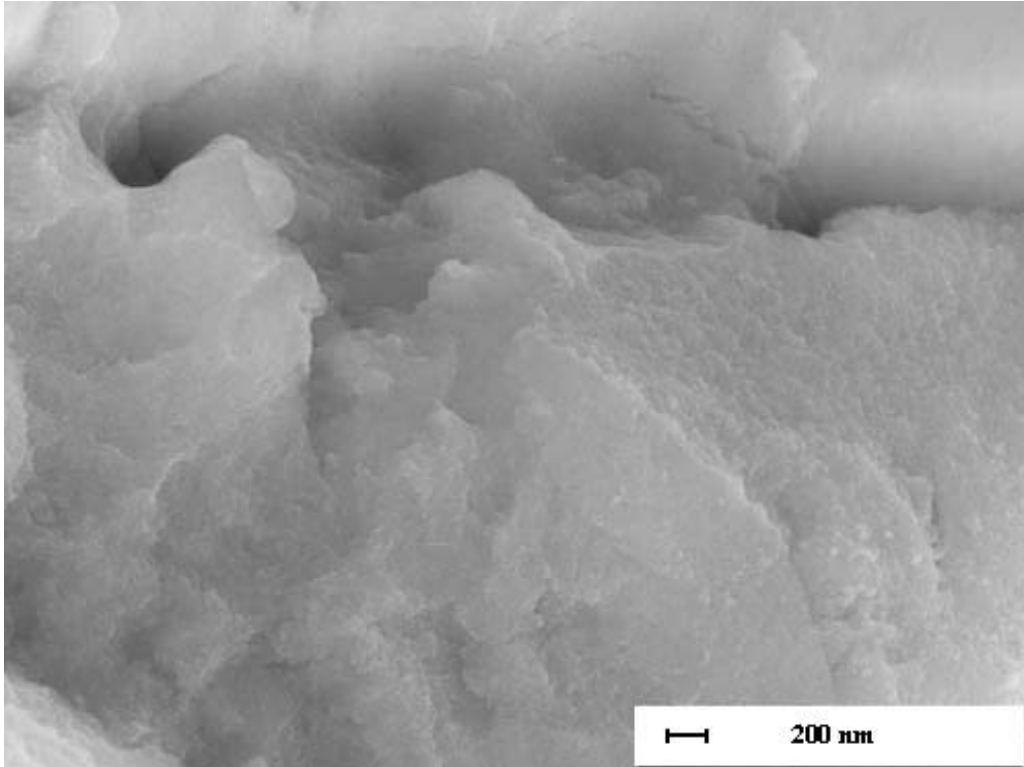
Hidrotermal yöntem ile elde edilen kaplamada ise toz tane boyutu çok daha küçük ve tane boyut dağılımının çok daha dar olmasının etkisi olarak daha yoğun ve daha küçük gözeneklere sahip bir kaplama alttaki Şekil 5.32-5.34'te görüldüğü gibi elde edilmiştir. Yukarıdaki farklı toz ile yapılan SEM analizinde olduğu gibi numune baş aşağı olacak şekilde taramalı elektron mikroskobuna yerleştirilmiştir. 200 V 120 saniye yerine 50 V 60 saniye değerlerinde çok daha düşük kaplama voltajı ve süresi uygulanmasına rağmen elde edilen kaplama kalınlığı diğer kaplama gibi 2-5  $\mu\text{m}$  civarındadır. Buda elektroforez kaplama esnasında uygulanan kaplama voltajı, süresi gibi özelliklerin yanısıra kaplamada kullanılan nanokristalin partiküllerin boyuta bağlı olarak elektroforetik mobilitenin değişimi ile benzer kalınlıkta kaplamanın farklı parametrelerle elde edilebileceğini göstermektedir. Kaplama yoğunluğu daha yüksek olmakla birlikte yapının daha düşük boyutlu gözeneklerden meydana geldiği görülmektedir.



**Şekil 5.32.** Hidrotermal yöntem üretilmiş  $\text{SnO}_2$  ile hazırlanan süspansiyon kullanılarak elde edilen 50 V60 saniye EPD kaplama sonrası altlığın 5500 büyütme yan kesit SEM görüntüsü



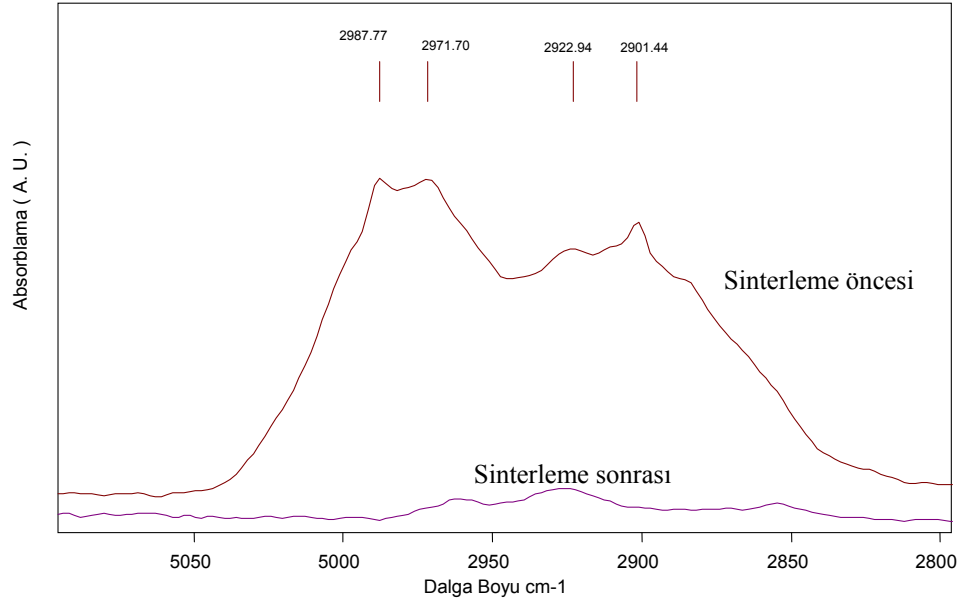
**Şekil 5.33.** Hidrotermal yöntem üretilmiş SnO<sub>2</sub> ile hazırlanan süspansiyon kullanılarak elde edilen 50 V60 saniye EPD kaplama sonrası altlığın 22000 büyütme yan kesit SEM görüntüsü



**Şekil 5.34.** Hidrotermal yöntem üretilmiş SnO<sub>2</sub> ile hazırlanan süspansiyon kullanılarak elde edilen 50 V60 saniye EPD kaplama sonrası altlığın 22000 büyütme yan kesit SEM görüntüsü

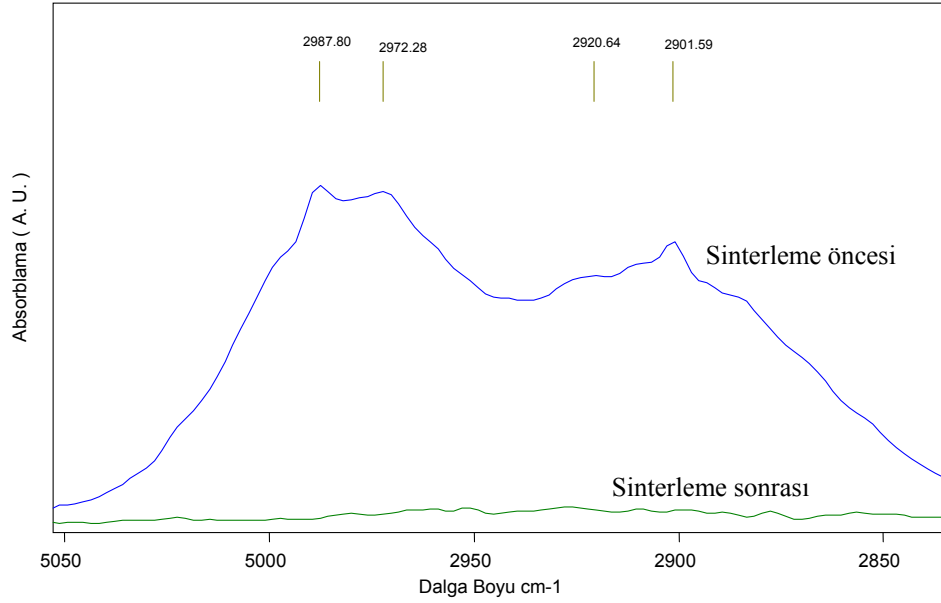
## 5.5. FTIR Çalışması

Bilindiği gibi sensörlerde çok az miktarda olabilecek safsızlıkla hassasiyet, algılama, doğruluk ve tepki süresi gibi özellikler değiştiğinden içerdiği empürite çok önemlidir. Bu yüzden sinterleme sonrası üründe kontrolsüz bir safsızlığın olması istenmez bunu önlemek amacıyla süreç esnasında ilave edilen iyodinin uzaklaştırılıp uzaklaştırılmadığı önem kazanmaktadır. Partikül yüzeyindeki bu özelliğin incelenmesi için FTIR analizi ATR aparatı kullanılarak yapılmıştır. FTIR analizinde iyodinin yapıda olup olmaması iyodinin suyu tutma özelliğinin analizi ile gerçekleştirildi [36]. Aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi sinterleme öncesi görülen OH bağı gösteren FTIR dalgaboyu pikleri sinterleme sonrası gözlenmemektedir (Şekil 5.35). İyodinin 200°C civarındaki buharlaşma sıcaklığı ve bu şekil düşünüldüğünde sistemde iyodin kalmadığı sonucu ortaya çıkmaktadır. Elde edilen sonuç bir kez daha sistemin gaz sensörü uygulamalarında kullanılabilceğini doğrular niteliktedir.



**Şekil 5.35.** MTI SnO<sub>2</sub> nano boyutlu tozu dağıtılarak hazırlanan süspansiyon kullanılarak elde edilen EPD kaplamanın sinterleme öncesi ve sinterleme sonrası FTIR (ATR ile) analiz sonucu

Yukarıdaki şekildeki gibi benzer sonuç hidrotermal yöntem ile üretilmiş olan SnO<sub>2</sub> nanokristalin partikülleri içinde geçerlidir. Aşağıdaki şekilden anlaşılacağı üzere iyodinin sinterleme sonrası uzaklaştırıldığı görülmektedir (Şekil 5.36). MTI tozu gibi bu tozda sensör uygulamasında kullanılacak safsızlıkta olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır.

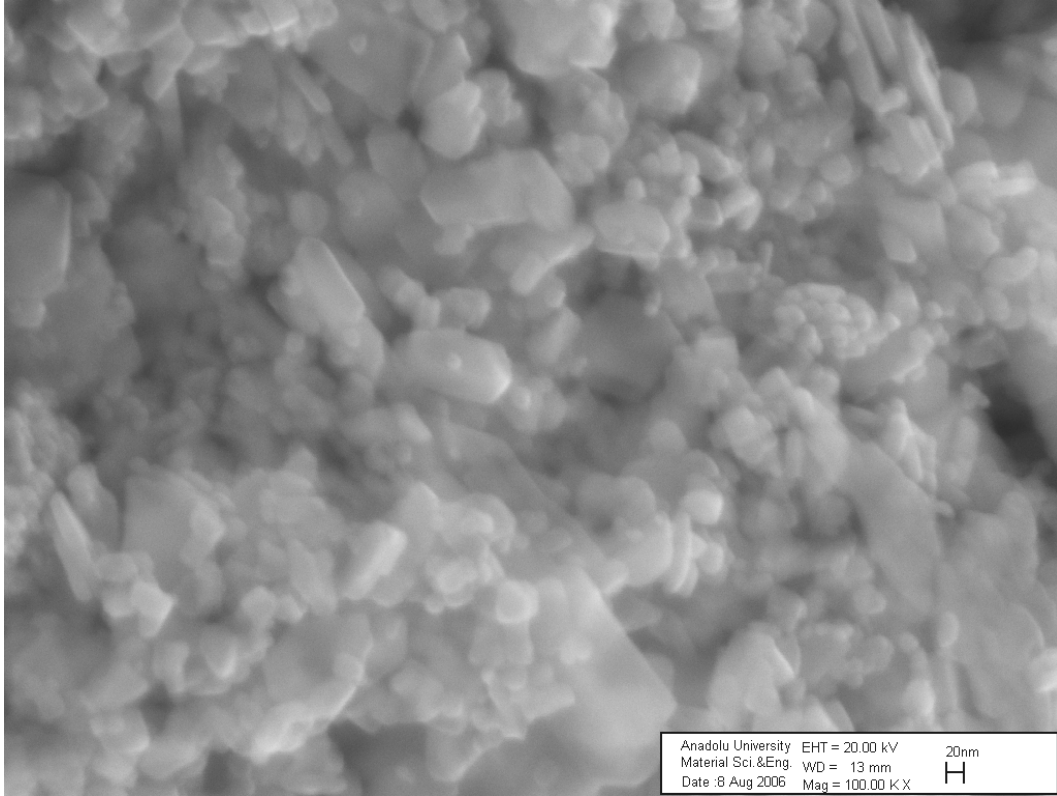


**Şekil 5.36.** Hidrotermal yöntem ile üretilmiş SnO<sub>2</sub> nano boyutlu tozu dağıtılarak hazırlanan süspansiyon kullanılarak elde edilen EPD kaplamanın sinterleme öncesi ve sinterleme sonrası FTIR (ATR ile) analiz sonucu

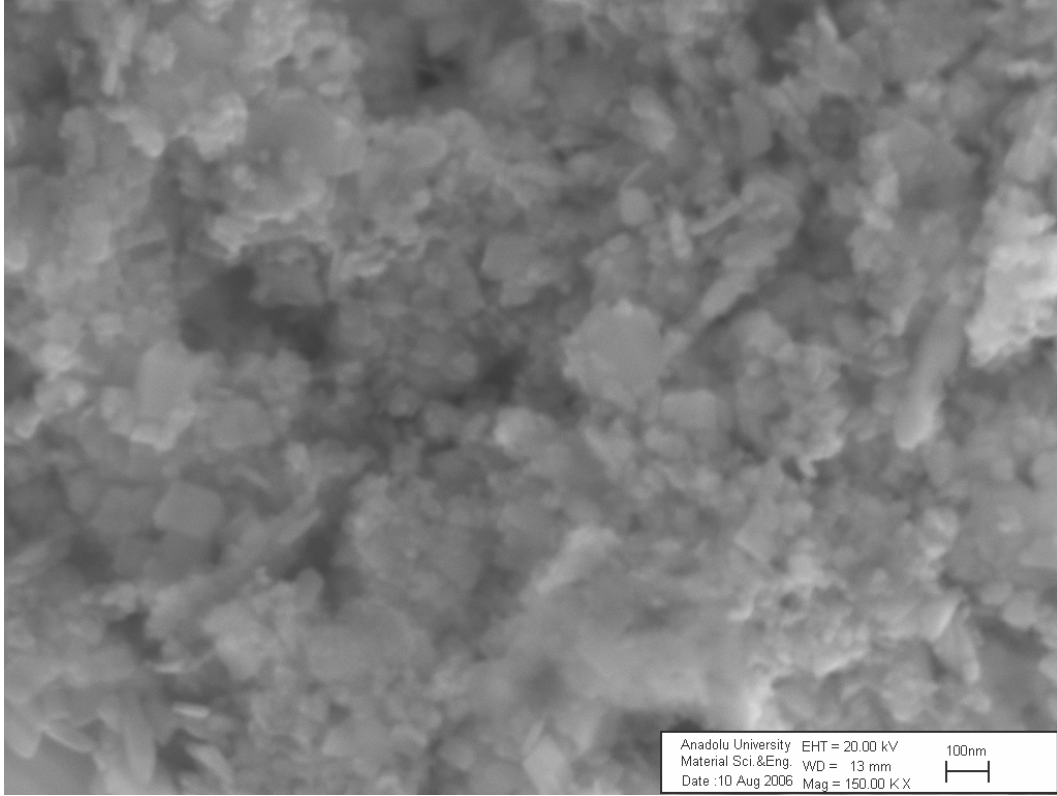
## 5.6. İnterdijital Elektrotların Elektroforez Kaplama Sonrası Sinterleme Çalışmaları

Sinterleme çalışmalarının diğer aşamasında 4. bölümde anlatılan baskı devre çalışmaları sonrası yapılmıştır. 400°C, 500°C, 600°C ve 700°C sıcaklıklarında 15 dakika süre ile EPD yöntemi ile kaplanan altlıklara ısıl işlem uygulanması şeklinde gerçekleştirilmiştir. 4. bölümde belirtildiği gibi amaç nanokristalin partiküllerin tane boyutunun değişmediği ve boyun oluşumunun sağlanıp yapının bağlarının kuvvetlendirildiği parametrelerin belirlenmesidir. Elde edilen görüntülere bakıldığında 400°C’de nanopartiküllerin boyun oluşturarak bir araya

gelme eğilimleri görülmemektedir (Şekil 5.37-5.38). Gözenek boyutuna bakıldığında yaklaşık 30 nm çapındaki gözeneklerin yoğun olduğu ayrıca 250 nm çapındaki gözeneklerde seyrek olarak bulunmaktadır. Nanokristalin partiküllerin şekli tam küresel olmamakla birlikte çoğunlukla küresel benzeri ve yuvarlak köşelidir.

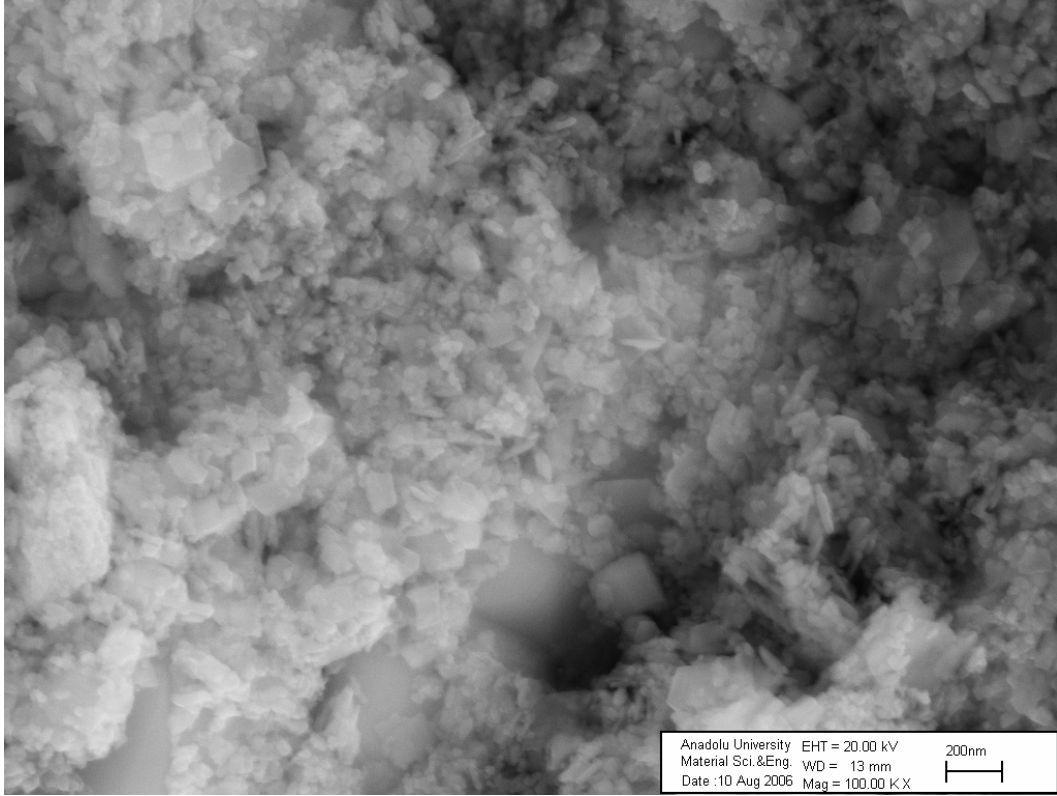


**Şekil 5.37.** Baskı devre işlenmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO<sub>2</sub> kaplanması sonrası 400°C’de sinterlenmiş yapının SEM görüntüsü

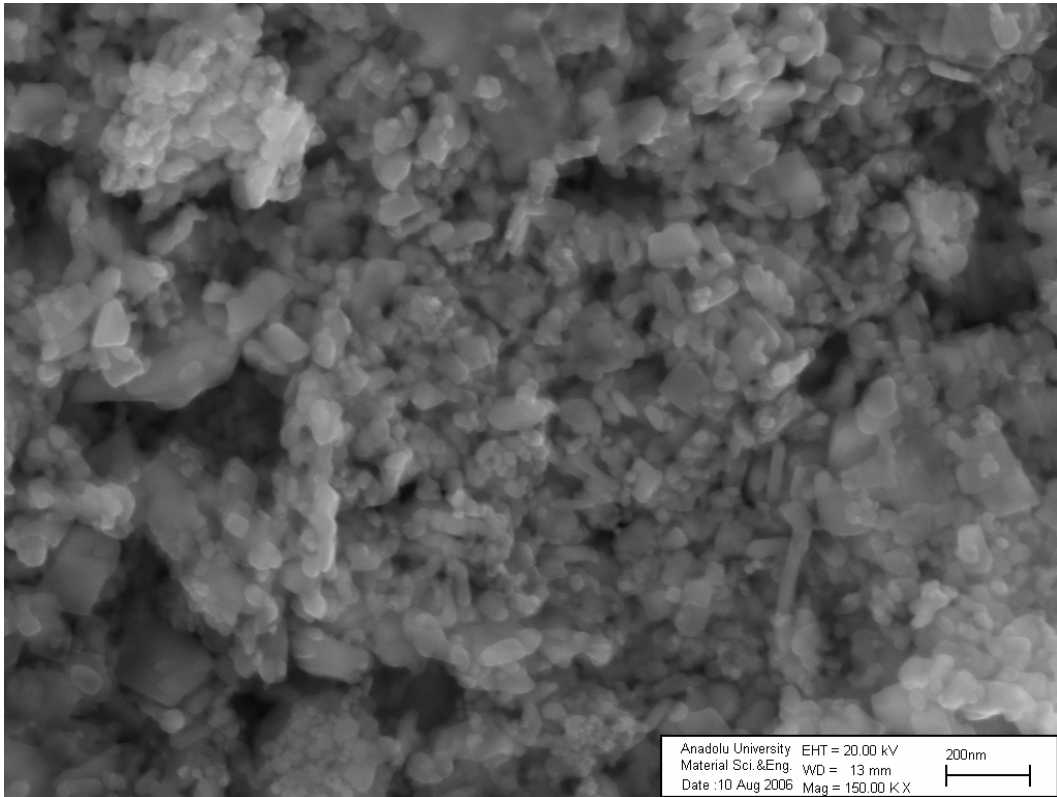


**Şekil 5.38.** Baskı devre işlenmiş  $Al_2O_3$  altlık üzerine EPD biriktirme ile  $SnO_2$  kaplanması sonrası  $400^\circ C$ 'de sinterlenmiş yapının SEM görüntüsü

$500^\circ C$ 'de ısıtılma sonrası nanokristalin partiküllerin şeklinin ve boyutunun değişmediği görülmektedir (Şekil 5.39-5.40). Gözenek boyutu ve gözenek şeklinin de değişmediği SEM incelemelerinden anlaşılmaktadır. Çalışmaya  $600^\circ C$ 'de ısıtılma ile devam edildi.

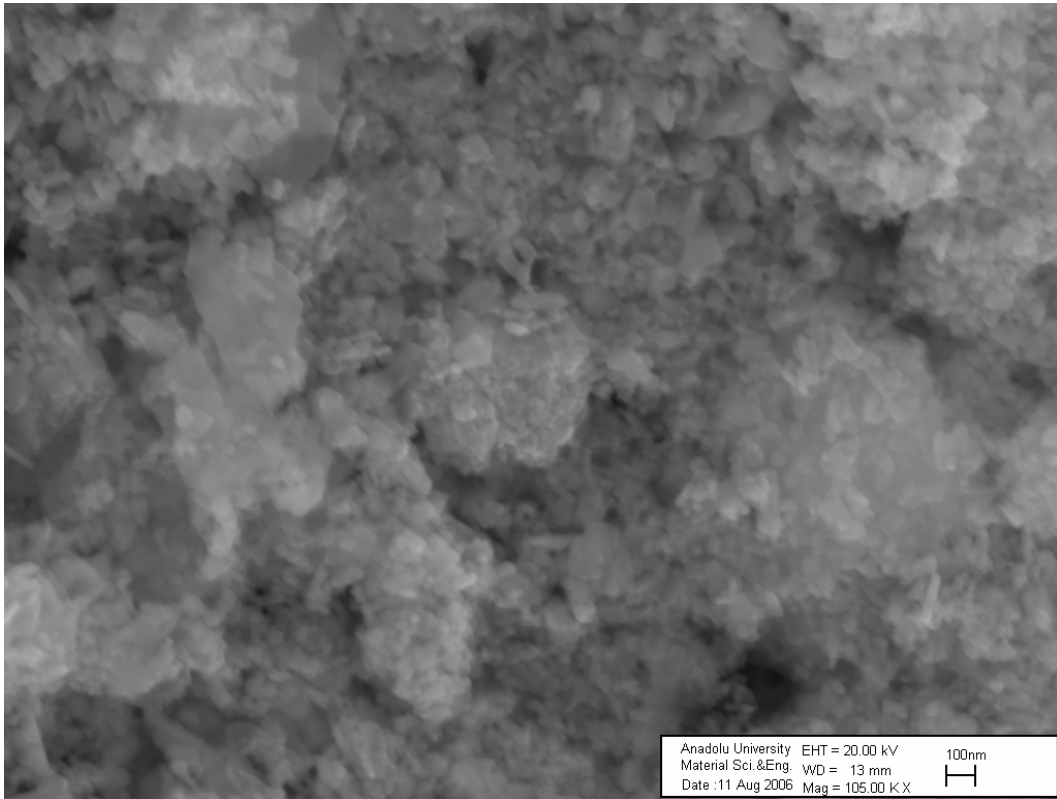


**Şekil 5.39.** Baskı devre işlenmiş  $Al_2O_3$  altlık üzerine EPD biriktirme ile  $SnO_2$  kaplanması sonrası  $500^\circ C$ 'de sinterlenmiş yapının SEM görüntüsü

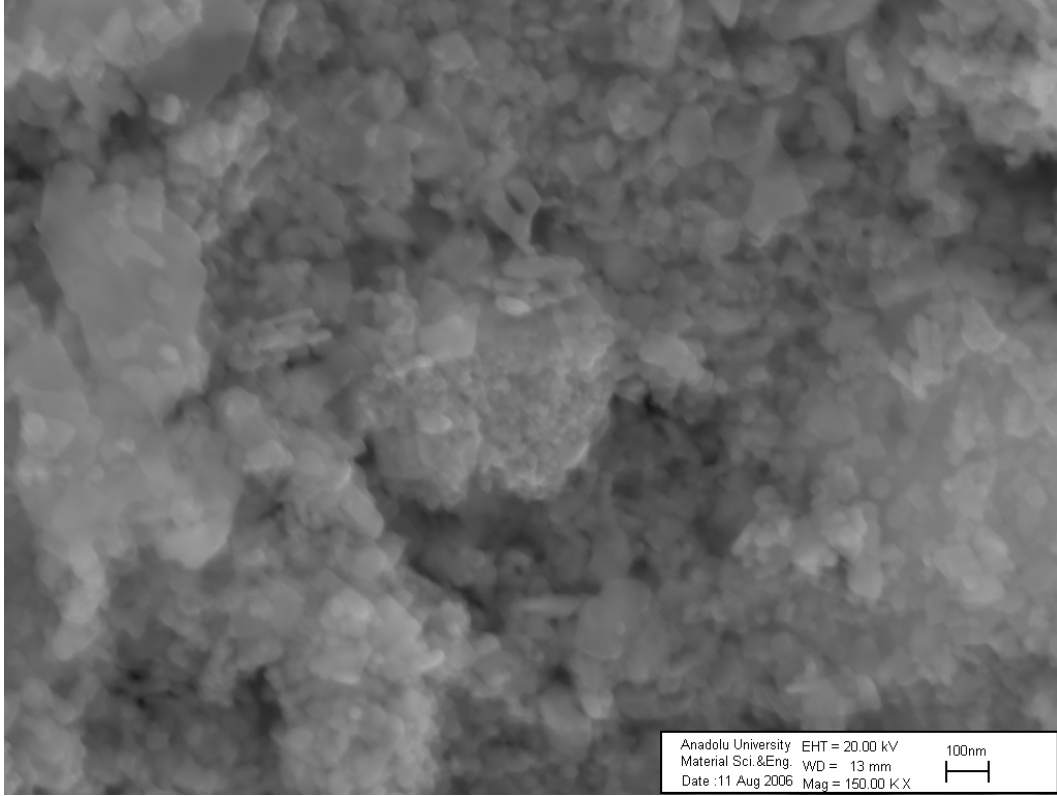


**Şekil 5.40.** Baskı devre işlenmiş  $Al_2O_3$  altlık üzerine EPD biriktirme ile  $SnO_2$  kaplanması sonrası  $500^\circ C$ 'de sinterlenmiş yapının SEM görüntüsü

600°C ısıtılma işlemi sonrası yapılan SEM analizi sonrasında nanokristalin partiküller arasında boyun oluşumu gözlemlendi(Şekil 5.41-5.42). Partiküllerin şeklinde değişiklik görülmemekle birlikte 30 nm boyutundaki gözeneklerin azaldığı daha düşük sıcaklıkta alınan SEM görüntüleri ile karşılaştırıldığında farkedilmektedir. Difüzyon hızının artarak boyun oluşumunun gözlemlenmesi ile elde edilen sonuç Leite ve arkadaşlarının çalışmasındaki bilgilerle paralellik göstermektedir[35]. SnO<sub>2</sub> nanokristalin partiküllerindeki 600°C’de görülen sıcaklığa bağlı, içsel yüksek yüzey enerjisi nedeniyle boyun oluşumunun gerçekleştiği Ibarguen ve arkadaşlarının çalışmasında da belirtilmiştir[37].

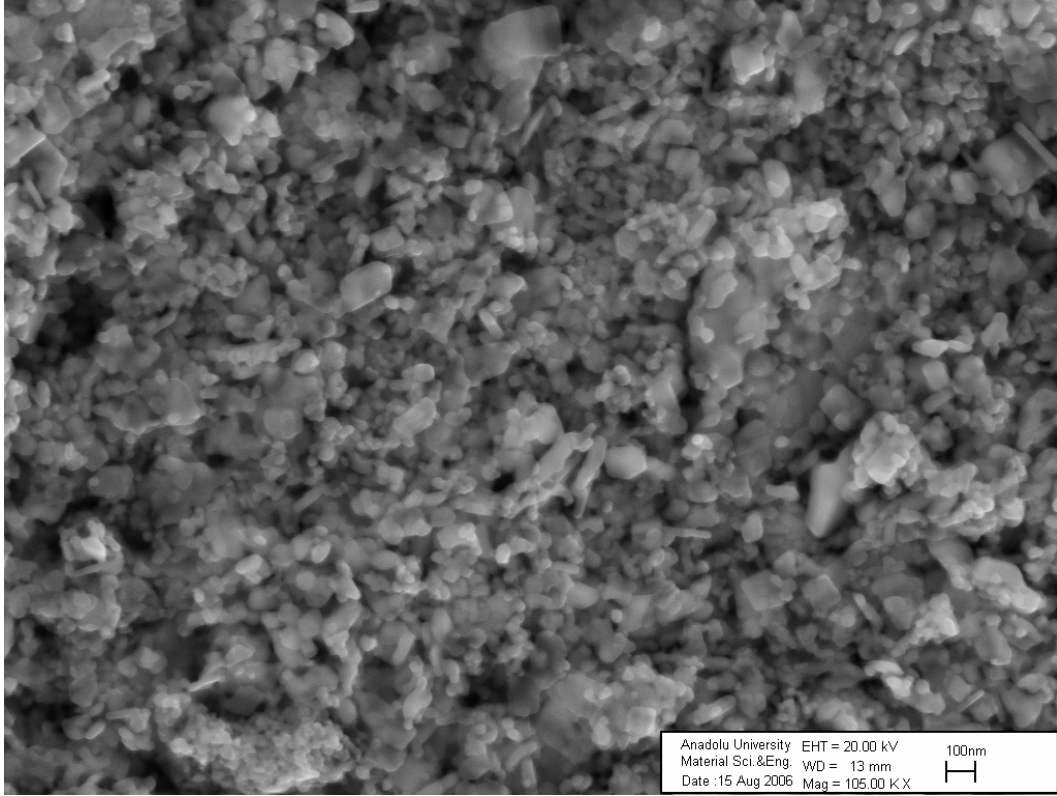


**Şekil 5.41.** Baskı devre işlenmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO<sub>2</sub> kaplanması sonrası 600°C’de sinterlenmiş yapının SEM görüntüsü

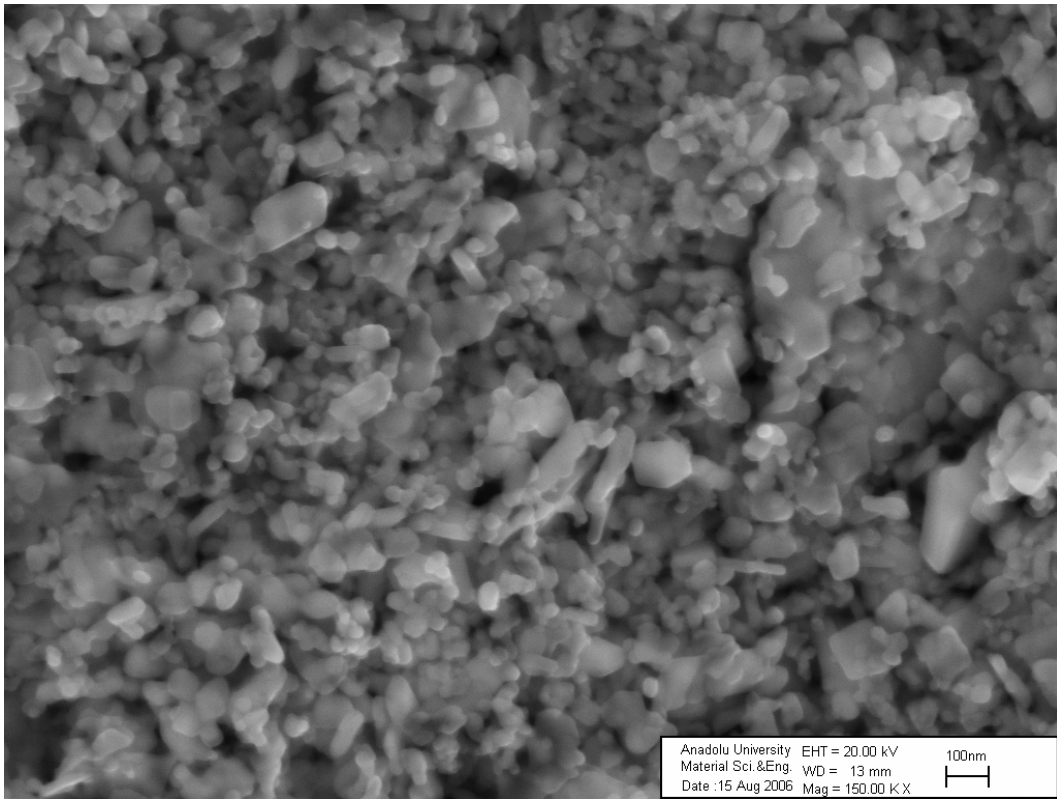


**Şekil 5.42.** Baskı devre işlenmiş  $\text{Al}_2\text{O}_3$  altlık üzerine EPD biriktirme ile  $\text{SnO}_2$  kaplanması sonrası  $600^\circ\text{C}$ 'de sinterlenmiş yapının SEM görüntüsü

700 °C'de beklendiği gibi difüzyonun daha düşük sıcaklıklara göre artıp, boyun oluşumunun gitgide geliştiği SEM görüntülerinden de anlaşılmaktadır. Tane büyümesinde başladığı Şekil 5.43-5.44 ile belirlenmiştir. 30 nm'lik ve 250 nm'lik gözeneklerde değişiklik olmamakla birlikte sıcaklığa bağlı olarak difüzyonun baskınlığı nedeniyle aglomerasyon (topaklanma) olduğu görülmektedir. Yüzey alanında tane boyutunun artmasına bağlı olarak azalma olduğu ortaya çıkmaktadır.

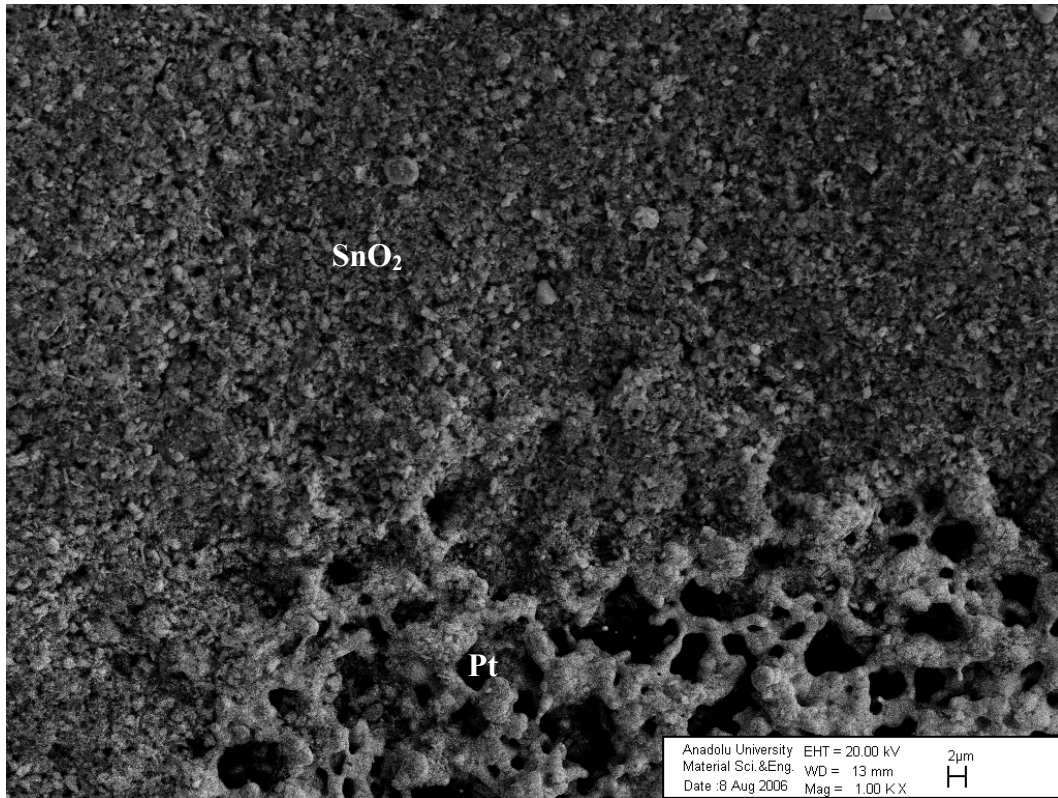


**Şekil 5.43.** Baskı devre işlenmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO<sub>2</sub> kaplanması sonrası 700°C'de sinterlenmiş yapının SEM görüntüsü

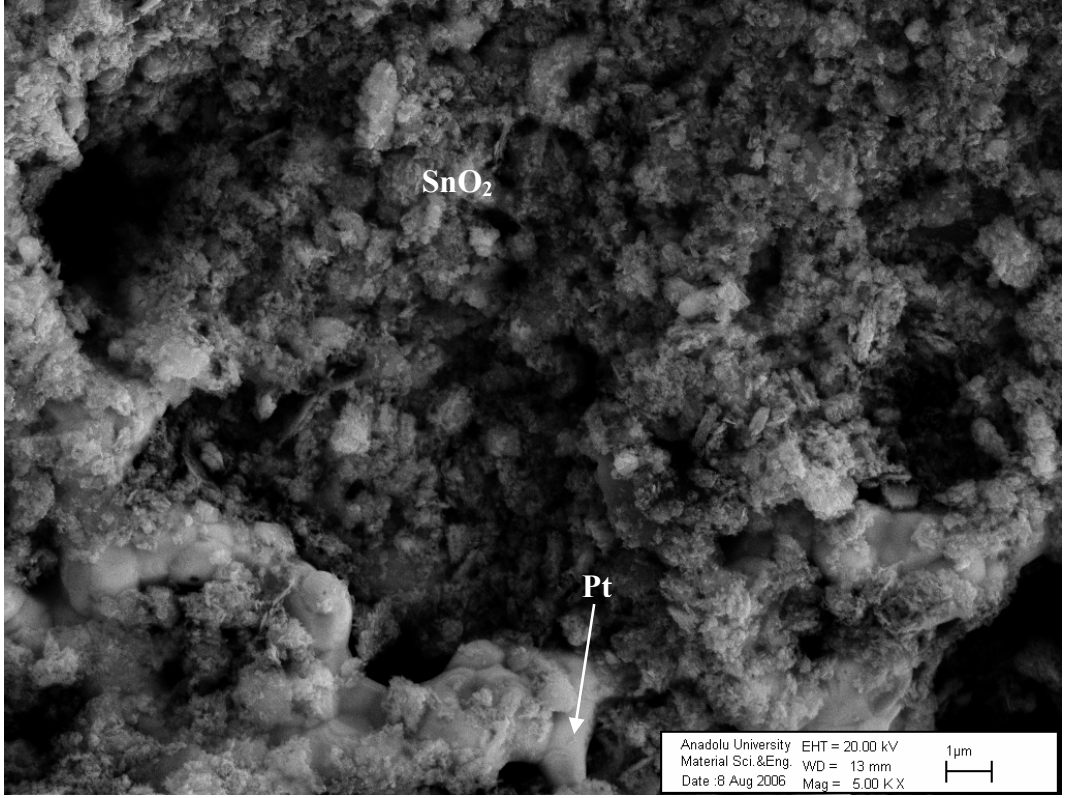


**Şekil 5.44.** Baskı devre işlenmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO<sub>2</sub> kaplanması sonrası 700°C'de sinterlenmiş yapının SEM görüntüsü

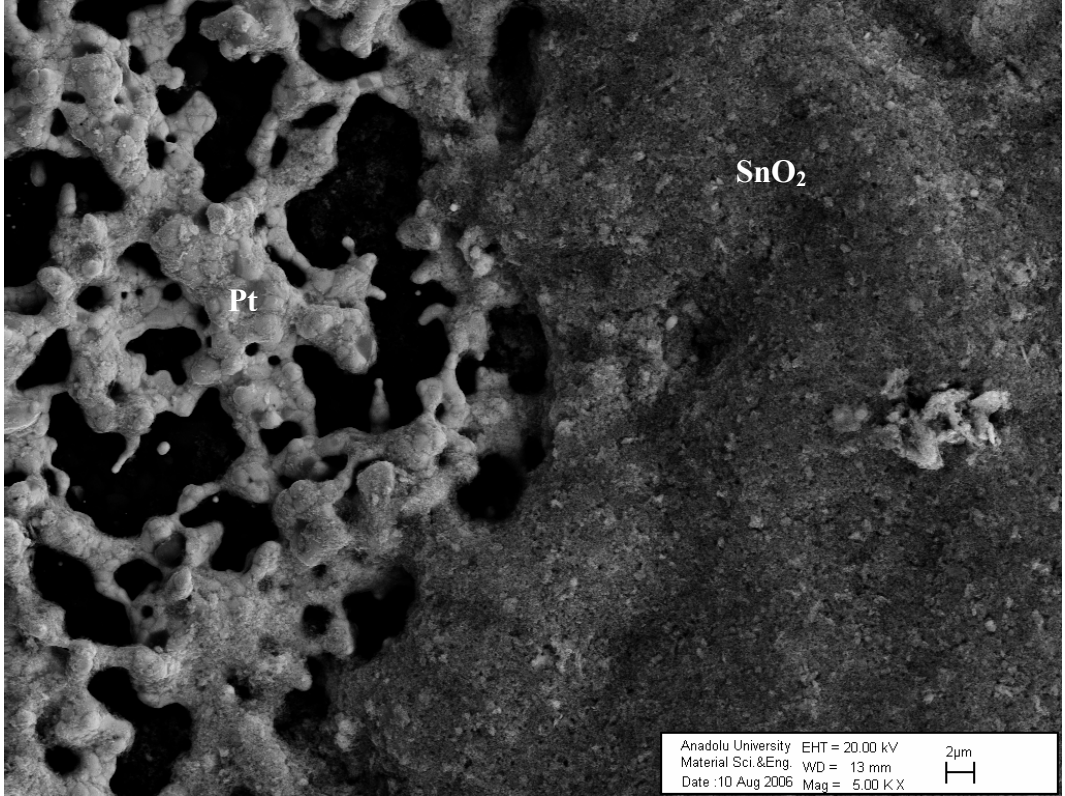
Sinterleme çalışmalarının yanı sıra Pt devre kolları ile SnO<sub>2</sub> kaplamanın temas noktalarında aradaki iletkenlik açısından önem taşımaktadır. Direnç değişimi ile gaz algılama gerçekleştiğinden ve bu dirençteki değişim gaz miktarını belirlemede kullanılacağından belirtilen bu ara yüzey (Pt-SnO<sub>2</sub>) önemli bir parametre olarak görülmektedir. Farklı sinterleme süreçleri sonrasında belirtilen bu ara yüzey farklı büyütme ölçeklerinde SEM ile görüntülendi (Şekil 5.45-5.67). Elde edilen görüntüler doğrultusunda 400°C ile 700 °C'de tüm yapılan ısıl işlemler sonucunda Pt yapısına SnO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin fiziksel olarak bağlandığı ve bu sayede Pt-SnO<sub>2</sub> temasının gerçekleştiği görülmektedir. Kullanılan partiküllerin tane boyutu ortalama 50 nm olduğundan ortalama tane boyutu daha küçük olan partiküllerle yapılan ısıl işlem çalışmalarından daha yüksek sıcaklıkta fiziksel bağlanma sağlandı. Sinterleme çalışmaları ile birlikte yapılan bu çalışma ile belirlenen 600°C sıcaklıktada diğer sıcaklıklardada SnO<sub>2</sub> Pt yüzey arasında bağlanmanın sağlandığı belirlendi. Kaplama ile kaplanan yüzey arasında sıcaklığa bağlı olarak bir değişimin olmadığı görülmektedir.



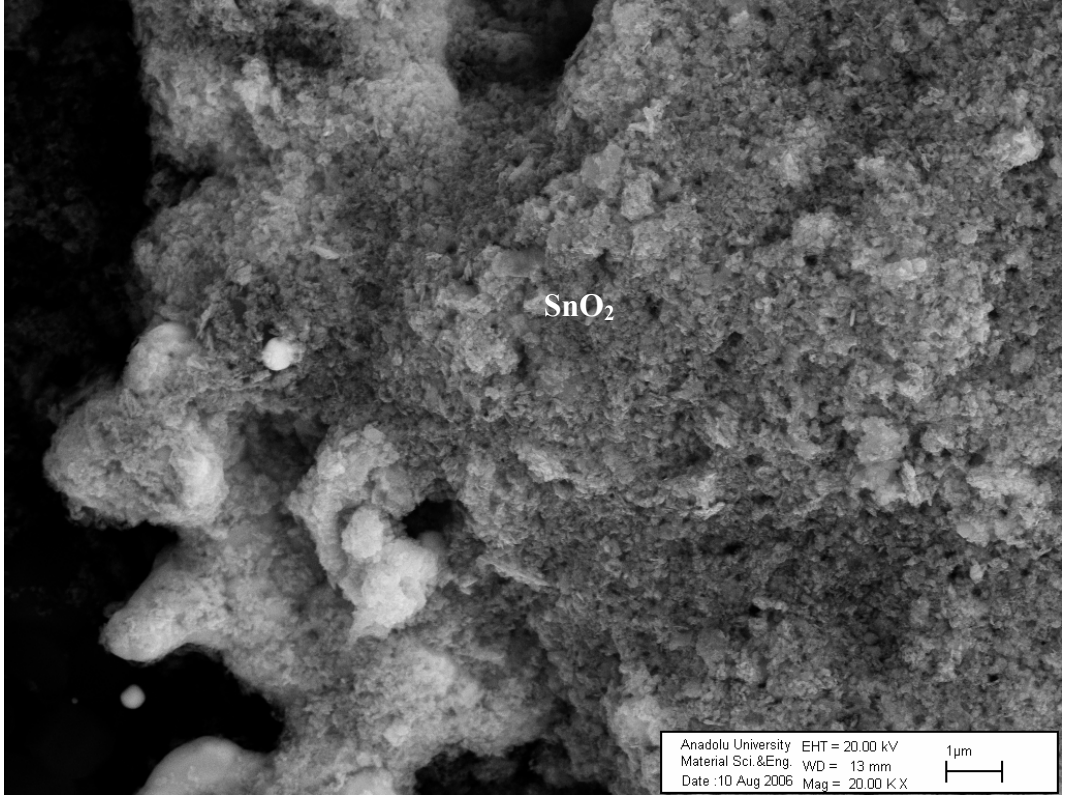
Şekil 5.45. Baskı devre işlenmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO<sub>2</sub> kaplanması sonrası sinterlenmemiş yapının Pt-SnO<sub>2</sub> arayüzey SEM görüntüsü



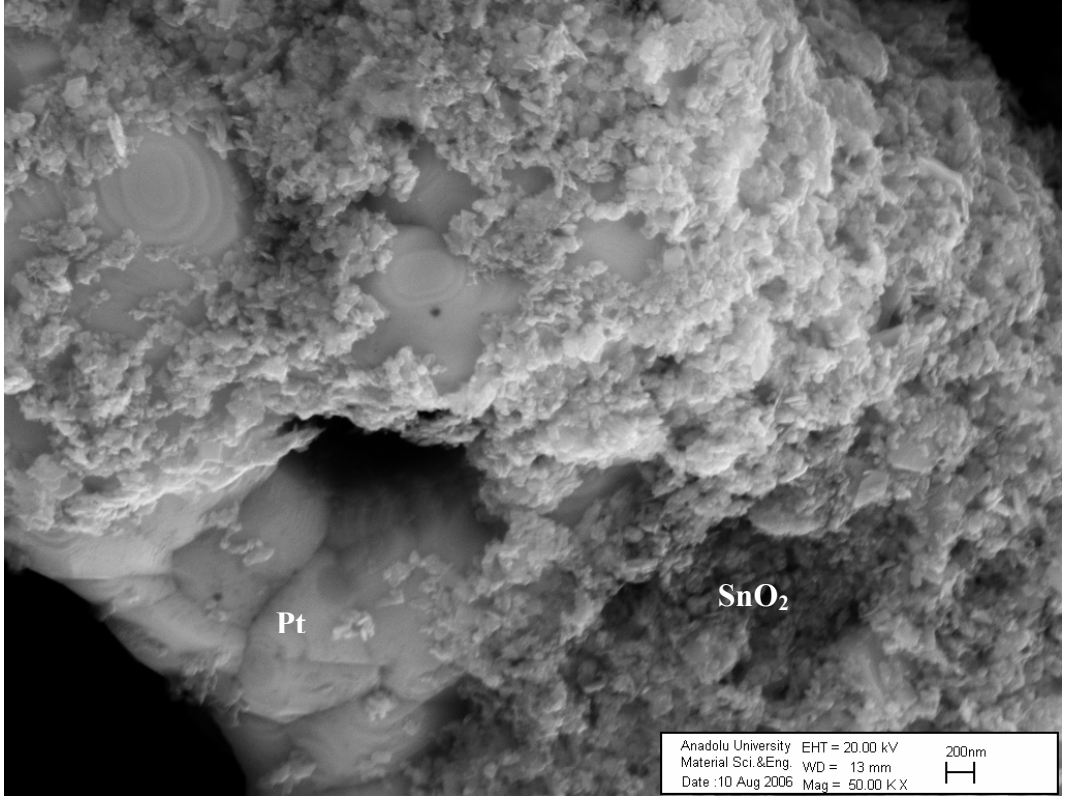
Şekil 5.46. Baskı devre işlenmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO<sub>2</sub> kaplanması sonrası sinterlenmemiş yapının Pt-SnO<sub>2</sub> arayüzey SEM görüntüsü



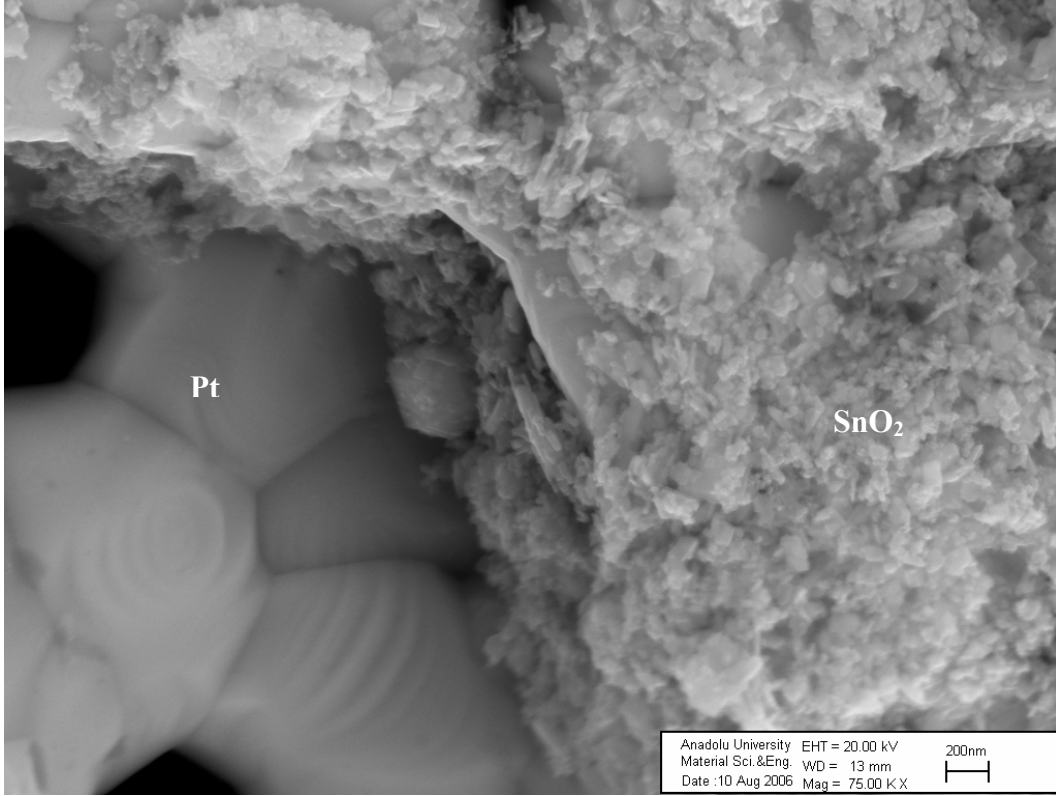
Şekil 5.47. Baskı devre işlenmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO<sub>2</sub> kaplanması sonrası 400°C'de sinterlenmiş yapının Pt-SnO<sub>2</sub> arayüzey SEM görüntüsü



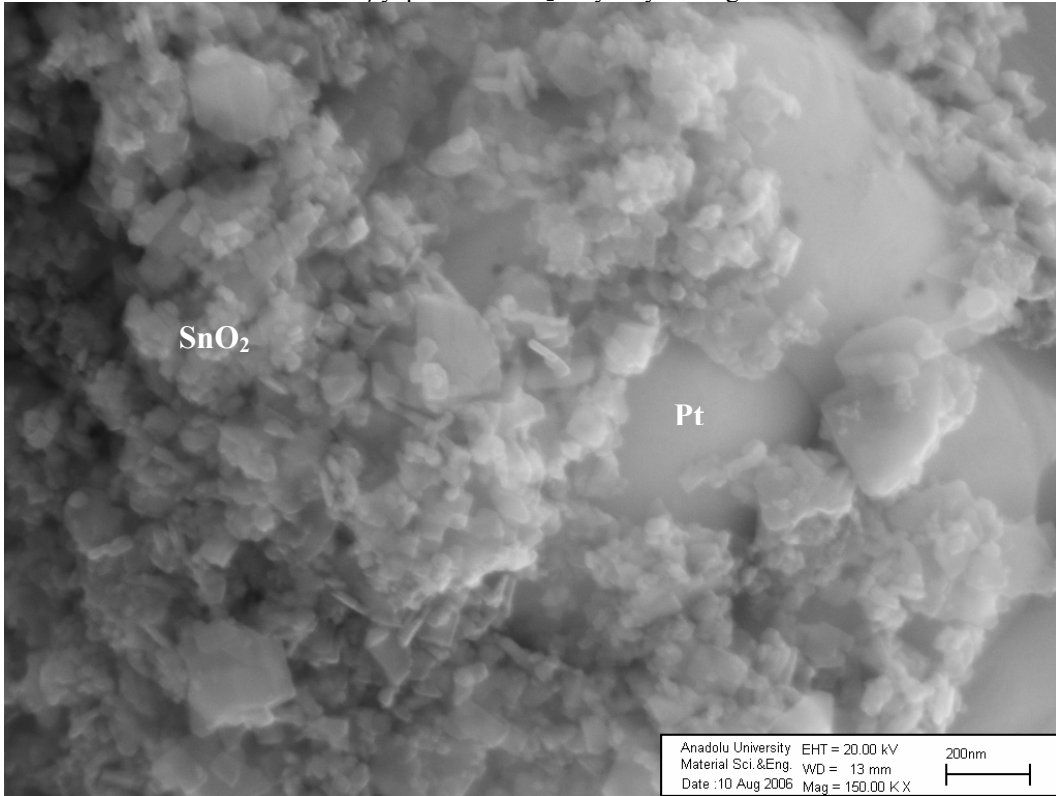
Şekil 5.48. Baskı devre işlenmiş  $\text{Al}_2\text{O}_3$  altlık üzerine EPD biriktirme ile  $\text{SnO}_2$  kaplanması sonrası  $400^\circ\text{C}$ 'de sinterlenmiş yapının Pt- $\text{SnO}_2$  arayüzey SEM görüntüsü



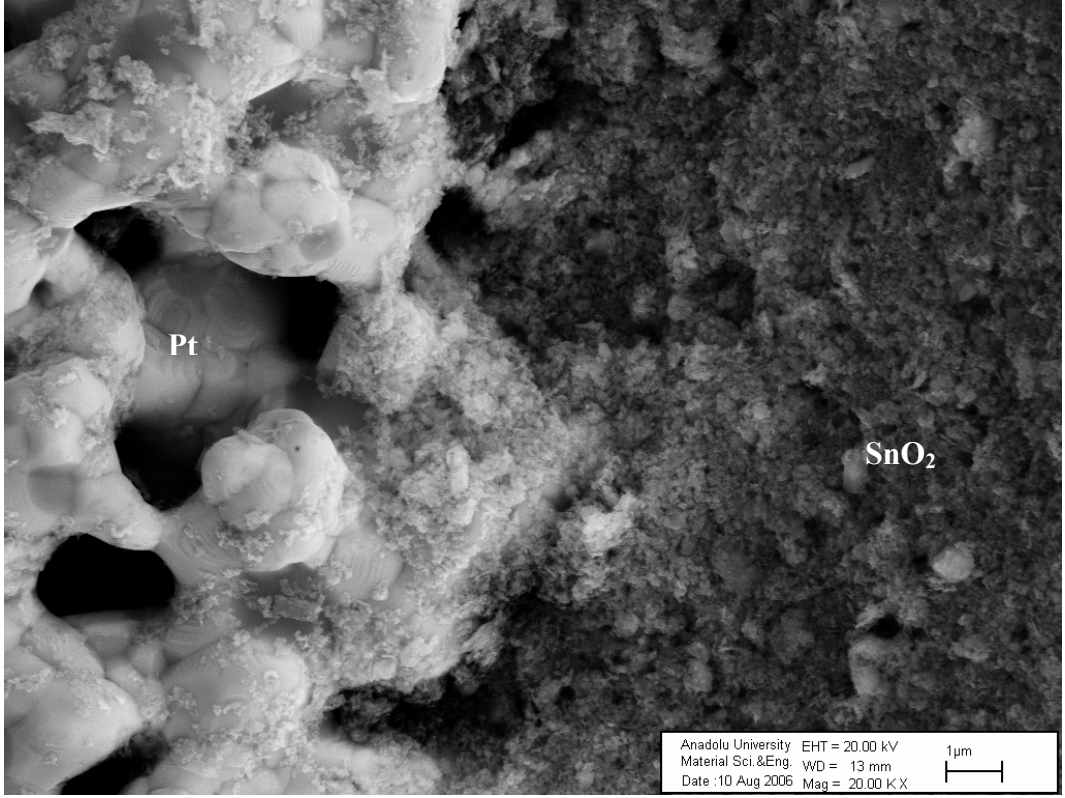
Şekil 5.49. Baskı devre işlenmiş  $\text{Al}_2\text{O}_3$  altlık üzerine EPD biriktirme ile  $\text{SnO}_2$  kaplanması sonrası  $400^\circ\text{C}$ 'de sinterlenmiş yapının Pt- $\text{SnO}_2$  arayüzey SEM görüntüsü



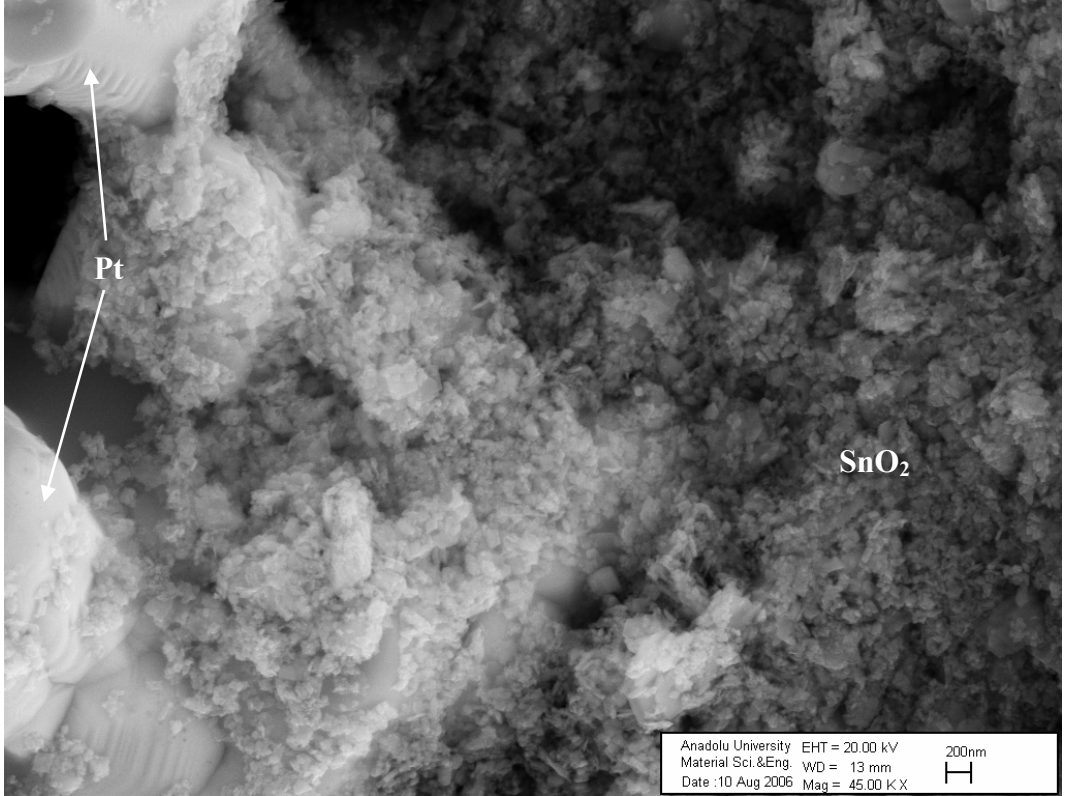
Şekil 5.50. Baskı devre işlenmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO<sub>2</sub> kaplanması sonrası 400°C’de sinterlenmiş yapının Pt-SnO<sub>2</sub> arayüzey SEM görüntüsü



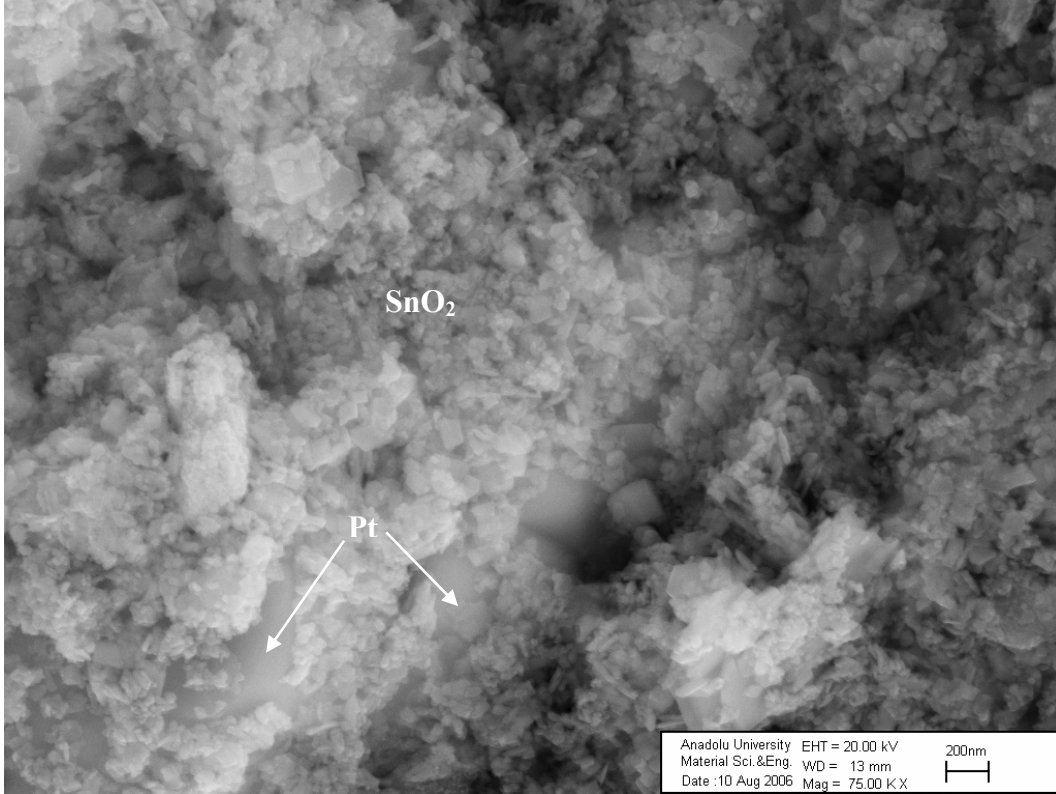
Şekil 5.51. Baskı devre işlenmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO<sub>2</sub> kaplanması sonrası 400°C’de sinterlenmiş yapının Pt-SnO<sub>2</sub> arayüzey SEM görüntüsü



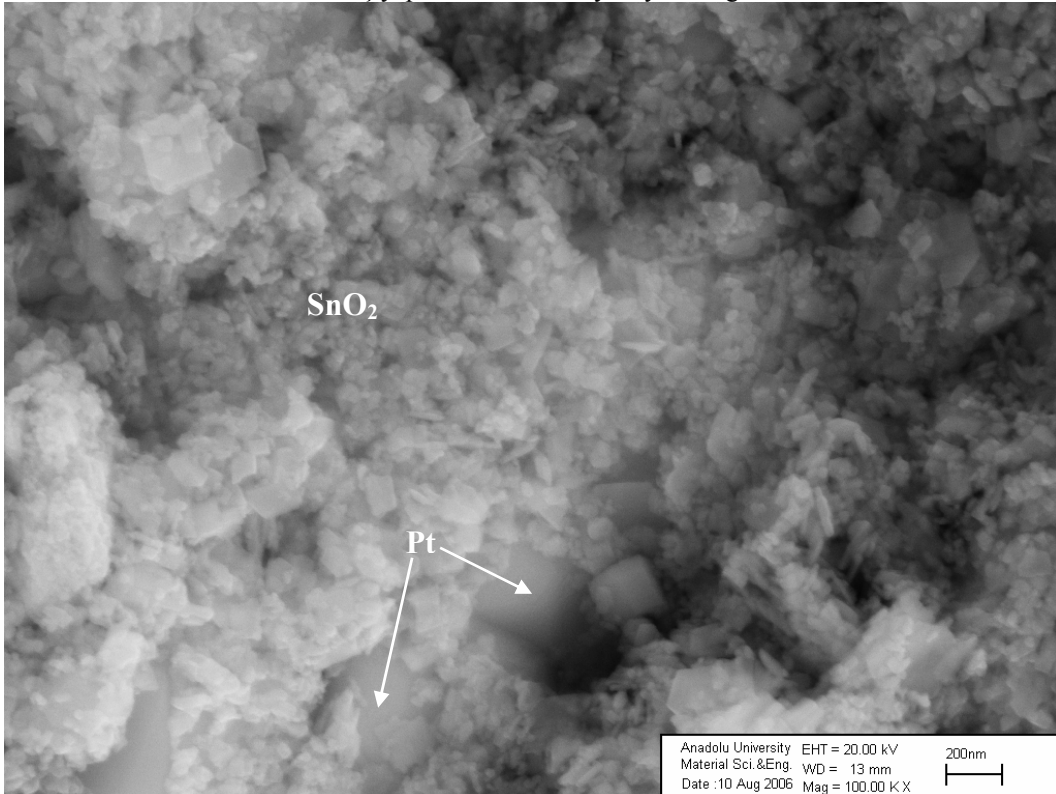
Şekil 5.52. Baskı devre işlenmiş  $Al_2O_3$  altlık üzerine EPD biriktirme ile  $SnO_2$  kaplanması sonrası  $500^\circ C$ 'de sinterlenmiş yapının Pt- $SnO_2$  arayüzey SEM görüntüsü



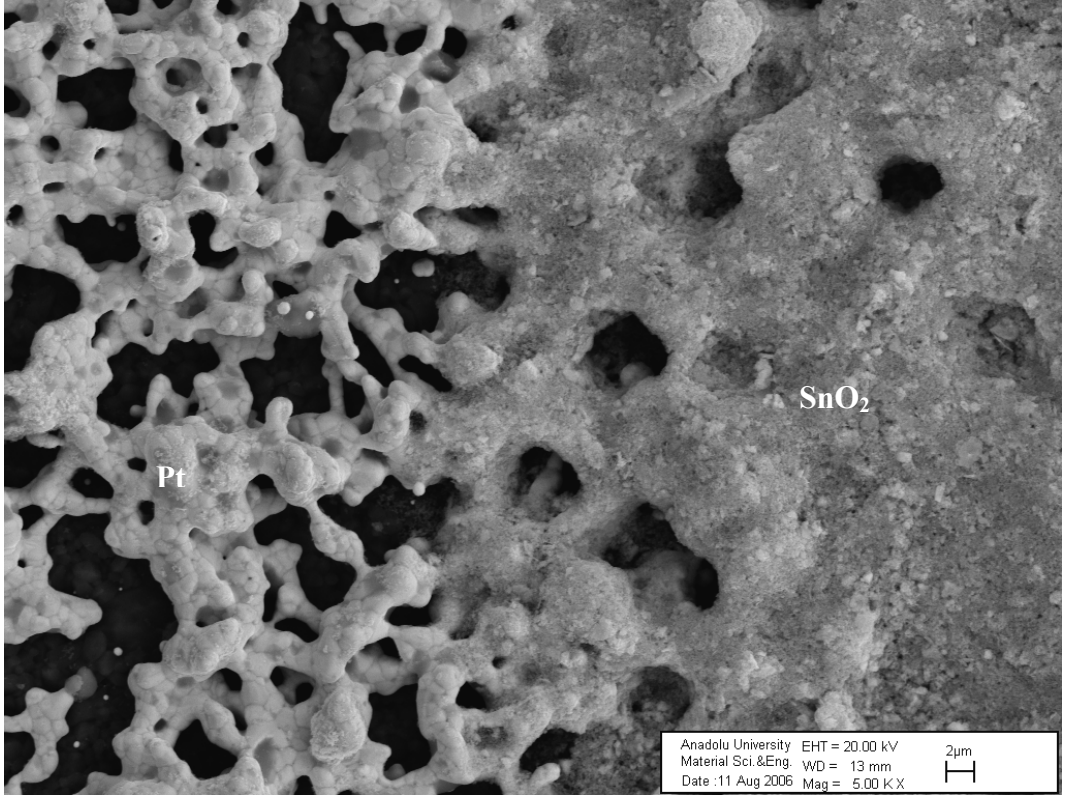
Şekil 5.53. Baskı devre işlenmiş  $Al_2O_3$  altlık üzerine EPD biriktirme ile  $SnO_2$  kaplanması sonrası  $500^\circ C$ 'de sinterlenmiş yapının Pt- $SnO_2$  arayüzey SEM görüntüsü



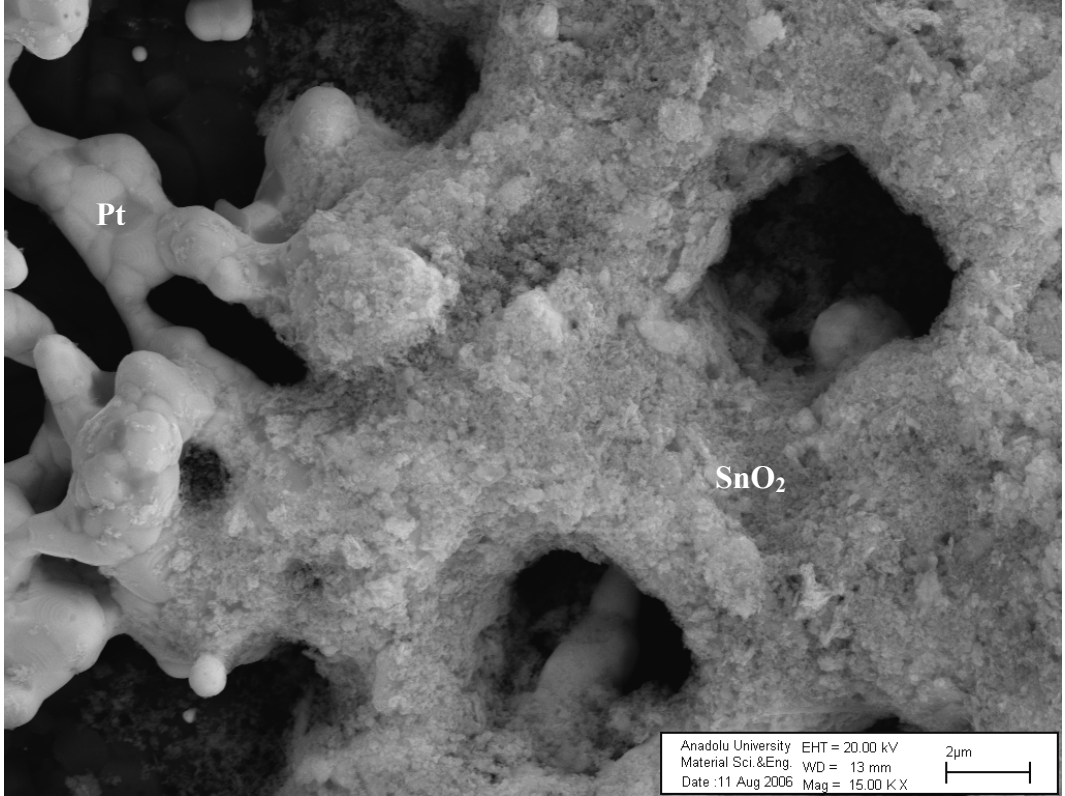
**Şekil 5.54.** Baskı devre işlenmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO<sub>2</sub> kaplanması sonrası 500°C'de sinterlenmiş yapının Pt-SnO<sub>2</sub> arayüzey SEM görüntüsü



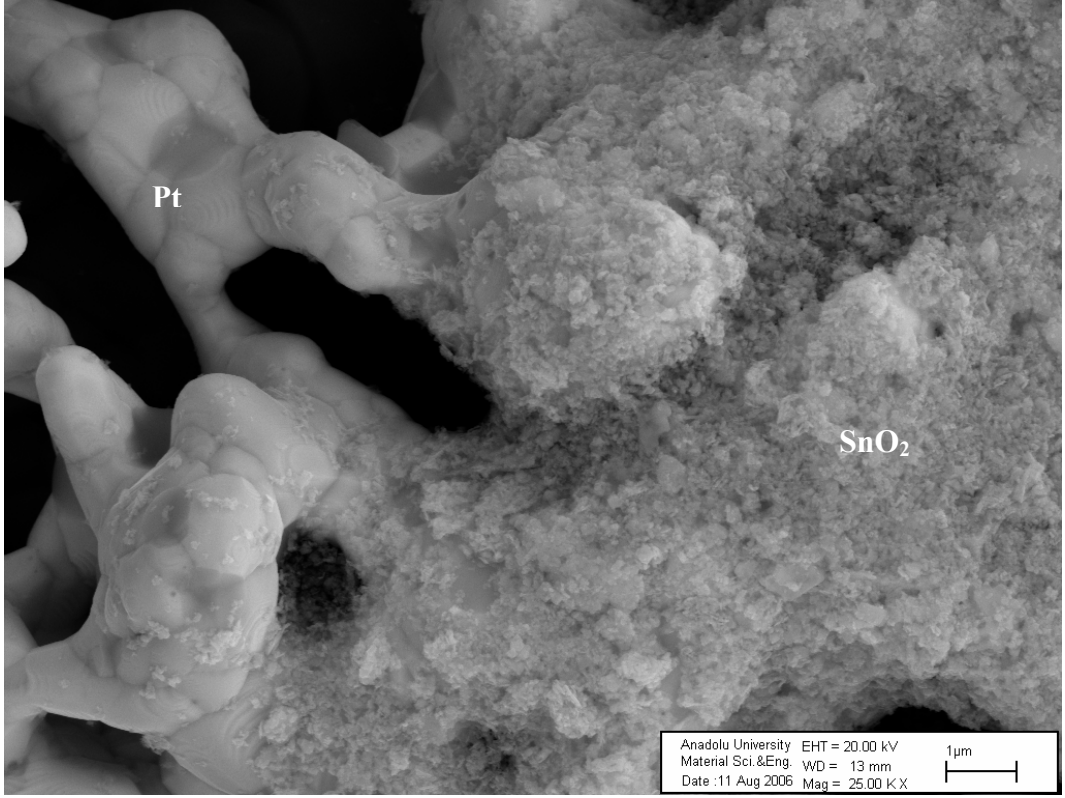
**Şekil 5.55.** Baskı devre işlenmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO<sub>2</sub> kaplanması sonrası 500°C'de sinterlenmiş yapının Pt-SnO<sub>2</sub> arayüzey SEM görüntüsü



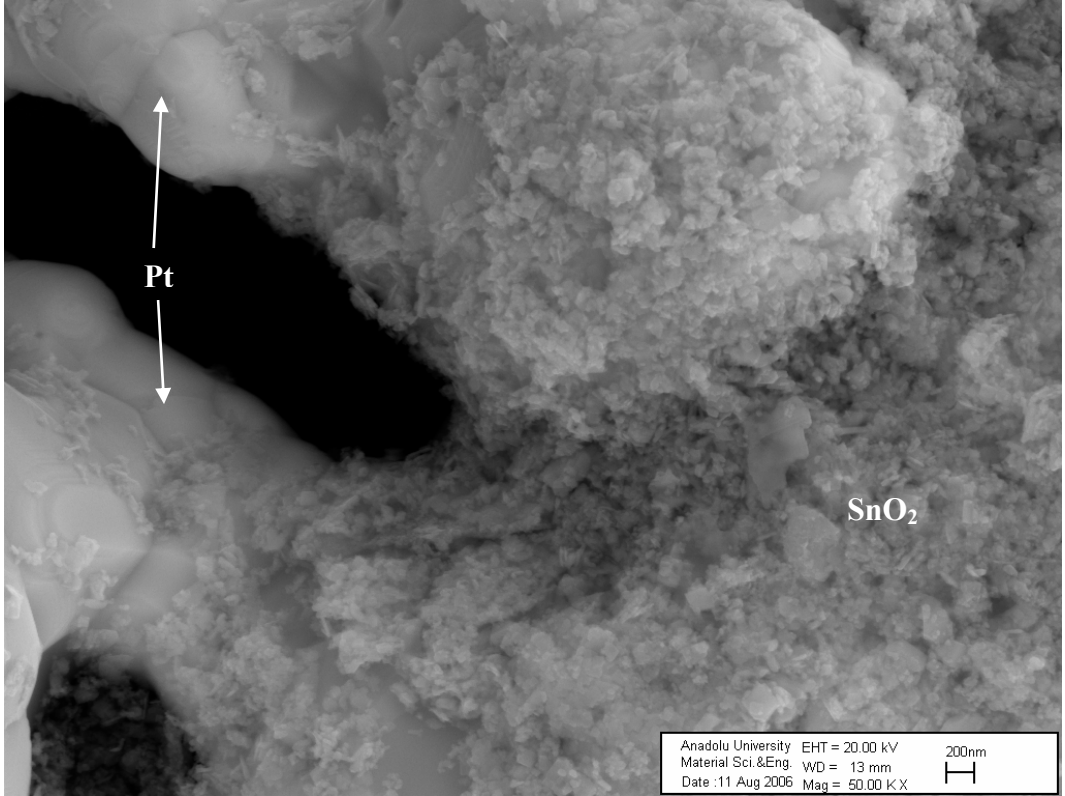
Şekil 5.56. Baskı devre işlenmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO<sub>2</sub> kaplanması sonrası 600°C'de sinterlenmiş yapının Pt-SnO<sub>2</sub> arayüzey SEM görüntüsü



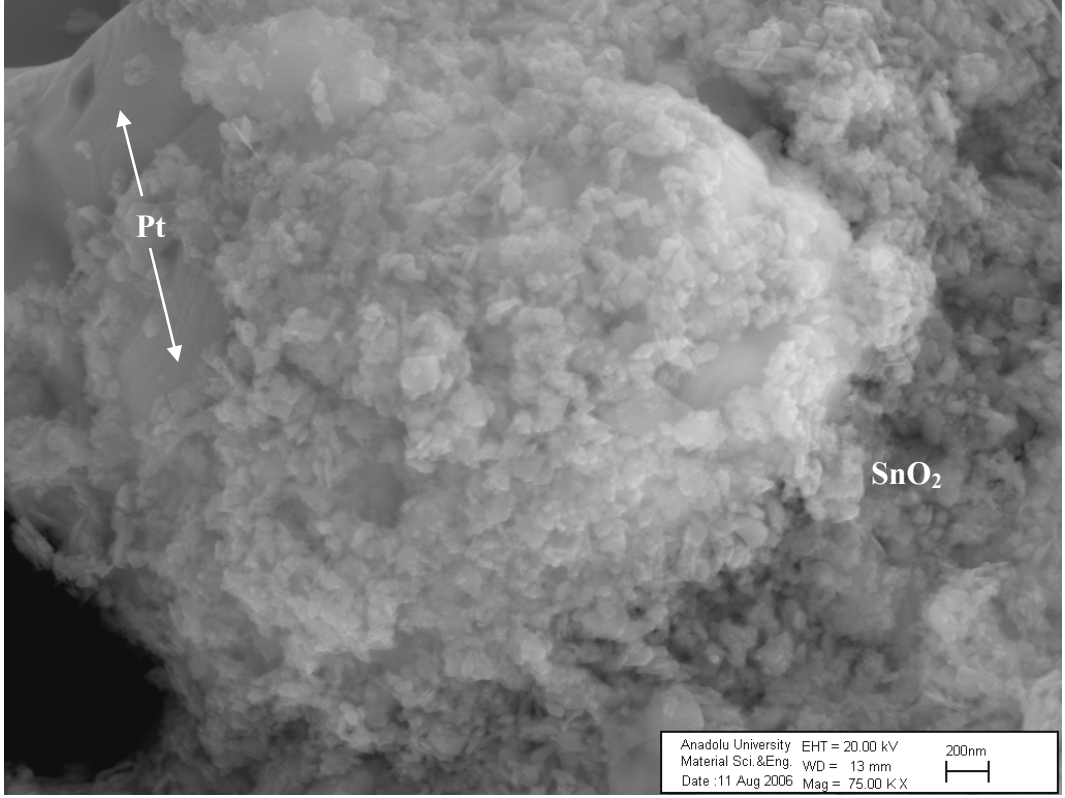
Şekil 5.57. Baskı devre işlenmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO<sub>2</sub> kaplanması sonrası 600°C'de sinterlenmiş yapının Pt-SnO<sub>2</sub> arayüzey SEM görüntüsü



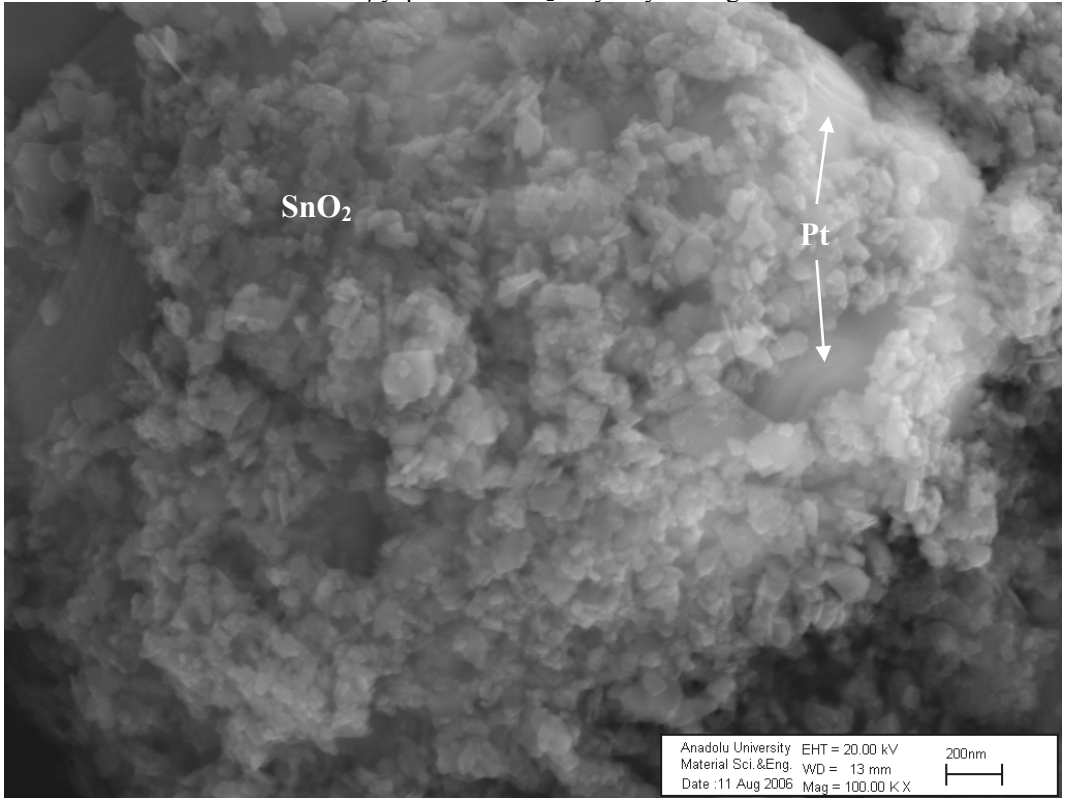
Şekil 5.58. Baskı devre işlenmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO<sub>2</sub> kaplanması sonrası 600°C'de sinterlenmiş yapının Pt-SnO<sub>2</sub> arayüzey SEM görüntüsü



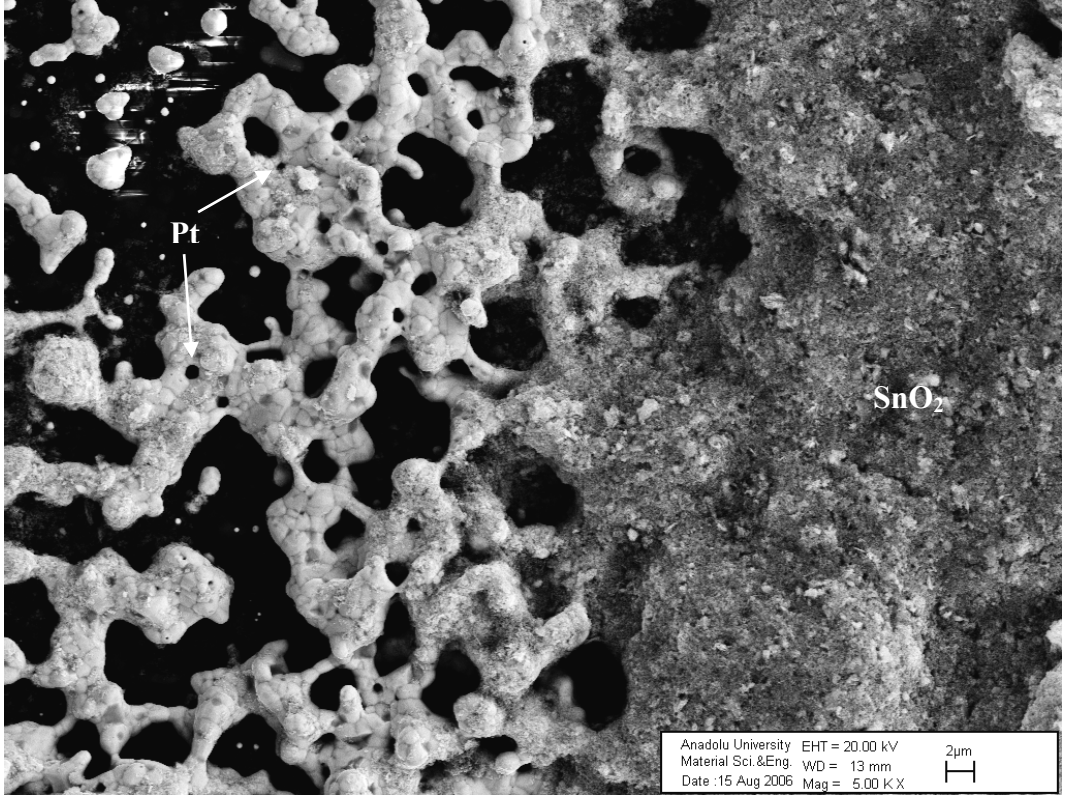
Şekil 5.59. Baskı devre işlenmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO<sub>2</sub> kaplanması sonrası 600°C'de sinterlenmiş yapının Pt-SnO<sub>2</sub> arayüzey SEM görüntüsü



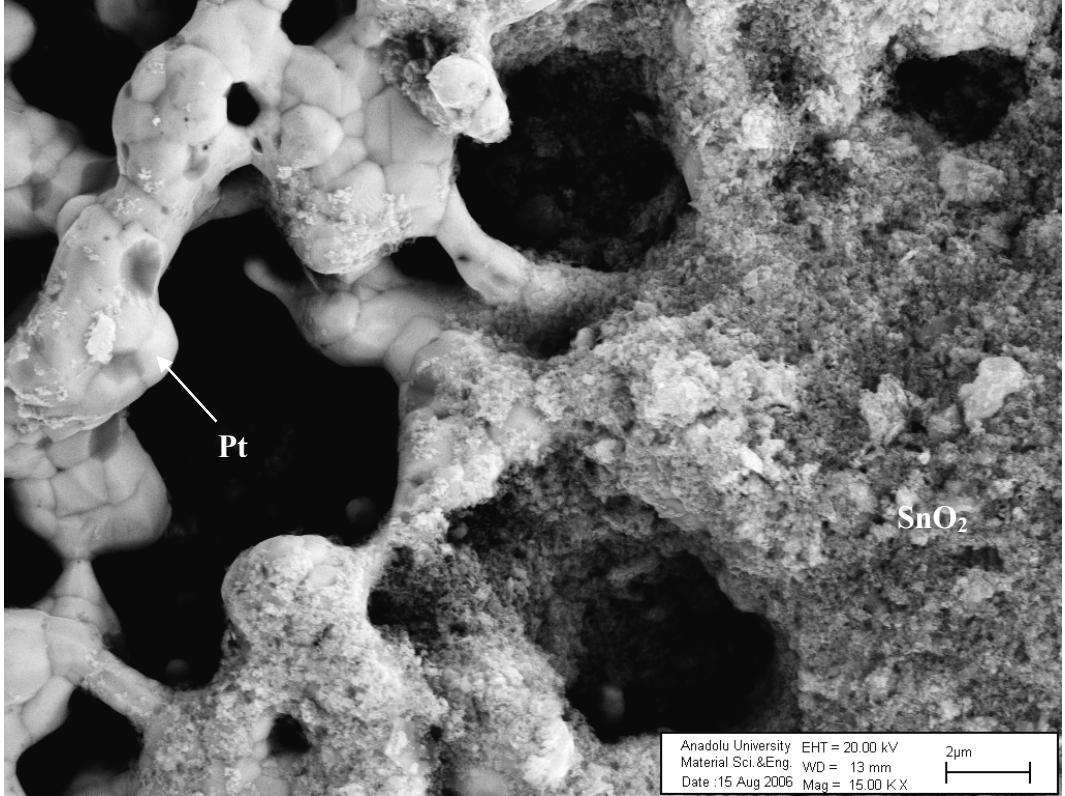
Şekil 5.60. Baskı devre işlenmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO<sub>2</sub> kaplanması sonrası 600°C'de sinterlenmiş yapının Pt-SnO<sub>2</sub> arayüzey SEM görüntüsü



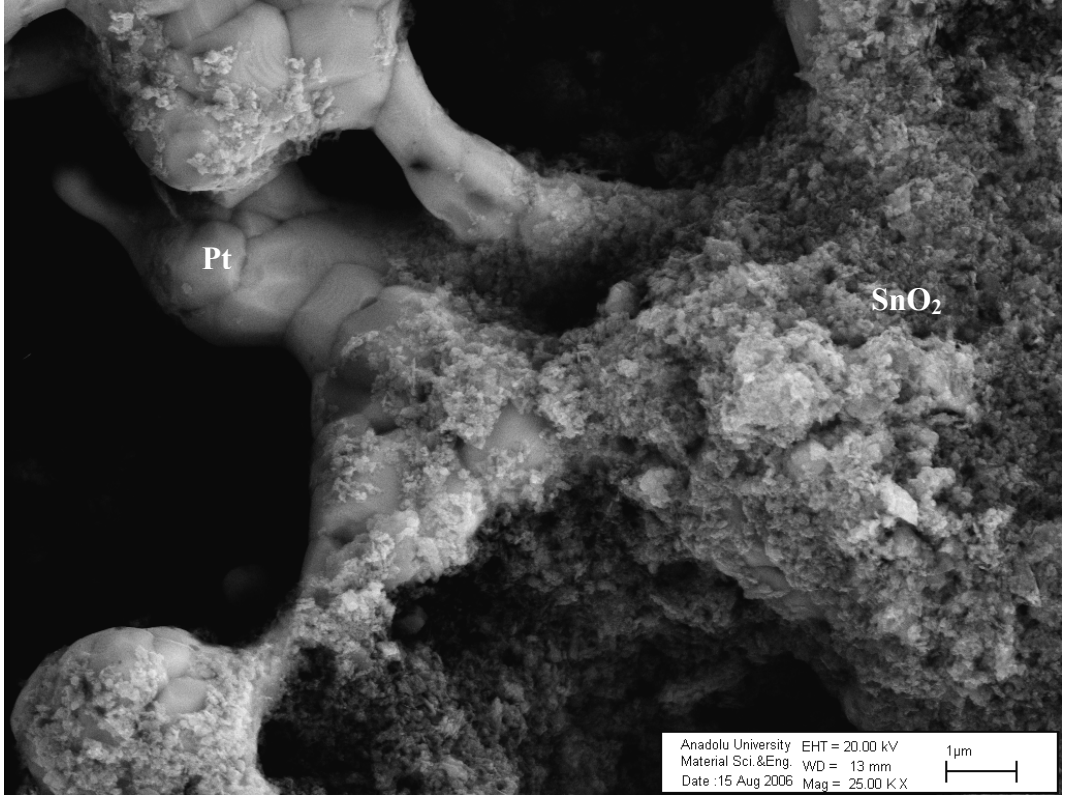
Şekil 5.61. Baskı devre işlenmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO<sub>2</sub> kaplanması sonrası 600°C'de sinterlenmiş yapının Pt-SnO<sub>2</sub> arayüzey SEM görüntüsü



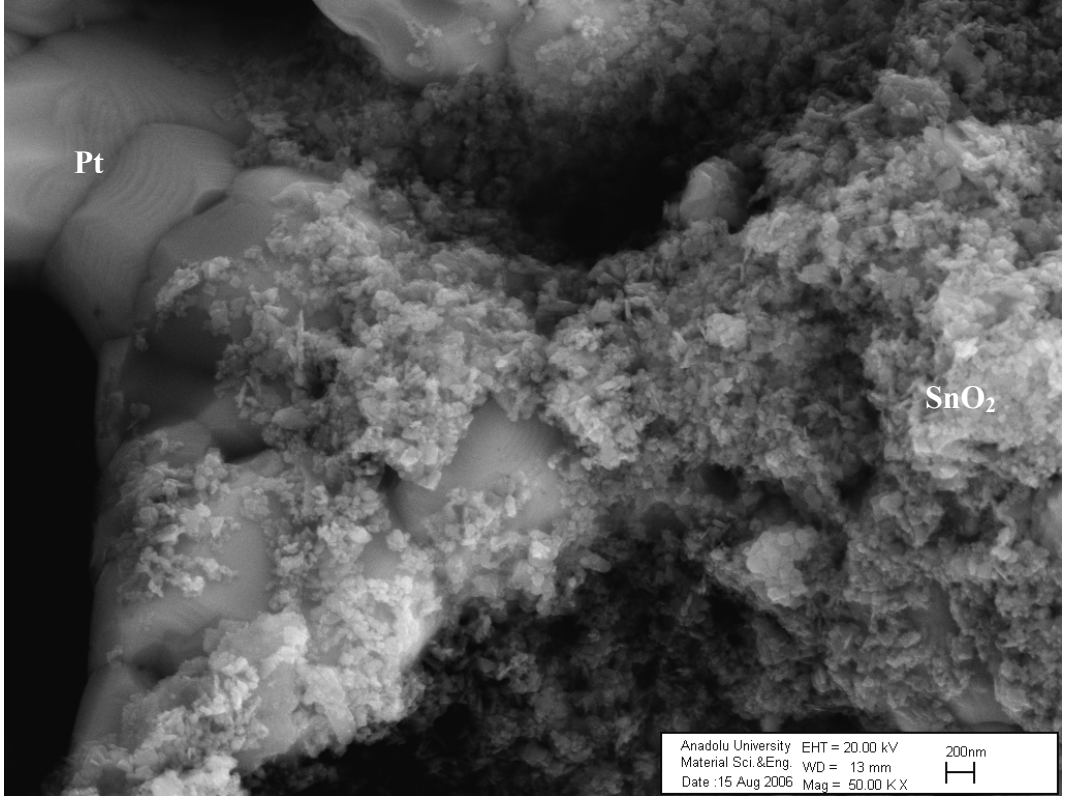
Şekil 5.62. Baskı devre işlenmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO<sub>2</sub> kaplanması sonrası 700°C'de sinterlenmiş yapının Pt-SnO<sub>2</sub> arayüzey SEM görüntüsü



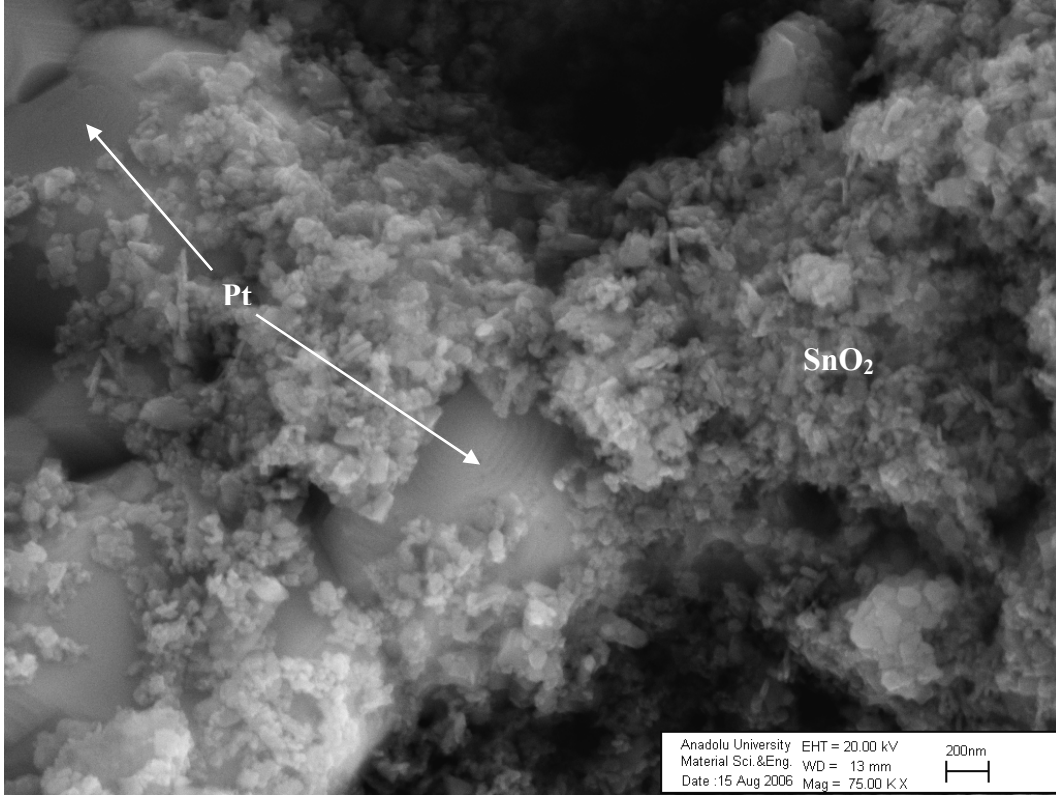
Şekil 5.63. Baskı devre işlenmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO<sub>2</sub> kaplanması sonrası 700°C'de sinterlenmiş yapının Pt-SnO<sub>2</sub> arayüzey SEM görüntüsü



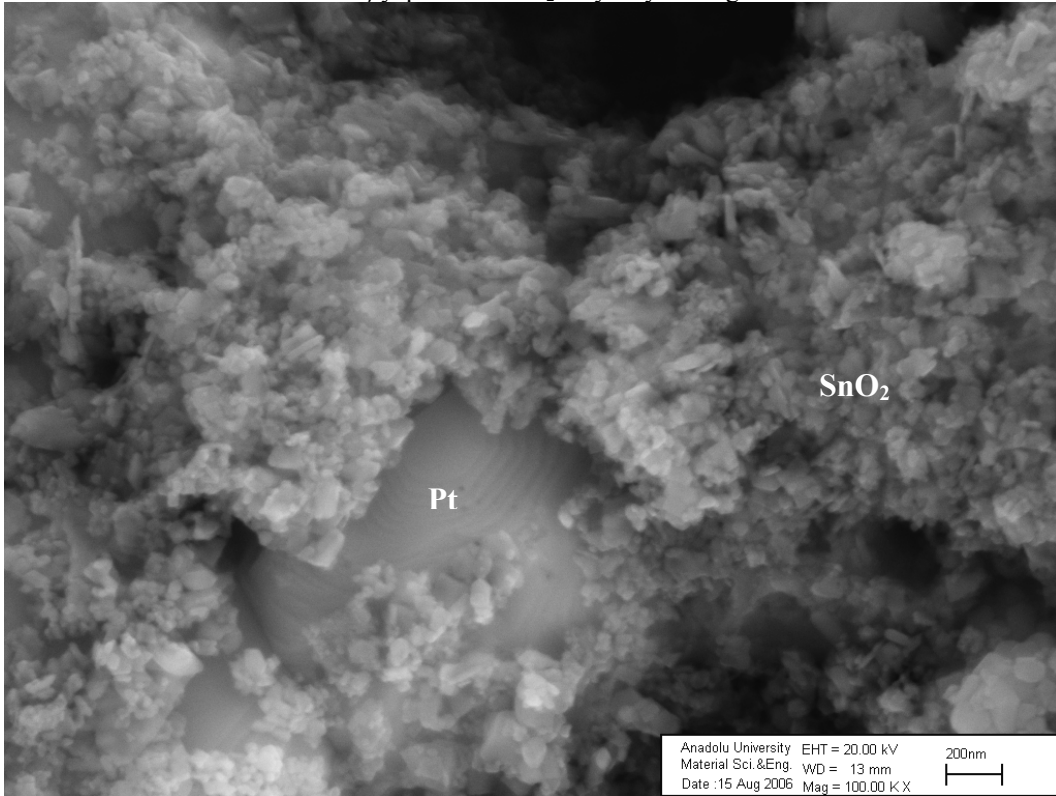
Şekil 5.64. Baskı devre işlenmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO<sub>2</sub> kaplanması sonrası 700°C'de sinterlenmiş yapının Pt-SnO<sub>2</sub> arayüzey SEM görüntüsü



Şekil 5.65. Baskı devre işlenmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO<sub>2</sub> kaplanması sonrası 700°C'de sinterlenmiş yapının Pt-SnO<sub>2</sub> arayüzey SEM görüntüsü



Şekil 5.66. Baskı devre işlenmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO<sub>2</sub> kaplanması sonrası 700°C'de sinterlenmiş yapının Pt-SnO<sub>2</sub> arayüzey SEM görüntüsü



Şekil 5.67. Baskı devre işlenmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altlık üzerine EPD biriktirme ile SnO<sub>2</sub> kaplanması sonrası 700°C'de sinterlenmiş yapının Pt-SnO<sub>2</sub> arayüzey SEM görüntüsü

## 6. GAZ SENSÖRÜ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Çalışmanın bu bölümüne ise gaz sensörünün algılama özelliklerinin belirleneceği gaz kabininin dizaynı ve üretimi ile başlandı. Gaz algılama testleri için toplam üç farklı dizaynın sonucusu (birinci 4,8 lt hacimli, ikincisi 0,9 lt hacimli ve sonucusu 3,15 lt hacimli gaz test kabini bulunan deney düzeneği) ve optimize edilerek kullanılan şekli olan deney düzeneği Şekil 6.1’de görülmektedir. Dizaynı gerçekleştirilen deney düzeneği gaz algılama ünitesinin yerleştirildiği test kabini ve ısıtma ünitesinden oluşmaktadır. Hazırlanan ünite 3,15 lt hacime sahip silindir şeklinde olup, 24 cm yüksekliğinde ve çapı 13 cm’dir.



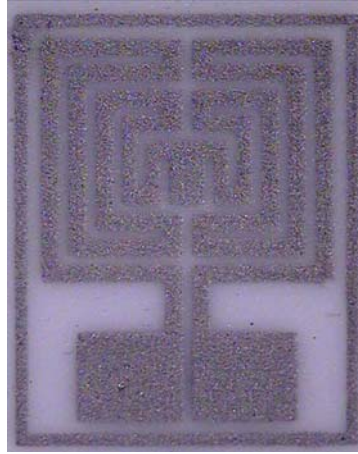
**Şekil 6.1.** Gaz test kabininin yanyüzeyleri ve üst kapağı yok iken sensörün konulduğu ısıtılabilen yüzeyi (alümina altlık) gösteren fotoğraf

Hazırlanan deney düzeneğinde beyaz alümina altlığın olduğu yüzeye kaplanmış inter dijital elektrotlar konularak 300 °C, 350 °C, 400 °C ve 450 °C sıcaklıklarında değişik miktarlarda LPG gazı silindir kabin içine verilerek sensörlerin gaz algılama özellikleri direnç değişimine göre belirlenmiştir.

### 6.1. Isıtıcı Örgü Elektrotun Karakterizasyonu

Yarıiletken metal oksit seramik sensörlerin redükleyici gazı algılaması için algılayıcı devrenin belli bir çalışma sıcaklığına ısıtılması gereklidir. Bu amaçla

Şekil 6.2'deki ısıtıcı örgü elektrot devresi (hazırlanan en büyük boyuttaki örgü elektrot), ipek baskı ünitesi ile alumina altlık üzerine aktarıldı. Elektrot olarak yüksek sıcaklığa dayanması ve kimyasal reaksiyon yapmamasından ötürü Pt pasta kullanıldı. Son uygulama noktasında altlığın bir yüzeyinde ısıtıcı örgü elektrot devresi diğer yüzeyinde ise algılayıcı inter dijital elektrot olması planlanmaktadır. Algılama inter dijital elektrotunda olduğu gibi basılan ısıtıcı örgü elektrot etüvde kurutuldu daha sonra ısı işleme tabi tutularak hazırlandı.



**Şekil 6.2.** Pt pasta kullanılarak ipek baskı yöntemi ile alumina altlık üzerine aktarılmış ısıtma amaçlı örgü elektrot

Üretilen ısıtıcı devrenin Agilent 34401A multimetre ile ölçülen direnci 47 ohm'dur. Rezistans tellerin bilindiği gibi elektrik akımını iletirken joule etkisi nedeniyle ısınma özellikleri bulunmaktadır. Belirtilen bu özellik kullanılarak değişik akım-voltaj değerleri alumina altlık üzerine basılan Pt örgü ısıtma elektrot devresine farklı sürelerde uygulanarak ısıtma performans deneyleri yapıldı. Yapılan deneylerin sonuçları Tablo 6.1'de görülmektedir. Tabloda görüldüğü gibi 10 V, 12 V, 14 V, 16 V, 18 V ve 20 V gibi değerlerde 5 sn, 10 sn, 30 sn, 60 sn ve 90 sn süreleri sonunda sıcaklık ölçüldü. Testler sonucunda 300 °C gibi sıcaklıklara mevcut örgü elektrot devresi ile ulaşılabildiği görülmektedir. 20 V 30 sn değerinden itibaren alumina altlık özelliğini yitirdiğinden dolayı bu voltaj uygulanarak 30 sn, 60 sn ve 90 sn sürelerinde veri elde edilememiştir.

**Tablo 6.1.** Zaman ve voltaja bağı olarak ısıtıcı devrede elde edilen sıcaklık değerleri

	<b>5 sn</b>	<b>10 sn</b>	<b>30 sn</b>	<b>60 sn</b>	<b>90 sn</b>
<b>10 V</b>	70 °C	100 °C	157 °C	168 °C	174 °C
<b>12 V</b>	90 °C	108 °C	194 °C	206 °C	211 °C
<b>14 V</b>	165 °C	185 °C	213 °C	245 °C	251 °C
<b>16 V</b>	170 °C	190 °C	275 °C	284 °C	295 °C
<b>18 V</b>	190 °C	215 °C	300 °C	324 °C	331 °C
<b>20V</b>	200 °C	260 °C	-	-	-

Aşağıdaki direnç hesaplama formülünde belirtilen kesit alanı ve uzunluk gibi parametreler değiştirilerek farklı direnç değerlerine ulaşılabilme imkanı vardır (Tablo 6.1-6.3). Uygun değer için gerekli hesaplama optimum gaz algılama sisteminin elde edilmesiyle hedeflenen sıcaklık ve(ya) uygulanan voltaj gibi değerler için çeşitli deneyler yapılmıştır.

$$R = \rho(L/A)$$

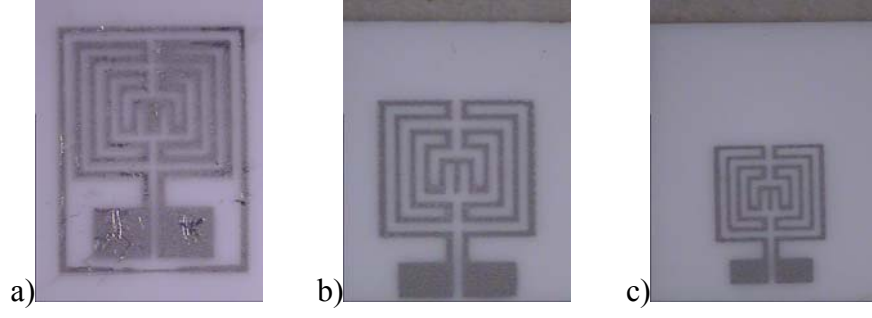
R= Direnç

$\rho$  = öz direnç

L = uzunluk

A = kesit alanı

Başlangıç olarak Şekil 6.3. a'da görülen ısıtıcı devrenin testi gerçekleştirildi. Ayrıca Şekil 6.3. b'de görülen bağlantı noktaları kısaltılmış devrenin zamana ve voltaja bağı sıcaklık değerleri tespit edildi (Tablo 6.2). Devrenin multimetre ile direnç ölçümü sonucu 35  $\Omega$  direnç gösterdiği görülmüştür.



**Şekil 6.3.** a) Tablo 6.1’de b) Tablo 6.2’de ve c) Tablo 6.3’te testi yapılan örgü elektrotların karşılaştırmalı boyutlarını gösteren stereo mikroskop görüntüleri

**Tablo 6.2.** Zaman ve voltaja bağlı olarak kısaltılmış (Şekil 6.3b) ısıtıcı devrede elde edilen sıcaklık değerleri

	<b>5 sn</b>	<b>10 sn</b>	<b>30 sn</b>	<b>60 sn</b>	<b>90 sn</b>
<b>10 V</b>	70 °C	90 °C	100 °C	116 °C	125 °C
<b>12 V</b>	80 °C	100 °C	110 °C	120 °C	130 °C
<b>14 V</b>	82 °C	120 °C	150 °C	155 °C	157 °C
<b>16 V</b>	123 °C	143 °C	179 °C	195 °C	198 °C
<b>18 V</b>	139 °C	173 °C	184 °C	205 °C	207 °C
<b>20 V</b>	146 °C	180 °C	227 °C	237 °C	241 °C
<b>22 V</b>	162 °C	196 °C	260 °C	266 °C	275 °C
<b>24 V</b>	173 °C	179 °C	280 °C	-	-

Testler sonucunda ısıtıcı devrenin 260°C’ye kadar ısıtma potansiyeli görülmüştür. İlk test edilen Şekil 6.2’de görülen ısıtıcı devre 300°C sıcaklıklarda ısıtma gerçekleştirebiliyordu hazırlanan ünitenin daha düşük sıcaklıklarda ısıtma yapmasının sebebi ısıtıcı devre boyutunun kısaltılmasıdır.  $R = \rho(L/A)$  formülünde parametrelerle direnç optimizasyonu yapılabilmektedir. Görüldüğü gibi uzunluk değeri azaltıldığında R direncide azalacaktır ve dolayısıyla sistemin ısıtma potansiyeli azalmıştır.

Ayrıca ısıtıcı elektrotun küçültülmesi yönünde yapılan çalışmalar doğrultusunda Şekil 6.3.c’de görülen bağlantı noktaları dahada kısaltılmış devrenin zamana ve voltaja bağlı sıcaklık değerleri tespit edilmiştir (Tablo 6.3). Tablodan görüldüğü gibi hazırlanan ısıtıcı devre ile 200 °C sıcaklığa kadar alümina altlık ısıtılabilir. Diğer testi yapılan ısıtıcı devreye göre % 30

oranında küçültülmüş olan devre ile yukarıdaki devreden daha düşük sıcaklıklara aynı voltaj ve sürelerde ulaşılmıştır. Bu olayın sebebi ise yukarıdaki formülde verilen L değerinin değişmesidir. Devrenin küçültülmesiyle L değeride küçültülmüş olup dolayısıyla direnç düşürülmüştür. Özellikle L değerindeki düşme ile direnç değerinde düşme beklendiği gibi gerçekleşmiştir. Devrenin direncinin ölçülmesi sonucu okunan 31  $\Omega$  değerinin diğer devrede ölçülen direnç değeriden daha düşük olduğu görülmüştür.

**Tablo 6.3.** Zaman ve voltaja bağlı olarak küçültülmüş (Şekil 6.3c) ısıtıcı devrede elde edilen sıcaklık değerleri

	<b>5 sn</b>	<b>10 sn</b>	<b>30 sn</b>	<b>60 sn</b>	<b>90 sn</b>
<b>10 V</b>	53 °C	60 °C	69 °C	82 °C	87 °C
<b>12 V</b>	69 °C	89 °C	100 °C	110 °C	115 °C
<b>14 V</b>	76 °C	106 °C	115 °C	130 °C	141 °C
<b>16 V</b>	101 °C	115 °C	134 °C	140 °C	146 °C
<b>18 V</b>	115 °C	127 °C	141 °C	147 °C	151 °C
<b>20 V</b>	113 °C	143 °C	154 °C	156 °C	163 °C
<b>22 V</b>	117 °C	146 °C	192 °C	199 °C	211 °C
<b>24 V</b>	149 °C	188 °C	222 °C	-	-

## **6.2. Kaplanmış Algılayıcı İnterdijital Elektrotun (Sensörün) Karakterizasyonu**

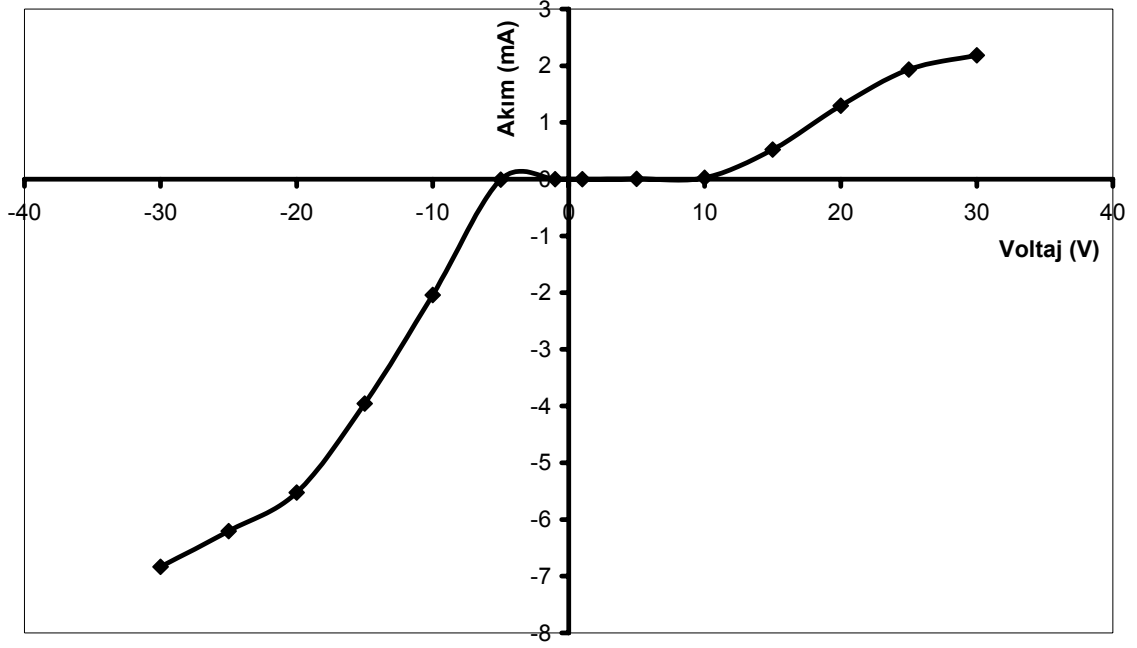
Sensörün karakterizasyonu için ilk olarak voltaj ile akım değişimi incelendi. Ardından gaz algılama testlerinde kullanılmak üzere LEL (en düşük patlama sınırı) değerlerinin test kabinleri için hesaplaması gerçekleştirilerek gaz algılama testleri için altyapı oluşturuldu. Sürecin devamında ise gaz algılama özellikleri oda sıcaklığında ve değişik sıcaklıklarda test edilerek sonuçlar elde edildi. Bu sonuçlar aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak görülmektedir.

### 6.2.1. Kaplanmış Algılayıcı İnterdijital Elektrotun Değişen Voltaj ile Akım Değerinin Belirlenmesi

Yarı iletken malzemelerin elektriksel karakterizasyonu akım-voltaj (I-V) eğrileri ile belirlenir. I-V eğrileri devrenin üzerinden elektrik iletimi için gerekli voltajın tespitinde kullanılır. Tablo 6.4 ve Şekil 6.4 uygulanan voltaj ile akım değerlerinin Keithley 2410-C ile ölçüm sonuçlarını göstererek devrenin elektrik iletiminin gerçekleştiği voltaj konusunda bilgi edinilmesini sağlamaktadır. -5 ile 10 volt arasında görüldüğü gibi akım değeri çok düşüktür dolayısıyla bariyer direncinin yüksek olduğu, elektriksel iletkenliğin düşük olduğunu göstermektedir. 10 V ve üzerinde ise bariyer direncinin aşıldığı ve elektronların akmaya başlaması ile birlikte akım değerinin arttığı görülmektedir. + 30 V değerinden itibaren akımın sabitleme eğilimi gösterdiği yani bu voltajın üzerinde voltaj uygulamanın verim yönünden bir avantaj getirmeyeceği sonucu ortaya çıkmaktadır.

**Tablo 6.4.** Kaplanmış algılayıcı devreye uygulanan değişik voltajlar sonucu ölçülen akım değerleri

Voltaj (V)	Akım ( $\mu$ A)
30	2,184
25	1,9334
20	1,295
15	0,522
10	0,0225
5	0,0073
1	0,0007
-1	-0,0006
-5	-0,008
-10	-2,0419
-15	-3,9547
-20	-5,5243
-25	-6,2037
-30	-6,8347



**Şekil 6.4.** Kaplanmış algılayıcı devreye uygulanan değişik voltajlar sonucu ölçülen akım değerleri grafiği

Voltaj akım grafiği voltaj uygulandığında sistemde tepki oluştuğunu ve elektriksel özelliklerdeki değişimi göstermektedir. Yapılan kaplama sonucu elde edilen yarı iletken devre schottky bariyerine sahip yarı iletken devre özelliklerine benzer özellik göstermektedir. Sonuçlar kaplamanın başarılı bir şekilde hedeflenen doğrultuda yapıldığını göstermektedir(Şekil 6.4.).

### **6.2.2. Oda Sıcaklığında Voltaj Uygulanarak Gerçekleştirilen Gaz Algılama Testi**

Hazırlanan devrenin oda sıcaklığında özelliklerini belirlemek üzere sabit voltaj altında direnci ölçülerek gaz algılama testleri gerçekleştirildi. Yapılan gaz algılama testlerinin tümünde sisteme verilen LPG gaz miktarı hesaplanırken dikkat edilen: Kullanılan gazın (LPG) en düşük patlama sınırı (LEL) havada % 1,9 olduğudur. Buda havadaki gaz miktarı hacimce % 1,9 olduğunda 100 LEL miktarına gelindiğini gösterir. Belirtilen miktar gaz patlamasının olabileceği en düşük gaz miktarı anlamına gelmektedir. Bilinmesi gereken diğer kavram ise en yüksek yanma sınırı (UEL) değeridir, bunun anlamı havada hacimce % 9,5 LPG olduğudur. Sensörlerin algılaması gereken gaz miktarı yukarıdaki miktarların çok

çok daha altında olması gerekmektedir ve bu limitlere ulaşılmadan ortamdaki gazın tespit edilip gerekli uyarı sinyalinin gönderilmesi gereklidir. Bu sebeple testler 10 ile 100 LEL arasında yapılmış olup tehlike sınırına gelmeden gazın algılanması hedeflenmiştir. Gaz sensörünün testi belirtilen miktarlarda gaz verilerek, kontrollü olarak yukarıda hesaplanan LEL seviyelerinde çeşitli sensörlerle benzer koşullarda yapılmaktadır[37].

Yapılan testlerde iki farklı test kabini kullanıldı. Bu kabinlerdeki hacim iki farklı değerde olduğundan iki farklı hesaplama yapıldı. Test kabinleri içerisine homojen gaz dağılımı için vantilasyon ünitesi kondu ve etkisi yapılan testlerle belirlendi. İlk kabin 4800 cc olduğundan 100 LEL için 91,2 cc LPG gazı olması gerekmektedir. 4800 cc için hesaplanan LEL değerleri Tablo 6.5 ile verilmektedir.

**Tablo 6.5.** 4800 cc hacmindeki kapalı alanı değişik LEL miktarlarında gaz ile doldurmak için sisteme verilmesi gereken gaz (LPG) miktarı

LEL	Eşdeğer Gaz Hacmi (cc)
10	9,12
20	18,24
30	27,36
40	36,48
50	45,6
60	54,72
70	63,84
80	72,96
90	82,08
100	91,2

Kullanılan diğer test sisteminde hacim 900 cc'dir. 100 LEL için hacimde % 1,9 LPG gazı olması gerektiğinden değişik LEL değerleri için sistemde bulunması gereken gaz miktarı Tablo 6.6.'da görülmektedir.

**Tablo 6.6.** 900 cc hacmindeki kapalı alanı değişik LEL miktarlarında gaz ile doldurmak için sisteme verilmesi gereken gaz (LPG) miktarı

LEL	Eşdeğer Gaz Hacmi (cc)
10	1,875
20	3,75
30	5,625
40	7,5
50	9,375
60	11,25
70	13,125
80	15
90	16,875
100	18,75

Bu test, sensör devresine 3 V sabit akım verilerek gerçekleştirildi. Gaz algılama sisteminde vantilasyon yok iken elde edilen değerler Tablo 6.7’de görülmektedir. Oluşturulan test kabin boyutunun küçük olmasından dolayı vantilasyonun test değerlerinde çok fazla etkin olmadığı belirlendi. Görüldüğü gibi oda sıcaklığında belirtilen değişik miktarlardaki LPG gaz miktarına bağlı olarak akım değerlerinde dolayısıyla direnç değerlerinde farklılık neredeyse yoktur.

**Tablo 6.7.** Kaplanmış algılayıcı devreye uygulanan 3 V ile değişik miktarlarda gaz verildiğinde gaz deney düzeneğinde vantilasyon yok iken 10 saniye ve 60 saniye sonra ölçülen akım değerleri

Gaz Miktarı (LEL)	Akım ( $\mu$ A) 10 sn sonra	Akım ( $\mu$ A) 60 sn sonra
10	0,739	0,741
20	0,742	0,744
30	0,746	0,749
40	0,752	0,754
50	0,756	0,759
60	0,762	0,765
70	0,768	0,772
80	0,774	0,778
90	0,780	0,785
100	0,786	0,791

Yukarıdaki testin ardından deney sisteminin içinde vantilasyon gerçekleştirilerek ölçülen değerlerin tespiti ve daha önce yapılan testte elde edilen verilerle karşılaştırma yapılması hedeflendi. Vantilasyon çalışır iken yine yukarıdaki değerlere benzer şekilde akım değerleri biraz daha farklı çıkmasına rağmen değişen gaz miktarı ile akım değişiminin çok büyük olmadığı gözlemlendi. Test kaplanmış algılama inter dijital elektrotuna 3 V sabit voltaj verilerek gerçekleştirildi. Gaz algılama sisteminde vantilatör çalıştırılarak elde edilen değerler Tablo 6.8’de görülmektedir. Vantilasyon olmadan akım değerlerinin daha yüksek tespit edilmesinin sebebi soğutma etkisi olduğu görüldüğü için bundan sonraki testler daha yüksek çalışma sıcaklıklarında yapıldı.

**Tablo 6.8.** Kaplanmış algılayıcı devreye uygulanan 3 V ile değişik miktarlarda gaz verildiğinde gaz deney düzeneğinde vantilasyon var iken 10 saniye ve 60 saniye sonra ölçülen akım değerleri

<b>Gaz Miktarı (LEL)</b>	<b>Akım (<math>\mu</math>A) 10 sn sonra</b>	<b>Akım (<math>\mu</math>A) 60 sn sonra</b>
10	0,416	0,417
20	0,419	0,419
30	0,420	0,421
40	0,421	0,422
50	0,422	0,421
60	0,420	0,419
70	0,418	0,416
80	0,415	0,415
90	0,415	0,415
100	0,415	0,415

### **6.2.3. Direnç Değişimine Bağlı Olarak Farklı Sıcaklıklarda Gerçekleştirilen Gaz Algılama Testleri (Büyük İnterdijital Elektrot)**

Gaz algılama performansı sıcaklığa göre değişebilen bir özelliktir. Bu nedenle değişik sıcaklıklarda algılayıcı devrenin optimum çalışma sıcaklığını belirlemek üzere testler yapıldı. Yapılan literatür çalışmaları sonucunda genellikle katkısız SnO<sub>2</sub> içeren algılayıcıların LPG’yi en iyi algıladığı sıcaklık değeri 350°C olduğu belirtilmektedir [37]. Bu aynı zamanda gaz sensörünün etkin çalışma sıcaklığı olarakta bilinmektedir. Bu bağlamda 150 V 60 sn EPD kaplama

ile ticari tozlar kullanılarak üretilen katkısız SnO<sub>2</sub> sensörünün çalışma sıcaklığı farklı sıcaklıklar denenerek belirlendi. Bu bilgiye dayanarak hazırlanan Şekil 6.1'deki ısıtıcı test sisteminde 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C ve 450 °C değerlerinde 10-100 LEL gaz verilerle direnç değişimi ölçüldü. Tekrarlanan testler sonucunda okunan direnç değerlerindeki değişim göz önünde bulundurularak % 5 sapmayı gösteren hata çubukları ilave edilerek grafikler çizildi. Bu grafiklerde LEL değerlerine karşılık hassasiyet değerleri gösterilmektedir. Hassasiyet değerleri aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$S = \frac{R_a}{R_g}$$

S = Hassasiyet

R<sub>a</sub> = Hava ortamındaki direnç değeri

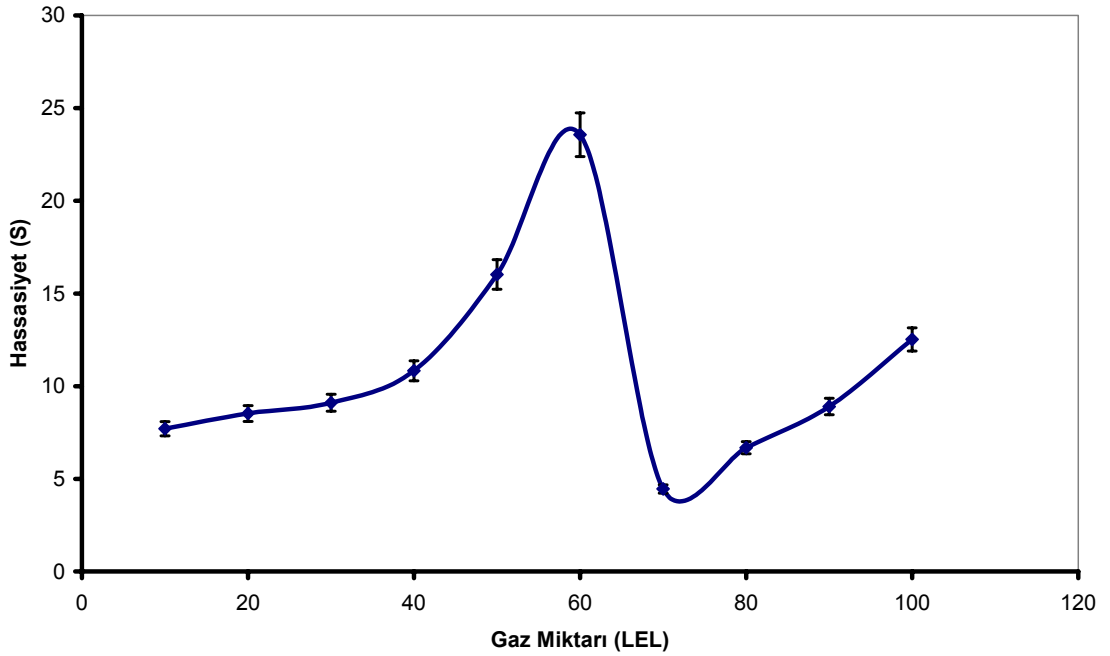
R<sub>g</sub> = LPG gazı verildikten sonraki direnç değeri

250 °C'de yapılan testler sonucunda 60 LEL miktarına kadar LPG gazı verildiğinde dirençte azalma görüldü ancak bu değerden sonra dirençte yükselme ve sonra tekrar azalma tespit edildi. Bu değerlere bakılarak 250 °C'de direnç değişiminde gaz miktarının artışı ile birlikte azalma doğru orantılı olarak değişmemektedir (Tablo 6.9, Şekil 6.5.). Bunun sebebi SnO<sub>2</sub>'nin 350 °C'nin altında elektriksel olarak kararlı olmamasıdır [39]. Elektriksel kararsızlığın sebebi ortamda karışık oksit fazların (SnO, Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SnO<sub>2</sub>) olmasıdır ve buna bağlı olarak çalışma sıcaklığında etkisi ile kimyasal olarak sorblanan moleküler oksijen tipi O<sup>2-</sup>, O<sup>-</sup> veya O<sub>2</sub><sup>-2</sup> şeklinde olup yüzeydeki taşıyıcı elektron sayısını değiştirmeleridir [40]. Sıcaklık artışı ile birlikte karışık oksit fazlarının azalması ile birlikte kararsızlık ortadan kalkmaktadır.

Hassasiyet değerleri karşılaştırıldığında görülmektedir ki 250°C ve 450°C'de yapılan gaz algılama testlerinde özellikle 60 LEL sonrası çok yüksek hassasiyet görülmektedir. Ancak ortalama olarak en yüksek hassasiyet 400°C sıcaklığında yapılan testlerde görülmektedir, bu değer literatürü doğrular niteliktedir(Şekil 6.5-6.10)(Tablo 6.9-6.13). Katkısız olarak üretilen SnO<sub>2</sub> gaz sensörü LPG gazını ilavesiz olarak 400°C çalışma sıcaklığında algılayabilmektedir (Şekil 6.8).

**Tablo 6.9.** 250 °C sıcaklıkta gaz verme öncesi ve gaz verme sonrası ölçülen direnç değerleri (ortalama  $R_H = 4006$  kOhm)

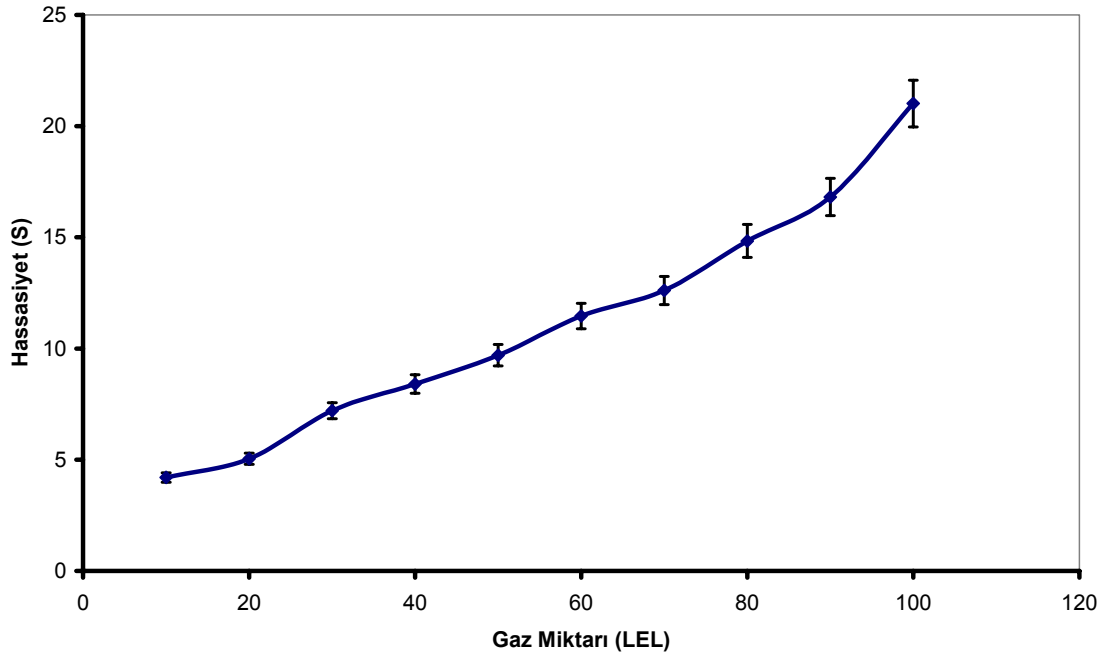
LEL	Başlangıç Direnç Değeri (kOhm)	Gaz Verme Sonrası Direnç Değeri (kOhm)
10	4200	520
20	3800	470
30	4100	440
40	4000	370
50	4100	250
60	4100	170
70	3900	900
80	3800	600
90	4050	450
100	4010	320



**Şekil 6.5.** 250 °C sıcaklıkta ortamdaki gaz miktarına bağlı olarak hassasiyeti gösteren grafik

**Tablo 6.10.** 300 °C sıcaklıkta gaz verme öncesi ve gaz verme sonrası ölçülen direnç değerleri (ortalama  $R_{H1} = 252,5$  kOhm)

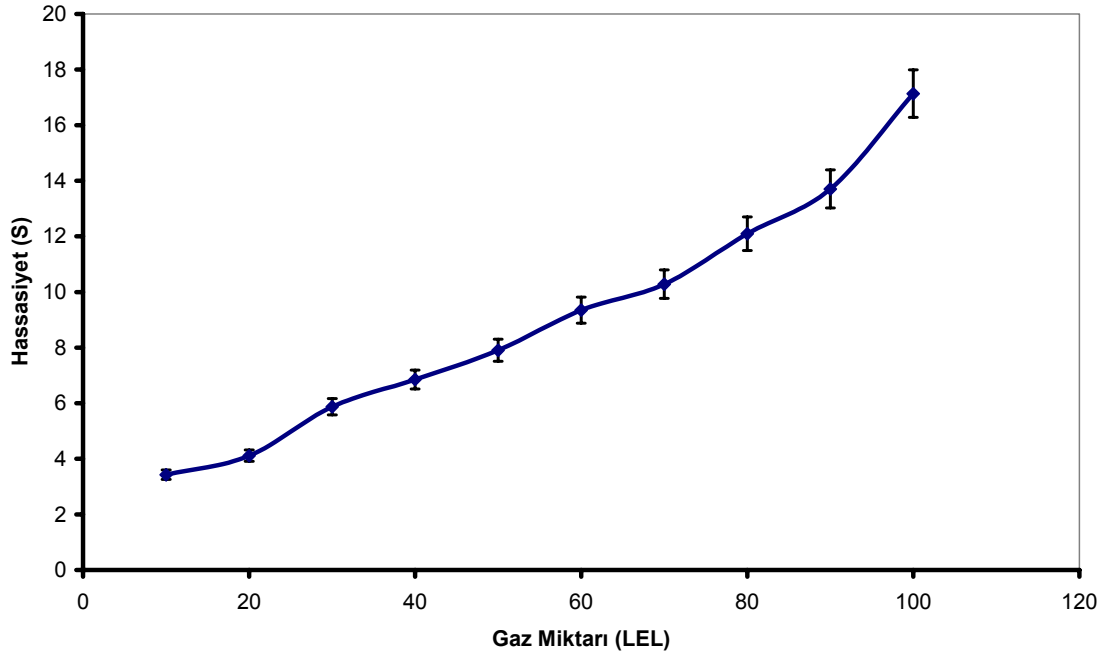
LEL	Başlangıç Direnç Değeri (kOhm)	Gaz Verme Sonrası Direnç Değeri (kOhm)
10	230	41
20	210	40
30	230	37
40	245	30
50	250	24
60	265	20
70	270	18
80	275	16
90	280	14,5
100	270	13,5



**Şekil 6.6.** 300 °C sıcaklıkta ortamdaki gaz miktarına bağlı olarak hassasiyeti gösteren grafik

**Tablo 6. 11.** 350 °C sıcaklıkta gaz verme öncesi ve gaz verme sonrası ölçülen direnç değerleri (ortalama  $R_H=205,6$  kOhm)

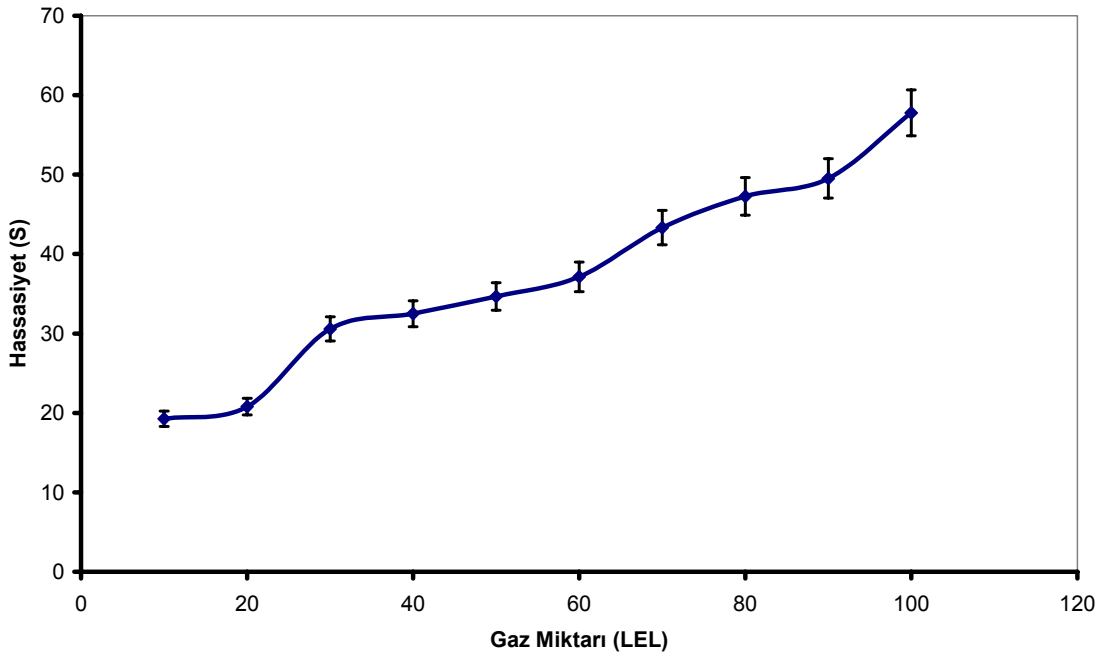
LEL	Başlangıç Direnç Değeri (kOhm)	Gaz Verme Sonrası Direnç Değeri (kOhm)
10	208	60
20	190	50
30	207	35
40	215	30
50	205	26
60	200	22
70	205	20
80	208	17
90	212	15
100	206	12



**Şekil 6.7.** 350 °C sıcaklıkta ortamdaki gaz miktarına bağlı olarak hassasiyeti gösteren grafik

**Tablo 6.12.** 400 °C sıcaklıkta gaz verme öncesi ve gaz verme sonrası ölçülen direnç değerleri (ortalama  $R_H=519,9$  kOhm)

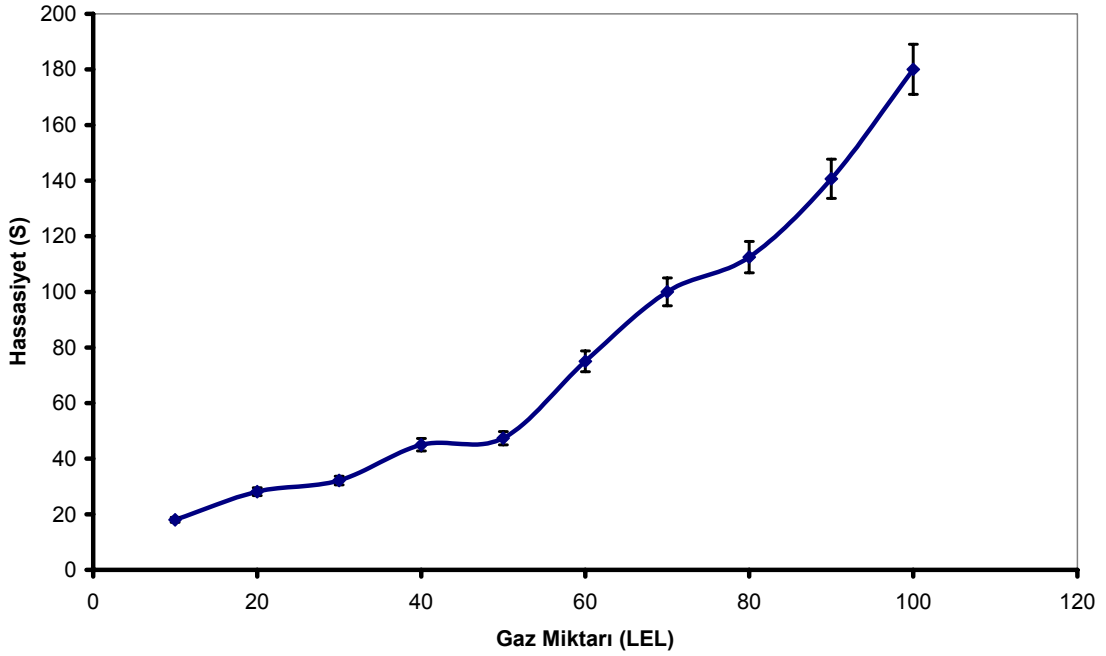
LEL	Başlangıç Direnç Değeri (kOhm)	Gaz Verme Sonrası Direnç Değeri (kOhm)
10	485	27
20	505	25
30	524	17
40	535	16
50	525	15
60	530	14
70	545	12
80	550	11
90	490	10,5
100	510	9



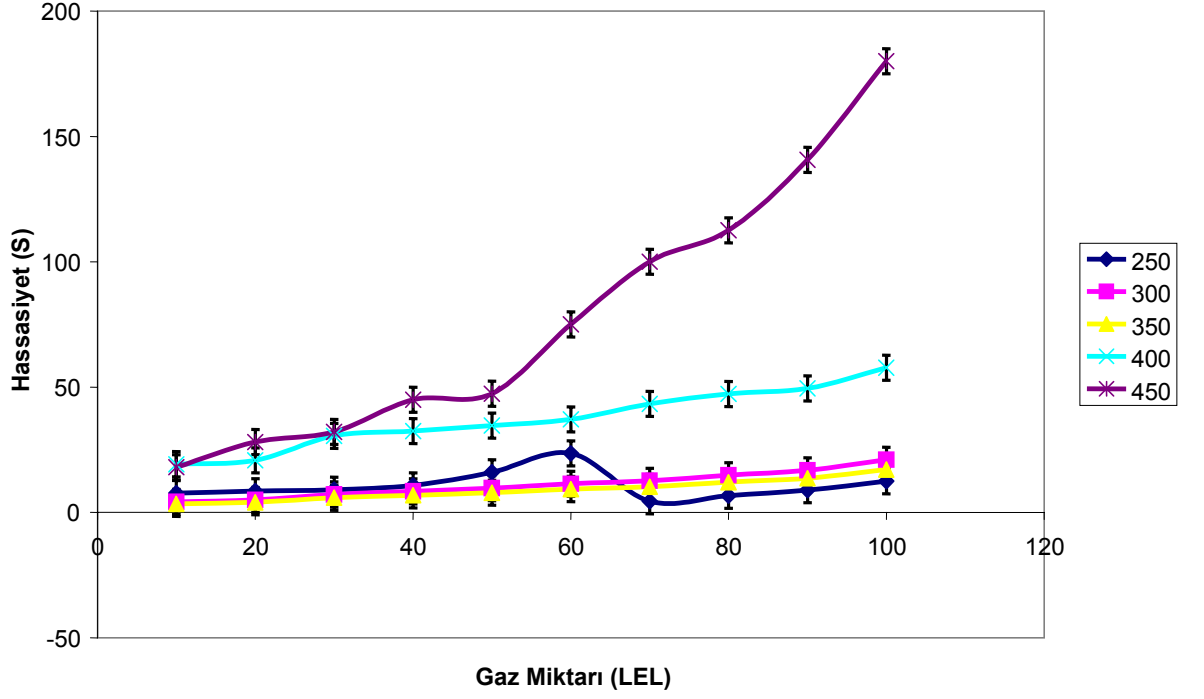
**Şekil 6.8.** 400 °C sıcaklıkta ortamdaki gaz miktarına bağlı olarak hassasiyeti gösteren grafik

**Tablo 6.13.** 450 °C sıcaklıkta gaz verme öncesi ve gaz verme sonrası ölçülen direnç değerleri (ortalama  $R_H=450,1$  kOhm)

LEL	Başlangıç Direnç Değeri (kOhm)	Gaz Verme Sonrası Direnç Değeri (kOhm)
10	408	25
20	403	16
30	420	14
40	440	10
50	425	9,5
60	440	6
70	500	4,5
80	480	4
90	490	3,2
100	495	2,5

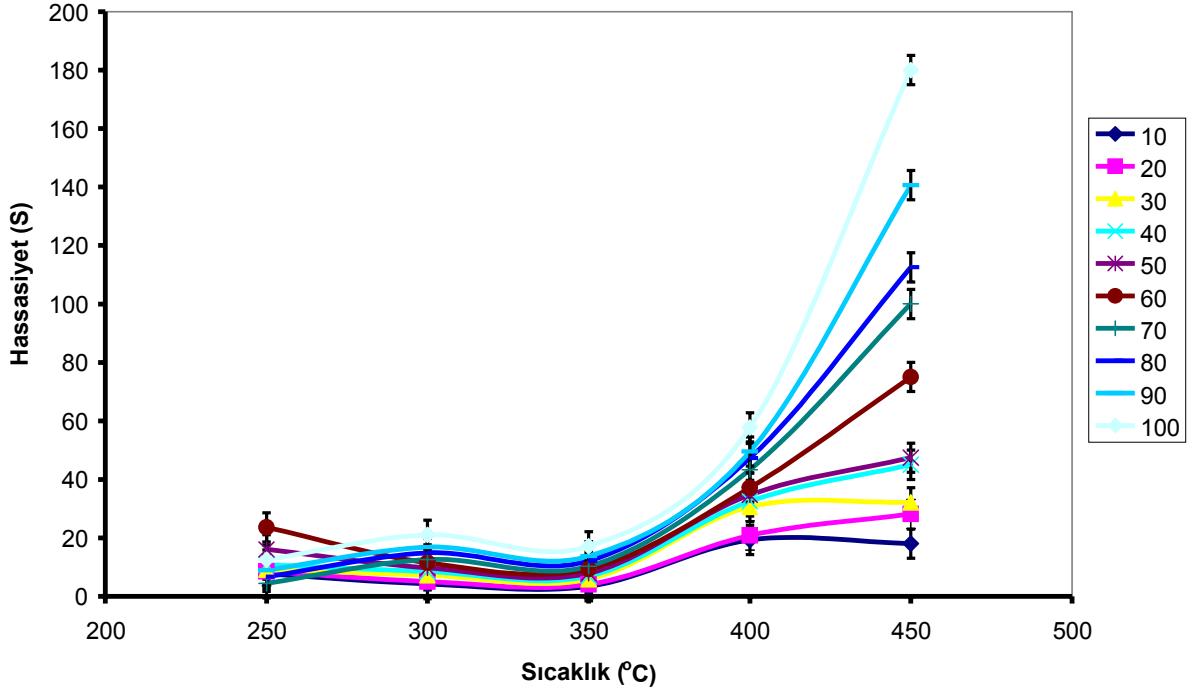


**Şekil 6.9.** 450 °C sıcaklıkta ortamdaki gaz miktarına bağlı olarak hassasiyeti gösteren grafik



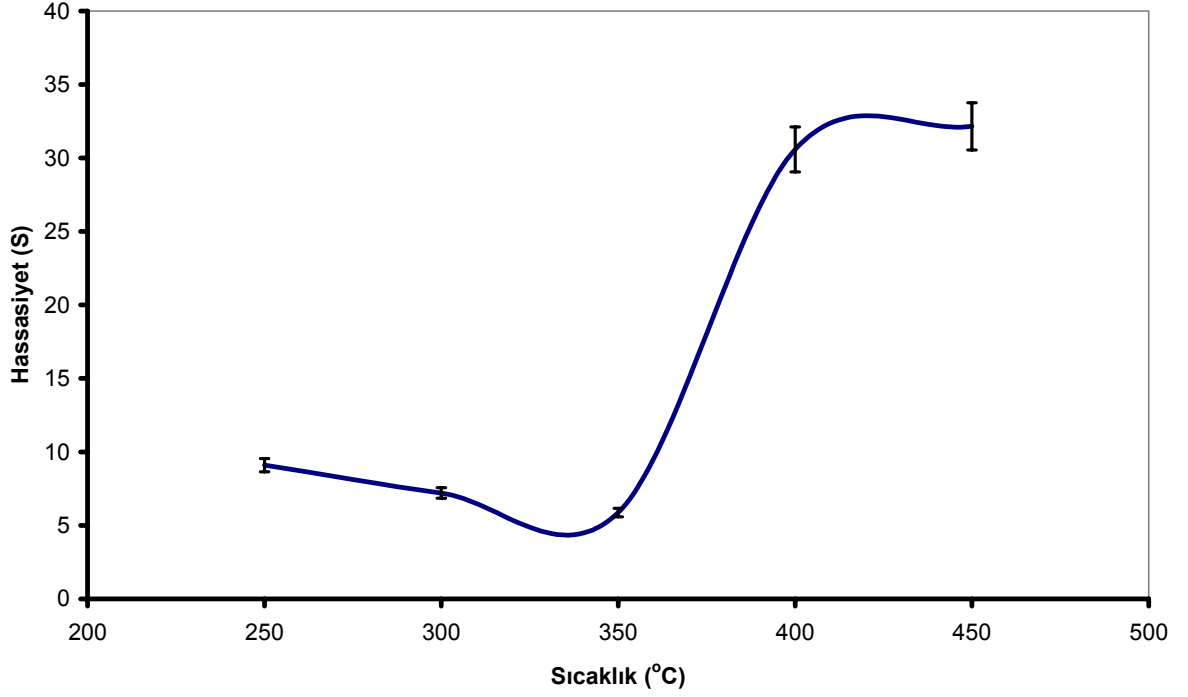
Şekil 6.10. 250 °C - 450 °C sıcaklık aralığında gaz miktarına bağlı olarak hassasiyeti gösteren grafiklerin karşılaştırılması

Sıcaklığa karşılık hassasiyet grafiği değerleri 250°C, 300°C ve 350°C değerlerinde en düşük hassasiyet değerlerinin elde edildiğini göstermektedir. 400°C sıcaklığında hassasiyet değerleri belirgin şekilde arttığı görülmektedir. 450°C’de ise 10 ve 30 LEL dışındaki değerlerin hepsinde artış olmaktadır (Şekil 6.11).



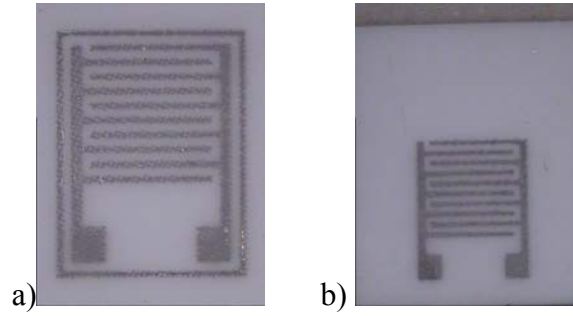
Şekil 6.11. 250 °C - 450 °C sıcaklık aralığında gaz miktarına bağlı olarak hassasiyeti gösteren grafiklerin karşılaştırılması

Algılayıcı testlerinde 30 LEL değeri önemli bir değer olduğundan algılayıcının bu değerde gösterdiği hassasiyet değerleri ayrı bir grafikte incelendi (Şekil 6.12). 30 LEL değeri için en yüksek hassasiyet 400 °C değerinde görülmektedir. 30 LEL gaz seviyesi ortamda minimum patlama seviyesinin % 30'u kadar, yani oldukça düşük miktarda gaz olduğunu gösteren bir değer olması itibariyle gaz kaçağının başlangıcını tespit etmekte yeterli değerdir. Bazı ticari algılayıcıların 25 LEL'de gaz kaçak sinyalini vermeye başladıkları düşünülecek olursa 30 LEL gaz miktarının tespiti başarılı bir sonuç olarak ortaya çıkmaktadır.



**Şekil 6.12.** 250 °C - 450 °C sıcaklık aralığında algılayıcının 30 LEL gazı algılama değerlerini gösteren grafik

Çalışmanın bu aşamasında Şekil 6.13 a'da görülen, bundan sonraki bölümde ise Şekil 6.13 b'de görülen % 30 oranında küçültülmüş ve ayakları kısaltılmış inter dijital elektrotun EPD yöntemi ile SnO<sub>2</sub> kaplanılarak üretilen sensörlerin testleri yapılmıştır.

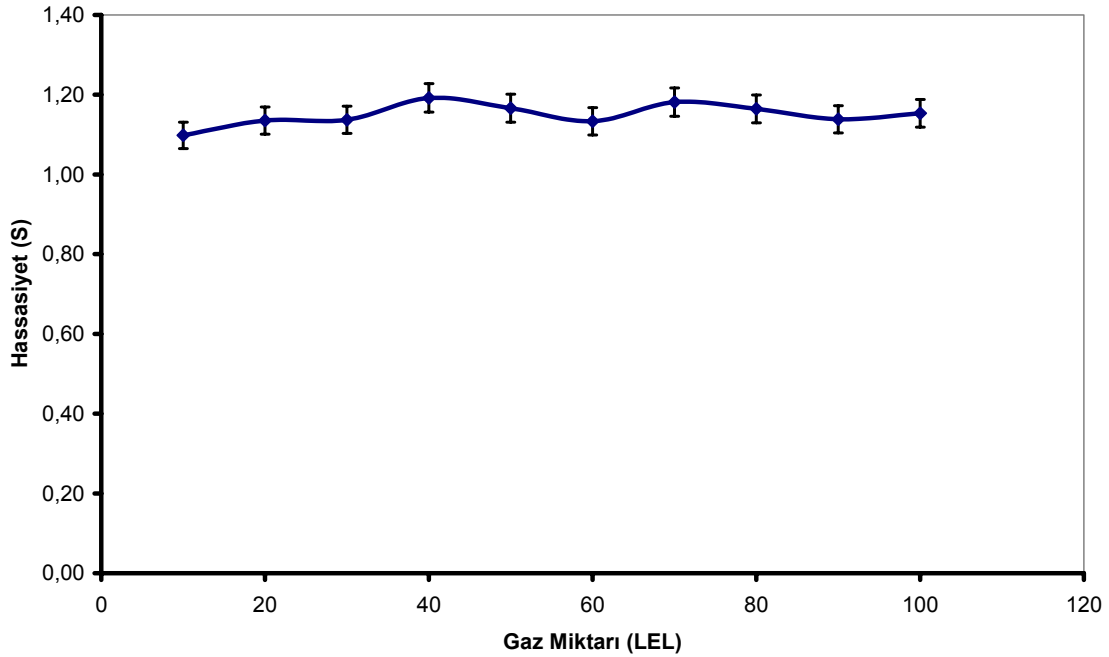


**Şekil 6.13.** a) Yukarıdaki gaz testlerinde kaplanarak kullanılan inter dijital elektrot b) ikinci aşamada hazırlanarak çalışmanın bundan sonraki bölümünde SnO<sub>2</sub> kaplanarak kullanılan inter dijital elektrotların aynı büyütmeye alınmış stereo mikroskop görüntüleri

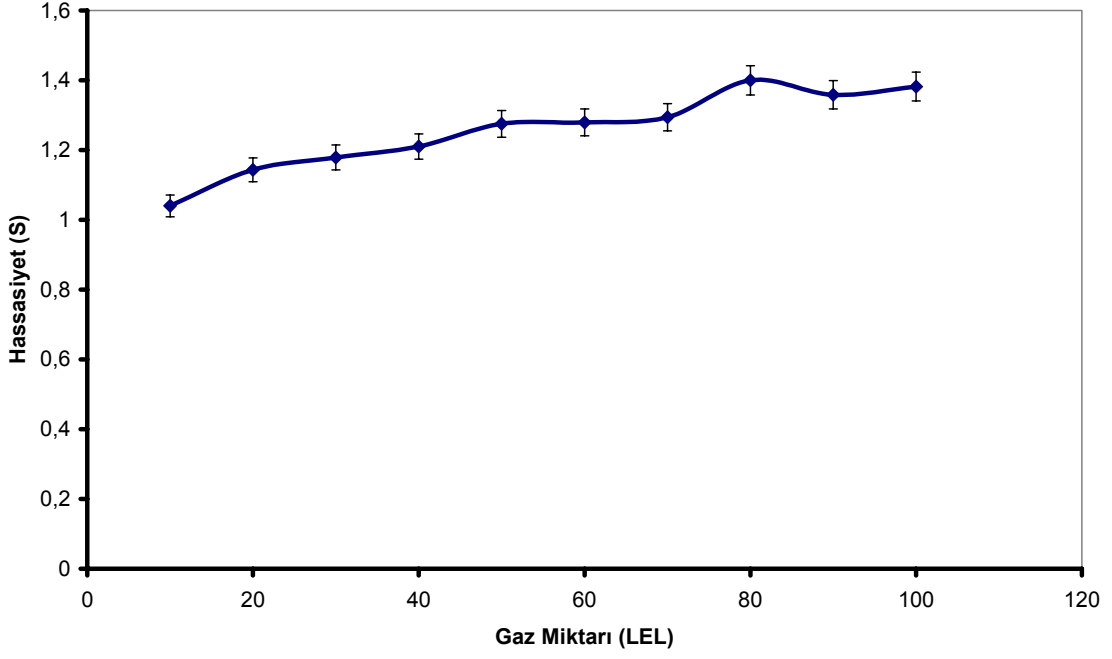
## 6.2.4. Direnç Değişimine Bağlı Olarak Farklı Sıcaklıklarda Gerçekleştirilen Gaz Algılama Testleri (Küçük İnterdijital Elektrot)

### 6.2.4.1 150 V 60 sn Elektroforez Kaplama ile Elde Edilen Kaplamanın Gaz Algılama Testleri

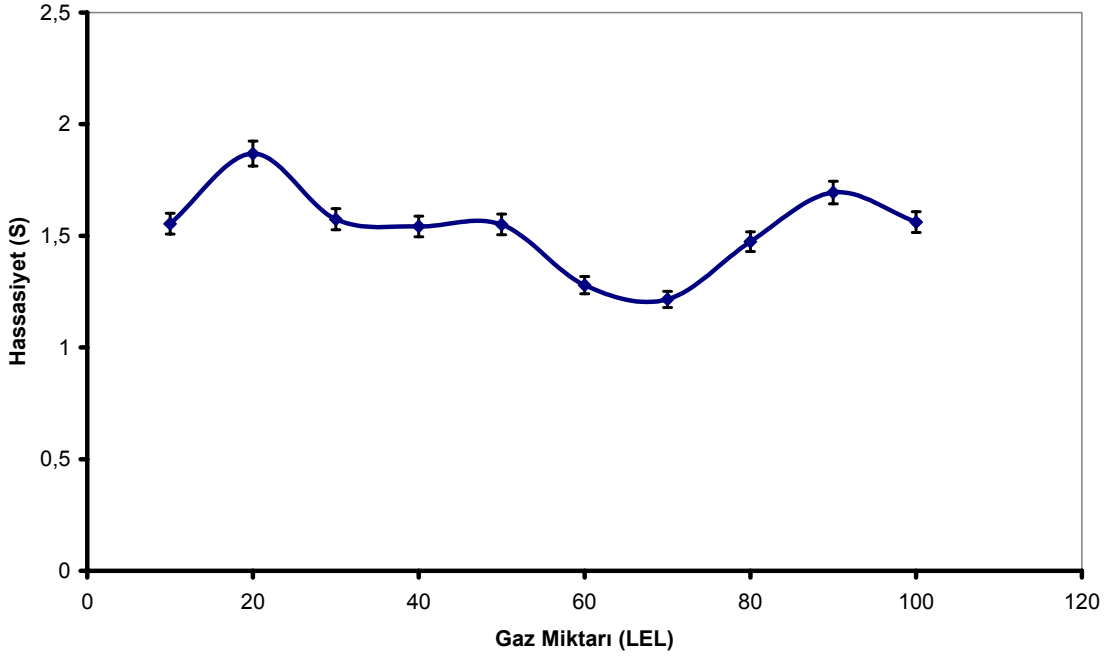
Hazırlanan kaplamanın (Şekil 6.14-6.18) algılama testleri sonucunda hassasiyet değerlerine bakıldığında 300°C’de ve 350 °C çalışma sıcaklığında belirgin gaz algılanmasının gerçekleşmediği görülmektedir. 400°C’de yapılan testte hassasiyet değerleri dahada yükselmiştir ancak birbirinde çok farklı olmadığından gaz miktarının tespiti için 450°C’deki testlere geçildi. Bu sıcaklıkta sensör gazı daha belirgin şekilde algılayabilmekte ve hassasiyet değerleri daha yüksektir ayrıca birbirinden oldukça farklı çıkmıştır. Bu sonuç ortamdaki gaz miktarının belirlenmesi için 450°C çalışma sıcaklığının daha uygun olduğunu göstermektedir.



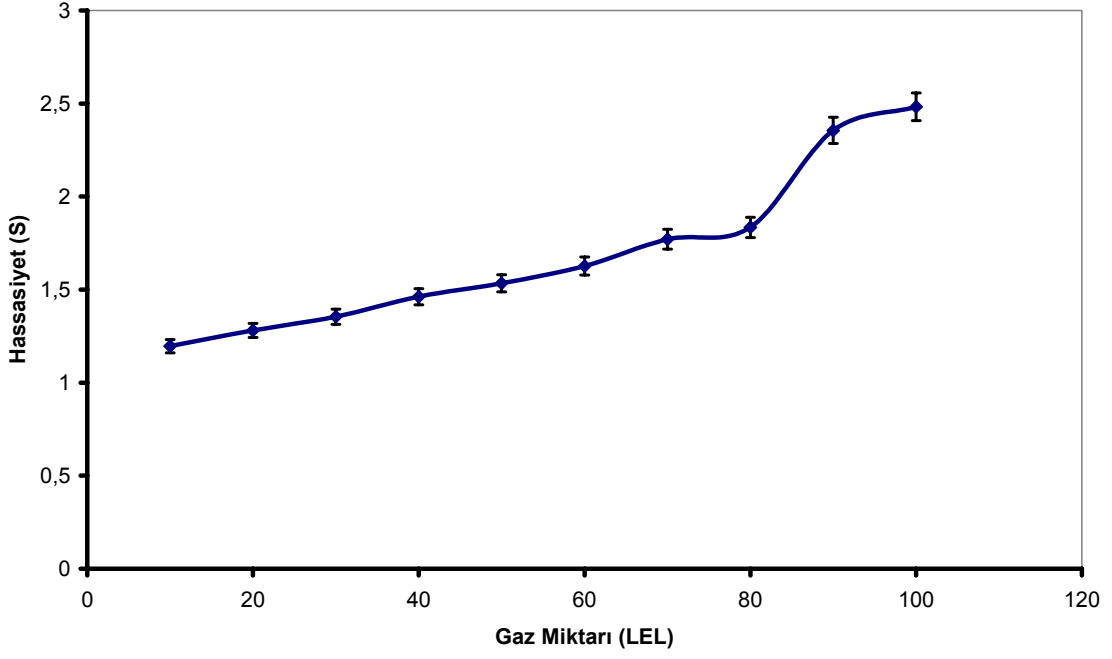
Şekil 6.14. 150 V 60 sn voltaj ve süresinde elektroforez kaplama yöntemi ile elde edilen kaplamanın 300°C’de yapılan gaz testi sonucu gaz verildikten 30 sn sonra elde edilen gaz miktarı hassasiyet değişimi grafiği



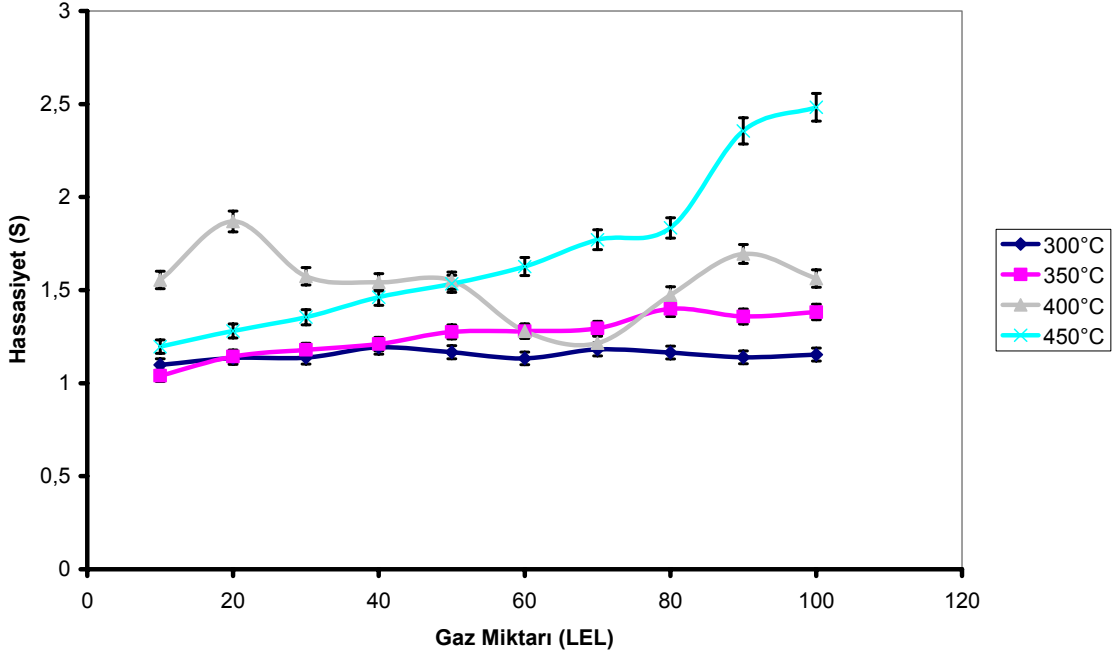
Şekil 6.15. 150 V 60 sn voltaj ve süresinde elektroforez kaplama yöntemi ile elde edilen kaplamanın 350°C'de yapılan gaz testi sonucu elde edilen gaz miktarı hassasiyet değişimi grafiği



Şekil 6.16. 150 V 60 sn voltaj ve süresinde elektroforez kaplama yöntemi ile elde edilen kaplamanın 400°C'de yapılan gaz testi sonucu elde edilen gaz miktarı hassasiyet değişimi grafiği



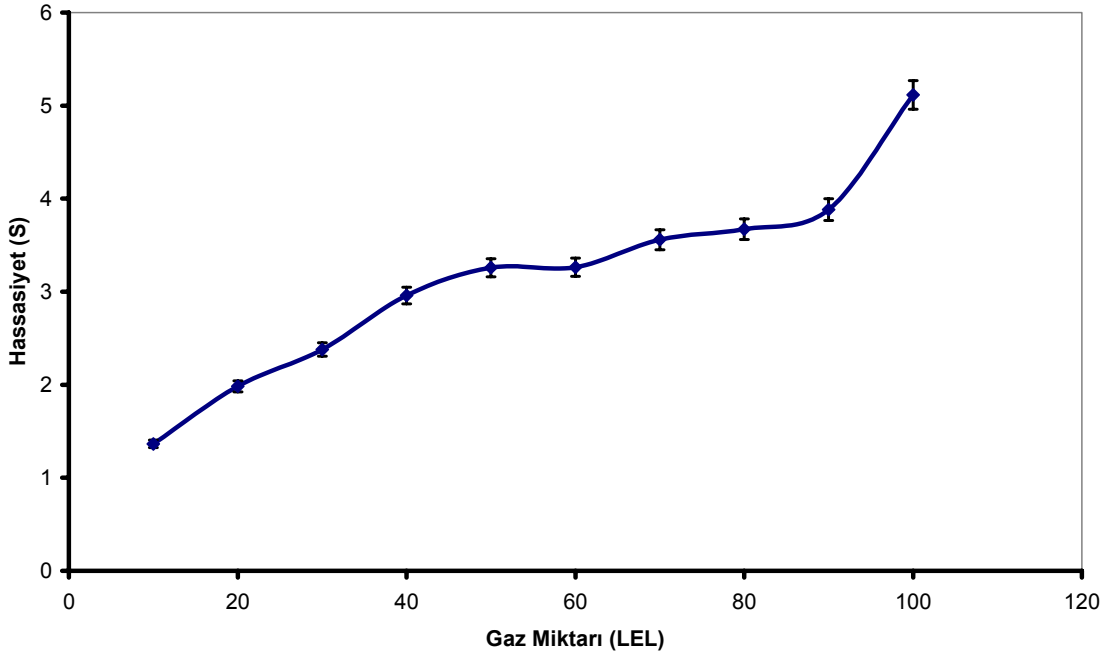
Şekil 6.17. 150 V 60 sn voltaj ve süresinde elektroforez kaplama yöntemi ile elde edilen kaplamanın 450°C’de yapılan gaz testi sonucu elde edilen gaz miktarı hassasiyet değişimi grafiği



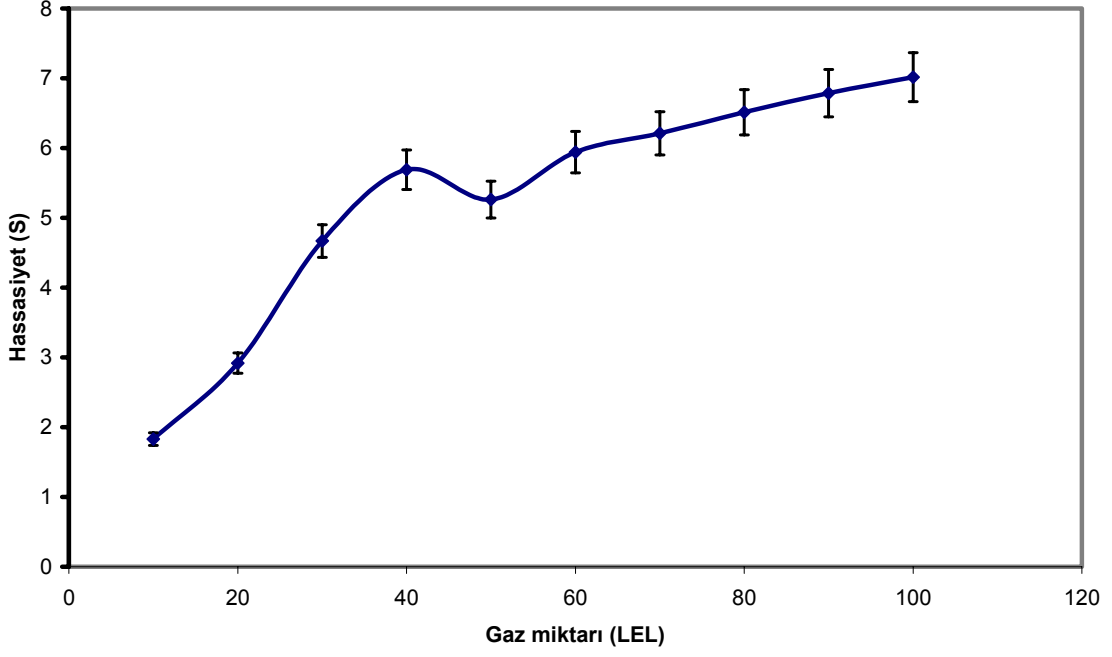
Şekil 6.18. 150V 60 sn elektroforez kaplama yöntemi ile elde edilen kaplamanın farklı sıcaklıklar ve gaz miktarlarında elde edilen hassasiyet değerleri

#### 6.2.4.2 200 V 60 sn Elektroferez Kaplama ile Elde Edilen Kaplamanın Gaz Algılama Testleri

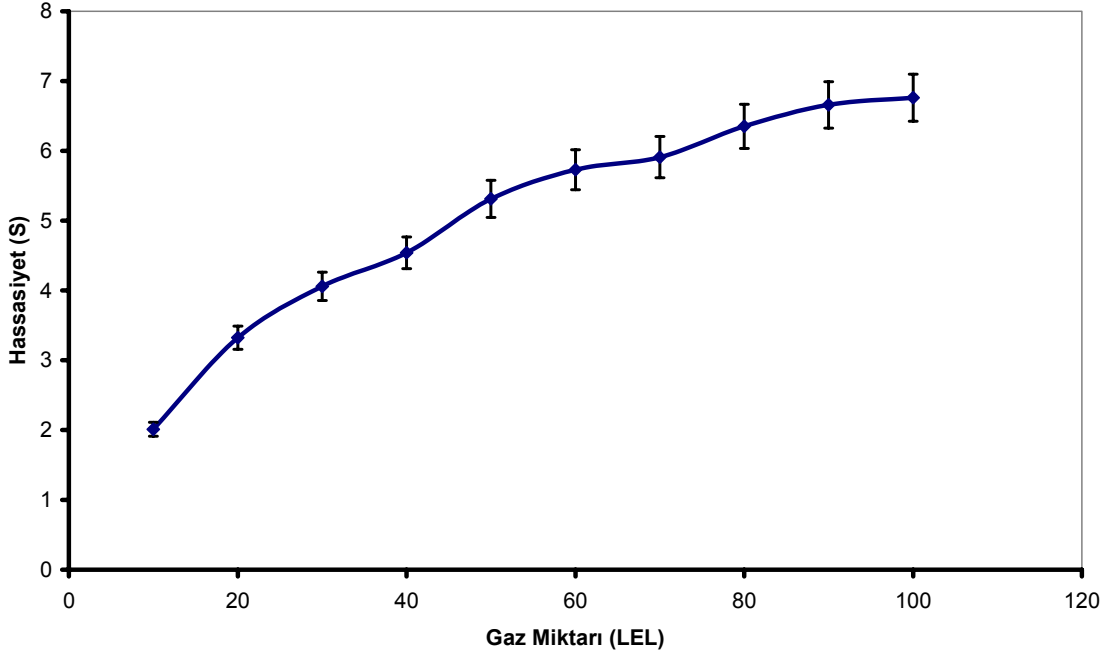
Şekil 6.19-6.23 karşılaştırıldığında 300°C çalışma sıcaklığında elde edilen hassasiyet değerleri 150 V 60 sn parametrelerinde (şekil 6.14-6.18) yapılan kaplamadan daha yüksek olmakla birlikte aynı kaplama kullanılarak elde edilen sonuçlara bakıldığında en düşük hassasiyet değerleridir. Sistemde kendi içinde en yüksek hassasiyet değerlerine 350°C sıcaklıkta ulaşılmıştır beklenen ise çalışma sıcaklığının arttıkça hassasiyet değerlerinin artmasıdır. Ancak şekilde 350°C çalışma sıcaklığının bu kaplama için optimum olduğu görülmektedir. Böylelikle elde edilen kaplamanın sensör uygulaması için daha düşük sıcaklıkta daha yüksek hassasiyet gösteren özellikte olduğu görülmüştür. Bir diğer avantajıda 150 V 60 sn değerlerinde elde edilen kaplamadan çok daha yüksek (2 kata yakın) hassasiyet değerlerine ulaşılmış olmasıdır.



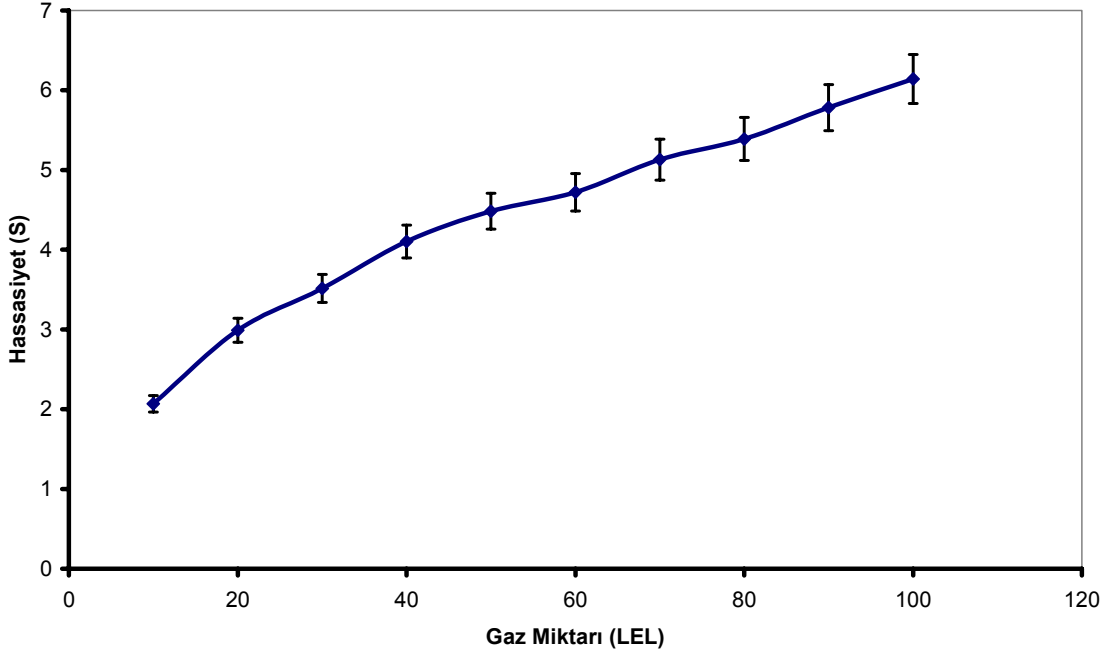
Şekil 6.19. 200 V 60 sn voltaj ve süresinde elektroferez kaplama yöntemi ile elde edilen kaplamanın 300°C'de yapılan gaz testi sonucu elde edilen gaz miktarı hassasiyet değişimi grafiği



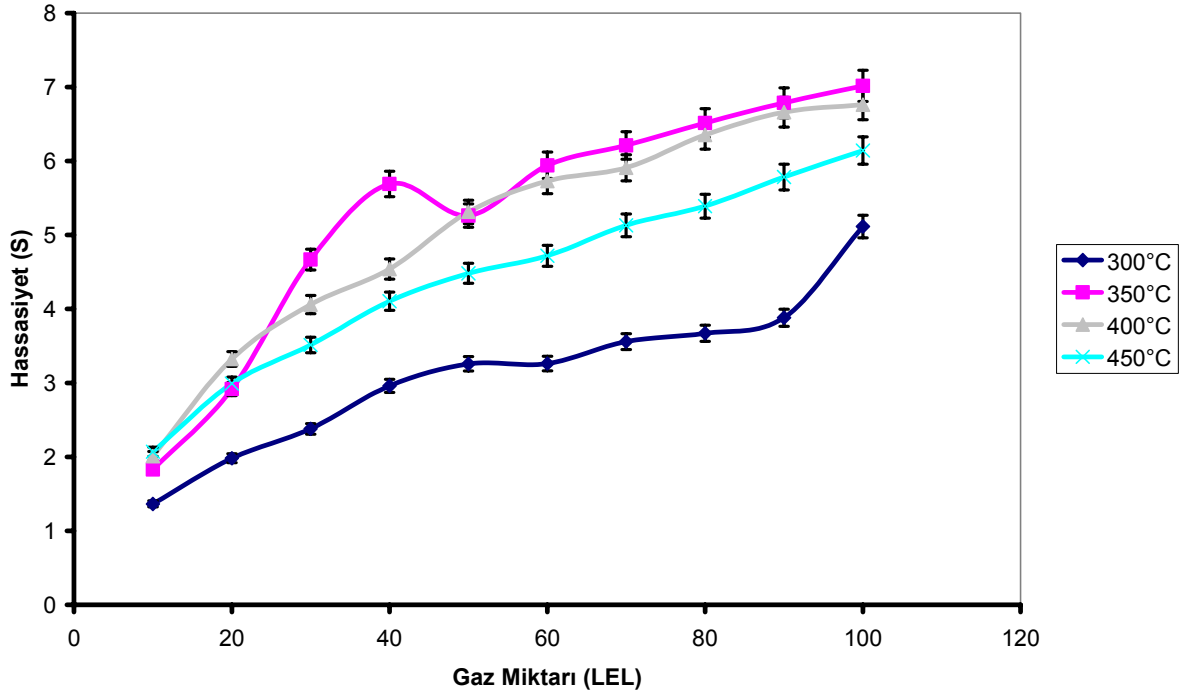
Şekil 6.20. 200 V 60 sn voltaj ve süresinde elektroforez kaplama yöntemi ile elde edilen kaplamanın 350°C’de yapılan gaz testi sonucu elde edilen gaz miktarı hassasiyet değişimi grafiği



Şekil 6.21. 200 V 60 sn voltaj ve süresinde elektroforez kaplama yöntemi ile elde edilen kaplamanın 400°C’de yapılan gaz testi sonucu elde edilen gaz miktarı hassasiyet değişimi grafiği

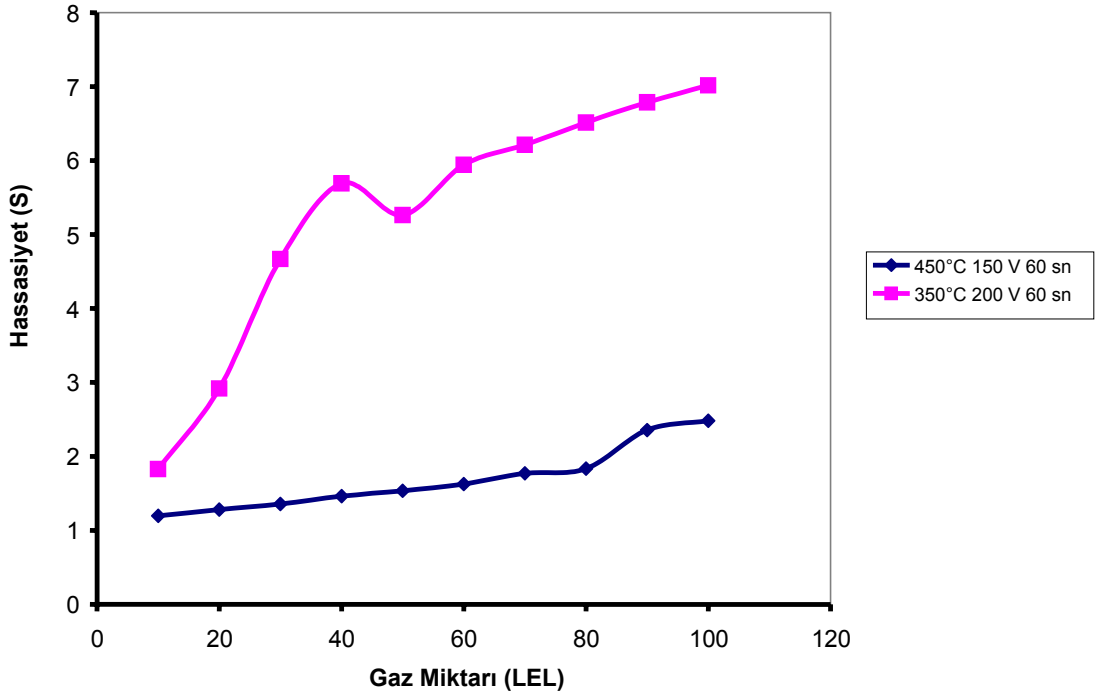


Şekil 6.22. 200 V 60 sn voltaj ve süresinde elektroforez kaplama yöntemi ile elde edilen kaplamanın 450°C’de yapılan gaz testi sonucu elde edilen gaz miktarı hassasiyet değişimi grafiği



Şekil 6.23. 200V 60 sn elektroforez kaplama yöntemi ile elde edilen kaplamanın farklı sıcaklıklar ve gaz miktarlarında elde edilen hassasiyet değerleri

İki farklı kaplamanın optimum çalışma sıcaklığındaki hassasiyet değerleri karşılaştırıldığında aşağıdaki grafik elde edilmiştir (Şekil 6.24). Görülmektedir ki hassasiyet değerlerinin en yüksek olduğu ve çalışma sıcaklığının en düşük olduğu kaplama elektroforez kaplama yöntemi ile elde edilmiş olup en iyi kaplama parametreleri 200 V 60 sn değerleridir.

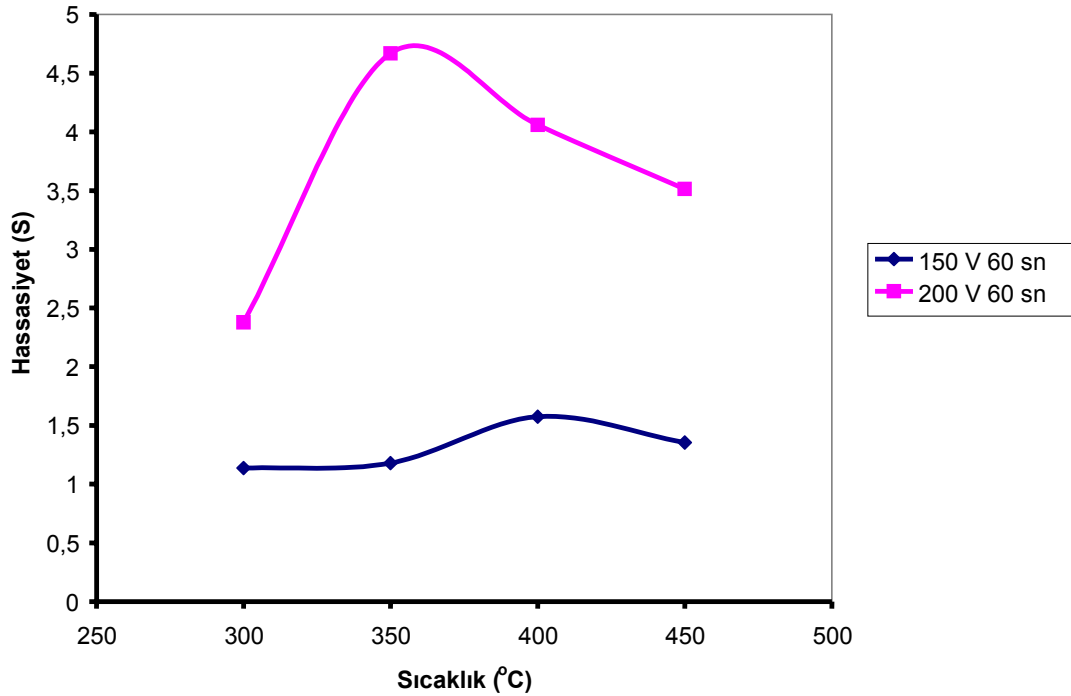


Şekil 6.24. Farklı kaplamaların optimum çalışma sıcaklığındaki elde edilen hassasiyet değerlerinin karşılaştırılması

350 °C çalışma sıcaklığında optimum hassasiyet gösteren 200 V 60 sn voltaj ve süresinde elektroforez yöntemle elde edilen kaplamanın kullanıldığı sensörler diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında 300 °C çalışma sıcaklığında Pd ilave edilmiş sensörler ile benzer hassasiyet değerleri göstermektedir [41]. Üretilen sensörün hassasiyetinin ilavesiz olarak bu denli yüksek olması kullanım potansiyelinin geniş olduğunu işaret etmektedir.

30 LEL miktarındaki gaza karşı kaplamaların değişik sıcaklıklarda gösterdiği hassasiyet değerleri karşılaştırıldığında (Şekil 6.25) 350°C çalışma sıcaklığında 200V 60 sn parametrelerinde elektroforez kaplama yöntemi ile elde

edilen kaplamanın en yüksek hassasiyeti gösterdiği belirlenmiştir. 400°C’de ise 150 V 60 sn kaplama ile elde edilen sensör en hassas algılamayı yapmaktadır. 200 V 60 sn EPD ile elde edilen hassasiyetin test çalışma sıcaklıklarının tümünde yüksek olması kaplanan inter dijital elektrotun optimum kaplama özelliklerini işaret etmektedir. İki farklı parametrede kaplanan inter dijital elektrotun (sensörün) karşılaştırılması sonucu 200 V 60 sn parametrelerinde EPD ile hazırlananın daha yüksek hassasiyet değerinde algılama yapabildiğidir. Bu sensör 150 V 60 sn değerinde EPD kaplama ile hazırlanan sensörden daha düşük çalışma sıcaklığında daha yüksek hassasiyette algılama yapabilmektedir. 30 LEL değeri gaz algılamada sızıntının başlangıcını haber veren özel bir gaz miktarı olduğundan karşılaştırma özellikle bu miktar için yapılmıştır. 300°C’de 2.5 hassasiyet değerinde sonucun elde edilmeside ayrı bir avantajdır hazırlanan ısıtıcı devre ile algılayıcı bu sıcaklıkta uyumlu şekilde çalışabilmektedir. Sonuçlar doğrultusunda optimum kaplamanın EPD ile küçük inter dijital elektrot üzerine 200 V 60 sn değerleri kullanılarak gerçekleştirildiği görülmüştür.



Şekil 6.25. Farklı sıcaklıklarda 30 LEL gaz miktarında elde edilen hassasiyet değerlerini gösteren grafik

## 7. SONUÇLAR

Bu çalışmada SnO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin üretimi gerçekleştirildi. Nanopartiküller homojen çöktürme yöntemi ile hazırlanan jelin hidrotermal sentez ünitesinde işlenmesi ile elde edilmiştir.

25x25x0,6 mm olan altlıklar 12x12x0,6 mm ve 6x6x0,6 mm boyutlarına hassas kesme cihazı ile ve lazer işleme cihazı ile kesilerek indirildi. Hazırlanan altlıkların üzeri başlangıçta tamamen iletken pasta ile kaplandı. Sonraki aşamalarda uygun ipek baskı kalıpları ve aparatları kullanılarak iletken pasta ile inter dijital elektrot ve örgü elektrotları baskı devre yöntemi ile alüminyum oksit altlık üzerine basıldı.

SnO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin farklı sıvı ortamlarda kararlı hale getirilmeleri için çeşitli kararlılık deneyleri yapılarak nanokristalin partiküllerin kararlı oldukları sıvı ortamlar araştırıldı. SnO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin kimyasal ilavesi ile (iyodin) ve kimyasal ilavesi olmadan (alternatif sistem) ile asetil aseton ortamında kararlı hale getirilme süreci gerçekleştirildi. SnO<sub>2</sub> nanokristalin partiküllerinin kararlı halde bulunduğu ortamın belirlenmesi için farklı sıvıların içinde yapılan kararlılık testlerinin geliştirilmesi sonucunda kimyasal ilavesi yapılmadan da asetil aseton ortamında dağıtılabileceği belirlendi. SnO<sub>2</sub> nanopartikülleri iyodin ilavesi ile ve iyodin ilavesi olmadan asetil aseton içerisinde belirlenen süreç ile partiküllerde aglomerasyon önlenmiş ve kararlı hale getirildi. Kararlı süspansiyon eldesinin ardından SnO<sub>2</sub> nanopartikülleri ile elektroforez kaplama deneyleri yapıldı ve 200 V 90 sn değerlerinin kaplama için optimum değerler olduğu görüldü. Elde edilen kaplamada Pt yapısına SnO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin 600°C'de 15 dakika süre ile sinterlenmesi sonucu fiziksel olarak bağlandığı ve bu sayede Pt-SnO<sub>2</sub> temasının gerçekleştiği görüldü.

Elektroforez kaplama çalışmaları sonrası yapılan sinterleme çalışmalarının sonucunda Pt metaloksit nanopartikül bağının oluştuğu ve sensör uygulaması için kullanılabileceği görüldü.

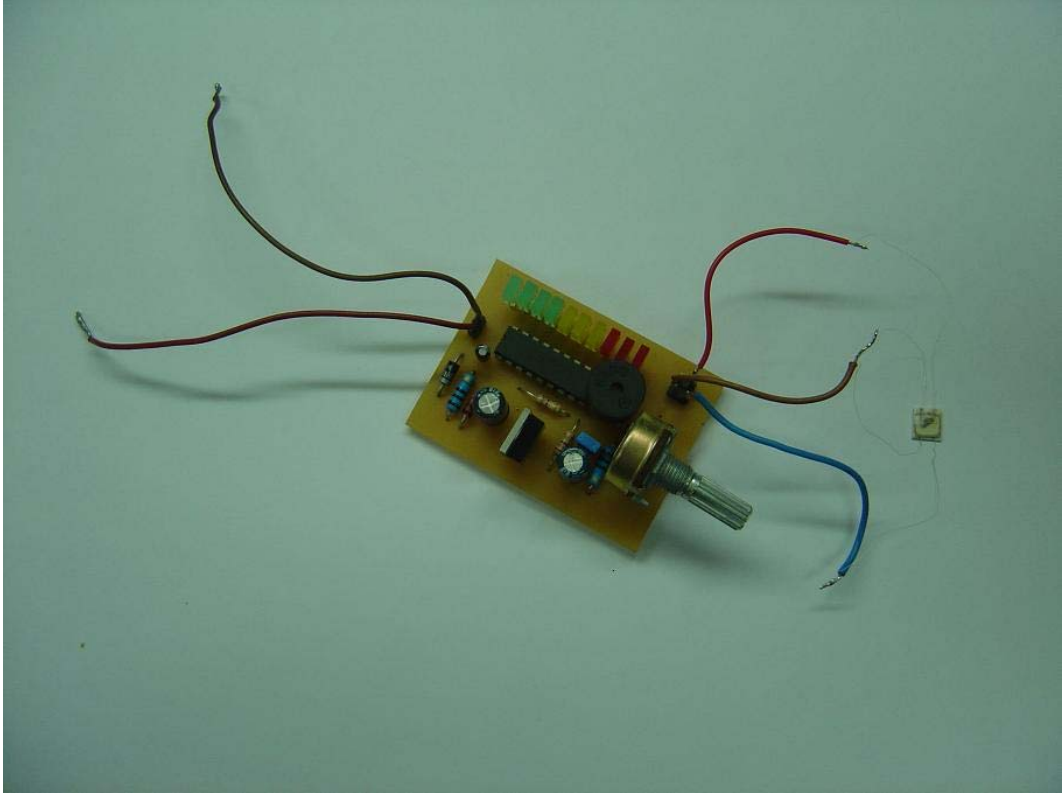
Elektroforez kaplama yöntemi ile üretilen inter dijital elektrot nanokristalin SnO<sub>2</sub> ile kaplanarak denemeler yapıldı ve kaplama voltajı - süresi parametreleri optimize edildi. Sensör devresi kaplama süresi ve voltajı gibi değerlerin belirlenmesinin ardından kurutulan kaplama belirlenen süre ve sıcaklıkta sinterlendi. Gaz testi için hazır hale getirildi. Bu çalışma sırasında iki farklı

büyükte hazırlanan interdijital elektrotun kaplanması ve ardından sinterlenmesi sonucu üretilen sensörlerin LPG gazı ortamında farklı algılama sıcaklıklarında yapılan deneyler sonucunda en yüksek hassasiyette algılamanın olduğu sıcaklık tespit edildi. Sonuçta üretilen sensörün LPG gazını 350 °C’de herhangi bir katkı ilavesi olmadan en yüksek hassasiyette algılayabildiği ve 300°C’de de belirgin şekilde algılayabildiği görüldü. Çalışmada böylece LPG gazını algılayacak sensörün dizaynı ve üretimi tamamlandı.

Tez sürecinde yapılan çalışmaların tümü değerlendirildiğinde sensör üretim sürecinde baştan sona kadar tüm aşamalar için araştırmalar yapıldığı görülmektedir. Hidrotermal yöntem ile nanokristalin partiküllerin üretimi ile çalışmanın alt yapısı hazırlandı. Ardından kaplama yapılacak yüzeyin hassas kesme cihazlarıyla ve lazer ile istenen boyutlarda hazırlanmasıyla diğer alt yapı tamamlandı. Hazırlanan altlıkların elektroforez yöntem ile kaplanabilmesi ve iletken hale getirilmesi gerçekleştirildi. Bu aşamada elde edilen ağ yapısı şeklinde eğimli ve gözenekli, geniş yüzey alanlı yapı sensör algılama özelliklerine katkıda bulunmaktadır. Algılayıcı ve ısıtıcı devrenin çeşitli büyüklüklerde ipek baskı yöntemi ile alümina altlık üzerine aktarılabilmesi çalışmanın bir diğer pozitif yanısıdır. Üretilen nanokristalin partiküllerin ve ticari tozun çeşitli ortamlarda kararlılıklarının sağlanması önemli bir teknolojik gelişme olarak sunulabilir. Özellikle 100 nm altındaki nanokristalin partiküllerin sıvı içerisinde dağıtılması önemli bir sonuçtur. Hazırlanan nanokristalin partiküller içeren süspansiyon ile denemeler yapılarak optimum elektroforez kaplama parametreleri bulunarak kaplamanın elektroforez yöntem ile yapılabileceği görüldü. Sinterleme çalışmaları ile SnO<sub>2</sub> kaplama ve platinyum yüzey arasında bununla birlikte nanokristalin partiküllerin kendi aralarında bağlanması için uygun ısıl işlem sıcaklık ve süresi belirlenmesi gerçekleştirildi. Son aşama olarak hazırlanan yapının gaz algılama özellikleri araştırılmış ve elde edilen sonuçlara göre sistemin LPG gazını düşük seviyelerdede algıladığı ve katkısız olarak katkılı SnO<sub>2</sub> içeren sensörlerle benzer performans gösterdiği görüldü.

Üretilen gaz sensörü, elektronik devre ile birleştirilerek Şekil 7.1’de görülen gaz dedektör devresine ulaşıldı. Elde edilen devre güç kaynağına bağlandığında LPG algılama yapabilecek duruma getirildi. Gaz dedektör devresinin kalibrasyonu yapılabilmekte ve kalibrasyon sonrasında ortamda belirlenen LEL miktarında LPG gazı bulunduğunda sesli uyarı verebilmektedir. Aynı zamanda gaz dedektörü

devresinde bulunan 10 adet led ile ortamdaki gaz miktarının 0-100 LEL arasındaki değerlerde 10 LELlik basamaklar halinde görsel olarak belirlemek mümkündür. Gaz dedektör devresi uygun bir kutu içine konularak istenilen yzeyeye konulup, LPG algılaması yapabilecek özelliğe getirilmiştir.



**şekil 7.1.** retilen sensörün elektronik devre ile birleştirilmiş şekli

## KAYNAKLAR

- [1] Ohta Y., Haga T. ve Abe Y., “Crystallographic features of ZnO single crystals”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 1040-1042, 1997.
- [2] Nagai, T., Yamamoto, T., Saito N., Ohashi, N., ve Haneda H., “Some properties of zinc oxide powder”, *Key Eng. Mat.* **169-170**, 257-260, 1999.
- [3] Brown H. E., “Zinc oxide rediscovered”, New Jersey Zinc Company, New York, 1957.
- [4] Cox, D.F., Fryberger, T.B., ve Semanick, S., “Oxygen-vacancy-derived defect electronic states on the SnO<sub>2</sub>(110) surface”, *J. Vac. Sci. And Tech*, **A6(3)**, 828-829, 1988.
- [5] Chappel S. ve Zaban A., “Nanoporous SnO<sub>2</sub> electrodes for dye-sensitized solar:cells improved cell performance by the synthesis of 18 nm SnO<sub>2</sub> colloids”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **71 (2)**, 141-152, 2002.
- [6] Seiyama T., Kato A., Fujishi K. ve Nagatani M., “A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films”, *Anal. Chem.*, **34** 1502, 1962.
- [7] Smith W. F., (Çeviri: KINIKOĞLU N. G.), *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği*, Literatür yayıncılık, 2001.
- [8] Moon, J., *Hydrothermal particle synthesis of barium titanate and particle formation mechanism study*, Florida University, doktora tezi 1996.
- [9] Cho, W. S. ve Hamada, E., “Synthesis of ultrafine BaTiO<sub>3</sub> particles from polmeric precursor: their structure and surface property”, *J. Alloys and Compound*, **266** 118-122, 1998.
- [10] Randall M. German, *Powder Metallurgy Science*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1994.
- [11] Rhine W. E., Seagusa K., Hallock R. B. ve Cima M. J., “Control of ceramic powder composition by precipitation techniques”, *Ceramic Powder Science III*, 107-116.
- [12] Song K. C. ve Kang Y., “Precipitation of high surface area tin oxide powders by a homogeneous precipitation method”, *Materials Letters*, **42**, 283-289, 2000.

- [13] Riman R. E., "The chemical synthesis of ceramic powders", *High Performance Ceramics: Surface Chemistry in Processing Technology*, (Ed: Pugh, R., Bergström, L.), Marcel-Dekke, New York, A.B.D., 29-69, 1992. Rutgers University, Piscataway, New Jersey.
- [14] Rossetti G.A., Watson D.J. ve Adair J. H., "Kinetics of the hydrothermal crystallization of the perovskite lead titanate", *Journal of Crystal Growth*, **116** 251-259, 1992.
- [15] Suvacı E., Adair J., *Submicron electroceramic powders by hydrothermal synthesis*, Encyclopedia of Materials Science and Technics, 2001.
- [16] Randall, C. A., Van Tassel, J., Matsko, M. ve Bowen, C. P., "Electric Field Processing of Ferroelectric Particulate Ceramics and Composites", *IEEE*, 0-7803-3355-1, 189-192, 1996.
- [17] Park, K. ve Seo, D. J., "Gas sensing characteristics of BaTiO<sub>3</sub>-based ceramics", *Materials Chemistry and Physics*, **85**, 47-51, 2004.
- [18] Guo, H., Gao, W. ve Yoo, J., "The effect of sintering on the properties of Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> ferroelectric films produced by electrophoretic deposition", *Materials Letters*, **58**, 1387-1391, 2004.
- [19] Devers, T., Kante, I., Allam, L. ve Fleury, V., "Preparation of dendritic tin nanoaggregates by electrodeposition", *Non-Crystalline Solids*, **321**, 73-80, 2003.
- [20] J. Li, Y. J. Wu, T. Yamamoto, M. Kuwabara, "Electrophoretic deposition and photoluminescent properties of Eu-doped BaTiO<sub>3</sub> thin film from a suspension of monodispersed nanocrystallites", *Science and Technology of Advanced Materials*, **5**, 393-398, 2004.
- [21] Kante, I., Andrezza, P., Andrezza, C., Devers, T., Allam, L. ve Fleury, V., "Structure and atoms mixing in electrodeposited Sn(Au) nanoaggregates", *Journal of Crystal Growth*, **277**, 599-607, 2005.
- [22] Mazzone, A. M., Stability of SnO<sub>2</sub> nanocrystalline grains: A study at semi-empirical level, *App. Sur. Sci.*, **226**, 83-87, 2004.
- [23] Castro, H.R. ve Gouvea, G., The influence of the Chitosan adsorption on the stability of SnO<sub>2</sub> suspensions, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**(6), 897-903, 2003.
- [24] Mandayo, G. G., Castano, E., Gracia, F. J., Cirera, A., Cornet, A. ve Morante, J. R., "Strategies to enhance the carbon monoxide sensitivity of tin oxide thin films", *Sens. Actuators*, **B 95**, 90-96, 2003.

- [25] Ceramics Binder Applications Technical Bulletin, [http://www.butvar.com/pdfs/en/Updated\\_Butvar\\_Ceramic\\_Binder\\_Bulletin\\_V5](http://www.butvar.com/pdfs/en/Updated_Butvar_Ceramic_Binder_Bulletin_V5), 2006.
- [26] Print Process Descriptions: Printing Industry Overview: Screen Printing, <http://www.pneac.org/printprocesses/screen>, 2006.
- [27] Aygaz firması LPG gaz özellikleri, LPG nedir, [http://www.aygaz.com.tr/tuplugaz/content/lpg\\_nedir/LPGNedir.aspx](http://www.aygaz.com.tr/tuplugaz/content/lpg_nedir/LPGNedir.aspx), 2007.
- [28] Ivanov, P., Llobet, E., Vilanova, X., Brezmes, J., Hubalek, J. ve Correig, X., “Development of high sensitivity ethanol gas sensors based on Pt-doped SnO<sub>2</sub> Surfaces”, *Sens Actuators*, **B 99**, 201-206, 2004.
- [29] Sberveglieri, G., “Gas Sensors, Principles, Operation, and Developments”, Kluwer Academic Publisher, 1992.
- [30] Yamazoe, N., Shimano, K. ve Sawada, C., “Contribution of electron tunneling transport in semiconductor gas sensor”, *Thin Solid Films*, **515**, 8302-8309, 2007.
- [31] Srivastava, A., Lakshmikumar, S. T., Srivastava, A. K., Rashmi ve Jain, K., “Gas sensing properties of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> prepared in solvent media using a microwave assisted technique”, *Sens. Actuators*, **B 126**, 583-587, 2007.
- [32] Timmer, B., Olthuis W. ve Berg, A., “Ammonia sensors and their applications-a review”, *Sens. Actuators*, **B 107**, 666-667, 2005.
- [33] Wang, L. ve Kumar, R.V., “Potentiometric SO<sub>2</sub> gas sensor based on a thick film of Ca<sup>+2</sup> ion conducting solid electrolyte”, *J. Appl. Electrochem.*, **36**, 173-178, 2006.
- [34] Özer, M. O., *Hydrothermal Synthesis of SnO<sub>2</sub> Electroceramic Powders*, , Anadolu Üniversitesi, lisans tezi 2003.
- [35] Leite, E. R., Cerri, J. A., Longo, E., Varela, J. A. ve Paskocima, C. A., “Sintering of ultrafine undoped SnO<sub>2</sub> powder,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 669-675, 2001.
- [36] Maillo, J., Pages, P., Vallejo, E., Lacorte T. ve Gacén J., “FTIR spectroscopy study of the interaction between fibre of polyamide 6 and iodine” *Eur. Polym. J.*, **41**, 753-759, 2005.

- [37] Ibarguen, C. A., Mosquera, A., Parra, R., Castro, M.S. ve Rodriguez-Paez, J.E., “Synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles through the controlled precipitation route”, *Mater. Chem. Phys.*, **101**, 433–440, 2007.
- [38] Jain, K., Pant, R. P. ve Lakshmikumar, S. T., “Effect of Ni doping on thick film SnO<sub>2</sub> gas sensor”, *Sens Actuators*, **B 113**, 823-829, 2006.
- [39] Madhusudhana Reddy, M.H. ve Chandorkar, A.N., “E-beam deposited SnO<sub>2</sub>, Pt-SnO<sub>2</sub> and Pd-SnO<sub>2</sub> thin films for LPG detection”, *Thin Solid Films*, **349**, 260-265, 1999.
- [40] Srivastava, A., Jain, K., Rashmi, Srivastava, A.K. ve Lakshmikumar, S.T., “Study of structural and microstructural properties of SnO<sub>2</sub> powder for LPG and CNG gas sensors”, *Mater. Chem. Phys.*, **97**, 85–90, 2006.
- [41] Majumder, S., Hussain, S., Bhar, R. ve Pal, A.K., “Liquid petroleum gas sensor based on SnO<sub>2</sub>/Pd composite films deposited on Si/SiO<sub>2</sub> substrates”, *Vacuum*, **81**, 985-996, 2007.