



**BOR NİTRÜR KAPLANMIŞ MALZEMELERDE YARI İLETKENLİK
ÖZELLİKLER**

Kaan SOYSAL

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAYIS 2016

Kaan SOYSAL tarafından hazırlanan “BOR NİTRÜR KAPLANMIŞ MALZEMELERDE YARI İLETKENLİK ÖZELLİKLER” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Ayşe MURATHAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Başkan : Prof. Dr. İbrahim TÜKENMEZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye : Doç. Dr. Nurcan AKDURAN

Teknoloji Bölümü Anabilim Dalı, Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye : Doç. Dr. Ayşe Elif SANLI

Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı, Turgut Özal Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye : Doç. Dr. Nezahat BOZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Tez Savunma Tarihi: 12/05/2016

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....
Prof. Dr. Metin GÜRÜ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Kaan SOYSAL

12/05/2016

BOR NİTRÜR KAPLANMIŞ MALZEMELERDE YARI İLETKENLİK ÖZELLİKLER
(Doktora Tezi)

Kaan SOYSAL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2016

ÖZET

Bor nitrür (BN) amorf, turbostratik, rombohedral, vürtzit, hegzagonal ve kübik kristal yapısından dolayı farklı kullanım alanlarına sahiptir. BN'nin elektriksel iletkenlik özelliğini ortaya çıkarabilmek amacıyla, üre ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) ve borik asidin (H_3BO_3) reaktant olarak seçildiği bu çalışmada, ayrışma reaksiyonlarından elde edilen dimerleşmiş üre, bor oksit (B_2O_3) ve amonyak (NH_3) reaksiyonlarından, sırasıyla standart şartlardaki Gibbs serbest entalpileri, denge sabitleri, 200 °C, 300 °C ve 1000 °C'deki Gibbs serbest entalpileri hesaplandı. Negatif Gibbs serbest entalpiye sahip reaksiyonlar kuvars camdan imal edilmiş reaktörde yürütüldü. Reaksiyon şartları olarak atmosferik basınçta ve yoğun azot ortamında farklı sıcaklık, farklı süre ve farklı reaktant kütle oranları kullanıldı. Bu şartlarda yarı iletken malzeme olan silisyum karbür (SiC) matriksinde kimyasal buhar biriktirme yöntemi (KBB) ile BN kaplama yapıldı. Yüzeyde oluşan B_2O_3 yapısını gidermek amacıyla metanol kullanıldı. Metanol gideriminden sonra numuneler izostatik preste kalıplandı. Kalıplanan numuneler vakumlanarak degaze edilmiş fırında, 1500 °C'de azot atmosferinde sinterlendi. XRD, SEM, EDX ve FTIR analizlerinden, 1000 °C ve 1100 °C'de yoğun azot atmosferinde yapılan kaplamalarda epitaksiyal büyütme sonucunda elde edilen yapıların turbostratik BN yapısı yanı sıra hegzagonal BN olduğu anlaşıldı. BN kaplaması yapılan SiC'nin yarı iletken özellik gösterdiği ve ortalama öz direnç değerinin $6,07 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$; iletkenliğinin ise $0,17 \times 10^{-11} \text{ S/cm}$ olduğu tespit edildi. Bu sonuçların, elektrik-elektronik uygulamalarında ileri teknoloji imkânları sağlayacağı düşünülmektedir.

Bilim Kodu : 91213

Anahtar Kelimeler : Bor nitrür, yarı iletken malzemeler, silisyum karbür, kimyasal buhar biriktirme

Sayfa Adedi : 107

Danışman : Prof. Dr. Ayşe MURATHAN

SEMICONDUCTIVITY PROPERTIES IN BORON NITRIDE COATED MATERIALS

(Ph.D. Thesis)

Kaan SOYSAL

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2016

ABSTRACT

It is due to the amorphous, turbostratic, rhombohedral, wurtzite, hexagonal, and cubic crystal structures of boron nitride (BN) that this compound has a number of various application areas. In this study, in order to introduce the electrical conductivity of BN, urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) and boric acid (H_3BO_3) were used as reactants. The Gibbs free enthalpy under standard conditions, equilibrium constants and the Gibbs free enthalpy at 200 °C, 300 °C and 1000 °C of the reactions of dimerized urea, boron oxide (B_2O_3) and ammonia (NH_3) were calculated. The reactions with negative Gibbs free enthalpy were conducted in a reactor produced with quartz glass. As the underlying conditions, different temperatures, different times and different reactant-mass ratios at atmospheric pressure and nitrogen atmosphere were studied. Under these circumstances, semiconductor silicon carbide (SiC) matrix was coated with BN by using chemical vapor deposition (CVD) method. Methanol was used to remove the unwanted B_2O_3 . After the removal, the samples were isostatically pressed. The samples were then sintered at 1500 °C, under nitrogen atmosphere in a degassed reactor. Through the XRD, SEM, EDX and FTIR analyses, it was shown that the epitaxial growth at 1000 °C and 1100 °C under dense nitrogen atmosphere took place as turbostratic BN structure as well as hexagonal BN structure. The BN coated SiC indicated semiconductor properties, with average resistivity of $6,07 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ and conductivity of $0,17 \times 10^{-11} \text{ S/cm}$. These results open up advanced technology possibilities for further research on electrical-electronical applications.

Science Code : 91213

Key Words : Boron nitride, semiconductor materials, silicon carbide, chemical vapor deposition

Page Number : 107

Supervisor : Prof. Dr. Ayşe MURATHAN

TEŞEKKÜR

Bu tezin ortaya çıkmasında büyük emeği olan, doktora hayatım boyunca benden yardımlarını esirgemeyen ve kendisiyle çalışmaktan onur duyduğum danışman hocam Prof. Dr. Ayşe MURATHAN'a; tez izleme komitelerinde değerli bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşarak, tezimin gelişmesinde büyük katkıları olan Prof. Dr. İbrahim TÜKENMEZ ve Doç. Dr. Nurcan AKDURAN'a; tez jürimdeki değerli yorumları için Doç. Dr. Ayşe Elif SANLI ve Doç. Dr. Nezahat BOZ'a teşekkürlerimi borç bilirim.

Gazi Üniversitesi'ndeki doktora çalışmalarım süresince değerli yardımlarını ve katkılarını aldığım saygıdeğer bölüm başkanım Prof. Dr. Atilla Mirati MURATHAN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca gösterdiği hoşgörü ve destekten ötürü Ankara Üniversitesi Enerji ve Malzeme Mühendisliği'ndeki bölüm başkanım Prof. Dr. Zeki AKTAŞ'a teşekkür ederim.

Tezimin çeşitli dönemlerinde kendilerinden çok değerli yardımlar aldığım Dr. Kemal ARSLAN ve Dr. Ali YARAŞ'a, laboratuvar sorumlusu Fahrettin ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarımın ilk yıllarında bana sağlamış oldukları maddi ve manevi destek için Türk Eğitim Vakfı'na (TEV) teşekkürlerimi borç bilirim.

Son olarak, hayatımın her döneminde benim yanımda olan ve desteklerini her zaman yanımda hissettiren aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. YARI İLETKEN MALZEMELER.....	3
2.1. Yarı İletken Malzemelerin Genel Özellikleri.....	3
2.2. Yarı İletken Malzemelerin Kristal Yapıları	4
2.3. Yarı İletken Malzemelerde Kimyasal Bağ Çeşitleri	6
2.4. Katılarda Enerji-Bant Teorisi	7
3. SİLİSYUM KARBÜR	11
3.1. Silisyum Karbürün Özellikleri	11
3.2. Silisyum Karbürün Kullanım Alanları	14
3.3. Silisyum Karbürün Yarı İletken Özellikleri	14
4. BOR NİTRÜR.....	17
4.1. Bor Nitrür Kristal Yapıları	17
4.2. Hegzagonal Bor Nitrür	21
4.2.1. Hegzagonal bor nitrür sentez yöntemleri	22
4.3. Turbostratik Bor Nitrür	24

	Sayfa
4.3.1. Turbostratik bor nitrür sentez yöntemleri	24
5. KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME - KBB YÖNTEMİ (CHEMICAL VAPOR DEPOSITION - CVD)	29
5.1. KBB Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları.....	30
5.2. Epitaksiyal Büyütme	31
5.3. Kaplama Karakterizasyon Teknikleri	31
5.3.1. X-ışını kırınımı (XRD).....	31
5.3.2. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)	32
5.3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	33
5.3.4. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX)	34
5.3.5. Yarı iletkenlik karakterizasyon analizi.....	34
6. LİTERATÜR TARAMASI.....	37
6.1. Silisyum Karbür (SiC) Üzerine Bor Nitrür (BN) Kaplanması.....	37
6.2. Bor Nitrür (BN) Sentezi	41
6.3. Bor Nitrür (BN) Kaplamalar	44
7. REAKSİYON TERMODİNAMİĞİ HESAPLAMALARI.....	49
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	55
9. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	59
9.1. X-ışını Kırınımı (XRD) Analiz Sonuçları.....	59
9.1.1. 1/6 borik asit/üre kütle oranında ve 50 ml deiyonize su ile hazırlanmış, 900 °C, 1000 °C ve 1100 °C’de 3 saat fırınlanmış numuneler.....	59
9.1.2. SiCBN1	60
9.1.3. SiCBN2	61
9.1.4. SiCBN3	62

	Sayfa
9.1.5. SiCBN4	63
9.1.6. SiCBN5	64
9.1.7. SiCBN6	65
9.1.8. SiCBN7	66
9.2. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR) Analiz Sonuçları	67
9.2.1. SiCBN1	67
9.2.2. SiCBN2	68
9.2.3. SiCBN3	69
9.2.4. SiCBN4	70
9.2.5. SiCBN5	71
9.2.6. SiCBN6	72
9.2.7. SiCBN7	73
9.3. Enerji Dağılımlı X-Işını (EDX) Spektroskopisi Analiz Sonuçları.....	74
9.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları	75
9.4.1. SiCBN1	76
9.4.2. SiCBN2	77
9.4.3. SiCBN3	78
9.4.4. SiCBN4	79
9.4.5. SiCBN5	80
9.4.6. SiCBN6	81
9.4.7. SiCBN7	82
9.5. Direnç Ölçüm Sonuçları.....	83
10. SONUÇ VE ÖNERİLER	85
10.1. Sonuç	85

	Sayfa
10.2. Öneriler	85
KAYNAKLAR	87
EKLER.....	95
EK-1. Karakterizasyon çalışmalarında kullanılan cihazlar.....	96
EK-2. Termodinamik hesaplamalar	98
EK-3. X-ışını kırınım verileri	100
EK-4. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi verileri	105
ÖZGEÇMİŞ	107

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Çeşitli yarı iletken malzemeler	3
Çizelge 3.1. SiC politiplerinin yoğunluk değerleri	12
Çizelge 3.2. SiC politiplerinin enerji bant aralıkları	14
Çizelge 3.3. Önemli yarı iletken malzemelerin özellikleri	15
Çizelge 4.1. Yaygın olarak bilinen BN kristal yapıları, kafes parametreleri ve yoğunlukları	19
Çizelge 4.2. h-BN'nin fiziksel özellikleri	21
Çizelge 7.1. 200 °C, 300 °C, 1000 °C, 1100 °C ve 1500 °C'deki reaksiyonlar için denge sabitleri, standart Gibbs enerjileri ve bu sıcaklıklardaki Gibbs enerjileri	52
Çizelge 8.1. Deneylerde kullanılan kimyevilerin özellikleri	55
Çizelge 8.2. Kaplama yapılan numunelerin kodlaması	57
Çizelge 9.1. Numunelerin direnç, öz direnç ve iletkenlik değerleri	84

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Silisyumun dörtyüzlü bağ yapısı	4
Şekil 2.2. Elmas küp yapısı	4
Şekil 2.3. a) Karataş yapısı b) Vürtzit yapısı.....	5
Şekil 2.4. GaAs kafes yapısı	5
Şekil 2.5. Toplam potansiyel enerji grafiği.....	6
Şekil 2.6. Enerji düzeyinin bir izin-verilmiş enerji bandına bölünmesi	8
Şekil 2.7. Enerji düzeyinin üç tane izin-verilmiş enerji bandına bölünmesi	8
Şekil 2.8. İzole silisyum atomunun elektron dizilişi.....	9
Şekil 2.9. Si atomunun $3s^2$ ve $3p^2$ orbitallerinin izin-verilmiş ve yasak enerji bandına bölünüşü	10
Şekil 2.10. Yarı iletken bir malzemenin enerji bant aralığının şematik gösterimi	10
Şekil 3.1. Bazı SiC politiplerinin kristal yapıları	12
Şekil 3.2. SiC faz diyagramı	13
Şekil 4.1. Bor nitrür temel kristal yapıları	18
Şekil 4.2. BN kristallerinin faz diyagramı	20
Şekil 4.3. -NH-O-BH- polimer motifinin oluşumu.....	25
Şekil 4.4. $(B_2O_3) \cdot NH_3$ bağların oluşumu	26
Şekil 4.5. HNBOH başlangıç monomerinin hibritleşmesi.....	26
Şekil 4.6. $6BN(NH)_6(BOH)_6$ yapısı	27
Şekil 4.7. Büyük molekül ağı.....	27
Şekil 5.1. KBB ile biriktirilen elementler	29
Şekil 5.2. X-ışını kırınımı	32
Şekil 5.3. İki nokta prob yöntemi ile elektriksel direnç ölçümü	34
Şekil 7.1. Dengede B-O-C-H-N sistemine ait ana yapılar a) amonyak, b) su buharı	51

Şekil	Sayfa
Şekil 8.1. KBB’de kullanılan deney sistemi	56
Şekil 8.2. BN kaplanmış SiC üretim şeması	57
Şekil 9.1. Sulu çözelti ile hazırlanmış ve 900 °C, 1000 °C ve 1100 °C’de fırınlanmış numunelerin XRD kırınım desenleri	60
Şekil 9.2. SiCBN1 numaralı numunenin XRD kırınım deseni	61
Şekil 9.3. SiCBN2 numaralı numunenin XRD kırınım deseni	62
Şekil 9.4. SiCBN3 numaralı numunenin XRD kırınım deseni	63
Şekil 9.5. SiCBN4 numaralı numunenin XRD kırınım deseni	64
Şekil 9.6. SiCBN5 numaralı numunenin XRD kırınım deseni	65
Şekil 9.7. SiCBN6 numaralı numunenin XRD kırınım deseni	66
Şekil 9.8. SiCBN7 numaralı numunenin XRD kırınım deseni	67
Şekil 9.9. SiCBN1 numaralı numuneye ait FTIR spektrumu	68
Şekil 9.10. SiCBN2 numaralı numuneye ait FTIR spektrumu	69
Şekil 9.11. SiCBN3 numaralı numuneye ait FTIR spektrumu	70
Şekil 9.12. SiCBN4 numaralı numuneye ait FTIR spektrumu	71
Şekil 9.13. SiCBN5 numaralı numuneye ait FTIR spektrumu	72
Şekil 9.14. SiCBN6 numaralı numuneye ait FTIR spektrumu	73
Şekil 9.15. SiCBN7 numaralı numuneye ait FTIR spektrumu	74
Şekil 9.16. Tüm numenlere ait EDX spektrumları	75
Şekil 9.17. KBB yöntemiyle BN kaplanmış numunelerin direnç değerleri.....	84

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 9.1. SiC tozlarının SEM fotoğrafları.....	76
Resim 9.2. SiCBN1 numaralı numuneye ait SEM fotoğrafları	77
Resim 9.3. SiCBN2 numaralı numuneye ait SEM fotoğrafları	78
Resim 9.4. SiCBN3 numaralı numuneye ait SEM fotoğrafları	79
Resim 9.5. SiCBN4 numaralı numuneye ait SEM fotoğrafları	80
Resim 9.6. SiCBN5 numaralı numuneye ait SEM fotoğrafları	81
Resim 9.7. SiCBN6 numaralı numuneye ait SEM fotoğrafları	82
Resim 9.8. SiCBN7 numaralı numuneye ait SEM fotoğrafları	83

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
Å	Ångström
atm	Atmosfer basıncı
cm	Santimetre
cm ²	Santimetrekare
cm ³	Santimetreküp
cm ⁻¹	Dalga sayısı
°C	Santigrat derece
<i>d</i>	Atomlar arası en kısa mesafe
<i>d</i> ₀₀₂	Düzlemler arası mesafe
Δ <i>G</i> ^o	Standart Gibbs enerjisi
<i>E</i> _{cr}	Elektriksel kırılım
<i>E</i> _g	Enerji bant aralığı
ε	Elektriksel geçirgenlik
eV	Elektronvolt
g	Gram
GPa	Gigapaskal
J	Joule
<i>k</i>	Denge sabiti
K	Kelvin
<i>K</i>	Isıl iletkenlik
kJ	Kilojoule
λ	Dalga boyu
m	Metre
MPa	Megapaskal
meV	Milielektronvolt
μm	Mikrometre
nm	Nanometre

Simgeler**Açıklamalar**

Ω	Ohm
$\Omega.cm$	Ohm-santimetre
pm	Pikometre
p	Basınç
P_T	Toplam basınç
P_i	Kısmi basınç
P°	Buhar basıncı
Pa	Paskal
π	Pi bağı
r_0	Atomlar arası denge uzaklığı
ρ	Elektriksel direnç
σ	Sigma bağı
S	Siemens
T	Kelvin cinsinden sıcaklık
T_d	Debye sıcaklığı
T_m	Erime sıcaklığı
T_w	Çalışma sıcaklığı
θ	Kırınım açısı
V	Volt
W	Watt

Kısaltmalar**Açıklamalar**

a-BN	Amorf bor nitrür
BN	Bor nitrür
c-BN	Kübik bor nitrür
EDX	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
FTIR	Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
h-BN	Hegzagonal bor nitrür
HRTEM	Yüksek çözünürlüklü, geçirimli elektron mikroskobu
IR	İnfrared

Kısaltmalar**Açıklamalar**

KBB	Kimyasal buhar biriktirme
LCVD	Lazer kimyasal buhar biriktirme
LPCVD	Düşük basınçlı kimyasal buhar biriktirme
PACVD	Plazma yardımcı kimyasal buhar biriktirme
PVD	Fiziksel buhar biriktirme
r-BN	Rombohedral bor nitrür
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SiC	Silisyum karbür
t-BN	Turbostratik bor nitrür
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
w-BN	Vürtzit bor nitrür
XRD	X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Ülkemiz, bor (B) rezervi ve cevher kalitesi bakımından dünyada önemli bir avantaja sahiptir. Birçok kimyasal üretimde, bor içeren çok sayıda farklı bileşik kullanılmaktadır. Özellikle ileri teknoloji seramikleri üretiminde sağladığı avantajlardan dolayı, ekonomik bakımdan ilgi çekmektedir [1].

Borun farklı bileşiklerinden biri olan bor nitrür (BN), konusundaki araştırmalar önemli bir yoğunluk göstermektedir. BN, düşük reaktifliği, yüksek kimyasal dayanımı, yüksek termal dayanımı ile birçok uygulaması olan inorganik ve sentetik bir malzemedir. Son yapılan araştırmalarda görüldüğü üzere, bu özellikleri BN'nin elektronik cihazlarda kullanımını arttırmıştır. BN aynı zamanda kompozit malzemelerde katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır [2].

BN farklı kristal yapılarında bulunmaktadır. Bunlar arasında amorf BN, hegzagonal BN (h-BN), kübik BN (c-BN), rombohedral (r-BN), vürtzit BN (w-BN) ve turbostratik BN (t-BN) yapılar bulunmaktadır [3-4]. Karbonun kristal yapısına benzerliği nedeniyle beyaz grafit olarak bilinen ve yapısındaki altıgen katmanları düzenli olan h-BN'nin üstün özellikleri (yüksek sıcaklık refrakterlik, kimyasal inertlik ve ıslatmama, yüksek ısıl iletkenlik, üstün ısıl şok direnci, elektriksel yalıtkanlık, kolay işlenebilirlik), birçok farklı sektörde ve uygulama alanında kullanılmasını sağlamaktadır. t-BN ise h-BN temelli, kısmen düzensiz hegzagonal düzlem yığınlarının c-ekseni üzerinde rastgele dizildiği ve döndüğü bir yapıdır. t-BN, karbon siyahı ile benzerlik gösterir ve amorf bor nitrür ile h-BN arasında bir yapı olarak da tanımlanabilir [5].

Bu çalışmada, BN'nin elektriksel iletkenliğini belirlemek amacıyla t-BN ve h-BN kaplamaları üzerinde çalışıldı. t-BN ve h-BN yapılarının yarı iletken bir malzeme olan silisyum karbürde düşük sıcaklıklarda ve sadece yoğun azot ortamında kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle oluşturulması ve kaplama sonucunda yarı iletkenlik ölçümleri hedeflendi.

2. YARI İLETKEN MALZEMELER

2.1. Yarı İletken Malzemelerin Genel Özellikleri

Yarı iletkenlik, elektrik direnciyle veya elektrik direncinin tersi olan elektrik iletkenliği ile tanımlanır. Malzemeler ve elektrik arasındaki ilişkilerden biri, malzemenin elektrik akımına gösterdiği dirençtir [6]. Elektronik yük taşınımına sahip katılar üçe ayrılır: dirençleri $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 'den büyük olan yalıtkanlar; dirençleri $10^{-6} - 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ aralığında olan metaller; ve dirençleri (farklı kaynaklara göre değişiklik gösterse de) $10^{-5} - 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ arasında değişen geniş malzeme grubu olan yarı iletkenler [7].

Yarı iletkenlerin elektrik iletkenliği, farklı sebeplerden dolayı değişiklik gösterebilir. Bu sebepler sıcaklık, safsızlık miktarı ve optik uyarılma olabilir. Elektrik iletkenliği değerindeki değişimler, yarı iletken malzemelerin birçok elektrik-elektronik uygulamasında kullanabilmesini sağlar [6].

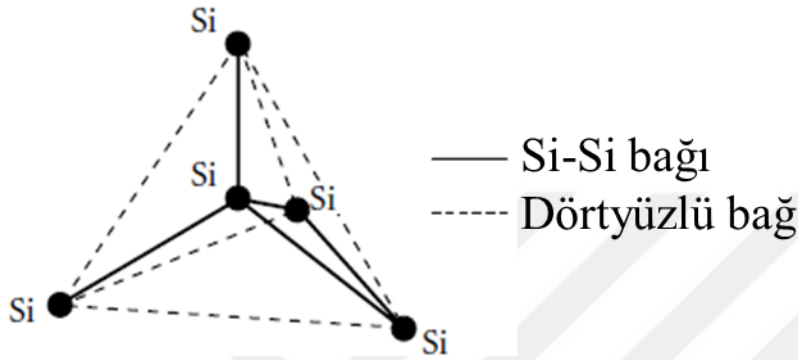
Yarı iletken malzemeler kendi aralarında element halinde ve bileşik halinde olmak üzere ikiye ayrılır. Element halindeki yarı iletken malzemeler, periyodik tablonun IV. grubunda yer alır. Silisyum (Si) ve germanyum (Ge) en önemli örnekleridir. Bileşik halinde olanlar ise çoğunlukla periyodik tablonun III. ile V. grup elementlerinin özel olarak oluşturduğu bileşikler kapsar. Bu gruba örnek olarak alüminyum fosfür (AlP), alüminyum arsenit (AlAs) ve galyum fosfür (GaP) verilebilir. Bunlara ek olarak II. ile VI. grup elementlerinin, I. ve VII. grup elementlerinin, V. ve VI. grup elementlerinin ve kendi aralarında IV. grup elementlerinin oluşturduğu yarı iletken malzemeler de sayılabilir [8]. Çizelge 2.1'de bazı yarı iletken malzemelerin listesi verilmiştir.

Çizelge 2.1. Çeşitli yarı iletken malzemeler

Element Halde Olanlar	Si, Ge
III-V Bileşikleri	AlP, AlAs, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, BN
II-VI Bileşikleri	CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe
I-VII Bileşikleri	CuCl
IV-IV Bileşikleri	SiC
V-VI Bileşikleri	Bi ₂ Te ₃

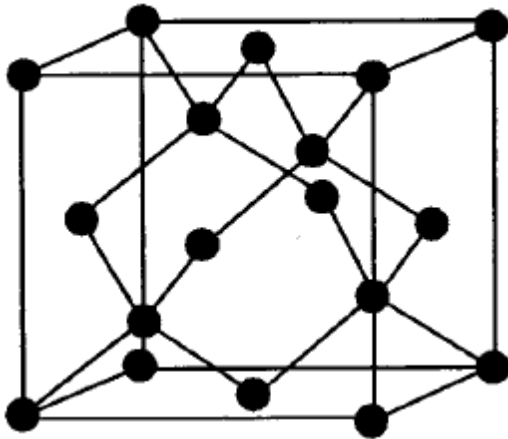
2.2. Yarı İletken Malzemelerin Kristal Yapıları

Yarı iletken malzemelerin çoğu dörtyüzlü bağa (*tetrahedral bond*) sahiptir ve bundan dolayı kübik veya hegzagonal yapılar oluşturur. Dörtyüzlü bağ her bir atomun dört komşu atomla bağ yapmasıyla gerçekleşir. Şekil 2.1’de silisyumun dörtyüzlü bağ örneği görülmektedir [9].



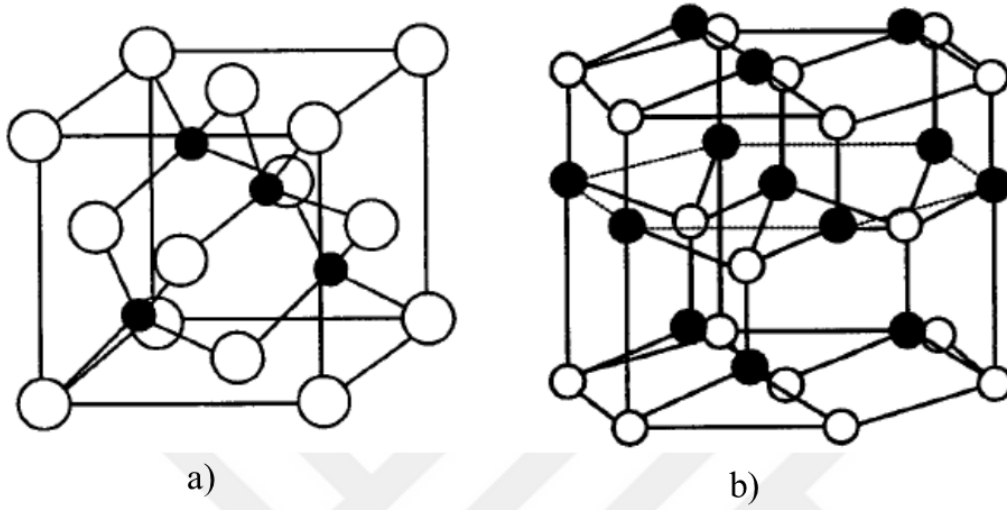
Şekil 2.1. Silisyumun dörtyüzlü bağ yapısı

Element halinde olan yarı iletken malzemeler çoğunlukla elmas küp (*diamond*) yapıdadır. Buradaki her bir atom sp^3 melez orbitalleri sebebiyle dörtyüzlü bağa sahiptir. Bu yapı iki adet hacim merkezli kübik kafesin diyagonal olarak birleşmesi ile oluştuğundan, her atom dört tane komşu atoma sahip olur. Şekil 2.2’de bu yapı görülmektedir.



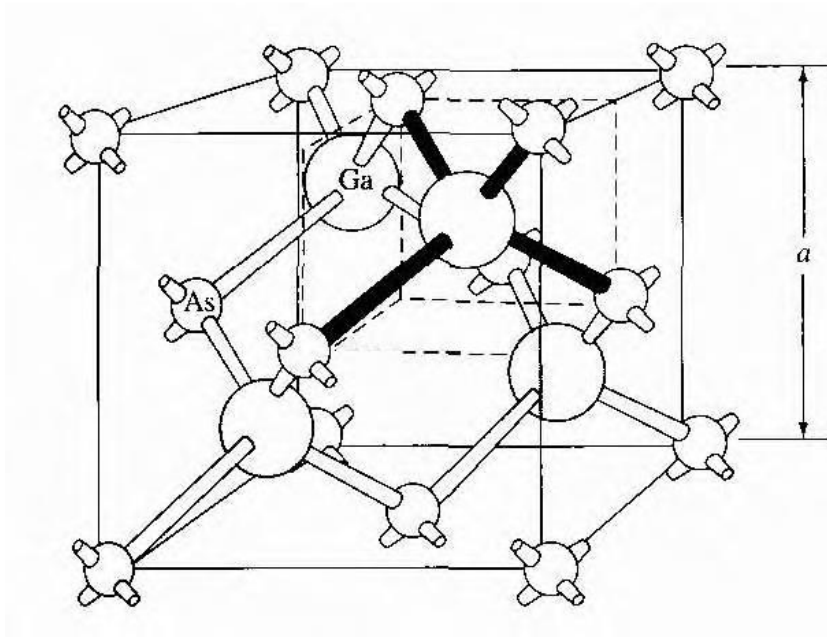
Şekil 2.2. Elmas küp yapısı

Birçok bileşik halindeki yarı iletken malzeme ise karataş (*zinc-blende*) yapıya sahiptir. Bu yapının elmas küp yapıdan tek farkı, kafes içerisinde iki farklı atom içermesidir. Şekil 2.3’de karataş ve vürtzit kristal yapıları verilmiştir [8].



Şekil 2.3. a) Karataş yapı b) Vürtzit yapı

Şekil 2.4’de bir yarı iletken olan galyum arsenit (GaAs) kafes yapısı görülmektedir. Burada her bir Ga atomu dört adet komşu As atomuna sahip iken, aynı şekilde her bir As atomu da dört adet komşu Ga atomuna sahiptir.



Şekil 2.4. GaAs kafes yapısı

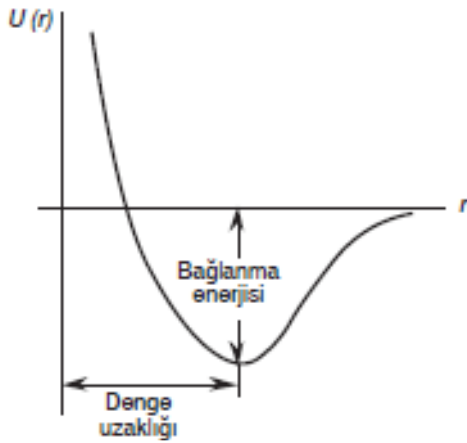
2.3. Yarı İletken Malzemelerde Kimyasal Bağ Çeşitleri

Bir moleküldeki atomlar birbirine yaklaştıkça etkileşime geçer ve moleküler bağları oluşturur. Atomların birbirine olan yakınlığı veya uzaklığı, moleküler sistemin potansiyel enerjisini pozitif veya negatif hale getirir.

Sistemin toplam enerjisi

$$U = - A/r^n + B/r^m \quad (2.1.)$$

Eş. 2.1. ile verilir. Burada r , çekirdekler arası uzaklık; A ve B , çekici ve itici kuvvetler ile ilgili sabitler; n ve m ise küçük tamsayılarıdır. Çekirdekler arası uzaklık büyükse, potansiyel enerji negatif olur ve bu durum net bir çekici kuvvete karşı gelir. Denge uzaklığında, çekici ve itici kuvvetler dengededir, potansiyel enerji minimum değerdedir ve bu değer de bağlanma enerjisini gösterir. Şekil 2.5'te toplam potansiyel enerji grafiği verilmiştir [10].



Şekil 2.5. Toplam potansiyel enerji grafiği

Bağlanma enerjisi, bir molekülü oluşturan atomların ayrı ayrı enerjilerinin toplamının, molekülün enerjisinden çıkartılması ile hesaplanır. Farklı moleküler bağ türleri, farklı bağlanma enerjileri gösterir. Buna göre komşu atoma ait değerlik elektronlarının oluşturduğu elektron çiftlerinden oluşan kovalent bağların bağlanma enerjisi yaklaşık 10 eV/atom'dur. Zıt yüklü (katyon ve anyon) iyonlar arasındaki çekici Coulomb etkileşiminden meydana gelen iyonik bağların bağlanma enerjisi, yaklaşık 5 eV/atom'dur. Dışarıya karşı nötr olan gaz atomlarının karşılıklı polarizasyonu ve bu sayede oluşan

dipolların birbirini çekmesi ile oluşan van der Waals bağının bağlanma enerjisi, yaklaşık 0.1 eV/atom'dur. Son olarak, bir katının tüm pozitif iyonlarının, içindeki tüm serbest elektronları çekmesiyle oluşan metalik bağların bağlanma enerjisi ise yaklaşık 3 eV/atom'dur [6].

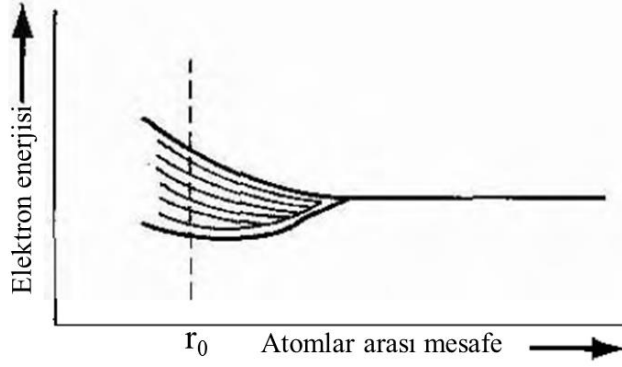
Sıcaklık 0 K yakınlarında iken katı malzemeler, serbest elektrona sahip olmayan yalıtkan veya belirli bir sayıda serbest elektrona sahip metallerdir. Değerlik elektronu ile atom arasındaki bağ enerjisi 3 eV - 5 eV arasında olan yalıtkan malzemeler, oda sıcaklığında fark edilir sayılarda serbest değerlik elektronuna sahiptir. Bu değerlik elektronları, iletim elektronları (*conduction electrons*) olarak adlandırılır. Oda sıcaklığında bu elektronlara sahip olan yalıtkanlar, yarı iletken malzemelerin büyük çoğunluğunu oluşturur. Eğer sıcaklık arttırılmaya devam edilirse, oluşan serbest elektron sayısı ile malzemenin iletkenliği artar [6].

2.4. Katılarda Enerji-Bant Teorisi

Yarı iletken malzemeler için yukarıda da belirtilmiş olan iletkenlik aralığının çok geniş ve belirsiz olması, bir malzemenin yarı iletkenliğinin tespit edilmesi için farklı bir yöntemi mecbur kılar. Yarı iletken malzemelerin özelliklerini açıklayan bu yöntem, katıların enerji-bant teorisidir.

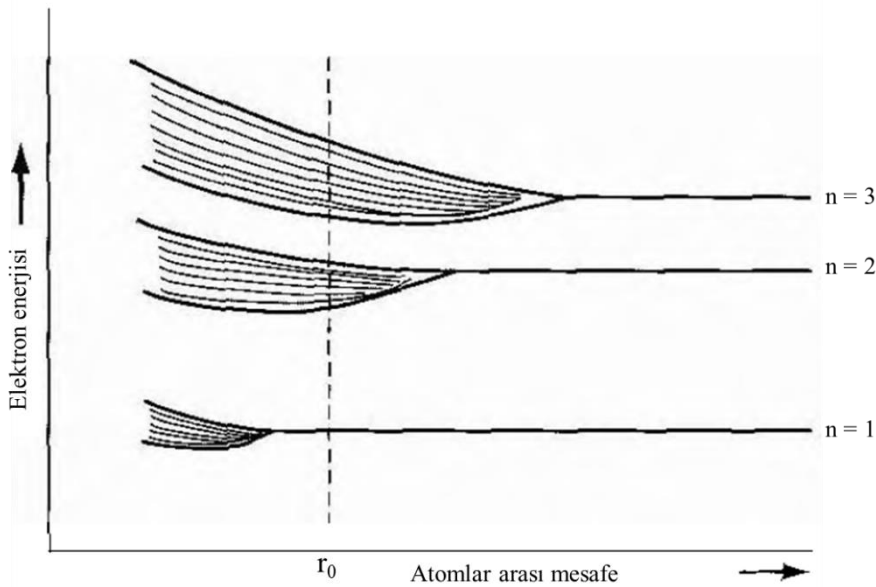
Enerji-bant teorisi, katılarda kuantum teorisinin önemli bir uygulamasıdır. Kuantum teorisi, atom görüngelerini (*atomic spectra*) açıklarken, atomlardaki elektronların yalnızca sınırları-belli enerji düzeylerini işgal ettiğini ve tek atom için bu enerji düzeylerinin oldukça keskin olduğunu gösterir [9].

Şekil 2.6'da gösterilen Pauli'nin Dışlama İlkesi (*Exclusion Principle*), atomların birbirine yaklaştıkça enerji düzeylerinin birbiri ile çakışacağını (*overlap*) ve bölünen (*split*) enerji düzeylerinin bir izin-verilmiş (*allowed*) enerji bandı meydana çıkartacağını açıklar [11].



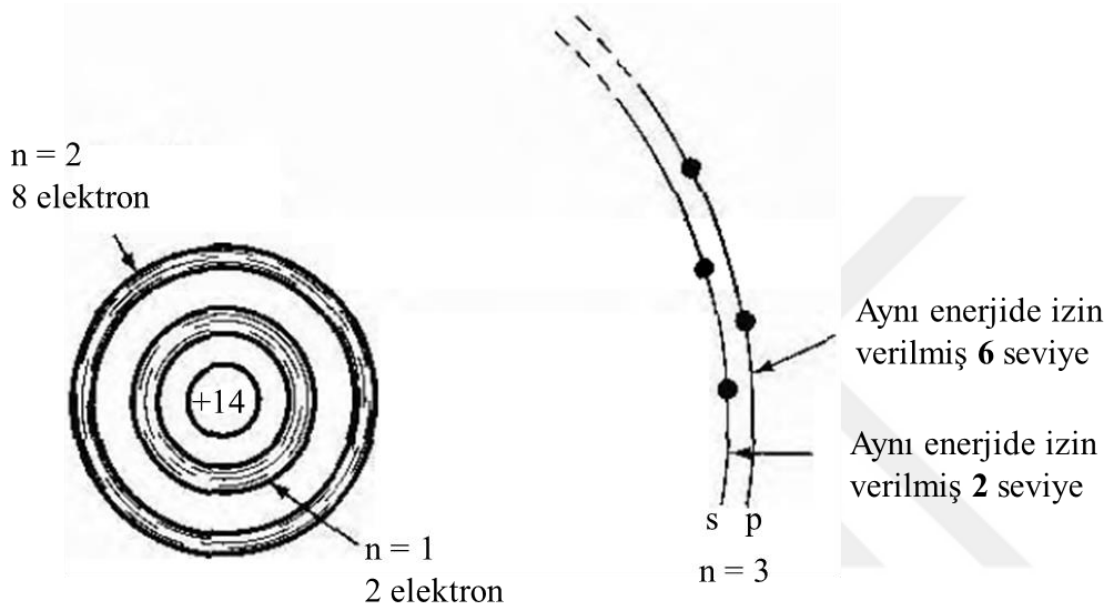
Şekil 2.6. Enerji düzeyinin bir izin-verilmiş enerji bandına bölünmesi

Bu süreci açıklayan bir örnek verilebilir. Üç enerji düzeyine sahip iki atom birbirine yaklaştığında, ilk önce üçüncü enerji düzeyinde bulunan elektronlar birbiri ile etkileşime geçer. Bu noktada, söz konusu enerji düzeyleri çakışıp bölünerek, izin-verilmiş bir enerji bandı oluşturur. Atomlar birbirine yaklaşmaya devam ederse, ikinci enerji düzeyinde bulunan elektronlar da benzer şekilde birbiri ile etkileşime geçecek, bu enerji düzeylerinin çakışması ve bölünmesinden bir diğer izin-verilmiş enerji bandı ortaya çıkacaktır. Atomlar birbirine daha da yakınlaşırsa, aynı süreç bir kez daha gerçekleşecek ve birinci enerji düzeyinden de bir izin-verilmiş enerji bandı ortaya çıkacaktır. Şekil 2.7'deki r_0 atomlar arası denge uzaklığında, yasaklanmış (*forbidden*) enerji bantlarından ayrı, elektronların işgal ettiği izin-verilmiş enerji bantları görülmektedir [11].



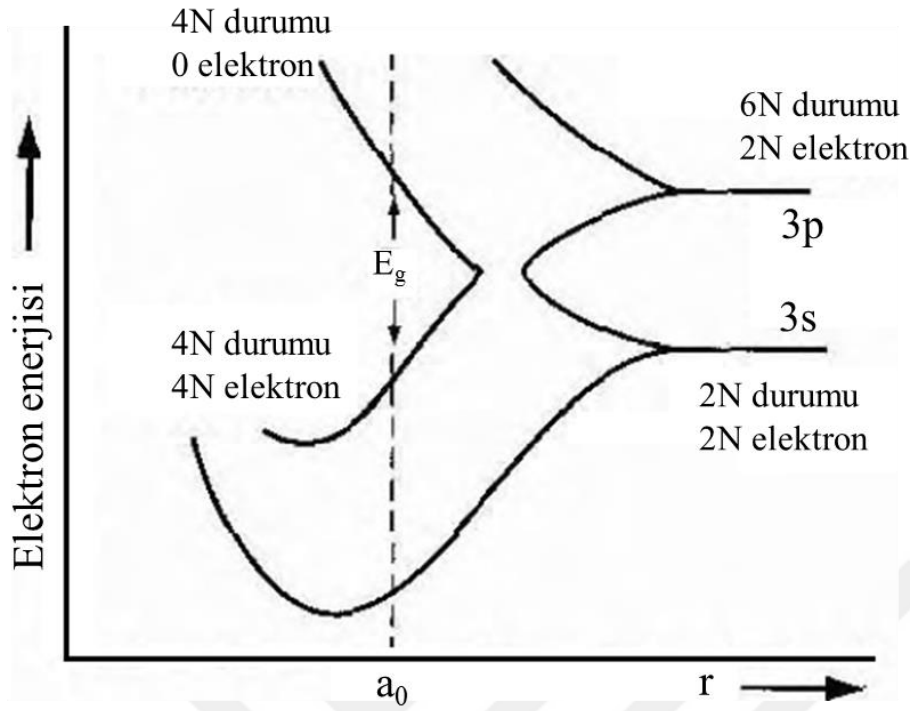
Şekil 2.7. Enerji düzeyinin üç tane izin-verilmiş enerji bandına bölünmesi

Katılarda enerji bant teorisi silisyum (Si) kullanılarak açıklanabilir. Şekil 2.8’de Si atomunun elektron dizilişi (*electron configuration*) verilmiştir [11]. Elektron dizilişi bir atoma ait elektronların uygun altkabuklar arasında dağılımını göstermektedir. Bir dizilişin notasyonu altkabuk sembollerini ve her bir altkabuğun içindeki elektron sayısını veren üstsayıları listeler. Örneğin, bir Si atomunun elektron dizilişi $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ notasyonu ile ifade edilir [12].



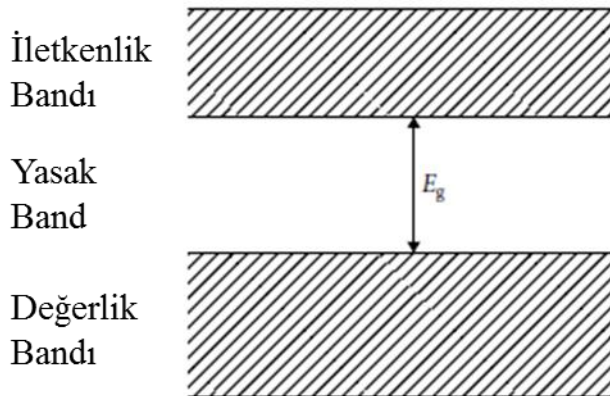
Şekil 2.8. İzole silisyum atomunun elektron dizilişi

Si atomunun on dört elektronunun on tanesi çekirdeğe yakın alt enerji düzeylerini işgal ederken geriye kalan dört değerlik elektronu, üçüncü enerji düzeyinde bulunmaktadır. Üçüncü enerji düzeyinde bulunan elektronlar $3s^2$ ve $3p^2$ orbitallerindedir. $3s^2$ orbitalinde iki adet kuantum durumu bulunur ve bunlar iki elektron ile doludur. $3p^2$ orbitalinde ise altı adet kuantum durumu bulunur ve bunların ikisi elektron ile doludur. Si atomları birbirine yaklaştırıldığında, $3s^2$ ve $3p^2$ orbitalleri birbiri ile çakışır ve ikiye bölünerek her biri dört kuantum durumuna sahip bir alt (*lower*) bir de üst (*upper*) enerji bandı oluşturur. Mutlak sıfırda, elektronlar en düşük enerji düzeylerinde olacağından, alt banttaki dört kuantumda yer alır. Şekil 2.9’da silisyum atomunun $3s^2$ ve $3p^2$ orbitallerinin izin-verilmiş ve yasak enerji bantlarına bölünüşü görülmektedir [11].



Şekil 2.9. Si atomunun $3s^2$ ve $3p^2$ orbitallerinin izin-verilmiş ve yasak enerji bandına bölünüşü

Bu bant, değerlik bandı (*valence band*), boş kalan üst bant ise iletkenlik bandı (*conduction band*) olarak adlandırılır. Değerlik bandının en üst noktası ile iletkenlik bandının en alt noktası arasında kalan bölgeye yasaklanmış enerji bandı (*forbidden band*) adı verilir, bu bandın genişliği E_g enerji bant aralığı olarak tanımlanır [11]. Şekil 2.10'da yarı iletken bir malzemenin enerji bant aralığı şematik olarak gösterilmektedir. Burada iletkenlik bandı ile değerlik bandı arasındaki yasak bant mesafesi küçüldükçe malzemenin iletken özelliğe sahip olduğu, büyüdüğü ise yalıtkan özelliğe sahip olduğu anlaşılır [9].



Şekil 2.10. Yarı iletken bir malzemenin enerji bant aralığının şematik gösterimi

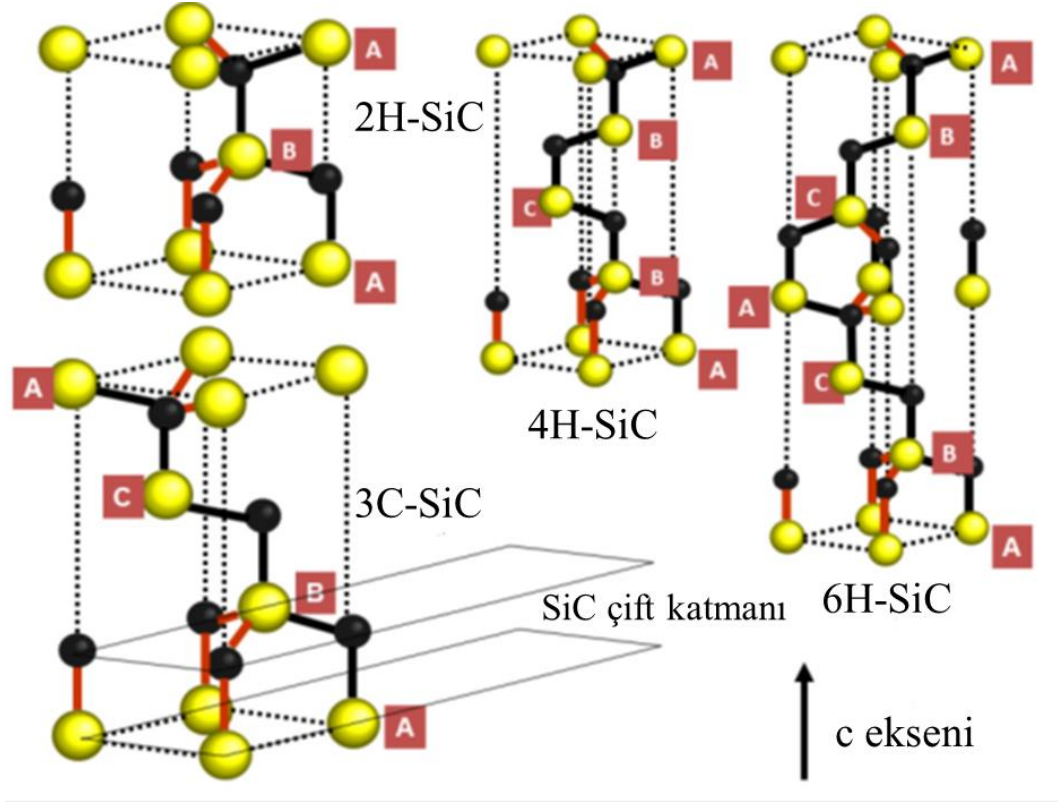
3. SİLİSYUM KARBÜR

3.1. Silisyum Karbürün Özellikleri

Silisyum karbür (SiC) yüksek-güç, yüksek-frekans, optoelektronik, mikrodalga ve yüksek sıcaklık uygulamaları için uygun özelliklere sahip yarı iletken bir malzemedir [13]. Geniş enerji bant aralığına (*bandgap*) sahip olan SiC, aynı zamanda iyi ısı iletkenliği, yüksek radyasyon direnci ve yüksek kırılma gerilimi ile sert çevre koşullarında çalışmaya uygundur [14].

Düzenli dizilmiş stokiyometriye sahip SiC, yarı iletken malzemelerde gözlenen dörtyüzlü bağ sistemine sahiptir [15]: Her bir karbon atomu dört tane silikon atomuna bağlıdır [16]. SiC'nin karakteristik özelliklerinden biri de iki boyutlu bir polimorfizm olan, politipliktir [13]. SiC politipleri çift katmanlı SiC altıgen iskeleti üzerine kurulu yığın dizilişlerinin, kübik ([111]) veya hegzagonal [0001] yönde değişim göstermesiyle ortaya çıkar. Yaklaşık olarak 200 farklı SiC politipi bulunur [15].

3C, 4H, 6H ve 15R yapıları en yaygın olarak bilinen politiplerdir [14]. Buradaki C, H ve R harfleri sırasıyla kübik, hegzagonal ve rombohedral yapıyı ifade eder. 6H politipi, üzerinde en çok çalışma yapılan SiC politipidir [17]. Bu kadar fazla politipinin olması elektronegatifliğin yarattığı çok kutupluluk olarak [16] açıklanabilir [15]. Kübik kristal yapıdaki SiC politipler (3C-SiC), karataş (*zinc-blende*) yapıda bulunuyorken, hegzagonal yapıya sahip olan 6H-SiC vürtzit yapıda bulunur [16]. Şekil 3.1'de bazı politiplerin kristal yapıları görülmektedir.



Şekil 3. 1. Bazı SiC politiplerinin kristal yapıları [15]

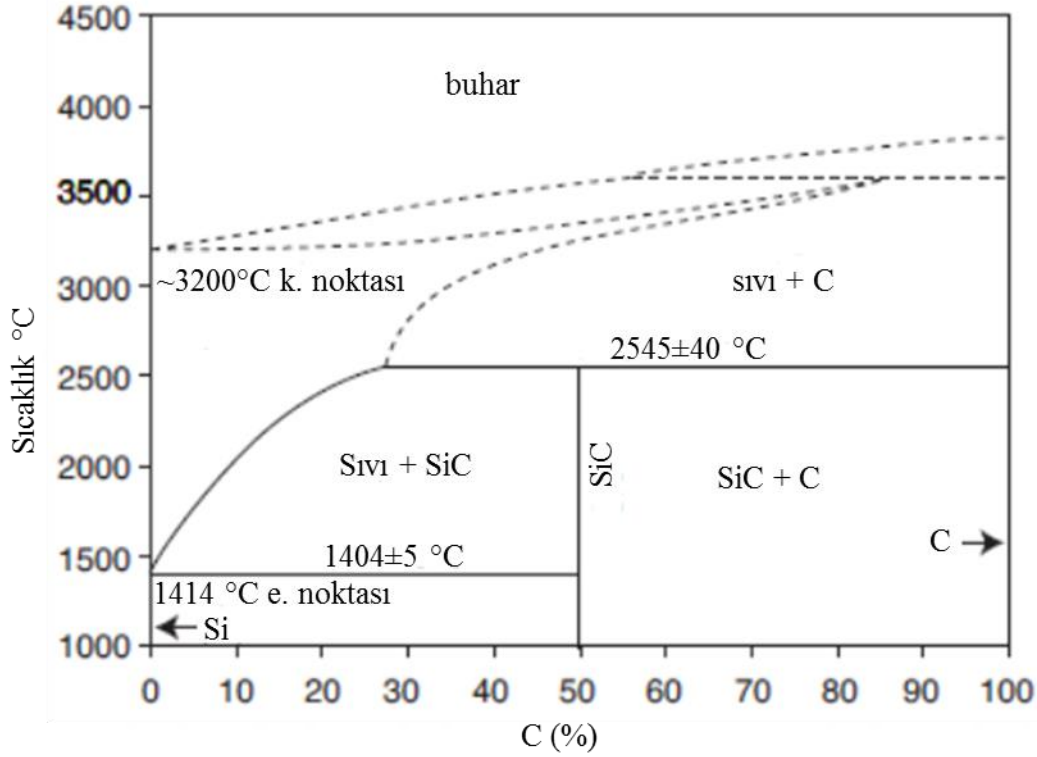
Oda sıcaklığında, SiC'nin ısı iletkenliği yaklaşık olarak 5 W/cm-K'dir ve bakır (Cu), berilyum oksit (BeO), alüminyum oksit (Al_2O_3) ve alüminyum nitrürün (AlN) ısı iletkenliğinden daha yüksek bir değere sahiptir [13,18].

SiC çok sert bir malzeme olup elastisite modülü 424 GPa'dır ve oda sıcaklığında yoğunluğu yaklaşık olarak 3,166 g/cm³'tür. Çizelge 3.1'de SiC'nin politiplerinin oda sıcaklığındaki yoğunlukları verilmiştir.

Çizelge 3.1. SiC politiplerinin yoğunluk değerleri

Yoğunluk (g/cm ³)	Politip	Sıcaklık (K)
3,214	2H	293
3,166	3C	300
3,21427	3C	300
3,210	3C	300
3,211	6H	300
3,24878	6H	300

Ayrıca SiC kimyasal olarak inerttir ve neredeyse hiçbir malzeme ile oda sıcaklığında reaksiyona girmez. Sıvı fazı bulunmayan SiC'nin süblimleşme sıcaklığı 1800 °C'nin üzerinde olup [13] faz diyagramı Şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.2. SiC faz diyagramı [19]

SiC'nin erime sıcaklığının yüksek olması, SiC kristal büyümesi için eriyik büyütme (*melt growth*) methodunu kullanılamaz hale getirir. Bu nedenle, tek kristalli SiC'nin büyütmesi; buhar büyütme (*vapor growth*), yüksek sıcaklık solüsyon büyütme (*high temperature solution growth*) ve bu iki yöntemin farklı çeşitleri ile yapılır. Buhar büyütme yöntemleri arasında Acheson yöntemi, Lely yöntemi, modifiye-edilmiş Lely yöntemi, Süblimasyon Sandviç yöntemi ve Kimyasal Buhar Biriktirme (*Chemical Vapor Deposition*) yöntemleri bulunmaktadır. Yüksek sıcaklık solüsyon büyütme yöntemleri arasında ise yığın büyütme (*bulk growth*) ve sıvı faz epitaksi (*liquid phase epitaxy*) yer almaktadır. Günümüzde bu yöntemler arasında en fazla başvurulanan modifiye-edilmiş Lely yöntemidir [17].

3.2. Silisyum Karbürün Kullanım Alanları

SiC'nin en çok kullanıldığı alan yarı iletken LED'lerdir (ışık yayan diyot – *light emitting diode*). Ayrıca son zamanlarda MES-FET'lerde (metal yarı iletken alan etkili transistör – *metal-semiconductor-field effect transistor*) ve Schottky diyotlarda kullanımı artmıştır [13].

3.3. Silisyum Karbürün Yarı İletken Özellikleri

SiC'nin yarı iletken özelliğine dair ilk çalışmalar 1907 yılına ve Marconi firmasının yaptığı çalışmalara dayanmaktadır. Burada SiC'nin elektrolüminesan özelliği ilk defa gözlenmiş olsa da, firmanın çalışmaları ancak 50 yıl sonra dikkat çekmiştir. 1959 yılında Boston'da düzenlenen ilk SiC uluslararası konferansından sonra bu konudaki akademik ve teknik çalışmalar hız kazanmıştır. Çok sayıda uluslararası konferans, SiC ile ilgili çalışmalar yapan firmaların kurulması, SiC-temelli ürünler ile Japonya ve ABD menşeli firmaların sayısındaki artış, bu gelişmeleri izlemiştir [18].

SiC'nin enerji bant aralığı, diğer fiziksel ve kimyasal özelliklerinde olduğu gibi politipleri arasında farklılık gösterir. Çizelge 3.2'de SiC politiplerinin enerji bant aralıkları gösterilmektedir. Politipler hegzagonal yapıya yaklaştıkça, enerji bant aralığı değerinde artış gözükmemektedir.

Çizelge 3.2. SiC politiplerinin enerji bant aralıkları [20]

Politipler	3C	2H	4H	6H	15R
E _g (eV)	2,403	3.33	3,285	3,101	2,946

SiC'nin bir diğer önemli özelliği de elektron devinirliğidir (*electron mobility*). Elektron devinirliği değerleri, yaklaşık olarak, 3C-SiC için 1000 cm²/V.s, 4H-SiC için 600 cm²/V.s, 6H-SiC için 300 cm²/V.s ve 15R-SiC için 800 cm²/V.s'dir [21].

SiC'nin eksiton enerji aralıkları (*exciton energy gaps*) 3C-SiC için 2,39 eV, 6H-SiC için 3,023 eV ve 4H-SiC için 3,265 eV iken, eksiton bağ enerjileri (*exciton binding energies*), sırasıyla, 13,5 meV, 78 meV ve 20 meV'dir [22].

Yarı iletken malzemeler için önemli olan elektriksel kırılım (*breakdown electric field*) özelliği ise SiC için $2,2 \times 10^6$ V/cm olup, bu değer diğer malzemelerinkinden ortalama 5 kat daha büyüktür [22].

SiC'nin doymuş elektron sürüklenme hızı (*saturated electron drift velocity*) değerleri $2-2,5 \times 10^7$ cm/s arasında değişir [22]. Bu değerler, diğer yarı iletkenlerinkine göre daha yüksek olup, mikrodalga gibi yüksek frekans cihazlarında SiC'nin kullanılmasını sağlar.

SiC aşırı yüksek sıcaklık koşullarında, yüksek güç kapasitesi gerekliliğinde ve yüksek radyasyon altında çalışabilme özellikleriyle de diğer yarı iletken malzemelerden ayrılır [22]. Çizelge 3.3'te SiC ve diğer yarı iletken malzemelerin temel özellikleri listelenmektedir [17].

Çizelge 3.3. Önemli yarı iletken malzemelerin özellikleri

Malzeme	E_g eV	T_m K	T_d K	T_w K	K W/cm.K	ϵ	μ_c cm ² /V.s	μ_h cm ² /V.s	$E_{cr} \times 10^{-5}$ V/cm	$V_s \times 10^{-7}$ cm/s
Ge	0,7	1210	374	280	0,6	16	3800	1800	1,0	0,6
Si	1,1	1690	645	410	1,35	12	1350	480	2,0	1,0
GaAs	1,43	1510	4000	570	0,45	12	6000	320	2,6	1,0
BP	2,0	2300	1140	720	2,5	11	1500	300	4,0	2,0
GaP	2,2	1740	520	800	0,7	11	250	150	4,5	1,5
CdS	2,3	2020	290	840	0,2	11	350	15	10,0	1,0
3C-SiC	2,3	3100	1430	840	3-5	9,8	750	40	7	2,5
6H-SiC	3,0	3100	1200	1200	5-7	9,8	370	90	21	2,0
4H-SiC	3,2	3100	1200	-----	5-7	9,8	800	115	20	2,0
GaN	3,45	1800	710	1250	1,0	9,5	400	-----	14	2,2
ZnS	3,6	2200	340	1300	0,03	10	140	5	-----	-----
C	5,45	3300	2230	2100	14	5,7	1800	1500	7,5	2,7
AlN	6,2	3100	1100	2100	2,0	9,1	-----	-----	-----	1,5
BN	10,0	3300	1700	3300	3,0	7,1	-----	-----	-----	1,5

Not: E_g – bant aralığı; T_m – erime sıcaklığı; T_d – Debye sıcaklığı; T_w – çalışma sıcaklığı; K – ısı iletkenlik; ϵ - elektriksel geçirgenlik; μ_c ve μ_h – elektron ve delik devingenliği; E_{cr} – elektriksel kırılım; V_s – doymuş taşıyıcı hızı

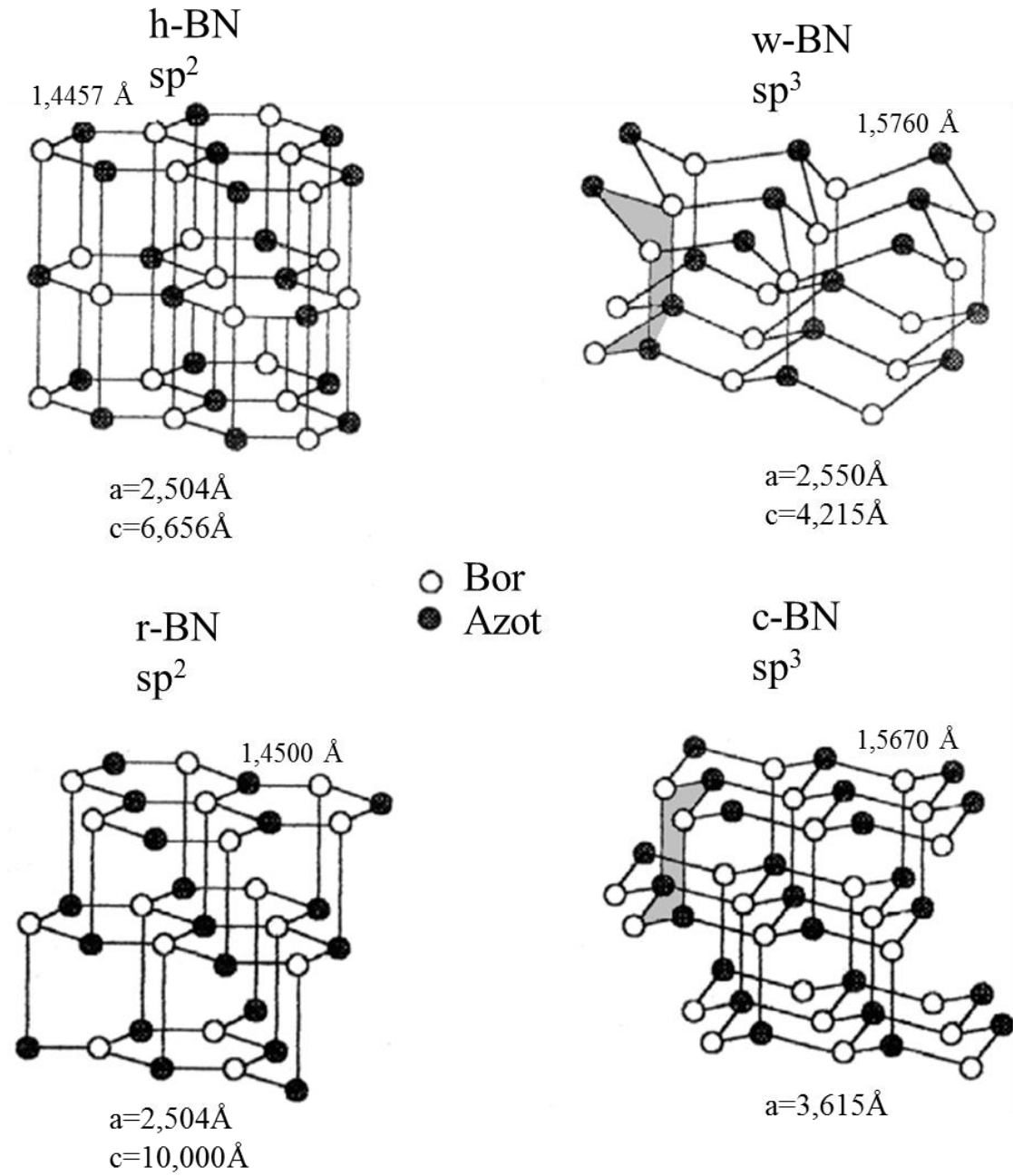


4. BOR NİTRÜR

4.1. Bor Nitrür Kristal Yapıları

Bor nitrür (BN), Periyodik Tabloda III. Grup elementi olan bor ve V. Grup elementi olan azot atomlarını eşit sayıda içeren kimyasal bir bileşiktir [23]. Bor (B) ve azot (N), karbon (C) ile benzer yapıda olan bor nitrür (BN) bileşiğini oluşturur. Periyodik tablonun ikinci sırasında bulunan bu üç element birbirlerine en yakın komşulardır [24]. Düşük reaktivliği, yüksek kimyasal dayanımı, yüksek termal dayanımı ve birçok uygulaması olan inorganik ve sentetik bir malzemedir [25]. İngiliz kimyager Balmain, BN'yi ilk olarak eriyik borik asit ve potasyum siyanür karışımını ısıtarak, kararsız bir şekilde elde etmiştir. 1950'lerde Carborundum ve Union Carbide firmaları BN tozlarını ticari boyutta üretmeyi başarmıştır [2]. Mekanik, ısı ve elektrik özellikleriyle birlikte metal eriyiklere karşı kimyasal inertliği nedeniyle BN'nin uygulama alanları hızla artmaktadır [3].

BN genel anlamda dört temel kristal yapıya sahiptir. Şekil 4.1'de [26] kübik (c-BN veya β -BN), hegzagonal (h-BN veya α -BN), rombohedral (r-BN) ve vürtzit (w-BN veya γ -BN) yapılar ayrı ayrı verilmiştir [3-4].



Şekil 4.1. Bor nitrür temel kristal yapıları

Turbostratik BN (t-BN) yapısı h-BN'nin kısmen düzensiz, hegzagonal düzlemlerin rastgele c-ekseni üzerinde döndüğü bir yapıdır [4]. t-BN, karbon siyahı ile benzerlik gösterir ve amorf bor nitrür ile h-BN arasında bir yapı olarak da tanımlanabilir [5].

BN bileşiğinin atomik orbitalleri sp^2 veya sp^3 hibritleşmesi olabilir. Bu hibritleşme sp^2 -BN veya sp^3 -BN'yi oluşturur. sp^2 -BN'de her atom katman içinde 3 adet güçlü kovalent bağa sahiptir. Bu bağları sp^2 hibrit orbitalinin oluşturur. Ayrıca katman dışında 2p orbitalinin

oluşturduğu bir tane zayıf van der Waals tipi zayıf π bağına sahiptir. Bu bağ hibritleşmesi ile BN grafitte benzer katı yapı oluşturabildiği gibi, amorf (a-BN), t-BN, r-BN ve h-BN yapılarında da bulunabilir. sp^3 -BN'de her atom dört adet güçlü ve eşit boşluklarla ayrılmış bağa sahiptir. Bu bağlar sp^3 hibritleşmesi ile oluşur. Bu durumda BN, w-BN ve c-BN yapılarında bulunabilir. Bu yapıların kafes sabitleri, yoğunlukları ve atomik uzaklık değerleri Çizelge'de verilmiştir [24,26].

Çizelge 4.1. Yaygın olarak bilinen BN kristal yapıları, kafes parametreleri ve yoğunlukları

Politip	Kafes Sabiti	Yoğunluk (g/cm ³)	d (Å)	d ₀₀₂ (Å)
r-BN	a=2,504 Å c=10,000 Å	2,29	1,4500	3,3400
h-BN	a=2,504 Å c=6,656 Å	2,29	1,4457	3,3306
w-BN	a=2,550 Å c=4,215 Å	3,50	1,5760	2,2000
c-BN	a=3,615 Å	3,51	1,5670	-

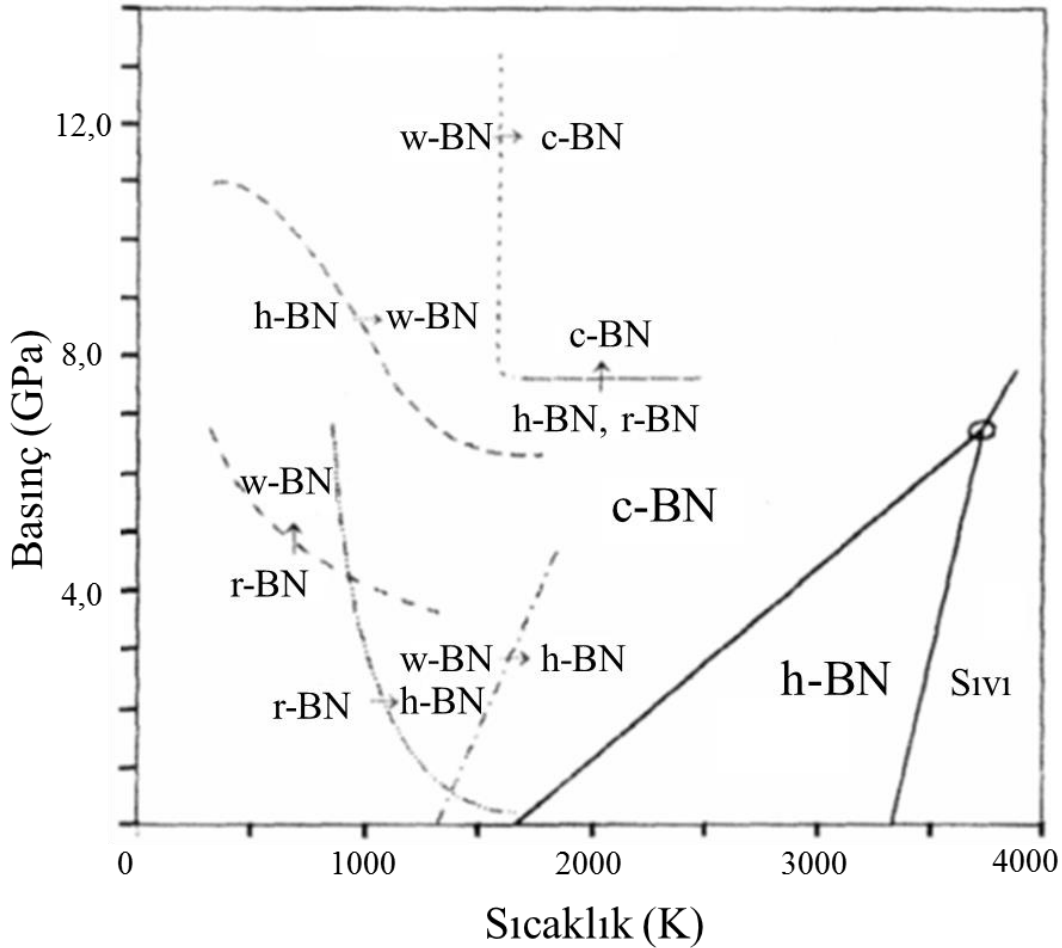
Not: d; atomlar arası en kısa mesafe (uzaklık)

d₀₀₂; düzlemler arası mesafe

r-BN en az bulunan yapılardan biridir. Her dört hegzagonal düzlemde kendini tekrar eden bir kristal yapısı bulunmaktadır. BN'nin en yüksek yoğunluğa sahip iki farklı kristal yapıları c-BN ve w-BN'dir. sp^3 hibritleşmesi yapan bu iki yapı, en yakın komşu atomlarla dört tane güçlü kovalent sigma (σ) bağa sahiptir ve bunlarla dörtyüzlü bağ yapısı oluşturur. Zayıf bağa sahip olmamaları sebebiyle, yüksek yoğunluktan dolayı yüksek sertlik ve yalıtkanlık özeliği gösterirler. c-BN ve w-BN arasındaki fark, dörtyüzlü topolojilerinin elde edilme yollarından kaynaklanmaktadır: c-BN'nin kafes yapısı karataş kübik iken, w-BN'nin kafes yapısı vürtzit hegzagonaldır [26].

c-BN çok geniş sıcaklık ve basınç aralığında kararlıdır. Aşırı sert olması ve yüksek sıcaklıklarda kimyasal kararlılığı konusunda elmastan üstün olması, aşındırıcı malzeme olarak kullanılmasını sağlar. Ayrıca c-BN, elmastan sonra bilinen en yüksek ısı iletkenliğe sahip malzemedir (6-9 W/cm.°C) [23]. Termodinamik açıdan oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında kararlı olarak görülmesi, normal çevre koşullarında h-BN'nin aslında c-BN'ye göre yarı kararlı olduğunu gösterir [27].

Şekil 4.2’de farklı BN kristal yapılarının faz diyagramı görülmektedir. Koyu renkli çizgi ile gösterilen $h\text{-BN} \rightarrow c\text{-BN}$ geçişi önemlidir [26]. Lam’a göre, BN kristal yapılarından yalnızca bir tanesi kararlı yapıdadır, diğerleri ise yarıkararlıdır (*metastable*). Uzun süre bu kararlı yapının $h\text{-BN}$ ’ye ait olduğu düşünülürken, son dönemde en kararlı yapının, çevresel koşullar altında, $c\text{-BN}$ ’ye ait olduğu kabul edilmiştir. Şekil’de gösterilen dört BN kristal yapısının çoğu p-T bölgesinde kararlı ya da yarıkararlı sentezlenebiliyor oluşu, üzerinde deney yapılan BN sistemlerinin genellikle termal dengede olmadığını gösterir. Bu nedenle, sentezlenecek son ürün tek başına denge-faz diyagramına bakılarak ön görülemez. Yapısal geçişlerin gerçekleştiği p-T alanlarını gözlemleyerek, dengedışı (*non-equilibrium*) p-T alanı tahmin edilebilir. Buna göre, yalnızca yeterince yüksek sıcaklıklarda, neredeyse erime sıcaklığı yakınlarında, termal denge elde edilebilir [28].



Şekil 4.2. BN kristallerinin faz diyagramı

4.2. Hegzagonal Bor Nitrür

h-BN'nin üstün özelliğe sahip olmasının sebepleri; düşük sürtünme katsayısı ile mükemmel yağlama, iyi kimyasal inertlik, elektriksel yalıtkanlık, yüksek ısı iletkenliği, kolay işlenebilirlik, refrakter özelliği, yüksek sıcaklıklarda kararlılık, düşük ısı genleşme, iyi ısı şok direnci, yüksek yük mukavemeti, ve düşük ıslanabilirliktir [2]. h-BN, 1 bar kısmi azot basıncında 2330 °C'de süblimleşir. Ancak, bu basınç 50 bar'ın üzerinde ise 3100 °C'de erime gösterir. h-BN'nin oksidasyon direnci grafitten yüksektir. Ayrıca, h-BN birçok ergimiş metal ortamında kararlıdır [27].

h-BN renginden dolayı 'beyaz grafit' olarak adlandırılır. h-BN'nin kristal düzlemleri içinde, uzunluğu 145 pm olan güçlü kovalent bağlara, bu düzlemler arasında ise uzunluğu 333 pm olan güçsüz van der Waals bağlarına sahip olması [27], h-BN'nin çoğu özelliğinin eşyönsüz (*anisotropic*) olmasına neden olur [2]. Katmanlar içindeki sertlik, elektrik ve ısı iletkenlik özellikleri ise katmanlar arasında olduğundan daha yüksektir. Lipp, Schwetz, ve Hunold (1988) izostatik presleme ile üretilen h-BN'nin eşyönsüz özellik taşımadığını belirtmiştir [29].

Oluşturulan yoğun BN'nin içindeki en önemli safsızlık, borik asitten (H_3BO_3) gelen bor oksittir (B_2O_3). Bor oksitin oluşumu sıcak presleme (SP) veya izostatik sıcak presleme (ISP) sırasında sinterlemeye yardımcı olur [29].

h-BN'nin fiziksel özellikleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Çizelgede h-BN'nin anizotropik yapısı sebebiyle c eksenine paralel veya dik konumdaki kafes özellikleri sayesinde, eksenler değiştikçe oldukça farklı sayısal değerler elde edilebilmektedir.

Çizelge 4.2. h-BN'nin fiziksel özellikleri [30]

Teorik Yoğunluk (g/cm^3)	2,29
Isıl İletkenlik ($W/m.K$)	
Eksene =	2,9
Eksene $\perp$	62
Isıl Genleşme Katsayısı ($^{\circ}C^{-1}$)	
Eksene =	$40,5 \times 10^{-6}$
Eksene $\perp$	$-2,9 \times 10^{-6}$
Elektriksel Direnç ($\Omega.cm$)	10^{13}
Dielektrik Sabiti	4-5

h-BN'nin üstün özellikleri (yüksek sıcaklık refrakterliği, kimyasal inertlik ve ısılatmama, yüksek ısı iletkenlik, üstün ısıl şok direnci, elektriksel yalıtkanlık ve kolay işlenebilirlik), birçok farklı uygulama alanında kullanılmasını sağlamaktadır [29]. Örneğin, h-BN yaklaşık 6 eV bant aralığı ile yarı iletken bir malzeme iken, oda sıcaklığında yüksek elektriksel direnç gösterir ($\rho = 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$). h-BN'nin katmanlar arasındaki bağların van der Waals bağları içermesi sebebiyle, kayganlaştırıcı olarak kullanılabilmesini, 2300 °C'ye kadar kararlı olması ise refrakter malzeme olarak kullanılmasını sağlar [23].

4.2.1. Hegzagonal bor nitrür sentez yöntemleri

h-BN'nin farklı sentez yöntemleri bulunmaktadır. Bu yöntemlerin bazıları, Mukasyan tarafından aşağıda verildiği şekilde örneklendirilmiştir [2].

Bor oksit ile amonyak reaksiyonu

Bu sentez yönteminde; bor oksit (B_2O_3), borik asit (H_3BO_3) veya boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), amonyak (NH_3) ile 900 °C'de reaksiyona sokulur. Reaksiyonda katalizör de kullanılabildiği gibi, elde edilen ürüne 2000 °C'de ısı işlem uygulandığında aşağıdaki reaksiyon sonucu 0,5-1 μm boyutlarında, iyi biçimlendirilmiş BN plakaları oluşur.



Bor oksit ile organik azot bileşikler reaksiyonu

Bu sentez yönteminde bor oksit (B_2O_3) veya borik asit (H_3BO_3) ile melamin ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) veya üre ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$) gibi azotlu bileşikler 1000°C ile 2100°C arasındaki bir sıcaklıkta azot atmosferinde reaksiyona sokulur. Son ısı işlem öncesi, ürün metanol (CH_3OH) ile yıkanarak reaksiyona girmeyen safsızlıklar giderilir ve 1500°C civarında gerçekleşen ısı işleminden sonra aşağıdaki reaksiyon sonucu t-BN elde edilir.



Doğrudan bor nitridasyonu

Bu yöntemin kullanımı, saf bor elementinin pahalı olması ve ürünün yüksek sıcaklıklarda bile homojen bir yapıya sahip olmamasından dolayı sınırlıdır. Reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Azot ortamında borik asidin veya boratların karbon ile indirgenmesi

Bu yöntemde, karışım azot ortamında 1200 °C ile 1500 °C'ye kadar ısıtılır ve bu sıcaklıkta 60-600 dakika tutulur. BN üretimi hızını artırmak için katalizör kullanılabilir. Fakat buradaki karbon miktarının fazlalığı, istenmeyen bor karbür oluşmasına da neden olabilir.

Oksijenli bor bileşiklerinin amonyak ile indirgeyici nitridasyonu

Borik asit (H_3BO_3) ve amonyum tiyosiyanat (CH_4N_2S) karışımı 250 °C sıcaklığa ısıtılarak bir polimer (BNH) elde edilir. Bu polimer, 800 °C'ye kadar ısıtılmaya devam edildiğinde, hidrojen çıkışından sonra saf BN elde edilir [31].

Alkali metal borürlerinin veya toprak alkali metal borürlerinin silikon ve/veya alüminyum ile reaksiyonu

Bu yöntem azot ortamında ve 200 °C ile 1200 °C arasında gerçekleşir. Elde edilen ürünün, suda çözünebilen, alkali metal tuzlardan kurtarılması için reaksiyon sonrası yıkanır. Fakat bu yöntemin, başlangıç malzemelerini hazırlama ve yıkama basamağı gibi işlem fazlalığı dezavantajları bulunmaktadır.

Borozin pirolizi

Borozin ($B_3N_3H_6$) pirolizi ile de BN sentezlenebilir, ancak ürün olarak amorf BN ele geçer.

Bor tozlarının azot plazmada 5500 °C'de yanma reaksiyonu

Bu yöntemle, kayganlaştırıcı olarak kullanılan ince (*fine*) ve çok ince (*ultrafine*) boyutlu BN üretilir.

4.3. Turbostratik Bor Nitrür

BN turbostratik (t-BN) yapıda da bulunabilir. t-BN formu, h-BN temelli, kısmen düzensiz hegzagonal düzlem yığınlarının c-ekseni üzerinde rastgele dizildiği ve döndüğü bir yapıdır [4]. t-BN, karbon siyahı ile benzerlik gösterir ve amorf bor nitrür ile h-BN arasında bir yapı olarak da tanımlanabilir [5]. t-BN'nin hegzagonal düzlemleri arasındaki boşluklar, h-BN'ye göre %3-4 daha büyüktür [26].

Solozhenko ve Solozhenko (2001), t-BN'nin sıkıştırılabilirliğinin h-BN ve r-BN'ye göre önemli ölçüde daha yüksek olduğu sonucuna ulaşmıştır. Bunun sebebi t-BN'de rastgele dizilmiş ve dönen altıgen düzlemler arasındaki etkileşim enerjisi düzeyinin daha düşük olmasıdır [32].

t-BN tozlarını bir araya getirmek (*consolidation*) oldukça zordur. Bu tozlar, h-BN tozlarının mekanik olarak öğütülmesiyle, melamin diboratın ($C_3N_6H_6_2(H_3BO_3)$) ısıtılmasıyla ve üre, borik asit ve amonyakın kimyasal reaksiyonuyla oluşturulabilir. Ancak, t-BN tozları havadaki O_2 ve H_2O ile etkileşerek yüksek derecede reaktivite gösterdikleri için, bu yöntemlerde kirliliği tümüyle yok etmek oldukça zordur. 1500 °C ve üzerindeki bir tavlama işleminde, t-BN tozlarındaki düşük miktarda bir O_2 bile t-BN'nin h-BN'ye dönüşmesine neden olmaktadır [4].

t-BN yüksek ısı iletkenlik, yüksek sıcaklıklarda kimyasal kararlılık, geniş bant aralığı ve düşük elektron ilgisi gibi özellikleri sayesinde son zamanlarda yoğun bir ilgi görmektedir. t-BN'nin en önemli avantajı ise basınçsız sinterleme yöntemi ile h-BN ve c-BN üretiminde ortaya çıkan sorunları gidermesidir [5].

4.3.1. Turbostratik bor nitrür sentez yöntemleri

Geleneksel olarak, t-BN sentezinde çok sayıda yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları yüksek sıcaklık ve yüksek basınç yöntemi (HTHP), kimyasal buhar biriktirme yöntemi (KBB), iyon ışını yardımlı biriktirme yöntemi (IBAD) ve katı-hal yöntemleridir [5].

Warne (2011: 75), t-BN sentezinde, amonyak (NH_3) ve demir borür (FeB) reaksiyonunda kullandığı FeB'nin boyutları 45µm'dir. Bu çalışmada alümina kap içindeki FeB tozlarını

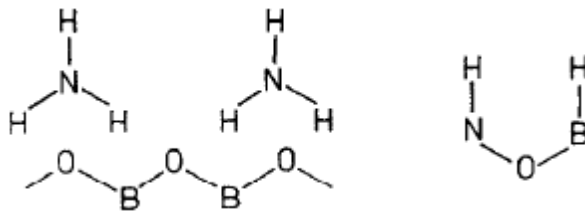
tüp fırının tam gelişmiş sıcaklık merkezine yerleştirdikten sonra, içerideki havadan kurtulmak için fırına 1 saat süreyle 100 ml/dakika argon gazı verilmiştir. Argon gazı beslemesi kesildikten sonra 80 ml/dakika NH₃ gazı beslenerek, fırın sıcaklığı 200 °C/saat hızda 450 °C'ye çıkartılıp 24 saat sonunda aynı sıcaklık artış hızı ile 1000 °C'ye ısıtılmış ve 1 saat tutulmuştur. Aynı hız ile fırını oda sıcaklığına düşürülmüş ve ortamdaki NH₃'ten kurtulmak için ortama tekrar argon gazı verilmiştir. 1 saatlik bekletme süresi sonunda alümina kapta oluşan yan ürünleri uzaklaştırmak için ürün sıcak hidroklorik asit çözeltisi kullanılarak yıkanmıştır [27].

Brozek ve Hubacek (1992) yaptıkları bir çalışmada oksijenli bor bileşiklerinin amonyakla indirgeyici nitridasyonu ile t-BN sentezindeki aşamaları açıklamıştır [31]. Buna göre, bu sentezin başlangıç malzemeleri bor oksit (B₂O₃) ve amonyaktır (NH₃). Bu işlemin toplu reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.



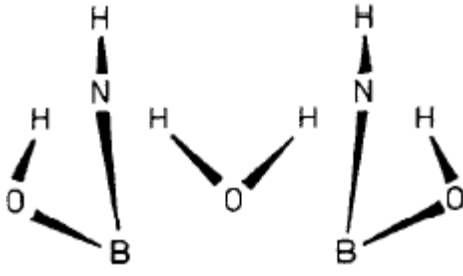
Bu işlem beş basamaktan oluşmaktadır:

1) Amonyak (NH₃) bor oksitin (B₂O₃) yüzeyine yerleşir (mol oranı NH₃/B₂O₃: 2/1). Şekil 4.3'te -NH-O-BH- polimer motifinin oluşumu görülmektedir.



Şekil 4.3. -NH-O-BH- polimer motifinin oluşumu

2) (B₂O₃)·NH₃ ekleme ürününde elektron yoğunluğu yer değişimi, homolitik bölünme ve yeni bağların oluşumu Şekil 4.4'teki gibi gerçekleşir.

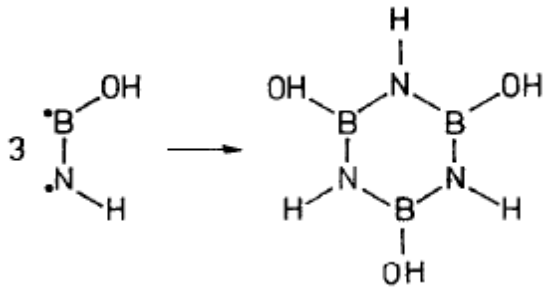


Şekil 4.4. $(B_2O_3) \cdot NH_3$ bağların oluşumu

Bu basamak aşağıdaki gibidir:



3) Üç monomerin Lewis reaksiyonu ile başlangıç monomeri (HNBOH) kararlı hale gelir ve bu durum, bor ve hidrojen atomlarının hibritleşmesi şeklinde (*hybridized states*) açıklanmıştır. Şekil 4.5'te HNBOH başlangıç monomerinin hibritleşmesi görülmektedir.

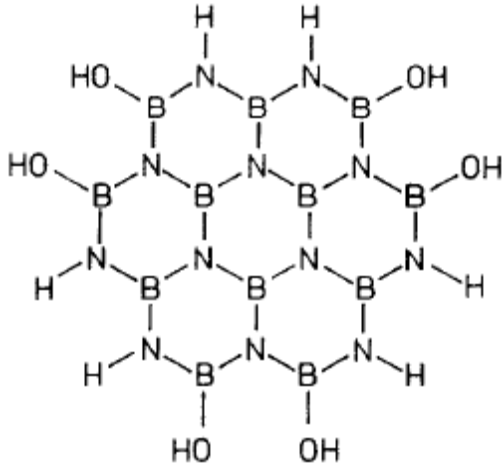


Şekil 4.5. HNBOH başlangıç monomerinin hibritleşmesi

Bu hibritleşme ile BN'nin altıgen düzleminin kristallenmesi sağlanır. Oluşturulan hidrojen köprüleriyle $(NH)_3(BOH)_3$ bileşiği reaksiyona girmeyen bor oksite bağlanır.

4) $(NH)_3(BOH)_3$ 'den su molekülleri ayrışıp (Eş. 4.6), altıgen ağın başlangıç çekirdeği fazladan monomerler (HNBOH) tarafından çevrelenirken, reaksiyon sırasında en yakın altılı simetriye sahip başlangıç trimer yapısı oluşur. Yeni formun yapısı Şekil 4.6'da görülmektedir.

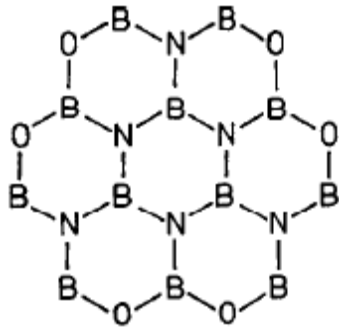




Şekil 4.6. $6\text{BN}(\text{NH})_6(\text{BOH})_6$ yapısı

5) Şekil 4.6’da görünen yapıya HNBOH monomerler eklenerek molekül ağı gelişmeye devam eder. Amonyak beslemesinin kesilmesi, sıcaklık düşüşü veya reaktantların tükenmesi ile bu gelişim süreci yarıda kesilebilir.

Bu yöntemde $1800\text{ }^\circ\text{C}$ gibi yüksek sıcaklıklarda bile oksit oluşumu sebebiyle büyük molekül ağının köşelerinde azot atomları yerine oksijen atomları bulunabilir. Şekil 4.7’de büyük molekül ağı görülmektedir.



Şekil 4.7. Büyük molekül ağı



5. KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME - KBB YÖNTEMİ (*CHEMICAL VAPOR DEPOSITION - CVD*)

Kimyasal buhar biriktirme (KBB) teknolojisi, kaplama işlemlerinde, toz, fiber ve tek parçalı malzemelerin üretiminde kullanılabilen çok yönlü bir malzeme üretim yöntemidir. İnce film kaplamalarında KBB, içerisinde kaplanmak istenen bir altmadde konulan hazneye doğru başlangıç (*precursor*) gazı veya gazları verilen bir yöntemdir. Kimyasal reaksiyonlar sıcak yüzeyin üstünde veya yanında gerçekleştirilerek yüzeyde ince bir film birikmesiyle tabaka oluşumu sağlanır. Reaksiyona girmeyen gazlar ile birlikte yan ürünler de hazneden dışarı atılır [33].

KBB'nin sıcak veya soğuk duvarlı reaktörlerde, düşük veya yüksek basınçlarda, taşıyıcı gaz kullanılarak veya kullanılmayarak 200 °C ila 1600 °C aralığında farklı sıcaklıklarda yapılan çeşitli uygulamaları vardır. Aynı zamanda, biriktirme hızını artırmak ve/veya biriktirme sıcaklığını düşürmek için plazma, iyon, foton, lazer, sıcak fitil veya yanma reaksiyonlu gibi çeşitli geliştirilmiş KBB yöntemleri de bulunmaktadır [33]. Özellikle düşük basınç-KBB (LPCVD), plazma yardımcı-KBB (PACVD) ve lazer-KBB (LCVD) yöntemleri öne çıkmakta ve araştırılmaktadır [34].

KBB yöntemi ile çoğu metaller, karbon ve silikon gibi metal olmayan elementler ve ayrıca karbürler, nitrürler, oksitler, metaller gibi çok sayıda kaplama malzemesi üretilebilir [35]. Şekil'de verilen periyodik tabloda koyu renk ile belirtilen elementlerde KBB yöntemi rahatlıkla kullanılabilir [33].

1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B	8B	8B	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H ¹																	He ²
Li ³	Be ⁴											B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰
Na ¹¹	Mg ¹²											Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸
K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶
Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³	Xe ⁵⁴
Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶	*	Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	Os ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵	Rn ⁸⁶
Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸	**	Rf ¹⁰⁴	Db ¹⁰⁵	Sg ¹⁰⁶	Bh ¹⁰⁷	Hs ¹⁰⁸	Mt ¹⁰⁹	Ds ¹¹⁰	Rg ¹¹¹	Cn ¹¹²	Uut ¹¹³	Fl ¹¹⁴	Uup ¹¹⁵	Lv ¹¹⁶	Uus ¹¹⁷	Uuo ¹¹⁸
	*	La ⁵⁷	Ce ⁵⁸	Pr ⁵⁹	Nd ⁶⁰	Pm ⁶¹	Sm ⁶²	Eu ⁶³	Gd ⁶⁴	Tb ⁶⁵	Dy ⁶⁶	Ho ⁶⁷	Er ⁶⁸	Tm ⁶⁹	Yb ⁷⁰	Lu ⁷¹	
	**	Ac ⁸⁹	Th ⁹⁰	Pa ⁹¹	U ⁹²	Np ⁹³	Pu ⁹⁴	Am ⁹⁵	Cm ⁹⁶	Bk ⁹⁷	Cf ⁹⁸	Es ⁹⁹	Fm ¹⁰⁰	Md ¹⁰¹	No ¹⁰²	Lr ¹⁰³	

Şekil 5.1. KBB ile biriktirilen elementler

KBB yöntemi, yarı iletken ve diğer elektronik parçalar ile takım kaplamaları, mil yatağı üretiminde olduğu gibi birçok optik, optoelektronik ve korozyon uygulamalarında kullanılabilir. Bu yöntem ile saf elementlerde biriktirme yapılabildiği gibi bileşikler de biriktirilebilir [35].

5.1. KBB Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları

KBB birçok uygulamada tercih edilmesini sağlayan önemli avantajlara sahiptir. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemlerinin çoğunun aksine, KBB’de matris elemanında doldurma gücü yüksektir. Böylece derin oluklar, boşluklar ve üç boyutlu kaplama işlemi daha kolay hale gelir. KBB’de biriktirme hızı yüksektir ve bu yöntemle daha kalın biriktirme tabakaları elde edilebilir; bazı durumlarda santimetre kalınlığına ulaşılmıştır. Ayrıca, bu yöntem maliyet bakımından da PVD yöntemlerinden daha uygundur. KBB ekipmanları yüksek vakum gerektirmediğinden biriktirilen malzemenin bileşiminde değişimlere izin verilmesi sebebiyle aynı anda birden fazla biriktirme yapılabilir [35]. Biriktirme değişkenleri değiştirilerek stokiometrik oran kontrolü, morfoloji ve kristal yapı kontrolü yapılabilir [34]. KBB ile üretilen ince filmler oldukça düzgündür [33].

KBB ile nispeten düşük sıcaklıklarda biriktirme yapılabilse de [34], bu yöntemin dezavantajlarının en belirginini 600°C üzerinde başlar. Bu sıcaklıklarda çoğu malzeme kararlı değildir. İkinci dezavantaj başlangıç malzemesinin yüksek buhar basıncına sahip olması gerekliliğidir ve bu başlangıç malzemeleri insan sağlığına zararlı veya oldukça zehirli olabilir. KBB işleminin yan ürünleri de zehirli, aşındırıcı ve patlayıcı olabilir, bundan dolayı yan ürünlerin bir işlemde daha geçirilmesi gerekebilir [35]. Genellikle aşındırıcı gazlar altmaddede gözenek oluşumuna, zayıf tutunmaya ve kaplamanın kirlenmesine de sebep olabilir. Üçüncü dezavantaj yüksek sıcaklıklarda altmaddede faz değişimleri, tanecik boyutunda büyüme veya istenmeyen maddelerin difüzyonlarının görülmesidir [34]. Son dezavantaj ise yüksek sıcaklıklarda biriktirilmesi gereken bazı maddelerin neden olduğu sorunlardır: Altmadde ile biriktirilen maddenin ısıl genleşme katsayıları (*thermal expansion coefficients*) arasındaki fark büyük ise, biriktirilen maddelerde mekanik kararsızlık (*mechanical instability*) oluşabilir [33].

5.2. Epitaksiyal Büyütme

KBB yönteminde mikroyapıyı ve kaplamaların özelliklerini etkileyen biriktirme değişkenleri, çekirdeklenme (*nucleation*) ve büyüme (*growth*) fazlarıdır. Çekirdeklenme ve büyüme, biriktirme sıcaklığına ve aşırı-doygunluğa (*super-saturation*) bağlıdır. Aşırı-doygunluk toplam basınçtan ve haznedeki başlangıç gazlarının kısmi basıncından etkilenir. Sıcaklıktaki artış ise altmaddenin yüzeyine soğurulan malzemenin yüzey hareketliliğini (*surface mobility*) artırır [36].

Altmadde ile biriktirilen malzemenin kristal doğrultularının (*orientation*) aynı yönde olduğu büyümeler, epitaksiyal yapıda film birikmesine neden olur. Epitaksiyal film biriktirmesinde, minimum arayüzey serbest enerji düzeyine sahip doğrultuda olması tercih edilen çekirdeklenme ve büyüme gerçekleşir. Söz konusu büyümeyi elde etmek için, altmadde yüzeyinin kirlilikten ve hatalardan arınmış olması gerekir. Kirlilikten kurtulmak için düşük basınç veya vakum ortamında biriktirme yapılır. Kirliliğin azalması, biriktirme sıcaklığını düşürmeye de yardımcı olur. Örneğin, Silisyumda epitaksiyal büyütme için atmosfer basıncında yüksek biriktirme sıcaklığı (>1000 °C) gerekirken basınç düşürüldüğünde (0,13 atm), Si epitaksiyal büyütmesi 750 °C civarında yapılabilir. Bu tip bir mikroyapı yarı iletken veya süperiletken uygulamalarında tercih edilmektedir [36].

5.3. Kaplama Karakterizasyon Teknikleri

5.3.1. X-ışını kırınımı (XRD)

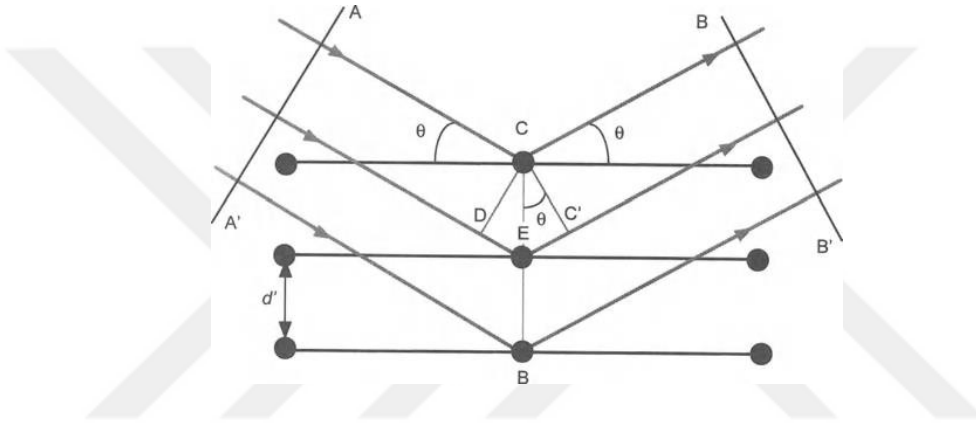
X-ışını kırınımı katı malzemelerde kesin yapısal bilgi, atomlar arası mesafe ve bağ açılarının belirlenmesini sağlayan bir yöntemdir. İki elektrot arasında yüksek gerilim uygulandığında, eksi uçtan çıkan yüksek hızlı ve yeterli kinetik enerjiye sahip elektronlar metalik hedef olan artı uca çarpar. Elektron hızla yavaşlar ve kinetik enerji kaybeder. Kaybolan kinetik enerji miktarının belirlediği dalga boylarında X-ışını yaratılır [37]. Oluşan X-ışınları numuneye gönderilir ve numuneye çarpıp saçılan ışınlar detektör tarafından toplanır.

Tek bir atom X-ışınını saçabilir. Eğer birçok atom bir arada ise atomların saçılmış X-ışını dalgaları birbirleriyle çakışabilir. Eğer saçılmış dalgalar birbirleriyle uyumlu ise spesifik

yönde kırınım demeti elde edilebilir. Bu kırınım demetinin yönünü malzemeye gelen ışının dalgaboyu (λ) ve malzemenin kristal yapısı belirler. Bragg Yasasına göre, X-ışınının dalgaboyu ile atom düzlemleri arası mesafe ilişkisi

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (5.1)$$

eşitliğiyle ifade edilir. Bu eşitlikte, λ : gelen X-ışınlarının dalgaboyu, d : atom düzlemleri arasındaki mesafe ve θ : atom düzlemleri ile X-ışını arasındaki açıdır. Şekilde Bragg Yasası'nın çıkarımında da kullanılan bir kristalin x- ışını kırınımı görülmektedir.



Şekil 5.2. X-ışını kırınımı [38]

Difraktometre temel olarak üç parçadan oluşur: X-ışını kaynağı, numune haznesi ve X-ışını detektörü. Burada X-ışını kaynağından gelen ışınlar, θ açısı ile numuneye çarpar ve θ açısı ile saçılır. X-ışını detektörü bu saçılan ışınları genelde incelenecek numunenin özelliklerine göre belirlenen 2θ açı aralığında algılar [38].

Bu çalışmada, elde edilen numunelerin içeriklerini ve kristal yapılarını tanımlamak için hedef metali Cu olan ve K_{β} ışıklı Rigaku marka smartlab model ve sintilasyon detektörüne sahip XRD cihazı kullanıldı. Deney sırasında cihazın tüp voltajı ve akımı sırasıyla 40 kV ve 30 mA'dır. Kırınım desenleri 2θ değeri 10° ile 90° arasında alındı.

5.3.2. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)

FTIR bilinmeyen malzemelerin tanımlanması, malzemenin kalitesini veya tutarlılığını ve malzemenin bileşen miktarını belirlemek için kullanılır. FTIR'da kızılötesi ışınlar malzemenin içinden geçer. Uygun dalgaboyundaki kızılötesi ışınlar malzeme tarafından

emilirken, bazıları malzemenin içinden geçer. Sonuçta elde edilen spektrum moleküler adsorpsiyonun ve geçirgenliğin ürünüdür ve her malzemeye özgü moleküler ‘parmak izi’ yaratır. Parmak izinde olduğu gibi farklı malzemeler farklı kızıl ötesi spektrum gösterir. Kızılötesi spektrumdaki farklı adsorpsiyon pikleri farklı atom bağlarının titreşim frekanslarına karşılık gelir.

FTIR spektroskopisi temel olarak beş kısımdan oluşur: kaynak, girişim ölçer, numune haznesi, detektör ve bilgisayar. Kaynaktan yollanan kızılötesi ışınlar girişim ölçerden geçer ve numune haznesine gelir. Burada gelen kızılötesi ışınlar numunenin yüzeyinden geçer veya yansıtılır. Daha sonra kızılötesi ışınlar son ölçüm için detektöre gelir. Sayısallaştırılan ölçümler Fourier dönüşümü için bilgisayar gönderilir [39].

Bu çalışmada, elde edilen numunelerin kimyasal bağ yapılarını tanımlamak için JASKO marka FT/IR-480 Plus model FTIR spektroskopisi kullanıldı. Pencere malzemesi olarak kütlece 1/200 oranında potasyum bromür (KBr) kullanıldı.

5.3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

SEM, malzemenin mikroyapısını, bileşenlerini ve bazı özelliklerini belirlemek için kullanılan bir görüntüleme yöntemidir. SEM, elektronları kısa dalgaboyunda elektrostatik ve elektromanyetik lenslerce odaklanabilme kabiliyeti yardımıyla, yüksek çözünürlüklü görüntüleme ve geniş alan derinliğini birleştiren bir yöntemdir. Bu yöntemle nanometre boyutlarında görüntüleme yapılabilir [40].

Farklı kaynaklardan oluşturulan elektronlar, vakumlanmış kolon yardımıyla odaklanmış ışın olarak, numunenin yüzeyini tarayacak şekilde gönderilir. Elektronların numunenin yüzeyine çarpması, yüklü parçacıkların ve fotonların oluşmasını sağlar. Oluşan bu yüklü parçacıklar ve fotonlar, detektör tarafından toplanıp görüntü, kırınım deseni ve kimyasal spektrum oluşturmada kullanılır [40].

Bu çalışmada, elde edilen numunelerin görüntülenmesi için TESCAN marka MAIA3 XMU model ve FEI marka Quanta 400 FEG model taramalı elektron mikroskobu kullanıldı. Numunelerin kaplanması için altın/paladyum alaşımı kullanıldı.

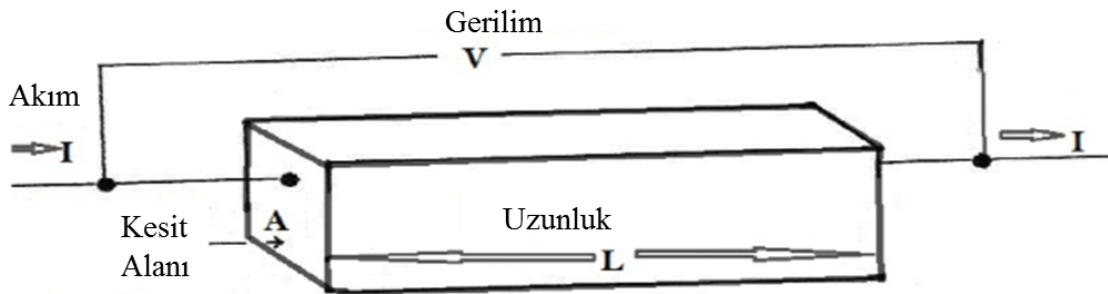
5.3.4. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX)

EDX, malzemenin kimyasal kompozisyonunun belirlenmesinde kullanılır. Elektronların numuneye çarpması sonucu X-ışınları ortaya çıkar. Bu X-ışınının çıkma sebebi, malzemenin iç kabuğundaki atom boşluğu sebebiyle uyarılan atomik durumunun enerji boşaltmasıdır. Elektronun bir kabuktan diğerine geçmesiyle oluşan ve belirli bir enerji veya dalgaboyuna sahip X-ışını, detektör tarafından toplanır ve kırınım deseni oluşturmak için kullanılır [40].

Bu çalışmada, elde edilen numunelerin kimyasal içeriklerinin belirlenmesinde SEM cihazına bağlı EDX spektroskopisi kullanıldı.

5.3.5. Yarı iletkenlik karakterizasyon analizi

Yarı iletken karakterizasyon sistemleri malzemenin veya cihazın elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde kullanılır. Bu sistem ile elektrik direnç ölçümleri yapmak için yönü ve şiddeti zamana göre değişmeyen doğru akım (DC) kullanılarak I/V (akım/gerilim) ölçümleri yapılır. Malzemelerin elektrik direncini ölçmek için farklı yöntemler kullanılabilir. İki nokta prob ölçüm metodu, dört nokta prob ölçüm metodu ve Pauw metodu bu yöntemler arasında sayılabilir. Sadece iki prob kontrolü gerektirdiği için uygulaması en kolay olan yöntem iki nokta prob ölçüm metodudur ve Şekil 5.3'te görülmektedir. Burada malzeme boyunca oluşan gerilim değişimi ve malzeme üzerinden geçen akım ölçülür. Ayrıca bu yöntem yüksek dirençli malzemeler için diğer yöntemlere nazaran daha uygundur [41].



Şekil 5.3. İki nokta prob yöntemi ile elektriksel direnç ölçümü

Direnç hesabı Eş. 5.2 kullanılarak yapılır.

$$R=I/V \quad (5.2)$$

Burada R, direnç; I, akım; ve V, gerilimi ifade eder. Malzemedan elde edilen veriler ile akıma karşılık gerilim grafikleri çizilir [42].

Bu çalışmada elde edilen numunelerin elektriksel direnç ölçümleri -10 Volt ila 10 Volt gerilim aralığında Keithley marka 4200-SCS model cihaz ile yapıldı.





6. LİTERATÜR TARAMASI

6.1. Silisyum Karbür (SiC) Üzerine Bor Nitrür (BN) Kaplanması

Chen, Ye, Gogotsi ve McNallan (2003), karbonlu ısıt nitridasyon yöntemi ile SiC tozlarını ve SiC fiberlerini saf BN ile kaplamışlardır. Bu işlemi üç aşamada gerçekleştirmişlerdir. İlk olarak, klor yardımı ile silisyumu (Si) uzaklaştırarak, SiC yüzeyinde karbon katmanı oluşturmuşlardır. Ardından, oluşan nano-gözenekli karbürden türemiş karbon (*nanoporous carbide-derived carbon* (CDC)) kaplama, doymuş borik asit çözeltisi ile filtrelenmiştir. Son olarak, amonyak ortamında atmosferik basınçta saf BN kaplamak için nitridasyon işlemi yapılmıştır. Kaplamanın karakterizasyonu, elementel kompozisyonu ve yüzey morfolojisini belirlemek için XRD, SEM, HRTEM (yüksek çözünürlüklü, geçirimli elektron mikroskobu), elektron enerji kaybı izge ölçümü kullanılmıştır. İşlem sonucunda elde edilen BN kaplamanın düzgün (*uniform*) olduğu gösterilmiştir [43].

Zhang, Beppu ve Ohji (2001), başlangıç malzemesi olarak silisyum nitrür (Si_3N_4), bor karbür (B_4C) ve karbon (C) kullanılarak, SiC-BN kompoziti eldesi sırasındaki reaksiyon mekanizmasını ve mikroyapı gelişimini incelemişlerdir. Argon atmosferinde gerçekleşen ve ekzotermik olan bu reaksiyonların sonuçları XRD ve ayrışsal ısıt çözümüleme (DTA) ile incelenmiştir. Yoğunlaştırma $1700\text{ }^\circ\text{C}$ - $2000\text{ }^\circ\text{C}$ arasında yapılmıştır. Oluşan SiC-BN kompozitinde, BN'nin hegzagonal ve pulcuksu (*flake*) şeklinde olduğu ve SiC tane sınırlarına yerleştiği görülmüştür. Ayrıca incelemelerde, oluşan kompozitin çok ince ve homojen yapıda olduğu ortaya konulmuştur. Kompozitin eğilme mukavemeti artarken, elastik modülü düşmüştür [44].

Shen, Ge, Chen ve Zhang (2012), polikarbosilan ve trimetilaminboran ($\text{B}(\text{NHCH}_3)_3$) karışımının yüksek basınçta pirolizi ile açık gözeli seramik köpük yapıda kompozit BN/SiC üretti. Üretim sıcaklığını $1500\text{ }^\circ\text{C}$ olarak belirleyip argon atmosferinde reaksiyon yürütülmüştür. Üretilen köpük yapıların hücre boyutunun 1 mm ile 5 mm arasında olduğunu bulmuşlardır. Bu köpük yapıların yığın yoğunluğunun başlangıç malzemelerinin oranına göre $0,44\text{ g/cm}^3$ ile $0,73\text{ g/cm}^3$ arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Gözenekli malzemenin özellikleri üzerindeki çalışmalar, BN eklenmiş SiC'nin $800\text{ }^\circ\text{C}$ ile $1100\text{ }^\circ\text{C}$ arasında oksidasyon direncinin belirgin ölçekte iyileştiğini gösterdiler. Ayrıca,

malzemenin basma dayanımının saf SiC köpüğünden 5 ile 10 kat daha iyi olduğu bulunmuştur [45].

Ye, Zhang, Yin ve Cheng (2013), SiC fiberlerini kimyasal buhar süzme (CVI) yöntemi ile BN kaplayıp oluşturulan ürünlerin elektromanyetik ve mekanik özelliklerini incelemiştir. Kaplanmış ve kaplanmamış SiC fiberlerinin dielektrik özelliklerini ve elektromanyetik ekranlama etkinliğini dalga kılavuzu metodu ile incelemişlerdir. Ark yöntemi ile numunelerin elektromanyetik yansıma katsayısı belirlenmiş, çekme mukavemeti deneyleri oda sıcaklığında yapmışlardır. BN kaplanmış SiC fiberlerin elektromanyetik dalga soğurma özelliğinde büyük gelişme olduğu belirtilmiştir. Elektromanyetik yansıma değerlerinin BN kaplanmış numunelerde azaldığı gösterilmiştir. BN kaplama sonucunda SiC fiberlerin sahip olduğu hatalardaki azalma ve yükleme sırasında kaplamanın koruması sayesinde SiC fiberlerinin çekme mukavemetlerinin arttığı görülmüştür [46].

Ding, Zhou, Luo, Chen ve Shu (2012), borik asit ve üre karışımında daldırmalı kaplama yöntemi ve devamında 1000 °C’de fırınlama ile SiC fiberlerini başarıyla BN ile kapladıklarını bildirmişlerdir. SEM incelemeleri sonucunda pürüzsüz bir kaplama elde ettiklerini bildirmişlerdir. XRD ve FTIR sonuçlarına göre kaplamanın h-BN olduğunu belirtmişlerdir. BN kaplanan ve kaplanmayan SiC_f/SiC kompozitinin eğilme direncinin 60 MPa’dan 170 MPa’ya çıktığını bulmuşlardır. Ayrıca BN kaplanmış SiC_f/SiC kompozitlerin kırılma davranışının toklaştığını belirtmişlerdir. Daldırmalı kaplama sonrası oluşan BN arafazının, SiC_f/SiC kompozitlerinin arayüzey bağlanma mukavemetini etkili bir şekilde düzelttiğini ve mekanik özelliklerini geliştirdiğini göstermişlerdir [47].

Tang ve Bando (2003), BN kaplamanın, SiC nanotellerinin alan salımı ve oksitlenmeme özellikleri üzerine etkisini incelediler. Oksitlenme koşullarında, BN kaplanmamış SiC nanotellerin, kristallik derecelerine bağlı olarak, 527 °C üzerindeki sıcaklıklarda kırılarak nanoparçalara bölündüğünü veya yaklaşık tamamının SiO₂ nanotellere dönüştüğünü bildirmişlerdir. BN’nin mükemmel kimyasal kararlılık özelliğinden dolayı BN kaplamanın SiC nanotellerinin oksitlenmeme yeteneğini etkileyici bir şekilde geliştirdiğini belirtmişlerdir. 1000 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda, BN kaplanmış SiC nanotellerin hala güçlü oksidasyon direncine sahip olduğunu ortaya koymuşlardır. BN kaplamanın elektron salımı özelliğine etkisini; akım yoğunluğu 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ değerinde oluşan alan salınımını 10

V/ μm 'den yüksek değerlerden 6 V/ μm 'den düşük değerlere düşürdüğünü bildirmişlerdir [48].

Wang, Qiao ve Jin (2004), mikrometrik boyutta SiC taneciklerini nanometrik boyutta BN tanecikleri ile kaplayıp, SiC/BN nanokompoziti hazırladıklarını bildirmiştir. SiC/BN nanokompozitini hazırlamak için borik asit ve üre karışımının azot ortamında kimyasal reaksiyonundan yararlandıklarını belirtmişlerdir. XRD, TEM ve seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED) çalışmaları sonucunda, 850 °C reaksiyon sıcaklığında ve 16 saatte oluşan BN kaplama katmanının çoğunlukla amorf yapıda ve nano boyutta olduğunu belirlemişlerdir. Nanokompozit tozları sıcak pres ile 1850 °C'de preslendiğinde, homojen mikroyapıda ve küçük tane boyutlu işlenebilir SiC/BN nanokompozitinin üretildiğini; oluşan BN'nin h-BN olduğunu ve tane sınırlarına yerleştiğini bildirmişlerdir. %20 BN içeren nanokompozitin yüksek mukavemete (üç-nokta eğme mukavemeti yaklaşık 288,4 MPa) ve mükemmel işlenebilirliğe sahip olduğunu öne sürmüşlerdir. Ayrıca çalışmalarında, BN yüzdesi arttıkça SiC/BN nanokompozitinin kırılma mukavemetinin, Young modülünün ve sertlik değerinin düştüğünü, kırılma tokluk değerinin arttığını belirtmişlerdir [49]. Ayrıca, Wang, Qiao ve Jin (2004) başka bir çalışmada, aynı işlemler ile 850 °C'de oluşan amorf BN'nin 1750 °C'de azot ortamında fırınlığında h-BN'ye dönüştüğünü bildirmiştir [50].

Sahu ve diğerleri (1998), sulu ve metanol içerikli borik asit solüsyonları kullanarak daldırma yöntemi ile Si_3N_4 ipliksi yapılarına ve SiC levhalarının yüzeyine BN biriktirildiğini bildirmişlerdir. Bu yöntemin daldırma sonrası havada kurutma, azot akışı altında ısıtma ve amonyak gazı ortamında 1000 °C'de nitridasyon ile devam ettiğini ve işlemin düşük basınçta ve döner bir haznede yapıldığını belirtmişlerdir. XPS, FTIR ve SEM ile BN yüzey kaplamasının varlığını göstermişlerdir. XPS çalışmaları sonucu metanol içerikli borik asit solüsyonunun, sulu borik asit solüsyonuna göre daha etkili olduğunu ve borik asit solüsyonu konsantrasyonun BN kaplama kalınlığını etkilediğini söylemişlerdir. Ayrıca, SiC levhalarının üzerinde borik asidin BN'ye dönüşmesi, Si_3N_4 ipliksislerinin üzerindeki dönüşümden daha verimli olduğunu belirtmişlerdir [51].

Zhang ve Ohji (2001), Si_3N_4 , B_4C ve karbon reaktantlar kullanarak, yerinde reaksiyon ve ardından 2000 °C'de sıcak presleme ile SiC-BN kompoziti hazırlandığını ve reaktantlara SiC tozu ekleyerek oluşan kompozitteki BN miktarını kontrol ettiklerini bildirmiştir. Ayrıca, karşılaştırma amaçlı aynı kompozisyonda SiC-BN kompozitinin geleneksel

yöntemlerle de üretildiğini belirtmişlerdir. Yerinde reaksiyon sonucu oluşan kompozitlerin daha küçük tane boyutuna ve daha homojen bir mikroyapıya sahip olduğunu göstermişlerdir. Oluşan BN'nin çapı yaklaşık 1,0 μm ve kalınlığı 0,1 μm olan pulcuksu yapıda h-BN olduğunu belirtmişleridir. Hacimsel olarak %53,71 BN içeren kompozitin nispeten yüksek bir mukavemete (342 MPa) sahip olduğunu ve çok düşük bir esneklik modülüne (107 GPa) sahip olduğunu; hacimsel olarak %25 BN içeren kompozitin yekpare SiC'nin mukavemet değerine çok yakın bir mukavemete (588 MPa) sahip olduğunu ama esneklik modülünün yekpare SiC'nin esneklik modülü değerinin yarısı kadar olduğunu bildirmişlerdir. Yerinde reaksiyon sonucu oluşan SiC-BN kompozitinin mükemmel ısıl şok direncine ve mekanik gerilme toleransına sahip olduğunun tahmin edildiğini söylemişleridir [52].

Liu ve Tian (2012), borik asit ve üre başlangıç malzemesi olarak kullanarak daldırmalı kaplama yöntemi ile BN arafazlı SiC fiberleri ile güçlendirilmiş SiC kompoziti (SiC_f/SiC) ürettiklerini ve bu işlemleri 800 °C, 900 °C ve 1000 °C'de ve azot gazı ortamında yaptıklarını bildirmişlerdir. BN kaplama sonrası SiC fiberlerinin çekme mukavemetinin %30 düştüğünü ama BN kaplamanın elektriksel direnç üzerinde çok az bir etkisi olduğunu bildirmişlerdir. SiC_f/SiC ile BN arafazlı SiC_f/SiC 'yi karşılaştırıp, BN arafazlı SiC_f/SiC kompozitinin toklaşmış kırılma davranışına ve 2 kat fazla eğilme mukavemetine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Mikroyapı analizleri sonuçlarına dayanarak, BN arafazının ara yüzey bağlarını zayıflattığını ve bununda SiC_f/SiC kompozitinin mekanik özelliklerini önemli oranda geliştirdiğini söylemişlerdir. SiC ve BN'nin benzer dielektrik özelliklerine sahip olması nedeniyle elektriksel geçirgenlik değerlerinin BN arafazıyla değişmediğini bildirmişlerdir [53].

Tang ve diğerleri (2002), buhar-sıvı-katı büyüme mekanizması çerçevesinde düzgün BN kaplanmış SiC nanotellerin sentezlendiğini bildirmiştir. Grafit levha ile sarılmış nanoölçekte Ni-C alaşımının katalizör olarak kullanıldığını; bor ve silika karışımı ısıtılıp 1500 °C'de gaz fazında B_2O_3 ve SiO prekürsörlerinin üretildiğini belirtmişlerdir. Çapları birkaç nanometre ile 80 nm arasında olan SiC nanotellerin iç yüzeylerinin 2 nm ile 4 nm arasında bir kalınlıkta BN ile kaplandığını söylemişlerdir. İki kristalli SiC nanotellerinin de BN kaplandığı ve kaplama şekli ve yapılarının TEM ile incelendiğini bildirmişlerdir [54].

Runyan, Gerhardt ve Ruh (2001), BN-B₄C ve BN-SiC kompozitlerinin hacimsel oran ile elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimlerini incelemişlerdir. SiC miktarı %20 olana kadar iletkenlikte bir değişim olmadığını ancak bu değer arttıkça iletkenliğin aniden SiC'nin iletkenlik değerine doğru arttığı görülmüştür. Bu çalışmada, ölçümlerin sıcak pres yönüne paralel veya dik olması çok küçük farklar yaratmıştır [55].

6.2. Bor Nitrür (BN) Sentezi

Gomathi ve Rao (2006), 1/6 molar oranda hazırlanan borik asit ve üre karışımını 1000 °C'ye ısıtarak nanoparçacıklar halinde BN elde etmiştir. Bu işlem, kuvars tüp içinde karışım alümina kapta azot ortamında 3 saat sürede gerçekleşmiştir. XRD, SEM, TGA (termogravimetrik analiz), TEM (geçirimli elektron mikroskobu), XPS (X ışını ışikelektron spektroskopisi) ve Raman spektroskopisi ile ürünler incelenmiştir. Karakterizasyon deneyleri sonucunda yaklaşık 10 nm boyutunda ve çubuksu (*rod-like*) yapıda BN'nin elde edildiği görülmüştür [56]. Gomathi, Harika ve Roa (2008), aynı yöntem ile ayrıca karbon fiber, çok duvarlı karbon nanotüp ve SiC, Si₃N₄, Al₂O₃ ve GaN nanotellerini BN ile kapladıklarını bildirmiştir. Aynı şekilde borik asit ve üre karışımına kaplamak istedikleri malzemeleri ekleyerek azot ortamında 1000 °C'ye ısıttıklarını belirtmişlerdir. Numunelerin karakterizasyon çalışmalarında TEM ve XPS kullandıklarını bildirmişlerdir. Elde edilen kaplamanın kalınlığının genelde birkaç nanometre olduğunu ancak karbon fiber üzerinde birkaç mikrometre aralığında kalınlıklara ulaştıklarını bildirmişlerdir [57].

Angshuman ve diğerleri (2010), değişik mol oranlarında borik asit ve üre karışımlarını 900 °C'de azot ortamında fırınlayarak BN elde etmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında XRD, Raman spektroskopisi, TEM ve atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) kullanılmıştır. Bu çalışmada başlangıç üre oranı arttıkça oluşan BN tabaka sayısının azaldığı görülmüştür. Oluşturulan en ince tabakanın yüzey alanını 927 m²/g olarak bulmuşlar ve buna dayanarak yüksek CO₂ adsorpsiyonuna sahip olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmada, BN'nin burkulma dayanımının ve esnemezlik değerinin grafitte göre daha düşük olduğu da görülmüştür [58].

Paciorek, Masuda Kratzer ve Schmidt (1991), trikloroborazin ve bis(trimetilsilil)amin (HN(SiMe₃)₂) ile hazırladıkları çözünabilir borozinil oligomeri 1000 °C'de amonyak ortamında yığın piroliz işlemine sokarak yüksek saflıkta BN elde ettiler. Bu piroliz sonucunda oluşan BN'yi XRD ve dağınık yansıtımlı kızılötesi spektroskopisi ile

karakterize etmişlerdir. Ayrıca, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ve karbon fiberlerinin hazırlanan çözünabilir borozinil oligomer solüsyonuna daldırılmasını takip eden 1000 °C’de ve amonyak ortamında piroliz işlemi ile fiber demeti üzerinde yaklaşık 2 µm kalınlığında BN kaplamasının oluştuğunu bildirmişlerdir [59].

Thomas, Weston ve O’Connor (1963), erimiş üre ve borik asit karışımını amonyak ortamında 500 °C ila 950 °C arasında bir sıcaklığa ısıtarak turbostratik karbon ile benzer olan t-BN üretmişlerdir. Bu çalışmada karbon grafitizasyonuna benzer bir işlemle elde edilen t-BN’yi h-BN’ye dönüştürmüşlerdir. Normalde 1800 °C’de gerçekleşen bu işlemin sıcaklığını bor oksit kirliliği yardımıyla daha düşük sıcaklıklara düşürmeyi başarmışlardır. t-BN’den h-BN’ye geçiş mekanizması henüz net olarak açıklanamasa da bor oksit varlığının geçiş işlemini kolaylaştırdığı belirtilmiştir. Ayrıca bor oksidin buharlaşmasının gecikmesinin basıncı arttırarak t-BN’den h-BN’ye geçişte etkili olduğu gösterilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarını XRD ile yapmışlardır [60].

Çamurlu (2011), h-BN’yi azot, amonyak ve argon ortamında 700 °C ila 1200 °C arasında üretmiştir. Ayrıca, bu üretim sırasında sodyum karbonatın (Na_2CO_3) etkisi de incelenmiştir. Oluşturulan ürünler XRD, tane büyüklüğü analizi, gravimetrik analiz ve FTIR ile incelenmiştir. Amonyak ortamında ve sodyum karbonat katkısıyla oluşturulan ürünlerin tane boyutları 700 °C’de 60 nm ve 1200 °C’de 230 nm olarak bulunmuştur. Aynı şekilde ürünlerin kalınlıkları 700 °C’de 5 nm ve 1200 °C’de 19 nm olarak tespit edilmiştir. En yüksek h-BN oluşumu %73,6 olarak belirtilmiştir. Buradaki sodyum karbonatın, sodyum borat eriyiği oluşturduğu ve borat ile azot iyonlarının reaksiyonu sonucu h-BN kristallerinin oluştuğu tahmin edilmektedir. Ayrıca azot ortamında ve argon ortamında h-BN oluşumunun çok düşük olduğu belirtilmiştir [61].

Sugino, Tai ve Etou (2001), bor klorür (BCl_3), hidrojen ve azot gazı kaynaklarını kullanarak plazma yardımcı KBB ile BN sentezini yapmıştır. İşlem basıncını 1 torr ve sıcaklığını 650 °C olarak belirlemişlerdir. Oluşturulan BN’nin karakterizasyonunu XPS ve FTIR ile yapmışlardır. Kapasitans-gerilim (C-V) karakterizasyonunu Au/BN/pSi numuneleri için yapmışlardır. Birikinti alanındaki kapasitansta ve film kalınlığındaki kapasitansta dielektrik sabitini değerlendirmişlerdir. BN’nin dielektrik sabitini 2,2 kadar düşük bulmuşlardır. Ayrıca, BN’ye karbon ilavesinin dielektrik sabitini düşürdüğünü bulmuşlardır [62].

Ismach ve diğerleri (2012), düşük basınçlı KBB (LPCVD) kullanarak h-BN sentezlemiştir. İşlem sırasında diboran ve amonyak başlangıç gazlarını kullanmışlardır. Büyüme şartlarının, sıcaklığın, zamanın ve gaz kısmi basıncının belirlediği h-BN katman sayısını, LPCVD kullanarak kontrol edebildiklerini belirtmişlerdir. Ayrıca, az katmanlı h-BN'yi ardışık büyüme metodu ile sentezlemiştir. Büyüme mekanizmasını açıklayıp, atomik katman epitaksi yöntemi ile oluşturulacak h-BN'nin başlangıç noktasını oluşturduklarını bildirmişlerdir. Karakterizasyon çalışmaları için Raman spektroskopisi, TEM, XPS, UV görünür bölge spektroskopisini kullanmışlardır. Yaptıkları çalışma sonucunda, nikel üzerinde h-BN büyümesinin safir üzerindeki büyümeden çok farklı olduğunu bildirmişlerdir [63].

Beck, Albani, McGhie, Rothman ve Sneddon (1989), dibromoborandimetil sülfatın, seramik fiberlerin BN ile kaplanmasında ve yüksek saflıkta yığın BN tozları üretiminde etkili bir başlangıç maddesi olduğunu bulmuştur. $(CH_3)_2S \cdot BHBr_2$ 'nin amonyak gazı ortamında yığın pirolizini farklı sıcaklıklarda ($650\text{ }^{\circ}\text{C} - 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında) yapmışlardır. Bu piroliz sonucunda oluşan BN'yi XRD ve dağınık yansıtımlı kızılötesi spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Termogravimetrik analiz sonucu, $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ gibi düşük bir sıcaklıkta elde edilen BN'nin $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de oksitlenmeye dayanımlı olduğunu bildirmişlerdir. Sıcaklık arttıkça BN'nin saflığının, kristalliğinin ve oksitlenmeye dayanımının arttığını belirtmişlerdir. Al_2O_3/ZrO_2 ve SiC fiberlerinin $(CH_3)_2S \cdot BHBr_2$ solüsyonuna daldırılmasını takip eden $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ve amonyak ortamında piroliz işlemi ile hem tek bir fiber üzerinde hem de fiber demeti üzerinde BN kaplamasının gerçekleşebildiğini göstermişlerdir. SEM ve Auger elektron spektroskopisi ile BN kaplama oluşumunu kanıtlamışlardır [64].

Rand ve Roberts (1968), $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda, hidrojen gazı veya inert taşıyıcı gaz ortamında, diboran ve amonyak reaksiyonu ile çeşitli altmaddelere 6000 Å kalınlığına kadar BN camsı film biriktirildiğini bildirmiştir. Biriktirme hızının 50 Å/dakika ile 1000 Å/dakika arasında ayarlanabildiğini belirtmişlerdir. $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yapılan biriktirmelerin, kalıntı B-H bağı olduğu ve oda sıcaklığındaki öz direncinin $10^{14}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 'den büyük olduğunu ve bant aralığının $3,8\text{ eV}$ olduğunu bildirmişlerdir. $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de Si altmaddesine biriktirilen BN filminin elektriksel olarak silisyum nitrürle benzerlik taşıdığını göstermişlerdir. $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de biriktirilen BN filminin daha iletken olduğunu bildirmişlerdir [65].

Zhi, Bando, Tan ve Golberg (2005), geniş sıcaklık aralığında (1100 °C – 1700 °C) demir oksit (FeO), magnezyum oksit (MgO) ve bor tozları karışımını kullanarak BN nanotüpleri sentezlediklerini bildirmiştir. X-ışını kırınım deseninin yüksek saflıkta h-BN oluşturulduğunu gösterdiğini belirtmişlerdir. SEM ve TEM ile h-BN'nin morfolojisini ve mikroyapısını incelediklerini bildirmişlerdir. Büyüme mekanizmasının katalitik büyüme olarak tahmin ettiklerini belirtmişler [66].

6.3. Bor Nitrür (BN) Kaplamalar

Lii, Huang, Tsui ve Lee (2002), karbon fiber ve grafit altmaddelerini, borik asit ve üreden oluşan solüsyon içine daldırıp ardından azot ortamında 1000 °C'de fırınlayarak, t-BN ince film ile başarıyla kapladıklarını bildirmişlerdir. BN kaplama yapısının portakal kabuğu veya çakıl benzeri olduğunu belirtmişlerdir. Hazırlanan solüsyonun konsantrasyonu arttıkça oluşan tane boyutunun ve film kalınlığının arttığını bildirmişlerdir. Oluşan BN ince filmin kalınlığı, solüsyonun viskozitesi ve altmaddenin solüsyondan çıkış hızı ile parabolik olarak bağlantılı olduğunu göstermişlerdir. Fakat solüsyon konsantrasyonunun fazla artmasının soyulma kırıklarına sebep olduğunu bildirmişlerdir. Fırınlama sıcaklığının artmasının oluşan BN kaplama miktarını arttırdığını söylemişlerdir [67].

Kusunose ve diğerleri (2005), başlangıç malzemesi olarak Al_2O_3 , B_2O_3 ve üre kullanılarak Al_2O_3 /BN nanokompoziti üretmişlerdir. Al_2O_3 /BN tozlarını kısmen t-BN ile kaplayıp sıcak pres ile preslediler. Yaş bilyeli öğütme ile başlangıç malzemelerini 24 saat karıştırıp, kurutmadan önce deiyonize su ekleyip B_2O_3 ve ürenin çözünmesini sağladıklarını bildirdiler. Kurutulan karışımı 1000 °C'de hidrojen ortamında daha sonra 1500 °C'de azot ortamında fırınlayıp Al_2O_3 /BN nanokompozitini elde ettiklerini bildirdiler. Sinterleme sonrası oluşan h-BN tanelerinin homojen bir şekilde Al_2O_3 tanelerine ve tane sınırlarına yerleştiğini belirttiler. Oluşan nanokompozitin kendine has yüksek mukavemete ve düşük Young modülüne sahip olduğunu gözlediler [68].

Masui, Hamada, Adachi, Sakata ve Mori (2002), yoğunlaştırılmış borik asit ve dietanolamin reaktan karışımının reaksiyonu ile seryum oksit (CeO_2) taneciklerinin yüzeyinin t-BN ile kaplandığını bildirmiştir. CeO_2 taneciklerinin ve yoğun viskoz polimer karışımının amonyak gazı altında 800 °C'ye ısıtıldığını, ardından 650 °C'de kalsine edildiğini belirtmişlerdir. Yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu, iletkenlik ölçümlü

tespit yöntemi (CDM), FTIR, XPS ve XRD ile karakterizasyon çalışmalarının yapıldığını ve kaplamanın kalınlığının 50 nm ile 60 nm arasında olduğunu söylemişlerdir. Dietanolamin yerine üre kullanılan geleneksel yöntemle göre bu yeni kaplama yönteminin CeO_2 'nin katalitik etkisini azaltmakta daha etkin olduğunu bildirmişlerdir. t-BN kaplanmış CeO_2 taneciklerinin iyi ultraviyole engelleme özelliği gösterdiğini ve geleneksel yöntemle üretilen t-BN- CeO_2 'ya göre daha doğal beyaz renge sahip olduğunu belirtmişlerdir. Bu ürünün ultraviyole engelleyici olarak özellikle kozmetik uygulamalarında kullanılabileceğini öne sürmüşlerdir [69].

Das, Basu, Ghatak ve Joshi (2009), daldırmalı kaplama yöntemi ile poliakrilonitril (PAN) karbon fiberlerini BN ile kaplamışlardır. İzledikleri yöntem doygun borik asit çözeltisi içerisinde, atmosfer basıncında azot ortamında 1200 °C'de nitridasyonu içermektedir. Yapılan kaplamanın atomik oranı (N/B) 0,52 ila 0,71 arasında bulunmuştur. Oluşan kaplamada karbona, BO_xN_y 'ye ve grafit benzer BCN'ye de rastlanmıştır. BN kaplanan fiberlerinin oksidasyon dirençleri artarken, mekanik mukavemetleri değişmemiştir. Karakterizasyon çalışmalarını SEM ve XPS ile yapmışlardır [70]. Das, Ghosh ve Basu (2010) başka bir çalışmada, PAN karbon fiberlerin yüzeylerini nitrik asit (HNO_3) veya gümüş nitrat (AgNO_3) ile aktifleştirmiş ve bunun etkilerini araştırmışlardır. Aktifleştirme sonrası yüzey alanı ve yüzey mikroyapısı gibi yüzey özelliklerinde değişim görülmüştür. Aktifleştirme için nitrik asit kullanıldığında, kaplanan BN'nin kristallik, mukavemet ve oksidasyon direncinde artış görülmüş ve nitrik asidin aktifleştirme işlemi için gümüş nitrattan daha iyi olduğu bulunmuştur [71].

Shetty ve Wilcox (1995), KBB yöntemi ile erimiş silis ampulleri BN ile kapladılar. Başlangıç malzemesi olarak borazini seçip işlemi 1100 °C'de 20 saat sürdürmüşlerdir. Ampullerdeki kaplamaların düzgün, küçük taneli ve 10 μm boyutunda h-BN olduğunu belirtmişlerdir. Kaplamaların karakterizasyonunu için XRD, SEM, FTIR, temas açısı ölçümü ve yüzey pürüzölçeri yapmışlardır. Kaplamaların hidrojen içermediğini, düzgün biçimli olduğunu ve eriyik CdTe ile temas açısının yüksek olduğunu göstermişlerdir [72].

Shi ve diğerleri (2010), KBB yöntemi ile atmosfer basıncında çok kristalli nikel üzerine büyüme şartlarına göre yaklaşık 5 nm ile 50 nm arasında kaplama kalınlığında h-BN sentezlemiştir. Nikel yüzeyinde tamamında sürekli büyüme ile 20 μm genişliğinde, düzgün yapılı h-BN biriktirmesi yapmışlardır. Bu h-BN kaplamanın genişliğini sadece kaplanan

nikel kristalinin boyutunun sınırladığını öne sürdüler. Hegzagonal yapının varlığını XRD ve B/N atomik oranının 1:1,12 olduğunu XPS çalışmaları ile göstermişlerdir. h-BN kaplamanın geniş optik bant aralığına (5,9 eV) sahip olduğunu ve optoelektronik cihazlar için uygun olduğunu fotosöğürüm spektrumları ile göstermişlerdir [73].

Chen, Chi, Mahon ve Chen (2006), çalışmalarında paslanmaz çelik yaprakları etkili bir şekilde BN ile kaplandığını gösterdiler. Başlangıç malzemesi olarak kullandıkları bor ve çinko oksit (ZnO) karışımını azot ve hidrojen gaz karışımı akışı altında 1100 °C'ye ısıtarak, paslanmaz çelik yaprak üzerinde yüksek miktarlarda ve saf BN nanotelleri ürettiklerini bildirmişlerdir. Ayrıca, paslanmaz çeliğin burada sadece altmadde değil aynı zamanda katalizör olarak da davrandığını belirtmişlerdir. Gaz akış hızının ve gazdaki hidrojen miktarının, oluşan BN nanotellerinin çapında ve miktarında önemli etkisi olduğunu göstermişlerdir. Gaz akış hızı arttığında BN nanotel oluşumunun arttığı aynı zamanda BN nanotellerin daha kalın olduğunu bildirmişlerdir. Gaz karışımındaki hidrojen miktarını düşürmenin BN nanotellerinin çapını ve miktarını düşürdüğünü belirtmişlerdir. En son olarak, BN nanotellerinin 515 nm, 535 nm ve 728 nm'de yüksek fotoluminesans yayım bandına sahip olduğunu bulmuşlardır [74].

Termoss ve diğerleri (2009), saf borazinin yoğunlaşması ile elde edilen poliborazil ile daldırılmalı kaplama ve ardından kızılötesi ısınlama yöntemiyle metal altmaddelerin (titan, alüminyum ve bakır) BN ile kaplandığını bilmiştir. Bu yöntemin, düşük erime sıcaklığına sahip metallere koruyucu malzeme olarak h-BN kaplamasında moleküler tasarım yapılabilmesini sağladığını belirtmişlerdir. Kızılötesi ısınlama işleminin 1200 °C'de 1 saat sürdüğünü ve elde edilen kaplamanın SEM, XRD ve FTIR ile incelendiğini bildirmişlerdir. İncelemeler sonucunda BN kaplamanın altmaddeye bağlı, homojen, çatlak barındırmayan bir yapıda ve kalınlığının 6,3 µm olduğunu öne sürmüşlerdir [75].

Zheng ve Wang (2012), kuvars fiber üzerine SiO₂ katkılı BN kaplamanın, metanol içerisinde hazırlanan üre ve borik asit solüsyonu ile 700 °C'de yapıldığını bildirmiştir. Hazırlanan SiO₂/BN kaplı kuvars fiberin çekme mukavemetinin ölçüldüğünü ve yüzey morfolojisini ve yapısını incelemek için SEM ve TEM kullanıldığını bildirmişlerdir. Kaplanmış fiberlerin çekme mukavemetinin kaplanmamış olanlara göre iki kat iyi olduğunu öne sürmüşlerdir. SiO₂/BN kaplamanın basma gerilimi oluşturarak, kuvars fiber yüzeyindeki hataları kapattığını bildirmişlerdir. Ayrıca nano SiO₂ tozlarının kuvars

fiberden önce kristalleşerek, kuvars fiberin kristalleşmesini bastırıldığı ve kristalleşme zararını düşürdüğünü belirtmişlerdir. Böylece, nano SiO_2 tozlarının, kuvars fiberlerin mekanik özelliklerini korumada yardımcı olduğunu öne sürmüşlerdir [76].

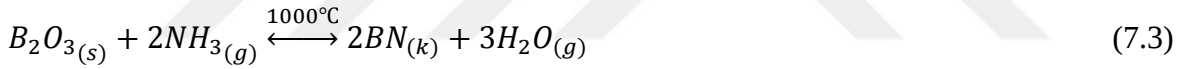




7. REAKSIYON TERMODİNAMİĞİ HESAPLAMALARI

Deneylere başlamadan önce muhtemel reaksiyonların yürüyüp yürümeyeceği hakkında karar vermek için termodinamik hesaplamalar yapıldı. Bu amaçla aşağıda verilen üç reaksiyon (ürenin, borik asidin ayrışması ve oluşan BN) için standart Gibbs oluşum enerjileri hesaplandı. Her 3 reaksiyon için denge sabitleri, 200 °C, 300 °C ve 1000 °C'deki Gibbs enerjileri hesaplandı. KBB reaksiyonlarında Gibbs enerjilerinin sayısal değerlerinin işaretine göre reaksiyonların gerçekleşip gerçekleşmeyeceğine karar verildi.

BN oluşturmak için borik asit ve üre başlangıç malzemelerinin kullanıldığı proseslerde aşağıdaki reaksiyon yol izi önerilmiştir [57].



Heterojen reaksiyon ortamında sadece amonyak (NH₃) ve su (H₂O) gaz fazında olup 1. reaksiyonda ürenin dimerleşmesi ve amonyak gazı çıkışı bulunmaktadır. 2. reaksiyon borik asidin bor oksit ve su buharına ayrışma reaksiyonu olup bu arada bor oksit sıvı fazına geçtiğinden, amorf ve higroskopik yapı oluşmakta ve bu yapı nedeniyle bor oksit yapısının ilerideki KBB (SiC'de BN oluşumu) reaksiyonlarında metaborat yapıların oluşması önem taşımaktadır. Amonyak ve su buharı tamamen gaz fazında bulunduğundan, BN yapısı değişik formlarda oluşabilmektedir [77].

Reaktör içindeki toplam basınç, amonyağın ve suyun kısmı basınçları yaklaşık olarak 1 atm. varsayıldı. Dalton Yasası'na göre;

$$P_{NH_3} = P_T Y_{NH_3} \quad (7.4)$$

$$P_{H_2O} = P_T Y_{H_2O} \quad (7.5)$$

dir. Burada P_{NH_3} amonyağın kısmi basıncı, P_T toplam basınç, Y_{NH_3} amonyağın mol kesri, P_{H_2O} su buharının kısmi basıncı ve Y_{H_2O} su buharının mol kesridir. Sıvı-buhar dengesinde Dalton Yasası (ideal gaz karışımları) ve Raoult Yasası (ideal çözeltiler) eşitlikleri, teorik denge sabitleri hesaplamalarında kullanılabilir. İdeal şartlarda aktivite katsayıları $\gamma=1$ ve fugasite katsayıları $\phi=1$ olarak alınmıştır [78].

Amonyak için;

$$P_T Y_{NH_3} = P_{NH_3}^\circ X_{NH_3} \quad (7.6)$$

$$X_{NH_3} = \frac{P_T Y_{NH_3}}{P_{NH_3}^\circ} \quad (7.7)$$

Eşitlikleri kullanılabilir. Burada $P_{NH_3}^\circ$ saf amonyağın buhar basıncı ve X_{NH_3} amonyağın mol kesridir. Aynı şekilde su buharı için de Eş. 7.8 ve Eş. 7.9 kullanılır.

$$P_T Y_{H_2O} = P_{H_2O}^\circ X_{H_2O} \quad (7.8)$$

$$X_{H_2O} = \frac{P_T Y_{H_2O}}{P_{H_2O}^\circ} \quad (7.9)$$

Burada $P_{H_2O}^\circ$ saf suyun buhar basıncı ve X_{H_2O} suyun mol kesridir.

B-O-C-H-N sistemi için denge bileşimlerinin sıcaklık ile değişiminin verildiği Şekil 7.1’de $B_2O_3(k)$, $C(k)$ ve $B(k)$ yoğun fazları mevcuttur. Stokiometrik reaksiyon mol oranlarına göre Eş. 7.1, Eş. 7.2 ve Eş. 7.3 için denge sabitleri Eş. 7.10, Eş. 7.11 ve Eş. 7.12 ile hesaplanabilir. Eş. 7.3’de bor oksit amorf ve higroskopik yapısından dolayı tamamen sıvı fazındadır [79]. Bu sebeple, bortrioksit, ortoborik asit ve metaborik asit arasındaki geçişlerden dolayı B_2O_3 oluşumu kompleks bir yapıdır. 1000 °C’deki su buharı ise kızgın buhar formunda olduğundan [80], reaksiyonlarda oluşan BN yapısı farklı kristal yapısında olabilmektedir.

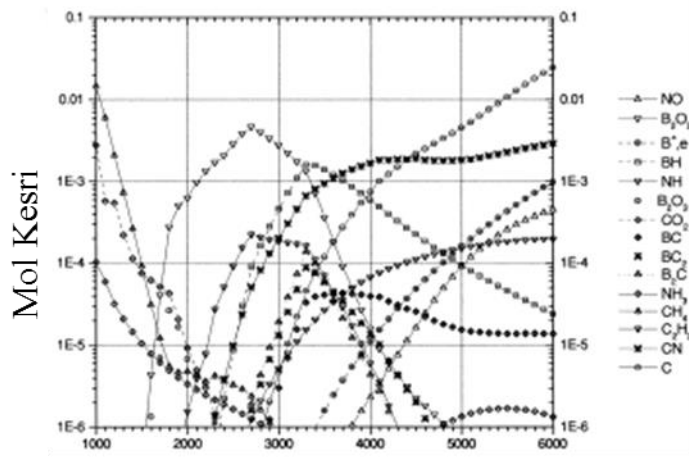
$$K_1 = \left(\frac{P_T Y_{NH_3}}{P_{NH_3}^\circ} \right) \quad (7.10)$$

$$K_2 = \left(\frac{P_T Y_{H_2O}}{P_{H_2O}^\circ} \right)^3 \quad (7.11)$$

$$K_3 = \left(\frac{P_T Y_{H_2O}}{P_{H_2O}^\circ} \right)^3 / \left(\frac{P_T Y_{NH_3}}{P_{NH_3}^\circ} \right)^2 \quad (7.12)$$

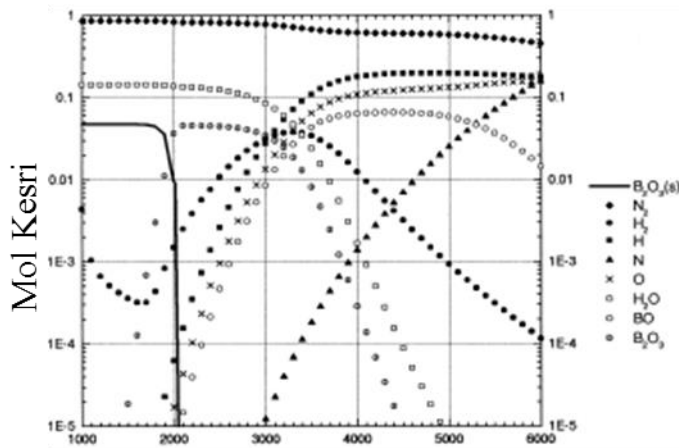
Şekil 7.1 a ve b'den amonyak ve su buharı için mol kesirleri yaklaşık olarak aşağıdaki değerlerde tahmin edildi:

$$Y_{NH_3} = 10^{-5} ; Y_{H_2O} = 10^{-5}$$



Sıcaklık (K)

a)



Sıcaklık (K)

b)

Şekil 7.1. Dengede B-O-C-H-N sistemine ait ana yapılar a) amonyak, b) su buharı

Gaz fazı homojen reaksiyonlarına göre 200 °C, 300 °C ve 1000 °C'deki reaksiyon denge sabitleri eşitlikleri ve hesaplama sonuçları aşağıda verilmiştir.

$$K_1 = \left(\frac{P_{T Y_{NH_3}}}{P_{NH_3}^\circ} \right) = \left(\frac{1 \times 10^{-5}}{1} \right) = 10^{-5} \quad (7.13)$$

$$K_2 = \left(\frac{P_{T Y_{H_2O}}}{P_{H_2O}^\circ} \right)^3 = \left(\frac{1 \times 10^{-5}}{1} \right)^3 = 10^{-15} \quad (7.14)$$

$$K_3 = \left(\frac{P_{T Y_{H_2O}}}{P_{H_2O}^\circ} \right)^3 / \left(\frac{P_{T Y_{NH_3}}}{P_{NH_3}^\circ} \right)^2 = \left(\frac{1 \times 10^{-5}}{1} \right)^3 / \left(\frac{1 \times 10^{-5}}{1} \right)^2 = 10^{-5} \quad (7.15)$$

reaksiyonlarda Standard Gibbs serbest entalpileri; 200 °C, 300 °C, 1000 °C, 1100 °C ve 1500 °C'deki reaksiyonlar için Gibbs serbest entalpileri eşitlikleri ve hesaplama sonuçları Çizelge 7.1'de verilmiştir [81].

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (7.16)$$

$$\Delta G_{200^\circ C} = \Delta G^\circ + RT \ln K_1 \quad (7.17)$$

$$\Delta G_{300^\circ C} = \Delta G^\circ + RT \ln K_2 \quad (7.18)$$

$$\Delta G_{1000^\circ C} = \Delta G^\circ + RT \ln K_3 \quad (7.19)$$

Çizelge 7.1. 200 °C, 300 °C, 1000 °C, 1100 °C ve 1500 °C'deki reaksiyonlar için denge sabitleri, standart Gibbs enerjileri ve bu sıcaklıklardaki Gibbs enerjileri

Reaksiyon Sıcaklığı	200 °C	300 °C	1000 °C	1100 °C	1500 °C
Denge Sabiti, K	10 ⁻⁵	10 ⁻¹⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵
Standart Gibbs Enerjisi, kJ/mol (ΔG°)	-6,85	-62,71	-64,05	-79,85	-143,05
Gibbs Enerjisi, kJ/mol (ΔG)	-54,12	-227,25	-185,89	-220,84	-312,81

Her üç reaksiyonda denge sabitleri incelendiğinde, birinci reaksiyonun ve üçüncü reaksiyonun hızlı basamaklar olduğu, ikinci reaksiyonda bor oksit oluşumunun en yavaş ilerleyen reaksiyon olduğu görüldü. BN oluşumunun bor oksit ve 1000 °C'de BN yapısının

SiC’de oluşumunda difüzyonla kütle transferinin etkin olduğu hususu epitaksiyel büyütme mekanizması ile açıklanmaktadır [24]. Standard Gibbs enerjilerine ve her üç reaksiyon için oluşum sıcaklıklarındaki Gibbs enerjilerine göre; üçüncü reaksiyon olan BN oluşumu ihtimali 1100 °C ve 1500 °C’de git gide artmaktadır. Ayrıca, SiC’de BN oluşumu reaksiyonlarında ise çoğunlukla Si_3N_4 bileşiği olduğu ve diğer oluşum bileşiklerinin halen araştırıldığı tespit edildi [36]. Hesaplamaların ayrıntıları EK-2’de verildi.





8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çizelge 7.1'in son satırındaki Gibbs enerjisinin negatif değerlerinden anlaşılabileceği üzere, termodinamik yönden reaksiyonların gerçekleşebileceği anlaşıldıktan sonra deneyler dört aşamada yürütüldü. Deneylerde kullanılan kimyevilerin özellikleri Çizelge 8.1'de verildi.

Çizelge 8.1. Deneylerde kullanılan kimyevilerin özellikleri

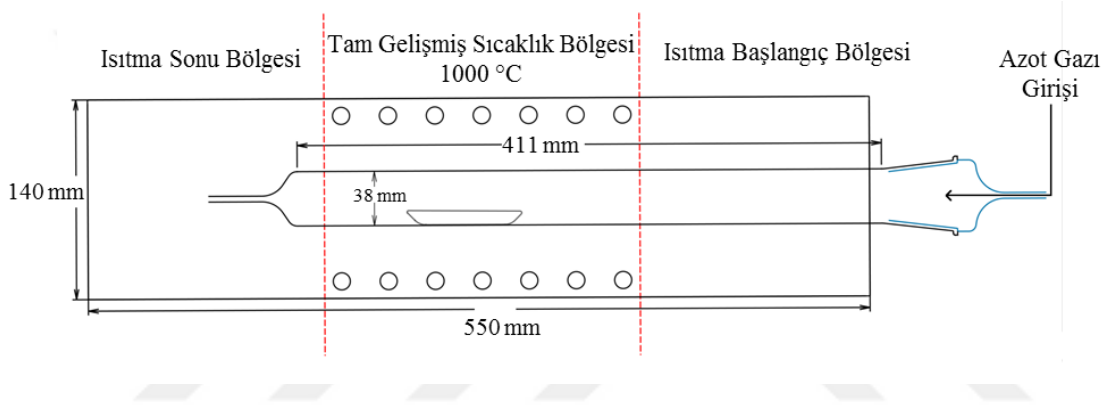
Kimyevi	Formül	Ticari Marka	Safılık
Borik Asit	H ₃ BO ₃	Merck	≥%99,5
Üre	CO(NH ₂) ₂	Merck	≥%99,5
Silisyum Karbür	SiC	Sigma-Aldrich	≥%97,5
Azot Gazı	N ₂	Linde	≥%9999
Nitrik Asit	HNO ₃	Merck	≥%65
Metanol	CH ₃ OH	Merck	≥%99,99
Gümüş Pasta	Ag	Emsdiasium	≥%60

Başlangıç malzemeleri olarak borik asit H₃BO₃ ve üre(CO(NH₂)₂) seçildi. Bor oksit amorf yapıda ve higroskopik olması sebebiyle normal şartlar altında katı ve kuru B₂O₃ bulunmadığından, BN toz üretiminde borik asit (H₃BO₃) kullanımı daha avantajlıdır [79]. Borik asit ve üre kütlece farklı oranlarda tutularak homojen bir karışım elde edilene kadar porselen havan içinde ezilerek karıştırıldı. Kütlece farklı oranların seçilmesi, en yüksek verimin hangisinden elde edileceğini görebilmek amacıyla yapılmıştır. Ayrıca, farklı bir deneyde borik asit ve üre 50 ml deiyonize su içinde 70 °C'de çözündürülerek sulu karışım elde edildi.

KBB ve iletkenlik ölçümleri dört aşamalı bir işlemle yürütüldü. Birinci aşamada; tanecik boyutu 40 µm olan SiC'nin TAEK SANAEM laboratuvarlarında yapılan XRD analizinde 6H politipi olduğu tespit edildi (EK-3, Çizelge 3.1 ve Şekil 2.1). SiC tozları, 60 °C'de 2M'lık nitrik asit çözeltisi içinde ultrasonik banyoda 3 saat temizlendi ve 90 °C'de 24 saat süreyle kurutuldu.

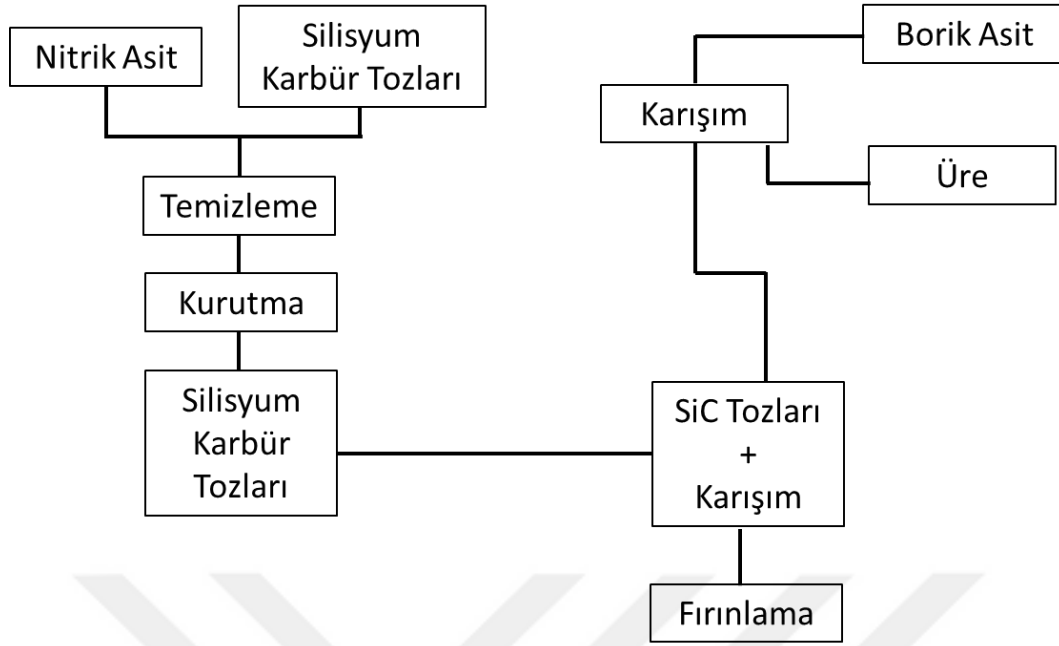
İkinci aşamada; SiC tozu, hazırlanmış borik asit-üre karışımlarına eklendi ve porselen havan yardımıyla homojen karışımlar elde edildi. Diğer bir yöntemde ise SiC tozu hazırlanan sulu karışıma katılıp farklı sürelerde karışım içerisinde bekletildi. Daha sonra SiC tozları karışım içerisinde süzülerek alındı ve 90 °C'de kurutuldu.

Üçüncü aşamada; KBB işlemine geçildi. Şekil 8.1’de verilen kuvars cam reaktörün içindeki homojen ısıtma bölgesinde yer alan alümina kayık içinde hazırlanmış olan numuneler sırasıyla yerleştirildi. Deney sistemindeki ön çalışmalarda gaz kaçağı tespitinde sabun köpüğü kullanıldı. Fırın açılmadan önce kuvars reaktörün içi 15 dakika boyunca azot gazı ile dolduruldu. %99,9 saflıktaki azot gazı besleme hızı 10 ml/dakika, sıcaklık artış hızı 7 °C/dakika olacak şekilde kuvars reaktör içinde SiC tozları üzerinde BN reaksiyonu için ayrı ayrı olacak şekilde 900 °C - 1500 °C aralığında çalışıldı. Bu sıcaklıklarda 2,5, 3 ve 3,5 saat farklı kalma sürelerinde çalışıldı. Fırın kapatıldıktan sonra azot akış hızı 5 ml/dakika değerine düşürülerek 20 saat süreyle beslenmeye devam edildi.



Şekil 8.1. KBB’de kullanılan deney sistemi

Azot gazının sürekli beslenmesi ile amonyak gazının oluşum sürekliliği elde edildi. Şekil 8.2’de yapılan işlemlerin akım şeması verildi. Elde edilen numunelerde kaplama yapılan BN’nin yapısı, taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınımı (XRD), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ve Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) ile incelendi.



Şekil 8.2. BN kaplanmış SiC üretim şeması

Dördüncü aşamada; yarı iletkenlik deneylerine geçildi. Yüzeyde oluşan bor oksit yapısını gidermek amacıyla numuneler metanolde yıkandı, süspansiyon haldeki yapıda metanolü uçurmak amacıyla 80 °C’de 12 saat etüvde tutuldu ve bu işlem üç kez tekrarlandı. Numuneler izostatik preste (300 MPa, 25 °C) kalıplandıktan sonra degaze edilmiş fırında 1500 °C’de azot ortamında 2 saat sinterlendi. Sinterleme sonrası elde edilen 0,65 X 0,1 cm ebadındaki numunelere, iletkenlik deneyinin yapılabilmesi amacıyla ortalama tane büyüklüğü 0,1 µm olan gümüş pasta 100 µm kalınlığında sürüldü. Direnç ölçümleri, -10 V ile 10 V aralığındaki voltaj farkında olacak şekilde Bilkent Üniversitesi UNAM Laboratuvarında yapıldı. Çizelge 8.2’de KBB yöntemi ile kaplama yapılan numunelerin kodlaması verildi.

Çizelge 8.2. Kaplama yapılan numunelerin kodlaması

Numune	Borik Asit/Üre (m/m)	Borik Asit/Üre (g/g)	Süre (s)	Sıcaklık (°C)
SiCBN1	1/1	3/3	3,5	1000
SiCBN2	1/1	3/3	3	1000
SiCBN3	4/3	4/3	2,5	1000
SiCBN4	1/1	3/3	2,5	1000
SiCBN5	1/3	2/6	3	1100
SiCBN6	1/2	3/6	3	1500
SiCBN7	1/6 + 50 ml deiyonize su	3/18	3	1500



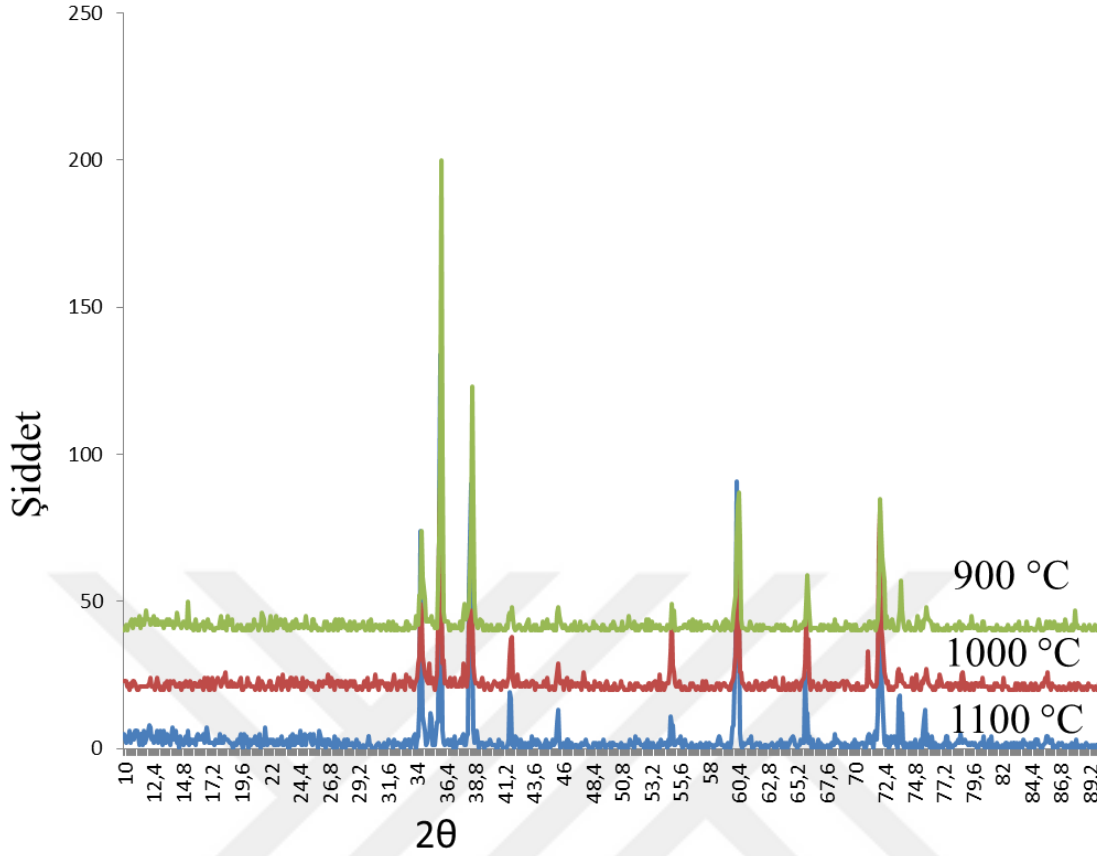
9. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

9.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Analiz Sonuçları

Farklı reaksiyon sürelerinde, farklı borik asit/üre kütle oranlarında ve farklı sıcaklıklarda üretilen numunelerin kristal yapıları hakkında bilgi edinmek için XRD analizi yapılarak elde edilen sonuçlar aşağıda sırasıyla verildi. 9.1.1 maddesinde yapılan ön deneme sonuçları verildiğinden Çizelge 8.2’de kodlaması bulunmamaktadır.

9.1.1. 1/6 borik asit/üre kütle oranında ve 50 ml deiyonize su ile hazırlanmış, 900 °C, 1000 °C ve 1100 °C’de 3 saat fırınlanmış numuneler

Şekil 9.1’de sulu karışım ile hazırlanmış ve 900 °C, 1000 °C ve 1100 °C’lerde 3’er saat fırınlanmış numunelerin XRD kırınım desenleri verildi. 34,15°; 35,66°; 38,19°; 41,55°; 45,33°; 54,67°; 60,05°; 65,66°; 70,88° 2θ değerlerinde karakteristik SiC pikleri görüldü. Ancak, 26° ve 43° 2θ civarında karakteristik BN piklerine rastlanmadı. SiCBN7 numunesi ile karşılaştırıldığında, sulu karışımın kullanıldığı bu yöntemde yalnızca 1500 °C’de BN oluşabileceği söylenebilir. Bunun nedeni, numuneler hazırlanırken sulu karışımdan SiC tozlarının süzülmesi sırasında engellenemeyen borik asit ve üre kaybı olabilir.

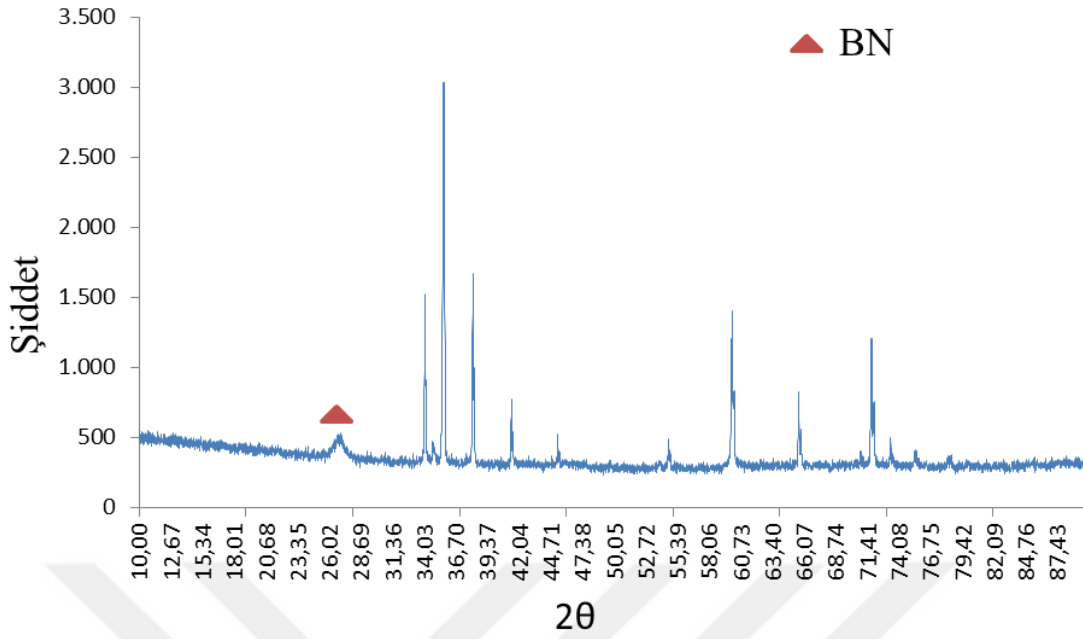


Şekil 9.1. Sulu çözelti ile hazırlanmış ve 900 °C, 1000 °C ve 1100 °C’de fırınlanmış numunelerin XRD kırınım desenleri

9.1.2. SiCBN1

Şekil 9.2’de, SiCBN1 numaralı numuneye ait XRD kırınım deseni verildi. Bu desen incelendiğinde 26,80° 2θ değerinde karakteristik geniş ve zayıf t-BN piki görüldü. 34,09°; 35,61°; 38,13°; 41,39°; 45,29°; 54,62°; 60,00°; 65,62°; 70,85° 2θ değerlerinde karakteristik 6H-SiC pikleri görüldü. 26,80° 2θ değerindeki ve (002) Miller indis değerine sahip pikin geniş ve zayıf olması, oluşan BN’nin amorf yapı ile kristal yapı (t-BN veya h-BN) arasında olduğunu göstermektedir [82]. 26,80° 2θ pikine dair XRD sonuçlarında gözlenen düzlemler arası mesafenin ($d_{002}=3,323 \text{ Å}$), numunede t-BN yanında h-BN kristal yapısının da olabileceğini gösterdi [72].

Numunenin XRD kırınım deseninde gözlenen 35,67° ve 59,92° 2θ değerleri ise Si_3N_4 ’e ait pikler olarak düşünülmektedir [52]. EK-3, Çizelge 3.2’de d, 2θ ve şiddet değerleri verilmiştir.

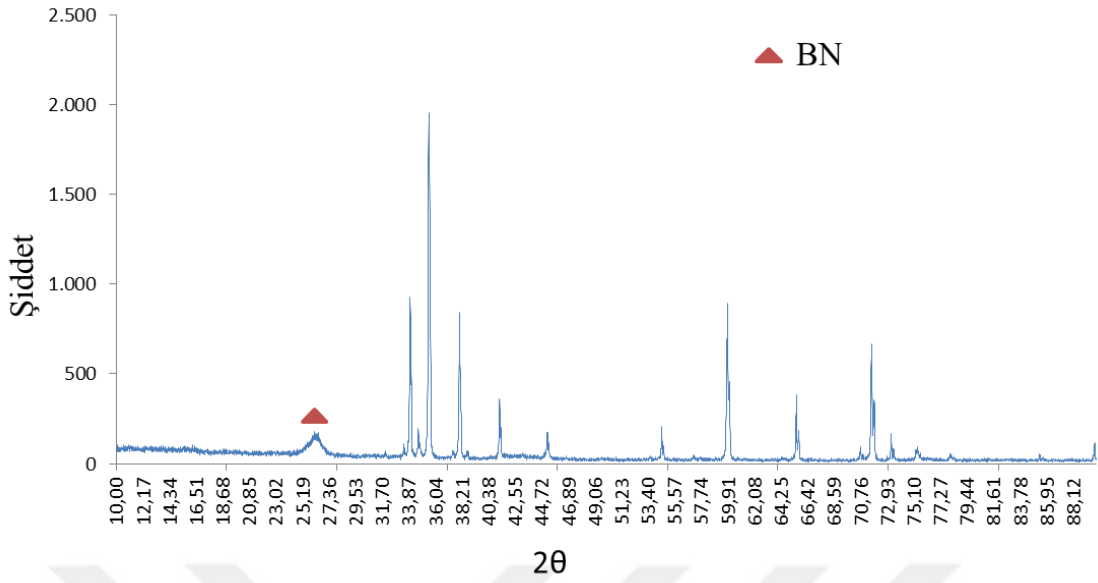


Şekil 9.2. SiCBN1 numaralı numunenin XRD kırınım deseni

9.1.3. SiCBN2

Şekil 9.3'te, SiCBN2 numaralı numuneye ait XRD kırınım deseni verildi. Bu desen incelendiğinde 26,34° 2θ değerinde karakteristik geniş ve zayıf t-BN piki görüldü. 33,47°; 34,64°; 35,51°; 38,02°; 41,28°; 45,19°; 54,51°; 59,89°; 65,51°; 70,74° 2θ değerlerinde karakteristik SiC pikleri görülmüştür. 26,34° 2θ değerindeki ve (002) Miller indis değerine sahip pikin geniş ve zayıf olması, oluşan BN'nin amorf yapı ile kristal yapı (t-BN veya h-BN) arasında olduğunu gösterdi. 26,80° 2θ pikine dair XRD sonuçlarında gözlenen düzlemler arası mesafenin ($d_{002}=3,381 \text{ Å}$), numunede t-BN'nin varlığını kesinleştirdi [60].

Numunenin XRD kırınım deseninde gözlenen 34,79° ve 59,82° 2θ değerleri ise Si_3N_4 'e ait pikler olarak düşünülmektedir. EK-3, Çizelge 3.3'te d, 2θ ve şiddet değerleri verilmiştir.

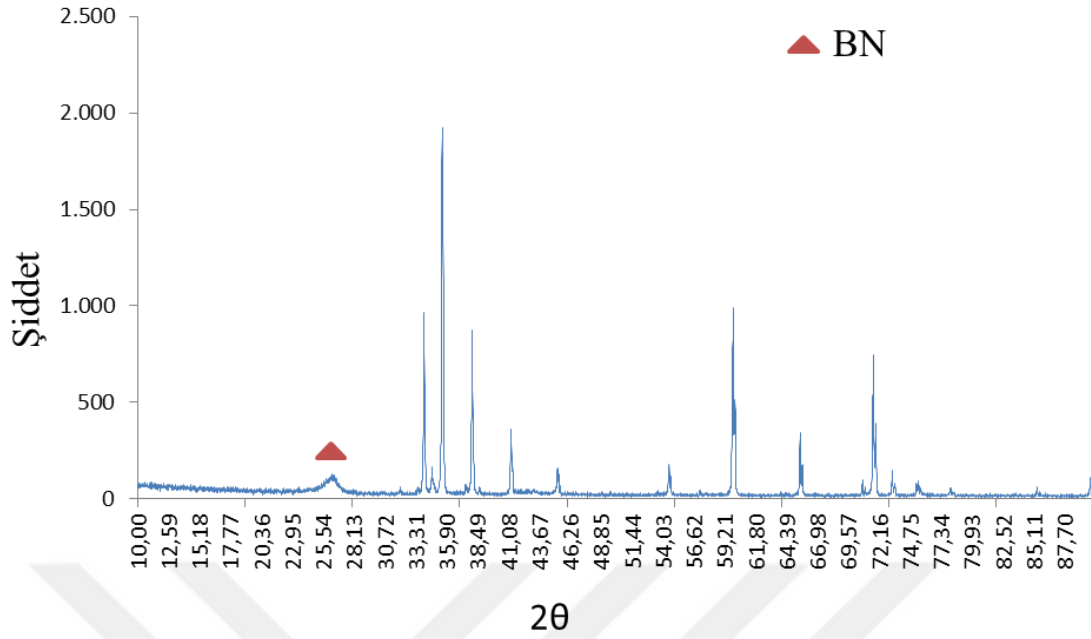


Şekil 9.3. SiCBN2 numaralı numunenin XRD kırınım deseni

9.1.4. SiCBN3

Şekil 9.4’te, SiCBN3 numaralı numunenin XRD kırınım deseni verildi. Bu desen incelendiğinde $26,87^\circ$ ve $43,38^\circ$ 2θ değerinde karakteristik geniş ve zayıf t-BN pikleri görüldü [4]. $34,10^\circ$; $35,62^\circ$; $38,13^\circ$; $41,39^\circ$; $45,28^\circ$; $54,61^\circ$; $60,00^\circ$; $65,61^\circ$; $70,84^\circ$ 2θ değerlerinde karakteristik SiC pikleri görüldü. $26,87^\circ$ 2θ değerindeki ve (002) Miller indis değerine sahip pik ve $43,38^\circ$ 2θ değerindeki ve (101) Miller indis değerine sahip pik, oluşan BN’nin düzensiz yapıda t-BN olduğunu gösterdi. $26,87^\circ$ 2θ pikine dair XRD sonuçlarında gözlenen düzlemler arası mesafenin ($d_{002}=3,315 \text{ \AA}$), numunede t-BN yanında h-BN kristal yapısının da oluşmuşabileceğini gösterdi [24,26,60].

Numunenin XRD kırınım deseninde gözlenen $34,75^\circ$ ve $59,92^\circ$ 2θ değerleri ise Si_3N_4 ’e ait ait pikler olarak düşünülmektedir. EK-3, Çizelge 3.4’te d, 2θ ve şiddet değerleri verilmiştir.

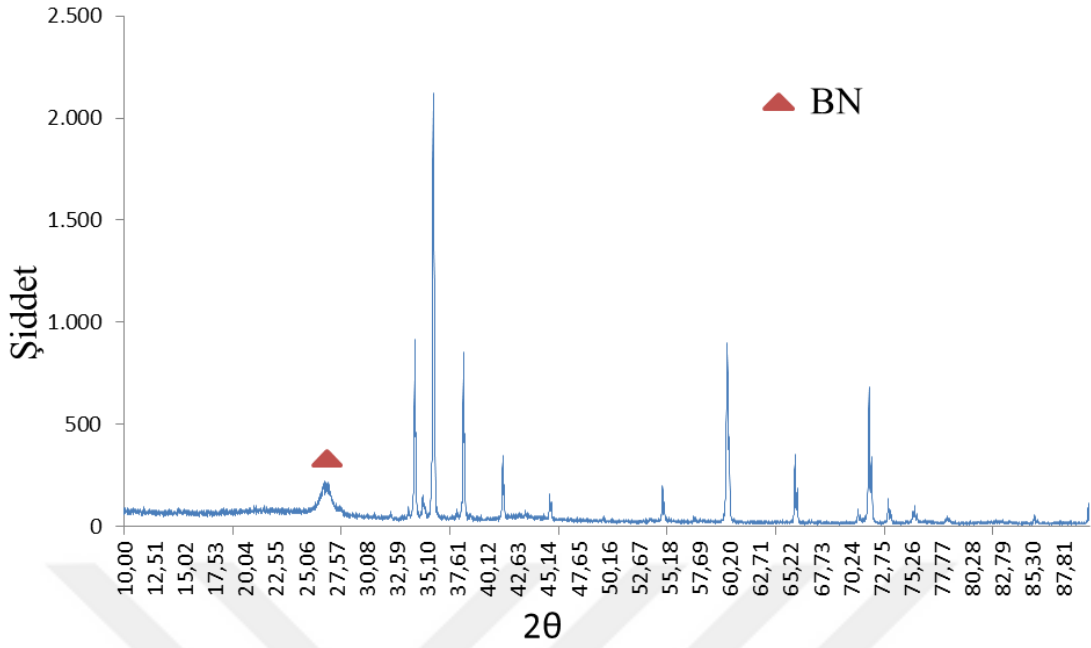


Şekil 9.4. SiCBN3 numaralı numunenin XRD kırınım deseni

9.1.5. SiCBN4

Şekil 9.5'te, SiCBN4 numaralı numunenin XRD kırınım deseni verildi. Bu desen incelendiğinde $26,71^\circ$ 2θ değerinde karakteristik geniş ve zayıf t-BN piki görüldü. $34,11^\circ$; $35,68^\circ$; $38,15^\circ$; $41,40^\circ$; $45,30^\circ$; $54,64^\circ$; $60,00^\circ$; $65,62^\circ$; $70,85^\circ$ 2θ değerlerinde karakteristik SiC pikleri görüldü. $26,71^\circ$ 2θ değerindeki ve (002) Miller indis değerine sahip pikin geniş ve zayıf olması, oluşan BN'nin amorf yapı ile kristal yapı (t-BN veya h-BN) arasında olduğunu gösterdi. $26,71^\circ$ 2θ pikine dair XRD sonuçlarında gözlenen düzlemler arası mesafenin ($d_{002}=3,334 \text{ \AA}$), numunede t-BN yanında h-BN kristal yapısının da oluşabileceğini gösterdi [24,26,60].

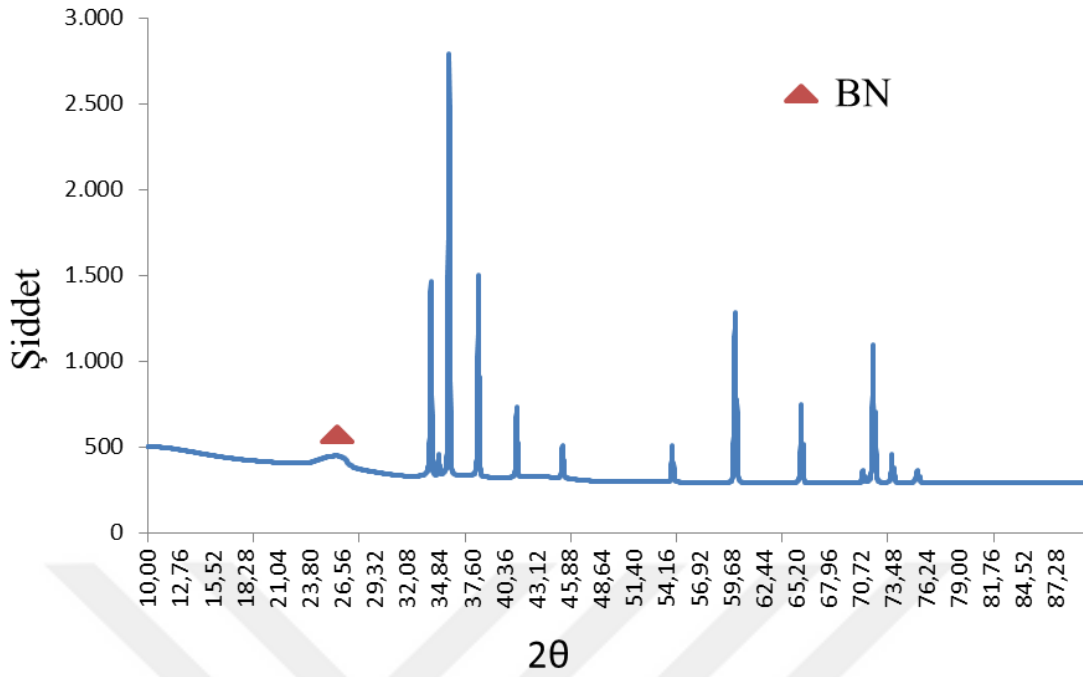
Numunenin XRD kırınım deseninde gözlenen $37,57^\circ$ ve $57,22^\circ$ 2θ değerlerinin hangi ürünlere işaret ettiği tespit edilemedi. EK-3, Çizelge 3.5'te d, 2θ ve şiddet değerleri verilmiştir.



Şekil 9.5. SiCBN4 numaralı numunenin XRD kırınım deseni

9.1.6. SiCBN5

Şekil 9.6’da, SiCBN5 numaralı numunenin XRD kırınım deseni verildi. Bu desen incelendiğinde 25,00° 2θ değerinde karakteristik geniş ve zayıf t-BN piki görüldü. 34,09°; 35,60°; 38,13°; 41,39°; 45,28°; 54,62°; 59,99°; 65,61°; 70,85° 2θ değerlerinde karakteristik SiC pikleri görüldü. 25,00° 2θ değerindeki ve (002) Miller indis değerine sahip pikin geniş ve zayıf olması, oluşan BN’nin amorf yapı ile kristal yapı (t-BN veya h-BN) arasında olduğunu gösterdi. 25,00° 2θ pikine dair XRD sonuçlarında gözlenen düzlemler arası mesafenin ($d_{002}=3,55 \text{ Å}$), numunede t-BN’nin varlığını kesinleştirdi. Numunede 26,46° 2θ değerindeki ($d_{002}=3,37 \text{ Å}$) karakteristik h-BN piki de bulundu. Bu durum, numunenin hem t-BN hem de h-BN’ye sahip olduğunu gösterdi [50]. EK-3, Çizelge 3.6’da d, 2θ ve şiddet değerleri verilmiştir.

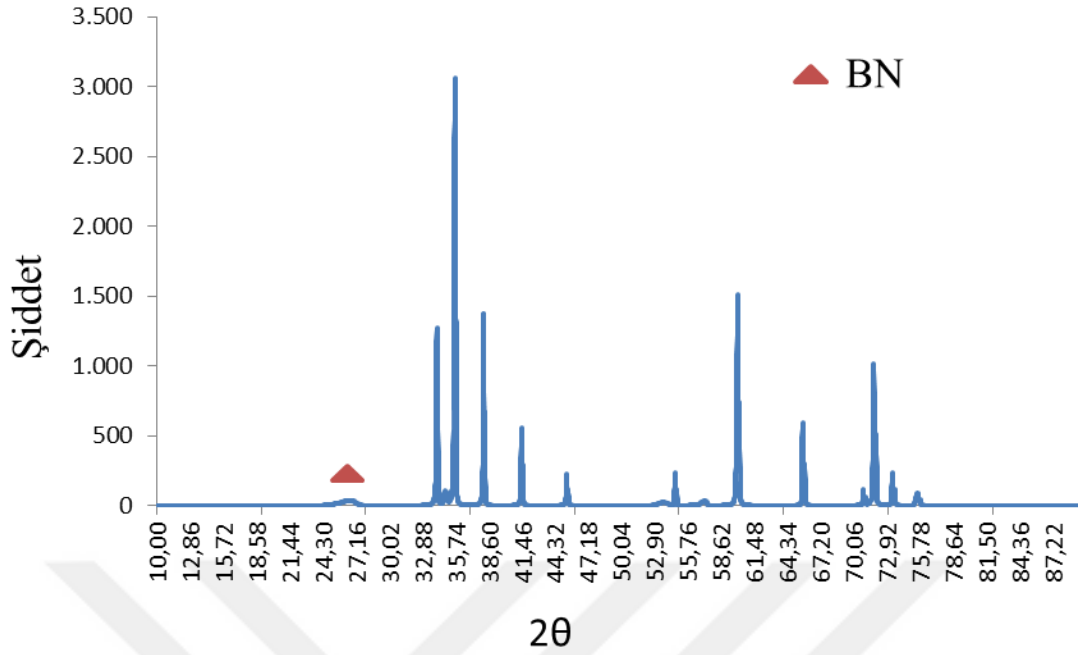


Şekil 9.6. SiCBN5 numaralı numunenin XRD kırınım deseni

9.1.7. SiCBN6

Şekil 9.7’de, SiCBN6 numaralı numunenin XRD kırınım deseni verildi. Bu desen incelendiğinde 26,78° 2θ değerinde karakteristik geniş ve çok zayıf t-BN piki görüldü. 34,14°; 35,64°; 38,18°; 41,43°; 45,34°; 54,67°; 60,04°; 65,65°; 70,87° 2θ değerlerinde karakteristik SiC pikleri görüldü. 26,78° 2θ değerindeki ve (002) Miller indis değerine sahip geniş ve çok zayıf pik, oluşan t-BN miktarının eser miktarda olduğunu gösterdi. 26,78° 2θ pikine dair XRD sonuçlarında gözlenen düzlemler arası mesafenin ($d_{002}=3,327$ Å), numunede t-BN yanında h-BN kristal yapısının da bulunduğunu gösterdi [50].

Numunenin XRD kırınım deseninde gözlenen 35,70° ve 59,92° 2θ değerleri ise Si_3N_4 ’e ait pikler olarak düşünüldü. Numunenin XRD kırınım deseninde gözlenen 53,61° ve 57,24° 2θ değerlerinin hangi ürünlere işaret ettiği tespit edilemedi. EK-3, Çizelge 3.7’de d, 2θ ve şiddet değerleri verilmiştir.

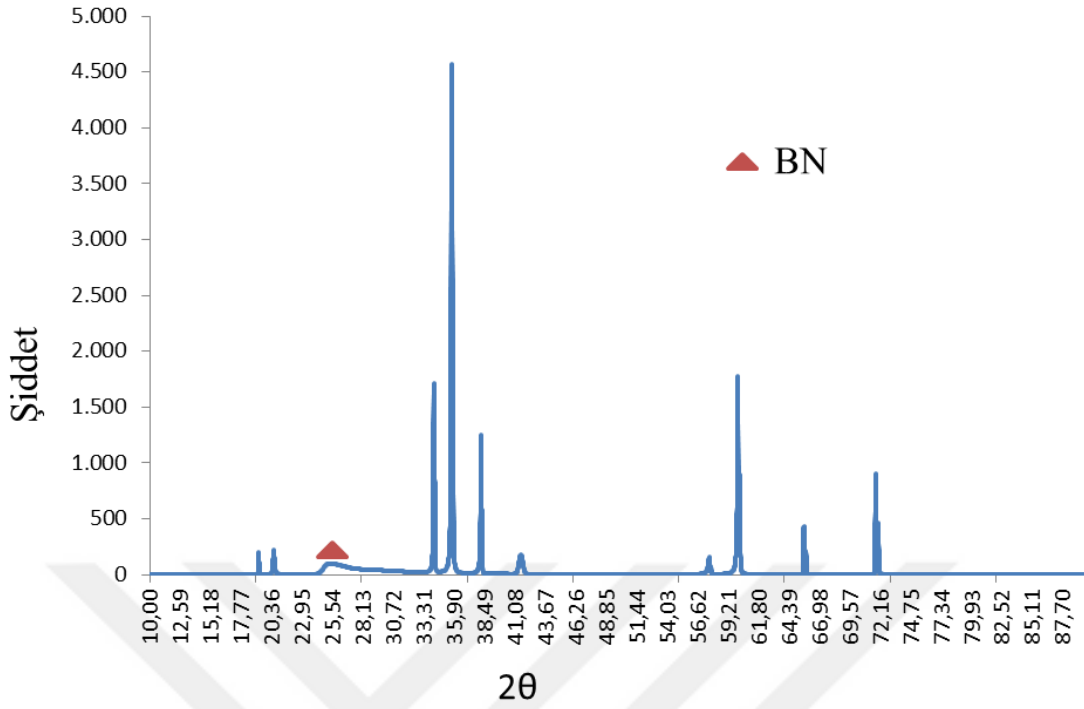


Şekil 9.7. SiCBN6 numaralı numunenin XRD kırınım deseni

9.1.8. SiCBN7

Şekil 9.8’de, SiCBN7 numaralı numunenin XRD kırınım deseni verildi. Aynı işlem daha önce 800 °C, 900 °C, 1000 °C ve 1100 °C’lerde yapıldı ancak elde edilen numunelerde BN fazına rastlanmadığından 1500 °C’deki sonuçlar tartışıldı. Bu desen incelendiğinde 25,20° 2θ değerinde karakteristik geniş ve çok zayıf t-BN piki görüldü. 34,15°; 35,66°; 38,19°; 41,55°; 45,33°; 54,67°; 60,05°; 65,66°; 70,88° 2θ değerlerinde karakteristik SiC pikleri görüldü. 25,20° 2θ değerindeki ve (002) Miller indis değerine sahip pikin geniş ve çok zayıf olması, oluşan BN’nin amorf yapı ile kristal yapı (t-BN veya h-BN) arasında olduğunu gösterdi. 25,20° 2θ pikine dair XRD sonuçlarında gözlenen düzlemler arası mesafenin ($d_{002}=3,53 \text{ Å}$), numunede t-BN’nin varlığını kesinleştirmektedir.

19,24° ve 20,53° 2θ değerlerindeki pikler, ürenin parçalanması sonucu yan ürün ihtimali olan siyanür asidine ait pikler olarak düşünülmektedir [83]. EK-3, Çizelge 3.8’de d, 2θ ve şiddet değerleri verilmiştir.



Şekil 9.8. SiCBN7 numaralı numunenin XRD kırınım deseni

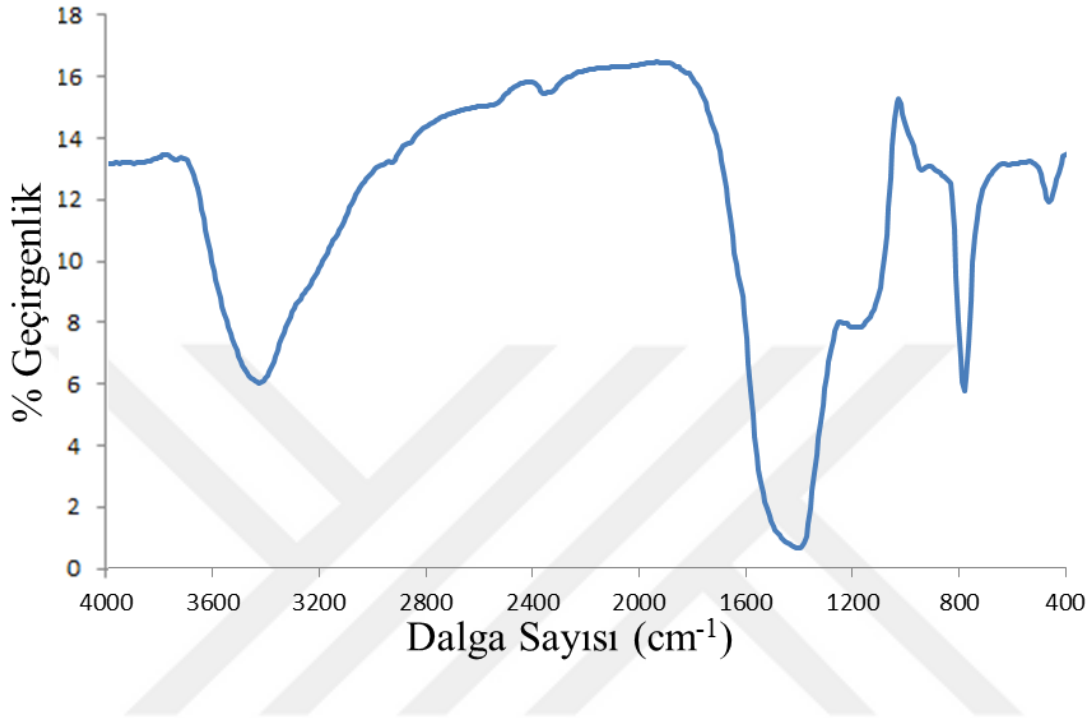
9.2. Fourier Dönüştümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR) Analiz Sonuçları

Farklı reaksiyon sürelerinde, farklı borik asit/üre kütle oranlarında ve farklı sıcaklıklarda üretilen numunelerin bağ yapıları hakkında bilgi edinmek için FTIR spektroskopisi analizi yapılarak sonuçlar ve yorumlar aşağıda sırasıyla verildi.

9.2.1. SiCBN1

Şekil 9.9’da, SiCBN1 numaralı numuneye ait FTIR spektrumunda, 1403 cm^{-1} değerinde ve 779 cm^{-1} değerinde çok kesin iki pik vardır. 1403 cm^{-1} piki, BN’nin düzlem içi B-N gerilme titreşimine ait olup 779 cm^{-1} piki ise BN’nin sahip olduğu düzlem dışı B-N-B eğilme titreşimidir. Bu pik ile Si-C gerilme titreşimini gösteren pik çakışmaktadır [84]. B-N gerilme titreşimini işaret eden 1403 cm^{-1} pikinin yüksek dalgaboyuna doğru kıvrımlı olması, numunedeki BN’nin t-BN olduğunu göstermektedir [4]. Spektrumda, 462 cm^{-1} piki, Si-N eğilme titreşimini gösterirken; 941 cm^{-1} piki de Si-N gerilme titreşimini göstermektedir [85]. Yukarıda verilen SiCBN1 numaralı numunenin XRD sonuçları ile karşılaştırıldığında, eldeki numunede Si_3N_4 pikleri elde edilmiştir. Ek olarak, 2352 cm^{-1} piki atmosferden numuneye adsorplanan CO_2 ’yi; yaklaşık olarak 3000 cm^{-1} ile 3700 cm^{-1}

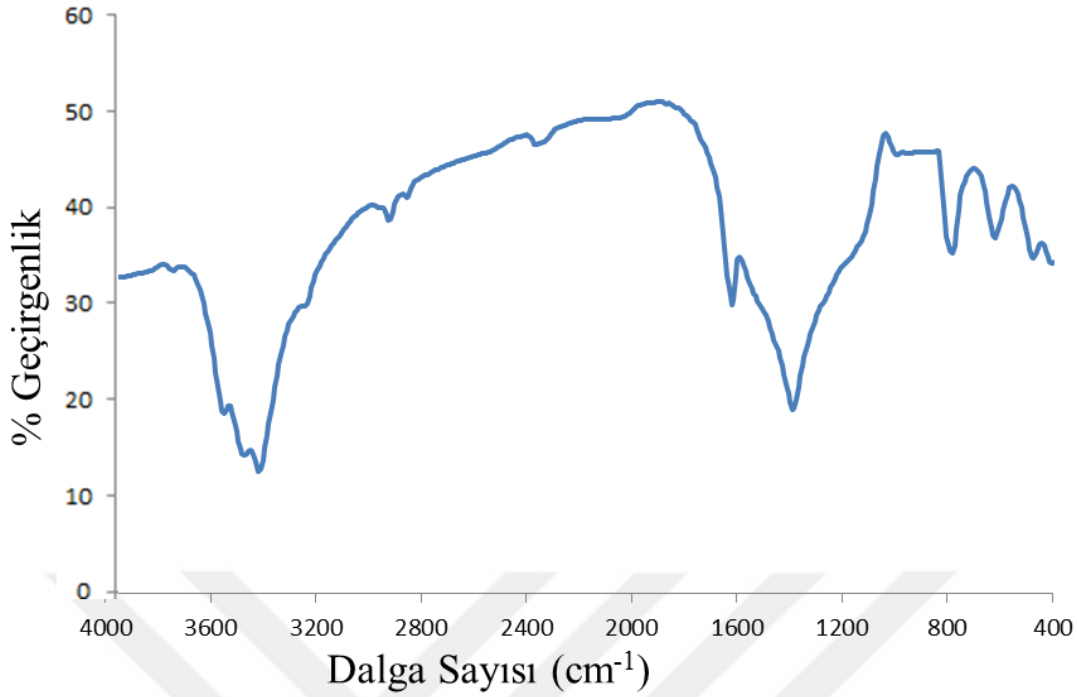
aralığındaki pik ise numunenin potasyum bromürden (KBr) ve havadan aldığı nem sebebiyle oluşan O-H gerilme titreşimini göstermektedir. EK-4, Çizelge 4.1’de numunenin bağ yapıları, dalga sayıları ve % geçirgenlik değerleri verilmiştir.



Şekil 9.9. SiCBN1 numaralı numuneye ait FTIR spektrumu

9.2.2. SiCBN2

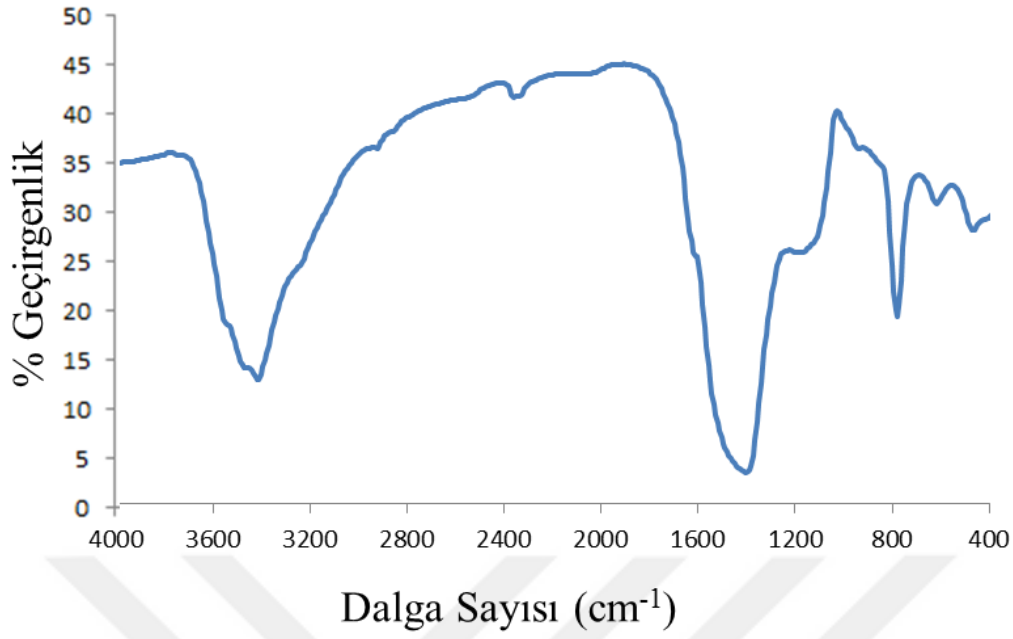
Şekil 9.10’da, SiCBN2 numaralı numunenin FTIR spektrumunda, 1388 cm⁻¹ değerinde ve 779 cm⁻¹ değerinde çok kesin iki pik vardır. 1388 cm⁻¹ piki, BN’nin düzlem içi B-N gerilme titreşimine ait olup 779 cm⁻¹ piki ise BN’nin sahip olduğu düzlem dışı B-N-B eğilme titreşimidir. Bu pik ile Si-C gerilme titreşimini gösteren pik çakışmaktadır. Öte yandan, 470 cm⁻¹ piki, Si-N eğilme titreşimini gösterirken; 941 cm⁻¹ piki de Si-N gerilme titreşimini göstermektedir [85]. Yukarıda verilen SiCBN2 numaralı numunenin XRD sonuçları ile karşılaştırıldığında, eldeki numunede Si₃N₄ pikleri elde edilmiştir. Ek olarak, 2360 cm⁻¹ piki atmosferden numuneye adsorplanan CO₂’yi; yaklaşık olarak 3000 cm⁻¹ ile 3700 cm⁻¹ aralığındaki pik numunenin potasyum bromürden (KBr) ve havadan aldığı nem sebebiyle oluşan O-H gerilme titreşimini; 1619 cm⁻¹ piki ise N-H bağını göstermektedir [86]. EK-4, Çizelge 4.2’de numunenin bağ yapıları, dalga sayıları ve % geçirgenlik değerleri verilmiştir.



Şekil 9.10. SiCBN2 numaralı numuneye ait FTIR spektrumu

9.2.3. SiCBN3

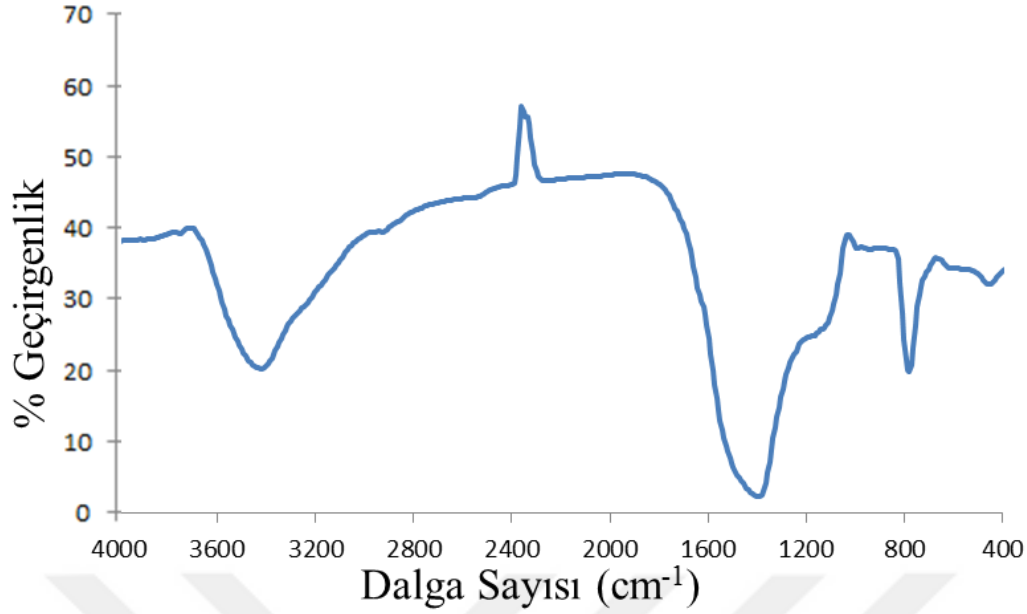
Şekil 9.11’de, SiCBN3 numaralı numunenin FTIR spektrumunda, 1403 cm^{-1} değerinde ve 779 cm^{-1} değerinde çok kesin iki pik vardır. 1403 cm^{-1} piki, BN’nin düzlem içi B-N gerilme titreşimine ait olup 779 cm^{-1} piki ise BN’nin sahip olduğu düzlem dışı B-N-B eğilme titreşimidir. Bu pik ile Si-C gerilme titreşimini gösteren pik çakışmaktadır. B-N gerilme titreşimini işaret eden 1403 cm^{-1} pikinin yüksek dalgaboyuna doğru kıvrımlı olması, numunedeki BN’nin t-BN olduğunu göstermektedir. Öte yandan, 462 cm^{-1} piki, Si-N eğilme titreşimini gösterirken; 933 cm^{-1} piki de Si-N gerilme titreşimini göstermektedir. Yukarıda verilen SiCBN3 numaralı numunenin XRD sonuçları ile karşılaştırıldığında, eldeki numunede Si_3N_4 pikleri elde edilmiştir. Ek olarak, 2360 cm^{-1} piki atmosferden numuneye adsorplanan CO_2 ’yi; yaklaşık olarak 3000 cm^{-1} ile 3700 cm^{-1} aralığındaki pik numunenin potasyum bromürden (KBr) ve havadan aldığı nem sebebiyle oluşan O-H gerilme titreşimini; 1612 cm^{-1} piki ise N-H bağı göstermektedir. EK-4, Çizelge 4.3’te numunenin bağ yapıları, dalga sayıları ve % geçirgenlik değerleri verilmiştir.



Şekil 9.11. SiCBN3 numaralı numuneye ait FTIR spektrumu

9.2.4. SiCBN4

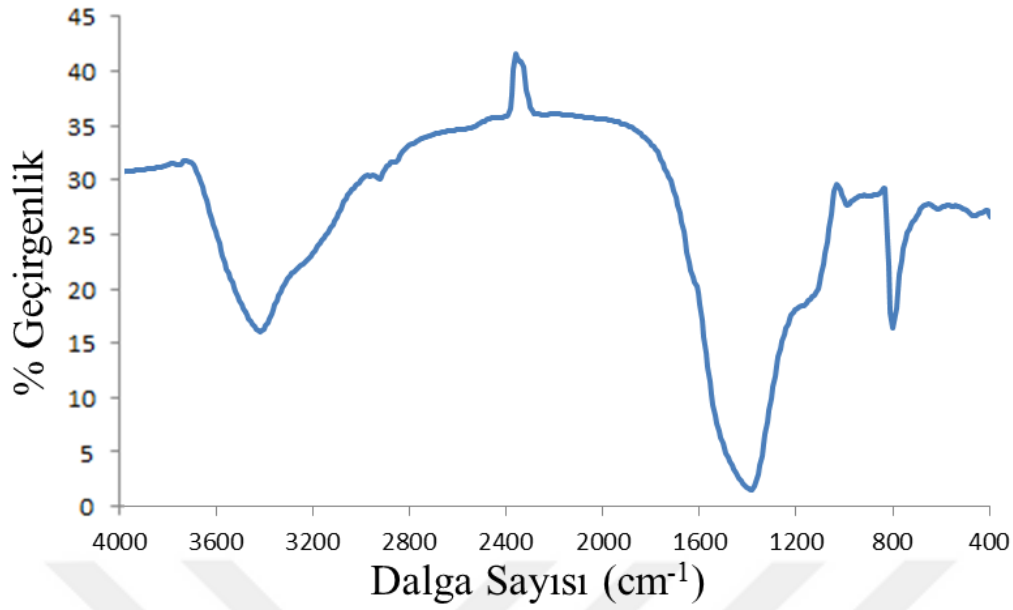
Şekil 9.12’de, SiCBN4 numaralı numunenin FTIR spektrumunda, 1396 cm^{-1} değerinde ve 779 cm^{-1} değerinde çok kesin iki pik vardır. 1396 cm^{-1} piki, BN’nin düzlem içi B-N gerilme titreşiminin ait olup 779 cm^{-1} piki ise BN’nin sahip olduğu düzlem dışı B-N-B eğilme titreşimidir. Bu pik ile Si-C gerilme titreşimini gösteren pik çakışmaktadır. B-N gerilme titreşimini işaret eden 1396 cm^{-1} pikinin yüksek dalgaboyuna doğru kıvrımlı olması, numunedeki BN’nin t-BN formunda olduğunu göstermektedir. Öte yandan, 455 cm^{-1} piki, Si-N eğilme titreşimini gösterirken; 941 cm^{-1} piki de Si-N gerilme titreşimine ait Si_3N_4 pikleri elde edilmiştir. Ek olarak, 2275 cm^{-1} piki atmosferden numuneye adsorplanan CO_2 ’yi; yaklaşık olarak 3000 cm^{-1} ile 3700 cm^{-1} aralığındaki pik ise numunenin potasyum bromürden (KBr) ve havadan aldığı nem sebebiyle oluşan O-H gerilme titreşimini göstermektedir. Ayrıca, 2300 cm^{-1} civarında cihazdan kaynaklanan absorbands piki görüldü. EK-4, Çizelge 4.4’te numunenin bağ yapıları, dalga sayıları ve % geçirgenlik değerleri verilmiştir.



Şekil 9.12. SiCBN4 numaralı numuneye ait FTIR spektrumu

9.2.5. SiCBN5

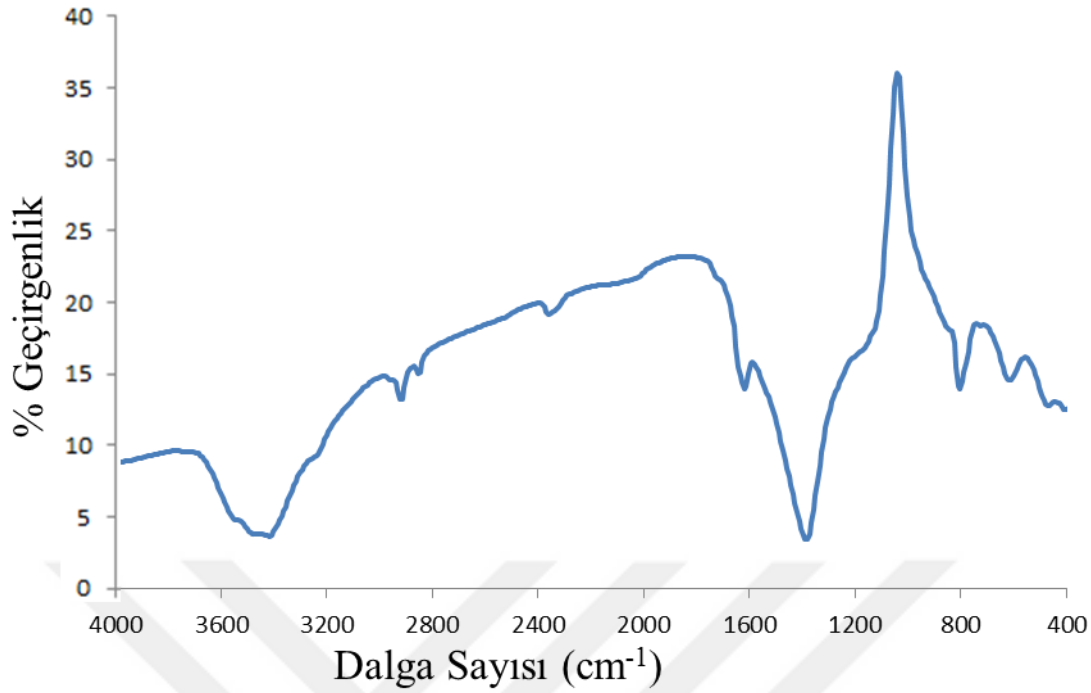
Şekil 9.13’de, SiCBN5 numaralı numunenin FTIR spektrumunda, 1388 cm^{-1} değerinde ve 802 cm^{-1} değerinde çok kesin iki pik vardır. 1388 cm^{-1} piki, BN’nin düzlem içi B-N gerilme titreşimine ait olup 802 cm^{-1} piki ise BN’nin sahip olduğu düzlem dışı B-N-B eğilme titreşimidir. Bu pik ile Si-C gerilme titreşimini gösteren pik çakışmaktadır. B-N gerilme titreşimini işaret eden 1388 cm^{-1} pikinin yüksek dalgaboyuna doğru kıvrımlı olması, numunedeki BN’nin t-BN olduğunu göstermektedir. Öte yandan, 462 cm^{-1} piki, Si-N eğilme titreşimine ait olup 950 cm^{-1} civarında bir pikin görülmemesi ve SiCBN5 numaralı numunenin XRD sonuçları değerlendirildiğinde, eldeki numunenin Si_3N_4 içermediği görüldü. Ek olarak, 2275 cm^{-1} piki atmosferden numuneye adsorplanan CO_2 ’yi; yaklaşık olarak 3000 cm^{-1} ile 3700 cm^{-1} aralığındaki pik ise numunenin potasyum bromürden (KBr) ve havadan aldığı nem sebebiyle oluşan O-H gerilme titreşimini göstermektedir. EK-4, Çizelge 4.5’te numunenin bağ yapıları, dalga sayıları ve % geçirgenlik değerleri verilmiştir.



Şekil 9.13. SiCBN5 numaralı numuneye ait FTIR spektrumu

9.2.6. SiCBN6

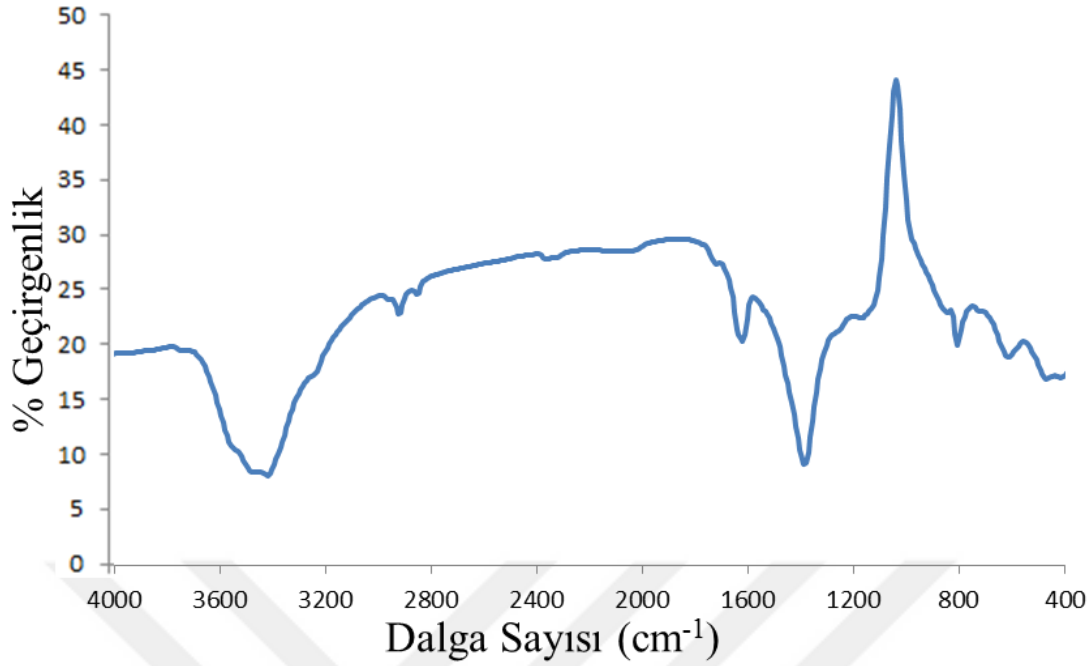
Şekil 9.14’de, SiCBN6 numaralı numunenin FTIR spektrumunda, 1388 cm^{-1} değerinde ve 802 cm^{-1} değerinde çok kesin iki pik vardır. 1388 cm^{-1} piki, BN’nin düzlem içi B-N gerilme titreşimine ait olup 802 cm^{-1} piki ise BN’nin sahip olduğu düzlem dışı B-N-B eğilme titreşimidir. Bu pik ile Si-C gerilme titreşimini gösteren pik çakışmaktadır. Öte yandan, 470 cm^{-1} piki, Si-N eğilme titreşimini gösterir. Yukarıda verilen SiCBN6 numaralı numunenin XRD sonuçları ile karşılaştırıldığında, eldeki numunede Si_3N_4 pikleri elde edilmiştir. Ek olarak, 2360 cm^{-1} piki atmosferden numuneye adsorplanan CO_2 ’yi; yaklaşık olarak 3000 cm^{-1} ile 3700 cm^{-1} aralığındaki pik numunenin potasyum bromürden (KBr) ve havadan aldığı nem sebebiyle oluşan O-H gerilme titreşimini; 1619 cm^{-1} piki ise N-H bağını göstermektedir. EK-4, Çizelge 4.6’da numunenin bağ yapıları, dalga sayıları ve % geçirgenlik değerleri verilmiştir.



Şekil 9.14. SiCBN6 numaralı numuneye ait FTIR spektrumu

9.2.7. SiCBN7

Şekil 9.15’de, SiCBN7 numaralı numunenin FTIR spektrumunda, 1388 cm^{-1} değerinde ve 809 cm^{-1} değerinde çok kesin iki pik vardır. 1388 cm^{-1} piki, BN’nin düzlem içi B-N gerilme titreşimine ait olup 809 cm^{-1} piki ise BN’nin sahip olduğu düzlem dışı B-N-B eğilme titreşimidir. Bu pik ile Si-C gerilme titreşimini gösteren pik çakışmaktadır. Öte yandan, 470 cm^{-1} piki, Si-N eğilme titreşimini gösterir. Yukarıda verilen SiCBN6 numaralı numunenin XRD sonuçları ile karşılaştırıldığında, eldeki numunede Si_3N_4 pikleri elde edilmiştir. Ancak, XRD’de görülen siyanür asidi piklerine, FTIR sonuçlarında rastlanmamıştır. Ek olarak, 2360 cm^{-1} piki atmosferden numuneye adsorplanan CO_2 ’yi; yaklaşık olarak 3000 cm^{-1} ile 3700 cm^{-1} aralığındaki pik numunenin potasyum bromürden (KBr) ve havadan aldığı nem sebebiyle oluşan O-H gerilme titreşimini; 1619 cm^{-1} piki ise N-H bağını göstermektedir. EK-4, Çizelge 4.7’de numunenin bağ yapıları, dalga sayıları ve % geçirgenlik değerleri verilmiştir.

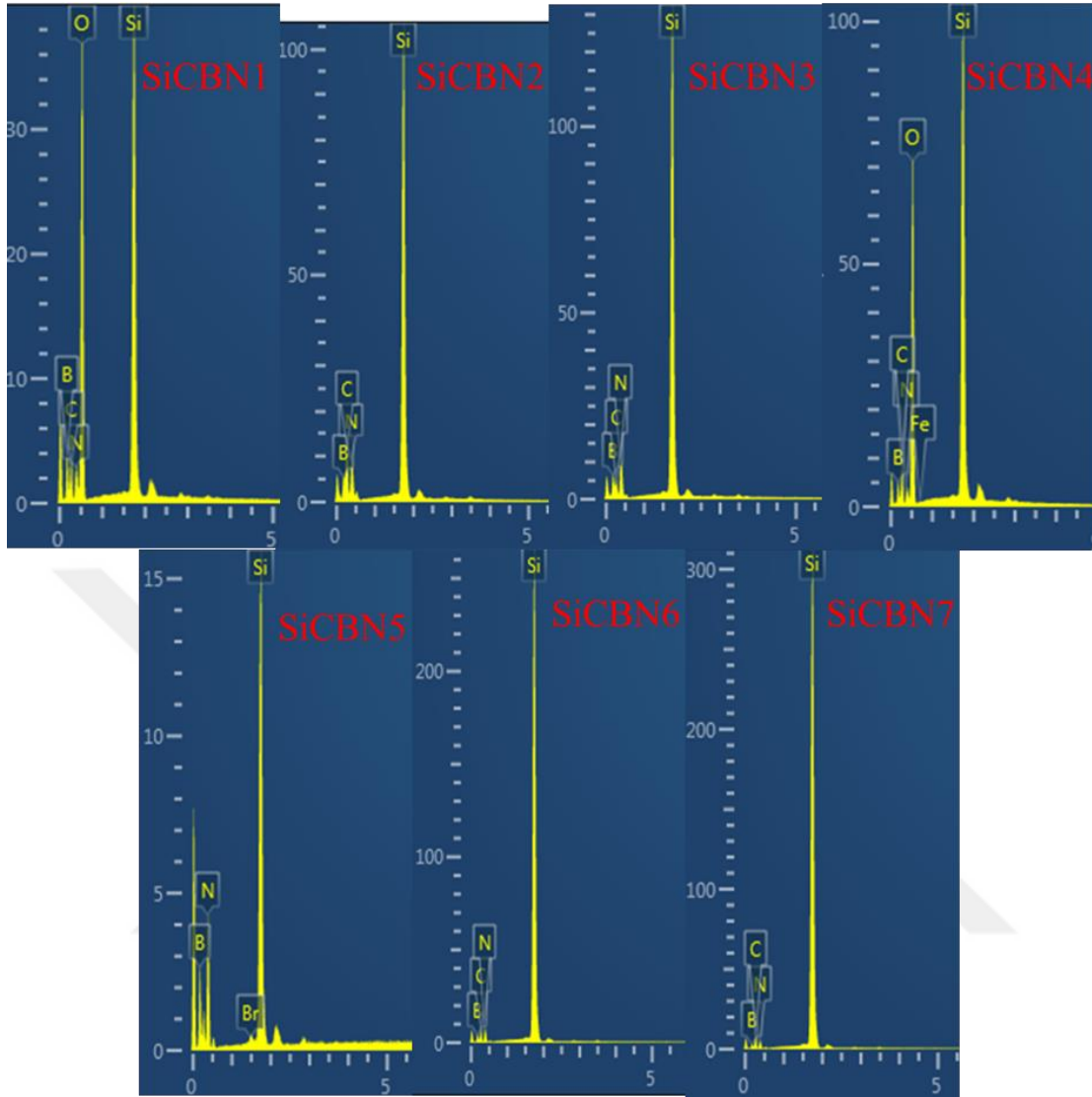


Şekil 9.15. SiCBN7 numaralı numuneye ait FTIR spektrumu

9.3. Enerji Dağılımlı X-Işını (EDX) Spektroskopisi Analiz Sonuçları

Farklı reaksiyon sürelerinde, farklı borik asit/üre kütle oranlarında ve farklı sıcaklıklarda üretilen numunelerin elementel yapıları hakkında bilgi edinmek için EDX analizi gerçekleştirildi.

Şekil 9.16'daki EDX spektrumları incelendiğinde, silisyum (Si) ve karbon (C) piklerinin yanında bor (B) ve azot (N) pikleri de görülmektedir. Spektrumlar, XRD ve FTIR sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde, numunede BN varlığından söz edilebilir. B ve N pik yüksekliğinin düşük olması literatürde kaplama kalınlığının 6 nm ile 100 nm aralığında oluşundan ve ayrıca reaksiyonlarda ve borosilikat camın yapısından kaynaklanan bor oksitten ileri gelmektedir [24,79,82,87]. Bu nedenle oksijen pik yüksekliği fazladır. Aynı zamanda bor oksitin buhar basıncının difüzyonla kütle transferini sağlamada etken olduğu literatürde belirtilmektedir [88]. Matris yapıda yoğun olarak bulunan SiC'den kaynaklı Silisyum pikinin yüksekliği normal bir sonuçtur.

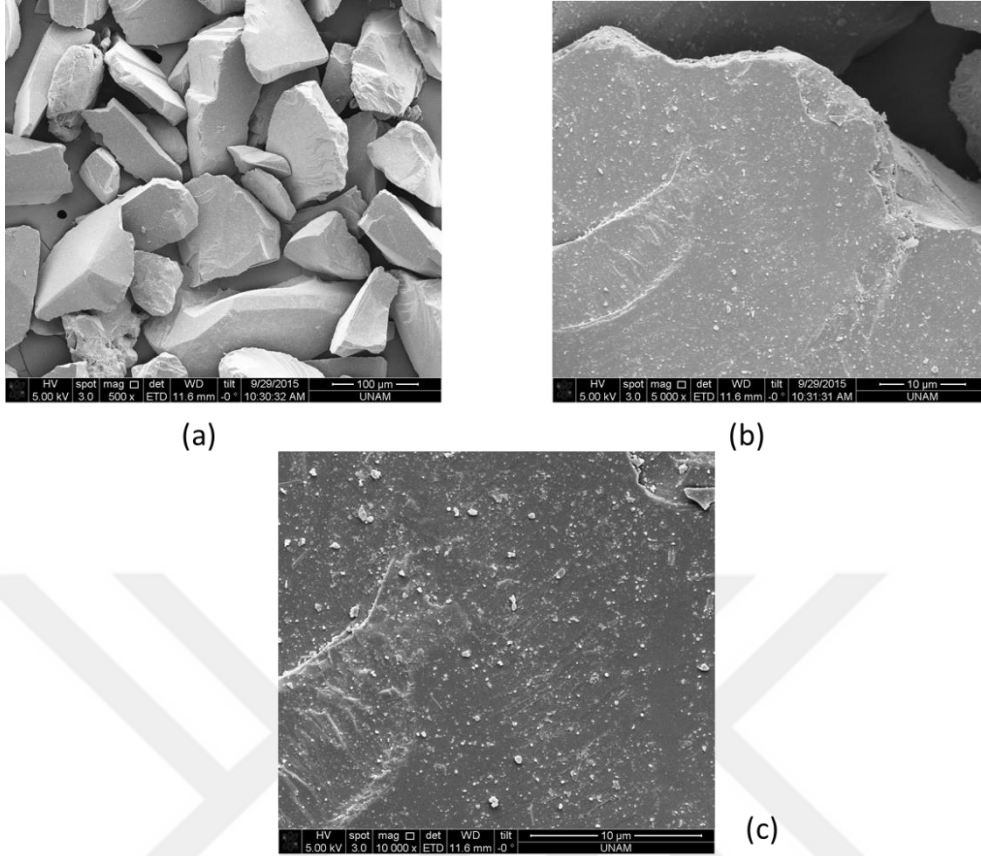


Şekil 9.16. Tüm numenlere ait EDX spektrumları

9.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları

Farklı reaksiyon sürelerinde, farklı borik asit/üre kütle oranlarında ve farklı sıcaklıklarda üretilen numunelerin morfolojileri ve yapıları hakkında bilgi edinmek için SEM analizi sonuçları aşağıda sırasıyla verildi.

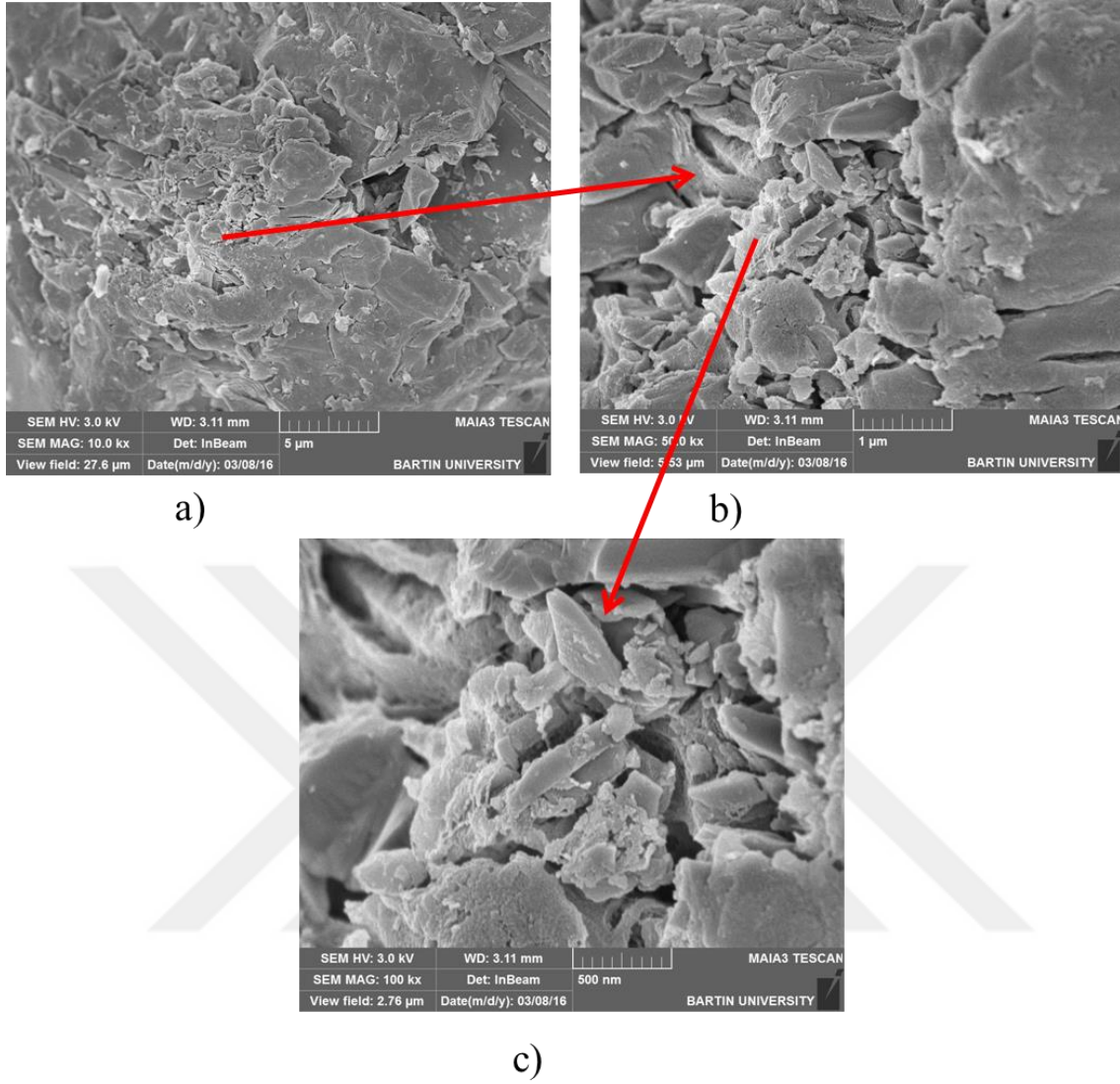
Numune sonuçlarından önce, Resim 9.1’de kaplama işlemi uygulanmamış SiC tozlarının (a) 500X, (b) 5 000X ve (c) 10 000X büyütmede SEM fotoğrafları görülmektedir. Fotoğraf incelendiğinde, SiC tozlarının pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu fark edilmektedir.



Resim 9.1. SiC tozlarının SEM fotoğrafları

9.4.1. SiCBN1

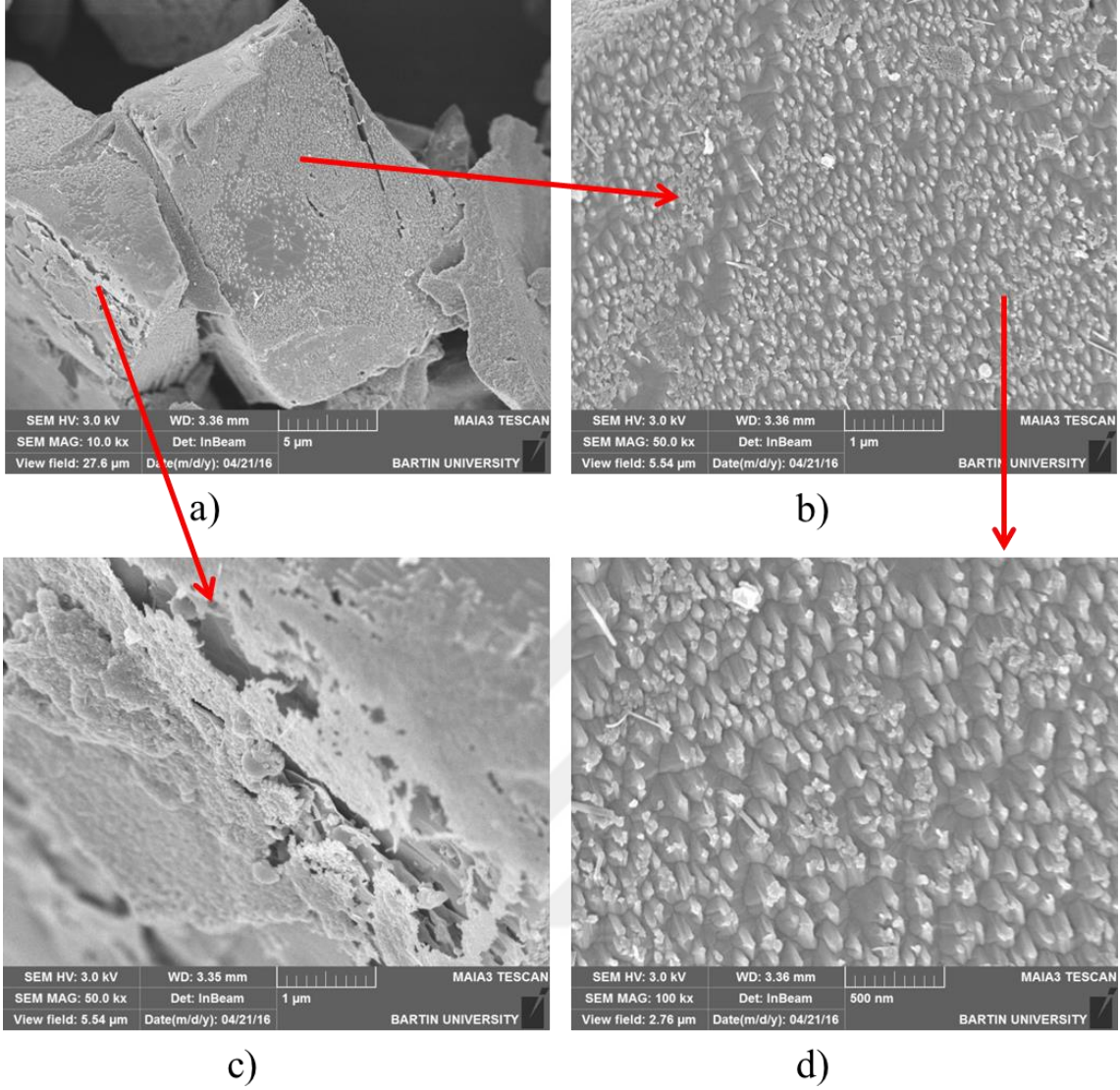
Resim 9.2’de SiCBN1 numaralı numunenin (a) 10 000X, (b) 50 000X ve (c) 100 000X büyütmede SEM fotoğrafları verildi. Bu fotoğraflar incelendiğinde, BN kaplamasının mevcut olduğu görüldü. Kaplamalarda hem normal hem de anormal tane büyümlerinin olduğu görüldü [49]. Bazı bölgelerde çakıl taşı-benzeri (*pebble-like*) veya portakal kabuğu (*orange peel*) olarak adlandırılan yapıda [67,87], küçük öbekler halinde kaplamaların olduğu ve bu kaplamaların nano boyutta olabileceği yapılan XRD analizi sonuçlarıyla uyushmaktadır [5,82].



Resim 9.2. SiCBN1 numaralı numuneye ait SEM fotoğrafları

9.4.2. SiCBN2

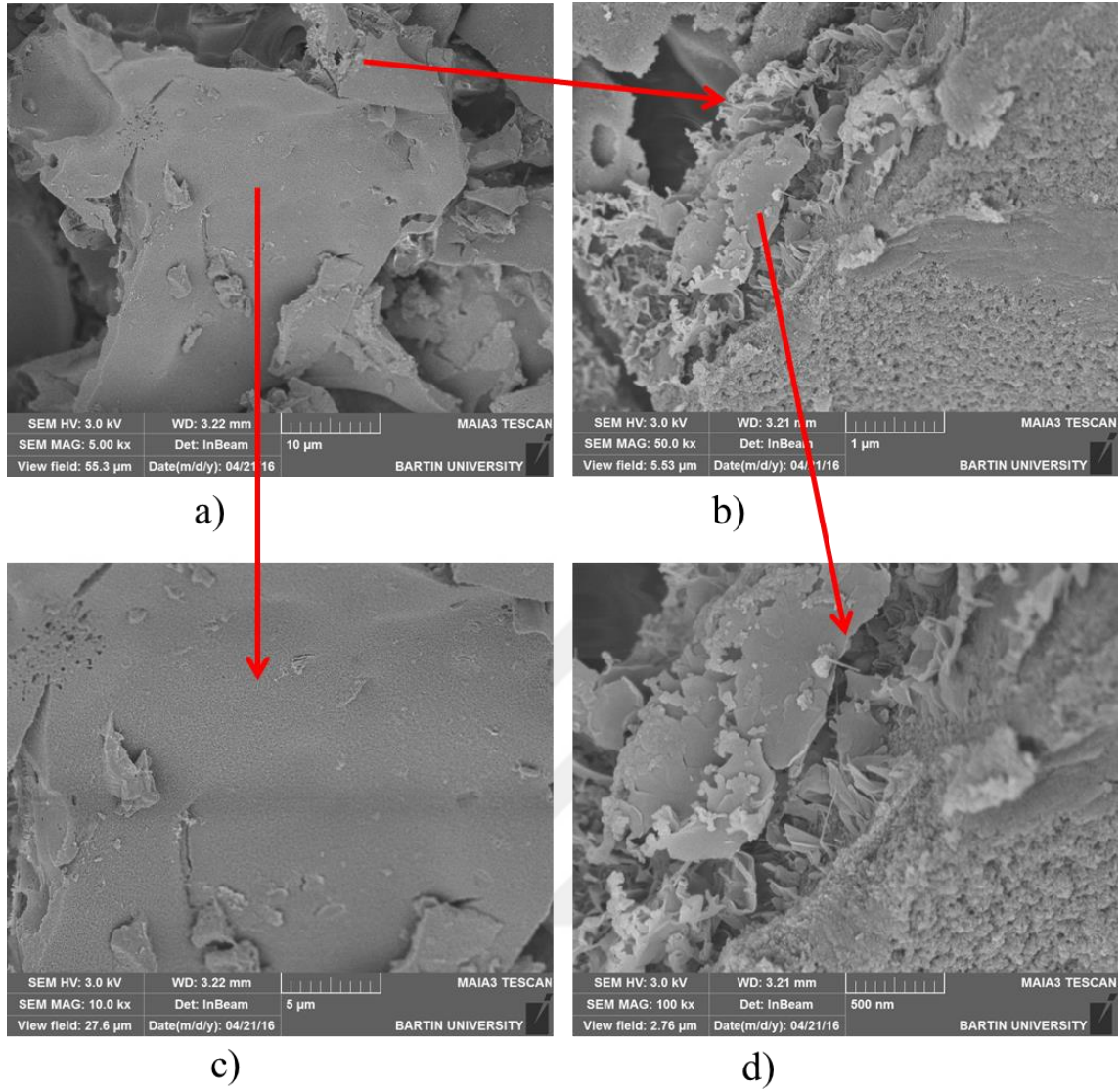
Resim 9.3'te SiCBN2 numaralı numunenin (a) 10 000X, (b) 50 000X, (c) 50 000X ve (d) 100 000X büyütmede SEM fotoğraflarında, BN kaplamasının, SiC üzerinde çok sıkı ve düzenli bir şekilde oluşturulduğu tespit edildi. Resim 9.3 (b)'ye bakıldığında, iğnemsî (*needle-like*) yapıda kaplamalar mevcuttur. Resim 9.3 (d)'de iğnemsî yapıların arasında nanotüp benzeri yapıların da olduğu görülebilir [89]. Resim 9.3 (c)'de ise çakıl taşı-benzeri (*pebble-like*) kaplamalar, gevşek ve yırtılmış biçimde görülmektedir.



Resim 9.3. SiCBN2 numaralı numuneye ait SEM fotoğrafları

9.4.3. SiCBN3

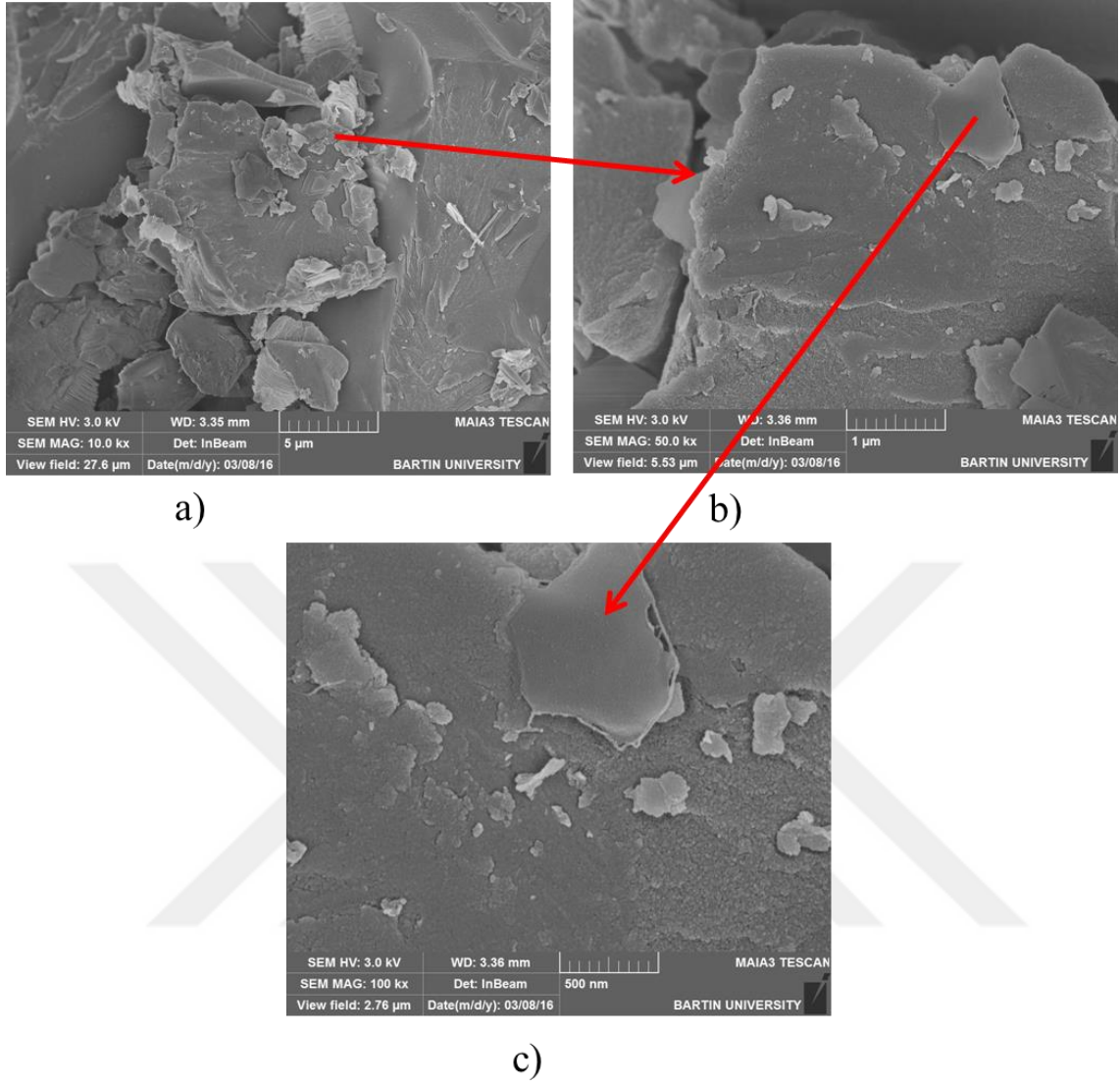
Resim 9.4'te SiCBN3 numaralı numunenin (a) 5 000X, (b) 50 000X, (c) 10 000X ve (d) 100 000X büyütmede SEM fotoğraflarında, BN kaplamasının, SiC üzerinde oluşturulduğu tespit edildi. Resim 9.4 (c)'de tek bir SiC tanesinin üzerindeki çakıl taşı-benzeri (*pebble-like*) tam bir kaplama gözükmemektedir. Kaplamanın devamlılığı ve numunenin tamamına yayılmış olduğu görülebilmektedir. Resim 9.4 (b) ve Resim 9.4 (d)'de ise SiC tozunun kenar bölgesindeki kaplama fotoğraflanmıştır ve burada farklı türde kaplamalarda normal dışı tane büyümesiyle düzensizleşme ve iğnemsî (*needle-like*) yapılar tespit edildi.



Resim 9.4. SiCBN3 numaralı numuneye ait SEM fotoğrafları

9.4.4. SiCBN4

Resim 9.5'te SiCBN4 numaralı numunenin (a) 10 000X, (b) 50 000X ve (c) 100 000X büyütmede SEM fotoğraflarında, düzenli ve geneli pürüzlü olsa da pürüzsüz (*smooth*) bölgelerin de bulunduğu bir BN kaplamasının oluşturulduğu tespit edildi [51,53]. Çoğu bölgede çakıl taşı-benzeri (*pebble-like*) yapıda ve devamlılığı da olan kaplamalarda nano boyutta BN olduğu tespit edildi.

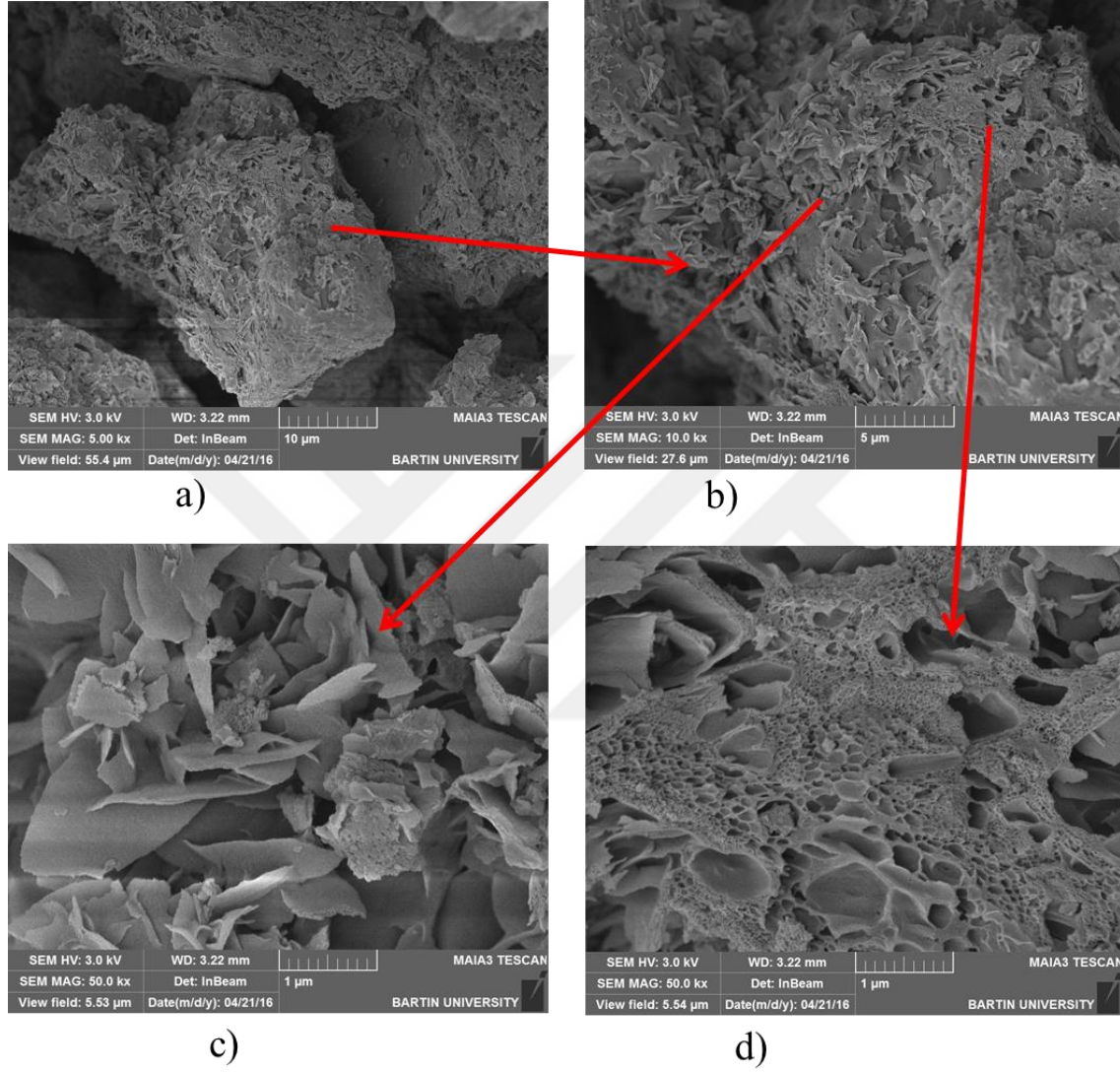


Resim 9.5. SiCBN4 numaralı numuneye ait SEM fotoğrafları

9.4.5. SiCBN5

Resim 9.6’da SiCBN5 numaralı numunenin (a) 5 000X, (b) 10 000X, (c) 50 000X ve (d) 50 000X büyütmede SEM fotoğraflarında, BN kaplamasının, SiC üzerinde oluşturulduğu tespit edildi. Resim 9.6 (a)’da gözüktüğü gibi SiC tozlarının tümü, çoğu t-BN bir kısmı da h-BN olmak üzere, tamamen BN ile kaplanmıştır. Resim 9.6 (b), Resim 9.6 (c) ve Resim 9.6 (d)’nin gösterdiği üzere, bu kaplamalar farklı türlerde gerçekleşmiştir. Yoğun olarak elde edilen pulsu (*flake*) yapı ve bal peteği (*honeycomb*) yapı t-BN’nin yanı sıra h-BN’nin de varlığını ortaya koymaktadır [52].

Önceden tartışılan XRD, FTIR ve EDX sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde, SiCBN5 numaralı numuneye ait SEM sonuçları da bu numunenin en iyi kaplanmış numune olduğunu göstermektedir.

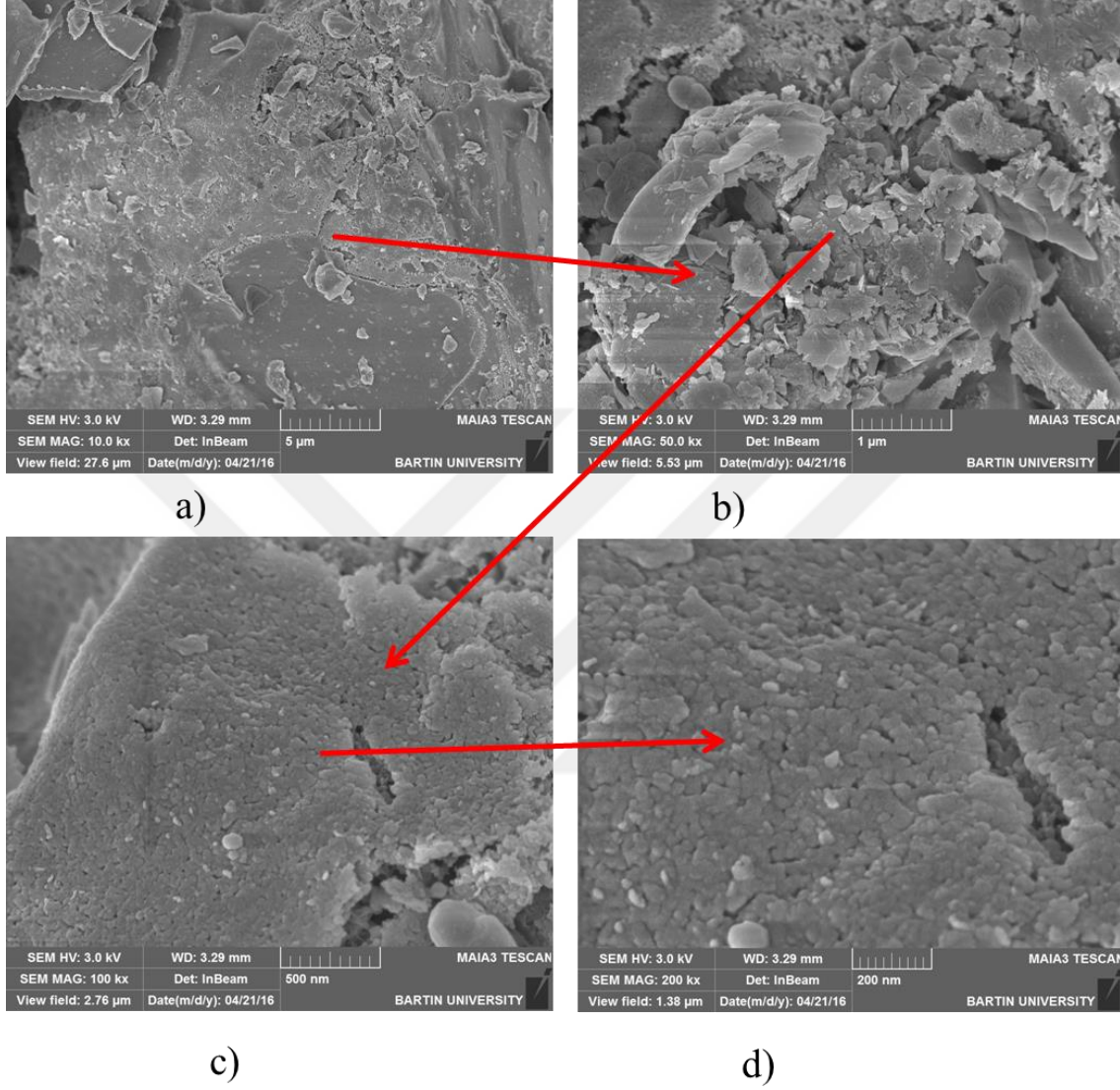


Resim 9.6. SiCBN5 numaralı numuneye ait SEM fotoğrafları

9.4.6. SiCBN6

Resim 9.7’de SiCBN6 numaralı numunenin (a) 10 000X, (b) 50 000X, (c) 100 000X ve (d) 200 000X büyütmede SEM fotoğraflarında, BN kaplamasının, SiC üzerinde oluşturulduğu tespit edildi. SiC’nin farklı yerlerinde farklı tür kaplamalar tespit edilmiştir. En belirgin olan kaplama türü çakıl taşı-benzeri (*pebble-like*) kaplamadır. Kaplamanın SiC üzerinde

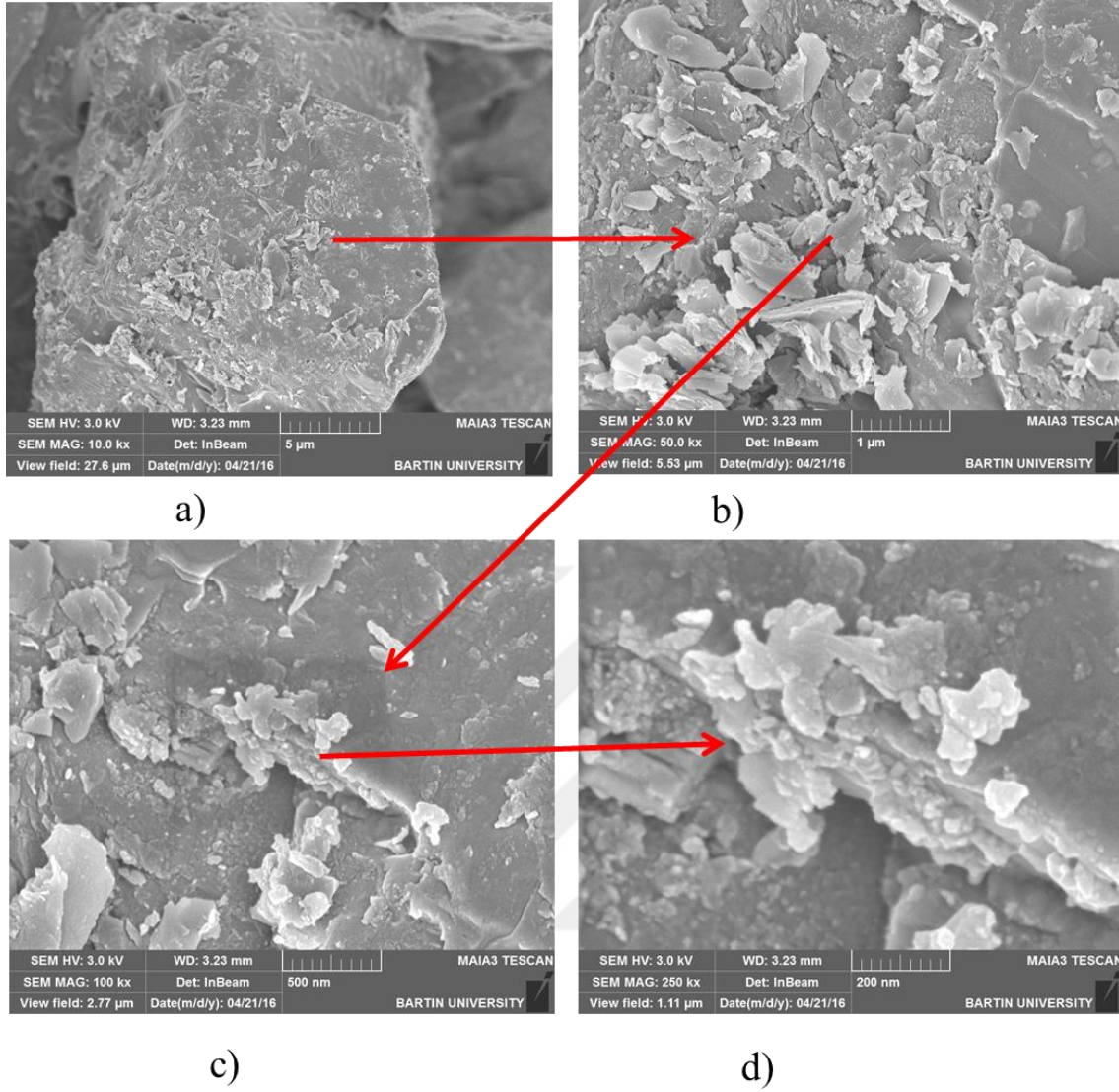
gevşek (*loose*) olduğu, bazı yerlerde devamlı olduğu bazı yerlerde ise kesintiye uğradığı görülmektedir [90].



Resim 9.7. SiCBN6 numaralı numuneye ait SEM fotoğrafları

9.4.7. SiCBN7

Resim 9.8’de SiCBN7 numaralı numunenin (a) 10 000X, (b) 50 000X, (c) 100 000X ve (d) 250 000X büyütmede SEM fotoğraflarında BN kaplamalarda hem normal hem de anormal tane büyümeleri izlenebilir. Farklı büyütme oranlarındaki fotoğraflarda 50 000X büyütmede bu durum net olarak görülmektedir [49].



Resim 9.8. SiCBN7 numaralı numuneye ait SEM fotoğrafları

9.5. Direnç Ölçüm Sonuçları

Farklı reaksiyon sürelerinde, farklı borik asit/üre kütle oranlarında ve farklı sıcaklıklarda KBB yöntemiyle SiC matrisinde BN kaplaması yapılan ürünlerin iletkenlikleri hakkında bilgi edinmek için yarı iletkenlik deneyleri Bilkent Üniversitesi UNAM laboratuvarında iki nokta prob yöntemiyle gerçekleştirildi. Aşağıda numunelere ait sonuçlar verildi.

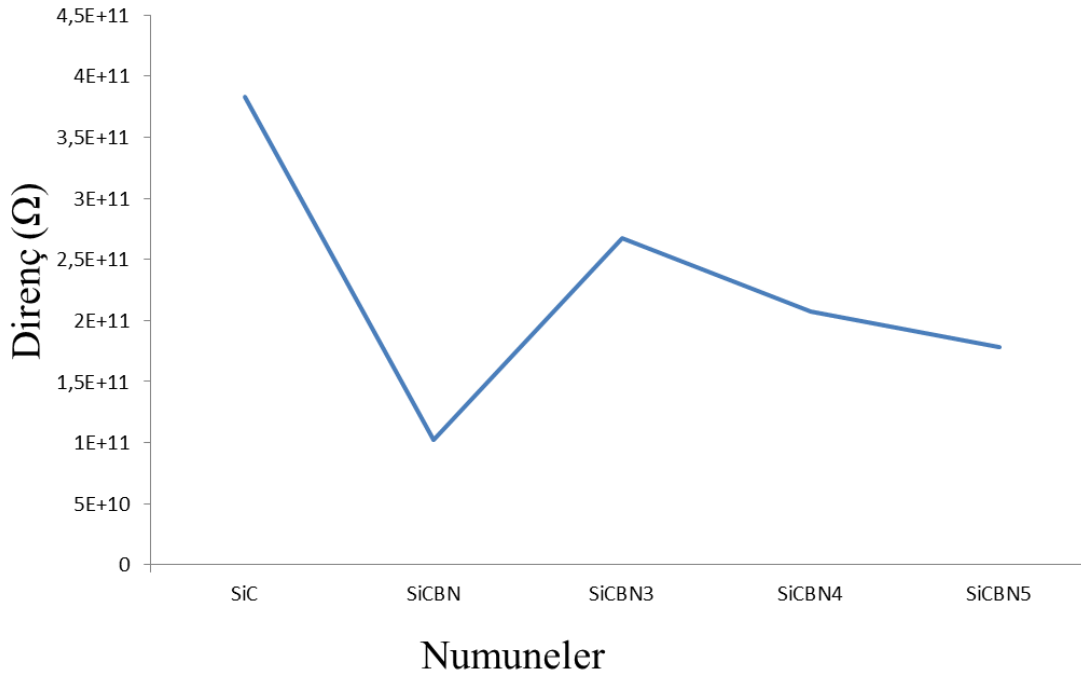
Saf SiC, SiCBN2, SiCBN3, SiCBN4 ve SiCBN5 numaralı numunelerden alınan elektriksel direnç ve öz direnç IEC 672-1 sınıfında olmak üzere sonuçları Çizelge 9.1’de verildi. Çizelgeden görüleceği üzere en yüksek direnç saf SiC’de bulundu. Bunun sebebi

sinterleme sırasında oluşan gözeneklilik olarak açıklanabilir. Gözenek içeren numunelerde iletkenlik değerleri yarı iletkenlik sınırında elde edildi.

Çizelge 9.1. Numunelerin direnç, öz direnç ve iletkenlik değerleri

Numuneler	SiC	SiCBN2	SiCBN3	SiCBN4	SiCBN5
Direnç (Ω)	$3,82 \times 10^{11}$	$1,02 \times 10^{11}$	$2,67 \times 10^{11}$	$2,07 \times 10^{11}$	$1,77 \times 10^{11}$
Özdirenç ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$11,52 \times 10^{11}$	$3,07 \times 10^{11}$	$6,67 \times 10^{11}$	$6,23 \times 10^{11}$	$5,32 \times 10^{11}$
İletkenlik (S/cm)	$0,08 \times 10^{-11}$	$0,32 \times 10^{-11}$	$0,14 \times 10^{-11}$	$0,16 \times 10^{-11}$	$0,18 \times 10^{-11}$

Şekil 9.17’de KBB yöntemiyle BN kaplanmış numunelerin elde edilen direnç değerleri grafik halinde verildi. Numunelerin direnç değerleri birbirine yakın olarak bulunması ise SiC ve BN’nin elektriksel özelliklerinin benzerliği ile açıklanabilir [53]. Numunelerin direnç değerlerinin beklenenden yüksek çıkmasının sebebi, SiC tozları üzerindeki BN kaplama miktarından çok presleme ve sinterleme sonrası oluşan numunelerin gözenekli yapısı ile ilgilidir. Gözenekli yapının %15 civarında olması, yüksek sıcaklıklarda bile direnç değerlerinin 10^2 kat artmasına sebep olmaktadır [91].



Şekil 9.17. KBB yöntemiyle BN kaplanmış numunelerin direnç değerleri

10. SONUÇ VE ÖNERİLER

10.1. Sonuç

Bu çalışmada KBB yöntemi kullanılarak farklı reaksiyon sürelerinde (2-2,5-3 saat), farklı bor asit/üre kütle oranlarında (1/1, 1/3, 2/3, 4/3) ve farklı sıcaklıklarda (900-1500 °C) SiC'nin t-BN ve h-BN kaplanması gerçekleştirilmiştir. Kaplanan numunelerin kimyasal, yapısal ve fiziksel özellikleri XRD, FTIR, EDX, SEM analizleri ve direnç ölçümleri ile belirlenmiştir.

SiC matrisinde borik asit/üre kütle oranı 1/1 ve 1/3 BN kaplama şartlarında azot ortamının sürekliliği halinde (1000 °C ve 1100 °C'de) 3 saatlik sürenin nanometre düzeyindeki kaplamalarda yeterli olduğu ve oluşturulan BN yapısının t-BN ile h-BN olabileceği tespit edildi.

Hedeflenen SiC matrisinde t-BN ve h-BN yapıları oluşumunun azot gazı sürekliliğinde ve düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesiyle orijinallik elde edilmiş olup yarı iletkenlik sonuçları ileri teknoloji ürünlerinde kullanılabilecektir.

10.2. Öneriler

Bu tezde yapılan işlemleri takip edecek yeni çalışmalar için öneriler aşağıda sıralanmıştır:

- Sulu karışım ile yapılacak çalışmalarda en az 1500 °C sıcaklık ve su miktarının düşük tutulması önerilmektedir.
- Toz borik asit ve üre karışımı ile yapılacak kaplamalarda, elde edilmek istenilen yoğun ürün h-BN ise 1500 °C ve üzerinde çalışılmalıdır.
- SiC tozları ile daha sıkı bir yapı elde etmek için, 2000 °C'de sinterleme yardımcıları kullanılabilir.
- Azot kaynağı olarak N_2-NH_3 ve N_2-H_2 gibi gaz karışımları veya diboran kullanılarak kaplama yapısı ve etkisi araştırılabilir.
- Sinterlenen numunelerin yoğunluğu araştırılabilir.
- Reaksiyon modellemesi yapılarak daha ekonomik şartlarda çalışılabilir.
- Kaplama kalınlığı ölçümü için nano boyutta araştırma yapılabilir.



KAYNAKLAR

1. Posl, K. ve ebi, H. (2001). zel Bor Kimyasalları ve Bor Dnyasındaki Geliřmeler. *Madencilik Blteni*, 62, 25-28.
2. Gromov, A. and Chuchlomina, L. N. (2015). *Nitride Ceramics: Combustion Synthesis, Properties and Applications*. Germany: Wiley CVH, 49-53.
3. Meller, A. (1991). B Boron Compounds. In Faust, J. and Niedenzu, K. (Eds.), *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*. Berlin: Springer, 1-264.
4. Toyofuku, N., Yamasaki, N., Kodera, Y., Ohyanagi, M. and Munir, Z. A. (2009). Turbostratic Boron Nitride Consolidated by SPS. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 117(2), 189-193.
5. Lian, J., Kim, T., Liu, X., Ma, J. and Zheng, W. (2009). Ionothermal Synthesis of Turbostratic Boron Nitride Nanoflakes at Low Temperature. *Journal of Physical Chemistry*, 113 (21), 9135-9140.
6. Berger, L. (1996). *Semiconductor Materials* (First Edition). London: CRC Press, 1,15.
7. Yacobi, B. G. (2003). *Semiconductor Materials: An Introduction to Basic Principles* (First edition). New York: Kluwer Academic Publishers, 1.
8. Oda, O. (2012). *Compound Semiconductor Bulk Materials and Characterization* (First edition). Singapur: World Scientific Publishing Company, 2.
9. Orton, J. W. (2009). *The Story of Semiconductors* (First edition). New York: Oxford University Press, 13.
10. Aksay, S. (1998). Fizik – Molekller ve Katılar., K. ztař. (Editr). *İlkğretim ğretmenliği Lisans Tamamlama Programı*. Eskiřehir: Anadolu niversitesi Yayınları, 76-87.
11. Neamen, D. A. (2011). *Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles* (Fourth edition). Columbus: McGraw-Hill, 62.
12. Ebbing, D. D. and Gammon, S. D. (2009). *General Chemistry* (Nineth edition). Boston: Houghton Mifflin Company, 95, 99.
13. Kordina, O. and Sadow, S. E. (2004). Silicon Carbide Overview. In Sadow, S. E. and Agarwal, A. (Eds.), *Advanced in Silicon Carbide Processing and Applications*. Norwood, MA: Artec House, 1-28.
14. Bechstedt, F., Furthmller, J., Grossner, U. and Raffy, C. (2004). Zero- and Two-Dimensional Native Defects. In Choyke, W. J., Matsunami, H. and Pensl, G. (Eds.), *Silicon Carbide Recent Major Advances*. Berlin: Springer, 3-26.

15. Melinon, P. (2011). SiC Cage Like Based Materials. In Mukherjee. M. (Ed.), *Silicon Carbide: Materials, Processing and Applications in Electronic Devices*. Croatia: In Tech, 23-52.
16. Rashid, A. H. (Editor). (2004). *Properties and Characteristics of Silicon Carbide*, Texas: Poco Graphite, 1-19.
17. Dhanaraj, G., Raghothamachar, B. and Dudley, M. (2010). Growth and Characterization of Silicon Carbide Crystals. In Dhanaraj, G., Byrappa K., Prasad V. and Dudley M. (Eds.), *Handbook of Crystal Growth*. Berlin: Springer, 797-820.
18. Harris, G. L. (1995). Basic Physical Properties. In Harris, G. L. (Ed.), *Properties of Silicon Carbide*. London: the Institution of Electrical Engineers, 1-12.
19. Nishitani, S. R., Togase, K., Yamamoto, Y., Fujiwara, H. and Kaneko, T. (2011). Metastable Solvent Epitaxy of SiC, the Other Diamond Synthetics. In Mukherjee. M. (Ed.), *Silicon Carbide: Materials, Processing and Applications in Electronic Devices*. Croatia: In Tech, 53-68.
20. Freitas Jr., J. A. (1995). Photoluminescence Spectra of SiC Polytypes. In Harris, G. L. (Ed.), *Properties of Silicon Carbide*. London: the Institution of Electrical Engineers, 29-41.
21. Kelner, G. and Shur, M. (1995). Overview of SiC Devices. In Harris, G. L. (Ed.), *Properties of Silicon Carbide*. London: the Institution of Electrical Engineers, 235-237.
22. Masri, P. (2002). Silicon Carbide and Silicon Carbide-Based Structures: The Physics of Epitaxy. *Surface Science Reports*, 48, 1-51.
23. Han, W.-Q. (2008). *Anisotropic Hexagonal Boron Nitride Nanomaterials - Synthesis and Applications*. New York: Brookhaven National Laboratory, 1.
24. Chubarov, M. (2015). *Chemical Vapor Deposition of sp^2 Hybridised Boron Nitride*. Sweden: Linköping University, 3-4.
25. Watanabe, K., Taniguchi, T., Miya, K., Sato, Y., Nakamura, K., Niiyama, T. And Taniguchi, M. (2011). Hexagonal Boron Nitride as a New Ultraviolet Luminescent Material and its Application- Fluorescence Properties of hBN Single-Crystal Powder. *Diamond and Related Materials*, 20 (5-6), 849-852.
26. Petrescu, M. I. and Balint, M. G. (2007). Structure and Properties Modification in Boron Nitride. Part1: Direct Polymorphic Transformation Mechanism. *UPB Scientific Bulletin*, 69 (1), 35-42.
27. Warne, T. E. (2011). *Synthesis, Properties and Mineralogy of Important Inorganic Materials* (First Edition). West Sussex: John Wiley & Sons, 68-78.
28. Lam, P. K. (1999, July). *Phase Diagram, Cluster Stability, and Growth Mechanism of Boron Nitride*. Paper presented at International Conference on High Pressure Science

and Technology, Honolulu, Hawaii.

29. Lipp, A., Schwetz, K. A. and Hunold, K. (1988). Hexagonal Boron Nitride: Fabrication, Properties and Applications. *Journal of European Ceramic Society*, 5 (1), 3-9.
30. Funahashi, T., Koitabashi, T., Uchimura, R., Koshida, T., Yoshida, A. and Ogasawara, T. (1992). Development and Application of High-Purity Hexagonal Boron Nitride (h-BN) Powder. *Kawasaki Steel Giho*, 24 (2), 135-141.
31. Brozek, V. and Hubacek, M. (1992). A Contribution to the Crystallochemistry of Boron Nitride. *Journal of Solid State Chemistry*, 100 (1), 120-129.
32. Solozhenko, V. L. and Solozhenko, E. G. (2001). Equation of State of Turbostratic Boron Nitride. *High Pressure Research*, 21 (2), 115-120.
33. Creighton, J. R. and Ho, P. (2001). Introduction to Chemical Vapor Deposition (CVD). In Park, J. H. and Sudarshan, T. S. (Eds.), *Chemical Vapor Deposition*, United States of America: ASM International, 1-22.
34. Besmann, T. M., Stinton, D. P. and Lowden R. A. (1988). Chemical Vapor Deposition Techniques. *Cambridge University Press*, 13 (11), 45-51.
35. Pierson, H. O. (1999). *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) Principles, Technology, and Applications* (Second edition). New York: William Andrew Publishing, 25-29.
36. Choy, L. K. (2003). Chemical Vapor Deposition of Coatings. *Progress in Materials Science*, 48 (2), 57-170.
37. Waseda, Y., Matsubara, E. and Shinoda, K. (2011). X-Ray Diffraction Crystallography (First edition). Berlin: Springer – Verlag, 3
38. Suryanarayana, C. and Norton M. G. (1998). *X-Ray Diffraction a Practical Approach* (First edition). Norwood: Artech House Telecommunications, 50-52, 63-72
39. Thermo Nicolet Corporation. (2001). *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Wisconsin: A Thermo Electron Business, 1-7.
40. Stokes, D. J. (2008). *Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)* (First edition). West Sussex: John Wiley and Sons, 1-46.
41. Singh, Y. (2013). Electrical Resistivity Measurements: A Review. *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, 22, 745-756.
42. Schoder, D. K. (2006). *Semiconductor Material and Device Characterization* (Third edition). New Jersey: John Wiley and Sons, 2.

43. Chen, L., Ye, H., Gogotsi, Y. and McNallan, M. J. (2003). Carbothermal Synthesis of Boron Nitride Coatings on Silicon Carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 86 (11), 1830-1837.
44. Zhang, G. J., Beppu, Y. and Ohji, T. (2001). Reaction Mechanism and Microstructure Development of Strain Tolerant In Situ SiC-BN Composites. *Acta Materialia*, 49 (1), 77-82.
45. Shen, Z. X., Ge, M., Chen, M.W. and Zhang, W. G. (2012). Preparation of a Novel BN/SiC Composite Porous Structure. *Ceramic International*, 38 (7), 6053-6057.
46. Ye, F., Zhang, L., Yin, X. and Cheng, L. (2013). The Improvement of Wave-Absorbing Ability of Silicon Carbide Fibers by Depositing Boron Nitride Coating. *Applied Surface Science*, 270 (1), 611-616.
47. Ding, D., Zhou, W., Luo, F., Chen, M. and Shu, D. (2012). Dip-Coating of Boron Nitride Interphase and its Effects on Mechanical Properties of SiCf/SiC Composites. *Materials Science and Engineering: A*, 543, 1-5.
48. Tang, C. and Bando, Y. (2003). Effects of BN Coating on Oxidation Resistance and Field Emission of SiC Nanowires. *Applied Physics Letters*, 83 (4), 659-661.
49. Wang, X., Qiao, G. and Jin, Z. (2004). Fabrication of Machinable Silicon Carbide-Boron Nitride Ceramic Nanocomposites. *Journal of the American Ceramic Society*, 87 (4), 565-570.
50. Wang, X., Qiao, G. and Jin, Z. (2004). Preparation of SiC/BN Nanocomposite Powders by Chemical Processing. *Materials Letters*, 58 (9), 1419-1423.
51. Sahu, S., Kavecky, S., Illesova, L., Madejova, J., Bertoti, I. and Szepvölgyi, J. (1998). Formation of Boron Nitride Thin Films on β -Si₃N₄ Whiskers and α -SiC Platelets by Dip-Coating. *Journal of European Ceramic Society*, 18 (8), 1037-1043.
52. Zhang, G. J. and Ohji, T. (2001). In Situ Reaction Synthesis of Silicon Carbide-Boron Nitride Composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 84 (7), 1475-1479.
53. Liu, H. and Tian, H. (2012). Mechanical and Microwave Dielectric Properties of SiCf/SiC Composites with BN Interphase Prepared by Dip-Coating Process. *Journal of European Ceramic Society*, 32 (10), 2502-2512.
54. Tang, C. C., Bando, Y., Sato, T., Kurashima, K., Ding, X. X., Gan, Z. W. and Qi, S. R. (2002). SiC and its Bicrystalline Nanowires with Uniform BN Coatings. *Applied Physics Letters*, 80 (24), 4641-4643.
55. Runyan, J., Gerhardt, R. A. and Ruh, R. (2001). Electrical properties of Boron Nitride Matrix Composites: I, Analysis of McLachlan Equation and Modelling of the Conductivity Boron Nitride-Boron Carbide and Boron Nitride-Silicon Carbide Composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 84 (7), 1490-1496.

56. Gomathi, A. and Roa, C. N. R. (2006). Nanostructures of Binary Nitrides, BN, TiN, and NbN, Prepared by the Urea-Route. *Materials Research Bulletin*, 41 (5), 941-947.
57. Gomathi, A., Harika M. R. and Roa, C. N. R. (2008). Urea Route to Coat Inorganic Nanowires, Carbon Fibers and Nanotubes by Boron Nitride. *Materials Science and Engineering: A*, 476 (1-2), 29-33.
58. Nag, A., Raidongia, K., Hembram, K. P. S. S., Datta, R., Waghmare, U. V. and Roa, C. N. R. (2010). Graphene Analogues of BN: Novel Synthesis and Properties. *American Chemical Society*, 4 (3), 1539-1544.
59. Paciorek, K. J. L., Masuda, S. R., Kratzer, R. H. and Schmidt, W. R. (1991). Processible Precursor for Boron Nitride Coatings and Matrices. *Chemistry of Materials*, 3 (1), 88-91.
60. Thomas Jr., J., Weston, N. E. and O'Connor, T. E. (1963). Turbostratic Boron Nitride, Thermal Transformation to Ordered-Layer-Lattice Boron Nitride. *Journal of the American Ceramic Society*, 84 (24), 4619-4622.
61. Çamurlu, H. E. (2011). Effect of Na_2CO_3 on Hexagonal Boron Nitride Prepared from Urea and Boric Acid. *Ceramic International*, 37 (6), 1993-1999.
62. Sugino, T., Tai, T. and Etou, Y. (2001). Synthesis of Boron Nitride Film with Low Dielectric Constant for its Application to Silicon Ultralarge Scale Integrated Semiconductors. *Diamond and Related Materials*, 10 (3-7), 1375-1379.
63. Ismach, A., Chou, H., Ferrer, D. A., Wu, Y., McDonnel, S., Floresca, H. C., Covacevich, A., Pope, C., Piner, R., Kim, M. J., Wallace, R. M., Colombo, L. and Ruoff, R. S. (2012). Toward the Controlled Synthesis of Hexagonal Boron Nitride Films. *American Chemical Society Nano*, 6 (7), 6378-6385.
64. Beck, J. S., Albani, C. R., McGhie, A. R., Rothman, J. B. and Sneddon, L. G. (1989). Dibromoborane Dimethyl Sulfide: A Simple Molecular Precursor for the Formation of Bulk Powders and Fiber Coatings of Boron Nitride. *Chemistry of Materials*, 1 (4), 433-438.
65. Rand, M. J. and Roberts, J. F. (1968). Preparation and Properties of Thin Film Boron Nitride. *Journal of the Electrochemical Society*, 115 (4), 423-429.
66. Zhi, C., Bando, Y., Tan, C. and Golberg, D. (2005). Effective Precursor for High Yield Synthesis of Pure BN Nanotubes. *Solid State Communications*, 135 (1-2), 67-70.
67. Lii, D. F., Huang, J. L., Tsui, L. J. and Lee, S. M. (2002). Formation of BN Films on Carbon Fiber by Dip-Coating. *Surface and Coatings Technology*, 150 (2-3), 269-276.
68. Kusunose, T., Kim, Y. H., Sekino, T., Matsumoto, T., Tanaka, N., Nakayama, T. and Niihara, K. (2005). Fabrication of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BN}$ Nanocomposites by Chemical Processing and their Mechanical Properties. *Journal of Materials Research*, 20 (1), 183-190.

69. Masui, T., Hamada, R., Adachi, G., Sakata, T. and Mori, H. (2002). New Method to Synthesis BN-Coated Cerium Oxide Using Condensation of Boric Acid and 2,2'-iminodiethanol. *Journal of Alloys and Compounds*, 344 (1-2), 148-151.
70. Das, M., Basu, A. K., Ghatak, S. and Joshi, A. G. (2009). Carbothermal Synthesis of Boron Nitride Coating on PAN Carbon Fiber. *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (10), 2129-2134.
71. Das, M., Ghosh J. and Basu, A. K. (2010). Effect of Activation on Boron Nitride Coating on Carbon Fiber. 36 (8), *Ceramics International*, 2511-2514.
72. Shetty, R. and Wilcox, W. R. (1995). Boron Nitride Coating on Fused Silica Ampoules for Semiconductor Crystal Growth. *Journal of Crystal Growth*, 153 (3-4), 97-102.
73. Shi, Y., Hamsen, C., Jia, X., Kim, K. K., Reina, A., Hofmann, M., Hsu, A. L., Zhang, K., Li, H., Juang, Z. H., Dresselhaus, M. S., Li, L. J. and Kong, J. (2010). Synthesis of Few-Layer Hexagonal Boron Nitride Thin Film by Chemical Vapor Depositon. *Nano Letters*, 10 (10), 4134-4139.
74. Chen, Y. J., Chi, B., Mahon, D. C. and Chen, Y. (2006). An Effective Approach to Grow Boron Nitride Nanowires Directly on Stainless-Steel Substrate. *Nanotechnology*, 17 (12), 2942-2949.
75. Termoss, H., Toury, B., Pavan, S., Brioude, A., Bernard, S., Cornu, D., Valette, S., Benayoun, S. and Miele, P. (2009). Preparation of Boron Nitride-Based Coatings on Metallic Substrate via Infrared Irradiation of Dip-Coated Polyboranzylene. *Journal of Materials Chemistry*, 19, 2671-2674.
76. Zheng, Y. and Wang, S. (2012). The Effect of SiO₂-Doped Boron Nitride Multiple Coatings on Mechanical Properties of Quartz Fibers. *Applied Surface Science*, 258 (7), 2901-2905.
77. Myers, J.E. (1917). Boric Anhydride and its Hydrates. *Journal of the Chemical Society*, 111, 172-179.
78. Atkins P. and Paula, D. (2006). *Atkin's Physical Chemistry* (Eighth edition). New York: W. H. Freeman and Company, 13, 144.
79. Kostic, Z. G., Stefanovic, P. L., Pavlovic, P. B., Cvetivonic, D. B. and Sikmanovic, S. (2000). Optimal Plasma Process Routes for Boron Nitride (BN) Powder Production from Boric Acid (H₃BO₃). *Ceramics International*, 26 (2), 165-170.
80. Çengel, Y. A., Boles, M. A. (2011). *Termodinamik - Mühendislik Yaklaşımıyla* (Birinci Baskı). İzmir: Güven Kitabevi, 894.
81. Wagman, D. D., Evans, W. H., Parker, V. B., Schumm, R. H., Halow, I., Bailey, S. M., Churley, K. L. and Nuttal, R. L. (1982). The NBS Table of Chemical Thermodynamics Properties Selected Values for Inorganic and C₁ and C₂ Organic Substances in SI Units.

Journal of Physical and Chemical Reference Data, 11 (2), 1-380.

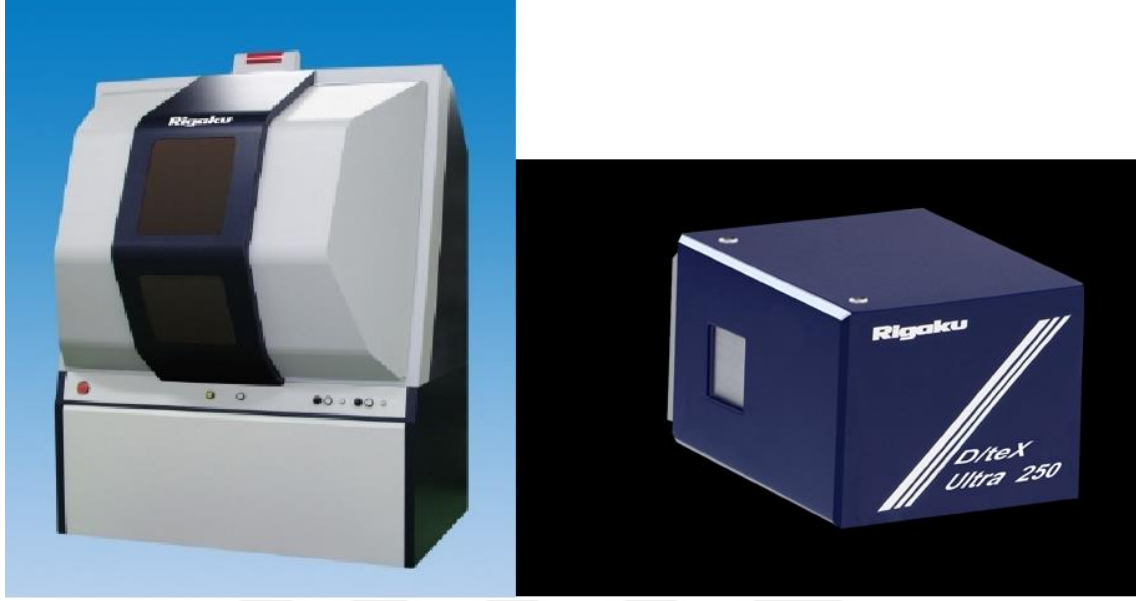
82. Kobayashi, Y., Hibino, H., Nakamura, T., Akasaka, T., Makimoto, T. and Matsumoto, N. (2007). Boron Nitride Thin Films Grown on Graphitized 6H-SiC Substrates by Metallorganic Vapor Phase Epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46 (4), 2554-2557.
83. Jiang, F., Li, R., Cai, J., Xu, W., Cao, A., Chen, D., Zhang, X., Wang, C. and Shu, C. (2015). Ultrasmall Pd/Au Bimetallic Nanocrystals Embedded in Hydrogen-Bonding Supramolecular Structures: Facile Synthesis and Super Catalytic Activities in the Reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (48), 19433-19438.
84. Lopez-Alvarez, M., Serra, J., Carlos, A. and Gonzales, P. (2011). Marine Based Carbon and Silicon Carbide Scaffolds with Patterned Surface for Tissue Engineering Applications. In Sikalidis, C. (Ed.), *Advanced in Ceramics – Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment*. Croatia: In Tech, 433-452.
85. Qui, J., Zhang, G., Sun, R. and Wong, C. (2012, December). *Preparation and Performance Research on Si₃N₄@SiO₂/PI Nanocomposite*. Paper presented at Fourteenth International Conference on Electronic Materials and Packaging (EMAP), Lantau Island, Hong Kong.
86. Niu, Y., Zhang, X., Zhao, J., Tian, Y., Li, Y. and Yan, X. (2014). Preparation, Characterization and Properties of Amine-Functionalized Silicon Carbide/Polyimide Composite Films. *Royal Society of Chemistry Advances*, 4 (54), 28456-28462.
87. Li, J. S., Zhang, C. R. and Li, B. (2011). Preparation and Characterization of Boron Nitride Coatings on Carbon Fibers from Borazine by Chemical Vapor Deposition. *Applied Surface Science*, 257 (17), 2752-2757.
88. Kim, K. H., Chae, J. H., Kim, D. K., Shim, K. B. and Lee, B. H. (2007). Methanol Washing Effects on Spark Plasma Sintering Behavior and Mechanical Properties of B₄C Ceramics. *Journal of Ceramic Processing Research*, 8 (4), 238-242.
89. Arslan, K. (2015). *Düşük Sıcaklıklarda Bor Nitrit Nanotüp Sentezi*, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
90. Lin, L., Li, Z., Zheng, Y. and Wei, K. (2009). Synthesis and Application in the CO Oxidation Conversion Reaction of Hexagonal Boron Nitride with High Surface Area. *Journal of the American Ceramic Society*, 92 (6), 1347-1349.
91. Zulfequar, M. and Kumar, A. (1986). Effect of Porosity on Electrical Conductivity of Hot Pressed AlN Ceramic. *Revue De Physique Appliquee*, 21 (9), 525-529.





EKLER

EK-1. Karakterizasyon çalışmalarında kullanılan cihazlar



Resim 1.1. Rigaku marka Smartlab model XRD cihazı



Resim 1.2. JASCO marka FT/IR-480 plus model FTIR cihazı

EK - 1. (devam) Karakterizasyon çalışmalarında kullanılan cihazlar



Resim 1.3. Tescan marka MAIA3 XMU model SEM cihazı



Resim 1.4. Kiethley marka 4200 SCS model yarı iletken karakterizasyon cihazı

EK-2. Termodinamik hesaplamalar

Termodinamik hesaplamaların ayrıntıları aşağıdaki gibi yapılmıştır.

Birinci reaksiyon için denge sabiti;

$$K_1 = \left(\frac{P_T Y_{NH_3}}{P_{NH_3}^\circ} \right) \quad (2.1)$$

$$K_1 = \left(\frac{1 \times 10^{-5}}{1} \right) = 10^{-5}$$

İkinci reaksiyon için denge sabiti;

$$K_2 = \left(\frac{P_T Y_{H_2O}}{P_{H_2O}^\circ} \right)^3 \quad (2.2)$$

$$K_2 = \left(\frac{1 \times 10^{-5}}{1} \right)^3 = 10^{-15}$$

Üçüncü reaksiyonda bor oksit sıvı fazında olup diğer bileşenler tamamen gaz fazındadır.

$$K_3 = \left(\frac{P_T Y_{H_2O}}{P_{H_2O}^\circ} \right)^3 / \left(\frac{P_T Y_{NH_3}}{P_{NH_3}^\circ} \right)^2 \quad (2.3)$$

$$K_3 = \left(\frac{1 \times 10^{-5}}{1} \right)^3 / \left(\frac{1 \times 10^{-5}}{1} \right)^2$$

$$K_3 = \left(\frac{10^{-15}}{1} \right) / 10^{-10} = 10^{-5}$$

Denge sabitleri hesaplandıktan sonra her bir reaksiyon için standart Gibbs serbest enerjileri aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplandı.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2.4)$$

Birinci reaksiyon için;

EK-2. (devam) Termodinamik hesaplamalar

$$\Delta G^{\circ} = 54,5 - 473,14 * 10^{-3} * 129,7$$

$$\Delta G^{\circ} = -6,85 \text{ kJ/mol}$$

İkinci reaksiyon için;

$$\Delta G^{\circ} = 189,70 - 573,14 * 10^{-3} * 440,40$$

$$\Delta G^{\circ} = -62,71 \text{ kJ/mol}$$

Üçüncü reaksiyon için;

$$\Delta G^{\circ} = 137,10 - 1273,14 * 10^{-3} * 158,0$$

$$\Delta G^{\circ} = -64,05 \text{ kJ/mol}$$

Reaksiyonlar için 200 °C, 300 °C ve 1000 °C’de ΔG hesaplamaları aşağıdaki gibidir;

Birinci reaksiyon için;

$$\Delta G_{200^{\circ}\text{C}} = \Delta G^{\circ} + RT \ln K_1 \quad (2.5)$$

$$\Delta G_{200^{\circ}\text{C}} = -6,85 + 8,314 * 10^{-3} * 473,15 * \ln 10^{-5} = -52,12 \text{ kJ/mol}$$

İkinci reaksiyon için;

$$\Delta G_{300^{\circ}\text{C}} = \Delta G^{\circ} + RT \ln K_2 \quad (2.6)$$

$$\Delta G_{300^{\circ}\text{C}} = -62,71 + 8,314 * 10^{-3} * 573,15 * \ln 10^{-15} = -227,25 \text{ kJ/mol}$$

Üçüncü reaksiyon için;

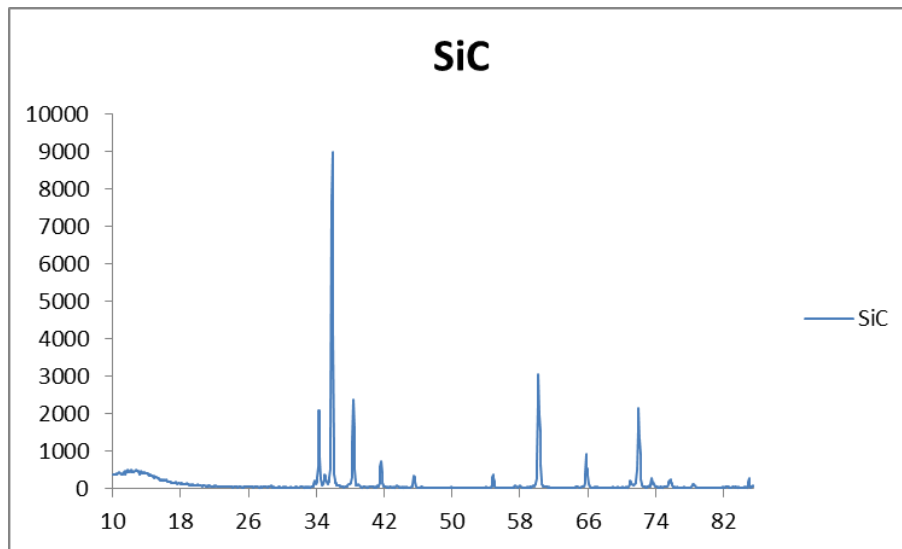
$$\Delta G_{1000^{\circ}\text{C}} = \Delta G^{\circ} + RT \ln K_3 \quad (2.7)$$

$$\Delta G_{1000^{\circ}\text{C}} = -64,05 + 8,314 * 10^{-3} * 1273,15 * \ln 10^{-5} = -185,89 \text{ kJ/mol}$$

EK-3. X-ışını kırınım verileri

Çizelge 3.1 SiC tozlarının XRD verileri

d_{002} (Å)	2θ	Şiddet
2,62	34,10	109,5
2,57	34,78	16
2,56	34,93	18
2,51	35,365	333
2,39	37,58	4,6
2,35	38,14	127,1
2,32	38,74	3,6
2,17	41,40	43,0
2,08	43,27	3,0
2,00	45,30	17,4
1,70	53,69	2,0
1,67	54,64	21,9
1,60	57,22	2,3
1,54	60,00	156,2
1,44	64,45	1,7
1,42	65,62	52,3
1,32	70,84	10,2
1,31	71,76	138,3
1,28	73,34	22,1
1,25	75,38	8,8
1,25	75,51	8,5
1,22	78,21	6,3
1,13	85,46	5,3
1,08	89,93	17,1



Şekil 2.1 SiC tozlarının X-ışını kırınım deseni

EK-3. (devam) X-ışını kırınım verileri

Çizelge 3.2 SiCBN1 numunesine ait XRD verileri

$d_{002} (\text{\AA})$	2θ	$\text{\textit{Şiddet}}$
3,32	26,80	3379
2,62	34,09	4220
2,57	34,77	996
2,51	35,61	9903
2,51	35,66	2411
2,35	38,13	4569
2,17	41,39	1524
2,00	45,29	661
1,67	54,62	865
1,54	59,92	3196
1,54	60,00	3198
1,42	65,61	2078
1,32	70,85	411
1,31	71,75	4768
1,28	73,34	776
1,25	75,50	591
1,22	78,25	360

Çizelge 3.3 SiCBN2 numunesine ait XRD verileri

$d_{002} (\text{\AA})$	2θ	$\text{\textit{Şiddet}}$
3,38	26,34	2504
2,67	33,47	266
2,63	33,98	3339
2,58	34,64	494
2,57	34,79	170
2,52	35,50	9046
2,39	37,47	89
2,36	38,01	3070
2,32	38,62	102
2,18	41,27	1107
2,00	45,18	690
1,68	54,51	649
1,54	59,82	2158
1,54	59,89	2434
1,42	65,51	1484
1,33	70,74	288
1,31	71,66	3434
1,29	73,24	556
1,25	75,40	440
1,22	78,09	150

EK-3. (devam) X-ışını kırınım verileri

Çizelge 3.4 SiCBN3 numunesine ait XRD verileri

$d_{002} (\text{\AA})$	2θ	$\text{\textit{Şiddet}}$
3,31	26,87	3148
2,62	34,10	4407
2,57	34,75	1030
2,51	35,62	12299
2,35	38,13	4463
2,17	41,39	1382
2,08	43,38	899
2,00	45,28	719
1,67	54,61	1018
1,54	59,92	2996
1,54	60,00	3452
1,42	65,61	2134
1,32	70,84	405
1,31	71,75	4635
1,28	73,34	683
1,25	75,39	549
1,13	85,44	622

Çizelge 3.5 SiCBN4 numunesine ait XRD verileri

$d_{002} (\text{\AA})$	2θ	$\text{\textit{Şiddet}}$
3,33	26,71	104,5
2,62	34,11	95,2
2,57	34,76	9,5
2,56	34,92	7,1
2,51	35,62	218
2,51	35,68	51
2,39	37,57	9,9
2,35	38,15	86,8
2,17	41,40	30,4
1,99	45,30	12,0
1,67	54,64	19,6
1,60	57,21	2,3
1,54	60,00	136,0
1,42	65,62	40,0
1,32	70,85	8,3
1,31	71,75	100,3
1,28	73,34	15,8
1,26	75,36	11,4
1,25	75,52	4,4
1,22	78,20	4,0

EK-3. (devam) X-ışını kırınım verileri

Çizelge 3.6 SiCBN5 numunesine ait XRD verileri

$d_{002} (\text{\AA})$	2θ	$\text{\textit{Şiddet}}$
3,55	25,00	1696
3,37	26,46	1920
2,62	34,09	4229
2,57	34,76	443
2,51	35,60	3383
2,51	35,65	7175
2,35	38,13	4020
2,17	41,39	1439
2,00	45,28	809
1,67	54,62	815
1,54	59,98	5315
1,42	65,61	1866
1,32	70,85	289
1,31	71,74	4151
1,28	73,33	797
1,25	75,51	542

Çizelge 3.7 SiCBN6 numunesine ait XRD verileri

$d_{002} (\text{\AA})$	2θ	$\text{\textit{Şiddet}}$
3,32	26,78	1429
2,62	34,14	4244
2,57	34,80	730
2,51	35,64	8679
2,51	35,70	4028
2,35	38,17	4450
2,17	41,43	1841
1,99	45,34	864
1,70	53,61	558
1,67	54,66	691
1,60	57,24	614
1,54	59,95	289
1,53	60,04	4118
1,42	65,65	2130
1,32	70,87	418
1,32	71,30	96
1,31	71,79	4841
1,28	73,37	950
1,25	75,54	709

EK-3. (devam) X-ışını kırınım verileri

Çizelge 3.8 SiCBN7 numunesine ait XRD verileri

$d_{002} (\text{\AA})$	2θ	$\text{\textit{Şiddet}}$
4,61	19,23	333
4,32	20,52	996
3,53	25,20	13970
2,62	34,15	4733
2,51	35,66	12850
2,51	35,72	4265
2,35	38,19	3990
2,17	41,55	1695
1,59	57,61	968
1,53	60,05	7160
1,42	65,66	1115
1,31	71,79	3714

Çizelge 3.9 Tüm numunelere ait d_{002} verileri

Numuneler	$d_{002} (\text{\AA})$
SiCBN1	3,32
SiCBN2	3,38
SiCBN3	3,31
SiCBN4	3,33
SiCBN5	3,55
SiCBN6	3,32
SiCBN7	3,53

EK-4. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi verileri

Çizelge 4.1 SiCBN1 numunesine ait FTIR verileri

<i>Bağ Yapısı</i>	<i>Dalgasayısı (cm⁻¹)</i>	<i>% Geçirgenlik</i>
B-N-B eğilme	779,10	5,76
B-N gerilme	1403,92	0,64
Si-N eğilme	462,83	11,90
Si-N gerilme	941,09	12,95
CO ₂	2352,73	15,41
N-H	---	---
H ₂ O	3424,96	6,01

Çizelge 4.2 SiCBN2 numunesine ait FTIR verileri

<i>Bağ Yapısı</i>	<i>Dalgasayısı (cm⁻¹)</i>	<i>% Geçirgenlik</i>
B-N-B eğilme	779,10	35,42
B-N gerilme	1388,5	19,10
Si-N eğilme	470,54	34,84
Si-N gerilme	941,09	45,70
CO ₂	2360,44	46,64
N-H	1619,91	30,06
H ₂ O	3417,24	12,67

Çizelge 4.3 SiCBN3 numunesine ait FTIR verileri

<i>Bağ Yapısı</i>	<i>Dalgasayısı (cm⁻¹)</i>	<i>% Geçirgenlik</i>
B-N-B eğilme	779,10	19,10
B-N gerilme	1403,92	3,20
Si-N eğilme	462,83	27,87
Si-N gerilme	933,37	36,12
CO ₂	2360,44	41,31
N-H	1612,20	25,21
H ₂ O	3417,24	12,58

Çizelge 4.4 SiCBN4 numunesine ait FTIR verileri

<i>Bağ Yapısı</i>	<i>Dalgasayısı (cm⁻¹)</i>	<i>% Geçirgenlik</i>
B-N-B eğilme	779,10	19,89
B-N gerilme	1396,21	2,42
Si-N eğilme	455,11	32,28
Si-N gerilme	941,09	37,17
CO ₂	2275,59	46,92
H ₂ O	3417,24	20,35

EK-4. (devam) Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi verileri

Çizelge 4.5 SiCBN5 numunesine ait FTIR verileri

<i>Bağ Yapısı</i>	<i>Dalgasayısı (cm⁻¹)</i>	<i>% Geçirgenlik</i>
B-N-B eğilme	802,24	16,46
B-N gerilme	1388,5	1,54
Si-N eğilme	462,83	26,71
Si-N gerilme	---	---
CO ₂	2275,59	36,07
N-H	---	---
H ₂ O	3417,24	16,07

Çizelge 4.6 SiCBN6 numunesine ait FTIR verileri

<i>Bağ Yapısı</i>	<i>Dalgasayısı (cm⁻¹)</i>	<i>% Geçirgenlik</i>
B-N-B eğilme	802,24	13,96
B-N gerilme	1388,5	3,45
Si-N eğilme	470,54	12,77
Si-N gerilme	---	---
CO ₂	2360,44	19,20
N-H	1619,91	13,95
H ₂ O	3417,24	3,81

Çizelge 4.7 SiCBN7 numunesine ait FTIR verileri

<i>Bağ Yapısı</i>	<i>Dalgasayısı (cm⁻¹)</i>	<i>% Geçirgenlik</i>
B-N-B eğilme	809,95	20,11
B-N gerilme	1388,5	9,21
Si-N eğilme	470,54	17,01
Si-N gerilme	---	---
CO ₂	2360,44	27,89
N-H	1619,91	20,38
H ₂ O	3417,24	8,45

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : SOYSAL, Kaan
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 25.10.1982, Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (546) 467 50 02
 Faks :
 e-mail : knsysl@yahoo.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü	Devam Ediyor
Yüksek lisans	Orta Doğu Teknik Üniversitesi /Fen Bilimleri Enstitüsü	2010
Lisans	Orta Doğu Teknik Üniversitesi /Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	2005
Lise	Yahya Kemal Beyatlı Lisesi	1999

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2008	Elektrik üretim A.Ş.	Metalurji ve Malzeme Müh.
2014-halen	Ankara Üniversitesi	Öğretim Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Soysal, K., Park, J., You, S.H., Shin, D.W., Bae, W.T. and Öztürk, A. (2011). Preparation and Photocatalytic Activity of Apetite-Precipitated TiO₂. *Journal of Ceramic Processing Research*, 12 (2), 176-182.

Murathan, H. B., Aksu, A., Soysal, K. and Murathan, A. (2015, 17-18 September). Semi-Conductor Properties of Solid-State Boron Nitride. Paper presented at the 4th Rostocker International Symposium, Baku.

Hobiler

Basketbol, Yol Bisikleti, Tenis, Müzik