



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



Sol-Jel yöntemiyle IGZO partiküllerin üretimi, peletlenmesi ve karakterizasyonu

Production, pelleting and characterization of IGZO particles by Sol-Gel method

Yazar(lar) (Author(s)): Serdar YILDIRIM

ORCID : 0000-0002-3730-3473

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article): Yıldırım S., “Sol-jel yöntemiyle IGZO partiküllerin üretimi, peletlenmesi ve karakterizasyonu”, *Politeknik Dergisi*, *(*) : *, (*).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.724867

Sol-Jel Yöntemiyle IGZO Partiküllerin Üretimi, Peletlenmesi ve Karakterizasyonu

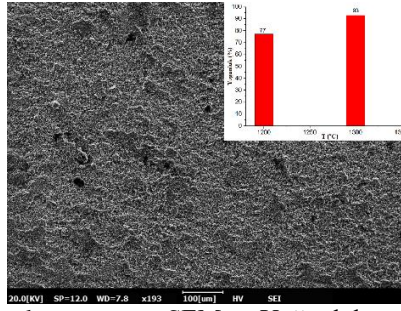
Production, Pelleting and Characterization of IGZO particles by Sol-Gel Method

Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ Sol-Jel yöntemiyle IGZO peletlerin üretimi / Production of IGZO pellets with Sol-Gel method
- ❖ 1250 °C de kalsine edilen IGZO partiküllerinin rombohedral faz yapısı başarılı şekilde elde edilmesi / Successful achievement of rombohedral phase structure of IGZO particles calcined at 1250 °C.
- ❖ 1300 °C de 12 saat sinterleme sonucu %90' in üzerinde kapalı yoğunluk oranları elde edilmesi / Bulk density rates of over 90% was achieved by sintering at 1300 °C for 12 hours.
- ❖ Magnetron ve RF saçırma yöntemlerine uygun hedeflerin elde edilmesi / Achieving targets suitable for magnetron and RF scattering methods
- ❖ Partikül boyutları 1 µm' den küçük IGZO tozların elde edilmesi / Obtaining IGZO powders with particle sizes less than 1 µm

Grafik Özet (Graphical Abstract)

Bu çalışmada sol-Jel yöntemi kullanılarak $InGaZnO_4$ partikülleri başarılı bir şekilde üretildi. Daha sonra %93 kapalı yoğunluk oranına sahip düşük gözenekli IGZO hedef malzemeler elde edildi. / In this study, $InGaZnO_4$ particles were successfully produced using the Sol-Gel method. Then, low porous IGZO target materials with 93% bulk density ratio were obtained.



Şekil. / IGZO hedef malzemelerin sinterleme sonrası SEM ve Yoğunluk oranları / **Figure.** SEM image and Density ratios of IGZO target materials after sintering

Amaç (Aim)

%90' in üzerinde kapalı yoğunluk oranına sahip hedef malzemelerin üretimi. / Production of target materials with a density of over 90% bulk density ratio.

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Sol-Jel yöntemiyle IGZO partiküllerinin üretimi ve CIP yöntemiyle şekillendirilmesi. / Production of IGZO particles with Sol-Gel method and shaping with CIP method.

Özgünlük (Originality)

Kompleks bir yapı olan IGZO malzemesi sol-jel yöntemiyle ilk kez partikül olarak üretilmiştir. / IGZO material, which is a complex structure, was produced as a particle for the first time by sol-gel method.

Bulgular (Findings)

XRD sonucun da başarılı bir şekilde rombohedral faz yapısına sahip $InGaZnO_4$ yapısı tespit edildi. Arşimet prensibiyle ölçülen yoğunluk oranları sonucu %90' in üzerinde kapalı yoğunluk oranı elde edildi. / $InGaZnO_4$ structure with a rombohedral phase structure was successfully detected in the XRD result. As a result of the density rates measured with the Archimedes principle, over 90% bulk density ratio was obtained.

Sonuç (Conclusion)

Başarılı bir şekilde elde edilen hedef malzemelerin magnetron saçırma ve darbeli lazer biriktirme gibi yöntemlerde ince film üretimi için kullanılabilme potansiyeline sahip olduğu söylenebilir. / It can be said that the target materials obtained successfully have the potential to be used for thin film production in methods such as magnetron scattering and pulsed laser deposition.

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazarı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan eder. / The author of this article declares that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

Sol-Jel Yöntemiyle IGZO Partiküllerin Üretimi, Peletlenmesi ve Karakterizasyonu

Araştırma Makalesi / Research Article

Serdar YILDIRIM*

Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü, İzmir, Türkiye
(Geliş/Received : 21.04.2020 ; Kabul/Accepted : 21.05.2020 ; Erken Görünüm/Early View : 21.05.2020)

ÖZ

Yüksek elektron mobilitesi, düşük eşik gerilimi ve kaplama sonrası şeffaf özellik gösteren İndiyum Galyum Çinko Oksit (InGaZnO_4 , IGZO) malzemesi ekran teknolojilerinde artan bir ivmeyle kullanılmaya başlamıştır. Bu çalışmada sol-jel yöntemi kullanılarak IGZO partikülleri başarılı bir şekilde üretildi. Sentezlenen tozlar 1100 ve 1250 °C 'de kalsine edildi. Benzer şekilde tozlardan üretilen peletlere farklı sinterleme sıcaklıklarında ısıl işlem uygulandı. Sentezlenen partiküllerin ve peletlerin yüzey morfolojisi ve partikül boyutu, kristal ve faz yapısı, kimyasal kompozisyonu ve termal davranışları sırasıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışınları kırınımı (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve Diferansiyel Termal Analiz-Termogravimetrik Analiz (DTA-TGA) cihazları ile gerçekleştirildi. Faz analizi sonucu tamamen kristalin InGaZnO_4 fazı elde edildi. 12 saat boyunca 1300 °C 'de sinterlenen IGZO peletlerin bağıl yoğunluğu, %93 olarak belirlenmiş olup, yüksek IGZO kristal yapısı ve büyük tane boyutu göstermiştir. Çalışmada geliştirilen IGZO partikülleri ve peletler elektronik cihazların uygulanmasında kullanılan yüksek kaliteli hedef malzemeler için potansiyele sahiptir.

Anahtar Kelimeler: IGZO, sol-jel, hedef malzeme, pelet.

Production, Pelleting and Characterization of IGZO particles by Sol-Gel Method

ABSTRACT

Indium Gallium Zinc Oxide (InGaZnO_4 , IGZO) material, which shows high electron mobility, low threshold voltage and transparent after coating, has been used with increasing acceleration in screen technologies. In this study, IGZO nanoparticles were successfully produced using the sol-gel method. The synthesized powders were calcined at 1100 and 1250 °C. Similarly, pellets produced from powders were heat treated at different sintering temperatures. Surface morphology and particle size, crystal and phase structure, chemical composition and thermal behavior of synthesized particles and pellets were carried out by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Differential Thermal Analysis-Thermogravimetric analysis (DTA-TGA), respectively. As a result of phase analysis, completely crystalline InGaZnO_4 phase was obtained. The relative density of IGZO pellets sintered at 1300 °C for 12 hours was 93% and it showed highly IGZO crystalline structure and the large. IGZO particles and pellets developed in my study have the potential for high-quality target materials used in the application of electronic devices.

Keywords: IGZO, sol-gel, sputter target, pellet.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Şeffaf yarı iletken oksitler, aktif matris elektroniği, ekranlar, sensör dizileri ve X-ışını detektörlerindeki geniş uygulama alanları nedeniyle çok fazla ilgi görmektedir [1-6]. Son zamanlarda, Sn-Zn-O (SZO), In-Zn-O (IZO) ve In-Ga-Zn-O (IGZO) gibi amorf oksit yarı iletkenler (AOY) amorf ve polikristalin silikon ince film transistör (a-Si:H ve poli-Si thin film transistor-TFT) teknolojilerinde karşılaşılan zorlukların üstesinden gelebildikleri için geniş alan düz panel ekran (flat panel display-FPD) endüstrisinde dikkate değer bir ilgi görmüştür [7,8].

Üretim sıcaklıkları ve ürün maliyeti düşük olmasına rağmen a-Si:H TFT'ler, zayıf alan etki mobilitesi ($<1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$) ve düşük akım özelliği nedeniyle önemli

dezavantajlara sahiptir [9]. Poli-Si, a-Si:H 'ninkinden çok daha yüksek bir elektron taşıyıcı mobilitesine ($>10 \text{ cm}^2/\text{V.s}$) sahiptir; bununla birlikte, işlem sıcaklıkları nispeten yüksektir ve poli-Si katmanındaki tane sınırlarını ortadan kaldırmak için karmaşık yeniden kristalleştirme yöntemleri TFT üretiminin maliyetini arttırabilir [10]. FPD ürünlerinde TFT için çekici aktif kanal malzemeleri olarak, AOY'ler yüksek doyumluk mobilitesi ($m_{\text{sat}} > 10 \text{ cm}^2/\text{V.s}$), düşük biriktirme sıcaklıkları, iyi film homojenliği ve geleneksel püskürtme işlemlerine uyumluluk gibi avantajlar sağlar [11-13].

Çeşitli AOY tipleri arasında, In_2O_3 , Ga_2O_3 ve ZnO oksit bileşenlerine dayanan IGZO, $>10-100 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ aralığında nispeten yüksek doyumluk mobilitesi nedeniyle özellikle ilgi çekmektedir [14]. IGZO görünür ışığa karşı saydamdır ve geleneksel amorf yarı iletkenlerden (örneğin amorf silikon) daha yüksek

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta: serdar.yildirim@deu.edu.tr

elektron hareketliliğine sahiptir ve daha yüksek anahtarlama hızı, daha iyi elektronik kararlılık, daha şeffaf ekranlar ve daha esnek elektronik yapılara sahiptir [15,16]. Bu özellikleri nedeniyle aktif matris likit kristal (AMLCD) ve aktif matris organik ışık yayan diyot (AMOLED) ekranlardaki uygulamaları için önemli ölçüde ticari ilgi uyandırmaktadır [17].

a-IGZO TFTler çeşitli ince film teknikleriyle üretilmektedir. Bunlar içinde en yaygın olanlar magnetron saçırma ve darbeli lazer biriktirme (PLD) yöntemleridir. Bu teknikler yüksek depolama oranı, geniş alan depolama için fizibilite, düşük depolama sıcaklığı ve yüksek film kalitesi nedeniyle etkin yöntemlerdir. Filmlerin birikimi için hedef malzeme (target) verimli üretimin en önemli anahtarıdır [18,19]. Bu yöntemlerde kaplanmak istenen malzeme hedef malzeme olarak sisteme yerleştirilir. Daha sonra bu malzeme üzerine uygulanan etki (Elektrik alan, frekans, vb.) ile birlikte malzeme koparılıp çeşitli altlıklar üzerine biriktirme işlemi gerçekleştirilir. Hedef malzemeler genellikle toz olarak üretilerek uygun şekillendirme yöntemiyle şekillendirilip elde edilen malzemelerdir.

İyi bilindiği gibi, saçırma hedef malzemelerinin sinterleme yoğunluğu, mikro-yapısal tekdüzelik, stokiyometri, tane boyutu ve elektriksel özellikleri, saçırma işlemi ve biriken ince filmlerin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir [20]. Chen ve arkadaşları sinterleme sıcaklığının Ti katkılı ZnO (TZO) seramik hedefi ve filmleri üzerindeki etkisini incelemiş ve 1300 °C' nin üzerinde sinterlenmiş hedeflerle püskürtülen filmlerin nispeten pürüzsüz ve daha büyük ortalama tane boyutuna sahip olduğunu bulmuştur [21]. Mei ve arkadaşları bir anti-yoğunlaşma sinterleme modeli ekleyerek $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ karışık tozlarının yoğunlaşma davranışını araştırmış ve ikincil soğuk izostatik presleme ve oksijen değişimiyle, hedeflerin yoğunluğunun etkili bir şekilde arttırdığını ve sinterlenmiş gövdelerde gözeneklerin sayısını ve boyutunu azalttığını bulmuştur [22]. Omata ve arkadaşları ITO hedefindeki SnO_2 'nin homojen olmayan dağılımının, saçırma sırasında nodül (siyah nokta) oluşumu oranını arttırdığını bildirmiştir [23].

Oksit seramik hedefin yoğunluğu ve mikro yapısı püskürtülmüş ince filmlerin kalitesini büyük ölçüde etkileyebilir. Yüksek kaliteli bir film elde etmek için yüksek kaliteli bir hedef gereklidir [24,25]. Magnetron saçırma kullanılarak hazırlanan filmler için saçırma hedefleri, saçırma verimliliğinde ve filmlerin özelliklerinde önemli bir rol oynar. Ayrıca, zayıf bir hedef kullanılırsa saçırma sırasında hedefin yüzeyinde nodüller oluşabilir. Örneğin, düşük yoğunluklu ve homojen olmayan bileşime sahip bir hedef, nodüllere kolayca neden olabilir, bu da hedefin hızlı bir şekilde bozulmasına ve film özelliklerinin kararsızlığına yol açar. Bu nedenle, kararlı film özelliklerine ulaşmak ve hedefin saçırma verimliliğini artırmak için saçırma hedefinin yüksek kalitesi gereklidir [26]. Genel olarak, In_2O_3 'ün [27] ayrışması ve yüksek sıcaklıkta sinterleme sırasında ZnO'nun [28,29] buharlaşması nedeniyle

yüksek yoğunluklu, tek fazlı ve homojen mikroyapı ile IGZO saçırma hedefine ulaşmak zordur.

Çeşitli çalışmalar, başta ITO seramik hedefleri olmak üzere farklı oksit saçırma hedeflerinin hazırlanmasını ve özelliklerini araştırmıştır. Ne yazık ki, IGZO seramik hedefleri ile ilgili çalışmalar nadirdir [30–32]. Lo ve arkadaşları katı hal sentezleme yöntemiyle toz üretimini gerçekleştirmiş ve basınçsız sinterleme kullanarak IGZO saçırma hedefi hazırlamıştır. Ayrıca sinterleme işlemi incelemiş ve optimize edilmiş sinterleme koşulları altında ürün için %93'lük bir yoğunluk elde etmişlerdir [33]. Jie Chen ve arkadaşları ise benzer çalışmada sinterleme etkisini incelemişler ve %99 yoğunluklu IGZO hedef malzemelerini üretmişlerdir [26]. Yang Liu ve arkadaşları oksit malzemelerinden yola çıkarak IGZO harçlarını oluşturmuş, sinterleme sıcaklıklarına göre faz değişimleri ve hedef malzemelerin yoğunluk oranlarını keşfetmişlerdir. 1400 °C sıcaklıkların üzerinde %90'ın üzerinde yoğunluk elde etmişlerdir [34]. Yang Liu bir başka çalışmada IGZO tozlarını hidrotermal sentez yöntemiyle üretmiş, hidrotermal sentezin ve pH etkisini nanoboyutlu tozlara etkisini incelemişler. 50 mm çapındaki peleti soğuk izostatik basınç (CIP) yöntemini kullanarak şekillendirmiş ve 1450 °C de sinterleme sonucunda göreceli yoğunluğu %99,5 civarında elde etmişlerdir [35].

Literatür incelendiğinde IGZO partikülleri genellikle katı hal sentez yöntemi, kimyasal çökeltme yöntemi ve hidrotermal yöntemleri ile üretilmiş fakat sol-jel üretim yöntemiyle üretim yapılmadığı keşfedilmiştir. Sol-jel yöntemi, karmaşık bileşik malzemelerdeki kimyasal bileşenlerin kolay kontrolü, geniş bir alanda yüksek homojenlik, kolay imalat ve düşük maliyet gibi çeşitli kolaylıklara sahiptir [36]. Bu çalışma kapsamında IGZO (InGaZnO_4) partikülleri sol-jel yöntemi kullanılarak üretimi gerçekleştirilmiş, daha sonra partiküller CIP yöntemiyle sıkıştırılıp farklı sinterleme sıcaklıklarında yoğunluk oranları gözlemlenmiştir. Ayrıca IGZO partiküllerin ve peletlerin faz yapısı, morfolojik yapısı, termal ve kimyasal özellikleri incelenmiştir.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

2.1. Partiküllerin Üretimi (Synthesis of Particles)

IGZO partiküllerin ve peletlerin üretim akış şeması Şekil 1' de verilmiştir. Yapılan çalışmalar bu düzene göre gerçekleştirilmiştir. IGZO partiküllerin sol-jel yöntemi ile üretiminde ön başlatıcı olarak İndiyum nitrat hidrat ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), Galyum nitrat hidrat ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ve Çinko nitrat tetrahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$); çözücü olarak 2-Metoksietanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$); katalizör olarak Glasiyal Asetik asit (CH_3COOH) (GAS) kullanılmıştır. Ön başlatıcılar Sigma-Aldrich'ten tedarik edilmiştir. Yüksek saflıkta kullanılan ürünler için ayrıca saflaştırma işlemi gerçekleştirilmemiştir.

Kullanılacak olan ön başlatıcılar Çizelge 1'e göre mol oranı olarak 1:1:1 şeklinde ayarlandı ve çözelti molaritesi 0,25 M olarak belirlendi. Başlangıç malzemeleri 3 ayrı

beherde ayrı ayrı çözündürüldükten sonra tek bir beherde birleştirildi. Çözeltiler manyetik karıştırıcı ile homojen karışım sağlamak amacıyla karıştırılmıştır.

Çizelge 1. IGZO solüsyonunun içerik Çizelgesi (Content table of IGZO solution)

	Malzeme	Miktar	Mol
Ön başlatıcılar	In (NO ₃) ₃ xH ₂ O	7,522 g	0.025 mol
	Ga (NO ₃) ₃ xH ₂ O	6,3943 g	0.025 mol
	Zn(NO ₃) ₂ . 4H ₂ O	1,307 g	0.025 mol
Çözücü	C ₃ H ₈ O ₂	1000 ml	
Katalizör	CH ₃ COOH	5 ml	

Homojen karışım sağlandıktan sonra, süreci hızlandırması açısından katalizör olarak GAS ilave edilmiştir. 30 dakika karıştırıldıktan sonra çözeltinin çözünürlük seviyesini belirlemek amacıyla türbidimetre ile bulanıklığına bakılmıştır. Bu değer 0-1000 ntu arasında değişmekte olup, en iyi değer 0' a yakın değerdir. Bizim çözeltinin bulanıklık testi sonucu ortalama 1,25 ntu olarak bulunmuştur. Bu değer solüsyonun homojen bir şekilde çözündüğünü ve sol-jel için önemli olan şeffaf çözelti elde edildiğini göstermektedir. Hazırlanan şeffaf çözelti 80 °C'de 48 saat yaşlandırmaya bırakılmıştır. 80 °C' de 48 saat yaşlandırmaya bırakılan IGZO çözeltisi tamamen jel haline gelmiştir. Elde edilen jel 260 °C 'de 2 saat kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Kurutma sonrası elde edilen tozların DTA-TGA verileri ve literatür desteğiyle ısıl işlem rejimleri belirlenmiştir. Belirlenen ısıl işlem rejimi sonrası tozlar 5 °C /dakika çıkış hızıyla 1100 °C ve 1250 °C'de 6 saat kalsine edilmiştir.

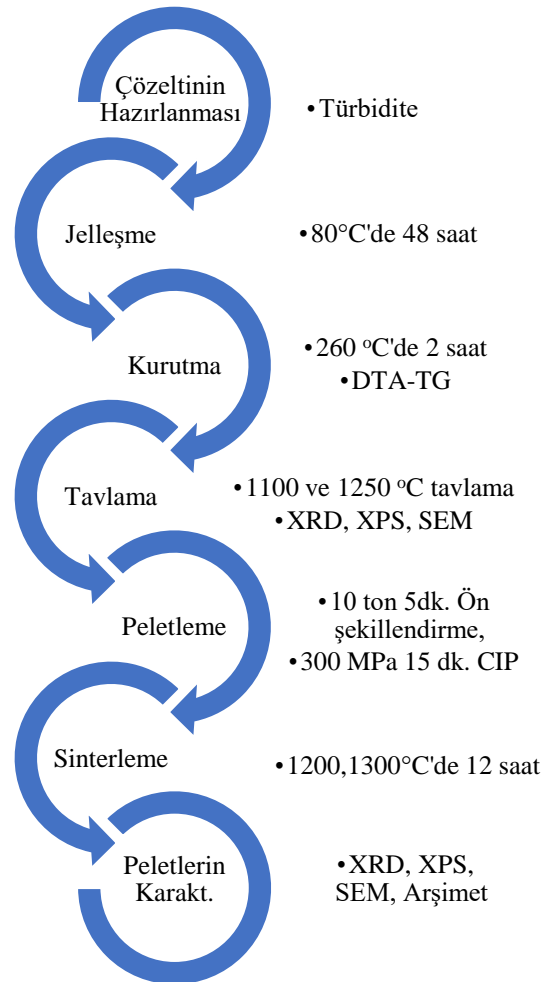
2.2. Hedef Malzemelerin Üretimi (Production of Targets)

IGZO tozlarına CIP (soğuk izostatik pres) işleminde kolaylık sağlamak amaçlı ön şekillendirme işlemi uygulanmıştır. Manuel hidrolik pres ve 50 mm çapında kalıp kullanılarak %3'lük hazırlanmış Polyvinyl alcohol (PVA) bağlayıcı ile karıştırılan tozlar 10 ton basınçta 5 dakika boyunca tek eksenli sıkıştırılmıştır. Ön şekillendirmesi tamamlanmış peletlere 300 MPa basınçta 15 dk CIP işlemi uygulanmıştır. Peletlere literatürde elde edilen bilgilerin desteğiyle 1200 °C ve 1300 °C'de 12 saat sinterleme işlemi yapılmıştır.

2.3. Malzemelerin Karakterizasyonu (Characterization of Materials)

IGZO tozlarının termal davranışlarını ve faz sıcaklığını belirlemek için, jel halindeki malzemeye DTG-60H Shimadzu marka cihazla diferansiyel termal analiz-termogravimetrik analizleri (DTA-TGA) azot atmosferinde 25-1400 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dakika'lık bir ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir. Partiküllerin ve peletlerin faz ve kristalite yapısı, Ni-

filtreli Cu-K α X-ışını tüpüne sahip X-ışını kırınım cihazı (XRD, Thermo ARL X'TRA) kullanılarak incelenmiştir. X-ışını kırınım analizleri 2°/dk hızında 20°<2 θ <70° aralığında gerçekleştirilmiştir. Benzer şekilde IGZO partiküllerin ve peletlerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM, Coxem EM-30 Plus) kullanılarak incelenmiştir. Tozların ve peletlerin elementel kompozisyonu, yüzey kimyası ve kirlilik içerip içermediği Al-K α X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) (Thermo-scientific) kullanılarak tespit edilmiştir. Cihaz altın (Au) 4f_{7/2} elementine göre kalibre edildi. Çalışma sırasında ortam basıncı 5x10⁻¹⁰ mbar olarak tutuldu. Genel tarama verileri, 1 eV çözünürlükte ve 150 eV geçiş enerjisi uygulanarak -10 ile 1350 eV aralığında toplandı. Belirlenen noktadan 20 tarama gerçekleştirildi. Sinterleme sonrası elde edilen peletlerin bulk yoğunluk oranları Arşimet metoduyla belirlendi.



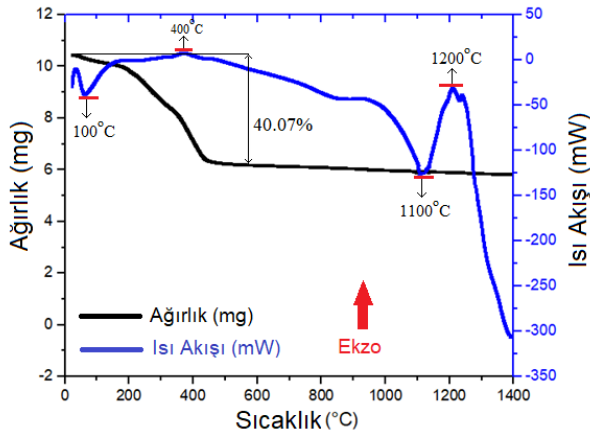
Şekil 1. IGZO hedef malzemelerin üretim akış şeması (Production flow chart of IGZO target Materials)

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

3.1 DTA-TGA Analizi (DTA-TGA Analysis)

260 °C de kurutulmuş IGZO numunesinin termal davranışları, Şekil 2'de gösterildiği gibi TGA ve DTA

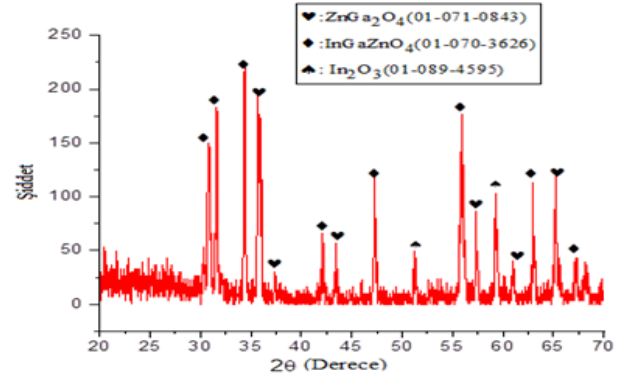
kullanılarak analiz edilmiştir. DTA eğrisine baktığımızda yaklaşık 100°C'de küçük bir endotermik pik göstermektedir. Bu pik IGZO tozunun yapısında bulunan fiziksel suyun yapıdan uzaklaşması nedeniyle gözlemlenmiştir [37–39]. 200-400 °C arasında malzemenin yapısında var olan metallorganik bileşiklerle ilişkili organik maddelerin yapıdan uzaklaşması nedeniyle ekzotermik tepkimeler gözlemlenmiş ve %40 civarında kütle kaybı belirlenmiştir [40]. 400 °C den sonra malzemede kütle kaybı görülmemiştir. Yapıda organik grupların kalmadığı ve malzemenin kristalleşmeye başladığını söylenebilir. DTA eğrisine baktığımızda malzemede 900-1400 °C sıcaklıkları arasında faz geçişleri nedeniyle endotermik pikler gözlemlenmiştir. Bu pikler faz değişimlerinden kaynaklanmaktadır. 1000-1250 °C arasında meydana gelen endotermik tepkime IGZO fazının oluşum sıcaklığı olarak belirtebiliriz [41].



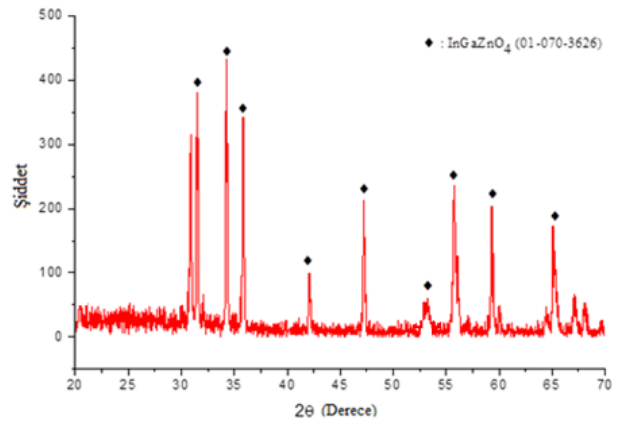
Şekil 2. IGZO jelinin DTA-TGA eğrileri (DTA-TGA curves of IGZO gel)

3.2 XRD analizi (XRD Analysis)

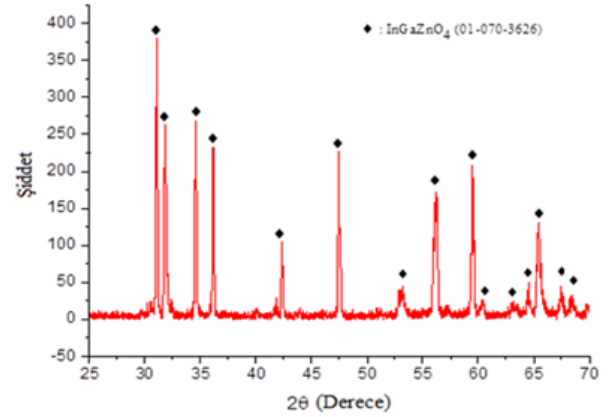
Literatür araştırması ve DTA-TGA sonuçları dikkate alınarak kalsine sıcaklığı önce 1100 °C olarak belirlenmiştir ve Şekil 3'de 1100 °C'de kalsine edilmiş tozların XRD deseni gösterilmiştir. XRD desenine baktığımızda rombohedral InGaZnO₄ (pdf kart no:01-070-3626) fazı ile birlikte In₂O₃ (pdf kart no:01-089-4595), ZnGa₂O₄ (pdf kart no:01-071-0843) fazları da tespit edilmiştir [8,18,42,43]. Bu sonuçlar faz geçişinin tamamlanmadığını ve sürenin yetersiz geldiğini göstermektedir. Bu çalışmada süreyi sabit tutarak DTA-TG diyagramındaki faz geçişinin tamamlandığı 1250 °C'ye sıcaklık artırıldı. Bu yüzden 1250 °C'de tekrardan 6 saat kalsinasyon işlemi yapılmış ve tozlara XRD analizi gerçekleştirilmiştir. XRD analiz sonucu elde ettiğimiz InGaZnO₄ tozlarına ait XRD kırınım deseni Şekil 4'te gösterilmiştir. Analiz sonucuna göre yapıda tamamen rombohedral yapıda kristalin InGaZnO₄ faz yapısı elde edilmiştir. Bulduğumuz sonuçları literatür ile karşılaştırdığımızda benzer sonuçlar elde edilmiştir [8,18,42,43].



Şekil 3. 1100 °C de kalsine edilmiş tozların XRD deseni (XRD pattern of powders calcined at 1100 °C)



Şekil 4. 1250 °C de kalsine edilen tozun XRD kırınım deseni (XRD pattern of powders calcined at 1250 °C)

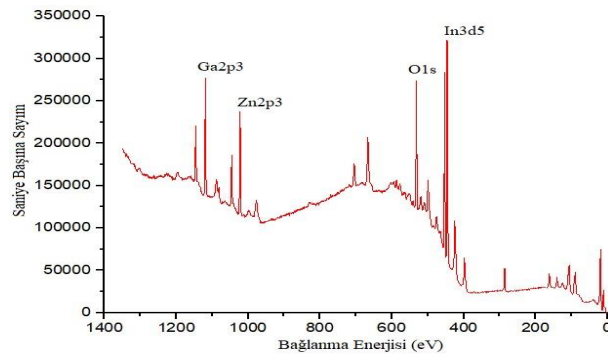


Şekil 5. 1300 °C' de 12 saat kalsine edilen peletin XRD kırınım deseni (XRD pattern of pellet calcined for 12 hours at 1300 °C.)

Tozlar pelet haline getirilip 1300 °C' de sinterleme işlemi yapıldıktan sonra faz yapısında değişim olup olmadığını incelemek için XRD analizi yapılmıştır. Şekil 5 IGZO peletin XRD kırınım desenini göstermektedir. Analiz sonucuna göre yapıda faz değişimi görülmemiş fakat tekstür gerçekleşmiş ve bazı düzlemlerde şiddet artışı görülmüştür.

3.3 XPS analizi (XPS Analysis)

Sol-Jel yöntemiyle sentezlenen IGZO nanopartiküllerin stokiyometrik olarak doğru kompozisyonda üretilip üretilmediğini ve kirlilik içerip içermediğini tespit etmek için X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) cihazıyla elementel olarak analiz yapılmıştır. Şekil 6'da IGZO nanopartiküllerin XPS genel tarama grafiği gösterilmiştir. Sonuçlara baktığımızda In 3d₅, O 1s, Zn 2p₃ ve Ga 2p₃ elementleri sırasıyla 445, 531, 1022,78 ve 1119 eV bağlanma enerjilerinde tespit edilmiştir. Bu bağlanma enerjilerinde elementler oksit formunda bulunmaktadır. Ayrıca ağırlıkça % oranlarına baktığımızda InGaZnO₄ kompozisyonunu doğrulamaktadır. Sonuçlar Çizelge 2'de ayrıntılı bir şekilde verilmiştir. Tespit edilen elementler haricinde başka bir element tespit edilmemiştir. Bu da malzemenin kirlilik içermediğini göstermektedir.

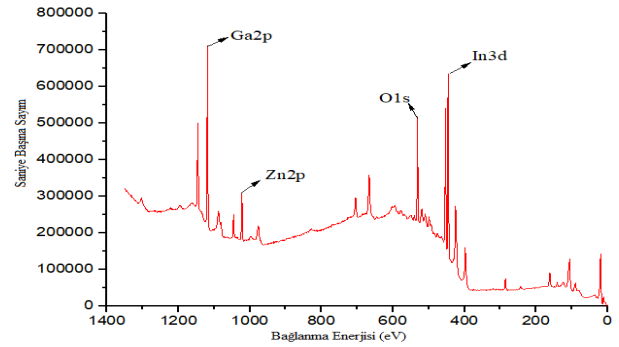


Şekil 6. IGZO partiküllerin genel tarama XPS analizi (General scanning XPS analysis of IGZO particles)

Şekil 7 1300 °C de sinterlenmiş IGZO peletin genel tarama XPS grafiğini göstermektedir. Ayrıca analiz sonucu Çizelge 3'de verilmiştir. Hedef malzemenin elementel analiz sonucu incelendiğinde yapıda In, Ga, Zn ve O elementleri tespit edilmiş ve bu elementlerin bulunmuş olduğu bağlanma enerjilerinde metallerin saf değil oksit formunda olduğu belirlenmiştir. Sinterleme sonunda yapının kompozisyonunda değişim gözlemlenmemiştir. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyum göstermektedir [1,44,45].

Çizelge 2. IGZO partiküllerin XPS analiz sonuçları (XPS analysis results of IGZO particles)

Element	Bağlanma Enerjisi (eV)	Ağırlık (%)
Zn 2p ₃	1022,78	17,83
O 1s	531,46	23,73
In 3d ₅	445	37,09
Ga 2p ₃	1119,01	21,35



Şekil 7. IGZO hedef'in genel tarama XPS analiz grafiği (General scanning XPS analysis of IGZO target)

Çizelge 3. IGZO hedef'in XPS analiz sonuçları (XPS analysis results of IGZO target)

Element	Bağlanma Enerjisi (eV)	Ağırlık (%)
Zn 2p ₃	1022,10	18,21
O 1s	531,03	23,01
In 3d ₅	445,11	38,12
Ga 2p ₃	1118,14	20,66

3.4 SEM analizi (SEM Analysis)

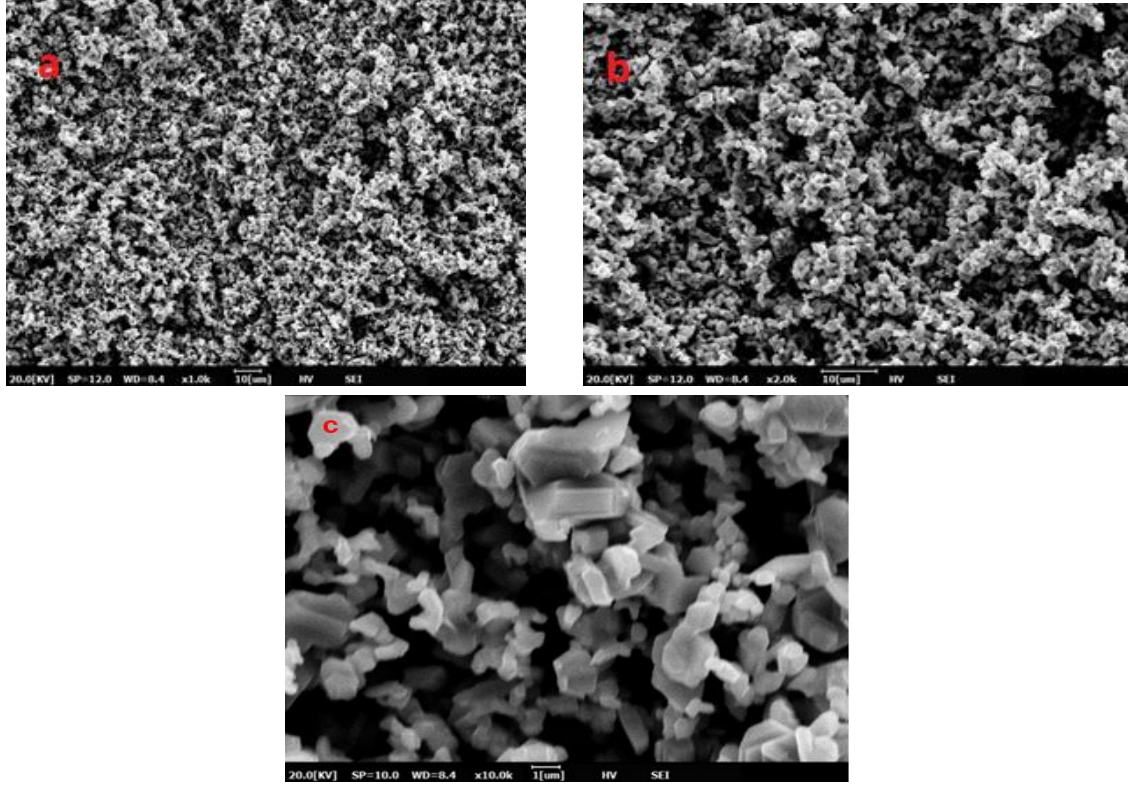
1250 °C'de kalsine edilmiş InGaZnO₄ tozlarının SEM mikrografları sırasıyla 1000x, 2000x, 10000x büyütmelerde görüntülenmiş ve Şekil 8'de verilmiştir. Şekil 8a-b'deki SEM mikrografında görüldüğü gibi partiküller homojen tane büyüklüğüne sahip olduğu görülmektedir. Şekil 8c incelendiğinde tane yapılarının aglomere ve 1 µm civarında olduğu, ayrıca beli bir şekle sahip olmadığı gözlemlenmiştir.

Şekil 9 1300 °C de sinterlenmiş IGZO hedef malzemesine ait ikincil ve geri saçılmış elektron görüntüleridir. Hedef malzemenin yapısının gözenekli ve çatlaklar içerip içermediği incelenmiş ve yapının düşük gözenekli ve yüksek yoğunluklu bir yapı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Şekil 9b' de geri saçılmış elektron görüntüsüne baktığımızda yapının kompozisyonunun homojen olduğu ve yüzeyde görülen siyah noktacıkların dışarıdan veya cihazdan kaynaklı kirlilikler olduğunu söyleyebiliriz [8,19].

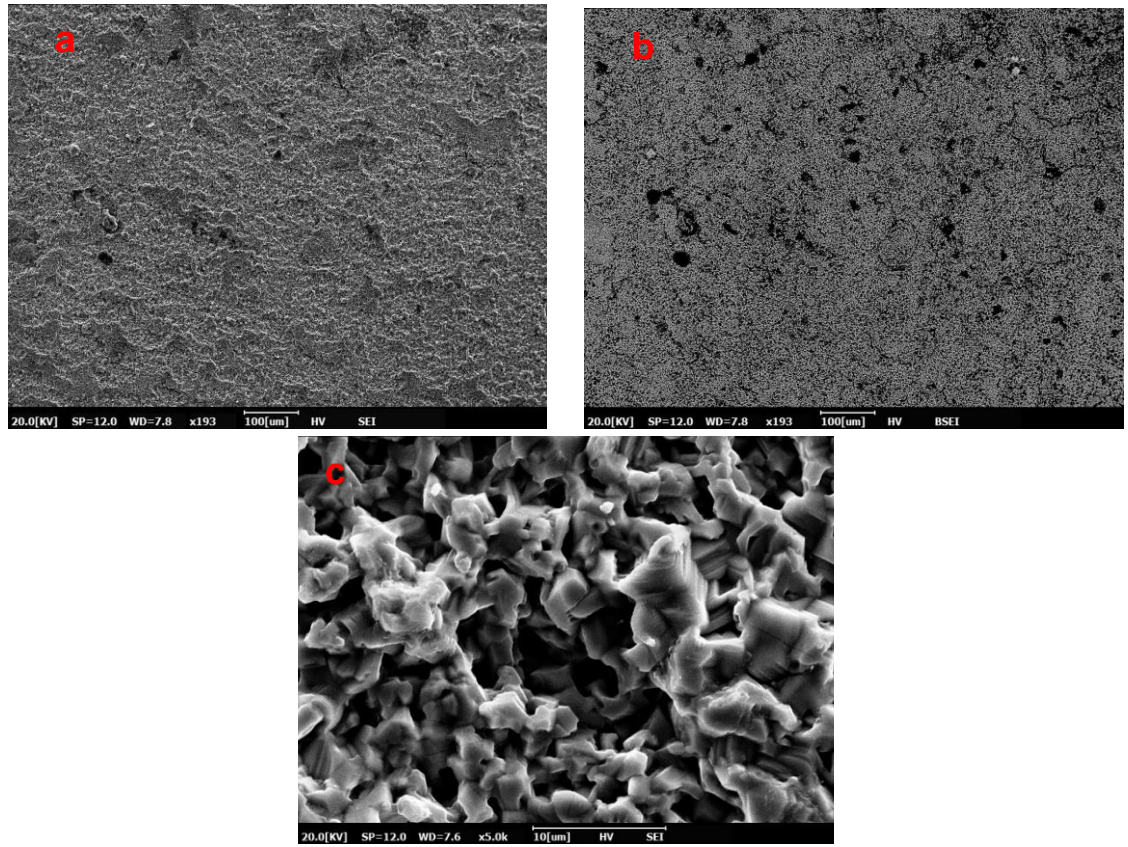
3.5 Arşimed Yoğunluk Deneyi (Archimedes Density Experiment)

Sinterleme işlemi sırasında, partiküllerin birbirleriyle temas etmesini hızlandıran itici kuvvetler, van de Waals kuvveti, elektrostatik kuvvet, kimyasal bağ kuvveti ve elektronik kuvvet içerir. Artan sıcaklıkla atom difüzyonu artar. Böylece, iki yüzey atomu, kimyasal bağla birleşmesi için potansiyel bariyeri daha kolay geçebilir. Bu nedenle, sıcaklığın bağıl yoğunluk üzerindeki etkisi çok önemlidir [46].

Peletler arşimet yapılmadan önce kuru ağırlıkları ölçüldü ve kaynayan su içerisine atılıp, 4 saat süresince kaynatma işlemi devam ettirildi.



Şekil 8. IGZO partiküllerin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri (SEM images at different magnifications of IGZO particles) a) 1000x, b) 2000x, c) 10000x



Şekil 9. IGZO hedef'in SEM ve BSE görüntüleri (SEM and BSE images of IGZO target) a) 200x, b) BSE-200x, c) 5000x

Daha sonra suyun sıcaklığı oda sıcaklığına düşürüldü ve özel hazırlanmış düzende su içerisinde asılı ağırlıkları tartıldı (WA). Daha sonra peletler sudan çıkarılıp, yüzeyindeki su kâğıt havlu yardımıyla silinip hızlı bir şekilde terazide tartım gerçekleştirildi (WD). Ardından aşağıdaki 1 numaralı denkleme göre bağıl yoğunluk oran hesaplaması gerçekleştirildi.

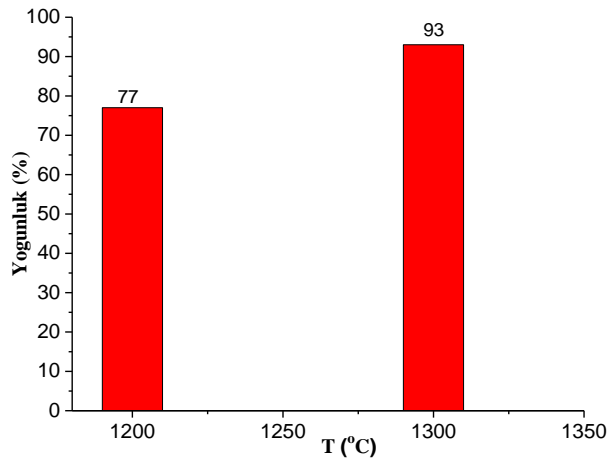
$$\text{Bağıl yoğunluk (\%)} = \left[\frac{(WD-WK)}{(WD-WA)} \times \rho_{\text{sıvı}} \right] \times 100 \quad (1)$$

WK = Kuru numunenin havadaki ağırlığı (gr)

WA = Su ya da sıvı emdirilmiş numunenin su içindeki asılı ağırlığı (gr)

WD = Su ya da sıvı emdirilmiş (doymuş) numunenin havadaki ağırlığı (gr)

$\rho_{\text{sıvı}}$ = Kullanılan sıvının yoğunluğu ($\rho_{\text{su}} = 1 \text{ gr/cm}^3$)



Şekil 10. Hedefler' in sinterleme sıcaklığı ile değişen yoğunluk ilişkisi (Changing density relationship with sintering temperature of targets)

Mekanik sıkıştırma ile elde edilen peletlere CIP işlemi akabinde 1200 °C'de 12 saat sinterleme işlemi yapılmıştır ve Arşimed deneyi ile bağıl yoğunluk oranları belirlenmiştir. Arşimed deneyi sonucunda yapılan ölçümlere göre bağıl yoğunluk oranı %77 bulunmuştur. Yoğunluğun göreceli olarak düşük olması sebebiyle aynı numune üzerine 1300 °C'de 12 saat sinterleme işlemi ve tekrar Arşimed deneyi yapılmıştır. Yapılan bu deney sonucunda ise bağıl yoğunluk oranı %93 olarak bulunmuş ve yüksek yoğunluklu IGZO hedef malzemeleri elde edilmiştir. Lo ve arkadaşları da benzer yoğunluk değeri elde etmişlerdir [8]. Sıcaklık yoğunluk ilişkisi Şekil 10'da gösterilmiştir.

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Kompleks bir inorganik malzeme olan InGaZnO₄ (IGZO) partikülleri sol-jel yöntemiyle başarılı bir şekilde üretilmiştir. Faz yapısı ve kimyasal özellikleri XRD ve XPS analizleriyle belirlenmiştir. IGZO partiküller CIP

işlemi sonucu 50 mm boyutunda ve 6 mm kalınlığında diskler şeklinde başarılı olarak üretilmiş olup, 1300 °C sıcaklıkta sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem sonucunda %90' ın üzerinde bağıl yoğunluğu elde edildiği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre bu hedef malzemelerin magnetron saçırma ve darbeli lazer biriktirme gibi yöntemlerde ince film üretimi için kullanılabilme potansiyeline sahip olduğu söylenebilir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışmanın üretim ve karakterizasyon çalışmalarında destek veren Dokuz Eylül Üniversitesi, Elektronik malzemeler üretimi ve Uygulama merkezine teşekkür ederim. Ayrıca çalışmaya katkı sunan öğrencilerim Sinan Öge, Ümit Kızıldaş ve Hande Erdoğdu' ya da değerli katkıları için teşekkür ederim.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazarı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan eder.

YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

Serdar YILDIRIM: Makalenin deneysel çalışmalarını yürütmüş ve sonuçlarını değerlendirerek hazırlamıştır.

ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Krishnan R., Thirumalai J., and Chandramohan R., "Room temperature photo-induced, Eu³⁺-doped IGZO transparent thin films fabricated using sol-gel method", *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 3: 1-4, (2013).
- [2] Kamiya T., Nomura K., and Hosono H., "Present status of amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors", *Science and Technology of Advanced Materials*, 11: 044305, (2010).
- [3] Dehuff N.L., Kettenring E.S., Hong D., Chiang H.Q., Wager J.F., Hoffman R.L., Park C.H., and Keszler D.A., "Transparent thin-film transistors with zinc indium oxide channel layer", *Journal of Applied Physics*, 97: 064505, (2005).
- [4] Kim M.G., Kanatzidis M.G., Facchetti A., and Marks T.J., "Low-temperature fabrication of high-performance metal oxide thin-film electronics via combustion processing", *Nature Materials*, 10: 382-388, (2011).
- [5] Fortunato E.M.C., Barquinha P.M.C., Pimentel A.C.M.B.G., Gonçalves A.M.F., Marques A.J.S., Martins R.F.P., and Pereira L.M.N., "Wide-bandgap high-mobility ZnO thin-film transistors produced at room temperature", *Applied Physics Letters*, 85: 2541-2543, (2004).
- [6] Kim Y.H., Heo J.S., Kim T.H., Park S., Yoon M.H., Kim J., Oh M.S., Yi G.R., Noh Y.Y., and Park S.K., "Flexible metal-oxide devices made by room-temperature

- photochemical activation of sol-gel films", *Nature*, 489: 128–132, (2012).
- [7] Nomura K., Ohta H., Takagi A., Kamiya T., Hirano M., and Hosono H., "Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors", *Nature*, 432: 488–492, (2004).
- [8] Lo C.C., and Hsieh T.E., "Preparation of IGZO sputtering target and its applications to thin-film transistor devices", *Ceramics International*, 38: 3977–3983, (2012).
- [9] Nomura K., Takagi A., Kamiya T., Ohta H., Hirano M., and Hosono H., "Amorphous oxide semiconductors for high-performance flexible thin-film transistors", *Japanese journal of applied physics*, 45: 4303, (2006).
- [10] Shin J., and Choi D., "Effect of Oxygen on the Optical and the Electrical Properties of Amorphous InGaZnO Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering", *Journal of the Korean Physical Society*, 53: 2019–2023, (2008).
- [11] Takagi A., Nomura K., Ohta H., Yanagi H., Kamiya T., Hirano M., and Hosono H., "Carrier transport and electronic structure in amorphous oxide semiconductor, a-InGaZnO₄", *Thin Solid Films*, 486: 38–41, (2005).
- [12] Hosono H., Yasukawa M., and Kawazoe H., "Novel oxide amorphous semiconductors: Transparent conducting amorphous oxides", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 203: 334–344, (1996).
- [13] Dehuff N.L., Kettenring E.S., Hong D., Chiang H.Q., Wager J.F., Hoffman R.L., Park C.H., and Keszler D.A., "Transparent thin-film transistors with zinc indium oxide channel layer", *Journal of Applied Physics*, 97: 064505, (2005).
- [14] Tominaga K., Tsuzuki T., Maruyama T., Mikawa M., and Moriga T., "Properties of Amorphous Transparent Conductive In-Ga-Zn Oxide Films Deposited on Fused Quartz by the PLD Method", *Surface Science and Nanotechnology*, 7: 273–276, (2009).
- [15] Yang S., Bak J.Y., Yoon S.M., Ryu M.K., Oh H., Hwang C.S., Kim G.H., Park S.H.K., and Jang J., "Low-temperature processed flexible In-Ga-Zn-O thin-film transistors exhibiting high electrical performance", *IEEE Electron Device Letters*, 32: 1692–1694, (2011).
- [16] Kim Y.H., Han M.K., Han J.I., and Park S.K., "Effect of metallic composition on electrical properties of solution-processed indium-gallium-zinc-oxide thin-film transistors", *IEEE Transactions on Electron Devices*, 57: 1009–1014, (2010).
- [17] An S., Mativenga M., Kim Y., and Jang J., "Improvement of bias-stability in amorphous-indium-gallium-zinc-oxide thin-film transistors by using solution-processed Y₂O₃ passivation", *Applied Physics Letters*, 105: 053507, (2014).
- [18] Wu M.W., Lai P.H., Hong C.H., and Chou F.C., "The sintering behavior, microstructure, and electrical properties of gallium-doped zinc oxide ceramic targets", *Journal of the European Ceramic Society*, 34: 3715–3722, (2014).
- [19] Chen J., Zhong J., Luo W., Qi C., Sun B., Liu S., Liu B., Shu Y., and He J., "Study on powder preparation of IGZO target and its effect on sintering", *Journal of Alloys and Compounds*, 800: 468–477, (2019).
- [20] Wu M.W., Lai P.H., Hong C.H., and Chou F.C., "The sintering behavior, microstructure, and electrical properties of gallium-doped zinc oxide ceramic targets", *Journal of the European Ceramic Society*, 34: 3715–3722, (2014).
- [21] Chen Z., Li F., Chen X., Xu S., Xiong D.K., Huang Y.Y., and Deng W., "Influence of sintering temperatures of ceramic targets on microstructures and photoelectric properties of titanium-doped ZnO nano-films", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28: 4654–4660, (2017).
- [22] Mei F., Yuan T., Li R., Qin K., and Huang J., "Improving the densification of indium tin oxide targets via secondary cold isostatic pressing and oxygen exchange treatments", *Scripta Materialia*, 155: 109–113, (2018).
- [23] Omata T., Kita M., Okada H., Otsuka-Yao-Matsuo S., Ono N., and Ikawa H., "Characterization of indium-tin oxide sputtering targets showing various densities of nodule formation", *Thin Solid Films*, 503: 22–28, (2006).
- [24] Wang K., Gan X., Li Z., Zhang D., and Zhou K., "Rheological properties of ITO slurries prepared from nano-powders for gelcasting process", *Ceramics International*, 40: 12623–12628, (2014).
- [25] Medvedovski E., Alvarez N., Yankov O., and Olsson M.K., "Advanced indium-tin oxide ceramics for sputtering targets", *Ceramics International*, 34: 1173–1182, (2008).
- [26] Chen J., Zhong J., Luo W., Qi C., Sun B., Liu S., Liu B., Shu Y., and He J., "Study on powder preparation of IGZO target and its effect on sintering", *Journal of Alloys and Compounds*, 800: 468–477, (2019).
- [27] Ma X., Zhang W., Wang D., Sun B., and Zhong J., "Comparing microstructures of ITO sputtering targets prepared by tin doped indium oxide powders and In₂O₃-SnO₂ mixed powders", *Rare Metal Materials and Engineering*, 44: 2937–2942, (2015).
- [28] Liu J., Zhang W., Song D., Ma Q., Zhang L., Zhang H., Zhang L., and Wu R., "Investigation of aluminum-gallium co-doped zinc oxide targets for sputtering thin film and photovoltaic application", *Journal of Alloys and Compounds*, 575: 174–182, (2013).
- [29] Wu M.W., "Two-step sintering of aluminum-doped zinc oxide sputtering target by using a submicrometer zinc oxide powder", *Ceramics International*, 38: 6229–6234, (2012).
- [30] Mei F., Yuan T., Li R., Qin K., Zhou L., and Wang W., "Micro-structure of ITO ceramics sintered at different temperatures and its effect on the properties of deposited ITO films", *Journal of the European Ceramic Society*, 38: 521–533, (2018).
- [31] Omata T., Kita M., Okada H., Otsuka-Yao-Matsuo S., Ono N., and Ikawa H., "Characterization of indium-tin oxide sputtering targets showing various densities of nodule formation", *Thin Solid Films*, 503: 22–28, (2006).
- [32] Mei F., Yuan T., Li R., Qin K., and Huang J., "Improving the densification of indium tin oxide targets via secondary cold isostatic pressing and oxygen exchange treatments", *Scripta Materialia*, 155: 109–113, (2018).
- [33] Lo C.C., and Hsieh T.E., "Preparation of IGZO sputtering target and its applications to thin-film transistor devices", *Ceramics International*, 38: 3977–3983, (2012).
- [34] Liu Y., Shu Y., Zeng X., Sun B., Liang P., Zhang Y., Qiu C., Yi J., and He J., "Study on the sintering behavior and characterization of the IGZO ceramics by slip casting", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 16: 585–594, (2019).
- [35] Liu Y., Zhang Y., Qiu C., Qi C., Sun B., Zeng X., Zhu J., Shu Y., and He J., "Hydrothermal synthesis and characterization of In₂O₃-ZnGa₂O₄ nanocomposites and

- their application in IGZO ceramics", *Ceramics International.*, 45: 4381–4391, (2019).
- [36] Seo S.J., Cho J.H., Jang Y.H., and Kim C.H., "Size control of nanocrystals in InGaZnO₄ thin films fabricated by using the sol-gel method", *Journal of the Korean Physical Society.*, 60: 267–271, (2012).
- [37] Jeon H., Song J., Na S., Moon M., Lim J., Joo J., Jung D., Kim H., Noh J., and Lee H.J., "A study on the microstructural and chemical evolution of In-Ga-Zn-O sol-gel films and the effects on the electrical properties", *Thin Solid Films.*, 540: 31–35, (2013).
- [38] Cheong H.J., Fukuda N., Sakai H., Ogura S., Takeuchi K., Nagahata R., and Uemura S., Characterization of an oxide semiconductor prepared by microwave sintering, in: Japanese Journal of Applied Physics, *Japan Society of Applied Physics*, 2014: p. 05HA12.
- [39] Pu H., Zhou Q., Yue L., and Zhang Q., "Solution-processed indium gallium zinc oxide thin-film transistors with infrared irradiation annealing", *Semiconductor Science and Technology.*, 28: 105002, (2013).
- [40] Jeon H., Song J., Na S., Moon M., Lim J., Joo J., Jung D., Kim H., Noh J., and Lee H.J., "A study on the microstructural and chemical evolution of In-Ga-Zn-O sol-gel films and the effects on the electrical properties", *Thin Solid Films.*, 540: 31–35, (2013).
- [41] Liu Y., Shu Y., Zeng X., Sun B., Liang P., Zhang Y., Qiu C., Yi J., and He J., "Study on the sintering behavior and characterization of the IGZO ceramics by slip casting", *International Journal of Applied Ceramic Technology.*, 16: 585–594, (2019).
- [42] Wu M.C., Hsiao K.C., and Lu H.C., "Synthesis of InGaZnO₄ nanoparticles using low temperature multistep co-precipitation method", *Materials Chemistry and Physics.*, 162: 386–391, (2015).
- [43] Liu J.A., Li C.H., Shan J.J., Wu J.M., Gui R.F., and Shi Y.S., "Preparation of high-density InGaZnO₄ target by the assistance of cold sintering", *Materials Science in Semiconductor Processing.*, 84: 17–23, (2018).
- [44] Chen J., Wang L., Su X., Kong L., Liu G., and Zhang X., "InGaZnO semiconductor thin film fabricated using pulsed laser deposition", *Optics Express.*, 18: 1398, (2010).
- [45] Wu G.M., Liu C.Y., and Sahoo A.K., "RF sputtering deposited a-IGZO films for LCD alignment layer application", *Applied Surface Science.*, 354: 48–54, (2015).
- [46] Wang X.M., Bai X., Duan H.Y., Shi Z.X., Sun J., Lu S.G., and Huang S.T., "Preparation of Al-doped ZnO sputter target by hot pressing", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition).*, 21: 1550–1556, (2011).