

T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HİDROTERMAL SENTEZ YÖNTEMİ İLE FARKLI
SÜRELERDE BÜYÜTÜLEN V_2O_5 MOS SENSÖRLERİNİN H_2S
GAZINA DUYARLILIKLARININ İNCELENMESİ

Mert KARADEMİR

Danışman: Prof. Dr. M. Ali YILDIRIM

ELEKTRİK ELEKTRONİK MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

ERZİNCAN
2020

Her Hakkı Saklıdır.

Kabul ve Onay Sayfası

Prof. Dr. M. Ali YILDIRIM danışmanlığında, Mert KARADEMİR tarafından hazırlanan bu çalışma 28.01.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Elektrik Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Mutlu KUNDAKÇI

İmza:

Üye : Prof. Dr. M. Ali YILDIRIM

İmza:

Üye : Doç. Dr. N. Süleyman TINÇ

İmza:

Yukarıdaki sonuç Enstitü Yönetim Kurulunun 31.01./2020 tarih ve 5./6..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. Mustafa Fatih ERTUGAY

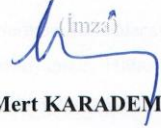
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, şekil ve tabloların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

Bilimsel Etięe Uygunluk Sayfası

“Hidrotermal Sentez Yöntemi İle Faklı Sürelerde Büyütölen V_2O_5 MOS Sensörlerinin H_2S Gazına Duyarlılıklarının İncelenmesi” isimli “Yüksek Lisans” tezim tarafımca intihal tespit programı ile incelenmiştir. Buna göre tezimde bilimsel etik ihlali ve intihal olarak nitelendirilebilecek herhangi bir durum olmadığını taahhüt ederim.

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir biçimde elde edildiğini; aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi beyan ederim. 30/01/2020

(İmza)


Mert KARADEMİR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HİDROTERMAL SENTEZ YÖNTEMİ İLE FAKLI SÜRELERDE BÜYÜTÜLEN V₂O₅ MOS SENSÖRLERİNİN H₂S GAZINA DUYARLILIKLARININ İNCELENMESİ

Mert KARADEMİR

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Elektrik Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. M. Ali YILDIRIM

Bu Tez çalışmasında, özellikle maden, petrol ve doğal gaz sektörlerinde kullanılacak gaz sensör sisteminde algılayıcı yüzey olarak görev yapacak V₂O₅ nanoyapılar, Hidrotermal Sentez Yöntemi ile cam taban malzemeler üzerine büyütüldü. Büyütme parametreleri (büyütme süresi, büyüme sıcaklığı, çözeltiler, çözelti pH değeri ve asitler) değiştirilerek üç farklı tür (SN, SO ve HN-PVP kodlu) olarak büyütülen V₂O₅ nanoyapıların yapısal, morfolojik, elemental, optik ve H₂S gaz algılama özellikleri sırasıyla XRD, SEM, EDAX, UV-VIS spektrofotometre ve gaz ölçüm sistemi ile incelendi. XRD ve SEM çalışmaları nanoyapıların polikristal yapıda olduğunu ve monoklinik V₂O₅ fazında kristalleştiğini, cam taban malzemelerin yüzeyinde nano çubuk, nano tel, nano top, nano plaka yapıları içeren yoğun bir kaplamanın olduğunu gösterdi. V₂O₅ nanoyapıların EDAX analizi, nanoyapıların stokiyometrik olarak büyüdüğünü ve nanoyapıların yüzeyinde V, O elementlerinin varlığını doğruladı. Oda sıcaklığında yapılan optik soğurma ölçümleri, nanoyapıların yasak enerji aralığı değerlerinin büyüme süresine ve büyüme sıcaklığına bağlı olarak değiştiğini gösterdi. Büyütme parametreleri değiştirilerek yapılan eniyileme işlemleri ve bu ölçümler sonucunda, HN-PVP kodlu V₂O₅ nanotel network yapılı sensör 50 °C altındaki çalışma sıcaklığında (42 °C) 10-50 ppm seviyesinde H₂S gazını algılama yapabilen eniyilenen sensör olarak belirlendi. Eniyilenen sensör için sekiz farklı nem değerinde H₂S gazı için gaz algılama ölçümü yapıldı. Ayrıca, eniyilenen sensör için kontrol grubu gazları için gaz algılama ölçümü yapıldı.

2020, 88 Sayfa

Anahtar Kelimeler: V₂O₅, Gaz Sensörü, Hidrotermal Sentez Yöntemi, H₂S

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF SENSITIVITY OF V₂O₅ MOS SENSORS TO H₂S GAS DIFFERENT PERIODS BY HYDROTHERMAL SYNTHESIS METHODS

Mert KARADEMİR

Erzincan Binali Yıldırım University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Electrical and Electronics Engineering

Supervisor: Prof. Dr. M. Ali YILDIRIM

In this thesis, V₂O₅ nanostructures, which serve as sensing surface in the gas sensor system to be used especially in mine, oil and natural gas sectors, were grown on glass substrates through Hydrothermal Synthesis Method. The structural, morphological, elemental, optical and H₂S gas sensing properties of V₂O₅ nanostructures grown as three different species (coded SN, SO and HN-PVP) by changing the growth parameters (growth time, growth temperature, solutions, solution pH value and acids) were investigated through XRD, SEM, EDAX, UV-VIS spectrophotometer and gas measurement system, respectively. The XRD and SEM studies indicated that the nanostructures had polycrystalline nature with monoclinic phase of V₂O₅ and there were dense coating containing nanorod, nanowire, nanoball, nanoplate on glass substrates. EDAX analysis of V₂O₅ nanostructures confirmed stoichiometric growth of nanostructures and the presence of V, O elements on the surface of the nanostructures. The optical absorption measurements at room temperature showed that the band gap energy values of the nanostructures changed depending on the growth time and growth temperature. As a result of these measurements and of the optimization processes by changing the growth parameters, the sensor with HN-PVP coded V₂O₅ nanowire network structure was determined as the optimized sensor capable of sensing 10-50 ppm H₂S at operating temperature below 50 °C (at 42 °C). Gas sensing measurement was performed for H₂S gas at eight different humidity values for the optimized sensor. In addition, gas sensing measurement was also performed for control group gases for optimized sensor.

2020, 88 Pages

Keywords: V₂O₅, Gas Sensor, Hydrothermal Synthesis Method, H₂S

TEŞEKKÜR

Elektrik Elektronik Yüksek Mühendisi olma yolunda bu cümleleri yazacağım günü hep hayal etmiştim. Şu an bu cümleleri yazıyor olmaktan dolayı çok mutluyum. Hiç kuşku yok ki bu çalışmanın ortaya çıkmasında değerli hocalarımın katkısı ve desteği mevcuttur. Öncelikle tez tanışmanım Sayın Prof. Dr. M. Ali YILDIRIM 'a ve yaptığımız çalışmalarda bilgi ve tecrübelerini bize aktaran Sayın Prof. Dr. Selim ACAR 'a ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Sümeyra TUNA YILDIRIM 'a teşekkürlerimi sunarım.

Beni her zaman cesaretlendirip destekleyen şuan ki bulunduğum konuma gelmemde üzerimde emekleri olan, bana her zaman inanıp güvenen ve yaşamıma renk katan annem Gülseren KARADEMİR 'e, babam Ömer KARADEMİR 'e ve kardeşim Meriç KARADEMİR 'e şükranlarımı ve minnetlerimi sunuyorum. Tezimi yazarken tecrübelerini bana aktaran Öğr. Gör. Sinan OKUR 'a da teşekkür ederim.

Yüksek Lisans tezimi TÜBİTAK tarafından desteklenen 216M387 numaralı proje kapsamında tamamladım. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a da ayrıca teşekkür ederim.

Akademik anlamda her zaman destek olan MSÜ HHO Dekanı Sayın Prof. Dr. Hasan Hüseyin BALIK 'a da teşekkür ediyorum.

Mert KARADEMİR

Ocak, 2020

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1. Hidrojen Sülfür (H ₂ S) Gazı	5
2.2. V ₂ O ₅ Tabanlı Metal Oksit Gaz sensörleri	6
3. KURAMSAL TEMELLER	9
3.1. Sensörün Genel Tanımı ve Sensör Çeşitleri.....	9
3.2. Gaz Sensörleri	9
3.2.1. Gaz sensörlerinde bulunması gereken özellikler	10
3.2.2. Gaz sensörlerinin uygulama alanları	11
3.2.3. Gaz sensörlerinin çalışma prensibi	12
3.2.3.1. Sensör algılayıcı birimin çalışmasını etkileyen faktörler	13
3.3. Elektrokimyasal Gaz Sensörleri	13
3.4. Yarıiletken Gaz Sensörleri	14
3.5. Nanoyapılı Metal Oksit Yarıiletken Sensör Malzemelerinin Üretilmesi	15
3.6. Nanoyapılı Metal Oksit Yarıiletken Gaz Sensörlerinin Çalışma Prensibi	17
3.7. Hidrojen Sülfür (H ₂ S) Gazı ve Etkileri	18
4. MATERYAL ve YÖNTEM	23
4.1. Materyal.....	23
4.1.1. Taban Malzemelerinin Hazırlanması	23
4.2. Yöntem.....	23
4.2.1. Hidrotermal Sentez Yöntemi.....	23
4.2.2 V ₂ O ₅ Nanoyapıların Büyütülmesi	26
4.2.2.1. I. Tür (SN) V ₂ O ₅ Nanoyapıların Büyütülmesi.....	27

4.2.2.2. II. Tür (SO) V ₂ O ₅ Nanoyapıların Büyütülmesi	27
4.2.2.3. III. Tür (HN-PVP) V ₂ O ₅ Nanoyapıların Büyütülmesi.....	28
4.2.3. V ₂ O ₅ Nanoyapıların Yapısal, Morfolojik, Elemental ve Optik Karakterizasyonu	28
4.2.3.1. X-Işını Kırınım (XRD) Tekniği.....	28
4.2.3.2. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	30
4.2.3.3. Optik Soğurma Analizleri.....	31
4.2.4. Interdigital Transduser (IDT) Metal Elektrotların Kaplanması	32
4.2.5. Gaz Algılama Ölçümleri	33
5. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	35
5.1. V ₂ O ₅ Nanoyapıların Yapısal (XRD) Karakterizasyonu.....	35
5.1.1. I. Tür (SN) V ₂ O ₅ Nanoyapıların Yapısal (XRD) Analizleri.....	35
5.1.2. II. Tür (SO) V ₂ O ₅ Nanoyapıların Yapısal (XRD) Analizleri	37
5.1.3. III. Tür (HN-PVP) V ₂ O ₅ Nanoyapısının Yapısal (XRD) Analizi.....	39
5.2. V ₂ O ₅ Nanoyapıların Morfolojik (SEM) Karakterizasyonu.....	40
5.2.1. I. Tür (SN) V ₂ O ₅ Nanoyapıların Morfolojik (SEM) Analizleri.....	40
5.2.2. II. Tür (SO) V ₂ O ₅ Nanoyapıların Morfolojik (SEM) Analizleri	42
5.2.3. III. Tür (HN-PVP) V ₂ O ₅ Nanoyapısının Morfolojik (SEM) Analizi.....	44
5.3. V ₂ O ₅ Nanoyapıların Elemental (EDAX) Karakterizasyonu	45
5.3.1. I. Tür (SN) V ₂ O ₅ Nanoyapıların Elemental (EDAX) Analizleri	45
5.3.2. II. Tür (SO) V ₂ O ₅ Nanoyapıların Elemental (EDAX) Analizleri.....	46
5.3.3. III. Tür (HN-PVP) V ₂ O ₅ Nanoyapısının Elemental (EDAX) Analizi.....	47
5.4. V ₂ O ₅ Nanoyapıların Optik Karakterizasyonu	48
5.4.1. I. Tür (SN) V ₂ O ₅ Nanoyapıların Optik Analizleri	48
5.4.2. II. Tür (SO) V ₂ O ₅ Nanoyapıların Optik Analizleri.....	49
5.4.3. III. Tür (HN-PVP) V ₂ O ₅ Nanoyapıların Optik Analizleri.....	50
5.5. I. Tür (SN) V ₂ O ₅ Nanoyapılı Sensörlerin Gaz Algılama Ölçümleri	50
5.5.1. Sıcaklığa Bağlı Statik Gaz Algılama Ölçümleri.....	50
5.5.2. Gaz Konsantrasyonuna Bağlı Dinamik Gaz Algılama Ölçümleri.....	51
5.5.3. I. Tür (SN) V ₂ O ₅ Nanoyapılı Sensörlerin Yanıt ve Geri Dönüş Zamanları.....	52
5.6. II. Tür (SO) V ₂ O ₅ Nanoyapılı Sensörlerin Gaz Algılama Ölçümleri	54

5.6.1. Sıcaklığa Bağlı Statik Gaz Algılama Ölçümleri.....	54
5.6.2. Gaz Konsantrasyonuna Bağlı Dinamik Gaz Algılama Ölçümleri.....	55
5.6.3. II. Tür (SO) V ₂ O ₅ Nanoyapılı Sensörlerin Yanıt ve Geri Dönüş Zamanları.....	56
5.7. III. Tür (HN-PVP) V ₂ O ₅ Nanoyapılı Sensörün Gaz Algılama Ölçümleri	57
5.7.1. Sıcaklığa Bağlı Statik Gaz Algılama Ölçümleri.....	57
5.7.2. Gaz Konsantrasyonuna Bağlı Dinamik Gaz Algılama Ölçümleri.....	58
5.7.3. III.Tür (HN-PVP) V ₂ O ₅ Nanoyapılı Sensörün Yanıt ve Geri Dönüş Zamanları.....	60
5.8. Eniyilenen Nanoyapılı Sensörün Gaz Algılama Ölçümleri	61
5.9. V ₂ O ₅ Nanoyapılı Sensörlerin Elektriksel Karakterizasyonu	63
5.9.1. V ₂ O ₅ Nanoyapılı Sensörlerin Sıcaklığa Bağlı Direnç ve Empedans Ölçümleri.....	63
6. SONUÇLAR	68
6.1. V ₂ O ₅ Nanoyapıların Yapısal (XRD) Analizlerinin Değerlendirilmesi.....	69
6.2. V ₂ O ₅ Nanoyapıların Morfolojik (SEM) Analizlerinin Değerlendirilmesi	71
6.3. V ₂ O ₅ Nanoyapıların Elemental (EDAX) Analizlerinin Değerlendirilmesi.....	72
6.4. V ₂ O ₅ Nanoyapıların Optik Analizlerinin Değerlendirilmesi.....	73
6.5.V ₂ O ₅ Nanoyapılı Sensörlerinin Gaz Algılama Analizlerinin Değerlendirilmesi	74
6.5.1. I. Tür (SN) V ₂ O ₅ Nanoyapılı Sensörlerin Gaz Algılama Analizleri.....	74
6.5.2. II. Tür (SO) V ₂ O ₅ Nanoyapılı Sensörlerin Gaz Algılama Analizleri	77
6.5.3.III. Tür (HN-PVP) V ₂ O ₅ Nanoyapılı Sensörün Gaz Algılama Analizleri	80
6.5.4. Eniyilenen (III. Tür (HN-PVP)) V ₂ O ₅ Nanoyapılı Sensörün Gaz Algılama Analizleri	82
6.6. V ₂ O ₅ Nanoyapılı Sensörlerinin Sıcaklığa Bağlı Direnç ve Empedans Ölçümlerinin Değerlendirilmesi.....	82
KAYNAKLAR	85

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 4.1. Hidrotermal sentez yöntemi (a) ve ürün eldesi (b)	26
Şekil 4.2. Panalytical empyrean X-ışınları kırınım cihazı	30
Şekil 4.3. EDAX dedektörüne sahip taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	31
Şekil 4.4. UV-VIS 1800 shimadzu spektrofotometre cihazı.....	32
Şekil 4.5. IDT elektrotlar için hazırlanan maske (a) ve IDT elektrot kaplı sensörler	33
Şekil 4.6. Gaz ölçüm sisteminin blok diyagramı	33
Şekil 5.1. SN1 (4 saat) kodlu V ₂ O ₅ nanoyapısının XRD deseni	35
Şekil 5.2. SN2 (8 saat) kodlu V ₂ O ₅ nanoyapısının XRD deseni	36
Şekil 5.3 SN3 (12 saat) kodlu V ₂ O ₅ nanoyapısının XRD deseni	36
Şekil 5.4 SN4 (24 saat) kodlu V ₂ O ₅ nanoyapısının XRD deseni	37
Şekil 5.5. SO1 (4 saat) kodlu V ₂ O ₅ nanoyapısının XRD deseni	37
Şekil 5.6. SO2 (6 saat) kodlu V ₂ O ₅ nanoyapısının XRD deseni	38
Şekil 5.7. SO3 (8 saat) kodlu V ₂ O ₅ nanoyapısının XRD deseni	38
Şekil 5.8. SO4 (10 saat) kodlu V ₂ O ₅ nanoyapısının XRD deseni	39
Şekil 5.9. HN-PVP (4 saat) kodlu V ₂ O ₅ nanoyapısının XRD deseni.....	39
Şekil 5.10. SN1 (4 saat) kodlu V ₂ O ₅ nanoyapısının SEM görüntüsü.....	40
Şekil 5.11. SN2 (8 saat) kodlu V ₂ O ₅ nanoyapısının SEM görüntüsü.....	41
Şekil 5.12. SN3 (12 saat) kodlu V ₂ O ₅ nanoyapısının SEM görüntüsü.....	41
Şekil 5.13. SN4 (24 saat) kodlu V ₂ O ₅ nanoyapısının SEM görüntüsü.....	42
Şekil 5.14. S01 (4 saat) kodlu V ₂ O ₅ nanoyapısının SEM görüntüsü	42
Şekil 5.15. S02 (6 saat) kodlu V ₂ O ₅ nanoyapısının SEM görüntüsü	43
Şekil 5.16. S03 (8 saat) kodlu V ₂ O ₅ nanoyapısının SEM görüntüsü	43
Şekil 5.17. S04 (10 saat) kodlu V ₂ O ₅ nanoyapısının SEM görüntüsü	44
Şekil 5.18. HN-PVP (4 saat) kodlu V ₂ O ₅ nanoyapısının SEM görüntüsü	44
Şekil 5.19. I. Tür SN kodlu V ₂ O ₅ nanoyapılarının EDAX analizleri	46
Şekil 5.20. II. Tür SO kodlu V ₂ O ₅ nanoyapılarının EDAX analizleri.....	47
Şekil 5.21. III. Tür HN-PVP kodlu V ₂ O ₅ nanoyapısının EDAX analizi.....	48
Şekil 5.22. I. Tür SN kodlu V ₂ O ₅ nanoyapılarının $(\alpha hv)^2$ 'nin enerjiye (hv) bağlı grafikleri.....	49
Şekil 5.23. II. Tür SO kodlu V ₂ O ₅ nanoyapılarının $(\alpha hv)^2$ 'nin enerjiye (hv) bağlı grafikleri.....	49

Şekil 5.24. III. Tür HN-PVP kodlu V_2O_5 nanoyapısının $(\alpha h\nu)^2$ 'nin enerjiye (hv) bağlı grafiği	50
Şekil 5.25. I. Tür (SN) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin duyarlılık - çalışma sıcaklığı grafiği	51
Şekil 5.26. I. Tür (SN) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin dinamik gaz algılama ölçümleri ..	52
Şekil 5.27. I. Tür (SN) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin duyarlılık - gaz konsantrasyonu grafiği	52
Şekil 5.28. I. Tür (SN) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin yanıt zamanı - gaz konsantrasyonu grafiği	53
Şekil 5.29. I. Tür (SN) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin geri dönüş zamanı - gaz konsantrasyonu grafiği	53
Şekil 5.30. II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin duyarlılık - çalışma sıcaklığı grafiği	54
Şekil 5.31. II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin dinamik gaz algılama ölçümleri.....	55
Şekil 5.32. II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin duyarlılık - gaz konsantrasyonu grafiği	56
Şekil 5.33. II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin yanıt zamanı - gaz konsantrasyonu grafiği	56
Şekil 5.34. II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin geri dönüş zamanı - gaz konsantrasyonu grafiği	57
Şekil 5.35. III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün duyarlılık - çalışma sıcaklığı grafiği.....	58
Şekil 5.36. III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün dinamik gaz algılama ölçümü.....	59
Şekil 5.37. III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün duyarlılık - gaz konsantrasyonu grafiği	59
Şekil 5.38. III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün yanıt zamanı - gaz konsantrasyonu grafiği	60
Şekil 5.39. III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün geri dönüş zamanı-gaz konsantrasyonu grafiği	61
Şekil 5.40. Eniyilenen III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün duyarlılık - bağıl nem grafiği	62
Şekil 5.41. Eniyilenen III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün seçicilik grafiği	62
Şekil 5.42. Eniyilenen III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün stabilite - duyarlılık grafiği.....	63
Şekil 5.43. I. Tür (SN) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin $\ln R-1000/T$ değişim grafikler	64
Şekil 5.44. II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin $\ln R-1000/T$ değişim grafikler.....	65

Şekil 5.45. III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün $\ln R-1000/T$ değişim grafiği	65
Şekil 5.46. I. Tür (SN) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin Cole - Cole grafikleri.....	66
Şekil 5.47. II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin Cole - Cole grafikleri	67
Şekil 5.48. III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün Cole - Cole grafiği	67



TABLolar LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. V_2O_5 tabanlı gaz sensörleri	8
Tablo 6.1. I. Tür (SN) V_2O_5 nanoyapılarının yasak enerji aralığı (E_g) değerleri.....	73
Tablo 6.2. II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapılarının yasak enerji aralığı (E_g) değerleri.....	74
Tablo 6.3. III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapısının yasak enerji aralığı (E_g) değeri.....	74
Tablo 6.4. I. Tür (SN) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin 210 °C' de gaz algılama sonuçları	77
Tablo 6.5. II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin 145 °C' de gaz algılama sonuçları	79
Tablo 6.6. III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin 42 °C' de gaz algılama sonuçları	81

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

Ag	Altın
cm	Santimetre
°C	Santigrat derece
g	Gram
H	Hidrojen
mm	Milimetre
M	Mol
O	Oksijen
ppb	Milyarda bir
ppq	Trilyonda bir
ppm	Milyonda bir
pH	Power of Hydrogen (Hidrojenin Gücü)
R	Direnç
T	Sıcaklık
Ti	Titanyum
Zn	Çinko

Kısaltmalar

CO	Karbonmonoksit
EDAX	Enerji Dağılımlı X-Işını Analizörü
FTO	Flor Katkılı Kalay Oksit
HNO ₃	Nitrik Asit
H ₂ C ₂ O ₄	Oksalik Asit
H ₂ S	Hidrojen Sülfür
In ₂ O ₃	İndiyum (III) Oksit
ITO	İndiyum Kalay Oksit
NH ₃	Amonyak
PID	Oransal-İntegral-Türevsel denetleyici
SO	Kükürt Oksit

SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
V ₂ O ₅	Vanadyum pentaoksit
XRD	X-ışını Kırınımı
MOS	Metal Oksit Yarıiletken



1. GİRİŞ

Son yıllarda yüksek atmosfer kirliliği nedeniyle, çevreye zararlı gazların ölçümü ve algılanmasında kullanılan etkili ve ucuz sistemler giderek daha çok önem arz etmektedir. Günümüzde, standart hava kirliliği ölçümleri hala optik spektroskopi ve gaz kromatografisi / spektroskopi gibi zaman alıcı ve pahalı analitik tekniklere dayanmaktadır. Gaz sensörleri düşük maliyet, yüksek duyarlılık, hızlı tepki ve direkt elektronik ara yüzey gibi özellikler nedeniyle çevresel ölçümler için umut verici alternatifler olarak kabul edilmektedir.

Hidrojen sülfür (H_2S) gazı atmosfer kirliliğine sebep olan ve insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen bir gazdır. H_2S kanalizasyon tesislerinde, bataklıklarda, kaplıcalarda, kömür madenlerinde, petrol ve doğal gaz sektörlerinde üretilen çok zehirli, uçucu, renksiz ve yanıcı bir gazdır. Özellikle ham petrol ve doğalgaz sektöründe H_2S gazı en acımasız ve ölümcül tehlikelerden biridir. Ortamdaki H_2S konsantrasyonu %4,3- %46 ulaştığında patlama olur. H_2S kimyasal boğucu bir gaz olarak tanımlanır. Özellikle sinir sistemi üzerinde çok etkilidir. H_2S gazı ile kirlenmiş hava solunduğu zaman, H_2S kandaki hemoglobin ile hemen kimyasal olarak etkileşime girer ve vücudun önemli organlarına ve dokularına taşınan oksijeni bloke eder. Birkaç soluk almadan sonra bilinç kaybı olur ve ölüm gerçekleşir. H_2S gazı için mesleki maruziyet sınır değeri (8 saat maruz kalma süresi için) 10 ppm olmasına rağmen kabul edilebilir ortam seviyesi Scientific Advisory Board on Toxic Air Pollutants (USA) kuruluna göre 20-100 ppb aralığındadır. Bu nedenle, bu düşük seviyelerde H_2S gazının tespiti gereklidir. Spektral ve floresan analizler, bu gazın düşük konsantrasyonlarda tespit edilmesi için kullanılmaktadır. Fakat bu analizler oldukça maliyetli, zaman alıcı ve analiz cihazları oldukça büyük boyuttadır. Çok düşük maliyet, yüksek duyarlılık, hızlı tepki/geri dönüş zamanı, kullanım kolaylığı, basit elektronik arayüzey, düşük bakım maliyeti, çok sayıda gazı tespit edebilme yeteneği gibi özellikler nedeniyle metal oksit yarıiletken gaz sensörleri gaz algılama materyalleri arasında potansiyel adaylardır. Özellikle maden, petrol ve doğal gaz sektörlerinde metal oksit gaz sensörleri yardımıyla H_2S gazının düşük konsantrasyonlarda hızlı ve hassas tespiti yapılabilmelidir. Zehirli ve patlayıcı gazların tespiti için kullanılan sistemler ve sensörler yurtdışında üretilmektedir. Bu sensörlerin maliyetleri oldukça yüksektir. Bu nedenle bu tip sistemlerin ve sensörlerinin ülkemizde üretilmesi ekonomik açıdan oldukça önemlidir.

V_2O_5 yüksek kimyasal ve termal kararlılığa, mükemmel termoelektrik, elektrokromik ve fotokromik özellik gösteren ve yaygın kullanım özelliğine sahip bir metal oksit yarıiletkenidir. V_2O_5 toksik olmayan özelliği ile birçok endüstri alanında kullanılmaktadır. Özellikle ince film formunun optik, fotokatalitik ve elektronik özellikleri son yıllarda büyük ilgi çekmektedir. V_2O_5 ince filmlerinin yüksek kimyasal ve termal kararlılığa, mükemmel termoelektrik, elektrokromik ve fotokromik özelliklere sahip olması elektrokromik, termoelektrik ve fotokromik aygıtlardan, aktuatör, katalizör ve sensörlere kadar geniş bir uygulama alanlarında sıklıkla kullanılmasına neden olmaktadır.

Bu tez çalışması altı başlık altında Giriş, Kaynak Özetleri, Kuramsal Temeller, Materyal ve Yöntem, Araştırma Bulguları ve Sonuçlar olmak üzere incelenmektedir.

Kaynak Özetleri kısmı tez konusu olan Hidrotermal Yöntem İle Farklı Sürelerde Büyütülen V_2O_5 MOS Sensörlerinin H_2S Gazına Duyarlılıkları ile ilgili literatürdeki yapılmış olan çalışmalar ve bunlarla ilgili sorunları içermektedir.

Kuramsal Temeller kısmında çalışmada araştırılmış olan konu, terim ve kavramlara yer verilmeyle beraber bunların tanımlarına ve sistemlerin prensiplerine de yer verilmiştir.

Dördüncü kısım olan Materyal ve Yöntem kısmında ise kullanılan materyalin özellikleri, çalışma prensipleri, kullanım durumları ve ne gibi yöntemlerle elde edildiği gibi bilgiler açık bir şekilde anlatılmıştır.

Araştırma Bulgular kısmında ise yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler, sonuçlar ve grafikler yer almaktadır.

Sonuçlar kısmında ise tez çalışmamızda elde edilen sonuçlar, bu sonuçların ne gibi dönütler oluşturacağı ve bu çalışmanın geliştirilmesi ile ilgili bilgilerle birlikte öneri ve düşüncelerde yer almaktadır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Bu kısımda, tez konusuna ait literatür taraması yapılarak tez konusunun literatürdeki önemine değinilmiştir.

İnsan hayatında nefes alıp vermek, beslenme ve barınma gibi ihtiyaçlara göre daha büyük hayati öneme sahiptir. Yaşanılan ortamın hava kalitesinin iyi olması sağlık açısından çok önemli olduğundan bilim insanları çeşitli gaz sensörleri geliştirerek havada bulunan zehirli gazların tespit edilmesi ve bunların bir takım yöntemlerle bertaraf edilmesi konusunda yoğun bir şekilde çalışmaktadırlar. Gaz sensörlerinin çalışma prensibi genel olarak algılanacak gazın, algılayıcı yüzeye tutunması sonucunda algılayıcı yüzeyin fiziksel özelliklerinin (elektriksel, hacim, titreşim gibi) değiştirmesine dayanmaktadır. Koku algılama üzerine yapılan ilk çalışmanın 1961'de Moncrieff tarafından yapılmıştır. Yaptığı çalışma mekanik bir burun olarak nitelenebilmektedir.

Madencilik, petrol ve doğalgaz tarihine bakıldığında bu sektörlerde çoğunluğu ölüm ve büyük maddi kayıplarla sonuçlanan çok sayıda kaza olduğu görülmektedir. Bu kazaların çok çeşitli sebepleri olmakla beraber, sebeplerin önemli bir çoğunluğunun hidrojen sülfür (H_2S), metan (CH_4) ya da grizu ve karbon monoksit (CO) gibi patlayıcı ve zehirli gazların konsantrasyonlarındaki ani artışlardan ya da çalışanlar için gerekli oksijenin (O_2) yetersiz konsantrasyonlara düşmesinden kaynaklandığı bilinmektedir. Bu kapsamda, maden, petrol ve doğalgaz ocaklarındaki atmosferi güvenli koşullarda tutabilmek için öncelikli gereksinim, ocak havasındaki patlayıcı ve zehirli gazların konsantrasyonlarının sürekli ve düzenli olarak izlenmesidir. Böylece, elde edilen verilerden ocak havasına ait kısa ve uzun vadeli değişimler izlenebilmekte ve bu da maden, petrol ve doğalgaz işçilerinin bulunduğu tüm ocak kesimlerinde oluşabilecek patlayıcı ve zehirli atmosferlere karşı erken uyarı imkanı sağlamaktadır. Bu ocaklarda zararlı gazların tespiti ve izlenmesi ile uygun gaz izleme alet/sistemlerinin tasarımı maden, petrol ve doğalgaz sektörünün temel araştırma alanlarından biri olmuştur (Micko, 1981; Farmer, 1982; Nakatani ve Sakai, 1996; McFadden, 2000). Günümüzde, yeraltı kömür ocaklarında ocak atmosferinin uzaktan izlenmesi amacıyla yeraltı ocaklarının çeşitli kesimlerine yerleştirilen elektronik sensörlerin oluşturduğu sensör ağları kullanılmaktadır (Chou, 1999). Bu tür sistemler sayesinde ocak içindeki zararlı gaz konsantrasyonları ile hava hızı ve sıcaklık gibi parametreler sensörler ile

izlenmekte, elde edilen veriler anlık olarak merkezi gaz izleme istasyonuna iletilmekte ve ocağın durumu ile ilgili değerlendirmeler yapılabilmektedir.

Metal oksitler içerisinde literatürde en çok araştırılan ve çeşitli aygıtların geliştirilmesinde kullanılanlara ZnO, TiO₂, SnO₂, ITO, V₂O₅, Al₂O₃ gibi nano yapıları ince filmler örnek olarak verilebilir. Bu malzemeler, opto-elektronik özellikleri nedeniyle optik filtreler, görüntü panelleri, fotovoltaj hücreler, gaz ve ışık sensörleri, lityum iyon bataryalar, elektrokromik aygıtlar gibi birçok aygıt geliştirmede yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Metal oksit tabanlı sensörler çok duyarlı, düşük maliyetli ve hızlı cevap verebilme gibi pek çok avantaja sahiptir. Son yirmi yılda zararlı gazların tespiti için metal oksit yapıları ve 2 farklı alaşımları üzerine temellenen sensör çalışmaları muazzam boyutlara ulaşmıştır. Ayrıca metal oksit sensörler organik moleküllerin algılanması için sağlık sektöründe biyosensör olarak da kullanılmaktadır [Solanki vd. (2011)].

Genel olarak gaz sensörü uygulamalarında SnO₂, V₂O₅, TiO₂, ZnO, WO₃, Al₂O₃ gibi MOS malzemeler kullanılmaktadır [Schneider vd. (2016), Bochenkov vd. (2010), Wang vd. (2013), Mohammadi (2014), Gönüllü vd. (2015)]. Wang vd. (2013), Ni katkılı ve katkısız ZnO nanofiber yapılarında C₂H₂ gazına karşı duyarlılığını incelemişler ve Ni katkısının duyarlılığı %2'den %17'ye çıkardığını görmüşlerdir. Gönüllü vd. (2015), Cr katkılı TiO₂ nanoyapılı gaz sensörlerinin NO₂ duyarlılığını karakterize etmişlerdir. Cr katkılı TiO₂-NTs p tipi yarıiletken davranış sergilemiştir. % 2,5 kadar Cr katkılı TiO₂-NTs, 300-500 °C sıcaklık aralığında NO₂ algılama duyarlılığının iyileştiği gözlenmiştir. Xie vd. (2015), UV ışık altında oda sıcaklığında işlem gören NO₂ gazı için kimyasal olarak dirençli TiO₂ ince film tabanlı gaz sensörlerini oluşturmuşlardır. Büyütülen TiO₂ ince filmler AFM, XRD, soğurma ölçümleri gibi değişik yöntemler ile karakterize edilmiştir. UV ışık altında, TiO₂ ince film sensörünün NO₂ algılama performansı, oda sıcaklığında dirençte bir geri dönüşümlü değişim göstermiştir.

Elektriksel dirençteki bu değişim, yüzeyin oksijen adsorpsiyonu modülasyonu ile açıklanmıştır. Kızıl ve Lindley (2001) tarafından SnO₂ gaz sensörlerini kullanarak çiftlik hayvanlarının gübrelerinde bulunan bitki besin maddelerinin miktarlarını belirlemeye çalışılmıştır. 2009 yılında metan, amonyak ve hidrojen sülfid gazlarına

duyarlı metal-oksit yarıiletken sensörler kullanarak geliştirdiği sistem ile gübredeki N, P, ve K miktarlarını yine çoklu regresyon analizleri sonucunda yüksek korelasyon katsayılarıyla ölçmüşlerdir.

2.1. Hidrojen Sülfür (H₂S) Gazı

Maden, petrol ve doğalgaz sanayilerinde H₂S gazının tespiti ve izlenmesi güvenlik noktası açısından oldukça önemlidir. H₂S gazının miktarının ölçümünde müspet olarak işe yarayan, maliyet ve zaman açısından en uygun yöntem gaz sensörleri kullanılarak yapılan tespittir. Çok düşük maliyet, yüksek hassasiyet ve seçicilik, hızlı tepki/geri dönüş zamanı, kullanım kolaylığı, basit elektronik arayüzey, düşük bakım maliyeti, çok sayıda gazı tespit edebilme yeteneği gibi özellikler nedeniyle metal oksit yarıiletken gaz sensörleri gaz algılama materyalleri arasında en potansiyel adaylardır. Özellikle maden, petrol ve doğal gaz sektörlerinde metal oksit gaz sensörleri yardımıyla H₂S gazının düşük konsantrasyonlarda hızlı ve hassas tespiti yapılabilmekte, işçilere ve çevreye verdiği zararlar minimum düzeye indirilebilmektedir. Kaur vd. (2008), karbo-termal yöntemle hazırladıkları iğne (whisker) şeklinde kristal yapıya sahip In₂O₃ gaz sensörünün oda sıcaklığında ppb seviyede H₂S gazını algılama yeteneği ile üstün performans sergilediğini belirlemişlerdir. 10 ppm seviyedeki H₂S gazına yanıtı yaklaşık 36 olduğu rapor edilmiştir. Bu sonuçlar tek kristal iğneli yapıdaki In₂O₃ yüksek seçiciliğe sahip olduğunu ve çok düşük konsantrasyonlarda (200 ppb) H₂S gazının algılanması için kullanılabilirliğini göstermiştir. Ayrıca Xu vd. (2006), In₂O₃ gaz sensörünün 268,5 °C çalışma sıcaklığında 125-50 ppm seviyede H₂S gazına yanıt verdiğini ve 7 s gibi bir kısa geri dönüş zamanına sahip olduğunu göstermişlerdir. Xu vd. (2006), %1,19 oranında bakır (Cu) katkılı SnO₂ 200 °C çalışma sıcaklığında 1000 ppm seviyede H₂S gazına 910 gibi yüksek yanıtı sahip olduğunu, katkısız SnO₂ için aynı çalışma sıcaklığında aynı seviyede H₂S gazına 12 değerinde yanıtı sahip olduğu rapor edilmiştir. CO, NH₃, etanol ve gazyağı gibi diğer gazlara yanıtı, ihmal edilebilir değerlerde olduğu bulunmuştur. Böylece, Cu katkılı SnO₂, H₂S gazına yüksek duyarlılığın yanında aynı zamanda yüksek seçiciliğe sahip olduğu gösterilmiştir. Ghimbeu vd. (2010), elektrostatik püskürtme yöntemi ile elde edilen WO₃ filmler de 200 °C çalışma sıcaklığında 10 ppm düşük seviyede H₂S gazına 1200 değerinde yüksek yanıt gösteren bir başka yarıiletken metal oksit sensör olduğu rapor edilmiştir. Son yıllarda, H₂S gazına 5900 gibi en yüksek yanıt, 200 °C de Ag nanoparçacıklar ile katalize edilmiş

gözenekli SnO₂ filminden elde edilmiştir (Niranjan vd., 2003). Bu SnO₂ film DC magnetron saçtırma yöntemi ile büyütülmüş olup Ag aktive tabakası ile kaplanmıştır.

2.2. V₂O₅ Tabanlı Metal Oksit Yarıiletken Sensör

Düşük çalışma sıcaklığı, yüksek duyarlılık ve seçicilik gibi özellikler nedeniyle gaz sensörleri, çevre korunması ve insan sağlığı alanlarında büyük talep bulunmaktadır. SnO₂, TiO₂, ZnO, WO₃ ve In₂O₃ gibi metal oksit yarıiletkenler, zehirli ve yanıcı gaz algılama ile ilgili olarak yaygın olarak çalışılmıştır. Böylece yeni gaz algılama malzemeleri bulmak için, vanadyum oksit gibi yarıiletkenlik ve katalitik özellikleri bilinen metal oksit yarıiletken malzemelerin çalışılması gerekmektedir. V²⁺ ve V⁵⁺ arasında değişen oksidasyon durumları nedeniyle Vanadyum Oksitler, malzemelerin ilgi çekici bir gurubunu oluştururlar. VO, V₂O₃, VO₂, V₂O₅, V₆O₁₃ ve böyle farklı formlarda rapor edilmiş en az 15 farklı vanadyum oksit formları mevcuttur. Tüm bunların arasında vanadyum pentaoksit (V₂O₅), elektrokromik, termoelektrik ve fotokromik aygıtlardan, aktuatör, katalizör ve sensörlere kadar geniş bir uygulama alanına sahip olması nedeniyle yıllardır büyük bir ilgi çekmektedir. V₂O₅ yüksek kimyasal ve termal kararlılığa, mükemmel termoelektrik özelliklere, 2,3 eV yasak enerji aralığına, elektrokromik ve fotokromik özellik gösteren ve yaygın kullanım özelliğine sahip bir metal oksit yarıiletkendir. V₂O₅ toksik olmayan özelliği ile birçok endüstri alanında kullanılmaktadır. Özellikle ince film formunun optik, fotokatalitik ve elektronik özellikleri son yıllarda büyük ilgi çekmektedir (Schneider vd., 2016; Abd-Alghafour vd., 2016; Yıldırım, 2019).

Literatürde Hidrotermal Sentez Yöntemi ile farklı nano yapılarında V₂O₅ metal oksit yarıiletken malzemelerin büyütülmesi ile ilgili çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Bunlar arasında, Yua vd. (2012), vanadyum oksit nanotüpleri (VONTs), V₂O₅ kimyasal tuzu ve dodecylamine kullanılarak Hidrotermal Sentez Yöntem ile büyütmüşlerdir. Hazırlanan VONTs sensörler etanol buharına karşı mükemmel hassasiyet ve üstün geri dönüş özelliği sergilemiştir. Sensörlerin etanol buharına ve NO₂ gazlarına karşı yanıtı, 80 °C'de numunelerin vanadyum oksit nanotüplerdeki proton amin moleküllerinin varlığı ile ilgili olan p-tipi davranış sergilediğini doğrulamıştır. p-tipi vanadyum oksit nanotüplerin (VONTs) yeni bir gaz sensör gelişimi için potansiyele sahip olduğu vurgulanmıştır. Zeng vd. (2012), nano çiçek, nano böğürtlen ve nano tel morfolojilere

sahip V_2O_5 nano yapıları NH_4VO_3 öncü malzemesi ve yüzey aktif maddesi olarak polimer polyvinyl pyrrolidone (PVP) kullanılarak Hidrotermal Sentez Yöntem ile büyütmüşlerdir. Büyütme işleminde, ürünlerin morfolojileri kullanılan polyvinyl pyrrolidone (PVP) konsantrasyonuna duyarlı olduğu bulunmuştur. Üç farklı morfolojiye sahip V_2O_5 nano yapıların elektrokimyasal özellikleri araştırılmış ve bu araştırmalar, nano çiçek morfolojisindeki V_2O_5 nano yapının diğer iki morfolojiye göre daha kararlı ve daha yüksek Li iyon difüzyon katsayısına sahip olduğunu göstermiştir. Buradan, nano çiçek morfolojideki V_2O_5 nano yapıların Li iyon batarya elektrotlarda uygulama için en uygun yapı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, alan emisyon ölçümleri de yapılmış ve bu nano yapıların mükemmel alan emisyon özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir. Nano böğürtlen morfolojideki V_2O_5 nano yapının en düşük açma (turn-on) ve eşik (threshold) alan değerlerine ve en yüksek alan artırma faktörüne sahip olduğu belirlenmiştir. Mu vd. (2015), nano çiçek, nano top, nano tel ve nano çubuk şeklinde dört farklı morfolojiye sahip V_2O_5 nano yapıları Hidrotermal Sentez Yöntem ile büyütmüşlerdir. Ürün morfolojisi, kullanılan kimyasal çözücü ve asit türlerine bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. Hiyerarşik nano çiçek ve sıfır boyutlu (0D) nano top morfolojiye sahip V_2O_5 nano kristaller çözücü olarak C_2H_5OH kullanıldığında elde edilirken, bir boyutlu (1D) nano tel ve nano çubuk morfolojiye sahip V_2O_5 nano kristaller H_2O kullanıldığında elde edilmiştir. Bu çalışmalardan görüldüğü gibi, Hidrotermal Sentez Yöntemi ile elde edilen malzemelerin karakteristikleri kullanılan kimyasal öncülerin türlerine, konsantrasyonlarına, pH, vs. gibi değerlerine göre değiştiği belirlenmiştir.

Literatürde farklı yöntemlerle büyütülmüş V_2O_5 metal oksit yarıiletken malzemelerin farklı gazlara duyarlılıkları için çeşitli çalışmalar bulunmaktadır ve Tablo 2.1'de verilmiştir (Schneider vd., 2016). Ancak çok iyi bilinmektedir ki üretim yöntemi ve üretim şartları gaz sensörlerinin çalışma şartlarını ve performanslarını önemli ölçüde değiştirmektedir. Birçok üretim yöntemi ile büyütülmüş V_2O_5 gaz sensörlerinin O_2 , NO , NO_2 , NH_3 , C_2H_5OH , He , $(CH_3)CSH$ gibi gazlara karşı duyarlılık ve çalışma sıcaklığı ile ilgili çalışma oldukça fazla olmasına rağmen H_2S gazı ile ilgili herhangi bir sistematik çalışmaya rastlanılmamıştır. Yalnızca Qin vd. (2014) yaptıkları çalışmada, hidrotermal yöntem ile hazırlanmış V_2O_5 gaz sensörlerin $250\text{ }^\circ C$ çalışma sıcaklığında 50 ppm seviyede H_2S gazı için yaklaşık %1 civarında duyarlılık elde edildiği görülmüştür.

Tablo 2.1. V₂O₅ tabanlı gaz sensörleri

Sensör Malzemesi	Hazırlama Metodu	Hedef Gaz	İşlem Sıcaklığı	Gaz Konsantrasyonu	Sensör Yanıtı (S) $S = \frac{R_{air} - R_g}{R_{air}}$	Referans
V ₂ O ₅ -TiO ₂ ince filmler	sol-gel	O ₂	473-623	10 ppm-21%		Yan vd. 2015
V ₂ O ₅ ince film	pulsed laser deposition	NO	448-563	10-200 ppm	(-0.01) to (-0.03)	Li vd. 2006
V ₂ O ₅ nano çubuklar	heating V films	NO ₂	RT ^a -523	0.25-3 ppm	(-0.02) to (-0.08)	Raible vd. 2005
V ₂ O ₅ kalın film	made from nanotubes	NO	RT	25-100%		Raible vd. 2005
V ₂ O ₅ nano çubuklar	solvothermal process	NH ₃	RT	100-500 ppm	0.012-0.018	Modafferi vd. 2013
V ₂ O ₅ -V ₇ O ₁₆ ince film	pulsed laser deposition	NH ₃	623	40-640 ppb	0.4	Rizzo vd. 2010
V ₂ O ₅ -poliyvinil komposit	sol-gel	NH ₃	533	100 ppb	0.06	Zhang vd. 2010
V ₂ O ₅ kalın film	made from nanopowder	NH ₃	623	100%	-	Yu vd. 2005
V ₂ O ₅ ince film	sol-gel	NH ₃	RT	100-500 ppm	0.04-0.06	Jim vd. 2015
V ₂ O ₅ ince film	sol-gel	C ₂ H ₅ OH	RT	100-500 ppm	0.02-0.03	Jim vd. 2015
V ₂ O ₅ ince film	spray pyrolysis	C ₂ H ₅ OH	573-773	500-3000 ppm	0.1-0.25	Raj vd. 2012
V ₂ O ₅ nano tel	hydrothermal	C ₂ H ₅ OH	603	1000 ppm	0.9	Micocci vd. 1997
V ₂ O ₅ nano yapraklar	precipitation	C ₂ H ₅ OH	RT	100-500 ppm	0.02-0.03	Raj vd. 2010
V ₂ O ₅ ince film	rf reactive sputtering	C ₂ H ₅ OH	553-573	200-1400 ppm	0.1	Huotari vd. 2015
V ₂ O ₅ nano teller	precipitation	(CH ₃) ₃ CSH	624	5.6-196 ppm		Schneider vd. 2015
V ₂ O ₅ nano lifler	ion exchange	butyl-amine	RT	0.15-9.5 ppm	0.04-0.10	Abbasi vd. 2015
V ₂ O ₅ nano teller	electrophoresis	He	RT	> 1ppm	0.009	Radecka vd. 2010

RT^a— oda sıcaklığı

3. KURAMSAL TEMELLER

3.1. Sensörün Genel Tanımı ve Sensör Çeşitleri

Duyu organlarımızla çevremizdeki ışık, sıcaklık, ses veya basınç gibi fiziksel olan birçok büyüklüğü anlamaktayız. İnsanların algıladıkları bu fiziksel büyüklükleri insanlar gibi algılayan elemanlara sensör denilmekle birlikte daha genel tanımı ile sensör; fiziksel, kimyasal veyahut biyolojik etmenleri optik veya elektriksel değişkenlere çeviren aygıtlardır.

Sensör tarafından verilen bilgiler sonucunda çıkışındaki devre elemanları devreye girer veyahut devreden çıkar. Sonuç olarak sensörler girişine gelen fiziksel duruma göre çıkış kısmında akım, gerilim vb. elektriksel büyüklükler elde edilir.

Sensörler giriş kısmından gelen verileri elektriksel veya optik sinyale dönüştürerek çeşitli elektronik devreler yardımı ile cihazların istenildiği şekilde çalışmalarına olanak sağlar. Yani giriş değişkenlerinden oluşan durumu istenilen çıkış durumuna dönüştürür. Bunun olabilmesi için ölçümü yapılacak değere uygun sensör seçilip çalışmak gerekir.

Endüstri, eğitim ve sağlık olmak üzere birçok sektörde kullanılan sensörler, çeşitli sınıflara ayrılmıştır. Kullanılan amaca, çalışma prensibine ve üretilen malzeme çeşidine çeşitli sınıflara ayrılmaktadır.

Kullanılış amaç ve görevlerine göre sensörler; hız sensörü, basınç ve kuvvet sensörü, seviye sensörü, gaz sensörü manyetik alan sensörü, sıcaklık sensörü, titreşim sensörü, nem sensörü, biyosensör gibi sınıflara ayırmak mümkündür.

3.2. Gaz Sensörleri

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte sensörler günlük hayatımızın bir parçası olmuştur. Kurduğumuz alarmlar, kullandığımız otomobiller, trafik ışıkları, iş yerlerimizdeki ekipmanlar, uçaklar ve hayatımızda yer eden daha birçok araçta gelişmiş sensörler kullanılmaktadır. Bu durum bize sensörlerin hayatımızdaki yerini ve önemini göstermektedir.

Sensör, fiziksel büyüklükleri optiksel, elektriksel gibi kullanılabilir büyüklüklere çeviren aygıt olarak tanımlanabilir. Birçok sensör tanımı vardır fakat "Instrument Society of

America” tarafından hazırlanan standart tanım şu şekildedir: Ölçülen sistemlerde kullanılabilir çıkış verisi veren aygıt olarak tanımlanabilir. Burada çıkış verileri akım gerilim direnç gibi elektriksel büyüklükler, giriş verileri ise fiziksel miktar, özellik veya durum olarak tanımlanmaktadır.

Gaz ortamında çalışan, ortamda bulunan gazların konsantrasyonu ölçmeyi sağlayan aygıtlara ‘gaz sensörü’ denir. Bir gaz ölçüm cihazının en önemli kısmı havadaki gazla doğrudan etkileşim içinde olduğu için sensör kısmıdır. Tespit edilmesi istenen gazın ortama girişiyle, sensör maddesi elektriksel, optiksel veya kimyasal özelliklerine bağlı olarak gaz molekülleriyle etkileşir ve bu etkileşimin sonucu elektriksel değerlendirme bölümüne aktarılır (Karaduman, 2013).

3.2.1. Gaz sensörlerinde bulunması gereken özellikler

Sensörler çalışma prensibi ve üretimlerine göre bir dizi parametreleri bulundurmaları zorundadırlar. En önemlileri şu şekilde sıralanabilir:

Duyarlılık-Tepkisellik: Analit konsantrasyonunun değişimine karşılık ölçülen sinyalde meydana gelen değişimdir. Başka bir deyişle kalibrasyon grafiğinin eğimidir. Duyarlılık, gaz adsorpsiyon ve yeniden adsorplanma mekanizmalarına, yüzeydeki reaksiyon kinetiklerine, elektronların iletim bandındaki lokasyonlarına ya da yarıiletkenin sahip olduğu iletim bandındaki elektronların hareketi gibi birçok parametreye bağlıdır.

Seçicilik: Sensörün seçici olarak tek bir analit için olabileceği gibi bir grup analit için tepki verebilme kabiliyetidir.

Stabilite: Sensörün belli bir süre için tekrar edilebilir sonuç verebilme yeteneğidir. Bu tanım duyarlılık, seçicilik, tepki ve kendine gelme süreleri gibi özellikleri kapsar.

Deteksiyon Limiti: Belirli koşullarda sensörün tepki verebildiği minimum analit konsantrasyonunun bir ölçüsüdür.

Dinamik deteksiyon aralığı: Deteksiyon limiti ile ölçebildiği maksimum konsantrasyon değeri arasındaki analit yoğunluğunun ölçüsüdür.

Cözünürlük: Sensör tarafından algılanabilen en düşük konsantrasyon değişiminin ölçüsüdür.

Tepki Süresi: Sıfır konsantrasyondan, analitin herhangi bir konsantrasyonunun basamak değerine tepki verme süresidir.

Geri dönüş süresi: Analitin herhangi bir konsantrasyonun, basamak şeklinde sıfır değerine düşmesi durumunda, sensörün de başlangıçtaki sıfır konsantrasyon için verdiği sinyali yakalama süresidir.

Çalışma sıcaklığı: Genellikle en yüksek duyarlılığın olduğu sıcaklık olarak tanımlanır.

Ömür: Sensörün sürekli olarak çalışabileceği zaman diliminin ölçüsüdür.

3.2.2. Gaz sensörlerinin uygulama alanları

Uygulamada ideal bir sensör için bahsedilen özelliklerin tek bir sensörde aynı anda mevcut olmasını beklemek pek mümkün bir durum değildir. Ayrıca gerçekte uygulama alanında da bütün bu özelliklerin bir arada olmasına ihtiyaç duyulmamaktadır. Sensörün özellikleri genellikle uygulama alanına göre seçilir ve onların iyileştirilmesi üzerinde durulur. Örneğin endüstri alanında kullanılacak bir gaz sensöründe hassasiyetin milyarda bir (ppb) seviyelerine sahip olması gerekmezken, tepki süresinin saniyeler mertebesinde kısa olması beklenen en önemli özelliktir. Çevre uygulamalarında kullanılan gaz sensörlerinde analit konsantrasyonlarının değişimi uzun sürdüğü için düşük tepki süresine sahip olmaları beklenmezken yani dakikalarla ölçülebilecek bir tepki süresi makul görünürken, deteksiyon limitinin düşük olması beklenen özelliktir (Bochenkov ve Sergeev, 2010).

Gaz sensörleri çevresel uygulamalar alanında hava kirliliği tespiti ve ayrıntılı rapor alınmasında (baca, egzoz gazları), yangın ve güvenlik alarmı, hastane, ev, laboratuvar vb. yerlerde patlayıcı ve yanıcı gazların tespitinde; sağlık alanında anestezi ve klinik teşhis gibi tıbbi uygulamalar, hastalıkların teşhisinde, kimyasal ve biyokimyasal analizlerde; ticaret alanında güvenlik ihtiyaçları, kimyasal fabrika ve rafinerilerde işlem kontrolünde, atık gazların ve gaz kaçağının kontrolünde, zararlı gazların veya kimyasalların bulunduğu fabrikalarda veya işyerlerinde çalışma alanları güvenliğinde ve

çalışanların sağlığının korunması amacıyla; askeri alanda ise kimyasal ve zararlı gazlardan korunmak amacıyla kullanılırlar (Açıkbaş, 2006).

3.2.3. Gaz sensörlerinin çalışma prensibi

Gaz ölçüm sistemlerinin diğer bileşenlerinin çalışması sensör maddesinin verilerine dayanır. Sensör maddesiyle ortamda bulunan gazın etkileşmesi sonucu sensör maddesinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişiklikler ve bu değişikliklerin belirlenmesi gaz sensörlerinin çalışma prensibini oluşturur.

Elektriksel özelliğine göre çalışan bir gaz sensöründe, sensör maddesi zararlı gazla etkileştiği zaman direnç, iletkenlik ve diğer benzer elektriksel özelliklerinde değişiklik meydana gelir.

Kimyasal özelliklerine göre çalışan bir gaz sensöründe, sensör maddesi zararlı gazla etkileştiği zaman kimyasal özelliklerinde değişiklik meydana gelir.

Optiksel özelliklerine göre çalışan bir gaz sensöründe, sensör maddesi zararlı gazla etkileştiği zaman optik spektrumunda ortamın gaz yoğunluğuna bağlı olarak yeni pikler oluşması, bazı piklerin kaybolması veya kayması gibi değişiklikler meydana gelir.

Gaz sensörlerinin duyarlılığının derecesi farklı algılayıcı yüzeylerin kullanılması ile sağlanabilir. Algılayıcı yüzeylerin üretilmesi ve bu yüzeyin en iyi sonucu vermesi için yapılan çalışmalar, gaz algılama ölçümlerinin temelini meydana getirmektedir. Ayrım yapabilme gaz adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmalarına, yüzeydeki reaksiyon kinetiklerine, elektronların yarıiletkendeki hareketine ya da yarıiletkende iletim bandında hareketi gibi birçok parametreye bağlıdır.

Sensörlerin çalışmasına etki eden bazı faktörler vardır. Bunlara sıcaklık ve kontak konfigürasyonunu örnek verebiliriz. Sensörün yüzey içeriği, adsorpsiyonu hızlandıran faktörler, kimyasal ayrışma ve diğer reaksiyonlar sıcaklıktan etkilenir. Eğer sıcaklık çok düşükse, gaz molekülleri ile oksijen iyonları arasındaki reaksiyon çok yavaş olur ve yeterli bir algılama sağlanamaz. Diğer yandan eğer sıcaklık çok yüksek ise reaksiyon çok hızlı bir şekilde gerçekleşebilir ve gaz moleküllerinin kazandığı fazla kinetik enerjiden dolayı yüzeye gaz moleküllerinin difüzyonu yeterli miktarda olmaz (Çorlu, 2017).

Kontak ise iki maddenin en az dirençle idealde ise sıfır dirençle temas ettirilmesidir. Gaz sensörlerinin üretiminde yaygın olarak interdigital kontak ve schottky kontaklar kullanılır. Ancak algılama yüzeyi arttığından dolayı interdigital kontaklarda duyarlılıkların daha çok elde edildiği görülmektedir (Öztürk vd., 2014).

3.2.3.1. Sensör algılayıcı birimin çalışmasına etki eden faktörler

Sıcaklık: Sensörlerin çalışması sıcaklığa bağlı olarak değişiklikler göstermektedir. Sıcaklık çok düşükse gaz molekülleri ile oksijen iyonları arasındaki etkileşim çok yavaş gerçekleşir. Yeterli derecede bir algılama gerçekleşemez. Sıcaklık çok yüksek olduğunda gaz molekülleri ile oksijen iyonları arasındaki etkileşim bu sefer de çok hızlı gerçekleşir. Numune yüzeyine gaz moleküllerinin difüzyonu yüksek enerjiden kaynaklı olarak yeterli olmaz. Hassasiyette azalma gözlenir. Bu sebeple gaz sensörlerinin çalışma sıcaklığı belirli sıcaklık değerleri aralığında seçilmelidir (Kita vd.,2015).

Kontak Konfigürasyonu: İki maddenin en az dirençle temas ettirilmesine kontak denir. Kontak durumunda olan maddeler arasında yük alışverişi olur. Metal-metal veya metal-yarıiletken arasında kontak yapılabilir. İdeal kontakta direnç sıfırdır. Bir ideal kontak yüzeylerin temiz, pürüzsüz ve parlak olmasına bağlıdır (Durrani vd., 2008).

Katkılama: Metal-oksit gaz sensörlerinin duyarlılığı, paladyum (Pd), altın (Au), platin (Pt), gümüş (Ag), bakır (Cu), kobalt (Co) gibi metaller ile katkılanarak artırılabilir. Katkılama hacimsel olabileceği gibi yüzeysel de olabilir. Katkılamada iletkenlik değişimini kontrol eden mekanizma oksijenin yüzeye adsorplanmasını veya yüzeyden desorplanmasını belirleyen kinetiktir. Metal oksit gaz sensöründe katalitik metal ile katkılama oksijenin yüzeye adsorplanma aktivasyon enerjisini düşürerek gaz tepkiselliğinin artmasını sağlar (Korotcenkov vd., 2007).

3.3. Elektrokimyasal Gaz Sensörleri

Elektrokimyasal gaz sensörleri karbonmonoksit, amonyak, azotdioksit gibi insan sağlığına ve çevreye zarar veren gazların tespitinde kullanılmaktadır. Elektrokimyasal sensörlerin çalışma prensibi, zararlı gazın sensör maddesi ile kimyasal etkileşmesi sonucu sensör maddesinin elektrik akımı üretmesi esasına dayanır. Oluşan bu elektrik akımının değeri gaz yoğunluğu ile orantılıdır, anoda akan negatif iyonlar ve katoda akan

pozitif iyonlar olarak oluşur. Bu reaksiyon geri dönüşümlüdür. Bu sensörlerin ömrü genel olarak 1 veya 2 yıl civarındadır (Şennik, 2009).

3.4. Yarıiletken Gaz Sensörleri

Yarıiletken gaz sensörleri, malzemelerin elektriksel özelliklerindeki değişimlere göre çalışan sensörlerdir. Yarıiletken malzeme üzerinde serbest elektronların hedef gaz molekülleri ile etkileşmesi sonucu yarıiletkenin elektriksel karakterizasyonunun değişimi bu tip sensörlerin algılama biçimini oluşturur.

Yarıiletken sensörlerde diğer gaz sensörlerinden farklı olarak elektrik direncinin direkt ölçülmesi ile hedef gaz konsantrasyon değişimi nicel bir şekilde yapılabilir (Kim vd., 2016).

Yarıiletken malzemenin yüzeyinde elektrik akımı iletimini serbest elektronlar sağlamaktadır. Kuru hava ile temas eden yarıiletken malzemede, yarıiletkenin yüzeyi tarafından oksijen atomları tutulur ve serbest elektronlar oksijen atomlarına bağlanırlar. Sonuç olarak hava ile temas eden yarıiletken malzemede elektriksel direnç artma bir başka deyişle elektriksel iletkenlik azalma eğilimi gösterir. Yarıiletken malzemenin yüzeyi gaz molekülleri ile karşılaştığında oksijen atomları serbest kalır. Dolayısıyla yarıiletken elektronları da serbest konuma geçeceğinden elektriksel iletkenlik tekrar yükselir, elektriksel direnç tekrar azalır (Baytöre, 2013).

Bu sensörlerin dikkat edilmesi gereken en önemli özelliği, çalışma prensipleri nedeni ile herhangi bir gaza karşı tam seçici olamamalarıdır (Açıkbaş, 2006).

Kolay üretim, maliyet düşüklüğü ve birçok farklı gaza karşı yüksek duyarlılıklar gösterme özellikleri ile bilinen metal oksitler yarıiletken gaz sensörlerinde en çok kullanılan malzemelerdir.

Metal oksit gaz sensörleri karbonmonoksit (CO), karbondioksit (CO₂), metan (CH₄), etanol (C₂H₅OH), propan (C₃H₈), hidrojen (H₂), hidrojen sülfür (H₂S), amonyak (NH₃), azot oksit (NO), azot dioksit (NO₂), oksijen (O₂), ozon (O₃), kükürt dioksit (SO₂), aseton (C₃H₆O), dimethylamine (C₂H₇N) (DMA), nem, sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG), trimethylamine (C₃H₉N) (TMA), duman ve diğer birçok gazı algılayabilmektedir (Eranna vd., 2004).

3.5. Nanoyapılı Metal Oksit Yarıiletken Sensör Malzemelerinin Üretilmesi

Nanoyapılı malzemeler üretmek için çeşitli yöntemler mevcuttur. Özellikle yüksek vakum içeren sistemlerle yüksek kalitede nano filmlerin büyütülmesi mümkündür. Bununla birlikte bu sistemler oldukça pahalı sistemlerdir. Solüsyon tabanlı sistemlerle ise daha ucuz ve kolay yöntemlerle nanomalzeme ve nano kalınlıkta filmler üretilmesi mümkündür. Yapılan çalışmalardaki yeni yaklaşım nanoyapılı malzemelerin doğasında olan özelliklerin; örneğin makroskopik yapılarla karşılaştırıldığında sıra dışı yüksek yüzey alanına sahip nanopartiküllerden oluşan film tabakasının kullanımınıdır. Kimyasal sensörün gaza karşı etkisi genellikle yüzeydeki algılayıcı film tabakası ile gazın etkileşimine bağlı olduğundan algılayıcı film tabakasının artan yüzey alanı ile sensörün hassasiyet değeri ve tepki hızı gelişecektir. Bununla birlikte sensör özelliklerine nanopartiküllerin boyut dağılımı ve tane sınırlarında etki etmektedir. Nanoyapılı malzemelerin üretilmesi ile daha verimli sensör algılayıcı tabakalarının geliştirilmesi mümkündür (Karami, 2013). Son yıllarda zararlı gaz algılama sistemlerinde gaz dedektörleri yerine farklı tiplerde tasarlanmış nanoyapılı metal oksit yarıiletken gaz sensör sistemleri kullanılmaya başlanmıştır.

Gaz sensörünün duyarlılığının artırılması özellikle farklı algılayıcı yüzeylerin kullanılması ile sağlanabilmektedir. Algılayıcı yüzeylerin üretilmesi ve optimizasyonu, gaz algılama ölçümlerinin temel taşıdır. Spesifik gazlar için sensörün ayırım yapabilirliğini kanıtlamak zor ve uğraştırıcıdır. Ayırım yapabilme gaz adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmalarına, yüzeydeki reaksiyon kinetiklerine, elektronların yarıiletkendeki hareketine ya da yarıiletkendeki iletim bandında hareketi gibi birçok parametreye bağlıdır (Galioglu vd., 2018).

Nanoyapılı sensörlerin (nano hacim, nano boyut ve düşük güç tüketimi) mikro işleme, ince veya kalın film teknolojileri ile geliştirilmesi sensör teknolojilerinde dikkat çeken bir alan olmuştur. Bu gibi sensörlerin uygulamaları çevre kontrolü, süreç kontrolü, ev güvenliği ve kontrolsüz gerçekleşen patlamalarında dahil olduğu pek çok alan için önem taşımaktadır. İlave olarak portatif ve çeşitli sensör modüllerini içeren, büyük alanları kontrol edebilen, nano sensörlerin mikroelektronik devreler ile entegrasyonunun sağlandığı ve kullanıldığı uygulamalar büyük fayda sağlayacaktır. Bu amaçla daha da küçük sensörlerin geliştirilmesi önem kazanmıştır (Günkaya, 2008). Nanoyapılı

malzemelerin bir faydası da malzeme hazırlama ve işlem süreci olarak ortaya çıkar (Gonga vd., 2016; Günkaya, 2008). Nanoboyutlu ve mikroboyutlu mimarinin çeşitli yöntemlerle eldesi ile daha verimli sensör algılayıcı tabakalarının geliştirilmesi mümkündür. Her ne kadar cihazlardaki film tabakaları mikron boyutunda olsa da nanoteknolojinin kullanılmasıyla bunları oluşturan yapılar nanoboyutta olmaya başlamıştır. Böylece yeni nesil cihazların üretiminde ve özelliklerinde çeşitli avantajlar sağlayacak yeni yöntemlerin daha aktif olarak kullanımı söz konusudur (Gonga vd., 2016).

Sensör gaz hassasiyeti kristal boyutunun azalmasıyla artmaktadır. Özellikle malzemenin kristal boyutu kritik değerin (her metal oksit malzeme için farklı değerler almaktadır) altına indiğinde, gaz hassasiyeti katsayısında önemli ölçüde bir artış gözlenmektedir. Bu yüzden, kristal boyutu kritik değerin altında olan malzemelerde bütün kristalde uzay yükü bölgesinin eşit genişliklerde oluşmasından dolayı malzemenin elektriksel direncinde ve buna bağlı olarak gaz hassasiyetinde önemli bir artış görülmektedir. Kritik kristal boyutunun ($D < 2L$) olduğu durumda gaz hassasiyetindeki önemli artış tane geometrisine göre ön görülen 3 çeşit iletim modeliyle açıklanabilir. Büyük kristal boyutuna sahip tanelerde ($D \gg 2L$), malzemenin elektriksel iletkenliği tane sınırlarındaki Schottky bariyerleriyle sınırlanır. Bu durumda gaz hassasiyeti kristal boyutuna bağlı değildir (Tulun, 2016). Kristal boyutu $D \geq 2L$ olduğu durumda, taneler arası boyun bölgelerinde elektriksel iletim kanalları oluşur ve toplam iletkenliği az da olsa etkiler. Bu durumda boyun sayısı tane temas sayısından çok daha fazladır ve elektriksel iletkenliği boyun bölgelerindeki iletim kanallarıyla kontrol edilir. Eğer kristal boyutu $D < 2L$ ise iletkenlik her bir tane tarafından kontrol edilir ve uzay yükü bölgeleri her bir tanede (yüzey ve çekirdek) oluşur. Uzay yükü bölgeleri yüksek elektriksel dirence sahipken, çekirdek bölgeleri düşük elektriksel iletkenliğe sahiptir (Tulun, 2016; Nasirian vd., 2015). Dolayısıyla, tane kontrol modeliyle kontrol edilen tane yapılarında ($D < 2L$), en yüksek gaz hassasiyeti gözlenmektedir. Sonuç olarak, bir gaz sensörünün gaz hassasiyeti onun hava ortamındaki direncinin indirgeyici gaz ortamındaki direncine oranıyla hesaplanır ve kritik kristal boyutunun altındaki malzemelerde gaz hassasiyeti önemli ölçüde artmaktadır (Tulun, 2016).

Yaygın olarak kullanılan metal oksitler TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , In_2O_3 , SnO_2 , CuO , V_2O_5 gibi metal oksit malzemelerdir. Ancak bu malzemeler yüksek maliyetli ve pahalı vakum

sistemleri gerektiren yöntemlerle üretilmektedirler. Üretilen malzemeler ise istenilen miktarlarda olmamakta ve yüksek miktarlarda üretim maliyeti arttırmaktadır. Sensör üretimindeki temel amaçlardan biri düşük maliyetli olması ve istenilen miktarda üretilebilmesidir (Korotchenkov vd., 2011; Bruins vd., 2013). Son zamanlarda farklı üretim yöntemleri kullanarak yüksek duyarlılığa sahip özgün numuneler üretilmeye çalışılmaktadır. Bu özgün numunelerin başında ikili ve üçlü (binary ve ternary yapılı) yapıda metal oksit yarıiletken malzemelerin (MOS) üretilmesi gelmektedir. Üretim yöntemlerine göre farklılık gösteren bu malzemeler, endüstriyel ve sanayi alanlarında yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Metal oksitler malzemeler, opto-elektronik özellikleri nedeniyle optik filtreler, görüntü panelleri, fotovoltaik hücreler, gaz ve ışık sensörleri, lityum iyon bataryalar, elektrokromik aygıtlar gibi birçok aygıt geliştirmede yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Metal oksit tabanlı sensörler çok duyarlı, düşük maliyetli ve hızlı cevap verebilme gibi pek çok avantaja sahiptir. Son yirmi yılda zararlı gazların tespiti için metal oksit yapılar ve 2 farklı alaşımları üzerine temellenen sensör çalışmaları muazzam boyutlara ulaşmıştır. Ayrıca metal oksit sensörler organik moleküllerin algılanması için sağlık sektöründe biyosensör olarak da kullanılmaktadır (Solanki vd., 2011).

3.6. Nanoyapılı Metal Oksit Yarıiletken Gaz Sensörlerinin Çalışma Prensibi

Metal oksit yarıiletken bir sensör yüksek sıcaklıkta hava ile temas ettiği zaman, yüzeyi oksijen anyonları ile kaplanır ve metal oksit yüzeyinde bir yük tabakası meydana gelir. Kaplanma gaz ile yüzey arasındaki elektron alışverişinden kaynaklanmaktadır (Li vd., 2015). Bu şekilde kimyasal bağlanma ile bir tabaka oluşur ve bu tabaka elektriksel yük taşımaktadır. Bu yük tabakası debye tabakası olarak adlandırılır (Li vd., 2015). Bir metal oksit yarıiletkende gaz algılama mekanizması redoks reaksiyonu ile olur. Ya yüzeye tutunarak yükseltgeyici karakterine göre bağ yapan bir gaz, ya da iletim bandındaki oksijen ile reaksiyona girerek yükseltgeme davranışı gösteren bir gaz söz konusu olur ve her iki durumda da gerek yukarı gerekse aşağı yönlü bir direnç değişimi söz konusudur. Bu ise gazı algılamayı sağlayacaktır (Yan vd., 2018).

Metal oksit yarıiletken gaz sensörleri gazları (CO, H₂, CH₄ v.b.), elektriksel dirençlerindeki değişimle algırlar (Barin, 2016). Yarıiletken oksit yüzeyine tutunan

(absorbe olan) negatif yüklü oksijen iyonları indirgeyici (zehirli ve yanıcı olmayan) gazların algılanmasında önemli bir rol oynar. Genel olarak, hava ortamında O_2^- , O^- ve O^{2-} formlarındaki oksijen iyonları metal oksit yarıiletkenin yüzeyini kaplar (Barin, 2016; Mirzaei vd., 2018). Oksijen formları arasında, O^- iyonları, sensör çalışma sıcaklığı aralığında indirgeyici gazlarla reaksiyonu açısından en reaktif olanıdır. n-tipi yarıiletken metal oksitlerde, yüzeye tutunan oksijen iyonları metal oksit tanelerinin yüzeylerinde uzay yükü boşluğu bölgesi oluşmasına neden olur. Bunun sonucunda, tane yüzeylerinden yüzeye tutunan oksijenlere doğru elektron transferinden dolayı elektronca fakir yüzey tabakası oluşur (Barin, 2016; Mirzaei vd., 2018). Bu yüzden, her bir tane sınırında elektronik iletkenliğe karşı oluşan potansiyel bariyer nedeniyle hava ortamında n-tipi yarıiletken malzemenin elektriksel direnci daha yüksektir. Eğer metal oksit gaz sensörü yüksek sıcaklıklarda indirgeyici (zehirli ve yanıcı olmayan) gaz ortamına (CO gibi) maruz bırakıldığında, yüzeye tutunan oksijen iyonlarının azalmaya başladığı görülür. Yüzeye tutunan oksijen iyonlarının tüketilmesiyle birlikte, oksijen iyonları tarafından hapsedilmiş elektronlar serbest kalır ve tane içerisine geri döner. Böylelikle, tane sınırlarındaki potansiyel bariyer düşer ve dolayısıyla malzemenin elektriksel direnci azalmış olur (Sincar, 2016; Mirzaei vd., 2018). Yani tane içerisine giren serbest elektronlar malzemenin elektriksel iletkenliğinin artmasına neden olmaktadır. Yükseltgeyici gaz ortamına (NO gibi) maruz bırakıldığında ise yüzeyden elektron koparılmaya başlar. Böylelikle yüzeye tutunan oksijen miktarında da artış olmaya başlar. Bunun sonucunda tane sınırlarında potansiyel bariyer yükselir ve dolayısıyla malzemenin elektriksel direncinde artış olur (Sincar, 2016; Mirzaei vd., 2018).

3.7. Hidrojen Sülfür (H_2S) Gazı ve Etkileri

Doğrudan gaz fazında dağılarak veya katı ve sıvı fazlardan buharlaşarak burnumuzdaki algılama sistemlerine hissedilebilen seviyede veya rahatsız edici etki ve uyarı yapabilen etken koku olarak bilinmektedir. Bu nedenle hava kirlenmesi sorunu, birçok gaz kirletici için aynı zamanda koku sorunu anlamına da gelmektedir. Günümüzde koku sorunu, çalışma alanlarının seçiminde, çalışma ortamının ve ekipmanların düzenlenmesinde, yaşadığımız yörelerin belirlenmesinde dahi rol oynayan önemli bir psikolojik, sağlık, sosyal ve tekno-ekonomik bir konu haline gelmiştir. İnsanı öncelikle psikolojik açıdan etkileyen bu faktörlerden, esans, parfüm vb. kokular ile, bozulmamış doğal ortamlardaki kokular topluma huzur ve yaşam sevinci verirken, bozunma ürünü

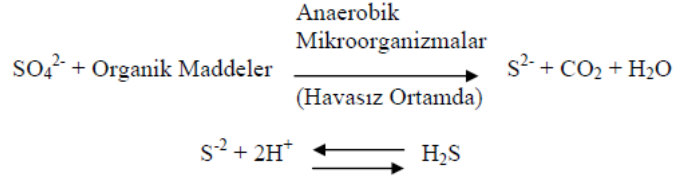
gazlaşan bazı maddelerden kaynaklanan ortam kokuları gibi hoş olmayan kokular iştahsızlık, su tüketiminde azalma, solunumda düzensizlik, bulantı, kusma, zihinsel karışıklık ve hatta ölüm gibi durumlara neden olmaktadır.

Koku kirliliğine neden olan kaynaklar çok çeşitlidir. Endüstri kuruluşları, çöp depo sahaları, kirlilik gidermek amaçlı yapılmış arıtma tesisleri, bataklıklar, araçlar, vb. gibi önemli koku kirliliği kaynaklarıdır. Bu kaynaklarda, en etkili koku kirliliği yapan maddelerden ikisi Hidrojen Sülfür (H_2S) ve Amonyaktır. Maden, petrol ve doğalgaz sektörlerinde, katı atıkların işlendiği tesislerde, çöp depolama sahalarında, atık suların işlem gördüğü atık su arıtma tesislerinde, yoğun hayvancılık yapılan işletmelerde, tekstil imalatında, gıda işlemede, tarımsal ürünü hammadde olarak kullanan bazı sanayide hidrojen sülfür ve amonyak kirliliği oluşmaktadır. Her iki kirletici de hem sağlık hem de estetik açıdan istenmeyen hava kirleticileridir.

Hidrojen sülfür (H_2S) çok zehirli, uçucu, renksiz ve yanıcı bir gazdır. H_2S gazı havadan %20 daha ağırdır. Dolayısıyla yeterli havalandırmanın olmadığı kuşatılmış yerlerde ve zemindeki çukurlarda birikir ve bu nedenle dibe çöker. Ortamdaki H_2S konsantrasyonu %4,3- %46 ulaştığında patlama olur. 20 °C sıcaklıkta H_2S saf sudaki çözünürlüğü 2,7 litre H_2S /lt değerindedir. Su sıcaklığının bir derece artışı ile H_2S sudaki çözünürlüğü %2,5 azalır. Kanal, çukur, hazne ve benzeri bölgelerde birikerek tehlike yaratır. Özellikle sakin havalarda kirliliğin olduğu yerlerde yoğun H_2S gazı birikmesi olur (Öztürk, 2006).

Evsel atık su içinde sülfat konsantrasyonu 20–100 mg/lt arasında değişir. Atık su içinde bulunan sülfat (SO_4^{2-}) anaerobik şartlarda sülfat indirgeyici bakteriler tarafından biyokimyasal reaksiyon için oksijen kaynağı olarak sülfattaki oksijeni kullanarak sülfür iyonuna (S^{2-}) dönüşür. Sülfür iyonu ortamdaki hidrojen iyonu (H^+) ile reaksiyona girerek H_2S gazı oluşur. Bu reaksiyonlar yaz aylarında daha hızlı olarak gerçekleşir. Atık sularda biyokimyasal reaksiyonlar sıcaklık arttıkça artmaktadır. Sıcaklık arttıkça atık su içindeki biyolojik faaliyet ve H_2S oluşumu artar. Özellikle atık suların derelere ve açık kanallara verildiği yerler ile kanalizasyonlarda türbülans artışından ve yaz aylarında H_2S 'ün sudaki çözünürlüğü azaldığından dolayı ciddi koku problemi oluşur. Atık su içinde bulunan sülfatın anaerobik şartlarda sülfat indirgeyici bakteriler tarafından H_2S 'e dönüşümü aşağıda verilmiştir. Suda çözülmüş halde bulunan kükürt,

aşağıdaki denge reaksiyonu uyarınca suyun pH'sı düştüğünde H₂S gazı çıkışının artmasına yol açar [Öztürk (2006)].



Özellikle anaerobik ayrışma sonunda indirgenen kükürt, ikinci aşamada kötü kokulu zehirli ve korozif bir gaz olan H₂S'e dönüşür. Kokunun meydana gelmesi için H₂S'ün moleküler olarak havaya çıkması gerekir. Suyun pH değeri 7,0 iken yaklaşık olarak sudaki H₂S'ün yarısı bu şekildedir. Suyun asitleşmesi halinde çok daha fazla H₂S moleküler halde havaya çıkar. Bazik koşullarda ise koku azalır (Şengül ve Müezzinoğlu, 1993).

H₂S doğal olarak organik maddelerin çürümesi ile oluşabileceği gibi madencilik, petrol ve doğal gaz üretimi, kanalizasyon ve atık su arıtma, tekstil imalatı, gıda işleme, boya sanayi, deri işlemeciliği, suni ipek imalatı gibi birçok endüstriyel işlemler sırasında da oluşabilen bir gazdır. Ayrıca birçok endüstriyel işlem sırasında yan ürün veya ara ürün olarak kullanılır.

Temiz havada 0.1-0.2 ppb arasında H₂S gazı bulunur. Standartlara göre havadaki H₂S konsantrasyonu yıllık ortalama olarak 0,05 ppm'i ve saatlik ortalama olarak ise 0,125 ppm'i geçmemelidir (Öztürk, 2006). H₂S geniş aralıkta zehirlenme etkisine sahiptir. Özellikle sinir sistemi üzerin de çok etkilidir. H₂S mitochondrial cytochrome enzimlerindeki demirle kompleks bağ oluşturur. Böylece cellular solunuma bağlanarak ve durdurularak, oksijen bloke edilir. Birkaç soluk almadan sonra bilinç kaybı olur ve ölüm gerçekleşir (Asirdizer vd., 1995; Öztürk, 2006). H₂S ile kirlenmiş hava bulunduğu zaman H₂S kırmızı kan pigmentini değiştirir. Kan rengini kahverenginden zeytin rengine dönüştürür. Oksijen taşınmasını engeller. Kişi derhal boğulur (Wetchakun vd., 2011; Öztürk, 2006). Havada H₂S gazı konsantrasyonu 0,002–0,2 ppm arasında olduğunda çürük yumurta kokusunda hissedilir.

H₂S gazı için mesleki maruziyet sınır değeri (8 saat maruz kalma süresi için) 10 ppm olmasına rağmen kabul edilebilir ortam seviyesi Scientific Advisory Board on Toxic Air

Pollutants (USA) kuruluna göre 20-100 ppb aralığındadır (Kim vd., 2012; Kaur vd., 2008).

- ✓ 10–50 ppm arasında; ciddi göz yaşarmasına, baş ağrısına ve mide bulantısına neden olur.
- ✓ 50–100 ppm arasında; göz tahribatına neden olur.
- ✓ 100 ppm ve üzerinde; ciddi solunum problemine neden olur.
- ✓ 150-250 ppm arasında; koku duyu sisteminde hassasiyeti kaybına neden olur.
- ✓ 300–500 ppm arasında; solunum sisteminin ciddi ölümcül tahribatına ve birkaç dakika içinde ölüme neden olur.
- ✓ 600 ppm'de; akciğer gazla dolduğu için soluk alma engellenir.
- ✓ 500–1000 ppm arasında ise; merkezi sinir sistemini ciddi olarak olumsuz etkiler.
- ✓ 500–1000 ppm H₂S içeren ortama maruz kalındığında kısa sürede ölümlerle sonuçlanma olur.
- ✓ 1000 ppm ve üzerinde; ani ölüm etkisine neden olur (Öztürk, 2006).

Havada en düşük konsantrasyonlarda bile H₂S gazı tipik kokusu (çürük yumurta kokusu) ile hissedilir. H₂S gazının biraz yüksek konsantrasyon değerlerinde, bir süre sonra koku alma sinirlerinin felce uğraması ile artık hissedilemez olur. Çoğunlukla solunumla vücuda giren H₂S toksik etki gösterir; mukozaları etkiler (tahriş öksürükleri), konjunktivayı ve korneayı tahriş eder. Emilen H₂S, hücre içinde bileşimlerinde ağır metaller bulunan fermentleri (solunum fermentlerini) bloke eder.

H₂S gazının başlıca etkileri gözde irritasyon, boğaz ağrısı, öksürüktür. Olay göğüs ağrısı ve nonkardiyojenik akciğer ödeme kadar ilerleyebilir. H₂S ile yüksek doz etkilenim sonucu oluşan endüstriyel kazalar ve ölümler hakkında bazı vaka serisi raporları mevcuttur. Örneğin 1950'de Meksika'nın Poza Rica kentinde 320 kişi petrol rafinerisinden sızan H₂S dumanı nedeniyle hastaneye yatırılmış ve 22 ölüm meydana gelmiştir. Ülkemizde kanalizasyon ve endüstriyel işlemler esnasında H₂S zehirlenmesi sonucu meydana gelen ölüm olguları bildirilmiştir (Büyük vd., 2007; Asirdizer vd., 1995). H₂S zehirlenmeleri akut veya kronik şekilde görülebilir. Klinik durum ve semptomların ağırlığı gazın havadaki yoğunluğuna ve temas süresine bağlıdır. Tüm toksik gaz zehirlenmelerinde olduğu gibi, H₂S zehirlenmelerinde de maruziyet süresi ve miktarı klinik durumu etkiler.

H₂S zehirlenmesinden en fazla etkilenen organlar oksijen ihtiyacının en fazla olduğu beyin, akciğer ve kalptir. Toksik etki sonucu beyinde serebral ödem ve iskemik hasar meydana gelmektedir. Sıklıkla beyin sapı, bazal ganglionlar ve hipokampus etkilenmektedir. Akciđerde etkileri ise pulmoner sürfaktan yapısında bozulma ve mukozal ödem şeklindedir (Büyük vd., 2007; Reiffenstein vd., 1992). H₂S zehirlenmesine bağlı ölüm olgularının otopsilerinde spesifik bulguların olmadığı, ölü lekelerinde koyu renk değişikliği ve asfiksiye bağlı ölümlerde görülen nonspesifik bulgular dışında özellik saptanmadığı bildirilmiştir (Büyük vd., 2007). Yapılan çalışmalarda H₂S zehirlenmesi sonucu öldüğü bildirilen olguların olay yeri incelemelerinde H₂S gazı tespit edilmiş olup, CS/MS ile yapılan kimyasal incelemelerinde ise kan, idrar, serebrospinal sıvı ve plevral sıvı örneklerinde sülfür ve tiyosülfat maddelerinin tespit edilebileceği bildirilmiştir (Maebashi, 2011).

4. MATERYAL ve YÖNTEM

4.1. Materyal

4.1.1. Taban malzemelerinin hazırlanması

Taban malzemesi (substrate) olarak mikroskop camları (lam) kullanıldı. V_2O_5 nanoyapıları Hidrotermal Sentez Yöntemi ile bu cam taban malzemeler üzerine büyütüldü. Taban malzemesi olarak mikroskop camı (lam) ITO (indiyum kalay oksit), FTO (flor katkılı kalay oksit), kuvars, safir, tek kristal malzemeler gibi taban malzemeleri yanında ekonomik açıdan çok ucuz, kolay ve kısa sürede temin edilebilmesi nedeniyle tercih edildi. Literatürde Hidrotermal Sentez Yöntemi ile malzeme üretimi genellikle nanoparçacık olarak powder şeklinde ya da FTO, ITO gibi pahalı taban malzemeler üzerine yapılmaktadır [Margoni vd. 2018, Mu vd. 2015, Yu vd. 2013]. Tezimizin amaçlarından biride V_2O_5 nanoyapıların Hidrotermal Sentez Yöntemi ile ekonomik açıdan çok ucuz olan ve daha önceden herhangi bir malzeme ile kaplama yapılmamış mikroskop camları üzerine büyütme ve sonuçlarını literatüre kazandırmaktır.

Cam taban malzemeler (lamlar), 9 mm genişlikte ve 25 mm uzunlukta kesildi. Kesim işleminin ardından cam taban malzemeler, öncelikle kirlerden arındırılmak için sabunlu suda iyice yıkandı. Yıkama işleminden sonra taban malzemeler aseton içinde 10 dakika ultrasonik olarak temizlendi. Daha sonra bire bir (1:1) etanol su karışımı içinde 10 dakika ultrasonik olarak temizlendi. Temizlenen taban malzemeler daha sonra azot gazında kurutuldu ve V_2O_5 nanoyapılar için hazır hale getirildi.

4.2. Yöntem

4.2.1. Hidrotermal Sentez Yöntemi

Hidrotermal sentez, normal şartlar altında nispeten çözünmeyen maddeleri çözmek ve yeniden kristallendirmek için yüksek basınç ve sıcaklık altında sulu çözücüler veya mineralleştiricilerin varlığında yapılan heterojen bir reaksiyon olarak tanımlanır. Böyle kristalleştirmeyi sağlayan en genel düzenleyici etken materyalin yüksek çözünürlük bölgesinden düşük çözünürlük bölgesine geçmesine yardım eden sıcaklık eğilimidir. Literatürlerde hidrotermal sentez için birçok farklı tanım bulunmaktadır. Örneğin;

Rabenau hidrotermal sentezi, 1 bar basınç ve 100 °C sıcaklık üzerinde sulu ortamda gerçekleştirilen heterojen reaksiyonlar olarak tanımlamıştır (Rabenau, 1985). Roy hidrotermal sentezi, 1 atm'den daha büyük basınçta oda sıcaklığının üzerinde sulu bir ortamda gerçekleştirilen herhangi bir heterojen reaksiyon olarak tanımlamıştır (Roy, 1994). Yoshimura ise kapalı bir sistemde sulu çözeltilerde yüksek sıcaklık-yüksek basınç (>100 °C, >1atm) şartları altında meydana gelen reaksiyonlar olarak tanımlamıştır (Yoshimura ve Suda, 1994). Bu tanımlar metal komplekslerin sentezi için uygundur. Fakat sıcaklık ve basınç şartları için kesin bir alt limit bulunmamaktadır. Sonuç olarak, hidrotermal yöntem adı altında; kristal büyümesi, arıtma, değişim, bozunma, dehidrasyon, ekstraksiyon, reaksiyon sinterleşmesi, çöktürme-kristallendirme, elektrokimyasal reaksiyon, mekanik kimyasal reaksiyon ve buna benzer çeşitli teknikler geliştirilmiştir (Somiya ve Roy, 2000). Bugün, araştırmacılar hidrotermal reaksiyonu kapalı bir sistemde, 1 atmosferden daha büyük bir basınçta ve oda sıcaklığı üzerinde bir çözücü varlığında gerçekleşen heterojen bir reaksiyon olarak tanımlamaktadırlar.

Hidrotermal sentez yöntemi cihaz, sıcaklık ve basınç uygulamalarının kontrolünü, çözünürlük ölçümlerini ve kristallenme kinetiğini içerir. Bunların her biri hidrotermal çalışmada son derece önemlidir. Hidrotermal sentezlerde gerekli olan basınçları sağlamak için özel nitelikteki otoklavların kullanılması gerekir. Genellikle bu iş için ağzı kapatılmış kuartz ve cam ampüllerin kullanımı kadar içi teflon kaplı dışı paslanmaz çelikten yapılmış kapların kullanımı oldukça yaygındır. Kaplar için seçilmiş malzemeler hidrotermal reaksiyonlarda çok önemli rol oynar. Bu nedenle bu kapları seçerken, istenilen şartlar altındaki çözeltilerin aşındırıcı özellikleri kadar reaksiyon ürünündeki istenmeyen bir kirliliğinde göz önünde bulundurulması gerekir. Bu kaplarda reaksiyon gerçekleşirken çıkabilecek maksimum basınç ampüllerin çapına, duvarların gücüne, sıcaklığa ve kullanılan malzemenin mekanik özelliklerine bağlıdır.

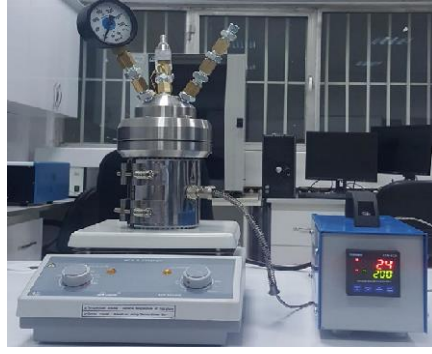
Metal oksitlerin sentezinde hidrotermal sentez yöntemi, en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Günümüzde birçok metal oksit, Hidrotermal sentez yöntemi ile üretilmektedir.

Hidrotermal sentez yöntemi;

- ✓ Kristal boyutu, morfolojisi ve topaklanma derecesi kontrol edilebilir olması,
- ✓ Üretim için düşük sıcaklıkların yeterli olması,
- ✓ Çözücülerin geri kazanılabilmesi,

- ✓ Ekonomik ve çevreci olması,
- ✓ Yüksek tepkime oranı,
- ✓ Yüksek saflıkta ürün eldesine imkan sağlaması,
- ✓ Yüksek yüzey alanına sahip malzemeler elde edilmesi,
- ✓ Sentezlenmesi zor olan ferromanyetik krom (IV) oksit gibi yükseltgenme basamağı yüksek önemli geçiş bileşiklerin elde edilmesi açısından son derece avantajlı bir yöntemdir.

Özellikle, hidrotermal teknoloji inorganik materyaller için konvansiyonel ve konvansiyonel olmayan sentez yöntemlerine göre birçok avantajlar sunar. İnorganik materyallerin tüm formları yani tek kristaller, tozlar, lifler, monolitik seramik cisimler, metalik kaplamalar, polimerler ve seramikler hidrotermal sentez ile hazırlanabilir. Hidrotermal teknoloji düşük sıcaklıktaki işlemlerde enerji tasarrufu sağlaması, atıkların geri dönüşümlü olabilmesi, geri dönüşümü olmayan atıklarda uygun ve güvenilir tasfiyesi olması nedeniyle diğer birçok sentez yöntemlerinden daha çevre dostu bir yöntemdir. Diğer bir önemli avantajı konvansiyonel metotlara göre reaksiyonların çok fazla süre gerektirmemesidir. Örneğin, bir katı hal reaksiyonu birkaç hafta içinde yapılırken hidrotermal reaksiyon birkaç gün içinde yapılabilir. Bu yöntemin dezavantajı yüksek basınç gereksinimidir. Bu yüksek basıncı sağlamak için bir otoklav sistemine ihtiyaç vardır. Şekil 4.1. , tezimizde kullanılacak Hidrotermal Sentez Sistemini ve bu yöntemle elde edilen ürün eldesini göstermektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.1. Hidrotermal sentez yöntemi (a) ve ürün eldesi (b)

Satın aldığımız Hidrotermal Sentez Sistemi ile büyütme işlemi PID kontrolcüsü ile büyütme sıcaklığı otomatik olarak ayarlanıp kontrol edilmektedir. Yüksek basınç ve sıcaklık için otoklav sistemi ve ısıtma ünitesi kendi iç yapısında mevcuttur. Ek bir otoklav sistemine ve ısıtma ünitesine ihtiyaç yoktur.

4.2.2 V₂O₅ Nanoyapıların Büyütülmesi

Bu Tez çalışmasında V₂O₅ nanoyapılar kullanışlı ve ekonomik olması, çevreci, tekrarlanabilir ve yüksek vakum gerektirmemesi gibi özelliklerinden dolayı Hidrotermal Sentez Yöntemi ile sistematik olarak cam taban malzemeler üzerine büyütüldü. Büyütme sıcaklığı, büyütme süresi, çözelti pH değeri, çözelti türü gibi büyütme parametrelerini değiştirmek koşuluyla büyütülen numunelerden optimum deneysel çalışma koşulları spektroskopik teknikler (XRD, SEM, EDAX) ile belirlenerek bu optimum koşullarda numuneler büyütüldü ve bu numuneler H₂S gaz sensör sistemlerinde kullanımı için hazır hale getirildi.

V₂O₅ nanoyapıları Hidrotermal Sentez Yöntemi ile büyütme için amonyum metavanadat (NH₄VO₃, 99%), nitrik asit (HNO₃, 69%), oksalik asit (H₂C₂O₄, ≥99%), hidrojen peroksit (H₂O₂, 30%) çözeltisi, polivinilpirolidon (PVP-K30), tetrahidrofuran (THF-C₄H₈O, ≥99%), Etilen glikol (99,5%), etanol (≥99,8%) gibi kimyasallar ve bu kimyasalların uygun çözeltileri kullanıldı.

V₂O₅ nanoyapıları için vanadyum (V) kaynağı olarak amonyum metavanadatın deiyonize suda hazırlanmış olan çözeltisi kullanıldı. Bu çözeltiliye ayrı ayrı nitrik asit, oksalik asit ve hidrojen peroksit eklenerek farklı pH değerlerinde çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltiler kullanılarak SN, SO ve HN-PVP kodlu üç farklı tür V₂O₅ nanoyapıları büyütüldü.

İlgili literatür [Margoni vd. 2018, Apostolopoulou vd. 2015, Mu vd. 2015, Kim ve Shin 2014, Yu vd. 2013, Zeng vd. 2012, Fei vd. 2008, vb.] ışığında yapılan deneysel çalışmalar sonucunda farklı büyütme parametrelerine sahip yaklaşık 40 adet ön çalışma numuneleri büyütüldü. Büyütülen bu ön çalışma numunelerinin spektroskopik ölçümleri (XRD, SEM, EDAX) değerlendirilerek SN ve SO kodlu numuneler için büyütme sıcaklığının 180 °C ve kullanılan çözelti pH değerlerinin ise pH ≈ 4 olarak, HN-PVP kodlu numuneler için ise büyütme sıcaklığının 90 °C ve kullanılan çözelti pH değerlerinin ise pH ≈ 2 olarak belirlendi.

4.2.2.1 I. Tür (SN) V₂O₅ nanoyapıların büyütülmesi

I. tür (SN) V₂O₅ nanoyapıların büyütülmesinde 0,1 M amonyum metavanadat çözeltisi diyonize suda hazırlandı. Bu çözeltinin pH değeri nitrik asit ile pH ≈ 4 değerine ayarlanarak oda sıcaklığında 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Sonra bu çözelti 50 mL'lik Hidrotermal Sentez Sistemin teflon kabına bırakıldı. Önceden uygun boyutlarda kesilmiş ve temizlenmiş cam taban malzemeler bir ucu çözelti bırakılmış teflon kabın taban kenarına bırakılarak 45° açı yapacak şekilde çözelti içinde konumlandırıldı. Hidrotermal Sentez Sistemi 180 °C büyütme sıcaklığına PID kontrolcüsü ile ayarlanarak ayrı ayrı 4, 8, 12, 24 saat büyütme sürelerinde SN1 (4 saat), SN2 (8 saat), SN3 (12 saat) ve SN4 (24 saat) kodlu 4 farklı numune büyütüldü.

4.2.2.2. II. Tür (SO) V₂O₅ nanoyapıların büyütülmesi

II. tür (SO) V₂O₅ nanoyapıların büyütülmesinde 0,1 M amonyum metavanadat çözeltisi diyonize suda hazırlandı. Bu çözeltiliye 0,3 M oksalik asit çözeltisi eklenerek çözeltinin pH değeri pH ≈ 4 değerine ayarlanarak oda sıcaklığında 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Sonra bu çözelti 50 mL'lik Hidrotermal Sentez Sistemin teflon kabına bırakıldı. Önceden uygun boyutlarda kesilmiş ve temizlenmiş cam taban malzemeler bir ucu çözelti bırakılmış teflon kabın taban kenarına bırakılarak

45° açı yapacak şekilde çözelti içinde konumlandırıldı. Hidrotermal Sentez Sistemi 180 °C büyütme sıcaklığına PID kontrolcüsü ile ayarlanarak ayrı ayrı 4, 6, 8, 10 saat büyütme sürelerinde SO1 (4 saat), SO2 (6 saat), SO3 (8 saat) ve SO4 (10 saat) kodlu 4 farklı numune büyütüldü.

4.2.2.3. III. Tür (HN-PVP) V₂O₅ nanoyapıların büyütülmesi

III. tür (HN-PVP) V₂O₅ nanoyapıların büyütülmesinde 0,22 M amonyum metavanadat çözeltisi diyonize suda hazırlandı. V:H₂O₂ molar oranı 1:10 olacak şekilde amonyum metavanadat çözeltisine H₂O₂ (1,11 g/ml, 30%) çözeltisi eklendi. Bu son çözeltinin pH değeri nitrik asit ile pH ≈ 2 değerine ayarlandı. Sonra bu son çözeltiliye 0,1 M PVP çözeltisi eklendi. Bu karışım berrak saf bir turuncu renkli çözelti oluşuna kadar 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu berrak turuncu renkli çözelti 50 mL'lik Hidrotermal Sentez Sistemin teflon kabına bırakıldı. Önceden uygun boyutlarda kesilmiş ve temizlenmiş cam taban malzemeler bir ucu çözelti bırakılmış teflon kabın taban kenarına bırakılarak 45° açı yapacak şekilde çözelti içinde konumlandırıldı. Hidrotermal Sentez Sistemi 90 °C büyütme sıcaklığına PID kontrolcüsü ile ayarlanarak 4 saat büyütme süresinde HN-PVP kodlu V₂O₅ MOS numunesi büyütüldü. Farklı büyütme sürelerinde yapılan büyütme süreçlerinde numunelerin kristal özellik göstermediği ve yüzey morfolojilerinde bozulmalar olduğu gözlemlendi.

4.2.3 V₂O₅ Nanoyapıların Yapısal, Morfolojik, Elemental ve Optik Karakterizasyonu

4.2.3.1. X-Işını kırınım (XRD) tekniği

Katı kristallerin kristal yapılarının incelenmesinde kullanılan en önemli tekniklerden birisi X-ışınları kırınımı (XRD) tekniğidir. XRD ile analizde kullanılacak malzeme tahrip olmaz ve küçük bir parçası bu analiz için yeterlidir. XRD ile elde edilen desenler malzemenin karakteristik bir özelliğidir ve her malzeme için farklı bir kırınım deseni elde edilir. Bu özellik aynen insanda parmak izinin belirleyici bir özellik olmasına benzer. Desenlerdeki piklerin şiddetleri ve pik genişlikleri baz alınarak filmlerin kristalleşme seviyeleri hakkında bilgi edinilebilir. Katıların kristal yapıları, katıyı oluşturan atom, atom grupları ve moleküllerin üç boyutlu uzayda belirli bir geometrik düzende sıralanarak bir araya gelmesiyle oluşur. Kristal yapıların analizinde X-

ışınlarının kırınımından yararlanılmaktadır. X-ışınları, uygun şartlarda kristal içerisinde kırınıma uğrarlar. Kırınıma uğrayan ışınların doğrultusu; kristalin birim hücrenin şekli ve boyutları hakkında, bu ışınların şiddeti ise; birim hücredeki atomların konumları hakkında bilgi vermektedir (Yıldırım, 2010).

Kristallerde kırınım olayı Bragg kanunu ile fiziksel bir model oluşturur. Birbirine paralel olan atomik düzlemlere tek dalga boyulu X-ışınları gönderildiğinde ışınlar yansımaya uğrar. Gelen ışınla yansıyan ışın arasındaki yol farkı; $n\lambda = 2d \sin\theta$ şeklinde olur. Bragg bağıntısı basit fakat deneysel sonuçlarla uyumlu olan tek ifadedir. X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması durumunda yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olacağından, ışınlar aynı faza sahip olur. Kırınıma uğrayan, yani atom düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının aynı fazda olması durumunda difraksiyon deseni oluşur. Bu kırınım olayında X-ışınları elastik olarak saçılır ve dolayısıyla enerjisi değişmez (Yıldırım, 2010).

Deneysel bakımdan Bragg yasasından iki şekilde faydalanılır. λ dalgaboyu bilinen X-ışınını kullanarak, Bragg açısı θ 'nın ölçülmesiyle kristal içindeki paralel düzlemler arası mesafe 'd' bulunabilir. Buna ilave olarak, kristal içindeki atom koordinatlarını veren Bragg yansımalarının şiddeti ölçülerek kristal yapı analizi gerçekleştirilir. Buna, X-ışınları kristal yapı analizi denir (Yıldırım, 2010).

Hidrotermal Sentez Yöntemi ile büyütülen SN, SO ve HN-PVP kodlu üç farklı tür V_2O_5 nanoyapıların yapısal analizleri Şekil 3.2'de verilen Panalytical Empyrean X-ışını Difraktometre (XRD) ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ dalgaboylu Cu-K α ışını kullanan) cihazı kullanılarak yapıldı. Bu analizler Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Temel Bilimler Araştırma Merkezi bünyesinde yer alan laboratuvarımızda yapıldı.



Şekil 4.2. Panalytical empyrean X-ışınları kırınım cihazı

4.2.3.2. Taramalı elektron mikrokobu (SEM)

SEM odaklanmış bir elektron demeti ile numunelerin yüzeyini tarayarak numunelerin yüzey görüntülerini elde eden bir elektron mikroskobu türüdür. Numune yüzeylerinden görüntü elde edebilmek için cihaz içerisinde bulunan elektron tabancasının V-şeklindeki tungsten filamanı vakum içerisinde yaklaşık 2800 °C'lik sıcaklığa kadar ısıtılır. Termoyonik olayla tungstenden elektronlar salınır ve bunlar ~ 30 kV'luk negatif bir potansiyel yardımıyla filamandan itilirler. Havası boşaltılmış tüp içerisinde geçen elektronlar, tüpün etrafına yerleştirilmiş olan elektromanyetik mercekler (2 veya 3 tane) yardımıyla numune üzerine odaklanırlar. Tarayıcı bobinler odaklanmış elektron demetinin, numuneyi bir baştan bir başa taramasını sağlar. Numuneden yayınlanan elektronlar detektörler tarafından toplanarak, gelen demet ile eş zamanlı olarak taranan, katot ışınları tüpü üzerinde görüntü oluştururlar. Görüntü kontrastı, elektronik kontrol düğmelerinin ayarlanması ile geniş ölçüde değiştirilebilir (Yıldırım, 2010).

Genel olarak bir SEM cihazında elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif mercek, bu merceğe bağlı çeşitli çapta aparatlar ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri bulunur. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Numunelerin morfolojik ölçümlerinde kullanılan SEM cihazı ile

ölçümlerde numune yüzeyi herhangi bir kaplama gerektirmediği için numunelerimiz zarar görmemiştir.

Günümüzde bir analiz yöntemi olarak benimsenen Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDAX), numunelerin nicel elemental analizleri için vazgeçilmez bir yöntemdir. Numune atomları ile elektron demeti arasında elastik olmayan girişimler sonucu numunede karakteristik X-ışınları ve sürekli ışımlar meydana gelmektedir. Karakteristik X-ışınlarını sinyal haline dönüştürülerek belirli şiddetlere sahip piklerden oluşan X-ışını enerji spektrumu haline getirilir. Bu spektrum ile numunedeki her bir elementin türü ve miktarı belirlenebilir (Yıldırım, 2010).

Hidrotermal Sentez Yöntemi ile büyütülen SN, SO ve HN-PVP kodlu üç farklı tür V_2O_5 nanoyapıların morfolojik ve elemental analizleri Şekil 3.3'te verilen EDAX dedektörüne sahip FEI Quanta FEG 450 model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı kullanılarak yapıldı. Bu analizler Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Temel Bilimler Araştırma Merkezi bünyesinde yer alan laboratuvarımızda yapıldı.



Şekil 4.3. EDAX dedektörüne sahip taramalı elektron mikroskobu (SEM)

4.2.3.3. Optik soğurma analizleri

Optik soğurma ölçümleri bir malzemenin yasak enerji aralığını belirlemek için en çok kullanılan metotlardan birisidir. Eğer yasak enerji aralığı belirlenecek numune üzerinden ışın geçirilmesine uygun bir malzeme ise bu yöntem kullanılır. Yapılan bu ölçümler, üretilen numuneler ölçüm sırasında ve öncesinde herhangi bir zarar görmediği için oldukça tercih edilir. Kaynaktan gelen ışın monokromatörden geçerek ışın bölücüye gelir, ışın bölücü de birisi referans diğeri numune hücrelerine gönderilmek üzere gelen

ışını ikiye ayırır. Ayrılan ışınlar aynalar vasıtasıyla referans ve numune hücrelerine gönderilir. İnce filmlerde tamamen filmden gelen soğurmayı ölçmek için spektrometrenin referans gözü üzerine film büyütülen taban malzemenin konulması gerekir. Böylece soğurulduktan sonra her iki fotodedektöre gelen ışınlar fark yükseltecinde kıyaslanarak bilgisayara gönderilir. Filmten gelen soğurma bilgisayardaki uygun yazılım sonucunda ölçülür (Yıldırım, 2010). Üretilen numunelerin optik soğurma ölçümleri Şekil 4.4'teki UV-VIS 1800 Shimadzu cihazı kullanılarak yapıldı.

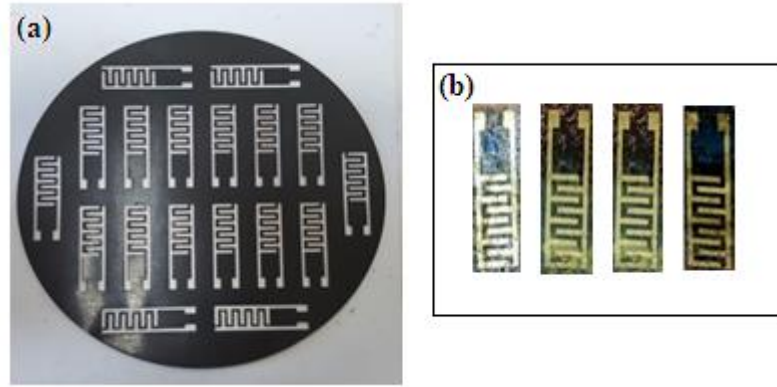


Şekil 4.4. UV-VIS 1800 shimadzu spektrofotometre cihazı

4.2.4. Interdigital Transduser (IDT) Metal Elektrotların Kaplanması

Hidrotermal Sentez Yöntemi ile büyütülen SN, SO ve HN-PVP kodlu üç farklı tür V_2O_5 nanoyapıların yapısal, morfolojik, elemental ve optik karakterizasyonu yapıldıktan sonra H_2S gazını algılama yapabilecek sensör ölçümleri için numunelerin üzerine IDT metal Elektrotlar kaplanmıştır.

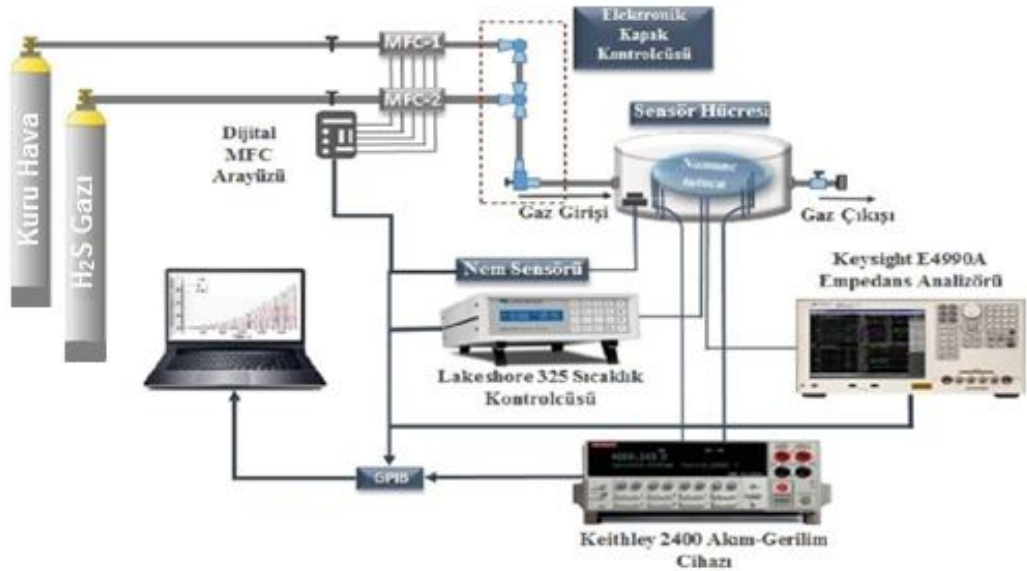
IDT metal Elektrotlar için metal levhalar üzerinde lazer sistem ile hazırlanmış Şekil 4.5'teki maske kullanıldı. Elektrot kalınlığı 1 mm olarak seçildi. IDT kontak yapımları için Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM) laboratuvarında VAKSIS marka PVD Vapor 3T model Thermal Evaporation cihazı kullanıldı. Cam taban malzemeler üzerine büyütülen numuneler maske üzerine uygun bir şekilde yerleştirilerek % 99,9 saflıkta altın (Au) metali numunelerin yüzeyine buharlaştırıldı ve IDT metal Elektrotlar kaplandı. Böylece V_2O_5 nanoyapılı sensörler H_2S gaz algılama ölçümleri için hazır duruma getirildi.



Şekil 4.5. IDT elektrotlar için hazırlanan maske (a) ve IDT elektrot kaplı sensörler

4.2.5. Gaz Algılama Ölçümleri

Bilgisayar kontrollü gaz algılama ölçüm sisteminin blok diyagramı Şekil 3.6’ da verilmiştir. Bu ölçüm sistemi Keithley 2400, gaz ölçümleri için modifiye edilmiş sensör hücresi, LakeShore 325 sıcaklık kontrol cihazı, MKS akış kontrolcülere (MFC), Keysight E4990A empedans ölçüm cihazı, yüksek saflıkta kuru hava, H₂S gazı ve vakum pompasından oluşmaktadır.



Şekil 4.6. Gaz ölçüm sisteminin blok diyagramı

Gaz sensör ölçüm sistemi; nem kontrolcüsü, numune tutucu, hedef gazın giriş ve çıkışını sağlayan gaz vanaları ve sensörün Keithley 2400 cihazına bağlanabilmesi için BNC konnektörlerden oluşur. Sıcaklık kontrolünün sağlanabilmesi için Lakeshore 325 sıcaklık kontrolcüsüne ait bağlantı uçları sensör hücresinde mevcuttur. Labview tabanlı bilgisayar programı yardımıyla hücre içerisindeki nem oranı kontrol edilmekte ve hücre içerisindeki sensörlerin %25 ile %100 nem arasındaki oranlarda gaz algılama ölçümleri yapılabilmektedir. Deney sistemimizde bilgisayar kontrollü olarak istenilen zaman aralıklarında ve periyotlarda akış kontrolcüler kontrol edilerek istenilen gaz konsantrasyonu ölçüm hücresine kontrollü bir şekilde verilmektedir. Bu esnada akım - voltaj ölçüm sistemi ile zamana bağlı akım değişimleri anlık ölçülebilmekte ve eşzamanlı olarak ekranda görülebilmektedir. Gaz algılama ölçümleri Keithley 2400 cihazı kullanılarak alındı. Öncelikle büyütülen sensörler sensör hücresine yerleştirildi. Lakeshore 325 sıcaklık kontrolcüsü kullanılarak hücreye yerleştirilen sensörler belirlenen sabit sıcaklık ortamında tutuldu. Sensör yüzeyine gaz akışı, (MKS) gaz basınç ve akış kontrolcüleri kullanılarak sağlandı. Akış kontrolcüleri kullanılarak istenilen hedef gaz konsantrasyonları ayarlandı ve gaz ölçümleri yapıldı.

Gaz algılama ölçümlerinde kuru hava daima sabit akış hızında tutuldu. Sistemde kullanılan gaz akış kontrolcülerinden biri hücreye giren kuru havayı, diğeri ise hedef gazı kontrol etmektedir. Sensör yüzeyine sabit akış hızında kuru hava verilirken istenilen oranda hedef gaz zamana bağlı olarak uygulandı. Yani belirli bir süre sadece kuru hava ardından istenilen konsantrasyonda hedef gaz uygulandı. Bu işlemler periyodik olarak tekrarlandı. Gaz ölçümleri sırasında nem değeri % 25' te sabit tutulmuştur. Keysight E4990A (20 Hz - 10 MHz) cihazı kullanılarak empedans ölçümleri yapıldı.

V₂O₅ nanoyapılı sensörlerin H₂S gaz algılama ölçümleri Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü bünyesinde yer alan sensör laboratuvarında yapıldı.

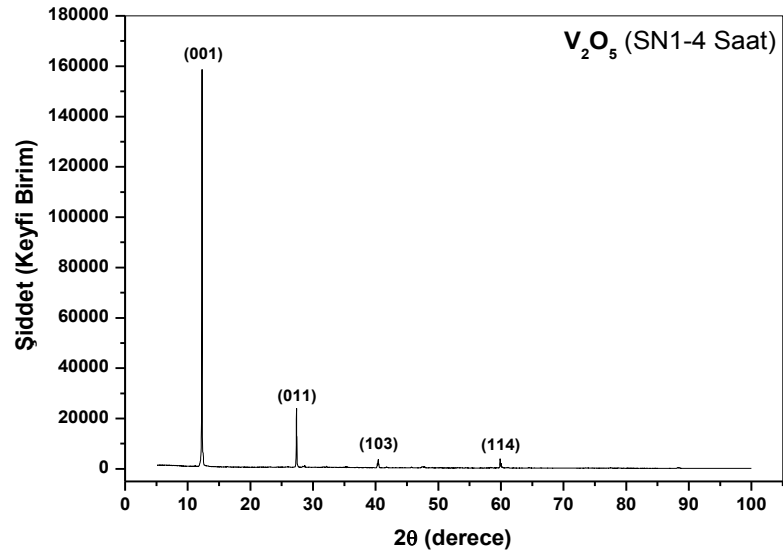
5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. V₂O₅ Nanoyapıların Yapısal (XRD) Karakterizasyonu

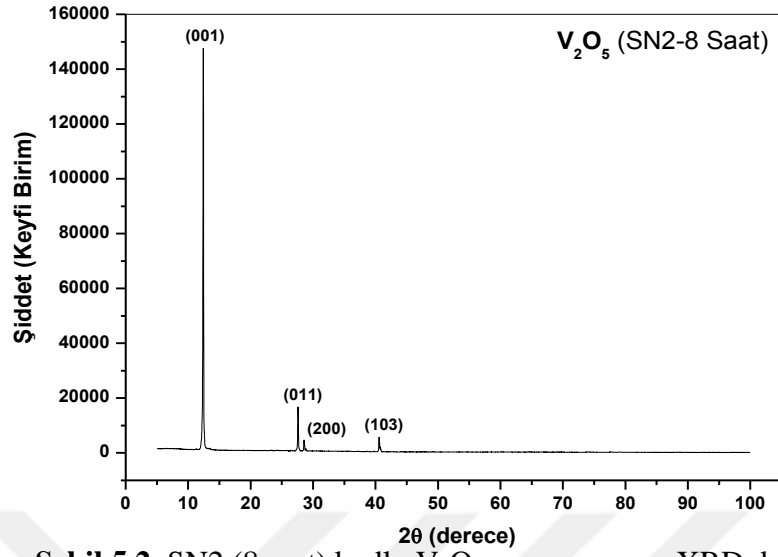
Hidrotermal Sentez Yöntemi ile cam taban malzemeler üzerine büyütülen SN, SO ve HN-PVP kodlu üç farklı tür V₂O₅ nanoyapıların yapısal özelliklerini incelemek amacıyla nanoyapıların XRD desenleri Panalytical Empyrean X-ışını Difraktometre (XRD) ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ dalgaboylu Cu-K α ışını kullanan) cihazı kullanılarak $2\theta=5-100^\circ$ aralığında $0,01^\circ$ lik adımlarla alındı. Bu desenler yardımı ile nanoyapıların yapısal özellikleri analiz edildi.

5.1.1. I. Tür (SN) V₂O₅ Nanoyapıların Yapısal (XRD) Analizleri

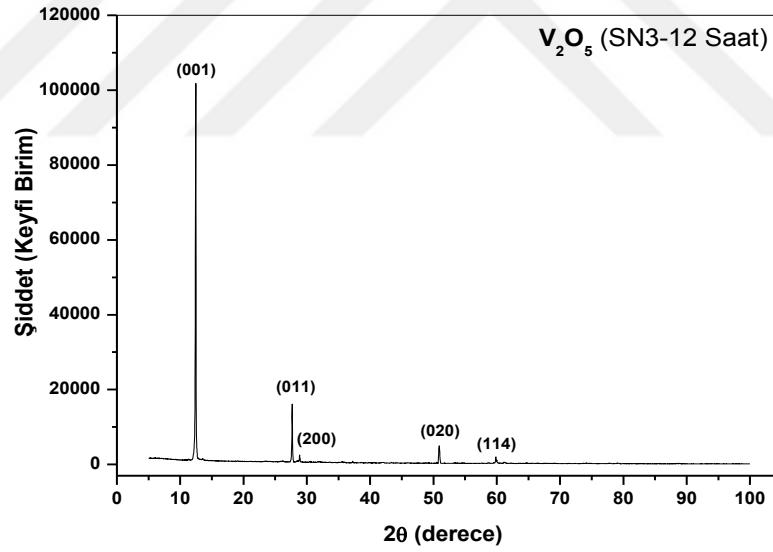
Hidrotermal Sentez Yöntemi ile 180 °C büyütme sıcaklığında ve 4, 8, 12, 24 saat büyütme sürelerinde cam taban malzemeler üzerine büyütülen I. Tür (SN) V₂O₅ nanoyapıların XRD desenleri Şekil 5.1-4' te verilmiştir.



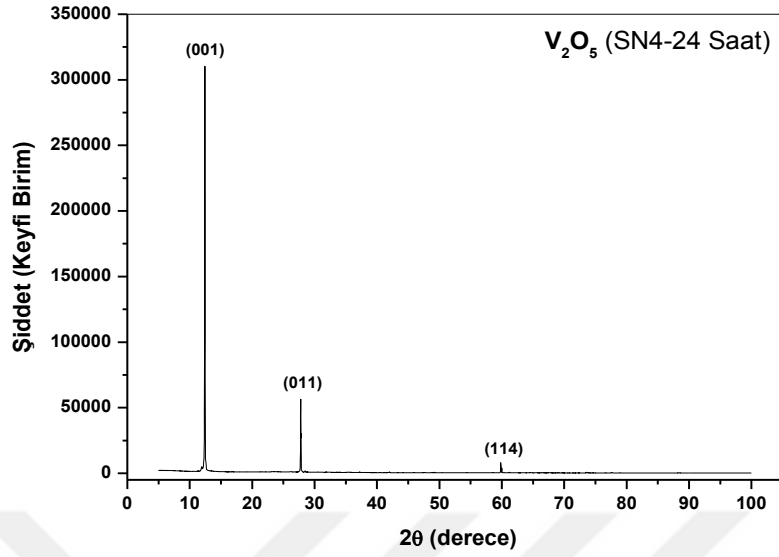
Şekil 5.1. SN1 (4 saat) kodlu V₂O₅ nanoyapısının XRD deseni



Şekil 5.2. SN2 (8 saat) kodlu V₂O₅ nanoyapısının XRD deseni



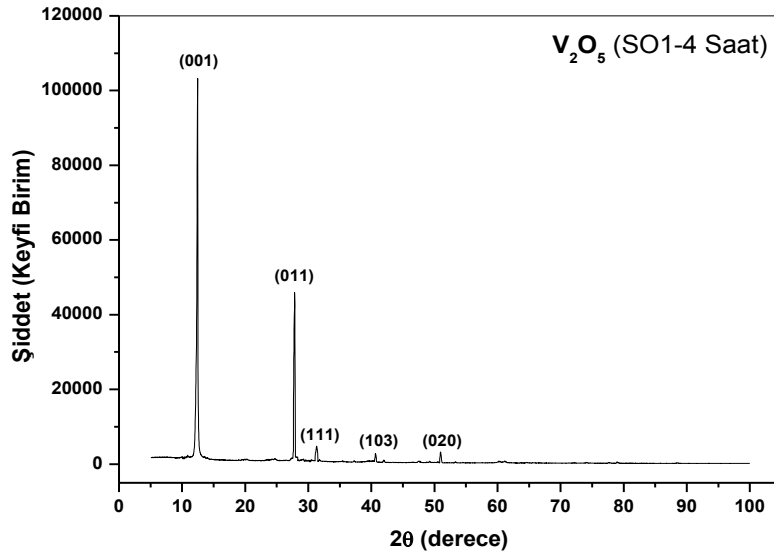
Şekil 5.3. SN3 (12 saat) kodlu V₂O₅ nanoyapısının XRD deseni



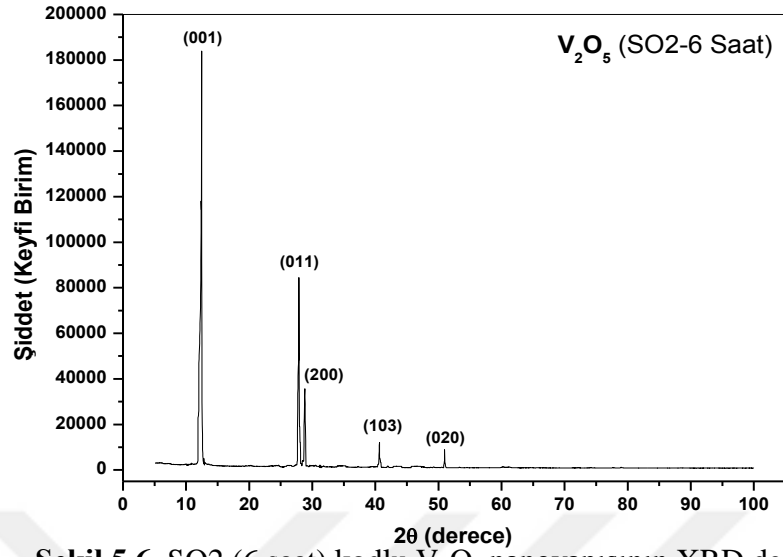
Şekil 5.4. SN4 (24 saat) kodlu V_2O_5 nanoyapısının XRD deseni

5.1.2. II. Tür (SO) V_2O_5 Nanoyapıların Yapısal (XRD) Analizleri

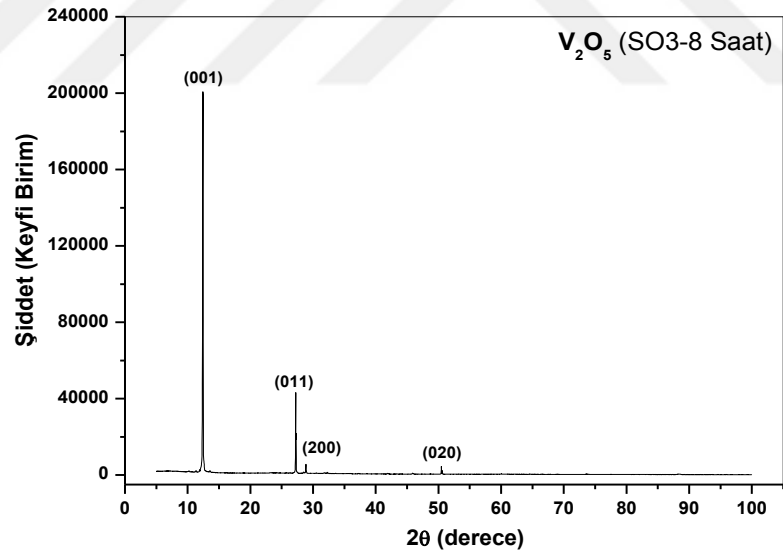
Hidrotermal Sentez Yöntemi ile 180 °C büyütme sıcaklığında ve 4, 6, 8, 10 saat büyütme sürelerinde cam taban malzemeler üzerine büyütülen II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapıların XRD desenleri Şekil 5.5-8' de verilmiştir.



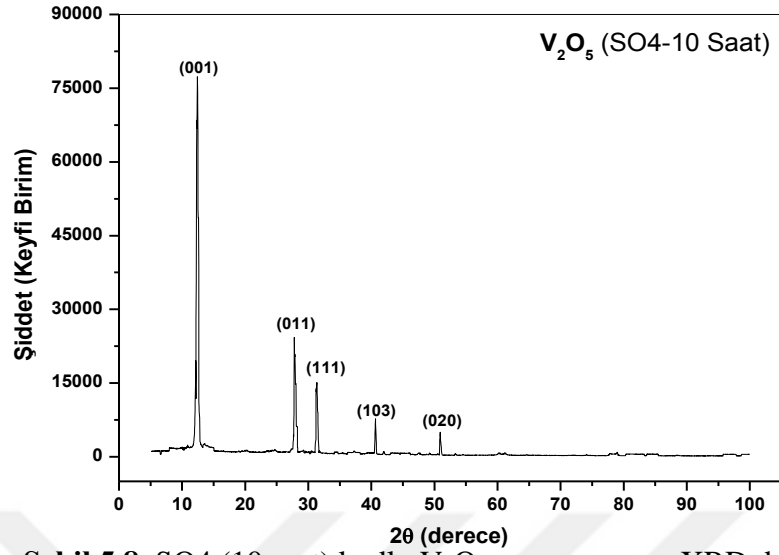
Şekil 5.5. SO1 (4 saat) kodlu V_2O_5 nanoyapısının XRD deseni



Şekil 5.6. SO_2 (6 saat) kodlu V_2O_5 nanoyapısının XRD deseni



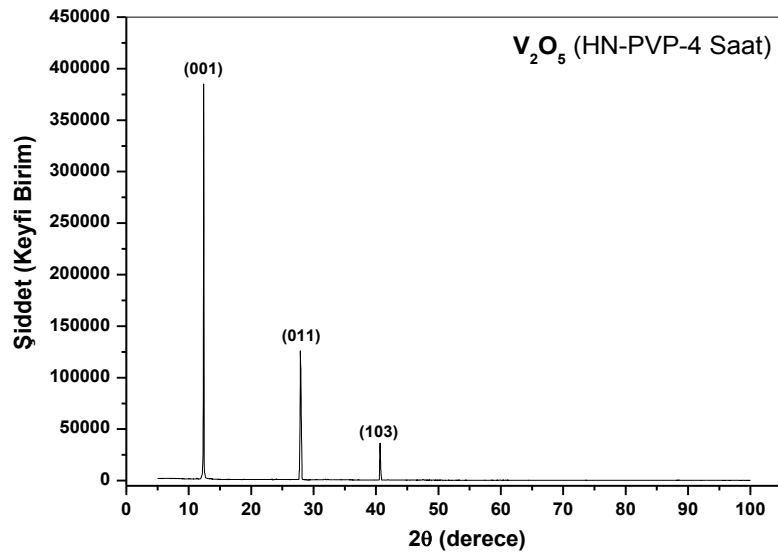
Şekil 5.7. SO_3 (8 saat) kodlu V_2O_5 nanoyapısının XRD deseni



Şekil 5.8. SO4 (10 saat) kodlu V_2O_5 nanoyapısının XRD deseni

5.1.3. III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 Nanoyapısının Yapısal (XRD) Analizi

Hidrotermal Sentez Yöntemi ile 90 °C büyüme sıcaklığında ve 4 saat büyüme süresinde cam taban malzeme üzerine büyütülen III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapısının XRD deseni Şekil 5.9’ da verilmiştir.



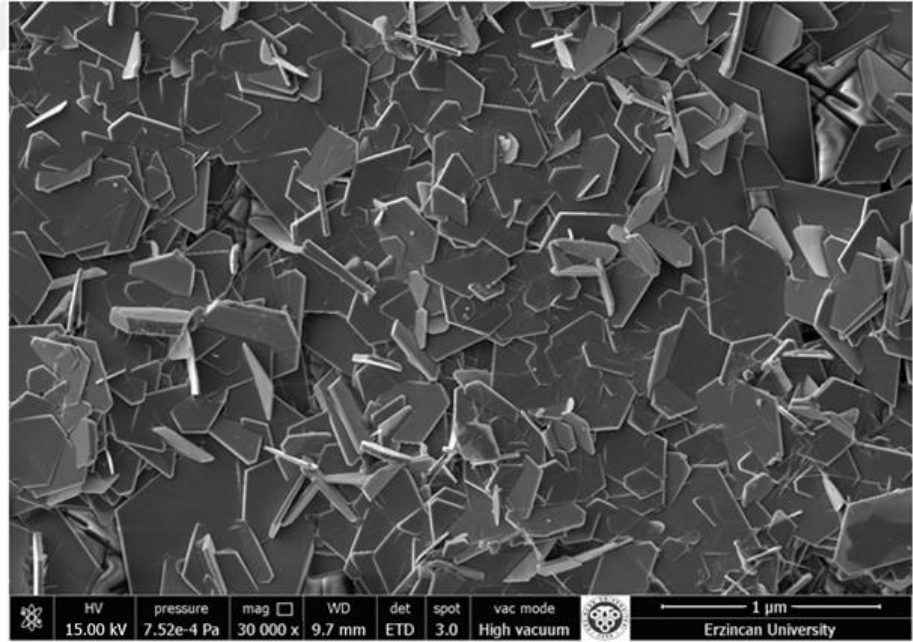
Şekil 5.9. HN-PVP (4 saat) kodlu V_2O_5 nanoyapısının XRD deseni

5.2. V₂O₅ Nanoyapıların Morfolojik (SEM) Karakterizasyonu

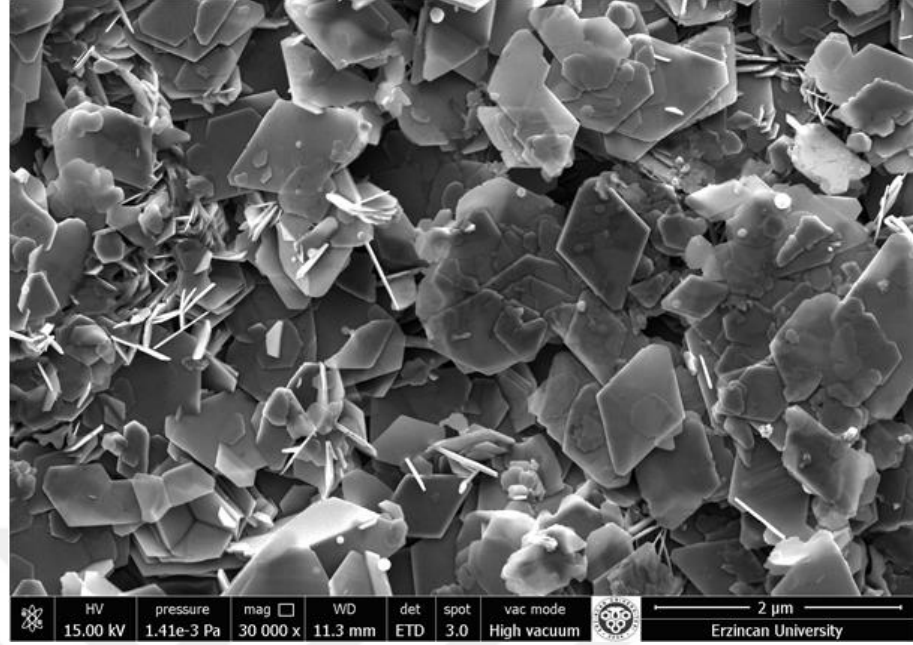
Hidrotermal Sentez Yöntemi ile cam taban malzemeler üzerine büyütülen SN, SO ve HN-PVP kodlu üç farklı tür V₂O₅ nanoyapıların morfolojik özelliklerini incelemek amacıyla nanoyapıların SEM görüntüleri EDAX dedektörüne sahip FEI Quanta FEG 450 model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı kullanılarak alındı. Bu görüntüler yardımı ile nanoyapıların morfolojik özellikleri analiz edildi.

5.2.1. I. Tür (SN) V₂O₅ Nanoyapıların Morfolojik (SEM) Analizleri

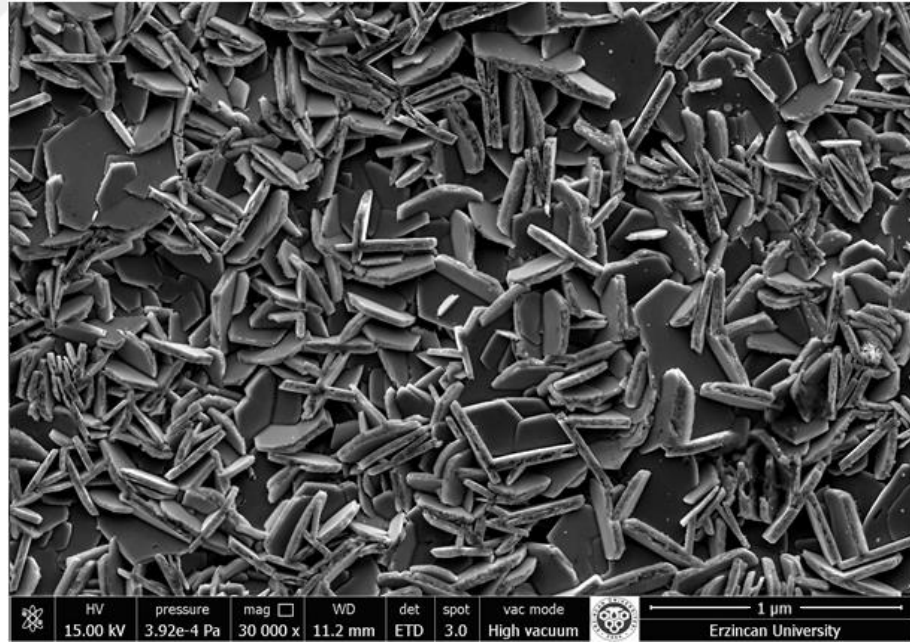
Hidrotermal Sentez Yöntemi ile 180 °C büyütme sıcaklığında ve 4, 8, 12, 24 saat büyütme sürelerinde cam taban malzemeler üzerine büyütülen I. Tür (SN) V₂O₅ nanoyapıların 30.000 büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 5.10-13' te verilmiştir.



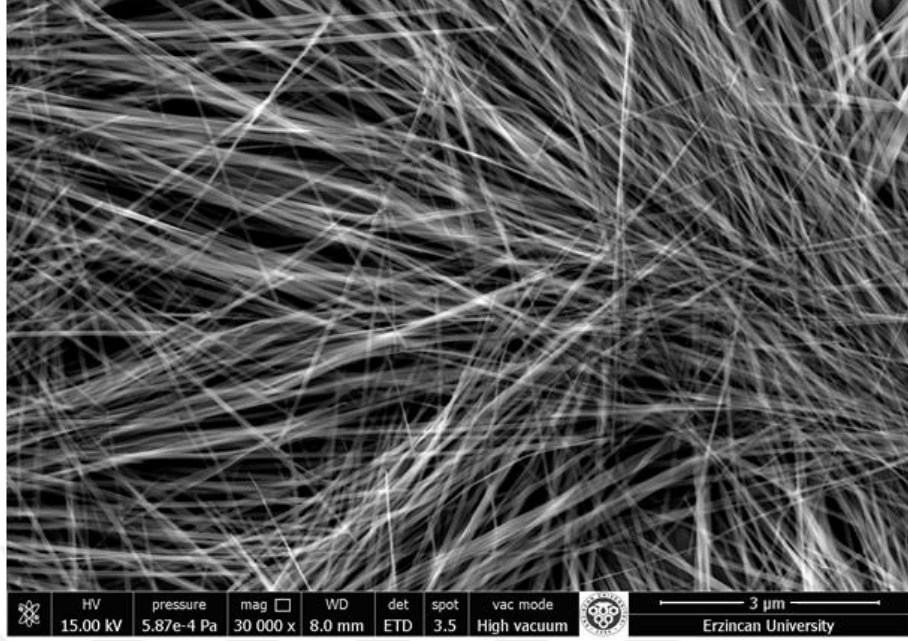
Şekil 5.10. SN1 (4 saat) kodlu V₂O₅ nanoyapısının SEM görüntüsü



Şekil 5.11. SN2 (8 saat) kodlu V₂O₅ nanoyapısının SEM görüntüsü



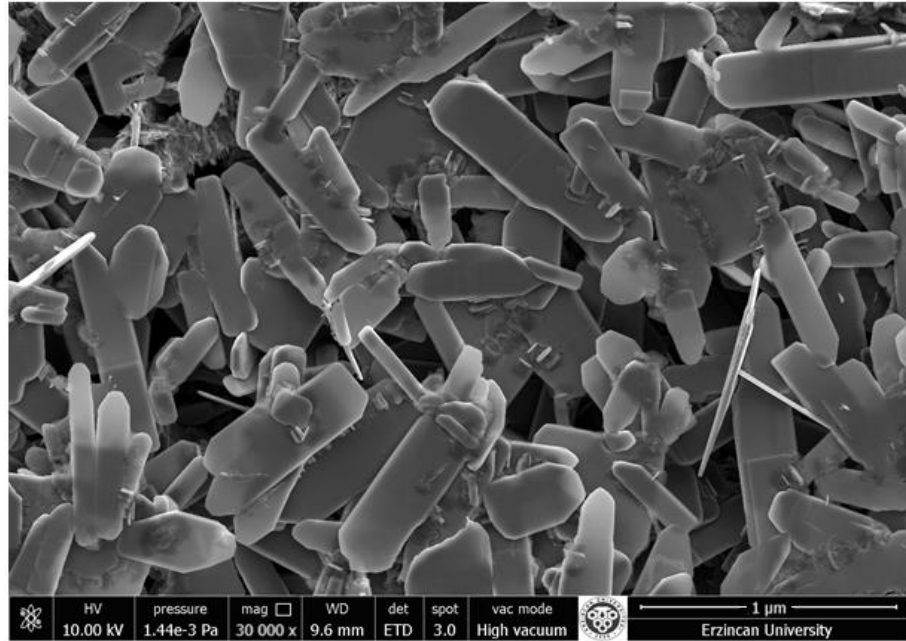
Şekil 5.12. SN3 (12 saat) kodlu V₂O₅ nanoyapısının SEM görüntüsü



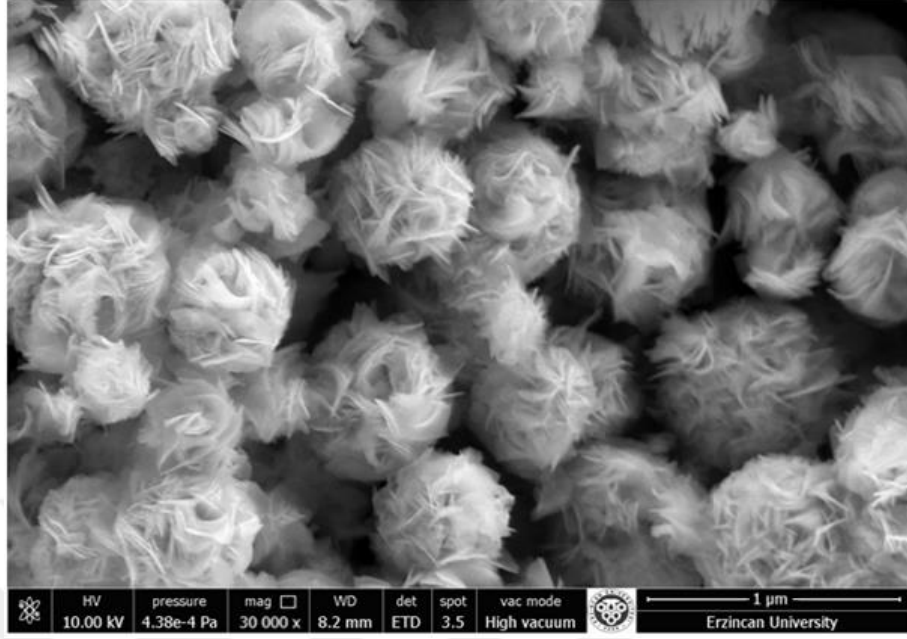
Şekil 5.13. SN4 (24 saat) kodlu V_2O_5 nanoyapısının SEM görüntüsü

5.2.2. II. Tür (SO) V_2O_5 Nanoyapıların Morfolojik (SEM) Analizleri

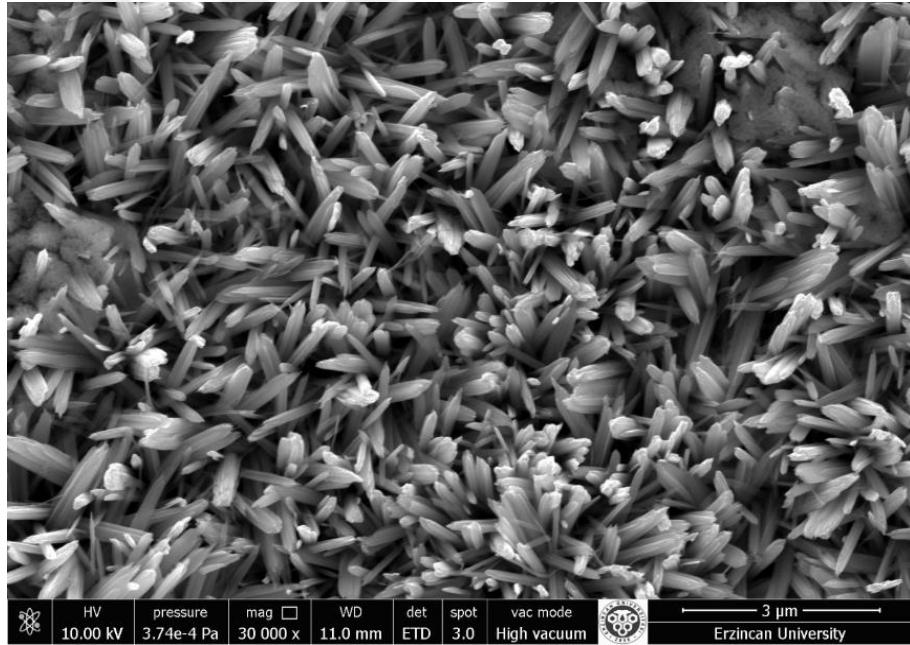
Hidrotermal Sentez Yöntemi ile 180 °C büyüme sıcaklığında ve 4, 6, 8, 10 saat büyüme sürelerinde cam taban malzemeler üzerine büyütülen II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapıların 30.000 büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 5.14-17' de verilmiştir.



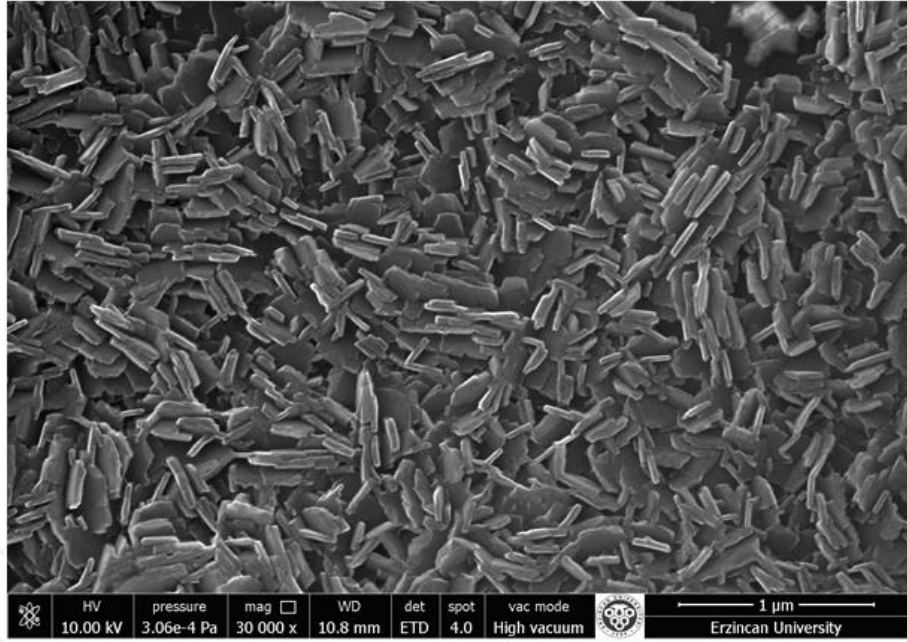
Şekil 5.14. S01 (4 saat) kodlu V_2O_5 nanoyapısının SEM görüntüsü



Şekil 5.15. S02 (6 saat) kodlu V_2O_5 nanoyapısının SEM görüntüsü



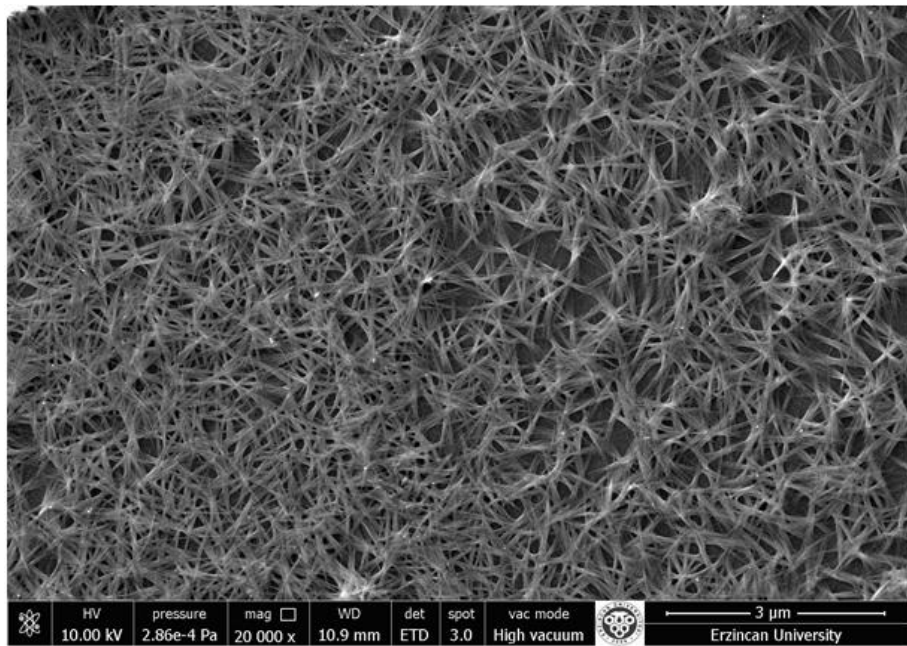
Şekil 5.16. S03 (8 saat) kodlu V_2O_5 nanoyapısının SEM görüntüsü



Şekil 5.17. S04 (10 saat) kodlu V_2O_5 nanoyapısının SEM görüntüsü

5.2.3. III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 Nanoyapısının Morfolojik (SEM) Analizi

Hidrotermal Sentez Yöntemi ile 90 °C büyüme sıcaklığında ve 4 saat büyüme süresinde cam taban malzeme üzerine büyütülen III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapısının 20.000 büyütmedeki SEM görüntüsü Şekil 5.18' de verilmiştir.



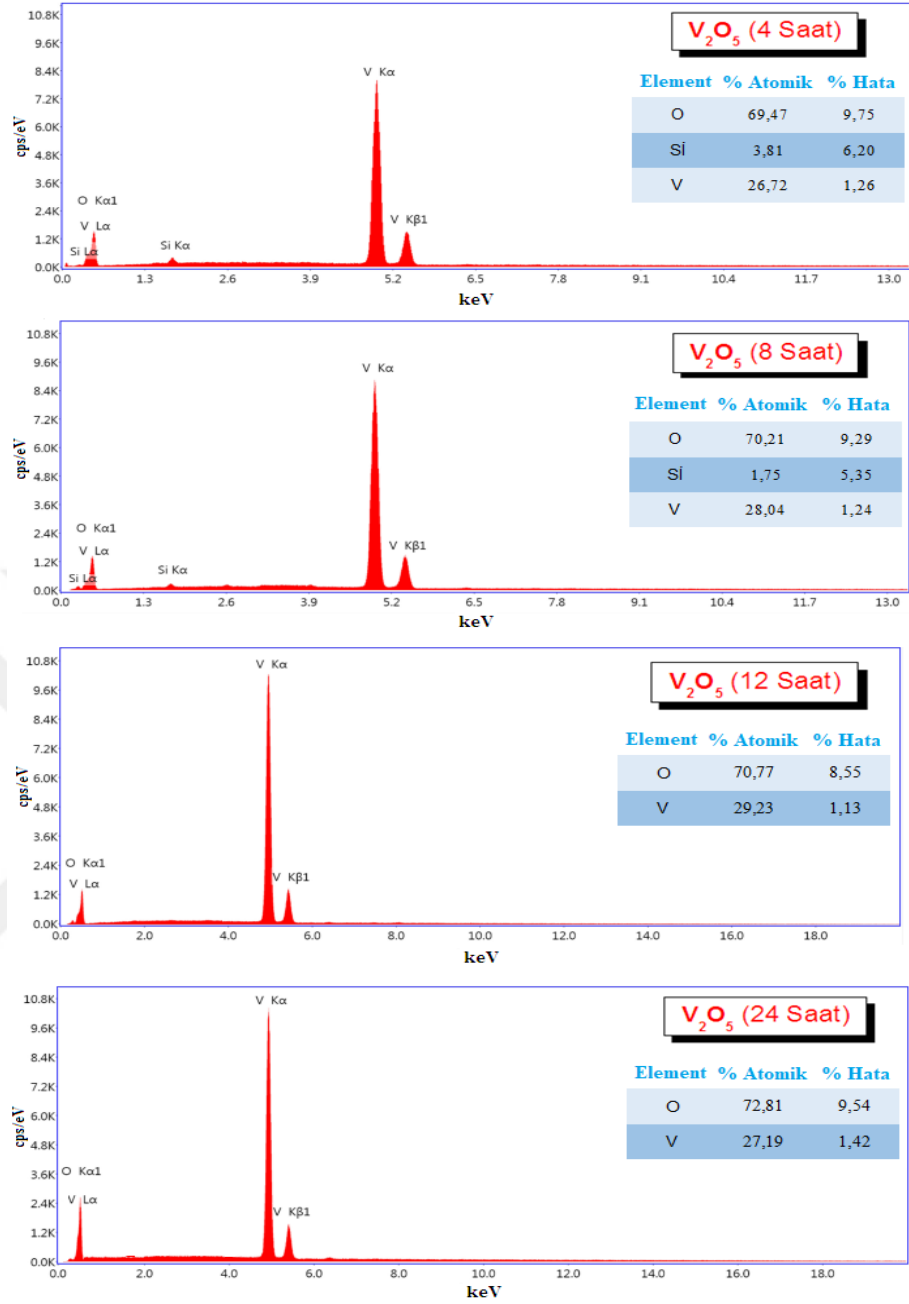
Şekil 5.18. HN-PVP (4 saat) kodlu V_2O_5 nanoyapısının SEM görüntüsü

5.3. V₂O₅ Nanoyapıların Elemental (EDAX) Karakterizasyonu

Hidrotermal Sentez Yöntemi ile cam taban malzemeler üzerine büyütülen SN, SO ve HN-PVP kodlu üç farklı tür V₂O₅ nanoyapıların elemental (kompozisyon) özelliklerini incelemek amacıyla nanoyapıların EDAX analizleri EDAX dedektörüne sahip FEI Quanta FEG 450 model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı kullanılarak yapıldı. Bu analizler yardımı ile nanoyapıların elemental özellikleri analiz edildi.

5.3.1. I. Tür (SN) V₂O₅ Nanoyapıların Elemental (EDAX) Analizleri

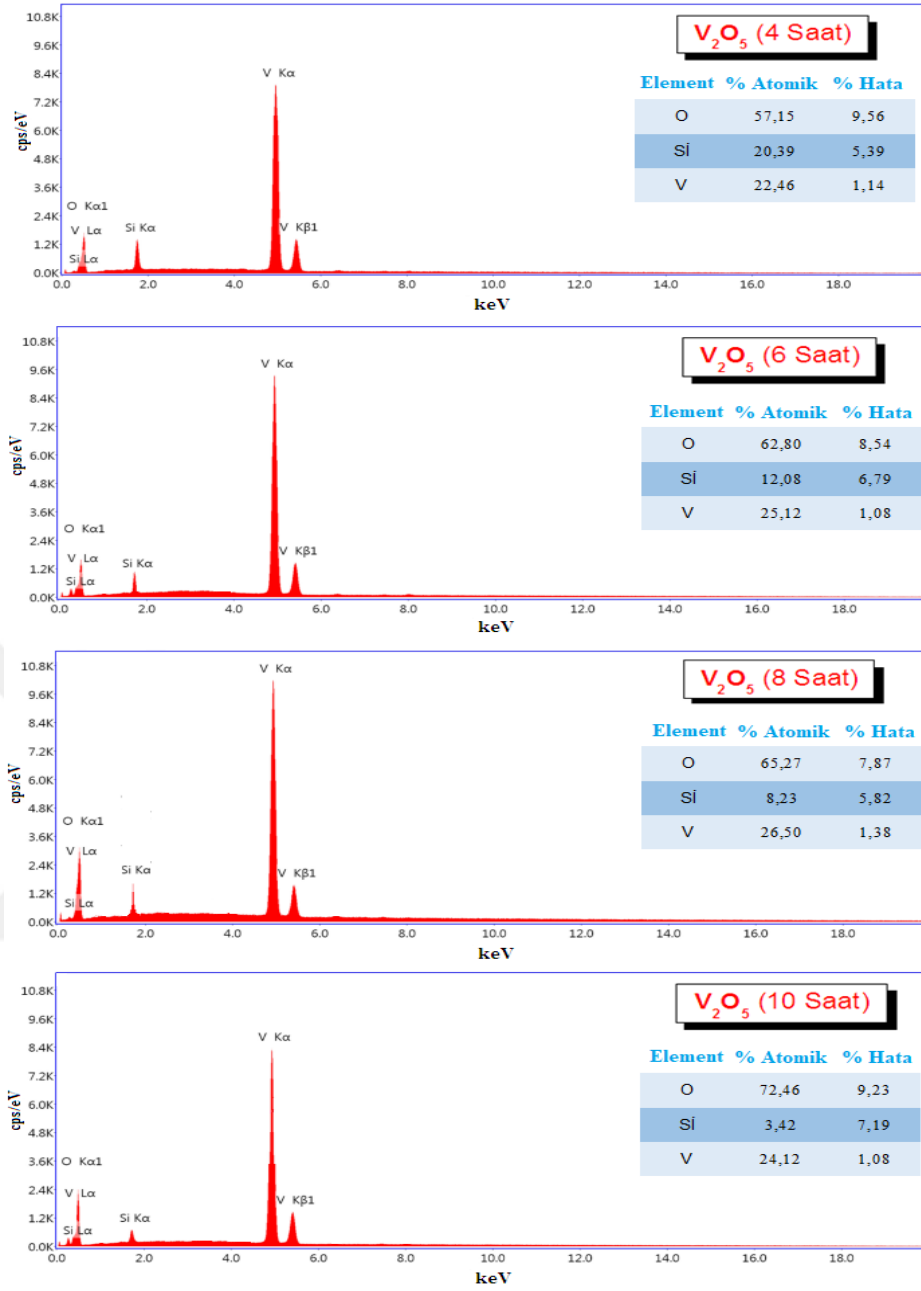
Hidrotermal Sentez Yöntemi ile 180 °C büyütme sıcaklığında ve 4, 8, 12, 24 saat büyütme sürelerinde cam taban malzemeler üzerine büyütülen I. Tür (SN) V₂O₅ nanoyapıların EDAX analizleri Şekil 5.19' da verilmiştir.



Şekil 5.19. I. Tür SN kodlu V₂O₅ nanoyapıların EDAX analizleri

5.3.2. II. Tür (SO) V₂O₅ Nanoyapıların Elemental (EDAX) Analizleri

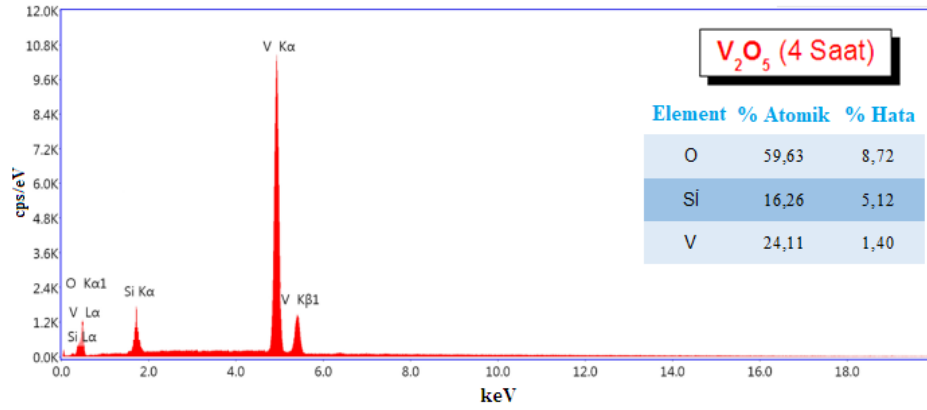
Hidrotermal Sentez Yöntemi ile 180 °C büyüme sıcaklığında ve 4, 6, 8, 10 saat büyüme sürelerinde cam taban malzemeler üzerine büyütilen II. Tür (SO) V₂O₅ nanoyapıların EDAX analizleri Şekil 5.20’ de verilmiştir.



Şekil 5.20. II. Tür SO kodlu V₂O₅ nanoyapıların EDAX analizleri

5.3.3. III. Tür (HN-PVP) V₂O₅ Nanoyapısının Elemental (EDAX) Analizi

Hidrotermal Sentez Yöntemi ile 90 °C büyüme sıcaklığında ve 4 saat büyüme süresinde cam taban malzeme üzerine büyütülen III. Tür (HN-PVP) V₂O₅ nanoyapısının EDAX analizi Şekil 5.21' de verilmiştir.



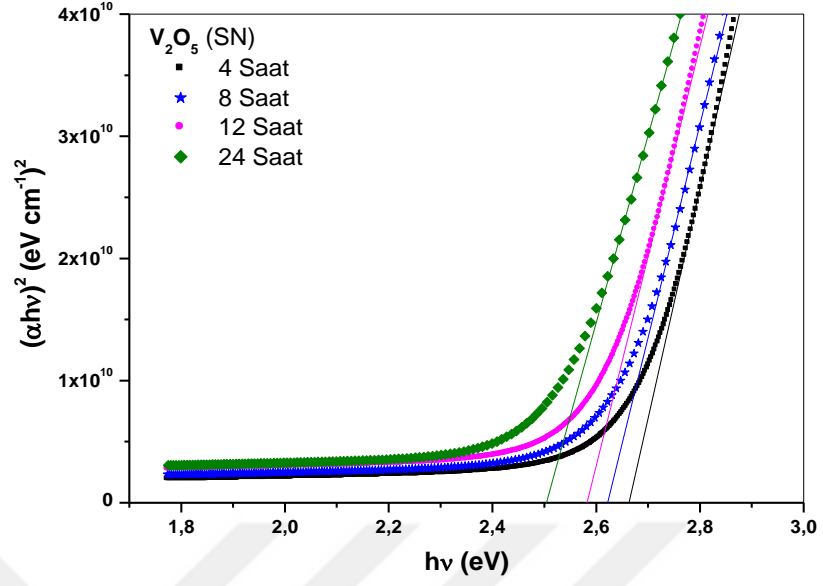
Şekil 5.21. III. Tür HN-PVP kodlu V_2O_5 nanoyapısının EDAX analizi

5.4. V_2O_5 Nanoyapıların Optik Karakterizasyonu

Hidrotermal Sentez Yöntemi ile cam taban malzemeler üzerine büyütülen SN, SO ve HN-PVP kodlu üç farklı tür V_2O_5 nanoyapıların optik özelliklerini incelemek amacıyla nanoyapıların oda sıcaklığında optik soğurma ölçümleri UV-VIS 1800 Shimadzu cihazı kullanılarak yapıldı. Bu ölçümler yardımı ile nanoyapıların yasak enerji aralıkları (E_g) belirlendi.

5.4.1. I. Tür (SN) V_2O_5 Nanoyapıların Optik Analizleri

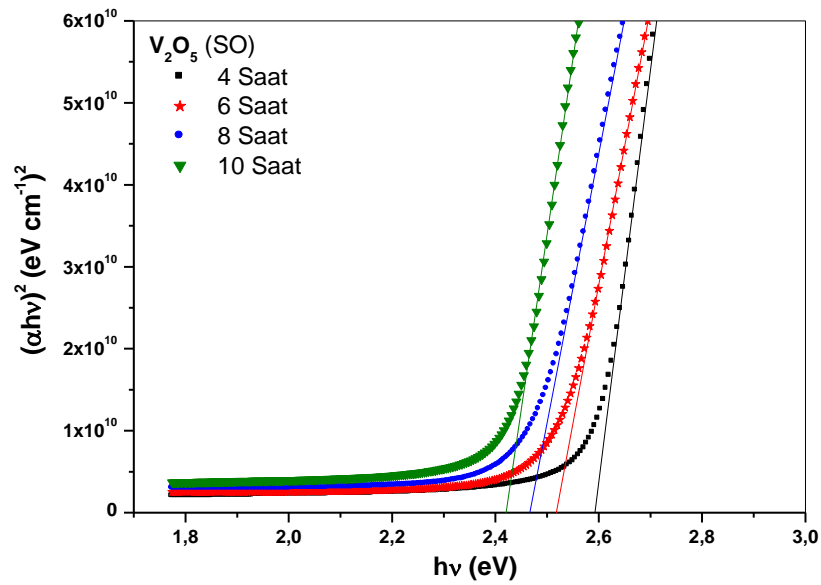
Hidrotermal Sentez Yöntemi ile 180 °C büyütme sıcaklığında ve 4, 8, 12, 24 saat büyütme sürelerinde cam taban malzemeler üzerine büyütülen I. Tür (SN) V_2O_5 nanoyapıların oda sıcaklığında alınan optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2$ 'nin enerjiye (hv) bağlı grafikleri Şekil 5.22'de verilmiştir.



Şekil 5.22. I. Tür SN kodlu V_2O_5 nanoyapıların $(\alpha h\nu)^2$ 'nin enerjiye ($h\nu$) bağlı grafikleri

5.4.2. II. Tür (SO) V_2O_5 Nanoyapıların Optik Analizleri

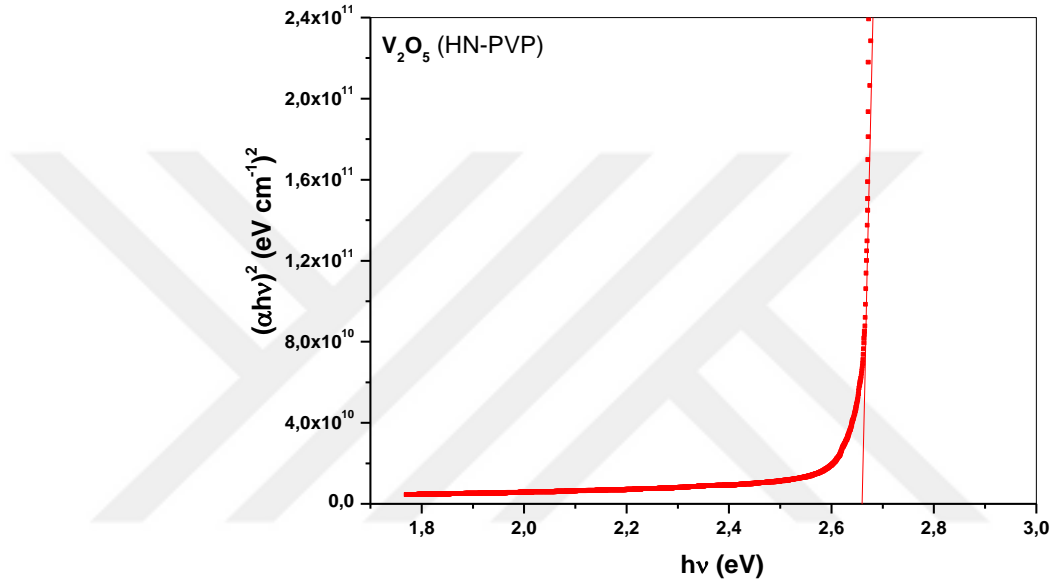
Hidrotermal Sentez Yöntemi ile 180 °C büyütme sıcaklığında ve 4, 6, 8, 10 saat büyütme sürelerinde cam taban malzemeler üzerine büyütülen II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapıların oda sıcaklığında alınan optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2$ 'nin enerjiye ($h\nu$) bağlı grafikleri Şekil 5.23'te verilmiştir.



Şekil 5.23. II. Tür SO kodlu V_2O_5 nanoyapıların $(\alpha h\nu)^2$ 'nin enerjiye ($h\nu$) bağlı grafikleri

5.4.3. III. Tür (HN-PVP) V₂O₅ Nanoyapıların Optik Analizleri

Hidrotermal Sentez Yöntemi ile 90 °C büyüme sıcaklığında ve 4 saat büyüme süresinde cam taban malzeme üzerine büyütülen III. Tür (HN-PVP) V₂O₅ nanoyapısının oda sıcaklığında alınan optik soğurma ölçümü kullanılarak çizilen $(\alpha hv)^2$ 'nin enerjiye (hv) bağlı grafiği Şekil 5.24'te verilmiştir.



Şekil 5.24. III. Tür HN-PVP kodlu V₂O₅ nanoyapısının $(\alpha hv)^2$ 'nin enerjiye (hv) bağlı grafiği

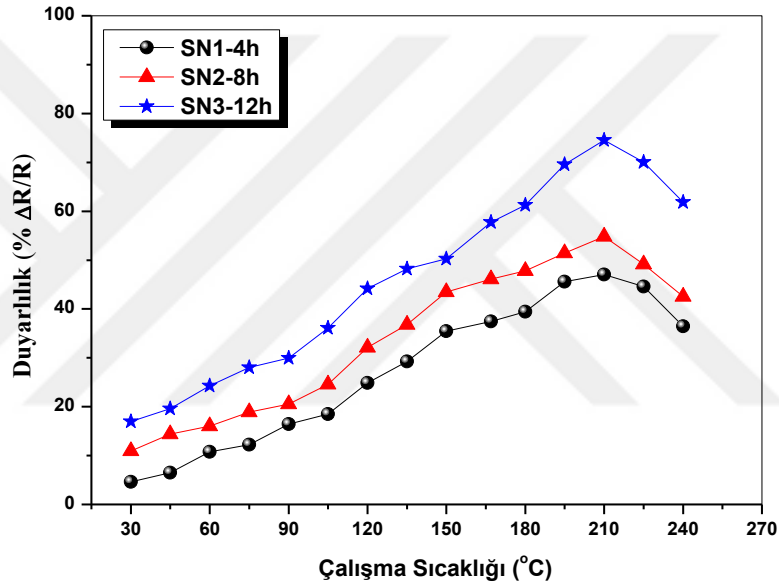
5.5. I. Tür (SN) V₂O₅ Nanoyapılı Sensörlerin Gaz Algılama Ölçümleri

Hidrotermal Sentez Yöntemi ile cam taban malzemeler üzerine büyütülen I. Tür SN kodlu V₂O₅ nanoyapıların yapısal, morfolojik, elemental ve optik karakterizasyonu yapıldıktan sonra nanoyapıların yüzeyi üzerine Interdigital (IDT) altın (Au) elektrotlar kaplandı ve nanoyapılı sensörlerin H₂S gaz algılama ölçümleri yapıldı.

5.5.1. Sıcaklığa Bağlı Statik Gaz Algılama Ölçümleri

I. Tür (SN) V₂O₅ nanoyapılı sensörlerin çalışma sıcaklıklarını tespit edebilmek için 30 °C ile 240 °C sıcaklık aralığında 15 °C adımlarla sabit 50 ppm H₂S gaz konsantrasyonunda statik gaz algılama ölçümleri sıcaklığın fonksiyonu olarak yapıldı. Şekil 5.25' te I. Tür (SN) V₂O₅ nanoyapılı sensörlerin duyarlılık-çalışma sıcaklığı

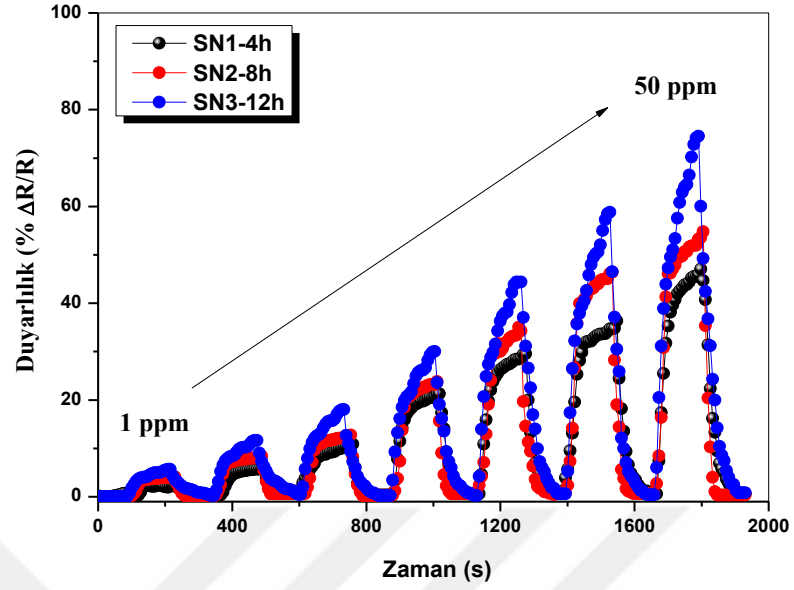
grafığı verilmiştir. Optimum çalışma sıcaklığından sonra duyarlılıklarda düşme gözlenmeye başlandı, bu sebeple ölçümlerin hepsi 240 °C çalışma sıcaklığından sonra sonlandırıldı. Ölçümlere başlanmadan önce numuneyi kararlı hale getirebilmek için 30 dakika boyunca hücre içerisine kuru hava gönderildi. Kuru havanın akış hızı daima sabit tutuldu. 24 saat büyütme süresinde elde edilen SN4 kodlu V₂O₅ nanoyapılı sensörü H₂S gazına karşı kabul edilebilir duyarlılık göstermedi. Bu nedenle grafiklere eklenmedi. I. Tür (SN) V₂O₅ nanoyapılı sensörlerin optimum çalışma sıcaklığı 210 °C olarak belirlendi.



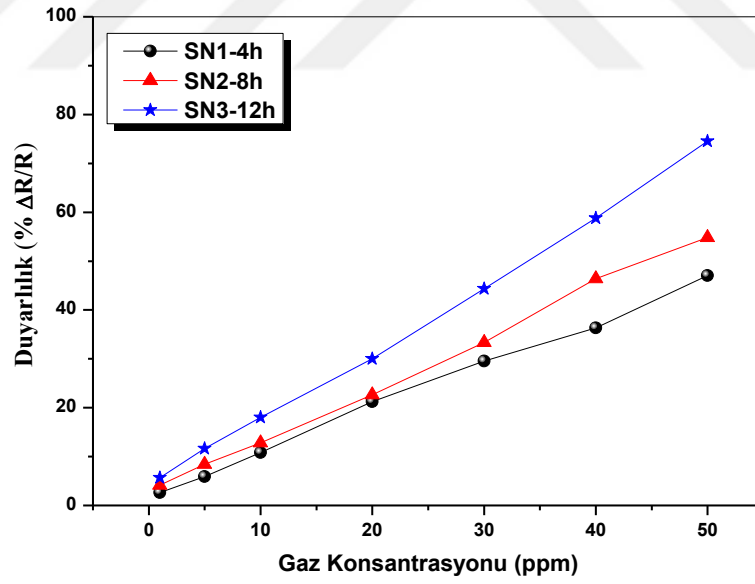
Şekil 5.25. I. Tür (SN) V₂O₅ nanoyapılı sensörlerin duyarlılık - çalışma sıcaklığı grafığı

5.5.2. Gaz Konsantrasyonuna Bağlı Dinamik Gaz Algılama Ölçümleri

Farklı çalışma sıcaklıklarında yapılan gaz algılama ölçümleri ile I. (SN) Tür V₂O₅ nanoyapılı sensörlerin optimum çalışma sıcaklığı 210 °C olarak belirlendi. Bu nedenle I. Tür (SN) V₂O₅ nanoyapılı sensörler için sabit 210 °C çalışma sıcaklığında ve 1 ppm ile 50 ppm arasında farklı H₂S gaz konsantrasyonlarında dinamik gaz algılama ölçümleri yapıldı. Şekil 5.26' da I. Tür (SN) V₂O₅ nanoyapılı sensörlerin dinamik gaz algılama ölçümleri verilmiştir. Şekil 5.27' de ise I. Tür (SN) V₂O₅ nanoyapılı sensörlerin duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafığı verilmiştir. Gaz konsantrasyonu arttıkça duyarlılıklarda artış olduğu görüldü.



Şekil 5.26. I. Tür (SN) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin dinamik gaz algılama ölçümleri

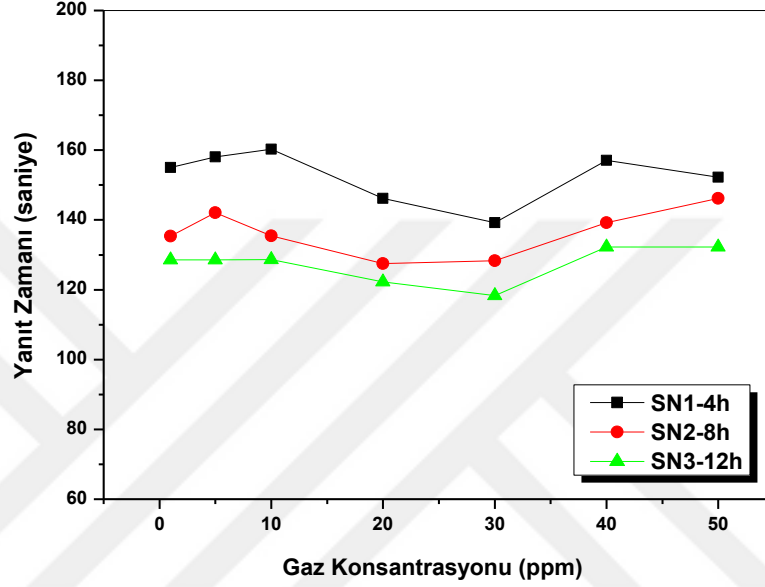


Şekil 5.27. I. Tür (SN) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin duyarlılık - gaz konsantrasyonu grafiği

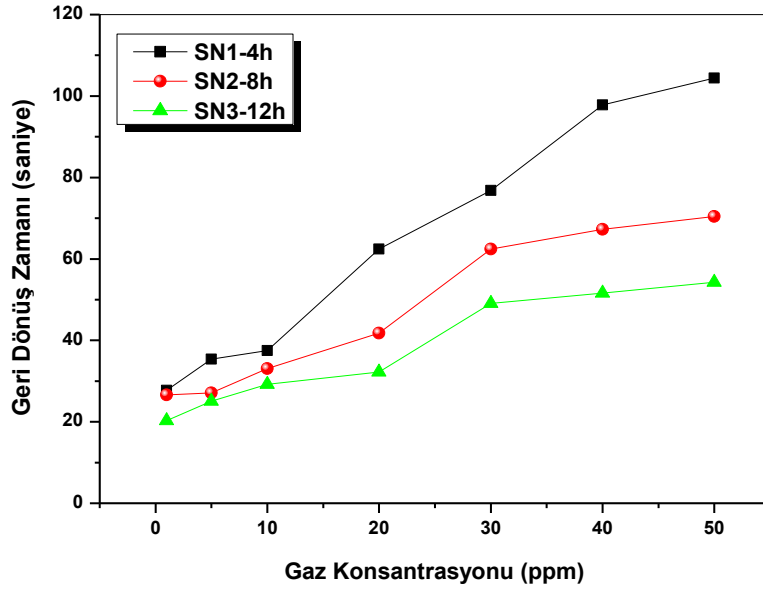
5.5.3. I. Tür (SN) V_2O_5 Nanoyapılı Sensörlerin Yanıt ve Geri Dönüş Zamanları

Sensörün hedef gazı hızlı bir şekilde algılaması ve hedef gazı aynı hızla yüzeyden uzaklaştırması istenir. Özellikle düşük gaz konsantrasyon çalışmalarında hızlı yanıt

zamanı büyük önem taşımaktadır. Yanıt ve geri dönüş zamanları gaz algılama uygulamalarının temel parametrelerindendir. I. Tür (SN) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin $210\text{ }^\circ\text{C}$ çalışma sıcaklığında 1 ppm-50 ppm H_2S gaz konsantrasyonlarına karşı gösterdiği yanıt zamanları Şekil 5.28’ de ve geri dönüş zamanları ise Şekil 5.29’ da verilmiştir.



Şekil 5.28. I. Tür (SN) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin yanıt zamanı - gaz konsantrasyonu grafiği



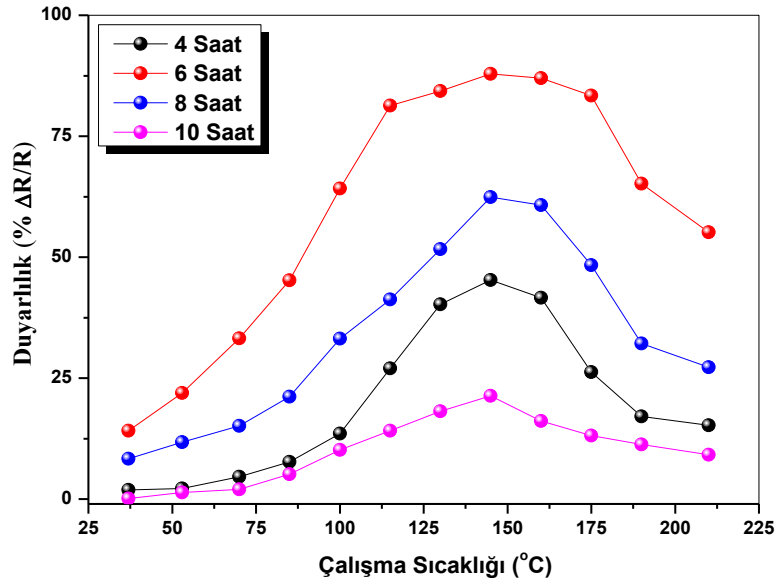
Şekil 5.29. I. Tür (SN) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin geri dönüş zamanı - gaz konsantrasyonu grafiği

5.6. II. Tür (SO) V₂O₅ Nanoyapılı Sensörlerin Gaz Algılama Ölçümleri

Hidrotermal Sentez Yöntemi ile cam taban malzemeler üzerine büyütülen II. Tür SO kodlu V₂O₅ nanoyapıların yapısal, morfolojik, elemental ve optik karakterizasyonu yapıldıktan sonra nanoyapıların yüzeyi üzerine Interdigital (IDT) altın (Au) elektrotlar kaplandı ve nanoyapılı sensörlerin H₂S gaz algılama ölçümleri yapıldı.

5.6.1. Sıcaklığa Bağlı Statik Gaz Algılama Ölçümleri

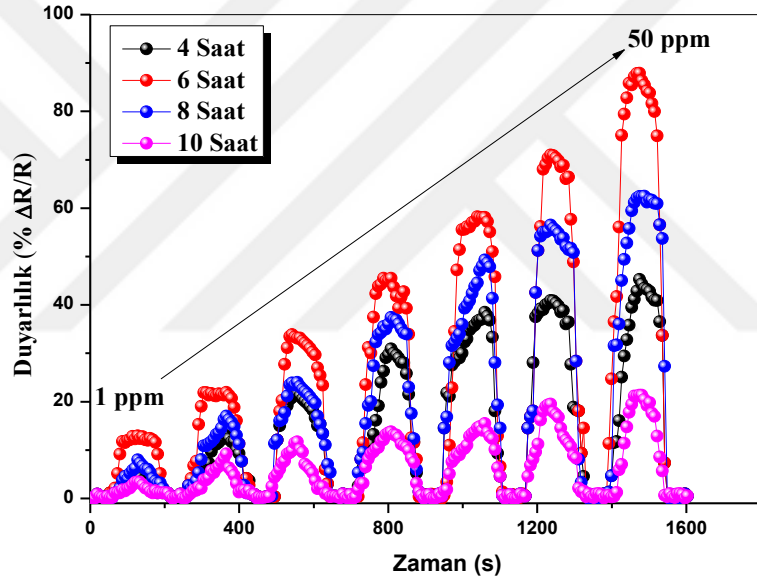
II. Tür (SO) V₂O₅ nanoyapılı sensörlerin çalışma sıcaklıklarını tespit edebilmek için 35 °C ile 210 °C sıcaklık aralığında 15 °C adımlarla sabit 50 ppm H₂S gaz konsantrasyonunda statik gaz algılama ölçümleri sıcaklığın fonksiyonu olarak yapıldı. Şekil 5.30' da II. Tür (SO) V₂O₅ nanoyapılı sensörlerin duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği verilmiştir. Optimum çalışma sıcaklığından sonra duyarlılıklarda düşme gözlenmeye başlandı, bu sebeple ölçümlerin hepsi 210 °C çalışma sıcaklığından sonra sonlandırıldı. Ölçümlere başlanmadan önce numuneyi kararlı hale getirebilmek için 30 dakika boyunca hücre içerisine kuru hava gönderildi. Kuru havanın akış hızı daima sabit tutuldu. II. Tür (SO) V₂O₅ nanoyapılı sensörlerin optimum çalışma sıcaklığı 145 °C olarak belirlendi.



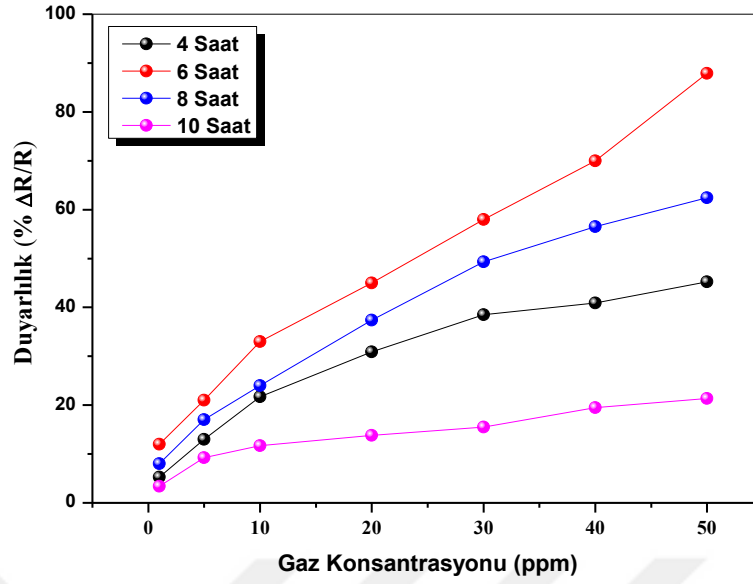
Şekil 5.30. II. Tür (SO) V₂O₅ nanoyapılı sensörlerin duyarlılık - çalışma sıcaklığı grafiği

5.6.2. Gaz Konsantrasyonuna Bağlı Dinamik Gaz Algılama Ölçümleri

Farklı çalışma sıcaklıklarda yapılan gaz algılama ölçümleri ile II. (SO) Tür V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin optimum çalışma sıcaklığı $145\text{ }^\circ\text{C}$ olarak belirlendi. Bu nedenle II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapılı sensörler için sabit $145\text{ }^\circ\text{C}$ çalışma sıcaklığında ve 1 ppm ile 50 ppm arasında farklı H_2S gaz konsantrasyonlarında dinamik gaz algılama ölçümleri yapıldı. Şekil 5.31’ de II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin dinamik gaz algılama ölçümleri verilmiştir. Şekil 5.32’ de ise II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği verilmiştir. Gaz konsantrasyonu arttıkça duyarlılıklarda artış olduğu görüldü.



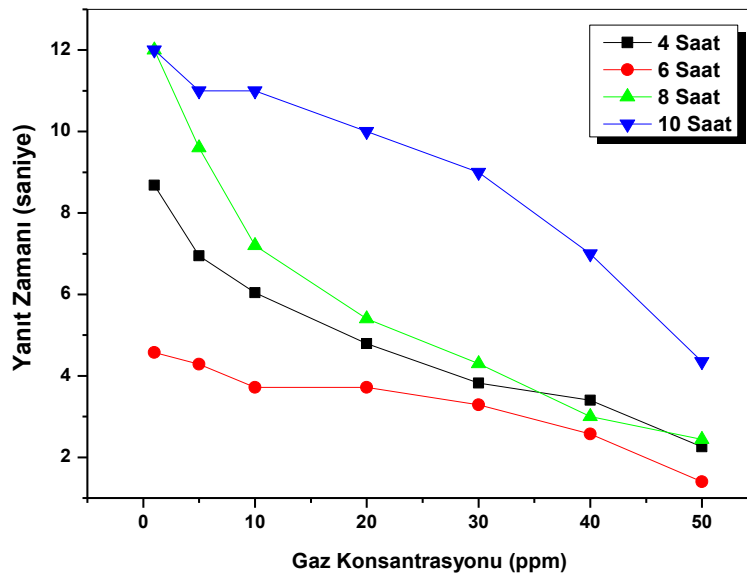
Şekil 5.31. II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin dinamik gaz algılama ölçümleri



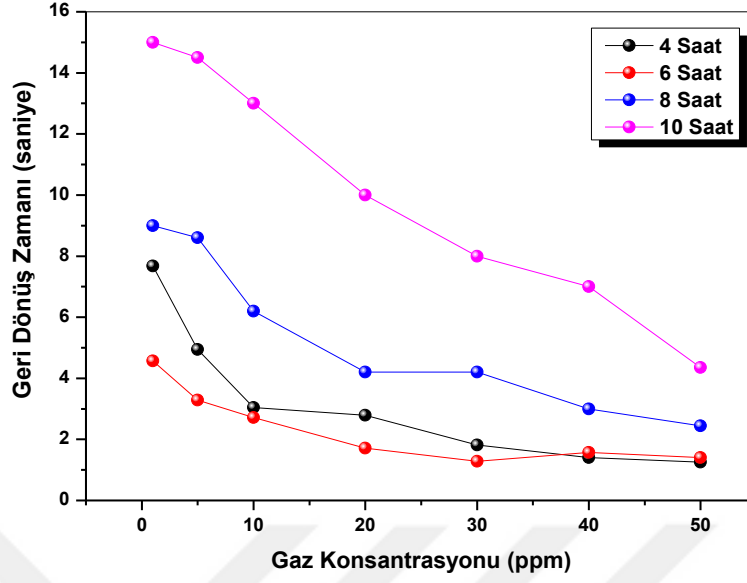
Şekil 5.32. II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin duyarlılık - gaz konsantrasyonu grafiği

5.6.3 II. Tür (SO) V_2O_5 Nanoyapılı Sensörlerin Yanıt ve Geri Dönüş Zamanları

II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin $145\text{ }^\circ\text{C}$ çalışma sıcaklığında 1 ppm-50 ppm H_2S gaz konsantrasyonlarına karşı gösterdiği yanıt zamanları Şekil 5.33' te ve geri dönüş zamanları ise Şekil 5.34' te verilmiştir.



Şekil 5.33. II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin yanıt zamanı - gaz konsantrasyonu grafiği



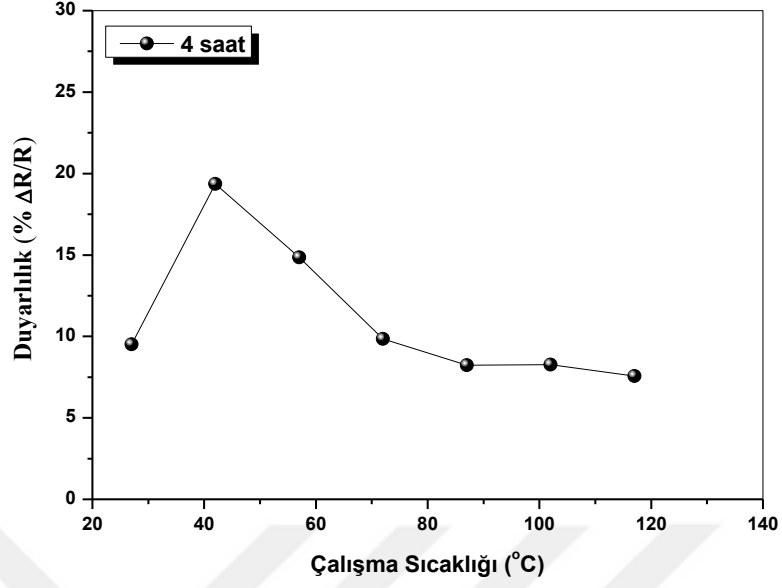
Şekil 5.34. II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin geri dönüş zamanı - gaz konsantrasyonu grafiği

5.7. III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 Nanoyapılı Sensörün Gaz Algılama Ölçümleri

Hidrotermal Sentez Yöntemi ile cam taban malzeme üzerine büyütülen III. Tür HN-PVP kodlu V_2O_5 nanoyapısının yapısal, morfolojik, elemental ve optik karakterizasyonu yapıldıktan sonra nanoyapının yüzeyi üzerine Interdigital (IDT) altın (Au) elektrot kaplandı ve nanoyapılı sensörün H_2S gaz algılama ölçümleri yapıldı.

5.7.1. Sıcaklığa Bağlı Statik Gaz Algılama Ölçümleri

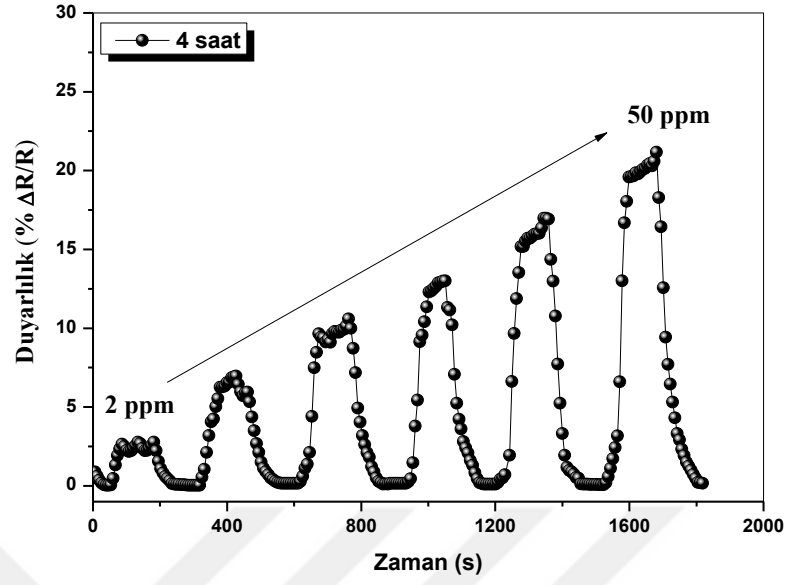
III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün çalışma sıcaklığını tespit edebilmek için $27\text{ }^\circ\text{C}$ ile $117\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında $15\text{ }^\circ\text{C}$ adımlarla sabit 50 ppm H_2S gaz konsantrasyonunda statik gaz algılama ölçümleri sıcaklığın fonksiyonu olarak yapıldı. Şekil 5.35' te III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği verilmiştir. Optimum çalışma sıcaklığından sonra duyarlılıkta düşme gözlenmeye başlandı, bu sebeple ölçümlerin hepsi $117\text{ }^\circ\text{C}$ çalışma sıcaklığından sonra sonlandırıldı. Ölçümlere başlanmadan önce numuneyi kararlı hale getirebilmek için 30 dakika boyunca hücre içerisine kuru hava gönderildi. Kuru havanın akış hızı daima sabit tutuldu. III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün optimum çalışma sıcaklığı $42\text{ }^\circ\text{C}$ olarak belirlendi.



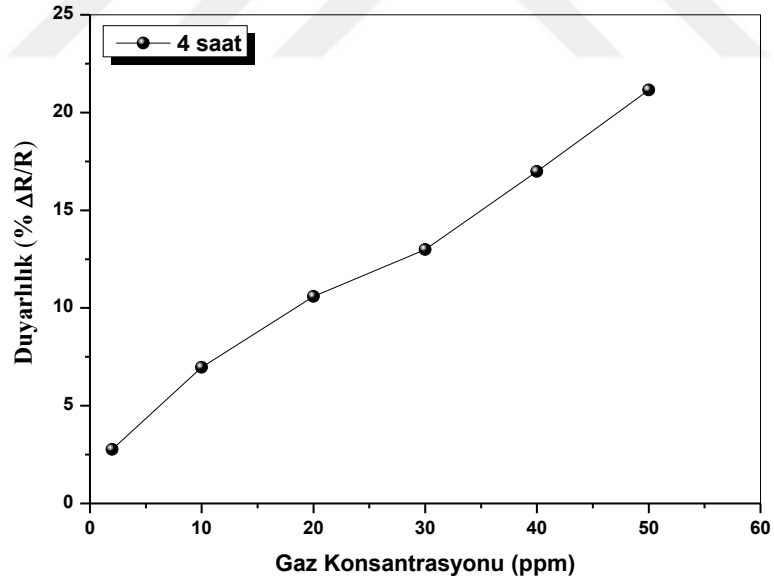
Şekil 5.35. III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün duyarlılık - çalışma sıcaklığı grafiği

5.7.2. Gaz Konsantrasyonuna Bağlı Dinamik Gaz Algılama Ölçümleri

Farklı çalışma sıcaklıklarında yapılan gaz algılama ölçümleri ile III. (HN-PVP) Tür V_2O_5 nanoyapılı sensörün optimum çalışma sıcaklığı 42 °C olarak belirlendi. Bu nedenle III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensör için sabit 42 °C çalışma sıcaklığında ve 2 ppm ile 50 ppm arasında farklı H_2S gaz konsantrasyonlarında dinamik gaz algılama ölçümleri yapıldı. Şekil 5.36' da III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün dinamik gaz algılama ölçümü verilmiştir. Şekil 5.37' de ise III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği verilmiştir. Gaz konsantrasyonu arttıkça duyarlılıklarda artış olduğu görüldü.



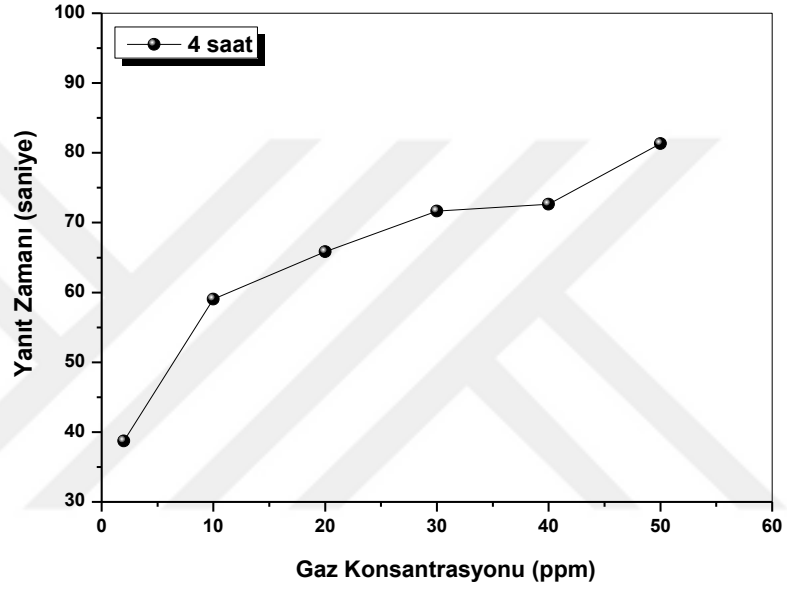
Şekil 5.36. III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün dinamik gaz algılama ölçümü



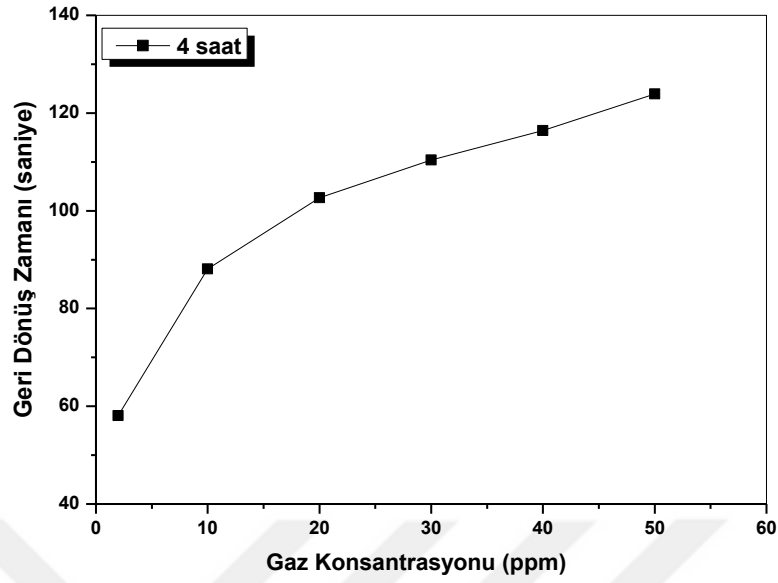
Şekil 5.37. III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün duyarlılık - gaz konsantrasyonu grafiği

5.7.3. III. Tür (HN-PVP) V₂O₅ Nanoyapılı Sensörün Yanıt ve Geri Dönüş Zamanları

III. Tür (HN-PVP) V₂O₅ nanoyapılı sensörün 42 °C çalışma sıcaklığında 2 ppm-50 ppm H₂S gaz konsantrasyonlarına karşı gösterdiği yanıt zamanları Şekil 5.38’ de ve geri dönüş zamanları ise Şekil 5.39’ da verilmiştir.



Şekil 5.38. III. Tür (HN-PVP) V₂O₅ nanoyapılı sensörün yanıt zamanı - gaz konsantrasyonu grafiği

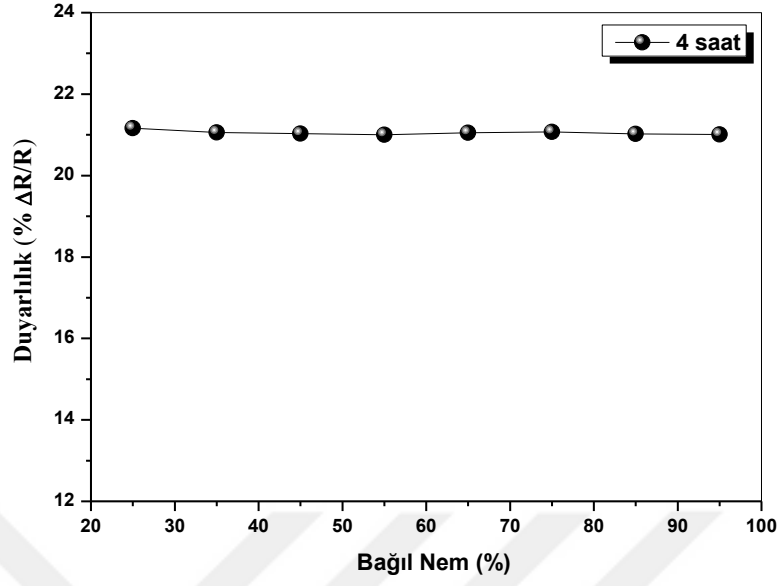


Şekil 5.39. III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün geri dönüş zamanı-gaz konsantrasyonu grafiği

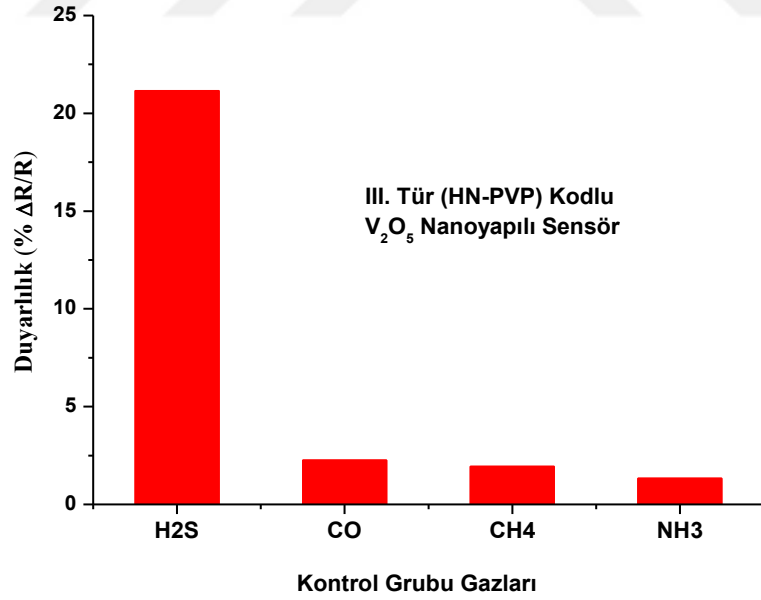
5.8. Eniyilenen Nanoyapılı Sensörün Gaz Algılama Ölçümleri

Büyütme parametreleri değiştirilerek yapılan eniyileme işlemleri ve yapılan spektroskopik (XRD, SEM, EDAX, optik) ve gaz algılama ölçümleri sonucunda, III. Tür HN-PVP kodlu V_2O_5 nanotel network yapılı sensör 50 °C altındaki çalışma sıcaklığında (42 °C) ve 10-50 ppm seviyesinde H_2S gazını algılama yapabilen eniyilenen sensör olarak belirlendi.

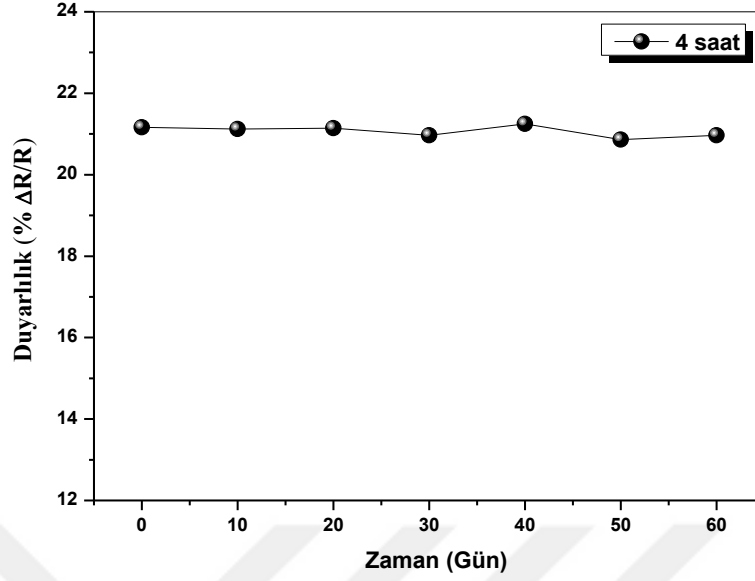
Eniyilenen sensör için 42 °C çalışma sıcaklığında ve sabit 50 ppm H_2S gaz konsantrasyonunda sekiz farklı nem değerinde H_2S gazı için gaz algılama ölçümü yapıldı. Ayrıca, 42 °C çalışma sıcaklığında, %25 nem ortamında ve sabit 50 ppm gaz konsantrasyonunda eniyilenen sensör için kontrol grubu gazları için seçicilik ve stabilite (H_2S gazı için) ölçümleri yapıldı. Şekil 5.40' da eniyilenen III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün duyarlılık - bağıl nem grafiği verilmiştir. Şekil 5.41' de eniyilenen III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün seçicilik grafiği ve Şekil 5.42.'de 50 ppm H_2S gaz konsantrasyonu için 60 günlük stabilite grafiği verilmiştir.



Şekil 5.40. Eniyilenen III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün duyarlılık - bağıl nem grafiği



Şekil 5.41. Eniyilenen III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün seçicilik grafiği



Şekil 5.42. Eniyilenen III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün stabilite - duyarlılık grafiği

5.9. V_2O_5 Nanoyapılı Sensörlerin Elektriksel Karakterizasyonu

Bir malzemenin direnci sıcaklığa bağlı olarak büyük ölçüde değişebilir. Genellikle metallerin direnci sıcaklık arttıkça artar, yarıiletkenlerin direnci ise sıcaklık arttıkça azalır. V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin elektriksel karakterizasyonu için sıcaklığa bağlı direnç ve empedans değişimlerine bakıldı. Bu sensör numunelerinin 300 K ile 500 K sıcaklık aralığında direnç ölçümleri yapılarak sıcaklığa bağlı direnç değişimleri incelendi. Bu amaçla sabit gerilim altında akımın sıcaklıkla değişimi ölçüldü. $\ln R - 1000/T$ grafikleri çizildi ve sensör numunelerinin aktivasyon enerjileri hesaplandı. Büyütme süresine bağlı bu değerlerin nasıl değiştikleri incelendi.

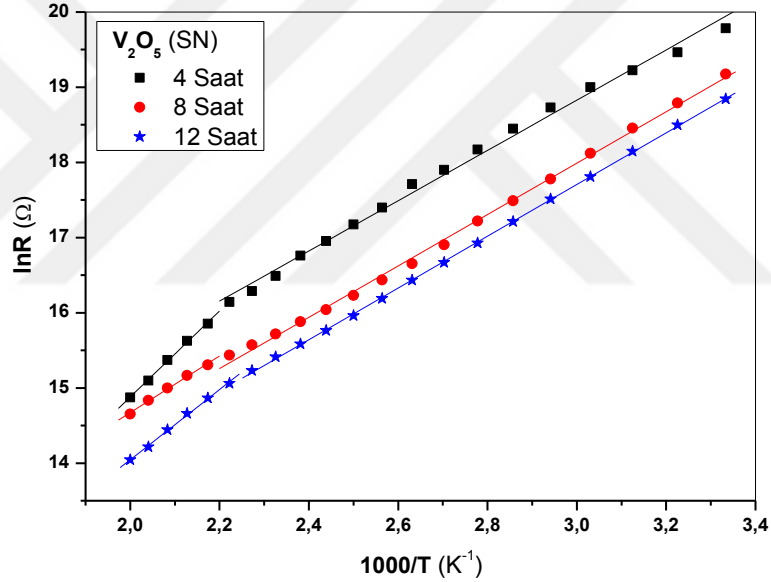
V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin empedans ölçümleri Keysight E4990A (20Hz-10 MHz) cihazı kullanılarak sıcaklık kontrolcüsü yardımıyla 300-520 K sıcaklık aralığında ve belirlenen frekans aralığında 501 adımda yapıldı.

5.9.1. V_2O_5 Nanoyapılı Sensörlerin Sıcaklığa Bağlı Direnç ve Empedans Ölçümleri

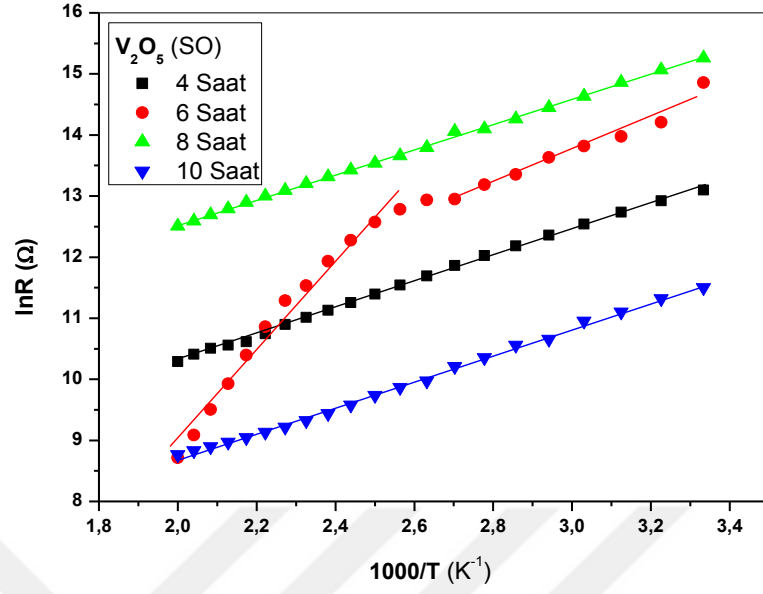
I. Tür (SN), II. Tür (SO) ve III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerinin 300-500 K sıcaklık aralığında yapılan direnç ölçümleri kullanılarak çizilmiş $\ln R - 1000/T$ değişim grafiklerini sırasıyla Şekil 5.43, Şekil 5.44 ve Şekil 5.45' te verilmiştir. Bu grafiklerden

sıcaklık ile sensör numunelerinin direnç değerlerinin azaldığı ve büyütme sürelerine göre değiştiği gözlemlendi. Bu değişim, yarıiletken malzemelerin direnç değerinin sıcaklıkla değişiminin genel bir davranışını göstermektedir.

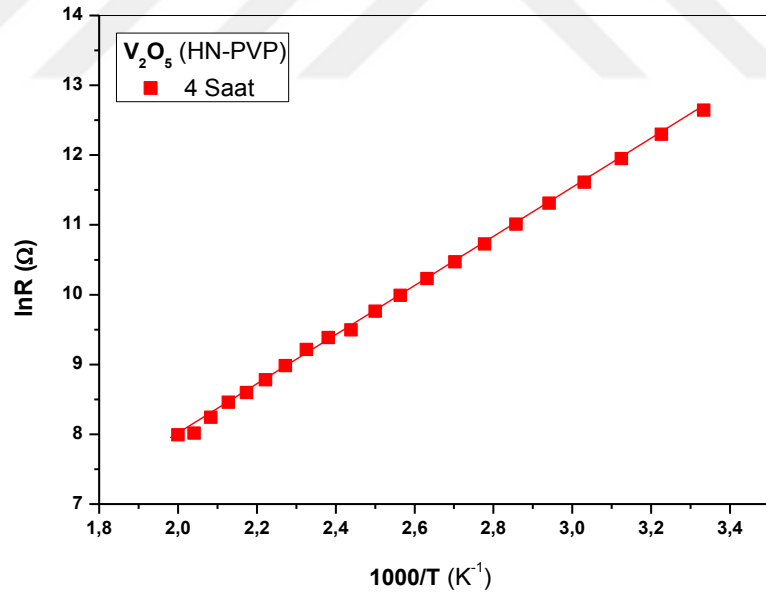
I. Tür (SN), II. Tür (SO) ve III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerinin 300-520 K sıcaklık aralığında yapılan empedans ölçümleri kullanılarak çizilmiş Cole-Cole grafikleri sırasıyla Şekil 5.46, Şekil 5.47 ve Şekil 5.48’ de verilmiştir. Cole-Cole eğrilerinde yarım çemberin çapı empedansın büyüklüğünü gösterir. Cole-Cole eğrilerinden sıcaklık arttıkça yarım çemberlerin çapları küçülmekte ve böylece sensör numunelerinin empedansları azalmaktadır.



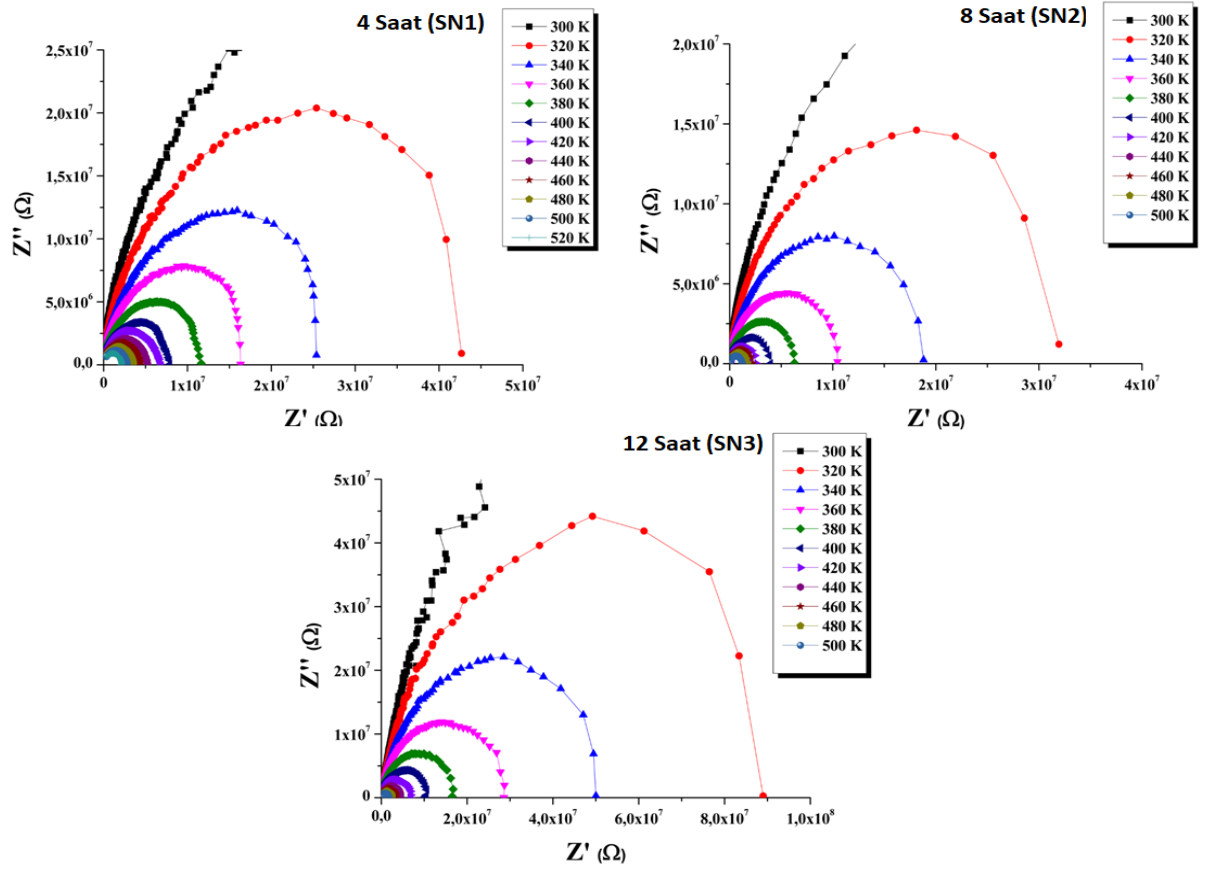
Şekil 5.43. I. Tür (SN) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin $\ln R-1000/T$ değişim grafikler



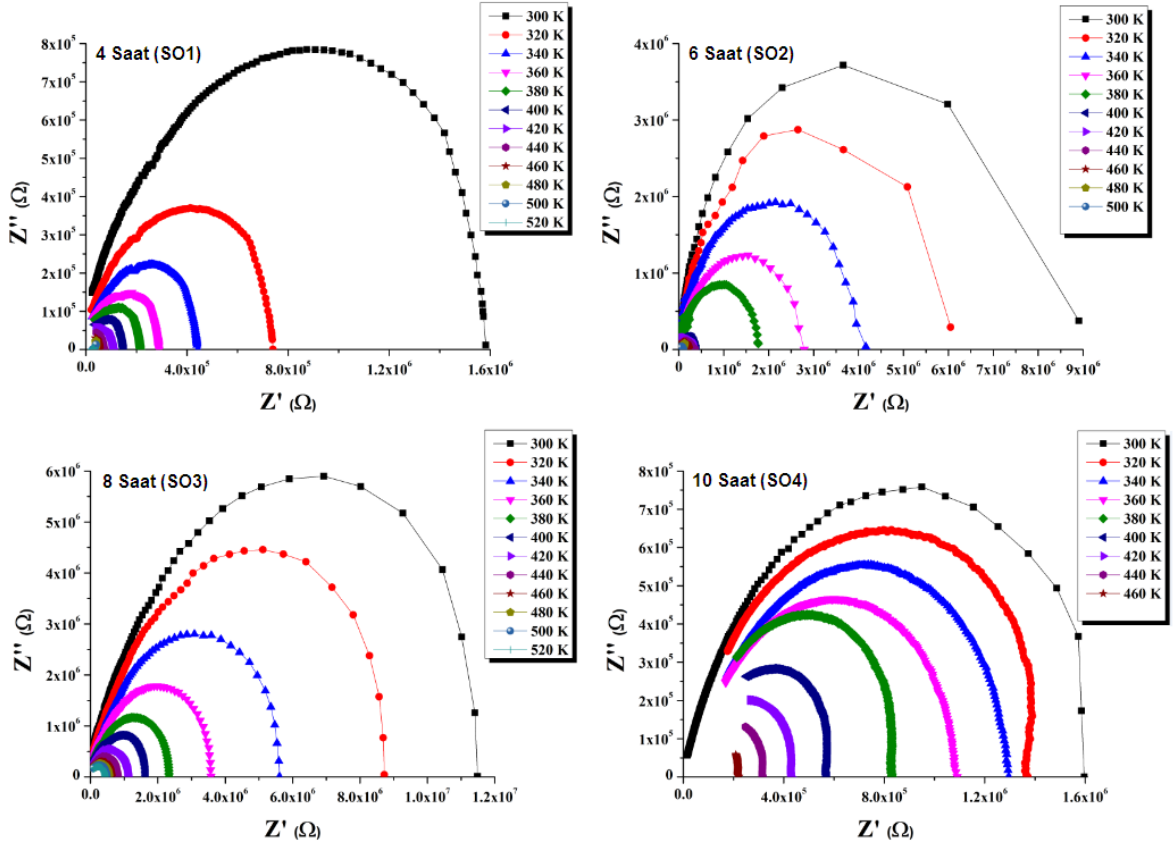
Şekil 5.44. II. Tür (SO) V₂O₅ nanoyapılı sensörlerin lnR-1000/T değişim grafikler



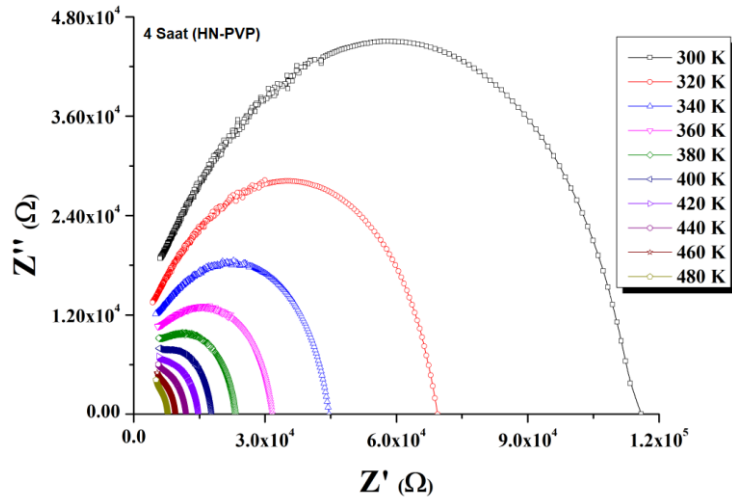
Şekil 5.45. III. Tür (HN-PVP) V₂O₅ nanoyapılı sensörün lnR-1000/T değişim grafiği



Şekil 5.46. I. Tür (SN) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin Cole - Cole grafikleri



Şekil 5.47. II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin Cole - Cole grafikleri



Şekil 5.48. III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün Cole - Cole grafiği

6. SONUÇ ve TARTIŞMA

Teknolojik gelişmeler sağladığı faydaların yanı sıra insan ve çevreye birçok zararlı etkileri de beraberinde getirmektedir. Çevreye yayılan gazların tespit edilip kontrol edilebilmesi insan ve çevre sağlığı açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle gaz sensörlerinin önemi giderek artmakta ve sensör çalışmaları hız kazanmaktadır. Zehirli ve patlayıcı gazların ortaya çıkabildiği maden ocaklarından, evlerde ya da çalışma mekanlarında kullanılan gazla çalışan cihazlardaki gaz sızıntılarının tespitine kadar gaz sensörlerinin kullanım alanlarıyla ilgili sayısız uygulama alanları bulunmaktadır.

Gaz sensör sisteminde algılayıcı birim olarak metal oksit yarıiletkenler yaygın olarak kullanılmaktadır. Metal oksit yarıiletkenler içerisinde literatürde en çok araştırılan ve gaz sensörlerinin gelişmesinde kullanılan TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , In_2O_3 , SnO_2 , CuO , V_2O_5 , WO_3 , NiO gibi nanoyapılı metal oksit yarıiletkenler örnek olarak verilebilir (Schneider vd., 2016; Karaduman vd., 2017; Dey, 2018; Mirzaei vd., 2018).

Metal oksit yarıiletken tabanlı gaz sensörleri yüksek duyarlılık, düşük maliyet ve hızlı cevap verebilme gibi pek çok avantaja sahiptirler. Son 20 yılda zararlı gazların tespiti için metal oksit yarıiletken yapılar ve bunların alaşımları üzerine temellenen sensör çalışmaları muazzam boyutlara ulaşmıştır. Ayrıca metal oksit yarıiletken sensörler organik moleküllerin algılaması için sağlık sektöründe biyosensör olarak kullanılmaktadır. (Bochenkov vd., 2010; Wang vd., 2013; Schneider vd., 2016)

Hidrojen sülfür (H_2S) gazı atmosfer kirliliğine sebep olan ve insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen bir gazdır. H_2S kanalizasyon tesislerinde, bataklıklarda, kaplıçalarda, kömür madenlerinde, petrol ve doğal gaz sektörlerinde üretilen çok zehirli, uçucu, renksiz, yanıcı ve patlayıcı bir gazdır. Özellikle ham petrol ve doğalgaz sektöründe H_2S gazı en acımasız ve ölümcül tehlikelerden biridir. H_2S kimyasal boğucu bir gaz olarak tanımlanır. Özellikle sinir sistemi üzerinde çok etkilidir. H_2S gazı ile kirlenmiş hava bulunduğu zaman, H_2S kandaki hemoglobin ile hemen kimyasal olarak etkileşime girer ve vücudun önemli organlarına ve dokularına taşınan oksijeni bloke eder. Bu nedenle düşük seviyelerde H_2S gazının tespiti gereklidir.

Bu amaçla, TÜBİTAK 3001 kapsamında desteklenen bu tezde özellikle maden, petrol ve doğal gaz sektörlerinde kullanılacak gaz sensör sistemi için H₂S gazına karşı 50 °C altındaki sıcaklıklarda 10-50 ppm seviyesinde algılama yapabilecek V₂O₅ nanoyapılar, Hidrotermal Sentez Yöntemi ile cam taban malzemeler üzerine sistematik olarak başarıyla büyütüldü.

Büyütme sıcaklığı, büyütme süresi, çözelti pH değeri, çözelti türü gibi büyütme parametrelerini değiştirmek koşuluyla SN, SO ve HN-PVP kodlu üç farklı tür V₂O₅ nanoyapılı numuneler büyütüldü. İlgili literatür (Margoni vd., 2018; Apostolopoulou vd., 2015; Mu vd., 2015; Kim ve Shin, 2014; Yu vd., 2013; Zeng vd., 2012; Fei vd., 2008; vb.) ışığında yapılan deneysel çalışmalar sonucunda farklı büyütme parametrelerine sahip yaklaşık 40 adet ön çalışma numuneleri büyütüldü. Büyütülen bu ön çalışma numunelerinin spektroskopik ölçümleri (XRD, SEM, EDAX, optik) değerlendirilerek SN ve SO kodlu numuneler için büyütme sıcaklığının 180 °C ve kullanılan çözelti pH değerlerinin pH ≈ 4 olarak, HN-PVP kodlu numuneler için ise büyütme sıcaklığının 90 °C ve kullanılan çözelti pH değerlerinin pH ≈ 2 olarak belirlendi. Bu optimum değerler kullanılarak I. Tür (SN) numuneler için 4, 8, 12, 24 saat büyütme süreleri, II. Tür (SO) numuneler için 4, 6, 8, 10 saat büyütme süreleri ve III. Tür (HN-PVP) numuneler için 4 saat büyütme süresi optimum büyütme süreleri olarak belirlendi.

Farklı büyütme parametrelerinde Hidrotermal Sentez Yöntemi ile cam taban malzemeler üzerine büyütülen SN, SO ve HN-PVP kodlu üç farklı tür V₂O₅ nanoyapıların yapısal, morfolojik, elemental (kompozisyon), optik ve elektriksel özelliklerini incelemek için sırasıyla XRD, SEM, EDAX, optik soğurma ölçümleri, sıcaklığa bağlı direnç ve empedans ölçümleri yapıldı. Bu ölçümler analiz edilerek optimum büyütme parametreleri belirlendi.

6.1. V₂O₅ Nanoyapıların Yapısal (XRD) Analizlerinin Değerlendirilmesi

Hidrotermal Sentez Yöntemi ile 4, 8, 12, 24 saat büyütme sürelerinde cam taban malzemeler üzerine büyütülen I. Tür (SN) V₂O₅ nanoyapıların XRD desenleri Şekil 5.1-4' te verilmiştir. Kırınım desenlerinde bulunan farklı şiddetlere ve yönelimlere sahip pikler V₂O₅ nanoyapıların polikristal yapıda olduğunu göstermiştir. Bu piklerin β-V₂O₅

ait olduğu ve nanoyapıların monoklinik fazda kristalleştiği tespit edildi (Su vd., 2009; Vernardou vd., 2014; JCPDS 98-015-6051). Bu pikler (001), (011), (200), (103), (020) ve (114) şeklindedir. Tüm büyütme sürelerinde tercihli kristal yönelimi (001) düzlemindedir. V_2O_5 nanoyapıların kırınım desenleri incelendiğinde piklerin genişlikleri ve şiddetleri her büyütme süresinde farklılık göstermektedir. Tüm büyütme sürelerinde kırınım piklerinin şiddetleri oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Büyütme süresi 4 saatten 12 saate kadar arttığında kırınım desenlerindeki piklerin şiddetlerinde azalma ve yarı pik genişliklerinde artış olduğu görüldü. Şekil 5.4' te görüldüğü gibi, 24 saat büyütme sıcaklığındaki nanoyapının kırınım piklerinin şiddetleri diğer büyütme sürelerine göre (4, 8, 12 saat) yaklaşık 2 kat arttığı ve yarı pik genişliklerinin azaldığı belirlendi. Sonuç olarak, XRD desenlerinden tüm büyütme sürelerinde büyütülen V_2O_5 nanoyapıların kristal yapılarının oldukça iyi olduğu, büyütme süreleri kıyaslandığında 24 saat büyütme süresinde büyütülen V_2O_5 nanoyapının kristal yapısının en iyi olduğu belirlendi.

Hidrotermal Sentez Yöntemi ile 4, 6, 8, 10 saat büyütme sürelerinde cam taban malzemeler üzerine büyütülen II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapıların XRD desenleri Şekil 5.5-8' de verilmiştir. Kırınım desenlerinde bulunan farklı şiddetlere ve yönelimlere sahip pikler V_2O_5 nanoyapıların polikristal yapıda olduğunu göstermiştir. Bu piklerin β - V_2O_5 ait olduğu ve nanoyapıların monoklinik fazda kristalleştiği tespit edildi. Bu pikler (001), (011), (200), (103) ve (020) şeklindedir. Tüm büyütme sürelerinde tercihli kristal yönelimi (001) düzlemindedir. V_2O_5 nanoyapıların kırınım desenleri incelendiğinde piklerin genişlikleri ve şiddetleri her büyütme süresinde farklılık göstermektedir. Tüm büyütme sürelerinde kırınım piklerinin şiddetleri oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Büyütme süresi 4 saatten 8 saate kadar arttığında kırınım desenlerindeki piklerin şiddetlerinde artma ve yarı pik genişliklerinde azalma olduğu görüldü. Böylece, büyütme süresi 4 saatten 8 saate artarken numunelerin kristal yapısının iyileştiği belirlendi. Şekil 5.8' de görüldüğü gibi, 10 saat büyütme sıcaklığındaki nanoyapının kırınım piklerinin şiddetleri diğer büyütme sürelerine göre (4, 6, 8 saat) yaklaşık 2 kat azaldığı ve yarı pik genişliklerinin arttığı belirlendi. Sonuç olarak, XRD desenlerinden tüm büyütme sürelerinde büyütülen V_2O_5 nanoyapıların kristal yapılarının oldukça iyi olduğu, büyütme süreleri kıyaslandığında 8 saat büyütme süresinde büyütülen V_2O_5 nanoyapının kristal yapısının en iyi olduğu belirlendi.

Hidrotermal Sentez Yöntemi ile 4 saat büyütme süresinde cam taban malzeme üzerine büyütülen III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapısının XRD deseni Şekil 5.9' da verilmiştir. Kırınım deseninde bulunan farklı şiddetlere ve yönelimlere sahip pikler V_2O_5 nanoyapısının polikristal yapıda olduğunu göstermiştir. Bu piklerin β - V_2O_5 ait olduğu ve nanoyapının monoklinik fazda kristalleştiği tespit edildi. Bu pikler (001), (011) ve (103) şeklindedir. Tercihli kristal yönelimi (001) düzlemindedir. Şekil 5.9' da görüldüğü gibi, 4 saat büyütme süresine sahip III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapının kristal yapısının I. (SN) ve II. (SO) Tür V_2O_5 nanoyapılarının kristal yapılarına göre en iyi olduğu belirlendi. Farklı büyütme sürelerinde yapılan büyütme süreçlerinde numunelerin kristal özellik göstermediği gözlemlendi.

6.2. V_2O_5 Nanoyapıların Morfolojik (SEM) Analizlerinin Değerlendirilmesi

Hidrotermal Sentez Yöntemi ile 4, 8, 12, 24 saat büyütme sürelerinde büyütülen I. Tür (SN) V_2O_5 nanoyapıların SEM görüntüleri Şekil 5.10-13' te verilmiştir. SEM görüntülerinden, cam taban malzeme yüzeyinde yoğun bir tabakalaşmanın olduğu ve büyütme süresi ile nanoyapıların morfolojik özelliklerinin belirgin bir şekilde değiştiği gözlemlendi (Fei vd., 2008; Mu vd., 2015). 4 ve 8 saat büyütme sürelerinde elde edilen (SN1 ve SN2) numunelerin yüzeyi nano-plaka (nanoplate) yapılardan oluştuğu görüldü. Fakat 4 saat büyütme süresinde numune (SN1) yüzeyi daha homojen ve daha üniform yapıdadır (Şekil 5.10). 8 saat büyütme süresinde numune (SN2) yüzeyinin homojenliğinin azaldığı ve bölgesel yığılmaların oluştuğu gözlemlendi. Bu sonuç XRD analizleri ile uyum içindedir (Şekil 5.1-2). 12 saat büyütme süresinde numune (SN3) yüzeyinde nano çubukların (nanorod) oluştuğu, numune yüzeyinde bölgesel nano plaka (nanoplate) yapıların bulunduğu görüldü (Şekil 5.12). 24 saat büyütme süresinde numune (SN4) yüzeyi yoğun ve üniform bir nano tel (nanowire) yapıdan oluşmaktadır (Şekil 5.13). Sonuç olarak, SEM görüntülerinden I. Tür (SN) V_2O_5 nanoyapıların morfolojik özelliklerinin büyütme süresine göre belirgin bir şekilde değiştiği, numune yüzeylerinin nano plaka (nanoplate), nano çubuk (nanorod) ve nano tel (nanowire) yapılardan oluştuğu gözlemlendi.

Hidrotermal Sentez Yöntemi ile 4, 6, 8, 10 saat büyütme sürelerinde büyütülen II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapıların SEM görüntüleri Şekil 5.14-17' de verilmiştir. SEM görüntülerinden, cam taban malzeme yüzeyinde yoğun bir tabakalaşmanın olduğu ve

büyütme süresi ile numunelerin morfolojik özelliklerinin belirgin bir şekilde değiştiği gözlemlendi. 4 saat büyüme süresinde elde edilen (SO1) numunesinin yüzeyi tek boyutlu ve yüzeye yatay olarak yerleşmiş nano çubuk (nanorod) yapılardan oluştuğu, bu nano çubukların bazılarının düzensiz boyutta ve şekilde olduğu görüldü (Şekil 5.14). 6 saat büyüme süresinde numune (SO2) yüzeyi çok sayıda üniform nano toplardan (nanoball) oluştuğu ve nano topların tüm yüzeyi üniform pullarla kaplandığı görüldü (Şekil 5.15). 8 saat büyüme süresinde numune (SO3) yüzeyi yoğun, homojen ve üniform nano çubuk (nanorod) yapılardan oluşmaktadır (Şekil 5.16). Bu nanoçuklar (nanorod) taban malzeme yüzeyine kısmen dik olarak büyüdüğü görüldü. 10 saat büyüme süresinde numune (SO4) yüzeyi yoğun, birbirlerine yapışmış düzensiz ve yatay nano çubuk (nanorod) yapılardan oluşmaktadır (Şekil 5.17). Numune yüzeyinde nano plaka (nanoplate) gibi bölgesel parçacıkların olduğu görüldü. 10 saat büyüme süresinde numune (SO4) yüzeyi diğer büyüme sürelerindeki (4, 6 ve 8 saat) numunelerin yüzeylerine göre yüzey kalitesinin kötüleştiği görülmektedir. Bu sonuç XRD analizleri ile uyum içindedir (Şekil 5.5-8). Sonuç olarak, SEM görüntülerinden II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapıların morfolojik özelliklerinin büyüme süresine göre belirgin bir şekilde değiştiği, numune yüzeylerinin nano çubuk (nanorod) ve nano top (nanoball) yapılardan oluştuğu gözlemlendi.

Hidrotermal Sentez Yöntemi ile 4 saat büyüme süresinde büyütilen III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapısının SEM görüntüsü Şekil 5.18’ de verilmiştir. SEM görüntüsünden, cam taban malzeme yüzeyinde yoğun ve homojen bir tabakalaşmanın olduğu gözlemlendi. 4 saat büyüme süresinde elde edilen (HN-PVP) numunenin yüzeyi üç boyutlu ve nano tellerden (nanowire) oluşmuş yoğun, homojen ve üniform bir ağ örgü (network) yapıdan oluştuğu görüldü (Zeng vd., 2012; Fu, T. X., 2018).

6.3. V_2O_5 Nanoyapıların Elemental (EDAX) Analizlerinin Değerlendirilmesi

Hidrotermal Sentez Yöntemi ile farklı büyüme sürelerinde büyütilen I. Tür (SN), II. Tür (SO) ve III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapıların EDAX analizleri sırasıyla Şekil 5.19, Şekil 5.20 ve Şekil 5.21’ de verilmiştir. EDAX analizlerinden, büyüme sürelerine bağlı olarak V ve O elementlerinin numunelerde bulunma yüzdelerinde çok az değişimin olduğu görüldü. V_2O_5 nanoyapıların Hidrotermal Sentez Yöntemi ile

stokiyometrik olarak büyütüldüğünü ve V, O elementlerinin varlığını doğruladı. Ayrıca, EDAX analizlerindeki Si elementinin varlığı taban malzemesinden kaynaklanmaktadır.

6.4. V₂O₅ Nanoyapıların Optik Analizlerinin Değerlendirilmesi

Hidrotermal Sentez Yöntemi ile farklı büyütme sürelerinde büyütülen I. Tür (SN), II. Tür (SO) ve III. Tür (HN-PVP) V₂O₅ nanoyapıların oda sıcaklığında alınan optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen $(ah\nu)^2$ 'nin enerjiye (hv) bağlı grafikleri sırasıyla Şekil 5.22, Şekil 5.23 ve Şekil 5.24' te verilmiştir. Bu grafikler yardımıyla, nanoyapıların yasak enerji aralığı (E_g) değerlerinin büyütme süresinin artması ile azaldığı belirlendi. Büyütme süresi ile yasak enerji aralığındaki azalmanın numunelerdeki kristal yapı ve morfolojik değişimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. I. Tür (SN), II. Tür (SO) ve III. Tür (HN-PVP) V₂O₅ nanoyapıların yasak enerji aralığı değerlerinin büyütme süresine göre değişimleri sırasıyla Tablo 6.1, Tablo 6.2 ve Tablo 6.3' te verilmiştir ve bu değerler literatür ile uyum içerisindedir (Kumar vd., 2008; Raj vd., 2015; Jain ve Khanna, 2017).

Tablo 6.1. I. Tür (SN) V₂O₅ nanoyapılarının yasak enerji aralığı (E_g) değerleri

V ₂ O ₅ (SN)	E_g (eV)
4 Saat	2,66
8 Saat	2,62
12 Saat	2,58
24 Saat	2,50

Tablo 6.2. II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapılarının yasak enerji aralığı (E_g) değerleri

V_2O_5 (SO)	E_g (eV)
4 Saat	2,59
6 Saat	2,51
8 Saat	2,46
10 Saat	2,42

Tablo 6.3. III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapısının yasak enerji aralığı (E_g) değeri

V_2O_5 (HN-PVP)	E_g (eV)
4 Saat	2,65

6.5. V_2O_5 Nanoyapılı Sensörlerinin Gaz Algılama Analizlerinin Değerlendirilmesi

V_2O_5 nanoyapıların yapısal, morfolojik, elemental ve optik karakterizasyonu yapıldıktan sonra nanoyapıların yüzeyi üzerine Interdigital (IDT) altın (Au) elektrotlar kaplandı ve nanoyapılı sensörlerin H_2S gaz algılama ölçümleri yapıldı.

6.5.1. I. Tür (SN) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin gaz algılama analizleri

I. Tür (SN) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin çalışma sıcaklıklarını tespit edebilmek için 30 °C ile 240 °C sıcaklık aralığında 15 °C adımlarla sabit 50 ppm H_2S gaz konsantrasyonunda gaz algılama ölçümleri sıcaklığın fonksiyonu olarak yapıldı. Şekil 5.25' te I. (SN) Tür V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin 30 °C ile 240 °C çalışma sıcaklığı aralığında gösterdiği duyarlılıklar verilmiştir. Optimum çalışma sıcaklığından sonra duyarlılıklarda düşme gözlenmeye başlandı, bu sebeple ölçümlerin hepsi 240 °C çalışma sıcaklığından sonra sonlandırıldı. 24 saat büyütme süresinde elde edilen SN4 V_2O_5 nanoyapılı sensörü H_2S gazına karşı kabul edilebilir duyarlılık göstermedi. Bu nedenle grafiklere eklenmedi. 12 saatte büyütülen (SN3) V_2O_5 nanoyapılı sensöründe tüm sıcaklıklarında en yüksek duyarlılıklar elde edildiği görüldü. Büyütülen nanoyapılı

sensörlerin kendilerine özgü bir optimum çalışma sıcaklığı vardır ve bu optimum çalışma sıcaklığını geçtikten sonra duyarlılıklarda düşme gözlenmeye başlamaktadır. I. (SN) Tür V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin optimum çalışma sıcaklığı $210\text{ }^\circ\text{C}$ olarak tespit edildi. $210\text{ }^\circ\text{C}$ çalışma sıcaklığında SN1 (4 saat), SN2 (8 saat) ve SN3 (12 saat) V_2O_5 nanoyapılı sensörleri için sabit 50 ppm H_2S gazına karşı duyarlılıkları sırasıyla %47, %55 ve %75 olarak elde edildi. Optimum çalışma sıcaklığından sonra sıcaklık arttıkça duyarlılıkta azalma gözlenmektedir. Bu durum metal oksit yarıiletken sensörler içinin beklenen durumdur. Belirli bir sıcaklığın üstünde duyarlılığın azalmasının asıl nedeni ortamdaki karışık oksit fazlarıdır ve buna bağlı olarak çalışma sıcaklığının etkisi ile kimyasal olarak adsorblanan moleküler oksijen tipi O^{-2} , O^- veya O_2^{-2} şeklinde olup yüzeydeki taşıyıcı elektron sayısını değiştirmeleridir (Yang vd., 2015; Wang vd., 2016). Bu nedenle dinamik gaz ölçümleri $210\text{ }^\circ\text{C}$ çalışma sıcaklığında yapıldı. Ayrıca, sensörler $50\text{ }^\circ\text{C}$ ' den düşük çalışma sıcaklıklarında kabul edilebilir duyarlılığa sahiptirler. Özellikle SN3 (12 saat) V_2O_5 nanoyapılı sensörü $45\text{ }^\circ\text{C}$ ve $30\text{ }^\circ\text{C}$ çalışma sıcaklıklarında 50 ppm H_2S gazına karşı sırasıyla %20 ve %16 duyarlılık göstermiştir. Bu durum Tez Hedefi olan $50\text{ }^\circ\text{C}$ ' nin altında H_2S gazına karşı duyarlılık gösteren sensör üretilmesi ile uyum göstermektedir.

I. (SN) Tür V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin sabit $210\text{ }^\circ\text{C}$ çalışma sıcaklığında ve 1 ppm ile 50 ppm arasında farklı H_2S gaz konsantrasyonlarında dinamik gaz algılama ölçümleri yapıldı. Şekil 5.26' da I. (SN) Tür V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin dinamik gaz ölçüm grafiği verilmiştir. Gaz konsantrasyonu arttıkça duyarlılıklarda artış olduğu görüldü. 12 saatte büyütülen (SN3) V_2O_5 nanoyapılı sensörünün farklı gaz konsantrasyonlarında maksimum duyarlılığa sahip olduğu belirlendi. Ayrıca, 1 ppm - 50 ppm arasında farklı H_2S gaz konsantrasyonlarında tüm sensörlerin (SN1, SN2 ve SN4) yüksek duyarlılıklara sahip oldukları görüldü. Şekil 5.27' de I. (SN) Tür V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin $210\text{ }^\circ\text{C}$ çalışma sıcaklığında farklı H_2S gaz konsantrasyonlarında (1 ppm-50 ppm) duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği verilmektedir. Sensörler 1 ppm H_2S gaz konsantrasyonu için kabul edilebilir duyarlılıklara sahiptirler. SN1 (4 saat), SN2 (8 saat) ve SN3 (12 saat) V_2O_5 nanoyapılı sensörleri için sırasıyla 1 ppm H_2S gaz konsantrasyonu için duyarlılıkları %3, % 4 ve %6 olarak elde edildi. Sonuç olarak, sensörlerin gaz algılama ölçümlerinden, büyütme süresine bağlı olarak gaz algılama duyarlılıklarında farklılıklar olduğu görüldü. Gaz algılama duyarlılıklarındaki bu farklılıklar sensör numunelerinin

yapısal ve morfolojik özelliklerindeki değişimlerden kaynaklandığı düşünölmektedir (Choi vd., 2018; Li vd., 2018).

Şekil 5.28' de I. Tür (SN) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerinin 210 °C çalışma sıcaklığında 1 ppm-50 ppm H_2S gaz konsantrasyonlarına karşı gösterdiği yanıt zamanları grafiği verilmiştir. SN1 (4 saat), SN2 (8 saat), SN3 (12 saat) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerinin 1 ppm H_2S gaz konsantrasyonu için yanıt zamanları sırasıyla 155, 135 ve 128 s olarak elde edildi. 12 saatte büyütölen (SN3) V_2O_5 nanoyapılı sensörünün H_2S gazına karşı en hızlı yanıt zamanına sahip olduğu göröldü.

Şekil 5.29' da I. Tür (SN) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerinin 210 °C çalışma sıcaklığında 1 ppm-50 ppm H_2S gaz konsantrasyonlarına karşı gösterdiği geri dönüş zamanı grafiği verilmiştir. SN1 (4 saat), SN2 (8 saat), SN3 (12 saat) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerinin 1 ppm H_2S gaz konsantrasyonu için geri dönüş zamanları sırasıyla 28, 27 ve 20 s olarak elde edildi. 12 saatte büyütölen (SN3) V_2O_5 MOS sensörünün H_2S gazına karşı en hızlı geri dönüş zamanına sahip olduğu göröldü. Tablo 6.4' te I. Tür (SN) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin gaz algılama ölçüm sonuçları verilmiştir.

Tablo 6.4. I. Tür (SN) V₂O₅ nanoyapılı sensörlerin 210 °C’ de gaz algılama sonuçları

V ₂ O ₅ Nanoyapılı Sensörler	Duyarlılık		Yanıt Zamanı (s)		Geri Dönüş Zamanı (s)	
	H ₂ S Gaz Konsantrasyonu		H ₂ S Gaz Konsantrasyonu		H ₂ S Gaz Konsantrasyonu	
	1 ppm	50 ppm	1 ppm	50 ppm	1 ppm	50 ppm
SN1-4 saat	% 3	% 47	155	152	28	104
SN2-8 saat	% 4	% 55	135	146	27	70
SN3-12 saat	% 6	% 75	128	132	20	54

6.5.2 II. Tür (SO) V₂O₅ nanoyapılı sensörlerin gaz algılama analizleri

II. Tür (SO) V₂O₅ nanoyapılı sensörlerin çalışma sıcaklıklarını tespit edebilmek için 35 °C ile 210 °C sıcaklık aralığında 15 °C adımlarla sabit 50 ppm H₂S gaz konsantrasyonunda gaz algılama ölçümleri sıcaklığın fonksiyonu olarak yapıldı. Şekil 5.30’ da II. Tür (SO) V₂O₅ nanoyapılı sensörlerin 35 °C ile 210 °C çalışma sıcaklığı aralığında gösterdiği duyarlılıklar verilmiştir. Optimum çalışma sıcaklığından sonra duyarlılıklarda düşme gözlenmeye başlandı, bu sebeple ölçümlerin hepsi 210 °C çalışma sıcaklığından sonra sonlandırıldı. 6 saatte büyütülen (SO₂) V₂O₅ nanoyapılı sensörde tüm sıcaklıklarında en yüksek duyarlılıklar elde edildiği görüldü. II. Tür (SO) V₂O₅ nanoyapılı sensörlerin optimum çalışma sıcaklığı 145 °C olarak tespit edildi. 145 °C çalışma sıcaklığında SO₁ (4 saat), SO₂ (6 saat), SO₃ (8 saat), SO₄ (10saat) V₂O₅ nanoyapılı sensörler için sabit 50 ppm H₂S gazına karşı duyarlılıkları sırasıyla %45, %88, %62 ve %21 olarak elde edildi. Opimum çalışma sıcaklığından sonra sıcaklık arttıkça duyarlılıkta azalma gözlemlendi. Bu nedenle dinamik gaz ölçümleri 145 °C çalışma sıcaklığında yapıldı. Ayrıca, sensörler 50 °C’ den düşük çalışma sıcaklıklarında kabul edilebilir duyarlılığa sahiptirler. Özellikle SO₂ (6 saat) V₂O₅ nanoyapılı sensörü 50 °C ve 35 °C çalışma sıcaklıklarında 50 ppm H₂S gazına karşı sırasıyla %21 ve %14 duyarlılık göstermiştir. Bu durum Tez Hedefi olan 50 °C’ nin altında H₂S gazına karşı duyarlılık gösteren sensör üretilmesi ile uyum göstermektedir.

II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin sabit 145 °C çalışma sıcaklığında ve 1 ppm ile 50 ppm arasında farklı H_2S gaz konsantrasyonlarında dinamik gaz algılama ölçümleri yapıldı. Şekil 5.31' de II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin dinamik gaz ölçüm grafiği verilmiştir. Gaz konsantrasyonu arttıkça duyarlılıklarda artış olduğu görüldü. 6 saatte büyütülen (SO2) V_2O_5 nanoyapılı sensörünün farklı gaz konsantrasyonlarında maksimum duyarlılığa sahip olduğu belirlendi. Ayrıca, 1 ppm - 50 ppm arasında farklı H_2S gaz konsantrasyonlarında tüm sensörlerin (SO1, SO2, SO3 ve SO4) yüksek duyarlılıklara sahip oldukları görüldü. Şekil 5.32' de II. (SO) Tür V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin 145 °C çalışma sıcaklığında farklı H_2S gaz konsantrasyonlarında (1 ppm-50 ppm) duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği verilmektedir. Sensörler 1 ppm H_2S gaz konsantrasyonu için kabul edilebilir duyarlılıklara sahiptirler. SO1 (4 saat), SO2 (6 saat), SO3 (8 saat), SO4 (10saat) V_2O_5 nanoyapılı sensörleri için sırasıyla 1 ppm H_2S gaz konsantrasyonu için duyarlılıkları %5, %13, %8 ve %3 olarak elde edildi. Sonuç olarak, sensörlerin gaz algılama ölçümlerinden, büyütme süresine (4, 6, 8, 10 saat) bağlı olarak gaz algılama duyarlılıklarında farklılıklar olduğu görüldü. Gaz algılama duyarlılıklarındaki bu farklılıklar sensör numunelerinin yapısal ve morfolojiksel özelliklerindeki değişimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Özellikle 6 saatte büyütülen (SO2) V_2O_5 nanoyapılı sensörünün H_2S gazına karşı maksimum duyarlılığa sahip olması yüzey morfolojisinin diğerlerinden farklı olmasındandır. 6 saat büyütme süresinde numune (SO2) yüzeyi çok sayıda üniform nano toplardan (nanoball) oluştuğu ve nano topların tüm yüzeyi üniform pullarla kaplandığı görüldü. Bu nano topların yüzeyi nano çobuk (nanorod) yapılara göre etkileşim yüzeyinin daha büyük olması ve nano top yüzeyindeki nano pullar ile gaz moleküllerinin etkileşiminin daha iyi olması nedeniyle duyarlılığın yüksek olduğu düşünülmektedir (Choi vd., 2018; Li vd., 2018).

Şekil 5.33' te II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin 145 °C çalışma sıcaklığında 1 ppm-50 ppm H_2S gaz konsantrasyonlarına karşı gösterdiği yanıt zamanları grafiği verilmiştir. SO1 (4 saat), SO2 (6 saat), SO3 (8 saat), SO4 (10 saat) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerinin 1 ppm H_2S gaz konsantrasyonu için yanıt zamanları sırasıyla 8,6; 4,5; 12 ve 12 s olarak elde edildi. 6 saatte büyütülen (SO2) V_2O_5 MOS sensörünün H_2S gazına karşı en hızlı yanıt zamanına sahip olduğu görüldü. I. Tür (SN) V_2O_5 nanoyapılı sensörlere göre daha hızlı yanıt zamanlarına sahip olduğu belirlendi.

Şekil 5.34' te II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin 145 °C çalışma sıcaklığında 1 ppm-50 ppm H_2S gaz konsantrasyonlarına karşı gösterdiği geri dönüş zamanı grafiği verilmiştir. SO1 (4 saat), SO2 (6 saat), SO3 (8 saat), SO4 (10 saat) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin 1 ppm H_2S gaz konsantrasyonu için geri dönüş zamanları sırasıyla 7,6; 4,5; 9 ve 15 s olarak elde edildi. 6 saatte büyütülen (SO2) V_2O_5 nanoyapılı sensörün H_2S gazına karşı en hızlı geri dönüş zamanına sahip olduğu görüldü. I. Tür (SN) V_2O_5 nanoyapılı sensörlere göre daha hızlı geri dönüş zamanlarına sahip olduğu belirlendi. Tablo 6.5' te II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin gaz algılama ölçüm sonuçları verilmiştir.

Tablo 6.5. II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin 145 °C' de gaz algılama sonuçları

V_2O_5 Nanoyapılı Sensörler	Duyarlılık		Yanıt Zamanı (s)		Geri Dönüş Zamanı (s)	
	H_2S		H_2S		H_2S	
	Gaz Konsantrasyonu		Gaz Konsantrasyonu		Gaz Konsantrasyonu	
	1 ppm	50 ppm	1 ppm	50 ppm	1 ppm	50 ppm
SO1-4 saat	% 5	% 45	8,6	2,2	7,6	1,3
SO2-6 saat	% 13	% 88	4,5	1,4	4,5	1,4
SO3-8 saat	% 8	% 62	12	2,4	9,0	2,4
SO4-10 saat	% 3	% 21	12	4,3	15,0	4,4

6.5.3. III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün gaz algılama analizleri

III. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapılı sensörün çalışma sıcaklıklarını tespit edebilmek için 27 °C ile 117 °C sıcaklık aralığında 15 °C adımlarla sabit 50 ppm H_2S gaz konsantrasyonunda gaz algılama ölçümleri sıcaklığın fonksiyonu olarak yapıldı. Şekil 5.35' te III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün 27 °C ile 117 °C çalışma sıcaklığı aralığında gösterdiği duyarlılıklar verilmiştir. Optimum çalışma sıcaklığından sonra duyarlılıklarda düşme gözlenmeye başlandı, bu sebeple ölçümlerin hepsi 117 °C çalışma sıcaklığından sonra sonlandırıldı. III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün optimum çalışma sıcaklığı 42 °C olarak tespit edildi. 42 °C çalışma sıcaklığında HN-

PVP (4 saat) V_2O_5 nanoyapılı sensör için sabit 50 ppm H_2S gazına karşı duyarlılığı %21 olarak elde edildi. Opimum çalışma sıcaklığından sonra sıcaklık arttıkça duyarlılıkta azalma gözlemlendi. Bu nedenle dinamik gaz ölçümleri 42 °C çalışma sıcaklığında yapıldı. Belirlenen 42 °C çalışma sıcaklığı, Tez Hedefi olan 50 °C' nin altındaki çalışma sıcaklığında H_2S gazına karşı duyarlılık gösteren sensör üretilmesi ile uyum göstermektedir.

III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün sabit 42 °C çalışma sıcaklığında ve 2 ppm ile 50 ppm arasında farklı H_2S gaz konsantrasyonlarında dinamik gaz algılama ölçümleri yapıldı. Şekil 5.36' da III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün dinamik gaz ölçüm grafiği verilmiştir. Gaz konsantrasyonu arttıkça duyarlılıklarda artış olduğu görüldü. 42 °C çalışma sıcaklığında 2 ppm - 50 ppm arasında farklı H_2S gaz konsantrasyonlarında sensörün kabul edilebilir seviyede duyarlılıklara sahip olduğu görüldü. Şekil 5.37' de III. (HN-PVP) Tür V_2O_5 nanoyapılı sensörün 42 °C çalışma sıcaklığında farklı H_2S gaz konsantrasyonlarında (2 ppm-50 ppm) duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği verilmektedir. HN-PVP (4 saat) V_2O_5 nanoyapılı sensörün 2 ppm H_2S gaz konsantrasyonu için duyarlılığı %3 olarak elde edildi. HN-PVP (4 saat) V_2O_5 nanoyapısının yüzeyi üç boyutlu ve nano tellerden (nanowire) oluşmuş yoğun, homojen ve üniform bir ağ örgü (network) yapıdan oluşmaktadır. Bu nanowire network yapının sensörün gaz algılama duyarlılığı üzerinde etkisi bulunmaktadır. Bu yapı gaz algılama için geniş bir spesifik yüzey alanı sağlar ve H_2S gazının adsorpsiyonu için oldukça faydalıdır. Ayrıca, bu yapı algılayıcı yüzeyin kesintisiz bir şekilde tam olarak birbirine bağlanmış bir bütün oluşturmasını sağlar. Bu nedenlerle, III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün 42 °C çalışma sıcaklığında 2 ppm - 50 ppm arasında farklı H_2S gaz konsantrasyonlarında kabul edilebilir duyarlılığa sahip olduğu düşünülmektedir (Zeng vd., 2012; Fu, T. X., 2018). Bu çalışma sıcaklığı (42 °C) ve gaz konsantrasyonu (2-50 ppm) değerleri ile öngörülen tez hedefine tam olarak ulaşılmıştır.

Şekil 5.38' de III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün 42 °C çalışma sıcaklığında 2 ppm-50 ppm H_2S gaz konsantrasyonlarına karşı gösterdiği yanıt zamanları grafiği verilmiştir. Sensörün 2 ppm ve 50 ppm H_2S gaz konsantrasyonları için yanıt zamanları sırasıyla 39 s ve 81 s olarak elde edildi. Şekil 5.39' da III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün 42 °C çalışma sıcaklığında 2 ppm-50 ppm H_2S gaz konsantrasyonlarına karşı gösterdiği geri dönüş zamanı grafiği verilmiştir. Sensörün 2

ppm ve 50 ppm H₂S gaz konsantrasyonu için geri dönüş zamanları sırasıyla 58 s ve 124 s olarak elde edildi. Sonuç olarak, III. Tür (HN-PVP) V₂O₅ nanoyapılı sensörün 42 °C çalışma sıcaklığında kabul edilebilir seviyelerde yanıt ve geri dönüş zamanlarına sahip olduğu belirlendi. Tablo 6.6’ da III. Tür (HN-PVP) V₂O₅ nanoyapılı sensörün gaz algılama ölçüm sonuçları verilmiştir.

Tablo 6.6. III. Tür (HN-PVP) V₂O₅ nanoyapılı sensörlerin 42 °C’ de gaz algılama sonuçları

V ₂ O ₅ Nanoyapılı Sensörü	Duyarlılık		Yanıt Zamanı (s)		Geri Dönüş Zamanı (s)	
	H ₂ S Gaz Konsantrasyonu		H ₂ S Gaz Konsantrasyonu		H ₂ S Gaz Konsantrasyonu	
	2 ppm	50 ppm	2 ppm	50 ppm	2 ppm	50 ppm
HN-PVP 4 saat	% 3	% 21	39	81	58	124

6.5.4. Eniyilenen (III. Tür (HN-PVP)) V₂O₅ nanoyapılı sensörün gaz algılama analizleri

Büyütme parametreleri değiştirilerek yapılan eniyileme işlemleri ve yapılan spektroskopik (XRD, SEM, EDAX, optik) ve gaz algılama ölçümleri sonucunda, III. Tür HN-PVP kodlu V₂O₅ nanotel network yapılı sensör 50 °C altındaki çalışma sıcaklığında (42 °C) ve 10-50 ppm seviyesinde H₂S gazını algılama yapabilen eniyilenen sensör olarak belirlendi.

Eniyilenen sensör için 42 °C çalışma sıcaklığında ve sabit 50 ppm H₂S gaz konsantrasyonunda sekiz farklı nem değerinde H₂S gazı için gaz algılama ölçümü yapıldı. Şekil 5.40’ da eniyilenen sensörün duyarlılık- bağıl nem grafiği verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi sensör, farklı nem ortamlarında duyarlılıklarında çok az değişim göstermiştir. Böylelikle eniyilenen sensörün farklı nem ortamlarında kolaylıkla kullanılabilceği belirlendi.

42 °C çalışma sıcaklığında, %25 nem ortamında ve sabit 50 ppm gaz konsantrasyonunda eniyilenen sensör için kontrol grubu gazları için seçicilik ve stabilite (H₂S gazı için) ölçümleri yapıldı. Şekil 5.41' de eniyilenen III. Tür (HN-PVP) V₂O₅ nanoyapılı sensörün seçicilik grafiği ve Şekil 5.42.'de 50 ppm H₂S gaz konsantrasyonu için 60 günlük stabilite grafiği verilmiştir. Eniyilenen sensörün H₂S gazı için diğer kontrol grubu gazlarına kıyasla çok daha yüksek duyarlılığı vardır, bu da sensörün 42 °C' de H₂S gazına seçiciliğini göstermiştir. Şekil 5.42' ten, iki ay boyunca tekrarlanan gaz ölçümlerinden sonra sensörün duyarlılığındaki değişim %5 'in altında kalmıştır. Bu sonuç, eniyilenen sensörün H₂S gazının tespiti için mükemmel bir uzun süreli stabiliteye sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, eniyilenen III. Tür (HN-PVP) V₂O₅ nanoyapılı sensörün öngörülen tez hedeflerine tam olarak ulaştığını göstermiştir.

6.6. V₂O₅ Nanoyapılı Sensörlerinin Sıcaklığa Bağlı Direnç ve Empedans Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

I. Tür (SN), II. Tür (SO) ve III. Tür (HN-PVP) V₂O₅ nanoyapılı sensörlerin elektriksel karakterizasyonu için sıcaklığa bağlı direnç değişimlerine bakıldı. Sensörlerin 300 K ile 500 K sıcaklık aralığında direnç ölçümleri yapılarak sıcaklığa bağlı direnç değişimleri incelendi. Bu amaçla sabit gerilim altında akımın sıcaklıkla değişimi ölçüldü. lnR - 1000/T grafikleri çizildi ve sensör numunelerinin aktivasyon enerjileri hesaplandı. Sensörlerin dirençlerinin büyütme sürelerine bağlı olarak değiştiği görülmektedir.

Şekil 5.43, I. Tür (SN) V₂O₅ nanoyapılı sensörlerin lnR-1000/T değişim grafiklerini göstermektedir. Bu grafiklerden sıcaklık ile sensör numunelerinin direnç değerlerinin azaldığı gözlemlendi. Bu değişim, yarıiletken malzemelerin direnç değerinin sıcaklıkla değişiminin genel bir davranışını göstermektedir. Şekil 5.43' ten, en düşük direnç değerinin 12 saatte (SN3) büyütülen V₂O₅ nanoyapılı sensöründe olduğu görüldü. Sensörlerin lnR - 1000/T değişimleri lineer olmayıp düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerine sahiptir. 4 (SN1), 8 (SN2) ve 12 (SN3) saatte büyütülen V₂O₅ nanoyapılı sensör numunelerinin aktivasyon enerji (E_a) değerleri sırasıyla 0,29 eV (düşük sıcaklık bölgesi) ve 0,72 eV (yüksek sıcaklık bölgesi); 0,30 eV (düşük sıcaklık bölgesi) ve 0,34 eV (yüksek sıcaklık bölgesi); 0,31 eV (düşük sıcaklık bölgesi) ve 0,41 eV (yüksek sıcaklık bölgesi);olarak hesaplandı.

Şekil 5.44, II. Tür (SO) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin $\ln R-1000/T$ değişim grafiklerini göstermektedir. Bu grafiklerden sıcaklık ile sensör numunelerinin direnç değerlerinin azaldığı gözlemlendi. Şekil 5.44' ten, en düşük direnç değerinin 10 saatte (SO4) büyütülen V_2O_5 nanoyapılı sensöründe olduğu görüldü. Şekil 5.44' ten, 4, 8 ve 10 saatte büyütülen sensörlerin $\ln R - 1000/T$ değişimleri lineerken, 6 saatte büyütülen sensörün $\ln R - 1000/T$ değişimi lineer olmayıp düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerine sahiptir. 4 (SO1), 6 (SO2), 8 (SO3) ve 10 (SO4) saatte büyütülen V_2O_5 nanoyapılı sensör numunelerinin aktivasyon enerji (Ea) değerleri sırasıyla 0,15 eV; 0,19 eV (düşük sıcaklık bölgesi) ve 0,50 eV (yüksek sıcaklık bölgesi); 0,15 eV; 0,14 eV olarak hesaplandı.

Şekil 5.45, III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörün $\ln R-1000/T$ değişim grafiği göstermektedir. Bu grafikten sıcaklık ile sensör numunesinin direnç değerlerinin azaldığı gözlemlendi. Şekil 5.45' ten, 4 saatte büyütülen sensörün $\ln R - 1000/T$ değişimi lineerdir. Sensör numunesinin aktivasyon enerji (Ea) değeri 0,32 eV olarak hesaplandı.

Empedans genel olarak kapalı elektriksel bir devreye uygulanan AC gerilim sonucu devreden geçen akımın karşılaştığı frekans bağımlı ve/veya bağımsız tüm direnç etkilerini ifade eder. I. Tür (SN), II. Tür (SO) ve III. Tür (HN-PVP) V_2O_5 nanoyapılı sensörlerin 300-520 K sıcaklık aralığında yapılan empedans ölçümleri kullanılarak çizilmiş Cole-Cole grafikleri sırasıyla Şekil 5.46, Şekil 5.47 ve Şekil 5.48' de verilmiştir. Cole-Cole eğrilerinde yarım çemberin çapı empedansın büyüklüğünü gösterir. Bilindiği gibi yarıiletken numunelerde direnç değeri sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Cole-Cole eğrilerinden sıcaklık arttıkça yarım çemberlerin çapları küçülmekte ve böylece sensör numunelerinin empedansları azalmaktadır. Çizilen Cole-Cole eğrilerine bakıldığında yüksek frekans bölgesinde yığılma olduğu, düşük frekans bölgesinde ise alınan verilerin azaldığı görülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abd-Alghafoura, N. M., Ahmed, N. M. and Hassan, Z. (2016). "Fabrication and characterization of V₂O₅ nanorods based metal-semiconductor-metal photodetector", *Sensors and Actuators A: Physical*, 250–257.
- Apostolopoulou, M., Louloudakis, D., Vernardou, D., Katsarakis, N., Koudoumas, E. and Kiriakidis, G. (2015). "Study of the pH effect on the properties of the hydrothermally grown V₂O₅", *Thin Solid Films* 594, 338-342.
- Asirdizer, M., Kirangil, B. ve Sari, H. (1995). "H₂S intoksikasyonuna bağlı ve biri ölümle sonuçlanan iki zehirlenme olgusu", *8th National Forensic Medicine Days*, Antalya, 97-100 pp.
- Barin, Ö. 2016. "Ultraviyole ışık altında HfO₂ yarıiletken numunelerinin gaz algılama özelliklerinin belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara,15-27.
- Bochenkov, V. E. and Sergeev, G. B. 2010. "Sensitivity, selectivity and stability of gas sensitive metal-oxide nanostructures", Editörler: Ahmod Umir, Yoon-Bong I., *American Scientific Publishers* (ISBN: 1-58883-176-0).
- Bruins, M., Rahim, Z., Bos, A., Wendy, W. J., Sande, V. D., Endtz, H. P. and Belkum, A. V. (2013). "Diagnosis of active tuberculosis by e-nose analysis of exhaled air", *Tuberculosis*, 93, 232-238.
- Büyük, Y., Kurnaz, G., Ozbay, M. and Kir, Z. (2007). "Triple death in sewer hole", *The Bulletin of Legal Medicine*, 12(2), 73-80.
- Choi, K. S. and Chang S. P., (2018). "Effect of structure morphologies on hydrogen gas sensing by ZnO Nanotubes", *Materials Letters*, 230, 48-52.
- Chou, J. (1999). "Hazardous gas monitör:a practical guide to section, operation and applications", *McGraw Hill Publication*, New York, 256 s.
- Dey, A. (2018). "Semiconductor metal oxide gas sensors: A review", *Materials Science & Engineering B*, 229, 206-217.
- Farmer, D. E. 1982. "US patent on methane monitoring system", *US4329870 A*.
- Fei, H., Zhou, H. J., Wang, J. G., Sun, P. C., Ding, D. T. and Chen, T. H. 2008. "Synthesis of hollow V₂O₅ microspheres and application to photocatalysis". *Solid State Sciences*, 10, 1276-1284.
- Fu, T. X., 2018. "Gas sensor based on three dimensional Bi₂S₃ nanowires network for ammonia detection at room temperature", *Materials Research Bulletin*, 99, 460-465.
- Galioglu, S., Karaduman, I., Çorlu, T., Akata, B., Yıldırım, M. A., Ateş, A. and Acar, S. (2018). "Zeolite A coated Zn_{1-x}Cu_xO MOS sensors for NO gas detection", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29:1356-1368.

- Gonga, F., Gonga, Y., Liua, H., Zhanga, M., Zhanga, Y. and Li, F. (2016). "Porous In₂O₃ nanocuboids modified with Pd nanoparticles for chemical sensors", *Sensors and Actuators B*, 223(2), 384-391.
- Günkaya, G. 2008. "Nanokristalin SnO₂ sentezlenmesi ve elektroforez kaplama yöntemiyle sensor üretimi", Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 33-34.
- Ghimbeu, C.M., Lumbreras, M., Siadat, M., and Schoonman, J. (2010). "Detection of H₂S, SO₂, and NO₂ using electrostatic sprayed tungsten oxide films", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 13, 1-8.
- Jain, R. K. and Khanna, A., (2017). "Structural, optical and electrical properties of crystalline V₂O₅ films deposited by thermal evaporation and effects of temperature on UV-VIS and Raman spectra", *Optik*, 144, 271-280.
- Kaur, M., Jain, N., Sharma, K., Bhattacharya, S., Roy, M., Tyagi, A.K., Gupta, S.K. and Yakhmi, J.V. (2008). "Room-temperature H₂S gas sensing at ppb level by single crystal In₂O₃ whiskers", *Sensors and Actuators B*, 133, 456-461.
- Karaduman, I. (2013). "Grafen yapıların karbon oksit ortamında elektriksel karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü*, Ankara, 20-36.
- Karaduman, I., Çorlu, T., Yıldırım, M. A., Ateş, A. and Acar, S. (2017). "Hydrogen gas sensing characteristics of nanostructured NiO thin films synthesized by SILAR Method", *Journal of Electronic Materials*, 46 (7), 4017-4023.
- Karami, H., Babaei, S. and Matini, S. (2013). "Pulsed electrochemical synthesis and characterization of tin sulfide-tin dioxide nanocomposites", *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 11695-11710.
- Kim, H., Jin, C., Park, S., Kim, S. and Lee, C. (2012). "H₂S gas sensing properties of bare and Pd-functionalized CuO nanorods", *Sensors and Actuators B*, 161, 594-599.
- Kim, Y. B. and Shin, M. W. (2014). "Synthesis of diverse structured vanadium pentoxides particles by the simplified hydrothermal method", *Materials Letters*, 132, 247-250.
- Korotcenkov, G. and Cho, B.K. (2011). "Instability of metal oxide-based conductometric gas sensors and approaches to stability improvement (short survey)", *Sensors and Actuators B*, 156, 527-538.
- Kumar, A., Singh, P., Kulkarni, N. and Kaur, D., (2008). "Structural and optical studies of nanocrystalline V₂O₅ thin films", *Thin Solid Films*, 516, 912-918.
- Li, H. Y., Cai, X. Z., Ding, C. J. and Guo, X. (2015). "Gigantically enhanced NO sensing properties of WO₃/SnO₂ double layer sensors with Pd decoration", *Sensors and Actuators B*, 220; (2), 398-405.
- Li, Y., Jiao, M., Zhao, H. and Yang, M., (2018). "High performance gas sensors based on in-situ fabricated ZnO/polyaniline nanocomposite: The effect of morphology on the sensing properties", *Sensors and Actuators B*, 264, 285-295.

- Maebashi, K., Iwadate, K. and Sakai, K. (2011). "Toxicological analysis of 17 autopsy cases of hydrogen sulfide poisoning resulting from the inhalation of intentionally generated hydrogen sulfide gas", *Forensic Science International*, 207,91-96.
- Mcfadden, E.F. (2000). "US patent on gas detection circuitry, *US 6489787 B1*
- Micko, E. S. (1981). "US patent on combustible gas detection system", *US4305724 A*.
- Mirzaei, A., Kim, S.S. and Kim, H. W. (2018). "Resistance-based H₂S gas sensors using metal oxide nanostructures: A review of recent advances", *Journal of Hazardous Materials*, 357, 314-331.
- Margoni, M. M., Mathuri, S., Ramamurthi, K., Babu, R. R., Ganesh, V. and Sethuraman, K. (2018). "Hydrothermally grown nano and microstructured V₂O₅ thin films for electrochromic application" *Applied Surface Science* 449, 193-202.
- Mu, J., Wang, J., Hao, J., Cao, P., Zhao, S., Zeng, W., Miao, B. and Xu, S. (2015). "Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of V₂O₅ nanomaterials with different dimensions", *Ceramics International*, 41, 2626-2632.
- Nasirian, S. and Moghaddam, M. H. (2015). "Polyaniline assisted by TiO₂:SnO₂ nanoparticles as a hydrogen gas sensor at environmental conditions", *Applied. Surface Science*, 328(2), 395-404.
- Niranjan, R. S., Patil, K. R., Sainkar, S. R. and Mulla, I. S. (2003). "High H₂S-sensitive copperdoped tin oxide thin film", *Materials Chemistry and Physics*, 80, 250-256.
- Öztürk, M. (2006). "Kanalizasyonlarda Hidrojen Sülfür Gazı Oluşumu ve Sağlık Üzerine Etkileri", *Çevre ve Orman Bakanlığı*, Ankara.
- Qin, Y., Fan, G., Liu, K. and Hu, M. (2014). "Vanadium pentoxide hierarchical structure networks for high performance ethanol gas sensor with dual working temperature characteristic", *Sensors and Actuators B*, 190, 141-148.
- Rabenau, A. (1985). "The Role Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry", *Angewandte Chemie International Edition*, 24, 1026-1040.
- Raj, P. D., Gupta, S. and Sridharan, M., (2015). "Nanostructured V₂O₅ thin films deposited at low sputtering power", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39, 26-432.
- Reiffenstein, R. J., Hulbert, W. C. and Roth, S. H. (1992). "Toxicology of hydrogen sulfide", *Annu. Rev. Pharmacol Toxicol.*, 32, 109-143.
- Roy, R., (1994). "Acceleration the Kinetics of Low-Temperature Inorganic Syntheses", *Journal of Solid State Chemistry*, 111, 11-17.
- Schneider, K., Lubecka, M. and Czapla, A. (2016). "V₂O₅ thin films for gas sensor applications" *Sensors and Actuators B*, 236, 970-977.
- Sincar, M. M., (2016). "Si temelli yarıiletken gaz sensörlerinde azot dioksit (NO₂) gazı için elektriksel karakterizasyon, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, 13-22.

- Soltabayev, B., Yıldırım, M. A., Ateş, A. and Acar, S. (2019) sensing properties of IZO thin films deposited SILAR method”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 101, 28-36.
- Solanki, P. R., Kaushik, A., Agrawal V. V. and Malhotra, B. D. (2011). “Nanostructured metal oxide-based biosensors”, *NPG Asia Materials*, 3, 17-24.
- Somiya, S., Roy, R. (2000). “Hydrothermal synthesis of fine oxide powders”, *Bulletin of Materials Science*, 23(6), 453-460.
- Su, Q., Lan, W., Wang, Y. Y. and Liu, X. Q., (2009). “Structural characterization of b-V₂O₅ films prepared by DC reactive magnetron sputtering”, *Applied Surface Science*, 255, 4177-4179.
- Şengül, F. ve Müezzinoğlu, A. (1993). Çevre Kimyası, *Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi*, Basım Ünitesi, İzmir.
- Tulun, F. R. (2016). “Gaz algılayıcı olarak kullanılmak üzere ZnO tetrapod nanoyapıların CVD yöntemiyle üretilmesi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze, 3.
- Vernardou, D., Apostolopoulou, M., Louloudakis, D., Katsarakis, N. and Koudoumas, E., (2014). “Hydrothermally grown b-V₂O₅ electrode at 95 °C”, *Journal of Colloid and Interface Science* 424, 1-6.
- Wang, X., Zhaoa, M., Liua, F., Jianfeng J., Xinjian L. and Liangliang, C. (2013). “C₂H₂ gas sensor based on Ni-doped ZnO electrospun nanofibers”, *Ceramics International*, 39, 2883–2887.
- Wang, C., Zeng, W., Luo, L., Zhang, P. and Wang, Z. (2016). “Gas-sensing properties and mechanisms of Cu-doped SnO₂ spheres towards H₂S”, *Ceramics International*, 42, 10006-10013.
- Wetchakun, K., Samerjai, T., Tamaekong, N., Liewhiran, C., Siriwong, C., Kruefu, V., Wisitsoraat, A., Tuantranont, A. and Phanichphant, S. (2011). “Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases”, *Sensors and Actuators B*, 160(2), 580-591.
- Xu, J., Wang, X., Shen, J. (2006). “Hydrothermal synthesis of In₂O₃ for detecting H₂S in air”, *Sensors and Actuators B*, 115, 642–646.
- Yan, M., Tylczak, J., Yu, Y., Panagakos, G. and Ohodnicki, P. (2018). “Multi-component optical sensing of high temperature gas streams using functional oxide integrated silica based optical fiber sensors”, *Sensors and Actuators B*, 255;1, 357-365.
- Yang, F. and Guo, Z. (2015). “Comparison of the enhanced gas sensing properties of tin dioxide samples doped with different catalytic transition elements”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 448, 265-274.
- Yıldırım, M. Ali, (2010). “SILAR Tekniği İle Büyütülen ZnO ve CdO İnce Filmlerinin Karakterizasyonu ve Sandviç Yapılarda Kullanılması”. Doktora Tezi. *Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.

- Yıldırım, M. A., Tuna Yıldırım, S., Çağırtekin, A. O., Karademir, M., Karaduman Er, I., Coşkun, A., Ateş, A. and Acar, S. (2019). “The effect of deposition time on the structural, morphological and H₂S gas sensing properties of the V₂O₅ nanostructures deposited by hydrothermal method” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30 (13), 12215-12223.
- Yoshimura, M., Suda, H. (1994). 45-72. Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future, in: *Hydroxyapatite and Related Materials*. Hazırlayanlar: Brown, P. W. and B. Constanz. CRC Press.
- Yua, M., Liu, X., Wang, Y., Zheng, Y., Zhang, J., Li, M., Lan, W. and Su, Q. (2012). “Gas sensing properties of p-type semiconducting vanadium oxide nanotubes”, *Applied Surface Science*, 258, 9554-9558.
- Yu, W., Wang, W., Gou, Z., Zeng, W., Guo, W. and Lin, L. (2013). “Hydrothermal synthesis of vanadium pentoxide nanostructures and their morphology control”, *Ceramics International* 39, 2639-2643.
- Zeng, M., Yin, H. and Yu, K. (2012). “Synthesis of V₂O₅ nanostructures with various morphologies and their electrochemical and field-emission properties”, *Chemical Engineering Journal*, 188, 64-70.

ÖZGEÇMİŞ

1994 yılında Söke de doğan Mert KARADEMİR ilk ve orta öğrenimini farklı illerde tamamladıktan sonra lise öğrenimini Çanakkale’de bitirdikten sonra 2012 yılında Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik Elektronik Mühendisliğini kazandı ve 2017 yılında aynı bölümden mezun oldu.

2018 yılında Erzincan Binali YILDIRIM Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Elektrik Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisansa başladı. Eğitimi halen devam etmektedir.

İş tecrübesi olarak güneş enerjisi ve yapı denetim firmalarında çalıştıktan sonra Hava Kuvvetlerinde mühendis sınıfı subay olarak görev yapmaya başlayıp halen Milli Savunma Üniversitesi Hava Harp Okulu Dekanlığında Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.