

T.C.  
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CO GAZINA DUYARLI  $\text{In}_2\text{O}_3$  GAZ SENSÖRÜNÜN  
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Banu HOROZ

Danışman: Doç. Dr. M. Ali YILDIRIM

ELEKTRİK ELEKTRONİK MÜHENDİSLİĞİ  
ANABİLİM DALI

ERZİNCAN  
2019

Her Hakkı Saklıdır.

## Kabul ve Onay Sayfası

Doç. Dr. M. Ali YILDIRIM danışmanlığında, Banu HOROZ tarafından hazırlanan bu çalışma 23/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Elektrik Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Selim ACAR

İmza:

Danışman : Doç. Dr. M. Ali YILDIRIM

İmza:

Üye : Doç. Dr. Yunus AKALTUN

İmza:

Yukarıdaki sonuç Enstitü Yönetim Kurulunun 03/09/2019 tarih ve 35/2.6. 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

“CO Gazına Duyarlı  $In_2O_3$  Gaz Sensörünün Üretimi ve Karakterizasyonu” isimli “Yüksek Lisans” tezim tarafımda 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. 23/08/2019

  
**Banu HOROZ**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### CO GAZINA DUYARLI $\text{In}_2\text{O}_3$ GAZ SENSÖRÜNÜN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Banu HOROZ

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

Danışman: Doç. Dr. M. Ali YILDIRIM

$\text{In}_2\text{O}_3$  ince filmler, Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) yöntemi ile oda sıcaklığında 20, 30, 40 ve 50 SILAR turlarında cam taban malzemeler üzerine başarılı bir şekilde büyütüldü. İnce filmlerin yapısal, morfolojik, kimyasal bileşen ve CO gaz algılama özellikleri üzerinde SILAR turunun etkisi, sırasıyla XRD, SEM, EDAX ve gaz ölçüm sistemi ile incelendi. XRD ve SEM çalışmaları, ince filmlerin  $\text{In}_2\text{O}_3$ 'ün kübik fazına sahip polikristal yapıda olduğu ve ince filmlerin yapısal ve morfolojik özelliklerinin SILAR turuna bağlı olduğunu göstermiştir. CO gaz algılama ölçümleri sıcaklığın ve gaz konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak gerçekleştirildi. İnce filmlerin algılama yanıtları çalışma sıcaklığı ile arttı ve 222 °C'de maksimum değere ulaştı.  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince film sensörleri, 222 °C çalışma sıcaklığında 1-100 ppm CO gaz konsantrasyonuna maruz kaldığında yüksek algılama yanıtları gösterdiler. Optimum çalışma sıcaklığında (222 °C) ve 50 ppm CO gaz konsantrasyonunda 20,30, 40 ve 50 SILAR turlarına sahip  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince film sensörlerinin algılama yanıtları sırasıyla %47, %84, %74 ve %63 olarak hesaplandı. 30 SILAR turuna ait ince filmin gaz algılama özelliklerinin diğerlerinden daha iyi olduğu görüldü.

**2019, 66 Sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** CO gazı, Gaz sensörleri, İndiyum oksit, Metal oksit ince filmler

## ABSTRACT

Master Thesis

### THE PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF $\text{In}_2\text{O}_3$ GAS SENSOR SENSITIVE TO CO GAS

Banu HOROZ

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. M. Ali YILDIRIM

$\text{In}_2\text{O}_3$  thin films were successfully grown on glass substrates at 20, 30, 40 and 50 SILAR cycles at room temperature by the Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) method. The effect of SILAR cycle on the structural, morphological, compositional and CO gas sensing properties of the thin films were investigated by XRD, SEM, EDAX and gas measurement system, respectively. The XRD and SEM studies indicated that the thin films had polycrystalline nature with cubic phase of  $\text{In}_2\text{O}_3$  and the structural and morphological properties of the thin films depended on the SILAR cycle. CO gas sensing measurements were carried out as a function of temperature and gas concentration. The sensing responses of the thin film sensors increased with operating temperature and reached to the maximum at 222 °C. The  $\text{In}_2\text{O}_3$  thin film sensors exhibited high sensing responses when exposed to CO gas concentration in the range of 1-100 ppm at operating temperature of 222 °C. At the optimal operating temperature (222 °C) and 50 ppm CO gas concentration, the sensing responses of  $\text{In}_2\text{O}_3$  thin film sensors with 20, 30, 40 and 50 SILAR cycle were calculated to be 47 %, 84 %, 74 % and 63 %, respectively. It was seen that the gas sensing properties of the thin film with 30 SILAR cycle were better than others.

**2019, 66 Pages**

**Keywords:** CO gas, Gas sensors, Indium oxide, Metal oxide thin films

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmamı hazırlarken yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, ilgi ve desteğini eksik etmeyen, doğru bilgiye nasıl ulaşmam konusunda bana yol gösteren kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. M. Ali YILDIRIM'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmlerin büyütülmesinde yardımcı olan Dr. Öğretim Üyesi Sümeyra Tuna YILDIRIM'a teşekkür ederim. Ayrıca In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince film gaz sensörlerin gaz ölçümlerini yapabilmem için Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Gaz Ölçüm Sistemi Laboratuvarını kullanmama olanak sağlayan, laboratuvar becerisi ve fiziksel sonuçları yorumlamam konusunda bana tecrübe kazandıran Prof. Dr. Selim ACAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım boyunca ölçümler sırasında destek veren, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan Doktora öğrencisi Baktiyar SOLTABAYEV ve Yüksek Lisans öğrencisi Ali Orkun ÇAĞIRTEKİN'e ve sevgili arkadaşım Esra Demet MÜEZZİNOĞLU'na teşekkür ederim.

Beni bu günlere getiren, hayatım boyunca bana inanan ve yanımda olan, maddi manevi desteklerini esirgemeyen canım aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Banu HOROZ

Ağustos, 2019

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET .....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR .....	ix
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ .....</b>	<b>3</b>
2.1. Yarıiletken İnce Filmlerin Tarihsel Gelişimi .....	3
2.2. Metal Oksitler .....	5
2.3. In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> İnce Filmlerin Özellikleri ve Tarihsel Gelişim Süreci .....	7
<b>3. KURAMSAL TEMELLER.....</b>	<b>12</b>
3.1. Sensör Tanımı ve Sensör Çeşitleri.....	12
3.2. Gaz Sensörleri.....	13
3.2.1. Gaz sensörlerinde bulunması gereken özellikler.....	14
3.2.2. Gaz sensörlerinin uygulama alanları.....	16
3.2.3. Gaz sensörlerinin çalışma prensibi.....	17
3.2.3.1. Algılayıcı birimin çalışmasına etki eden faktörler.....	17
3.2.3.2. Algılama mekanizması ve gaz etkileşimleri.....	18
3.3. Elektrokimyasal Gaz Sensörleri.....	19
3.4. Yarıiletken Gaz Sensörleri.....	20
3.5. Metal Oksit Gaz Sensörleri.....	21
3.6. Metal Oksit İnce Filmlerde Direnç Ölçümleri.....	22
3.7. Karbonmonoksit (CO) Gazı ve Etkileri .....	24
3.7.1. Karbonmonoksit zehirlenmesi ve etkileri.....	24
<b>4. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>26</b>
4.1. Materyal .....	26
4.1.1. Taban malzemenin hazırlanması.....	26
4.1.2. In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ince filmlerin büyütülmesi .....	26

4.2. Yöntem.....	28
4.2.1. İnce film büyütme yöntemleri.....	28
4.2.1.1. Ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu (Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR)) .....	28
4.2.2. Yapısal karakterizasyon yöntemleri.....	30
4.2.2.1. X-ışını kırınımı yöntemi (XRD) .....	30
4.2.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	32
4.2.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntünün elde edilmesi.....	34
4.2.3. Elektriksel karakterizasyon yöntemleri.....	35
4.2.3.1. Gaz ölçümü .....	36
<b>5. ARAŞTIRMA BULGULARI .....</b>	<b>38</b>
5.1. XRD Analizi Sonuçları.....	38
5.2. SEM Analizi Sonuçları .....	42
5.3. EDAX Analizi Sonuçları .....	44
5.4. In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> İnce Film Gaz Sensörlerinin CO Gazı Algılama Sonuçları.....	45
5.4.1. Sıcaklığa bağlı yapılan gaz algılama sonuçları .....	45
5.4.2. Konsantrasyona bağlı yapılan gaz algılama sonuçları .....	46
5.5. Sıcaklığa Bağlı Direnç Ölçümleri.....	49
<b>6. SONUÇLAR .....</b>	<b>52</b>
6.1. X-ışını Kırınımı (XRD) Sonuçlarının Değerlendirilmesi .....	53
6.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	54
6.3. Enerji Dağılımlı X-ışını Analizörü (EDAX) Sonuçlarının Değerlendirilmesi .....	55
6.4. In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> İnce Filmlerin Gaz Algılama Sonuçlarının Değerlendirilmesi .....	55
6.4.1. Sıcaklığa bağlı yapılan gaz algılama sonuçlarının değerlendirilmesi.....	55
6.4.2. Konsantrasyona bağlı yapılan gaz algılama sonuçlarının değerlendirilmesi.....	56
6.5. Sıcaklığa Bağlı Direnç Ölçümlerinin Değerlendirilmesi.....	57
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>60</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>65</b>
Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar .....	66
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>67</b>



## ŞEKİLLER LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1. a) $\text{In}_2\text{O}_3$ kristalinin birim hücresi, b) birim hücrenin (001) doğrutusunda görünüşü.....	8
Şekil 3.1. Basınç, ses ve optik sensör örnekleri.....	12
Şekil 3.2. Yüzey reaksiyonları.....	18
Şekil 3.3. Elektrokimyasal gaz sensörü.....	20
Şekil 3.4. Yarıiletken gaz sensörü.....	20
Şekil 3.5. İki nokta kontak metodu ile direnç ölçümü.....	23
Şekil 4.1. $\text{In}_2\text{O}_3$ ince filmlerin SILAR yöntemiyle büyütme mekanizması.....	26
Şekil 4.2. $\text{In}_2\text{O}_3$ ince film sensörünün şematik diyagramı.....	27
Şekil 4.3. Kristal düzlemlerinden X-ışınlarının saçılması.....	31
Şekil 4.4. XRD cihazının genel görünümü.....	32
Şekil 4.5. Taramalı elektron mikroskobunun şematik yapısı.....	33
Şekil 4.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	34
Şekil 4.7. SEM'de elektron ile numune etkileşmesi.....	34
Şekil 4.8. Gaz ölçüm sisteminin blok diyagramı.....	36
Şekil 5.1. 20 SILAR turuna sahip $\text{In}_2\text{O}_3$ ince filminin X-ışını kırınım deseni.....	38
Şekil 5.2. 30 SILAR turuna sahip $\text{In}_2\text{O}_3$ ince filminin X-ışını kırınım deseni.....	39
Şekil 5.3. 40 SILAR turuna sahip $\text{In}_2\text{O}_3$ ince filminin X-ışını kırınım deseni.....	40
Şekil 5.4. 50 SILAR turuna sahip $\text{In}_2\text{O}_3$ ince filminin X-ışını kırınım deseni.....	41
Şekil 5.5. 20 SILAR turuna ait $\text{In}_2\text{O}_3$ ince filminin SEM görüntüsü.....	42
Şekil 5.6. 30 SILAR turuna ait $\text{In}_2\text{O}_3$ ince filminin SEM görüntüsü.....	42
Şekil 5.7. 40 SILAR turuna ait $\text{In}_2\text{O}_3$ ince filminin SEM görüntüsü.....	43
Şekil 5.8. 50 SILAR turuna ait $\text{In}_2\text{O}_3$ ince filminin SEM görüntüsü.....	43
Şekil 5.9. 20, 30, 40 ve 50 SILAR turlarına ait $\text{In}_2\text{O}_3$ ince filmlerin EDAX analizleri.....	44
Şekil 5.10. 20, 30, 40 ve 50 SILAR turlarına ait $\text{In}_2\text{O}_3$ ince film sensörlerin 50 ppm CO gazı konsantrasyonundan elde edilen duyarlılık- çalışma sıcaklığı grafiği.....	45
Şekil 5.11. 20 SILAR turuna ait $\text{In}_2\text{O}_3$ ince film sensörün 222 °C çalışma sıcaklığında 1 ppm ile 100 ppm aralığında CO gazına karşı elde edilen duyarlılık-zaman grafiği.....	46

Şekil 5.12. 30 SILAR turuna ait $\text{In}_2\text{O}_3$ ince film sensörün 222 °C çalışma sıcaklığında 1 ppm ile 100 ppm aralığında CO gazına karşı elde edilen duyarlılık-zaman grafiği.....	47
Şekil 5.13. 40 SILAR turuna ait $\text{In}_2\text{O}_3$ ince film sensörün 222 °C çalışma sıcaklığında 1 ppm ile 100 ppm aralığında CO gazına karşı elde edilen duyarlılık-zaman grafiği.....	47
Şekil 5.14. 50 SILAR turuna ait $\text{In}_2\text{O}_3$ ince film sensörün 222 °C çalışma sıcaklığında 1 ppm ile 100 ppm aralığında CO gazına karşı elde edilen duyarlılık-zaman grafiği.....	48
Şekil 5.15. 20, 30, 40 ve 50 SILAR turlarına ait $\text{In}_2\text{O}_3$ ince film sensörlerin 222 °C çalışma sıcaklığında duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği.....	48
Şekil 5.16. 20 SILAR turuna ait $\text{In}_2\text{O}_3$ ince filminin R-T ve $\ln R-1000/T$ grafikleri.....	49
Şekil 5.17. 30 SILAR turuna ait $\text{In}_2\text{O}_3$ ince filminin R-T ve $\ln R-1000/T$ grafikleri.....	50
Şekil 5.18. 20 SILAR turuna ait $\text{In}_2\text{O}_3$ ince filminin R-T ve $\ln R-1000/T$ grafikleri.....	50
Şekil 5.19. 20 SILAR turuna ait $\text{In}_2\text{O}_3$ ince filminin R-T ve $\ln R-1000/T$ grafikleri.....	51

## TABLULAR LİSTESİ

	<b>Sayfa</b>
Tablo 6.1. $\text{In}_2\text{O}_3$ ince film gaz sensörlerinin 222 °C çalışma sıcaklığındaki gaz algılama ölçüm sonuçları.....	57
Tablo 6.2. $\text{In}_2\text{O}_3$ ince filmlerin 300 K-520 K sıcaklık aralığındaki direnç değerleri.....	58
Tablo 6.3. $\text{In}_2\text{O}_3$ ince film gaz sensörlerinin aktivasyon enerjileri ( $E_a$ ).....	59



## SİMGELER ve KISALTMALAR

### Simgeler

$\%$	Yüzde
$\text{Å}$	Angstrom
<i>As</i>	Arsenik
<i>C</i>	Karbon
<i>Cd</i>	Kadmiyum
<i>Cl</i>	Klor
<i>Cu</i>	Bakır
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece
<i>cm</i>	Santimetre
<i>Ea</i>	Aktivasyon Enerjisi
<i>Eg</i>	Yasak Enerji Aralığı
<i>eV</i>	Elektron Volt
<i>g</i>	Gram
<i>Ga</i>	Galyum
<i>Ge</i>	Germanyum
<i>H</i>	Hidrojen
<i>I</i>	Akım
<i>In</i>	İndiyum
<i>Ir</i>	İridyum
<i>I-V</i>	Akım-Voltaj
<i>K</i>	Kelvin
<i>kcal</i>	Kilokalori
<i>kV</i>	Kilovolt
<i>M</i>	Molarite
<i>mm</i>	Milimetre
<i>N</i>	Azot
<i>nm</i>	Nanometre
$\mu\text{m}$	Mikrometre
<i>O</i>	Oksijen
<i>pH</i>	Power of Hydrogen (Hidrojenin Gücü)
<i>ppb</i>	Milyarda bir

<i>ppm</i>	Milyonda bir
<i>Pt</i>	Platin
<i>R</i>	Direnç
<i>S</i>	Kükürt
<i>Si</i>	Silisyum
<i>Sn</i>	Kalay
<i>sccm</i>	Dakika başına akan standart santimetreküp
<i>T</i>	Sıcaklık
<i>Te</i>	Tellür
<i>V</i>	Gerilim
<i>W</i>	Watt
<i>Zn</i>	Çinko
$\theta$	X-ışını demetinin düzleme gelme açısı
$\Omega$	Ohm (Direnç birimi)
$\lambda$	Dalga boyu

### Kısaltmalar

BNC	Bayonet Neill-Concelman
CBD	Chemical Bath Deposition
CdO	Kadmiyumoksit
CO	Karbonmonoksit
CO <sub>2</sub>	Karbondioksit
COHb	Karboksihemoglobin
CRT	Cathode Ray Tube
CVD	Chemical Vapor Deposition (Kimyasal buhar biriktirme)
ECD	Electrochemical Deposition
EDAX	Enerji Dağılımlı X-ışını Analizörü
FESEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
IDT	Interdigital kontak
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	İndiyum oksit
KCl	Potasyum klorür
LCD	Liquid Crystal Display (Sıvı Kristal Ekran)
MFC	Kütle Akış Kontrolörü (Mass Flow Controller)
MKS	Gaz akış kontrolcüsü
MOCVD	Metalorganic Chemical Vapor Deposition
NH <sub>3</sub>	Amonyak

NO <sub>2</sub>	Azot dioksit
OH	Hidroksil
QCM	Kuartz Kristal Mikrobalans
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SILAR	Ardışık İyonik Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyonu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TiO <sub>2</sub>	Titanyum dioksit
XPS	X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-ışını Kırınımı
XRF	X-ışını Floresans Spektrometresi
UV	Ultraviyole, Morötesi
vb.	Ve benzeri
vd.	Ve diğerleri
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Vanadyum pentaoksit
WO <sub>3</sub>	Tunsten Trioksit
ZnO	Çinko oksit

## 1. GİRİŞ

Son yıllarda nano boyutlarda yapılan çalışmalar nanobilimin ve nanoteknolojinin gelişmesine katkı sağlamaktadır. Nanoteknoloji maddenin atomik, moleküler ve supramoleküler seviyede kontrolünü yaparak makroölçek ürünlerin elde edildiği bilim dalı olarak ifade edilebilir. Uçak ve uzay teknolojileri, bilişim ve haberleşme sektörü, moleküler biyoloji, tıp gibi birçok alanda nanobilim ve nanoteknolojiden yararlanılmaktadır. Özellikle Japonya ve Amerika gibi gelişmiş ülkelerde nanoteknoloji alanında çalışma yapan büyük bütçeli araştırma merkezleri bulunmaktadır. Bu merkezlerdeki amaç nanoteknoloji ile üretilen ürünlerin geliştirilerek daha kaliteli, sağlam, küçük boyutlu, hafif ve aynı zamanda uzun ömürlü olan tasarımlar elde etmektir.

Nanoteknolojinin gelişimi nanotanecikli yapıların üretimiyle mümkün olabilir. Bu nanotanecikli yapılar nanokristaller, nanopartiküller, nanoçubuklar, nanotüpler ve nanoteller gibi sınıflara ayrılmaktadır. Nanoteknolojinin temelini boyutları 100 nm ve altında olan nanotanecikli ince filmler oluşturmaktadır.

Gelişen teknolojiyle birlikte sensörler hayatımızın vazgeçilmez birer unsuru haline gelmiştir. Günlük hayatımızda kullandığımız birçok ayardan tutunda eğitim, sağlık ya da endüstri gibi pek çok alanda biyolojiksel, fiziksel, elektriksel ya da kimyasal parametreleri tespit etmek için sensörler kullanılmaktadır. Sensörler alarm cihazlarından iş makinalarına, otomatik kapılardan yürüyen merdivenlere, uçak ve astronomi teknolojilerinden fabrika otomasyon sistemlerine kadar birçok uygulama alanına sahiptir.

Gerek teknolojik gelişmeler gerekse dünyadaki hızlı nüfus artışının doğurduğu olumlu veya olumsuz sonuçlar yeni tip ve yüksek teknolojide sensör ihtiyacını da beraberinde getirmektedir. Bu nedenle iyi bir sensörde bulunması gereken temel özellikler; hassasiyetinin (duyarlılığının) yüksek, seçici ve üretim maliyetinin ise düşük olmasıdır.

Ayrıca günümüzde giderek artan sabotaj, terör olayları, doğal afetler ya da ihmaller sonucunda özellikle toplumun ortak kullanımına açık mekânlarda meydana gelebilecek acil durumların (patlama, yangın, zehirlenme vb.) önlenmesine yönelik çalışmalarda sensörlerin önemi daha da artmaktadır. Çünkü sensörler insan duyu organlarıyla hissedilemeyen ya da çok az hissedilen uyarıları, hassasiyetleri oranında algılayarak

bunları ölçülebilir niceliklere çevirir ve bağılı olduğu devre elemanlarının çalışmasını sağlarlar.

Bu tez çalışması Giriş, Kaynak Özetleri, Kuramsal Temeller, Materyal ve Yöntem, Araştırma Bulguları ve Sonuçlar adı altında altı temel bölümden oluşmaktadır.

İkinci bölüm olan Kaynak Özetleri bölümünde tez konusuna ait literatür taraması ve değerlendirmesi yapılmıştır. İkinci bölümde tez konusunun literatürdeki önemi, daha önce yapılmış olan çalışmalar ve yaşanan sorunlara kısaca yer verilmektedir.

Üçüncü bölüm olan Kuramsal Temeller bölümünde çalışmada araştırılan konulara, kullanılan terim ve kavramların tanımlarına, çalışmada kullanılan donanım ve sistemlerin çalışma prensiplerine yer verilmektedir.

Dördüncü bölümde ise tez çalışmasında yer alan materyal ve yöntemlere değinilmektedir. Bu bölümde çalışmada kullanılan materyal/malzemenin özellikleri, çalışma prensipleri ve kullanılma şekli vb. bilgiler açık ve anlaşılır bir şekilde yer almaktadır.

Tez çalışmasının beşinci bölümü Araştırma Bulgular kısmında uygulamada elde edilen bulgular/sonuçlar, grafikler yer almaktadır.

Altıncı ve son bölüm olan Sonuçlar bölümünde tez çalışmasından elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ve bu çalışmanın geliştirilmesi ile ilgili öneri /düşüncelere yer verilmektedir.



## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Bu bölümünde, tez konusuna ait literatür özeti yapılarak tez konusunun literatürdeki önemine değinilmektedir.

### 2.1. Yarıiletken İnce Filmlerin Tarihsel Gelişimi

Teknoloji ve bilimin ilerlemesinde önemli bir yere sahip olan ince filmler 19. yüzyıldan günümüze kadar birçok farklı yöntemle üretilmektedir. Metal ince filmler başlarda cam ve seramik üzerinde dekorasyon amaçlı kullanılmış olup daha sonraki süreçlerde gümüş tuzları kullanılarak cam yüzeyler üzerinde gümüş filmleri elde edilmiştir (Zor, 1982).

İlk metal filmler; 1838’ de elektroliz yöntemiyle elde edilmiştir. 1852’ de Bunsen “kimyasal tepkime yöntemi” ile Grove ise “glow-discharge sputtering” yöntemiyle metal filmleri büyütebilmişlerdir. 1857 yılında ise Faraday asal gaz içerisinde buharlaştırma yöntemi ile metal film elde etmiştir. 1887’ye gelindiğinde Nahrwolt vakum oluşturmak için “Joule ısıtması” kullanarak platin (Pt) ince filmleri elde etmiştir. 1888’de Kundt aynı yöntemle ince filmler büyötmüştür (Zor, 1982).

Kaplama koşulları ve kaplama yöntemlerindeki farklılıklar ince filmlerin hacimli malzemelerde bulunmayan pek çok özelliğini ortaya çıkarmakta ve ince filmleri daha üstün kılmaktadır. Örneğin ince filmlerle hacimli malzemelerde olmayan saf malzemelerin elde edilebilmesidir (Wasa ve Hayakava, 1992).

Teknolojinin gelişmesiyle beraber çeşitli ince filmler elde edilmiş ve kullanım alanı giderek artmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda kalınlığı 1µm’den küçük yarıiletkenler ince film (thin film), kalınlığı 1µm’den büyük yarıiletkenler kalın film (thick film) olarak adlandırılmıştır (Aybek, 1996).

İnce filmler elektronik ve optoelektronik endüstrisinin temel taşını oluşturur. Bilgisayar, cep telefonları, entegre devreler, gece görüş dürbünleri, optik algılayıcılar gibi araçların gelişiminde ince filmler önemli bir yere sahiptir. Günümüzde tıp, medikal, askeri vb. birçok alanda kullanılan sensörlerin de temelini ince filmler oluşturmaktadır (Soriaga vd., 2002).

Yarıiletken ince filmler üç temel yöntemle elde edilmektedir;

- *Tek katlı epitaksiyel (homoepitaksiyel) filmler:* Aynı cins taban üzerine tek kristal formunda büyütülen ince filmlerdir.
- *Çok katlı epitaksiyel (heteroepitaksiyel) filmler:* Farklı cins tek kristal taban malzeme üzerine büyütülen ince filmlerdir.
- *Polikristal filmler:* Genellikle amorf (cam, mika vb.) taban malzeme üzerine büyütülen ince filmlerdir.

Tek katlı ve çok katlı epitaksiyel ince filmler, üretiminde ileri teknoloji ve yüksek maliyet gerektiren filmlerdir. Bu nedenle ince film çalışmalarında düşük maliyetli ve pratik olarak elde edilebilen polikristal filmler daha çok tercih edilmektedir. Polikristal filmler optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı güneş pili, yarıiletken dedektör, gaz sensörleri gibi birçok uygulama alanında pratik ve farklı yöntemlerle elde edilen yarıiletkenlerdir (Bal, 2006).

1923'de Schottky kuru redresörlerin teorisini yayınlamış ve bu yarıiletkenlerin teorik incelenmesinde ilk aşama olmuştur. 1947 yılında John Bardeen, Walter Brattain ve William Shockley ilk yarıiletken tabanlı transistörü yapmışlardır (Yıldırım, 2010).

İnce film, kalınlıkları 100 Å ile birkaç µm arasında değişen kaplamalar halinde ve atomların ya da moleküllerin kaplanacakları yüzeye tek tek dizilmesi ile hazırlanmaktadır (Yıldırım, 2010).

Yarıiletken filmlerin önemli uygulamalarından biri de fotovoltaiik güneş pilleridir. Bu aygıtlarda Si, Ge, As, Ga gibi tek kristallerin yanı sıra CdO, ZnO, CdS, CdTe, Cu<sub>2</sub>S gibi polikristal yarıiletken ince filmler de kullanılmaktadır. Polikristal ince filmler pratik ve farklı birçok yöntemle elde edilebilen, büyük yüzeyli cam, seramik, metal veya grafit gibi tabanlar üzerine büyütülebilen, elektrik ve optik özelliklerinden dolayı güneş pili, yarıiletken foto-detektörler gibi birçok uygulama alanı olan yarıiletken malzemelerdir (Yıldırım, 2010).

İnce film malzemelerin üstünlükleri aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Hızlı, pratik, endüstriyel ve ekonomik bir teknikle üretilebilmesi,
- Kaliteli malzemedan tasarruf sağlaması ve düşük maliyetli olması,

- Atomik büyütme, dolayısıyla filme özgü malzeme özelliklerinin elde edilmesi ve bu özelliklerin kontrol edilebilmesi,
- Kuantum boyut etkilerinin kontrol edilebilmesi ( kalınlık, kristal yönelimi, çok katlı yapı vb.),
- Üç boyutta küçük geometrilerin oluşturulabilmesi ve homojenliğin kontrol edilebilmesi,
- Ardışık işlemlerle çok katlı ve çok değişik özelliklerde filmlerin elde edilebilmesi (Yıldırım, 2010).

## 2.2. Metal Oksitler

Metal oksitler yarıiletkenlerin bir sınıfı olup yüksek iletkenlik ve görünür ışığa karşı oldukça iyi geçirgenlik özelliğe sahiptir. Ayrıca metal oksitlerin, kararlılık, sertlik ve düşük sürtünme katsayısına sahip olması; onları ısıl yansıtıcılar, LCD ekranlar gibi pek çok uygulamada değerli kılmaktadır. Bu amaçla metal oksit materyallerinin iletkenlik ve geçirgenlik özelliklerini arttırmaya yönelik çalışmalar devam etmektedir (Lane, 2001).

İlk metal oksit filmler altın gibi soy metallerden %50 gibi düşük bir geçirgenliğe sahip ince filmler olarak üretilmiştir. Günümüz metal oksit materyalleri ise %90 ve üzeri geçirgenlikleri ve iletkenlikleri  $10^3$ - $10^4$  (ohm.cm)<sup>-1</sup> mertebesinde olan oksit materyallerden elde edilmektedir. Bir karşılaştırma yapılırsa bakır metalinin 300 K sıcaklıktaki iletkenliği  $1,7 \times 10^6$ (ohm.cm)<sup>-1</sup> 'dir (Lane, 2001).

Metal oksit materyallerinin iletkenlik, akım-voltaj değişimleri gibi elektriksel özelliklerini araştırmak bu materyalin elde edilme süreçlerindeki en iyi parametreleri bulmayı sağlar. Araştırma sonuçları taban olarak kullanılan malzemeye, film büyütme hızına, film kalınlığı ve katkı konsantrasyonu gibi parametrelere bağlı olarak değişiklik gösterecektir (Lane, 2001).

Metal oksit materyallerin yüksek iletkenlik gösterme nedeni sitokiyometrik olmamalarından yani oksijen eksikliklerinin donör olarak davranmasından kaynaklanır. Kimyasal buharlaştırma yöntemlerinde istenmeden yapılan klor (Cl) gibi katkılar Metal oksit materyallerinin iletkenliğinin artmasını sağlamaktadır. Elektriksel iletkenliği artırmak için metal iyonları kullanılmaktadır (Lane, 2001).

Metal oksit materyallerinin görünür ışığa karşı geçirgen olmaları diğer bir önemli özelliğidir. Metal oksit materyaller, dalga boyları morötesi bölgede olan radyasyonu soğurur ve görünür bölgedeki radyasyona karşı geçirgendir. Böylece kızılötesi radyasyonu yansıtırlar. En çok kullanılan metal oksit materyali, kalay (Sn) katkılı indiyum oksit yarı iletken bileşimidir.  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  ve  $\text{CdIn}_2\text{O}_4$  ve diğer yaygın metal oksit materyalleridir (Lane, 2001; Mirzaie vd., 2018).

Astım hastalığının teşhisinde kullanılan elektronik burun sistemleri için sensör olarak kullanılmak üzere ve katkı oranının gaz algılama özelliklerindeki etkisini incelemek için farklı konsantrasyonlarda Cu ile katkılanan ZnO yapılar SILAR yöntemiyle büyütülmüştür. Üretilen sensörler 300 °C sıcaklıkta azot gazı ortamında tavlansmıştır. Üretilen sensörlerin XRD desenlerinden, Cu konsantrasyonu değiştikçe sensörlerin amorf yapıdan polikristal yapıya gidildiği gözlenmiştir. SEM görüntülerinde Cu konsantrasyonuna bağlı olarak üretilen sensörlerin morfolojik özelliklerin değiştiği gözlenmiştir. Optik soğurma ölçümlerinden ise Cu katkılama oranı arttıkça yasak enerji aralıklarında ( $E_g$ ) düşüş gözlenmiştir. Üretilen gaz sensörlerinin 30-135 °C sıcaklık aralığında gaz algılama ölçümleri yapılarak optimum çalışma sıcaklığı 55°C olarak belirlenmiştir. Daha sonra 55°C'de farklı gaz konsantrasyonlarında gaz algılama ölçümleri yapılmış ve üretilen sensörlerin 20 ppb NO gaz konsantrasyonuna karşı duyarlılık gösterdiği görülmüştür. Üretilen sensör numuneleri içerisinde en yüksek duyarlılık  $\text{Zn}_{0,90}\text{Cu}_{0,10}\text{O}$  numunesinden elde edilmiştir. NO gazının varlığında ve yokluğunda empedans analizleri yapılmış, NO gazına maruz kaldığında sensörlerin empedans değerlerinde artış tespit edilmiştir. (Çorlu, 2017)

Elektronik burun sistemleri için sensör olarak kullanılacak  $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$  serisi ( $0 < x < 1$ ;  $x=0,25$  adımlarla) metal oksit yapılar SILAR yöntemi ile farklı katkılama ve tur sayılarında (20, 30 ve 40) büyütülmüştür. 40 tur olarak üretilen sensörlerde 50 ppb NO gazı için maksimum duyarlılık gözlenmiştir. 40 tur sensörleri 300 °C sıcaklıkta azot gazı ortamında tavlansmış ve tavlamanın NO gaz algılama özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Yapılan ölçümlerde 20 ppb azot gazı için maksimum duyarlılık  $\text{Zn}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{O}$  numunesinde elde edilmiştir.  $\text{Zn}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{O}$  sensöründe NO gazına karşı yüksek duyarlılık gösterirken CO ve  $\text{NH}_3$  gazları için de kabul edilebilir duyarlılıklar gözlenmiştir.  $\text{Zn}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{O}$  numunesinin seçiciliğini arttırmak için numune nanogözenekli zeolit A filtre ile kaplanmıştır. Oda sıcaklığında 20 ppb NO gazı için % 31 duyarlılık elde edilirken CO ve  $\text{NH}_3$  gazları için duyarlılık gözlenmemiştir. Böylece Zeolit A filtre ile kaplanarak yüksek seçicilik kazanan  $\text{Zn}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{O}$  sensörünün

elektronik burun sistemlerinde algılayıcı yüzey olarak kullanılabilceği belirlenmiştir (Karaduman, 2017).

### 2.3. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> İnce Filmlerin Özellikleri ve Tarihsel Gelişim Süreci

İndiyum oksit (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) önemli geçirgen iletken oksitlerdendir. Güneş pilleri, optik cihazlar, gaz sensörleri, yansıtmayan kaplamalar ve geçirgen elektrotlar gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır (Prince vd., 2002; Korotcenkov vd., 2005; Brinzari vd., 2004).

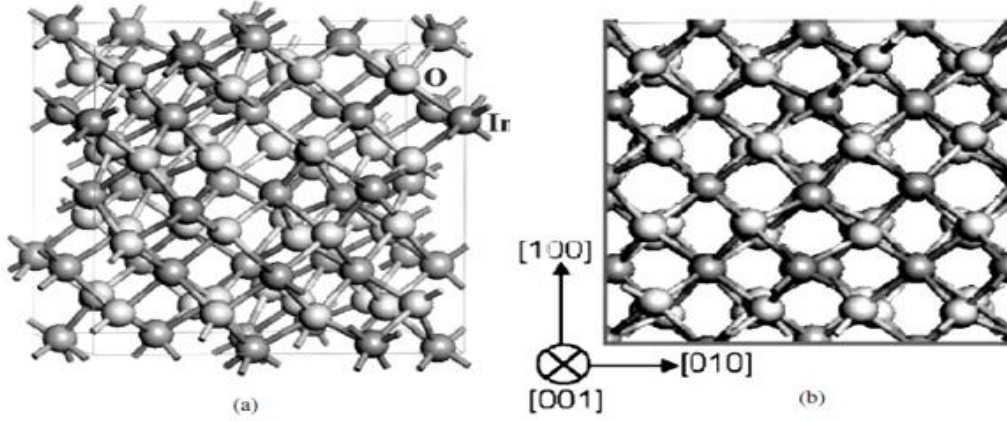
In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yarıiletken filmleri direkt bant geçişlidir. Oda sıcaklığındaki yasak enerji aralığı 3,6-3,78 eV aralığındadır (Prince vd. 2002;Korotcenkov vd. 2005). İndirek bant aralığı 2,6 eV'tur. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yarıiletken filmleri, n-tipi iletkenlik gösterir ve elektriksel iletkenlikleri yüksektir. Özdirenç değerleri 10<sup>-3</sup> ohm.cm mertebesindedir (Prince vd., 2002).

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yarıiletken filmler; püskürtme, kimyasal buharlaştırma, vakumla buharlaştırma, sol-gel ve sputtering, reactive ion planting gibi pek çok yöntemle elde edilmektedir (Prince vd., 2002; Girtan vd., 2003).

Benzer bir çalışmada spray pyrolyis yöntemiyle, 380 °C sıcaklıkta elde edilen In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yarıiletken filmlerin oda sıcaklığında özdirençleri 1,28x10<sup>-3</sup> ohm.cm, taşıyıcı mobilitesi 42,6 cm<sup>2</sup>/Vs ve serbest taşıyıcı yoğunluğu 1,5x10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> olarak bulunmuştur. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yarıiletken filmlerin elektriksel özellikleri polikristalin parçacık boyutundan etkilenir. Fakat söz konusu çalışmada farklı parametreler kullanılmasına karşın In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yarıiletken filmlerin elektriksel özelliklerinin değişmediği tespit edilmiştir. Bu durum hazırlanma şartları uygun olduğunda parçacık boyutunun yöntem parametrelerinden etkilenmediğini göstermiştir (Prince vd., 2002).

Yapılan çalışmaların çoğunda, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmlerinin düşük sıcaklıklarda elde edilen X-ışınları kırınım desenlerinde (400) düzleminden elde edilen pikin daha şiddetli olduğu ve tercihli yönelimin (100) doğrultusunda olduğu görülmüştür. Yine taban sıcaklığı arttıkça (222) düzlemine ait pikin daha şiddetli olduğu ve tercihli yönelimin (222) doğrultusuna kaydığı tespit edilmiştir. Ayrıca In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yarıiletkenin yapısının örgü sabiti a=10,12 Å olan kübik yapıda olduğu görülmüştür (Prince vd., 2002; Korotcenkov vd., 2002; Korotcenkov vd., 2004; Korotcenkov vd., 2005; Girtan vd., 2003; Brinzari vd., 2004).

$\text{In}_2\text{O}_3$  kristali, birim hücreinde 32'si indiyum ve 48'i oksijen olmak üzere 80 atom bulunan bixbyite kübik yapıdadır (Yaglıoğlu vd., 2003). Şekil 2.1'de  $\text{In}_2\text{O}_3$  kristalinin birim hücresi görülmektedir. Koyu renkte olanlar indiyum, daha açık renkte olanlar ise oksijen atomlardır.



**Şekil 2.1.** a)  $\text{In}_2\text{O}_3$  kristalinin birim hücresi, b) birim hücrenin (001) doğrultüsünde görünüşü (Kong ve Wang, 2003)

$\text{In}_2\text{O}_3$  yarıiletkeni bir III-VI bileşiği olup gövde merkezli kübik yapıda kristalleşir.  $\text{In}_2\text{O}_3$  bileşiği Ga, Cd, Sn ve Zn elementleri ile katkılı olduğunda elektriksel ve optiksel özellikleri değişiklik gösterir (Ni, 2005).

$\text{In}_2\text{O}_3$  yarıiletken filmleri,  $350^\circ\text{C}$ ,  $380^\circ\text{C}$  ve  $425^\circ\text{C}$  taban sıcaklıklarında ve cam tabanlar üzerine püskürtme yöntemiyle büyütülmüştür. Üretilen filmlerin XRD desenlerinden filmlerin polikristal ve kübik yapıda oluştuğu belirlenmiştir. Elde edilem  $\text{In}_2\text{O}_3$  filmlerin absorpsiyon spektrumlarından yasak enerji aralıklarının 3,71- 3,74 eV aralığında değiştiği ve filmlerin direkt bant geçişli oldukları görülmüştür. Bununla beraber filmler n-tipi elektriksel iletim özellik sergilemiştir.  $\text{In}_2\text{O}_3$  filmlerin, karanlık ortam ve oda sıcaklığında akım-voltaj ölçümleri alınmış, filmlerin ohmik iletim mekanizmasına sahip oldukları belirlenmiştir.  $\text{In}_2\text{O}_3$  filmlerin özdirenç değerleri hesaplanmış ve özdirenç değerlerinin  $1,54 \times 10^{-3}$  ile  $4,86 \times 10^{-3}$  ohm.cm arasında değiştiği belirlenmiştir. (Bal, 2006 )

İnce filmlerin elektriksel ve optik özellikleri katkı maddeleri ve kaplama parametrelerine bağlıdır. Galyum katkılı indiyum oksit filmler görünür bölgede yüksek şeffaflık ve elektriksel iletkenliğe sahiptir (Lizhu, 2011).

Katkısız indiyum oksit ve Galyum (Ga) katkı ( %1, %5 ve %10) ince filmler olmak üzere 4 farklı katkılama konsantrasyonunda cam taban malzeme üzerine sol-gel spin kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Üretilen tüm filmler 10 kez kaplanmış ve her kaplamadan sonra 350 °C’de 5 dakika ısıtılma işlemine tabii tutulmuştur. Üretilen filmler 450 °C, 500 °C ve 550 °C sıcaklıklarda tavlama işlemine tabii tutulmuştur. X-ışını kırınım ölçümlerinde XRD pik şiddetlerinde sıcaklık ve katkılama ile artış, tüm ince filmlerde indiyuma ait (222) düzlemindeki karakteristik pik gözlemlenmiştir. İnce filmlere ait SEM görüntülerinde sıcaklık ve katkı artışı ile tane boyutunda büyüme olduğu tespit edilmiştir. UV-spektrometre ölçümlerinde ise %75’den fazla ışık geçirgenliği ve bant aralıklarının katkılama ile arttığı sıcaklık artışı ile azaldığı tespit edilmiştir (Çelik, 2013).

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yarıiletken filmler görünür bölgede yüksek geçirgenlik, kızılötesi bölgede ise yüksek yansıtıcı özellik göstermektedir. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> görünür bölge de şeffaf ve iletken olduğu bilinmektedir. Saydam iletken oksitler arasında yer alan In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> düşük öz direnç ve yüksek optik geçirgenliğe sahip olması gibi özelliklerinden dolayı çeşitli uygulamalarda geçirgen elektrot olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Çelik, 2013).

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmlerin yapısal, optik ve fotoluminesans özellikleri üzerinde azot atmosferi altında ısıtılma (tavlama) işleminin etkisi incelenmiştir. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince tabakaları bir ve iki saat süreyle 250 °C ve 450 °C’de azot atmosferinde tavlama işlemine tabii tutulmuştur. Tavlama işlemi tamamlandıktan sonra tüm filmlerin polikristal yapıda olduğu ve (400) tercihli yönelime sahip kübik yapıda kristalleştiği belirlenmiştir. Optik özellikler 2 saat boyunca 250 °C ve 450 °C’de 1 saat boyunca ısıtılma işlemi için saydam bölgedeki T iletim değerinde bir artış gözlemlenmiştir. İnce filmlerin iletim ve yansıma spektrumları kalınlık ve yüzey homojenliği özellikleri olan girişim saçakları sergilemektedir. Isıtılma işlemi görmüş filmler 3,41 eV - 3,49 eV aralığında değişen büyük bir yasak enerji aralığı (E<sub>g</sub>) göstermiştir. Filmlerin kırılma indisi, dielektrik sabiti, paketleme yoğunluğu ve gözeneklilik değerleri kırılma indeks sonuçları kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar tavlama işlemi görmüş In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmlerin birçok optoelektronik cihazda ve özellikle modern güneş hücrelerinde optik pencere olarak kullanılmak için iyi bir aday olduğu sonucuna varılmıştır (Beji vd., 2016).

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmleri oda sıcaklığında döndürme ile kaplama yöntemiyle hazırlanmıştır. Filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri sırasıyla XRD, SEM, optik soğurma ve geçirgenlik spektroskopisi ölçümleriyle karakterize edilmiştir. XRD ölçümleri filmlerin polikristal yapıda olduğunu ve kübik yapıda kristalleştiğini göstermiştir. SEM

görüntülerinden filmlerin yüzey morfolojisinin dönüş hızına bağlı olduğu görülmüştür. Optik soğurma ölçümlerinde filmlerin yasak enerji aralıklarının direk bant geçişli olduğu ve 3,49 eV civarında olduğu bulunmuştur. Görünür gölgede filmlerin geçirgenliği %65-%80 aralığında bulunmuştur (Kul ve Şenel, 2017).

Ultrasonik spray (püskürtme) yöntemi ile cam, Si (400) tek kristal ve 500 °C'de ısıtılmış KCl tek kristal taban malzemeler üzerine hazırlanmış InO ince filmlerin tercihli kristal yönelimlerinin değişimleri incelenmiştir. Yapısal analiz cam ve Si taban malzeme üzerine hazırlanan filmlerin (222) düzlemi boyunca tercihli yönelime sahip polikristal yapıda olduklarını göstermiştir. Fakat KCl tek kristal taban malzemesi üzerine hazırlanan filmler (400) tercihli yönelim sergilemiştir. KCl taban malzemesi üzerine hazırlanan filmler diğer taban malzemeler üzerine hazırlananlardan daha büyük tane boyutuna sahiptirler. Elektriksel karakterizasyon KCl taban malzemesi üzerine üretilen filmlerin  $0,8 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  değerinde en düşük özdirence sahip olduklarını göstermiştir. Cam taban malzemeler üzerine hazırlanan filmler en yüksek özdirenç sergilemiştir. Özdirenç değerlerindeki bu tutarsızlık filmlerden KCl taban malzemesine doğru oksijen difüzyonu olarak açıklanmaktadır (Attaf vd., 2017).

RF magnetron püskürtme yöntemi ile 500W ve 100W güç değerlerinde iki adet  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince film üretilmiştir. Üretilen ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri belirlenmiştir. Filmlerin %80, %90 geçirgenliğe sahip oldukları, yasak enerji aralığı değerleri sırasıyla 3,52 eV ve 3,69 eV olarak belirlenmiştir.  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince filmlerin sensör fabrikasyonu tamamlanarak (Sens-1 ve Sens-2) gaz sensörleri üretilmiştir. Bu gaz sensörleri 0-750 ppm aralığında farklı bütan gaz konsantrasyonlarında, farklı uygulama voltajı değerlerinde (0-5Volt) ve farklı çalışma sıcaklıklarında (100-300 °C) test edilmiştir. Sens-1 gaz sensörü diğer gaz sensörüne göre daha duyarlı olduğu belirlenmiştir. 100 °C çalışma sıcaklığında Sens-1 gaz sensörü, Sens-2 gaz sensörüne göre daha yüksek duyarlılığa sahip olduğu gözlenmiştir (Asar vd., 2018).

Hidrojen gaz sensörleri hidrotermal reaksiyon ve kalsinasyon işlemleri ile sentezlenen gözenekli  $\text{In}_2\text{O}_3$  kullanılarak üretilmiştir. Hidrojen tespiti için en iyi performans 260 °C çalışma sıcaklığında 500 ppm H (hidrojen) gazına karşı %18 yüksek yanıt değerinde, 1,7 saniye geri dönüş zamanı ve 10 ppb'nin altında düşük algılama limiti değerlerinde bulunmuştur. Taşıyıcı gaz olarak hava kullanıldığında gözenekli  $\text{In}_2\text{O}_3$  sensörleri hidrojen gazına karşı iyi geri dönüşüm ve tekrarlanabilirlik göstermiştir. Ayrıca bu sensörler  $\text{NH}_3$ ,



CO, etil alkol, etil asetat, stiren,  $\text{CH}_2\text{C}_{12}$  ve formaldehit dâhil olmak üzere genel olarak incelenen gazlara kıyasla hidrojen gazı için iyi bir seçicilik göstermiştir. İlave olarak bu sensörler uzun süreli kararlılıkta göstermektedir. Bu gözenekli  $\text{In}_2\text{O}_3$  sensörlerin iyi algılama performansı, gözenekli yapısı, geniş spesifik yüzey alanlarına ve numunenin yüzeyi üzerinde çok kimyasal olarak emilmiş çok sayıda oksijen iyonlarına atfedilmektedir (Li vd., 2018).

Tehlikeli ve patlayıcı gazların yüksek hassasiyetle seçilmesi, insanların ve endüstriyel işlemlerin güvenliği için ciddi bir sorundur. Bir nanokürede toplanmış küçük boyutlu nanoparçacıklar verimli gaz algılama için büyük özel alanda daha büyük kütle transferi ve malzemenin daha iç kısımlarındaki gaz moleküllerinin difüzyonu gibi birçok avantaj sunarlar. Burada nanoküreler içinde toplanmış  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanoparçacıklar mikrodalga hidrotermal yöntemle başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Hazırlanan  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanokürelerin yapısal, morfolojik ve kimyasal durumları sırasıyla XRD, TEM ve XPS ölçümleri ile incelenmiştir. Ayrıca elde edilen  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanoküreler asetaldehit ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) dedeksiyonu için bir gaz algılama tabakası olarak uygulanmıştır. Asetaldehit yüksek oranda reaktif, toksik ve kansorejen ajan olan önemli bir uçucu organik bileşiktir.  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanoküre tabanlı gaz sensörü 1-100 ppm aralığında asetaldehit konsantrasyonu için yüksek duyarlılık göstermiştir. Ayrıca  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanoküre gaz sensörünün çalışma sıcaklığı  $300\text{ }^\circ\text{C}$  olarak belirlenmiştir. Asetaldehit gazının maruz bırakılması ve oksidasyon reaksiyonu süresince konsantrasyona bağlı direnç değişimleri incelenmiştir (Chava vd., 2019).

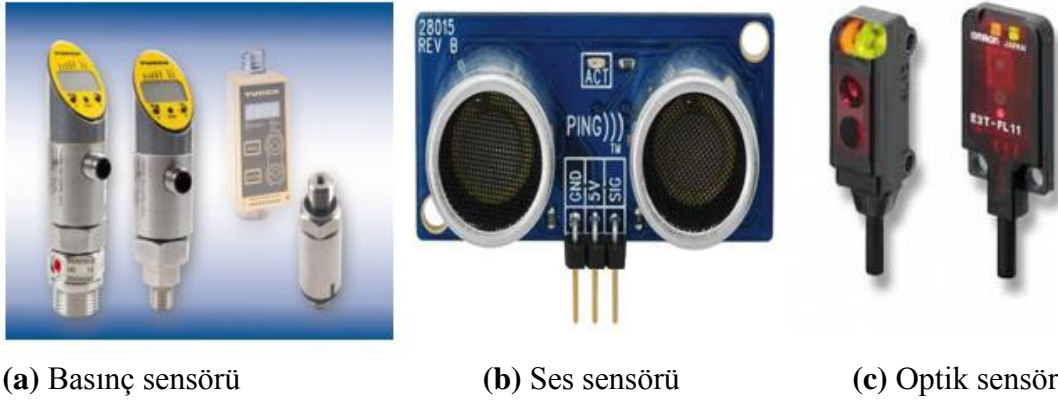
Saf yarıiletken  $\text{WO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  ve farklı  $\text{WO}_3$  ile  $\text{In}_2\text{O}_3$  oranlarına sahip karışık nanokompozitler  $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de pratik sol-gel yöntemiyle sentezlenmiştir. Malzemelerin morfolojisi, faz bileşimi ve kristal yapı özellikleri XRD, fourier dönüşümü, kızılötesi spektroskopisi, SEM, TEM ve elektron paramanyetik rezonans spektroskopisi ile incelenmiştir. Nanokompozit malzemelerin 8-38 nm'lik iyi kristalliğe, yüksek derecede kusurlu kristal hücrelere ve yapılarında gaz duyarlılığını önemli ölçüde etkileyen lokalize elektronların varlığına sahip olduğu bulunmuştur.  $\text{WO}_3$  -  $\text{In}_2\text{O}_3$  kompozit yapıları gaz sensörleri sırasıyla  $240\text{ }^\circ\text{C}$  ve  $140\text{ }^\circ\text{C}$  çalışma sıcaklıklarında CO ve  $\text{NO}_2$  gazlarını algılama performansı sergilemiştir (Haiduk vd. 2019).

### 3. KURAMSAL TEMELLER

#### 3.1. Sensör Tanımı ve Sensör Çeşitleri

Duyu organlarımızla çevremizdeki ısı, ışık, ses ya da basınç gibi fiziksel birçok büyüklüğü algılamaktayız. İnsanların duyularıyla algıladıkları bu fiziksel büyüklüğü insanlar gibi algılayan elemanlara sensör denilmektedir. Daha genel tanımı ile sensör; fiziksel, kimyasal ya da biyolojik etmenleri optik veya elektriksel değişkenlere çeviren aygıtlardır.

Sensörlerden gelen bilgi doğrultusunda çıkıştaki devre elemanları devreye girer ya da devreden çıkar. Yani sensör girişine gelen fiziksel durumlara göre sensör çıkışında akım gerilim gibi elektriksel büyüklükler elde edilir. Şekil 3.1’de basınç, ses ve optik sensör örnekleri gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Basınç, ses ve optik sensör örnekleri

Sensörler girişlerinden alınan verileri elektriksel veya optik sinyale dönüştürerek elektronik devreler yardımıyla cihazların istenilen şekilde çalışmalarını sağlar. Yani giriş değişkenlerini istenilen çıkış sinyallerine dönüştürür. Bunun içinde ölçülen parametrelerin özelliklerine uygun sensörlerle çalışmak gerekir.

Endüstri, sağlık ve eğitim sektörüne kadar çok geniş alanlarda kullanılan sensörleri çeşitli gruplarda sınıflandırmak mümkündür. Kullanım amaçlarına, çalışma prensiplerine ve üretildikleri malzeme türüne göre sınıflara ayrılmaktadır.

Kullanım amaçlarına göre sensörler; basınç ve kuvvet sensörü, hız sensörü, seviye sensörü, manyetik alan sensörü, sıcaklık sensörü, gaz sensörü, titreşim sensörü, nem sensörü, biyosensör gibi sınıflara ayrılabilir

Çalışma prensiplerine göre sensörler fiziksel ve kimyasal sensörler olmak üzere iki gruba ayrılır. Fiziksel sensörler; optik sensörler, sıcaklık sensörleri, basınç sensörleri, akustik sensörler, manyetik sensörler ve radyoaktif sensörlerdir. Kimyasal sensörler ise nem sensörleri, iyonik sensörler, biyokimyasal sensörler ve gaz sensörleridir.

Kullanılan malzemenin türüne göre sensörler; metal (iletken) sensörler, seramik (yalıtkan) sensörler, polimer ve kompozit sensörlerdir. Yine sensörler malzemenin kristal yapısına göre amorf, tek kristalli veya çok kristalli; boyutlarına göre mini, mikro veya makro olarak da adlandırılabilir.

### **3.2. Gaz Sensörleri**

Ortamdaki gazın varlığını algılayabilen, gazın yoğunluğunu ve gazın cinsini analiz edebilen sensörlere gaz sensörleri denir. Ortamdaki gazla direk etkileşimde olan sensörler gaz ölçüm cihazlarının en önemli parçasını oluşturur.

Wilhelm Von Siemens 1860 yılında ilk sensörü imal etmiş ve bakır bir iletken telin sıcaklığa bağlı olan direncini kullanarak sıcaklık ölçümlerini yapmıştır. 20. yüzyılın başlarında büyük çaplı işlemlerin gelişmesi ile ortaya çıkan problemler, yarıiletken teknolojisinin gelişmesine hız kazandırmış ve kontrol tekniklerinin gelişmesi alanlarında büyük adımlar atılmıştır (Aslan, 2002).

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 mekânlarında kullanılan gazla çalışan cihazlardaki gaz sızıntılarının tespitine kadar gaz sensörlerinin kullanım alanlarıyla ilgili sayısız uygulama alanları bulunmaktadır.

Yarıiletken teknolojisindeki gelişmeler sensör uygulamalarına da ivme kazandırmıştır. Uygulama alanı bu kadar geniş olan gaz sensörlerinin pazardaki payının artmasıyla

beraber son yıllardaki çalışmalar yarıiletken metal oksit (  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $ZnO$ ,  $In_2O_3$ ,  $V_2O_5$  gibi) sensörlerin geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır.

Gaz ölçüm sistemlerinde gaz moleküllerinin sensör içindeki malzemeyle etkileşimi sonucunda sensör içindeki bu malzemenin yapısal, kimyasal ya da fiziksel özelliklerinde değişiklikler meydana gelmektedir. Bunlar malzemede renk değişimi, ısı, kütle, potansiyel veya iletkenlik değişimi şeklinde gözlemlenebilir. Örneğin; iletken veya yarıiletken metal oksit bir malzemede direnç değişimi meydana gelirken, kuartz kristal mikrobals (QCM) gibi bir malzemede kütle değişimi sonucu frekans değişimi meydana gelmektedir. Daha sonra sensör maddesiyle sensöre uygulanan gaz molekülleri arasında meydana gelen bu etkileşim elektriksel değerlendirme birimine aktarılır.

Gaz sensörlerinde genellikle metal oksit yarıiletken malzemeler kullanılır. Bu malzemelerin elektriksel özellikleri sayesinde sensörün gazlarla etkileşimi sonucunda malzemenin direncinde artma veya azalma gözlenmektedir. Yani yarıiletken gaz sensörlerinin gazı algılaması, yarıiletken malzemenin yüzeyindeki serbest elektronların gaz molekülleri ile etkileşmesi sonucu sensör malzemesinin iletkenliğindeki değişimden kaynaklanmaktadır. Bu değişimde sensörün gaz algılama karakteristiğini belirlemektedir.

Gaz sensörlerinde kullanılan metal oksit yarıiletken malzemeler ince film (kalınlığı  $1\mu m$ 'den küçük) veya kalın film (kalınlığı  $1\mu m$ 'den büyük) şeklinde üretilmektedir. İnce film metal oksit yarıiletken sensörlerin boyutsal olarak küçük, hafif ve kolay üretilmesi gibi birçok avantajları vardır.

### **3.2.1. Gaz sensörlerinde bulunması gereken özellikler**

Gaz sensörlerinin seçicilik, duyarlılık (hassasiyet), kararlılık, tekrarlanabilirlik, hızlı cevap zamanı, kullanım ömrü, geniş ölçüm aralığı, düşük maliyet ve hızlı geriye dönme zamanı gibi önemli parametreleri vardır (Karaduman, 2013). Tabii ki bir sensörün tüm bu parametrelere sahip olabilmesi mümkün olmamakla birlikte kullanım alanına bağlı olarak istenilen parametrelere sahip sensörlerin kullanılması uygun olacaktır. Maden ocakları, endüstriyel alanlarda yüksek sıcaklıklarda çalışabilen sensörlere ihtiyaç duyulurken; hastane, ameliyathane gibi ortamlarda düşük konsantrasyonlara cevap verebilen sensörlerin seçilmesi gerekmektedir.

Bir gaz sensöründe bulunması gereken parametreler;

**Seçicilik:** Sensörlerin sahip olması gereken en önemli özelliklerinden biridir. Sensörün hedef tek bir gaz veya bir grup gazla reaksiyona girip giremediğini belirleyen özelliktir. Sensörün seçiciliği bir spesifik bileşene duyarlılığıyla ölçülür (Grossmann vd., 2013).

**Duyarlılık (Hassasiyet):** İdeal bir gaz sensöründe algılayıcı materyalin yalnız belirli maddelere karşı duyarlı olmasıdır. Sensörün hedef gaza karşı istenilen gaz konsantrasyonlarında duyarlı olması gerekir. Yani duyarlılık sensörün fiziksel bir parametredeki değişimlerini algılayabilen en küçük derecesidir.

**Kararlılık:** Girişte ölçülen fiziksel büyüklüğün ortamdaki kaldırıldıktan sonra sensördeki etkisiyle ilgili parametre değeridir. Kararlılık kullanılan materyalin fiziksel dayanıklılığına bağlı olup, sensörün ideal bir sensör olabilmesi için gereklidir. Ortamın nem, ısı değerleri veya pH faktörleri kararlılığı etkilemektedir (Yongxiang vd., 2003).

**Tekrarlanabilirlik:** Aynı koşullar altında art arda yapılan ölçümlerde aşağı yukarı aynı sonuçların elde edilebilmesini ifade eder. Tekrarlanabilirlik ne kadar fazla ise sensör o kadar ideale yakındır diyebiliriz. Bir gaz sensöründe çalışılırken tekrarlanabilirliğin ölçülmesi gerekir. Çünkü tekrarlanabilirlik sağlanamıyorsa üretilen sensörün gaz algılama yeterliliğine sahip olduğu söylenemez. (Grossmann vd., 2013).

**Hızlı cevap zamanı:** Sensörün girişindeki büyüklüğü algıladıktan sonra ona karşı verdiği tepki arasındaki süredir ve sensörün hızlı cevap vermesi beklenir. Sensörün cevap verme zamanında elde edilen eğrilerin şekli yayvan ve geniş ise cevap zamanı uzun (yavaş), tersi durumda yani düz ve dik eğrilerde cevap zamanı kısa (hızlı)'dır. Düşük gaz konsantrasyon çalışmalarında hızlı cevap zamanı üretilen sensörün kalitesini belirleme de önemli bir parametredir.

**Hızlı geriye dönme zamanı:** İdeal bir gaz sensörünün hedef gazı hızlı bir şekilde algıladıktan sonra yine hedef gazı aynı hızda sensör yüzeyinden uzaklaştırması beklenir.

**Kullanım ömrü:** Toz, nem, sıcaklık, yüksek gaz konsantrasyonu gibi etkenler sensörlerin ömrünü etkiler. Normal çalışma şartları altında sensörlerin en az bir yıl dayanabilmesi gerekir.

**Geniş ölçüm aralığı:** Ölçülen büyüklüğün maksimum ve minimum değerlerini ifade eden ölçüm aralığı bölgesi gaz sensörlerinden alınan lineer derişim eğrilerinin olduğu bölgedir. Üretilen bir gaz sensörünün hedef gaz konsantrasyonlarına duyarlı olması istenirken aynı zamanda bu hedef gaza karşı geniş bir ölçüm aralığında duyarlılık göstermesi beklenir (Yongxiang vd., 2003).

**Pratik tasarım ve düşük maliyet:** Son yıllarda yapılan çalışmalarda ideal bir gaz sensörünün tasarımının kolay olması, kullanımının rahat ve sensör maliyetinin ise düşük olması amaçlanmaktadır. Yine küçük boyutlu sensör tasarımı ve sensör yapısındaki materyale göre sterilize edilebilir olması istenmektedir. Taban ya da kontak olarak kullanılan malzemeler sensör üretim maliyetine etki eden durumlardır (Lei, 1993).

Bahsedilen parametreler doğrultusunda bir sensörün doğruluk değerinin yüksek, geniş ölçüm aralığına ve geniş çalışma sıcaklığına sahip, seçici, kararlı ve uzun kullanıma sahip olması istenmektedir. Aynı zamanda fiziksel ya da kimyasal ortam etkilerinden (ısı, ışık, titreşim, asit vb.) etkilenmeyen, yüksek dayanıma, düşük maliyete ve küçük boyutlara sahip özelliklerde olması gerekmektedir.

### **3.2.2. Gaz sensörlerinin uygulama alanları**

- Sağlık sektöründe hastalık teşhisi ya da anestezi amaçlı kullanılan cihazlar, biyokimyasal - kimyasal analiz yapan cihazlar, ilaç sanayisi,
- Askeri alanlarda kullanılan ölçüm cihazları, kimyasal ya da zararlı gazların bulunduğu ortamlarda, uzay sanayisinde,
- Sanayi ve ticaret sektöründe işyerleri, toplu kullanımına açık alanlar, kimyasal işletmeler, fabrikalar, rafineriler gibi endüstriyel alanlarda güvenlik amaçlı, atık ve kaçak gaz kontrollerinde, çalışan sağlığı ve güvenliği amaçlı kullanılan tüm cihazlarda,
- Çevre uygulamalarda hava kirliliği tespiti, su analizleri, alkol kontrolleri, patlayıcı ve yanıcı gazların bulunduğu yangın oluşma ihtimali olan ortamlar vb. birçok uygulama alanı bulunmaktadır.

### 3.2.3. Gaz sensörlerinin çalışma prensibi

Gaz sensörleri ortamdaki gazları optik, elektriksel ve kimyasal özelliklerine göre algılamaktadır. Bir gaz ölçüm sistemindeki sensör kısmı dışındaki tüm bileşenler sensör maddesinden gelen verilere göre davranış sergiler. Tespit edilmesi istenen gaz molekülleri ile sensör maddesi arasındaki etkileşimler sensörün kimyasal ve fiziksel özelliklerinde değişiklikler meydana getirir.

Optik özelliklerine göre çalışan gaz sensörleri, tespit ettiği gaz molekülleri ile etkileştiği zaman sensör malzemesine ait optik spektrumlarında değişiklikler gözlemlenir. Bu değişiklikler gaz konsantrasyonuna bağlı olarak spektrumda mevcut piklerin kayması, kaybolması veya yeni piklerin oluşması şeklinde gözlemlenir. Elektriksel özelliklerine göre çalışan gaz sensörleri ortam gazıyla etkileştiğinde sensörün direnç, iletkenlik gibi elektriksel özelliklerinde değişiklikler gözlemlenmektedir. Kimyasal özelliklerine göre çalışan gaz sensörleri ise ortam gazıyla etkileştiğinde sensör maddesinin kimyasal özelliklerinde değişiklikler meydana gelmektedir (Şen, 2008).

#### 3.2.3.1. Algılayıcı birimin çalışmasına etki eden faktörler

Gaz sensör sistemlerinde algılayıcı birimin temel elemanı kimyasal gaz sensörlerdir. Burada önemli olan sensörün tespit edilmesi istenen gazla etkileşebilmesidir. Bu durumu etkileyen faktörler ortam sıcaklığı ve kontak konfigürasyonudur.

**Sıcaklık;** Sensör yüzey içerikleri, kimyasal ayrışmalar, adsorpsiyonu hızlandıran faktörler gibi durumlar sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Sıcaklık çok düşükse oksijen iyonları ile gaz molekülleri arasındaki reaksiyon çok yavaş gerçekleşeceğinden sensör yeterli bir algılanma sağlayamaz. Eğer sıcaklık çok yüksek ise, oksijen iyonları ile gaz molekülleri arasındaki reaksiyon bu defa çok hızlı bir şekilde gerçekleşir. Bu durumda yüzeye gelen gaz moleküllerinin kazandığı kinetik enerji fazla olacağından yüzeye gaz moleküllerinin difüzyonu yeterli olamayacaktır. Yani yüksek sıcaklıkta; gaz sensöründe yük taşıyıcı konsantrasyonu artacak, debye uzunluğu azalacak ve hassasiyette azalma gözlenecektir. Bu nedenle gaz sensörlerinin çalışma sıcaklık aralığının belirlenmesi oldukça önemli bir durumdur.

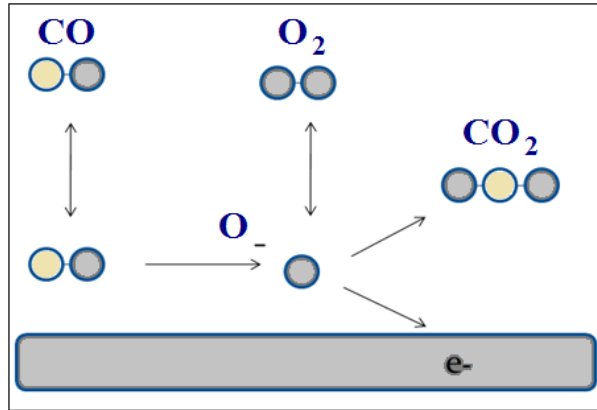
**Kontak konfigürasyonu;** Kontak, iki maddenin en az dirençle, idealde ise sıfır dirençle temas ettirilmesidir. İdeal kontakta yüzeylerin temiz ve pürüzsüz olması gerekir (Durrani

ve Al-Kuhaili, 2008). Kontak durumuna getirilen iki madde arasında yük alışverişi olur ve termal dengeye ulaşıldığında Fermi enerji seviyeleri aynı düzeye ulaşır. Bu durum iki metal arasında olduğu gibi, metal ile yarıiletkenler arasında da olabilir. Bir metal ile yarıiletken, kontak durumuna getirildiğinde yeni yapı metal-yarıiletken olarak ifade edilir (Çorlu, 2017).

Gaz sensörleri üretiminde genellikle schottky kontaklar ve interdigital kontak tercih edilmektedir. Interdigital kontakların algılama yüzeyini artırmasından dolayı sensör duyarlılıklarını arttırdığı tespit edilmiştir. Uygulanan interdigital kontakların algılayıcı yüzeyin üstüne veya altına kaplanması, elektrotların çeşidinin değiştirilmesi sonucunda sensör duyarlılıklarda değişimler olduğu gözlemlenmiştir (Öztürk vd., 2014).

### 3.2.3.2. Algılama mekanizması ve gaz etkileşimleri

Şekil 3.2’de havadaki oksijen iyonlarının yüzeye tutunması ve yüzeye tutunan oksijen iyonları ile hedef gaz arasındaki kimyasal reaksiyonu gösteren yüzey reaksiyonu gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Yüzey Reaksiyonları

Bu reaksiyonda hedef gaz molekülleri ile numune yüzeyi arasında yük alışverişine dayalı bir etkileşme meydana gelir. Ortamda gaz yokken numune yüzeyinde adsorbe edilmiş O<sub>2</sub> molekülleri bir elektron tüketim bölgesi oluşturur. Numune gaz molekülleri ile etkileştiği zaman O<sub>2</sub> molekülleri de gaz ile etkileşir ve O<sub>2</sub> molekülleri yüzeyden uzaklaşmaya başlar. O<sub>2</sub> moleküllerinin yüzeyden ayrılması ile ortamdaki gazın özelliğine göre indirgeyici veya yükseltgeyici elektron salınır ya da numuneden bir elektron koparılır. Böylece iletkenlikte değişim meydana gelir (Wetchakun, K. vd., 2011).



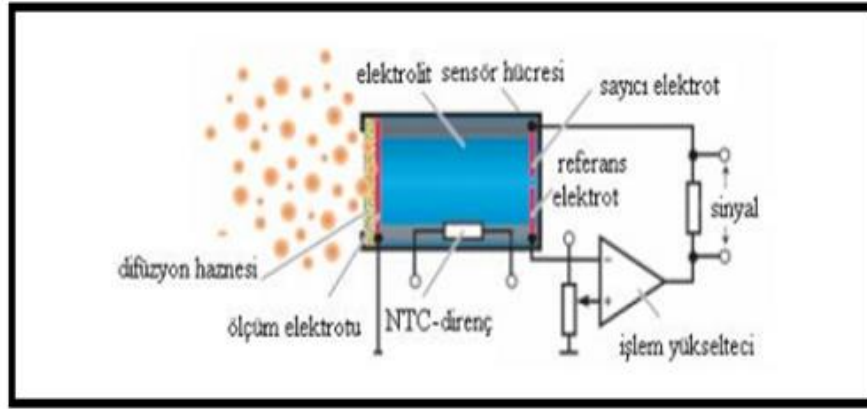
Gaz sensörü yükseltgeyici bir gaza maruz kaldığında, bu gazlar  $O^-$  iyonları ile reaksiyona girerek yüzey tarafından adsorbe edilir. Yükseltgeyici gaz iyonları,  $O^-$  iyonları yardımıyla elektronları yüzeyden koparır ve yüzeydeki elektron konsantrasyonunda azalma meydana gelir. Sonuç olarak dirençte artış gözlenir. Sensör yüzeyi indirgeyici bir gaza maruz kaldığı zaman ise bu gazlar  $O^-$  iyonları ile reaksiyona girer ve elektronları iletkenlik bandına geri salar. Böylece yüzeydeki elektron konsantrasyonu artar ve dirençte düşme gözlenir. Örneğin indirgeyici bir gaz olan CO gazının  $O_2$  molekülleri ile kimyasal reaksiyonu sonucunda  $CO_2$  gazı ve bir elektron açığa çıkar (Soltabayev, 2019).

Gaz sensörleri havadaki oksijeni oksit yüzey tarafından kimyasal olarak O (atomik),  $O_2$  (moleküler) ve OH (hidroksil) olarak absorbe edebilir. Absorbe edilen bu moleküller oda sıcaklığında yeterli enerjiye sahip olmadığından bu moleküllerin gaz algılama reaksiyonuna katılabilmeleri için yüksek sıcaklık gerekmektedir. Gaz sensörleri bu sebeple yüksek çalışma sıcaklığına sahiptir. Bu moleküllerin enerjilerini arttırmak için UV ışık kaynağı gibi dış parametreler yardımıyla oda sıcaklığında duyarlılık elde edilir. UV ışık kaynağı ile elektron-hole çiftleri oluşmakta ve bu durum yüzey yük yoğunluklarını arttırarak numunede direnç değişimleri meydana getirmektedir.

### **3.3. Elektrokimyasal Gaz Sensörleri**

Genellikle karbon monoksit, klor, azot dioksit, amonyak veya nitrik asit gibi ortamdaki zararlı gazların tespit edilmesinde kullanılmaktadır. Bu sensör sisteminde, ortamdaki zararlı gazın sensör maddesi ile kimyasal etkileşmesi sonucunda elektrik akımı üretilir.

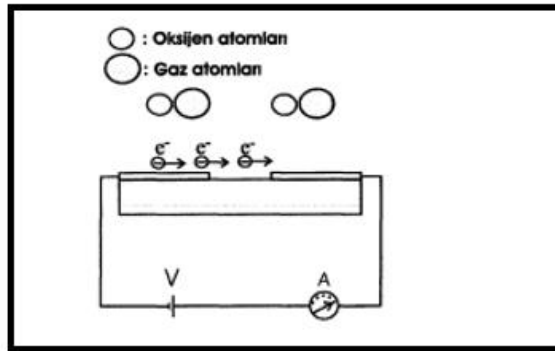
Gaz konsantrasyonlarına bağlı olarak oluşan bu akım, anoda akan negatif iyonlar ve katoda akan pozitif iyonlardır. Bu reaksiyon geri dönüşümlüdür. Kullanım süreleri 1 veya 2 yıl arasında değişebilen zararlı gazlara karşı oldukça duyarlı olan bu sensörlerin en büyük dezavantajı yavaş algılama ( tam algılama için 1-20s.) özellikte olmasıdır (Çorlu, 2017). Şekil 3.3'te bir elektrokimyasal gaz sensörünün yapısı gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Elektrokimyasal gaz sensörü (Karaduman, 2013, s.22)

### 3.4. Yarıiletken Gaz Sensörleri

1970'li yıllarda Japonya'da üretilmeye başlanan yarıiletken gaz sensörleri elektrik özelliklerindeki değişimlere göre çalışmaktadır. Yarıiletken malzeme üzerindeki serbest elektronların, ortamdaki gaz molekülleri ile etkileşmesi sonucunda ortam gazını algılamaktadır. Şekil 3.4'te bir yarıiletken gaz sensörünün şekli yer almaktadır.



Şekil 3.4. Yarıiletken gaz sensörü (Karaduman, 2013, s.22)

Yarıiletken malzemenin yüzeyindeki serbest elektronlar, yarıiletkende elektrik akımının iletilmesini sağlarlar. Yarıiletken malzeme hava ile temas ettiği zaman yarıiletken yüzeyi tarafından oksijen atomları tutulur. Yüzey serbest elektronları oksijen atomlarıyla bağ yaptığından yarıiletken malzemenin elektriksel direnci artar. Bu durum hava ile temas eden yarıiletken malzemenin elektriksel iletkenliğinin azalmasına neden olur. Yarıiletken malzemenin yüzeyi gaz ile karşılaştığı zaman ise oksijen atomları serbest kalır ve yarıiletken elektronları da serbest konuma geçerek elektriksel iletkenliğinin tekrar artmasını sağlamaktadır. Yani elektriksel direnç tekrar azalır (Baytöre, 2013; Soltabayev, 2019).

Diğer gaz sensörlerinden en önemli farkı gaz konsantrasyonuna bağlı olarak değişen elektrik direncinin direkt ölçülmesi ile hedef gaz konsantrasyondaki değişimlerin nicel olarak tespit edilmesidir (Kim vd., 2016).

Ara yüzey maddesinin tasarımı yapılırken bir gaz sensöründe hedef moleküller ile ara yüzey olarak kullanılan algılayıcı madde arasındaki etkileşme türünün bilinmesi gerekir. Bu etkileşmeler fiziksel ve kimyasal soğurma olarak tanımlanır.

Fiziksel soğurmada gaz molekülleri buldukları kabın yapısında yer alan boşluklarda yüzey atomları ile Van der Waals etkileşmesi oluşturur ve bu geri dönüşümlü bir etkileşimdir. Yüzeye birim zamanda çarpan molekül sayısı (molekül konsantrasyonu) arttıkça soğurma artar, molekül sayısı azaldıkça soğurulmuş moleküllerin bir kısmı serbest kalarak gaz fazına geçer. Atomların Van der Waals etkileşmesi için gerekli olan enerji 1-2 kcal gibi düşük bir enerjidir. Sıcaklık artmaya devam ederse fiziksel soğurmada azalmaya başlar.

Kimyasal soğurmada ise gaz molekülleri, yüzey yapısı bozulmadan yüzey atomları ile bağ yapabilir. Bu kimyasal bağ için gerekli enerji 10-100 kcal arasında gerçekleşmektedir. Geri dönüşümlü olmayan bir etkileşim türü olduğundan soğurulan molekül sayısının (konsantrasyonu) azalmasıyla veya herhangi bir çözücü ile yüzeyi temizlemek mümkün olmamaktadır. Fiziksel soğurmanın tam tersine sıcaklık arttıkça kimyasal soğurma da artmaktadır. İletkenlerde ise iletken malzemeyle bağ yapabilen gaz türleri kimyasal olarak soğurulur ve kimyasal bağ metal atomlarının örgüdeki yerlerini bozmadan yüzeyde tek bir tabaka oluşturacak şekilde gerçekleşir.

### **3.5. Metal Oksit Gaz Sensörleri**

Yarıiletken gaz sensörlerinde, kolay üretilebilmesi, düşük maliyet olması ve değişik gazlara karşı yüksek duyarlılıklar elde edilebilmesi nedeniyle en çok metal oksit malzemeler kullanılmaktadır. Metal oksit malzemeler olarak  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $ZnO$ ,  $In_2O_3$  vb. yüksek duyarlılıkları ve düşük maliyeti olan sensör malzemeleri kullanılmaktadır.

Yarıiletken gaz sensörlerinden olan metal oksit gaz sensörleri, taban malzeme üzerine metal oksit yarıiletken ince filmlerin büyütülmesiyle üretilen sensörlerdir. Sensörün özelliklerine göre ortamdaki gazların varlığı tespit edilir.

Yüksek sıcaklık ve basınçlarda, kimyasal ortamlardaki hassasiyetleri nedeniyle diğer kimyasal gaz sensörlerine göre daha güvenilirdir. İnce film gaz sensörlerinde çalışma sıcaklığı arttırıldığında ortam gazını algılama özelliği de artmaktadır (Shishiyanu vd., 2005).

Gaz sensörlerinin seçiciliğini artırmak için empedans ölçümleri, sıcaklığın değiştirilmesi, metal safsızlık katkılama ve yüzey kaplaması gibi yöntemler uygulanmaktadır.

Bir metal oksit gaz sensörünün çalışma prensibini şöyle açıklayabiliriz; oksijen ile hedef gaz etkileşmesi sonucu oksijen adsorblanması ile yüzey elektronlarında artış veya azalış meydana gelir. Bu elektron hareketleri ise elektrik direncinin değişmesine neden olur ve elektrik direncinin ölçülmesi ile hedef gaz konsantrasyon değişimleri tespit edilir (Soltabayev, 2019).

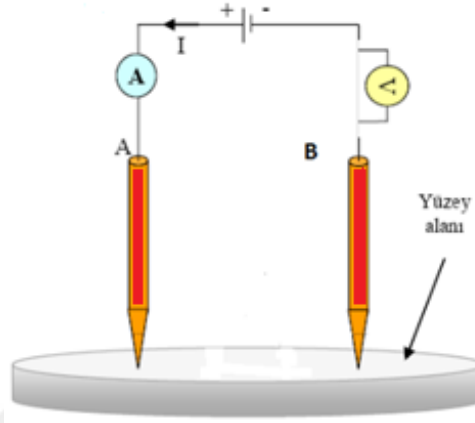
Metal oksit gaz sensörlerinin dezavantajı belirli sensör sıcaklıklarında gazı algılayabilmeleridir. Bazı metal oksit sensörler ise düşük sıcaklıklarda gaz algılama özelliğine sahiptir (Yewale vd., 2011).

### **3.6. Metal Oksit İnce Filmlerde Direnç Ölçümleri**

Elektrikte direnç ölçümleri, direnç değerlerinin büyüklüğüne göre uygun yöntemlerle yapılır. Dirençler; değeri  $0,1 \Omega$ 'dan küçük olanlar küçük değerlikli dirençler, değeri  $0,1-10^6 \Omega$  olanlar orta değerlikli dirençler ve değeri  $10^6 \Omega$  dan büyük olanlar büyük değerlikli dirençler olmak üzere üç şekilde sınıflandırılır. Elektriksel direnç ölçümleri küçük değerlikli direnç ölçüm sınıfına girmektedir (Karaduman, 2013).

Küçük değerlikli dirençlerin direnç ölçümleri yapılırken bağlantı iletkenlerinin dirençleri, bağlantı hataları, ölçü aleti kalibrasyonu, bağlantı noktalarındaki temas dirençleri ölçüm sonuçlarının hatalı bulunmasına neden olabilmektedir. Bu ölçümlerin doğru ya da en az hatayla yapılabilmesi için iki nokta kontak ve dört nokta kontak metotları geliştirilmiştir (Karaduman, 2013). Metal oksit ince filmlerin elektriksel özelliklerinin ölçümü için genellikle iki metot kullanılır. Bunlarda biri, iki nokta kontak metodu; diğeri ise dört nokta kontak metodudur. Bu metotların temel prensibi, ölçülen numunenin üzerinden geçen elektrik akımının numunenin belirli bir bölgesinde oluşan elektrik potansiyel farkının ölçülmesidir (Karaduman, 2013).

Bu yöntemlerle yarıiletken ve ince filmlerin; direnç, manyeto rezistans dirençleri, iletkenlik ve Hall ölçümleri yapılabilmektedir. Önemli olan ölçüm yapılacak numunenin yüzey boyutu kontak boyutlarından daha büyük ve numunenin en az bir yüzeyi düzlemsel olmalıdır. Şekil 3.5'te iki nokta kontak metodu gösterilmektedir.



**Şekil 3.5.** İki nokta kontak metodu ile direnç ölçümü (Karaduman, 2013, s.32)

İki nokta kontak yöntemi ile direnç ölçümünde numune içinde bir elektrik alan yaratacak olan bir güç kaynağının, bu elektrik alan nedeniyle meydana gelen I elektrik akımının büyüklüğünün ve keyfi seçilen herhangi iki nokta arasında meydana gelen V potansiyel düşmesinin belirlenmesi gerekir. Bu sayede numunenin elektrik direnci R, malzemenin üzerinden geçen I akımı ve bunun meydana getirdiği V geriliminin oranı ile bulunur (Yılmaz, 2008).

$$R = \frac{V}{I} \quad (3.1)$$

Direnç formülü, Eş. 3.1 ile gösterilir.

İki metal iletken kontak tel ile yapılan ikili kontak yönteminde direncin belirlenmesi için V ve I değerinin belirlenmesi yeterlidir. Yalnız bu yöntemle yapılan direnç ölçümünde elde edilen R değeri kontaklarında direncini de içermektedir. Yani elde edilen toplam direnç (R toplam); iletken telin direnci (R tel), numuneye akımı aktaran iletken uçların direnci (R kontak), numune temas noktasındaki bağlantı ucu ara yüzeyin direnci ve gerekli hallerde kullanılmış ise bağlantı uçlarını numuneye tutturarak iletken lehim direncinin (R pasta) toplamıdır.

### **3.7. Karbonmonoksit (CO) Gazı ve Etkileri**

Karbonmonoksit (CO) gazı, bir karbon ve bir oksijen atomundan oluşur. Molekül ağırlığı 28,01 g/mol.'dür. CO gazı suda az çözünebilen, renksiz, tatsız, kokusuz, tahriş etmeyen bir gazdır. Bu nedende insan duyu organlarıyla algılanması mümkün değildir. Odun, kömür, doğal gaz, benzin gibi yapısında karbon bulunan yakıtların yanması veya tam olarak yanmaması sonucu oluşan oldukça zehirli olan bir gazdır.

Sobalarda mavi bir alevle yanar. Şofben, kazan ve kombilerden, mangal, mutfak ocağı ya da otomobil egzozlarından yayılan bu gaz ölümlerle sonuçlanabilen zehirlenmelere neden olabilmektedir. Ev, maden ocakları, boya sanayisi ya da kapalı otopark gibi mekânlarda yüksek seviyede CO gazının birikmesi sonucu karbonmonoksit zehirlenmesi olayları sıklıkla meydana gelmektedir. Bu olayların en büyük nedeni ortam havalandırmasının yetersiz olmasıdır. Baca ve boru temizliği de dâhil olmak üzere havalandırma sistemlerinin periyodik bakımlarının yapılması gerekmektedir.

Karbonmonoksit zehirlenmelerine maruz kalan meslek grupları; kazan dairesi ve kapalı otopark çalışanları, otomobil tamircileri, trafik polisleri, itfaiye görevlileri, boya ve çelik endüstrisi çalışanları olarak sıralanabilir. Yine yaşlılar, bebekler, hamileler ve çeşitli kronik hastalığa sahip kişilerde büyük risk taşıyan gruplardır.

#### **3.7.1. Karbonmonoksit zehirlenmesi ve etkileri**

Karbonmonoksit zehirlenmesinin ilk belirtileri gribal enfeksiyona benzerlik taşır. Bu nedenle kişi zehirlendiğinin farkında değildir. Baş ağrısı, baş dönmesi, yorgunluk, görme bozuklukları, zihinde bulanıklık, hareket kabiliyeti ve algıda yavaşlama, kusma, göğüs ağrısı ve çarpıntı, uyku hali, bayılma gibi belirtiler gösterir.

Karbonmonoksit, bulunduğu zaman akciğerler vasıtasıyla kana geçer. Solunan havadaki karbon monoksit kırmızı kan hücrelerinin içerisinde bulunan hemoglobine bağlanır. Dokulara oksijen taşıma görevi olan hemoglobine oksijenden daha hızlı bağlanarak kanda karboksihemoglobin (COHb) oluşturur. Kanda oksijen azalarak dokulara yeterince oksijen taşınmaz. Bu durum kalp, beyin ve organlarımıza zarar vererek hastalanmalara hatta ölümlerle sonuçlanabilen durumlara neden olmaktadır.

Hemoglobin CO gazı ile oksijene göre 240 kat daha hızlı reaksiyona girebilmektedir. Yani hemoglobini, CO gazı ile doymun hale getirmek için gerekli karbon monoksitin kısmi basıncı, oksijenle doymun hale getirmek için gerekli oksijenin kısmi basıncının sadece 1/240 kadardır. Kanda COHb oluşması özellikle kalp ve beyin gibi organlarımız için ciddi problemlere sebep olur. Dünya Sağlık Teşkilatı belirlenen maruz kalma süreleri içinde CO sınır değerlerini kandaki karboksihemoglobin seviyesinin % 2,5'i geçmemesi gerektiğini belirlenmiştir. CO gazı için Türkiye' ye ait sınır değerleri A.B. standartlarına göre yaklaşık üç kat daha yüksektir (Karaduman, 2013).



## 4. MATERYAL ve YÖNTEM

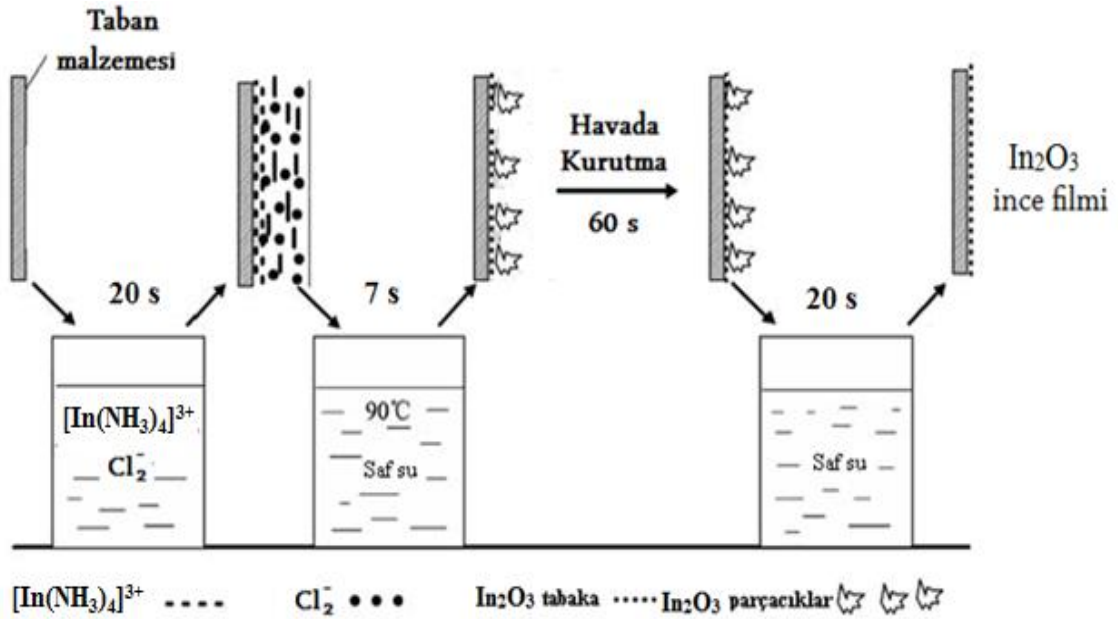
### 4.1. Materyal

#### 4.1.1. Taban malzemenin hazırlanması

Bu tez çalışmasında ince filmlerin büyütülmesi için cam, taban malzeme olarak kullanıldı. Cam taban malzeme 9 mm genişlik ve 25 mm uzunlukta kesildi. Kesim işleminden sonra cam taban malzemenin temizlenmesi için önce sabunlu suda iyice yıkandı ve sonra aseton içinde 10 dakika ultrasonik olarak temizlendi. Daha sonra bire bir (1:1) oranında etanol su karışımı içinde 10 dakika ultrasonik içinde temizlendi ve deiyonize su içerisinde iyice yıkandıktan sonra azot gazında kurutuldu.

#### 4.1.2. $\text{In}_2\text{O}_3$ ince filmlerin büyütülmesi

$\text{In}_2\text{O}_3$  ince filmlerinin SILAR yöntemiyle büyütülmesi için  $[\text{In}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$  indiyum-amonyak kompleksi kullanıldı. İndiyum-amonyak kompleksini hazırlamak için 0,1M  $\text{InCl}_3$  (pH $\approx$ 5,5) çözeltisinin içerisinde bu çözeltinin pH $\approx$ 10 olacak şekilde % 25-28  $\text{NH}_4\text{OH}$  çözeltisi eklendi. Şekil 4.1’de ince filmlerin SILAR yöntemiyle büyütülme mekanizması yer almaktadır.

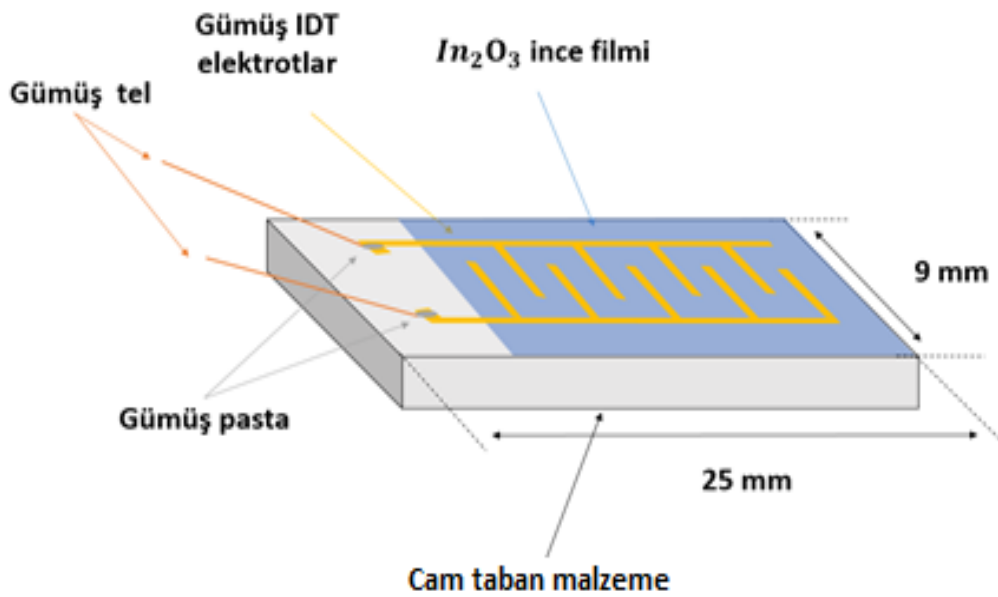


Şekil 4.1.  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince filmlerin SILAR yöntemiyle büyütme mekanizması



Öncelikle  $In_2O_3$  ince film büyütme için hazırlanan cam taban malzeme  $[In(NH_3)_4]^{+3}$  sulu çözeltisi içerisinde 20 saniye bekletildi ve taban malzeme yüzeyinde bu  $[In(NH_3)_4]^{+3}$  kompleksin sulu ince film tabakasının oluşması sağlandı. Daha sonra taban malzemesi sulu çözelti içinde çıkarılıp 7 saniye  $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki saf su içerisinde bekletildi. Böylece yüzeyde oluşan kompleks ince filmin indiyum hidroksit fazına ve daha sonra bu fazdaki ince filmin  $In_2O_3$  ince filmine dönüşümü gerçekleştirildi. Sıcak sudan çıkarılan taban malzeme hava ortamında 60 saniye bekletilerek taban malzeme yüzeyinde oluşan  $In_2O_3$  sulu fazdaki ince filmin kuruması sağlandı. Son olarak taban malzemesi saf su içerisinde 20 saniye bekletilerek yüzeye zayıf bağlı olan  $In_2O_3$  parçacıklarının yüzeyden atılması sağlandı. Böylece bir SILAR turu tamamlanmış oldu. Bu şekilde gerçekleştirilen bir SILAR turu art ardına tekrarlanarak 20, 30, 40 ve 50 SILAR turlarında  $In_2O_3$  ince filmler elde edildi. Yani tur sayısı artırılarak istenilen kalınlıkta filmler büyütüldü. Elipsometre ile 20, 30, 40 ve 50 SILAR turlarındaki  $In_2O_3$  ince filmlerin film kalınlıkları sırasıyla, 74 nm, 115 nm, 132 nm ve 148 nm olarak ölçüldü.

SILAR yöntemiyle 20, 30, 40 ve 50 turlarında büyütülen  $In_2O_3$  ince filmlerin CO gazını algılama yapabilecek sensör ölçümleri için ince filmlerin üzeri termal buharlaştırma yöntemi ile Inter Dijital Transduser (IDT) gümüş elektrotlarla kaplandı. IDT gümüş elektrotlar için metal levha üzerine lazer sistemi ile hazırlanmış uygun maskeler kullanılarak Şekil 4.2'de gösterilen  $In_2O_3$  ince film sensörleri elde edilmiştir.



Şekil 4.2.  $In_2O_3$  ince film sensörünün şematik diyagramı

## 4.2. Yöntem

### 4.2.1. İnce film büyütme yöntemleri

İnce filmler fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki farklı yöntemle üretilmektedir. Fiziksel yöntemle üretilen filmlerde filmi oluşturacak malzeme bir hedef kaynaktan taban malzeme yüzeyine doğru hareket eder. Fiziksel yöntemler, buharlaştırma, bir etki işlemiyle gaz halinde çökeltmenin yapıldığı vakum buharlaştırma ve püskürtme yöntemlerini içermektedir. Kimyasal yöntemler ise, bileşenlerin taban malzemenin yüzeyinde veya çevresinde kimyasal bir reaksiyon oluşturduğu yöntemlerdir (Yıldırım, 2010).

İnce film üretiminde kullanılan kimyasal yöntemler kendi içinde, çözelti fazı ve gaz fazı olmak üzere ikiye ayrılır. Çözelti (sıvı) fazı kimyasal yöntemler Sol-gel, Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction (SILAR), elektrokimyasal kaplama (Electrochemical Deposition-ECD), Chemical Bath Deposition (CBD). Gaz fazı kimyasal yöntemler ise Lazer CVD, Chemical Vapor Deposition (CVD), metal organik kimyasal buhar biriktirme (Metalorganic Chemical Vapor Deposition-MOCVD) yöntemleridir (Yıldırım, 2010; Çorlu vd., 2016).

Bu tez çalışmasına konu olan  $In_2O_3$  ince filmlerin, bölümümüzde sahip olduğumuz imkânlar dâhilinde SILAR yöntemiyle büyütülmesine karar verilmiştir. Büyütme işlemi oda sıcaklığında ve kullanılan çözeltilerin bulunduğu ortam basıncı altında gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemin tercih edilmesinin nedenleri ise filmlerin fazla zaman kaybı olmadan hızlı ve pratik şekilde üretilebilmesi, vakum gibi pahalı donanımlar gerektirmediğinden düşük maliyetli olması; film büyüme boyunca sıcaklık, film kalınlığı ve çözelti konsantrasyonu gibi parametrelerin kolaylıkla kontrol edilebilmesinin mümkün olmasıdır (Çorlu vd., 2016; Soltabayev vd., 2019).

#### 4.2.1.1. Ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu (Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR))

SILAR yöntemi, ilk defa 1985'de Ristov ve vd. tarafından bildirilen oldukça yeni bir yöntemdir. SILAR ismi Nicolau tarafından 1985 yılında atfedilmiş, Nicolau vd. (1988) ve meslektaşları tarafından CdS, ZnS ve CdZnS ile ilgili çalışmalarda tartışılmıştır. SILAR tekniği I-VI, II-VI, III-VI, V-VI, VIII-VI gibi ikili ve I-III-VI, II-II-VI, II-III-VI,

II-VI-VI ve II-V-VI gibi üçlü sülfürlü, oksitli ve muhtelif filmleri büyütme için kullanışlı bir tekniktir (Yıldırım, 2010).

SILAR ince film büyütme yöntemi taban malzeme ile çözelti ara yüzeyindeki bir dizi ardışık reaksiyonları içeren sulu çözelti yöntemidir. İnce filmin, taban malzemenin üzerine büyütülecek bileşik malzemenin her bir türünün iyonlarını içeren, cam beherler içerisindeki sulu çözeltilerin belli bir sıra ile batırılarak, taban malzeme üzerine çökmesi ile oluştuğu pratik bir yöntemdir.

SILAR pratik, düşük maliyetli ve geniş bir aralıkta çökeltme yapmak için elverişli bir yöntemdir. Reaksiyon oda sıcaklığındaki sıcaklıklarda ve çözeltileri kaplayan basınç altında gerçekleştirildiği için metal, yarıiletken, polyester ya da yalıtkan gibi çeşitli taban malzemeler kullanılabilir. Oda sıcaklığı civarındaki sıcaklıklarda gerçekleştiği için taban malzemede oksidasyon veya korozyon gibi durumlar meydana gelmez. SILAR tekniği ile iyi kalitede ince filmler elde etmek için karşıt iyonlarına, öncüllerin konsantrasyona, öncül çözeltilerin pH'sı ve adsorpsiyonu, reaksiyon ve durulama zamanı gibi hazırlama koşullarına dikkat etmek gerekir. (Yıldırım, 2010).

SILAR tekniği kolay ve pratik bir yöntem olmasının yanında birçok avantaja sahiptir;

- Filmi herhangi bir elementin herhangi bir oranında katkılama için sadece onu katyonik veya anyonik çözeltinin bazı formlarına katmanın yeterli olması ve bunun kolayca yapılabilmesi,
- SILAR, ne yüksek kalitede hedef veya taban malzeme, ne de herhangi bir aşamasında vakum gerektirmediğinden diğer ince film büyütme yöntemlerine göre daha düşük maliyetli olup endüstriyel uygulamalarda kullanılması halinde büyük avantaj sağlaması,
- İnce film kalınlığının çökeltme döngü sayısı (SILAR tur sayısı) değiştirilerek rahatlıkla kontrol edilebilmesi,
- Oda sıcaklığı veya oda sıcaklığı civarındaki sıcaklıklarda yapılan işlemlerle daha sağlıklı malzemeler üzerine ince filmlerin büyütülebilmesi,
- Yüksek enerjili yöntemlerden farklı olarak çökeltilecek materyal için zararlı olabilecek ısınmalara yol açmaması,
- Diğer yöntemlere göre daha pratik ve geniş alanda çökeltme yapmak için kullanışlı olması,

- Başlangıç malzemelerinin genellikle kolay elde edilebilir ve düşük maliyetli olması,
- Taban malzeme, yüzey profili ve boyutları ile ilgili neredeyse hiçbir sınırlamanın olmaması (Pathan vd., 2004; Yıldırım vd., 2012; Çorlu vd., 2016).

Ayrıca SILAR yöntemi, kimyasal bir yöntem olduğu için çok çeşitli taban malzemeler kullanılabilir. Böylece çözeltinin kolaylıkla ulaşabileceği herhangi bir çözünmez yüzeyin varlığı ince film üretimi için uygun bir taban malzeme olacaktır. Yine temel yapı malzemeleri atomlar yerine iyonlar olduğu için, hazırlık parametreleri kolaylıkla kontrol edilebilir, en iyi yönelim ve tanecik yapısı elde edilebilir (Pathan vd., 2004; Guzelidir vd., 2012).

## **4.2.2. Yapısal karakterizasyon yöntemleri**

### **4.2.2.1. X-ışını kırınımı yöntemi (XRD)**

X-ışınları 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Röntgen tarafından keşfedilmiştir. X-ışınları, atomların iç yörüngesindeki elektron geçişleriyle doğal ya da yapay olarak kapalı tüp içerisinde katottan salınan elektronların hızlandırılıp anottaki metalin bombardıman edilmesiyle oluşur. Bu yüksek enerjili elektronlar hedefteki metal içerisinde yüksek ivmeyle yavaşlamak zorunda kaldıklarından enerjilerini foton yayımlarlar. Bu olay zincirleme şekilde devam eder ve bu fotonlardan X-ışınları oluşur (Cömert, 2015).

Katıların kristal yapıları, onları oluşturan atom, atom grupları ve moleküllerin üç boyutlu uzayda belirli bir geometrik düzende sıralanarak bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. X-ışınları kırınımı (XRD) katı kristallerin kristal yapılarının incelenmesinde kullanılan en önemli yöntemlerden birisidir. Malzemenin küçük bir parçası XRD analiz için yeterli olabilmektedir. XRD analizi ile elde edilen desenler malzemenin karakteristik bir özelliğini verir ve her insan parmak izinin farklı olması gibi her malzeme için farklı bir kırınım deseni elde edilir.

Bu yöntemin ince film analizi için uygun olması, temelde X-ışınlarının dalga boylarının yoğunlaştırılmış maddedeki atomik mesafeler ölçüsünde olması ve saçılım tekniklerinin malzemeye zarar vermemesidir. Katı malzemelerin incelenmesinde kullanılan X-ışınlarının dalga boyları, atomlar arası mesafelerle kıyaslanabilir büyüklükte olup yaklaşık olarak 0,5 Å ile 2,5 Å arasında değişmektedir. X-ışını kırınımı yöntemi ile

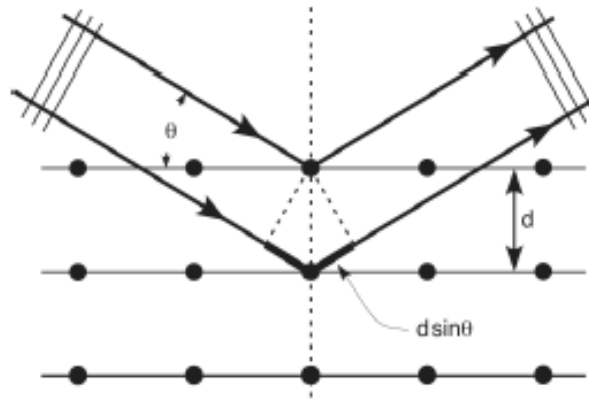
kristallerin yapısı, kristal yapının mükemmelliği, fazın saflığı, kristal doğrultuları ve kristal örgü sabitleri belirlenebilir.

Uygun şartlar altında XRD ile kristal yapıları analizi yapılırken X-ışınları, kristal içerisinde kırınıma uğrar. Kırınıma uğrayan ışınların doğrultusu; kristalin birim hücrenin şekli ve boyutları hakkında bilgi verirken bu ışınların şiddeti birim hücredeki atomların konumları hakkında bilgi vermektedir (Yıldırım, 2010).

Bir kristalde kırınım olayının açıklanması W.L. Bragg tarafından yapılmıştır. Şekil 4.3'te X-ışınları kristal yapı üzerine düşürüldüğünde, ışınlar katı yüzeyinden küçük geliş açılarıyla tam yansımaya uğrar. Bu sayede ışınlar kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Kristal yapıdaki bu saçılımlar kırınım olarak adlandırılır ve kırınım çok sayıda atomu içeren saçılmalardan meydana gelir. X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı Bragg Kanunu ile açıklanır. Bragg kanunu Eş. 4.1 ile formüle edilir.

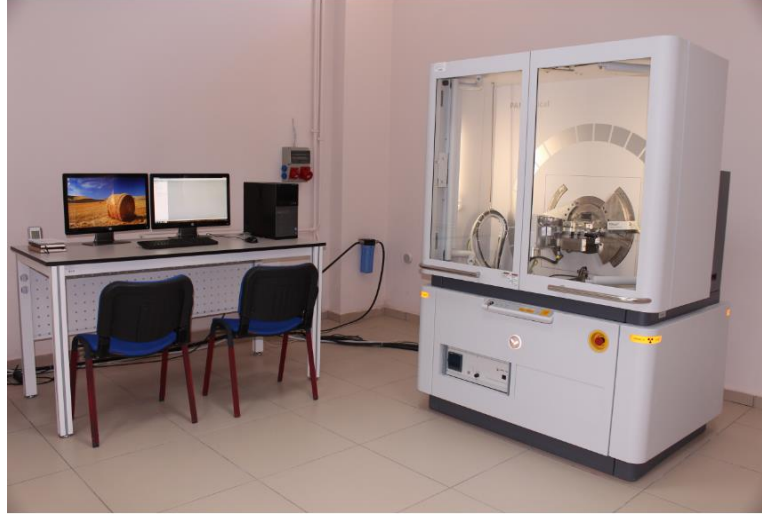
$$n\lambda=2d\sin\theta \quad (4.1)$$

Eş. 4.1'de  $n$  bir tam sayı,  $\lambda$  dalga boyu,  $d$  atomlar arası mesafe,  $\theta$  ise kırınım açısıdır.



**Şekil 4.3.** Kristal düzlemlerinden X-ışınlarının saçılması (Cömert, 2015, s.22)

Bu tez çalışmasında üretilen ince filmlerin XRD analizleri Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Temel Bilimler Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarında bulunan Şekil 4.4'te gösterilen Panalytical Empryean X-Ray Difraktometre cihazı ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$  dalgaboylu  $\text{CuK}\alpha$  ışını kullanan) kullanılarak yapıldı.



**Şekil 4.4.** XRD cihazının genel görünümü

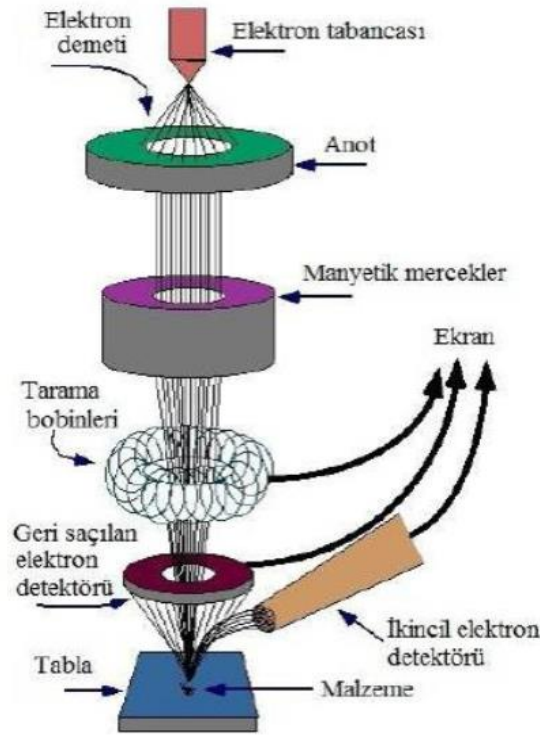
#### **4.2.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)**

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), numune analizinde ışık yerine odaklanmış bir elektron demeti ile numunelerin yüzeyini tarayarak numunelerin yüzey görüntülerinin elde edildiği bir elektron mikroskobudur. Nanoölçek boyutlarındaki malzemelerden daha çok bilgi elde edebilmek için SEM uzun yıllardır kullanılmakta ve böylece bu malzemelerin fiziksel yapıları tanımlanabilmektedir.

SEM ile incelenecek numunelerin iletken özellik göstermesi ve cihaz içindeki vakum işlemine dayanıklı olması gerekir. İletken olmayan numuneler özel teknikle kaplanarak iletken hale geldikten sonra incelenebilir. Ayrıca SEM’de vakum ortamı çok önemlidir. Eğer iyi bir vakum yoksa numune yüzeyinde pislikler birikecek ve bu tür pislikler elektron tabanca haznesinde birikip cihazın performansını etkileyecektir. Bu durum elektron demetinin numuneye ulaşmasının zorlaşması, numune safsızlığının etkilenmesi ve görüntüde belirsizliklerin oluşmasına neden olabilmektedir (Çelik, 2013).

Bir SEM cihazında numune üzerine hızlandırılmış elektron demeti göndermeyi sağlayan bir elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı bir anot plakası, ince elektron demetleri elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif mercek bulunur. Ayrıca bu merceklere bağlı çeşitli çapta aparatlar ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri bulunur. Bu mercek sistemleri, elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte ve numune üzerine odaklamaktadır (Söyleyici, 2011).

Şekil 4.5'te bir SEM cihazının şematik yapısı gösterilmiştir. Cihaz içerisinde bulunan elektron tabancasının V- şeklindeki tungsten filamanı vakum içerisinde yaklaşık 2800 °C'lik sıcaklığa kadar ısıtılır. Termoyonik olayla tungstenden elektronlar salınır. Bu elektronlar ~ 30 kV'luk negatif bir potansiyel yardımıyla filamandan itilirler. Daha sonra havası boşaltılmış tüp içerisinden geçerek tüpün etrafına yerleştirilmiş olan elektromanyetik mercekler (2 veya 3 tane) ile numune üzerine odaklanırlar. Şekil 4.5'te görülen tarayıcı bobinler ise odaklanmış elektron demetinin numuneyi bir baştan bir başa taramasını sağlarlar. Numuneden yayınlanan elektronlar detektörler tarafından toplanarak, gelen demet ile eş zamanlı olarak taranan, katot ışınları tüpü üzerinde görüntü oluşturmaya başlar. Görüntü kontrastı, elektronik kontrol düğmelerinin ayarlanması ile geniş ölçüde değiştirilebilir.



**Şekil 4.5.** Taramalı elektron mikroskopunun şematik yapısı (Çorlu, 2017, s.31)

Herhangi bir numune üzerinde elementel kompozisyonu tanımlamak için Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDAX) kullanılır. EDAX genel olarak SEM cihazında kullanılan bir teknik olup numune üzerine taramalı elektron demeti gönderilerek analiz işlemi yapılır.

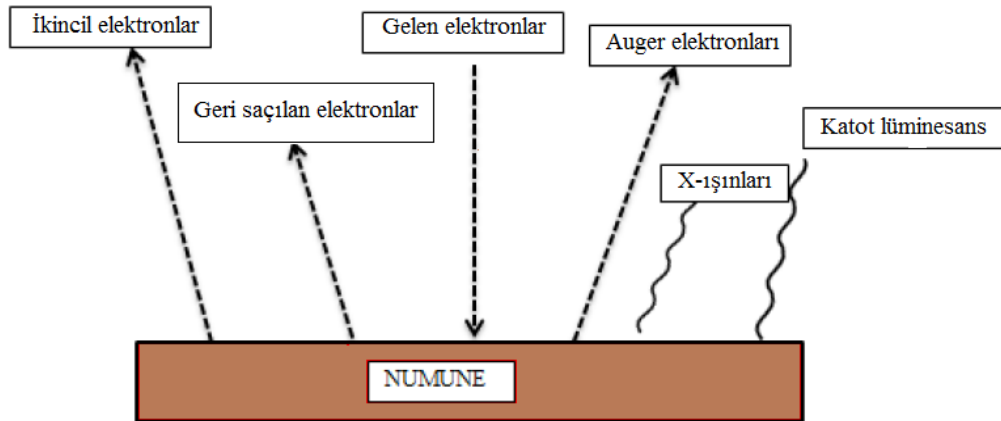
Bu tez çalışması oda sıcaklığında, Şekil 4.6’da fotoğrafı görülen Quanta FEG 450 SEM cihazı kullanılarak üretilen numunelerin SEM ve EDAX ölçümleri Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Temel Bilimler Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

#### 4.2.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntünün elde edilmesi

SEM’de numune ile numune üzerine gönderilen elektronların etkileşmesi (esnek ya da esnek olmayan çarpışmalar) sonucu elde edilen sinyallerin toplanması ile görüntü oluşumu sağlanmaktadır. Elektron ile numune etkileşmesi Şekil 4.7’de gösterilmektedir.



Şekil 4.7. SEM'de elektron ile numune etkileşmesi

Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi vererek Auger Spektroskopisinin çalışma



prensibini oluşturur. Yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan ya da enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanır. Yüzeyde toplanan bu elektronlar ise ikincil elektron (second electron) olarak adlandırılır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilirler. Bu ikincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinliğinden geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır. (Yıldırım, 2010)

Geri saçılan elektronlar ise gelen elektronlar ile numunedeki atomların çekirdekleri ile arasındaki elastik (enerji transferi olmayan) çarpışmalar sonucu oluşur (Rutherford saçınımı). Numunedeki atomların atom numarası ne kadar büyük olursa o kadar çok geri saçılan elektron oluşur. Elastik çarpışmada, gelen elektronların enerji kaybı çok küçük ( $<1\text{eV}$ ) olup geri saçılan elektronlar ile elde edilen görüntüler, incelenen numunedeki atomların atom numaraları hakkında bilgi verir.

Atom numarası küçük olan elementler daha az sayıda elastik elektron yansıtır ve düşük parlaklık elde edilir. Atom numarası büyüdükçe elastik bir şekilde yansıtılan elektronların sayısı artar ve yüksek parlaklık oluşur. Atom numarasına bağlı olan bu durum SEM fotoğrafında bir kontrast meydana getirecektir.

Hem ikincil detektörden toplanan hem de geri saçılma detektörü ile toplanan elektronlar voltaja çevrilir ve bu voltaj yükseltilir. Yükseltile voltaj bir CRT ekranına uygulanarak ekranda saçılmaya göre değişen şiddette bir nokta elde edilir. Bu şekilde numunenin taranması ile elde edilen binlerce farklı şiddetteki nokta bize numunenin topografyası hakkında bilgi vermektedir. Auger elektronları yüzeydeki atomik kompozisyon hakkında bilgi verirken X-ışınları numunenin tüm hacmindeki atomik kompozisyon hakkında bilgi verir.

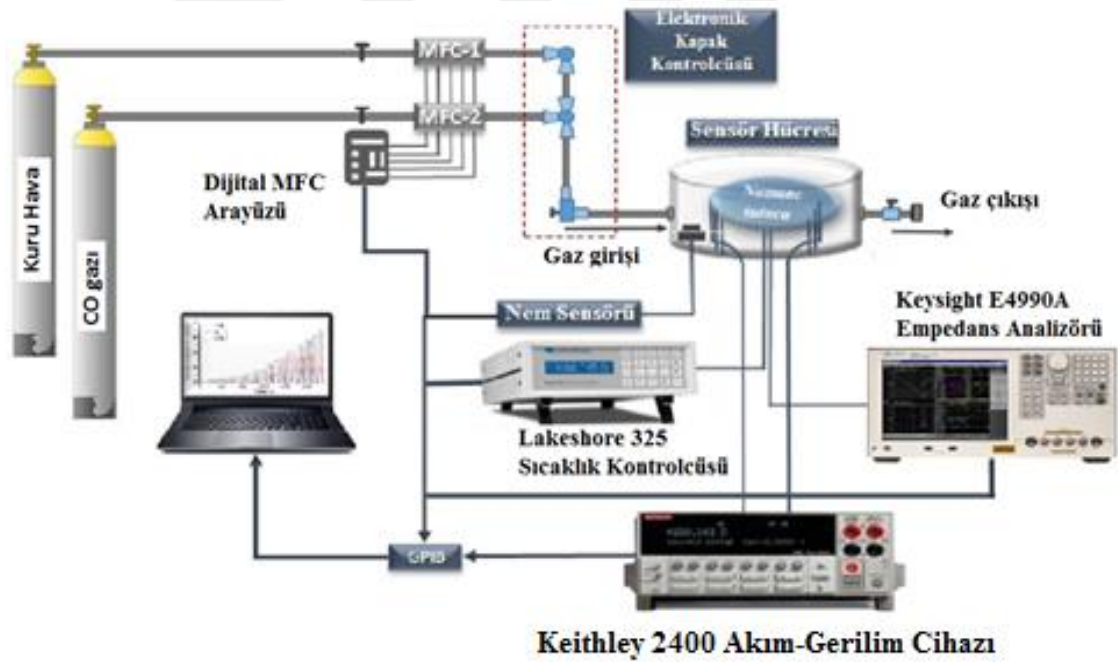
#### **4.2.3. Elektriksel karakterizasyon yöntemleri**

Bu tez çalışmasına konu olan  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince filmler, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarında SILAR yöntemi kullanılarak büyütülmüştür. Büyütülen ince filmlerin elektriksel karakterizasyonu için sıcaklığa bağlı direnç değişimi ölçümleri ve gaz ölçümleri, Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü Gaz Sensörleri Ölçüm Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

#### 4.2.3.1. Gaz ölçümü

Gaz algılama ölçüm sisteminin temel amacı numune ile hedef gazın etkileşimi sonucunda numune direncindeki değişimin ölçülmesidir. Gaz konsantrasyonları bilgisayar kontrolü ile istenildiği zaman ve periyotlarda akış kontrolcülerini ile kontrol edilerek gaz ölçüm hücresine gönderilmektedir. Akım - voltaj ölçüm sistemiyle zamana bağlı akım değişimleri anlık olarak ölçülebilmekte ve bilgisayar ekranında görüntülenebilmektedir.

Gaz algılama ölçüm sisteminin blok diyagramı Şekil 4.8’de verilmiştir. Bu ölçüm sistemi Keithley 2400 akım-gerilim cihazı, LakeShore 325 sıcaklık kontrol cihazı, nem kontrolcüsü, gaz ölçümleri için vakumlanabilir bir sensör hücresi, MKS akış kontrolcülerini (MFC), Keysight E4990A empedans ölçüm cihazı, yüksek saflıkta kuru hava, CO gazı, vakum pompası, tüm sistemi kontrol eden bir bilgisayar ve yazılımından oluşmaktadır. Bilgisayar kontrolü ile ölçüm sonuçları ekrandan takip edilir ve kayıt altına alınır.



Şekil 4.8. Gaz ölçüm sisteminin blok diyagramı

Gaz ölçüm sistemindeki sensör hücresi; hedef gazın giriş ve çıkışını sağlayan gaz giriş çıkış vanaları, numune tutucu ve sensörün Keithley 2400 cihazı ile Keysight E4990A empedans cihazına bağlanabilmesi için BNC konnektörlerden oluşmaktadır. Yine sensör hücresinde sensör sıcaklığını tespit edebilmek için yarıiletken sensör bağlantı uçları, malzemenin gerektiğinde ısıtılabilmesi için Lakeshore 325 sıcaklık kontrolcüsüne ait

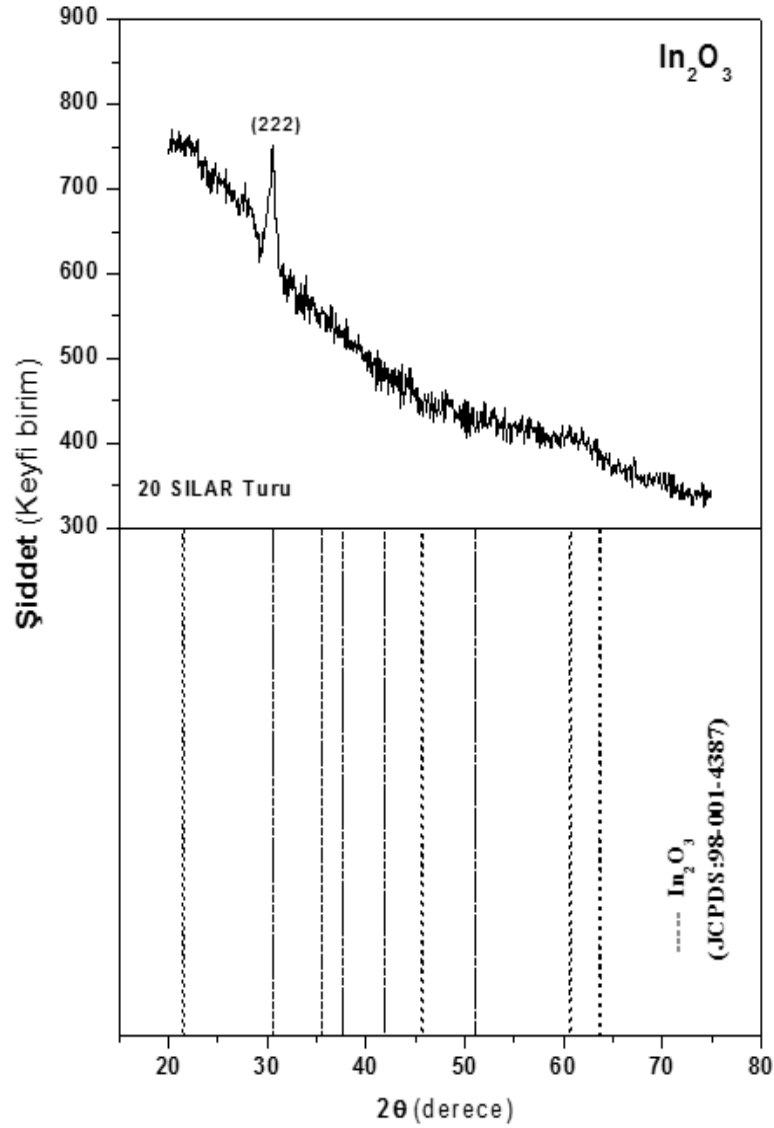
bağlantı uçları da yer almaktadır. Ölçüm hücresine yerleştirilen sensörün sıcaklığı Lakeshore 325 sıcaklık kontrol cihazıyla kontrol edilir. Hücre içerisindeki sensörlerin nem oranı Labview tabanlı bilgisayar programı ile kontrol edilmekte ve %25 - %100 nem arasındaki değerlerde gaz algılama ölçümleri yapılabilmektedir. Gaz algılama ölçümleri Keithley 2400 akım-gerilim cihazı kullanılarak gerçekleştirilir. Sensör yüzeyine gaz akışı ise yüksek hassasiyete sahip gaz akış kontrolcülerini (MFC) ile gerçekleştirir ve hücreye giren gazdaki akış hızınının (0-500 sccm) ayarlanmasını sağlar. Ölçüm sırasında elde edilen veriler anlık olarak GPIB veri kablosu ile sistem bilgisayarına aktarılır.

Büyütülen ince film sensörler, sensör hücresine yerleştirilir. Lakeshore 325 sıcaklık kontrolcüsü ile hücreye yerleştirilen ince film sensörler belirlenen sabit sıcaklık ortamında tutulur. Sensör yüzeyine gaz akışı, (MKS) gaz basınç ve MKS akış kontrolcülerini (MFC) kullanılarak sağlanır. Gaz akış kontrolcüsünün birinden kuru hava diğerinden etkisi incelenecek gaz geçmektedir. Bu akış kontrolcülerini yardımıyla istenilen hedef gaz konsantrasyonları ayarlanır ve sıcaklığa bağlı olarak gaz duyarlılık direnç ölçümleri gerçekleştirilir. Hücre içerisine giren gaz miktarı milyonda bir (ppm) cinsinden istenilen düzeyde ve yüksek hassasiyette olmak üzere zamana bağlı olarak istenilen zaman aralıklarında açılıp kapanmakta bu esnada ise Keithley 2400 akım-gerilim cihazı ile akım gerilim sistemi ölçülebilmektedir. Yazılım program sayesinde bu ölçümlerin akım-zaman grafikleri bilgisayar ekranına anlık aktarılmaktadır.

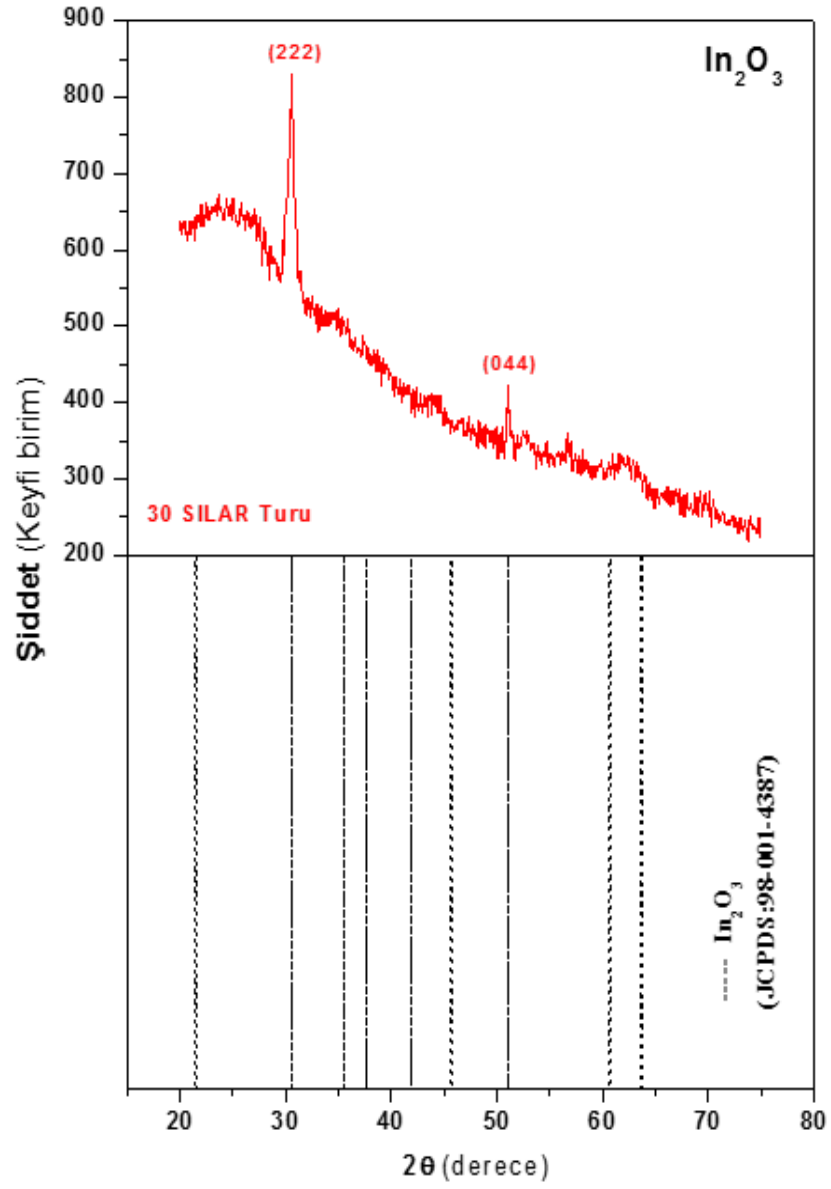
## 5. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 5.1. XRD Analizi Sonuçları

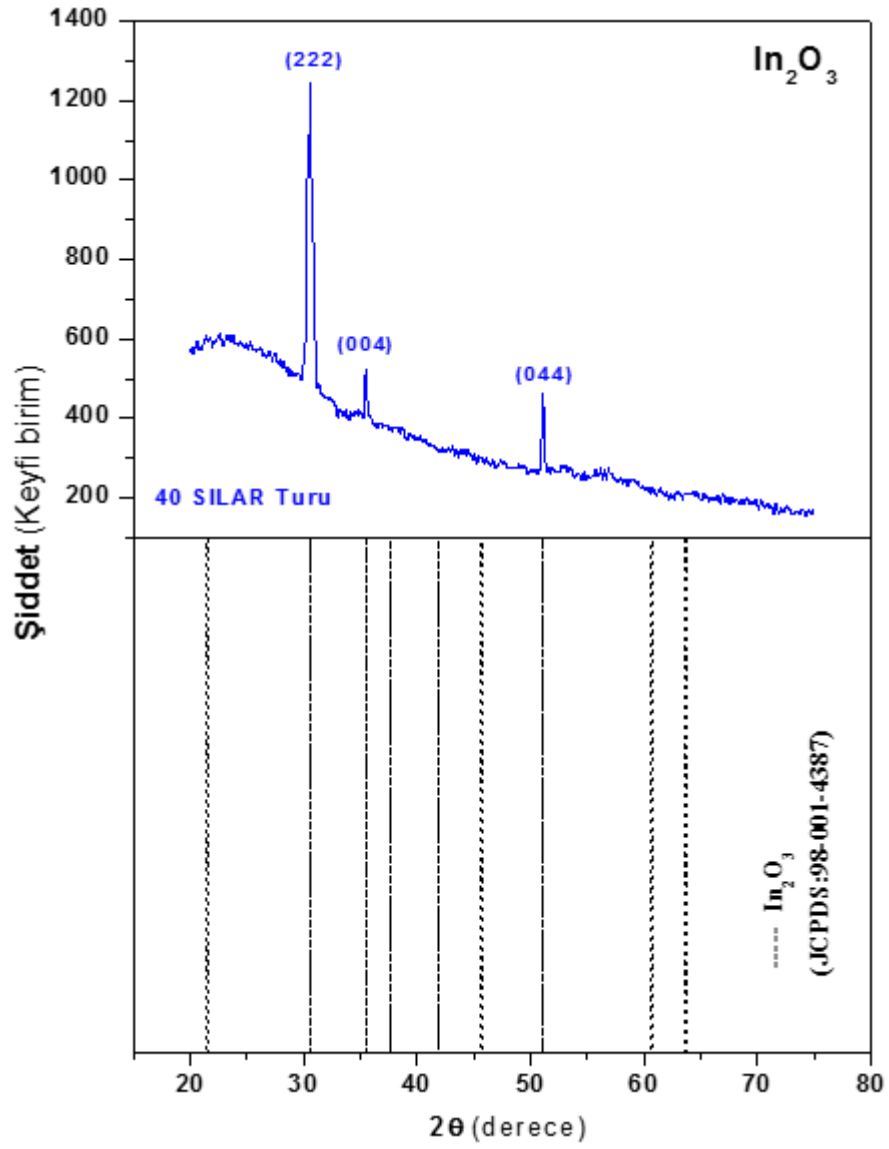
SILAR yöntemiyle büyütülen  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince filmlerinin yapısal özelliklerini incelemek amacıyla filmlerin XRD desenleri Panalytical Empryan X-ray Difraktometre cihazı ( $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$  dalgaboylu Cu-K $\alpha$  ışını kullanan) kullanılarak  $2\theta=20-80^\circ$  aralığında  $0,1^\circ$  lik adımlarla alındı. Bu desenler yardımı ile filmlerin yapısal özellikleri analiz edildi. SILAR yöntemiyle cam taban malzeme üzerine büyütülen 20, 30, 40 ve 50 SILAR turuna sahip  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince filmlerin XRD desenleri sırasıyla Şekil 5.1, Şekil 5.2, Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'te verilmiştir.



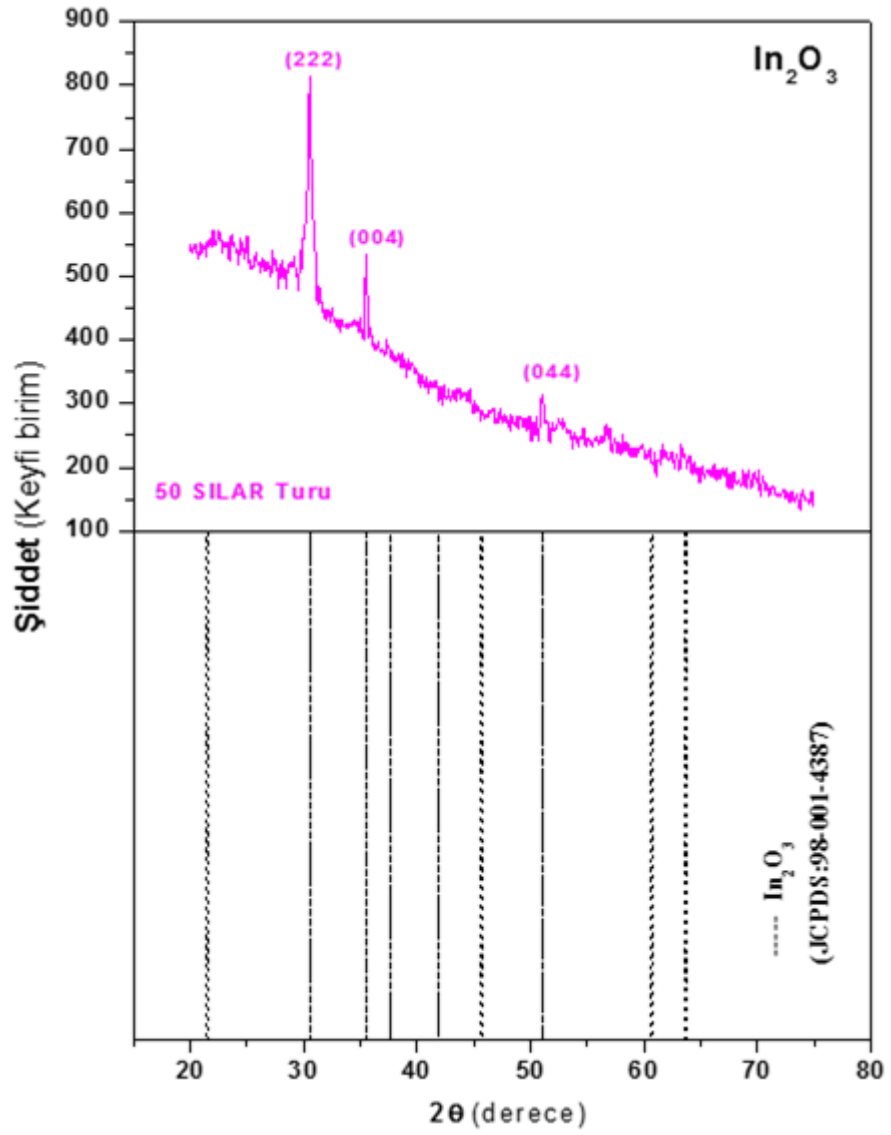
Şekil 5.1. 20 SILAR turuna sahip  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince filminin X-ışını kırınım deseni



Şekil 5.2. 30 SILAR turuna sahip In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filminin X-ışını kırınım deseni



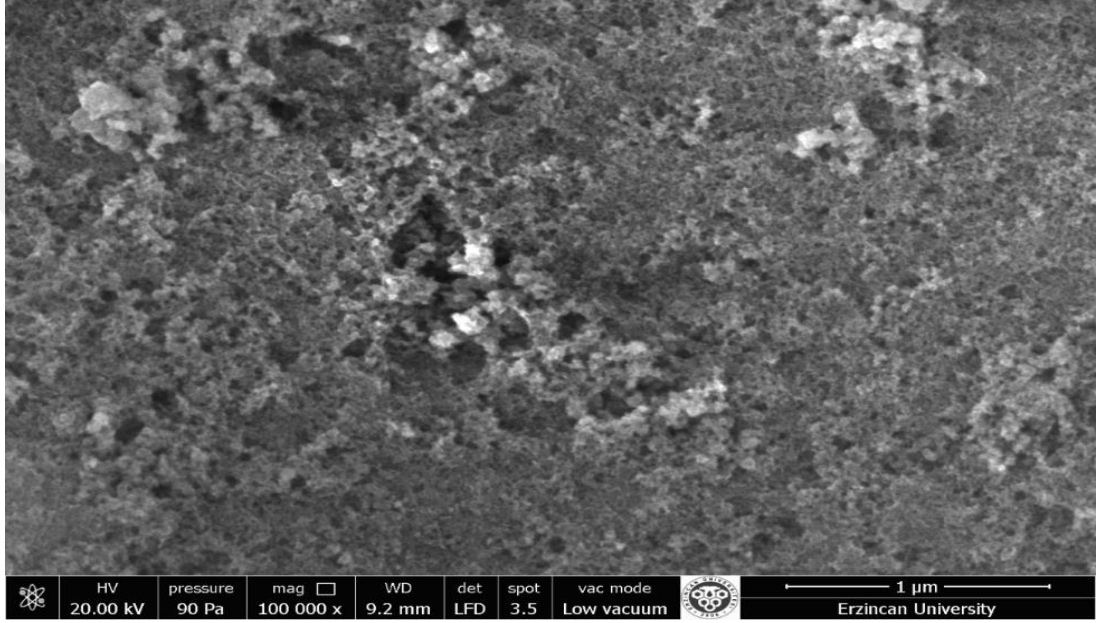
Şekil 5.3. 40 SILAR turuna sahip In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filminin X-ışını kırınım deseni



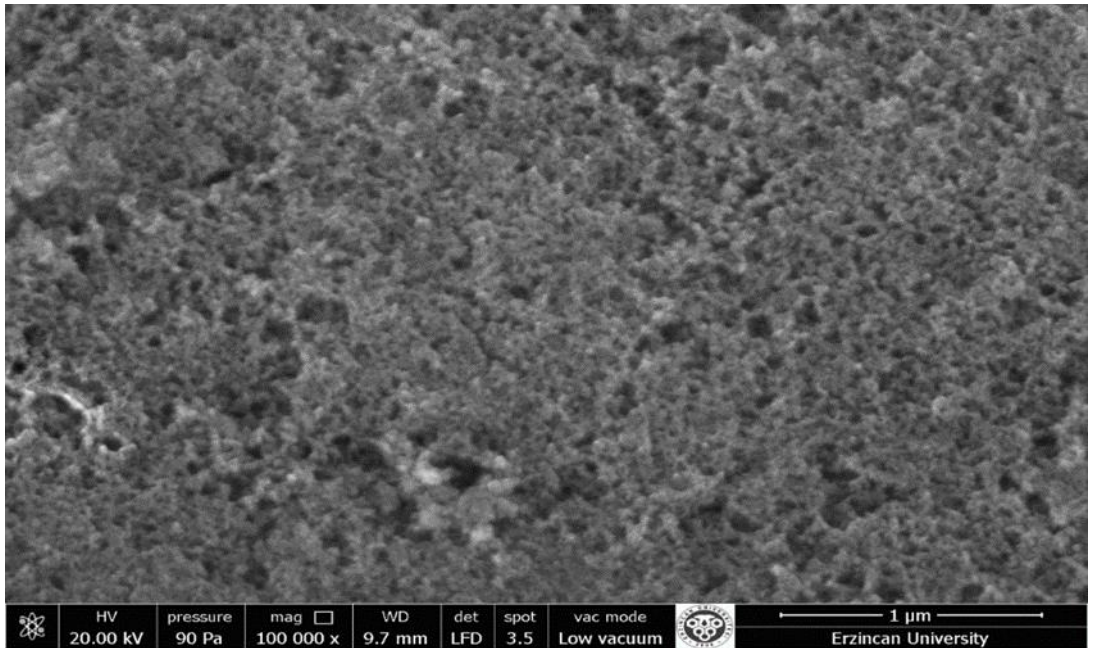
Şekil 5.4. 50 SILAR turuna sahip In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filminin X-ışını kırınım deseni

## 5.2. SEM Analizi Sonuçları

SILAR yöntemiyle büyütülen  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince filminin yüzey özelliklerini incelemek amacıyla filmlerin SEM görüntüleri FEI Quanta 450 FEG model Environmental Scanning Electron Microscope (FESEM) cihazı kullanılarak yapıldı. 20, 30, 40 ve 50 SILAR turuna sahip  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince filmler için SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.5, Şekil 5.6, Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'de verilmiştir.

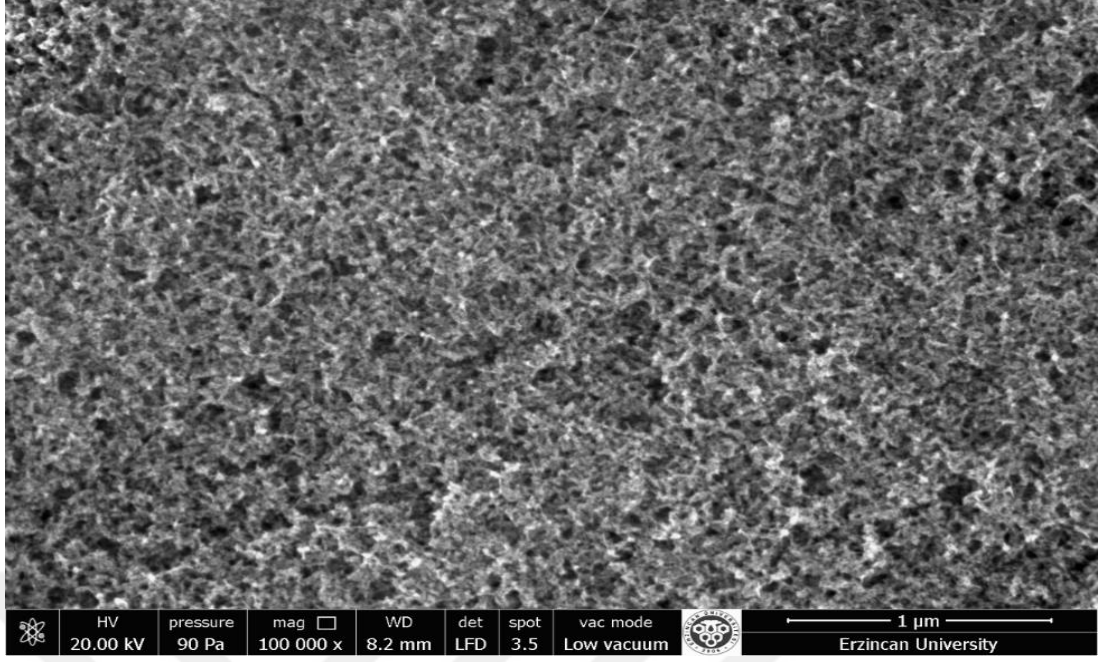


Şekil 5.5. 20 SILAR turuna ait  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince filminin SEM görüntüsü

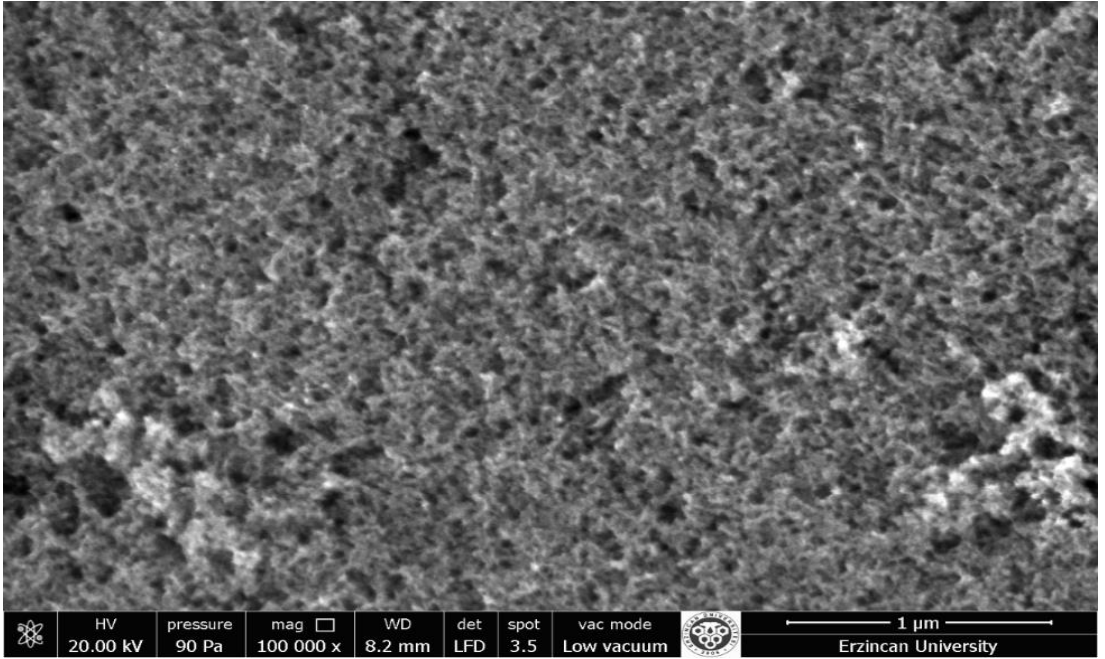


Şekil 5.6. 30 SILAR turuna ait  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince filminin SEM görüntüsü





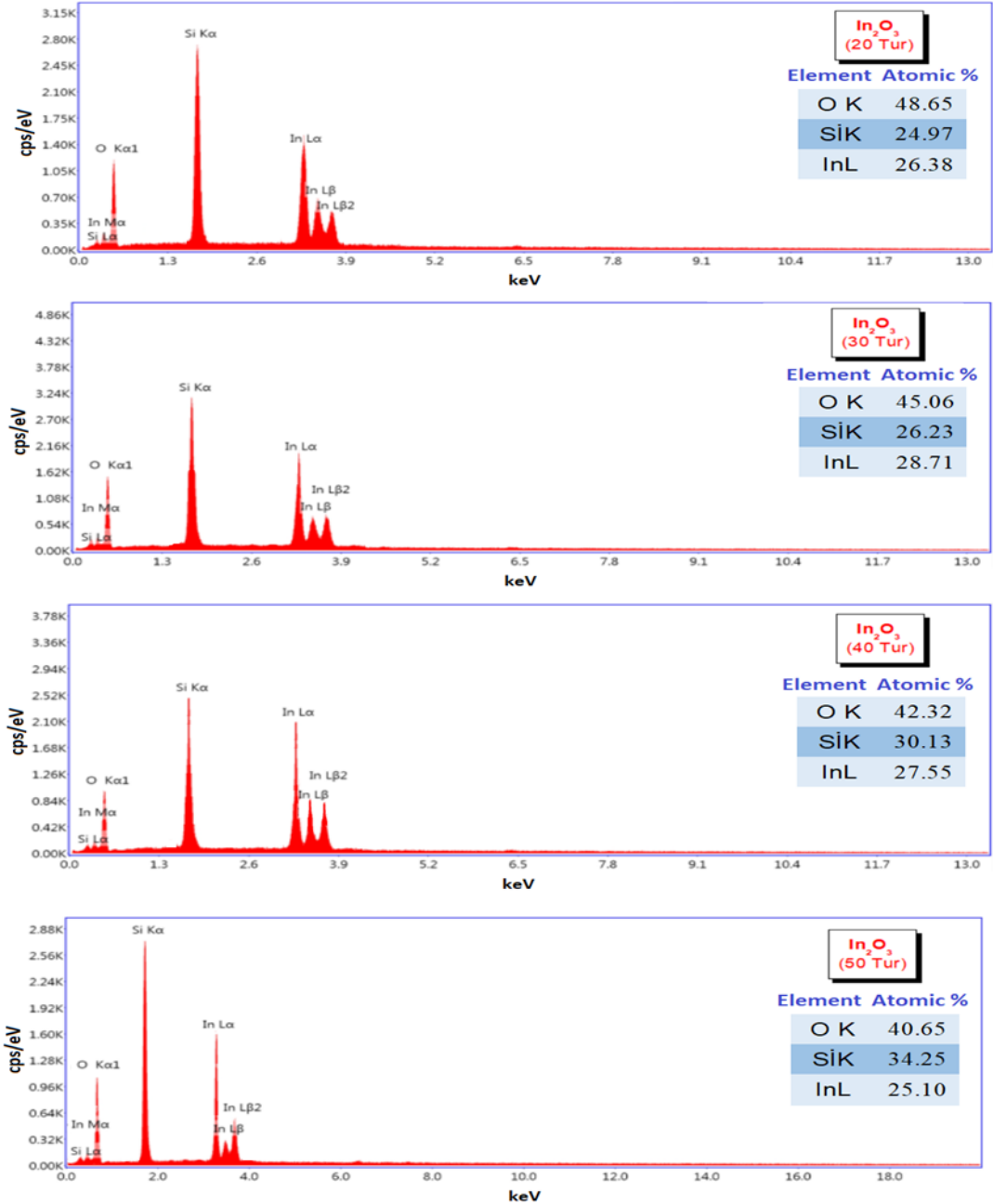
Şekil 5.7. 40 SILAR turuna ait In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filminin SEM görüntüsü



Şekil 5.8. 50 SILAR turuna ait In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filminin SEM görüntüsü

### 5.3. EDAX Analizi Sonuçları

SILAR yöntemiyle büyütülen  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince filmlerinin kimyasal bileşen analizleri için filmlerin Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDAX) ölçüleri alındı. 20, 30, 40 ve 50 SILAR turuna ait  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince filmlerin EDAX analizleri Şekil 5.9’da verilmiştir.



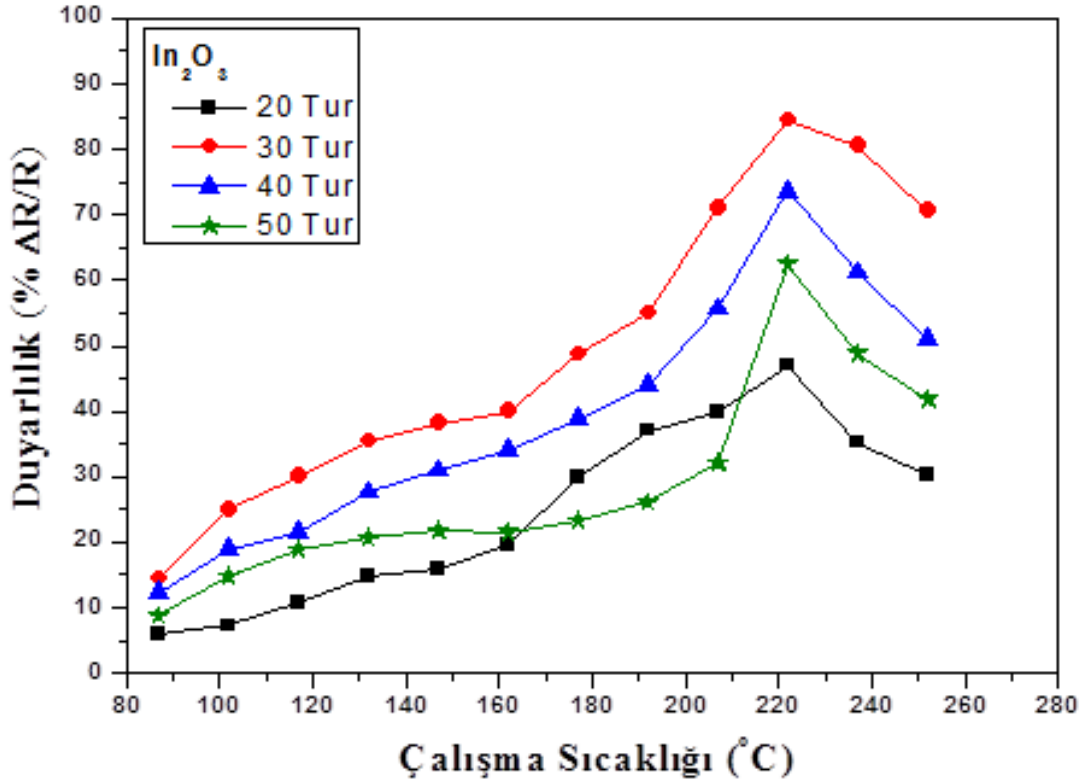
Şekil 5.9. 20, 30, 40 ve 50 SILAR turlarına ait  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince filmlerin EDAX analizleri

#### 5.4. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> İnce Film Gaz Sensörlerinin CO Gazı Algılama Sonuçları

Üretilen tüm In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince film sensörlerin gaz algılama ölçümleri %25 nem değerinde gerçekleştirildi.

##### 5.4.1. Sıcaklığa bağlı yapılan gaz algılama sonuçları

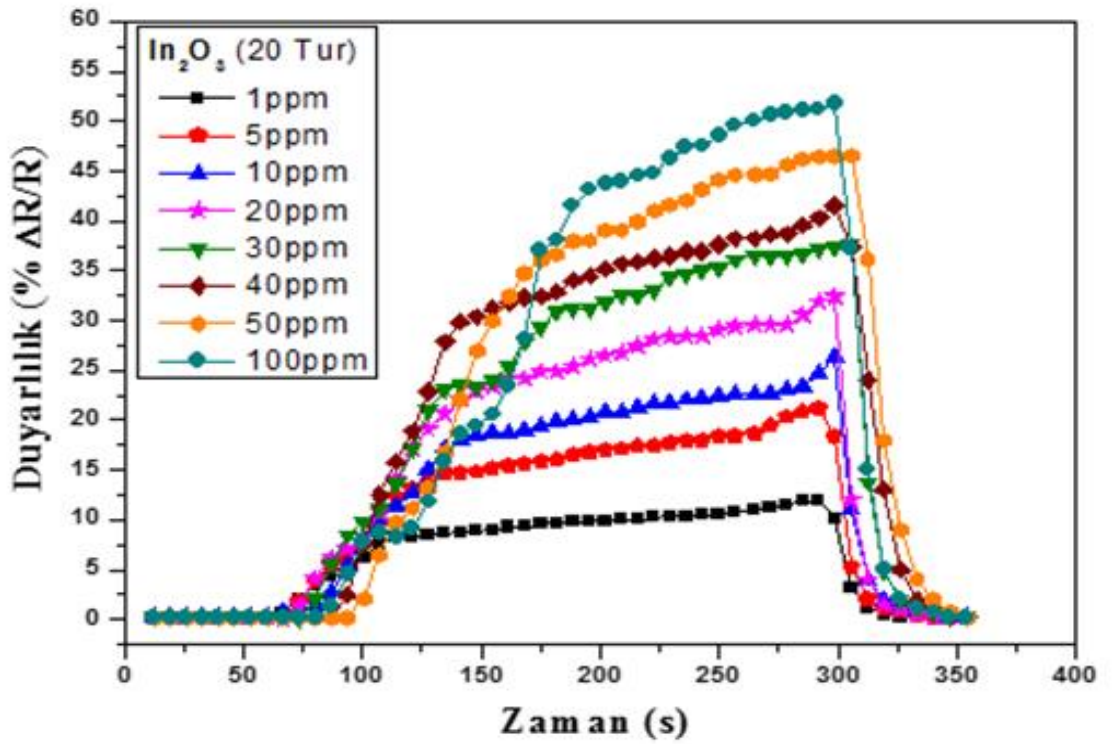
Üretilen ince film sensörlerin gaz algılama özelliklerinin incelenebilmesi için ilk olarak optimum çalışma sıcaklığının tespit edilmesi gerekir. Optimum çalışma sıcaklığını belirleyebilmek için In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince film sensörlerin statik gaz ölçümleri sabit 50 ppm CO gaz konsantrasyonunda oda sıcaklığı ile 252 °C sıcaklık aralığında yapıldı. Şekil 5.10'da In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince film sensörlerin statik gaz ölçümleri verilmiştir. Şekil 5.10'da görüldüğü gibi ince film sensörlerin 87 °C'den itibaren 50 ppm CO gazına karşı duyarlılık gösterdikleri belirlendi. Tüm ince film sensörlerin optimum çalışma sıcaklığı 222 °C olarak tespit edildi.



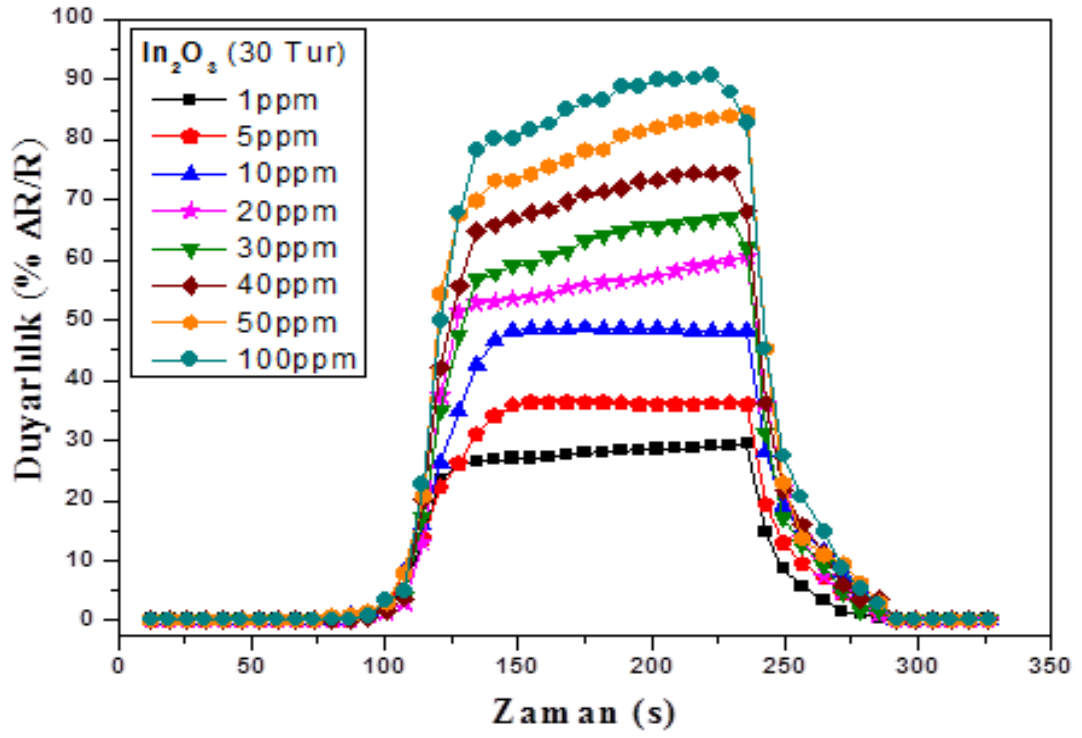
Şekil 5.10. 20, 30, 40 ve 50 SILAR turlarına ait In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince film sensörlerin 50 ppm CO gazı konsantrasyonundan elde edilen duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği

#### 5.4.2. Konsantrasyona bağlı yapılan gaz algılama sonuçları

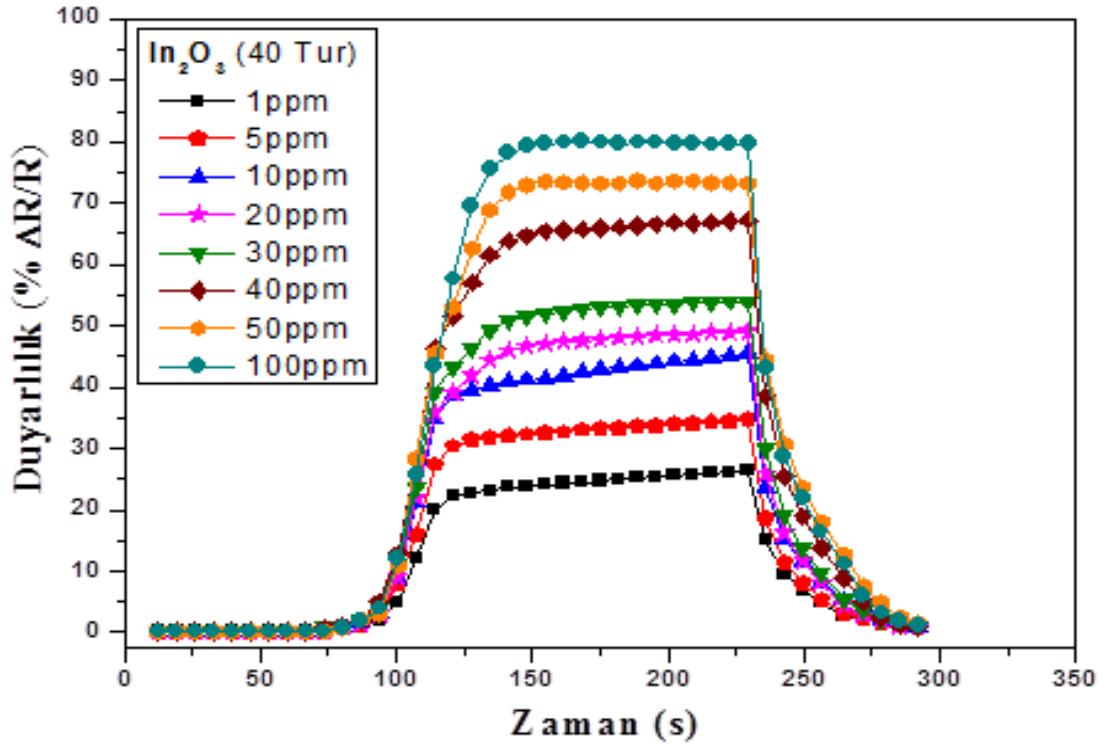
Sıcaklığa bağlı gaz algılama ölçümleri yapılarak optimum çalışma sıcaklığı 222 °C olarak tespit edildi. Optimum çalışma sıcaklığının tespit edilmesinin ardından  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince film sensörlerinin dinamik gaz ölçümleri 222 °C çalışma sıcaklığında 1 ppm ile 100 ppm aralığında değişen CO gaz konsantrasyonunda yapıldı. 20, 30, 40 ve 50 SILAR turlarına ait  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince film sensörleri için dinamik gaz ölçümleri Şekil 5.11, Şekil 5.12, Şekil 5.13 ve Şekil 5.14'te verilmiştir.



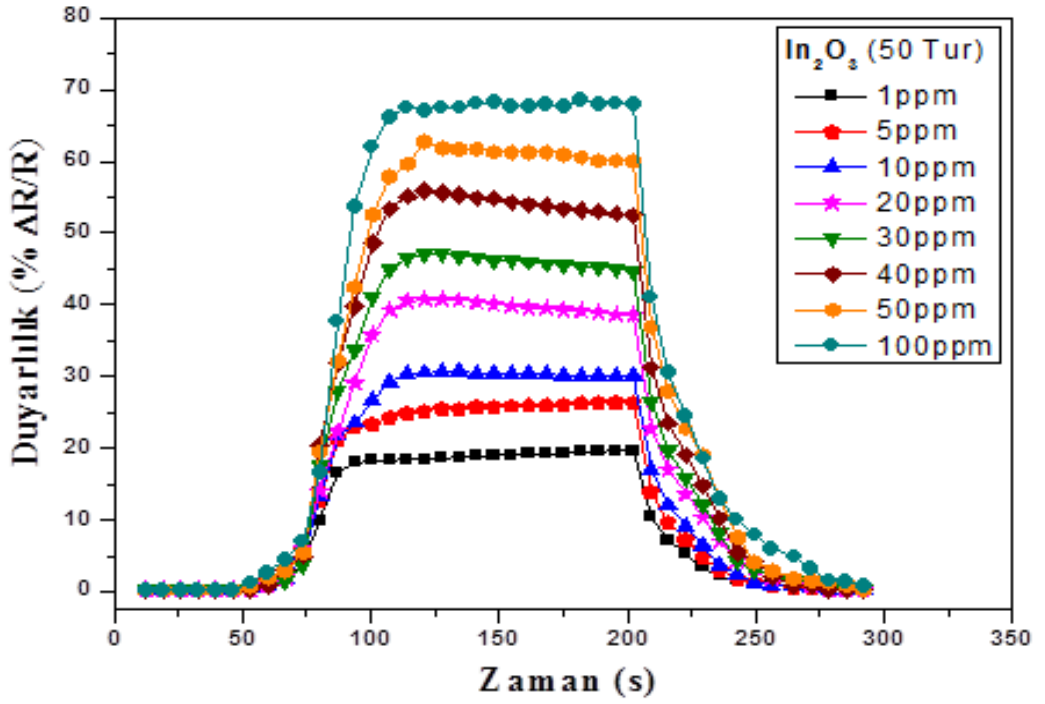
Şekil 5.11. 20 SILAR turuna ait  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince film sensörün 222 °C çalışma sıcaklığında 1 ppm ile 100 ppm aralığında CO gazına karşı elde edilen duyarlılık-zaman grafiği



Şekil 5.12. 30 SILAR turuna ait  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince film sensörün 222 °C çalışma sıcaklığında 1 ppm ile 100 ppm aralığında CO gazına karşı elde edilen duyarlılık-zaman grafiği

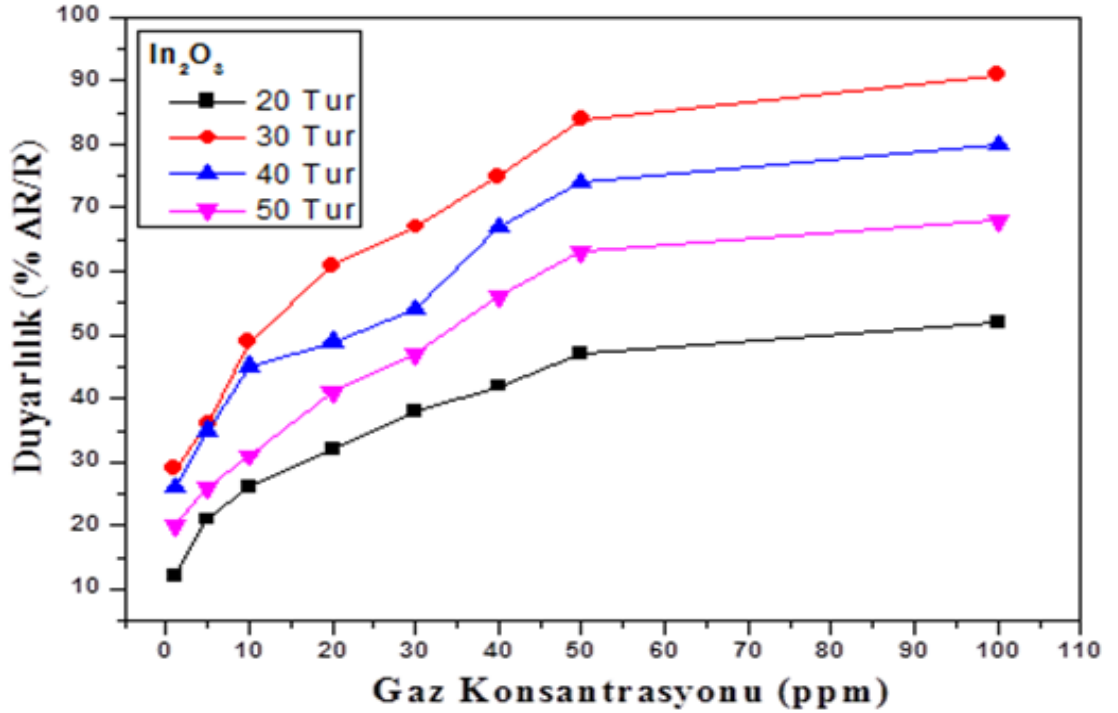


Şekil 5.13. 40 SILAR turuna ait  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince film sensörün 222 °C çalışma sıcaklığında 1 ppm ile 100 ppm aralığında CO gazına karşı elde edilen duyarlılık-zaman grafiği



Şekil 5.14. 50 SILAR turuna ait  $In_2O_3$  ince film sensörün  $222\text{ }^\circ\text{C}$  çalışma sıcaklığında 1 ppm ile 100 ppm aralığında CO gazına karşı elde edilen duyarlılık-zaman grafiği

Şekil 5.15'te 20, 30, 40 ve 50 SILAR turlarına ait  $In_2O_3$  ince film sensörlerin gaz konsantrasyonuna bağlı duyarlılık değerleri verilmiştir.

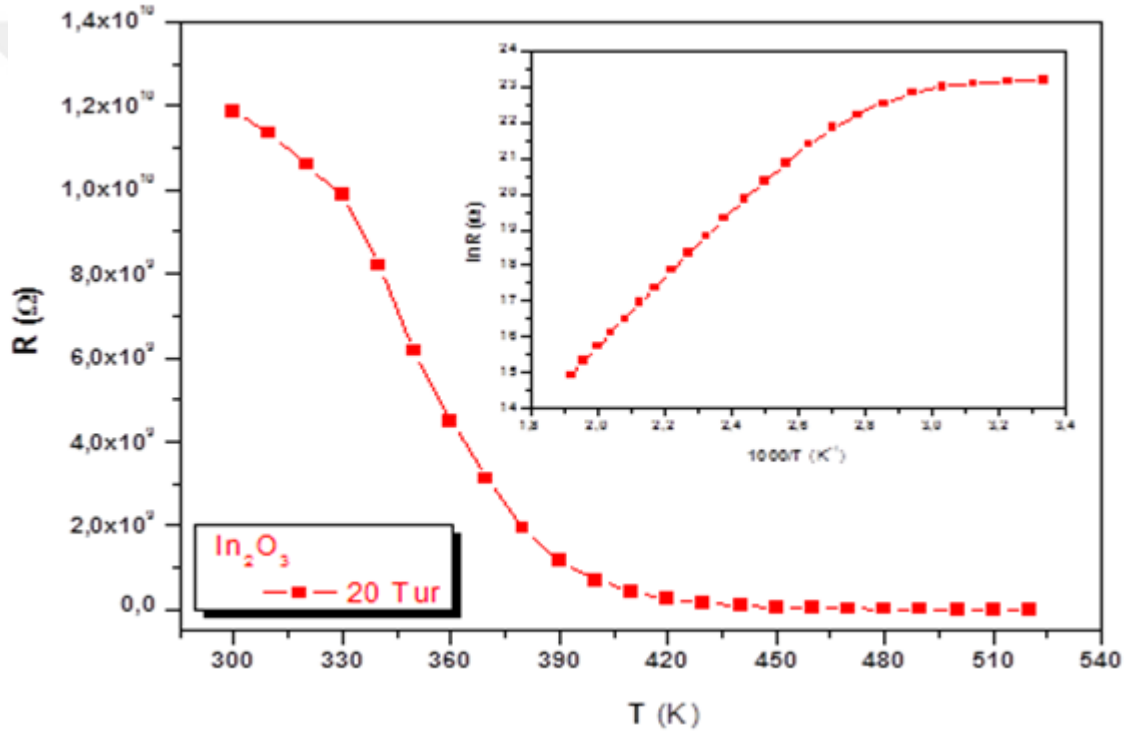


Şekil 5.15. 20, 30, 40 ve 50 SILAR turlarına ait  $In_2O_3$  ince film sensörlerin  $222\text{ }^\circ\text{C}$  çalışma sıcaklığında duyarlılık- gaz konsantrasyonu grafiği

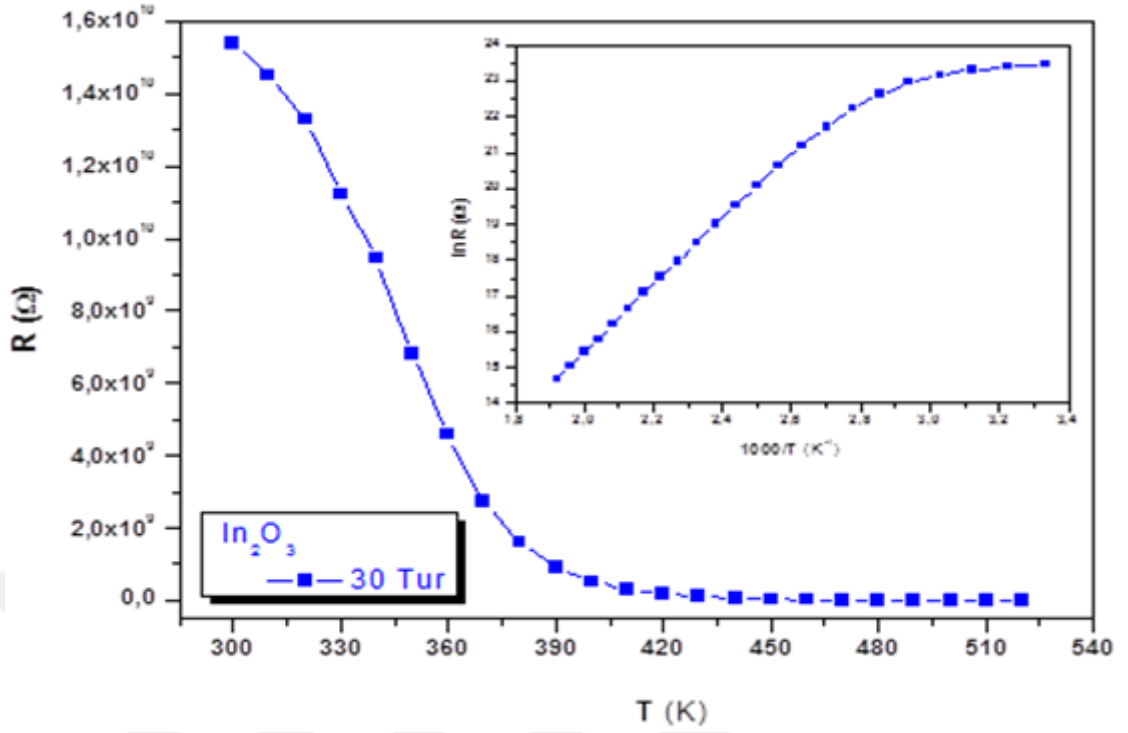
## 5.5. Sıcaklığa Bağlı Direnç Ölçümleri

SILAR yöntemiyle büyütülen  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince filmlerin direnç değerleri üzerinde sıcaklığın etkisini araştırmak için iki nokta uç yöntemi kullanılarak akım-voltaj (I-V) ölçüleri alınmıştır.

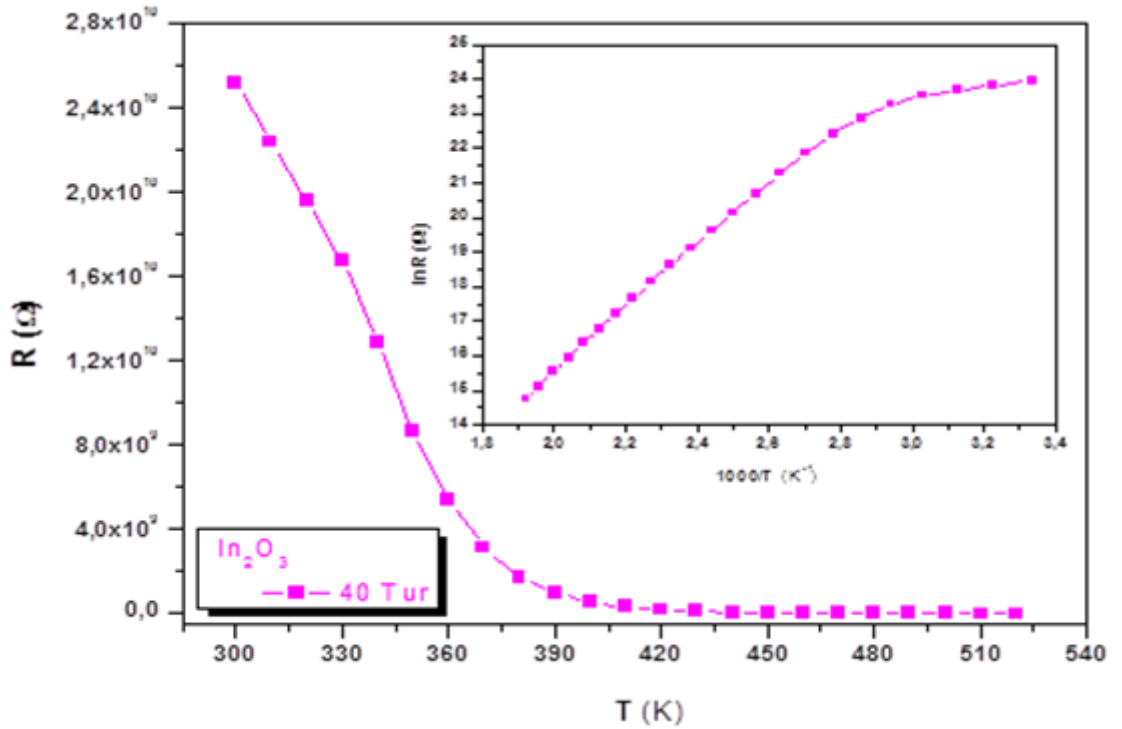
300 K'den başlayarak 520 K'e kadar 10 K sıcaklık aralıklarında ölçümler alınmıştır. Ölçülen akım-voltaj değerlerinden yararlanarak her sıcaklıkta 20, 30, 40 ve 50 SILAR turlarına ait  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince filmlerin sıcaklığa bağlı direnç değişim grafikleri Şekil 5.16, Şekil 5.17, Şekil 5.18 ve Şekil 5.19'da verilen şekilde elde edilmiştir.



Şekil 5.16. 20 SILAR turuna ait  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince filminin R-T ve  $\ln R - 1000/T$  grafikleri

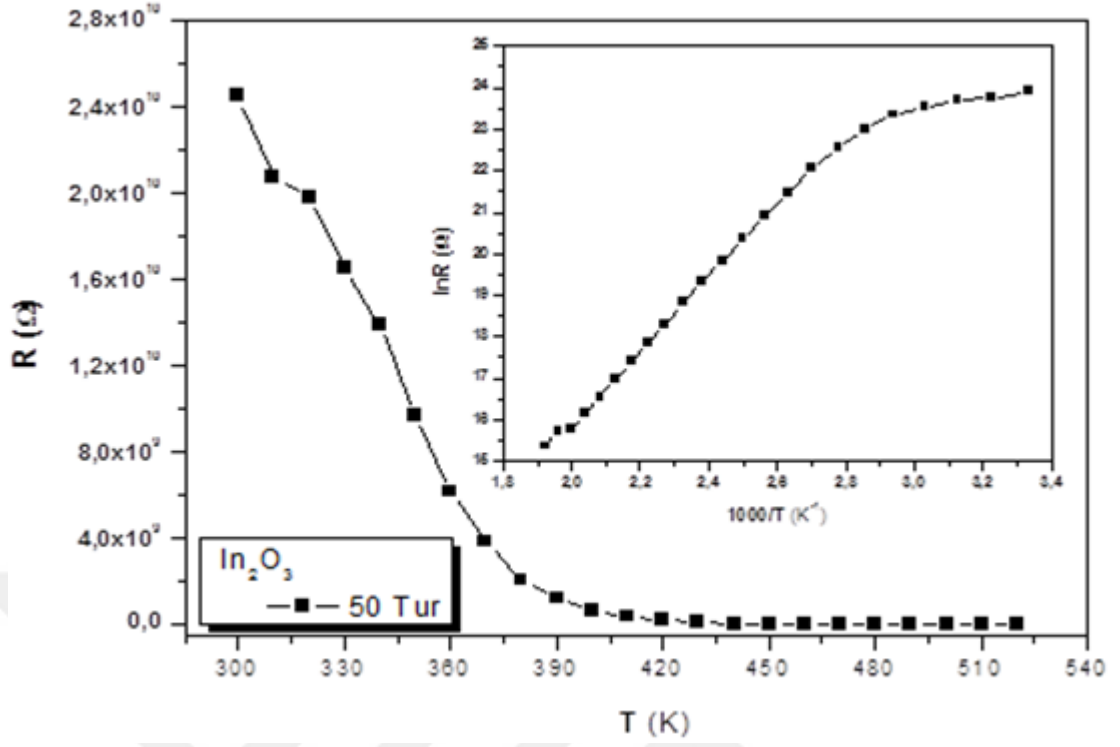


Şekil 5.17. 30 SILAR turuna ait  $In_2O_3$  ince filminin R-T ve  $\ln R- 1000/T$  grafikleri



Şekil 5.18. 40 SILAR turuna ait  $In_2O_3$  ince filminin R-T ve  $\ln R- 1000/T$  grafikleri





Şekil 5.19. 50 SILAR turuna ait  $In_2O_3$  ince filminin R-T ve  $\ln R$ -  $1000/T$  grafikleri

## 6. SONUÇLAR

Son yıllarda yüksek atmosfer kirliliği nedeniyle çevreye zararlı gazların ölçümü ve algılanmasında kullanılan etkili ve düşük maliyetli sistemler giderek daha çok önem arz etmektedir. Günümüzde bu zararlı gazların ölçümleri yaygın olarak gaz sensörleri tarafından yapılmaktadır. Gaz sensörleri düşük maliyet, yüksek duyarlılık, hızlı tepki ve direk elektronik ara yüzey gibi özellikleri nedeniyle çevresel ölçümler için umut verici aygıtlardır.

Gaz sensör sisteminde algılayıcı birim olarak metal oksitler yaygın olarak kullanılmaktadır. Metal oksitler içerisinde literatürde en çok araştırılan ve gaz sensörlerinin gelişmesinde kullanılan ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, NiO gibi nanoyapılı ince filmler örnek olarak verilebilir (Karaduman vd., 2017; Çorlu vd., 2017; Dey, 2018; Mirzaei vd., 2018;).

Metal oksit 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 yapılar ve bunların alaşımları üzerine temellenen sensör çalışmaları muazzam boyutlara ulaşmıştır. Ayrıca metal oksit sensörler organik moleküllerin algılaması için sağlık sektöründe biyosensör olarak kullanılmaktadır. (Bochenkov vd., 2010; Wang vd., 2013; Schneider vd., 2016)

Bu tez çalışmasında ortamdaki zararlı gazların tespiti için gaz sensör sisteminde algılayıcı birim olarak kullanılacak In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metal oksit ince filmler cam taban malzemeler üzerine oda sıcaklığında SILAR yöntemi ile 20, 30, 40 ve 50 turlarında başarıyla büyütüldü. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmlerin SILAR yöntemiyle büyütme mekanizması Şekil 4.1'de şematik olarak verilmiştir. Cam taban malzemesi [In(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+3</sup> kompleksinden oluşan sulu çözelti içerisinde 20 saniye bekletilerek taban malzemesi yüzeyinde bu kompleksin sulu ince film tabakasının oluşması sağlanmıştır. Daha sonra taban malzemesi 7 saniye sıcak su içerisinde bekletildiğinde yüzeyde oluşan kompleks ince filmin indiyum hidroksit fazına ve daha sonra bu fazdaki ince filmin In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmine dönüşünü sağlamıştır (Yıldırım, 2010; Çorlu, 2017; Soltabayev vd., 2019). Taban malzemesi hava ortamında 60 saniye bekletilerek taban malzeme yüzeyinde oluşan In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulu fazdaki ince filmin kuruması sağlanmıştır. Son olarak taban malzemesi saf su içerisinde 20 saniye çalkalanarak zayıf bağlı In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> parçacıklarının yüzeyden atılması sağlanmıştır. Böylece bir SILAR turu

tamamlanarak  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince film tabakası büyütülmüş olur. Belirtilen değerler optimum değerlerdir ve birçok deneysel çalışma yapılarak belirlenmiştir. (Yıldırım, 2010; Çorlu, 2017; Karaduman, 2017; Soltabayev vd., 2019).

$\text{In}_2\text{O}_3$  ince filmlerin SILAR yöntemiyle büyütülmesi Bölüm 4.1.2’de anlatılmıştır. SILAR yöntemiyle 20, 30, 40 ve 50 turlarında büyütülen  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince filmlerin yapısal, morfolojik, kimyasal bileşen ve gaz algılama özellikleri üzerinde tur sayısının etkisini incelemek için sırasıyla X-ışını kırınımı (XRD), Taramalı elektron mikroskobu (SEM), Enerji dağılımlı X-ışını analizörü (EDAX) ve gaz ölçüm sistemleriyle incelendi.

SILAR yönteminde tur sayısı, çözeltilerin konsantrasyonları (molarite), çözelti pH değerleri, daldırma ve çalkalama süresi ince film büyümesine etki eden parametrelerdir. Hazırlanan çözeltilerin konsantrasyonu olması gereken değerden düşük olursa filmler istenilen kalitede büyümeyebilir. Bu durumda büyütülen ince film kristal yapıda değil de amorf yapıda elde edilir. Çok yüksek çözelti konsantrasyonunda ise filmler taban malzeme üzerine aşırı birikerek yüzeyde tortu oluşturmakta ve film kalitesinin düşmesine neden olmaktadır (Yıldırım, 2010).

SILAR yönteminde tur sayısı film kalınlığının kontrol edilmesinde etkilidir. Tur sayısı az olursa film kalınlıkları oldukça ince olacağından filmler amorf yapıda oluşacaktır. Döngü sayısı arttıkça film kalınlığı daha da artmakta ve daha kararlı bir yapı elde edilmektedir. Bu durumda yapı içerisine dışarıdan girmek isteyen yabancı atomların bu kararlı yapıya girmeleri mümkün olmaz. Tanecikler arasındaki boşluklar daha da azalacağından daha kaliteli ince filmler elde edilecektir. Yine film kalınlığı belli bir değer üzerine ulaştığında iyonlar artık yüzeyde tortu şeklinde birikmeye başlayacağından film kalitesi kötüleşecektir (Pathan ve Lokhande, 2004; Yıldırım, 2010; Karaduman, 2017).

### **6.1. X-ışını Kırınımı (XRD) Sonuçlarının Değerlendirilmesi**

XRD ölçümlerinde pik şiddetleri büyük ve yarı pik genişlikleri dar olan pikler ince filmlerde kristalleşmenin iyi, şiddetleri küçük ve yarı pik genişlikleri geniş olan piklerin varlığı ise kristalleşmenin iyi olmadığını ifade eder (Karaduman, 2017).

SILAR yöntemiyle 20, 30, 40 ve 50 turlarında büyütülen  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince filmlerin XRD ölçümleri sırasıyla Şekil 5.1 ve Şekil 5.2-4'te verilmiştir. Kırınım desenlerindeki farklı şiddetlere ve yönelime sahip pikler filmlerin polikristal yapıda olduğunu göstermiştir. Bu piklerin  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince filmine ait olduğu ve filmlerin kübik yapıda kristalleştiği belirlenmiştir. (Yaglıoğlu vd., 2003; Bal, 2006; Beji vd., 2016; Kul ve Şenel, 2017; JCPDS:98-001-4387). Bu yapısal analiz cam taban malzeme üzerine büyütülen  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince filmlerin (222) düzlemi boyunca tercihli yönelime sahip polikristal yapıda olduklarını göstermiştir (Çelik, 2013; Beji vd., 2015; Attaf vd., 2017).

Kırınım desenleri incelendiğinde tur sayısına göre piklerin genişlikleri ve şiddetleri değişmektedir. Tur sayısı 40 SILAR turuna kadar arttıkça piklerin şiddetleri artmakta yarı pik genişlikleri azalmaktadır. (Yıldırım vd., 2012; Karaduman vd., 2017). Tur sayısı 40 turdan 50 tura artarken piklerin şiddetleri ve yarı pik genişliklerinde tam tersi bir durum gözlenmiştir. Yani 50 SILAR turunda pik şiddeti azalmakta ve yarı pik genişliği artmaktadır. Böylece 40 tura kadar tur sayısının artması ile  $\text{In}_2\text{O}_3$  filmlerinin kristalliğinin iyileşmesi ve daha kararlı hale gelmeleri sağlanmıştır. Fakat 50 SILAR turunda pik şiddetindeki azalma ve yarı pik genişliğindeki artış film kristalliğinin bozulduğunu göstermiştir. Bu sonuç SILAR yöntemiyle büyütülen  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince filmi için tur sayısının optimum değeri 40 tur olarak belirlenmiştir.

## **6.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçlarının Değerlendirilmesi**

SILAR yöntemiyle 20, 30, 40 ve 50 turlarında büyütülen  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince filmlerin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.5 ve Şekil 5.6-8'de 100.000 büyütmede verilmiştir. Bu görüntülerden tur sayısı arttıkça yüzey gözenekli yapı azalmakta, homojenliği ve yoğunluğu artmaktadır. 50 turdaki yüzey morfolojisinin 40 turdakine göre gözenekliliğinin arttığı görülmektedir.

Sonuç olarak SILAR tur sayısının filmlerin yüzey morfolojisi üzerinde önemli etkiye sahip olduğu ve en homojen yüzey morfolojisinin 40 SILAR turundaki filme ait olduğu ve cam tabana iyi kaplandığı görülmüştür (Pathan ve Lokhande, 2004; Yıldırım vd., 2012; Karaduman, 2017).

### **6.3. Enerji Dağılımlı X-ışını Analizörü (EDAX) Sonuçlarının Değerlendirilmesi**

SILAR yöntemiyle 20, 30, 40 ve 50 turlarında büyütülen  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince filmlerin kimyasal bileşen analizleri için alınan EDAX ölçüleri Şekil 5.9'da verilmiştir. EDAX analizleri SILAR yöntemiyle büyütülen  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince filmlerin stikiyometrik olarak büyüdüğünü ve filmlerin yüzeyinde In ve O elementlerinin varlığını göstermiştir. Bu analizlerindeki Si pikinin kullanılan cam taban malzemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. (Çorlu, vd., 2017; Yıldırım vd., 2019; Soltabayev vd., 2019)

### **6.4. $\text{In}_2\text{O}_3$ İnce Filmlerin Gaz Algılama Sonuçlarının Değerlendirilmesi**

SILAR yöntemiyle 20, 30, 40 ve 50 turlarında büyütülen  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince filmlerin yapısal, morfolojik ve kimyasal bileşen analizleri yapıldıktan sonra CO gazını algılama yapabilecek sensör ölçümleri için ince filmlerin üzerine Inter Dijital Transduser (IDT) gümüş elektrotlar kaplanmıştır. IDT gümüş elektrotlar için metal levha üzerine lazer sistemi ile hazırlanmış uygun maskeler kullanılarak Şekil 4.2'de gösterilen  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince film sensörleri elde edildi.

Gaz ölçüm sistemi ile 20, 30, 40 ve 50 SILAR turlarında büyütülen  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince film sensörlerinin CO gazı algılama özellikleri incelendi. CO gaz algılama ölçümleri, sıcaklık ve gaz konsantrasyonunun fonksiyonu olarak gerçekleştirildi.

#### **6.4.1. Sıcaklığa bağlı yapılan gaz algılama sonuçlarının değerlendirilmesi**

Gaz sensörlerinin çalışma sıcaklığı sensör özelliklerinin incelenmesinde en önemli parametrelerden biridir. SILAR yöntemiyle elde edilen 20,30, 40 ve 50 SILAR turlarına sahip  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince film sensörlerin çalışma sıcaklığını tespit edebilmek için 50 ppm sabit CO gaz konsantrasyonunda oda sıcaklığı ile 252 °C sıcaklık aralığında 10 °C adımlarla sıcaklığın fonksiyonu olarak statik gaz ölçümleri yapıldı. Şekil 5.10'da 20, 30, 40 ve 50 turlarına ait  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince film sensörleri sıcaklığın fonksiyonu olarak statik gaz ölçümleri verilmiştir. Şekil 5.10'da görüldüğü gibi ince film sensörlerin 87 °C'den itibaren 50 ppm CO gazına karşı duyarlılık gösterdikleri belirlendi. Statik gaz ölçümleri yardımıyla tüm SILAR turlarına ait ince film sensörlerin optimum çalışma sıcaklığı 222 °C olduğu belirlendi. 222 °C'den sonra sensörlerin duyarlılığı azalmaktadır. Gaz sensörlerinin duyarlılığının sıcaklıkla değişmesi algılayıcı yüzey tarafından soğrulan oksijen

atomlarının miktarıyla açıklanabilir (Çorlu, 2017; Karaduman, 2017). Buna ilaveten algılayıcı yüzeyin içeriği adsorpsiyonu hızlandıran parametreler kimyasal ayrışma gibi prosesler sıcaklıkla değişmektedir. (Sonker, R.K. vd., 2015; Karaduman, 2017).

Düşük sıcaklıklarda oksijen iyonları ile gaz molekülleri arasında meydana gelen reaksiyonlar çok yavaş olacağından düşük sıcaklıklarda sensör yeterli miktarda algılama yapamayacaktır. Sıcaklıktaki artış ile algılayıcı malzemedeki elektronların enerjileri artacak ve akım iletimi sağlanacaktır. Böylece sıcaklıkla sensörün algılama duyarlılığında artış gözlenecektir (Çorlu, 2017; Karaduman, 2017).

87 °C'den daha düşük sıcaklıklarda sensörlerin duyarlılık göstermemesinin sebebi elektriksel olarak kararsız olduğu düşünülmektedir. Bu kararsızlık ortamda bulunan karışık oksit fazlarıdır (Çorlu, 2017; Karaduman, 2017). Sıcaklığın artması ile bu karışık oksit fazları azalmakta ve bunun sonucunda elektriksel kararsızlıklar artmaktadır (Sun, C. vd., 2013; Karaduman, 2017). Sıcaklıktaki artış sonucu algılayıcı yüzey tarafından kimyasal olarak adsorplanan oksijen molekülleri  $O_2^-$ ,  $O^-$ ,  $O^{2-}$  şeklinde gerçekleşip algılayıcı yüzeydeki elektron sayısını değiştirmektedir (Sun, C. vd., 2013; Karaduman, 2017). Sıcaklıktaki daha fazla artış algılayıcı yüzeyde meydana gelen reaksiyonlar daha hızlı olacağından gaz moleküllerinin yüzeye difüzyonu yeterli miktarda olamaz. Böylece optimum çalışma sıcaklığından daha büyük sıcaklıklarda gaz algılama duyarlılığı azalmaktadır (Hong, L.-Y. vd., 2016; Karaduman, 2017).

Şekil 5.10'da görüldüğü gibi 30 SILAR turuna ait  $In_2O_3$  ince film sensörünün tüm çalışma sıcaklıklarında diğer turlara göre en yüksek duyarlılık göstermiştir.

#### **6.4.2. Konsantrasyona bağlı yapılan gaz algılama sonuçlarının değerlendirilmesi**

Optimum çalışma sıcaklığı (222 °C) tespit edildikten sonra  $In_2O_3$  ince film sensörlerinin 222 °C'de 1 ppm ile 100 ppm aralığında CO gaz konsantrasyonlarında dinamik gaz algılama ölçümleri yapıldı. 20, 30, 40 ve 50 SILAR turlarına ait  $In_2O_3$  ince film sensörleri için dinamik gaz ölçümleri sırasıyla Şekil 5.11 ve Şekil 5.12-14'te verilmiştir. Şekil 5.11 ve Şekil 5.12-14'te görüldüğü üzere CO gaz konsantrasyonu arttıkça tüm sensörlerde duyarlılığın arttığı gözlemlendi. Bunun nedeni yüzeyin daha fazla hedef gazla etkileşime girmesidir (Çorlu, 2017; Karaduman, 2017).

Tüm  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince film sensörlerin hedef gaza (CO gazı) maruz bırakıldığında sensör duyarlılığının giderek arttığı, sensör yüzeyinin kuru havaya maruz bırakıldığında ise tüm sensörlerde duyarlılığın başlangıç değerlerine geri döndüğü tespit edildi.

Şekil 5.15'te görüldüğü üzere en yüksek duyarlılık 30 SILAR turuna ait  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince filmde gerçekleşmiştir. Tablo 6.1'de ise 20, 30, 40 ve 50 SILAR turlarına ait  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince film sensörlerinin 1 ppm ile 100 ppm aralığında CO gazı konsantrasyonu altında elde edilen duyarlılık değerleri verilmiştir. Tablo 6.1'de görüldüğü gibi optimum çalışma sıcaklığında (222 °C) ve 50 ppm CO gaz konsantrasyonunda, 20, 30, 40 ve 50 SILAR turuna sahip  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince film sensörlerinin algılama tepkileri sırasıyla % 47, % 84, % 74 ve % 63 olarak hesaplanmıştır.

**Tablo 6.1.**  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince film gaz sensörlerinin 222 °C çalışma sıcaklığındaki gaz algılama ölçüm sonuçları

$\text{In}_2\text{O}_3$ İnce Film Sensörleri	SENSÖR YANITI							
	CO Gaz Konsantrasyonu							
	1 ppm	5 ppm	10 ppm	20 ppm	30 ppm	40 ppm	50 ppm	100 ppm
<b>20 SILAR Turu</b>	% 12	% 21	% 26	% 32	% 38	% 42	% 47	% 52
<b>30 SILAR Turu</b>	% 29	% 36	% 49	% 61	% 67	% 75	% 84	% 91
<b>40 SILAR Turu</b>	% 26	% 35	% 45	% 49	% 54	% 67	% 74	% 80
<b>50 SILAR Turu</b>	% 20	% 26	% 31	% 41	% 47	% 56	% 63	% 68

### 6.5. Sıcaklığa Bağlı Direnç Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

20, 30, 40 ve 50 SILAR turlarında büyütülen  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince film gaz sensörlerin elektriksel karakterizasyonu için sıcaklığa bağlı direnç değişim ölçümleri gerçekleştirildi. Bir metal oksit malzemenin direnç değerleri sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Genellikle metallerin direnci sıcaklık değeri arttıkça artar, yarıiletkenlerin direnci ise sıcaklık değeri arttıkça eksponansiyel olarak azalır (Yıldırım, 2010; Çorlu, 2017). Büyütülen  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince film gaz sensörlerin 300 K ile 520 K sıcaklık aralığındaki direnç değerleri Tablo 6.2'de verilmiştir.

**Tablo 6.2.** In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmlerin 300 K-520 K sıcaklık aralığındaki direnç değerleri

Sıcaklık (K)	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> İnce filmlerin Direnç Değerleri			
	20 Tur	30 Tur	40 Tur	50 Tur
300	1,18x10 <sup>10</sup>	1,53x10 <sup>10</sup>	2,51x10 <sup>10</sup>	2,44x10 <sup>10</sup>
310	1,13x10 <sup>10</sup>	1,45x10 <sup>10</sup>	2,23x10 <sup>10</sup>	2,07x10 <sup>10</sup>
320	1,05x10 <sup>10</sup>	1,3x10 <sup>10</sup>	1,96 x10 <sup>10</sup>	1,97x10 <sup>10</sup>
330	9,89x10 <sup>9</sup>	1,12x10 <sup>10</sup>	1,67x10 <sup>10</sup>	1,65x10 <sup>10</sup>
340	8,18x10 <sup>9</sup>	9,45x10 <sup>9</sup>	1,28x10 <sup>10</sup>	1,39x10 <sup>10</sup>
350	6,15x10 <sup>9</sup>	6,82x10 <sup>9</sup>	8,66x10 <sup>9</sup>	9,73x10 <sup>9</sup>
360	4,46x10 <sup>9</sup>	4,59x10 <sup>9</sup>	5,40x10 <sup>9</sup>	6,19x10 <sup>9</sup>
370	3,11x10 <sup>9</sup>	2,72x10 <sup>9</sup>	3,14x10 <sup>9</sup>	3,87x10 <sup>9</sup>
380	1,94x10 <sup>9</sup>	1,61x10 <sup>9</sup>	1,75x10 <sup>9</sup>	2,10x10 <sup>9</sup>
390	1,15x10 <sup>9</sup>	9,31x10 <sup>8</sup>	9,74x10 <sup>8</sup>	1,24x10 <sup>9</sup>
400	6,98x10 <sup>8</sup>	5,22x10 <sup>8</sup>	5,59x10 <sup>8</sup>	6,99x10 <sup>8</sup>
410	4,21x10 <sup>8</sup>	3,04x10 <sup>8</sup>	3,29x10 <sup>8</sup>	4,02x10 <sup>8</sup>
420	2,44x10 <sup>8</sup>	1,77x10 <sup>8</sup>	1,98x10 <sup>8</sup>	2,49x10 <sup>8</sup>
430	1,49x10 <sup>8</sup>	1,07x10 <sup>8</sup>	1,23x10 <sup>8</sup>	1,51x10 <sup>8</sup>
440	9,18x10 <sup>7</sup>	6,27x10 <sup>7</sup>	7,60x10 <sup>7</sup>	8,72x10 <sup>7</sup>
450	5,74x10 <sup>7</sup>	4,06x10 <sup>7</sup>	4,71x10 <sup>7</sup>	5,74x10 <sup>7</sup>
460	3,57x10 <sup>7</sup>	2,63x10 <sup>7</sup>	3,03x10 <sup>7</sup>	3,62x10 <sup>7</sup>
470	2,33x10 <sup>7</sup>	1,69x10 <sup>7</sup>	1,95x10 <sup>7</sup>	2,34x10 <sup>7</sup>
480	1,47x10 <sup>7</sup>	1,09x10 <sup>7</sup>	1,30x10 <sup>7</sup>	1,54x10 <sup>7</sup>
490	1,01x10 <sup>7</sup>	7,22x10 <sup>6</sup>	8,43x10 <sup>6</sup>	1,02x10 <sup>7</sup>
500	6,79x10 <sup>6</sup>	4,98x10 <sup>6</sup>	5,73x10 <sup>6</sup>	7,00x10 <sup>6</sup>
510	4,49x10 <sup>6</sup>	3,41x10 <sup>6</sup>	3,70x10 <sup>6</sup>	6,73x10 <sup>6</sup>
520	3,04x10 <sup>6</sup>	2,33x10 <sup>6</sup>	2,54x10 <sup>6</sup>	4,70x10 <sup>6</sup>



Tablo 6.2.'deki değerlerden yararlanarak 20, 30, 40 ve 50 SILAR turlarına ait  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince filmlerin sıcaklığa bağlı direnç değişim grafikleri (R-T ve  $\ln R - 1000/T$ ) Şekil 5.16 ve Şekil 5.17-19'da verilen şekilde elde edilmiştir. Tüm  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince filmlerin direnç değerlerinin artan sıcaklıkla beraber azaldığı görülmüştür. Bu durum SILAR yöntemiyle büyütülen tüm  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince film sensörlerin iyi bilinen yarıiletken davranışı sergilediğini göstermiştir. (Mosleh, M. vd., 2007; Çorlu, 2017)

Ayrıca Şekil 5.17-19'da verilen  $\ln R - 1000/T$  grafiklerinden yararlanarak 20, 30, 40 ve 50 SILAR turlarına ait ince filmlerin aktivasyon enerjileri ( $E_a$ ) hesaplanıp Tablo 6.3'te verilmiştir. En düşük aktivasyon enerjisi 20 SILAR turuna ait ince filmde hesaplanmıştır.

**Tablo 6.3.**  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince film gaz sensörlerinin aktivasyon enerjileri ( $E_a$ )

<b><math>\text{In}_2\text{O}_3</math> İnce Film Sensörleri</b>	<b>Aktivasyon Enerjisi <math>E_a</math> (Ev)</b>	
	<b>Yüksek Sıcaklık Bölgesi</b>	<b>Düşük sıcaklık Bölgesi</b>
20 SILAR Turu	0,700	0,08
30 SILAR Turu	0,735	0,11
40 SILAR Turu	0,749	0,15
50 SILAR Turu	0,703	0,12

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar  $\text{In}_2\text{O}_3$  ince filmlerin, gaz sensör sisteminde algılayıcı yüzey olarak kullanılabileceğini ve CO gazı algılayabilen gaz sensör sistemleri için umut verici bir malzeme olduğunu göstermiştir. Bundan sonraki çalışmalarda düşük maliyet ve pratik bir yöntem olan SILAR yöntemi ile  $\text{In}_2\text{O}_3$  ve diğer metal oksit ince film sensörlerin üretilmesine devam edilerek oda sıcaklığı ve bu sıcaklığa yakın çalışma sıcaklıklarında düşük güç tüketimine sahip sensörlerin üretilmesine devam edilecektir.

## KAYNAKLAR

- Attaf, A., Bouhdjer, A., Saidi, H., Aida, M.S., Attaf, N. and Ezzaouia, H. (2017) "On tuning the preferential crystalline orientation of spray pyrolysis deposited indium oxide thin films", *Thin Solid Films*, 652, 177-179.
- Asar T., Korkmaz B., Efkere H.İ., Akın N. ve Özçelik S. (2018) "In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi: gaz sensörü uygulamaları", *Politeknik Dergisi*, 21(2), 265-271.
- Aslan, M. (2002) "Kapalı ortam hava kalitesinin belirlenmesi için sensörleri geliştirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kocaeli, 13-14.
- Aybek, A. Ş. (1996) "Zn(In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)S yarıiletken filmlerin bazı fiziksel özellikleri", Doktora Tezi, *Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 1-2.
- Bal, H. (2006) "Püskürtme yöntemiyle elde edilen In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün elektriksel özellikleri", Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 1-5.
- Baytöre, C. (2013) "Değişik fonksiyonel gruplara sahip kaliksaren molekülleri kullanılarak organik uçucu gaz sensörlerinin geliştirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 16-21.
- Beji, N., Reghima, M., Souli, M. and Turki, N.K. (2016) "Effect of nitrogen annealing on the structural, optical and photoluminescence properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films", *Journal of Alloys and Compound*, 675, 231-235.
- Bochenkov, V. E. and Sergeev, G. B. (2010) "Sensitivity, selectivity and stability of gas sensitive metal-oxide nanostructures", Editörler: Ahmod Um.ir, Yoon-Bong I., *American Scientific Publishers* ( ISBN: 1-58883-176-0).
- Brinzari, V., Korotcenkov, G. and Matolin, V. (2004) "synchrotron radiation photoemission study of indium oxide surface prepared by spray pyrolysis method", *Applied Surface Science*, 2004.
- Chava, R. K., Cho, H. Y., Yoon, J. M. and Yu, Y. T. (2019) "Fabrication of aggregated for highly sensitive acetaldehyde gas sensors", *Journal of Alloys and Compound*, 772, 834-842.
- Cömert, B. (2015) "TiO<sub>2</sub> ince film gaz sensörlerinin geliştirilmesi" Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 20-23.
- Çelik, K. B. (2013) "İndiyum oksit ve galyum katkılı indiyum oksit ince filmlerin optik ve mikroyapısal özelliklerinin incelenmesi", Yüksek lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze, 12-17.
- Çorlu, T. (2017) "Zn<sub>1-x</sub>Cuxo kompleks mos sensörlerinde sıcaklığa bağlı gaz algılama özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 14-18, 39-43, 52-69.

- Çorlu, T., Karaduman, I., Yıldırım, M. A., Ateş, A. and Acar, S. (2016) “NH<sub>3</sub> sensing properties of nanostructure ZnO thin film prepared by SILAR method”, *High Temperatures-High Pressures*, 46, 155–165.
- Çorlu, T., Karaduman, I., Yıldırım, M. A., Ateş, A. and Acar, S. (2017) “ Effect of doping materials on the low-level NO gas sensing properties of ZnO thin films”, *Journal of Electronic Materials*, 46(7), 3995-4002.
- Dey, A. (2018) “Semiconductor metal oxide gas sensors: A review”, *Materials Science & Engineering B*, 229, 206-217.
- Dönük, Ç. (2012) “CoNiCu ince film alaşımlarının xrd ve xrf ile incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş, 15-30.
- Durrani, S. M. A. and Al-Kuhaili, M. F. (2008) “Effect of biasing voltages and electrode metals and materials on the sensitivity of electron beam evaporated HfO<sub>2</sub> thin CO sensor”, *Materials Chemistry and Physics*, 109(2), 56-60.
- Girtan, M., Cachet, H. and Rusu, G.I. (2003) “On the physical properties of indium oxide thin films deposited by pyrosol in comparison with films deposited by pneumatic spray pyrolysis”, *Thin Solid Films*, 427, 406-410.
- Grossmann, K., Weimar, U. and Barsan N. (2013) “Semiconducting metal oxides based gas sensors”. b. g. svensson, s. pearson and c. jagadish (Eds.), *Semiconductors and Semimetals*, Volume 88. Academic Press: *Elsevier*, pp. 261–282.
- Guzeldir, B., Sağlam, M. and Ates, A. (2012) “Deposition and characterization of CdS, CuS and ZnS thin films deposited by SILAR method”, *Proceedings of the International Congress on Advances in Applied Physics and Materials Science*, 121, 33-35
- Haiduk, Yu.S., Khort, A. A., Lapchuk, N. M. and Savitsky, A. A. (2019) “Study of WO<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites for highly sensitive CO and NO<sub>2</sub> gas sensors”, *Journal of Solid State Chemistry*, 273, 25-31.
- Hong, L.-Y., Ke, H.-W., Tsai, C.-E. and Lin, H.-N. (2016) “Low concentration NO gas sensing under ambient environment using Cu<sub>2</sub>O nanoparticle modified ZnO nanowires”, *Materials Letters*, 185, 243–246.
- Karaduman, I. (2013) “Grafen yapıların karbon oksit ortamında elektriksel karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü*, Ankara, 20-36.
- Karaduman, I. (2017) “Kompakt zeolite modifiyeli gaz sensörünün tasarımı üretimi ve karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü*, Ankara, 10-12, 35-38, 51-60.
- 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.

- Kim, W., Baek, M. and Yong, K. (2016) "Fabrication of ZnO/CdS, ZnO/CdO core/shell nanorod arrays and investigation of their ethanol gas sensing properties", *Sensors And Actuators*, 223(2), 599-605.
- Kong, X. Y. and Wang, Z. L. (2003) "Structures of indium oxide nanobelts", *Solid State Communications*, Pergamon Press, 128, 1-4.
- Korotcenkov, G., Brinzari, V., Cerneavschi, A., Cornet, A., Morante, J., Cabot, A. and Arbiol, J. (2002) "Crystallographic characterization of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited by spray pyrolysis", *Sensors and Actuators*, B 84, 37-42.
- Korotcenkov, G., Cerneavschi, A., Brinzari, V., Vasiliev, A., Ivanov, M., Cornet, A., Morante, J., Cabot, A. and Arbiol, J. (2004) "In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited by spray pyrolysis as a material for ozone gas sensors", *Sensors and Actuators*, B99, 297-303.
- Korotcenkov, G., Brinzari, V., Ivanov, M., Cerneavschi, A., Rodriguez, J., Cirera, A., Cornet, A. and Morante, J. (2005) "Structural stability of indium oxide films deposited by spray pyrolysis during thermal annealing", *Thin Solid Films*, 479, 38-51.
- Kul, M. ve Şenel, M. (2017) "Fotovoltaik uygulamalar için döndürerek kaplama yöntemiyle elde edilen In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmleri", *Fen ve Mühendislik Dergisi*, 19(56), 447-467.
- Lane, M. A. (2001) "Charge transport properties of thermoelectric and transparent conducting oxide materials", PhD Thesis, *Northwestern University*, Illinois, USA.
- Lei, Y. J. (1993) "Sensors for toxic gas detection platinum metals perform an important role", *Platinum Metals Review*, 37(3), 146-150.
- Li, Z., Yan, S., Wu, Z., Li, H., Wang, J., Shen, W., Wang, Z. and Fu, Y. (2018) "Hydrogen gas sensor based on mesoporous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with fast response/recovery and ppb level detection limit", *Science Direct*, 43,22746-22755.
- Lizhu L., Yiqing C., Linliang G., Taibo G., Yunqing Z., Yong S., Chong J., Meiqin W. And Yinfen C. (2011) "Gallium-doped indium oxide nanoleaves: structural characterization, growth mechanism and optical properties", *Applied Surface Science*, 258, 923-927.
- Mirzaei, A., Kim, S.S. and Kim, H.W. (2018) "Resistance-based H<sub>2</sub>S gas sensors using metal oxide nanostructures: A review of recent advances", *Journal of Hazardous Materials*, 357, 314-331.
- Mosleh, M., Pryds, N. and Hendriksen, P. V. (2007) "Thickness dependence of the conductivity of thin films (La, Sr)FeO<sub>3</sub> deposited on MgO single crystal", *Materials Science and Engineering B*, 144, 38-42.
- Ni, J. (2005) "Metal-organic chemical vapour deposition of indium oxide based transparent conducting oxide thin films: precursor synthesis, film growth and

characterization, and their application in polymer light-emitting diode devices”, PhD Thesis, *Northwestern University*, Illinois, USA.

- Nicolau, Y. F., and Menard J. C. (1988) “Solution growth of ZnS, CdS and  $Zn_{1-x}Cd_xS$  thin films by the successive ionic-layer adsorption and reaction process; growth mechanism”, *Journal of Crystal Growth*, 92, 128-142.
- Öztürk, Z. Z., Şahin, Y., Kösemen, A., Torun, İ., Kılınç, N. and Öztürk, S. (2014) “Hydrogen sensing properties of ZnO nanorods effects of annealing, temperature and electrode structure”, *International Journal Of Hydrogen Energy*, 39(2), 5194-5201.
- Prince, J. J., Ramamurthy, S., Subramanian, B., Sanjeeviraja, C. and Jayachandran, M. (2002) “Spray pyrolysis growth and material properties of  $In_2O_3$  films”, *Journal of Crystal Growth*, 240, 142-151.
- Schneider, K., Lubecka, M. and Czaplá, A. (2016) “ $V_2O_5$  thin films for gas sensor applications”, *Sensors and Actuators B*, doi.org/10.1016/j.snb.2016.04.059 0925-4005.
- Shishiyanu S. T., Shishiyanu, T. S. And Lupan, O.I. (2005) “Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as  $NO_2$  gas sensor”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 107, 379-386.
- Soltabayev, B., Yıldırım, M. A., Ateş, A. and Acar, S. (2019) “The effect of indium doping concentration on structural, morphological and gas sensing properties of IZO thin films deposited SILAR method”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 101, 28-36.
- Sonker, R.K., Sabhajeet, S.R., Singh, S. and Yadav, B.C. (2015). “Synthesis of ZnO nanopetals and its application as  $NO_2$  gas sensor”, *Materials Letters*, 152, 189–191.
- Soriaga, M. P. et al. (2002) “Thin films: preparation, characterization, applications”, *Kluwer Academic / Plenum Publishers*, New York, USA.
- Söyleyici, M. (2011) “İr katkılı ZnO filmlerinin üretilmesi ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 78-81.
- Sun, C., Maduraiveeran, G. and Dutta, P. (2013) “Nitric oxide sensors using combination of p- and n-type semiconducting oxides and its application for detecting NO in human breath”, *Sensors and Actuators B*, 186, 117–125.
- Şen, S. (2008) “Seçilmiş organik malzemelerin ince film ve organik buhar sensörü özelliklerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çanakkale, 28-30.
- Şat, F. (2010) “Yarıiletkenlerde iletkenlik ölçümü”, Yüksek Lisans Tezi, *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Mersin, 46-48.

- Pathan, H. M. and Lokhande, C. D. (2004) "Deposition of metal chalconide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method", *Bull. Mater. Sci.*, 27(2), 85-111.
- Wang, X., Zhaoa, M., Liua, F., Jianfeng J., Xinjian L. and Liangliang C. (2013) "C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> gas sensor based on Ni-doped ZnO electrospun nanofibers", *Ceramics International*, 39, 2883–2887.
- Wasa, K. and Hayakava, S. (1992) "Handbook of sputtering deposition technology", *Noyes Publication*.
- 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.
- Yaglioglu, B., Yoem, H.Y., Chason, E. and Paine, D. C. (2003) "A structural study of the amorphous to crystalline transformation in In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 147.
- Yewale, A. K., Raghuwanshi, F. C., Belsare, N. G, Waghmare, R.V., Joat, R.V., Wasnik, T. S., Raulkar K. B., Wadatkar A. S. and Lamdhade G. T. (2011) "Gas sensitivity of TiO<sub>2</sub> based thick film sensor to NH<sub>3</sub> gas at room temperature", *International Journal of Advanced Engineering Technology* 2, 226-230.
- Yıldırım, M. A. (2010) "SILAR tekniği ile büyütülen ZnO ve CdO ince filmlerinin karakterizasyonu ve sandviç yapılar da kullanılması", Doktora Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, 1-4, 37-38, 67-80, 86-90.
- Yıldırım, M. A., Akaltun, Y., and Ateş, A. (2012) "Characteristics of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by SILAR", *Solid State Sciences*, 14, 1282-1288.
- Yıldırım, M. A., Yıldırım, S. T., Çağırtekin, A. O., Karademir, M., Er, Karaduman Er, I., Coşkun, A., Ateş, A. and Acar, S. (2019) "The effect of deposition time on the structural, morphological and H<sub>2</sub>S gas sensing properties of the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanostructures deposited by hydrothermal method", *Journal of Materials Science:Materials in Electronics*, <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01580-x>, Son erişim tarihi:07.07.2019
- Yılmaz, S. (2008) "Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılanmış β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tipi katı elektrolitlerin sentezlenmesi, karakterizasyonları ve katihal oksijen iyonik iletkenliklerinin araştırılması", Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 30-32.
- Yongxiang, L., Adrian, T., Wojtek, W., Kosmas, G. and Kouros K. (2003) "Investigation of the oxygen gas sensing performance of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films with different dopants", *Sensors and Actuators B*, 93, 431–434.
- Zor, M. (1982) "Spray-pyrolysis ile elde edilen AgInS<sub>2</sub> bileşiğinin bazı fiziksel özellikleri", Doçentlik Tezi, Ankara



**EKLER**

**Ek-1.** Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar

Horoz, B., Yıldırım, M. A., Yıldırım, S. T., Soltabayev, B., Acar, S. and Ateş, A., ‘‘CO gas sensing properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films synthesized by SILAR method’’, *MAS 4. Uluslararası Matematik-Mühendislik-Fen ve Sağlık Bilimleri Kongresi*, Erzurum, 2-5 Mayıs 2019





## ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Erzincan'da doğan Banu HOROZ, ilk, orta ve lise öğrenimini Erzincan'da tamamladı. 2003 yılında Dicle Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü'nü kazandı ve 2007 yılında aynı bölümden mezun oldu.

İş tecrübesi olarak 2008-2017 yılları arasında itibaren sırasıyla SFKC İnş. Har. San. Tic. Ltd. Şti., Siemens Sanayi ve Ticaret A.Ş., Aras EDAŞ Erzincan İl Müdürlüğü, Çevre ve Şehircilik Erzincan İl Müdürlüğünde görev aldı.

2015 yılında Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Elektrik Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı. Eğitimi halen devam etmektedir.

2017 yılından beri TEDAŞ Genel Müdürlüğü Eğitim Dairesi Başkanlığında Elektrik Elektronik Mühendisi olarak görev yapmaktadır.