

MUĞLA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

114 526

FONKSİYONEL SERAMİK NEM DETEKTÖRLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NEŞE KAVASOĞLU

DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Fen Bilimleri Enstitüsü'nce

“Yüksek Lisans”

Diploması Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitü'ye Verildiği Tarih : 08. 06. 2001

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 27. 06. 2001

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Murat BAYHAN

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Şener OKTİK

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Aynur ERAY

Yedek Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Habibe BAYHAN

114 526

Enstitü Müdürü : Doç. Dr. Mustafa Işloğlu

Haziran, 2001

MUĞLA

YEMİN

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum “Fonksiyonel seramik Nem Detektörleri” adlı çalışmanın, tarafımdan bilimsel olarak ahlâk ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın yazıldığını ve yararlandığım eserlerin gösterilenlerden oluştuğunu, bunlara atıf yapılarak yararlandığımı belirtir ve bunu onurumla doğrularım.

27.06/2001

Neşe KAVASOĞLU



TUTANAK

Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün ¹²⁸¹³15.06/2001 tarih ve... sayılı toplantısında oluşturulan jüri, Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliği'nin 21. Maddesine göre, Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Öğrencisi Neşe Kavasoglu'nun "Fonksiyonel Seramik Nem Detektörleri" adlı tezini incelemiş ve aday ²⁷⁰⁶2706/2001 tarihinde saat 10.'da jüri önünde tez savunmasına alınmıştır.

Adayın kişisel çalışmaya dayanan tezini savunmasından sonra 50 dakikalık süre içinde gerek tez konusu, gerekse tezin dayanağı olan anabilim dallarından sorulan sorulara verdiği cevaplar değerlendirilerek tezin ^{60.00.11}60.00.11 olduğuna ^{birliği}by.....ile karar verildi.

Murat Bayhan
Tez Danışmanı
Yrd. Doç. Dr.
Murat BAYHAN

Şener Oktik
Prof. Dr.
Şener OKTİK

Aynur Eray
Üye
Doç. Dr.
Aynur ERAY

Yedek Üye
Yrd. Doç. Dr.
Habibe BAYHAN

YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU DÖKÜMANTASYON MERKEZİ
TEZ VERİ GİRİŞ FORMU

YAZARIN

Soyadı : KAVASOĞLU

Adı : Neşe

Kayıt No:

TEZİN ADI

Türkçe : Fonksiyonel Seramik Nem Detektörleri

Y. Dil : Electrical Characterization of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ Heterojunction Solar Cell.

TEZİN TÜRÜ : Yüksek Lisans

Doktora

Sanatta Yeterlilik

TEZİN KABUL EDİLDİĞİ

Üniversite : Muğla Üniversitesi

Fakülte : Fen Fakültesi

Enstitü : Fen Bilimleri Enstitüsü

Diğer Kuruluşlar :

Tarih : 2001

TEZ YAYINLANMIŞSA

Yayınlanan

Basım Yeri :

Basım Tarihi :

ISBN :

TEZ YÖNETİCİSİNİN

Soyadı Adı : Bayhan Murat

Ünvanı : Yrd. Doç. Dr.

TEZİN YAZILDIĞI DİL : Türkçe

TEZİN SAYFA SAYISI: 74

TEZİN KONUSU(KONULARI) : Fonksiyonel Seramik Nem Detektörleri

TÜRKÇE ANAHTAR KELİMELER

- 1) Detektör
- 2) Nem Detektörü
- 3) Elektroselamik
- 4) Çinko Kromat

İNGİLİZCE ANAHTAR KELİMELER

- 1) Sensors
- 2) Humidity Sensors
- 3) Electroceramics
- 4) Zinc Chromate

- 1) Tezimden fotokopi yapılmasına izin vermiyorum.
- 2) Tezimden dipnot gösterilmek şartıyla bir bölümünün fotokopisi alınabilir.
- 3) Kaynak gösterilmek şartıyla tezimin tamamının fotokopisi alınabilir.



Neşe Kavasoglu

Yazarın İmzası:

Tarih: 27.06.2001

ÖNSÖZ

Öncelikle bu ilginç çalışma konusunu bana öneren ve çalışmalarımı yönlendiren sayın tez hocam Yrd. Doç. Dr. Murat Bayhan a teşekkürlerimi sunuyorum.

Çalışmalarımız süresince bilgi ve deneyimlerinden faydalandığımız ve çalışmalarında beni cesaretlendiren bölüm başkanımız Prof. Dr. Şener Oktik e teşekkürler ediyorum.

Tübitak Mam X-Işını Spektrometre ve Diffractometre Laboratuvar sorumlusu Dr. Esin Günay ve çalışma arkadaşları Uzman Mehmet Berk, Uzman Emre Karabeyoğlu ve Uzman Remzi Ersoy a gösterdikleri iyi niyet ve yardımları için çok teşekkürler. Ayrıca bize teknik konulardaki yardımlarından dolayı Şükrü Dalmış Ustaya da minnettarız.

Tez çalışmalarım süresince bana bilgi ve becerisiyle destek olan ve ürettiğimiz nem detektörü için sürücü devre tasarımı yapan eşim Araş. Gör. A. Sertap Kavasoğlu na da verdiği destek için teşekkürlerimi sunuyorum. Benden manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen benim ve eşimin değerli ailelerimize de saygı ve şükranlarımı sunuyorum.

Son olarak, belki de en önemlisi; insanın verimliliğinde çalışma şartları ve arkadaşlarının büyük payı olduğunu düşündüğümden, bölümümüz hocalarıma ve çalışma arkadaşlarıma da yoğun çalışma günlerimde bana gösterdikleri ilgi ve anlayış için çok teşekkürler.

ÖZET

FONKSİYONEL SERAMİK NEM DETEKTÖRLERİ

KAVASOĞLU NEŞE

Yüksek Lisans Tezi, Fizik

Haziran, 2001

Otomatik sistemlerdeki son gelişmeler, çeşitli fiziksel ve kimyasal sensörlere olan talebin artmasına neden olmuştur. Çalışma prensibi, ortamın nem oranına bağlı olarak elektriksel özelliklerinde oluşan değişimlere dayanan nem sensörlerinin; elektrik/elektronik aletlerin üretim aşamalarında, seralarda, kimyasal ve yiyeceklerin saklanması, klimalarda ve nükleer reaktörlerde uygulamaları hızla artmaktadır.

Bu tez çalışmasında; nem algılama teknolojilerinde alternatif aday olarak önerilen $ZnCr_2O_4-K_2CrO_4$ seramik içerikli nem sensörlerinin üretimi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Sensörler; ZnO , Cr_2O_3 ve K_2CrO_4 metal oksitlerinin yüksek sıcaklıklarda ($800-1000^\circ C$) sinterlenmesiyle üretilmiştir. Neme bağımlı algılama hızının ve duyarlılığı artırılmasına yönelik olmak üzere; elektriksel ve yapısal özelliklerinin incelenerek yapı oluşturma parametrelerinin optimizasyonu ile ilgili çalışmalar yapıldı.

ZnO ve Cr_2O_3 metal oksit bileşiklerinin 1:1 moleküler oranda sinterlenmesi sonucu elde edilen $ZnCr_2O_4$ bileşiğinin alınan x-ışını kırınım deseninde Bragg piklerinin tümünün $ZnCr_2O_4$ bileşiğinin çeşitli $\{hkl\}$ düzlemlerine ait olduğu gözlemlendi. $ZnCr_2O_4$ 'nin nem algılama performansının geliştirilmesine yönelik olmak üzere değişik oranlarda K_2CrO_4 bileşiğiyle katkılandırıldı. En iyi d.c. direnç göreceli nem performansı $ZnCr_2O_4(80):K_2CrO_4(20)$ numunede gözlemlendi. X-ışını kırınım analiz sonuçları iki saat sinterleme süresinin sensör özelliği içeren yeterli seramik bir yapının (*ceramics body*) oluşturduğunu gösterdi.

Taramalı elektron mikroskobu ile alınan yüzey mikro fotoğraflarından yapının gözenekli ve şekilleniminin kanallı olduğu ve tane/gözenek büyüklüklerinin 1-2 μ m olduğu belirlendi. Gözenek ve potasyum elementinin tane içlerine göre gözeneklerde daha yoğun bulunduğu; x-ışını enerji yayılımı ve ikincil elektronların geri saçılım mikro görüntülerinden tespit edildi.

Kanallaşma ve sensör performansın artırılması amacıyla; Co_3O_4 ; ZnCr_2O_4 : K_2CrO_4 karışımına eklenerek 1000 $^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 10 saat süre boyunca sinterlendi. d.c. direnç-G.N.(%) karakteristikleri; ZnCr_2O_4 : K_2CrO_4 sensörlerine göre yakın bir davranış izlemesinin yanı sıra yapının kırılğan olduğu ve hacimsel olarak %25 büyüdüğü belirlendi. Ayrıca; K_2CrO_4 'sız sinterlenerek elde edilen ZnCr_2O_4 : Co_3O_4 nem sensörlerinin görelî nem performansı sensör karakteristiğine uygun olmadığı anlaşıldı.

Bu çalışmanın ikinci bölümünde; ZnCr_2O_4 : K_2CrO_4 ve ZnCr_2O_4 : Co_3O_4 seramik sensörlerin kapasitans görelî nem karakteristikleri incelendi. Grafiklerin teori ile uyumlu eksponansiyel bir davranış sergilediği ve kapasitans değerlerinin 50-95% görelî nem aralığında belirgin olarak arttığı tespit edildi.

ABSTRACT**FUNCTIONAL CERAMIC HUMIDITY SENSORS****KAVASOĞLU NEŞE****M.Sc. in Physics****June, 2001**

The latest corresponding advances in automation lead to an increase in the demand of the various physical and chemical sensors. The use of the humidity sensors whose principles of operation depending on the changes of its electrical properties relative to the ambient humidity has progressively been increasing in the applications areas such as; electronic instrumental processing, greenhouse, storage of chemicals and the food, air conditioning and nuclear reactors.

In this study, it was aimed at growing and characterising of the $\text{ZnCr}_2\text{O}_4\text{-K}_2\text{CrO}_4$ ceramic humidity sensors which have been suggested as alternative candidates for the humidity sensing technologies. The former sensors were produced by "sintering" of the ZnO , Cr_2O_3 and K_2CrO_4 metal oxides at elevated temperatures ranging between 800-1000°C. Devoted to the improvements for the response time and sensing range over the humidity content of the ambient atmosphere; the electrical and structural properties were investigated in order to optimise the growth parameters.

The x-ray diffraction pattern obtained for ZnCr_2O_4 which was produced by sintering of the ZnO and Cr_2O_3 metal oxides in 1:1 molecular ratios showed that all the diffraction peaks at $2\theta_b$ angles are associated with the corresponding $\{hkl\}$ planes in ZnCr_2O_4 . The former was also doped by K_2CrO_4 at various molecular weights in order to concern the enhancements of device sensing performance. The best d.c resistance versus relative humidity characteristics was obtained for the $\text{ZnCr}_2\text{O}_4(80\%)\text{-K}_2\text{CrO}_4(20\%)$ ceramic system. X-ray diffraction analysis showed that the ceramic body yielding the properties of a humidity sensors was formed in fact by using two hours sintering duration.

Secondary electron micro graphs displayed that the ceramic body is porous in structure with a grain and pores sizes ranging between 1-2 μm respectively. The features of the pores was settled in the form of channelling. The assessments of both energy dispersive analysis by x-rays (EDAX) and back scattering of secondary electron images have revealed that the potassium was more accumulated over the pores than the grains.

Co_3O_4 was also added into $\text{ZnCr}_2\text{O}_4:\text{K}_2\text{CrO}_4$ ceramic body as an sintering aid in order to improve the channelling effects and device performance. The former was sintered at 1000°C for about 10 hours. The d.c resistance vs RH (%) characteristics showed nearly the same behaviour to that of $\text{ZnCr}_2\text{O}_4:\text{K}_2\text{CrO}_4$ and also the ceramic body was found to be fragile. It was observed that there was an increase at the volume of about 25% as well. However, the performance of the sensor produced by substituting K_2CrO_4 with Co_3O_4 was endowed to be non applicable for the device applications.

In the second part of this study; the capacitance versus relative humidity characteristics of both the $\text{ZnCr}_2\text{O}_4:\text{K}_2\text{CrO}_4$, and $\text{ZnCr}_2\text{O}_4:\text{Co}_3\text{O}_4$ ceramic sensors displayed an exponential behaviour which were consistence with the theoretical expositions. The values of the capacitance were found to be progressively rising over the medium humidity range followed by a sharp increase.

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖNSÖZ	I
ÖZET.....	II
ABSTRACT.....	IV
TABLolar LİSTESİ	IX
ŞEKİLLER LİSTESİ	X
BÖLÜM 1 : GİRİŞ	1
1.1 Nem Sensörleri.....	4
1.1.1 Elektrolit Nem Sensörleri.	7
1.1.2 Organik Nem Sensörleri	8
1.1.3 Seramik Nem Sensörleri.....	9
A- İyonik Tip Nem Sensörleri.....	10
B- Elektronik Tip Nem Sensörleri.....	11
1.2 Nem ölçüm Terminolojisi.....	12
BÖLÜM 2: TEORİK BİLGİLER.....	14
2.1 Sinterleme.....	14

2.1.1	Yeniden Kristalleşme ve Tane Kristalinin Büyümesi.....	15
2.1.2	Katı Hal Sinterlemesi.....	15
2.1.3	Sıvı Faz Sinterlemesi.....	19
2.2	Seramiklerin Yapısal Özellikleri	20
2.2.1	Spinel Yapı.....	20
2.2.2	Perovskite Yapı	21
2.2.3	Corondum Yapı.....	21
2.3	Nem Sensörlerinin Çalışma Prensipleri.....	22
2.3.1	Yüzey Soğurumu (<i>Adsorption</i>)	22
2.4	Difüzyon.....	24
2.4.1	Aktivasyon Enerjisi.....	24
2.4.2	Difüzyon Hızı (I. Fick Kanunu)	25
2.5	İletkenlik.....	25
2.5.1	İyonik İletkenlik.....	26
BÖLÜM 3: DENEYSEL YÖNTEMLER.....		27
3.1	Presleme.....	27
3.2	Sinterleme.....	27
3.3	Yapısal Karakterizasyon.....	29
3.3.1	X-ışınları Kırınımı.....	29

3.3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM).....	31
3.3.3 X-ışınları ile Enerji Yayılım Karakterizasyonu (Energy Dispersive Analysis by X-Rays, EDAX)	33
3.4 Elektriksel Karakterizasyon.....	34
3.4.1 d.c Direnç Görelî Nem Karakteristiği.....	35
3.4.2 Kapasitans Görelî Nem Karakteristiği.....	36
BÖLÜM 4: SONUÇLAR.....	38
4.1 ZnCr ₂ O ₄ : K ₂ CrO ₄ Nem Detektörleri.....	38
4.1.1 Yapısal Analiz.....	38
4.1.2 Elektron Taramalı Mikroskop (SEM) ve X-ışınları ile Enerji Yayılım Analizi (EDAX).....	49
4.1.3 Elektriksel Analiz.	52
4.1.3.1 d.c. Direnç Görelî Nem Karakteristikleri.....	53
4.1.3.2 Kapasitans Görelî Nem Karakteristikleri.	56
BÖLÜM 5: SONUÇLAR.....	59
EKLER.....	62
KAYNAKÇA.....	71

TABLOLAR LİSTESİ

	SAYFA
Tablo 1.1 Elektronik seramiklerin fonksiyonları, kullanım alanları ve yapımında kullanılan maddeler[6].....	3
Tablo 1.2 Nem ölçüm metotları ve çalışma mekanizmaları[16].....	6
Tablo 1.3 İyonik tip nem sensörlerine örnekler[10].....	11
Tablo 1.4 Elektronik tip nem sensörlerine örnekler[10].....	12
Tablo 2.1 Mekanizma ve madde transfer güzergahları.	19
Tablo 3.1 Program parametreleri.	28
Tablo 3.2 Elektronların hızlandırma gerilimlerine göre yüzeyin altına inme mesafesi ($ZnCr_2O_4$ bileşiği için).....	33
Tablo 4.1 $1000^{\circ}C$ sıcaklığında 12 saat süre ile sinterlenen $2ZnO:1Cr_2O_3$ karışımının x-ışını kırınım veri tablosu.	41
Tablo 4.2 $1000^{\circ}C$ sıcaklığında 12 saat süre ile sinterlenen $1ZnO:1Cr_2O_3$ karışımının x-ışını kırınım veri tablosu.	44
Tablo 4.3 $1000^{\circ}C$ sıcaklığında 12 saat süreyle sinterlenen $ZnCr_2O_4$ (%80): K_2CrO_4 (%20) seramik sistemin x-ışını kırınım veri tablosu.....	49

ŞEKİLLER LİSTESİ

	SAYFA
Şekil 1.1 a) Aktif, b) pasif sensörün çalışma diyagramı[10].....	4
Şekil 2.1 Tane ve tane sınırları [31].....	16
Şekil 2.2 Madde transferi; x; boyun yarıçapı, y; boyun eğriliğinin tanecik merkezlerini birleştiren doğruya olan dik uzaklığı, [1].....	16
Şekil 2.3 Sinterleme oranının zamana bağlı değişimi [1].....	18
Şekil 2.4 Spinel yapının birim hücresi.....	20
Şekil 2.5 Perovskite yapının birim hücresi.....	21
Şekil 2.6 Corondum yapısı.	21
Şekil 2.7 Katı yüzeye yapışan sıvının yüzey gerilimi [33].....	23
Şekil 2.8 Difüzyon türleri [3].....	24
Şekil 3.1 Fırının çalışma programının işleyişinin şematik gösterimi.....	28
Şekil 3.2 Paralel iki kristal düzleminden yansıyan x-ışını.....	30
Şekil 3.3 Kabuklar arası geçişlerde yayımlanan ışınların şematik gösterimi.....	30
Şekil 3.4 Yüzeye gelen elektron demetinin neden olduğu ışın türleri.....	32
Şekil 3.5 SEM ve EDAX' ın çalışma şeması.	34
Şekil 3.6 Detektör yüzeyinden alınan kontakların gösterimi.....	34
Şekil 3.7 a) Keithley-236 Akım-Voltaj Ölçüm Sistemi, b) Testo 625 Hidrometesi.....	36

Şekil 3.8	HP4192A empedans, kapasitans, indüktans ve konduktans analizörü	37
Şekil 4.1	a) $2\text{ZnO}:\text{Cr}_2\text{O}_3$ ve b) $1\text{ZnO}:\text{Cr}_2\text{O}_3$ karışımının sinterleme öncesi x-ışını kırınım deseni.....	39
Şekil 4.2	a) 800°C , b) 900°C , c) 1000°C ve d) 1100°C sıcaklıkta ve 12 saat süre ile sinterlenen $2\text{ZnO}:\text{Cr}_2\text{O}_3$ bileşiğinin x-ışını kırınımı deseni.....	41
Şekil 4.3	a) 800°C , b) 900°C , c) 1000°C ve d) 1100°C sıcaklıkta ve 12 saat süre ile sinterlenen $1\text{ZnO}:\text{Cr}_2\text{O}_3$ bileşiğinin x-ışını kırınımı deseni	43
Şekil 4.4	Ağırlıkça çeşitli oranlarda a) %5, b) %10, c) %20 ve d) %30 K_2CrO_4 ile katkılanırılan ZnCr_2O_4 seramik sistemin x-ışını kırınımı deseni	46
Şekil 4.5	1000°C sıcaklıkta ve a) 2, b) 4, c) 6 ve d) 8 ve e) 10saat süre ile sinterlenen ZnCr_2O_4 (%80): K_2CrO_4 (%20) bileşiğinin x-ışını kırınımı deseni.....	48
Şekil 4.6	Sol baştan olmak üzere ZnO ve Cr_2O_3 metal oksitlerinin 1:1 oranlarında karıştırılmasıyla elde edilen karışımın sinterleme öncesi ve ağırlıkça %5, 10, 20, 30 oranlarında K_2CrO_4 ile katkılanırılarak 1000°C de 12 saat sinterlenmesi sonucunda elde edilen tabletlerin optik fotoğraf makinesi ile alınan görüntüsü.....	49
Şekil 4.7	1000°C sıcaklıkta 12 saat süreyle sinterlenmiş ZnCr_2O_4 (80): K_2CrO_4 (%20) numunenin ikincil elektron yüzey mikro fotoğrafı (büyütme oranı: 500).....	50

Şekil 4.8	1000°C sıcaklıkta 12 saat süreyle sinterlenmiş ZnCr ₂ O ₄ (80):K ₂ CrO ₄ (%20) numunenin ikincil elektron yüzey ve ara kesit mikro fotoğrafı (büyütme oranı: 500).....	50
Şekil 4.9	1000°C sıcaklıkta 12 saat sinterlenmiş ZnCr ₂ O ₄ (80):K ₂ CrO ₄ (%20) numunenin taramalı elektron mikroskobu ile alınan ikincil elektron yüzey mikro fotoğrafı (büyütme oranı: 10x10 ³).....	50
Şekil 4.10	Aynı numunenin taramalı elektron mikroskobu ile alınan geri saçılma elektron görüntüsü (büyütme oranı: 10x10 ³).....	51
Şekil 4.11	X-ışını ile Enerji Yayılım Analizi (EDAX).....	51
Şekil 4.12	a) Galyum ve b) Gümüş metil isobutil ketone karışımı ile yapılan kontağın I-V karakteristiği.....	52
Şekil 4.13	İşlenmemiş ve 1000°C de 12 saat süre ile sinterlenen ağırlıkça %5, %10, %20 ve %30 oranlarında K ₂ CrO ₄ ile katkılı ZnCr ₂ O ₄ bileşiğinin R-G.N.(%) grafiği.....	53
Şekil 4.14	1000°C sıcaklıkta 2, 4, 6, 8 ve 10 saat süre ile sinterlenen %20 K ₂ CrO ₄ katkılı ZnCr ₂ O ₄ bileşiğinin R-G.N(%) karakteristiği.....	54
Şekil 4.15	1000°C sıcaklıkta 10 saat süreyle sinterlenen ZnCr ₂ O ₄ (%70) :K ₂ CrO ₄ (%20) :Co ₃ O ₄ (%10) seramik sisteminin R-G.N.(%) karakteristiği.....	55
Şekil 4.16	1000°C sıcaklıkta 10 saat süre ile sinterlenen ağırlıkça %10, %20 ve %30 Co ₃ O ₄ ile katkılan ZnCr ₂ O ₄ bileşiğinin R- G.N(%) karakteristiği.....	56

- Şekil 4.17 1000°C sıcaklıkta 10 saat süreyle sinterlenen ağırlıkça %10, %20 ve %30 oranlarında K_2CrO_4 ile katkılandırılan $ZnCr_2O_4$ seramik bileşiğın C-G.N.(%) grafiğı..... 57
- Şekil 4.18 1000°C de 12 saat süre ile sinterlenen ağırlıkça %10 Co_3O_4 ile katkılandırılan $ZnCr_2O_4$ seramik bileşiğın C-G.N.(%) grafiğı.... 58

BÖLÜM 1: GİRİŞ

Seramik kelimesi Yunanca, pişmiş topraktan yapılan çanak çömleği tanımlayan *keramos* kelimesinden türetilmiş olup "çömlekçilik" olarak da bilinir [1]. Keramik maddeler kil ve diğer silisyum içerikli bileşiklerin 800°C–1200°C sıcaklıklarda ergimesi sonucu oluşan gözenekli ve kırılğan maddelerdir [2]. Çanak ve çömlekten elektronik devre elemanlarına doğru olan evrim seramiğin kelime anlamını genişletmiştir. Günümüzde seramikler, metal özelliği olmayan inorganik metal oksitlerin yüksek sıcaklıklarda pişirilmeleri (sinterleme) sonucu üstün yapısal özelliğe sahip çok kristalli malzemeleri ifade etmektedir [3].

Seramiklerin elektrik endüstrisindeki ilk kullanımında hava koşullarına gösterdikleri kararlılık ve yüksek elektriksel yalıtkanlık özelliklerinden faydalanılmıştır. 20 yy' in ilk yarısında yüksek kimyasal kararlılığı ve üstün yapısal özelliklerinden dolayı değişik alanlarda kullanılmıştır. Örneğin, denizcilerin pusula iğnesi olarak kullandığı magnetit maddesi bilinen mekaniksel ve elektriksel özelliklerinin yanı sıra kimyasal etkileşmelerde bileşik oluşturmaya karşı gösterdiği olumsuz tepki nedeniyle nitrat minerallerinden halojenlerin ayrıştırılmasında anot olarak kullanılmıştır. 1910' dan sonra çok kanallı telefon kablolarının ve radyoların yaygın kullanımı sonucu elektronik endüstrisindeki gelişmeler; ferritlerle (Fe_2O_3 ün manganez, çinko, nikel veya magnezyumun oksitleri veya karbonatları ile oluşturduğu zayıf manyetik özelliğe sahip yumuşak yapıli metal oksit bileşiği) ilgili araştırmaların başlamasına neden olmuştur.

Örneğin yüksek d.c. direncine ve Edy akımlarına karşı düşük elektriksel geçirgenliğe sahip nikel-çinko malzemeli ferritler, 1MHz' e kadar olan frekans aralığında transformatör yapımında ana malzeme olarak kullanılmışlardır. Ferritler ve diğer benzeri manyetik özellikleri olan seramik materyaller yakın geçmişte mikrodalga teknolojisinde manyetik kayıt teyplerinde ve bilgisayarlarda ana bellek elemanı olarak bir süre kullanılmışlardır.

Yüksek dayanıklılığa sahip seramikler, büyük negatif değerli sıcaklık katsayılarına sahip metallere farklı özellikleri nedeniyle sıcaklık metreleri başta olmak üzere yüksek sıcaklık fırınlarında (1500°C ye varan sıcaklıklar) ısıtma elemanı (silisyum karbid) olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Seramik ürünler otomobillerde de ani ve yüksek sıcaklık değişimlerinin meydana geldiği ateşleme bujisi uçlarının yapımında kullanılmaktadır [2].

Bununla beraber geniş gözenekli seramiklerin d.c. dirençlerinin bölgesel atmosferle (nem içeriği) ve oksitlenme potansiyelinden kuvvetli bir şekilde etkilendiği anlaşılmıştır. Bu duyarlılık daha sonraları zehirli veya yanıcı bileşiklerin algılanmasında kullanılmıştır. Ayrıca silisyum karbidli ve çinko oksitli seramikler yüksek gerilim hatlarındaki güç dalgalarının soğurulması ve hatlardaki bağlantılardan oluşabilecek elektrik arklarının önlenmesini sağlayacak elemanların geliştirilmesinde kullanılmıştır.

Dielektrik maddesi olarak ince plakalar halinde üretilmesindeki zorluklara rağmen seramikler mikalı (tek kristalli silisyum-oksit) kondansatörlerde geniş kullanım alanı bulmuştur. 1930' larda titanyumun kolay üretilebilir hale getirilmesi ile 10³ pF mertebeli uygun boyutlu ve yüksek negatif sıcaklık katsayılarına sahip kondansatörlerin geliştirilmesi imkanı ortaya çıkmıştır. 1940' ların sonlarında titanyum ile oluşturulan yüksek elektrik geçirgenliğe sahip dielektriklerin üretilmesiyle farklı bir gelişme yaşanarak 0.2-1mm kalınlığında küçük plakalı ve tüplü uygun boyut kombinasyonları ve uygun kapasitans değerleri ile seramikler uygulama alanlarını genişletmişlerdir.

Transistörlerin ve entegre devrelerinin gelişimi küçük boyutlu yüksek kapasitans değerlerine sahip kondansatörlere ihtiyaç duyulmasına neden olmuştur. Bu talep çok katlı monolitik organik polimer katmanları arasına yerleştirilen seramik maddelerle elde edilen kondansatörler ile karşılanmıştır. Organik malzemelerin sinterlenmesinden elde edilen dayanıklı çok katlı dielektrik elemanlar yarı-iletkenli entegre devreler arasında atlamalı geçişlerinin oluşturulmasında kullanılmışlardır.

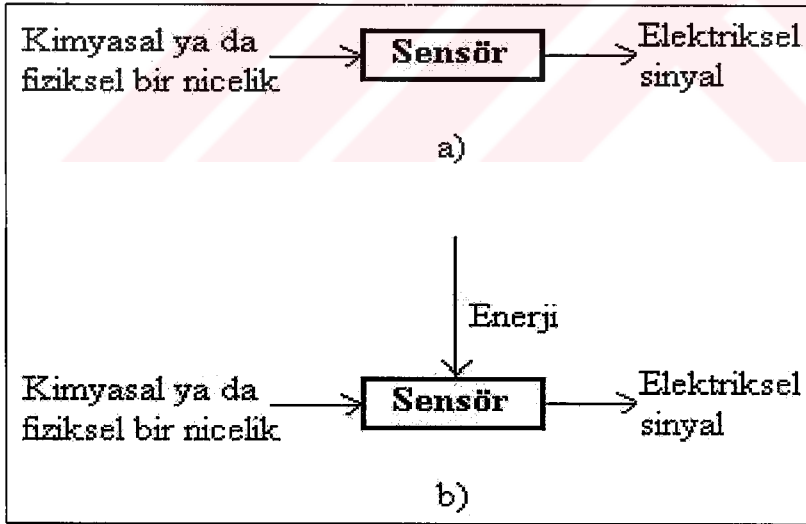
Bunun yanı sıra; uygun katkı maddeleri ile alçak basınçlarda sinterlenerek elektriksel geçirgenliği artırılan (üstün ferroelektrik özelliğinden dolayı) Baryum Titanat ($BaTiO_3$) in kullanımıyla yüksek kapasitans değerli ve yüksek sıcaklık katsayısına sahip resistörler elde edilmiştir [4,5]. Ayrıca, kritik sıcaklığı 150K' in (yüksek basınç altında) üzerinde olan süper-iletken seramik materyaller bulunmuş ve dolayısıyla sıvı azot sıcaklığında çalışabilen aletlerin geliştirilmesi imkanı ortaya çıkmıştır. Yapılan araştırmalar; yüksek geçiş sıcaklıklarına sahip seramiklerin bulunması ile birlikte süper-iletkenlikle ilgili yük taşıyıcı hareketlerini (göçlerini) ve manyetik alanla ilişkili mekanizmaların belirlenmesinin yanı sıra yeni makine ve teçhizatların bulunması ile ilgili konuları da kapsayacak şekilde sürdürülmektedir. Seramiklerin fonksiyonları, kullanım alanları ve yapımında kullanılan maddeler Tablo 1.1 de özetlenmektedir.

Fonksiyon	Uygulamaları	Materyal	
Yalıtkanlık	Entegre devre dizaynında tutucu materyali	Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$, BeO	
Elektriksel İletkenlik	Dirençli ısı üreteçleri, güneş enerjisi üreteçleri ve elektrot	ZrO_2 , $MoSiO_2$, $LaCrO_3$, SiC, Zr	
Piezoelektrik	Ateşleme	Otomatik ışıklar	$Pb(Zr,Ti)O_3$
	Piezoelektrik filtreler	Telekomünikasyon	ZnO, $LiNbO_3$
	Yüzey dalga aletleri	(FM/R-TV)	
	Piezoelektrik osilatörler	Saatler	Kuartz, $LiNbO_3$
Yarıiletken	Termistör	Termometre	Fe-Co-Mn, Si-O, $BaTiO_3$
	Kablosuz yarıiletken	Varistör	ZnO- Bi_2O_3 , SiC
	Gaz soğurma		SnO_2 , ZnO, Zn_2SnO_4
Manyetizma	Kuvvetli mıknatıs	Ferrite mıknatıs	(Ba,Sr), Fe_2O_3
	Zayıf mıknatıs	Transformatörler	(Zn,M) Fe_2O_4 , (Mn, Co, Ni)
		Hafıza diyotları	Garnet tipi ferritler
Endüktans	Alçak frekans uygulamaları	Kapasitans	$BaTiO_3+SnO_2+Bi_2O_3$
İyonik elektriksel iletkenlik	Bataryalar		$\beta-Al_2O_3$, ZrO_2 (CaO, Y_2O_3)

Tablo 1.1 Elektronik seramiklerin fonksiyonları, kullanım alanları ve yapımında kullanılan maddeler [6].

1.1 Nem Sensörleri

Elektrik/elektronik sistemlerinde bilgi algılama ana elemanı olarak kullanılmakta olan sensörlerin geliştirilmesi; hızla gelişen bilgi, otomasyon ve robot teknolojilerinde ölçüm ve kontrol sistemlerinde kullanılan mikro işlemci ve bilgisayar teknolojileri nedeniyle oldukça zorunlu hale gelmiştir [7]. Sensörler genel anlamda fiziksel ve kimyasal niceliklerdeki değişimleri uygun elektrik sinyallerine çeviren aygıtlardır [8,9]. Uluslararası Elektroteknik Komitesi (IEC) sensörleri; gelen değişkeni (*input variable*) ölçülebilen uygun sinyallere dönüştüren ölçüm sistem halkasının ana elemanı olarak tanımlanmaktadır. Bir sensörün genel blok diyagramı Şekil 1.1 de verilmektedir. Sensöre gelen genliği küçük sinyal diğer istenmeyen sinyalleri de (*noice*) bünyesinde bulundurur. Öncelikle sinyal; süzgeç, yükseltici ve diğer analog devrelerin yardımıyla düzeltilir (*linerization and shaping*). Bu devrelerin bazı bölümleri sensör elemanlarına oldukça yakın bir benzerlik gösterir. Arındırılan sinyal digital sinyale dönüştürülerek mikro işlemciye transfer edilir.



Şekil 1.1 a) Aktif, b) Pasif sensörün çalışma diyagramı [10].

Enerjiyi bir formdan diğerine dönüştüren sensörler iki gruba ayrılır; aktif ve pasif sensörler. Aktif sensörler, enerjiyi herhangi bir dış kaynağa gerek duymadan doğrudan diğer bir forma çevirirler. Pasif sensörlerde ise enerji başka bir kaynaktan

gelen enerjinin kontrolü altında dolaylı olarak çevrilir. Sensörler, ışık şiddeti, yer değişimi, sıcaklık, manyetik alan veya pH gibi fiziksel yada kimyasal değişimleri elektrik veya elektronik sinyallerine dönüştürürler. Sensör sinyal düzenleyici, sinyal işleyici, bellek aygıtları, veri kaydedicileri ve dönüştürücüleri içeren detektör sisteminin bir elemanıdır.

Sensörlerin fonksiyonel kapasiteleri insanoğlunun beş duyu organları ile karşılaştırılabilir. Optiksel sensörler-göz; gaz sensörleri-koklama; basınç, sıcaklık ve akış-dokunma, akustiksel sensörler-duyma ve kimyasal sensörler-tat alma. İnsanoğlunun algılama kapasitesi modern sensörlere göre oldukça duyarlı ve fonksiyoneldir. Bununla beraber, insanoğlundan daha üstün algılamaları yapabilen sensörler vardır. Örneğin insanoğlu morötesi ve kızıl ötesi bölgelere ait elektromanyetik dalgaları algılamayabilir.

Bir ortamın neminin ölçülmesi ve kontrolü sadece insanların konforu için değil, aynı zamanda endüstri ve teknolojiye de önem taşımaktadır. Çalışma prensibi, ortamın nem oranına bağlı olarak elektriksel özelliklerinde oluşan değişimlere dayanan nem sensörlerinin; yarı iletken elektronik aletlerin üretimi sırasında fiziksel ve kimyasal süreçlerin kontrolünde, seralarda, kimyasalların ve yiyeceklerin saklanması, klimalarda, nükleer reaktörlerde ve diğer elektrikli ev aletlerinin üretimi gibi alanlarda uygulamaları hızla artmaktadır [11,12,13].

Ortamdaki nemin sadece insan yaşamı üzerinde değil hayvanlar üzerinde de önemi vardır. Örneğin bal arılarının koku alma duyusu üzerinde yapılan araştırmalarda arıların antenlerinin değişen nemle birlikte hareketlilik (aktivasyon) kazandığı gözlenmiştir. Bu olay antenin hidroskopik (havadan nem alabilen veya havaya nem verebilen) oluşundan kaynaklanmaktadır. Bal arılarının koku alma duyusunun dolayısıyla veriminin ortamın neminden kuvvetli bir şekilde etkilendiği bilinmektedir [14].

Nemin ölçülmesi ve kontrolünü gerektiren uygulama alanlarında nem sensörünün; geniş bir nem aralığında yüksek hassasiyet; hızlı algılama; sıcak ve kirli ortamlara dayanıklılık, uzun ömür ve kolay tamir edilebilme; elektrik devrelerine uygunluk ve basit yapı ve maliyetinin düşük olması gerekir. Nem sensörlerinin ev aletleri ve taşıtlar, sağlık servisleri, çeşitli endüstri ve tarım gibi değişik alanlarda da uygulamaları vardır. Sensörünün türü (algılama aralığı ve çalışma prensibi) uygulama alanlarına göre belirli özelliklerde seçilebilir [15]. Tablo 1.2 de nem ölçüm metotlarına ilişkin örnekler ve bunların çalışma prensipleri yer almaktadır.

Ölçüm Metodu	Çalışma Mekanizması
Kapasitans (<i>capacitance</i>)	Soğurulan su materyalin dielektrik sabitini değiştirir.
Direnç (<i>resistance</i>)	Soğurulan su materyalin iletkenliğini değiştirir.
Kolumetric (<i>coulometric</i>)	Suyun soğurulmasıyla madde içinde elektrolit oluşur. Uygulanan dc potansiyel suyun iyonlarına ayrılmasına sebep olur. Akım, ortamın nem içeriği ile doğru orantılıdır.
Hidroscopic (<i>hygroscopic</i>)	Su buharı fiberin boyunu değiştirir.
Mikrodalga (<i>microwave</i>)	Ortamdaki su buharı ışımayı etkiler.
Radyo Frekansı (<i>radio frequency</i>)	Ortamdaki suyun fonksiyonu ile değişen dielektrik radyo frekans akımını değiştirir.
Piozelektrik (<i>piezoelectric</i>)	Hidroscopic tabaka kristal frekansını değiştirir.
Termal iletkenlik (<i>thermal conductivity</i>)	Atmosfer ve referans numunesi arasındaki ısı farklılığı sebebiyle köprü devresinin içindeki termistörün etkilenmesi.
Kızıl ötesi (<i>infrared</i>)	15-193 μm genişliğindeki ışık demetini soğurarak ölçüm yapılan numune ve referans numunesiyle karşılaştırır.

Tablo 1.2 Nem ölçüm metotları ve çalışma mekanizmaları [16].

Yüzeyde soğurulan su molekülü (H_2O) elektrostatik alan nedeni ile iyonlara ayrışır ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$). H_2O molekülü H_3O^+ iyonunun dışarı saldığı protonu alarak iyonize olur. Yük iletimi bu reaksiyon ile (Grotthuss zincir reaksiyonu) gerçekleştirilir [17]. İletim iyonik iletkenliğinin yanı sıra yüksek nem oranlarında "elektrolitik iletkenlik" le de sağlanır. Algılamanın hızlı olması yüzey kesitinin kalınlığına ve H_2O molekülünün soğurulduğu gözeneklerin genişliğine ve şekillenimine bağlıdır.

Ortamın nem oranı sabit olduğunda sensörün algılama süresi de sabit kalmalıdır. Pratikte bu gerçekleştirilmesi çok zor bir şarttır. Su moleküllerinden başka diğer moleküller de (atmosferik kirleticiler) soğurulabilir ve sensörün neme karşı duyarlılığını etkileyebilir. Bu nedenle sensörün periyodik olarak 250-500°C de sıcaklıklarda ısıtılarak yüzeyin yenilenmesi (düzenlenmesi) sağlanmalıdır. Sensör uzun süreler boyunca yüksek nem oranlarına maruz bırakıldığında direnç tersinmez bir şekilde yükselebilir.

Sensörün zamanla algılamasının yavaşlaması (yaşlanma, yorulma, *aging*) katyon sitelerinde kirleticilerin yoğunlaşmasından kaynaklanır. Algılama özelliklerinin bozulmasını önlemek için sensörün periyodik aralıklarla ısıtılması (tavlama: *annealing*) gereklidir. Bununla beraber yüzey uzun süreli buhara veya dumandan doğabilecek kirlenmelere karşı dayanıklılık göstermelidir. Sensöre bir ısıtıcı elemanının eklenmesi maliyetin yükselmesine ve kullanım kolaylığının azalmasına neden olacaktır.

Nem sensörleri; elektrolit, organik polimerler ve gözenekli seramikler olmak üzere üç ana grupta sınıflandırılabilir. Aralarındaki farklılıklara rağmen, tümü su moleküllerinin fiziksel soğurumu esastır [16].

1.1.1 Elektrolit Nem Sensörleri

F. W. Dunmore, lityum klorid çözeltisinin hidrolize edilmiş polivinilin kaplı gözenekli yapıya emdirilerek oluşturulan elektronik hidrometreyi geliştirmiştir [18]. İyonik iletkenlik ortamın bağıl nemine göre değişir. Algılama süreleri uzun olmasına karşın elektrolit sensörler denge durumunda oldukça iyi bir performans gösterirler. Nem ölçüm aralığı sensörün lityum klorid ile doyurulma oranına göre değişir ve genellikle yüksek nem ortamlarında kullanılırdılar. Gözenekli cam tabaka içerisine emdirilen lityum klorid çözeltisinin denge sıcaklığı bir termistör yardımıyla belirlenebilir. Denge sıcaklığında, doymuş lityum klorid çözeltisinin su buhar basıncı ortamın hava basıncına eşit olur, ve buradan ortamın görelî nem miktarı bulunabilir [19].

1.1.2 Organik Nem Sensörleri

Organik nem sensörlerinin özellikle algılama ve dönüştürücü teknolojilerinde kullanımı giderek artmaktadır. Standart entegre devrelerinde (IC) kullanılabilen ince film polimerli nem sensörlerinin üretimi maliyeti düşüktür. Ortamdaki nem miktarı polimerin empedans ve kapasitansında değişmelere neden olur. İyonik iletkenlik özelliği gösteren organik polimerler sodium stylenesulphonate gibi iyonik manomerlerden oluşurlar ve polimer elektrotlar olarak adlandırılırlar. İyonik iletkenlikleri; su soğurumu ile artan taşıyıcı hareketliliği (*mobilité*) veya yük taşıyıcı sayısı nedeni ile yükselir. Polimerlerin nem sensörü olarak kullanımında karşılaşılan en büyük problem hidrofilitik (*solubility*) olmaları yani suda kolayca çözünebilmeleridir. Bu nedenle polimer elektrotlar su buharına ve suya karşı dayanıklı değillerdir. Bu problem uygun bir ayıraçla polimer eklenmesi yada hydrophilic manomerlerle birlikte polimerizasyonla giderilebilir [20,21].

İnce film polimer nem sensörleri alüminyum tabaka üzerine 2-hidroksilin 3-metakril oksipropil trimetil amonyum klorid'le birlikte polimerize olması ile oluşur. %1 hassasiyetle çalışan bu tür sensörler 1978 de satışa sunuldu. Nem hassasiyetli polimer filmin üzeri diğer gözenekli bir film ile (gözenek genişliği, (*mesh size*) aralığı sensörün gözenek genişliğinden daha küçük olan) kaplanarak yağ kirlenmelerine ve toza karşı koruma yapılır. %30-40 görelî nem aralığında filmin elektriksel direnci $\approx 10^7 \Omega$ dan daha az olup nem arttıkça direnç üstel olarak azalır.

Yüzey üzerinde soğurma sürecinde algılama süresi yaklaşık iki dakika iken salıverme sürecinde algılama biraz daha uzundur. Hassaslık, dayanıklılık ve güvenilirlik doğal olarak polimerlerin kimyasal yapısına bağlıdır. Algılama süresi su molekülünün polimer tarafından soğurulması sonucu oluşan hareketli serbest hidroksil iyonlarının yapı içerisinde taşınması veya dışarıya atılması ile polimerin kimyasal dengeye ulaşması için geçen süredir. Bu nedenle hızlı algılamanın elde edilebilmesi için filmin kalınlığının ince ($\approx \mu m$) olmasının yanı sıra iyonik manomerlerin suya karşı duyarlılığının artırılması algılama süresini azaltır.

Su soğurumuyla polimer katmanlarının artması; karbon partikülleri arasındaki ohmik kontakta önler ve sensörün elektrik d.c. direnci belirgin olarak artırır [15]. İridyum kaplı cam tutucu üzerine aralarında etilen diklorid bulunan 100-200Å kalığında iki polimer elektrot yığın (*bulk*) dan oluşan kapasitif etkili ince film nem sensörü "Humicape Vaisala" tarafından Finlandiya' da geliştirilmiştir. Doğruluğu yüksek olan bu sensörlerin denge değerine ulaşması sadece 1-2 saniye içinde gerçekleşir.

G. Delapierre tarafından önerilen bir yöntemle polimer filmin gözenek genişliği artırılarak algılamanın artırılması sağlanmıştır. Polimerizasyon işlem tekniklerinin geliştirilmesiyle maliyeti ucuz küçük boyutlarda silisyum entegreli polimer nem sensörleri üretildi [22,23]. Alan etkili transistör (FET) nem sensörlerinde, kapı (*gate*) elektrotları arasına yerleştirilen nem hassasiyetli ince tabakanın ortamın görelî nemine bağılı olarak kapasitansı değişmektedir. Bu değişim FET'in çıkış voltajını etkiler ve algılama süresi genellikle 30 saniyenin altındadır.

1.1.3 Seramik Nem Sensörleri

Yarı-iletken ve metal oksit bileşiklerden üretilen seramik nem sensörlerinin kimyasal kararlılığı ve yapısal dayanıklılığı nedeniyle mikrodalga, iklimlendirme, ev aletlerinin üretimi, sağlık alanlarında, endüstride kullanımı oldukça yaygındır. Nem sensörlerinin algılama aralığı ve çalışma alanları göz önüne alındığında gözenekli seramikler en uygun malzeme olarak görünmektedirler. Ortamın görelî nemi değiştikçe sensörün empedans veya kapasitans özelliklerinde (50-500pF aralığında) değişimler meydana gelir. Eşdeğer devreleri oldukça karmaşıktır. %0-%50 görelî nem aralığında kapasitans %15 artar ve sensör %50 den fazla neme maruz bırakıldığında kalibrasyon problemleri ile karşılaşılır ve sık aralıklarla kalibrasyonun yenilenmesi gerekir [16].

Ucuz ve dayanıklı, direnç-nem karakteristiğine sahip nem sensörleri ilk önceleri mikrodalga fırınlarda kullanılmak üzere geliştirildi. Bu sensörler duyarlı elementi gözenekli, küçük, dikdörtgen bisküvi şeklinde RuO₂ elektrotlu ve kendini

yenileyebilmesi için üzerine ısıtıcı yerleştirilen algıçlardır. Neme duyarlı seramik yapılar yüzey soğurumu özelliğine sahiptir. Nem detektör teknolojilerinde ZnO, TiO₂, ve SnO₂ algılama elamanı olarak yaygın kullanılabildiği olan metal oksit bileşiklerdir [24,25].

A- İyonik Tip Seramik Nem Sensörleri

İletkenliğin iyonik olarak sağlandığı nem sensörleri; MgCr₂O₄-TiO₂ (magnezyum kromat-titanyum oksit), TiO₂-V₂O₄ (titanyum oksit-vanadyum oksit) ZnO-Cr₂O₃-K₂CrO₃ (çinko oksit-kromat- potasyum kromat) gibi metal oksit sistemleri kullanılarak üretilmişlerdir. Bu tür sensörlerde serbest yük taşıyıcıları buhar fazındaki su molekülünün fiziksel soğurumu sonucu oluşan protonlardır. Kimyasal soğurum¹ su moleküllerinin yüzey hidroksil guruplarını oluşturmasına neden olur. Fiziksel soğurum kimyasal soğurumun gerçekleştiği (hidroksil guruplarının oluşumunun tamamlandığı yüzey); tabakanın üstünde gerçekleşir. Fiziksel soğuruma uğrayan ilk su tabakası iki yüzey hidroksiline iki hidrojen; ikinci tabakadaki su molekülleri ise alt tabakaya tek hidrojen bağlar [26]. Bu olay protonların “Grotthuss Tipi” taşınması için önemlidir. Fiziksel soğurum sürecinde tabakalar buz benzeri yapıdan, sıvı benzeri çok katlı bir yapıya dönüşür. Su molekülünün yoğunlaşması ve/veya geri salınması gözenek büyüklüğü ile belirlenir. Gözenekler farklı yarıçaplı diğer gözeneklerden oluşan zincir olarak tanımlanırlar ve birbirlerine bağlanarak üç boyutlu bir ağ oluştururlar.

T. Nitta tarafından geliştirilen MgCr₂O₄-TiO₂ seramik nem sensörleri ilk önceleri mikrodalga fırınlarda uygulamaya konulmuştur [27]. Bu sensörlerde iletkenlik düşük görelide taşınan protonların bulunduğu hidroksil guruplarının yüzeyden atılması ile gerçekleşirken, yüksek nemde “Grotthuss Tipi” yoğunlaşmış gözenekte taşınan protonlar ile gerçekleşir.

¹ Kimyasal soğurum (*chemisorption*): Kimyasal bağların oluşumunu da içeren ve sıcaklıkla soğurum oranının doğru orantılı olduğu soğurumdur.

Seramik nem sensörleri üzerindeki son araştırmalar alkali iyonlar ile yapılan katkılandırılmanın (*doping*) algılamayı olumlu etkilediğini ortaya çıkarmıştır. Alkali iyonlar etkin yük taşıyıcısı olarak protonların görevlerini üstlenirler ve bu nedenle yüksek nem duyarlılığı ile birlikte direnç dengesinin artmasına yardımcı olurlar. Örneğin $MgFe_2O_4$ seramik nem sensörünün nem algılama hassasiyeti %2 mol K^+ , Li^+ veya Na^+ eklenmesi ile artırılabilir.

Yokomizo tarafından geliştirilen 2-3µm damar (tane, *grain*) büyüklüğüne sahip $ZnCr_2O_4-LiZnVO_4$ ince film seramik nem sensörlerinde Li^+ iyonlarının yük iletimini ve duyarlılığını arttırdığı tespit edilmiştir [28]. Bunun yanı sıra sensör proton iletkenliğinden farklı olarak taşıyıcıların sürüklenme hızları oldukça düşüktür. Yüzey su moleküllerinin yoğunluğunun artması alkali iyonların kararlı halde tutulmasını güçleştirir.

TiO ₂ tabanlı	ZnO tabanlı	Spinel tabanlı	Katı elektrolit tabanlı
V ₂ O ₅	V ₂ O ₅	MgAl ₂ O ₄	K ₂ O ₅ -Fe ₂ O ₅
Nb ₂ O ₅	SnO ₂ -V ₂ O ₅	MgFe ₂ O ₄	Cs ₂ O-Fe ₂ O ₃
K ₂ Ti ₆ O ₁₃	TiO ₂ -Co ₂ O ₃	Ni(AlFe) ₂ O ₄	Rb ₂ O-Fe ₂ O ₃
Bi ₂ O ₂	TiO ₂ -SnO ₂	(NiNa)Fe ₂ O ₄	Na ₂ O-K ₂ O-Fe ₂ O ₃
ZnO-Bi ₂ O ₃		ZnCr ₂ O ₄ -LiZnVO ₄	(NH ₄) ₂ O-H ₂ O-Fe ₂ O ₃
SnO ₂ -V ₂ O ₅			
ZnO			
Na ₂ CO ₃ H ₂ O			

Tablo 1.3 İyonik tip nem sensörlerine örnekler [10].

B- Elektronik Tip Seramik Nem Sensörleri

Bu tür sensörlerde empedans ve/veya kapasitans soğurulan su buharı yoğunluğu ile "doğru orantılı" bir değişim gösterir. Yarı-iletkenlerin (örneğin $Sr_{1-x}La_xSnO_3$, ZrO_2-MgO) yüzeyine tutunan su molekülleriyle oksitlenmesine (elektron veren bir gaz gibi davranır hale gelmesi) duyarlı olduğu bilinir [29]. Örneğin kapasitif nem sensörleri geleneksel entegre devre işlem tekniğiyle iki paralel levha (elektrot) arasına yerleştirilen ince yarı-iletken filmler ile hazırlanır. İnce filmin göreceli elektrik geçirgenliği su moleküllerinin soğurumu sonucu ortamın artan göreceli

nemi ile değişmektedir. Üstün duyarlılık ince filmin mikro-yapısının kontrolüyle elde edilebilir. Hızlı algılama için üstteki elektrotun ince ve gözenekli olması gerekir [30].

Metal oksit yarı-iletken MOS kapasitörü, örneğin SiO_2 (silikon oksit), üzerine nem duyarlı 1-2 μm kalınlığında gözenekli ince alüminyum tabakasının buharlaştırılması ve ardından fotolitografik (*photolithographic*) tekniğiyle üst gözenekli metal elektrotun (altın) oluşturulmasıyla elde edilebilir. Bu MOS kapasitör metal oksit yarı-iletken alan etkili transistörün (MOSFET) kapı elemanına bağlanır. Neme bağımlı kapasitans kanal (*drain*) akımındaki değişimden tespit edilebilir. Entegre devre tekniklerindeki ilerlemelerin gelecekte daha gelişmiş sensörlerin yapılmasına olanak verecektir. Sensörün yüzey alanı ve ortalama damar büyüklüğü gibi mikro-yapı özelliklerinin duyarlılık karakteristikleri üzerine iyonik tip nem sensörlerine göre daha az etkisi vardır. Yüksek sıcaklıklarda çalışma talebi yarı iletken nem sensörleri ile karşılanmıştır. Tablo 1.4 te elektronik tür nem sensörlerine örnekler verilmektedir [10].

ZrO ₂ tabanlı	TiO ₂ tabanlı	SnO ₂ tabanlı	ZnO tabanlı
MgO, BeO, BaO, SrO, CdO, Al ₂ O ₃ katkılı Ta ₂ O ₅ Nb ₂ O ₅ katkılı	BeO, BaO, MgO, Al ₂ O ₃ ve ZnO	Al ₂ O ₃ ve TiO ₂ katkılı	WO ₃ katkılı

Tablo 1.4 Elektronik tip seramik nem sensörlerine örnekler [10].

1.2 Nem ölçüm Terminolojisi

Nemin ölçülmesine ilişkin farklılıklardan ötürü nem değerleri değişik terminolojide verilmektedir. Bu değerler ve tanımlar aşağıda özetlenmektedir.

- Mutlak (*absolute*) nem, (m_w): Birim hacimdeki su buharı miktarıdır.
- Doyma (*saturated*) nem oranı, (m_{ws}): Belirli bir sıcaklıkta birim hacimde bulunabilecek maksimum nem miktarıdır.
- Göreli (*relative*) nem, (m_w/m_{ws}): Mutlak nemin doyma nemine oranıdır.

- Karakteristik nem, $m_w / (m_w + m)$: Birim hacimdeki su buharı kütlesinin su buharı ve hava kütlesinin toplamına oranıdır, (m = hava kütlesi).
- Çiğ (*Dew*) noktası: Sabit basınç altında su buharının yoğunlaşmaya başladığı sıcaklıktır.

Bu tez çalışmasının birinci bölümünde seramiklerin tanımı ve tarih boyunca kullanım alanlarının yanı sıra seramik nem detektörlerinin yapısal ve elektriksel özellikleri ile beraber kullanım alanları hakkında bilgi verilmiştir. İkinci bölümde seramik nem sensörlerinin üretim aşamalarını içeren işlemler (sinterleme) ve nemin algılanması (yüzey soğurumu, difüzyon, iletkenlik gibi) ile ilgili mekanizmalar kısaca gözden geçirilerek seramiklerin kristal yapıları özetlenmiştir. Üçüncü bölümde ise seramik nem sensörlerinin üretimi, yapısal ve elektriksel karakterizasyonunda kullanılan yöntem ve ilgili teçhizat hakkında bilgiler verilmiştir. Dördüncü bölümde, üretilen nem detektörlerinin yapısal özelliklerini belirlemek için gerçekleştirilen x-ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve x-ışınıyla enerji yayılım analizi (EDAX) ile beraber elektriksel özelliklerine (d.c. direncinin ve kapasitansın görelî neme göre olan değişimi) ilişkin ölçüm sonuçları değerlendirilmiştir. Beşinci bölümde ise ölçüm sonuçları özetlenmiştir.

BÖLÜM 2: TEORİK BİLGİLER

Bu bölümde seramik nem sensörlerinin üretim aşamalarını içeren işlemler (sinterleme) ve nemin algılanması (yüzey soğurumu, difüzyon, iletkenlik gibi) ile ilgili mekanizmaları özetlenecektir.

2.1 Sinterleme

Seramikler, yapısındaki tanelerin birbirleri ile fiziksel kontak halinde olduğu, yumuşak yapılı, dayanıklı, geniş kullanım alanı olan metal-oksitlerdir. Yüksek sıcaklıklarda belirli süreler boyunca ısıtılan ve bunun sonucunda üstün elektriksel ve yapısal özellikler kazanan seramikler; sinterleme (ısıtma veya pişirme işlemi) boyunca oluşum, ayrılma reaksiyonları ve faz transferleri neticesinde bir takım değişim evreleri geçirirler. Bu sürece sinterleme süreci adı verilir.

Sinterleme; kimyasal bileşiğe ait toz taneciklerinin birbirleriyle birleşmesini sağlayan ve parçacıklar arasındaki gözenek hacmini azaltan bir yüksek sıcaklık işlemidir. Toz haline getirilen malzeme basınç altında istenilen simetride sıkıştırılarak (genellikle 1-2mm kalınlığında ve 5-15mm çapında tabletler halinde) toz parçacıkların birbirleri ile teması sağlanır. Sinterleme süreci ile, taneler büyüyerek veya diğerleri ile birleşerek yapısal özellikler geliştirilir. Sinterlemenin gerçekleşmesini sağlayan sürücü kuvvet birleşen taneciklerin yüzey enerjilerindeki azalmadır. Bu olay taneciklerin ortalama büyüklüklerinin artırılması ile toplam yüzey alanının azaltılması ile ya da yenilenen sıvı buhar geçiş değerleri ile yeni tane ve tane sınır alanlarının oluşturulmasıyla (paketleme) sağlanır. Sinterleme işlemi; genelde a) gözenek oranında (tane boşlukları) düşmeye, b) gözenek yapısında değişikliğe, ve c) tane büyüklüğünde artmaya sebep olur.

Sinterleme süreci başlıca üç bölüme ayrılır; i) katı hal sinterlemesi, ii) sıvı faz sinterlemesi, iii) gaz fazı sinterlemesi. Bu süreçler birbirinden tamamen bağımsız değişimlerdir ve genellikle bir çok durumda ikisi ya da üçü bir arada oluşur. Sinterleme mekanizması iki eşit tane arasında meydana gelen materyal transferi ile kürelerin

değişmesi olarak açıklanabilir. Bu transfer, yeterli termal enerjiye sahip atom veya iyonların bir taneden diğer bir taneye örgü boşlukları arasından difüzyonu ile oluşur. Örgü boşluklarının yoğunluğundaki farklılık materyal transferi için sürücü kuvveti sağlar. Materyal transferi, boşlukların alçak konsantrasyonlu olduğu bölgeden yüksek konsantrasyonlu olduğu bölgeye doğrudur. Sinterleme sürecinde bileşik üç temel değişim evrelerinden geçer; bunlar a) yeniden kristalleşme, b) tane kristal büyümesi, c) tane büyüklüğünde artma, gözenek şekillenimi ve gözenek yoğunluğunda azalmaya neden olan gözenek büyüklüğündeki değişme olarak sıralanabilir.

2.1.1 Yeniden Kristalleşme ve Tane Kristalinin Büyümesi

Maddenin yapısal özelliklerinin (fiziksel, kimyasal ve sıcaklığa karşı duyarlılığı) geliştirilmesi için gözenek (*porosity*) yoğunluğunun madde akışı prosesleri ile azaltılması gereklidir. Sinterleme sürecinde madde içerisinde var olan gözenekler kanallı ve/veya küresel bir şekillenime dönüşürler. Tane büyümesi; tane sınırını aşması için gerekli aktivasyon enerjisine sahip atomların sınırı geçmesi sonucu oluşur. Tanelerin ortalama yarıçapı;

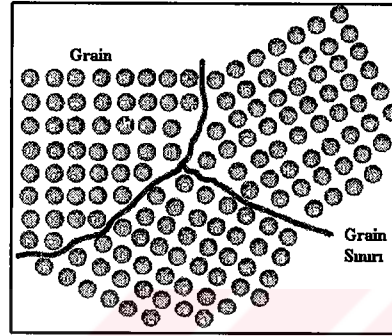
$$d = U(t - t_0) \quad (2.1)$$

ile verilir [1]. Bu bağıntıda, U tane büyüme oranı (cm/s), t zaman (s) ve t_0 tane büyümesinin gerçekleşmeye başladığı anı ifade etmektedir. Yüksek sıcaklıklar veya düşük aktivasyon tane boyutunun artmasına neden olur.

2.1.2 Katı Hal Sinterlemesi

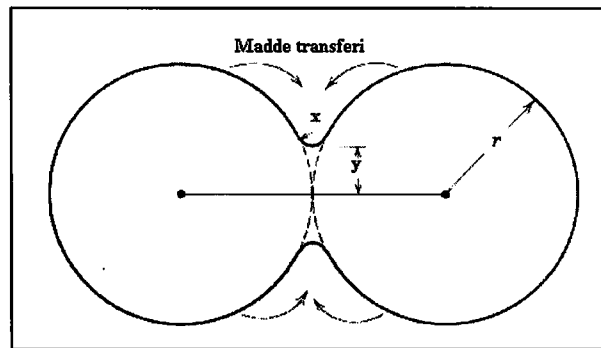
Seramiklerin mikro yapısı tane ve gözeneklerden oluşur. Tane maddenin içinde atom düzeninin aynı olduğu parçadır. Komşu tanede atom dizgi veya kristal yapısının yönelimleri farklıdır. Tane sınırı ise; taneleri ayıran ve içerisinde atomların düzgün olarak sıralanmadığı dar bir kuşaktır [31]. Sınır enerjisini (atomların bir taneden diğerine geçmesi için gerekli olan enerji) azaltmak için atomlar sınırlara doğru yayılırlar (difüzyon, *diffusion*). Bu yayılım parçacıkların birbirine

bağlanmasını sağlayarak gözenek yarıçapının zamanla azalmasına neden olur. Uzun süreli sinterleme işlemlerinde gözenekler tamamen yok olabilir ve malzeme yoğunlaşabilir. Temas noktaları en küçük eğrilik yarıçapına¹ sahip olduklarından hızlı bir büyüme gösterirler. Boşluklar ara yüzeyden uzağa yayılırlarken atomlar bu noktalara doğru bir yayılım eğilimi gösterirler. Sinterleme hızı sıcaklığa, yayılım için gerekli aktivasyon enerjisine, difüzyon katsayısına ve parçacıkların boyutuna bağlıdır.



Şekil 2.1 Tane ve tane sınırları [31].

Eğrilik yarıçapı pozitif olan tane yüzeylerinin buhar basıncı eğriliği olmayan düzgün yüzeylere göre daha büyüktür. Birbirleriyle temas halinde olan iki tane temas bölgesinde eğrilik yarıçapı negatif olan ara bir bölge oluştururlar. Bu bölgeye boyun bölgesi adı verilir. Boyun bölgesi ile tane yüzeyi arasındaki buhar basınç farkı boyun bölgesine doğru bir madde akışına neden olur.



Şekil 2.2 Madde transferi; x; boyun yarıçapı, y; boyun eğriliğinin tanecik merkezlerini birleştiren doğruya olan dik uzaklığı, [1].

¹ Eğrilik yarıçapı: Eğri üzerindeki bir noktada eğrinin doğrultusundaki değişimin oranı.

Eğrilik yarıçapı x olan eğri üzerindeki buhar basıncının, p_B , eğriliği olmayan tanecik yüzeyi üzerindeki doyma buhar basıncına oranı, p_o , Thomson-Freundlich bağıntısı ile verilir [1];

$$\ln \frac{p_B}{p_o} = \frac{\gamma M}{d R T} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{y} \right) \quad (2.2)$$

Bu bağıntıda, d yoğunluk, R gaz sabiti, M buharın moleküler ağırlığı, T sinterleme sıcaklığı, γ yüzey gerilimi, x boyun yarıçapı ve y boyun eğriliğinin tanecik merkezlerini birleştiren eksene dik uzaklığıdır. Madde akışı sonucu boyun eğriliği tane yüzeyinin eğrilik yarıçapından daha büyük değerlere ulaştığında, $p_o - p_B \ll 1$ olur. Dolayısıyla 2.2 nolu denklem;

$$e^{\frac{\gamma M}{d R T} \left[\frac{1}{x} + \frac{1}{y} \right]} = \frac{p_B}{p_o} \quad (2.3)$$

yazılabilir. Buradan $p_B - p_o$;

$$p_B - p_o = p_o \left[e^{\frac{\gamma M}{d R T} \left[\frac{1}{x} + \frac{1}{y} \right]} - 1 \right] \quad (2.4)$$

olarak elde edilir. Taylor açılımı yapıldığında;

$$p_B - p_o = p_o \left\{ 1 + \frac{\gamma M}{d R T} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{y} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma M}{d R T} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{y} \right) \right)^2 + \dots - 1 \right\} \quad (2.5)$$

elde edilir. $p_o - p_B \ll 1$ olduğundan $\left(\frac{\gamma M}{d R T} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{y} \right) \right)^2$ terimi ile birlikte diğer kuvvetleri ihmal edilebilir. O halde;

$$\Delta p = p_o \left\{ \frac{\gamma M}{d R T} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{y} \right) \right\} \quad (2.6)$$

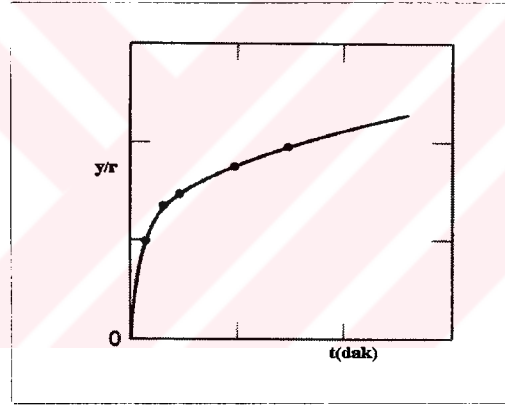
ve $y \gg x$ olduğunda; 2.6 nolu denklem

$$\Delta p = p_B - p_o = p_o \frac{\gamma M}{d R T} \frac{1}{x} \quad (2.7)$$

şeklinde ifade edilebilir. Boyun bölgesinin (iki tanecik arasındaki değme alanı) büyüme oranı;

$$\frac{y}{r} \propto r^{-2/3} t^{1/3} \quad (2.8)$$

olarak verilebilir. Bu bağıntıda; t zaman ve r taneciğin yarıçapıdır. Boyun bölgesinin büyüme oranı zamanın 1/3 üncü kuvvetiyle değişir. Büyüme oranının zamana bağlı değişimi incelendiğinde büyümenin, ilk safhalarda çok hızlı gerçekleştiği daha sonraları ise bu oranın sabit bir değere ulaştığı görülmektedir (bakınız Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Sinterleme oranının zamana bağlı değişimi [1].

Gözeneklerin şekillenimi tanelerin ilk yarıçapına ve buhar basıncına bağlıdır. Tane yüzeyinden boyun bölgesine doğru "buhar basınç kontrollü" madde akışı sırasında gözenek şekilleri değişmesine rağmen tanelerin merkezleri arasındaki mesafe aynı kalır ve maddenin büzülmesine neden olan gözenek yoğunluğunda bir azalma meydana gelmez. Ancak tane yığınlarından veya tane sınırlarından olan materyal transferleri gözenek yoğunluğunda düşmeye neden olur. Tane yüzeyi ile boyun bölgesi arasındaki serbest enerji farkı materyal transferini süren kuvvettir. Düşük buhar basınçlarında madde transferi katı-hal prosesleri ile kontrol edilir. Buhar basıncı ile kontrol edilen madde transferine ek olarak, maddeler tane yüzeyi ve

tane içinden veya tane sınırlarından yüzey, örgü veya tane sınır difüzyon yolu ile hareket edebilirler (bakınız Tablo 2.1).

Mekanizma Türleri	Materyalin Geldiği Bölge	Transfer Güzergahı
Yüzey Difüzyonu	Tane yüzeyi	Boğun
Örgü Difüzyonu	Tane yüzeyi	Boğun
Buhar Transferi	Tane yüzeyi	Boğun
Sınır Difüzyonu	Tane sınırı	Boğun
Örgü Difüzyonu	Tane sınırı	Boğun
Örgü Difüzyonu	Bölge kusurları (<i>dislocations</i>)	Boğun

Tablo 2.1 Mekanizma ve materyal transfer güzergahları.

Uzun süreli sinterleme yapının oluşumunu (paketleme, yoğunluk gibi) olumlu etkilemediğinden; üstün nitelikli malzeme üretimi için optimum sinterleme süreleri tercih edilir. Bu nedenle sinterleme süresi çok önemli bir işlem kontrol parametresi değildir. Sinterleme sürecinin ilk aşamalarında sözü edilen olaylar gerçekleşirken sonraki safhalarda sadece iki materyal transfer mekanizması önemli rol oynamaktadır; tane sınır bölgesinde "tane sınırına olan yayılım" ve "örgü yayılımı". Küre geometrisine yakın yüzeye sahip bir gözeneğe doğru olan materyal akısı;

$$J = 4\pi D_v \Delta c \left(\frac{r_G R}{R - r_G} \right) \quad (2.9)$$

olarak verilir [1]. Bu bağıntıda; D_v hacim yayılım sabiti, Δc , arta kalan gözenek yoğunluğu, r_G , gözenek yarıçapı ve R de madde kaynağının etkin yarıçapıdır.

2.1.3 Sıvı Faz Sinterlemesi

Bileşiğe sıvı eklenerek gerçekleştirilen sıvı hal sinterlemesi genellikle yoğunlaşmaya neden olur. Sıvı faz sinterlemesi; bir katının sinterleme sıcaklığında sıvı içinde sınırlı bir çözünürlüğü olduğu durumda oluşur ve sinterleme sonucu tane büyüklüğünde ve madde yoğunluğunda bir artma meydana gelir. Sıvı hal

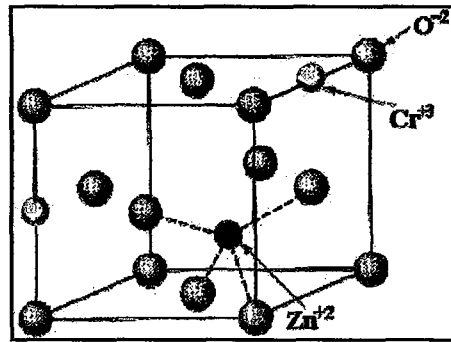
sinterlemesinde gözenek yüzeylerinden tane sınırlarına olan madde transferi katı hal sinterlemesinden daha hızlıdır ve yapının yoğunluğu homojen dağılımlıdır. Reaksiyonu hızlandıran reaktif bir sıvının kullanılması; taneler arasındaki sürtünmeyi azaltılır ve öğütülen sivri bölgelerin yeniden düzenlenmesini hızlandırır [32].

2.2 Seramiklerin Yapısal Özellikleri

Seramik yapıyı oluşturan madde/bileşik sayısı arttıkça her bir molekülün yükü ve büyüklüğü farklı olduğundan seramiklerin kristal yapısı oldukça karmaşıktır. Bu bölümde, seramiklerin kristal yapıları genel olarak özetlenmektedir.

2.2.1 Spinel Yapı

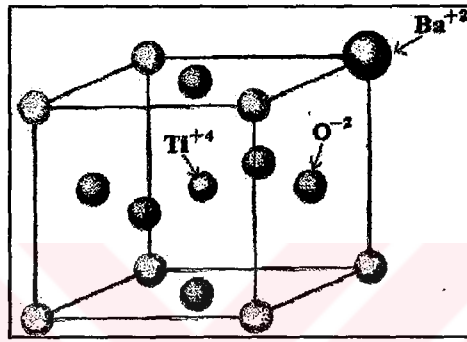
Kaya tuzu (*Rock salt*) ve çinko blend (*zinc blend*) yapılarının bileşimi olarak tanımlanır. Genel formülü AB_2O_4 (A ve B kanyonları göstermek üzere) ile verilen seramik bileşikler bu kristal yapıdadır (örneğin $ZnCr_2O_4$, $MgAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$ gibi). Yapının birim hücresi; sekiz küçük küpten meydana gelir ve her küpün yüzeylerinin ortasında (yüzey merkezli; *face centered cubic, FCC*) oksijen iyonları bulunur. A ve B kanyonları +2 (divalent iyon) ve +3 değerlikli (trivalent iyon) olup A^{+2} iyonları tetrahedral ve B^{+3} iyonları da oktohedral örgü noktalarını doldurur. Birim hücrede toplam olarak 32 oksijen iyonu, 16 oktohedral katyon ve sekiz tetrahedral katyon vardır. Bu spinel yapı “normal spinel” olarak tanımlanır. Ters spinel yapıda ise A^{+2} ve B^{+3} iyonlarının yarısı oktohedral örgü noktalarını doldururken diğer yarısı ise tetrahedral örgü noktalarını doldururlar [1,31].



Şekil 2.4 Spinel yapının birim hücresi.

2.2.2 Perovskite Yapı

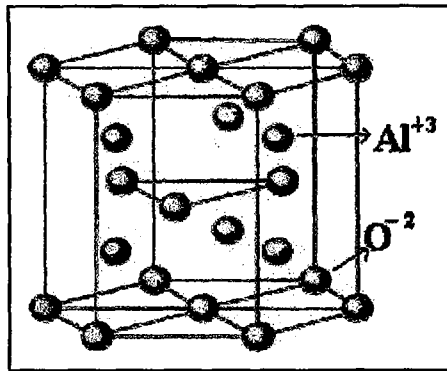
Kaya tuzu (*Rock salt*) ve çinko blend (*zinc blend*) yapılarının bir diğer bileşimi olarak tanımlanır ve genel formülü ABO_3 (örneğin $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrSnO_3$, $LaAlO_3$, $KMgF_3$ gibi) ile verilir. Yapının birim hücrelerinde A iyonları küb köşelere yerleşirken oksijen iyonları küb yüzeylerinin ortalarına yerleşir (Şekil 2.5). B iyonu ise kübün orta noktasında (cisim merkezli; *body centered cubic BCC*) bulunurlar [1,31].



Şekil 2.5 Perovskite yapının birim hücresi.

2.2.3 Corondum Yapı

Al_2O_3 ile tanımlı seramik bileşiklerin (Al_2O_3 , Cr_2O_3 ve Fe_2O_3 gibi) sahip olduğu hexagonal bir yapıdır. Birim hücre 12 tane A iyonu ile 18 oksijen ionundan oluşur. Al_2O_3 bileşiği göz önüne alındığında her bir oksijene komşu 4 tane alüminyum iyonu vardır ve alüminyum iyonları oktahedral örgü noktalarının dörtte üçünü doldurur. Oksijen iyonları hegzagonal sıkı paket (*close packet*) yapısındadır. Corondum kristal yapı seramikler genellikle elektriksel olarak yalıtıcıdır [1,31].



Şekil 2.6 Corondum yapısı.

2.3 Nem Sensörlerinin Çalışma Prensipleri

Nemin ölçülmesinin istendiği ortamın türüne bağlı olarak seçilen nem detektörlerinin farklı algıçları olmasına karşın çalışma prensipleri su molekülünün soğurumu esasına dayanır. Algılama süresini etkileyen soğurum mekanizması; gaz fazındaki su moleküllerinin yüzeye yapışması sonucu oluşan bir emilim sürecidir.

2.3.1 Yüzey Soğurumu (*Adsorption*)

Yüzey soğurumu katı yüzeyinin atom veya moleküllere çekim kuvveti uygulaması ile gerçekleşir. Fiziksel soğuruma neden olan kuvvet gaz buharının yoğunlaşarak sıvı hale dönüşmesine neden olan kuvvetle (van der Waals kuvvetleri) aynı olup süreç gazın basıncı veya çözünenin konsantrasyonunun azaltılmasıyla kolaylıkla tersine çevrilebilir. Soğurum oranı sıcaklığın artması ile azalır. Kimyasal soğurum; aktivasyon enerjisine bağlı kimyasal bağların oluşumunu içerir ve soğurumdaki Entalpi² değişimi genelde fiziksel soğurumdakinden çok daha fazladır [30]. Sıcaklık arttıkça kimyasal soğurum oranı hızla artar. Fiziksel ve kimyasal soğurum; meydana gelme oran değerleri ile birbirlerinden ayırt edilebilir.

Soğurum miktarı, büyük oranda katının ve soğurulan gaz moleküllerinin özgün yapısına bağlı olup basıncın, konsantrasyonun ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Soğurum yapabilen çoğu yüzeyler homojen bir yapıya sahip olmadıklarından soğurum enerjisi atom ya da iyonların oturduğu örgü noktalarına göre farklı değerler alır. Gaz moleküllerinin farklı kristal bölgelerine olan yönelimleri yüzeyin kristal kusur yoğunluğuna ve dağılımına da bağlıdır. Yüzeyin heterojen olması moleküllerin yüzeye bağlanma enerjilerinde bir azalmaya yol açar. Soğurulan gazın buhar basıncı doyma³ değerine yaklaştıkça buhar yüzey üzerinde yoğunlaşır. Dış basınç altında (P_{dis}) bulunan bir sıvı içerisinde hava kabarcığına etkileyen net basıncın yüzeyin eğrilik yarıçapı ve yüzey gerilimi arasındaki bağıntı; yüzey geriliminin eğrilik yarıçapından bağımsız olduğu durumlar için [33];

² Entalpi: Sabit basınç altında soğurulan ısı; sistemin termodinamik durum fonksiyonlarındaki (Entalpi) fark ile tanımlanır ($\Delta H = \Delta U + P \Delta V$).

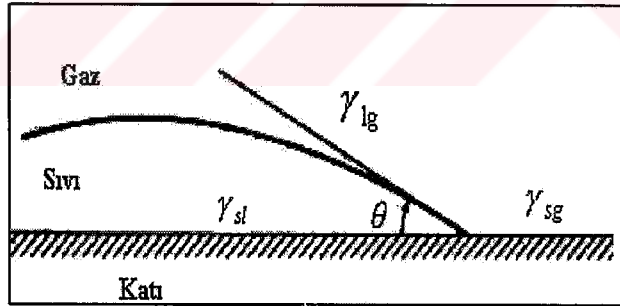
³ Doyma basıncı: Katının soğurabileceği maksimum buhar miktarı.

$$\Delta P = P_{iç} - P_{dis} = \frac{2\gamma}{r} \quad (2.10)$$

olarak verilir. Bu bağıntıda, γ , baloncuğun (kabarık) yüzey gerilimi ve r baloncuğun yarıçapını ifade eder. Yarıçap sonsuza yaklaştıkça basınç farkı sıfır olur. Bu düz yüzeyler için basınç farkının sıfır olduğunu gösterir. Sıvının buhar basıncı ile üzerine etkiyen hidrostatik basınç arasındaki ilişki;

$$RT \ln \frac{P}{P^{sat}} = V_1 \Delta P = \frac{2 \gamma V_1}{r} \quad (2.11)$$

ile verilir (“Kelvin Denklemi”). Burada; P^{sat} 1bar'lık basınçta sıvının buhar basıncı, P uygulanan basınç ΔP kadar artırıldığında oluşan buhar basıncı ve V_1 sıvının kısmi molar hacmini ifade etmektedir. Katı yüzeyin tümünü kaplayacak şekilde yayılan bir sıvı damlacığının kontak açısı, θ , sıfırdır. Kontak açısı bazen 90° den fazla olabilir ve sıvı katı yüzey üzerinde yüzeyi ıslatmayacak şekilde küçük bir damlacık halinde durabilir.

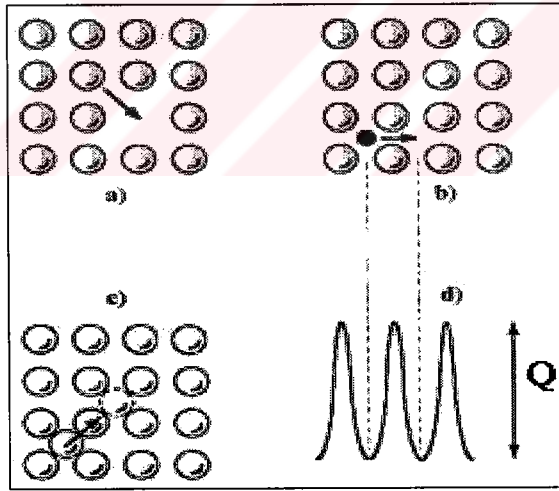


Şekil 2.7 Katı yüzeye yapışan sıvının yüzey gerilimi [33].

Yük iletimi su molekülünün hidroksil gruplarına ayrılması sonucu “Grotthuss Zincir Reaksiyonu” adı verilen iletim yoluyla sağlanır ve daha çok sıvı su ile nem duyarlı metal oksit bileşiklerde görülür [17]. Neme duyarlı bölgenin (sensörün) empedans veya kapasitans değerleri ortamın görece nemine göre bir değişim gösterir.

2.4 Difüzyon

Difüzyon madde içerisindeki atom, molekül, iyonların veya elektronların bir noktadan diğer bir noktaya taşınmasıdır. Taşıyıcılar genelde bölgesel yoğunluk farklarını yok etmek üzere homojen bir dağılım oluşturmak veya dışarıdan uygulanan dış kuvvetler etkisi altında (elektrik veya manyetik alan) hareket ederler. Genellikle taşıyıcılar dış kuvvet uygulanmadığında veya konsantrasyon farkı olmadığı durumlarda da düzensiz hareketlerde bulunurlar. Elektronik bir devre elemanının (örneğin sensör algılayıcısı) katılaştırma veya elektrik iletkenliğinin artırılmasına yönelik olmak üzere katkılandırma işleminin çeşitli aşamalarında difüzyona ihtiyaç bulunur. Difüzyon a) bir atomun düzenli bir bölgeden boşluğa sıçraması (boşluk difüzyonu); b) arayer (*interstitial*) bölgesinde bulunan bir atomun düzenli bölgede bulunan diğer atomları sıkıştırarak başka bir arayer bölgesine geçmesi (arayer difüzyonu) ve c) arayerde bulunan bir atomun düzenli bölgedeki bir atomu arayer bölgesine ittirerek onun yerine geçmesi şeklinde gerçekleşebilir (bakınız Şekil 2.8). Atomun difüzyon yapabilmesi atomun aktivasyon enerjisine bağlıdır.



Şekil 2.8 Difüzyon türleri [3].

2.4.1 Aktivasyon Enerjisi

Difüz eden bir taşıyıcı yeni konumuna çevre atomları sıkıştırarak veya iterek yerleşir. Bunun gerçekleşebilmesi için atom, molekül, iyon veya elektron yeterli bir enerjiye sahip olmalıdır. Taşıyıcı genelde kararlı ve düşük enerjili bir durumdadır ve

yeni konumuna hareket edebilmesi için enerji engelini (aktivasyon enerjisi, Q) aşmak zorundadır. Bu enerji taşıyıcıya, ısı yolla veya potansiyel farkı uygulanarak verilebilir.

2.4.2 Difüzyon Hızı (I. Fick Kanunu)

Madde içerisinde bir bölgeden diğer bir bölgeye hareket eden atomlar için akı, birim zamanda birim alandan geçen atom sayısı olarak tanımlanır ve;

$$J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad (2.12)$$

olarak ifade edilir (I. Fick Kanunu). Bu bağıntıda; J (akı = atom sayısı / $m^2 s$), D , difüzyon katsayısı ($m^2 s^{-1}$), C difüz eden madde yoğunluğu ve $\Delta C / \Delta x$, $+x$ -yönündeki yoğunluk farkıdır (*gradyan*). Difüzyon sürecinde taşıyıcıların akı değerleri madde yapısının bölgesel düzenliliğine (kompozisyon) ve diğer yapısal parametrelere bağlıdır. Difüzyon katsayısı;

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (2.13)$$

olarak tanımlanır. Burada; Q aktivasyon enerjisi ($J mol^{-1}$), R gaz sabiti, T mutlak sıcaklık ve D_0 difüzyonun türüne bağlı sabit bir değerdir [31]. Yapının sıcaklığı arttırıldığında taşıyıcılar enerji engelini (difüzyon katsayısı ve taşıyıcıların akı değerleri arttığından) aşabilir ve yeni konumlarına doğru hareket edebilirler. Difüzyon homojen bir dağılım oluşturmak için çok sayıda taşıyıcının difüz etmesini gerektiren; dolayısıyla uzun sürelere ihtiyaç olan ve düşük sıcaklıklarda çok yavaş gerçekleşen bir mekanizmadır.

2.5 İletkenlik

Elektronik sensörlerde (algıçlarda) yük iletimi genellikle iyonik veya elektronik yolla gerçekleşir. İyonik iletkenlikte iletim; iyonların hareketiyle gerçekleşirken elektronik iletkenlikte iletim elektronlar (veya boşluklar) ile sağlanır.

Taşıyıcı hareketliliği (*mobility*) taşıyıcının birim elektrik alandaki sürüklenme hızıyla ($\mu = V_d / E$) verilir ve iletkenliğin gerçekleşmesi için elektrik alana ihtiyaç vardır.

2.5.1 İyonik İletkenlik

Bir atom dış yörüngesinden diğer bir atoma elektron verebilir veya bu yörüngeye elektron alabilir. Elektron veren atomun net yükü pozitif olurken (katyon iyonu) elektron alan atomun yükü ise negatif (anyon iyonu) olur. Elektriksel yükleri zıt olan iyonlar birbirlerini çekerek aralarında iyonik bir bağ oluşturabilir. İyonik bileşiklerin erime ve kaynama noktaları iyonik bağların kuvvetli oluşu nedeniyle yüksektir. Ayrıca kolay kırılabilir ve ısıl iletkenlikleri oldukça düşüktür. Bileşiğe dış bir kuvvet uygulandığında iyonlar arasındaki elektriksel denge bozulabilir. İletkenlik; sürüklenme hızları elektronlar kadar hızlı olmayan iyonların hareketiyle sağlanır. İyonlar hareketleri esnasında komşu iyonları sıkıştırmak ve yüküne zıt olan bir bölge yakınından geçmek zorundadır. Bunun sonucu olarak iyonların aktivasyon enerjileri yüksek ve difüzyon hızları elektronik iletkenliğe göre düşüktür [31].

Katyonların anyonlardan daha yüksek difüzyon katsayısına sahip olduğu bilinmektedir. Katyonlar değerlik (*valence*) elektronlarını bıraktıkları için genelde daha küçük boyutludurlar ve bu nedenle boyutları daha büyük olan anyonlara göre daha kolay difüz edebilirler. Örneğin sodyum klorürdeki klor iyonlarının (anyon) difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjisi sodyum iyonlarının (katyon) difüzyonuna göre yaklaşık iki katıdır. Yarı-iletken seramiklerde elektriksel iletim elektronların veya boşlukların taşınmasıyla (*hole*) sağlanır. Algıcın iki ucu arasına uygulanan potansiyel farkın etkisi altında serbest olan elektronlar ve boşluklar ters yönlerde hareket ederek akım oluştururlar.

BÖLÜM 3: DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu bölümde seramik nem sensörlerinin üretimi, yapısal ve elektriksel özelliklerinin incelenmesinde kullanılan teknik ve yöntemler hakkında genel bilgiler verilmektedir.

3.1 Presleme

Reidel ve Merck firmalarından satın alınan ZnO ($M=81,38$ g/mol), Cr_2O_3 ($M=151,99$ g/mol), K_2CrO_4 ($M=194,19$ g/mol), Co_3O_4 ($240,75$ g/mol) metal oksit bileşikleri, üretimi hedeflenen sensörlere yönelik olmak üzere çeşitli moleküler veya yüzdesel oranlarda Shimadzu BL/2200H hassas terazi aleti ile (hassasiyeti 0.01g olan) tartıldı. Bileşikler, porselen veya cam havanlar içerisinde homojen bir dağılım elde etmek üzere 30 dakika süreyle karıştırıldı ve daha sonra Lightpath Optical 15 ton/cm² kapasiteli presleme ünitesiyle 2 ton/cm² basınç altında preslenerek 13mm çapında ve kalınlığı 1-3mm arasında değişen tabletler haline getirildi. Elde edilen toz halindeki karışım ve tabletler sırasıyla 800-1100°C sıcaklıklar arasında 2-12 saat süre ile normal atmosfer basıncı altında sinterlendi.

3.2 Sinterleme

Hazırlanan tabletler; 7cmx7cm boyutlarında Al_2O_3 tabla üzerinde; tabladan numuneye doğru olası maddesel difüzyonları önlemek amacıyla bulunan kendi tozu; üstüne yerleştirildi. Toz halindeki karışım ise $3Al_2O_3:2SiO_2$ den yapılmış uzunluğu 75mm genişliği 8mm ve derinliği 8mm olan porselen kayıkçıklar içerisine konuldu. Sinterleme işlemi; maksimum çalışma sıcaklığı 1200°C, çalışma gerilimi 220-240V ve akımı 12A olan 2750Watt gücündeki Carbolite RWF12/5 fırınla gerçekleştirildi.

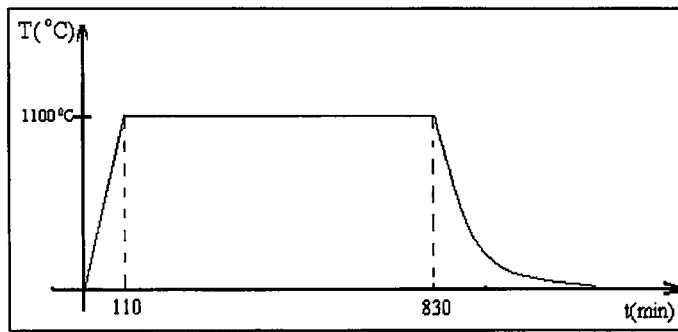
Hedef sıcaklık, süreç ve sıcaklık erişim hız değerleri (*growth setting parameters*) fırının programlanabilir sıcaklık kontrol ünitesi yardımı ile yapıldı. Tablo 3.1 de fırının 1000°C hedef sıcaklığa eriştikten ve 12 saat sonra işlemin sonlandırılması ile ilgili kontrol ünitesine ait programlama verilmektedir.

Fırının çalışması beş aşamalı bir programlama ile gerçekleştirilmektedir. "rmP.r" kısmında hedeflenen sıcaklık ve bu sıcaklığa ulaşma hızı belirtilir. Programın "rmP.t" modunda hedef sıcaklık ve hedef sıcaklığa ulaşma süresi bir önceki aşamada verilen hız değerinden hesaplanarak yazılır. Programın "dweLL" bölümünde fırının hedef sıcaklığa ulaştığı andan itibaren bu sıcaklıkta ne kadar süre bekleyeceği belirtilir. Programın dördüncü aşamasında hedef sıcaklık tekrar girilir ve hedef sıcaklığında beklenen süre bittiğinde fırının işlemi sonlandırması (*resetting*) veya diğer programa geçmesi programın beşinci bölümde (*end*) belirtilir.

rmP.r	RmP.t	DweLL	Step	End
(sıcaklık ve hız)	(sıcaklık ve süre)	(bekleme süresi)	(kontrol adımı)	(program sonu)
TGt (hedef sıcaklık) →1000°C	TGt →1000°C	Dur (bekleme süresi) →620dak	TGt→1000°C	End → rSet
RAte (erişim hızı) → 10 °C/dak	Dur (erişim süresi) → 100 dak			

Tablo 3.1 Program parametreleri.

Sinterleme süreci sonunda fırının sıcaklığının normal atmosfer koşullarında oda sıcaklığına düşmesi beklenildikten sonra fırının kapağı açılarak numuneler dışarı alınır. Şekil. 3.2 de 1100°C sıcaklıkta sinterlenen numuneler için yüksek sıcaklık fırınının çalışma grafiği (sıcaklığa karşı zaman) verilmektedir.



Şekil 3.1 Fırının çalışma programının işleyişinin şematik gösterimi.

3.3 Yapısal Karakterizasyon

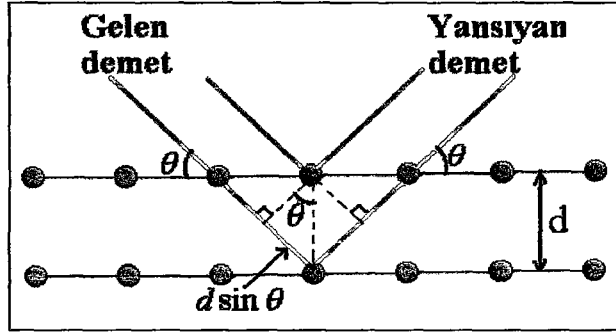
Bu bölümde üretilen nem detektörlerinin yapısal özelliklerinin belirlenmesi, maddelerin yüzey/ara kesit morfolojileri, tane yapı büyüklükleri ve dağılımı (mikro-karakterizasyon) ve numune içerisinde bulunan elementlerin kalitatif olarak belirlenebilmesine yönelik yöntemler ve ilgili ölçüm sistemleri tanıtılacaktır.

3.3.1 X-ışınları Kırınımı

Kristal yapısına sahip madde veya bileşiklerin yapısal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan x-ışınları; dalga boyu 1–3Å arasında değişen elektromanyetik dalgalardır. 1913'te Max Von Laue, kristal yapı bir maddenin yüzeyine gelen x-ışınlarının bir kırınım ağı gibi davranabileceğini ve kristal düzlemleri arasındaki mesafenin belirlenebileceğini önermiştir. Atomların dizili bulunduğu düzlemlerden birine yüzeyin normali ile θ açısı yapacak şekilde gelen x-ışınları düzlemlerden yansır. Alt yüzeyden yansıyan ışın ile üst yüzeyden yansıyan ışın arasındaki yol farkı;

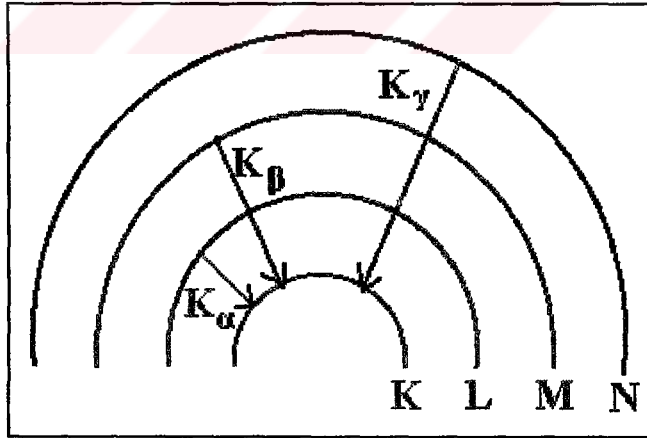
$$2 d_{hkl} \sin\theta_B = m \lambda, \quad m=1,2,3 \quad (3.1)$$

ile verilir (Bragg Yasası). Burada, d düzlemler arasındaki mesafe, θ_B kırınım açısı, λ x-ışığının dalga boyu ve m kırınım çizgisi numarasıdır. Yol farkı dalga boyunun tam katına eşit olduğunda, yansıyan iki ışın birbirlerini kuvvetlendirirken (yapıcı girişim) dalga boyunun yarım katlarına eşit olduğunda yansıyan iki ışın birbirini yok ederler (söndürücü girişim). X-ışınları elektriksel yüklü parçacıkların ivmelendirilmesiyle üretilirler. Işımanın oluşturulduğu x-ışın tüpü elektron kaynağı ve iki metal elektrottan (anot ve katot) oluşur. Anot ve katot elektrotları arasına oldukça yüksek bir potansiyel uygulanır (5-20kV). Elektron kaynağından ayrılarak yüksek hızla anot (hedef) elektrotuna çarpan elektronlar hedef metalinin karakteristik yapısına bağlı çizgili bir ışığa ("karakteristik spektrum") oluştururlar. Işımanın uzun dalgaboyu bölgesi madde tarafından kolayca soğurulabildiğinden x-ışını kırınımı için K çizgileri kullanışlıdır (Cu için 1.39- 1.55Å).



Şekil 3.2 Paralel iki kristal düzleminde yansıyan x-ışını.

K, L ve M kabuklarına sahip bir atom göz önüne alalım. Yüksek kinetik enerjili bir elektron K kabuğunda bulunan diğer bir elektrona enerjisini vererek onu uyarabilir ve uyarılan elektron bir üst enerji seviyesine çıkabilir. Üst enerji seviyesinde bulunan elektron bir süre sonra K kabuğuna geçebilir. Bu geçiş sırasında bir ışın oluşur. K kabuğundan L kabuğuna doğru olan geçiş sonucu K_{α} ; M kabuğuna doğru olan geçişte ise K_{β} ışınması oluşur. X-ışını kırınım deseni ile maddenin/veya bileşiğin kristal yapı türü, düzlemler arasındaki mesafe, d_{hkl} , örgü parametresi, a_0 ve yapı içerisinde var olan diğer elementler tespit edilebilir.



Şekil 3.3 Kabuklar arası geçişlerde yayımlanan ışınların şematik gösterimi.

Kristal türü hegzagonal (corondum) ve küp (spinel) olan kristal yapıli bileşiklerin kristal düzlemleri arasındaki mesafe, d_{hkl} ;

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.2)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a_o^2} \quad (3.3)$$

ile verilir [34]. Bu denklemlerde $\{hkl\}$, miller indisi; λ , x-ışığının dalga boyunu, a, b, c örgü parametrelerini, θ_B , Bragg açısını ifade etmektedir. 3.1 nolu denklemdeki d_{hkl} değeri 3.3 denkleminde yerine konulduğunda;

$$\sin^2 \theta_B = \frac{\lambda^2}{4a_o^2} \{h^2 + k^2 + l^2\} \quad (3.4)$$

elde edilebilir. Üretilen numunelerin x-ışını kırınım desenleri; "TÜBİTAK-MAM, X-ışınları Difraktometri ve Spektrometresi Laboratuvarı" nda kurulu 1.5418Å dalga boyu (CuK $_{\alpha}$) Shimadzu XRD-600 difraktometrisiyle alınmıştır.

3.3.2 Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscope, SEM)

Yarı-iletkenlerin yüzey/ara kesit morfolojileri ve tane büyüklükleri ve dağılımının (mikro-karakterizasyon) belirlenmesinde kullanılır. Optiksel mikroskoplara göre yüksek çözünürlük ve büyütme oranına (25×10^3) sahiptir. X-ışınları ile elektron yayılım analizi (EDAX) ve katot-ışınımı (CRL) gibi diğer yapısal analizler; SEM içerisine monte edilen teçhizatlar ile gerçekleştirilir. Numune yüzeyine gelecek olan ince elektron demetini odaklamak amacıyla iki tane yoğunlaştırıcı mercekle ve objektif lensler bulunmaktadır. Elektron kaynağından fırlatılan elektronlar numune yüzeyine çarptığında bir kısmı elastik çarpışmalar sonucu geri yansıtılır. Diğer kısmı ise elastik olmayan çarpışmalar sonucu ikincil elektronları üretirler.

Yüzeyin 500Å altına inebilen ikincil elektronlar topografik görüntüleme için kullanılırlar (iki nokta arası 0.1-50µm olan görüntüler elde edilebilir). Oluşan elektriksel sinyallerinin genliklerindeki değişim; katot ışın tüpünün ekranında

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.2)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a_o^2} \quad (3.3)$$

ile verilir [34]. Bu denklemlerde $\{hkl\}$, miller indisi; λ , x-ışığının dalga boyunu, a, b, c örgü parametrelerini, θ_B , Bragg açısını ifade etmektedir. 3.1 nolu denklemdeki d_{hkl} değeri 3.3 denklemine yerine konulduğunda;

$$\sin^2 \theta_B = \frac{\lambda^2}{4a_o^2} \{h^2 + k^2 + l^2\} \quad (3.4)$$

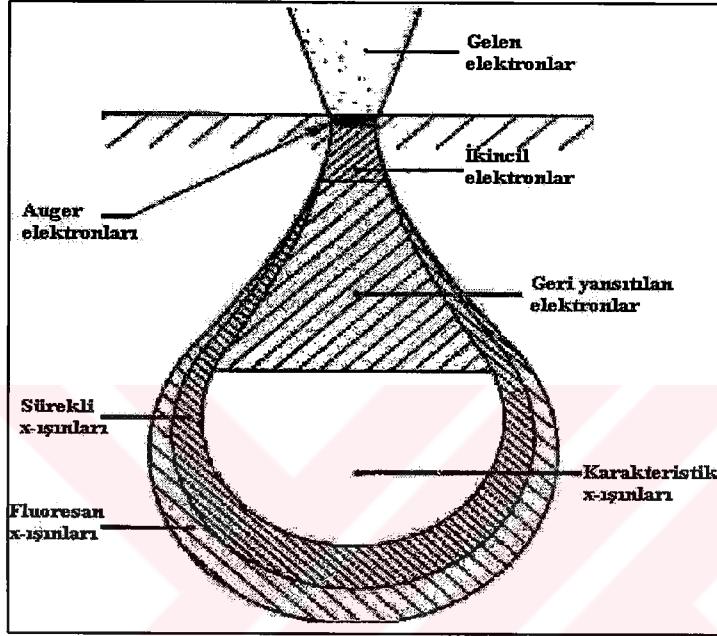
elde edilebilir. Üretilen numunelerin x-ışını kırınım desenleri; "TÜBİTAK-MAM, X-Işınları Difraktometri ve Spektrometresi Laboratuvarı" nda kurulu 1.5418Å dalga boyu (CuK_α) Shimadzu XRD-600 difraktometrisiyle alınmıştır.

3.3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM)

Yarı-iletkenlerin yüzey/ara kesit morfolojileri ve tane büyüklükleri ve dağılımının (mikro-karakterizasyon) belirlenmesinde kullanılır. Optiksel mikroskoplara göre yüksek çözünürlük ve büyütme oranına (25×10^3) sahiptir. X-ışınları ile elektron yayılım analizi (EDAX) ve katot-ışınımı (CRL) gibi diğer yapısal analizler; SEM içerisine monte edilen teçhizatlar ile gerçekleştirilir. Numune yüzeyine gelecek olan ince elektron demetini odaklamak amacıyla iki tane yoğunlaştırıcı mercekle ve objektif lensler bulunmaktadır. Elektron kaynağından fırlatılan elektronlar numune yüzeyine çarptığında bir kısmı elastik çarpışmalar sonucu geri yansıtılır. Diğer kısmı ise elastik olmayan çarpışmalar sonucu ikincil elektronları üretirler.

Yüzeyin $500\mu\text{m}$ altına inebilen ikincil elektronlar topografik görüntüleme için kullanılırlar (iki nokta arası $0.1-50\mu\text{m}$ olan görüntüler elde edilebilir). Oluşan elektriksel sinyallerinin genliklerindeki değişim; katot ışın tüpünün ekranında

parlaklık (kontrast) olarak belirerek mikro resim görüntüleri oluşturur. İkincil elektronlara ait numune elektro-mikro resimleri, "TÜBİTAK-MAM¹ Elektron Mikroskopları Laboratuvarı" nda kurulu 0,1µm çapında bir alanı tarayabilen elektron demet genişliği 10-100nm arasında olan JEOL JXA840 A taramalı elektron mikroskobu ile alınmıştır .



Şekil 3.4 Yüzeğe gelen elektron demetinin neden olduğu ışın türleri.

Tek atomlu kristal bir madde yüzeyine gelen elektronların içeriye girme mesafesi (derinlik), R_e ;

$$R_e = \frac{0,027 A}{\rho Z^{0,0899}} E_b^{1,67} \quad (3.5)$$

ile verilir [35]. Bu denklemde ρ : yoğunluğu, A : kütle numarasını ve Z : atom numarasını tanımlar ve birden fazla atom içeren bileşikler için derinlik, kütle ve atom numaralarının ağırlıklı ortalamaları alınarak yaklaşıkça belirlenebilir. Tablo 3.2 de elektronların hızlandırma potansiyel farklarına göre $ZnCr_2O_4$ bileşiği için hesaplanan yüzeyin altına inme mesafeleri verilmektedir.

¹Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu, Marmara Araştırma Merkezi (TÜBİTAK-MAM) P.K. 21, 41470Gebze-Kocaeli.

V_o (kV)	R_e (μm)
1,5	0,03
10	0,72
15	1,42
20	2,27
25	3,34

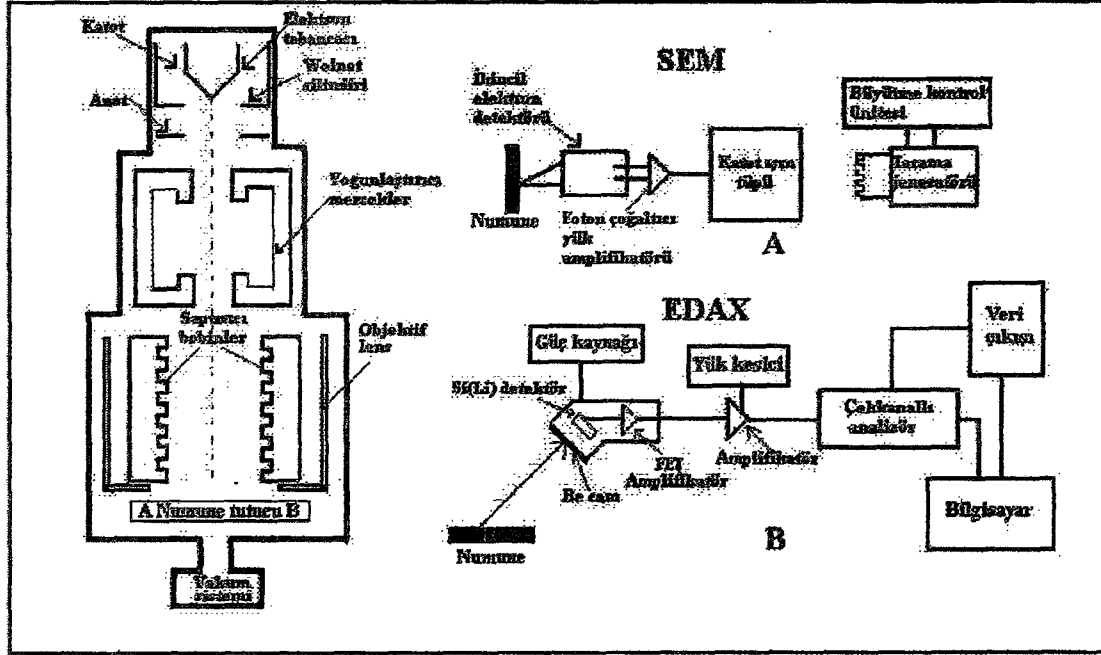
Tablo 3.2 Elektronların hızlandırma gerilimlerine göre yüzeyin altına inme mesafesi (ZnCr_2O_4 bileşiği için).

3.3.3 X-ışınları ile Enerji Yayılım Karakterizasyonu (Energy Dispersive Analysis by X-Rays, EDAX)

Elektron bombardımanı sonucunda numuneden yayımlanan x-ışınları SEM içerisinde konuşlandırılan ışın analizör ünitesinde değerlendirilerek yapı içerisinde bulunan elementler (hafif elementler; atom numarası 11' den az olan elementler dışında) kalitatif olarak belirlenebilir. Yayımlanan ışının frekansı ile atom numarası arasındaki bağıntı;

$$f^{1/2} = a(Z - b) \quad (3.6)$$

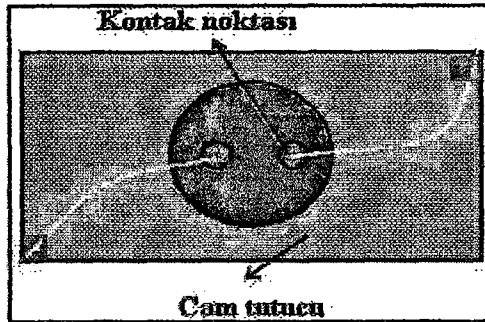
ile verilir ("Moseley Yasası"). Burada a ve b katsayıları göz önüne alınan ışımaya göre özel değerlerdir. Moseley Yasasına göre karakteristik x-ışınlarının frekansı atom numarasının karesi ile artar ve uzun dalga boylu x-ışınları bir çok ortamda daha kuvvetli soğurulur. EDAX analizörü bir sıvı nitrojen soğutuculu ters besleme altında çalışan lityum katkılı silisyum p-n ekleminden oluşmaktadır. Eklem tüketim bölgesine gelen x-ışınları her biri 3.8eV enerjiye sahip çok sayıda elektron-boşluk ($e-h$ pair) çiftinin oluşmasına neden olur. Analizör çıkışında oluşan elektrik akımının büyüklüğü x-ışının enerjisi ile orantılıdır. Akım sinyallerinin sayısı ve büyüklükleri çoklu-kanal ünitelerinin yardımıyla birbirinden ayrılarak sayım sayısına karşın enerji grafiği ekranda görüntülenebilir.



Şekil 3.5 SEM ve EDAX'ın çalışma şeması.

3.4 Elektriksel Karakterizasyon

Üretilen nem sensörlerinin elektriksel karakterizasyonu (d.c direnç ve kapasitansın görelî neme olan değışimleri) Keithley-236 Akım-Voltaj Ölçüm Sistemi ve Testo 625 Referans Hidrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 1-2mm çapındaki dairesel kontaklar cam lam üzerine yerleştirilen sensörlerin üst yüzeyine sıvı galyum (Akros) veya gümüş metil isobutil keton (Agar) damlatılarak oluşturuldu (bakınız Şekil 3.6). Detektörlerin elektriksel özellikleri nem oranının kontrol edildiği (nem giriş/çıkış vanası, hidrometre ve ölçüm kablolarının giriş/çıkış larını ihtiva eden kapalı bir plastik kutu) test odasında yapıldı.



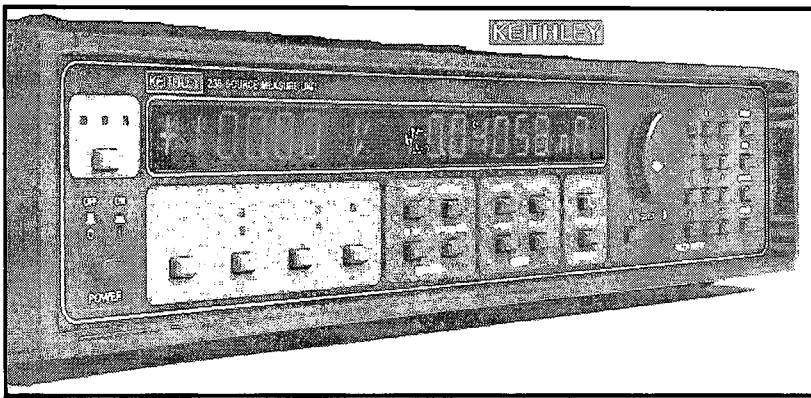
Şekil 3.6 Detektör yüzeyinden alınan kontakların gösterimi.

3.4.1 d.c Direnç Görelî Nem Karakteristiği

d.c direnç görelî nem karakteristikleri gümüş pasta kullanılarak kontak üzerlerine yapıştırılan ince bakır bir telin “Keithley-236 Akım-Voltaj Ölçüm Sistemine” bağlanmasıyla gerçekleştirildi. Ortamın nem oranı kontrollü bir şekilde değiştirilerek sabit voltaj değerinde (110V) akım değişimleri incelendi.

Keithley-236 Akım-Voltaj Ölçüm Sistemi akım kaynaklı voltaj veya voltaj kaynaklı akım ölçümü yapılabilen maksimum voltaj çıkışı 110V ve maksimum akım çıkışı 100mA olan bir ölçüm aletidir. Bilgisayar üzerindeki ana kartın 8 bitlik ISA veri yolunu kullanan IEEE-488 ara yüzey kontrol kartı aracılığı ile ölçülen akım ve voltaj değerlerini saniyede 488 kilobaytlık bir transfer hızıyla bilgisayara aktarabilmektedir.

Numune test odasının görelî nemi ölçülmesi Testo 625 hidrometresi (nem ölçer) ile belirlenmiştir. Bu nem ölçer %5-95 görelî nem aralığında ± 3 ve $0-50^{\circ}\text{C}$ çalışma sıcaklığında $\pm 0.4^{\circ}\text{C}$ hata ile ölçüm yapabilen LCD ekranlı ve $190 \times 57 \times 42$ mm boyutlarında bir ölçüm aletidir. Ayrıca ortamın sıcaklığı nem ölçerin LCD ekranından $^{\circ}\text{C}$ veya $^{\circ}\text{F}$ cinsinden okunabilmektedir.



a)

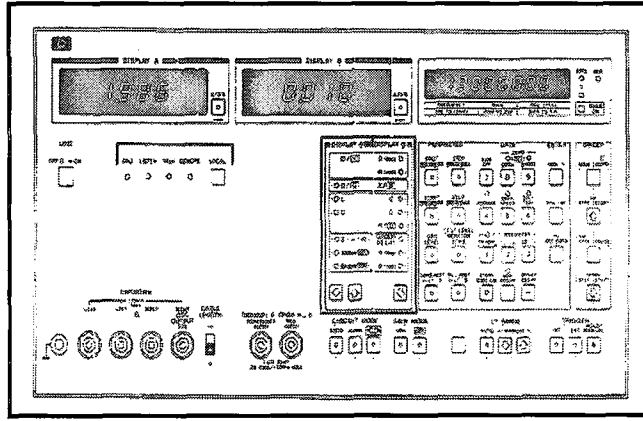


b)

Şekil 3.7 a) Keithley-236 Akım-Voltaj Ölçüm Sistemi, b) Testo 625 Hidrometesi.

3.4.2 Kapasitans Görelî Nem Karakteristiği

Sensörlerin kapasitans görelî nem karakteristikleri, frekans ve osilatör genliği 5Hz-13MHz ve 5mV-1V arasında değişen HP4192A ölçüm sistemi kullanılarak belirlendi. Bu ölçüm sistemi ile aynı anda empedans, admittans, kapasitans, indüktans ve konduktans ölçebilmektedir. Doğru akım çıkış özelliği olan HP4192A sistemi -35Volt ve +35Volt aralığında gerilim üretebilmektedir. Numuneden koaksiyel kablo üzerinden ile alınan kontaklar, ölçüm sistemine kapasitif ve indüktif etkilerden korunmak amacıyla HP 16047A tipinde bir test kutusu aracılığıyla bağlanır.



Şekil 3.8 HP4192A empedans, kapasitans, indüktans ve konduktans analizörü.



BÖLÜM 4: SONUÇLAR

Bu bölümde üretilen $ZnCr_2O_4$ içerikli nem sensörlerinin yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla x-ışını kırınımı, SEM ve EDAX analizleriyle beraber elektriksel özelliklerine (d.c. direncinin ve kapasitansın görelî neme göre olan değişimi) yönelik ölçüm sonuçlar değerlendirilecektir.

4.1 $ZnCr_2O_4$: K_2CrO_4 Nem Sensörleri

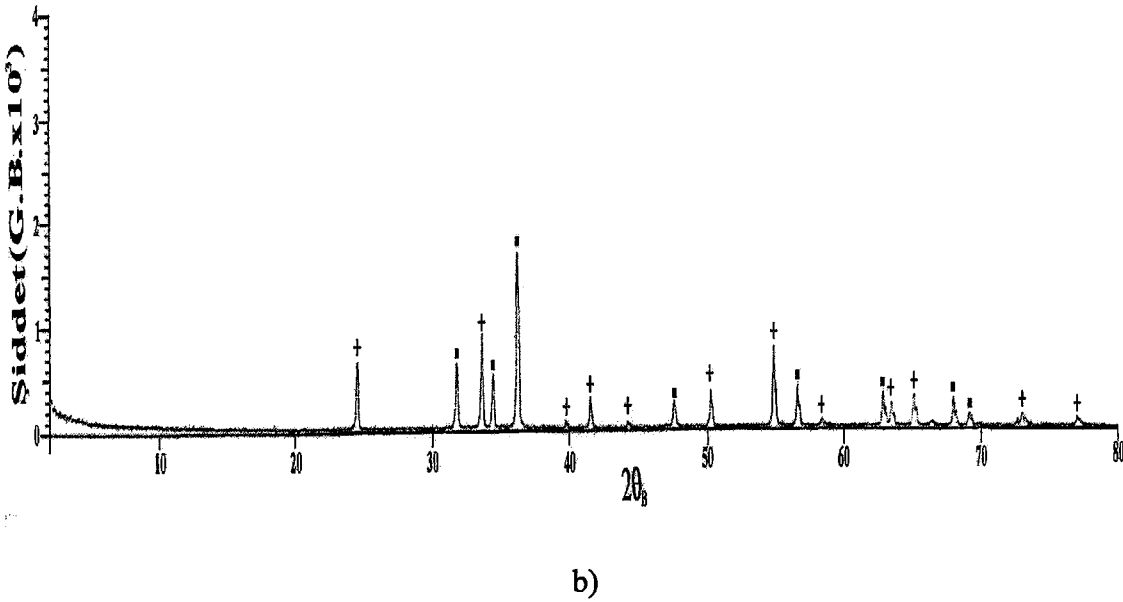
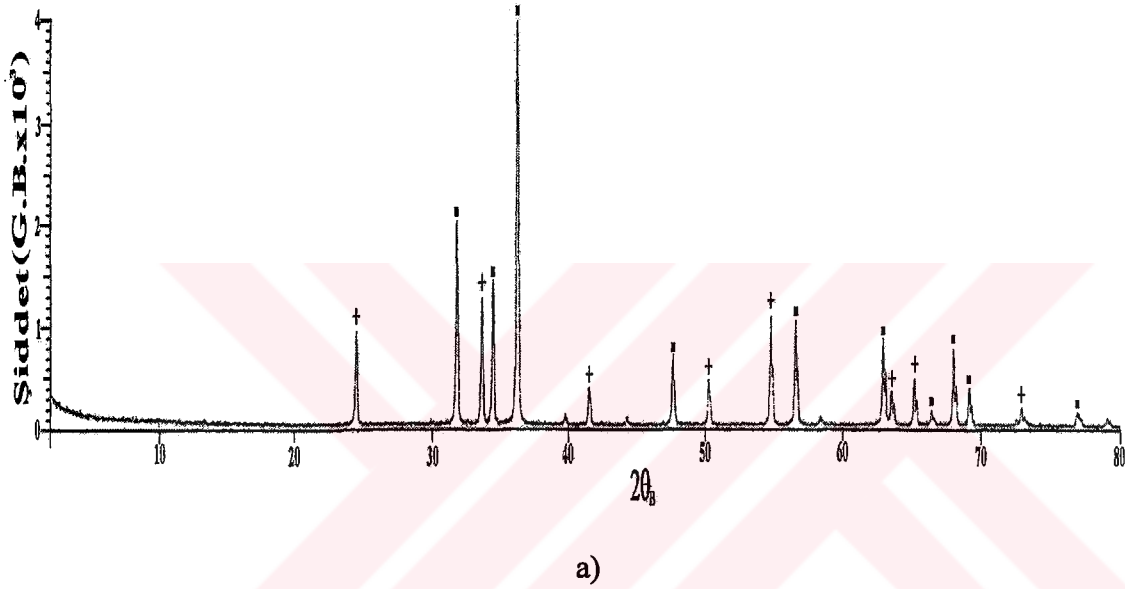
Kimyasal algılama teknolojilerinde (*chemical sensing*) başarılı bir şekilde kullanılan $ZnCr_2O_4$ [34,35] değişik moleküler oranlarda ve ağırlıkça farklı yüzdelere K_2CrO_4 bileşiği ile katkılandırılarak elde edilen nem sensörlerinin performansını geliştirmeye yönelik yapısal ve elektriksel analiz sonuçları aşağıda verilmektedir.

4.1.1 Yapısal Analiz

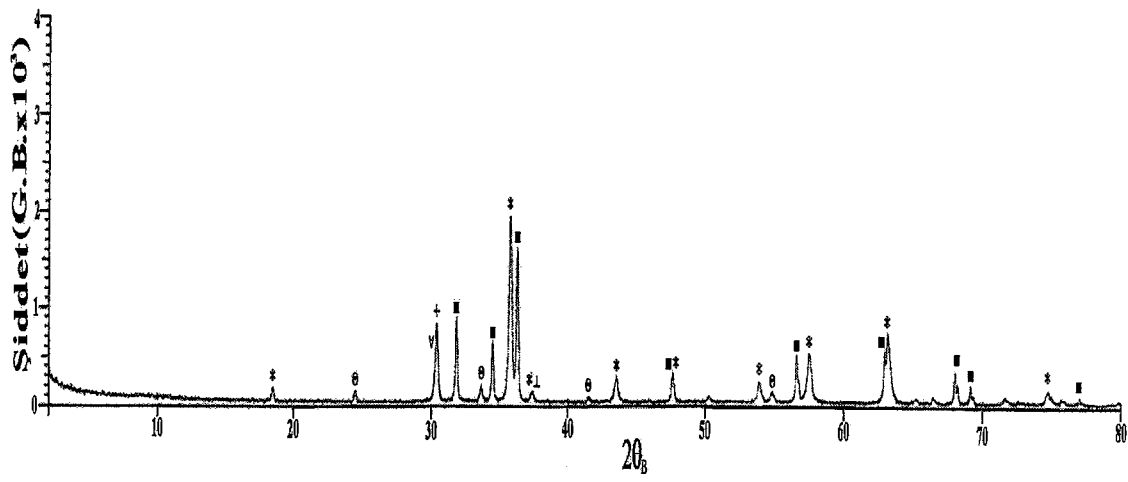
$ZnCr_2O_4$ bileşiği; ZnO ve Cr_2O_3 metal oksitlerinin 2:1 ve 1:1 moleküler oranlarda sinterlenerek elde edilmesi denendi. Şekil 4.1.a ve b de 2:1 ve 1:1 moleküler oranlarda karıştırılan metal oksit karışımın sinterleme öncesi (*işlenmemiş, precursor*) elde edilen x-ışını kırınım desenleri verilmektedir. Genel olarak işlenmemiş $2ZnO:1Cr_2O_3$ karışımına ait x-ışını kırınım deseninde $2\theta_B$ açılarında oluşan Bragg pik (*peak*) şiddet değerlerinin $1ZnO:1Cr_2O_3$ karışımının Bragg pik şiddet değerlerine göre daha büyük olduğu gözlenmiştir.

$2ZnO:1Cr_2O_3$ karışımının 12 saat süre ile $800^\circ C$ sıcaklığında yapılan sinterleme sonucunda elde edilen x-ışını kırınım deseninde (bakınız Şekil 4.2) gözlenen Bragg piklerinin ZnO , Cr_2O_3 , Cr_2O_5 , Cr_3O_8 , CrO_3 ve $ZnCr_2O_4$ bileşiklerinin $\{hkl\}$ düzlemlerine ait olduğu ve dolayısıyla $ZnCr_2O_4$ seramik bileşiğin tam olarak oluşmadığı anlaşılmaktadır. Bununla beraber; $900^\circ C$ deki sinterlemeye ait kırınım deseninde $2\theta_B=30.12^\circ$ ve $1000^\circ C$ deki sinterlemeye ait kırınım desenindeki $2\theta_B=31.74^\circ$ açılarında oluşan Bragg piklerin dışındaki diğer piklerin ZnO ve

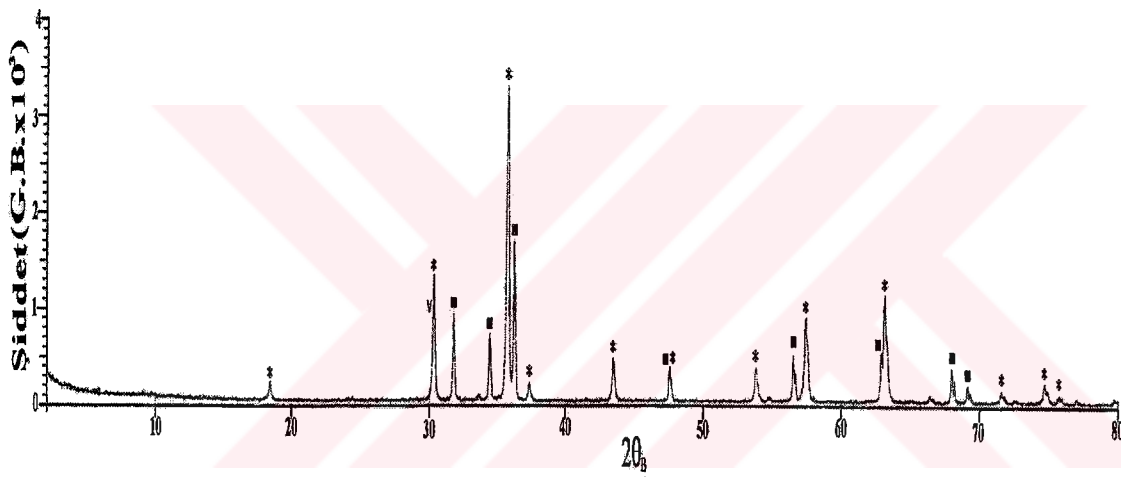
ZnCr₂O₄ bileşiklerinin $\{hkl\}$ düzlemlerine ait olduğu gözlenmiştir. 1100°C de sinterlenen numunelerin x-ışını kırınım desenindeki bütün pikler ZnO ve ZnCr₂O₄ bileşiklerine ait olup ortamdaki ZnO' in, ZnCr₂O₄ bileşiği oluşurken karışım içerisinde yeterli miktarda Cr₂O₃ kalmaması nedeniyle arttığı sonucuna varılmıştır. 2ZnO:1Cr₂O₃ karışımının 1000°C sıcaklığında 12 saat süre boyunca yapılan sinterleme sonucu elde edilen x-ışını kırınım veri tablosu Tablo 4.1 de verilmektedir.



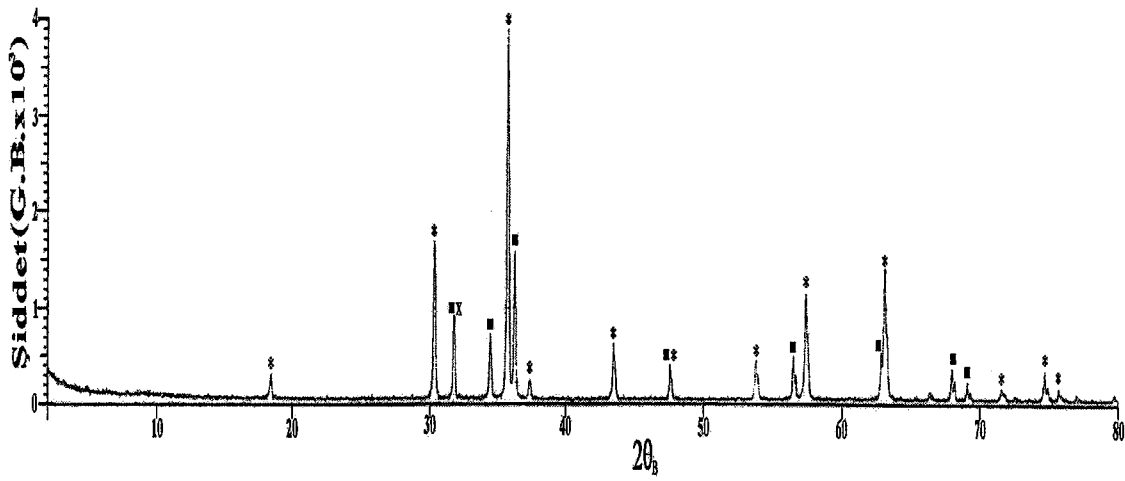
Şekil 4.1 Sinterleme öncesi a) 2ZnO:1Cr₂O₃ karışımının ve b) 1ZnO:1Cr₂O₃ karışımına ait x-ışını kırınım deseni (□:ZnO ve +: Cr₂O₃).



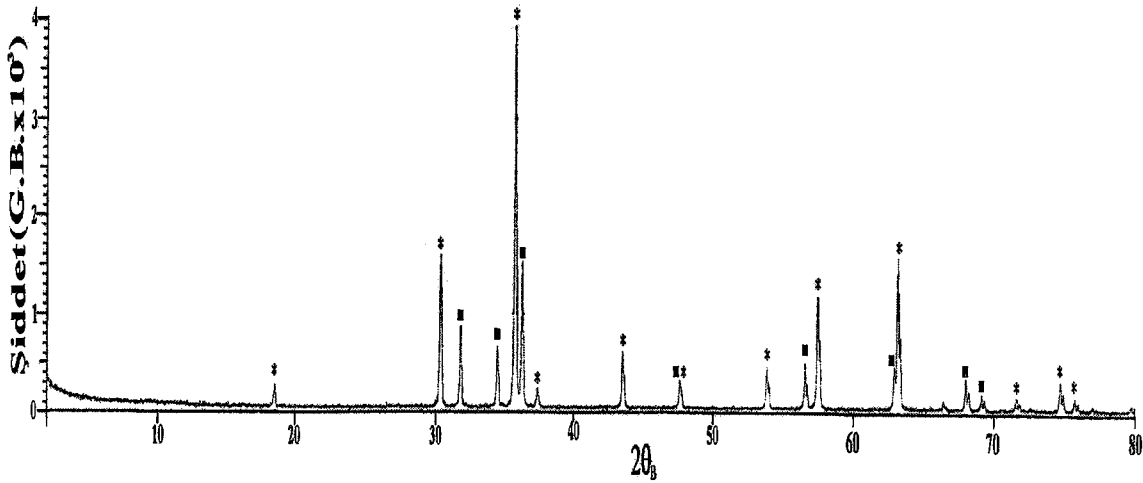
a)



b)



c)



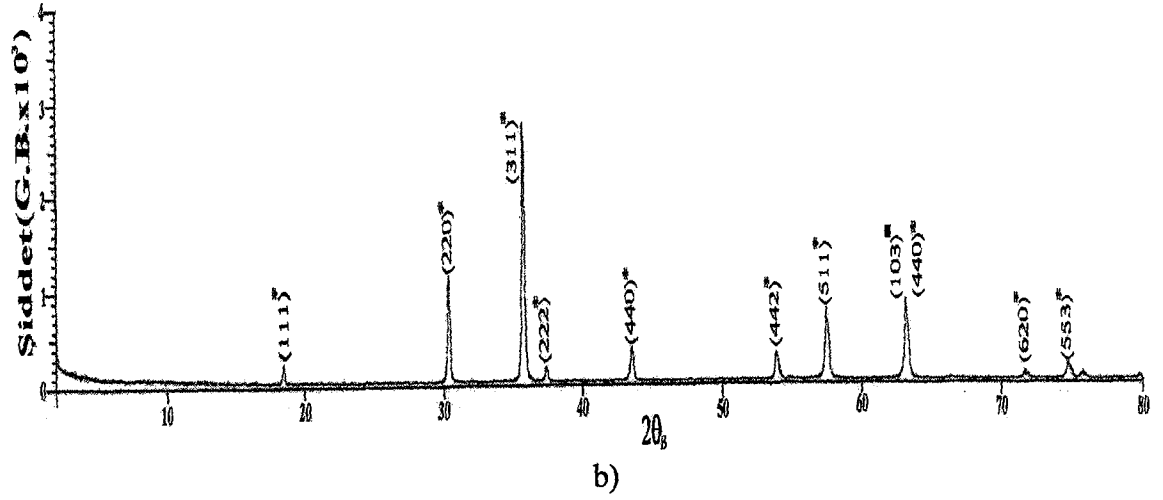
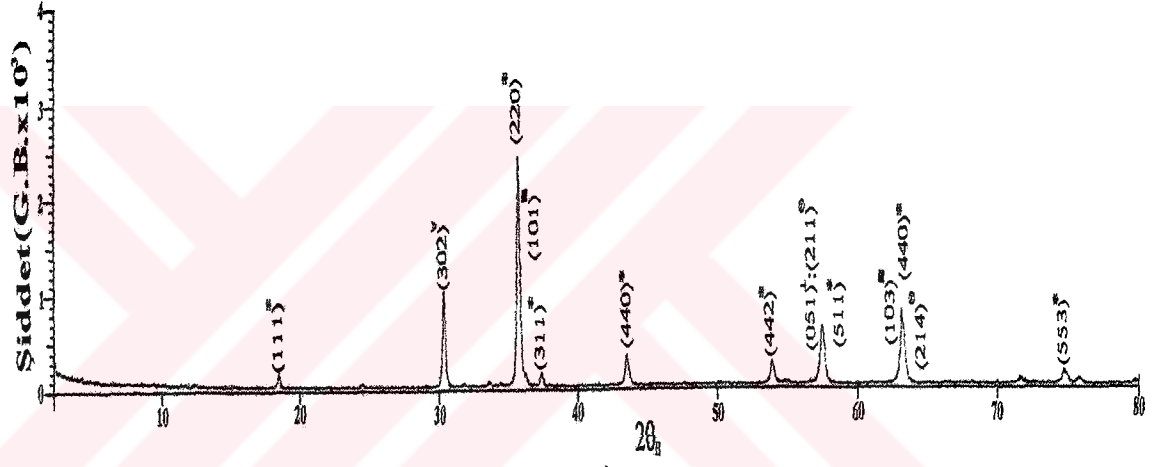
d)

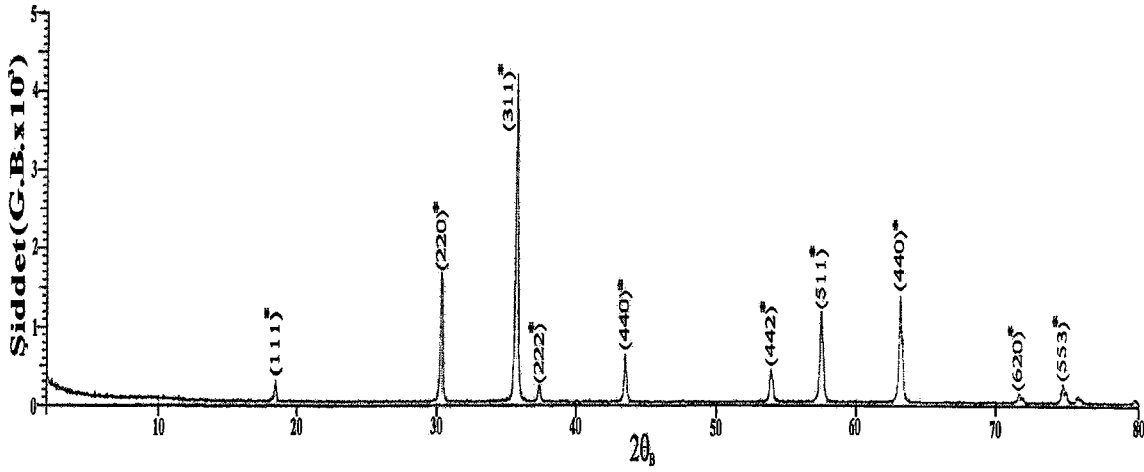
Şekil 4.2 a) 800°C , b) 900°C, c) 1000°C ve d) 1100°C sıcaklıkta ve 12 saat süre ile sinterlenen 2ZnO:1Cr₂O₃ bileşiğinin x-ışını kırınımı deseni (*:ZnCr₂O₄, ■: ZnO, ∇: Cr₂O₅, ⊥: CrO₃, ⊕: Cr₂O₃, +: Cr₃O₈).

2θ _B (°)	d* _{JCPDS} (Å)	{hkl}	Materyal	(I/I ₀) hesap	(I/I ₀) JCPDS
18.45	4.804	1 1 1	ZnCr ₂ O ₄	5	6
30.35	2.942	2 2 0	ZnCr ₂ O ₄	38	45
31.78	2.812	1 0 0	ZnO	22	57
34.45	2.601	0 0 2	ZnO	16	44
35.75	2.509	3 1 1	ZnCr ₂ O ₄	100	100
36.27	2.474	1 0 1	ZnO	39	100
37.40	2.402	2 2 2	ZnCr ₂ O ₄	5	7
43.46	2.080	4 0 0	ZnCr ₂ O ₄	15	16
47.57	1.909	1 0 2; 3 3 1	ZnO; ZnCr ₂ O ₄	9	23 ; 2
53.92	1.699	4 2 2	ZnCr ₂ O ₄	12	13
56.62	1.624	1 1 0	ZnO	13	32
57.48	1.601	5 1 1	ZnCr ₂ O ₄	35	35
62.90	1.476	1 0 3	ZnO	12	29
63.13	1.471	4 4 0	ZnCr ₂ O ₄	42	40
67.97	1.377	1 1 0	ZnO	10	23
69.10	1.358	2 0 1	ZnO	4	11
71.64	1.316	6 2 0	ZnCr ₂ O ₄	4	5
74.71	1.269	5 3 3	ZnCr ₂ O ₄	9	10
75.73	1.255	6 2 2	ZnCr ₂ O ₄	4	10

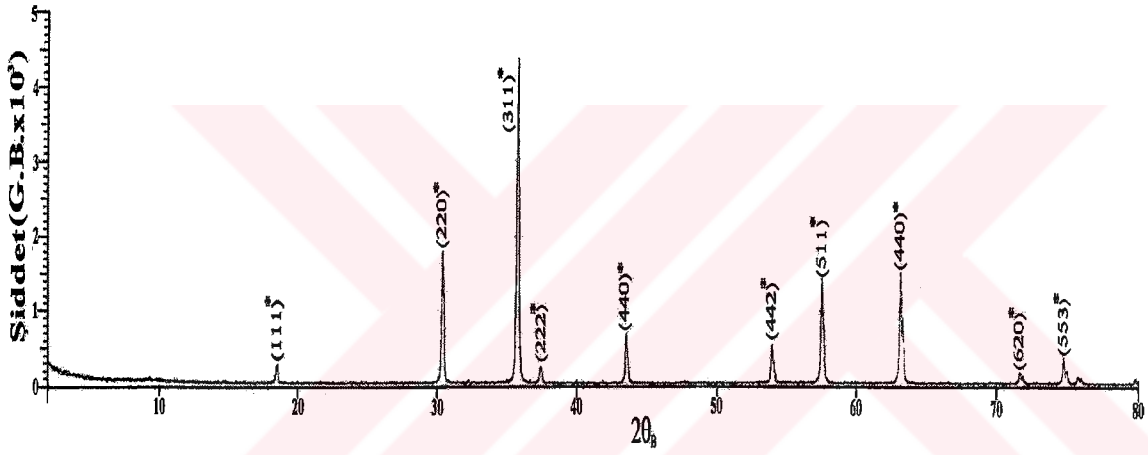
Tablo 4.1 1000°C sıcaklığında 12 saat süre ile sinterlenen 2ZnO:1Cr₂O₃ karışımına ait x-ışını kırınım veri tablosu (JCPDS ; *Joint Committee on Powder Diffraction Standarts*; ZnO:36-1451, Cr₂O₃:38-1479, ZnCr₂O₄: 22-1107).

Bununla beraber; 1ZnO:1Cr₂O₃ karışımının 12 saat süre ile 800–1100°C sinterleme sıcaklıklarında alınan x-ışınımı kırınım deseni Şekil 4.3 de verilmektedir. 800°C ve 900°C sıcaklıklarında 12 saat süre ile sinterlenen 1ZnO:1Cr₂O₃ karışımının x-ışınımı kırınım deseninde gözlenen piklerin çoğunun ZnCr₂O₄ maddesinin {hkl} düzlemlerine ait olmadığı gözlenmiştir. Dolayısıyla ZnCr₂O₄ bileşiğinin oluşumu için bu sıcaklığın yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır. Buna karşın; 1000°C ve 1100°C sıcaklıklarında 12 saat süre ile yapılan sinterleme sonucunda, karışımın x-ışınımı kırınım deseninde ortaya çıkan piklerin tümünün ZnCr₂O₄ materyalinin değişik {hkl} düzlemlerine ait olduğu belirlenmiştir.





c)



d)

Şekil 4.3 a) 800°C , b) 900°C, c) 1000°C ve d) 1100°C sıcaklıkta ve 12 saat süre ile sinterlenen 1ZnO:1Cr₂O₃ bileşiğinin x-ışını kırınımı deseni (*:ZnCr₂O₄ , ■: ZnO, ∇: Cr₂O₅ , ⊥: CrO₃, ⊙: Cr₂O₃)

1000°C sıcaklığında yapılan sinterlemeye ait 1ZnO:1Cr₂O₃ karışımının x-ışını kırınım veri tablosu Tablo 4.2'de verilmektedir. ZnCr₂O₄ seramik bileşiğin kristal örgü parametresinin ortalama değeri, \bar{a}_o , (3.4) nolu denklemim yardımı ile 8,3376Å olarak belirlendi. Bu değer ve ölçülen pik şiddet değerlerinin literatürde yayınlanan değerlere oldukça yakın olduğu gözlemlendi [36].

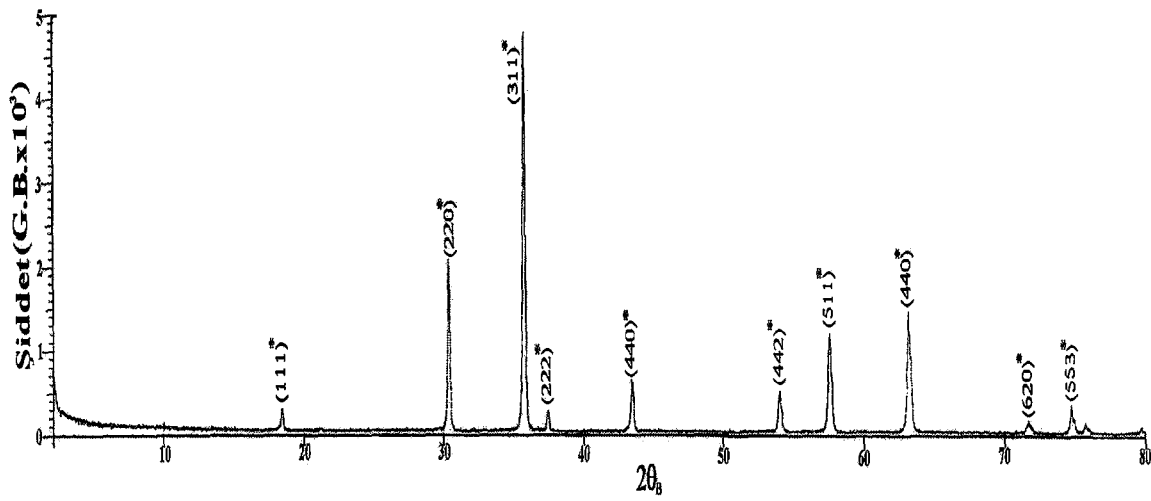
$2\theta_B$ (°)	d^* hesap (Å)	$\{hkl\}$	Materyal	(I/I_0) hesap	(I/I_0) JCPDS
18.43	4.81	1 1 1	ZnCr ₂ O ₄	5	6
30.33	2.94	2 2 0	ZnCr ₂ O ₄	39	45
35.74	2.51	3 1 1	ZnCr ₂ O ₄	100	100
37.38	2.40	2 2 2	ZnCr ₂ O ₄	5	7
43.45	2.08	4 0 0	ZnCr ₂ O ₄	15	16
53.91	1.70	4 2 2	ZnCr ₂ O ₄	11	13
57.47	1.60	5 1 1	ZnCr ₂ O ₄	31	31
63.12	1.47	4 4 0	ZnCr ₂ O ₄	36	40
71.63	1.31	6 2 0	ZnCr ₂ O ₄	3	5
74.70	1.27	5 3 3	ZnCr ₂ O ₄	7	10

Tablo 4.2 1000°C sıcaklığında 12 saat süre ile sinterlenen 1ZnO:1Cr₂O₃ karışımının x-ışını kırınım veri tablosu.

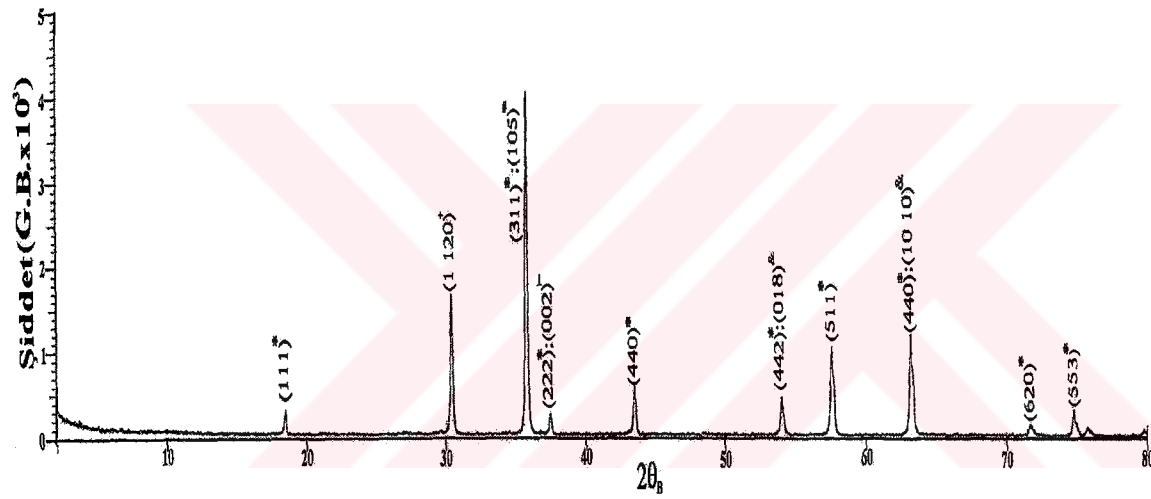
ZnCr₂O₄ seramik bileşiği K₂CrO₄ bileşiği ile ağırlıkça çeşitli oranlarda katkılandırılarak (*sintering aid*) gözenek yapısındaki kanallaşmanın (nemin hızlı ve doğru tespiti için) artırılmasına yönelik çalışmalar da yapıldı. Şekil 4.4 te 1000°C de 12 saat süre ile sinterlenen ağırlıkça %5, %10, %20 ve %30 K₂CrO₄ ile katkılandırılan ZnCr₂O₄ seramik bileşiğin x-ışınımı kırınım deseni verilmektedir. Genel olarak Bragg pik şiddet değerlerinde katkılandırma oranı (ağırlıkça yüzde olarak) arttıkça bir azalma gözlenmiştir.

ZnCr₂O₄:K₂CrO₄ (%5) seramik sistemin x-ışınımı kırınım deseninde tüm Bragg piklerinin ZnCr₂O₄ bileşiğin çeşitli $\{hkl\}$ düzlemlerine ait olduğu belirlenmiştir. Bu sinterleme sırasında potasyum elementinin seramik yapıdan buharlaşma yoluyla ayrıldığını göstermektedir.

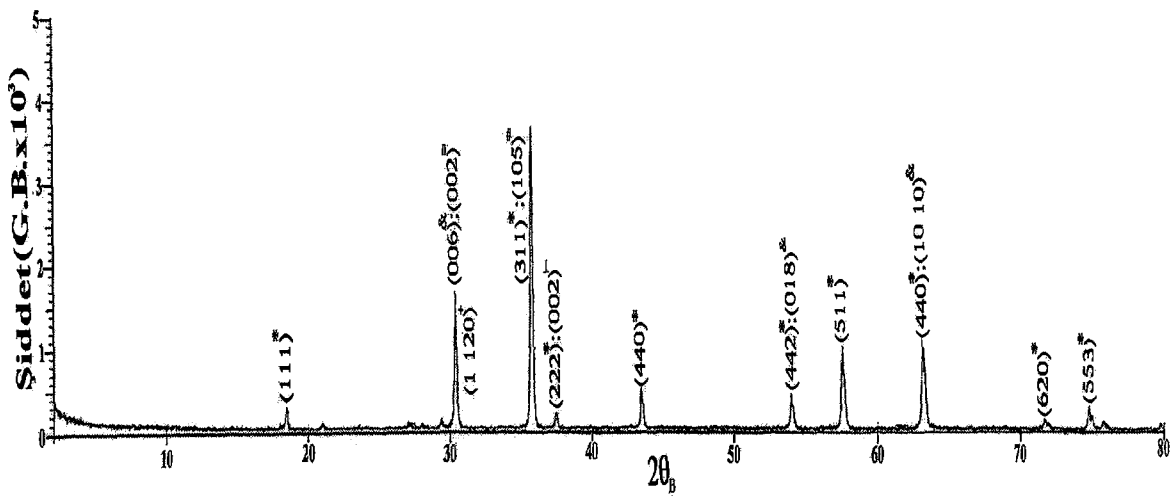
Bununla beraber; ağırlıkça %10, %20 ve %30 K₂CrO₄ ile katkılandırılan ZnCr₂O₄ seramik bileşiğin x-ışını kırınım desenindeki Bragg piklerin ZnCr₂O₄, Cr₃O₈, CrO₃, Cr₂O₃, K₂Cr₂O₇, KCrO₂, K₂CrO₄ bileşiklerinin değişik $\{hkl\}$ düzlemlerine ait olduğu gözlenmiştir.



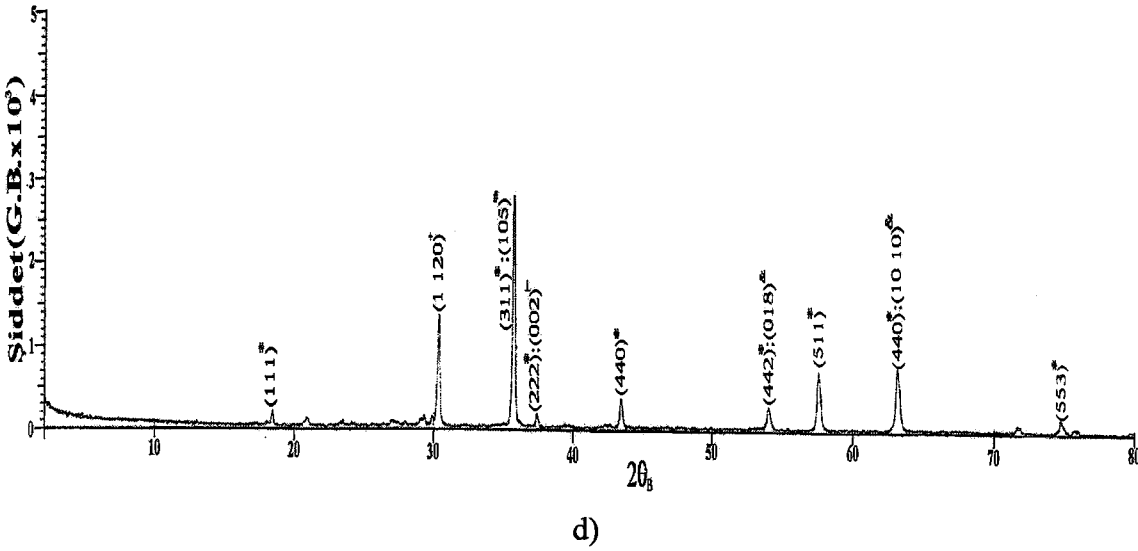
a)



b)



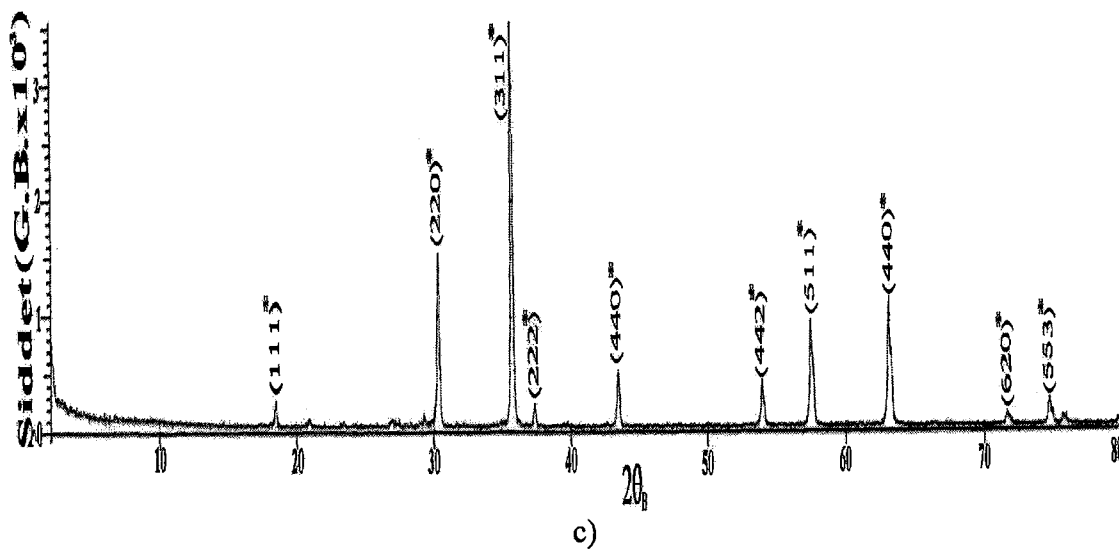
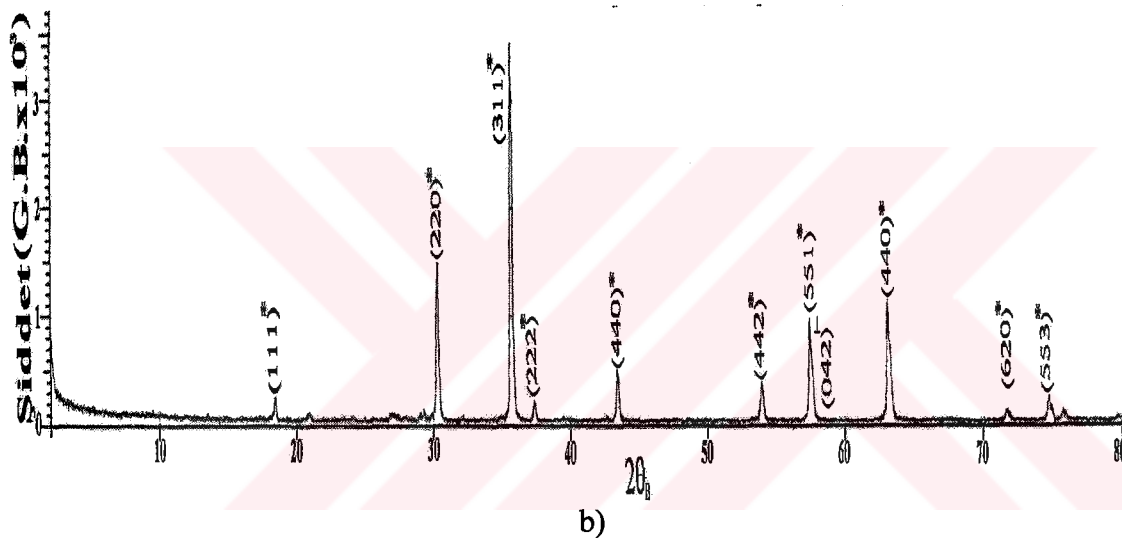
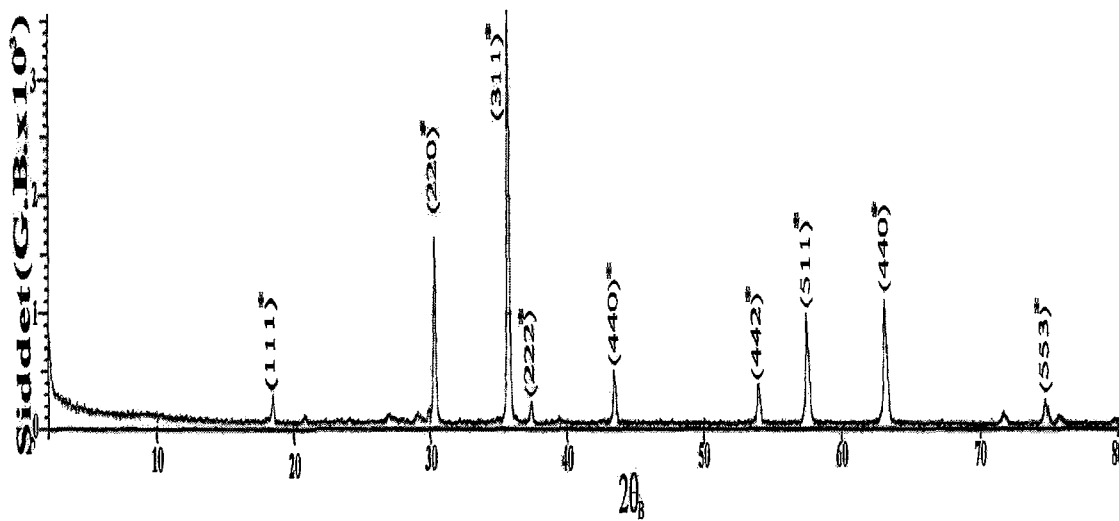
c)

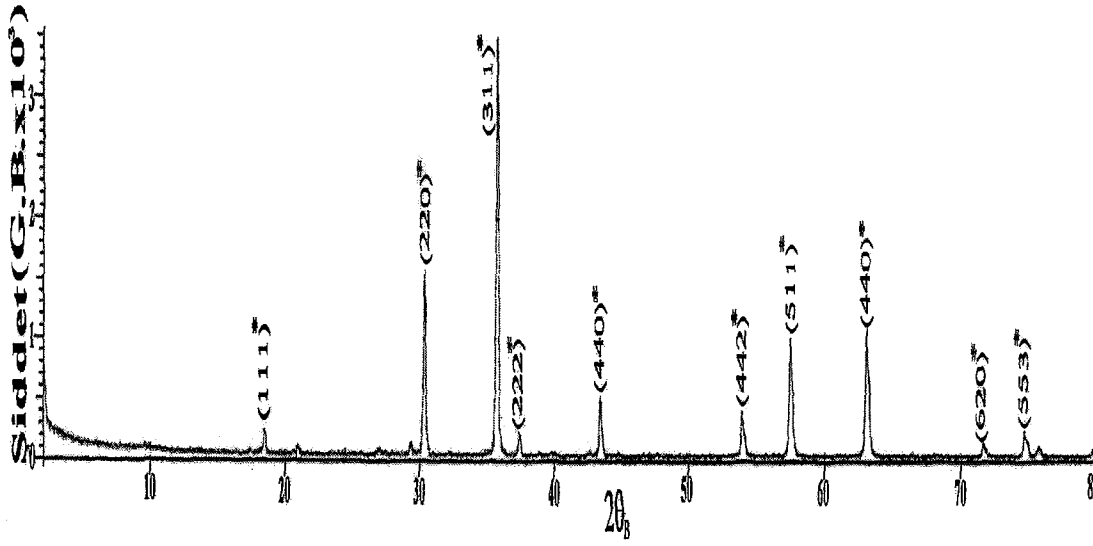


Şekil 4.4 Ağırlıkça çeşitli oranlarda a) %5, b) %10, c) %20 ve d) %30) K_2CrO_4 ile katkılanırılan $ZnCr_2O_4$ seramik sistemin x-ışını kırınımı deseni (*: $ZnCr_2O_4$, +: Cr_3O_8 , \perp : CrO_3 , #: $K_2Cr_2O_7$, &: $KCrO_2$, =: K_2CrO_4).

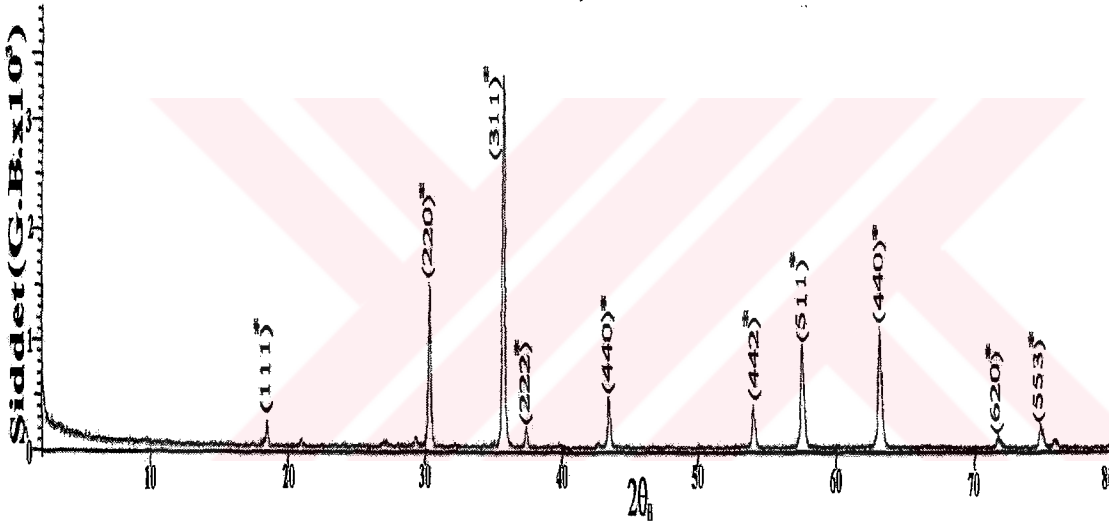
Sensor performansının sinterleme sıcaklığına olan etkilerinin yanı sıra sinterleme sürecine olan bağımlılığı; d.c. direncinin görelî neme olan performansının en iyi olduğu numunede ($ZnCr_2O_4$ (%80): K_2CrO_4 (%20); bakınız Şekil 4.5) incelendi. Bu amaçla $ZnCr_2O_4$ (%80): K_2CrO_4 (%20) seramik sistemi 2, 4, 6, 8 ve 10 saatlik süreler boyunca sinterlendi. 4 saat süre boyunca sinterlenen $ZnCr_2O_4$ (%80): K_2CrO_4 (%20) seramik sisteminin $2\theta_B=57.72^\circ$ (CrO_3) deki Bragg pikinin dışındaki diğerk piklerin $ZnCr_2O_4$ bileşiminin $\{hkl\}$ düzlemlerine ait olduğu tespit edildi. 2, 6, 8 ve 10 saat süreyle sinterlenen numunede tüm Bragg piklerin $ZnCr_2O_4$ maddesinin çeşitli $\{hkl\}$ düzlemlerine ait olduğu belirlendi.

Genel olarak, x-ışını kırınım desenlerinde benzer Bragg piklerinin gözlenmesi sinterleme işleminin 2 saatte de gerçekleştirilebileceğî sonucunu ortaya çıkarmaktadır.





d)



e)

Şekil 4.5 1000°C sıcaklıkta ve a) 2, b) 4, c) 6 ve d) 8 ve e) 10saat süre ile sinterlenen ZnCr_2O_4 (%80): K_2CrO_4 (%20) bileşiğinin x-ışını kırınımı deseni (*: ZnCr_2O_4 , †: Cr_3O_8 , ⊥ : CrO_3).

1000°C sıcaklığında 10 saat süre ile sinterlenen ZnCr_2O_4 (%80): K_2CrO_4 (%20) seramik bileşiğinin x-ışını kırınımına ait veri tablosu Tablo 4.3'de verilmektedir. Ölçülen Bragg pik şiddet değerlerinin JCPDS dosyasında verilen değerler ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

$2\theta_B$ (°)	d^* hesap (Å)	$\{hkl\}$	Materyal	(I/I_0) hesap	(I/I_0) JCPDS
18.42	4.811	1 1 1	ZnCr ₂ O ₄	5	6
30.33	2.944	2 2 0	ZnCr ₂ O ₄	42	45
35.74	2.510	3 1 1	ZnCr ₂ O ₄	100	100
37.39	2.403	2 2 2	ZnCr ₂ O ₄	5	7
43.44	2.081	4 0 0	ZnCr ₂ O ₄	14	16
53.90	1.699	4 2 2	ZnCr ₂ O ₄	12	13
57.46	1.602	5 1 1	ZnCr ₂ O ₄	31	35
63.12	1.471	4 4 0	ZnCr ₂ O ₄	38	40
74.69	1.269	5 3 3	ZnCr ₂ O ₄	7	10

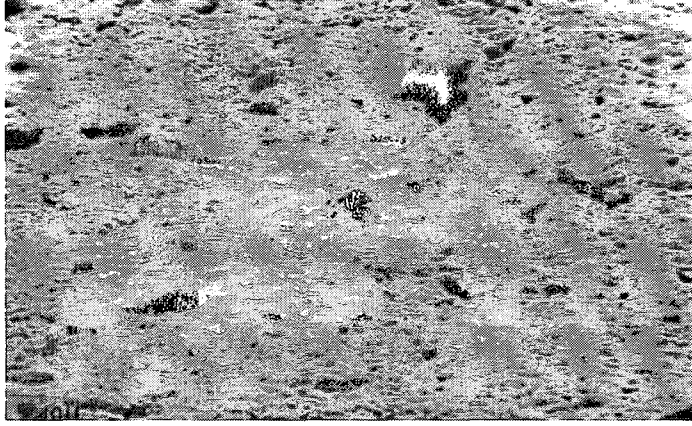
Tablo 4.3 1000°C sıcaklığında 12 saat süreyle sinterlenen ZnCr₂O₄(%80): K₂CrO₄ (%20) seramik sistemin x-ışınımı veri tablosu.

4.1.2 Elektron Taramalı Mikroskop (SEM) ve X-ışınları ile Enerji Yayılım Analizi (EDAX).

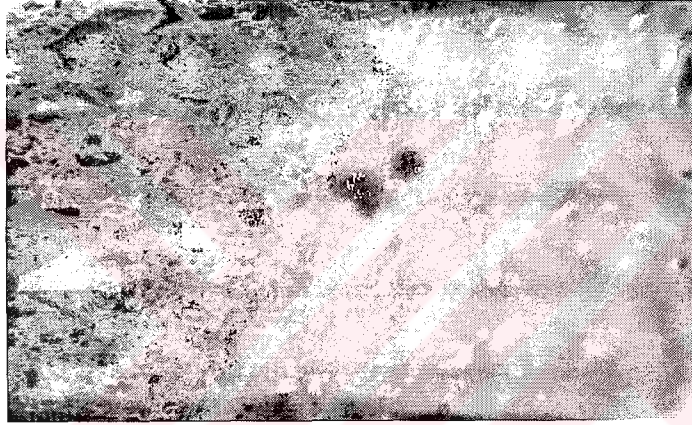
ZnCr₂O₄:K₂CrO₄ nem sensörünün doğal renginin katkı maddesinin ağırlıkça yüzde oranı arttırıldıkça koyu yeşilden koyu kahverengine doğru değiştiği gözlemlendi. Şekil 4.6 de standart 13mm çaplı 2mm kalınlığındaki sensörün katkı maddesinin yüzdesel oranına göre değişen optik fotoğrafları verilmektedir. Taramalı elektron mikroskobu ile alınan yüzey görüntülerinde numunelerin gözenekli bir yapıya sahip oldukları gözlemlendi (bakınız Şekil 4.7 ve 4.8).



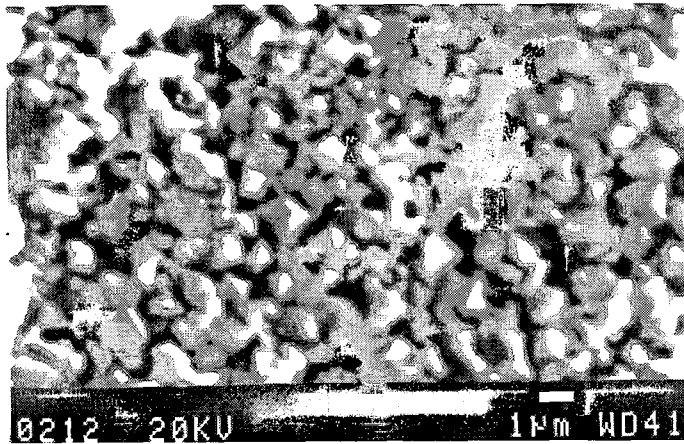
Şekil 4.6 Sol baştan olmak üzere ZnO ve Cr₂O₃ metal oksitlerinin 1:1 oranlarında karıştırılmasıyla elde edilen karışımın sinterleme öncesi ve ağırlıkça %5, 10, 20, 30 oranlarında K₂CrO₄ ile katkılandırılarak 1000°C de 12 saat sinterlenmesi sonucunda elde edilen tabletlerin optik fotoğraf makinesi ile alınan görüntüsü.



Şekil 4.7 1000°C sıcaklıkta 12 saat süreyle sinterlenmiş $ZnCr_2O_4(80):K_2CrO_4(\%20)$ numunenin ikincil elektron yüzey mikro fotoğrafı (büyütme oranı: 500; -----40 μ m).

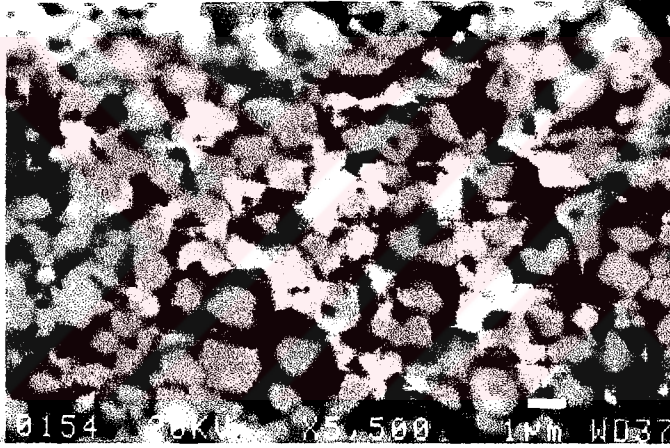


Şekil 4.8 1000°C sıcaklıkta 12 saat süreyle sinterlenmiş $ZnCr_2O_4(80):K_2CrO_4(\%20)$ numunenin ikincil elektron yüzey ve ara kesit mikro fotoğrafı (büyütme oranı: 500; -----100 μ m).

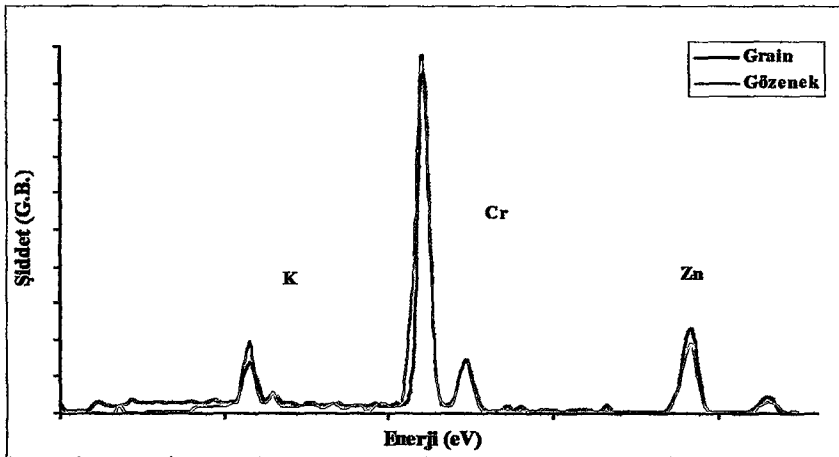


Şekil 4.9 1000°C sıcaklıkta 12 saat sinterlenmiş $ZnCr_2O_4(80):K_2CrO_4(\%20)$ numunenin taramalı elektron mikroskobu ile alınan ikincil elektron yüzey mikro fotoğrafı (büyütme oranı: 10×10^3).

Tane ve gözenek büyüklüklerinin ortalama değerleri SEM mikro resimlerinin incelenilmesi ile 1-2 μ m arasında olduğu anlaşılmaktadır (bakınız Şekil 4.9). Genel olarak kanallı bir gözenek yapısının bulunduğu ve potasyum maddesinin; tane belgelerine göre gözenek içinde daha yoğun olduğu elektron taramalı mikroskobu ile alınan geri saçılım mikro görüntülerinde kontrast dağılımından (bakınız Şekil 4.10) anlaşılmaktadır [37]. Şekil 4.11 de numunenin tüm yüzeyinden taramalı elektron mikroskobu yardımıyla alınan x-ışını enerji yayılım (EDAX) deseni gösterilmektedir. Desende çinko krom ve potasyum maddelerinin karakteristik pikleri görülmektedir. Numunelerin K_2CrO_4 katkı oranlarına göre (%5–%30) potasyum elementinin tane boşlukları arasında daha yoğun olarak bulunduğu anlaşıldı.



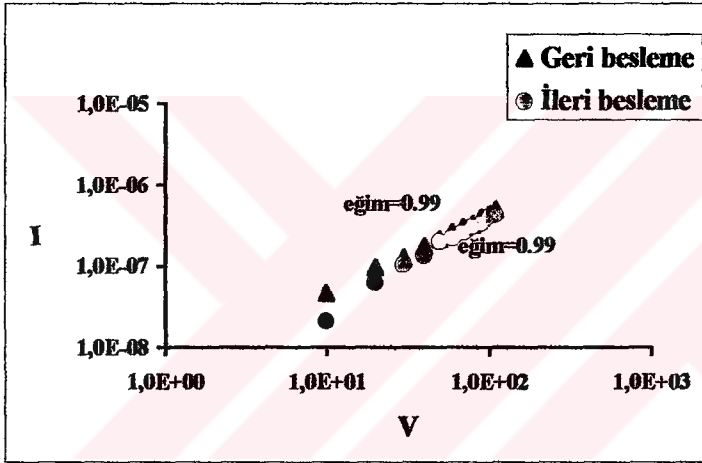
Şekil 4.10 Aynı numunenin taramalı elektron mikroskobu ile alınan geri saçılma elektron görüntüsü (büyütme oranı: 10×10^3).



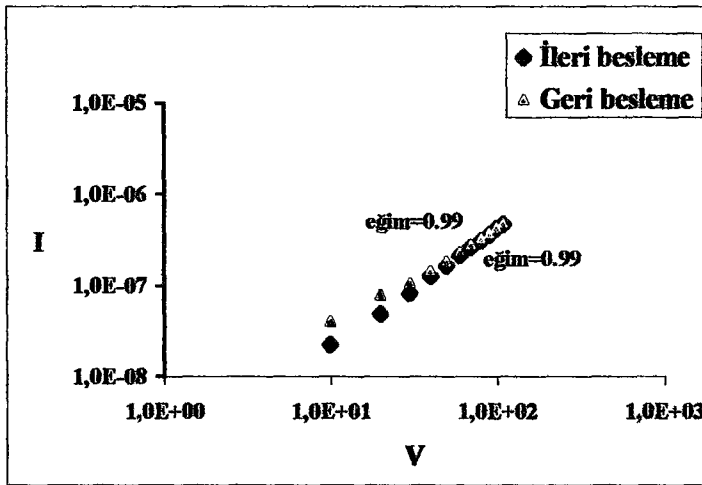
Şekil 4.11 X-ışını ile Enerji Yayılım Analizi (EDAX).

4.1.3 Elektriksel Analiz

Elektriksel ölçümler (d.c direnç ve kapasitansın görece neme göre değişimi) nem sensörlerinin üst yüzeyinde gümüş metil isobutil ketone karışımı veya sıvı galyum metaliyle oluşturulan dairesel metal omik kontaklar yardımıyla gerçekleştirildi. Sensörün metal kontakları üzerine gümüş pasta ile yapıştırılan ince bakır bir tel yardımıyla ölçüm aletine bağlandı. Kontakların I-V grafiği ($I \propto V^\alpha$; bakınız Şekil 4.12 a) ve b) ohmik bir karakteristik sergilediği ve α değerinin gümüş ve galyumla alınan kontakların her ikisinde de 1 değerine yakın olduğu gözlemlendi.



a)

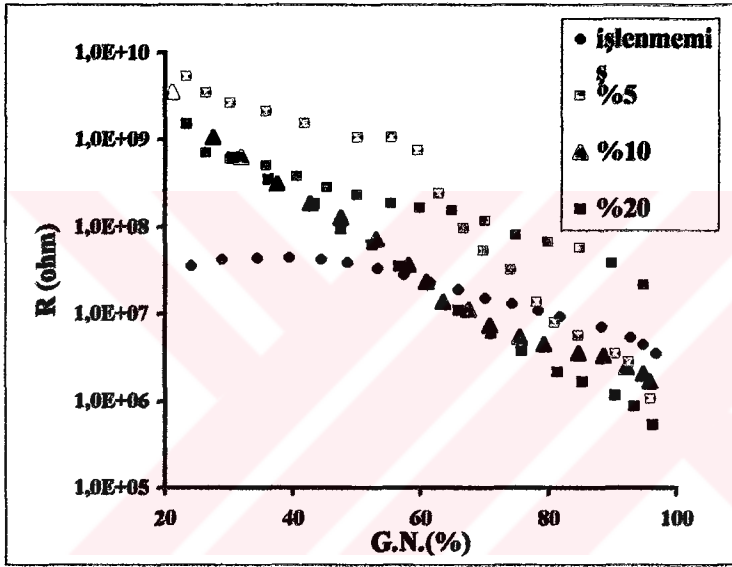


b)

Şekil 4.12 a) Galyum ve b) Gümüş metil isobutil ketone karışımı ile yapılan kontakın I-V karakteristiği.

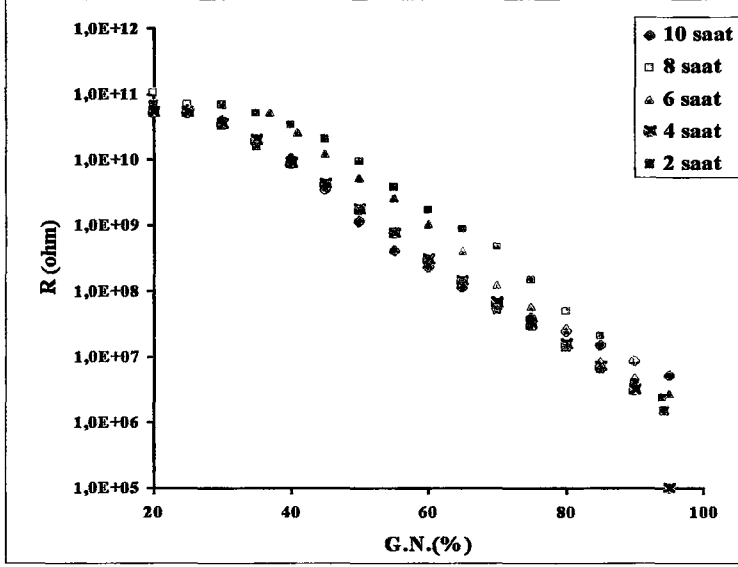
4.1.3.1 d.c. Direnç Görelî Nem Karakteristikleri

Sensörlerin d.c. direncinin görelî neme göre performansını geliştirmek üzere $ZnCr_2O_4$ seramik bileşiği ağırlıkça %5, %10, %20 ve %30 K_2CrO_4 ile katkılandırıldı. $1000^\circ C$ sıcaklıkta 12 saat süre ile sinterleme ile elde edilen sensörlerin katkı oranlarına göre R-G.N.(%) karakteristikleri Şekil 4.13 de görülmektedir. Grafikler incelendiğinde en iyi performansın %20 K_2CrO_4 ile katkılandırılan numuneye ait olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.13 İşlenmemiş ve $1000^\circ C$ de 12 saat süre ile sinterlenen ağırlıkça %5, %10, %20 ve %30 oranlarında K_2CrO_4 ile katkı $ZnCr_2O_4$ bileşiğinin R-G.N.(%) grafiği.

Bunun yanı sıra sinterleme süresinin R-G.N.(%) karakteristiğine olan etkilerini incelemek üzere K_2CrO_4 (%20): $ZnCr_2O_4$ (%80) seramik sistemi $1000^\circ C$ de 2, 4, 6, 8 ve 10 saat süreler boyunca sinterlendi. Şekil 4.14 da sözü edilen sensörün R-G.N.(%) karakteristiği verilmektedir. d.c direncin %20-%95 nem aralığında 10^{10} ile $10^6 \Omega$ arasında değiştiği ve karakteristiklerin genel olarak birbirinden çok farklı olmadığı gözlemlendi. Ayrıca 2 saatlik sinterleme sürecinin sensör oluşumu için yeterli bir süre olduğu anlaşıldı.

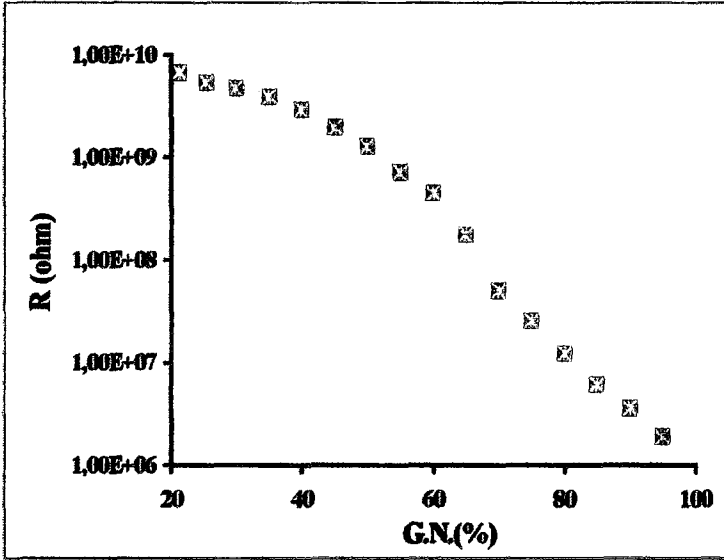


Şekil 4.14 1000°C sıcaklıkta 2, 4, 6, 8 ve 10 saat süre ile sinterlenen %20 K_2CrO_4 katkılı $ZnCr_2O_4$ bileşiğinin R-G.N.(%) karakteristiği.

Sensörün d.c direnç değerleri genel olarak düşük ve yüksek görelî nem aralığında yaklaşık olarak dört mertebesinde (*four order of magnitude*) değişmesine karşın oldukça yüksektir. Teknolojide nem detektörünün algılayıcı elamanı olarak kullanılabilmesi için (çalışma süresince az enerji tüketen) direnç değerlerinin daha düşük olması ($<10^3 \Omega$) gerekmektedir.

d.c direnç-görelî nem karakteristiğinin iyileştirilmesine yönelik olmak üzere; farklı üç seramik bileşikten oluşan $ZnCr_2O_4$ (%70): K_2CrO_4 (%20): Co_3O_4 (%10) seramik sistemi 1000°C sıcaklıkta 10 saat süre ile sinterlendi. Sensörün d.c direncinin görelî nem karakteristiği Şekil 4.15 da verilmektedir. Grafiğin d.c direnç değerleri 10^{10} - $10^6 \Omega$ arasında (detektör teknolojisinde oldukça büyük sayılabilen nitelikte) değişen doğrusal bir karakteristik sergilediği gözlemlendi.

Bununla beraber ayrıca; $ZnCr_2O_4$ bileşiği (K_2CrO_4 kullanılmadan) sadece Co_3O_4 (kobalt III oksit) metal oksit ile ağırlıkça %10, %20 ve %30 oranlarında katkılandırılarak 1000°C sıcaklıkta 10 saat süre ile sinterlendi.

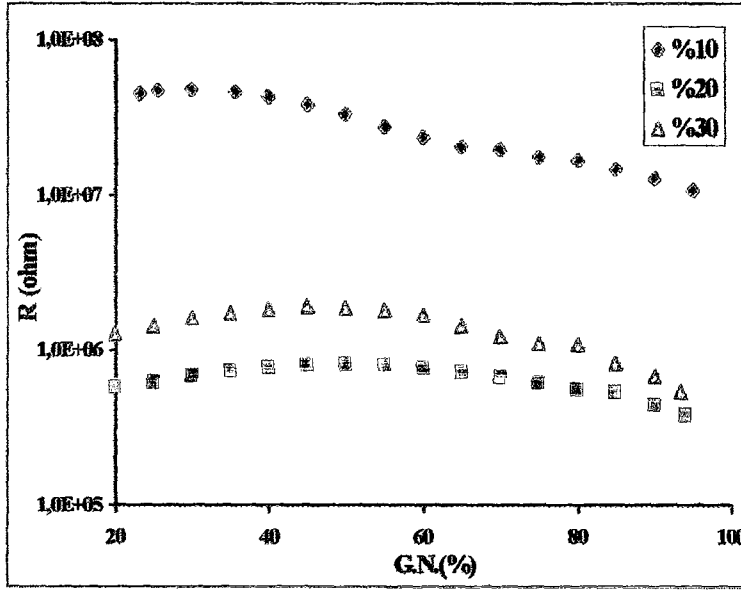


Şekil 4.15 1000°C sıcaklıkta 10 saat süreyle sinterlenen $ZnCr_2O_4$ (%70): K_2CrO_4 (%20): Co_3O_4 (%10) seramik sisteminin R-G.N.(%) karakteristiği.

Sensörlerin belirlenen d.c direnç göreli nem karakteristikleri Şekil 4.16 da verilmektedir. %10 katkılı detektörün performansının %20 ve %30 katkılı sensörlere göre d.c direnç değerleri daha yüksek olmasına karşın doğrusal bir değişim izlediği görülmektedir.

%10 üstünde yapılacak katkılama sensörlerin düşük ve yüksek nem oranlarında aynı d.c direnç değerlerine sahip olmasına dolayısıyla nem algılama ile ilgili mekanizmalarda değişikliğe neden olmaktadır.

$ZnCr_2O_4$ (%70): K_2CrO_4 (%20): Co_3O_4 (%10) seramik sistemin 1000°C de 10 saat süreyle sinterlenmesi ile elde edilen numunelerin sadece K_2CrO_4 ile katkılanılarak elde edilenlere göre renginde koyulaşmanın (koyu yeşil) yanı sıra hacminde (yarıçapı ve yüksekliği) de gözle görülür bir artma meydana gelerek kırılğan (ıslak bisküvi görünümünde) bir yapı kazandığı gözlenmiştir. Bu numunelerin çapları %25 artarak 13 mm den 16.25 mm çıkmıştır.



Şekil 4.16 1000°C sıcaklıkta 10 saat süre ile sinterlenen ağırlıkça %10, %20 ve %30 Co_3O_4 ile katkılandırılan ZnCr_2O_4 bileşiğinin R-G.N(%) karakteristiği.

4.1.3.2 Kapasitans Görelî Nem Karakteristikleri

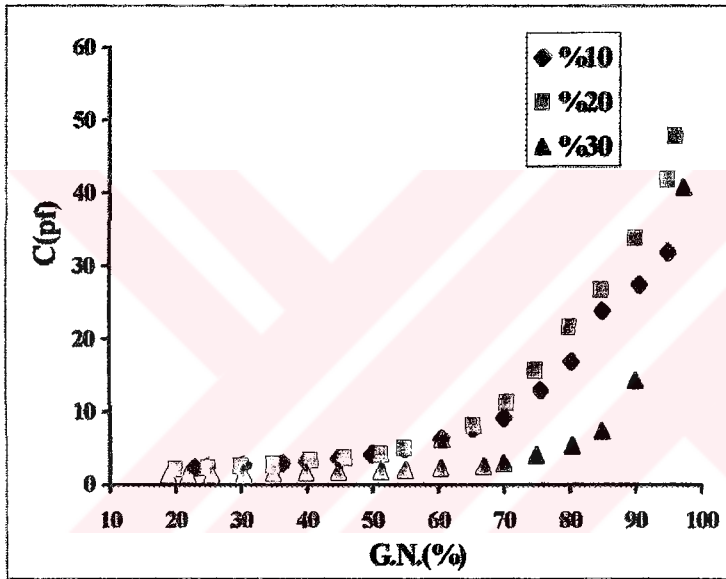
Seramik nem sensörleri ortamın nemine göre elektriksel direnç veya dielektrik sabit, ϵ , (kapasitif etkiye neden olan) değerlerinde değişim gösterirler. Yükselen nem oranı ile birlikte gözeneklerde soğurulan su miktarı artarak maddenin dielektrik sabitinde artmaya neden olur. Havanın görelî dielektrik sabiti 1^1 iken suyunki 81 dir.

Ortamdaki nem oranının artması soğurulan su yoğunluğunu arttırarak sensörün kapasitans değerini yükseltir. Çeşitli seramik nem sensörlerinden alınan kapasitans görelî nem ölçümleri ortamın görelî nemi %70 değerini aştığında kapasitansın neme karşı olan duyarlılığının belirgin olarak arttığı gözlenmiştir. Bu yüzeyde soğurularak gözenek içerisinde taşınan su molekülleri ve iyonlarının, ortamın görelî nemi %70 değerini aştığında belirgin olarak yoğunlaştığını göstermektedir. Sensör kapasitansının görelî neme göre değişimi genel olarak;

¹ Boşluğun dielektrik sabiti; $\epsilon_o = 8,84 \times 10^{-14} \text{ f/cm}$

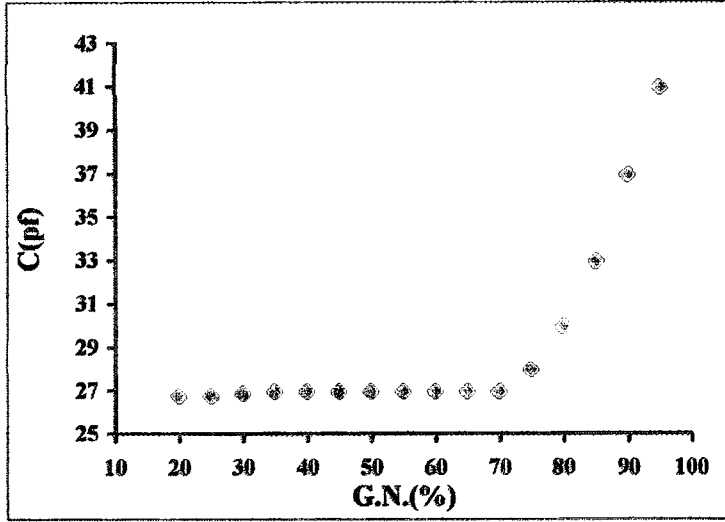
$$C = C_o \exp\left(\frac{-K}{x}\right) \quad (4.4)$$

ile verilir [10]. Bu denklemde C_o sensörün kuru ortamdaki kapasite değerini, K kapasitif aktivite değerini ve x ortamın görel nem değerini ifade eder. Şekil 4.17 de ağırlıkça değişik oranlarda K_2CrO_4 ile katkılandırılan $ZnCr_2O_4$ seramik bileşiğinin kapasitans görel nem grafiği verilmektedir. Karakteristiğın üstel bir davranış sergilediği ve kapasitans değerlerinin 50-95% görel nem aralığında belirgin olarak arttığı gözlenmektedir.



Şekil 4.17 1000°C sıcaklıkta 10 saat süreyle sinterlenen ağırlıkça %10, %20 ve %30 oranlarında K_2CrO_4 ile katkılandırılan $ZnCr_2O_4$ seramik bileşiğın C-G.N.(%) grafiği.

$ZnCr_2O_4$ seramik bileşiğın %10, 20 ve 30 oranlarında Co_3O_4 ile katkılandırılmasıyla elde edilen numunelerden d.c direnç görel nem karakteristiği en iyi olan %10 Co_3O_4 ile katkılı numunenin C-G.N.(%) karakteristiği incelendi. (Şekil 4.18). Bu numunede kapasitansın, yüksek nem değerlerinde (>%80) neme karşı duyarlı olduğu ve sensörün orta nem değerlerinde (30-60%) duyarlı olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.18 1000°C de 12 saat süre ile sinterlenen ağırlıkça %10 Co_3O_4 ile katkılandırılan ZnCr_2O_4 seramik bileşiğın C-G.N.(%) grafiğı.

BÖLÜM 5: SONUÇLAR

Endüstri ve teknolojinin hızla gelişmesi ile beraber otomatik kontrol sistemlerinde nem detektörlerine olan talep hızla artmaya başlamıştır. Elektrik/elektronik ev aletlerinde, seralarda, yarı iletken aletlerin üretiminde, nükleer enerji santrallerinde nem detektörleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında; endüstri ve elektronik teknolojilerinde nem sensörü olarak potansiyel aday olarak gösterilen $ZnCr_2O_4-K_2CrO_4$ seramik nem sensörlerinin üretimi, yapısal ve elektriksel karakterizasyonu hedeflenmiştir. Seramik nem sensörleri değişik moleküler ve ağırlıkça yüzdesel oranlarda karıştırılan metal oksit bileşiklerin çeşitli sıcaklıklarda ve süreler boyunca "*sinterlenmesi*" sonucu elde edildi. Üretilen sensörlerin elektriksel (d.c. direnç görelî nem karakteristiği) ve yapısal (yüzey morfolojileri, elementel dağılımları) özellikleri incelenerek nem algılama performanslarının (hız ve duyarlılık) artırılmasına yönelik çalışmalar yapıldı.

Çalışmanın ilk bölümünde; $ZnCr_2O_4$ seramik bileşiği ZnO ve Cr_2O_3 metal oksitlerin 2:1 ve 1:1 moleküler oranlarda sinterlenerek elde edilmesine çalışıldı. $2ZnO:1Cr_2O_3$ karışımının 12 saat süre ile 800, 900, 1000 ve $1100^\circ C$ sıcaklıklarda sinterlenerek elde edilen seramik bileşiğin x-ışını kırınım deseninde Bragg piklerin $ZnO, Cr_2O_3, Cr_2O_5, Cr_3O_8, CrO_3$ ve $ZnCr_2O_4$ bileşiklerinin değişik $\{hkl\}$ düzlemlerine ait olduğu ve dolayısıyla hedeflenen $ZnCr_2O_4$ bileşiğinin oluşmadığı gözlenmiştir.

Bununla beraber; $1ZnO:1Cr_2O_3$ karışımının $1000^\circ C$ ve $1100^\circ C$ sıcaklıklarda 12 saat süre ile yapılan sinterlemeler sonucunda elde edilen seramik bileşiğinin x-ışını kırınım deseninde Bragg piklerinin tümünün $ZnCr_2O_4$ bileşiğine ait çeşitli $\{hkl\}$ düzlemlerine ait olduğu tespit edilmiştir. $ZnCr_2O_4$ bileşiğinin kristal örgü parametresi, $a_o = 8.3376 \text{ \AA}$ olarak hesaplandı. Bu değerin literatürde verilen değerlere oldukça yakın olduğu gözlemlendi.

ZnCr₂O₄ seramik bileşiği K₂CrO₄ bileşiği ile ağırlıkça çeşitli oranlarda katkılandırılarak gözenek yapısındaki kanallaşmanın (nemin hızlı ve doğru tespiti için) artırılmasına yönelik çalışmalar da yapıldı. 1000°C de 12 saat süre ile sinterlenen ağırlıkça %5, %10, %20 ve %30 K₂CrO₄ ile katkılandırılan ZnCr₂O₄ bileşiğinin x-ışınımı kırınım deseninde genel olarak Bragg piklerinin şiddet değerlerinde katkılandırma oranı (ağırlıkça yüzde olarak) arttıkça bir azalma gözlenmiştir. Sensör performansının sinterleme süresine olan bağımlılığı d.c. direncinin görelî neme olan performansının en iyi olduğu numune üzerinde; ZnCr₂O₄ (%80):K₂CrO₄ (%20); incelendi. X-ışını kırınım desenlerinde Bragg piklerinin benzer olduğu gözlenmekle beraber 2 saat sinterleme süresinin de sensör özelliği içeren yeterli seramik bir yapı (*ceramics body*) oluşturduğu tespit edildi.

Sensörlere çıplak gözle bakıldığında doğal renklerinin katkılandırma oranı arttırıldıkça koyu yeşilden koyu kahverengine doğru değiştiği gözlemlendi. Taramalı elektron mikroskobu ile alınan yüzey mikro fotoğrafları; numunelerin gözenekli bir yapıya sahip olduklarını ve tane/gözenek büyüklüklerinin 1-2µm olduğunu göstermektedir. Gözenek şekilleniminin kanallı (damar) olduğu ve potasyum elementinin tane içlerine göre gözeneklerde daha yoğun bulunduğu ikincil elektron geri saçılım mikro görüntülerinden anlaşılmaktadır.

Elektriksel ölçümler (d.c direnç ve kapasitansın görelî neme göre olan değişimi) nem sensörlerinin üst yüzeyinden alınan gümüş metil isobutil ketone veya galyum metal ohmik kontakları alınarak incelenmiştir. Detektör d.c direnç değerleri genel olarak düşük ve yüksek görelî nem aralığında yaklaşık dört merteye değiştiği gözlenmiştir.

Gözeneklerdeki kanallaşmanın ve elektriksel iletkenliğin artırılması amacıyla Co₃O₄; ZnCr₂O₄:K₂CrO₄ karışımına eklenerek 1000°C sıcaklıkta 10 saat süre boyunca sinterlendi. ZnCr₂O₄(%70):K₂CrO₄(%20):Co₃O₄(%10) seramik sensörün sadece K₂CrO₄ ile katkılandırılarak üretilenlere göre daha kırılğan yapı ve renginde koyulaşmanın yanı sıra yarıçapı ve yüksekliğinde gözle görülür bir artma meydana geldiği gözlemlendi. R-G.N.(%) performanslarının ZnCr₂O₄:K₂CrO₄ sensörlerine yakın

olduğu tespit edildi. Ayrıca; Co_3O_4 bileşiğiyle %10, %20 ve %30 oranlarında katkılanırılan ZnCr_2O_4 bileşiği (K_2CrO_4 bileşiği kullanılmaksızın) 1000°C sıcaklıkta 10 saat süre ile sinterlendi ve d.c. direncin göreli neme göre olan davranışı sensör karakteristiğine uygun olmadığı (doğrusal olmadığından) anlaşıldı.

Seramik nem sensörlerinin ortamın nemine göre elektriksel direnç veya dielektrik sabitlerinde (kapasitif etkiye neden olan) değişiklikler gözlenir. $\text{K}_2\text{CrO}_4:\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ sensörlerinin kapasitans göreli nem karakteristikleri teori ile uyumlu eksponansiyel bir davranış sergilediği ve kapasitans değerlerinin 50-95% göreli nem aralığında belirgin olarak arttığı tespit edilmiştir.

Bu seramik bileşikler kullanılarak üretilecek nem sensörleri bir çok alanda kullanılabilir olduğunu anlaşılmaqla beraber; diğer sensörlerle beraber markette yer bulabilmesi; performansına yönelik araştırma ve geliştirme çalışmalarının hızlandırılmasına bağlı olduğu unutulmamalıdır.

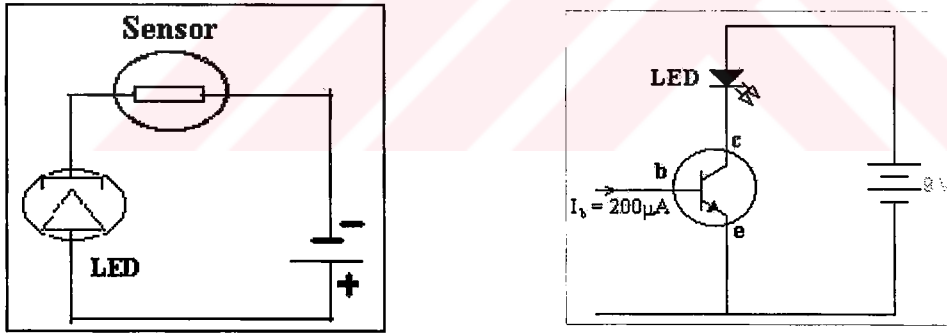
Gelecekte Yapılması Planlara Çalışmalar

$\text{ZnCr}_2\text{O}_4:\text{K}_2\text{CrO}_4$ seramik nem sensörlerinin; bu tez çalışması boyunca araştırılmayan konularında incelenerek çalışmanın bilimsel düzeyde tamamlanması amacıyla ileride yapılması planlanan diğer çalışmalar aşağıda özetlenmiştir. Bunlar; iyonik iletkenliğin artırılarak d.c. direnç göreli nem performansının geliştirilmesine yönelik olmak üzere seramik sistemin alkali elementler ile (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ gibi) katkılanırılması, üretilen sensörlerin bağlı d.c. direnç göreli nem karakteristiklerinin zamana bağlı değişiminin incelenmesi (yaşlanma); sabit süre boyunca ortamdaki buhar yoğunluğuna ve buhar türüne dayalı olmak üzere yaşlanma ve sensör d.c. direnç göreli nem karakteristiğinin; hassas olarak buhar giriş ve çıkışları ile beraber ortam sıcaklığının kontrollü bir şekilde değiştirilebildiği bir test odasında alınmasını sağlamak üzere gerekli çalışmaların başlatılması olarak sıralanabilir.

EKLER

EK-1 Sensör Sürücü Devresi

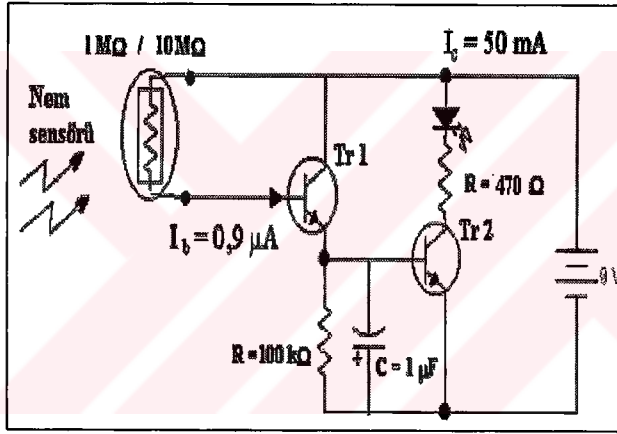
Laboratuvarımızda üretilen $ZnCr_2O_4 \cdot K_2CrO_4$ seramik nem sensörünün ilk prototip üretimi başarıyla gerçekleştirilmiş olup faydalı model/patent ile ilgili çalışmalar sürdürülmektedir. Sensörün sürücü devresi aşağıda verilen LED (*light emitting diodes*) devresi ile özetlenebilir (bakınız Şekil 1a ve 1b). Devre incelendiğinde düşük nem oranlarında LED'in yanamayacağı anlaşılmaktadır. Bunun nedeni sensörün maksimum nem oranlarında 1-10M Ω luk bir direnç göstermesidir. Devreden geçen akım ($\approx 0.9\mu A$) LED in ışık yayabilmesi için yeterli değildir. Uygun bir uyarı devresi iki transistörden oluşan bir anahtarlama devresiyle dizayn etmek mümkündür. Bilindiği gibi transistörlerin en önemli uygulamalarından birisi de hızlı anahtarlama özelliği gerektiren yerlerde kullanılabilir. BC 237 kod numaralı transistör düşük akım anahtarlama özelliği olan genel bir transistördür.



Şekil 1 a) Genel devre, b) amfikatörlü devre

Devre iki bölümden meydana gelmektedir. I. bölüm uyarı LED'ini süren akım amfikatörü görevini üstlenen ortak emiterli BC 237 transistörlü devredir. LED' in ışık yayabilmesi için kollektör (*collector*) ucundan yaklaşık 50mA'lik akım geçmelidir ve LED' in uçları arasında 1,6V luk bir potansiyel farkı bulunmalıdır. Bu potansiyel kollektör emiter (*emitter*) besleme voltajı tarafından sağlanır (kollektör emiter uçlarındaki potansiyel farkını sınırlamak üzere LED'in ucuna düşük değerli bir direnç kullanılmasının gerekliliği gözden kaçırılmamalıdır).

Bu durumda transistörün tetiklenmesi için LED'in uçları arasında 3V'luk bir gerilim düşmesi durumunda V_{ce} besleme voltajının 6V ve I_b akımının yaklaşık $200\mu A$ olacağı anlaşılmaktadır. Bu akım değeri LED'in ışık yayması için beyz (*base*) ucundan geçmesi gereken minimum akım değeridir. BC 237 transistörü için verilen karakterizasyon eğrilerine göre V_{be} noktalarındaki potansiyel fark 1,6V olmalıdır. Bu nedenle b-e uçlarına gerilim sınırlayıcı bir direnç bağlanması kaçınılmazdır. $200\mu A$ lik akım değeri sensörün 9V' luk gerilim altında çekeceği akımdan daha yüksek olduğundan ikinci bir amplifikasyon transistörü kullanılması gereklidir. Darlington bağlantısı adı verilen bağlantı ile bu akım değerini elde etmek mümkündür. Şekil 1b'de verilen devre II. bir transistörün devreye katılımıyla Şekil 2 de verilen devreye dönüşmektedir.



Şekil 2 Ortak emiterli iki BC 237 transistöründen oluşan sensör sürücü devresi.

Devredeki II. transistör (Tr1) ortak kollektörlü devre olarak çalışmaktadır ve bu devrede akım kazancı ortak emiterli devreden daha fazladır. Aşağıda verilen 1 nolu denklem ortak emiterli devredeki (h_{fe}), 2 nolu denklem ise ortak kollektörlü devredeki (γ) akım kazancını ifade etmektedir.

$$h_{fe} = \frac{I_c}{I_b} \approx \gamma - 1 \quad (1)$$

$$\gamma = \frac{I_e}{I_b} = h_{fe} + 1 \quad (2)$$

BC 237 transistörünün akım kazanç değeri, 120–800 arasında değişmektedir. Ortak kollektörlü devrede akım kazancı ortak emiterli devreye kıyasla daha yüksek olması devrenin giriş empedansının daha fazla olacağını ifade etmektedir. Empedansının yüksek olması devrenin duyarlılığının μV mertebelerinde olması anlamındadır. μV duyarlılık Tr1'in b-e uçlarındaki küçük bir dirençsel etki yaratarak Tr1 in beyz ucunda μA 'ler mertebesinde bir akım oluşmasına neden olur. Devrenin girişindeki $0,9\mu A$ 'lik akım Tr1 transistörü tarafından 200 kat kuvvetlendirilerek Tr2 transistörüne gönderilir. Bu akım Tr2 nin ilettime geçmesi için yeterli bir akım şiddetidir. $100k\Omega$ 'luk direncin uçlarına bağlanacak olan kondansatör dolarak Tr2 transistörünün b-e uçlarından da boşalarak LED'in daha uzun bir süre ışık yayınlamasına neden olur.

Tr1 transistörünün emiter ucuna bağlanan $100k\Omega$ 'luk direnç kondansatörün uçlarına paralel bağlı olduğundan akımın küçük bir bölümü de direnç üzerinden geçerek; $\tau = RC$ süresi içerisinde boşalmasına neden olmaktadır. Bu durum, R direncinin değeri değiştirilerek sensörün algılama zamanının belirlenmesi mümkün kılabilir. Laboratuvarımızda geliştirilen nem sensörünün sürücü devresiyle (nem detektörü) birlikte alınan optik fotoğrafı Şekil 3 de verilmektedir.



Şekil 3 $ZnCr_2O_4:K_2CrO_4$ nem sensörünün elektronik sürücü devresiyle beraber optik fotoğrafı.

EK-2 X-ışını Kırınımı Veri Tablosu.

2(ZnO) + 1(Cr ₂ O ₃)		[Precursor]
2θ _B (deg)	d (Å ⁶)	Material
24.50	3.629	Cr ₂ O ₃
31.77	2.813	ZnO
33.60	2.664	Cr ₂ O ₃
34.43	2.602	ZnO
36.25	2.476	ZnO
41.49	2.174	Cr ₂ O ₃
47.55	1.910	ZnO
50.24	1.814	Cr ₂ O ₃
54.86	1.672	Cr ₂ O ₃
56.61	1.624	ZnO
62.87	1.476	ZnO
63.48	1.464	Cr ₂ O ₃
65.13	1.430	Cr ₂ O ₃
66.40	1.406	ZnO
67.97	1.378	ZnO
69.11	1.357	ZnO
72.94	1.295	Cr ₂ O ₃
76.92	1.238	ZnO

1(ZnO) + 1(Cr ₂ O ₃)		[Precursor]
2θ _B (deg)	d (Å ⁶)	Material
24.49	3.630	Cr ₂ O ₃
31.76	2.814	ZnO
33.60	2.664	Cr ₂ O ₃
34.42	2.602	ZnO
36.23	2.476	ZnO
36.59	2.453	CrO ₃
39.75	2.265	Cr ₂ O ₃
41.48	2.174	Cr ₂ O ₃
44.18	2.047	Cr ₂ O ₃
47.55	1.910	ZnO
50.22	1.814	Cr ₂ O ₃
54.85	1.672	Cr ₂ O ₃
56.61	1.624	ZnO
58.40	1.578	Cr ₂ O ₃
62.86	1.477	ZnO
63.47	1.464	Cr ₂ O ₃
65.12	1.431	Cr ₂ O ₃
67.97	1.378	ZnO
69.11	1.358	ZnO
72.94	1.295	Cr ₂ O ₃
76.88	1.238	Cr ₂ O ₃

2(ZnO) + 1(Cr ₂ O ₃)		[800 °C]
2θ _B (deg)	d (Å ⁶)	Material
18.46	4.802	ZnCr ₂ O ₄
24.52	3.627	Cr ₂ O ₃
30.10	2.966	Cr ₂ O ₅
30.36	2.941	Cr ₃ O ₈
31.80	2.811	ZnO
33.63	2.662	Cr ₂ O ₃
34.46	2.600	ZnO
35.76	2.508	ZnCr ₂ O ₄
36.28	2.473	ZnO
37.42	2.401	CrO ₃ : ZnCr ₂ O ₄
41.51	2.173	Cr ₂ O ₃
43.46	2.080	ZnCr ₂ O ₄
47.58	1.909	ZnO
53.93	1.698	ZnCr ₂ O ₄
54.86	1.671	Cr ₂ O ₃
56.63	1.623	ZnO
57.50	1.601	ZnCr ₂ O ₄
62.92	1.475	ZnO
63.14	1.471	ZnCr ₂ O ₄
63.50	1.463	Cr ₂ O ₃
66.41	1.406	ZnO
67.99	1.377	ZnO
69.13	1.357	ZnO
74.70	1.269	ZnCr ₂ O ₄
77.01	1.237	ZnO

1(ZnO) + 1(Cr ₂ O ₃)		[800 °C]
2θ _B (deg)	d (Å ⁶)	Material
18.42	4.812	ZnCr ₂ O ₄
30.10	2.967	Cr ₂ O ₅
30.34	2.944	ZnCr ₂ O ₄
35.74	2.510	ZnCr ₂ O ₄
36.30	2.473	ZnO
37.39	2.403	ZnCr ₂ O ₄
43.44	2.082	ZnCr ₂ O ₄
53.92	1.699	ZnCr ₂ O ₄
57.18	1.610	CrO ₃ : Cr ₂ O ₃
57.47	1.602	ZnCr ₂ O ₄
62.82	1.478	ZnO
63.13	1.472	ZnCr ₂ O ₄
63.50	1.464	Cr ₂ O ₃
74.71	1.270	ZnCr ₂ O ₄

37.40	2.402	ZnCr ₂ O ₄
43.45	2.080	ZnCr ₂ O ₄
47.57	1.909	ZnO ; ZnCr ₂ O ₄
53.91	1.699	ZnCr ₂ O ₄
56.62	1.624	ZnO
57.48	1.601	ZnCr ₂ O ₄
62.90	1.476	ZnO
63.13	1.471	ZnCr ₂ O ₄
67.97	1.377	ZnO
69.10	1.358	ZnO
71.64	1.316	ZnCr ₂ O ₄
74.71	1.269	ZnCr ₂ O ₄
75.72	1.254	ZnCr ₂ O ₄

57.52	1.600	ZnCr ₂ O ₄
63.16	1.470	ZnCr ₂ O ₄
71.67	1.315	ZnCr ₂ O ₄
74.75	1.268	ZnCr ₂ O ₄

%95 (ZnCr₂O₄) + % 5 (K₂CrO₄)

$2\theta_B$ (deg)	d (Å ^b)	Material
18.43	4.809	ZnCr ₂ O ₄
30.34	2.943	ZnCr ₂ O ₄
35.74	2.509	ZnCr ₂ O ₄
37.39	2.403	ZnCr ₂ O ₄
43.45	2.081	ZnCr ₂ O ₄
53.91	1.699	ZnCr ₂ O ₄
57.48	1.603	ZnCr ₂ O ₄
63.13	1.471	ZnCr ₂ O ₄
74.71	1.269	ZnCr ₂ O ₄

% 90 (ZnCr₂O₄) + % 10 (K₂CrO₄)

$2\theta_B$ (deg)	d (Å ^b)	Material
18.48	4.797	ZnCr ₂ O ₄
30.38	2.939	Cr ₃ O ₈
35.78	2.507	K ₂ Cr ₂ O ₇ : ZnCr ₂ O ₄
37.43	2.400	CrO ₃ : ZnCr ₂ O ₄
43.48	2.079	ZnCr ₂ O ₄
53.94	1.698	ZnCr ₂ O ₄ : KCrO ₂
57.51	1.601	ZnCr ₂ O ₄
63.16	1.470	ZnCr ₂ O ₄ : KCrO ₂
63.40	1.465	Cr ₂ O ₃
71.66	1.315	ZnCr ₂ O ₄
74.74	1.269	ZnCr ₂ O ₄

%80(ZnCr₂O₄) + % 20 (K₂CrO₄)

$2\theta_B$ (deg)	d (Å ^b)	Material
18.47	4.799	ZnCr ₂ O ₄
30.18	2.958	KCrO ₂ : K ₂ CrO ₄
30.37	2.940	Cr ₃ O ₈
35.77	2.507	K ₂ Cr ₂ O ₇ : ZnCr ₂ O ₄
37.42	2.401	ZnCr ₂ O ₄ : CrO ₃
43.47	2.079	ZnCr ₂ O ₄
53.94	1.698	ZnCr ₂ O ₄ : KCrO ₂
57.50	1.601	ZnCr ₂ O ₄
63.15	1.470	ZnCr ₂ O ₄ : KCrO ₂
71.65	1.315	ZnCr ₂ O ₄
74.73	1.269	ZnCr ₂ O ₄

% 70 (ZnCr₂O₄) + % 30 (K₂CrO₄)

$2\theta_B$ (deg)	d (Å ^b)	Material
18.44	4.814	ZnCr ₂ O ₄
30.36	2.941	Cr ₃ O ₈
35.76	2.508	K ₂ Cr ₂ O ₇ : ZnCr ₂ O ₄
37.4	2.402	CrO ₃ : ZnCr ₂ O ₄
43.46	2.080	ZnCr ₂ O ₄
53.92	1.699	ZnCr ₂ O ₄
57.48	1.601	ZnCr ₂ O ₄
63.14	1.471	ZnCr ₂ O ₄ ; KCrO ₂
74.72	1.269	ZnCr ₂ O ₄

%80 (ZnCr₂O₄) + %20 (K₂CrO₄) 2 saat

$2\theta_B$ (deg)	d (Å ^θ)	Material
18.41	4.813	ZnCr ₂ O ₄
30.22	2.945	ZnCr ₂ O ₄
35.72	2.511	ZnCr ₂ O ₄
37.37	2.403	ZnCr ₂ O ₄
43.43	2.081	ZnCr ₂ O ₄
53.89	1.699	ZnCr ₂ O ₄
57.45	1.602	ZnCr ₂ O ₄
63.10	1.472	ZnCr ₂ O ₄
74.68	1.269	ZnCr ₂ O ₄

% 80 (ZnCr₂O₄) + %20(K₂CrO₄) 4 saat

$2\theta_B$ (deg)	d (Å ^θ)	Material
18.40	4.816	ZnCr ₂ O ₄
30.30	2.946	ZnCr ₂ O ₄
35.71	2.511	ZnCr ₂ O ₄
35.90	2.499	ZnCr ₂ O ₄
37.36	2.404	ZnCr ₂ O ₄
43.42	2.082	ZnCr ₂ O ₄
53.88	1.700	ZnCr ₂ O ₄
57.44	1.602	ZnCr ₂ O ₄
57.72	1.595	CrO ₃
63.10	1.472	ZnCr ₂ O ₄
71.64	1.316	ZnCr ₂ O ₄
74.67	1.270	ZnCr ₂ O ₄

%80 (ZnCr₂O₄) + %20(K₂CrO₄) 6 saat

$2\theta_B$ (deg)	d (Å ^θ)	Material
18.42	4.811	ZnCr ₂ O ₄
30.31	2.945	ZnCr ₂ O ₄
35.72	2.511	ZnCr ₂ O ₄
37.37	2.404	ZnCr ₂ O ₄
43.43	2.081	ZnCr ₂ O ₄
53.89	1.699	ZnCr ₂ O ₄
57.46	1.602	ZnCr ₂ O ₄
63.11	1.472	ZnCr ₂ O ₄
71.63	1.316	ZnCr ₂ O ₄
74.69	1.269	ZnCr ₂ O ₄

%80(ZnCr₂O₄) + %20(K₂CrO₄) 8 saat

$2\theta_B$ (deg)	d (Å ^θ)	Material
18.43	4.810	ZnCr ₂ O ₄
30.33	2.944	ZnCr ₂ O ₄
35.73	2.510	ZnCr ₂ O ₄
37.39	2.403	ZnCr ₂ O ₄
43.43	2.081	ZnCr ₂ O ₄
53.89	1.699	ZnCr ₂ O ₄
57.46	1.602	ZnCr ₂ O ₄
63.11	1.471	ZnCr ₂ O ₄
71.63	1.316	ZnCr ₂ O ₄
74.70	1.269	ZnCr ₂ O ₄

%80 (ZnCr₂O₄) + %20 (K₂CrO₄) 10 saat

$2\theta_B$ (deg)	d (Å ^θ)	Material
18.42	4.811	ZnCr ₂ O ₄
30.33	2.944	ZnCr ₂ O ₄
35.74	2.510	ZnCr ₂ O ₄
37.39	2.403	ZnCr ₂ O ₄
43.44	2.081	ZnCr ₂ O ₄
53.90	1.699	ZnCr ₂ O ₄
57.46	1.602	ZnCr ₂ O ₄
63.12	1.471	ZnCr ₂ O ₄
74.69	1.269	ZnCr ₂ O ₄

%90 ZnCr₂O₄ + %10Co₃O₄

$2\theta_B$ (deg)	d (Å ^θ)	Material
18.53	4.783	CoCr ₂ O ₄
30.46	2.931	CoZn ₁₃
35.88	2.500	ZnCr ₂ O ₄ :CoCr ₂ O ₄
37.53	2.394	CoCr ₂ O ₄ : Cr ₅ O ₁₂
43.61	2.073	Cr ₅ O ₁₂ : σCrCo :Co ₂ Zn ₁₃
54.11	1.693	CrO ₃
57.67	1.597	ZnCr ₂ O ₄
63.34	1.467	KCoO ₂
74.95	1.266	ZnCr ₂ O ₄

%70ZnCr₂O₄+%10Co₃O₄+%20 (K₂CrO₄)

2θ_B (deg)	d (Å⁶)	Material
18.45	4.804	ZnCr₂O₄; CoCr₂O₄
29.00	3.076	CoZn₁₃
29.87	2.988	K₂CrO₄
30.14	2.962	K₃CrCl₁₆ ; K₆Co₂O₇
30.37	2.940	Cr₂O₃ ;CoCr₂O₄
30.66	2.913	CoZn₁₃
35.78	2.507	ZnCr₂O₄
36.06	2.488	K₂CrO₄,Cr₂O₃ ;K₃CrCl₁₆
36.30	2.473	ZnO
37.44	2.400	CoCr₂O₄ ;CoZn₁₃
43.49	2.079	ZnCr₂O₄
43.74	2.068	σCrCo
53.98	1.697	ZnCr₂O₄
56.69	1.626	ZnO
57.54	1.600	ZnCr₂O₄
57.96	1.589	KCoO₂
63.19	1.470	ZnCr₂O₄
63.58	1.462	KCoO₂
71.69	1.315	ZnCr₂O₄
74.82	1.268	ZnCr₂O₄

EK-3

A) $ZnCr_2O_4$ Seramik Bileşiğinin Hazırlanması

ZnO ve Cr_2O_3 bileşikleri moleküler ağırlıkça birer mol alınarak (1:1) karıştırıldığında karışımın toplam ağırlığı 233,37 g olur. Buradan ağırlığı 50g olan bir karışımın elde edilebilmesi için gerekli olan ZnO ve Cr_2O_3 bileşiklerinin miktarları aşağıdaki gibi hesaplanabilir ($ZnO = 81,38$ g/mol ve $Cr_2O_3 = 151,99$ g/mol).

233,37g karışımda	81,33g ZnO varsa	233,37g karışımda	151,99g Cr_2O_3 varsa
50g karışımında	?	50g karışımında	?

 ? = 17,43g ZnO vardır.

 ? = 17,43 g Cr_2O_3 vardır.

B) $ZnCr_2O_4$ (%80): K_2CrO_4 (%20) Bileşiğinin Hazırlanması.

Toplam ağırlığı 50g olan bir karışımın %20 si 10g dır. Bu nedenle 40g $ZnCr_2O_4$ bileşiği içerisine 10g K_2CrO_4 katılmalıdır.

KAYNAKÇA

- [1] W. D. Kingery, H.K Bowen and D.R Uhlmann, "*Introduction to Ceramics*", John Wiley and Sons, New York, 1976.
- [2] Meydan Laorusse, Meydan Gazetecilik ve Neşriyat Ltd, Cilt 11, Sayfa 194, 1978.
- [3] M. W Barsoum, "*Fundamentals of Ceramics*", The McGraw-Hill Companies, 1997, Singapore.
- [4] H.M. Al-Allak, A.W. Brinkman, G.J. Russell and J. Woods, J. Appl. Phys. 63 (9) (1988) 4530.
- [5] Y. Hu, D. Zhou, D. Zhang, W. Lu, Sensors and Actuators A: Physical, 88, 1 (2001) 67.
- [6] Abdulaziz A. SH. Al-Shahrani, "*Preparation and Characterization of Ceramic And Thin Film Zn₂SnO₄*" Presented in Candidature for Degree of Doctor of Philosophy in the University of Durham", October 1993.
- [7] W. Göpel, *Sensors*, Weinheim: Wiley-VCH, Weinheim, Berlin, 1991.
- [8] Terms and Definations in Industrial Process Measurement and Control (ICE Draft 65/84), International Electrotechnical Committee, 1982.
- [9] W. Göpel, J. Hesse and J. N. Zemel, *Sensors: A Comprehensive Survey: Fundamentals and General Aspects*, Vol. 1. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1989.
- [10] Toshko G. Nenov, Ph. D. Stefcho P. Yordanov, Ph. D., "*Ceramic Sensors Technology and Applications*", Technomic Publishing Company, Pennsylvania, 1996.

- [12] Na Young Lee, Il Soon Hwang and Han-Il Yoo, *Nuclear Engineering and Design*, **205** (2001) 23.
- [13] L. M. Mortensen, *Scientia Horticulturae*, **86**, No:2 (2000) 299.
- [14] R. Resch, R. Ehn, H. Tichy and G. Friedbacher, *Appl. Phys., A* **66** (1998) 607.
- [15] Noboru Yamazoe and Yasuhiro Shimizu, *Sensors and Actuators*, **10** (1986) 379.
- [16] Bernard W. Kulwicki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [4] (1991) 697.
- [17] James G. Fagan and Vasantha R. W. Amarakoon, *American Ceramic Society Bulletin*, **72**, No:3 (1993) 119.
- [18] Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi and V.L. Rao, *J. Mater. Sci.*, **24** (1989) 101.
- [19] P. Shuk ve M. Greenblatt, *Solid State Ionics*, **113** (1998) 229.
- [20] Y. Sakai, M. Matsuguchi, N. Yonesato, *Electrochimica Acta* **46** (2001) 1509.
- [21] Chil-Won, Lee Hee-Woo, Rhee Myoung-Seon Gong, *Sensors and Actuators B* **73** (2001) 124.
- [22] D. D. Denton, S. D. Senturia, E.S. Anolick and D. Scheider, *Fundamental issues in the design of polymeric capacitive moisture sensors*, Digest of Technical Papers, 3rd Int. Conf. On Solid-State Sensors and Actuators (Transducers' 85), Philadelphia, PA, U.S.A., June 11-14, (1985), 202-205.
- [23] M. C. Glenn and J. A. Schuetz, *An IC compatible polymer humidity sensor*, Digest of Technical Papers, 3rd Int. Conf. On Solid-State Sensors and Actuators (Transducers' 85), Philadelphia, PA, U.S.A., June 11-14, (1985), 217-220.
- [24] T. Nenev and S. Yordanov, *Sensors and Actuators B*, **8** (1992) 177.
- [25] G. Neri, A. Bonavita, S. Galvagno, C. Pace, S. PataneÁ and A. Arena, *Sensors and Actuators B* **73** (2001) 89.

- [26] E. McCafferty and A.C. Zettlemoyer, Adsorption of Water Vapor on α -Fe₂O₃, Disc. Faraday Soc., (1971) 230-255.
- [27] T. Nitta, Z. Terada and T. Kanazawa, Ceramic Humidity Sensors "*Humiceram*" Nat. Tech. Rep., **24** (1978) 422-435.
- [28] Y. Yokomizo, S. Uno, M. Harata, H. Hiraki, Microstructure and Humidity Sensitive Properties of ZnCr₂O₄-LiZnVO₄ Ceramic Sensors, Sensors and Actuators, **4** (1983) 599-606.
- [29] Y. Shimizu, M. Shimaburuko, H. Arai and T. Seiyama, Enhancement of Humidity Sensitivity for Perovskite-Type Oxides Having Semiconductivity, Chem. Lett., (1985) 917-920.
- [30] Wenmin Qu and Jörg-Uwe Meyer, Meas. Science and Technol., **8** (1997) 593.
- [31] D. R. Askeland, "*The Science and Engineering of Materials*" PWS Publishing Company, Boston 1994.
- [32] G. B. Remmey, "*Firing Ceramics*", Word Scientific Publishing Co., Singapore, 1994.
- [33] R. A. Alberty, "*Physical Chemistry*", John Wiley and Sons, New York, 1987.
- [34] B.D. Cullity, "*Elements of X-ray Diffraction*", Addison Wesley (1956).
- [35] D.B. Holt, B.G. Yakobi, "*SEM Micro Characterisation of Semiconductors*", Academic Press, (1989).
- [36] Wu Ming-Tang, Sun Hong-Tao ve Li Ping, Sensors and Actuators, **B 17** (1994) 109.
- [37] G. W. Roberts, M.A. Marquez ve C.A. Honey, Appl. Catalysis A: General, **183** (1999) 395.

[38] ZnCr_2O_4 bileşiminin 22-1107 numaralı JCPDS dosyası (International Centre of Diffraction Data), 1996.

[39] M Bayhan, T. Hashemi ve A.W. Brinkman, J. Mater. Sci. **32** (1997) 6619.



KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Neşe KAVASOĞLU
Doğum Yeri : Kırklareli
Doğum Yılı : 03. 03. 1974
Medeni Hali : Evli

EĞİTİM VE AKADEMİK BİLGİLER

Lise : Babaeski Lisesi
Lisans : 1992-1996, Fizik Bölümü, Trakya Üniversitesi
Fen ve Edebiyat Fakültesi
Yabancı Dil : İngilizce

MESLEKİ BİLGİLER

1996- 1997 Öğretmen, Yatağan Katrancı Köyü İlkokulu, Muğla
1997- 1998 Muğla Özbilim Dershanesi
1998- 2001 Araştırma Görevlisi, Fizik Bölümü, Muğla Üniversitesi.