



**İNCE FİLM GAZ SENSÖRLERİNİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Furkan CENGİZ

Danışman: Doç.Dr. Kadri Vefa EZİRMİK

Yüksek Lisans Tezi

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı

2020

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

İNCE FİLM GAZ SENSÖRLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU
(Fabrication and Characterization of Thin Film Gas Sensors)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Furkan CENGİZ

Danışman: Doç. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK

Erzurum
Ağustos, 2020

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Furkan CENGİZ tarafından hazırlanan “İnce Film Gaz Sensörlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu” başlıklı çalışması 17 / 07 / 2020 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Malzeme Bilim Dalında yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Prof.Dr. Burak DİKİCİ
Atatürk Üniversitesi

Danışman: Doç.Dr. Kadri Vefa EZİRMİK
Atatürk Üniversitesi

Jüri Üyesi: Doç.Dr. Hikmet ÇİÇEK
Erzurum Teknik Üniversitesi

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim YönetmeliĐi'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof.Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

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

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak Doç.Dr. Kadri Vefa EZİRMİK danışmanlığında sunulan “İnce Film Gaz Sensörlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	17	30
Kuramsal Temeller	1	30
Materyal ve Yöntem	2	35
Bulgular	1	20
Tartışma	4	20
Tezin Geneli	18	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Furkan CENGİZ	Doç.Dr. Kadri Vefa EZİRMİK
Tarih girmek için burayı tıklayınız	Tarih girmek için burayı tıklayınız
İmza:	İmza:

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

Enstitü Yönetim Kurulunun/.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında katkısı olan başta danışman hocam Doç.Dr. Kadri Vefa EZİRMİK olmak üzere Prof.Dr. Emre Gür'e, Arař.Gör. Taha Çağrı Őenocak'a, Öğr.Gör. Hasan Feyzi Budak'a, Öğr.Gör. Ahmet Emre KASAPOęLU'na ve Soheil MOBTAKERY'e sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Furkan CENGİZ



ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İNCE FİLM GAZ SENSÖRLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Furkan CENGİZ

Danışman: Doç. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK

Amaç: Bu çalışmada gaz sensörlerinin tespit etmede zorlandığı hidrojen gazını hızlı ve hassas bir şekilde tespit edebilmek amacıyla niyobyum pentoksit, kalay dioksit ve evropiyum katkılı kalay dioksit gaz sensörleri üretilmiştir.

Yöntem: Bu çalışmada sensör olarak kullanılacak ince kaplamalar, cam taban malzeme üzerine Radyo Frekans-Fiziksel Buhar Biriktirme (RF-PVD) yöntemiyle kaplanmıştır. Üretilen filmlerin karakterizasyonu için X-ışını Kırınım Difraktometresi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Enerji Dispersif X-ışını Spektroskopisi (EDS), Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM), UV-VIS Spektrometre ve gaz sensör ölçüm sistemleri kullanılmıştır. Üretilen sensörlerin farklı konsantrasyonlardaki hidrojen gazına tepkileri incelenmiştir.

Bulgular: Yapılan XRD incelemeleri sonucunda niyobyum pentoksit filmlerinin yapısının amorf, kalay dioksit ve evropiyum katkılı kalay dioksit filmlerin ise tetragonal kristal yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. İnce filmlerin kesitlerinden alınan SEM görüntüleri, filmlerin kolonsal yapıda büyüdüğünü göstermektedir. Yapılan gaz sensör analizi sonucunda niyobyum pentoksitin 10.000 ppm gibi yüksek konsantrasyon seviyesinde, kalay dioksit filmlerinin 100 ppm'de, evropiyum katkılı kalay dioksit filmlerinin ise 50 ppm gibi düşük konsantrasyon seviyesinde hidrojen gazına tepki verdiği bulunmuştur.

Sonuçlar: Üretilen niyobyum pentoksit ince filmler hidrojen gazını algılamada yetersiz kalmıştır. Kalay dioksit ve evropiyum katkılı kalay dioksit ince filmler ise farklı konsantrasyon seviyelerindeki hidrojen gazını başarılı bir şekilde algılamıştır. Evropiyum katkısı kalay dioksit sensörün hassasiyetini artırırken sensör tepkisi üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır.

Anahtar Kelimeler: gaz sensörü, niyobyum pentoksit, kalay dioksit, evropiyum katkılı kalay dioksit, RF-PVD

Ağustos 2020, 52 sayfa

ABSTRACT

MASTER'S THESIS

FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF THIN FILM GAS SENSORS

Furkan CENGİZ

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK

Purpose: In this study, niobium pentoxide, tin dioxide, and europium doped tin dioxide gas sensors were fabricated in order to detect hydrogen gas that gas sensors have difficulty in detecting quickly and precisely.

Method: In this study, thin coatings to be used as sensors were coated on the glass substrate with Radio Frequency-Physical Vapor Deposition (RF-PVD) technique. The fabricated films were characterized by using X-ray Diffraction Diffractometer (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), Atomic Force Microscope (AFM), UV-VIS Spectrometer, and gas sensor measurement systems. The responses of the fabricated sensors to hydrogen gas at different concentrations were investigated.

Findings: As a result of the XRD analysis, it has been determined that the structure of the niobium pentoxide films were amorphous, tin dioxide and europium doped tin dioxide films were tetragonal crystal structure. Cross sectional SEM images of the thin films showed that the films have grown equiaxed structure. As a result of gas sensor analysis, it has been found that niobium pentoxide can response to hydrogen gas at a high concentration level such as 10.000 ppm. The tin dioxide and europium doped tin dioxide thin film gas sensors were found to response to low ppm hydrogen gas.

Results: The fabricated niobium pentoxide thin films were unsatisfactory to detect hydrogen gas. Tin dioxide and tin dioxide thin films doped with europium have successfully detected hydrogen gas at different concentration levels. While the Europium additive increased the sensitivity of the tin dioxide sensor, it did not have a significant effect on the sensor response.

Key Words: gas sensors, tin dioxide, niobium pentoxide, RF-PVD, europium

August 2020, 52 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ.....	ix
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	7
İnce Film Gaz Sensörleri.....	7
SnO ₂ Gaz Sensörleri.....	13
Nb ₂ O ₅ Gaz Sensörleri.....	18
MATERYAL ve YÖNTEM.....	22
Fiziksel Buhar Biriktirme İşlemi.....	22
SEM-EDS Analizleri.....	24
AFM Analizleri	24
XRD Analizleri	25
UV-VIS Spektrometresi	26
Gaz Sensör Ölçümleri	26
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	28
SEM Analizleri.....	28
EDS Analizleri	29
AFM Analizleri	29
XRD Analizleri	30
Bant Aralığı Analizleri.....	31
Gaz Sensör Ölçüm Analizleri	33
SONUÇLAR ve ÖNERİLER	36
KAYNAKLAR.....	38
ÖZGEÇMİŞ.....	41

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1. Yarıiletkenler ve ortam gazı arasındaki ilişki.....	3
Tablo 2. Çeşitli metal oksitlerin farklı gaz türlerine karşı algılama davranışı.....	5
Tablo 3. Filmlerin kaplama parametreleri	22
Tablo 4. Elektronik kontak kaplama parametreleri.....	23
Tablo 5. Nb ₂ O ₅ filminin EDS analiz sonucu.....	29
Tablo 6. SnO ₂ filminin EDS analiz sonucu	29
Tablo 7. Eu katkılı SnO ₂ filminin EDS analiz sonucu.....	29
Tablo 8. İnce filmlere ait pürüzlülük değerleri	30

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Yalıtkan, yarıiletken, iletken malzemelere ait enerji-bant diyagramları.....	3
Şekil 2. Fiziksel buhar biriktirme cihazı	22
Şekil 3. Elektronik kontak hazırlama işleminde kullanılan paslanmaz çelik maske.....	23
Şekil 4. Sensörlerin elektronik kontak hazırlama işlemi sonrası görüntüleri.....	24
Şekil 5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	24
Şekil 6. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	25
Şekil 7. X-ışını difraktometre cihazı	25
Şekil 8. UV-VIS spektrofotometresi	26
Şekil 9. Gaz sensör ölçüm sistemi.....	26
Şekil 10. Nb ₂ O ₅ filmine ait yüzey ve kesit SEM görüntüleri	28
Şekil 11. SnO ₂ filmine ait yüzey ve kesit SEM görüntüleri.....	28
Şekil 12. Eu katkılı SnO ₂ filmine ait yüzey ve kesit SEM görüntüleri	28
Şekil 13. İnce filmlere ait AFM görüntüleri.....	29
Şekil 14. Nb ₂ O ₅ ince filmine ait XRD grafiği	30
Şekil 15. SnO ₂ ve Eu katkılı SnO ₂ filmlere ait XRD grafiği.....	30
Şekil 16. Nb ₂ O ₅ ince filminin bant aralığı değeri	32
Şekil 17. SnO ₂ ince filminin bant aralığı değeri.....	32
Şekil 18. Evropiyum katkılı SnO ₂ ince filminin bant aralığı değeri.....	32
Şekil 19. Nb ₂ O ₅ filminin gaz sensör ölçüm grafiği	33
Şekil 20. SnO ₂ filminin farklı konsantrasyonlardaki H ₂ gazı için gösterdiği tepki.....	34
Şekil 21. Eu katkılı SnO ₂ filminin farklı konsantrasyonlardaki H ₂ gazı için gösterdiği tepki ..	34

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

Kısaltmalar

CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
EDS	: Enerji Dispersif X Işını Spektroskopisi
JCPDS	: Toz Kırınım Standartları Ortak Komitesi
PLD	: Darbeli Lazer Biriktirme
RF-PVD	: Radyo Frekans Fiziksel Buhar Biriktirme
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X Işınımı Difraktometresi

Simgeler

CO	: Karbon monoksit
Cu₂O	: Bakır dioksit
H₂	: Hidrojen
O	: Oksijen
Nb₂O₅	: Niobyum pentoksit
ppm	: Milyonda bir birim
SnO₂	: Kalay dioksit
ZnO	: Çinko oksit

GİRİŞ

Artan atmosferik kirlilik nedeniyle zehirli gazları tespit etmek için ucuz ve etkili sistemleri geliştirme çalışmaları giderek daha önemli hale gelmektedir. Günümüzde standart hava kirliliği ölçümleri optik spektroskopisi ve gaz kromatografisi/ spektroskopisi gibi zaman alıcı ve pahalı analitik tekniklerle yapılmaktadır. Gaz sensörleri; düşük maliyet, yüksek hassasiyet, hızlı tepki ve doğrudan elektronik arayüzleri gibi özellikleriyle, çevresel ölçümler için umut verici alternatifler olarak görülmektedir (Wetchakun *et al.* 2011).

Elektrokimyasal ve katalitik yanma sensörleri uzun yıllar önce profesyonel kullanım amacıyla geliştirilmiştir. Özellikle 1970'li yıllarda yarı iletken yanıcı gaz, katı elektrolit oksijen ve nem sensörlerinin profesyonel olmayan kullanımlar için ticarileştirildiği yeni sensör üretim dönemi başlamıştır. 1983 yılında Japonya'nın Fukuoka şehrinde ilk kez gerçekleştirilen Uluslararası Kimyasal Sensörler Konferansı'nın ana gündem maddesini gaz sensörleri oluşturmuştur. O dönemden günümüze kadar, güvenlik, sağlık ve enerji tasarrufu sağlamak amacıyla yeni gaz sensörleri geliştirme konusunda kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. Günümüzde gaz sensörü teknolojisi, hayatımızı sağlıklı bir şekilde sürdürebilmemiz için vazgeçilmezdir. Toplumun sürdürülebilirliğini ve yaşam kalitesini artırmak için bu teknolojinin daha fazla geliştirilmesi önem arz etmektedir. İçinde yaşadığımız atmosfer, hayatımızı devam ettirmemiz için gerekli olan gazların yanında zararlı çeşitli gazları da içinde barındırmaktadır. Oksijen ve nem gibi hayati bileşenler yaşamsal ortamda yeterli bir seviyede tutulmalı, tehlikeli gazlar ise belirli seviyelerin altında olacak şekilde kontrol edilmelidir (Yamazoe 2005).

Gaz sensörleri;

- Endüstriyel üretim (örneğin; madenlerdeki metan gazının tespiti)
- Otomotiv endüstrisi (örneğin; araçlardan çıkan kirletici gazların tespiti)
- İç hava kalitesi denetimi (örneğin; karbon monoksit gazının tespiti)
- Çevresel çalışmalar (örneğin; sera gazlarının gözlemlenmesi)
- Medikal uygulamalar (örneğin; insanoğlunun koku alma sistemini taklit eden elektronik burunlar) gibi alanlarda kullanılmaktadır (Liu *et al.* 2010).

Gaz sensörleri çalışma prensiplerine göre katalitik, optik, akustik ve yarıiletken metal oksit gaz sensörleri olarak sınıflandırılabilir.

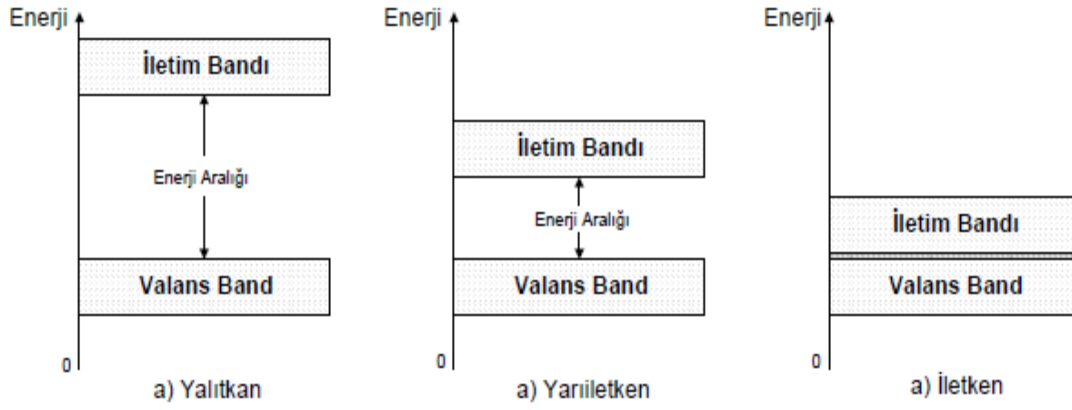
Katalitik Gaz Sensörleri: Katalitik sensörler, yanıcı bir gazın katalitik sensör yüzeyi üzerindeki oksijenle reaksiyonu sonucunda ısı açığa çıkarması prensibine göre çalışmaktadır.

Katalitik gaz sensörü, pelet ya da seramik pelistör adı verilen minik küre içine gömülmüş halde bulunan iki adet platin bobinden oluşmaktadır. Kürelerden birinin yüzeyi genellikle platin, paladyum gibi soy metallerle aktive edilmektedir. Hedef gaz molekülleri aktif olan pelistörle reaksiyona girdikçe aktif olan pelistörün sıcaklığı daha da artar ve dolayısıyla aktif ve inaktif pelistör arasında bir direnç farkı oluşur. Oluşan bu direnç farkı hedef gazın konsantrasyonuyla doğru orantılı olmaktadır (Hübert *et al.* 2011).

Optik Gaz Sensörleri: Gaz algılama için geliştirilen optik gaz sensörü sistemleri genellikle spektroskopik yöntemle çalışmaktadır. Bu tip sistemlerin kullanımı yüksek maliyetleri nedeniyle sınırlıdır. Optik algılama prensiplerine dayanan kızılötesi (IR) kaynaklı gaz sensörleri yaygın olarak kullanılmaktadır. IR kaynaklı gaz sensörlerinin çalışma prensibi absorpsiyon spektrometresi temeline dayanmaktadır. IR kaynaklı gaz sensörü; IR kaynağı, gaz odası ve IR dedektörü olmak üzere üç ana parçadan oluşmaktadır. IR kaynağının geniş bant ışınımı yayması durumunda numune hücresindeki gaz molekülleri, gelen ışınımı absorblamaktadır. Optik filtre, hedef gaz tarafından emilen dalga boyu haricindeki tüm ışınımın taranması için kullanılmaktadır. Dolayısıyla, hedef gazın varlığı, IR detektörü tarafından tespit edilmekte ve miktarı ölçülebilmektedir. Bu sistem ayrıca Dispersif Olmayan Kızılötesi (NDIR) gaz sensörü olarak da bilinir (Liu *et al.* 2010).

Akustik Gaz Sensörleri: Akustik sensörler, hem gaz hem de sıvı numunelerde analitlerin hızlı, hassas ve düşük maliyetli tespitini sağlamaktadır. Yığın veya yüzeysel akustik dalgaların kullanıldığı çok çeşitli akustik sensör cihazları mevcuttur. Bu cihazların çalışma prensibi hem piezoelektrik hem de ters piezoelektrik etki kullanarak elektrik enerjisinin ve akustik dalgaların karşılıklı dönüşümü ile gazların tespiti temeline dayanmaktadır. Akustik dalganın hızı ve dolayısıyla sensör yanıtı, cihaz yüzeyindeki kütle değişikliklerinden etkilenmektedir (Laenge 2019).

Metal Oksit Yarıiletken Gaz Sensörleri: Bant teorisi, katılarda bir değerlik bandı ve bir iletim bandı olduğunu belirtmektedir. Bu iki bant arasındaki fark, bir sıcaklık değerinde mevcut en yüksek elektron enerji seviyeleri olarak tanımlanan enerjinin yani Fermi enerjisinin bir fonksiyonudur. Şekil 1'de gösterildiği gibi bu bant teorisine göre malzemeler; iletken, yarıiletken ve yalıtkan olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır.



Şekil 1. Yalıtkan, yarıiletken, iletken malzemelere ait enerji-bant diyagramları (Fine *et. al* 2010)

Fermi enerjisi sıfır kelvinde en yüksek seviyede bulunur. Yalıtkanlarda iletim ve valans bantları arasında büyük bir boşluk vardır ve elektronları iletim bandına taşımak için çok büyük bir enerji gerekmektedir. Bu nedenle elektrik iletimi meydana gelmemektedir. Yarıiletkenler yeterince geniş bant aralığına (yaklaşık 0.5-5 eV) sahiptir. Böylece Fermi seviyesinin altındaki enerjilerde iletim gözlenmez. Fermi seviyesinin üzerinde, elektronlar iletim bandına geçerek iletkenlikte bir artışa neden olur. İletken malzemeler iletim bandında Fermi seviyesine sahiptir. Metal oksit yarıiletken gaz sensörlerinde hedef gaz metal oksit filmin yüzeyi ile (genellikle yüzey tarafından adsorbe edilmiş oksijen iyonlarıyla) etkileşime girmektedir. Bu durum malzemenin yük taşıyıcı konsantrasyonunda değişikliğe neden olmaktadır. Yük taşıyıcı konsantrasyonundaki bu değişiklik malzemenin iletkenliğini veya öz direncini değiştirir. Elektronların yük taşıyıcı olduğu n tipi yarıiletkenler indirgeyici bir gazla (H_2 , CO , SO_2 gibi) etkileştiğinde iletkenlikte bir artış meydana gelmektedir. Bunun tam tersi durumunda n tipi yarıiletkenler yükseltgeyici bir gazla (CO_2 , NO_2 , O_3) etkileştiğinde yük taşıyıcı elektronların sayısı azalmasıyla iletkenlik azalmaktadır. P tipi yarıiletkenlerde ise yük taşıyıcı olarak boşluklar görev yapar. P tipi yarıiletkenler oksitleyici bir gazla etkileştiğinde yük taşıyıcı olan boşluklar artacağından dolayı iletkenlikte artış meydana gelir. N tipi yarıiletkenlerin aksine indirgeyici bir gazla etkileştiğinde yük taşıyıcı boşluk konsantrasyonunda azalma meydana geleceğinden dolayı iletkenlik azalır (Fine *et al.* 2010). Yarıiletkenlerin gaz türlerine karşı gösterdiği tepkiler Tablo 1’de gösterilmiştir.

Tablo 1. Yarıiletkenler ve ortam gazı arasındaki ilişki (Williams 1999)

Yarıiletken	Oksitleyici gaz	İndirgeyici gaz
n tipi	İletkenlik azalır	İletkenlik artar
p tipi	İletkenlik artar	İletkenlik azalır

Metal oksit yarıiletken gaz sensörleri düşük maliyet, kolay üretim, kompakt boyut ve basit ölçüm elektroniği gibi avantajlarından dolayı gaz ölçüm sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Tomchenko *et al.* 2003; Kanan *et al.* 2009).

Gaz sensörlerinin performansı; duyarlılık, seçicilik, tepki süresi, geri dönme süresi, üretim maliyeti ve kararlılık gibi farklı parametrelerle değerlendirilebilmektedir.

Duyarlılık, indirgeyici gazlar için; Ra/Rg ve oksitleyici gazlar için; Rg/Ra olarak tanımlanmaktadır (Ra: sensörün referans gaz ortamındaki direnci, Rg: sensörün hedef gaz ortamındaki direnci). Sensörün yüzdelik hassasiyeti ise;

$$S = [(Ra - Rg) / Ra] * 100 \quad (1.1)$$

formülü ile belirlenir.

Seçicilik, gaz sensörlerinin bir gaz karışımındaki belirli bir gazı algılama kabiliyeti olarak tanımlanmaktadır.

Tepki süresi, gaz konsantrasyonunun belirli bir değere ulaştığı zamandan sensörün maksimum tepkiyi oluşturmaya kadar olan süre olarak tanımlanmaktadır.

Geri dönme süresi, gaz konsantrasyonunun belirli bir değerden sıfıra düşmesi durumunda sensörün verdiği tepkinin başlangıç değerine dönmesi için gereken süre olarak tanımlanmaktadır.

Kararlılık, bir gaz sensörünün belirli bir süre zarfında sonuç üretebilme yeteneği olarak tanımlanmaktadır.

İdeal bir gaz sensöründe yüksek duyarlılık, yüksek seçicilik, yüksek kararlılık, düşük tepki süresi, düşük geri dönme süresi ve düşük üretim maliyeti gibi özellikler bulunmalıdır (Korotcenkov 2007; Huang and Wan 2009; Bochenkov and Sergeev 2010).

Gaz sensörü uygulamalarında yaygın olarak kullanılan metal oksitler Tablo 2’de verilmiştir. Tablo 2’ de görüldüğü gibi SnO₂, TiO₂, ZnO, WO₃, In₂O₃, Fe₂O₃, Ga₂O₃ gibi metal oksitler çeşitli gaz türlerine tepki vererek gaz sensörü uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Tablo 2. Çeşitli metal oksitlerin farklı gaz türlerine karşı algılama davranışı (Eranna *et al.* 2004)

Gaz	Metal Oksit																				
	Al	Bi	Cd	Ce	Cr	Co	Cu	Ga	In	Fe	Mn	Mo	Ni	Nb	Ta	Sn	Ti	W	Zn	Zr	Mx
Aseton (CH ₃ ·CO·CH ₃)			x							x				x		x			x		
Asetaldehid (CH ₃ CHO)																x					
Amonyak (NH ₃)					x	x		x	x			x	x			x	x	x	x		x
Arsin (AsH ₃)																x					
Otomobil egzoz gazı								x								x					x
Benzen (C ₆ H ₆)																x					
Bütan (C ₄ H ₁₀)	x							x	x	x						x			x		
Bütanol									x							x			x		
Karbondioksit (CO ₂)	x	x	x	x	x	x	x			x			x			x	x		x		x
Karbonmonoksit (CO)		x				x	x	x	x	x		x	x			x	x	x	x	x	x
Klor (Cl)									x							x					
Dimetil disülfür																x					
Dimetilamin (DMA)									x							x	x	x	x		
Etan (C ₂ H ₆)																			x		
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	x			x			x	x	x	x		x				x	x	x	x		x
Nem (H ₂ O)	x									x	x				x	x		x	x		x
Hidrokarbon (HC)																x					x
Hidrojen (H ₂)	x	x	x	x	x		x		x	x			x			x	x	x	x		x
Hidrojen sülfür (H ₂ S)				x			x									x		x			x
Parlayıcı gazlar																x					
LPG								x		x						x		x	x		x
Metan (CH ₄)					x	x		x		x			x			x	x	x	x		x
Metanol (CH ₃ OH)	x															x	x				
Metil merkaptan (CH ₃ SH)																x					
NO, NO ₂ ,NO _x					x	x		x	x	x		x	x			x	x	x	x		x
Oksijen (O ₂)	x	x	x		x	x	x	x		x		x	x			x	x	x	x		x
o-xylene (C ₈ H ₁₀)																x					
Ozon (O ₃)									x	x		x				x	x				x
Petrol/Benzin																x	x				
Fosfin (PH ₃)																x					
Propan (C ₃ H ₈)						x		x	x	x						x	x				
Propanol (C ₃ H ₇ OH)									x							x	x				
Duman		x														x					
Sülfür dioksit (SO ₂)													x			x					x
Trimethylamine (TMA)									x							x	x	x			

Çoğu gaz sensörünün elektriksel iletkenliği, sensörde kullanılan malzemenin yüzeyinde meydana gelen katalitik reaksiyonlarla değişmektedir. Bu nedenle, gaz sensörü malzemesinin katalitik aktivitesinin kontrolü, gaz sensörlerinin performanslarını arttırmak için en yaygın kullanılan araçlardan biridir. Yüksek etkili oksidasyon katalizörü olan platin (Pt), altın (Au), gümüş (Ag), paladyum (Pd) gibi soy metaller gaz sensörü yüzeylerindeki reaksiyonları arttırmak için kullanılmaktadır. (Wang *et al.* 2010).

Bu tez çalışmasında gaz sensörü olarak kullanılacak niyobyum pentoksit, kalay dioksit ve evropiyum katkılı kalay dioksit ince filmler, cam taban malzeme üzerine büyütülmüştür. Büyütülen bu filmlerin hidrojen gazına olan tepkisi incelenmiştir. İnce filmlerin üretimi için Radyo Frekans-Fiziksel Buhar Biriktirme (RF-PVD) sistemi kullanılmıştır. Filmlerin yapısal karakterizasyonu için X-ışını Difraksiyon (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) kullanılmıştır. Üretilen kaplamaların kimyasal analizleri için Enerji Dispersif X-ışını Spektroskopisi (EDS) kullanılmıştır. Kaplamaların duyarlılığını tespit etmek için ise gaz sensör ölçüm sistemi kullanılmıştır. Ayrıca filmlerin bant aralığını belirlemek amacıyla Uv-VIS spektrofotometrik ölçümler yapılmıştır.

KURAMSAL TEMELLER

İnce Film Gaz Sensörleri

İnce ya da kalın film tabanlı gaz sensörleri düşük maliyetleri, pürüzlü yüzeyleri (geniş yüzey alanı) ve daha az güç kullanımına ihtiyaç duymaları nedeniyle pelet şekilli gaz sensörlerinden daha üstün özelliklere sahiptir. Birbirlerine kolayca entegre edilebilen küçük boyutlu ve düşük güç tüketimine sahip cihazlar hazırlamak mümkün olduğundan, ince film gaz sensörlerinin geliştirilmesi teknolojik açıdan daha uygundur. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD), Kimyasal Buhar Biriktirme(CVD) ve sol-jel gibi metodlar bu ince filmlerin hazırlanması için yaygın olarak kullanılmaktadır. Fiziksel Buhar Biriktirme yönteminde genellikle buharlaştırma veya sıçratma (sputtering) yöntemi kullanılır. Buharlaştırma sisteminde malzeme termal buharlaştırma yoluyla buhar fazına geçirilir ve kaplanacak yüzey üzerinde biriktirilir. Diğer bir PVD tekniği olan sıçratma tekniğinde ise biriktirilmesi gereken hedef malzeme, momentum transferi ile nötr atomlar olarak saçılır, sıçratılan yüzey atomları vakum odasına yerleştirilen taban malzeme yüzeyine kaplanır. Sıçratma (sputtering) ve buharlaştırma yöntemi kullanılarak kaplanması çok zor/imkansız olan refrakter özellikli malzemeler, uygun güç kaynakları kullanılarak kolaylıkla buharlaştırılabilir. Termal etki kullanılmaksızın farklı malzeme gruplarının (metal, seramik gibi) buharlaştırabilmesinden ve taban malzeme yüzeyine daha iyi adezyon sağlamasından dolayı çoğu uygulamada sıçratma tercih edilen bir yöntemdir (Eranna *et al.* 2004). Literatürde ince film gaz sensörleriyle ilgili yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Li *et al.* (2003) tarafından yapılan bir çalışmada; antimon, volfram, çinko ve seryum katkılı Ga₂O₃ ince filmlerin oksijen gazını algılama performansı araştırılmıştır. Bu ince filmler sol-jel yöntemiyle üretilmiştir. Üretilen filmler 600°C hava ortamında 1 saat süreyle tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Sensörler çeşitli oksijen gaz konsantrasyonlarına maruz bırakılmış ve gaz algılama performansı incelenmiştir. Ölçümler 300°C-600°C aralığında gerçekleştirilmiştir. Ölçümler esnasında oksijen gazının konsantrasyonu ise sırasıyla 100, 1000 ve 10.000 ppm olarak belirlenmiştir. Çinko katkılı ince filmin 450°C'nin altındaki çalışma sıcaklıklarında istenilen gaz tepkisini gösterdiği gözlenmiştir. Seryum katkılı ince filmler çinko katkılı ince filmlere nazaran daha düşük tepki göstermiş, fakat daha kısa tepki süresine sahip olduğu gözlenmiştir. Volfram katkılı Ga₂O₃ filmler daha yüksek çalışma sıcaklıkları gerektirmesine rağmen oksijen gazına karşı daha yüksek tepki gösterdiği belirtilmiştir. Antimon katkılı filmler ise diğer filmlere kıyasla çok daha düşük tepki göstermiştir. Seryum, antimon,

volfram ve çinko ile katkılı sensörlerin kararlı ve ilgili çalışma sıcaklıklarında tekrarlanabilir sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Çinko, seryum ve volfram katkılı sensörlerinin öz dirençlerinin ve işlem sıcaklıklarının düşük olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak seryum, çinko ve volfram katkılı filmlerin oksijen gaz sensörlerinde kullanılabileceği belirtilmiştir.

Gong *et al.* (2005) tarafından yapılan bir çalışmada; bakır katkılı ZnO ince film (CZO) RF sızratma tekniğiyle cam taban malzeme üzerine büyütülmüştür. Gaz sensör ölçümü için iki elektrik kontağı (altın) ince film üzerine sızratma tekniğiyle kaplanmıştır. Filmin kalınlığının yaklaşık 260 nm olduğu ve kolonsal bir yapıda büyüdüğü görülmüştür. CZO ince filminin karbonmonoksit (CO) gazını algılama özellikleri 150°, 300°, 350°, 450°C işlem sıcaklıklarında test edilmiştir. Filmin 150°C'de 6 ppm gibi düşük gaz konsantrasyonunda bile tepki verdiği görülmüştür. İşlem sıcaklığının artmasıyla sensörün verdiği tepki de artmıştır. 350°C'de 40 ppm karbonmonoksit gazının filmin direncini önemli ölçüde azalttığı ve sensörün tepkisinin yaklaşık %300 olduğu bulunmuştur. İşlem sıcaklıklarının hepsinde sensör tepkisi artan gaz konsantrasyonu ile orantılı olarak artmıştır. Sensörün 300°C'de gösterdiği tepki 350°C'de gösterdiği tepkiden daha az olduğu belirtilmiştir. Çalışma sıcaklığının artırılması ile CO yanıtındaki artış, termal enerjinin reaksiyona karşı aktivasyon enerjisi bariyerini aşacak kadar yüksek olması ve elektron konsantrasyonunda önemli bir artışın olmasıyla ilişkilendirilmiştir. Sensör en yüksek tepkiyi 350°C'de vermiştir. Sensörün tepkisi 400°C'den sonra önemli ölçüde azalmıştır. ZnO filmine katılan bakırın, bakır bölgelerinde karbonmonoksit gazının adsorplanmasını arttırdığı için filmin karbonmonoksit gazının tepkisindeki artışta önemli bir rol oynadığı görülmüştür.

Karunagaran *et al.* (2007) tarafından yapılan bir çalışmada; TiO₂ ince filmler silisyum taban malzeme üzerine DC magnetron sızratma tekniğiyle üretilmiştir. Üretilen filmler 600°C'de tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Filmlerin gaz sensör ölçümleri ise 500 ppm konsantrasyonlu amonyak (NH₃) gazının tespitine yönelik yapılmıştır. Ayrıca ölçümler oda sıcaklığından 500°C'ye kadar olan sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Filmlerin amonyak gazıyla reaksiyona girdikçe iletkenliğinin arttığı görülmüştür. Bu iletkenlik artışının başlıca sebebinin filmlerin yüzeyindeki oksijen miktarının azalması olduğu belirtilmektedir. Bununla birlikte 500°C'de yapılan ölçümlerde filmlerin amonyak gazı için iyi bir algılama ve seçicilik özelliği gösterdiği bulunmuştur. 250°C sıcaklıkta sensörlerin en yüksek seçiciliğe sahip olduğu, sensörün amonyak gazına tepki süresinin 90 saniye ve geri dönüş süresinin 110 saniye olduğu tespit edilmiştir.

Stamataki *et al.* (2008) tarafından yapılan bir çalışmada; farklı oksijen kısmi basıncına sahip NiO filmler silisyum taban malzeme üzerine Darbeli Lazer Biriktirme (PLD) yöntemiyle

büyütülmüştür. Büyütülen ince filmlerin gaz sensör ölçümleri 30.000 ppm hidrojen (H_2) gaz konsantrasyonu ve 80°C, 125°C sıcaklık parametreleriyle gerçekleştirilmiştir. Düşük oksijen kısmi basıncına sahip NiO ince filmin indirgeyici bir gaz olan hidrojen gazıyla reaksiyona girdikçe direncinin düştüğü görülmüştür. Bu düşük oksijen basınçlı NiO ince filmin bir n tipi yarıiletken olduğu belirtilmiştir. Buna ek olarak NiO ince filmin hidrojen gazını algılama yeteneğinin, ortam sıcaklığına güçlü şekilde bağlı olduğu görülmüştür. Ortam sıcaklığının artmasıyla tepki süresi 20 dakikadan 10 dakikaya geri dönme süresi ise 17 dakikadan 9 dakikaya düşmüştür. Bu durum sıcaklık artışının NiO filmin yüzeyindeki absorpsiyon/desorpsiyon proseslerinin hızlanmasına neden olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Ayrıca ortam sıcaklığının artmasıyla sensörün seçiciliği %12'den %14'e yükselmiştir. Oksijen kısmi basıncı yüksek olan NiO ince filminin hidrojen gazıyla reaksiyona girdikçe direncinin arttığı görülmüştür. Bu durum p tipi bir yarıiletken davranışından kaynaklanmaktadır. İkinci filmin 125°C'deki seçiciliği yaklaşık %76, tepki ve geri dönme süresi ise sırasıyla 15 ve 10 dakikadır. Sensörün 80 °C'deki seçiciliği ise yaklaşık %10 olarak bulunmuştur.

Zhang *et al.* (2012) tarafından yapılan bir çalışmada; karbonmonoksit (CO) gazına gösterdikleri tepkiyi belirlemek üzere alümina taban malzeme üzerine ağırlıkça %1 paladyum katkılı WO_3 , %1 platin katkılı WO_3 ve saf WO_3 olmak üzere üç adet ince film, RF sıçratma tekniğiyle büyütülmüştür. Üretilen filmlerin kalınlıkları 400 nanometredir. Büyütme işleminden sonra filmler 450 °C de 24 saat boyunca hava ortamında tavlama işlemine tabi tutulmuşlardır. Filmlerin gaz sensör ölçümleri ise 50°C-300°C sıcaklık ve 25-200 ppm gaz konsantrasyonu aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümlerde üç film arasında en yüksek tepkiyi platin katkılanmış WO_3 gaz sensörü vermiştir. Sensörün gösterdiği tepki gaz konsantrasyonunun artmasıyla doğru orantılı bir şekilde artmıştır. Paladyum katkılı WO_3 gaz sensörü önemsiz sayılacak oranda tepki vermiş, saf WO_3 ise hiç tepki vermemiştir. 100 ppm gaz konsantrasyonundaki en yüksek tepkiyi platin katkılı WO_3 200°C'de, paladyum katkılı WO_3 ise 225°C'de vermiştir.

Bari *et al.* (2013) tarafından yapılan bir çalışmada; CuO ince filmler spreylendirilme yöntemiyle 250°C'de ısıtılmış cam taban malzeme üzerine büyütülmüştür. Bu ince filmler çözelti içinde biriktirme süreleri 10, 20, 30, 40 dakika olacak şekilde elde edilmiş ve filmler sırasıyla S1, S2, S3, S4 olarak isimlendirilmiştir. Elde edilen filmler 500°C'de 1 saat süreyle tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Üretilen ince filmlerin gaz sensör ölçümü 200°C-400°C aralığındaki sıcaklıklarda ve 100 ppm konsantrasyonlu hidrojen sülfür (H_2S) gazına karşı yapılmıştır. Filmlerin hidrojen sülfür gazına olan tepkisi artan sıcaklıkla orantılı olarak artmış, 250°C'de maksimum değere ulaşmış ve bu sıcaklıktan sonra azalma eğilimine girmiştir. 30

dakikada üretilen numunenin diğer numunelere kıyasla en yüksek seçiciliği 872 ile gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca bu sensörün tepki süresi 2 saniye ve geri dönüş süresi 5 saniye olarak ölçülmüştür.

Pandeeswari *et al.* (2014) tarafından yapılan bir çalışmada; etanol gazına tepkisi belirlenmek üzere TiO₂ ince filmler sol-jel tekniğiyle cam taban malzeme üzerine üretilmiştir. Hazırlanan ince filmler 300°C’de 24 saat boyunca tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Filmlerin Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)’nda alınan görüntülerinde TiO₂ nanopartikülerinin boyunun 30-40 nm olduğu belirlenmiştir. Filmlerin kalınlığı yaklaşık 750 nanometredir. Yapılan XRD analizinde ise filmin rutil ve anataz karışık fazlarını içerdiği gösterilmektedir. Filmlerin gaz sensörü ölçümleri ise 10-50 ppm etanol gaz konsantrasyon aralığında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. TiO₂ ince filmi kuru hava atmosferine maruz kaldığında, oksijen molekülleri TiO₂'nin iletim bandından elektronları tüketerek moleküler oksijen iyonları (O₂⁻) oluşturur ve film yüzeyi üzerinde adsorbe olur ve elektron tüketim bölgesinin genişliği artar. Dolayısıyla elektron konsantrasyonu ve iletkenlik azalır. Buna paralel olarak, ince film etanol gazına maruz kaldığında, tüketim bölgesinin genişliğinde bir azalma meydana gelir. Bu, film direncinde bir azalmaya yol açan elektron konsantrasyonunun artmasına neden olur. Yüksek gaz konsantrasyonunda daha fazla etanol molekülü adsorblanmış oksijen iyonları ile kolayca etkileşime girerek hızlı bir tepki sağlar. Bu yüzden konsantrasyon miktarı arttıkça sensörün tepkisinin de arttığı görülmüştür. Sensör 50 ppm etanol gazında yaklaşık %535 oranında tepki gösterirken bu oran 10 ppm’de %14 olarak kalmıştır. Tepki süresi ise 10 ppm’de 65 saniye iken 50 ppm’de 5 saniye olmuştur. Buna karşın geri dönüş süresi ise 10 ppm’de 20 saniye, 50 ppm’de ise 52 saniye olarak bulunmuştur. Geri dönüş süresinin artmasının sebebinin ise ölçüm işlemlerinin oda sıcaklığında yapılması gösterilmektedir.

Mane *et al.* (2014) tarafından yapılan bir çalışmada; WO₃ ince filmler sol-jel tekniğiyle cam taban malzeme üzerine kaplanmıştır. Hazırlanan filmlerin gaz sensör ölçümleri iki uçlu gaz algılama sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sensörün gaz algılama özelliklerinin belirlenmesi için filmin hedef gaz ortamındaki ve hava ortamındaki dirençleriyle, tepki süresi kaydedilmiştir. Gaz sensör ölçümlerinde direnç ölçümleri için 10 mm boyutunda iki gümüş elektrot kontak görevi görmesi amacıyla WO₃ ince filminin üzerine yerleştirilmiştir. Ölçümler 100 ppm konsantrasyonlu azot dioksit (NO₂), amonyak (NH₃), klor (Cl₂), hidrojen sülfür (H₂S), etanol (C₂H₅OH) ve metanol (CH₃OH) gazlarının tespit edilmesine yönelik yapılmıştır. Ölçümler sırasında işlem sıcaklığı 100°C-300°C aralığında tutulmuştur. Yapılan ölçümlerde sensörün 100°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda tepki vermeye başladığı görülmüştür. Sensör en yüksek tepkiyi azot dioksit gazına göstermiştir. Sensör hidrojen sülfür, klor, amonyak ve

metanol gazına düşük tepki gösterirken etanol gazına hiç bir tepki göstermemiştir. İnce filmin direnci azot dioksit gazının belirli bir konsantrasyon değerine ulaşmasıyla önemli ölçüde artmaktadır. Azot dioksit gazının konsantrasyonu arttıkça sensörün tepkisinin arttığı görülmüştür. Sensör 100 ppm'de %34 tepki gösterirken bu oran 5 ppm'de %17'de kalmıştır. Ayrıca 100 ppm'de sensörün tepki süresi 24 saniye ve geri dönüş süresi ise 5 dakika olmuştur. Ayrıca sensörün azot dioksit gazına karşı tekrarlanabilirlik ve kararlılık testleri 200°C'de yapılmıştır. Sensörün tekrarlanabilirlik testi sensörün tepki ölçümünün üç kez tekrarlanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümlerde sensörün tepkisinin neredeyse hep sabit kalması sensörün tekrarlanabilirlik özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. Sensörün kararlılık testi ise sabit sıcaklık (200°C) ve sabit azot dioksit gaz konsantrasyonuna (100 ppm) karşı 5'er gün arayla 35 gün boyunca gerçekleştirilmiştir. Sensörün başlangıçta %34 olan tepkisi 15 gün sonra %26'ya düşmüştür. Bu sonuçlar WO₃ ince filminin azot dioksit gazının algılanmasında güvenilir bir sensör olabileceğini göstermektedir.

Drmosh and Yamani (2016) tarafından yapılan bir çalışmada; ZnO ince filmler DC reaktif sıçratma metoduyla alümina taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. ZnO ince filmlerin üzerine katalitik etkiyi arttırmak için yine DC reaktif sıçratma metoduyla ince platin tabaka biriktirilmiştir. Hazırlanan filmler 600°C sıcaklıkta 4 saat boyunca argon ortamında tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Sensörün oda sıcaklığından 500°C sıcaklık aralığında farklı hidrojen gazı konsantrasyonlarına (75, 150, 300, 600, 1200 ppm) karşı tepkisi incelenmiştir. Oda sıcaklığında tüm hidrojen konsantrasyonlarında sensörün direncinde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Sensörün, 300°C'de en iyi tepkiyi verdiği bu sıcaklıktan yüksek sıcaklıklarda ise tepkisinin düştüğü belirlenmiştir. Sensörün 300°C'de en düşük gaz konsantrasyonu olan 75 ppm'de bile yaklaşık %60 oranında tepki verdiği belirlenmiştir. Sensör en iyi tepkiyi ise 300°C'de 1200 ppm gaz konsantrasyonunda %92 olarak vermiştir. Sensörün ayrıca platin oranına bağlı olarak verdiği tepki de incelenmiştir. Platin oranını değiştirmek için film büyütme esnasında diğer büyütme parametreleri sabit olacak şekilde platin biriktirme süresi 5, 10, 30, 50 saniye olacak şekilde ayarlanmıştır. Platin oranının artmasıyla sensörün tepkisinin düştüğü gözlemlenmiştir.

Gawali *et al.* (2018) tarafından yapılan bir çalışmada; seryum katkılı NiO ince filmler sol-jel tekniğiyle üretilmiştir. Seryum katkısının NiO filmine etkilerini incelemek için seryum katkılı NiO ince filmler ağırlıkça %0,5 seryum katkılı NiO, %1 seryum katkılı NiO ve %2 seryum katkılı NiO olmak üzere 3 farklı numune olarak hazırlanmıştır. Bu çalışmada NiO filmlerin; sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG), amonyak (NH₃), aseton (CH₃COCH₃) ve azot dioksit (NO₂) gazlarına göstermiş olduğu tepkiler incelenmiştir. Hazırlanan filmler en yüksek

tepkiyi 40 ppm konsantrasyonlu azot dioksit gazına gösterirken diğer gazlara karşı 100 ppm'de dahi ciddi bir tepki göstermemişlerdir. Tüm NiO ince filmler arasında en yüksek tepkiyi ağırlıkça %0,5 seryum katkılı NiO ince filmi vermiştir. Bu durumun sebebi; filmin gözenekli yapıda olması ve gaz difüzyonunun gerçekleşmesi için aktif alanların ve yüzey alanının artması olarak belirtilmektedir. Bir gaz sensörünün performansını belirlemede önemli parametrelerden biri sensörün optimum işlem sıcaklığıdır. Bu çalışmada hazırlanan 3 ince filmin optimum çalışma sıcaklığını belirlemek amacıyla filmler 100°C-250°C sıcaklık aralığında 40 ppm azot dioksit gazına maruz bırakılmışlardır. Ağırlıkça %0,5 seryum katkılı NiO ince filmi diğer NiO ince filmler arasında en iyi tepkiyi 150°C'de yaklaşık %29'la göstermiştir. Ağırlıkça %1 seryum katkılı NiO ve %2 seryum katkılı NiO ince filmleri ise sırasıyla %22 ve %17 oranında tepki göstermişlerdir. Hazırlanan NiO sensörünün tepkisinin başlangıçta artan çalışma sıcaklığı ile arttığı, maksimum tepkisine 150°C'de ulaştığı ve daha sonra sıcaklık artışı ile daha da azaldığı bulunmuştur. Ayrıca gaz konsantrasyonu arttıkça sensörün tepkisinin de arttığı görülmüştür. Sensörün 20 ppm'de gösterdiği tepki 10 ppm'de gösterdiği tepkinin yaklaşık 5 katıdır. Azot dioksit gaz konsantrasyonunun 10 ppm'den 80 ppm'e yükselmesiyle sensörün tepki süresi 86 saniyeden 33 saniyeye düştüğü belirlenmiştir.

Liang *et al.* (2018) tarafından yapılan bir çalışmada; VO₂ ince filmi Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) yöntemiyle cam taban malzeme üzerine büyütülmüştür. Büyütme işleminin ardından ince filmin yüzeyine altın nanoparçacıkları iyon sıçratma metoduyla kaplama süresi 10, 20, 30 saniye olacak şekilde ayrı ayrı üç numune halinde kaplanmıştır. Ayrıca kıyaslama amacıyla üzerine altın kaplanmayan bir VO₂ ince film numune hazırlanmıştır. Hazırlanan tüm numuneler ince film ve metalik nanoparçacıklar arasındaki teması arttırmak için 400°C'de argon ortamında 1 dakika boyunca tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Numunelerin gaz sensör ölçümleri ise 5, 3, 1 ve 0,5 ppm konsantrasyonlu azot dioksit (NO₂) gazını tespit amaçlı olarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümlerde saf VO₂ ince filminin düşük tepki (1,4) verdiği görülmüştür. 10 saniye altın kaplanan numune ise en yüksek tepkiyi (3,2) vermiştir. 20 ve 30 saniye altın kaplanan numuneler ise sırasıyla 2,82, 1,75 tepki göstermiştir. 10 saniye altın kaplanan numune tüm konsantrasyonlarda en yüksek tepkiye sahip olmuştur. Ölçümlerde numunelerin azot dioksit gazıyla reaksiyona girmesi sonucu direncinin artması VO₂'in n tipi bir gaz sensörü olduğunu göstermektedir. Küçük boyutlu nanoparçacıkların daha aktif yüzey alanı sağlamasından ve oksijenin ayrışmasını/ adsorpsiyonunu hızlandırmasından dolayı 10 saniye altın kaplanmış numune en iyi tepkiyi vermiştir.

SnO₂ Gaz Sensörleri

Güçlü oksitleyici özelliği, kimyasal olarak inertliği, düşük maliyeti, antitoksik olması, geniş yüzey alanı ve eşsiz optik özellikleriyle SnO₂ gaz sensörleri enerji ve çevresel uygulamalar için büyük bir potansiyele sahiptir. Bu sensörün gaz algılama prensibi, gaz adsorpsiyonu ile yüzey direncinin/ iletkenliğinin değişmesi esasına dayanmaktadır. Gözlemlenen direnç değişimlerinin sebebi, yüzeyde meydana gelen kimyasal katalitik reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır (Ducere *et al.* 2012). Literatürde SnO₂ gaz sensörleriyle ilgili yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Kaur *et al.* (2007) tarafından yapılan bir çalışmada; saf SnO₂, ağırlıkça %3 ve %5 WO₃ katkılı SnO₂ ince filmler sol-jel tekniğiyle cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Hazırlanan filmlerin kalınlıkları bir yüzey profilometresi aracılığıyla ölçülmüş ve yaklaşık olarak 120-130 nm olarak bulunmuştur. Sensörlerin azot dioksit gazına duyarlılığını incelemek için sülfür dioksit (SO₂), etanol (C₂H₅OH) ve amonyak (NH₃) gibi gazlarla tepkileri incelenmiş ve azot dioksit gazıyla karşılaştırma yapılmıştır. Gaz algılama deneyleri sensörlerin ideal çalışma sıcaklığını bulmak için 100°C-250°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Sensör tepkileri; $S = (R_a - R_g) / R_g$ formülü ile belirlenmiştir. Burada R_a;sensörün hava ortamındaki direnci ve R_g ise sensörün hedef gaz ortamındaki direncidir. Ayrıca yapılan tüm deneylerde gaz konsantrasyonu 500 ppm olarak belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda katkılı ince filmlerin ideal çalışma sıcaklığı 150°C, saf SnO₂ filmi için bu sıcaklık 300°C olarak bulunmuştur. Hazırlanan tüm filmler arasındaki en iyi tepkiyi ağırlıkça %5 WO₃ katkılı SnO₂ ince film göstermiştir. Azot dioksit gazı için maksimum tepki 150°C'de yaklaşık 33400 olarak belirlenmiştir. Ağırlıkça %5 WO₃ katkılı filmin 500 ppm konsantrasyonlu sülfür dioksit, etanol ve amonyak gazlarına karşı gösterdiği tepkiler ölçülmüş ve bu gazlara sırasıyla 22, 1,5 ve 0,21 gibi düşük tepkiler gösterdiği bulunmuştur. WO₃ katkılı SnO₂ filmlerin tepki süresinin 2 saniyeden az olduğu ve geri dönüş sürelerinin ise %5 WO₃ katkılı film için 1,5 dakika, %3 WO₃ katkılı film için 2,5 dakika olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak SnO₂ bazlı gaz sensörlerinin azot dioksit için tepkisi ve seçiciliğinin uygun miktarda WO₃ ilavesiyle önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür. Katkı maddesinin yüzey morfolojisini değiştirmekle kalmayıp aynı zamanda işlem sıcaklığını da düşürdüğü belirtilmiştir.

Ghimbeu *et al.* (2008) tarafından yapılan bir çalışmada; saf ve atomik olarak %1, %2 ve %4 bakır katkılı SnO₂ ince filmler alumina taban malzeme üzerine spreysel piroliz yöntemiyle biriktirilmiştir. Üretilen filmler 550°C'de hava ortamında 2 saat boyunca tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Filmlerin gaz sensör ölçümleri ise 100°C-300°C sıcaklık aralığında 10 ppm

hidrojen sülfür gaz konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümlerde sensörler 10 ppm hidrojen gazına maksimum tepkiyi 100°C'de göstermişlerdir. Bu sıcaklıktan sonra ise sensörlerin verdiği tepki düşmeye başlamıştır. Hazırlanan filmler arasında en yüksek tepkiyi atomik olarak %1 bakır katkılanmış olan SnO₂ ince film vermiştir. Ayrıca filmlerdeki bakır miktarı arttıkça filmlerin tepkilerinde düşüş gözlemlenmiştir. Hidrojen sülfür gazının konsantrasyonu arttıkça hazırlanan tüm sensörlerin tepkisi artmıştır. Atomik olarak %1, %2, %4 bakır katkılı SnO₂ ve saf SnO₂ ince filmlerinin 10 ppm hidrojen sülfür gazına gösterdiği tepkiler ise sırasıyla 2500, 752, 138 ve 6,25 olarak bulunmuştur. Saf SnO₂ ince filme kıyasla tüm bakır katkılı SnO₂ ince filmlerinin hidrojen sülfür gazına daha hassas oldukları açıktır. Böylece, bu sonuç bakır katkı maddesi seçiminin hidrojen sülfür gaz sensörü için uygun olduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca bu çalışma kapsamında hazırlanan filmlerin gaz algılama hassasiyetleri 20 ppm kükürt dioksit ve 1 ppm azot dioksit gazları kullanılarak incelenmiştir. Sensörler kükürt dioksit gazına hiç tepki vermezken azot dioksit gazına ise oldukça düşük tepki vermişlerdir.

Vaishampayan *et al.* (2008) tarafından yapılan bir çalışmada; hidrojen sülfür gazını tespit edebilmek amacıyla saf SnO₂ ve ağırlıkça %1 demir katkılı SnO₂ ince filmleri, Pechini sol-jel tekniğiyle alümina taban malzemeler üzerine üretilmiştir. Sensörün ideal çalışma sıcaklığını belirlemek için gaz sensör ölçümleri 20°C-350°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümlerde ağırlıkça %1 demir katkılı ince filmin, saf ince filme göre daha yüksek tepki gösterdiği bulunmuştur. Oda sıcaklığında yapılan ölçümlerde beklenildiği gibi saf SnO₂ ince film dikkate değer bir tepki göstermemiştir. Buna karşın demir katkılı SnO₂ ince film oda sıcaklığında düşük gaz konsantrasyonunda bile önemli tepki göstermiştir. Oda sıcaklığında demir katkılı ince film 10 ppm hidrojen sülfür gazına %45, 250 ppm hidrojen sülfür gazına ise %95 tepki göstermiştir. Demir katkılı ince film en yüksek tepkiyi 200°C'de 200 ppm hidrojen sülfüre karşı %99 ile göstermiştir. Ayrıca demir katkılı ince filmin oda sıcaklığında hidrojen sülfür gazına gösterdiği tepki süreleri ise 50 ppm için 7 saniye, 100 ppm için ise 12 saniye olarak ölçülmüştür. Sensörün geri dönüş süreleri ise 50 ppm için 96 saniye ve 100 ppm için 81 saniyedir. Ayrıca bu çalışmada demir katkılı SnO₂ ince filmin 20°C-350°C sıcaklık aralığında etanol, karbon monoksit ve lpg gazlarını algılama özellikleri de incelenmiştir. Yapılan ölçümlerde ince filmin hidrojen sülfür gazına nazaran diğer gazlara ciddi bir tepki göstermediği bulunmuştur. Sonuç olarak demir katkılı SnO₂ ince film oda sıcaklığında hidrojen sülfür gazına önemli tepki vermiştir. Ayrıca Pechini sol-jel yönteminin basit, düşük maliyetli olmasının yanı sıra gaz sensör uygulamalarında katkılı yarıiletken oksitlerin sentezi için önemli bir yöntem olduğu belirtilmektedir.

Patil *et al.* (2011) tarafından yapılan bir çalışmada; SnO₂ ince filmleri, spreylendirilme yöntemiyle alümina taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Büyütme işleminin ardından ince filmler sırasıyla 550°C, 750°C ve 950°C sıcaklıkta hava ortamında 30 dakika boyunca tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)'yle alınan görüntülerden tavlama sıcaklığının artmasıyla tane boyutunun arttığı görülmektedir. Hazırlanan filmlerin gaz sensör ölçümleri ise 50°C-450°C aralığındaki farklı işlem sıcaklıklarında hidrojen sülfür, hidrojen, karbonmonoksit, karbondioksit, oksijen, etanol, klor, amonyak ve lpg gibi çeşitli gazlar üzerinde test edilmiştir. Sensörün duyarlılığı $S = (R_a - R_g) / R_g$ formülü ile belirlenmiştir. Burada R_a; sensörün hava ortamındaki direnci ve R_g ise sensörün hedef gaz ortamındaki direncidir. Yapılan ölçümlerde sensörün en yüksek seçiciliği hidrojen sülfür gazına gösterdiği bulunmuştur. Seçiciliğin 50°C-100°C aralığında arttığı ve bu sıcaklıklardan sonra düştüğü gözlemlenmiştir. Hazırlanan filmler arasında 80 ppm hidrojen sülfür gazına karşı en yüksek tepkiyi 950 °C'de tavllanmış olan SnO₂ ince film göstermiştir. 750°C ve 550°C'de tavllanmış olan ince filmler ise sırasıyla 39 ve 23,4'lük tepki göstermiştir. Bu durumdan da anlaşılacağı gibi tavlama sıcaklığı arttıkça sensörlerin gösterdiği tepki de doğrusal olarak artmıştır. Hidrojen sülfür gazının konsantrasyonu 10-80 ppm aralığında arttığı durumda tepki de doğrusal olarak artmıştır. Ancak 80 ppm'den sonra sensörün tepkisi azalmıştır. Ayrıca 950°C'de tavllanmış olan ince filmin 80 ppm hidrojen sülfür gazına 100°C sıcaklıktaki tepki süresi 32 saniye ve geriye dönüş süresi ise 88 saniye olmuştur. Sonuç olarak spreylendirilme yöntemiyle hazırlanan SnO₂ ince filminin hidrojen sülfür gaz sensörü için uygun bir malzeme olduğu belirtilmektedir.

Sharma *et al.* (2011) tarafından yapılan bir çalışmada; SnO₂ ince filmler azot dioksit (NO₂) gazını tespit etme amacıyla RF sızdırma tekniğiyle cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Büyütme işlemi 12 mTorr, 14 mTorr, 16 mTorr ve 18 mTorr olmak üzere 4 farklı kaplama basıncında yapılmıştır. Büyütülen filmlerin gaz sensör analizlerinde kontak görevi görmesi için platin parmakarası elektrotlar kullanılmıştır. Filmlerin kalınlıkları 430 nanometredir. Sensörlerin tepkileri $S = (R_g - R_a) / R_a$ formülü ile belirlenmiş olup burada R_g; sensörün hedef gaz ortamındaki direncini, R_a; sensörün hava ortamındaki direncini temsil etmektedir. Sensör ölçümleri 75°C-225°C sıcaklık aralığında ve sırasıyla 50 ppm, 10 ppm, 1 ppm azot dioksit gaz konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümlerde hazırlanan tüm filmlerin tepkilerinin 100°C sıcaklığa kadar olan işlem sıcaklıklarında arttığı ve bu sıcaklıktan sonra azaldığı bulunmuştur. SnO₂ ince film gaz sensörleri 100°C sıcaklıkta 50 ppm azot dioksit gazına çok yüksek tepki göstermiştir. 100°C işlem sıcaklığında filmlerin kaplama basıncı 12 mTorr'dan 16 mTorr'a yükseldikçe sensörün gösterdiği tepki $4,3 \times 10^3$ 'ten $2,9 \times 10^4$ 'e yükselmiştir ve daha yüksek kaplama basıncı olan 18 mTorr kaplama

basıncında ise 1×10^4 ile sensörün tepkisi azalmıştır. En yüksek tepkiyi ve tepki süresini 16 mTorr kaplama basıncıyla büyütülmüş olan ince film göstermiştir. Ancak geriye dönüş süresinin kaplama basıncının artmasıyla yükseldiği görülmüştür. Sıcaklık arttıkça sensörlerin tepki süresi ve geriye dönüş süreleri azalmıştır. 12, 14, 16 mTorr kaplama basıncıyla büyütülmüş olan filmlerin tepki süresi yaklaşık 2 dakika iken 18 mTorr kaplama basıncıyla büyütülmüş olan filmin tepki süresi yaklaşık 6 dakikadır. Yapılan testlerde sensörün tepkisinin gaz konsantrasyonunun artmasıyla orantılı olarak arttığı bulunmuştur. Ayrıca yapılan bu çalışmada 16 mTorr kaplama basıncıyla büyütülmüş olan ince filmin seçicilik testi 100°C 'de 200 ppm amonyak, metan, lpg, hidrojen, hidrojen sülfür ve 50 ppm azot dioksit gazları üzerinde gerçekleşmiştir. Yapılan testlerde sensör, en yüksek tepkiyi azot dioksit gazına göstermiş olup diğer gazlara karşı önemli bir tepki göstermemiştir.

Shahabuddin *et al.* (2014) tarafından yapılan bir çalışmada; SnO_2 ince filmler RF sızratma metoduyla cam taban malzemeler üzerine kaplanmıştır. Katalitik etkilerini incelemek amacıyla platin, paladyum, krom, altın, bakır ve indiyum nanoparçacıkları SnO_2 ince filmlerinin yüzeyine gölge maske kullanılarak biriktirilmiştir. Platin, paladyum ve krom nanoparçacıkları RF sızratma metoduyla diğer nanoparçacıklar ise termal buharlaştırma metoduyla biriktirilmiştir. Hazırlanan tüm ince filmlerin gaz sensör ölçümleri 90°C - 270°C sıcaklık aralığında 450 ppm amonyak (NH_3) gazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan bütün sensörlerde sensör yüzeyi amonyak gazına maruz bırakıldığında direnç değerinde bir azalma gösterdiği gözlenmiştir. Bunun sebebinin amonyağın indirgeyici bir gaz olarak reaksiyona girdiği yüzeydeki oksijen miktarını azaltması ve sonucunda iletkenliğin artması olduğu düşünülmektedir. Hazırlanan tüm sensörlerin tepkisinin ortam sıcaklığındaki artışla birlikte arttığı gözlemlenmiştir. Sıcaklık belirli bir değere ulaştığında ise sensörlerin tepkilerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Saf SnO_2 sensörü 250°C 'de yaklaşık 1,33'lük tepki ve 11 saniye gibi düşük tepki süresi göstermiştir. Sensörlerin yüzeyine katılan çeşitli nanoparçacıkların sensörlerin tepkilerini artırdığı ve işlem sıcaklığını düşürdüğü bulunmuştur. Tüm katılan ince filmler arasında en yüksek tepkiyi platin katılan SnO_2 sensörü 230°C 'de yaklaşık 25,7 ile göstermiştir. Bunun sebebinin ise platin metalinin güçlü oksidasyon katalisti olmasıyla ilişkili olduğu belirtilmektedir. Paladyum, krom, altın, indiyum ve bakır katkılı SnO_2 ince filmlerin gösterdiği tepkiler ise sırasıyla 4,54, 3,47, 2,04, 3,08 ve 1,29 olarak bulunmuştur. Amonyak gazına en iyi tepkiyi veren platin katkılı ince filmin tepkisi 190°C 'de 2,5 iken 230°C 'de 25,7 olmuştur. Sensörlerin tepki süreleri ise altın katkılı sensör için 5 saniye olmasına karşın krom, indiyum ve platin katkılı sensörler için 1 saniye olarak bulunmuştur. Altın, indiyum, krom, bakır ve platin katkılı SnO_2 sensörlerin geri dönüş süreleri sırasıyla 8, 25, 28, 32 ve 59 saniye olarak bulunmuştur.

Sankar *et al.* (2015) tarafından yapılan bir çalışmada; saf ve ağırlıkça %5, %10, %15 rutenyum katkılı SnO₂ ince filmler cam taban malzemeler üzerine spreyle piroliz tekniğiyle üretilmiştir. Saf ve rutenyum katkılı SnO₂ ince filmlerin gaz sensör özellikleri 250°C sıcaklıkta 100 ppm etanol, metanol, aseton, amonyak ve 2-metoksietanol gaz konsantrasyonlarında test edilmiştir. XRD sonuçları katkılanan filmlerin tane boyutunun rutenyum konsantrasyonuna bağlı olduğunu belirtmektedir. Filmlerin kalınlıkları optik profilometre ile ölçülmüş olup saf SnO₂, %5, %10 ve %15 rutenyum katkılı ince filmler için sırasıyla 327, 349, 386, 425 nanometredir. Alınan optik ölçüm sonuçları, saf ve rutenyum katkılı SnO₂ ince filmlerinin görünür bölgede 3,04-3,55 eV aralığında bant aralığı değerleri ile yüksek saydamlığa sahip olduğunu göstermektedir. Yapılan ölçümlerde hazırlanan filmler diğer gazlara kıyasla en düşük tepkiyi amonyak gazına göstermiştir. Geliştirilen rutenyum katkılı SnO₂ ince filmlerinin, 250°C çalışma sıcaklığında hedef gazlar arasında en yüksek tepkiyi etanol gazına verdiği bulunmuştur. Ayrıca yapılan ölçümlerde rutenyum içeriğinin artmasıyla sensörlerin gösterdiği tepkide artmıştır. Saf ve rutenyum katkılı SnO₂ ince filmler arasında en yüksek tepkiyi ağırlıkça %10 rutenyum katkılı SnO₂ göstermiş olup ağırlıkça %15 rutenyum katkılı ince filmde tepki düşmüştür. Rutenyum kullanarak SnO₂ ince filmlerinin hazırlanması, gaz algılama tepkisini arttırmıştır.

Tyagi *et al.* (2015) tarafından yapılan bir çalışmada; 90 nm kalınlığındaki SnO₂ ince filmler RF sızratma tekniğiyle cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Büyütülen ince filmler hava ortamında 300°C sıcaklıkta 3 saat boyunca tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Paladyum oksit (PdO), bakır oksit (CuO), nikel oksit (NiO), magnezyum oksit (MgO) ve vanadyum oksit (V₂O₅) nanoparçacıkları SnO₂ ince filmlerinin üzerine gölge maske kullanılarak biriktirilmiştir. PdO, NiO ve CuO nanoparçacıkları RF sızratma tekniğiyle, MgO ve V₂O₅ nanoparçacıkları ise Darbeli Lazer Biriktirme yöntemiyle biriktirilmiştir. Hazırlanan tüm filmlerin gaz sensör ölçümleri 500 ppm SO₂ gazı kullanılarak 60°C-260°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Sensörlerin tepkileri ise $S = (R_a - R_g) / R_g$ formülü ile belirlenmiş olup R_a; sensörün hava ortamındaki direncini R_g ise sensörün hedef gaz ortamındaki direncini temsil etmektedir. Yapılan ölçümlerde sensörlerin tepkisi sıcaklık artışı ile artmış ideal çalışma sıcaklığı olan bir sıcaklık değerinde maksimum değere ulaşmıştır. Bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda ise sensörlerin tepkisi azalmaya başlamıştır. Saf SnO₂ sensörü ideal işlem sıcaklığı olan 220°C'de yaklaşık 1,33'lük tepki vermiştir. En yüksek tepkiyi ise 180°C işlem sıcaklığında yaklaşık 56 ile NiO katkılı SnO₂ sensörü vermiştir. CuO katkılı SnO₂ sensör 160°C'de 6, PdO katkılı SnO₂ sensör 200°C'de yaklaşık 12, MgO katkılı SnO₂ sensörü 260°C'de 1,5 ve V₂O₅ katkılı SnO₂ sensör ise 260°C'de 1,3'lük tepki göstermiştir. Ayrıca yapılan ölçümlerde hazırlanan tüm sensörlerde sıcaklık arttıkça sensörlerin tepki ve geri

dönüş sürelerinin azaldığı görülmüştür. Buna yüksek sıcaklıklarda sülfür dioksit gaz moleküllerinin sensör yüzeyine daha hızlı adsorpsiyon ve desorpsiyonunun sebep olduğu düşünülmektedir. Diğer sensörlere kıyasla en kısa tepki ve geri dönüş süresini NiO katkılı SnO₂ sensörü 180°C'de 80 ve 70 saniyeyle göstermiştir. Yine bu çalışmada NiO katkılı SnO₂ gaz sensörünün 1000 ppm aseton, lpg, metan ve karbon dioksit gazlarına verdiği tepkilerde incelenmiştir. Yapılan ölçümlerde sensör bu gazlara karşı çok düşük tepki gösterdiği bulunmuştur.

Kolhe *et al.* (2017) tarafından yapılan bir çalışmada; saf ve %1,5, %3 ve %4,5 mol gümüş katkılı SnO₂ ince filmler sprey piroliz yöntemiyle cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Hazırlanan ince filmlerin gaz sensör ölçümleri hidrojen sülfür gazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gaz sensör ölçümleri saf SnO₂ ve gümüş katkılı SnO₂ ince filmleri için sırasıyla 50°C-300°C ve 50°C-200°C sıcaklık aralıklarında yapılmıştır. Hidrojen sülfür gazının konsantrasyonu ise 450 ppm olarak ayarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar sensörlerin tepkilerinin işlem sıcaklığından oldukça etkilendiklerini ortaya koymuştur. Saf SnO₂ gaz sensörünün hidrojen sülfür gazına tepkisi 200°C'ye kadar olan sıcaklıklarda giderek artmış ve bu sıcaklıktan sonraki işlem sıcaklıklarında hızla düşmeye başlamıştır. Gümüş katkılı SnO₂ gaz sensörlerinin ise hidrojen sülfür gazına tepkisi 100°C'ye kadar artmış ve bu sıcaklıktan sonra yavaşça düşmeye başlamıştır. Saf SnO₂ gaz sensörü maksimum tepkiyi 200°C sıcaklıkta 450 ppm hidrojen sülfür gazına 1,32 ile göstermiştir. Gümüş katkılı SnO₂ sensörlerin tepkileri ise %1,5 mol gümüş katkılı sensör için 1,25, %3 mol gümüş katkılı sensör için 1,38 ve %4,5 mol gümüş katkılı sensör için 1,21 olarak bulunmuştur. Ayrıca bu çalışma kapsamında %3 mol gümüş katkılı SnO₂ ve saf SnO₂ sensörlerinin 150 ppm-750 ppm konsantrasyon aralığındaki hidrojen sülfür gazını algılama özellikleri de incelenmiştir. Sensörlerin tepkileri 450 ppm'e kadar doğrusal olarak artmış 450 ppm'in üstündeki gaz konsantrasyonlarında ise tepki artış hızı düşmeye başlamıştır. Hidrojen sülfür gaz konsantrasyonu 150 ppm'den 750 ppm'e arttıkça sensörlerin gösterdiği tepkiler artmaya başlamıştır. Buna ek olarak tüm gaz konsantrasyonlarında %3 mol gümüş katkılı SnO₂ gaz sensörü, saf SnO₂ gaz sensöründen daha yüksek tepki, daha hızlı tepki süresi ve daha hızlı geri dönüş süresi göstermiştir. Sensörlerin en iyi tepkiyi gösterdikleri ideal çalışma sıcaklıklarında saf SnO₂ gaz sensörünün tepki süresi 56 saniye ve geriye dönüş süresi ise 185 saniye, %3 mol gümüş katkılı SnO₂ sensörün tepki süresi 46 saniye ve geriye dönüş süresi ise 110 saniye olarak ölçülmüştür.

Nb₂O₅ Gaz Sensörleri

Niyobyum esaslı oksitlerde, TiO₂, SnO₂, ZnO gibi diğer oksitlere benzer olarak sensör malzemesi yapımında yaygın olarak kullanılırlar. Gaz, nem, fotodeteksiyon, biyolojik ve

kimyasal algılama için Nb₂O₅ tabanlı sensör cihazları oldukça başarılıdır (Shen *et al.* 2009; Harale *et al.* 2013). Kondo *et al.* (1983) ilk Nb₂O₅ gaz sensörünü 1983 yılında üretmişlerdir. Bu malzemelerin gazları tespit prensibi, diğer sensörler gibi oksitleyici veya indirgeyici gazların varlığında malzemenin elektriksel iletkenliğinin değişmesi olayına bağlıdır (Eranna *et al.* 2004). Literatürde Nb₂O₅ gaz sensörleriyle ilgili yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Moon *et al.* (2011) tarafından yapılan bir çalışmada; saf ve atomik olarak %1, %5, %10 titanyum katkılı Nb₂O₅ ince filmler, silisyum taban malzemeler üzerine RF sızratma tekniğiyle biriktirilmiştir. Biriktirme işleminin ardından tüm numuneler hava ortamında 550°C'de 1 saat boyunca tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Hazırlanan filmlerin gaz sensör ölçümleri 50 ppm karbon monoksit gaz konsantrasyonunda 250°C ve 350°C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan sensörler 250°C sıcaklıkta 50 ppm karbon monoksit gazına maruz kaldığında dirençleri azalarak tepki vermektedirler. Bu da sensörlerin n tipi yarıiletken olduğu anlamına gelmektedir. Yapılan ölçümlerde sensörlerin dirençlerinin artan titanyum konsantrasyonuyla orantılı olarak arttığı görülmüştür. Sensörler yüksek sıcaklıklarda daha iyi tepki göstermiştir. 250°C ve 350°C'de saf Nb₂O₅ ince filmi sensörler arasındaki en düşük tepkiyi göstermiştir. Ölçümlerde sensörler arasında en iyi tepkiyi sırasıyla %5, %1 ve %10 titanyum katkılı Nb₂O₅ ince filmleri göstermiştir. Sonuç olarak bu çalışmada %5'lik titanyum katkısı, Nb₂O₅ gaz sensörlerinin hassasiyetlerini arttırmak için ideal olarak belirlenmiştir.

Ab Kadir *et al.* (2014) tarafından yapılan bir çalışmada; Nb₂O₅ filmleri anodizasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan filmler hava ortamında 440°C'de yarım saat boyunca tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Tavlama işleminin ardından katalitik etkileri incelenmek amacıyla filmlerin yüzeyine platin, altın ve paladyum nanoparçacıklar sızratma yöntemiyle kaplanmıştır. Hazırlanan filmlerin gaz sensör ölçümleri hava ortamında, %1'lik etanol kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak paladyum katkılı Nb₂O₅ gaz sensörünün akım-potansiyel ölçümleri 25°C-210°C aralığında yapılmıştır. Uygulanan akım 2µA olarak ayarlanmıştır. Sensör en yüksek tepkiyi 180°C'de göstermiştir. Bu sonuçla beraber diğer sensörlerin gaz ölçümleride 180°C'de gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümlerde en yüksek tepkiyi diğer sensörlere kıyasla paladyum katkılı sensör göstermiştir. Paladyum katkılı sensör %19,3, platin katkılı sensör %10,1 ve altın katkılı sensör %8,7 tepki göstermiştir. Daha sonra yapılan ölçümler altın ve platin katkılı sensörlerin ideal çalışma sıcaklıklarını bulmak amacıyla oda sıcaklığından 270°C'ye kadar olan sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilmiştir. İdeal çalışma sıcaklığı platin katkılı sensör için 200°C ve altın katkılı sensör için ise 240°C olarak bulunmuştur. İdeal çalışma sıcaklıklarında platin ve altın katkılı sensörlerin tepkileri paladyum katkılı sensöre göre oldukça düşüktür. Sensörlerin tepki ve geri dönüş süreleri incelendiğinde paladyum katkılı sensörün diğer

sensörlere göre daha hızlı tepki gösterdiği bulunmuştur. Tüm sensörlerin tepki ve geri dönüş sürelerinin etanol konsantrasyonuna bağlı olduğu görülmüştür. Etanol konsantrasyonu arttıkça sensörlerin gösterdiği tepki de artmıştır. Altın ve paladyum katkılı sensörlerin farklı konsantrasyonlardaki geri dönüş süreleri birbirine çok yakındır. Ancak paladyum katkılı sensörün düşük konsantrasyonlardaki geri dönüş süresi yüksek konsantrasyonlardakine kıyasla daha düşük olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu çalışma kapsamında sensörlerin seçiciliğini belirlemek için sensörler ortam havası içindeki konsantrasyonu %1 olan hidrojen ve metan gazlarına 180°C sıcaklıkta maruz bırakılmıştır. Yapılan ölçümlerde sensörlerin hidrojen gazına gösterdiği tepkinin etanol gazına gösterdiği tepkiden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Sensörler metan gazına nispeten daha az tepki göstermiştir. Sonuç olarak bu sensörler etanol ve hidrojen gazına karşı güçlü seçicilik, metanol gazına ise düşük seçicilik göstermiştir.

Ab Kadir *et al.* (2015) tarafından yapılan bir çalışmada; cam taban malzemeler üzerine RF sıçratma tekniğiyle kaplanarak üretilen niyobyum filmler anodizasyon yöntemiyle Nb₂O₅ formuna getirilmiştir. Anodizasyon işlemi geleneksel iki elektrod yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Burada anot olarak niyobyum, katod olarak platin folyo kullanılmıştır. Elde edilen filmlerin kalınlıkları yaklaşık 500 nanometredir. Anodizasyon işleminden sonra numuneler bir tüp fırın içerisinde 500°C’de 1 saat boyunca tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Katalitik etki oluşturmak amacıyla filmlerin yüzeyine RF sıçratma tekniğiyle platin kaplanmıştır. Hazırlanan filmlerin hidrojen gazına optik tepkisi farklı işlem sıcaklarında gerçekleştirilmiştir. Ölçümler hazırlanan test düzeneğinde sentetik havadaki %1 hidrojen konsantrasyonu için 22°C, 40°C, 60°C, 80°C ve 100°C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 600 nm’lik tek dalga boyunda yapılmıştır. Sensörlerin tepkileri $S = (Abs_{gaz} - Ab_{Shava}) / (Abs_{gaz})$ formülüyle belirlenmiştir. Burada Abs_{gaz} ; gaz ortamındaki absorbans, Ab_{Shava} ; hava ortamındaki absorbans değeridir. Filmlerin yapılan ölçümlerde oda sıcaklığında hidrojen gazına herhangi bir tepki göstermedikleri bulunmuştur. Bunun nedeninin düşük sıcaklıklarda, hidrojen gazı moleküllerinin ayrışması için yeterli enerjinin olmamasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Sensörlerin tepkilerinin artan sıcaklıkla arttığı görülmüştür. Buna ek olarak hidrojen gaz konsantrasyonunun artmasıyla absorbans değerlerinin arttığı da bulunmuştur. Hidrojen konsantrasyonu %0,06’dan %1’e yükseldiğinde sensörlerin gösterdiği tepki %2.8’den %12.1’e yükselmiştir. Ayrıca sensörlerin tepkileri %0,06 hidrojen gaz konsantrasyonunda 62 saniye iken %1 hidrojen gaz konsantrasyonunda 12 saniye olarak ölçülmüştür. Sensörlerin geriye dönüş süreleri ise %0,06 hidrojen konsantrasyonunda 190 saniye iken %1 hidrojen gaz konsantrasyonunda 275 saniye olarak bulunmuştur. Bu çalışmada hazırlanan filmlerin %1 konsantrasyonda

100°C’de etanol ve metan gazına gösterdiği tepkilerde incelenmiştir. Sensörlerin metan gazına tepki göstermediği, etanol gazına ise hidrojen gazına kıyasla daha düşük tepki gösterdiği bulunmuştur.

Lombardo *et al.* (2019) tarafından yapılan bir çalışmada; alümina taban malzemeler üzerine farklı kaplama parametreleriyle Nb₂O₅ ince filmler RF sızratma tekniğiyle üretilmiştir. Kaplama işleminin ardından, hazırlanan filmler hava ortamında 400°C’de 2 saat boyunca tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Hazırlanan filmlerin gaz sensör ölçümleri 300°C, 350°C ve 400°C sıcaklıkta düşük konsantrasyondaki aseton (C₃H₆O) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sensörlerin asetonla reaksiyona girdiğinde dirençlerinin düştüğü görülmüştür. Bu durum bu filmlerin n tipi bir yarıiletken olduğunu göstermektedir. Ayrıca sıcaklığın azalmasıyla sensörlerin gösterdiği tepki artmıştır. Sensörlerin asetona gösterdiği tepki aseton konsantrasyonunun artmasıyla birlikte artmıştır. Sensörler 1 ppm ve 5 ppm konsantrasyon aralığında oldukça büyük direnç değişikliği göstermiştir. Bu durum insandaki aseton miktarının tayini için faydalıdır. Üretilen sensörlerin 1 ppm-40 ppm konsantrasyon aralığında aseton buharının tespitinde başarılı olduğu ifade edilmiştir.

MATERYAL ve YÖNTEM

Fiziksel Buhar Biriktirme İşlemi

İnce film gaz sensörlerini üretmek için Atatürk Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, PVD Laboratuvarında bulunan VAKSİS MİDAS marka RF-PVD sistemi (Şekil 2.) kullanılmıştır. Üretilen filmlerin kaplama parametreleri Tablo 3’de verilmiştir. Kaplama prosesinde taban malzeme olarak borosilikat cam lameller kullanılmıştır. Taban malzemeler kaplama işlemi öncesinde ultrasonik banyoda 10’ar dakika süreyle aseton ve alkol banyolarında temizlendikten sonra soğuk hava fanıyla kurutularak kaplama sistemi içerisine yerleştirilmiştir.



Şekil 2. Fiziksel buhar biriktirme cihazı

1)Vakum odası 2)Magnetronlar 3)Kontrol ünitesi 4)Güç kaynakları 5)Soğutucu

Tablo 3. Filmlerin kaplama parametreleri

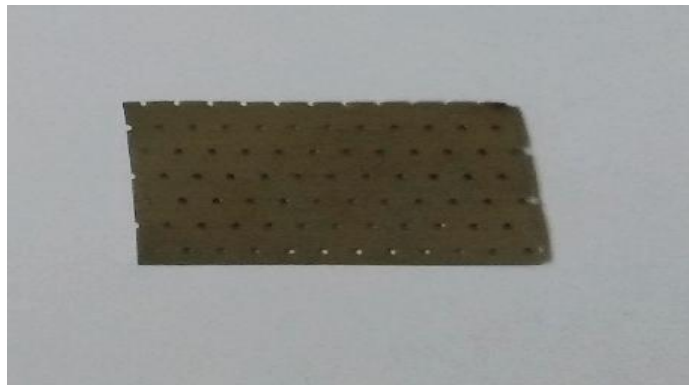
Kaplama Materyali	Ön Vakum (Torr)	Kaplama Basıncı (mTorr)	Sıcaklık (°C)	Gaz akışı		Güç		Süre (saat)
				Ar (sccm)	O ₂ (sccm)	RF1 (watt)	RF2 (watt)	
Nb	5x10 ⁻⁶	5	25	60	10	60	-	4
Sn	5x10 ⁻⁶	10	25	10	10	150	-	2
Sn+Eu	5x10 ⁻⁶	10	25	10	10	150	50	2

Kaplama işlemleri başlamadan önce, altlık ve hedef malzemelerin bulunduğu kaplama sisteminin basıncı, kaplama kalitesini artırmak ve içeride bulunan kalıntı gaz moleküllerini, kirlilikleri gidermek amacıyla 5x10⁻⁶ Torr’a kadar düşürülmüştür.

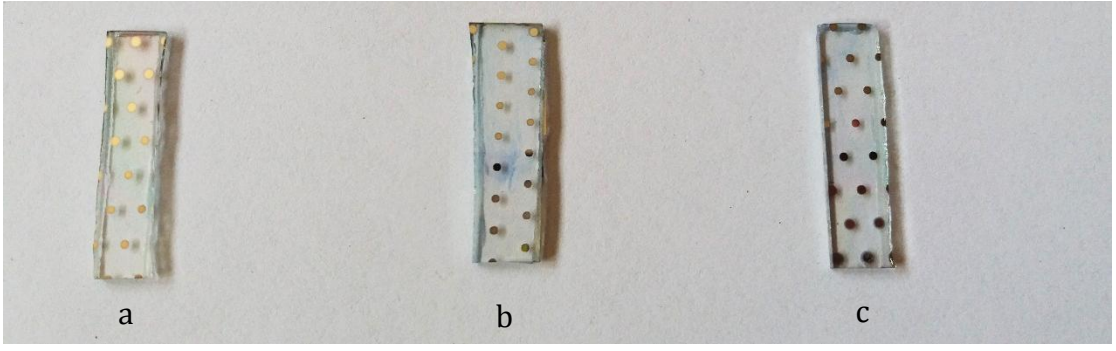
Kaplama prosesinde taban malzemelere ısıtma prosesi uygulanmamıştır. Bu çalışma kapsamında ilk üretilen Nb₂O₅ ince filminin kaplama işleminde, cam taban malzemeler RF-PVD sisteminde numune tutucu yüzeyiyle 0°, 20° ve 45° açılarla yerleştirilerek filmlerin yüzey pürüzlülükleri optimize edilmiştir. Bilindiği gibi sensor malzemelerinde temas yüzeyinin fazla olması, ölçüm kalitesi ve hassasiyetini arttırmaktadır. Yüzey pürüzlülük değerlerinin en yüksek olduğu kaplamalar 45° de elde edilmiştir. Kaplama işlemi sonrasında yapılan gaz sensör analizleri neticesinde farklı açılarda kaplanan Nb₂O₅ filmler arasında en iyi sonuç 45° açıda kaplanan ince filmlerden elde edilmiştir. Bu nedenle SnO₂ ve evropiyum katkılı SnO₂ ince filmlerin kaplama işleminde, cam taban malzeme 45° açıyla yerleştirilmiş ve kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Hedef malzemelerin termal şoka uğramamaları için magnetronlara 20W güç verilerek plazma oluşturulmuş, ardından güç 5 dakikada 10W arttırılarak istenilen değere getirilmiştir. Kaplama işleminin ardından hazırlanan filmlerin gaz sensör analizleri elektriksel olarak ölçüleceğinden dolayı filmlerin yüzeyine maskeler aracılığıyla ilk olarak alüminyum kontak noktaları oluşturulmuştur. Ancak alüminyum kontakın elektriksel olarak iletkenliğinin düşük olması sebebiyle sensor ölçümlerinden sonuç alınmadığından numunelerin yüzeyine kontak olarak gümüş kaplama yapılmıştır. Gümüş kontak hazırlama işlemi Şekil 2’de gösterilen RF-PVD sistemiyle gerçekleştirilmiştir. Cam taban malzemeler 1 x 1 cm boyutunda kesilmiş ve Şekil 3’de gösterilen maskelerin altına yerleştirilerek kontak hazırlama işlemi yapılmıştır. Kontak noktalarını oluşturmak için PVD sisteminde yüksek saflıkta gümüş hedef malzeme kullanılmıştır. Kontak noktalarını oluşturmak için kullanılan maskelerin boyutu 2 x 2,5 cm olup, boşluklar arası mesafe 3 mm’dir.

Tablo 4. Elektronik kontak kaplama parametreleri

Kaplama Materyali	Ön Vakum (Torr)	Kaplama Basıncı (mTorr)	Isıtma	Ar (sscm)	RF (watt)	Süre (dakika)
Ag	5x10 ⁻⁶	10	Yok	100	80	6



Şekil 3. Elektronik kontak hazırlama işleminde kullanılan paslanmaz çelik maske



Şekil 4. Sensörlerin elektronik kontak hazırlama işlemi sonrası görüntüleri
a) Nb_2O_5 b) SnO_2 c) Eu katkılı SnO_2

SEM-EDS Analizleri

Kaplamaların büyüme morfolojileri Zeiss - Sigma 300 model SEM cihazı (Şekil 5) kullanılarak incelenmiştir. Cam taban malzeme üzerine biriktirilen kaplamaların yüzey ve kesit morfolojileri 40 kX ve 50 kX büyütme oranlarında incelenmiştir.

Numunelerin kimyasal kompozisyonunu araştırmak amacıyla SEM cihazına bağlı olarak çalışan EDAX - Element marka EDS sistemi kullanılmıştır. Yapılan EDS analizlerinde hazırlanan filmlerden gerekli veriyi alabilmek için çalışma voltajı 15 keV olarak ayarlanmıştır.

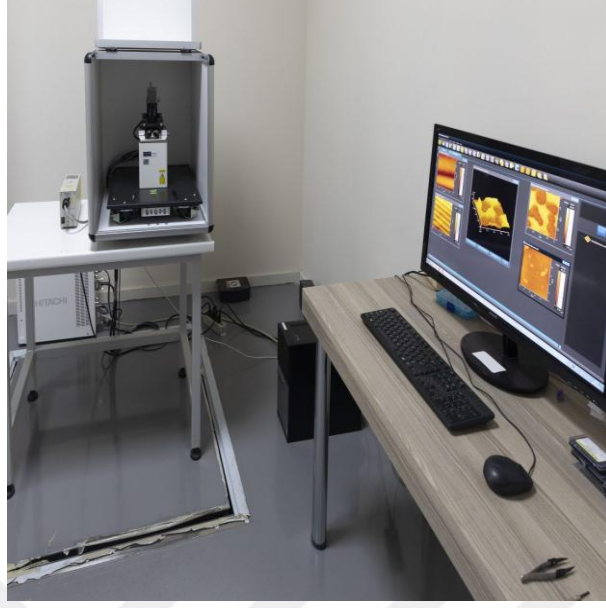


Şekil 5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

AFM Analizleri

İnce filmlerin yüzey morfolojilerini ve pürüzlülüklerini tespit etmek amacıyla Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) analizleri Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji ve Araştırma

Merkezi'nde (DAYTAM) bulunan Hitachi 5100N marka AFM cihazı (Şekil 6) kullanılarak yapılmıştır. Filmlerin AFM analizleri tapping mod kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

XRD Analizleri

Kaplamaların kristal özellikleri hakkında bilgi almak için cam numunelerin XRD analizleri Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji ve Araştırma Merkezi'nde (DAYTAM) bulunan Panalytical Empyrean model XRD cihazı (Şekil 7) kullanılarak yapılmıştır. XRD ölçümlerinde Cu-K α ışın kaynağı ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) kullanılmıştır. Taban malzemedен gelebilecek yansımaları önlemek için kaplamalar, ince film XRD modunda ve giriş açısı 1° verilerek $10-90^\circ$ arasında incelenmiştir.



Şekil 7. X-ışını difraktometre cihazı

UV-VIS Spektrometresi

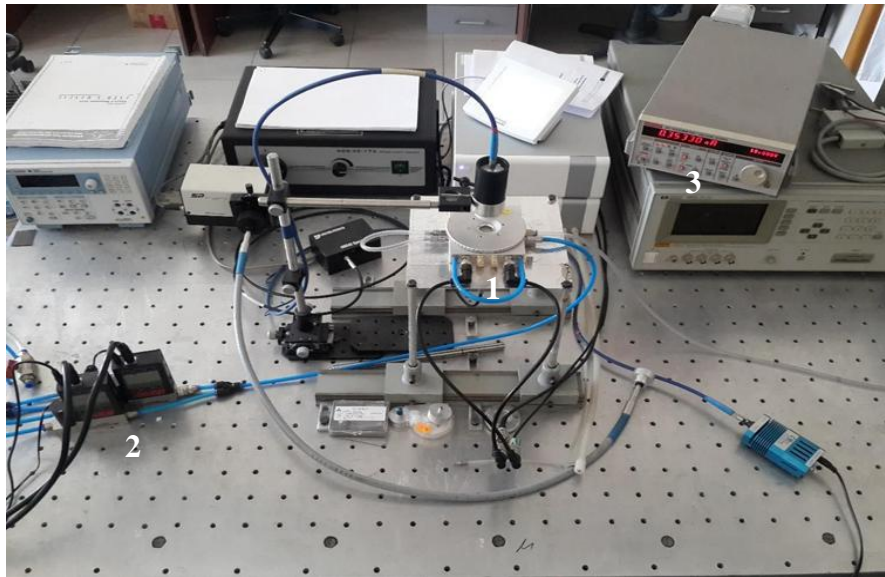
Bant aralıklarını bulmak amacıyla filmlerin optik soğurma ölçümleri Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji ve Araştırma Merkezi'nde (DAYTAM) bulunan Shimadzu UV-3600 Plus model UV-VIS spektrofotometre cihazı (Şekil 8) kullanılarak yapılmıştır. Soğurma ölçümleri 200 nm ile 1200 nm dalga boyları arasında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 8. UV-VIS spektrofotometresi

Gaz Sensör Ölçümleri

Hazırlanan kaplamaların gaz sensör ölçüm analizleri Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan gaz ölçüm sistemi (Şekil 9) kullanılarak yapılmıştır. Gaz sensörü ölçüm sistemi; gaz sensör test odacığı, sıcaklık kontrol ünitesi, gaz akış kontrol ünitesi ve sensör gaza tepki verirken ölçülecek özelliğine göre şekillenen optik sistem veya elektriksel iletkenlik ölçüm sistemi ve bu bütün bileşenlerin kontrol edileceği bilgisayar programından oluşmaktadır.



Şekil 9. Gaz sensör ölçüm sistemi

1) Gaz sensör test odası 2) Gaz akış kontrol ünitesi 3) Ampermetre

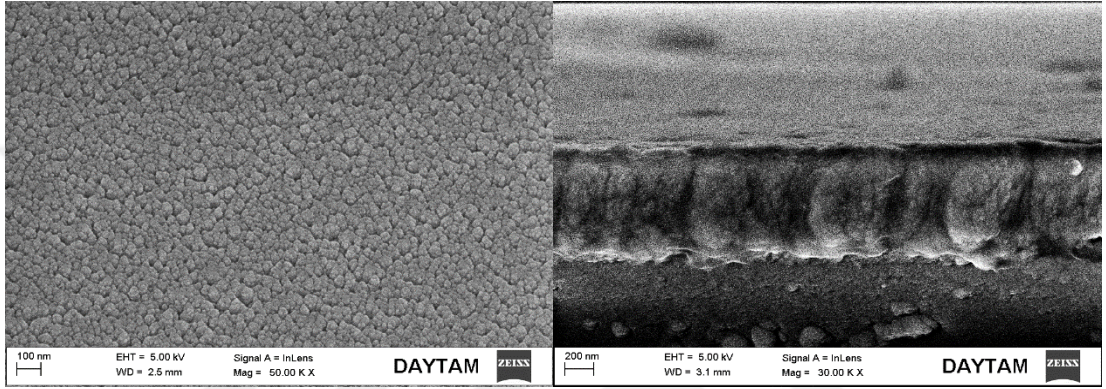
Gaz sensörünün gazla etkileştikten sonra elektriksel özelliklerinin değiştiği giriş kısmında belirtilmişti. Dolayısıyla ölçümde filmlerin gaza maruz kaldıktan sonraki elektriksel özellikleri incelenmiştir. Üretilen filmlerin gaz sensör ölçümleri farklı konsantrasyonlardaki hidrojen gazı kullanılarak 300°C sıcaklıkta yapılmıştır. Sensörlerin gaz hassasiyetlerini ölçmek için ilk olarak sisteme kuru hava verilmiş, ardından gaz akış kontrol sistemleri kullanılarak istenilen konsantrasyonlardaki hidrojen-kuru hava karışımları sisteme gönderilmiştir. Ölçümler esnasında kontak noktaları arasına 1 volt potansiyel uygulanmıştır.



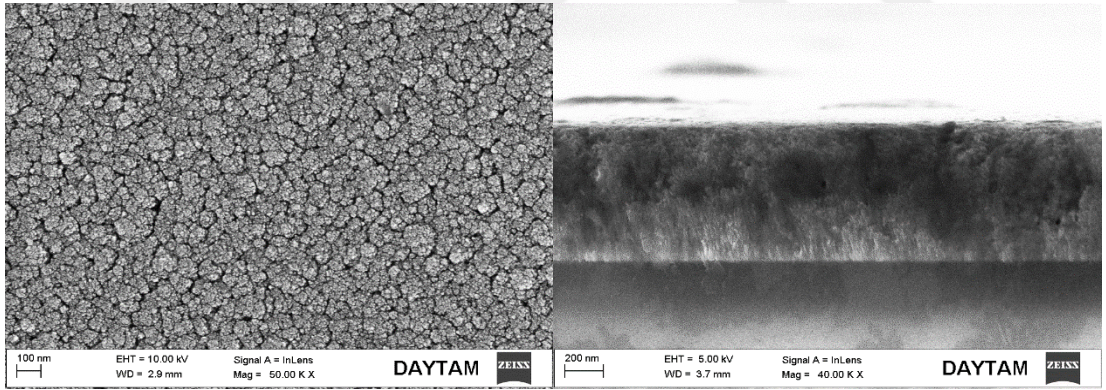
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

SEM Analizleri

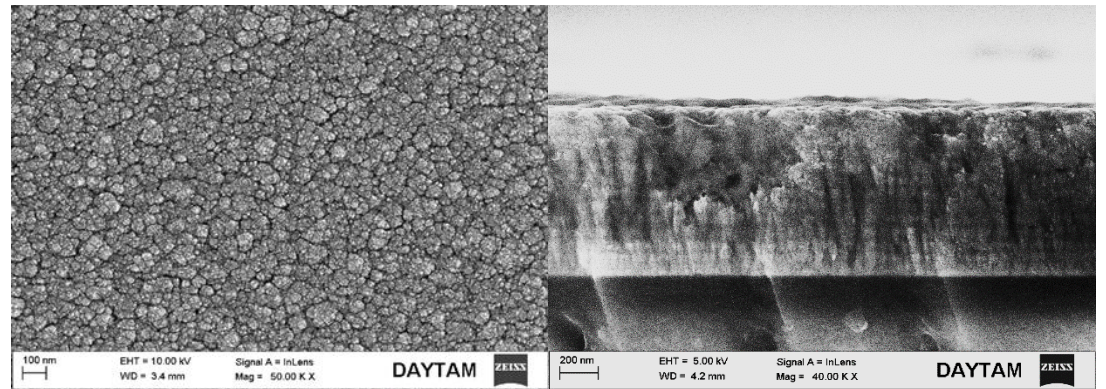
Kaplamalardan elde edilen SEM görüntüleri Şekil 10, 11 ve 12’de verilmiştir. Üretilen tüm filmlerde eş eksensli büyüme hakimdir. Nb₂O₅, SnO₂ ve Eu katkılı SnO₂ filmleri için kaplama kalınlıkları sırasıyla 803.9 nm, 759 nm ve 915.5 nm olarak bulunmuştur. SnO₂ ve evropiyum katkılı SnO₂ filmlerin gözenekli yüzey yapısına sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 10. Nb₂O₅ filmine ait yüzey ve kesit SEM görüntüleri



Şekil 11. SnO₂ filmine ait yüzey ve kesit SEM görüntüleri



Şekil 12. Eu katkılı SnO₂ filmine ait yüzey ve kesit SEM görüntüleri

EDS Analizleri

Kaplamalardan elde edilen EDS sonuçları Tablo 5, 6 ve 7’de verilmiştir. Evropiyum katkılı SnO₂ ince filminde atomik olarak %2,1 oranında evropiyum bulunmuştur.

Tablo 5. Nb₂O₅ filminin EDS analiz sonucu

Element	Atomik %
Nb	6
O	94

Tablo 6. SnO₂ filminin EDS analiz sonucu

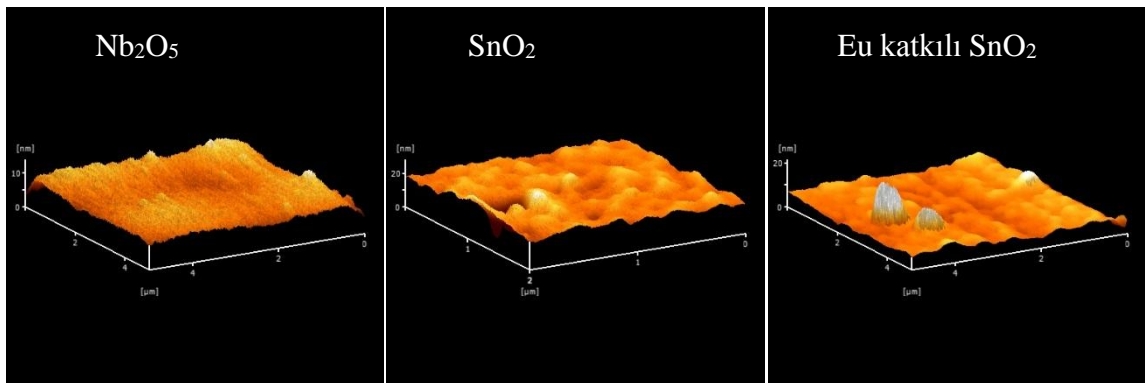
Element	Atomik %
Sn	83,9
O	16,1

Tablo 7. Eu katkılı SnO₂ filminin EDS analiz sonucu

Element	Atomik %
Sn	55,9
O	42
Eu	2,1

AFM Analizleri

Nb₂O₅, SnO₂ ve evropiyum katkılı SnO₂ ince filmlerin AFM görüntüleri Şekil 13’te verilmiştir. Evropiyum katkısı SnO₂ ince filminin pürüzlülük değerinin artmasına sebep olmuştur. Saf SnO₂ ince filminde ortalama pürüzlülük değeri 1,04 nm iken evropiyum ilavesiyle bu değer 1,16 nm’ye yükselmiştir. Belirli bir çizgi üzerindeki en yüksek tepe ve çukur arasındaki mesafeler de Eu ilavesi ile 1,69 nm’den 2,07 nm’ye kadar yükselmiştir.



Şekil 13. İnce filmlere ait AFM görüntüleri

Tablo 8. İnce filmlere ait pürüzlülük değerleri

İnce Film	Ra (nm)	Rz (nm)	Rq (nm)
Nb ₂ O ₅	1,43	2,94	1,68
SnO ₂	1,04	1,69	1,55
Eu katkılı SnO ₂	1,16	2,07	1,79

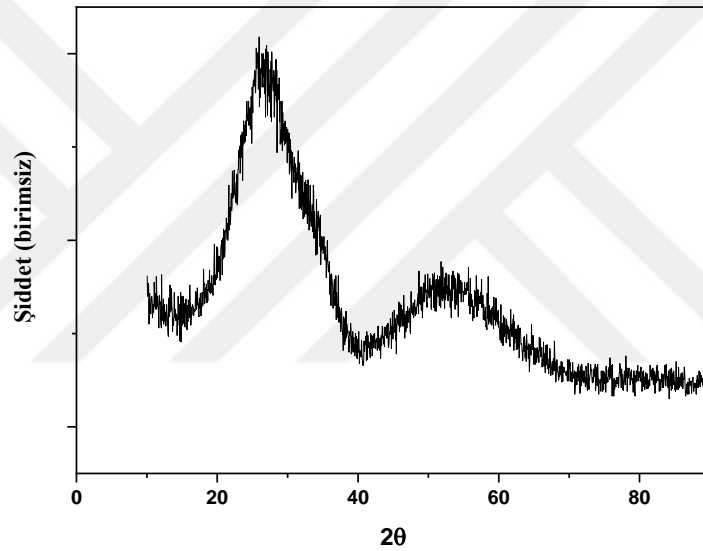
Ra: Belirlenen değerlendirme uzunluğundaki profil yüksekliklerinin mutlak değerlerinin aritmetik ortalamasıdır.

Rq: Değerlendirme uzunluğundaki profil yüksekliklerinin karekök ortalamasıdır.

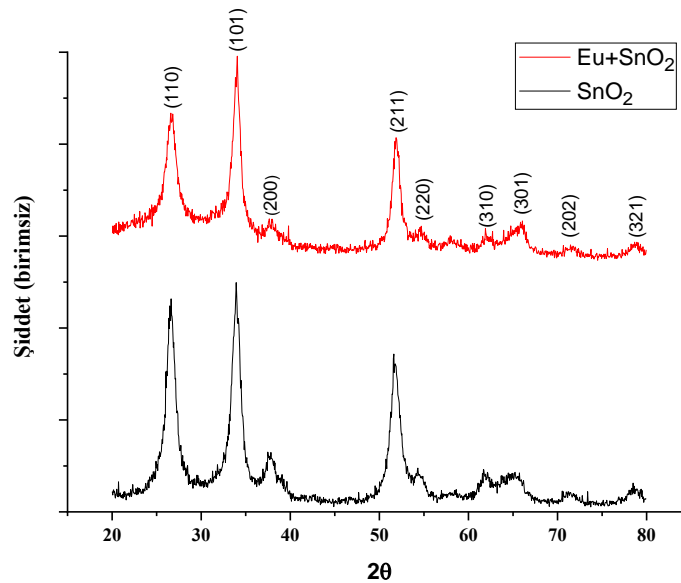
Rz: Değerlendirme uzunluğu boyunca hesaplanan maksimum tepe-çukur arası mesafelerin ortalamasıdır.

XRD Analizleri

RF-PVD yöntemi ile kaplanan ince filmlerin kristal yapılarını incelemek için Nb₂O₅, SnO₂ ve Eu katkılı SnO₂ ince filmlerinin XRD analizi sonuçları sırasıyla Şekil 14 ve 15'te verilmiştir.



Şekil 14. Nb₂O₅ ince filmine ait XRD grafiği



Şekil 15. SnO₂ ve Eu katkılı SnO₂ filmlere ait XRD grafiği

Şekil 14'te gösterilen Nb₂O₅ filmine ait XRD grafiği incelendiğinde kaplamanın yapısında amorf yapının baskın olduğu görülmektedir. Literatür incelendiğinde Nb₂O₅ filmlerin kristal yapıya sahip olması amacıyla ya kaplama esnasında alttaş ısıtılması yoluyla ya da kaplama sonrası ısıtılma tabi tutulduğu belirtilmektedir. (Ab Kadir *et al.* 2014; Ab Kadir *et al.* 2015). Ancak bu çalışmada RF-PVD yöntemi ile büyütülen Nb₂O₅ ince film kaplama esnasında ısıtılmamış ve kaplamadan sonra tavlama işlemine tabi tutulmamıştır.

Şekil 15'te gösterilen SnO₂ ve Eu katkılı SnO₂ filmlere ait XRD grafiği incelendiğinde ince filmlerin tetragonal kristal yapıya sahip olduğu görülmektedir. Kırınım açılarına bakıldığında literatürdeki çalışmalara benzer olarak ince filmlerin SnO₂'ye ait JCPDS 41-1445 standart kartıyla uyumluluk gösterdiği belirlenmiştir (Jiang *et al.* 2016). İnce filmlerde tetragonal yapıya ait (101) pikinin baskın olduğu görülmektedir. Eu içeriğine bağlı olarak SnO₂'ye ait (110), (211) ve (200) piklerinin şiddetinde azalmalar görülmektedir. Eu katkılı SnO₂ ince filmlerin piklerinin saf SnO₂ ince filminin piklerine kıyasla biraz daha düşük bir açığa kaydığı açıkça görülmektedir. Bunun sebebinin; Eu⁺³ iyonlarının SnO₂ kafesine girerek SnO₂'nin tetragonal Sn⁺⁴ kation bölgelerini bozması olarak belirtilmektedir (Maciel *et al.* 2003).

Bant Aralığı Analizleri

RF-PVD tekniğiyle üretilen Nb₂O₅, SnO₂ ve evropiyum katkılı SnO₂ ince filmlere ait bant aralıklarıyla ilgili bilgiler sırasıyla Şekil 16, Şekil 17 ve Şekil 18'de verilmiştir. Filmlerin bant aralığı (E_g) ;

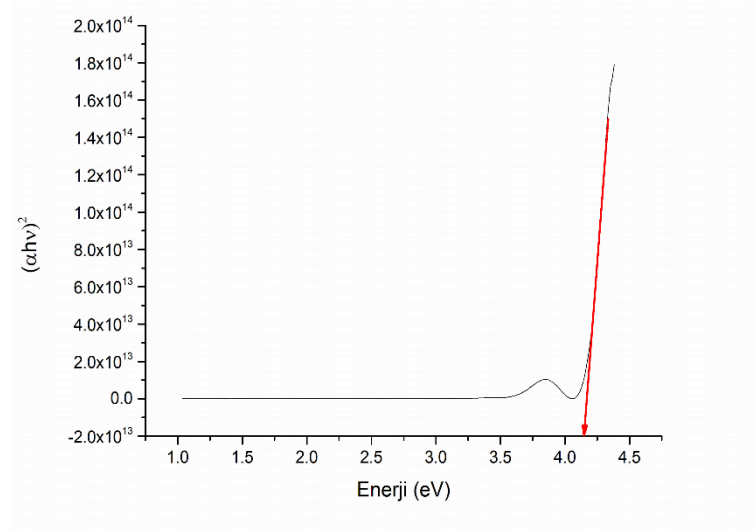
$$E_g = \alpha h\nu^2 \quad (\alpha = \text{Absorpsiyon katsayısı}, h\nu = \text{foton enerjisi}) \quad (1)$$

formülü ile hesaplanmaktadır. Burada absorpsiyon katsayısını (α) bulmak için formül 4.2'den foton enerjisini ($h\nu$) bulmak için ise formül 4.3'ten yararlanılır.

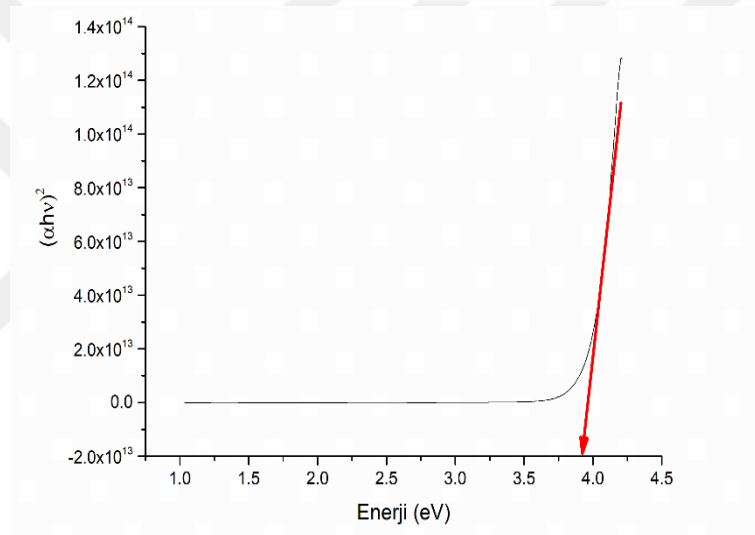
$$\alpha = A/T \quad (A: \text{Absorbans}, T: \text{Film kalınlığı}) \quad (2)$$

$$h\nu = E, E = hc/\lambda \quad (h = \text{planck sabiti}, c = \text{ışık hızı}, \lambda = \text{dalga boyu}) \quad (3)$$

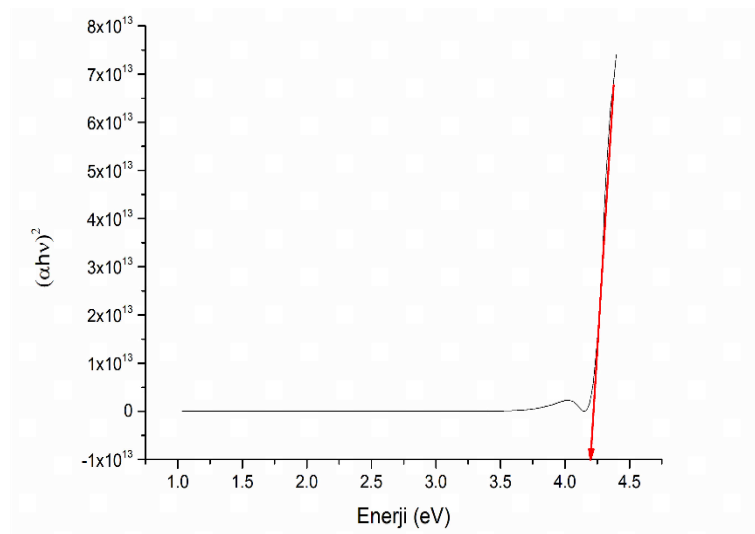
Bant aralığı eğrisinin foton enerjisini E=0'da kestiği nokta o yarıiletkenin bant aralığı değerini vermektedir.



Şekil 16. Nb₂O₅ ince filminin bant aralığı değeri



Şekil 17. SnO₂ ince filminin bant aralığı değeri



Şekil 18. Evropiyum katkılı SnO₂ ince filminin bant aralığı değeri

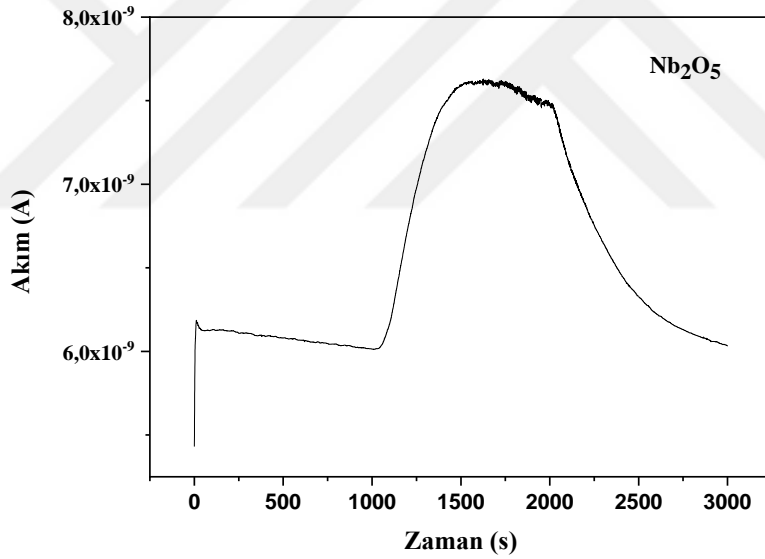
Nb_2O_5 , SnO_2 ve evropiyum katkılı SnO_2 ince filmlerin bant aralığı sırasıyla 4.2 eV, 3.9 eV ve 4.2 eV olarak bulunmuştur.

Gaz Sensör Ölçüm Analizleri

Hazırlanan ince filmlerin gaz sensör ölçüm grafikleri Şekil 19, Şekil 20 ve Şekil 21’de gösterilmiştir. Filmlerin gaz sensör ölçümleri $300^\circ C$ sıcaklıkta yapılmıştır. Gaz sensör ölçümü, sensörün ölçüm için kullanılacak gaza elektriksel olarak verdiği tepkinin ölçülmesine dayanmaktadır. Sensörlerin tepki süreleri Giriş kısmında verilen yaklaşım ile hesaplanmıştır. Sensörlerin yüzdelik tepkileri 4.4’deki formülle hesaplanmıştır (Wang *et al.* 2016).

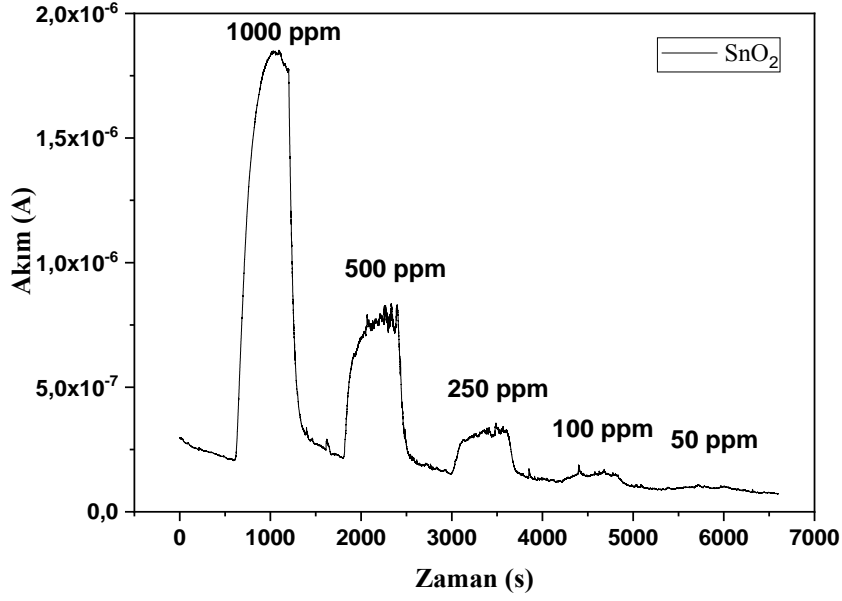
$$S = [(R_a - R_g) / R_a] * 100 \quad (4)$$

Bu formülde R_a ; sensörün hava ortamındaki direncini, R_g ; sensörün hidrojen gazı ortamındaki direncini sembolize etmektedir.

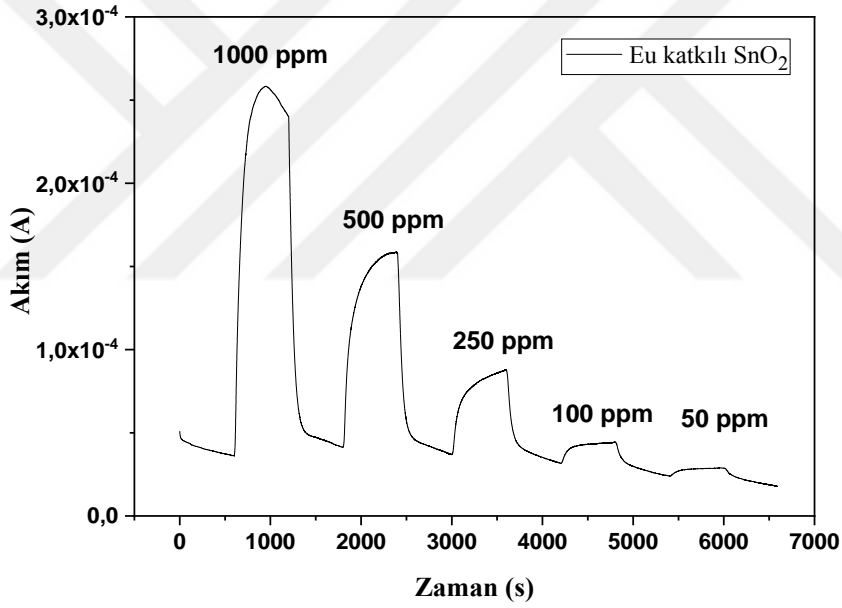


Şekil 19. Nb_2O_5 filminin gaz sensör ölçüm grafiği

RF-PVD sistemiyle üretilen Nb_2O_5 sensörü $300^\circ C$ sıcaklıkta 10.000 ppm seviyesi altındaki H_2 gazına hiç tepki vermemiştir. Sensör ancak 10.000 ppm gibi oldukça yüksek sayılan gaz konsantrasyonunda tepki verebilmiştir. Sensörün verdiği tepki yaklaşık %27’dir. Sensörün 10.000 ppm H_2 gazı için gösterdiği tepki süresi ise yaklaşık 360 saniye olarak bulunmuştur. Sensör H_2 gazıyla reaksiyona girdiğinde iletkenliği artmıştır. Bu durum hazırlanan Nb_2O_5 sensörünün n tipi bir yarıiletken olduğunu göstermektedir.



Şekil 20. SnO₂ filminin farklı konsantrasyonlardaki H₂ gazı için gösterdiği tepki



Şekil 21. Eu katkılı SnO₂ filminin farklı konsantrasyonlardaki H₂ gazı için gösterdiği tepki

Şekil 20 ve 21 incelendiğinde sensörlerin tepkilerinin artan H₂ gaz konsantrasyonu ile birlikte arttığı görülmektedir. Sensörler H₂ gazıyla reaksiyona girdiklerinde iletkenlikleri artmıştır. Bu durum sensörlerin n tipi yarıiletken olduklarını belirtmektedir. Literatür incelendiğinde Eu katkısının sensörler üzerinde katalitik etkiye sahip olabileceği belirtilmiştir (Jiang *et al.* 2016). Bu çalışmada elde edilen sonuçlar 1000, 500 ppm konsantrasyondaki H₂ gazına saf SnO₂ sensörünün daha iyi tepki verdiğini, 250, 100 ve 50 ppm konsantrasyondaki H₂ gazına ise Eu katkılı SnO₂ sensörünün daha iyi tepki verdiğini ortaya koymaktadır.

SnO₂ gaz sensörünün 1000, 500, 250, 100 ppm H₂ gazına göstermiş olduğu tepkiler yaklaşık olarak sırasıyla %700, %270, %110, %35 olarak bulunurken sensör 50 ppm H₂

gazına hiç tepki göstermemiştir. Eu katkılı SnO₂ gaz sensörünün 1000, 500, 250, 100 ve 50 ppm H₂ gazına gösterdiği tepkiler ise yaklaşık olarak sırasıyla %500, %200, %150, %40 ve %20 olarak ölçülmüştür. SnO₂ gaz sensörünün 1000, 500, 250, 100 ppm H₂ gazı için göstermiş olduğu tepki süreleri ise sırasıyla 460, 520, 530 ve 290 saniye olarak hesaplanmıştır. Eu katkılı SnO₂ gaz sensörünün 1000, 500, 250, 100 ve 50 ppm H₂ gazı için göstermiş olduğu tepki süreleri ise sırasıyla 350, 550, 600, 630 ve 570 saniye olarak hesaplanmıştır. SnO₂ ve evropiyum katkılı SnO₂ sensörlerinin hidrojen gazını algılamada gösterdiği başarının filmlerin gözenekli yapısıyla ilişkili olduğu görülmektedir.



SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1. Gaz sensörü olarak kullanılacak olan niyobyum pentoksit, kalay dioksit ve evropiyum katkılı kalay dioksit ince filmler RF-PVD yöntemiyle borosilikat cam taban malzemeler üzerine başarılı bir şekilde büyütülmüştür.
2. Üretilen filmlerin yüzey morfolojisini incelemek için elde edilen SEM görüntüleri sonucunda filmlerin eş eksenli büyüme tipiyle büyüdüğü görülmüştür.
3. Filmlerin AFM analizleri incelendiğinde evropiyum katkısının pürüzlülük değerini arttırdığı görülmüştür.
4. Yapılan XRD analizi sonucunda niyobyum pentoksit filmlerde amorf yapının baskın olduğu görülmüştür. Kalay dioksit ve evropiyum katkılı kalay dioksit filmlerin yapısının ise tetragonal kristal yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Evropiyum katkısı arttıkça kalay dioksite ait piklerin şiddetinde azalmalar olduğu, Eu katkısının kristalizasyonu azalttığı belirlenmiştir.
5. Bant aralık değerlerini bulmak için filmlerin optik soğurumları UV-VIS spektrometreyle ölçülmüş ve yapılan hesaplamalar sonucunda Nb_2O_5 , SnO_2 ve evropiyum katkılı SnO_2 ince filmlerin bant aralıkları sırasıyla 4,2, 3,9 ve 4,2 eV olarak tespit edilmiştir.
6. Gaz sensör ölçümleri sonucunda amorf yapıli niyobyum pentoksit ince filmi 10.000 ppm gibi oldukça yüksek hidrojen gaz konsantrasyonunda %27'lik bir tepki vermiştir. Bu sonuç literatürdeki örnekleriyle kıyaslandığında herhangi bir ısıli işlem yapılmamış Nb_2O_5 sensörün hidrojen gazını algılamada başarısız olduğunu göstermiştir.
7. Kalay dioksit gaz sensörleri 1000, 500, 250, 100 ppm konsantrasyonlarındaki hidrojen gazına sırasıyla %700, %270, %110 ve %35'lik tepki göstermiştir. 50 ppm konsantrasyondaki hidrojen gazına ise hiç tepki göstermemiştir. Evropiyum katkılı kalay dioksit gaz sensörleri ise 1000, 500, 250, 100 ve 50 ppm konsantrasyonlarındaki hidrojen gazına sırasıyla %500, %250, %150, %40 ve %17'lik tepki göstermiştir. Literatür incelendiğinde ince filmlere paladyum, altın, platin ve gümüş gibi soy metallerin yanı sıra evropiyum, seryum gibi nadir toprak metalleri katkılamanında katalitik etki gösterebileceği belirtilmiştir. Bu çalışmada

250, 100 ve 50 ppm konsantrasyonundaki hidrojen gazına evropiyum katkılı kalay dioksit gaz sensörleri, saf kalay dioksit gaz sensörlerinden daha iyi tepki göstermiştir.

Öneriler

1. Amorf fazın baskın olduğu Nb_2O_5 kaplamalar için ısı işlem yapılması filmin kristal yapıya sahip olmasını sağlayarak sensörün hidrojen gazına göstereceği hassasiyeti arttırabilir.
2. Gaz sensörü olarak kullanılacak kaplamaların üst yüzeyine platin, paladyum, altın ve gümüş gibi soy metallerin kaplanması, sensörün hassasiyetini arttırdığı bilinmektedir. Üretilen oksit esaslı kaplamaların üst yüzeylerine birkaç nanometre kalınlığında platin, paladyum, altın ve gümüş katmanlarının kaplanması, sensör hassasiyetini arttırabilir.

KAYNAKLAR

- Ab Kadir, R., Rani, R.A., Zoolfakar, A.S., Ou, J.Z., Shafiei, M., Wlodarski, W. and Kalantar-zadeh, K. 2014. Nb₂O₅ Schottky based ethanol vapour sensors: Effect of metallic catalyts. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 202, 74-82.
- Ab Kadir, R., Rani, R.A., Alsaif, M.M.Y.A, Ou, J.Z., Wlodarski, W., O'Mullane, A.P. and Kalantar-zadeh, K. 2015. Optical Gas Sensing Properties of Nanoporous Nb₂O₅ Films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(8), 4751-4758.
- Bari, R.H., Patil, S.B. and Bari, A.R., 2013. Spray-pyrolized nanostructured CuO thin films for H₂S gas sensor. *International Nano Letters*, 3(1).
- Bochenkov, V.E. and Sergeev G.B., 2010. Metal oxide nanostructures and their applications. American Scientific Publishers. 3(33), 31-52.
- Drmosh, Q.A. and Yamani, Z.H., 2016. Hydrogen sensing properties of sputtered ZnO films decorated with Pt nanoparticles. *Ceramics International*, 42(10), 12378-12387.
- Ducere, J.M., Hemercyk, A., Esteve, A., Rouhani, M.D., Landa, G., Menini, P., Tropis, C., Maisonnat, A., Fau, P. and Chaudret, B., 2012. A computational chemist approach to gas sensors: modeling the response of SnO₂ to CO, O₂, and H₂O gases. *Journal of Computational Chemistry*, 33(3), 247-258.
- Fine, G.F., Cavanagh, L.M., Afonja, A. and Binions, R., 2010. Metal Oxide Semi-Conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring. *Sensors*, 10(6), 5469-5502.
- Gawali, S.R., Patil, V.L., Deonikar, V.G., Patil, S.S., Patil, D.R., Patil, P.S. and Pant, J., 2018. Ce doped NiO nanoparticles as selective NO₂ gas sensor. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 114, 28-35.
- Ghimbeu, C.M., Lumbreras, M., Siadat, M., van Landschoot, R.C. and Schoonman, J., 2008. Electrostatic sprayed SnO₂ and Cu-doped SnO₂ films for H₂S detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 133(2), 694-698.
- Gong, H., Hu, J.Q., Wang, J.H., Ong, C.H. and Zhu, F.R., 2005. Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 115, 247-251.
- Harale, N.S., Kamble, D.L., Gang, M.G., Rao, V.K., Kim, J.H. and Patil, S.H., 2013. Exotic fern-like morphologies 3D dendritic cassiterite for ultra-sensitive gas sensing. *Materials Today*, 16(11), 452-453.
- Haridas, D., Chowduri, A., Sreenivas, K. and Gupta, V., 2011. Effect of thickness of platinum catalyst clusters on response of SnO₂ thin film sensor for LPG. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 153(1), 89-95.
- Huang, J. and Wan, Q., 2009. Gas sensors based on semiconducting metal oxide one-dimensional nanostructures. *Sensors*, 9(12), 9903-9924.
- Hubert, T., Boon-Brett, L., Black, G. and Banach, U., 2011. Hydrogen sensors – A review. *Sensors And Actuators B*, 157(2), 329-352.
- Jiang, ZQ., Zhao, R., Sun, B., Nie, GD., Ji, H., Lei, JY. and Wang, C. 2016. Highly sensitive acetone sensor based on Eu-doped SnO₂ electrospun nanofibers. *Ceramics International*, 42(14), 15881-15888.
- Kanan, S.M., El-Kadri, O.M., Abu-Yousef, I.A. and Kanan, M.C., 2009. Semiconducting metal oxide based sensors for selective gas pollutant detection. *Sensors*, 9(10), 8158-8196.
- Karunagaran, B., Uthirakumar, P., Chung, S.J., Velumani, S. and Suh, E.K., 2007. TiO₂ thin film gas sensor for monitoring ammonia. *Materials Characterization*, 58(8-9), 680-684.
- Kaur, J., Roy, S.C. and Bhatnagar, M.C., 2007. Highly sensitive SnO₂ thin film NO₂ gas sensor operating at low temperature. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 123(2), 1090-1095.
- Kolhe, P.S., Koinkar, P.M., Maiti, N. and Sonawane, K.M., 2017. Synthesis of Ag doped SnO₂ thin films for the evaluation of H₂S gas sensing properties. *Physica B-Condensed Matter*, 524, 90-96.

- Kondo, H., Takahashi, H., Takeuchi, T. and Igarashi, I., 1983. Proc. 3rd Sensor Symp. Japan, 185-190.
- Korotcenkov, G., 2007. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 1, 1-23.
- Laenge, K., 2019. Bulk and Surface Acoustic Wave Sensor Arrays for Multi-Analyte Detection: A Review. *Sensors*, 19(24), 5382.
- Li, Y.X., Trinchi, A., Wlodarski, W., Galatsis, K. and Kalantar-zadeh, K., 2003. Investigation of the oxygen gas sensing performance of Ga₂O₃ thin films with different dopants. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 93(1-3), 431-434.
- Liang, J., Zhu, K., Yang, R. and Hu, M., 2018. Room temperature NO₂ sensing properties of Au-decorated vanadium oxide nanowires sensor. *Ceramics International*, 44(2), 2261-2268.
- Liu, X., Cheng, S., Liu, H., Hu, S., Zhang, D. and Ning, H., 2010. A Survey on Gas Sensing Technology. *Sensors*, 12(7), 9635-9665.
- Lombardo, L., Donato, N., Grassini, S., Gullino, A., Moulaei, K., Neri, G. and Parvis, M., 2019. Nb₂O₅ thin film-based conductometric sensor for acetone monitoring. 2019 IEEE International Symposium on Medical Measurements and Applications (MEMEA), Turkey.
- Maciel, AP., Lisboa-Filho, PN., Leite, ER., Paiva-Santos, CO., Schreiner, WH., Maniette, Y. and Longo, E. 2003. Microstructural and morphological analysis of pure and Ce-doped tin dioxide nanoparticles. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(5), 707-713.
- Mane, A.T., Kulkarni, S.B., Navale, S.T., Ghanwat, A.A., Shinde, N.M., Kim, J. and Patil, V.B., 2014. NO₂ sensing properties of nanostructured tungsten oxide thin films. *Ceramics International*, 40(10), 16495-16502.
- Moon, H.G., Jang, H.W., Kim, J.S., Park, H.H. and Yoon, S.J., 2011. A route to high sensitivity and rapid response Nb₂O₅-based gas sensors: TiO₂ doping, surface embossing, and voltage optimization. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 153(1), 37-43.
- Pandeeswari, R., Karn, R.K. and Jeyaprakash, B.G., 2014. Etanol sensing behaviour of sol-gel dip-coated TiO₂ thin films. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 194, 470-477.
- Patil, G.E., Kajale, D.D., Chavan, D.N., Pawar, N.K., Ahire, P.T., Shinde, S.D., Gaikwad, V.B. and Jain, G.H., 2011. Synthesis, characterization and gas sensing performance of SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis. *Bulletin of Material Science*, 34(1), 1-9.
- Sankar, C., Ponnuswamy, V., Manickam, M., Mariappan, R. and Suresh, R., 2015. Structural, morphological, optical and gas sensing properties of pure and Ru doped SnO₂ thin films by nebulizer spray pyrolysis technique. *Applied Surface Center*, 349, 931-939.
- Shahabuddin, M., Sharma, A., Kumar, J., Tomar, M., Umar, A. and Gupta, V., 2014. Metal clusters activated SnO₂ thin film for low level detection of NH₃ gas. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 194, 410-418.
- Shen, G., Chen, P.C., Ryu, K. and Zhou, C., 2009. Devices and chemical sensing applications of metal oxide nanowires. *Journal of Materials Chemistry*, 19(7), 828-839.
- Stamatakis, M., Tsamakis, D., Brilis, N., Fasaki, I., Giannoudakos, A. and Kompitsas, M., 2008. Hydrogen gas sensors based on PLD grown NiO thin film structures. *Physica Status Solidi A-Applications and Material Science*, 205(8), 2064-2068.
- Tomchenko, A.A., Harmer, G.P., Marquis, B.T. and Allen, J.W., 2003. Semiconducting metal oxide sensor array for the selective detection of combustion gases. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 93(1-3), 126-134.
- Tyagi, P., Sharma, A., Tomar, M. and Gupta, V., 2016. Metal oxide catalyst assisted SnO₂ thin film based SO₂ gas sensor. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 224, 282-289.
- Vaishampayan, M.V., Desmukh, R.G., Walke, P. and Mulla, I.S., 2008. Fe-doped SnO₂ nanomaterial: A low temperature hydrogen sulfide gas sensor. *Materials Chemistry and Physics*, 109(2-3), 230-234.

- Wang, C., Yin, L., Zhang, L., Xiang, D. and Gao, R., 2010. Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors. *Sensors*, 10(3), 2088-2106.
- Wang, T., Huang, D., Yang, Z., Xu, S., He, G., Li, X., Hu, N., Yin, G., He, D. and Zhang, L. 2016. A review on Graphene Based Gas/Vapor Sensors with Unique Properties and Potential Applications, *Nano-Micro Letters*, 8, 95-119.
- Wetchakun, K., Samerjai, T., Tamaekong, N., Liewhiran, C., Siriwong, C., Kruefu, V., Wisitsoraat, A., Tuantranont, A. and Phanichphant, S., 2011. Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases. *Sensors And Actuators B*, 160(2), 580-591.
- Williams, D.E., 1999. Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 57(1-3), 1-16.
- Yamazoe, N., 2005. Toward innovations of gas sensor technology. *Sensors And Actuators B*, 108(1-2), 2-14.
- Zhang, C., Boudiba, A., Olivier, M.G., Snyders, R. and Debliquy, M., 2012. Sensing properties of Pt/Pd activated tungsten oxide films grown by simultaneous radio-frequency sputtering to reducing gases. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 175, 53-59.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Furkan CENGİZ
Doğum tarihi:	06 Temmuz 1994
Doğum Yeri:	Yakutiye/Erzurum
Uyruğu:	T.C.
Adres:	Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
E-mail:	fcfurkancengiz@gmail.com
Eğitim	
Lise:	Atatürk Endüstri ve Meslek Lisesi
Lisans:	Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi