



**OKSİT YARIİLETKEN TABANLI
OPTİK GAZ SENSÖRLERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ**

Ömer ÇOBAN

**Doktora Tezi
Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN
Fizik Anabilim Dalı
Katıhal Fiziği Bilim Dalı
2018
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FENBİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**OKSİT YARIİLETKEN TABANLI OPTİK GAZ SENSÖRLERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ**

Ömer ÇOBAN

**FİZİK ANABİLİM DALI
Katıhal Fiziği Bilim Dalı**

**ERZURUM
2018**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

OKSİT YARIİLETKEN TABANLI OPTİK GAZ SENSÖRLERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ

Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN danışmanlığında, Ömer ÇOBAN tarafından hazırlanan bu çalışma 06/08/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı –Katıhal Fiziki Bilim Dalı’nda Doktora Tezi olarak ~~oybirliği/oy çokluğu (.../...)~~ ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

İmza :

Üye : Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK

İmza :

Üye : Prof. Dr. Tevhit KARACALI

İmza :

Üye : Prof. Dr. Rıdvan KARAPINAR

İmza :

Üye : Prof. Dr. Emre GÜR

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 29.08.2018 tarih ve 34./03 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü *V.*

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

ÖZET

Doktora Tezi
**OKSİT YARIİLETKEN TABANLI OPTİK GAZ SENSÖRLERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ**

Ömer ÇOBAN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Kathal Fiziği Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

Bu çalışmada RF Magnetron Sputtering (RF saçtırma) tekniği ile ZnO, NiO ve WO₃ oksit yarıiletkenler cam altlık üzerine üretilmiştir. Üretilen yarıiletkenlerin yapısal ve optik karakterizasyonları XRD, Raman, SEM ve optik soğurma ölçümleri ile tamamlanmıştır. Bu yarıiletkenlerin Hidrojen gazına optik olarak verdiği tepkiyi incelemek için bu tez sürecinde optik gaz sensörü test sistemi hazırlanmış ve programlanmıştır. ZnO, NiO ve WO₃ Oksit yarıiletkenleri yaklaşık olarak 10 nm paladyum ve platin kaplanmıştır. Hem kaplamalı hem de kaplamasız durumda hidrojen gazına bağlı olarak optik soğurma değişimleri incelenmiştir. Bu değişimlerin 450 nm – 850 nm dalga boyları arasında meydana geldiği gözlemlenmiştir. NiO yarı iletkeninde soğurma, bu dalgaboyları arasında azalırken ZnO ve WO₃ yarı iletkeninde soğurma artmıştır. Kaplamasız durumda sadece NiO hidrojen gazına optik olarak bir tepki vermiştir. Paladyum kaplı yarı iletkenlerden Pd/NiO sensörü 300 °C sabit sıcaklıkta 40.000 ppm H₂ gazı için en iyi tepki süresi (70 s) ve yenilenme süresine (206 s) sahipken Pd/WO₃ sensörü en iyi tepkiyi (% 340) vermiştir. Paladyum kaplama sensörlerde tepkinin artmasına neden olurken platin kaplama sensörlerden sadece Pt/WO₃ sensörünün daha düşük sıcaklıklarda (40 °C) hidrojen gazına tepki vermesine neden olmuştur. Pd/NiO sensörünün 300 °C'deki minimum hidrojen algılama seviyesi 200 ppm olurken Pd/ZnO ve Pd/WO₃ sensörü için bu değer sırasıyla 10000 ppm ve 500 ppm olmuştur.

2018, 112 sayfa

Anahtar Kelimeler: Optik Gaz Sensör, Paladyum Kaplama, Yarıiletken, RF Saçtırma

ABSTRACT

Doctorate Thesis

DEVELOPMENT OF OXIDE SEMICONDUCTOR BASED OPTICAL GAS SENSORS

Ömer ÇOBAN

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics
Department of Solid State Physics

Supervisor: Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

In this study, ZnO, NiO and WO₃ oxide semiconductors were fabricated on glass substrate by RF Magnetron Sputtering technique. Structural and optical characterizations of the semiconductors were carried out with XRD, Raman, SEM and optical absorption measurements. To investigate the optical response of these semiconductors to hydrogen gas, an optical gas sensor test system was prepared and programmed during this thesis. ZnO, NiO and WO₃ Oxide semiconductors were coated with approximately 10 nm of palladium and platinum. In both the coated and uncoated cases, optical absorption changes were investigated depending on hydrogen gas. It was observed that these changes occurred between 450 nm – 850 nm wavelengths. The absorption in the NiO semiconductor was reduced between these wave lengths while the absorption increased in the ZnO and WO₃ semiconductors. In the uncoated state, only NiO gave an optical response to hydrogen gas. While the palladium coated NiO (Pd/NiO) sensor had the best response time (70 s) and recovery time (206 s) for 40,000 ppm H₂ gas at 300 °C constant temperature, the Pd/WO₃ sensor gave the best response (340%). Palladium coating caused the response of the sensors to increase, while the platinum coating caused only the Pt / WO₃ sensor to respond to hydrogen gas at lower temperatures (40 °C). The minimum hydrogen sensing level of the Pd/NiO sensor at 300 °C was 200 ppm, while for Pd/ZnO and Pd/WO₃ sensors this value was 10000 ppm and 500 ppm respectively.

2018, 112 pages

Keywords: Optical Gas Sensor, Palladium Coating, Semiconductor, RF Sputtering

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduğum bu alışma Atatürk Üniversitesi Fen Fakóltesi Fizik Bölümü'nde hazırlanmıştır. alışmalarım süresince her türlü desteğini benden esirgemeyen kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Görüş, öneri ve bilgilerini esirgemedikleri ve her konuda yardımcı oldukları için Sayın Prof. Dr. Emre GÜR'e, Sayın Prof. Dr. Tevhit KARACALI'ya ve Sayın Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca bana göstermiş oldukları destek ve teşviklerinden dolayı çok değerli aileme ve eşime teşekkür ederim.

Ömer ÇOBAN

Ağustos, 2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	9
2.1. Metal Oksit Tabanlı Gaz Sensörü Aygıtları	9
2.2. ZnO, NiO ve WO ₃ Gaz Sensörleri	11
2.2.1. ZnO yarıiletkeni	11
2.2.2. NiO yarıiletkeni	13
2.2.3. WO ₃ yarıiletkeni.....	15
2.3.1. Gaz algılamada kullanılan kondüktometrik teknikler	16
2.3.2. Direnç varyasyonları	21
2.3.3. Kapasite varyasyonları	23
2.3.4. Elektrokimyasal teknikler.....	23
2.4. Gaz Algılamada Kullanılan Optik Teknikler	25
2.4.1. Optik dalga kılavuzu sensörlerinin sınıflandırılması.....	26
2.4.1.a. Fonksiyonel olmayan fiber sensörler.....	27
2.4.1.b. Fonksiyonel fiber sensörler	28
2.4.2. Gaz algılama için dalga kılavuzu	28
2.4.3. Optik sensörler için gaz duyarlı materyaller ve sensör yapısı.....	31
2.4.3.a. Gaz duyarlı materyaller	31
2.4.3.c. Genliği azalan dalga tipi optik gaz sensörleri.....	36
2.4.4. Işık girişimi veya indis değişikliği ile gaz algılama	38
2.4.5. Gaz moleküllerinin uzaktan algılaması	41
2.4.6. Dağılmayan kızılötesi analizör	46

2.5. Sensör Özellikleri	49
2.5.1. Gaz sensörlerde duyarlılık.....	49
2.5.2. Konsantrasyon-bağımlı duyarlılık.....	50
2.5.3. Sıcaklık bağımlı duyarlılık	50
2.5.4. Tepki ve yenilenme süreleri	53
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	55
3.1. Sputtering (Saçırma) Tekniğı.....	55
3.1.1. Numunelerin büyütme parametreleri ve Paladyum kaplama	58
3.2. Numunelerin Karakterizasyonunda Kullanılan	
Deneysel Teknikler ve Metotlar.....	58
3.2.1. X-ışını kırınımı	58
3.2.2. Optik soğurma	62
3.2.3. Raman spektroskopisi.....	65
3.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçüm sistemi	67
3.3. Optik Gaz Sensör Sistemi Bileşenleri ve Çalışması.....	68
3.4. Cam Temizleme Yöntemi	76
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	77
4.1. Sensörlerin X Işını Kırınımı (XRD) Sonuçları.....	77
4.2. Soğurma Ölçümleri	79
4.3. Raman Ölçümleri	81
4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri	83
4.5. Gaz Sensör Ölçümleri	84
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	96
KAYNAKÇA.....	108
ÖZGEÇMİŞ	113

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

a,b,c	Örgü Parametreleri
c	Kusur Konsantrasyonu
C	Sığa
d	Ardışık Atom Yüzeyleri Arasındaki Mesafe
D	Difüzyon Katsayısı
EF	Fermi Seviyesi
E _g	Yasak Bant Aralığı
F	Faraday Sabiti
f(E)	Fermi Dirac Dağılım Fonksiyonu
h	Planck Sabiti
I	Akım
k	Dalga Sayısı
k _B	Boltzmann Sabiti
l	Plakalar Arası Mesafe
m*	Etkin Kütle
m _e *	Elektronun Etkin Kütlesi
m _h *	Holün Etkin Kütlesi
n	Serbest Taşıyıcı Konsantrasyonu
N _a	Akseptör Konsantrasyonu
N _d	Donor Konsantrasyonu
N _i	Yarıiletkenin Yüzeyinde Yüklü Bölgedeki İyon Yoğunluğudur
N _s	Yüzey Yüğü
N _{sites}	Kristaldeki Örgü Sayısı
N _{Zn}	Çinko Atomu Örgüsüne Yerleşmiş Azot Atomu
O _i	Arayer Oksijen Atomu
p	Gazın Kısmi Basıncıdır.
Q	Toplam Yüğü
r _H	Saçılma Faktörü
R _H	Hall Sabiti

T	Sıcaklık
V	Gerilim
V _O	Oksijen Boşluğu
V _{Zn}	Çinko Boşluğu
Z _{ni}	Arayer Çinko Atomu
β	Volkenstein İzoterm Katsayısı
ϵ	Nisbi Dielektrik Sabiti
θ	Gelme Açısı
λ	Işının Dalgaboyu
μ	Taşıyıcı Mobilitesi
ρ	Özdirenc
τ	Zaman Sabiti
Φ	Elektriksel Potansiyel
ω	Açısal Frekans
k.b.	Keyfi Birim

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. ZnO için muhtemel kristal yapıları.....	13
Şekil 2.2. a) İletkenlik ve valans bandını gösteren temel enerji bant diyagramı b) Sensör yüzeyine adsorblanan oksijen türlerinden dolayı meydana gelen bant bükülmesi.	17
Şekil 2.3. Yüzey, yığın, sınır veya metal kontak ve GB'lerden gelen katkıları ihtiva eden yüzey ve bulk reaksiyonları, sensör materyalinin DC ya da AC iletkenliğinde yol açtığı değişikliklerin Karakteristik yük taşıyıcı transferi ve dinlenme proseslerine karşılık gelen, her biri farklı R-C eşdeğerleri (Schierbaum et al. 1995).....	19
Şekil 2.4. Tipik metal oksit tabanlı kimyasal sensörlerin gaz türlerine maruz kalma durumunda Akım-Gerilim (I-V) ve Kapasitans-voltaj (C-V) eğrileri.....	20
Şekil 2.5. Zirkonyum yüzeyleri üzerinde biriktirilen altın ve platin elektrotları kullanılarak imal edilen bir karma potansiyel sensörünün şeması.	25
Şekil 2.6. Fiber Optik Sensörler. P: prob radyasyon, D: algılanan radyasyon, R: reaktif faz	27
Şekil 2.7. a) kuvars b) cam ve c) plastik optik fiber demetleri için dalga boyu geçirgenlik bağıllığı (Minami 1986).....	29
Şekil 2.8. Düzlemsel dereceli-indis cam dalga klavuzu fabrikasyon şeması (Okuda <i>et al.</i> 1984).....	30
Şekil 2.9. Bir boya film ile kaplanmış optik dalga kılavuzu NH ₃ algılama sisteminin şematığı.....	33
Şekil 2.10. Co[T(5-ST)P] katkılı filmin 200 °C'de \bullet NO, \bullet CO, \blacksquare CO ₂ , Δ O ₂ , ∇ H ₂ , N ₂ , CH ₄ , veya C ₃ H ₆ gaz basıncına bağlı absorpsiyonu.....	34
Şekil 2.11. Fiber ışık kaynağına bağlanmış fiber gaz sensörlerin şematik gösterimi	35
Şekil 2.12. n ₁ indisli tabakadan ibaret olan simetrik düzlemsel optik dalga kılavuzu n ₂ indisli malzeme arasına sıkıştırılır (< n ₁).....	37
Şekil 2.13. Dalga kılavuzu tip hidrojen sensörünün şematik diyagramı.....	38
Şekil 2.14. Girişim gaz dedektörünün temel yapısı	39

Şekil 2.15. a) fark interferometrenin şeması ve b) dalga kılavuzunun detaylı bir kesit görünüşü	40
Şekil 2.16. Bir Mach-Zehnder interferometresinin şeması, fiber kaplamalarda kimyasal yolla oluşan deformasyonları ölçmek için kullanılır	41
Şekil 2.17. a). Fotodedektörler ve lazer diyot veya ışık yayan diyot ve kapsadığı dalgaboyu bölgeleri ve b). Yakın kızılötesi bölgede çeşitli gazlar için absorpsiyon dalgaboyu.	42
Şekil 2.18. Çeşitli molekül türlerinin diferansiyel absorpsiyon ölçümleri için düşük kayıplı fiber optik uzaktan algılama sisteminin blok diyagramı	43
Şekil 2.19. a), Na ve OH konsantrasyonlarını ölçmek için deneylerde kullanılan bir fiber optik prob P ₁ diyagramı b). OH ölçümler için kullanılan Puls floresan fiber optik prob P ₂	44
Şekil 2.20. CO ₂ , CO ve H ₂ O'nun kızıl ötesi absorpsiyon spektrumu.....	45
Şekil 2.21. IR in-situ analizi için prob yapısı	46
Şekil 2.22. a) NDIR CO ₂ seçici dedektör. b) puls gaz kaynağına bağlı NDIR CO ₂ seçici dedektör	47
Şekil 2.23. a). Modülasyon tipi sensörün yapısı ve b). IR gaz algılama sisteminin yapısı	48
Şekil 2.24. Sensör çalışma sıcaklığının bir fonksiyonu olarak kuru hava içerisinde 100 ppm metan gazı için SnO ₂ sensörünün tepkisini tasvir eden bir duyarlılık grafiği.....	51
Şekil 2.25. Sensör çalışma sıcaklığının bir fonksiyonu olarak, 2 ppm NO ₂ 'ye In ₂ O ₃ sensörünün cevabı pozitif değerden negatif değere sıcaklık değişiklikleri ile sensör duyarlılığı	52
Şekil 3.1. RF magnetron saçtırma (sputter) sisteminin şematik görünümü.....	57
Şekil 3.2. Bragg yansımalarının gösterimi	61
Şekil 3.3. Dedektör olarak fotodiyot kullanılan soğurma sistemi.....	63
Şekil 3.4. CCD tip dedektör kullanılan soğurma ölçüm sistemi.....	63
Şekil 3.5. Numune üzerine gelen ve geçen ışık şiddetleri	64
Şekil 3.6. Raman spektroskopisi, stokes ve antistokes hatlarını gösteren şema	66
Şekil 3.7. SEM ölçüm sisteminin şematik gösterimi	67
Şekil 3.8. Gaz sensör test odacığı	69

Şekil 3.9. Gaz sensör test odacığı üst ve alt görünümü	69
Şekil 3.10. Gaz akış kontrol ünitesi	70
Şekil 3.11. OceanOptics LS1 marka tungsten ışık kaynağı.....	71
Şekil 3.12. Spectral Pruduct sm 242 spektrometre	71
Şekil 3.13. Gaz sensör test sistemi.....	72
Şekil 3.14. Gaz sensör sisteminin optik ölçüm blok diyagramı.....	73
Şekil 3.15. Gaz sensör test sisteminin kontrolü için yazılan bilgisayar programı	73
Şekil 3.16. Gaz sensör test sisteminin kontrolü için yazılan bilgisayar programı	74
Şekil 3.17. Gaz sensör ölçümü esnasında yarıiletkenden toplanan soğurma verisi.....	75
Şekil 4.1. RF sputter ile cam üzerine biriktirilmiş ZnO yarıiletkeninin XRD grafiği	77
Şekil 4.2. RF sputter ile cam üzerine biriktirilmiş NiO yarıiletkeninin XRD grafiği.....	78
Şekil 4.3. RF sputter ile cam üzerine biriktirilmiş WO ₃ yarıiletkeninin XRD grafiği ...	78
Şekil 4.4. RF sputter ile üretilen ZnO yarıiletkeninin Soğurma katsayısı (α^2) - Enerji grafiği.....	79
Şekil 4.5. RF sputter ile üretilen NiO yarıiletkeninin Soğurma katsayısı (α^2) - Enerji grafiği.....	80
Şekil 4.6. RF sputter ile üretilen WO ₃ yarıiletkeninin Soğurma katsayısı (α^2) - Enerji grafiği.....	80
Şekil 4.7. RF sputter ile üretilen ZnO Yarı iletkeninin Raman kayması grafiği	81
Şekil 4.8. RF sputter ile üretilen NiO Yarı iletkeninin Raman kayması grafiği.....	82
Şekil 4.9. RF sputter ile üretilen WO ₃ Yarı iletkeninin Raman kayması grafiği.....	82
Şekil 4.10. RF sputter ile üretilen ZnO yarı iletkeninin SEM görüntüsü	83
Şekil 4.11. RF sputter ile üretilen NiO yarı iletkeninin SEM görüntüsü.....	83
Şekil 4.12. RF sputter ile üretilen WO ₃ yarı iletkeninin SEM görüntüsü.....	84
Şekil 4.13. RF sputter ile üretilen ZnO yarı iletkeninin 250 °C sabit sıcaklıkta H ₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi	85
Şekil 4.14. Paladyum kaplanan ZnO (Pd/ZnO) yarı iletkeninin 200 °C sabit sıcaklıkta H ₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi	85

Şekil 4.15. Paladyum kaplanan ZnO (Pd/ZnO) yarı iletkeninin 250 °C sabit sıcaklıkta H ₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi	86
Şekil 4.16. Paladyum kaplanan ZnO (Pd/ZnO) yarı iletkeninin 300 °C sabit sıcaklıkta H ₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi.	86
Şekil 4.17. Platin kaplanan ZnO (Pt/ZnO) yarı iletkeninin 300 °C sabit sıcaklıkta H ₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi	87
Şekil 4.18. RF sputter ile üretilen NiO yarı iletkeninin 200 °C sabit sıcaklıkta H ₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi	87
Şekil 4.19. RF sputter ile üretilen NiO yarı iletkeninin 250 °C sabit sıcaklıkta H ₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi	88
Şekil 4.20. RF sputter ile üretilen NiO yarı iletkeninin 300 °C sabit sıcaklıkta H ₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi	88
Şekil 4.21. Paladyum kaplanan NiO (Pd/NiO) yarı iletkeninin 200 °C sabit sıcaklıkta H ₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi	89
Şekil 4.22. Paladyum kaplanan NiO (Pd/NiO) yarı iletkeninin 250 °C sabit sıcaklıkta H ₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi	89
Şekil 4.23. Paladyum kaplanan NiO (Pd/NiO) yarı iletkeninin 300 °C sabit sıcaklıkta H ₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi	90
Şekil 4.24. Platin kaplanan NiO (Pt/NiO) yarı iletkeninin 200 °C sabit sıcaklıkta H ₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi	90

Şekil 4.25. Platin kaplanan NiO (Pt/NiO) yarı iletkeninin 250 °C sabit sıcaklıkta H ₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi	91
Şekil 4.26. Platin kaplanan NiO (Pt/NiO) yarı iletkeninin 300 °C sabit sıcaklıkta H ₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi	91
Şekil 4.27. RF sputter ile üretilen WO ₃ yarı iletkeninin 300 °C sabit sıcaklıkta H ₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi	92
Şekil 4.28. Paladyum kaplanan WO ₃ (Pd/ WO ₃)yarı iletkeninin 200 °C sabit sıcaklıkta H ₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi.	92
Şekil 4.29. Paladyum kaplanan WO ₃ (Pd/ WO ₃)yarı iletkeninin 250 °C sabit sıcaklıkta H ₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi	93
Şekil 4.30. Paladyum kaplanan WO ₃ (Pd/ WO ₃)yarı iletkeninin 300 °C sabit sıcaklıkta H ₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi	93
Şekil 4.31. Platin kaplanan WO ₃ (Pt/ WO ₃)yarı iletkeninin 40 °C sabit sıcaklıkta H ₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi	94
Şekil 4.32. Platin kaplanan WO ₃ (Pt/ WO ₃)yarı iletkeninin 75 °C sabit sıcaklıkta H ₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi	94
Şekil 4.33. Platin kaplanan WO ₃ (Pt/ WO ₃)yarı iletkeninin 125 °C sabit sıcaklıkta H ₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi	95
Şekil 5.1. Gaz sensör ölçümü esnasında yarıiletkeninden toplanan soğurma verisi.....	97
Şekil 5.2. Pd/ZnO yarı iletkeninin 200, 250 ve 300 °C sabit sıcaklıklarda ve farklı ppm seviyelerindeki hidrojen gazına verdiği tepki (%).	99
Şekil 5.3. NiO yarıiletkeninin 200, 250 ve 300 °C sabit sıcaklıklarda ve farklı ppm seviyelerindeki hidrojen gazına verdiği tepki (%).	100

Şekil 5.4. Pd/NiO yarıiletkeninin 200, 250 ve 300 °C sabit sıcaklıklarda ve farklı ppm seviyelerindeki hidrojen gazına verdiği tepki (%).....	101
Şekil 5.5. Pt/NiO yarıiletkeninin 200, 250 ve 300 °C sabit sıcaklıklarda ve farklı ppm seviyelerindeki hidrojen gazına verdiği tepki (%).....	102
Şekil 5.6. Kaplamasız NiO ve Pt/NiO numunelerinin hidrojen gazına verdiği tepkiler	102
Şekil 5.7. Pd/WO ₃ yarıiletkeninin 200, 250 ve 300 °C sabit sıcaklıklarda ve farklı ppm seviyelerindeki hidrojen gazına verdiği tepki (%).....	103
Şekil 5.8. Pt/WO ₃ yarıiletkeninin 40, 75 ve 125 °C sabit sıcaklıklarda ve farklı ppm seviyelerindeki hidrojen gazına verdiği tepki (%).....	104
Şekil 5.9. Pd/NiO sensörünün 40000 ppm H ₂ 'ye 300 °C'de verdiği kümülatif soğurma değişimi grafiğinde tepki ve yenilenme süreleri gösterimi	105
Şekil 5.10. Pd/WO ₃ sensörünün 40000 ppm H ₂ 'ye 300 °C'de verdiği kümülatif soğurma değişimi grafiğinde tepki ve yenilenme süreleri gösterimi	106
Şekil 5.11. Sensörlerin en iyi sonuç verdikleri sabit sıcaklıkta 40.000 ppm hidrojen gazı için tepki süreleri	106
Şekil 5.12. Sensörlerin en iyi sonuç verdikleri sabit sıcaklıkta 40.000 ppm hidrojen gazı için yenilenme süreleri.....	107

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Bazı seçici VOC buharı ve kirletici gazlar için çevresel güvenlik standartları	2
Çizelge 2.1. İnfrared bölgede kullanılan fiber optik materyaller.....	29
Çizelge 2.2. Optik dalga kılavuzu sensörlerinde kullanılan gaz duyarlı materyaller	31
Çizelge 3.1. ZnO, NiO ve WO ₃ numunelerinin büyüme parametreleri.....	58



1. GİRİŞ

Bir kimyasal gaz sensörü dielektrik, elektriksel ya da kütle gibi bir veya daha fazla fiziksel özelliğini değiştiren, bir bakıma ölçümü mümkün kılan bir gaz molekülüne (veya gaz türüne) maruz kalan bir aygıt olarak tanımlanabilir. Bu değişimler ölçüm sensörünün maruz kaldığı gazın miktarının bir ölçüsü olan test gazı konsantrasyonuyla orantılı büyüklükte bir elektriksel sinyalin ortaya çıkmasına neden olur. Bazı durumlarda bu değişimler birkaç dakika veya daha fazla süre alan bir tepki olabilir. Aygıt, gaz uzaklaştırıldıktan sonra tersinir bir özellik göstermelidir. Bu tersinirlik (eski haline geri dönme) materyalin doğasına ve ilgili gaza bağlı olarak birkaç dakikadan saatlere kadar uzayabilir. Ancak bazı durumlarda bu tersinirlik meydana gelmeyebilir. İlk bahsedilen durum gaz sensör uygulamaları için idealdir. Hâlihazırda gaz algılama için birçok teknik kullanılmakta olup, her teknik belli bir avantaj ve dezavantaja da sahiptir. Materyalin doğasına bağlı olarak, her sensörün bir gaz grubu için sensitif (duyarlı) olduğu bilinmektedir. Ayrıca benzer olarak her bir gaz farklı materyaller tarafından da algılanabilir.

Gaz sensörler birçok alanda büyük etkiye sahiptir. Çevresel izleme, inceleme, yerel emniyet, asayiş, sağlık, otomotiv uygulamaları, uçaklardaki hava şartları ve uzay aracı uygulamaları bunlara örnek verilebilir. Hava kirliliği 1970'lerden beri Avrupa'nın politik endişelerinden biri olmuştur. 1996'da Avrupa Konseyi Avrupa Birliği üye devletleri ortak yöntem ve kriterlerine göre ortam hava kalitesini değerlendirme ve yönetimi üzerine bir yönerge benimsedi (Yönerge 96/62/EC 27 Eylül 1996). Kirlenici gaz düzeyinin belirlenmesi, gözlem altında tutulması ve ortam havasındaki konsantrasyonlarının ölçülmesi için bir dizi yönerge verildi (Baraton and Merhari 2004). Çizelge 1.1 bazı seçici uçucu organik bileşik buharları (VOC) ve kirlenici gazlar için çevresel güvenlik standartlarının bir özeti olarak verilebilir. İş Sağlığı ve Güvenliği Ulusal Enstitüsü (NIOSH) ve İş Sağlığı ve Güvenliği İdaresi (OSHA) belirlediği kriterler de Benzen (C_2H_6), Etanol (C_2H_5OH), Metan (CH_4), Metanol (C_3H_7OH) buharları için özet olarak gösterilebilir dikkate alınabilir.

Çizelge 1.1. Bazı seçici VOC buharı ve kirletici gazlar için çevresel güvenlik standartları

Gaz/Buhar	NIOSH	OSHA	IDLH	Özellikler
Benzen (C ₆ H ₆)	0.1 ppm (REL) 0.2 1 ppm (STEL)	1 ppm 5 ppm (STEL)	500 ppm	Renksiz sıvı, Kolayca buharlaşır, yağ çözer
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	1.000 ppm (REL)	1,000 ppm	3.300 ppm	Şaraptaki alkol
Metan (CH ₄)	90.000 ppm (%9)	90,000 ppm (%9)		Madenlerde patlama yapan doğal gaz bileşeni
Metanol (CH ₃ OH)	200 ppm (REL) 250 ppm (STEL)	200 ppm	6.000 ppm	Önemli bir organik çözücü
Propanol (C ₃ H ₇ OH)	200 ppm (REL) 250 ppm (STEL)	200 ppm	800 ppm	Berrak, renksiz sıvı, alkol
Amonyak (NH ₃)	25 ppm (REL) 35 ppm (STEL)	50 ppm (PEL)	300 ppm	Keskin bir kokusu olan renksiz bir gaz
Karbon dioksit (CO ₂)	5.000 ppm (REL) %3 (STEL)	5,000 ppm (PEL)	30.000 ppm (%3)	Yanıcı olmayan, renksiz, kokusuz, hafif asidik gaz
Karbon monoksit (CO)	35 ppm (REL) 200 ppm	50 ppm (PEL)	1.200 ppm	Zehirli, yanıcı, renksiz ve kokusuz bir gaz
Hidrojen sulfide (H ₂ S)	10 ppm for 10 min	20 ppm (ceiling) 50 ppm (10 min)	100 ppm	Renksiz, son derece yanıcı, rahatsız edici koku (çürük yumurta)
Nitrojen bileşikleri (NO, NO ₂ , NO _x)	25 ppm (REL)	25 ppm (PEL)	100 ppm	NO, N ₂ O ₃ , NO ₂ (N ₂ O ₄) son derece zehirli gazlar
Sülfür dioksit (SO ₂)	2 ppm (REL) 5 ppm (STEL)	5 ppm (STEL)	100 ppm	Son derece rahatsız edici, yanmayan, renksiz gaz

VOC: Uçucu organik bileşikler, NIOSH: İş Sağlığı ve Güvenliği Ulusal Enstitüsü, OSHA: İş Sağlığı ve Güvenliği Yönetimi, IDLH: Yaşam ve sağlık için oldukça tehlikeli, REL: Önerilen maruz kalma sınırı, STEL: Kısa vadeli maruz kalma sınırı, PEL: İzin verilebilir maruz kalma limitleri.

Benzer şekilde Amonyak (NH₃), Karbondioksit (CO₂), Karbon monoksit (CO), Hidrojen Sülfür (H₂S), Nitrojen bileşikleri (NO, NO₂, NO_x) ve Sülfür dioksit (SO₂) gibi çevreyi kirleten gazlara maruz kalma limitleri üzerine de tartışılmıştır. Avrupa Birliğinin hava kalitesi üzerindeki şu anki politikası hava kalitesini geliştirmek ve izlemek için uygun aletler yapmayı ve geliştirmeyi amaçlamaktadır. Ayrıca Avrupa mevzuatı, önemli hava kirliliği olayları durumunda halkın bilgisi dahilinde tam kısıtlamalar getirir. Bunun yanı

sıra her vatandaş yerel ve ulusal otoriteden havanın kalitesini arttırmak için tedbir alınmasını isteme hakkına sahiptir. Sonuç olarak Avrupa Birliğine üye olan her ülkeye günlük olarak hava kalitesi hakkında vatandaşlarını bilgilendirmesi ve merkez şehirlerde hava kalitesini takip eden bir istasyon ağı kurması şart koşulmuştur.

Son yıllardaki araştırmalar toksik (zehirli) gaz tespitinden, canlı ortamdaki kirliliği izlemeye kadar uzanan uygulama alanları için, minyatür (küçük boyutlu) gaz sensörü aygıtlarının gelişimine doğru yönlendirilmektedir (Eranna *et al.* 2004). Daha yüksek duyarlılığa ve daha iyi seçiciliğe sahip olan gaz sensörlerine olan talebin artmasıyla, bir algılama elemanı olarak bu aletlerdeki yüzey ve bulk özelliklerinin kullanılmasını gerektiren, daha uygun materyaller bulmak için bilim camiasında yoğun çabalar sarf edilmektedir. Havayı kirleten gaz türlerinin düşük bir maliyette algılanması ve miktarının belirlenmesi önemlidir. Çevresel kaygılar, sağlık ve güvenlik yasaları sensörlerin kullanımının artmasını gerektirmektedir. Her nerede sensör teknolojisi kullanıldıysa orada enerjinin verimliliğinde ve tüketiciye sunumunda, üretim kalitesinde, emisyonun azaltılmasının geliştirilmesinde ve yaşam kalitesinin artmasında büyük ölçüde yararlı olduğu görülmektedir.

Dikkatleri üzerine çeken çok sayıda çevreyi kirleten tür vardır. Bu gaz türleri arasındaki en önemli türler Nitrojen Oksitler (NO,NO₂,NO_x), Karbon Oksitler (CO,CO₂), Hidrojen Sülfid (H₂S), Sülfür Dioksit (SO₂), Ozon (O₃), Amonyak (NH₃), Metan, Propan, LPG, Aseton, Benzen, Tolüen gibi birçok uçucu organik bileşikler (VOC)dir. Ayrıca, çok uçucu ve son derece patlayıcı bir özelliğe sahip olan hidrojen gazı, kapalı mekânlar için hacimsel olarak havada %4.65 oranından fazla olduğunda patlamalara neden olmaktadır (Chen *et al.* 2002). Küçük atomik yapısı nedeniyle, hidrojen gazı molekülleri metallerin içine nüfuz ederek materyallerin dayanıklılık, sertlik ve kırılabilirlik gibi özelliklerini etkileyip malzemeyi içten zayıflatır ve aşınmasına neden olurlar (Trinchi *et al.* 2004). Otomotiv sanayinde daha az emisyon seviyesine sahip ve daha verimli yakıtta olan talep, egzoz sistemindeki etkili sensör ihtiyacını ön plana çıkarmaktadır (Manorama *et al.* 2003).

Canlı hayatını tehdit eden mal ve can kaybına neden olan bazı gazlar için durum şöyledir. H₂S çeşitli kimyasal alanlar ve araştırma laboratuvarları tarafından büyük oranda kullanılan yanıcı olmayan zehirli gazlardan biridir. Çift sıcaklık değişim reaksiyonu ile ağır su üretiminde ve ayrıca kimyasal buhar biriktirme (CVD) reaktörlerinde bir proses gazı olarak kullanılır. H₂S gazı sülfatın bakteriel indirgenmesi ile toprakta oluşturulur ve yeryüzünde ve su altında kalan zeminlerde doğal olarak ortaya çıkar. İnsan burnunun H₂S algılama eşiği 0.02 ppm kadar düşüktür. H₂S ile bilincini kaybeden insan 50-100 ppm arasındaki tehlikeli eşik değerine ulaşmadan önce onun karakteristik kokusunu fark edemez. H₂S'e maruz kalma limiti 10 ppm'dir (8 saatlik bir süre için). Havadaki tercih edilen ppm seviyelerine ve mevcut bulunan ppm seviyelerine bakıldığında, H₂S gazını belirlemek bir ihtiyaç haline gelir.

Metan ve CO sızıntıları herhangi bir kömür madeni çalışmasında tehlike arz eder. Maden kazıldığında geçitler patlama potansiyeline sahip gazla dolmasın diye boş geçitleri bloke etmek şarttır. Yeterli miktar oksijen içeri girdiğinde patlama kaçınılmaz olur. Madendeki metanın yüksek konsantrasyonu demek, madenciler bu gaza maruz kaldığında onlar için bir tehdit oluşturması demektir. Bu gazlar methemoglobini oluşturup kanı oksijensiz bırakır. Beyini felç eder ve kardiyovasküler sistemi (dolaşım sistemini) tahrip eder. Methemoglobini oluşturmak için hemoglobinle bağ kurup insan vücudunu muhtaç olduğu oksijenden mahrum bırakır. Bu gazların takibatı, izlenmesi, maden ve madencilerin güvenliği için çok önemlidir.

Tetraklorometan (CCl₄), Klorobenzen (C₆H₅Cl), Dioksin(C₄H₄O₂) gibi Klorin içeren bileşiklerden kaynaklanan hava kirliliği ile bağlantılı olarak otomobil egzozundaki klorin gazını izleme ya da algılama üzerine çalışmalar devam etmektedir. Bu yüzden dioksin kirlenmesini önlemek için sensörler, egzoz gazındaki ppm seviyesindeki çok seyreltik Cl₂ gazını bulmalıdır. Cl₂ gazının algılanması için oksit yarıiletken tabanlı İletkenlik tipi sensörler, katı elektrolit tabanlı potansiyometrik sensörler, boya tabanlı Optokimyasal sensörler rapor edilmiştir. Buna rağmen *o*-tolidine (izomerik organik bileşiklerin bir grubu) kullanılan optokimyasal sensörler hariç diğer sensörler sadece alt ppm seviyelerindeki Cl₂ gazını algılayabildiği rapor edilmiştir (Tamaki *et al.* 2002). Bu yüzden

yüksek duyarlılıktaki Cl_2 gaz sensörüne, egzoz gazı izlemede artan bir talep vardır. Aynı şekilde alkolün algılanması için de uygun bir metodun geliştirilmesi biyoteknoloji ve kimyasal endüstride büyük bir taleptir. Egzoz gazlarının izlenmesi veya hava durumu sistemleri kadar tarımsal alan ve biyoteknolojik proseslerde de karbondioksit sensörlerine artan bir ilgi vardır.

Formaldehit (HCHO) bina inşa etme materyalleri ve çok sayıda diğer ev aletlerini üretmek için endüstriler tarafından yaygın olarak kullanılır. Ayrıca yanma ve diğer belli doğal süreçlerin bir yan ürünüdür. Bunun bir sonucu olarak formaldehit, hem kapalı alanlarda hem de açık alanlarda önemli konsantrasyonlarda bulunabilir. Oda sıcaklığında keskin ve rahatsız edici bir kokusu vardır ve renksizdir. Yüksek oranda reaktiftir. Hızlıca polimerizasyona uğrar. Yüksek oranda yanıcıdır ve havadaki patlayıcı karışımlarını şekillendirir. HCHO tahta maddeleri birbirine bağlayan yapışkan kısım ile kapalı alandaki havaya yayılır. Avrupa Birliği Tüketici Güvenlik Komisyonuna göre 0.1ppm seviyesi mide bulantısına, öksürmeye, nefes darlığına, deri döküntülerine ve alerjik tepkimelere ve gözlerde, burunda, boğazda yanma duygusuna neden olabilir. Araştırmalar HCHO yayılımının uzun periyotta insanlarda kansere neden olabileceğini göstermiştir.

Nano teknoloji tabanlı solunum sensörü kişinin nefes alış verişini analiz ederek tip 1 diyabet hastası olup olmadığını söyleyebilir. Bu, diyabet hastası yeterli insülin almadığında ortaya çıkan potansiyel olarak ciddi bir komplikasyon olan diyabetik ketoasidozun incelenmesine dayanır. Eğer diyabet hastasında ketoasidoz durumu gerçekleşirse kanda tehlikeli bir aseton oluşumu gerçekleşir ve diyabet hastası nefes yoluyla büyük oranda aseton dışarı atar. Aseton seviyesini test ederek kişinin durumunu tahmin etmek kolaylaşır.

Fizik, kimya ve sensör teknolojisi, gaz duyarlı materyallerin hem bulk hem yüzey özelliklerinin daha iyi anlaşılmasını sağlar. Bir gaz sensörü üretimi için pahalı soy metaller ya da maddeler kullanmaksızın, test gazı için yüksek duyarlılığa ve seçiciliğe sahip olması, ayrıca küçük tepki ve eski haline dönme zamanlarına sahip olması, kullanımı boyunca çevresel etkilerden dolayı bozulmaması, oda sıcaklığında

çalışabilmesi ve düşük oranda güç tüketmesi en önemli beklentilerdir. Sensör materyallerinin hazırlanma metodu sensörün elektriksel özelliklerini ortaya çıkarmada önemli rol oynar. Birçok sensörde algılama materyalinin yüzeyi, algılanacak gazı ya tamamen ya da kısmen oksitler. Bu yüzey tepkimeleri ve onların yüzey özellikleri algılayıcı materyalleri duyarlı olduğu özel gazı teşhis etmede önemli bir rol oynar. Buna rağmen günümüzde özel bir gaza ait olan tek bir gaz sensörü yoktur.

Şu an algılama için birçok analitik teknik kullanılmaktadır. Bu analitik teknikler gaz türlerinin infrared spektral özelliklerini kullanan Furier dönüşüm kızıl ötesi spektrometresi (Fourier Transform İnfrared (FTIR) Spectroscopy), türleri ayırmak için analitik kolonları kullanan gaz kromatografisini ve uygulanan manyetik alanda kütle ve yüke bağlı olarak karakteristik sapma değişkenliği boyunca molekülleri teşhis eden kütle spektrometrelerini (Mass spectrometer (MS)) içerir. Spektroskopik teknik adsorplanan yüzey türlerinin doğasını soruşturmak için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Günümüzde gaz sensörü üzerine yapılan araştırma ve çalışmalar, ağıta yüksek oranda duyarlılık, seçicilik ve uzun periyotta çalışma özelliği kazandırmak için yeni materyaller elde etmeyi amaçlamaktadır. Çevresel araştırmalar için şarj edilebilen aletlere ve hava kalitesini değerlendirmek için taşınabilen ünitelere de ayrıca bir talep vardır.

İnce ya da kalın film tabanlı gaz sensörler pellet form üzerinde daha umut verici dedektörler olarak görülmektedir. Çünkü daha düşük maliyetli, pürüzlü ve kullanımı için daha küçük güce ihtiyaç vardır. Gaz sensörler için kullanılan yarı iletken oksitler aktif olmasına rağmen algılama uygulamaları için algılama elemanı seçiciliğini ve duyarlılığını geliştirmek için az bir miktarda katalitik metal ya da metal oksit ilave edilir. Yapılan uygulamalarda, şimdiye kadar bir geçiş metaline ya da bu metal oksitleri destekleyen bir soy metale sahip oksidasyon katalizörleri algılama için kullanılmıştır. Bu ince film şekli teknolojik nedenlerden dolayı desteklenir, çünkü bir dizi şekilde kolay bir şekilde birleşebilen küçük boyutta aletler hazırlamak mümkündür. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) , CVD gibi farklı biriktirme metotları, sol-gel teknikleri bu ince filmin hazırlanması için kullanılır. Sputtering (saçtırma) çok fazla materyalle çalışmasından ve substrat platforma daha iyi yapışmasından dolayı birçok uygulamada buharlaştırma

üzerinde tercih edilen bir tekniktir. Biriktirilmesi gereken hedef materyal momentum transferi ile nötr atomlar olarak saçılır ve çıkarılan yüzey atomları reaktör odacığına yerleştirilen altlık üzerine yığılır. Termal vakum buharlaştırma şu an laboratuvar aletlerinden biri olarak kullanılmasına karşın sputter tekniği genellikle hem laboratuvar hem de üretim alanında (uygulamalarında) kullanılır. Buna rağmen termal buharlaştırma tekniği metal oksit için pek tavsiye edilmemektedir.

Metal oksit için rapor edilen diğer PVD teknikleri; katodik vakum ark biriktirme, buhar faz yoğunlaştırma, kontrollü katı-buhar prosesi, oksijen ortamında doğrudan ısıtma, moleküler ışın biriktirme, metalin süblimleşmesi ve ultrasonik sprey pyrolysis'dir. benzer şekilde kimyasal süreçte farklı yaklaşımlarda mümkündür. Bunlar aerosol tekniği, kimyasal ortamda anodizasyon, atmosferik basınç CVD (atmospheric pressure CVD) (APCVD) tekniğini, kimyasal gaz fazı tepkimesi, kimyasal sentez, kontrollü hidroliz, farklı sulu teknikler, elektrokimyasal süreç, Sıcak-tel (hot-wire) CVD (HWCVD) tekniği, hidrotermal çözelti işlem metodu, düşük basınç CVD (atmospheric pressure CVD) (LPCVD) tekniği, plazma zenginleştirmeli CVD (plasma enhanced CVD) (PECVD) tekniği, sprey çökelti tekniği, kalıp yönlendirmeli hidrotermal işlem ve ıslak kimyasal süreçtir.

Farklı türde nanomateriyal büyütme tekniği ve bilimi, (tüm dünya üzerinde farklı akademik ve araştırma enstitüleri tarafından özel uygulamalar için daha iyi ve çok yönlü materyaller ve nano materyaller yapmayı amaçlayan araştırmalarla) günümüzün ilgi odağı olmaktadır. Hem karbon hem de inorganik tabanlı nano yapılar şu an üzerinde araştırma yapılan ana alanlardır. Son birkaç yılda metal oksit, nitrit, karbit, kalkojenit içeren çeşitli uygulamalar için karbon ve inorganik materyallerin farklı nano yapıları üzerinde çalışılmıştır. İnorganik nano yapılar arasındaki yoğunlaşılacak temel nokta gaz algılama uygulamaları amacıyla çok kullanışlı olan metal oksit nano yapılarıdır.

Günümüzde gaz algılama alanındaki esas araştırma zorlukları şunlardır:

- 1- Çevrenin karışık fon değerine (background) karşı uçucu organik bileşik karakterizasyonu.
- 2- Tıbbi teşhisler için nefes gazlarının hastalığın gazlı belirtilerindeki normal ve anormal değişimleri teşhis etme.
- 3- Ppb seviyelerindeki gaz konsantrasyonları için yarıiletken ve nano materyal gaz sensörlerinin kararlılığının ve seçiciliğinin geliştirilmesi.
- 4- Elektronik burun (E-nose) gelişimi ve algı materyallerini optimize etmek için kombinatoryal metodoloji.
- 5- Geniş çaplı uygulanabilirlik için küçük boyutlu sensör dizisi kullanan mikroelektromekanik sistem (MEMS) ile uygun elektronikte birleştirme.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Metal Oksit Tabanlı Gaz Sensörü Aygıtları

Algılama davranışı, metal oksit malzemelerin en önemli ve tanınmış özelliğidir. Işık (foton) enerjisi ve dış basınca olan duyarlılığa ek olarak, metal oksitler, kimyasal ortama yüksek duyarlılık göstermektedir. Sert bir ortamda faaliyet kapasitesi ile metal oksit yarıiletkenler diğer kimyasal sensörlere nazaran duyarlılık, güvenilirlik ve dayanıklılık alanında daha fazla üstünlüğe sahiptir. Bir sensör, gaz atmosferi altındaki bir değişikliği, algılama elemanlarının elektriksel özelliklerindeki ya da optik özelliklerindeki bir değişiklik ile algılar. Bir metal oksit sensörde gaz algılama işlemi çevresindeki gaz ortamı ile yüzey adsorpsiyonu ve takip eden kimyasal reaksiyonu ile ifade edilebilir.

Metal oksit yüzeyinde elektron transferi gazın ile yüklü iyonlara veya komplekslere ayrılmasına neden olur. Bu özellik yanıcı ve zehirli gazların tespiti için yararlanılabilir ve kullanılır olmuştur. Bu malzemelerin elektriksel özellikleri kritik olarak metal oksit yüzeyinin kimyasal bileşimine, doğasına ve aynı zamanda iş fonksiyonu davranışına bağlıdır. Yüzey bölgelerinin doğası, test gazı elektron verici/alıcı özellikleri, adsorpsiyon katsayısı, yüzey reaksiyonları ve gazların takip eden desorpsiyonu yarı iletken gaz sensörlerinin performansını belirleyen temel özelliklerdir. Gaz ve katı madde arasındaki etkileşim esas olarak yüzeyde yer alır ve bu nedenle tane sınırları (grain boundary) (GB) ve ara yüzey atomlarının miktarı, bu sensörlerin özelliklerinin kontrol edilmesi için çok önemlidir (Satyanarayana *et al.* 2003). Genellikle, yapıdan elektron alma eğilimine sahip bu gazlar n-tipi oksit yarıiletkenler üzerinde bir direnç artışına neden olur. Bu direnç artışı yüzey işlemleri ile ilişkili ve adsorbe edilen türlerin yarı iletkenin iletim bandında serbest elektron yakalaması şeklinde açıklanabilir (Gurlo *et al.* 1998). Genel olarak metal oksit örneklerinde hava-iletkenlik davranışı esas oksit ile elektron değişimi de dahil olmak üzere yüzey reaksiyonlarının etkisini temsil ettiği kabul edilmektedir (özellikle, atmosferik oksijen ve su buharı ile ilgili olanlar).

Metal oksit gaz sensörlerinin algılama mekanizması yüzeyleri boyunca türlerin ionosorbsiyonu (iyon olarak absorpsiyonu) ile ilgilidir. Ortam havasında faaliyet gösteren en önemli ionosorbd türleri, oksijen ve sudur. Algılama mekanizması oksit yüzeylerde elektriksel ve kimyasal olarak aktif olan oksijen boşlukları tarafından yönetilir. Bu durumda, sensör tepkilerinin iki şekilde olduğu gözlemlenmiştir. Bunlardan ilki boşluk bölgelerinde böyle NO₂ ve O₂ gibi "yük-kabul eden" moleküllerin adsorbsiyonu ile elektronlar iletkenlik bandından çekilir ve etkili bir şekilde tüketilir, bu iletkenliğinde bir azalmaya neden olur. Diğeri ise, oksijen açısından zengin bir ortamda, örneğin CO ve H₂ gaz molekülleri, yüzeye adsorbe olmuş oksijen ile reaksiyon verebilir ve bunun sonucu olarak yakalanan elektronların geri serbest bırakılması iletkenlikte bir artışla sonuçlanır (Lu et al 2006). Eğer bu tür redox algılama tepkisi iletkenlik bandında bir artış ve azalış olarak kendini gösteren oksitleyici ve redükleyici olarak sınıflandırılırsa algılama tepkileri iki örnekle temsil edilebilir:



Metal oksit tabanlı gaz sensörlerinin uzun vadeli çalışıp bozulmamaları için sıcaklık, kayda değer bulk malzeme varyasyonlarının gerçekleşmeyeceği kadar düşük ancak gaz reaksiyonlarının istenen tepki süresi içinde meydana gelebileceği kadar yüksek olmalıdır. Bir metal oksit, yüksek sıcaklık aralıklarında çalıştırıldığında, yüzey reaksiyonları ile uyarılan yük-transfer işlemi, elektriksel direnç değişikliklerine neden olur.

Sensörlerin temel algılama mekanizması, tespit edilecek gaz moleküller ve O⁻, O₂⁻, H⁺ ve OH⁻ gibi reaktif kimyasal türler arasındaki etkileşim prosesinden dolayıdır. Mikroyapı etkileri yani, tane büyüklüğü, oksit partiküllerinin gözenek boyutu ve yüzey alanı hacim oranı hem de film kalınlığı iyi bilinmektedir. Uzun vadeli kararlılık eksikliği bugüne kadar bu tip sensörün geniş çaplı uygulamasını engellemiştir. Tanecik sınırlarındaki reaksiyonlar ve tanelerdeki taşıyıcıların tam tüketimi güçlü bir şekilde materyal iletim özelliklerini değiştirebildiği için en son araştırmalar nanoyapılı oksitler yönünde

olmuştur. Yüzey reaksiyonları için gerek duyulan yüksek sıcaklık, gerçekleşecek birleşme ile bir tanecik büyümesini uyarır ve istikrarlı malzemelerin oluşmasını önler. Aynı zaman da yüksek sıcaklık bu sensörlerinin çalışmasına da karar verir.

Küçük boyutları, düşük maliyetleri, düşük güç tüketimleri, çevrimiçi operasyonları ve mikroelektronik işleme ile yüksek uyumlulukları nedeniyle kondüktometrik oksit ince filmler, katı hal kimyasal sensörlerinin arasında en umut verici aygıtlar olmuşlardır. Mevcut uygulama alanları; çevresel izleme, otomotiv uygulamaları, uçaklardaki hava koşulları, uzay araçları ve evlerde kullanılan sensör ağlarına kadar geniş bir bölgeyi kapsar. Mikro işleme ve mikro fabrikasyon silikon teknolojisi üzerine yapılan ilerleme düşük maliyetli, küçük ölçekli ve düşük güç tüketimli taşınabilir aletler ve muhtemelen biyomedikal sistemlerde tanıtılacak uygun cihazların gelişiminin de habercisidir (Comini *et al.* 2001).

2.2. ZnO, NiO ve WO₃ Gaz Sensörleri

Geniş bant aralığına (~3.2eV), yüksek sıcaklık ve radyasyon dayanımına sahip olan bu metal oksit yarı iletkenler şeffaf yapısıyla diyottan led'e (ışık yayan diyot'a), güneş pillerinden gaz sensörüne kadar uzanan bir yelpazede kullanım alanına sahiptir. Özellikle yüksek sıcaklık dayanımları bu yarıiletkenleri yüksek sıcaklık şartlarında çalışabilecek gaz sensörü uygulamaları için ideal bir duruma getirmiştir.

Literatürde patlama özelliğine sahip hidrojenen canlı sağlığını tehdit eden zehirli gazların tespitine kadar birçok gaz için bu yarı iletkenlerin kullanıldığını görmek mümkün. CO, CO₂, H₂, NO₂, C₂H₅OH, (CH₃)₃N, HCHO, NH₃, O₂, H₂S, etanol, metanol, asetaldehit ve aseton bu gazlara örnek verilebilir (Zhu *et al.* 2017; Turgut *et al.* 2018).

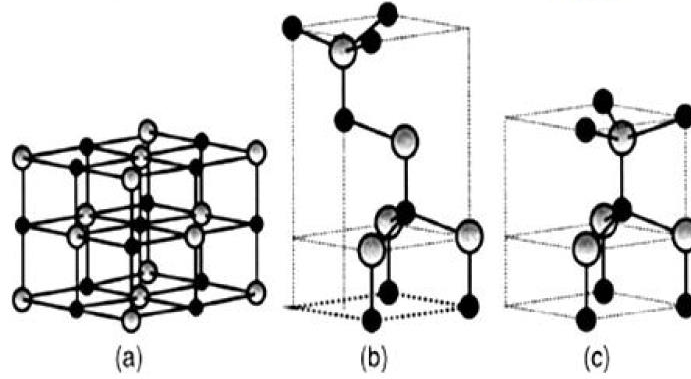
2.2.1. ZnO yarıiletkeni

II-VI bileşik yarıiletken ZnO; NiO gibi geniş ve direk bant yapısına sahiptir. Bu özelliğinden dolayı verimli UV emisyonu vermesi, araştırmalarında nano-tel, nano-

yüzük, nano-kemer, nano-çubuk, nano-gözenek gibi çeşitli morfolojilere sahip ZnO nano yapıların farklı tekniklerle kolay ve ucuz bir şekilde elde edilebiliyor olması (Wang 2009), radyasyona dayanıklılığı (Özgür *et al.* 2005), yüksek voltaj ve yüksek güç aygıtlarında kullanılabilir olması özellikleri nedeniyle hala yoğun olarak üzerinde çalışılmaktadır (Yang *et al.* 2007). ZnO'nun piezoelektrik, ferroelektrik, oda sıcaklığında ferromanyetizma, yüksek manyeto-optik etki ve kimyasal sensörleri içeren özelliklerinden ötürü geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir. ZnO normal oksijen ve çinko basınçları altında çinko fazlalığından ötürü genellikle n-tipi özelliktedir. ZnO yarıiletkeninin üretimi için aşağıdaki belirtilen teknikler kullanılmaktadır.

- Moleküler Işın Epitaksi (Molecular Beam Epitaxy) (MBE)
- Darbeli Lazer Biriktirme (Pulsed Laser Deposition) (PLD)
- Lazer (Laser) (MBE)
- Metal-Organik Kimyasal Buhar Biriktirme (Metal-Organic Chemical Vapor Depositon) (MOCVD)
- Hibrit ve Klorit Buhar Faz Biriktirme (Hydride and Chloride Vapor Phase Depositon)
- Elektrokimyasal büyütme (Electrochemical Deposition)
- Radyo Frekans Magnetron Saçtırma (RF magnetron sputtering)

ZnO yarıiletkeninde her bir çinko komşu oksijen atomlarıyla düzgün dört yüzlü oluşturacak şekilde bağlanırlar. Oluşan düzgün dörtyüzlüler bir tabakası çinko diğer tabakası oksijenden oluşan ikili yapılar halindedir. Bu ikili tabaka sıralamasına durumuna göre ZnO yarıiletkeni kübik, çinko sülfür ya da hegzagonal wurtzite yapıda olabilmektedir. Şekil 2.1'de muhtemel ZnO yapıları verilmiştir.



Şekil 2.1. ZnO için muhtemel kristal yapıları
a) Kübik kaya tuzu b) Kübik çinko sülfür c) Hekzagonal wurtzite

2.2.2. NiO yarıiletkeni

NiO, normal şartlarda (111) dizilime ile kübik bir yapıya sahip optik geçirgen P-tipi bir yarıiletkenidir. Fakat sputter ile elde edilmeye çalışılan NiO yarıiletkeni belli oksijen oranlarında, farklı taban sıcaklıkları ve değişik sputter güçlerinde (200) veya (220) örgü parametrelerine sahip yarıiletkenler olarak da büyütülebilir. NiO yarıiletkeni doğrudan bant aralıklı yapıya sahip olup, yaklaşık 3,2 ile 4,3 eV arasında değişen geniş bir yasak enerji aralığına sahiptir. Büyütme yapılırken kullanılan oksijen gazı kısmi basıncı miktarı ile bu bant aralığı ve yüzey pürüzlülüğü kontrol edilebilir. Kontrol edilebilir ve 3.2 eV ile 4.3 eV arasında değişebilen yasak enerji aralığından dolayı NiO ince filmleri literatürde birçok araştırmada kullanılmıştır.

NiO için literatürde önerilen diğer bir teknik darbeli lazer biriktirme (pulse laser deposition) (PLD) tekniğidir. Bu Biriktirme tekniğinde madde sıcaklığı değişkendir ve bu değişkenliğin filmin yapısal, elektriksel özellikleri üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Kristal yapıyı kapsayan yapısal özelliklerinin maddenin sıcaklığının artması ile iyileştiği gösterilmiş bununla birlikte, yüzey sıcaklığı ne kadar yüksekse tanecik boyutuna olan katkı o kadar artmış ve NiO filmlerin kalın olmasına yol açmıştır. Bu etki elektriksel özellikleri de etkilemiştir. Elektriksel ölçümlerde ise yüzeyin sıcaklığının artması öz direncin artmasına yol açtığı gözlemlenmiştir (Fasaki *et al.* 2010).

Çözelti İçinde Büyütme (chemical Bath Deposition) CBD tekniği ve Spray Pyrolysis olmak üzere iki metotla NiO ince filmler Berkat ve arkadaşları tarafından elde edilip CBD işlemi esnasında 100 °C ısıtılmıştır. Bu teknik sonucunda elde edilen filmler $3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ile uyuşmaktadır. Bu filmler 350 °C'de 96 saat ısıl işleme maruz bırakıldıktan sonra, NiO oksit yarıiletkeni elde edilmiştir. Spray prolysis için 350 °C'de ısıtılan cam malzemeler ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) örneği kullanılarak üretilmiştir. Üretilen filmlerin yasak enerji aralıklarının 3.5 eV olduğu ve yarıiletkenin p-tipi olduğu görülmüştür. X-ışını kırınımı (X-Ray Diffraction) (XRD) yarıiletken filmin yönelim ve taneciklerin boyutlarının biriktirme yöntemine bağlı olduğu görülmüştür. Filmler, spray prolysis yöntemiyle (111) düzlemi boyunca yönelirken, CBD yöntemiyle (111) ve (200) düzlemlerine yöneldiği gözlemlenmiştir (Berkat *et al.* 2004).

Termal buharlaştırma tekniği kullanarak quartz cam yüzey üzerine Wang ve arkadaşları NiO ince filmlerini elde edebilmişlerdir. NiO yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri X-ışını difraksiyonu, soğurma spektrumu ve Hall ölçümleri ile analiz edilmiştir. Çok düşük oksidasyon sıcaklığında (623K), oksidasyon işleminin tamamlanmadığı belirlenmiş ve Oksidasyon sıcaklığının artırılması ile Ni filmin tamamen oksitlenerek p-tipi NiO ince filmlere dönüştüğü rapor edilmiştir. Optiksel soğurma kenarlarının daha da dik olduğu görülmüştür. NiO ince filmlerin taşıyıcı yoğunluğu ve iletkenliğinin oksidasyon sıcaklığının artması ile azaldığını bildirmişlerdir (Wang *et al.* 2008).

NiO yarıiletkeninin üretimi için bir kimyasal sentez prosesi Patil ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Bu çalışma Ni(+2) ve amonyak içeren çözeltilerden cam yüzeyde nikel hidroksit eldesi için önerilen kimyasal bir yol olarak tanımlanmıştır. Kimyasal süreç 333 K'deki nikel iyonları ile karışan amonyağın termal ayrışımı mantığı ile ilgilidir. Yarıiletken üretimi esnasında oluşan hidroksit yapının giderilmesi aşaması için 2 saat 623 K'de filmler tavlansmıştır. Ni(OH)₂ tavlandıktan sonra kübik yapıda NiO yapısının elde edildiği gözlemlenmiştir. Ni(OH) filmlerin yüzey morfolojisi altıgen yapıda birleştiği görülmüş ve ısıl işlem sonrası gözenekli yapının azaldığı fark edilmiştir. Tavlama sonrası NiO ince filminin yasak enerji aralığının 3.65 eV'dan 3.25 eV'a kadar azaldığını bildirmişlerdir (Patil *et al.* 2008).

2.2.3. WO₃ yarıiletkeni

Tungsten oksit bir geçiş metali 6B grubu olan Tungsten ile oksijen birleşiminde oluşan ve geniş bant aralıklı yapıya sahip olduğu söylenebilen bir metal oksit yarı iletkenidir. Tungsten oksitin direkt bandgap yapıya sahip ve optik bant aralığı literatürde 3.25 eV civarında elde edildiği bilinmektedir. Sputter yöntemi ile yüksek basınçlarda ve yüksek oksijen miktarında büyütüldüğünde bant aralığının 3.0 ile 3.4 eV aralığında değişebildiği rapor edilmiştir. WO₃'ün sahip olduğu kırma indisi değerleri büyütme yöntemine ve büyütme şartlarına oldukça bağlıdır. DC koparma yöntemi ile büyütülen WO₃ ince filmlerde sahip olduğu kırma indisi değeri 2.0 civarında iken RF kopartma yöntemi ile büyütülen filmlerde bu kırma indisi değeri 2.1 ile 2.5 aralığında değerler alabilmektedir (Gillet *et al.* 2004).

Literatürde WO₃ yarıiletkeninin elde edildiği rapor edilmiştir. Bu büyütme tekniklerinden biri de sol-gel yöntemidir. Pyper ve ekibi bu teknikle farklı altlıklar üzerine WO₃ filmler üretmiş, 180 °C'nin altındaki sıcaklıklarda WO₃'in kristal yapısının monoklinik ya da ortorombik bir yapıda olduğunu ve sonradan yapılan ısı işlemin yarıiletkenin kristal yapısında bir değişim meydana getirmeden kristallerin büyümesine sebebiyet verdiğini bildirmişlerdir (Pyper *et al.* 1998).

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi WO₃ üretimi için kullanılan diğer bir tekniktir. Farklı altlıklar kullanılarak WO₃ film epitaksiyel olarak büyütülmüştür düşük basınç ve gaz akış hızının yüksek olması filmin tanecik büyüklüğünün artmasına ve filmin böyle büyümesine neden olduğu açıklanmıştır (Tägtström *et al.* 1999).

Kimyasal çökeltme yöntemiyle de üretilebilen WO₃ Alümina altlık üzerine biriktirilmiş ve gaz sensör özellikleri incelenmiştir (Yang *et al.* 1999). Bununla beraber PLD ve sprej piroliz yöntemleriyle WO₃ yarıiletkeninin üretilebildiğini ve film parametrelerinin kullanım alanına göre istenen özelliklerde olup olmadığı incelenmiştir (Zhao *et al.* 2000; Regragui *et al.* 2001).

Termal buharlaştırma literatürde WO₃ için önerilen tekniklerde bir başkasıdır Gillet ve arkadaşları alümina alttaş üzerine yaklaşık 45 nm film kalınlığı olan WO₃ filmler üretebilmişlerdir. Film üretimi öncesi altlıklar 800 °C sıcaklıkta vakum altında tavllanmış film oluşumu esnasında alümina 300 °C’de tutulmuştur. Üretilen filmler daha sonra yüksek sıcaklıkta oksijen gazı atmosferinde ısıl işleme maruz bırakılmıştır. İncelenen filmlerin tanecik yapısının tavlama ile büyüdüğü rapor edilmiştir (Gillet *et al.* 2002).

2.3.1. Gaz algılamada kullanılan kondüktometrik teknikler

Bir yarı iletkenin yüzeyi kuantum mekaniksel analizi ile gösterilebilen lokalize yüzey durumuna neden olan kristal kafes noktalarının periyodikliğini sınırlar. Enerji düzeyleri yarıiletken malzemenin yasak enerji bölgesinde bulunduğundan, bu yüzey durumları bulk kristal içinde yük taşıyıcılarını hem yakalayabilir hem de sağlayabilir (Bläser et al 1999). İlgili yüzey yükü, kristalde mevcut iyonize donörler veya akseptörler tarafından düzenlenen yüzey bölgede bir zıt yük indüklemeye neden olur. Negatif yüzey yükü ve kristalde pozitif zıt yüklerden oluşan yüklü çift katman, Poisson eşitliği ile gösterilebilen enerji bantlarının bükülmesine eşdeğerdir.

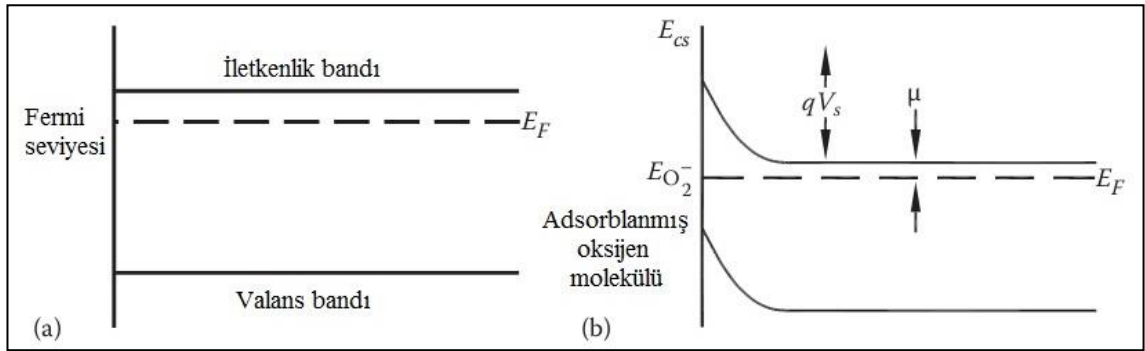
$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{q}{\epsilon \epsilon_0} N_i$$

Burada Φ : elektriksel potansiyel, N_i : yarıiletkenin yüzeyinde yüklü bölgedeki iyon yoğunluğudur.

$$V_s = \frac{q N_s^2}{2 \epsilon \epsilon_0 N_i}$$

Schottky yaklaşımı ile yüzey yükünün (N_s) bir fonksiyonu olarak yüzey ile bulk yapı arasındaki potansiyel fark tanımlanabilir.

Yarıiletken, bir gaz atmosferine maruz kaldığında, ilave (gaz - kaynaklı) yüzey durumları yüzey bölgesine çok yakın çevrede gaz türlerinin adsorbsiyonuna bağlı olarak artar. Bir örnek olarak, oksijen türlerinin adsorbsiyonu için mekanizmayı gösteren Şekil 2.2 çoğu gaz algılama uygulamaları için ortaktır. Oksijen iletkenlik bandından bir elektron yakalayıp O_2^- iyonunu oluşturarak adsoblanır. Bu elektron yakalama lokalize olmuş adsorbans (O_2) bağlı yüzey durumuna eşdeğerdir. Yüzey durumunun enerji seviyesi oksijenin yokluğunda yarı iletkenin fermi seviyesinin altında olduğu için bu mekanizma mümkündür.



Şekil 2.2. a) İletkenlik ve valans bandını gösteren temel enerji band diyagramı b) Sensör yüzeyine adsorblanan oksijen türlerinden dolayı meydana gelen band bükülmesi.

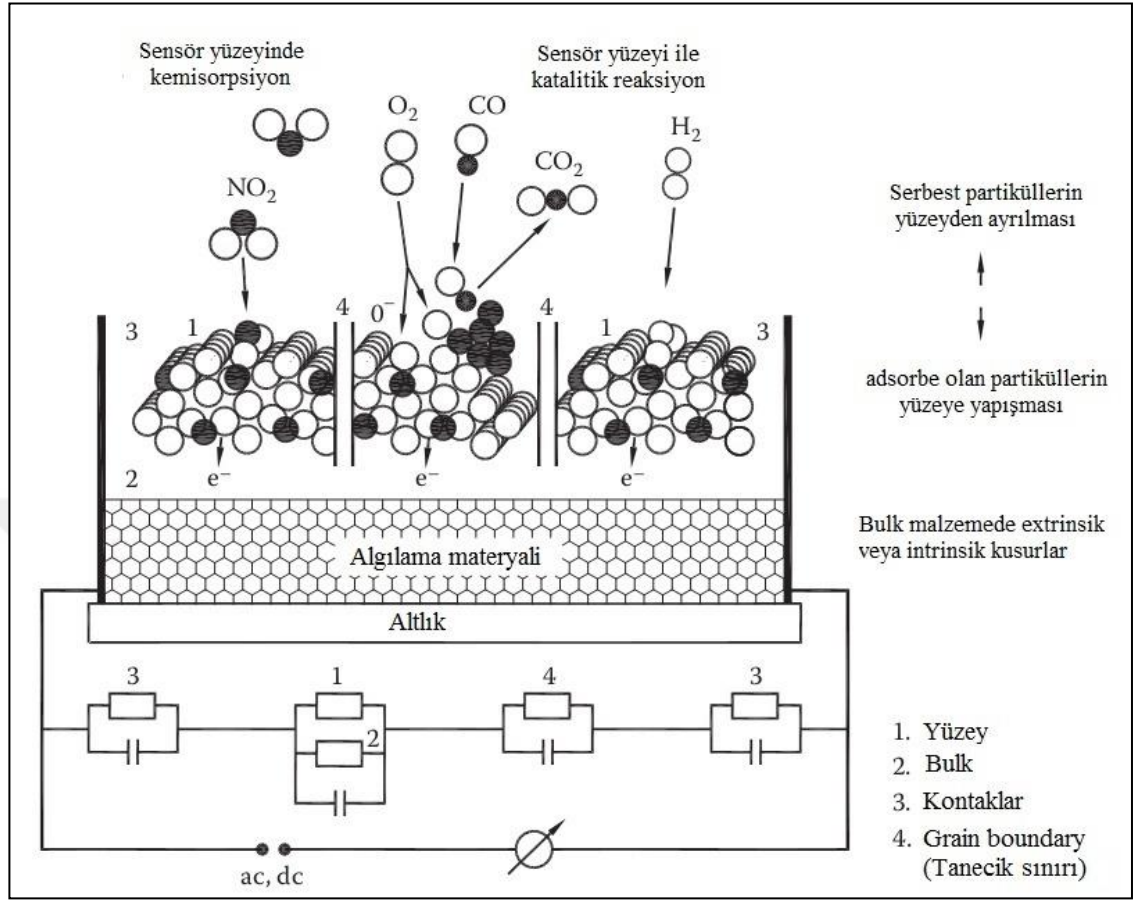
Yük transferi yarıiletkende bir band bükülmesine ve bir yüzey yüküne sebep olur. Daha fazla oksijen adsorblandıkça fermi seviyesi indirilir bu yüzden yüzey enerji seviyesi yarı iletkendeki fermi seviyesine eşit olur (Bläser *et al.* 1999). Buna Fermi seviyesi sabitleme "fermi level pinning" denir. Band bükülmesinden dolayı yüzey bölgesi serbest yüklerden arınır böylece yük tüketimi nedeniyle elektronlar için yüksek ohmik dirence sahip bir bölge oluşturur.

CO gibi yarı iletken yüzeyindeki oksijeni tüketen redükleyici gazlar CO_2 'e oksitlenir. Redükleyici gaz türlerinin oksidasyonundan dolayı yüzeyden ayrılan oksijen oranı ve ortam havasının oksijen adsorbsiyonunun oranı arasında bir denge oluşur ve sensör yüzeyinde oksijen konsantrasyonu azaltılmış olur. $V_s = qN_s^2 / 2\epsilon\epsilon_0 N_i$ eşitliği, indirgeyici gaz konsantrasyonunun belirli bir miktarına bağlı olarak enerji bükülmesi artar (Şekil 2.2 b'de olduğu gibi). Çoğu durumda sensör materyali polikristal yapıya sahiptir. Tüm

polikristal taneleri birbirine tanecik sınırı (Grain Boundary) GB'ler ile bağlıdır. Her bir tane (grain) komşu tanelerle çevrelenmiştir. Yüksek ohmik bölgelere sahip tanenin temas bölgeleri, yük taşıyıcılar yani elektronlar için çift schottky enerji engeli oluşturur. Biz baskın yük aktarım (transfer) mekanizması olarak termal emisyon varsayarsak bu tür engellerin üzerinde iletkenlik G enerji engeline bağlıdır ve genellikle $G \sim e^{-qV_s/kT}$ ile verilir.

Herhangi bir metal oksit tabanlı polikristal sensörün elektriksel tepki sinyali Direnç ($R=G^{-1}$) ve kapasite birimleriyle RC olarak tanımlanabilir. Nanometre boyutlarındaki kristal taneleri arasında yüksek konsantrasyonda GB'ler içerirler. Bunların boyutları ve boyut dağılımı, ilgili hazırlama teknikleri, çökelme koşulları, tavlama sıcaklığı ve süresi ile değişir. Nanokristal metal oksit ince filmlerin oksitleyici ya da indirgeyici gaza maruz kaldığında elektriksel tepki sinyallerinin anlaşılmasında DC iletkenliklerine kıyasla empedans ölçümleri özel önem taşır. İkincisi iki ya da dört nokta temaslı düzenlemeleri ile yapılır. Bu, kontak, bulk, yüzey ve GB'lerden gelen özel katkıları ayırmayı mümkün kılar. Bunların hepsi sensörün tepkisine katkıda bulunur (Schierbaum *et al.* 1995). Detayları Şekil 2.3'te gösterilmiştir. Bu parametrelerin varyasyonu algılama elemanında bir sinyale sebebiyet verecektir. Şekil 2.3, moleküllerin algılanması sırasında basamakların şematik bir temsilini göstermektedir.

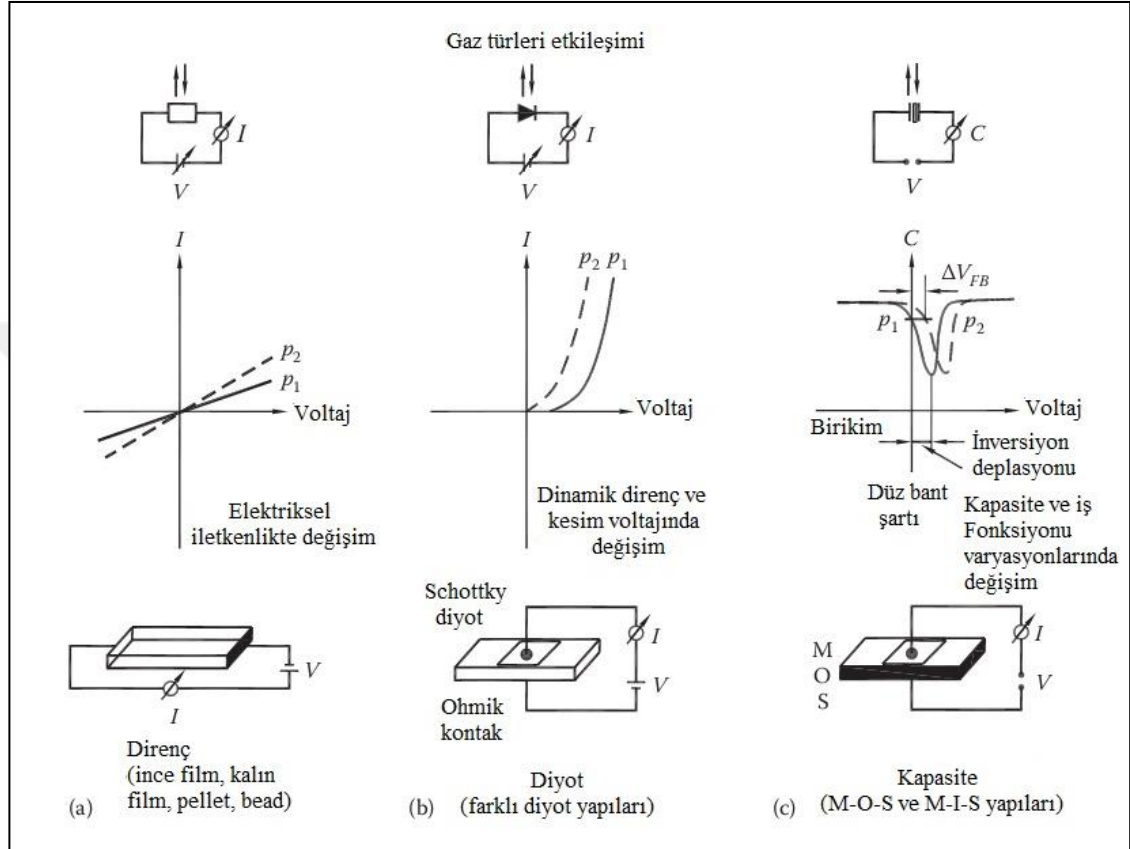
Yüzey, yığın, sınır veya metal temas ve nihayet GB'lerden gelen katkıları ihtiva eden yüzey ve bulk reaksiyonları, sensör materyalinin DC ya da AC iletkenliğinde değişikliklere yol açar. Karakteristik yük taşıyıcı transferi ve dinlenme proseslerine karşılık gelen, her biri farklı R-C birimleri ile eşdeğer devreler, içinde gösterilir. Genellikle iki ohmik kontak, iletkenlik sensörlerinde kullanılmaktadır. Schottky diyot sensörlerinde, bir kontak / oksit ara yüzü doğrusal olmayan akım-gerilim davranışı sergileyen kimyasal olarak tutulan parçacıklar tarafından hassas bir şekilde etkilenen bir Schottky engelidir.



Şekil 2.3. Yüzey, yığın, sınır veya metal kontak ve GB'lerden gelen katkıları ihtiva eden yüzey ve bulk reaksiyonları, sensör materyalinin DC ya da AC iletkenliğinde yol açtığı değişikliklerin Karakteristik yük taşıyıcı transferi ve dinlenme proseslerine karşılık gelen, her biri farklı R-C eşdeğerleri (Schierbaum et al. 1995)

Gaz molekülleri ile etkileşimi üzerine metal oksit bazlı sensörler ile bunlara tekabül eden sensör yanıt sinyalleri elektrik özelliklerine (yani, iletkenliklerinin G veya kapasitanslarının C voltaja bağımlılığı) göre sınıflandırılabilir. Bu şematik olarak Şekil 2.4'de gösterilmiştir, kontak düzenlemeleri de burada gösterilmektedir. Şekil 2.4a doğrusal I-V eğrileri gösteren ohmik özellikleri ile direnç tipi sensörleri gösterir. Bu durumda, bunların iletkenliği $G = \frac{dI}{dV}$ uygulanan gerilimden bağımsızdır ve gaz halindeki türlerin kısmi basınçlarının fonksiyonu olarak tersinir değişir. Burada, p_1 ve p_2 , iki farklı kısmi basınç olarak alınır. İnce film, kalın film, peletler, boncuklar bu gibi çalışmalar için uygundur. Cihazın ikinci tipi, kısmi basınca bağlı doğrusal olmayan, I-V ve C-V eğrilerini

gösteren diyot tipi bir sensördür. Bu genellikle diyotun kesim voltajında ve dinamik dirençlerde değişime neden olur.



Şekil 2.4. Tipik metal oksit tabanlı kimyasal sensörlerin gaz türlerine maruz kalma durumunda Akım-Gerilim (I-V) ve Kapasitans-voltaj (C-V) eğrileri

Üçüncü tip aygıt voltaj bağımlı C-V eğrileri gösteren metal oksit-yarıiletken ve metal-yalıtkan-yarıiletken (MOS ve MIS kondansatör) aygıtlara dayalı bir kondansatör tipi sensördür. İşte, kısmi basıncı değişiklikleri ΔV_{FB} ile belirlendiği üzere yüzey bölge yakınında yarıiletken yük birikimi ve tükenimi arasındaki geçiş ile düz bant voltajının kaymasına neden olur. I-V ve ΔV_{FB} değişimleri Şekil 2.4b ve c'de gösterilmektedir (Schierbaum *et al.* 1995).

Güvenilir kimyasal sensörler atomik ölçekte farklı yüzeylerin ve arayüzlerin geometrik ve elektronik yapıların denetimini gerektirir. Bu, özellikle oksit yüzeylerin metalik yüzey

takviyeleri ve elektrik kontakları ile ilgilidir. Katıhal sensörlerinde, gaz molekülleri algılayıcı materyalin yüzeyine adsorbe olur ve direnç değerinde bir değişim meydana getirir. Sensörlerin çoğunda, sensörün başlangıç çıkışı (sinyali) doğrusal ya da ona çok yakındır, ancak gaz konsantrasyonu arttıkça, çıkış sinyali yavaş yavaş azalır ve düşük çözünürlükle sonuçlanan nonlineer bölgeye doğru sürüklenir. Belli bir konsantrasyondan sonra, nonlineerlik faktörü kaybolur ve sinyal, maruz kaldığı gazın konsantrasyonundan bağımsız olarak sabit bir değerde sature olur. Gaz kaybolduğunda, sensör orijinal durumuna geri döner. Bu süreçte, herhangi bir malzeme tüketimi gerçekleşmez ve bu nedenle kullanım uzun bir yaşam süresi sağlar. Bu durum, bu gaz sensörleri bir büyük avantajdır. Yarıiletken yüzeyin adsorpsiyon kapsamı Volkenstein izotermi tarafından verilir (Santos *et al.* 1997).

$$\theta = \frac{\beta p}{1 + \beta p}$$

Burada θ : adsorpsiyon kapsama (toplam kemisorpsiyon için uygun pozisyonlara kimyasal olarak tutulan türlerin sayısı arasındaki oran, N_{ad}). β : Volkenstein izoterm katsayısı, p : gazın kısmi basıncıdır.

Volkenstein izoterm katsayısı yüzeyde Fermi seviyesinin pozisyonuna bağlıdır. Kemisorpsiyonun güçlü bir formunun varlığı, $N^- = N_{ad}\theta f$ ile verilen bir yüzey yükünün varlığını ifade eder, burada “f” Fermi-Dirac istatistikleri tarafından verilen kemisorpsiyonun güçlü formunun işgal olasılığıdır.

2.3.2. Direnç varyasyonları

Gaz sensörünün verdiği tepkiyi sinyale dönüştürmenin (transdüze etmenin) en kolay yolu basitçe, onu çevreleyen atmosferin bir fonksiyonu olarak algılama elemanının dc direncini ölçmektir. İnce film dirençlerinin tasarımı, normal olarak, iki uçlu kontak arasında ince film malzemesinin belirli bir geometrik modelinin direncinin bilinmesini gerektirir. (Hall 1968). Dönüştürücü, iletkenlik değişimlerini ölçmek için algılama

elemanı üzerinde en az iki kontağı ve elemanı uygun çalışma sıcaklığında tutmak için bir ısıtma sistemini sağlamak zorundadır. Malzemeye bağılı olarak, genelde bu değer birkaç yüz santigrat derece mertebesindedir. En basit dönüştürücü bir külçe yalıtkan substrattır. Substratın bir tarafında elektriksel kontaklar ve tercihen algılama elemanınının arka tarafında bir ısıtıcı vardır. İletkenlik ve oksijen kısmi basıncı arasındaki ilişki

$$\sigma = C \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) p_{O_2}^{1/m}$$

ile verilir. Burada σ iletkenlik, C orantı sabiti, E_a bulk iletkenlik için aktivasyon enerjisi, p_{O_2} oksijen kısmi basıncıdır (Sberveglieri 1995).

Oksijen duyarlılığı olan “m” sabiti, iletim mekanizmasında yer alan kusurlara bağılıdır. Kusurlar iki kat iyonize oksijen boşlukları tarafından temsil edildiğinde $m = -6$, ama eğer kusurlar, metal boşlukları tarafından temsil edilirse, m’in farklı değerleri bulunur. Oksijenin sabit kısmi basıncı ve çalışma sıcaklığında, iletkenlik ve tek bir gazın kısmi basıncı arasındaki deneysel bağımlılığı

$$G = G_0 + \gamma(p_{gaz})^m$$

ile verilir. Burada p_{gaz} : gaz kısmi basıncı γ : malzemeye bağılı olan bir sabittir.

Elektrotlar arasında, tanelerin (grainlerin) paralel zincirleri ile oluşturulmuş olan sensörü basitleştirilmiş bir modeli esas alınarak, sensör direnci esas olarak tanecik sınırı (grain boundary) direnci R_{gb} olarak tanımlanmıştır.

Tanecikler arası direnç:

$$R_{gb} = R_0 \frac{e^{qV_s/kT}}{N_D} = R_0 e^{(E_c - E_f)_{bulk}/kT} e^{qV_s/kT}$$

bağıntısı ile verilir. Burada serbest taşıyıcı yoğunluğu N_D 'nin ve yüzey engel yüksekliği V_s 'nin bir fonksiyonudur. Yani, direnç varyasyonları serbest elektronların yoğunluğunun modifikasyonu veya tanecik (grain) ara yüzlerinin yük durumunun değişimi sayesinde bariyer yüksekliği modifikasyonu ile üretilebilir (Diéguez *et al.* 2000). Katıhal yarıiletken gaz sensörlerinde, gaz-duyarlı tabaka, genellikle bir polikristal metal oksit filminden oluşur. Gaz algılama prensibi, redükleyici veya oksitleyici gazların varlığında GB'ler de tükenim tabakasının varyasyonlarına dayanmaktadır ki bu, serbest yük taşıyıcıları için enerji bariyerlerinin yüksekliğinde bir modülasyona neden olur. Böylece sensör materyalinin iletkenliğinde bir değişim olur. Bu aygıtların çoğunda polikristalin tanecik boyutu ve (varsa) eklenen katkılar, kullanılan malzemenin davranışı üzerinde önemli bir rol oynamaktadır.

2.3.3. Kapasite varyasyonları

Metal oksit-yarıiletken (MOS) formundaki cihazların gaz algılama uygulamaları için kapasite varyasyonlarını voltaj bağımlı C-V karakteristiklerini incelemek çok popülerlik kazanmış değildir. Yarıiletkenin yüzey bölgesi yakınında yük birikimi ve tükenmesi arasındaki geçiş ile belirlenen düz bant gerilimi ΔV_{FB} kayması hala gaz algılama cihazlarında popüler değildir. Muhtemelen, MOS kapasitör konfigürasyonda malzemenin gaza maruz kalan bölgeleri, sensör için önemli olan algılama elemanın mevcut yüzey alanı gaz-yüzey etkileşimini sınırlamasından kaynaklanmaktadır.

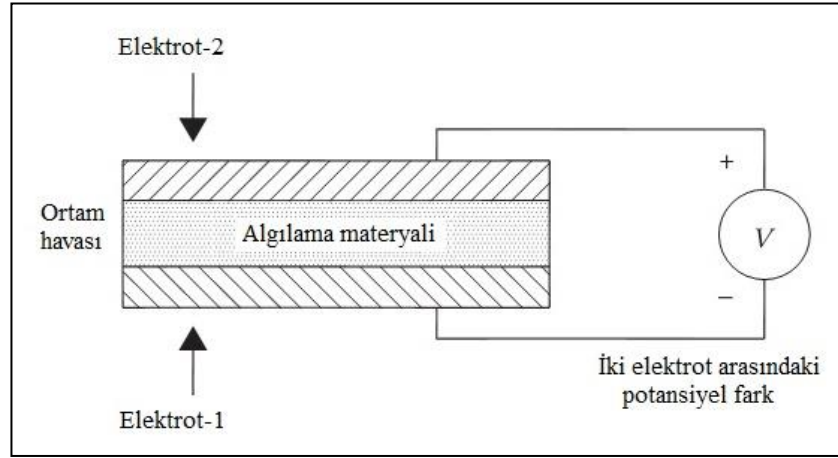
2.3.4. Elektrokimyasal teknikler

Karışık potansiyel aygıtları kullanarak gaz algılama, yaygın olarak, son yirmi yıl içinde incelenmiştir. Ortamdaki gaz konsantrasyonunu ölçmek için basit ve ucuz bir teknik sunan, karma bir potansiyel tepki geliştiren elektrokimyasal tekniklerin bu türü yüksek sıcaklık gaz sensörleri için popülerdir. Elektrokinetik ve heterojen kataliz ölçümleri, belirli bir karma potansiyel sensörün tepki davranışını tamamen tanımlamak için gereklidir.

Elektrokimyasal tekniklere dayalı sensörlerin ilk kullanım 1950'lere kadar geri gider ve ağırlıklı olarak oksijen izleme için kullanılmıştır. İyi hassasiyet ve seçicilik ile birçok farklı zehirli gazın tespiti için kullanılan Minyatürize sensörler 1980'lerin ortalarında gelmiştir. Fiziksel boyutları, geometrisi, çeşitli bileşenlerin seçimi ve inşası, amaçlanan uygulamaya ve kullanım özelliklerine bağlıdır. Farklı elektrokimyasal sensörler çok benzer görünebilir ancak algılama elektrotları, elektrolitik bileşim ve hidrofobik bariyerlerin porozitesi gibi farklı malzemelerden imal edilirler. Sensörün tüm bileşenleri sensörlerin genel performansını belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Şu anda, elektrokimyasal sensörlerin bir çok çeşidi taşınabilir gaz algılama sistemleri de dahil olmak üzere birçok uygulama için kullanılmaktadır. Algılanabilen gazlara son derece zehirli klor (Cl_2), AsH_3 , GeH_4 ve PH_3 gazları örnek olarak verilebilir.

Bu tür aygıtların, CO, NO_x, H₂ ve farklı hidrokarbonları tespit etmek için kullanıldığı literatürde rapor edilmiştir. Prototip cihazlar, özellikle yanma kontrolü (takibatı) gibi birçok uygulama için boyut, maliyet ve hassasiyet açısından çoğu istenen karakteristikleri sergiler ama birçoğu, gerekli olan uzun süreli kararlılığı karşılamaz (Garzon *et al.* 2000).

Karışık potansiyel cihazın tipik bir temsili Şekil 2.5'de gösterilmiştir. Burada Elektrot-1 / Katı elektrolit / Elektrot-2'nin bir katı hal hücresi inşa edilmiştir. Her iki elektrot genellikle oksijen ve oksitlenebilir ya da indirgenebilir gaz ihtiva eden bir karışım olan analit gaza maruz bırakılır. Bu elektrotların elektrokinetik redoks oranlarındaki farklılıklar nedeniyle farklı gerilimlerin karışık potansiyelleri her elektrot üzerinde gelişebilir. Aygıtın verdiği yanıt voltajı her bir elektrot tarafından elde edilen karışık potansiyel değerleri arasındaki farktır.



Şekil 2.5. Zirkonyum yüzeyleri üzerinde biriktirilen altın ve platin elektrotları kullanılarak imal edilen bir karma potansiyel sensörünün şeması.

Şekil 2.5 zirkonyum yüzeyleri üzerinde biriktirilen altın ve platin elektrotları kullanılarak imal edilen böyle bir karma potansiyel aygıtının bir örneğidir. Elektrot malzemeleri, geometrisi, morfolojisi ve katı elektrolit doğası test gazlarına karşı karışık potansiyel yanıtını etkileyecektir. Metal elektrotların yerine ısıyla erimez oksit elektrotların ikamesi, bu karma potansiyel sensörlerinin seçiciliği ve uzun süreli stabilitesinde ümit verici ve gelişmiş bir performans sunmaktadır.

2.4. Gaz Algılamada Kullanılan Optik Teknikler

Gaz algılamada kullanılan diğer sensör tipi ise optik gaz sensörleridir. Optik haberleşme fiberleri, dalga kılavuz sensörlerinin hızlı gelişimini tetiklemiştir (Fluitman and Popma 1986). Biyokimyasal fiber optik sensörler, (örneğin kan bileşiklerinin analizi veya floresans enzim sensörleri in vivo analiz ve klinik uygulamalar için geliştirilmiştir (Harmer 1987, Narayanaswamy 1987). Çoğu hâlâ araştırma düzeyinde olmasına rağmen, gaz sensörleri için farklı prensiplere dayanan birçok fiber algılama cihazı önerilmiştir. Elektrik veya elektrokimyasal sensörler ile karşılaştırıldığında bir optik algılamadan beklenen bazı avantajlar ve özellikler aşağıdaki gibidir (Seitz 1984);

- 1) Yüksek direnç

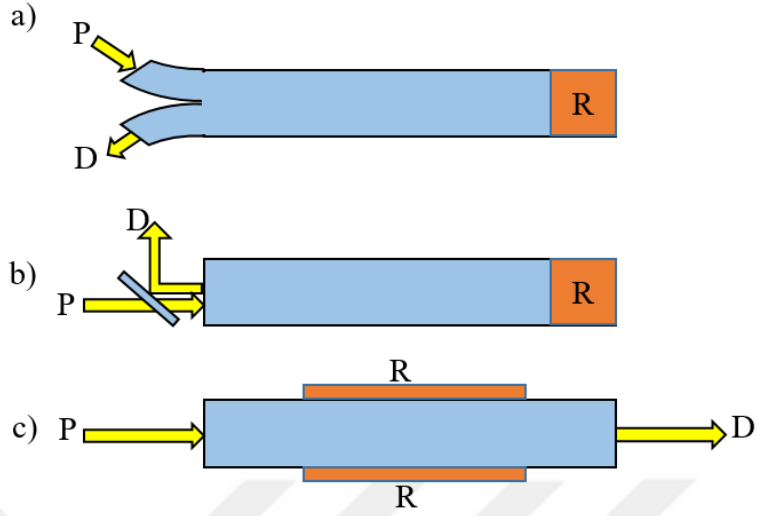
- 2) Elektrik veya manyetik gürültüden etkilenmemesi
- 3) Esnek olması
- 4) Ateşleme ve patlamaya karşı Güvenli ve daha az tehlikeli olması
- 5) Akım geçişi veya elektriksel temas olmaması

Optik fiber gaz sensörlerinin bir türü, belirli bir kimyasal bileşiğe karşı duyarlı olan ve optik bilgi sağlayan bir malzeme kullanmaktadır. Lubbers algılama reaktif fazını “optrode” olarak adlandırmıştır. Örneğin, optik fiberin bir ucuna bağlanan gaz moleküllerine temas ederek floresans üreten veya renk değişikliğine uğrayan bir madde bulundurur. Bu tür sensörler için yapılan araştırmalar temelde, belirli bir gaz bileşenine duyarlı ve seçici malzemelerin geliştirilmesi içindir.

Gaz halindeki türlerin analizi, (titreşim ya da dönme geçişlerinin tespitine dayanan) kızılötesi veya yakın kızılötesi spektrometre kullanılarak da gerçekleştirilmiştir. GC-IR sisteminde kullanılmakta olan gaz bileşenlerinin spektroskopik tesbiti, çok güvenilir ve tekrarlanabilir özelliktedir. Optik sensör uygulaması içine spektroskopiyi koymak için iki tür yaklaşım yapılır. Biri optik fiber ile uzaktan algılama (Ghan *et al.* 1984) ki burada fiberler sadece giriş demetini gaz hücresine, bilgiyi ise gaz hücresinden bir dedektöre iletir. Diğer ise nondispersive dedektör sistemli, küçük boyutlu bir kızılötesi spektrometrenin minyatürleştirilmesi ve maliyetin azaltılmasıdır (Miyatake 1988). Izgaralar veya prizmalar ile ışın dağıtılmaksızın, belirli bir dalga boyunda bir bilgi elde etmek için optik filtreler veya gaz seçici dedektörleri kullanılır. Bu optik gaz algılama sistemlerinin, sensörün yapısı ve uygulamasında kendine has özellikleri vardır.

2.4.1. Optik dalga kılavuzu sensörlerinin sınıflandırılması

Optik gaz sensörleri ailesinde, sensörlerin bir grubu (özellikle optik fiberler) optik dalga kılavuzu kullanılarak üretilmektedir. Optik fiber kimyasal sensörler bazen iki kategoride sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırma aynı zamanda fiber optik gaz sensörleri için de geçerlidir.



Şekil 2.6. Fiber Optik Sensörler. P: prob radyasyon, D: algılanan radyasyon, R: reaktif faz

a) Dallonmuş fiber optik tabanlı sensör b) Bir ışın ayırıcılı tek optik c) Bir reaktif madde fazı ile kaplanmış tek optik algılayıcı

2.4.1.a. Fonksiyonel olmayan fiber sensörler

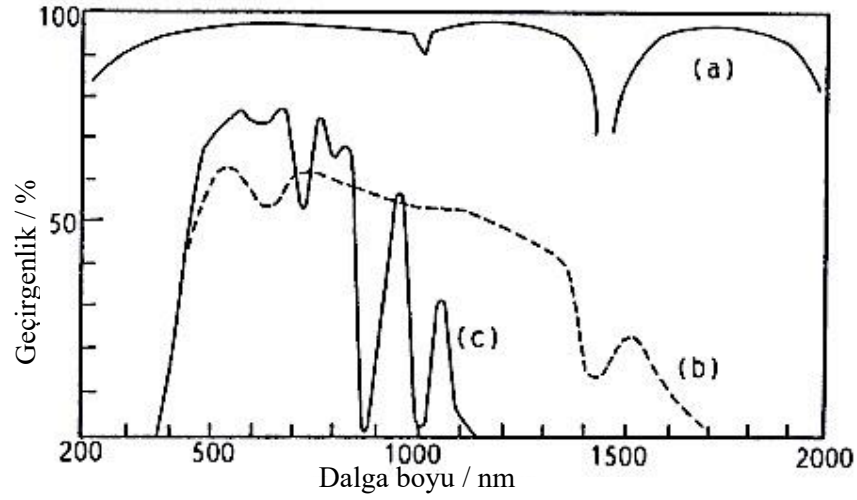
Optik fiber ya da dalga kılavuzu sadece absorbands ve floresans şiddeti gibi optik bilgileri iletir. Şekil 2.6 a'da ve b'de gösterildiği gibi, transdüserler veya algılama parçası dalga kılavuzunun sonunda bulunur. Bu tip bir sensör İşlevsel olmayan fiber sensörler ya da ekstrinsik fiber sensör olarak adlandırılır (Minami 1986). Yaygın bir ilgi ve dedeksiyon mekanizmasına bağlı olarak fiber malzemelerin ve yapılarının birkaç çeşidi artık mevcuttur. Şekil 2.6 b'de ki fiber hem ışık kaynağından gelen giriş ışınını ve hem de reaktif fazdan gelen çıkışı ışınını iletir, Ama şekil 2.6 a'da bu yollar, bir dallanmış fiber kullanımıyla bir birinden ayrılır. Açıkçası, optrode malzemesinin gelişimi, sensörün bu türü için çok önemlidir. Fonksiyonel olmayan fiber optik sensörler aynı zamanda herhangi bir transdüser olmayan uzaktan algılama fiberini içerir. Uyarma ışını ve çıkış ışınının absorpsiyon ve floresansla ilişkili olan spektral bilgisinin, gazdan spektrometreye iletilmesi ile gaz moleküllerinin uzaktan algılanması mümkündür.

2.4.1.b. Fonksiyonel fiber sensörler

Fonksiyonel fiber optik sensörler içinde gaz türleri için algılama yeteneği olan optik fiberlerin ya bir parçası ya da tamamıdır. Bu sensörler aynı zamanda intrinsik tip fiber sensörler olarak da adlandırılır. Şekil 2.6 c’de gösterildiği gibi, gaz duyarlı bir reaktif, optik fiberin dış yüzeyi üzerine kaplanır. Işığın absorpsiyonu ile oluşan optik bilgi, kaplama veya kaplamalı ortam ara yüzünde gerçekleşirse, çekirdek boyunca ilerleyen dalganın şiddeti, dedektörde seyahati sırasında yansımalar tarafından bozulur. Açıkçası gaz fazı ile etkileşen reaktif fazın alanı, fonksiyonel olmayan sensör tipine göre fonksiyonel olan sensörlerde daha büyüktür. Sadece optik fiberler değil, bazı durumlarda düzlemsel dalga kılavuzu da istenir. Özellikle, eğer sensörler entegre bir optiğe bağlı ise, LiNbO_3 veya kuvars düzlemsel alt-tabaka üzerinde dalga kılavuzu kullanılmalıdır. Plaka dalga kılavuzu da kullanılmıştır. Optik algılama, her bir bileşen için farklı dalga boyu kullanılabilirdiğinden, çok-bileşenli gazların tespiti için son derece uygundur. Gaz konsantrasyonu ve diğer fiziksel parametrelerin aynı anda tespiti de mümkündür. Birçok çeşit optik bilgi, gaz algılama için kullanılabilir. Işık şiddetinde değişikliğe yol açan emilim, floresan, yansıma, saçılma veya optik yol uzunluğu değişikliği ve kırılma indisini kullanan birçok optik gaz sensörleri mevcuttur.

2.4.2. Gaz algılama için dalga kılavuzu

Optik gaz algılama için çeşitli türlerde optik fiberler mevcuttur (Inada 1986). Fonksiyonel olmayan fiber optik sensörler için optik fiberler, optik bilgiyi gaz duyarlı materyalden bir dedektöre verimli bir şekilde iletmelidir. Optik iletişim için (kullanılan) düşük kayıplı fiberler geniş bir dalga boyu aralığında morötesi ve görünür ışık için yüksek geçirgenlik sergiler (Iwamoto 1986). Kuvars fiberler 220-2000 nm dalga boyu arasındaki yüksek geçirgenliğinden, kimyasal ve termal kararlılığından dolayı çok yaygın kullanılırlar (Şekil 2.7).

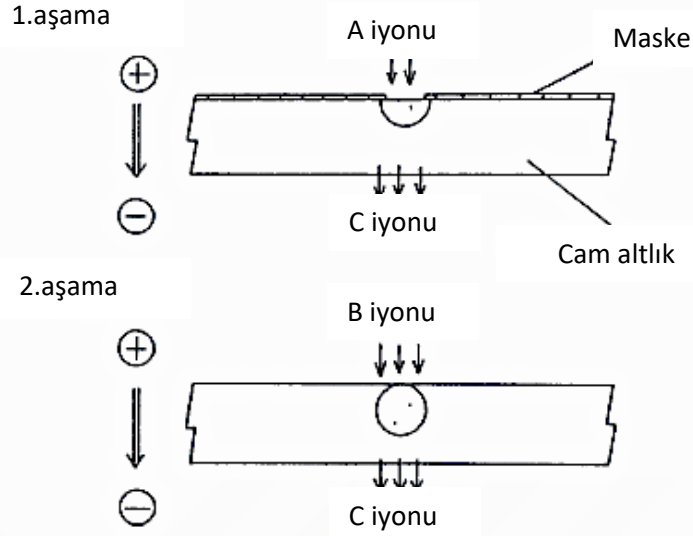


Şekil 2.7. a) kuvars b) cam ve c) plastik optik fiber demetleri için dalga boyu geçirgenlik bağıllığı (Minami 1986).

Çizelge 2.1. İnfrared bölgede kullanılan fiber optik materyaller.

Sınıflandırma		Bileşen
Cam	Oksit	$\text{GeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$
	Florid	$\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-CdF}_3$
	Kalkojenit	Ge-As-Se
Halojenür Kristal	Poli kristal	KRS-5 (TiBr TiI)
	Tek kristal	CsBr

Çoklu mod fiberler, genellikle fonksiyonel olmayan optik fiber sensör için kullanılır. Tek modlu fiberler ise daha spesifik uygulamalar için kullanılır ve sadece bir tek çift dejenere modu iletir. Kusursuz bir optik algılama sonrası sadece lazer demeti tek mod fiberde sınırlandırılabilir ve yayılan demet gürültüden çok az etkilenir. Organik polimer fiberler polimetil metakrilat veya polikarbonat çekirdek ve (F- ihtiva eden) F-polimer ya da polimetilpenten kaplamadan oluşur. Plastik fiberde kayıp, kuvars fiberden daha yüksek olmasına rağmen, esneklik ve düşük maliyet nedeniyle de 450 nm üzerinde ki görünür bölgede algılama için kullanılabilir. Kuvars fiberler infrared bölgede kullanılamazlar. Çizelge 2.1'de ki kalkojenit ya da halojenür optik fiberler, kızıl ötesi optik fiberler olarak kullanılır (Inada 1986).



Şekil 2.8. Düzlemsel dereceli-inds cam dalga klavuzu fabrikasyon şeması (Okuda *et al.* 1984).

A iyonu: yüksek kırılma indisi, B iyonu: düşük kırılma indisi, C iyonu: Camda bulunan

Entegre optikler için dalga kılavuzları düzlemsel LiNbO_3 alt-tabaka üzerinde imal edilir. Bundan dolayı bu materyal optik kapak olarak yada entegre optik için dalga kılavuzu olarak uygundur. Cam alt-tabakalar ise basit uygulamalar için kullanılır. Kademeli indis dalga kılavuzu genelde bu düzlemsel yüzeyler üzerinde difüzyon işlemi ile hazırlanır (Şekil 2.8). Cam alt tabaka için iki aşamalı iyon göçü süreci ve bir elektrik alan yardımı ile dalga kılavuzunu neredeyse dairesel bir kesitte üretilebilir. Metalik maske, bir cam alt-tabaka üzerine biriktirildikten sonra arzu edilen bir model, aşındırma ile yapılmaktadır. Maskelenmiş cam katkılama ile camın indisini arttıran A iyonlarını içeren erimiş bir tuz içine daldırılır. A iyonu türleri bir elektrik alan tarafından desteklenen cam içine yayılır. Metal maske çıkarıldıktan sonra alt tabaka, kaplama oluşturmak için alt tabakaya göç eden B iyonu içeren erimiş tuza batırılır.

LiNbO_3 alt-tabaka üzerinde dalga kılavuzu imal etmek için Ti katkılama kırılma, indisinin artırılması için gereklidir. Ti-katkılama, alt-tabaka yüzeyi üzerinde metal Ti birikimi ile yapılır ve ardından oksitleme işlemi gerçekleştirilir. Plaka türü dalga kılavuzları, alt-tabakadan daha yüksek kırılma indisine sahip bir malzemenin birikimi ile hazırlanabilir. Lazer ışınları bir prizma ve grating ile sığ (yüzeysel) bir açıyla sokulabilir ve sınırlandırılabilir (Tien 1971). Silika-titanya dalga kılavuzu, cam alt-tabaka üzerinde, sol-

jel işlemleri ile imal edilmiştir. (Eguchi *et al.* 1988). Si / Ti oranı, indisi kontrol etmek üzere ayarlanır. Si(OC₂H₅)₄ ve Ti(OC₃H₇)₄ bir etanol çözeltisi cam alt tabaka üzerine hidroliz esnasında daldırma ile kaplanır.

2.4.3. Optik sensörler için gaz duyarlı materyaller ve sensör yapısı

2.4.3.a. Gaz duyarlı materyaller

Birçok optik gaz sensörleri belirli gaz türlerine maruz kaldığında absorptans veya floresans şiddetinde değişim geçiren gaz duyarlı malzemeler kullanılmaktadır. Literatürde bildirilen bu reaktif fazlar Çizelge 2.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.2’de gösterildiği gibi bazı amonyak buharı sensörleri pH göstergelerinin renk değişikliğinden yararlanır. Bunların çoğu hem asidik hem de bazik gazlara duyarlıdır. Tersinir amonyak buharı sensörü, Giuliani ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır (Giuliani *et al.* 1983). Bir cam kılcal dalga kılavuzu üzerinde (90 mm x 1.1 mm), oksazın perklorat boya, amonyak duyarlı bir reaktif olarak kaplanmıştır. Soğurma bandı (L=560 nm civarında) NH₃ varlığında önemli ölçüde azalır. Ölçüm sistemi Şekil 2.9’da gösterilmiştir. 10-10000 ppm NH₃ için aygıtın yüksek hassasiyeti cam kapilerde meydana gelen toplam yansımaların yaklaşık 600 katından kaynaklanır.

Çizelge 2.2. Optik dalga kılavuzu sensörlerinde kullanılan gaz duyarlı materyaller

Gaz türleri	Gaz duyarlı fazlar	Algılama türü	İnt. / ext. (a)	Konsantrasyon aralığı (b)	Ref.
O ₂	Piren butik asit	Floresans	Ext.	0-150 torr	Opitz <i>et al.</i> 1988
H ₂	Pd/WO ₃	Absorbsiyon	İnt.	20-1000 ppm	Nishizawa 1988
NO	Ko-Porfirin	Absorbsiyon	Ext.	10-10000 ppm	Arai <i>et al.</i> 1988
CO	Mn ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , NiO	Absorbsiyon	Ext.	%5- %10 hac.	Kobayashi <i>et al.</i> 1990
NH ₃	Bromotimol	Absorbsiyon	Ext.	1.5x10 ⁻³ -60x10 ⁻³ mol/L	Çağlar 1987
NH ₃	Ninhidrin	Absorbsiyon	İnt.		Smock <i>et al.</i> 1979

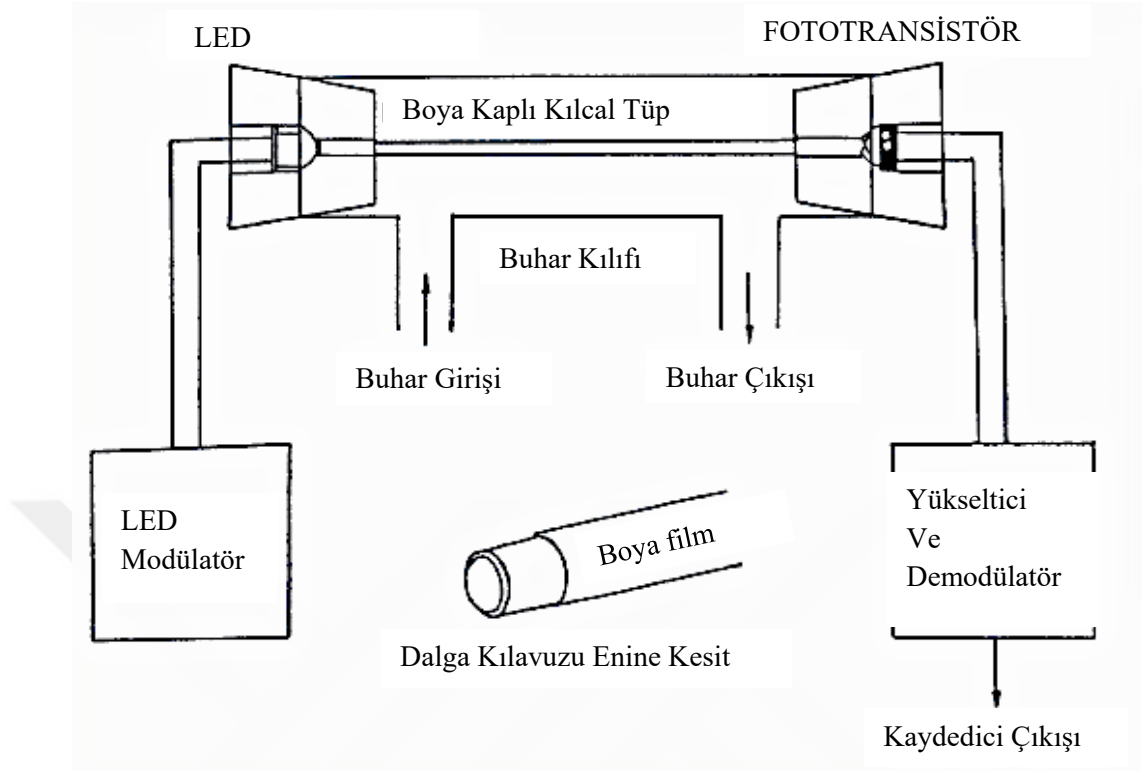
Çizelge 2.2. (devam)

NH₃	Oksazin perklorat	Absorbsiyon	İnt.	60-1000 ppm	Giuliani <i>et al.</i> 1983
NH₃, HCl	Timol (Thymolblue)	Absorbsiyon	İnt.	10-1000ppm	Muto <i>et al.</i> 1989
Nem	Rodamin 6G	Absorbsiyon	Ext.	8-35 torr	Zhu et al 1987
Nem	Perilen dibutilat	Floresans	Ext.	0-%100 RH	Posch <i>et al.</i> 1988
Nem	CoCl ₂	Floresans	İnt.	%40-80 RH %60-95 RH	Russel <i>et al.</i> 1985
Alkol	WO ₃	Absorbsiyon	İnt.		Ballantine <i>et al.</i> 1986
Alkol, Eter, Keton	Termal kağıt	Absorbsiyon	Ext.	10-1000 ppm	Yamazaki <i>et al.</i> 1988
Halojen	Polisiklik aromatik hidrokarbon	Floresans	Ext.	%1-4	Posch <i>et al.</i> 1988

(a) **intrinsic ve extrinsic dalga kılavuzu sensörleri**
(b) **literatürde ölçülmüş yaklaşık konsantrasyon değerleri**

Piren butric asit 300 K - 500 K arasında bir sıcaklıkta, O₂ duyarlı indikatör olarak kullanılmıştır (Opitz *et al.* 1988). Bu indikatörden çıkan floresans moleküler oksijen ile bastırılır. Bu sensör, 0 ilâ %20 arasındaki O₂ konsantrasyonlarında etkindir. Kobalt klorid, silika jel üzerinde adsorbe su için bir renk indikatörü olarak iyi bilinmektedir. Mavi ve pembe arasındaki renk değişimi bir fiber optik nem sensöründe kullanılmıştır (Russell and Fletcher 1985, Ballantine and Wohltjen 1986).

Kobalt (II) klorid bir poly(vinyl pyrrolidone) ya da geratine matriks içinde dağılır ve cam dalga kılavuzu üzerine kaplanır. Rodamin 6G perflorlanmış bir polimer matrise katıldığında, nem duyarlı bir optrode olarak çalışır ve 548 nm'deki floresans, 8 torr'dan 35 torr'a H₂O buhar basıncı arttıkça şiddetlenir. Rodamin 6G ve H₂O arasındaki kompleks oluşum, floresans emisyonunu kolaylaştırır. Öte yandan, perylene boyanın flüoresansı su buharı ile bastırılır (Zhu et al 1987, Posch and Wolfbeis 1988).



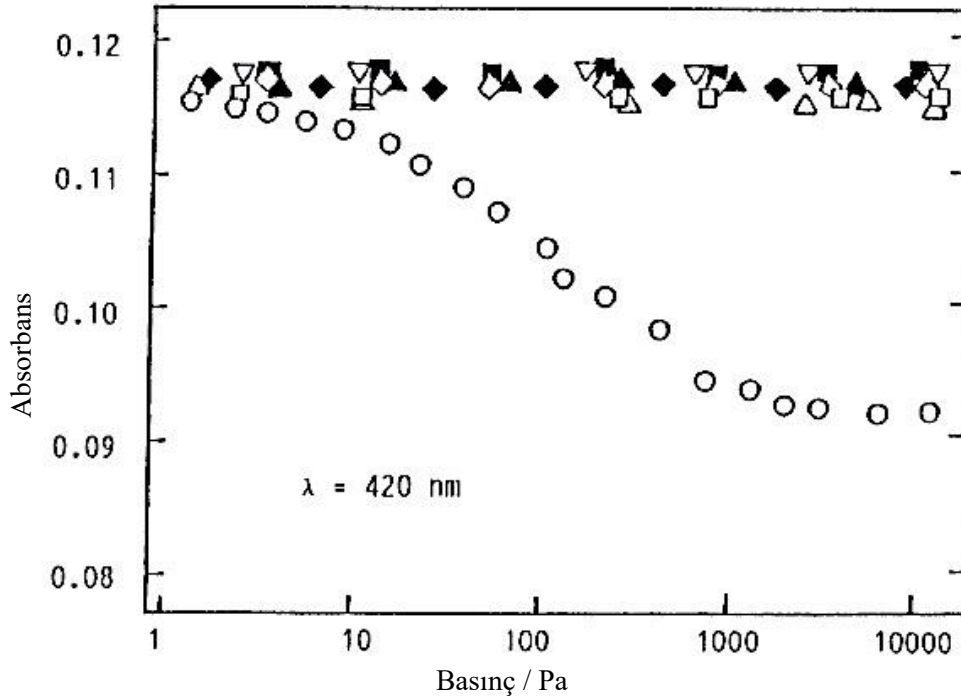
Şekil 2.9. Bir boya film ile kaplanmış optik dalga kılavuzu NH₃ algılama sisteminin şematiği

Di-izobütül perylene dikarboksilat veya N yerleşimli asit tetrakarbonik bisimide perylene türevleri, nem duyarlı boya olarak kullanılır. W-halojen lamba ışınması tarafından üretilen floresan bir optik fiber demetine yönlendirilir ve yoğunluk, bağıl nemin artması ile azalır. Boyaların fiberlerin bir ucuna kaplandığı bu iki nem sensörü extrinsic tip fiber optik sensörlerdir.

Kobayashi ve arkadaşları çalışmalarında belirttiğine göre Co₃O₄, NiO, and Mn₃O₄ gibi geçiş metal oksitlerinin absorbansı, havadaki CO ile temas ettiğinde düşer (Kobayashi *et al.* 1990). İnce filmlerin absorbans değişikliği CO oksidasyon katalizi ile ilgilidir; bundan dolayı katalitik kromizm olarak bu olayı adlandırmışlardır. Bu renk değişimi havadaki CO'nun optik dedeksiyonu için uygulanabilir. Ayrıca, fiber optik termometreli yanıcı gaz sensöründe literatürde önerilmiştir (Kobayashi *et al.* 1990). Bir oksidasyon katalizörü, sıcaklığa duyarlı bir fotoluminesans cihazı (örneğin, optik fiber termometre) üzerine

kaplanır. Yanıcı gazların katalitik oksidasyonu ısı üretir; Böylece fiber termometre tarafından tespit edilir.

Bir NO duyarlı malzeme Eguchi ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Eguchi et al 1990). Sol-jel yöntemi ile SiO₂ matriste dağıtmak (dispers etmek) için suda çözünebilen kobalt α , β , γ , δ -tetrakis (5-sulfothjenil porphin) kullanılır. Elde edilen film, optik algılama için en uygun konsantrasyona ve porphin ve NO molekülleri arasındaki teması kolaylaştırmak için en uygun gözenekli bir yapıya sahiptir. 420 nm'de absorpsiyonu 5 ppm - 1000 ppm NO ile önemli ölçüde değişir Ama H₂, NO₂, O₂, CO, CO₂ ve hidrokarbonlar için (Şekil 2.10) duyarlı değildir.



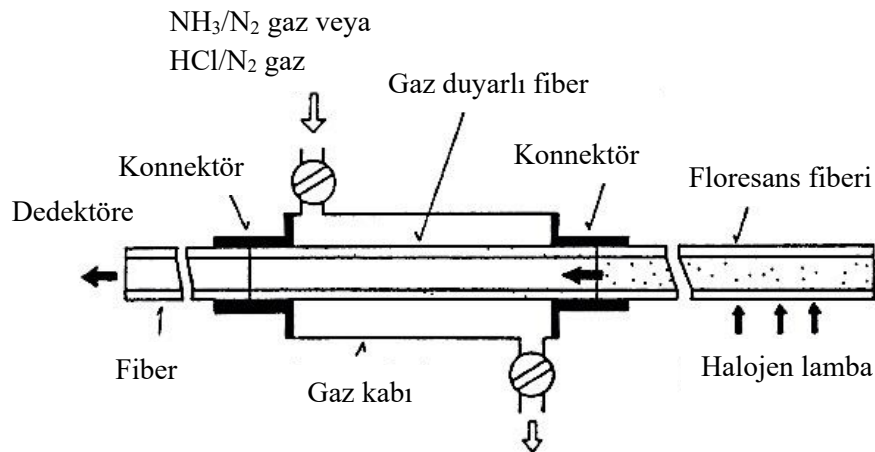
Şekil 2.10. Co[T(5-ST)P] katkılı filmin 200 °C'de \circ NO, \bullet CO, \blacksquare CO₂, Δ O₂, ∇ H₂, N₂, CH₄, veya C₃H₆ gaz basıncına bağlı absorpsiyonu

Alkoller, eterler ve ketonlar gibi polar organik çözücü maddelerin buharı ticari olarak temin edilebilen termal yazıcı kâğıdının renklendirilmesi ile tespit edilebilir (Posch and

Wolfbeis 1988). Renklenme bazı polar çözücü buharı için geri dönüşümlüdür ancak hidrokarbonlar ve klorlu hidrokarbonlar için yanıt vermez.

2.4.3.b. Sensör yapısı ve algılama özellikleri

Şekil 2.6. a ve b’de gösterildiği gibi, gaz duyarlı bir reaktif, işlevsel olmayan sensörler için fiber optiğin bir ucuna kaplanır. Çizelge 2.2’de pek çok extrinsic sensör, bu basit yapıya uymaktadır. En sık kullanılan bilgiler, gaz halindeki türlerle etkileşimden dolayı ışık yoğunluğundaki değişimdir. Basit işlevsel fiber optik sensör için, dalga kılavuzu olarak cam kılcal veya çubuk kullanılır ve bir gaz duyarlı reaktif ile kaplanır (Giuliani and Jarvis 1984). Eğer ışık kaynağı sığ açılı ile içeri gönderildi ise cam, dalga kılavuzu olarak hizmet verir. Işık dalga kılavuzu içinden geçerken gaz duyarlı faz ile etkileşmesi, fonksiyonel fiber sensörün hassasiyetini önemli ölçüde artırılabilir. Sensör yapılarının bu tipi Şekil 2.10’da amonyak sensörü olarak belirtilir. Tüm plastik fiber sensörler NH_3 ve HCl tespiti için test edilmiştir (Şekil 2.11) (Muto *et al.* 1989). Burada kullanılan ışık kaynağı plastik floresans fiberdir. Kaplamasında bir floresan boya veya nadir toprak iyonları içeren fiber ışık kaynakları, fiber algılama cihazı için çok uygun gibi görünmektedir.



Şekil 2.11. Fiber ışık kaynağına bağlanmış fiber gaz sensörlerin şematik gösterimi

Bazı sensörlerin ışık şiddeti tesbiti, gelen ışığın saçılma veya yansımaya dayanmaktadır. Dalga kılavuzunun yüzeyi üzerinde adsorblanmış türler lokal kırılma indisini değiştirir. Bu nedenle, yayılan dalga için saçılma boyutu dalga kılavuzu yüzeyindeki bu indis değişikliğinden etkilenir. Bazı fonksiyonel fiber sensörler dalga kılavuzu üzerindeki alkan absorpsiyonunun neden olduğu ışık saçılmasına dayalıdır.

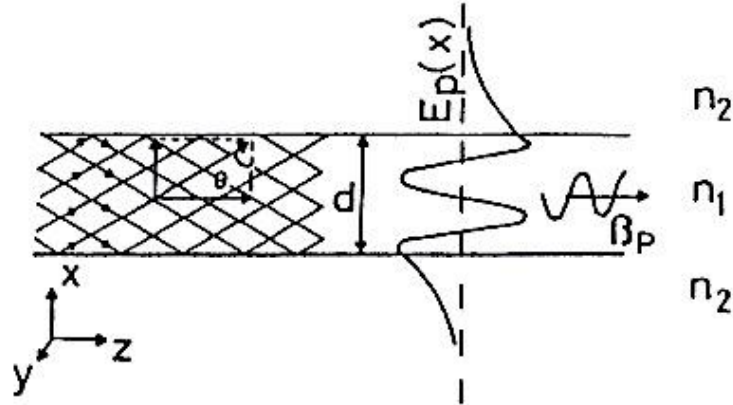
Silikon kaplamasının bir bölümü, silis çekirdek-silikon kaplama fiber optikten kaldırılır. (Archenault *et al.* 1990). Daha sonra, çıplak bölümü hidrokarbon gazların adsorpsiyonunu kolaylaştıracak sentetik polimerin,(örneğin, polioksietilen lauril eter) gözenekli bir filmi ile kaplanır. Bu sensör, gözenek ve çıplak çekirdek yüzeyindeki gaz adsorpsiyonuna bağlı kırılma indisi değişikliğini algılar. İlerleyen ışığın şiddeti (yoğunluğu), absorbe olan CH₄'ün neden olduğu saçılmanın derecesine bağlıdır.

Düz cam dalga kılavuzu duvarı üzerinde alkan hidrat absorpsiyonu da alkanların konsantrasyonu analiz etmek için kullanılır (Giuliani and Jarvis 1984). Sadece nemli bir ortamda, düşük molekül ağırlıklı alkenler (CH₄, C₂H₆, C₃H₈ ve nC₄H₁₀) hidratlaşır ve cam yüzeyi üzerinde yoğunlaşır. Yüzey saçılması nedeniyle geçirgenlik su-yoğunlaştırılmış filmde azalır. Üzeri metal mikroayna kaplanmış bir fiber probun reflektasının (yansıtıcılığının) Hg buharı duyarlı olduğu gösterilmiştir (Butler and Ricco 1989). Au bir mikro ayna (kalınlığı 5-50 nm), kuvars multimode bir fiber optiğin ucu üzerinde biriken boşluktur ve karışım oluşumuna bağlı olarak, aynanın yansıtmasındaki değişiklik yansıyan ışığın yoğunluğundan analiz edilebilir. NO, CO veya H₂ duyarlı micromirror da benzer bir yöntem kullanarak üretilmiştir.

2.4.3.c. Genliği azalan dalga tipi optik gaz sensörleri

Bir yöne yayılan bir dalga, bir düzlemsel dalga kılavuzu olarak kabul edilir. n_1 indisli dalga kılavuzu n_2 indisli materyalin arasına sıkıştırıldığında levhadaki ışığı kısıtlamak için gerekli yansıma $n_1 > n_2$ ile mümkündür. Kalınlık d , nispeten büyük olduğunda eğer gelen ışın açısı θ , kritik açı θ_c 'den küçükse ($\sin \theta_c = n_1/n_2$) toplam yansıma, hem levhanın üst hem de alt yüzlerinde meydana gelir. Öte yandan kalınlık, dalga boyunun

derecesinde olduğunda, Maxwell denklemini çözmek gerekir. Şekil 2.12’de gösterildiği gibi, elektrik alan $E_p(x)$ ve duran dalga, kesinlikle levha içerisinde sınırlı değildir, ama kaplamaya doğru hafifçe genişler. Işığın bu kuyruğu, kaybolan dalga olarak adlandırılır.



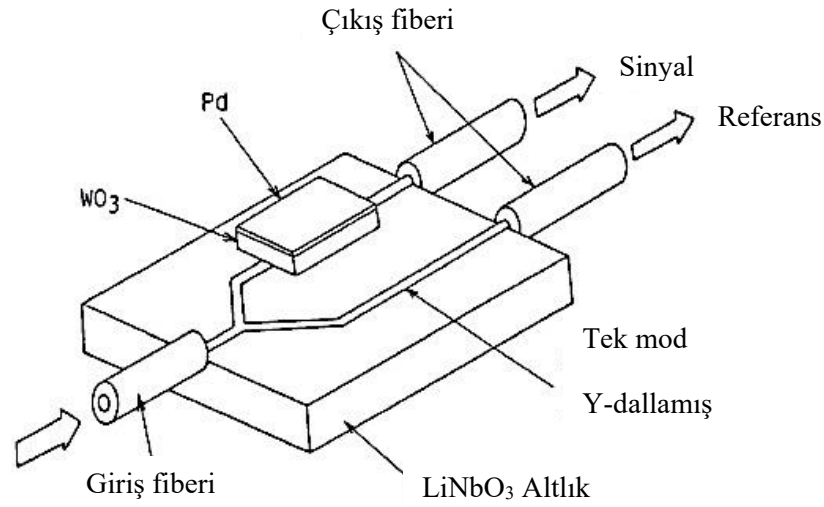
Şekil 2.12. n_1 indisli tabakadan ibaret olan simetrik düzlemsel optik dalga kılavuzu n_2 indisli malzeme arasına sıkıştırılır ($n_2 < n_1$)

Kılavuzlu ışık modları dalgasayı β_p ile ilerler ve x-yönünde yapı ile sınırlandırılmış bir duran dalga yapısına sahiptir.

Bu dalga, bazı fonksiyonel fiber optik gaz sensörlerdeki kaplama veya kaplamalı-atmosfer etkileşiminden bilgi taşıyabilir. Çabuk kaybolan dalga, dalga kılavuzunun dış yüzeyinden çok kısa bir mesafede çok keskin bir şekilde zayıflar. Eğer n_2 indisli gaz duyarlı malzeme, dalga kılavuzu yüzeyine çok (sıkı) yakın yapılandırılırsa dalga kılavuzunun dış yüzeyinin yakınında oluşan absorbans değişikliği, ilerleyen dalgada bir değişim şeklinde tespit edilebilir. Nishizawa bir tek kristal LiNbO₃ alt tabaka üzerinde bir H₂ sensörü üretmiştir (Nishizawa 1988).

Bir Y-dallanmış dalga kılavuzu LiNbO₃ substrata Ti difüzyonu ile yapılır. Y-dalının tek kolunda, WO₃ ve Pd katmanları sonradan H₂ duyarlı katman olarak biriktirilir. Şekil 2.13’de gösterildiği gibi diğer kolu referanstır. Ti-indiffused dalga kılavuzunda ilerleyen dalga, kısmen WO₃ tabakası içine sızar. WO₃ tabakasının H₂ ile indirgenmesi, onun

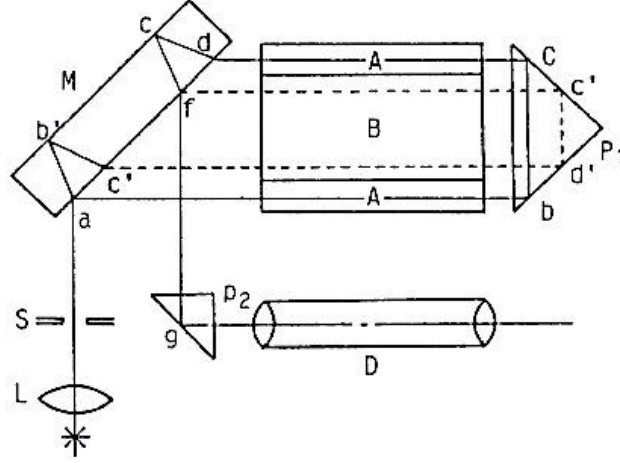
absorbansını artırır, böylece ilerleyen dalga, zayıflayan (genliği azalan) dalganın absorpsiyonu tarafından zayıflatılır. Yanıtı hızlı hale getirmek için paladyum katmanı, H_2 aktivasyonunu katalize eder. Bu üst tabaka 20-1000 ppm H_2 algılayabilir. Tepki süresi 1.2 dB toplam doğrulama ile 200 ppm H_2 'de 1.3 dk. dır.



Şekil 2.13. Dalga kılavuzu tip hidrojen sensörünün şematik diyagramı

2.4.4. Işık girişimi veya indis değişikliği ile gaz algılama

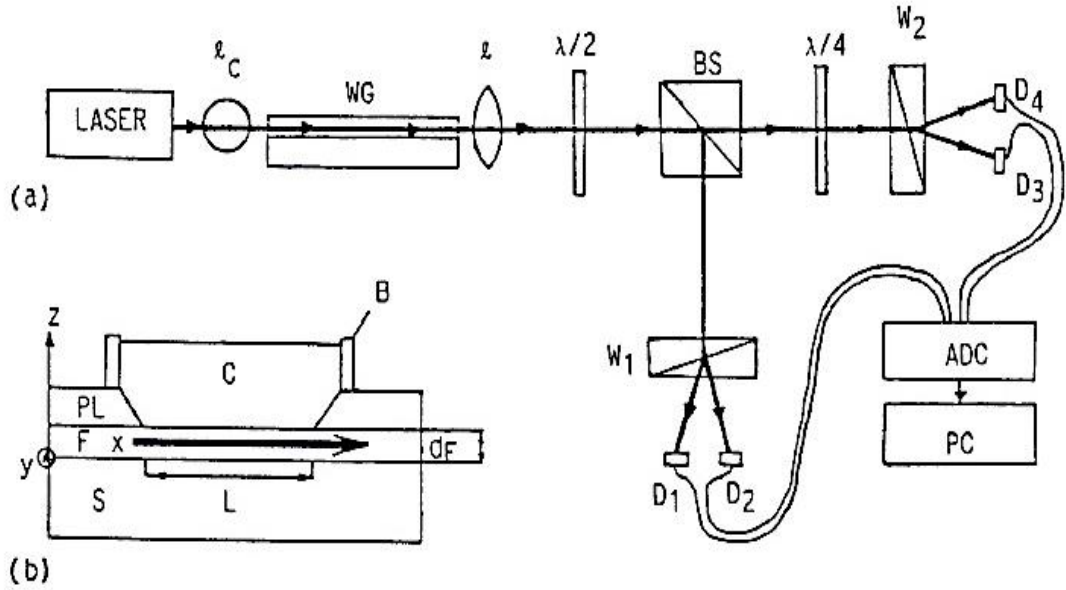
Işık şiddeti bilgisine ek olarak, faz ya da kırılma indisi değişikliği, gaz tespiti için kullanılır. Genellikle Işık girişimine dayalı gaz algılama sistemleri çok hassastır. Gaz türleri kendi kırılma indislerine sahiptir. Gaz türleri arasında kırılma indisi farkı, hassas bir şekilde farklı gaz fazlarından geçen ışıkların girişimi ile tespit edilebilir (Kobayashi 1991). Bu gaz dedektörünün çalışma ilkesi Şekil 2.14'de gösterilmektedir. Gelen ışın, düzlemsel paralel prizmanın ön ve arka yüzeylerinde yansıyan iki ışın demetine ayrılmıştır. Ön yüzeyde yansıyan ışın örnek gaz odası A'ya diğer ise referans odası, B'ye gönderilir. İki Işın demetinin girişim deseni A ve B odalarındaki gazların indisleri farkından güçlü bir şekilde etkilenir. Bu nedenle, kırılma indisi bilinen gazların konsantrasyonu geniş bir aralıkta (konsantrasyon aralığında) tespit edilebilir. Bu sensör sistemi fabrikalarda doğal gaz ve LPG işleme veya çözücü buharının tespiti için uygulanmaktadır.



Şekil 2.14. Girişim gaz dedektörünün temel yapısı

A: Örnekleme hücresi B: Referans hücresi, P1: dik prizma, P2: Yansıma prizma, M: Düzlemsel Paralel ayna, S: Yarık, L: Objektif, D: Odaklama lensi

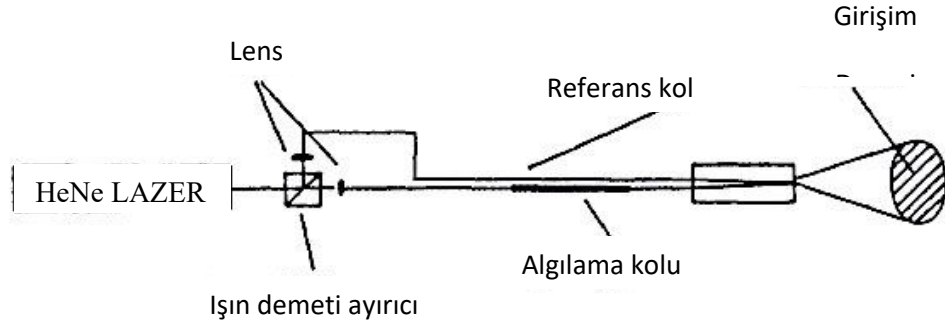
Girişim türü sensör ayrıca, bir katı faz içinde absorblanmış gaz türlerinin tespiti için de kullanılır. Dalga kılavuzunun yüzey veya mikro gözeneklerindeki su buharı adsorpsiyonu, dalga kılavuzundaki gözenekli kaplamanın kırılma indisinde değişikliğe sebep olur (Lukosz and Stamm 1991). Nem algılamak için kullanılan entegre girişim sistemi Şekil 2.15'te gösterilmektedir. Polarize Işık düzlemsel $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ tek modlu dalga kılavuzuna bağlanmıştır. $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ gözenekli tabaka sol-jel yöntemi ile elde edilmiştir. Katman çok gözenekli olduğunda aynı geçişte yayılan TED ve TMO modlarının fazları, su adsorpsiyonundan kaynaklanan indis değişikliğinden etkilenir. Foto dedektör cevaplarının zaman bağımlılığından elde edilen faz kayması, nemle doğrudan ilişkilidir.



Şekil 2.15. a) fark interferometrenin şeması ve b) dalga kılavuzunun detaylı bir kesit görünüşü

WG: dalga kılavuzu, BS: ışın ayırıcı, W1 ve W2: Wollaston prizmaları Dj: fotodedektör, l: silindirik veya küresel lens, $\lambda/2$ ve $\lambda/4$: Yarım ve çeyrek dalga plakası, ADC: AD çevirici, F: Dalga kılavuzu filmi, S: altlık, PL: koruma tabakası, C: örnek, L: etkileşim uzunluğu.

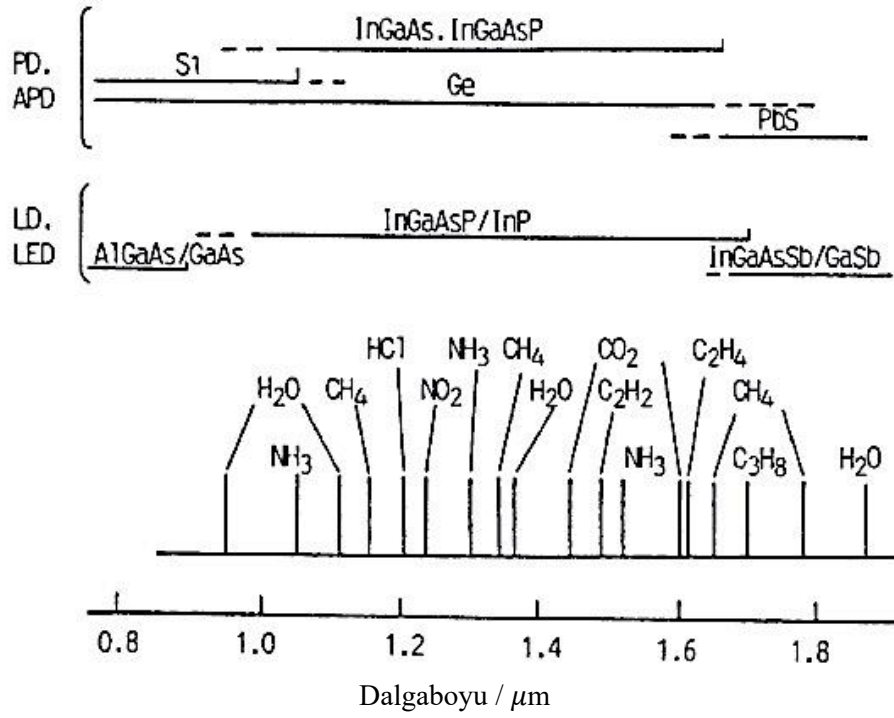
Butler göre H_2 sensörü, kimyasal olarak yüklenmiş olan deformasyonlar ile ilişkilidir (Şekil 2.16) (Butler and Ginley 1987). PdHx sisteminin örgü sabiti, hidrojen (x) miktarı arttıkça yükseldiği bilinmektedir. Bağlanma için Ti önceden kaplandıktan sonra, bir fiber optik üzerine Palladyum metali kaplanır. Kaplanmış Pd katmanında H_2 Absorpsiyonu optik fiberde deformasyonlara neden olur ve hafifçe optik geçiş uzunluğunu değiştirir. Mach-Zehnder interferometresi, fotodiyot dizileri ile girişim saçaklarını gözlemlemek için kullanılır. Girişim deseni 1-30.000 ppm bir konsantrasyon aralığı içinde H_2 'ye karşı çok hassastır. Tetrasulphonated bakır ftalosiyanın kırılma indisi, NO absorpsiyonu duyarlıdır ve NO tespiti için bir sensör olarak kullanılabilir.



Şekil 2.16. Bir Mach-Zehnder interferometresinin şeması, fiber kaplamalarda kimyasal yolla oluşan deformasyonları ölçmek için kullanılır

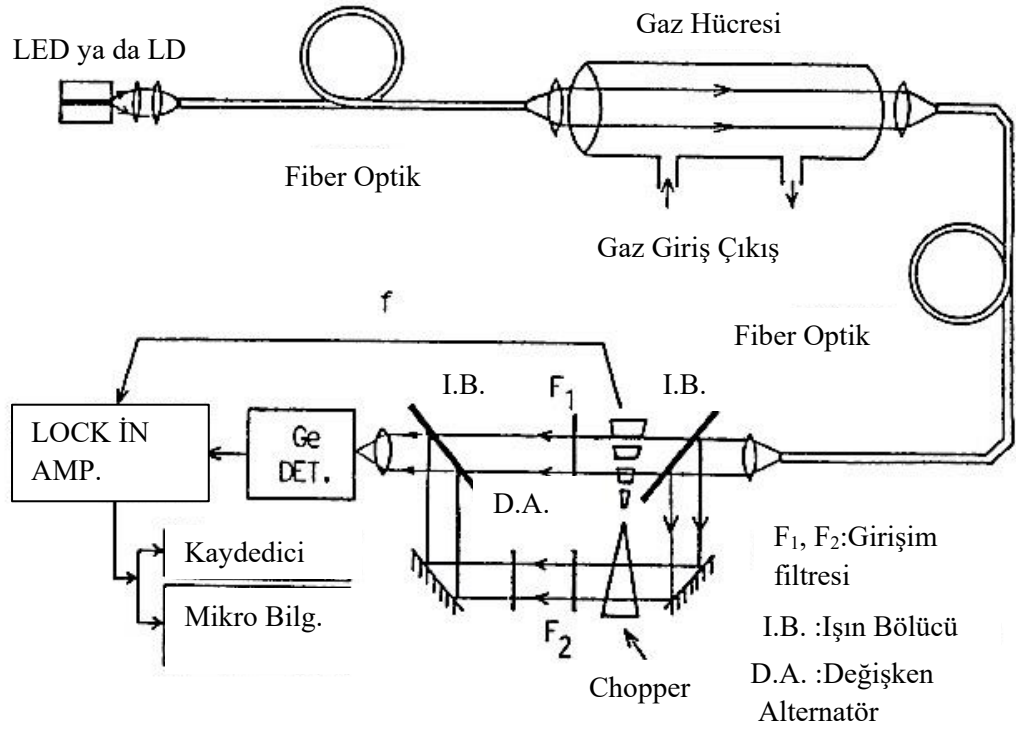
2.4.5. Gaz moleküllerinin uzaktan algılaması

Gaz konsantrasyonunu sürekli ve gerçek zamanlı izleme, bazen proses kontrolü için gereklidir. Bu, ışık yolu olarak uzun bir optik fiber kullanarak geleneksel bir spektrometre ile elde edilebilir. Ağır koşullarda ve tehlikeli gazlarda, gaz bileşenini uzaktan algılama, güvenlik için çok anlamlı ve uzaktan kumanda için etkilidir. Optik iletişim için ultra düşük kayıp optik fiber, ışığı $\lambda = 0,8-1,8 \mu\text{m}$ 'de etkili bir şekilde iletir. (Inaba and Mizumoto 1987). Moleküler titreşim modlarının overtonu nedeniyle yakın kızılötesi bölgede gaz türlerinin pek çok çeşidi kendi absorpsiyonuna sahiptir. Şekil 2.17'de çeşitli moleküller için absorpsiyon dalga uzunlukları özetlemektedir (Inaba and Mizumoto 1987).



Şekil 2.17. a). Fotodetektörler ve lazer diyot veya ışık yayan diyot ve kapsadığı dalgaboyu bölgeleri ve b). Yakın kızılötesi bölgede çeşitli gazlar için absorpsiyon dalgaboyu.

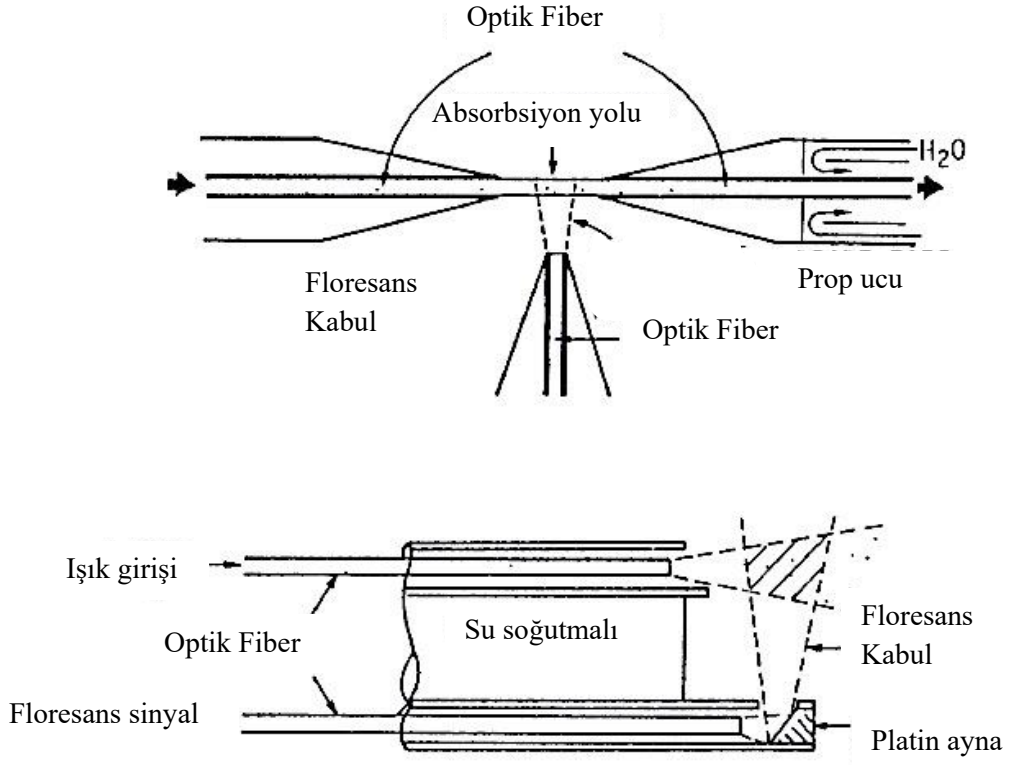
Arzu edilen yerde kompakt bir gaz hücresinin uzaktan spektroskopik algılama yapması, giriş ve çıkış için iki optik fiber sonrası mümkün olabilir. Inaba ve arkadaşları çalışmalarında, diferansiyel absorpsiyon tekniği kullanarak çeşitli moleküllerin optik uzaktan algılamasını geliştirdiler (Şekil 2.18) (Inaba *et al.* 1979). Bir ışık yayan diyottan (InGaAsP) alınan yakın kızılötesi bölgedeki ışın, ultra düşük-kayıp multimod optik fibere (ki sadece LED'den gaz hücresine ve sonra gaz hücresinden algılama sistemine giden ışığa kılavuzluk eder) birleştirilir. Çıkış ışını ikiye bölünür ve girişim filtrelerinin içinden geçer. İki bölünmüş ışın demetinin yoğunlukları gaz konsantrasyonunu elde etmek için lock-in amplifikatör ile analiz edilir. InGaAsP ışık yayan diyot (1.61 μm) kullanan bir CH₄ algılama, gaz hücresinin dedektörden 10 km uzaklıkta olduğu bir test odacığında 0.5 ppm CH₄'ü tespit edebilir.



Şekil 2.18. Çeşitli molekül türlerinin diferansiyel absorpsiyon ölçümleri için düşük kayıplı fiber optik uzaktan algılama sisteminin blok diyagramı

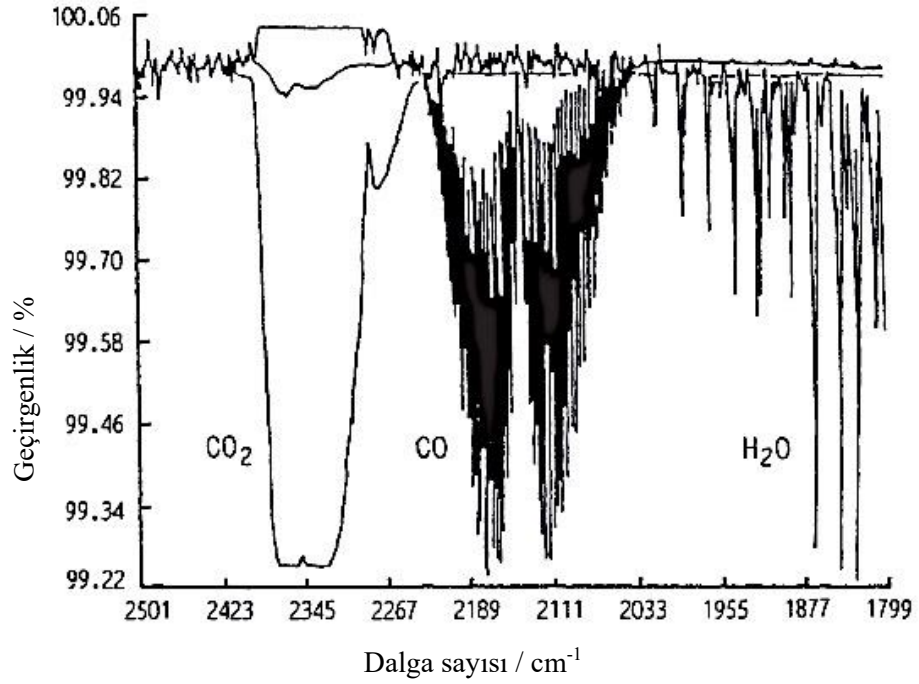
Saturday radyoaktif elementlerin florid gazlarının eser miktarda tespit etmeye çalışmıştır (Saturday 1983). 253,7 nm de UF₆ ve PrF₆'nın güçlü absorpsiyonunu düşük basınçlı cıva lambası ve bir erimiş silika optik kablo kullanarak gözlemlenir. Basınçlarının 0.1 torr dan daha azı tespit edilebilir. Uzun fiber optikli uzaktan algılama sistemi, tehlikeli gazlar için uygundur.

Şekil 2.19'da gösterildiği gibi uzak algılama problemlerini kullanarak, bir yanma odası içinde gaz halindeki türlerden floresans ölçülmüştür. (Kychakoff et al 1983). Yanma alevindeki OH ve Na radikalleri sırasıyla $\lambda=610$ nm ve 590 nm lik bir laser demeti ile uyarılır. Üst propta hem absorpsiyon hem de floresans sırasıyla koaksiyel ve dikey örnekleme propları ile elde edilir. Alt prob sadece floresan ölçümü içindir ancak pratikte yanma odalarına yerleştirilmesi için tasarlanmıştır.



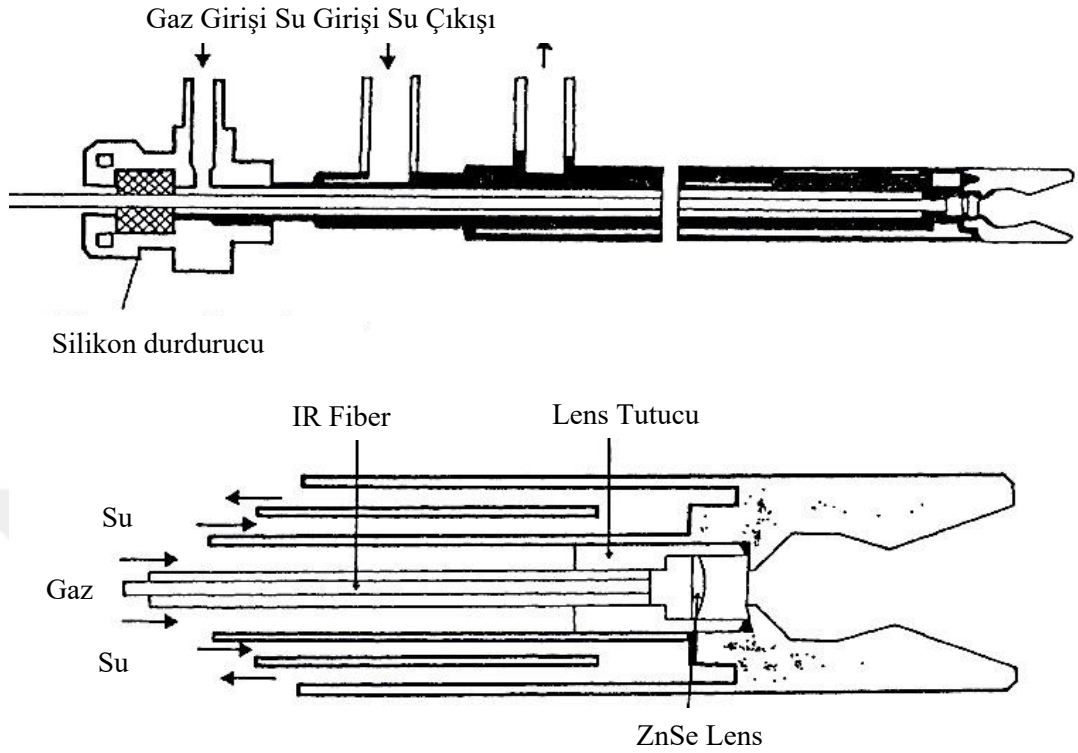
Şekil 2.19. a), Na ve OH konsantrasyonlarını ölçmek için deneylerde kullanılan bir fiber optik prob P_1 diyagramı b). OH ölçümler için kullanılan Puls floresan fiber optik prob P_2

Uzak floresans ölçümü, aynı zamanda egzoz aerosollerinde polisiklik aromatik hidrokarbonların (örneğin, benzo (a) piren ve dibenz (a, h) antrasen) tespiti için kullanılmıştır (Krup and Niesser 1990). Titreşim düzeyleri arasındaki geçiş yoluyla absorpsiyon, (bir kızıl ötesi spektrometreye donatılmış bir gaz hücresi ya da uzun yol hücresi kullanılarak) çoğunlukla tanımlama ya da gaz halindeki türlerin kantitatif analizi için kullanılmaktadır. H_2 , N_2 , O_2 ve soy gazlar haricinde gaz halindeki türlerin çoğu, infrared ($600-4000\text{ cm}^{-1}$) bölgede absorpsiyona sahiptir. CO, CO_2 ve H_2O titreşim-dönme spektrumları Şekil 2.20'te gösterilmiştir (Miyatake 1988).



Şekil 2.20. CO₂, CO ve H₂O'nun kızıl ötesi absorpsiyon spektrumu

Kuvars tabanlı optik fiberler artık bu bölgede verimlidir. KRS-5 (TII-TIBR) fiber başarıyla Şekil 2.21'de CO, H₂O ve CO₂'yi uzaktan algılaması için dalga kılavuzu olarak kullanılmıştır (Maeda *et al.* 1991). Bu sistemde, su ile soğutulan bir optik sensör probu, özellikle yanma odasındaki türlerin izlenmesi amacıyla (1550 °C'de) yüksek sıcaklık uygulamaları için tasarlanmıştır. Yanma odasından prob ışık, KRS-5 fiber ve ZnSe lens ile bir FT-IR sistemine yönlendirilmektedir. Absorpsiyon 2140 cm⁻¹ civarında CO, 2300 cm⁻¹ civarında CO₂, 1600 cm⁻¹ civarında H₂O için kullanılmaktadır.



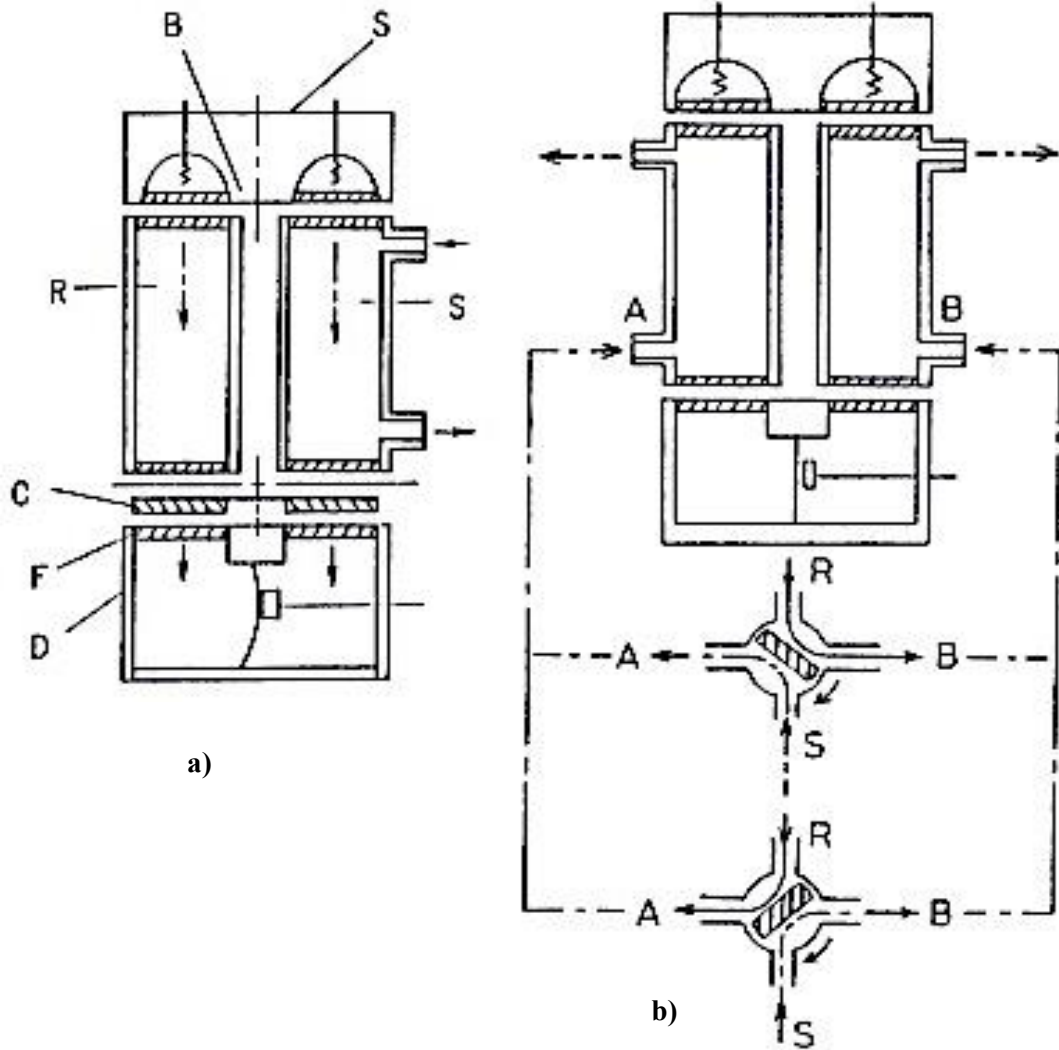
Şekil 2.21. IR in-situ analizi için prob yapısı

2.4.6. Dağılmayan kızılötesi analizör

IR analizinin geliştirilmesinin bir başka yönü algılama sistemini basitleştirmek ve küçültmektir. Son zamanlarda dağılmayan kızılötesi analiz aygıtları (NDIR)) diye adlandırılan bu küçük algılama sistemleri, gaz sensörleri ailesine dahil olmak için geliştirilmiştir. NDIR analizörü ızgara veya prizma olmayan kızılötesi dedektördür, ama gereksiz dalga boyu bölgesinden gelen bilgiler, optik filtreler veya gaz seçici dedektörler tarafından elimine edilir.

CO₂ seçici dedektörlü kızılötesi analizörü Şekil 2.22 a'da gösterilmektedir (Miyatake 1988). Seramik veya metal Isıtıcıdan gelen ikiye bölünmüş kızılötesi ışınlar, bir numune ve referans hücrene gönderilir. Daha sonra bu iki ışın ince metal diyaframı ile ayrılmış iki gaz odacığından oluşan dedektör hücrene sokulur. Diğer oda IR inaktif gaz (N₂) ile dolu iken, örnek ışını kabul eden dedektör odacığı, seyreltilmiş CO₂ içerir. Örnekleme hücresi sadece az miktarda CO₂ içeriyorsa dedektördeki gaz, kızılötesi ışık absorbe

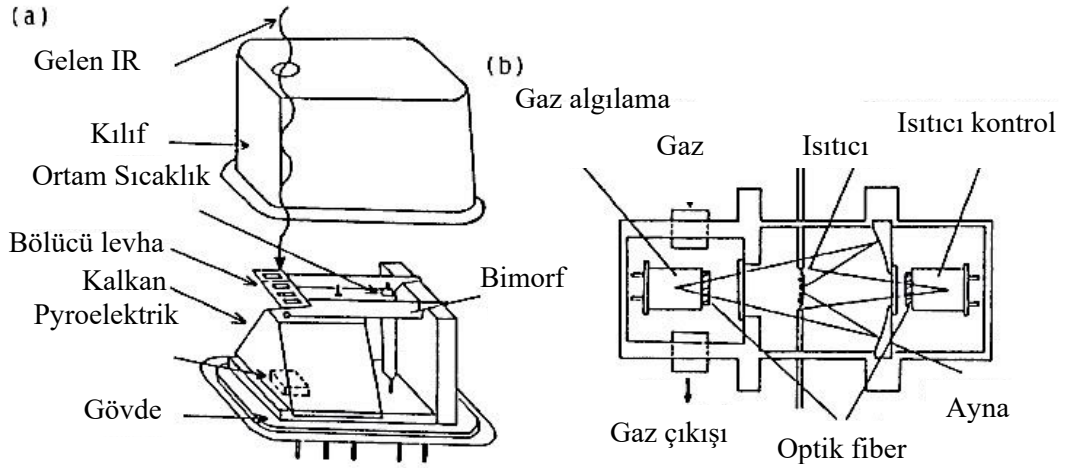
ederek şişer. CO₂ içeriği yüksek ise, IR ışını dedektöre ulaşmadan önce numune odacığı içinde güçlü bir şekilde emilir. Yarılmış ışınlamadan dolayı oluşan metal filmin titreşimi, diyaframa yakın bulunan bir metal elektrot tarafından bir kapasite değişikliği olarak alınabilir.



Şekil 2.22. a) NDIR CO₂ seçici dedektör. b) puls gaz kaynağına bağlı NDIR CO₂ seçici dedektör

Mekanik olarak çalıştırılan ışık kısıyıcı, yukarıda belirtilen sistemden kaldırılır ve puls tepki, elektrikle çalışan döner vanalar tarafından üretilmektedir (Miyatake 1991). Örnek gaz ve referans gaz, alternatif 4-yollu vana kombinasyonu ile örnekleme hücreesine

gönderilir (Şekil 2.22 b). NDIR'in bir başka türü, termokupl veya piroelektrik dedektörleri gibi seçici olmayan kızılötesi dedektör ile donatılmıştır (Şekil 2.23) (Yokoo et al 1987; Aoki 1990). Çok katmanlı girişim filtreleri, CO₂ sadece absorpsiyon bandında dalga geçmesine izin verir. Örnek hücre ve referans hücresinden IR ışını IR dedektörüne ulaşmadan önce girişim filtresi ile monokromatikleştirilir. Minyatürleştirmek için ışık doğrama motoru kaldırılır ve piezoelektrik bimorf vibratör ile değiştirilir. (Yokoo et al 1987).



Şekil 2.23. a). Modülasyon tipi sensörün yapısı ve b). IR gaz algılama sisteminin yapısı

Başka bir hücre, tek bir gaz odasından oluşur (Imaki and Aoki 1991). Örnek ve referans ışınlar test gazının sokulduğu gaz odasına gönderilir. Her bir kıyılmış ışın, gaz hücresinden geçer ve farklı bir girişim filtresine ulaşır. Örnekleme ışını filtresi CO₂ absorpsiyonu için yalnızca belirli dalga boyunu kabul eder. Referans filtresi ise CO₂ absorpsiyonunun vadi dalga boyunu kabul eder. Birçok optik gaz sensör ve gaz duyarlı malzemeler ileri sürülmüştür ve hızla gelişmektedir. Gaz duyarlı malzemenin geliştirilmesi, bir optrod bulunduran gaz sensörleri için çok önemlidir. Sensörün tepkisinin kararlılığı ve seçicilik genellikle en zor sorun olarak kalır. Diğer yandan, fiber optik ve dağılmayan kızılötesi analizörü ile uzaktan algılama yalnızca fiziksel fenomene dayanmaktadır. Kararlılık sorunundan ziyade minyatürleştirme ve sistem geliştirme temel amaçtır. Gaz türlerinin fiber optik algılaması, uzaktan algılama veya pozisyona duyarlı

tespit için uygun olduğu tahmin edilmektedir. Birçok sayıda bilgi bir fiber optik tarafından eş zamanlı olarak alınıp verilebilir olduğundan, Çok bileşenli analiz ya da gaz kompozisyonunun eşzamanlı tespiti ve diğer fiziksel parametrelerin analizi mümkün olabilir. Optik algılama, elektriksel çıkışlı sensörler ile elde edilemeyen birçok karakteristik özelliklere sahiptir.

2.5. Sensör Özellikleri

Bir gaz sensörü gaz algıladığında sensörün değişen parametreleri farklı teknikler ile ölçülmektedir. Birçok araştırma bu parametreyi farklı tanımlar. Örneğin CO₂ algılama katmanlarının duyarlılığını ölçmek için, sensör tepkisi S'yi $S = R_{CO_2} / R_{air}$ olarak tanımlamaktadır (Keller *et al* 1999). Burada R_{air} ve R_{CO₂} sırasıyla sentetik havada (%80 N₂, %20 O₂) ve sentetik hava ile beraber ilave CO₂ konsantrasyonunda ölçülen sensör aygıtının elektriksel direncidir. Cantalini ve arkadaşları tepkiyi (S) Gaz ortamındaki R_g ve hava ortamındaki R_{air} arasındaki oran $S = R_g / R_{air}$ ile tanımlamaktadır (Cantalini *et al* 2000). Sberveglieri ve arkadaşları ise bunu, redükleyici (indirgeyici) gazlar için iletkenlikteki göreceli değişim olarak $R = \Delta G / G_{air}$ tanımlanmaktadır. Kondüktometrik (elektriksel parametrelerin değişimine dayanan) ölçümlerde sensör tepkisi böyle tanımlanırken optik tabanlı ölçümlerde ise sensör tepkisi hava ve algılanacak gaz ortamında değişen optik parametrelere göre şekillenir. Absorbans değişikliği ölçülen bir sensörde bu parametre $S = (|A_{air} - A_{gas}| / |A_{air}|) \times 100$ şeklindedir. Burada dikkate alınması gereken şey absorbans değişimidir.

2.5.1. Gaz sensörlerde duyarlılık

Duyarlılık "S", test gazı altında direnç değişiminin ($\Delta R = R_a - R_g$), hava ortamındaki direnç "R_a" değerine oranı olarak tanımlanmaktadır. Burada R_g test gazı varlığında sensör direncidir (Satyanarayana *et al.* 2003):

$$S = \frac{\Delta R}{R_a} = \frac{|R_a - R_g|}{R_a}$$

Duyarlılık aynı zamanda $S=(R_0-R_{gs})/R_{gs}$ formülü ile tanımlanmaktadır. Burada R_0 gaz geçişinden önceki sensör direnci ve R_{gs} gaz geçişinden sonra ve saturasyon değerine ulaştığındaki dirençtir (Varghese *et al.* 2003). Bazıları bunu $S=R_a/R_g$ ile tanımlamaktadır. Burada R_a ve R_g havadaki ve algılanan gazdaki sensörünün direncini ifade eder (Khanna *et al.* 2003, Liu *et al.* 2004, Pan *et al.* 2004).

Gaz duyarlı oksit yarıiletken sensörünün hassasiyeti genellikle ampirik olarak $S_g = Ap_g^\beta$ şeklinde temsil edilebilir. Burada, konsantrasyonu ile doğrudan orantılı olan p_g hedef gazın kısmi basıncı ve duyarlılık, çarpan A ve üstel β ile karakterize edilir (Wan *et al.* 2004). β Yüzey türlerinin yüküne ve yüzeyde elementer reaksiyonların stokiyometrisine bağlı olarak bazı rasyonel kesir değerine sahip olabilir (genellikle 1 veya $\frac{1}{2}$).

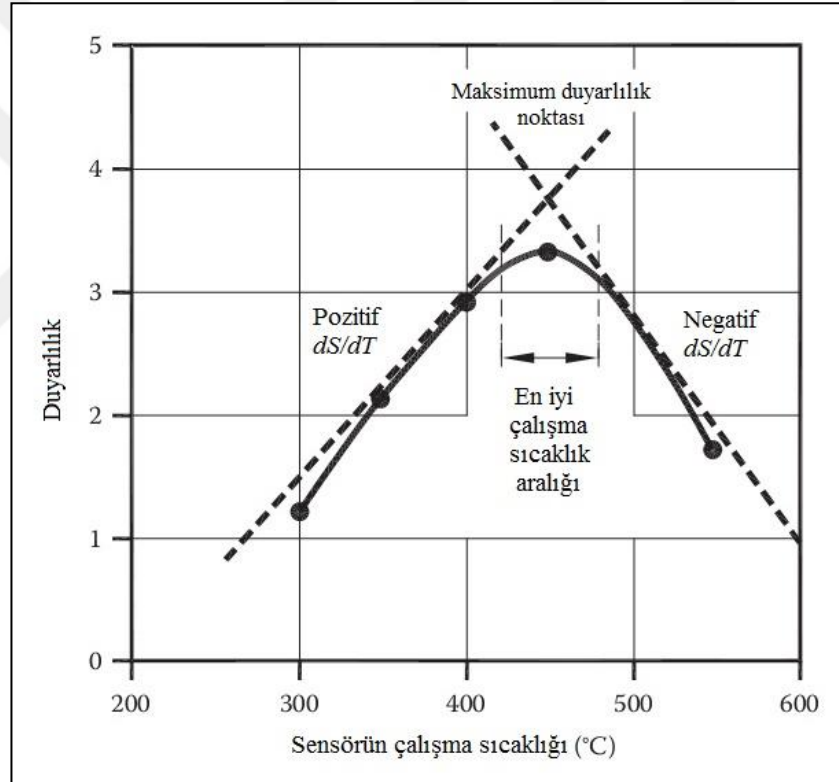
2.5.2. Konsantrasyon-bağımlı duyarlılık

Düşük test gazı konsantrasyon değerlerinde, duyarlılık değerleri konsantrasyon değerlerindeki bir artış ile hızla artar; Ancak, yüksek konsantrasyonlarda, gaz duyarlılık değerlerindeki artış doğada daha kademeli hale gelir. Her algılama elemanı için sabit yüzey alanı ile daha düşük gaz konsantrasyonu, mevcut olan sensör yüzeyi üzerinde gaz moleküllerinin düşük bir kapsama alanı anlamına gelir ve bu nedenle, daha düşük yüzey reaksiyonları meydana gelir. Gaz konsantrasyonundaki artış daha büyük bir yüzey kapsamından dolayı yüzey reaksiyonlarını arttırır. Sabit yüzey alanında moleküllerin kapsama alanındaki doyma noktasına ulaşıldığında yüzey reaksiyonlarındaki ilave artış kademeli olacak. Taze yüzey alanının mevcut olmamasından dolayı konsantrasyonlardaki ilave artış çok hassasiyet vermeyebilir ve yüzey reaksiyonlarını gerçekleşmesi için başka bir yer mevcut olmadığı için hatta sabit bir değerde sature olabilir. Bu sonuç analiz için kullanılabilir sinyali sınırlar.

2.5.3. Sıcaklık bağımlı duyarlılık

Duyarlılık aynı zamanda sensör elemanının sıcaklığına bağlıdır. Metal oksit sensörlerin çoğunluğu oda sıcaklığının birkaç yüz santigrat dereceye kadar uzanan aralığın üzerinde

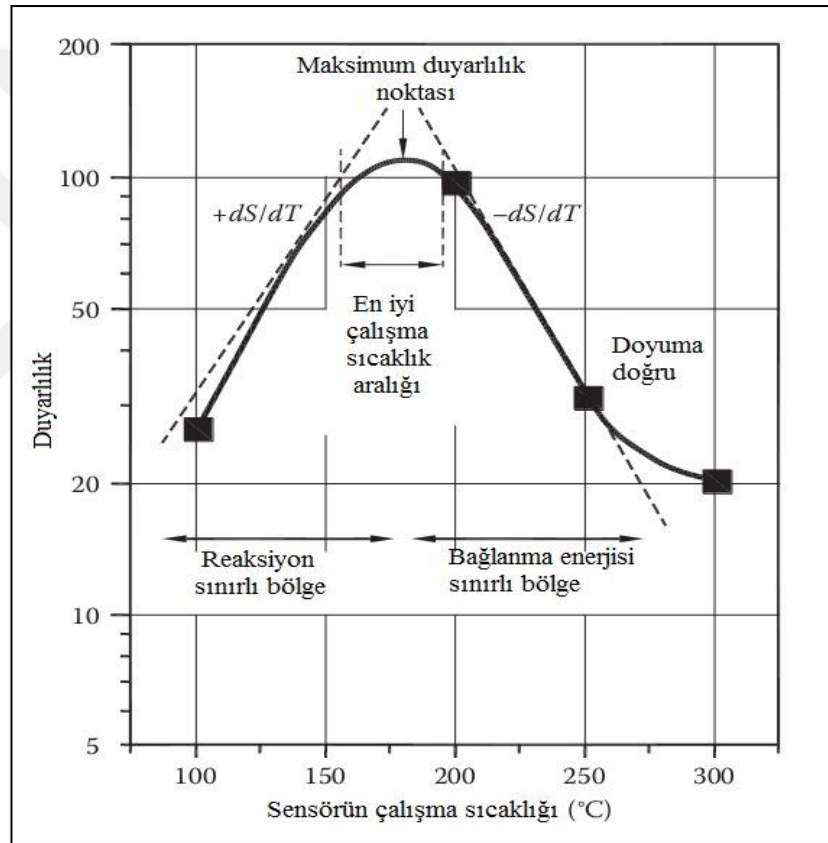
bir sıcaklıkta çalışmaktadır ve bu algılama elemanlarının doğru çalışma sıcaklıklarını bilmek gereklidir. İyi duyarlılık elde etmek için bilinmelidir ve buna uygun olarak bu öğeler çalışmalıdır. Malzemeye ve algılanan gaz türlerine bağlı olarak bu sıcaklık değerleri farklıdır. Tipik bir durumda, duyarlılık sıcaklık ile giderek artar (Coban et al 2012) ve daha yüksek sıcaklık değerlerinde daha aşamalı hale gelir. Doğrusal bağımlılıktan, bir maksimum değere sapar ve bu noktanın ötesine hassasiyet hızla düşer. Bu tür bir davranış, hemen hemen tüm metal oksit bazlı sensörler tarafından sergilenmektedir (Niederberger *et al.* 2005).



Şekil 2.24. Sensör çalışma sıcaklığının bir fonksiyonu olarak kuru hava içerisinde 100 ppm metan gazı için SnO₂ sensörünün tepkisini tasvir eden bir duyarlılık grafiği

Duyarlılık 450 °C'ye kadar, 300 °C civarında sürekli artar ve bu en iyi performansı noktasıdır. Daha yüksek sıcaklıklarda, duyarlılıkta bir düşüş vardır. Sensör duyarlılığı sıcaklık ile pozitif değerden negatif değere değişir. Sıcaklıktaki daha fazla artış duyarlılık değerlerini azaltacaktır. Deneysel sonuçlara göre, algılama elemanı için en iyi çalışma sıcaklık aralığı belirlenebilir.

Şekil 2.25'te gösterildiği gibi benzer özellikler, 2 ppm NO₂ gazı tespit için In₂O₃ sensör tabanlı sensörler için görülür (Niederberger *et al.* 2005). Burada da, duyarlılık ilk olarak sıcaklık ile artar ve bir maksimum değer ulaştıktan sonra sürekli bir doygunluk değerine doğru düşer. Sensör duyarlılığı sıcaklık ile pozitif değerden negatif değere değişir. Sensör çalışması için en iyi çalışma aralığı burada gösterilir. Negatif eğim, gaz türlerinin bağlanma enerjisine bağlıdır oysa pozitif eğim, reaksiyon sınırlı durumu gösterir. Basit silikon yüzeyler doğrudan ısıtıldığında 50 °C-150 °C sıcaklık aralığını alır.



Şekil 2.25. Sensör çalışma sıcaklığının bir fonksiyonu olarak, 2 ppm NO₂'ye In₂O₃ sensörünün cevabı pozitif değerden negatif değere sıcaklık değişiklikleri ile sensör duyarlılığı

MEMS hacim ve yüzey mikro tekniği kullanılarak tanımlanan süspanse platformlar gibi mikro işlenmiş silikon yapılar, küçük lokal alanlarda yüksek sıcaklık yaratılması için en uygundur. Hava yalıtımı gerekli ısı izolasyonunu sağlar. Bu şekilde, 50 °C ile 500 °C arasında bir sıcaklık oluşturabilir. Harici ısıtma vasıtasıyla "melez mikro yapılar" düşünmek ve diğer sensör elektroniğinden sensörü uzak tutmak daha iyidir. Sensör

uygulamalarında bu malzeme bileşimlerini kullanmak için uygun bir teknik, çalışma sıcaklık aralığı ve malzeme dikkatle seçilerek tasarlanmak zorundadır.

Düzgün "mikro ısıtma plakaları" seçerek, çoğu metal oksidin çok iyi tepki özelliklerini gösterdiği 350 °C düzeyinde bir sıcaklık elde etmenin kolay olduğu bildirilmektedir. Böyle fabrikasyon teknikleri de standart endüstriyel CMOS teknolojisi ile uyumludur (Graf *et al.* 2004). Isıtma plakası, ısıtılan alanda ilgili çalışma sıcaklığının %2'sinden az dalgalanma ile mükemmel sıcaklık homojenliği verir. Membran güç verimliliği 4.8 °C / mW olduğu bildirilmektedir. Sistem ayrıca ısıtmalı zar alanı ve bulk çip üzerindeki devre alanı arasında mükemmel ısı yalıtımı sergiler.

2.5.4. Tepki ve yenilenme süreleri

Sensör uygulamaları için, gaz konsantrasyonu değerlerindeki hızlı değişimlere doğru tepki vermek bir sensör için ayrıca çok önemlidir. Algılama gereksinimlerine hızla yanıt vermek için gaz sensörü optimizasyonu sorunlarından arınmış değildir. Birçok gaz sensörü yavaş tepki süreleri sergilerler. İşte, bir sensör için tepki süresi (τ_{90}), tipik olarak verilen bir gazın tam ölçekli bir konsantrasyona maruz bırakıldıktan sonra, tam ölçekli bir okumanın %90'a ulaşması için geçen süre olarak tanımlanmaktadır. Bazı durumlarda, τ_{63} ya da τ_{80} de kullanılmaktadır. Çoğu durumda, bu zaman sabitinin değerlendirilmesi için benimsenen kriter τ_{90} dır. Benzer şekilde, iyileşme süreleri de önemlidir. Bu iki zaman sabiti genellikle farklıdır ve bazı durumlarda iyileşme bir sorun teşkil edebilir. Bu gibi durumlarda, sensörün sıcaklığını kendi çalışma sıcaklığının 50 °C'nin üzerine artırmak daha iyidir. Bu, yeniden kullanılmadan önce "sensörün yenilenmesi" olarak bilinen bir işlemdir. Bu yenilenme döngüsü, periyodik olarak algılama elemanının daha iyi verimliliği için tekrar edilebilir.

Tepki süresi, sensör kinetiği yüzey reaksiyonu tarafından kontrol edildiğinden sensör materyalinin partikül büyüklüğü "d" ve kinetik, difüzyon tarafından kontrol edildiği zaman, bu d^2 ile orantılı olur. Hız kısıtlayıcı adıma bakılmaksızın, yanıt süresi azalan

parçacık boyutu ile azalmaktadır. Bu nedenle; sensör materyali, nano boyutlu bir tanecik ise yanıt süresi çok daha kısa olması beklenmektedir.



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Sputtering (Saçtırma) Tekniği

Sputter tekniği, hedef atomların plazma iyon bombardımanı yardımıyla koparılarak taban malzeme yüzeyine biriktirme yöntemi olarak basitçe ifade edilebilir. Bombardıman işlemi, altlık üzerine ince bir film gibi yoğunlaşabilen hedef atomların saçılmasını sağlar. Bu metot da iyon kaynağı olarak genellikle argon (Ar) gazı kullanılır. Bu gaz iyonize edilmiş ve hedef malzemeye doğru hızlandırılmış olduğundan hedef atomlara çarparak enerji ve momentum aktarımı sağlar ve bunun bir sonucu olarak hedefteki atomları kopartarak iyonizasyon gerçekleştirir.

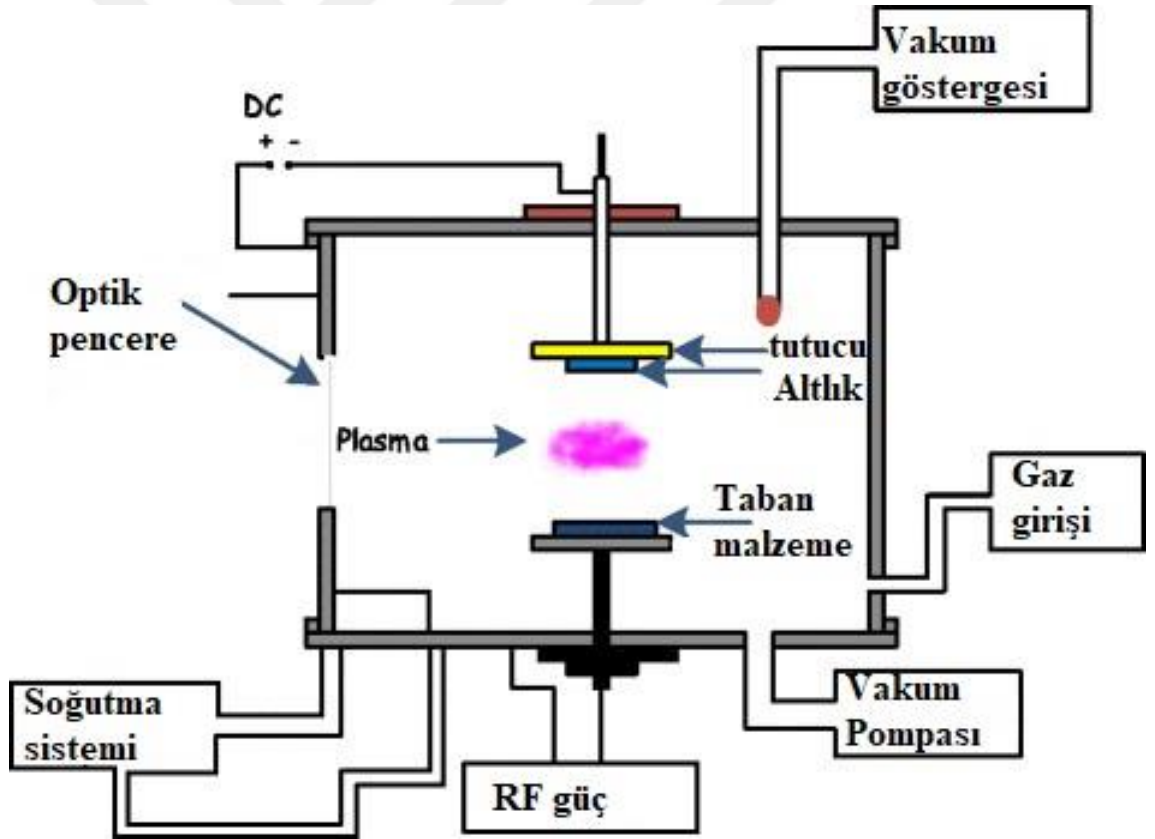
Bu hızlandırılmış iyonlar yardımıyla malzeme (katı) yüzeylerinin bombardıman edilmesi, malzemelerin katı halden buharlaştırılması, temel sıçratma işlemi olarak yıllardır bilinmekte ve pek çok alanda kullanılmaktadır. Yarıiletkenleri de kapsayan birçok malzeme bu yöntemle kaplanmasına rağmen bu tekniğin bazı eksik noktaları olduğunu da söylemek gerekir. Bu eksiklikler başlıca şöyle sıralanabilir; kaplama oranının miktarının düşük olması, plazmada iyonlaşma veriminin düşük olması ve taban malzemenin aşırı derecede ısınmasıdır. Bununla beraber, bu eksiklikler, değişken bir manyetik alanda sıçratma ve kararlı bir manyetik alanda sıçratma ile giderilmeye çalışılmıştır. Bu tekniğin yanında farklı teknikler kullanılabilir.

DC Magnetron (DC Manyetik Alan) Sıçratma yöntemi, iyonlaşmış argon atomlarını hızlandırmak için elektrik alana dik doğrultuda bir DC manyetik alan uygulanmasıyla ve bu manyetik alan ile hedef üzerinde iyon konsantrasyonu artırılmasıyla mümkün olur. DC Manyetik alan etkisi, hedeften kopan elektronların yüzey etrafında birikmesine ve burada hareket etmelerine neden olur. Biriken bu elektronlar, yüzey üzerinde yüksek yoğunluklu bir plazma oluşturarak bombardıman sürecini başlatır.

Başka bir ifadeyle DC magnetron sıçratma yöntemi ile kaplama, aslında bir vakum kaplama prosesi olarak tanımlanabilir. Oluşan plazma içerisindeki iyonlar yardımıyla, büyütülmek istenen malzeme olan hedeften, atom ya da moleküller kopartılır. Plazma oluşturulurken, hedef (katot) ve taban malzeme (anot) elektrotları arasında DC gerilim verilir. Hedef ile taban malzemenin her ikisi de elektriksel olarak iletken ise DC güç kaynağı kullanılırken, hedef iletken ya da yalıtkan ve taban malzeme yalıtkan (polimer ya da seramik) ise RF güç kaynağı kullanılmalıdır. Hedef yüzeyinden atomik seviyede parçacık koparma prosesini tanımlar. Hedef ile taban malzeme arasında verilen DC gerilim sonucunda, hedeften çıkan elektronlar argon gazını iyonize eder, iyonize olan bu pozitif (+) yüklü parçacıklar da negatif (-) yüklü hedefe çarpıp oradan atom ya da molekül sökerler. Sökülen bu atomlar taban malzemeye doğru yönlenir ve taşıdıkları kinetik enerjiye göre taban malzeme üzerine birikmeye başlarlar. Böylece kaplama olayı yavaş yavaş gerçekleşmeye başlar. Bu esnada (+) yüklü iyonlar, hedeften atom ya da molekül çıkarmanın yanı sıra, elektron da sökebilir. Hedeften çıkan bu elektronlar, daha önce oluşturulmuş plazmanın sürekliliği açısından oldukça önemlidir, fakat bu elektronlar taban malzemeye ulaşip yüzeyden elektron sökebilecek derecede bir enerjiye sahip olurlarsa, taban malzemedeki ikincil elektronların yayılmasına neden olabilirler. Bu ise filmin büyümesini yavaşlatır ya da tamamen durdurabilir. Ayrıca (+) yüklü iyonların çok fazla enerjiye sahip olması durumunda, taban malzemeye ulaşip atom mobilitesini artırarak yeniden sıçratma olayına yol açması da söz konusu olabilir. Bu olay; kaplamanın yeniden sökülmesi anlamına gelir ki, bu kesinlikle istenen bir durum değildir. Bu nedenle, kaplama hızı mümkün oldukça yeniden sıçratmaya yol açmayacak şekilde düşük seviyede tutulmalıdır. Öyle ki, sıçratma proseslerinde dakikada yaklaşık olarak birkaç °A'luk bir kaplama mertebesinde iken buharlaştırma proseslerinde bu oran daha da büyük tutulabilir.

Sıçratma tekniğinin önemli üstünlüklerinden birisi reaktif olarak sıçratma işleminin yapılabilmesi olarak ifade edilebilir. Bu süreçte, plazmanın oluşumunda azot, amonyak, oksijen ya da karbondioksit gibi aktif gazlarda kullanılabilmesi mümkündür. Hedeften kopartılan atomlar ya da moleküller, bu aktif gazlarla reaksiyona girerek taban malzeme üzerinde bir bileşik oluştururlar. Örnek olarak; hedef malzeme nikel, plazma gazı da

argon ve oksijen ise taban malzeme üzerinde NiO oluşur. Yine aynı şekilde hedef malzeme alüminyum, reaktif gaz ise oksijen olması durumunda ortaya çıkan malzemenin alüminyum oksit olduğu görülür. Oluşan bu kaplamalar, reaktif kaplama olarak tanımlanır ve bu şekilde çok sayıda reaktif kaplama yapmak mümkündür. Fakat burada göz önünde bulundurulması gereken faktör, hedeften sökülen kaplama malzemesi ile kullanılan reaktif gaz arasındaki uyumdur. Özetle, koparma sisteminde vakum odasına gönderilen gazın iyonize edilmesi, bu iyonize edilen gaz atomlarının hedefe çarparak atom ya da molekül sökmesidir (Şekil 3.1). Yani buharlaştırma olayı fiziksel olarak mümkün kılacaktır. Dolayısıyla gerek işlev gerekse yöntem bakımından termal buharlaştırmadan farklı bir tekniktir.



Şekil 3.1. RF magnetron saçtırma (sputter) sisteminin şematik görünümü

3.1.1. Numunelerin büyütme parametreleri ve Paladyum kaplama

Bu tez çalışması için kullanılan ZnO, NiO ve WO₃ yarı iletkenleri Atatürk Üniversitesi fen fakültesi fizik bölümü katıhal araştırma laboratuvarında mevcut bulunan RF magnetron Sputter ile büyütülmüştür ve büyütme parametreleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. ZnO, NiO ve WO₃ numunelerinin büyütme parametreleri

Büyütme Materyali	Taban basıncı (x10 ⁻⁷)	Büyütme basıncı (mTorr)	Sıcaklık (°C)	Ar (sccm)	O ₂ (sccm)	Kalınlık (nm)	Güç (Watt)	Altık
ZnO	8,4	15,5	200	200	-	90nm	60	Cam
Ni	9,6	27,8	250	300	50	100nm	100	Cam
W	9,3	26,5	300	250	75	95nm	100	Cam

Optik gaz sensörü olarak ölçülecek numuneler üretildikten sonra her bir yarıiletken grubundan birkaçı kaplanmamış durumlarıyla kıyaslanabilmek için paladyum ve platin kaplanmıştır. Sensör ölçümlerinde yarıiletkenlerin hem kaplamasız hem de paladyum ve platin kaplamalı yapıları sensör olarak incelenmiştir.

3.2. Numunelerin Karakterizasyonunda Kullanılan Deneysel Teknikler ve Metotlar

3.2.1. X-ışını kırınımı

Katıların kristal yapıları hakkındaki en temel bilgiler bir malzemenin makroskopik ve mikroskopik gözlemleri sonucunda elde edilebilir. Örnek olarak görünür ışığın yüzey kusurlarından yansımaları sonucu kristal yapısı bilinen bir tek kristalin yapısının kristalografik yönelimi hakkında bilgiler elde edilebilir. Yine de görünür ışık veya morötesi ışıklar atomlar arası mesafenin ve konumlarının belirlenmesinde gerekli olan çözünürlüğe sahip değildir. Atomlar arası mesafe yaklaşık olarak birkaç angström civarındadır. Bu nedenle kristal yapı hakkında bilgi edinebilmek için kullanılacak olan

ışınımın dalgaboyu enerji bu mertebede olmalıdır. Kristal yapıların belirlenmesinde kırınım teknikleri kullanılır. Kırınım düzlemlerin arasındaki ortalama mesafeyi ile beraber bu düzlemler arasındaki açılar, nokta grubu simetrisi ve atomların konumları ile ilgili bilgiler verir. Laueya göre dalgaboyu atomik mesafe ile karşılaştırılabilir olan, belli bir enerjiye sahip elektromanyetik dalgalar için, bir tek kristalin üç boyutlu bir kırınım ağı olarak davranabileceğini öngörmüştür. Elde edilen kırınım deseni atomların düzgün olan dizilişleri hakkında bilgiler verir.

Bir kristal yapının belirlenmesi için üç tip dalga veya parçacık radyasyonu kullanılmaktadır. Bunlar X-ışınları, elektron ve nötron radyasyonudur. Bu üç tip radyasyonun sahip oldukları enerjiler birbirlerinden çok farklıdır. Bu parçacıkların kristal yapı hakkında bilgi vermesi için kullanılmaları durumunda sahip olmaları gereken enerjiler yaklaşık olarak şu şekilde olmalıdır.

X-ışını fotonları için dalgaboyu; $\lambda=0.1$ nm ve enerjileri $E=12000$ eV'dur. Elektron radyasyonu için dalgaboyu $\lambda=0.1$ nm ve enerjileri $E=150$ eV civarında ve Nötron radyasyonu için dalgaboyu $\lambda=0.1$ nm için $E=0,08$ eV enerjiye sahip olmalıdır.

Bu üç tip dalga-parçacık radyasyonu periyodik örgü ile aynı geometrik kanunlara göre etkileşime girerler. Kristalin yüzeyinden aşağı tabakalara doğru hareket edebilen ve foton enerjileri 10-100 keV arasında olan X-ışınları kristal yapısı bilinmeyen malzemeler için en uygundur. X-ışınları çok hafif (hidrojen gibi) atomların yerlerini belirlemede çok başarılı olduğu söylenemez, fakat daha ağır elementler için iyi sonuçlar verir.

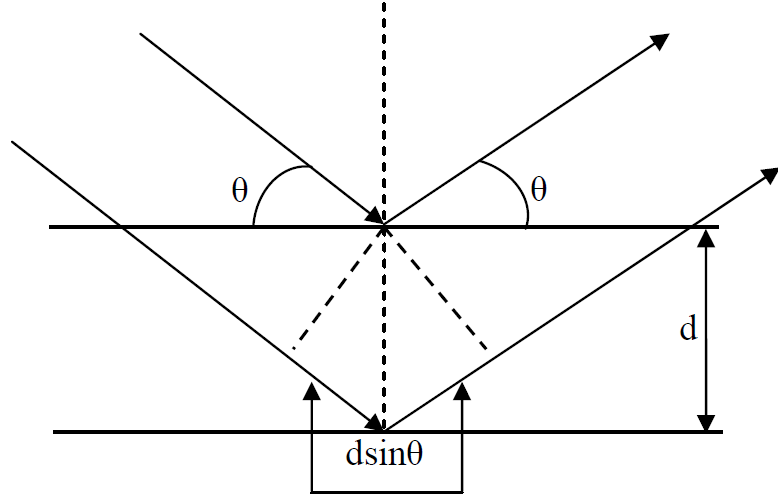
Elektronun bir tek kristalden veya bir kristal filmdeki kırınımı katıların periyodik yapısını ve elektronun dalga-parçacık ikilemini göstermesinden dolayı etkileyicidir. Elektronlar yüklü parçacıklar olduklarından madde ile çok güçlü bir etkileşime sahiptirler. Bundan dolayı kristal içerisinde birkaç yüz angströme kadar ilerleyebilirler.

Bu durum elektron kırınımının bulk malzemelerde kullanılmasını kısıtlar. Ama şu iki durum için çok uygundur;

- Kristalin yüzey tabakalarının ve yüzey durumlarının incelenmesi durumu
- İnce filmlerin incelenmesi durumu

Ağır nötronların de-Broglie dalga boyları atomik mesafe ile kıyaslanabilir olması nedeniyle katıyla çok farklı şekillerde etkileşime girebilirler. Aynı zamanda Nötronlar yüksüz ve elektronlara göre kütlesi çok büyük olduğundan Manyetik olmayan katılarda sadece çekirdek ile etkileşime girerler. Bu yüzden hafif atomların incelenmesinde daha uygun olduklarını söylemek gerekir.

Bragg elektromanyetik dalgaların paralel düzlemler tarafından kırınımına uğramaları sonucunda basit bir formülasyon ortaya koymuştur. Işığın bir yarıktan kırınımı ile X-ışınlarının bir kristalde kırınımı arasında fark mevcuttur o da şudur ki ışığın kırınımında geliş açısı ve kırınım sonucu oluşan şuanın açısı birbirlerine eşit değildir ve bu iki açı arasında, dalga boyu ile yarığın açıklık miktarı arasında bir bağıntı söz konusudur. Bragg tarafından öne sürülen kırınım şartı geliş açısının ve yansıma açısının eşit olduğunu söyler. Bununla birlikte yansıma, sadece geliş açısının, dalga boyunun ve ardışık iki düzlem arasındaki mesafenin uygun olduğu durumda ortaya çıkar. Bragg kanunu tek bir düzlemdeki atomların dizilişi ile ilişkili değildir.



Şekil 3.2. Bragg yansımalarının gösterimi

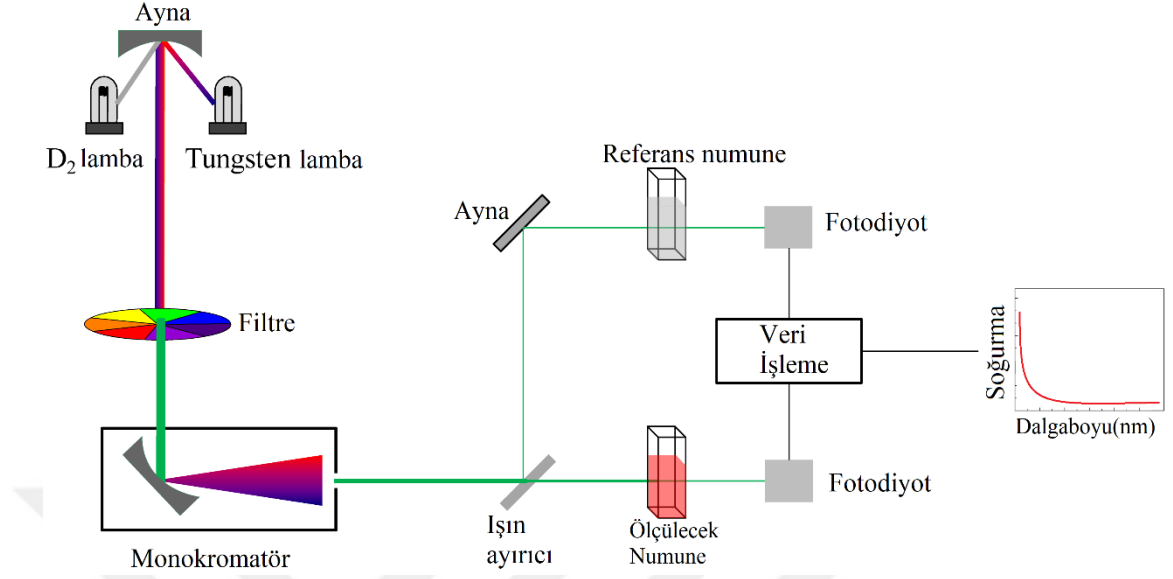
X-ışınlarının paralel olarak tek kristale doğru yönlendirildiklerinde kristalde ilerleyebildikleri bölgelerdeki tüm atomlar ile etkileşime girerler. X-ışınları ile θ açısı yapan paralel düzlemlerden ilki ile olan etkileşim sonucu yansıma açısı θ olan bir yansıma bileşeni oluşacaktır. Bu bileşen X-ışınları kristalde derinlere doğru ilerlediğinde oldukça zayıflar ve zayıf bileşenler farklı θ_i açılarında farklı kırınım derecelerinde yansıtılacaklardır. İkinci düzlem ve bunu takip eden bütün düzlemlerde, yansıtılan enerji benzer olarak özel yansıma açılarında oluşacaktır. X-ışınları kristalde derinlere doğru binlerce ardışık düzlemden farklı zayıf bileşenleri ortaya çıkarmak için ilerleyebildiğinden paralel düzlem takımlarının arasındaki geliş açılarının çoğunda yıkıcı girişimin iyi tanımlanmış düzlemlerin görünürlüğünü engelleyecektir. İkinci düzlemden yansıyan X-ışını demetinin birinci düzlemden yansıyan ışına göre $2d\sin\theta$ 'lık fazla bir yol alacağı Şekil 3.2'de görülmektedir. Her bir yansıyan bileşen eğer düzlemler arası mesafe dalgaboyununun tam katları ise yapıcı bir girişimle birleşecektir. Sonuç olarak Bragg kanunu;

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

olur. Burada n tamsayıdır. Genel olarak tek dalga boylu X-ışınları kristale doğru rastgele bir açıyla geldiklerinde yapıcı bir girişim oluşturmayacakları açıkça görülmektedir. Bragg kanununun gerçekleşebileceği bir duruma kadar hem dalgaboyu hem de açı değiştirilmelidir. Bragg yasası iyi bir yansıma elde etmek için gerekli olmasına rağmen, yansımayı etkileyen faktörlerden dolayı yeterli değildir. (hkl) gibi bir düzlemden elde edilecek olan verimli yansıma; yapı faktörü ve atomik saçılma faktörü gibi parametrelerin bu yansımaya müsaade edip etmemesiyle ilgilidir (Blakemore 1989).

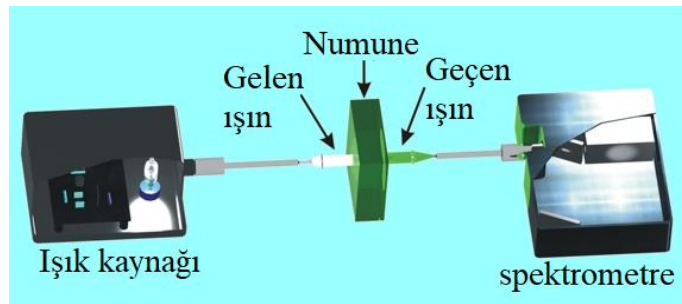
3.2.2. Optik soğurma

Yarıiletkenlerden kimyasal çözeltilere kadar birçok alanda kullanılan bu teknik yarıiletkenlerde numunenin optik karakteri ve soğurma dalga boyunun belirlenmesinde kullanılır. Ölçümü yapılmak istenen numuneye fiziksel olarak zarar vermeyen ve tahrip etmeyen yöntemlerden birisidir. Şekil 3.3'te soğurma ölçüm sistemi gösterilmektedir. Bu sistemde ışık kaynağından çıkan ışık monokromatör tarafından dalga boylarına ayrılarak dedektöre gönderilir. Numune ölçümü yapılmadan önce referans ölçümü yapılır böylece dedektör tarafından, referans numuneden geçen ışığın her dalgaboyu için üretilen akım değerleri kaydedilir. Sonra ölçümü yapılacak numune için her dalgaboyunda tarama işlemi yapılır böylece ikinci veri seti de elde edilmiş olur. Bu her iki veri seti kullanılarak numunenin soğurması elde edilmiş olur. Eğer kullanılan sistem şekilde verildiği gibi iki dedektöre sahipse bu işlem her dalgaboyu için eş zamanlı olarak yapılabilir. Dedektörün biri referans ölçümü yaparken diğeri numuneden geçen ışığı okur ve veri işleme eşzamanlı olarak her dalgaboyu için bir seferde yapılmış olur.



Şekil 3.3. Dedektör olarak fotodiyot kullanılan soğurma sistemi

Bir başka ölçüm sistemi ise CCD (Charge-Coupled-Device) dedektör kullanılarak yapılan sistemdir ki burada kullanılan dedektör (özelliğine göre) bütün dalgaboylarını şiddetine bağlı olarak ölçüp eş zamanlı bir şekilde okuyabilmektedir. Bu dedektör türü sistemi monokromatör kullanımında kurtarsa da hassasiyetleri diğer soğurma sistemine kıyasla biraz daha düşüktür. Şekil 3.4'te bu sistem gösterilmiştir.



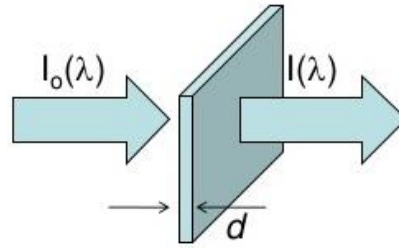
Şekil 3.4. CCD tip dedektör kullanılan soğurma ölçüm sistemi

Bir yarıiletken için yasak enerji aralığını ve bant tipini belirlemede bu yöntemi kullanmak mümkündür. Ölçümler sonucunda soğurma spektrumundan elde edilecek olan $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim fonksiyonu ile yasak enerji aralığı tayin edilebilir. Fonksiyonun lineer

doğrusunun, $h\nu$ (enerji) eksenini $(\alpha h\nu)^2=0$ noktasında kestiği enerji değeri, o örneğe ait olan yasak enerji aralığını verir.

Işık kaynağından çıkıp numune üzerine gelen ışının enerjisi $h\nu$ ve numunenin yasak enerji aralığı E_g olmak üzere; $h\nu < E_g$ ve $\alpha(h\nu)=0$ olması durumunda soğurma gerçekleşmez. Bunun dışındaki durumlarda ise optik bant aralığı, $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/n}$ eşitliği ile hesaplanabilir. Bu eşitlikte; $n=0.5$ ise numunenin bant aralığı direk, $n=2$ olması durumunda ise numunenin bant aralığı indirekt yapıdadır.

Herhangi bir numunenin üzerine belli bir enerji ve dalga boyunda ışın gönderildiğinde, şu üç durum gerçekleşir; gönderilen ışın yansiyabilir, numuneden geçebilir ya da soğrulabilir. Gönderilen ışın, numunenin atomlarının frekansıyla rezonans haline geldiğinde soğurma olayı gerçekleşir. Temel olarak soğurma; numunede mevcut olan elektriksel yüklerin, numuneye düşürülen ışının elektromanyetik dalgalarıyla etkileşime girmesi sonucunda ortaya çıkan enerji kaybı veya elektromanyetik dalganın enerjisinde meydana gelen azalma olarak tanımlanabilir. Kalınlığı d olan bir numune üzerine gönderilen elektromanyetik dalganın ilk enerji şiddeti (I_0) olmak üzere (Şekil 3.5'te gösterilmiştir), soğrulan elektromanyetik dalganın son enerji şiddetini kalınlık ve soğurma katsayısı cinsinden veren ifade Beer Kanunu ile verilir.



Şekil 3.5. Numune üzerine gelen ve geçen ışık şiddetleri

Buna göre soğurma;

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha d}$$

eşitliği ile verilir. İfadedeki I_0 : gelen elektromanyetik dalganın şiddeti, I : d kalınlığına sahip olan numuneden geçen elektromanyetik dalganın şiddeti, α : Numuneye ait soğurma katsayısıdır.

3.2.3. Raman spektroskopisi

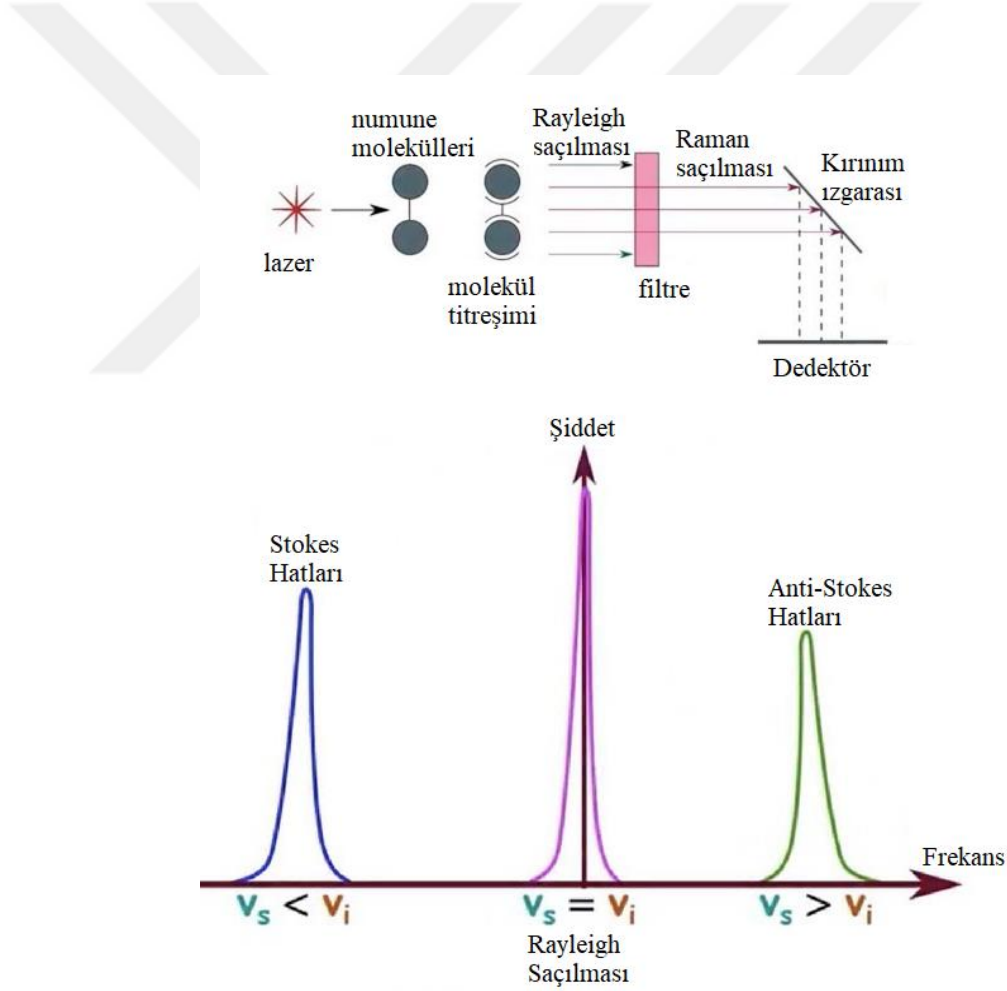
Herhangi bir madde üzerine düşen ışığın madde ile etkileştiğinde, ışık maddeden saçılabilir, madde tarafından soğrulabilir ya da madde ile hiçbir etkileşime girmeden geçebilir. Gelen fotonun enerjisinin, molekülün tabanı ile uyarılmış enerji seviyesi arasındaki farka eşit olması durumunda foton soğurur. Fotonun molekülden saçılması halinde ise bu eşitliğe gerek yoktur. 1928 yılında Raman, Raman etkisi olarak bilinen başka bir saçılma çeşidinin olduğunu göstermiştir.

Raman analizleri, numunenin görünür bölge ya da güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla beraber saçılan ışığın belirli bir açıdan ölçülmesini esas alır. Moleküllerin şiddetli lazer ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık soğrulmuyorsa saçılma olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması adı verilir. Elastik saçılma olayının yanında saçılan ışığın çok az bir kısmı ise elastik olmayan saçılmaya uğrar bu olay ise Raman saçılması denir. Rayleigh saçılmasında Raman saçılmasına göre 104-105 kez daha şiddetli bir saçılmış ışık meydana gelir. Fakat Rayleigh saçılması titreşim geçişleri hakkında herhangi bir bilgi vermez. Raman saçılması esnasında saçılan ışığın enerjisiyle molekül ile etkileşen ışığın enerjisine göre bir fazlalık veya azlık oluşur. Bu fazlalık ya da azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farklarına eşittir. Bundan dolayı Raman saçılmasının incelenmesi ile moleküllerin titreşim enerji düzeyleri ile ilgili bilgi edinilebilir. Bu spektroskopik yöntem Raman spektroskopisi olarak bilinir.

Bu yöntemde yapılan veri işleme ve bilgi alma aslında molekül ile etkileşen ışığın dalgaboyuna göre saçılan ışığın dalgaboyunda oluşan farkların ölçüne dayanır. Bu farklar

Raman kayması (shift) olarak adlandırılır. Şekil 3.6’te bir Raman spektroskopisine ait basit şema ve hatlar gösterilmiştir.

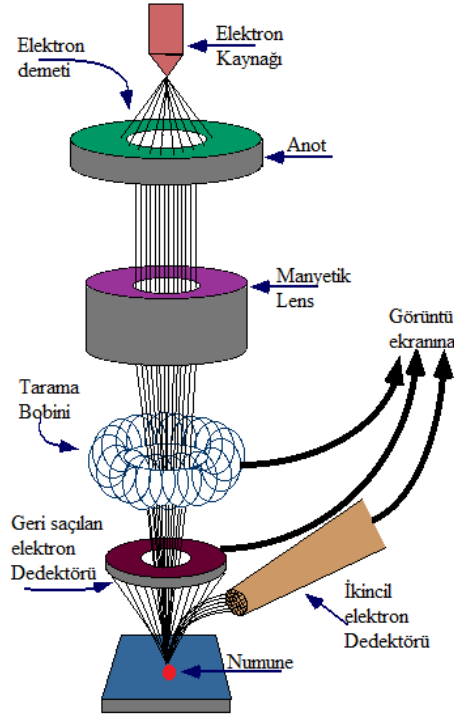
Soğurmanın gerçekleşmediği bir durumda foton molekül ile etkileştiğinde saçılmadan önce foton az bir kısmı enerjilerinin bir miktarını moleküllere aktarır ya da moleküllerin çok az bir kısmı fotona bir miktar enerji aktarır. Bu enerji aktarımı sonucunda moleküller fotonla etkileştiği için farklı titreşim enerji düzeylerinde bulunurlar. Gönderilen foton enerjisinin bir kısmı moleküle aktarırsa Stokes, molekülden bir miktar enerji fotona aktarırsa Antistokes hatları meydana gelir.



Şekil 3.6. Raman spektroskopisi, stokes ve antistokes hatlarını gösteren şema

3.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçüm sistemi

Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy) (SEM), elektronların katı numunelerin yüzeyi ile etkileşimi sonucu oluşturdukları sinyallerin incelenebilmesi için, odaklanmış yüksek enerjili elektronlardan oluşan bir elektron demetinin kullanımını esas alan bir sistemdir. Elektron-numune etkileşimlerinden elde edilen bu işaretler, dış morfoloji, kimyasal bileşim ve numuneyi oluşturan kristal yapı gibi konularda numune hakkında bilgiler verirler. Numune yüzeyinin seçilen bir alanı üzerinden veriler toplanır ve bu özelliklerin konumsal çeşitliliklerini gösteren 2 boyutlu bir görüntü meydana getirilir. Yaklaşık olarak 1 cm ile 5 mikron arasındaki genişliğe sahip bir alan için klasik SEM teknikleri kullanarak görüntülenebilir. Aynı zamanda SEM numune üzerinde seçilen noktasal bölgelerin analizlerini de yapabilir; Bu durum numunenin sahip olduğu, kimyasal bileşimleri, kristal yapıyı ve kristal yönelimleri, niteliksel veya yarı niceliksel olarak belirlemede kullanılabilceği anlamını taşımaktadır. Şekil 3.7’de SEM ölçüm sistemi gösterilmiştir.



Şekil 3.7. SEM ölçüm sisteminin şematik gösterimi

SEM'deki hızlandırılmış elektronlar önemli miktarda kinetik enerji taşırlar ve bu enerji, katı numunede elektronlar yavaşladığında, elektron-numune etkileşimleri tarafından üretilen çeşitli sinyaller oluştururlar. Bu sinyaller, ikincil elektronlardan, geri saçılan elektronlara, kırınmış geri saçılan elektronlardan, fotonlara, görünür ışık ve ısı büyüklüklerine kadar uzana birçok veriyi meydana getirir içerir. Numuneler için İkincil elektronlar ve geri saçılan elektronlar, görüntüleme de kullanılır.

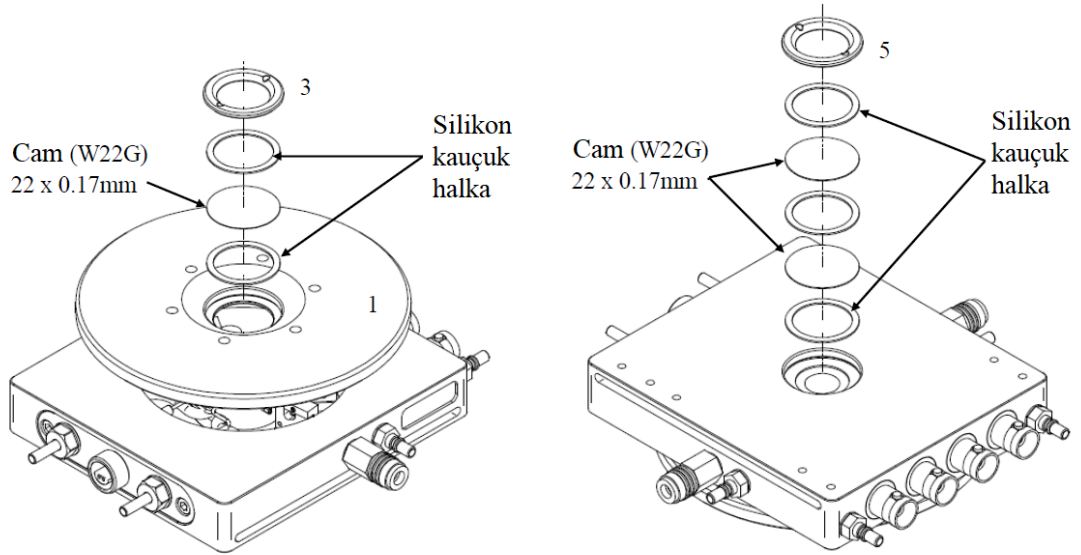
3.3. Optik Gaz Sensör Sistemi Bileşenleri ve Çalışması

Gaz sensör sistemi sensörün ölçülecek özelliğine göre değişen bileşenlerle beraber temelde beş ana bileşenden oluşmaktadır. Bu bileşenler; gaz sensör test odacığı, sıcaklık kontrol ünitesi, gaz akış kontrol ünitesi (MFC), sensör gaza tepki verirken ölçülecek özelliğine şekillenen optik sistem veya elektriksel iletkenlik ölçüm sistemi ve bu bütün bileşenlerin kontroledileceği bilgisayar programından oluşur. Gaz sensörünün gaza maruz kaldıktan sonra elektrik ve optik özelliklerinin değişebileceği belirtilmişti. Numunelerin ölçümünün yapıldığı gaz sensörü ölçüm sistemi bu tez çalışması sürecinde hazırlanmış olup ölçümde numunelerin optik soğurma değişimi incelenmiştir.

Gaz sensör test odacığı optik ölçümlerin ölçümünü mümkün kılan bir özelliğe sahip Linkam instrument firmasının HFS600E-PB4 ürünü kullanılmıştır. Bu test odacığı 12cm x 11cm x 2cm dış hacme sahip gazın hapsedileceği odacığın hacmi ise yaklaşık olarak 0,1 litredir. Test odacığı elektriksel ölçümler için 4 adet proba ve optik ölçüm için ışığın numuneden geçip diğer taraftan çıkışına imkan veren pencerelere sahiptir. Bu odacık -196 °C'den +600 °C'ye kadar numuneyi ısıtabilecek bir ısıtıcı altlığa (stage) sahip ısıtıcı ortasında bulunan 1mm çapındaki dairesel açıklık ışık geçişine müsaade edebilecek özellikte olup sıvı azot ile numune soğutulabilmektedir. Şekil 3.8'de ve Şekil 3.9'da test odacığı gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Gaz sensör test odacığı



Şekil 3.9. Gaz sensör test odacığı üst ve alt görünümü

Gaz sensör test sistemini oluşturan diğer bileşen gaz akış kontrol üniteleridir ve bu bileşen için Alicat marka gaz akış kontrol üniteleri kullanılmıştır. Bilgisayar kontrollü olup manual kullanma imkanına sahip olan bu gaz akış kontrol üniteleri otuzdan fazla gaz seçebilme olanağı tanımaktadır. Çalışılacak gaz bu menüden seçilerek test odacığına gönderilebilir. Sistemde iki adet gaz akış kontrol ünitesi kullanılarak ölçümü yapılacak gaz olan hidrojen kuru hava içinde seyreltilerek ppm mertebesinde test odacığına gönderilerek sensör test edilmiştir Şekil 3.10'da gaz akış kontrol ünitesi gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Gaz akış kontrol ünitesi

Sıcaklık kontrol ünitesi olarak test odacığının kendi sıcaklık kontrol ünitesi kullanıldı sıvı azot ile numune sıcaklığını düşürme özelliği ile $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar düşürebilme özelliği olmasına rağmen gaz sensör ölçülerinde yüksel sıcaklıklara gitmek durumunda kaldığı için bu özellik kullanılmamış ve numune ölçümleri oda sıcaklığından $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye varan bir aralıkta gerçekleştirilmiştir.

Optik ölçüm sistemi olarak OceanOptics LS1 marka Tungsten ışık kaynağı fiber yardımıyla test odacığındaki numune üzerine odaklayıcılardan geçirilerek düşürülmüş ve

numuneden geçen ışık Spectral Pruduct marka ccd dedektörle algılanmıştır. Şekil 3.11’de ışık kaynağı verilmektedir.

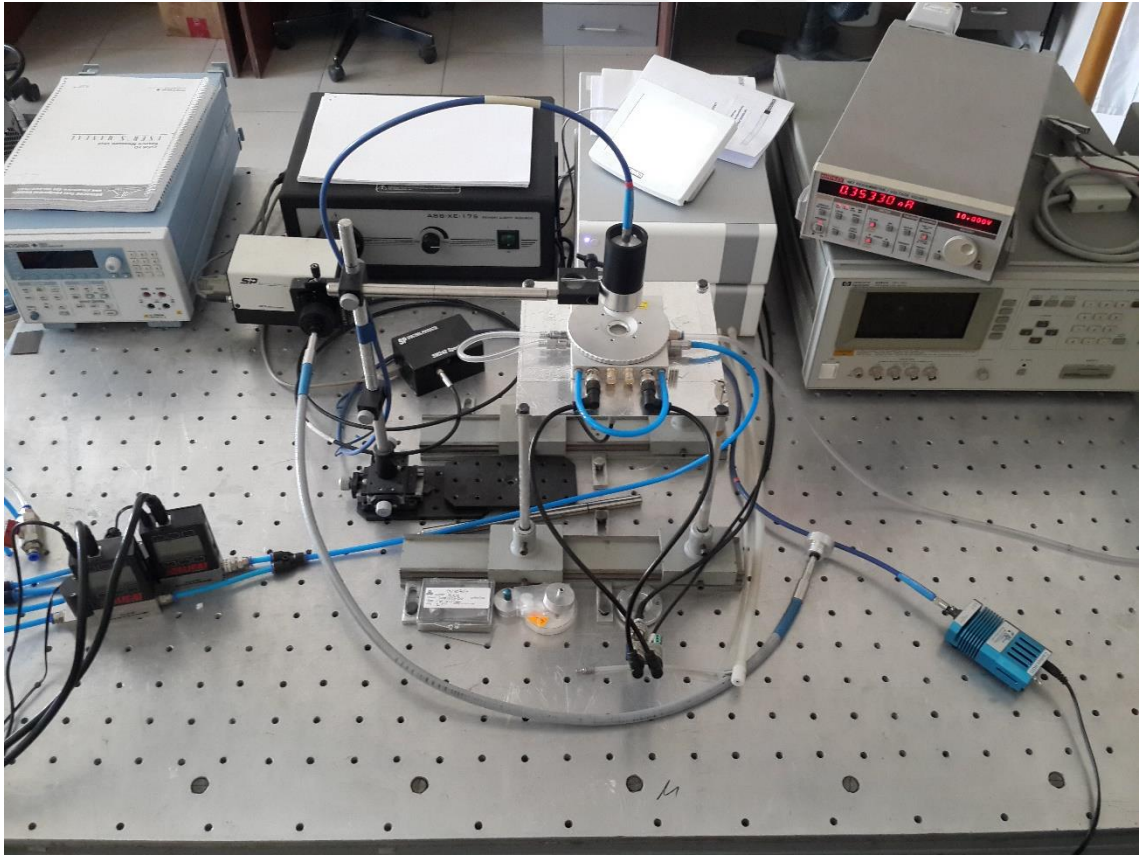


Şekil 3.11. OceanOptics LS1 marka tungsten ışık kaynağı

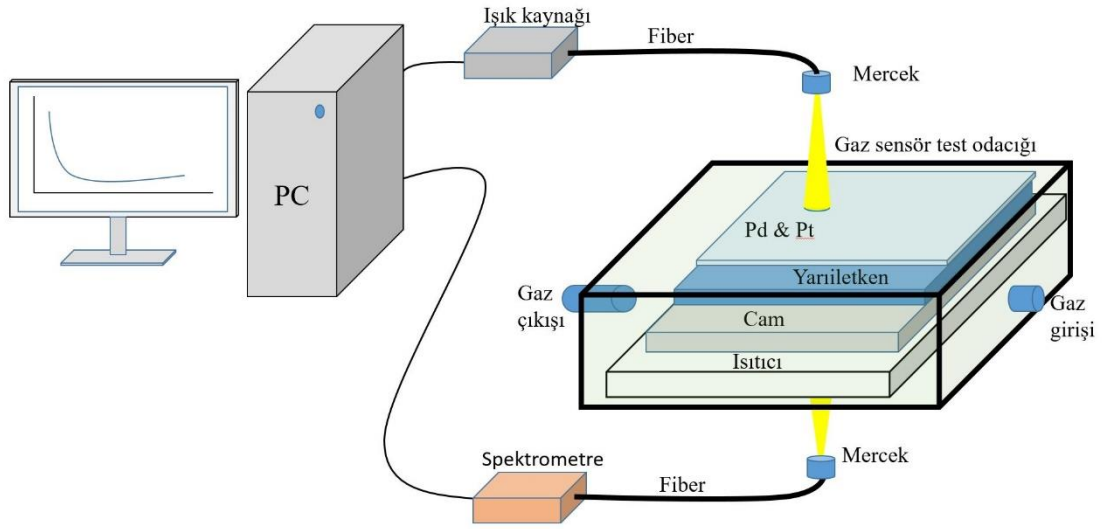


Şekil 3.12. Spectral Pruduct sm 242 spektrometre

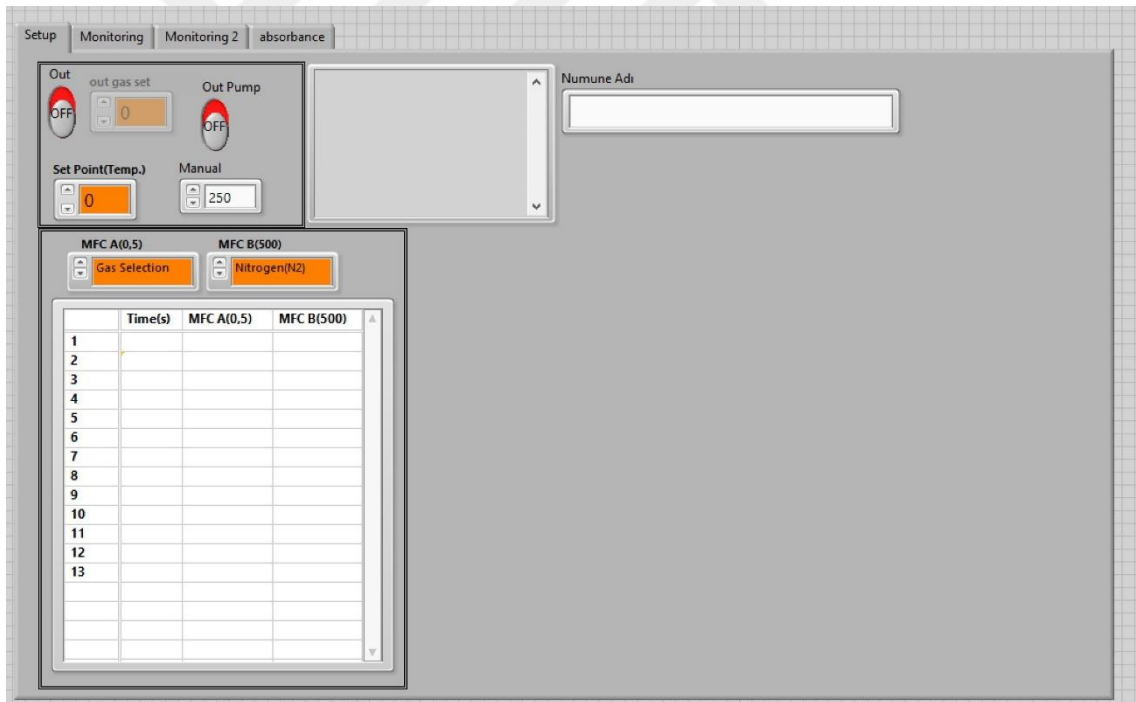
Gaz sensör test sistemindeki bu bileşenlerin tamamının uyumlu ve koordineli bir şekilde çalışabilmesi için ve verilerin bilgisayara aktarılabilmesi için Labview ile programlanıp kontrol edilmiştir. Program şu şekilde çalışmaktadır: sensörün test edileceği sıcaklık ayarlanıp kararlılığa ulaşması için gerekli olan süre (yaklaşık 30dk) tamamlandıktan sonra ölçüm başlatılır. Ancak alınan ölçüler optik soğurma ölçümleri olduğundan önce karanlık ardından referans ölçümü yapılmış olmalıdır. Sonra gaz akış miktarları istenen şekilde tabloya girilerek ayarlanır. Bu kısım tamamlandıktan sonra ölçüm başlatılır. Program otomatik olarak test odacığına belirlenmiş süreler boyunca tabloya girilen miktarlara göre seçilen gazları test odasına gönderir. Veri toplama sıklığı girilen süre ile ayarlanıp girilen sıklıkta veriler sensörden toplanıp gaz değişimlerine bağlı olarak verdiği tepkiler bilgisayara gönderilir. Gaz sensör sistemi, blok dyagramı ve programı sırasıyla Şekil 3.13, 3.14, 3.15 ve 3.16’da verilmiştir.



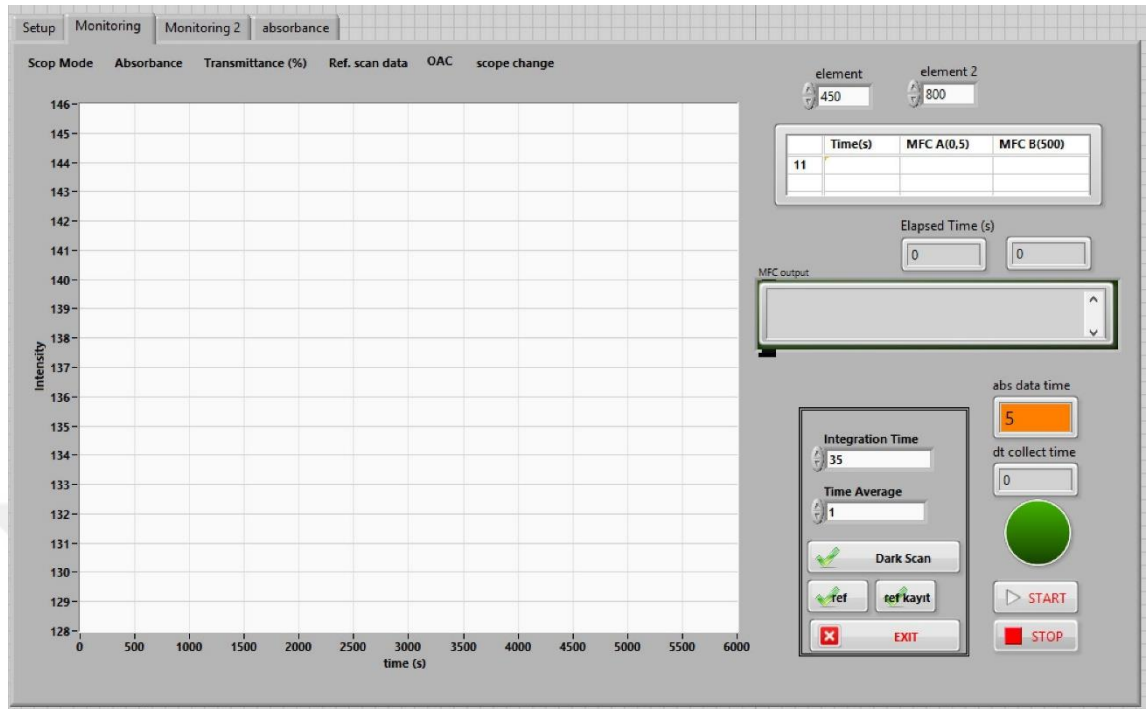
Şekil 3.13. Gaz sensör test sistemi



Şekil 3.14. Gaz sensör sisteminin optik ölçüm blok diyagramı.

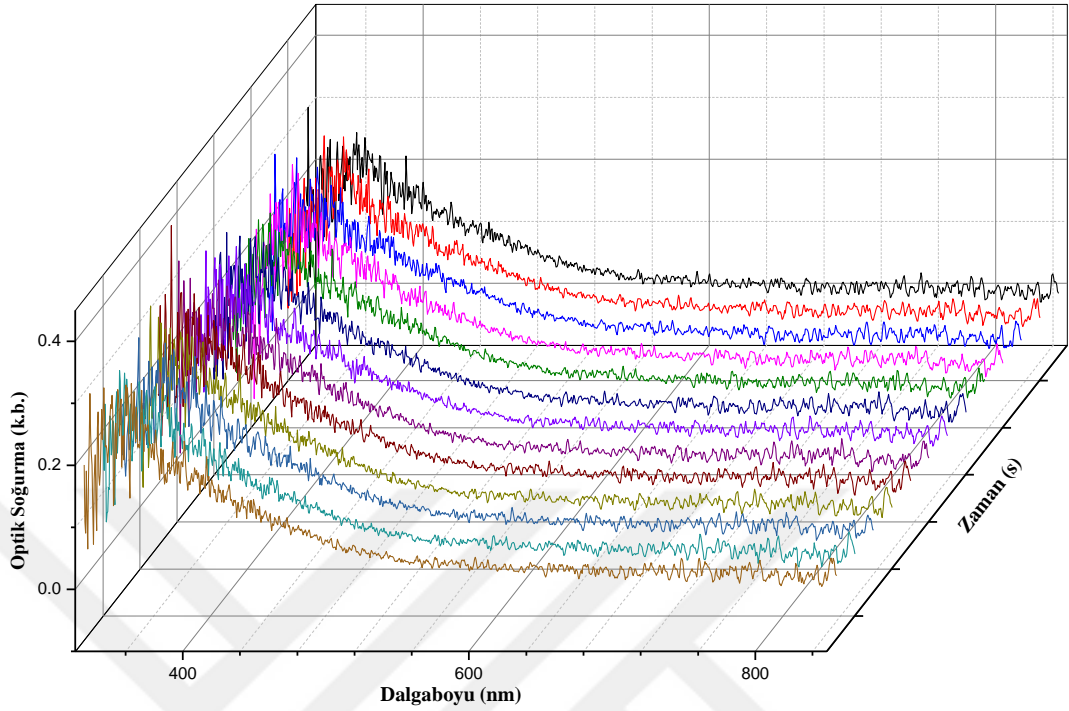


Şekil 3.15. Gaz sensör test sisteminin kontrolü için yazılan bilgisayar programı



Şekil 3.16. Gaz sensör test sisteminin kontrolü için yazılan bilgisayar programı

Program tarafından toplanan optik soğurma verisi 330 nm ile 850 nm aralığındaki bütün spektrumu kapsar ve bu aralıktaki soğurma verileri üst üste çizilmiş halde görüntülenir ancak gaz giriş çıkışlarında zamanla artan ve azalan grafikler üst üste olduğundan bu şekilde bakarak bir değişimin olduğunu gözlemlemek zordur. Şekil 3.17’de örnek bir data seti verilmiştir.



Şekil 3.17. Gaz sensör ölçümü esnasında yarıiletkenden toplanan soğurma verisi

Toplanan bu soğurma grafiklerini tek bir dalga boyunda kesip zamana bağlı çizdiğimizizde zamanla belirlenen dalga boyundaki değişim gözlemlenebilir. Fakat bu yöntemle çizilen grafiklerde değişim çok az ve hangi dalgaboyunda maksimum tepki verdiğini görmek zor olduğundan toplanan datanın 450 nm ile 850 nm aralığındaki bütün dalgaboylarında sensörün gaza bağlı olarak verdiği soğurma değişiminin kümülatif toplamı zamana göre çizilmiştir. Bu şekilde işlenen datalar sensörün gaza verdiği tepkiyi daha net bir şekilde ortaya çıkarmıştır. Bu tepki literatürde kümülatif absorbans değişimi (Cumulative Absorbance Change) olarak adlandırılmıştır (Rahmani *et al.* 2017).

3.4. Cam Temizleme Yöntemi

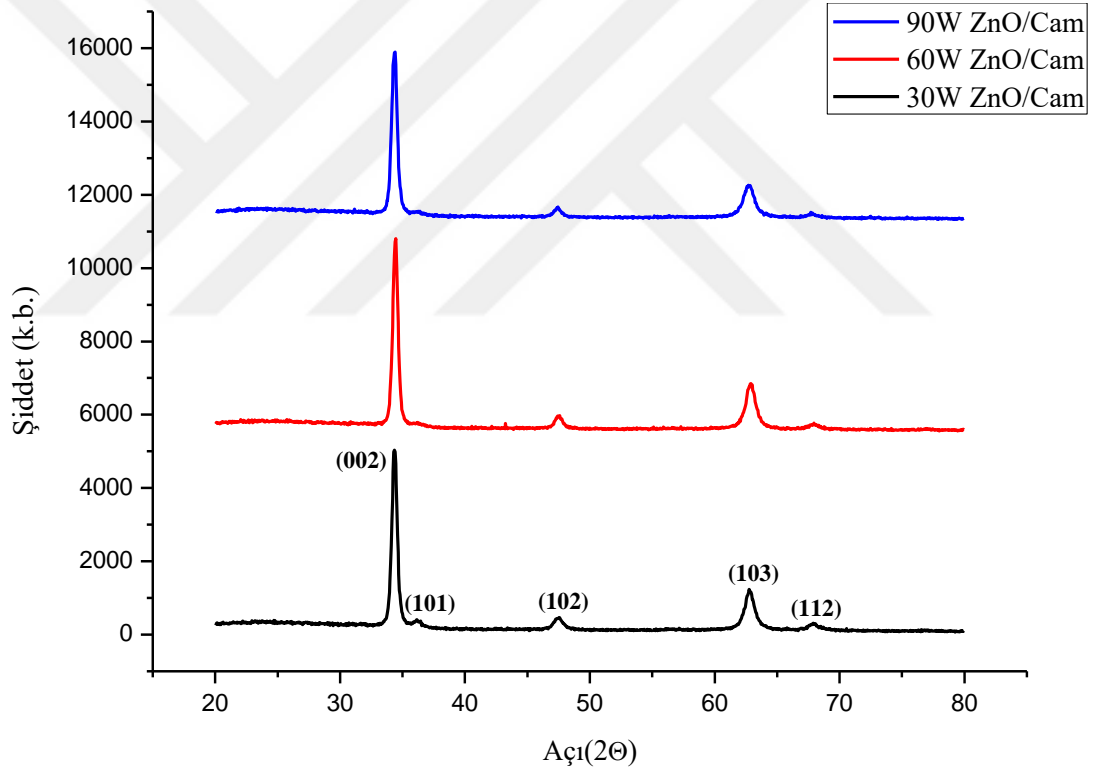
Ölçümü yapılacak sensörler için altlık olarak cam kullanıldığından cam temizlenme işlemini yapılmıştır. İşlem basamakları şöyle sıralanabilir.

- a) Camlar uygun ebatlarda kesilmesi
- b) Kesilen camlar sabunlu suda 10 dk. yıkama
- c) Deiyonize suda 15 dk. ultrasonik temizleme işlemi
- d) $H_2SO_4:H_2O_2$ (5:1) karışımında 1 gün bekletilmesi
- e) Tekrar deiyonize suda 15 dk. ultrasonik temizleme işlemi
- f) 15 dk. aseton içerisinde ultrasonik temizleme
- g) Aseton sonrası azot gazı ile kurutma

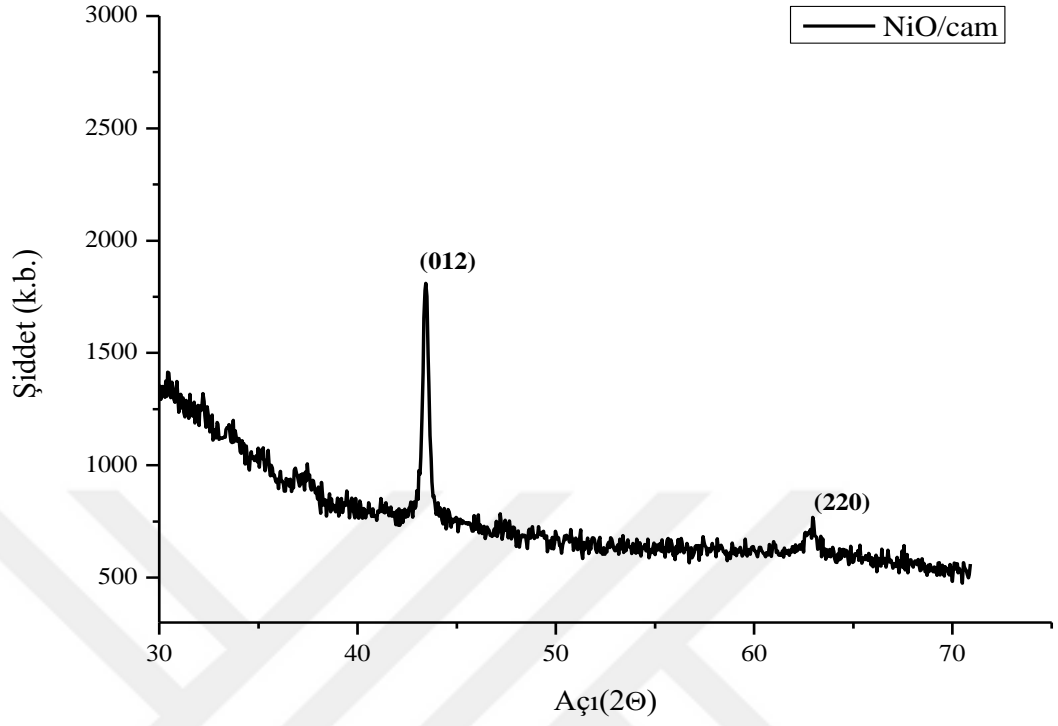
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Sensörlerin X Işını Kırınımı (XRD) Sonuçları

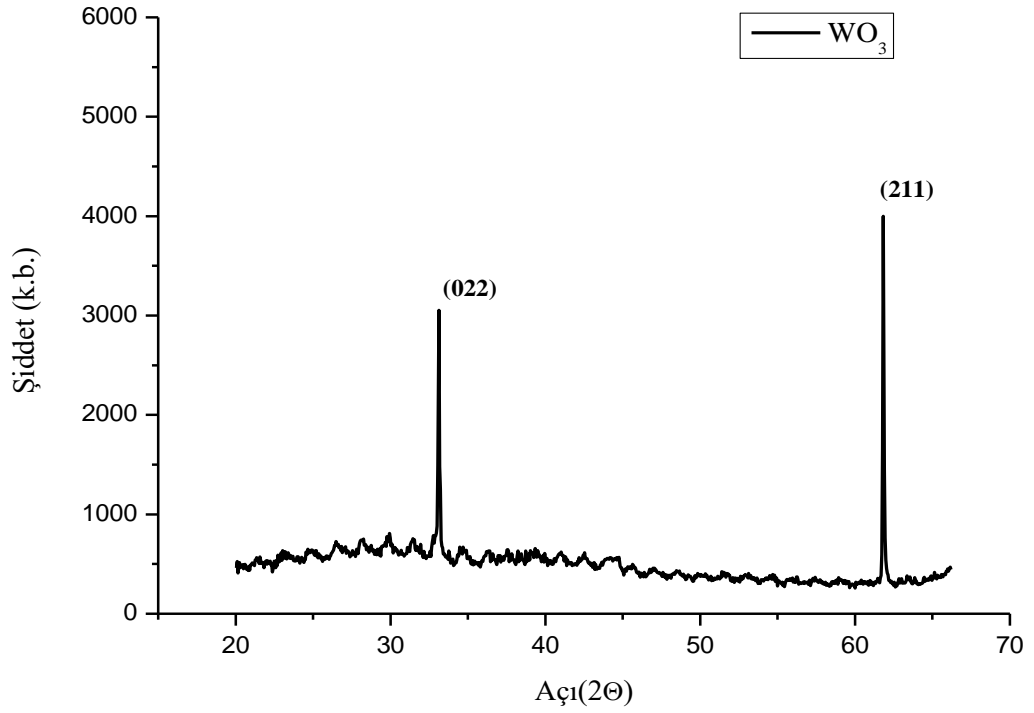
Optik gaz sensörü ölçümleri için RF sputter ile cam altlık üzerine Çizelge 3.1’de verilen şartlarında büyütülen ZnO, NiO ve WO₃ Metal oksit yarıiletkenlerinin yapısal analizi için X-ışını kırınımı ölçümleri alınmış ve ölçümler Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’te verilmiştir.



Şekil 4.1. RF sputter ile cam üzerine biriktirilmiş ZnO yarıiletkeninin XRD grafiği



Şekil 4.2. RF sputter ile cam üzerine biriktirilmiş NiO yarıiletkeninin XRD grafiği

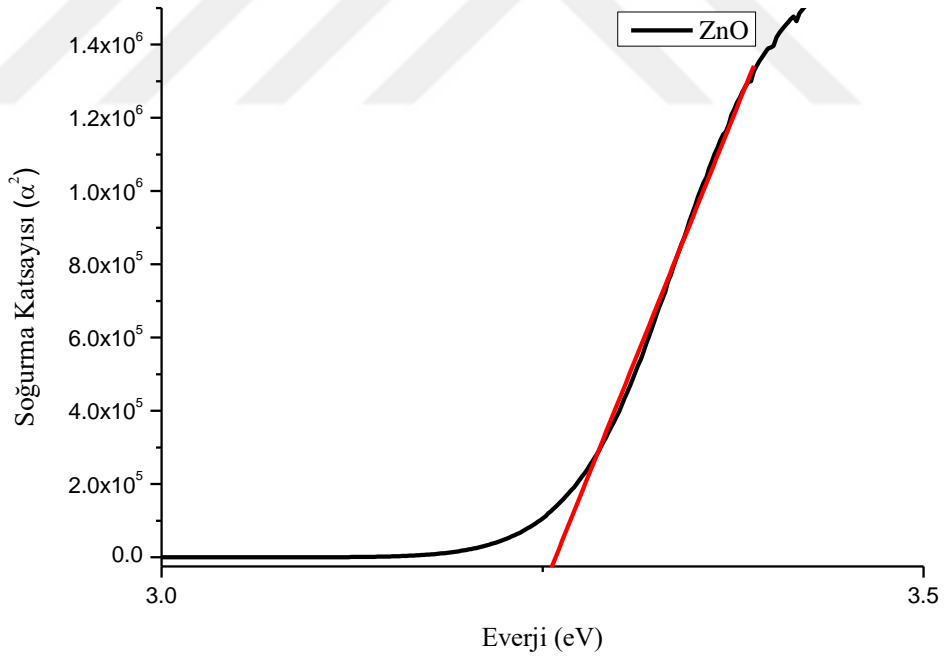


Şekil 4.3. RF sputter ile cam üzerine biriktirilmiş WO₃ yarıiletkeninin XRD grafiği

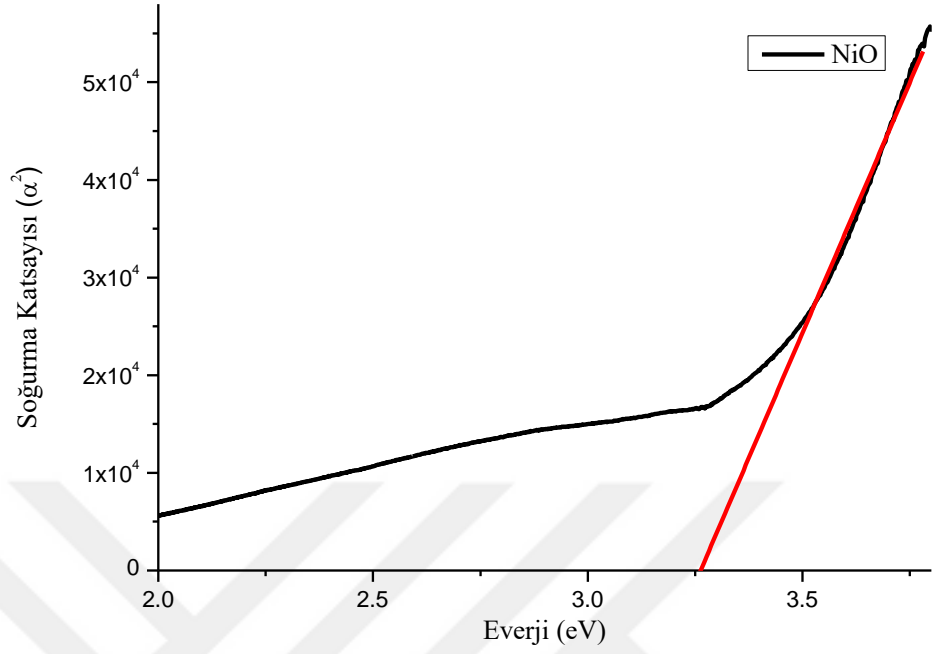
Sensör ölçümleri için kullanılan örneklerden cam altlık üzerine büyütülen ZnO XRD grafiğinden de görüldüğü gibi ZnO yarı iletkeninin en kuvvetli pik (002) yöneliminde olmasına rağmen diğer (101), (102), (103) ve (112) yönelimlerinde de piklere rastlamak mümkündür. Aynı şekilde NiO yarıiletkeni için pik yönelimlerinin (012) ve (220) WO₃ yarıiletkeni için pik yöneliminin (022) ve (211) olduğu görülmüştür.

4.2. Soğurma Ölçümleri

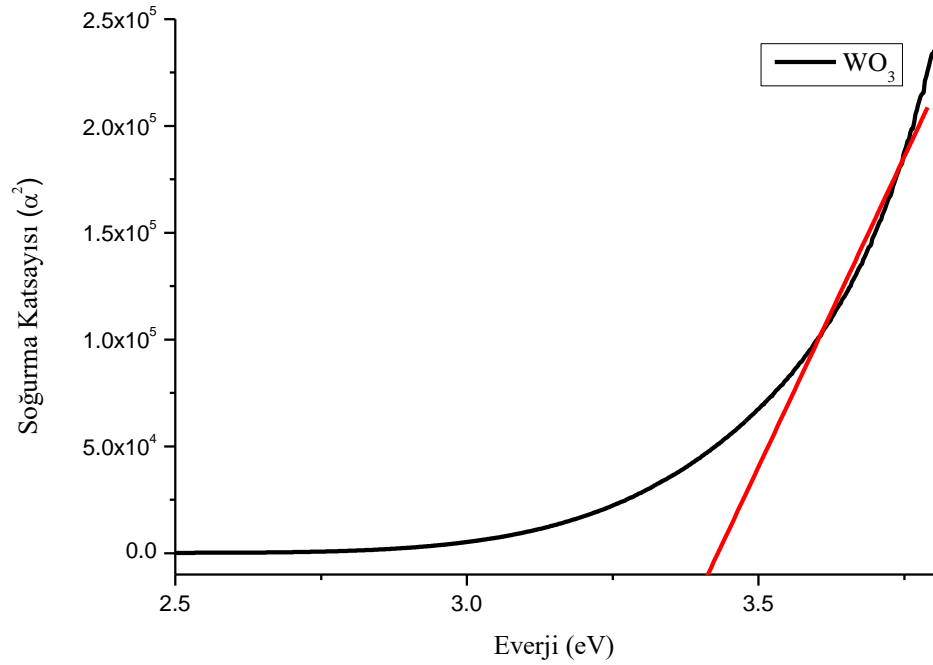
Gaz sensör ölçümleri için büyütülen numunelerin Optik soğurma ölçümü Perkin Elmer UV/VIS spectrometer Lambda 2S ile alınmıştır. Gaz sensör ölçümlerinde optik soğurma değişimleri incelenmiş olmasına rağmen numunelerin bant aralığı ve yapısı ile ilgili bilgiler için ölçüm sonuçları şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.4. RF sputter ile üretilen ZnO yarıiletkeninin Soğurma katsayısı (α^2) - Enerji grafiği



Şekil 4.5. RF sputter ile üretilen NiO yarıiletkeninin Soğurma katsayısı (α^2) - Enerji grafiği

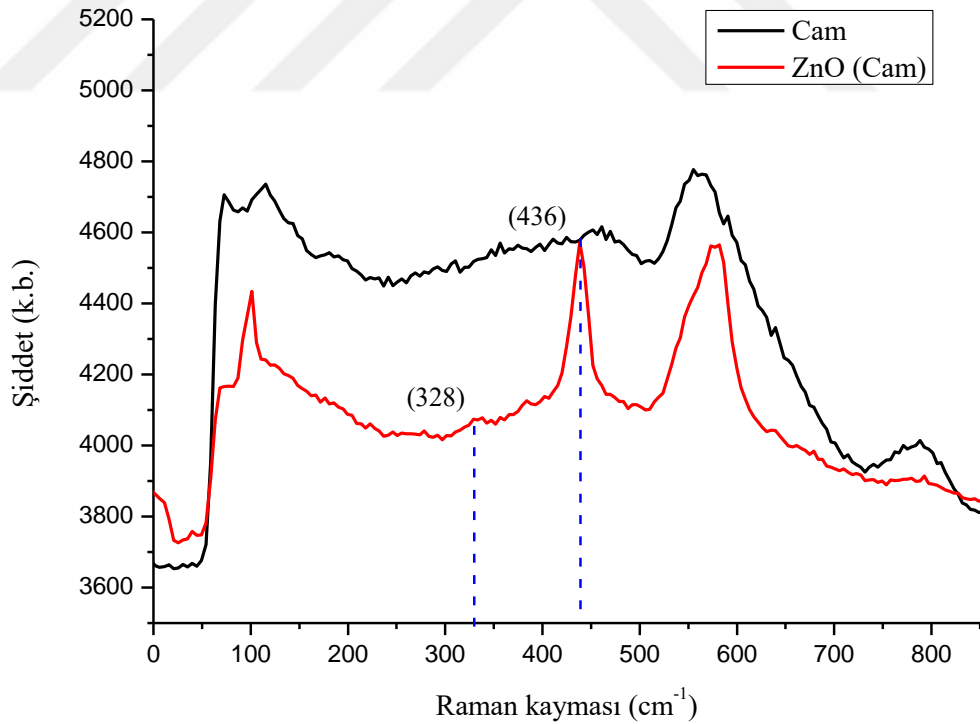


Şekil 4.6. RF sputter ile üretilen WO_3 yarıiletkeninin Soğurma katsayısı (α^2) - Enerji grafiği

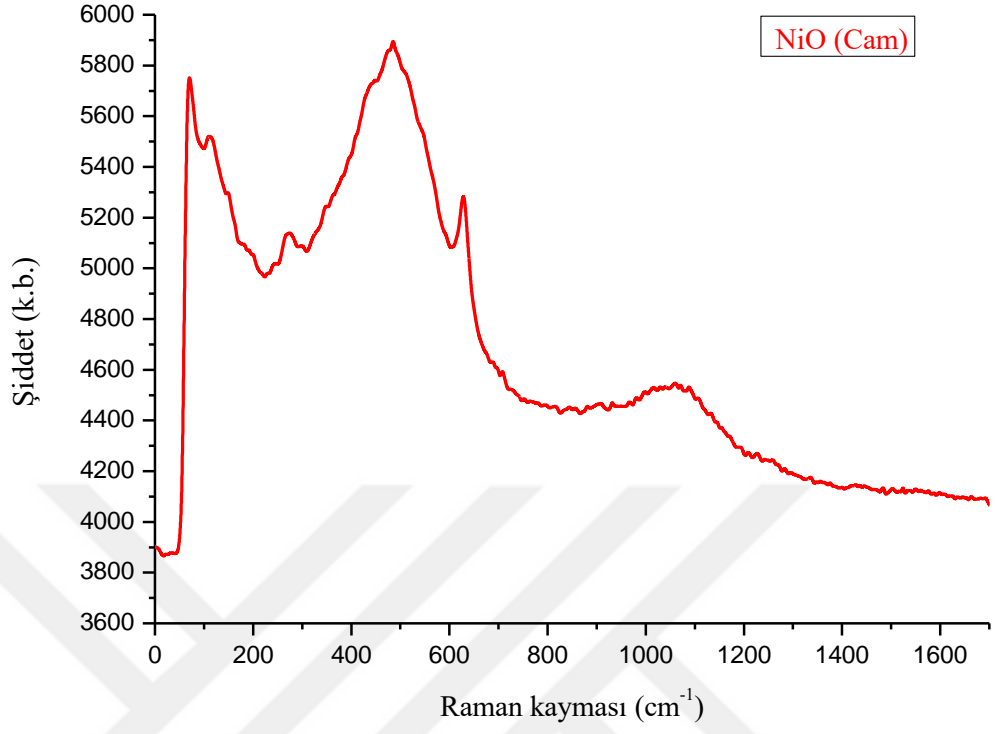
Soğurma grafiklerinde kullanılan lineer fitler ile üretilen yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı ZnO için bu değer 3.24 eV iken NiO için bu değer 3.22 eV ve WO₃ bu değe 3.38 eV olarak belirlenmiştir.

4.3. Raman Ölçümleri

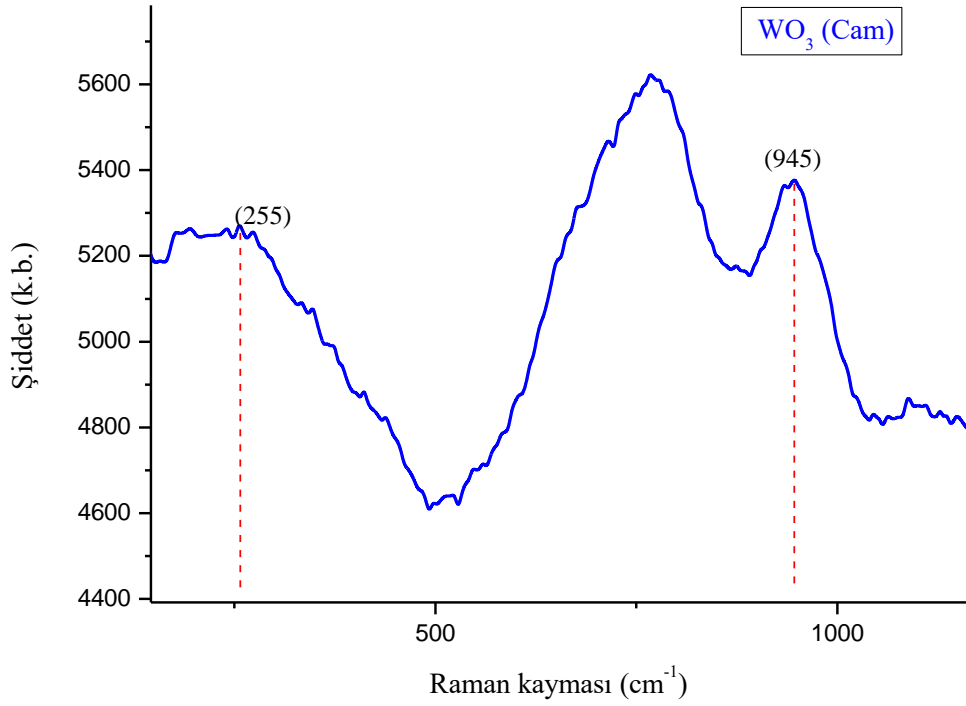
Üretilen yarıiletkenlerin Raman saçılması ölçümleri Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.7'de raman ölçüm grafiğinde görüldüğü üzere 436 cm⁻¹'de E2 olarak bilinen ana baskın pik, wurtzite hexagonal ZnO'nun karakteristiği olan Raman-aktif optik fonon modu olarak bilinir. NiO örneği için raman piklerine rastlanmamıştır. Şekil 4.9'da WO₃ örneğinin raman sonucu incelendiğinde 255 cm⁻¹'deki pik (W -OH₂) bağına karşılık gelirken 935 cm⁻¹'deki pik WO₃-1/3H₂O bağına karşılık gelir. Monoklinik yapıdaki WO₃ yarıiletkeninde görülen karakteristik piklerdir.



Şekil 4.7. RF sputter ile üretilen ZnO Yarı iletkeninin Raman kayması grafiği



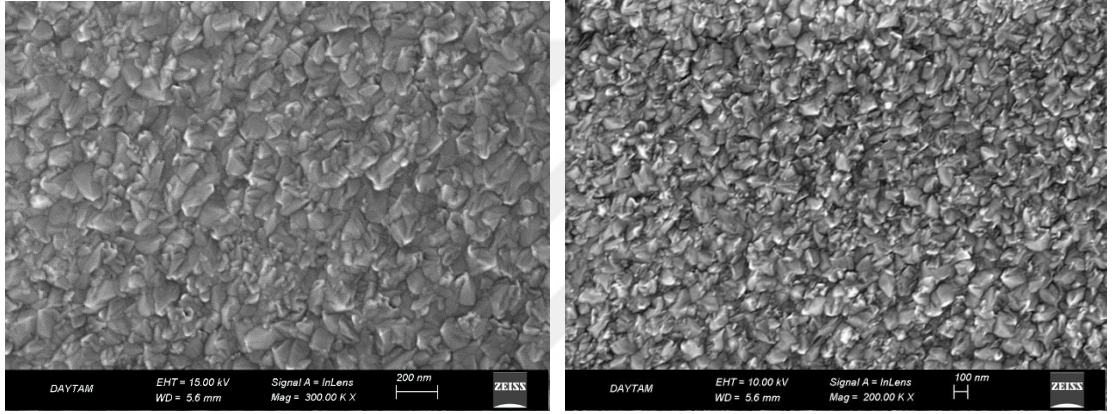
Şekil 4.8. RF sputter ile üretilen NiO Yarı iletkeninin Raman kayması grafiği



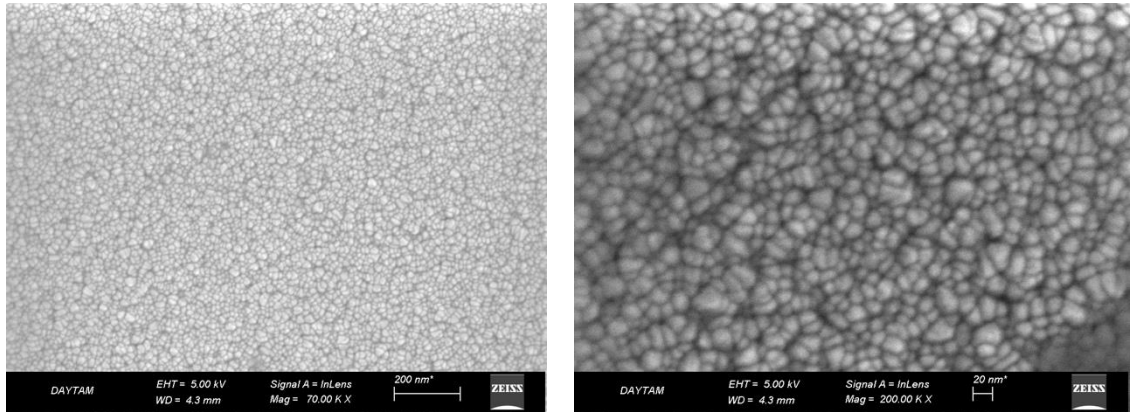
Şekil 4.9. RF sputter ile üretilen WO₃ Yarı iletkeninin Raman kayması grafiği

4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

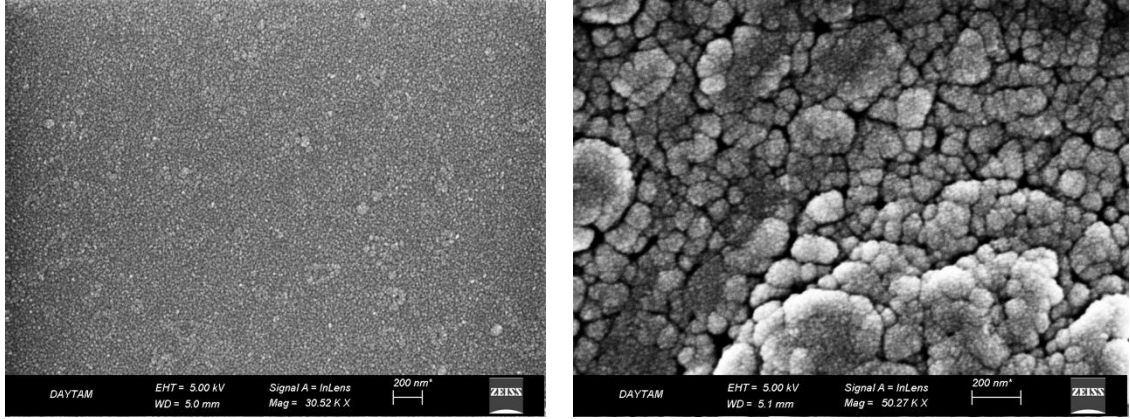
RF sputter kullanılarak sensör ölçümleri için üretilen numunelerin yüzey görüntüsü taramalı elektron mikroskobu aracılığıyla yapılmıştır. Çinko oksit ve nikel oksti yarı iletkeni için yüzey yapısının nano yapıları olduğu tungsten trioksit yarı iletkeni için ise yapının daha pürüzsüz ve film yapı olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de sem görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.10. RF sputter ile üretilen ZnO yarı iletkeninin SEM görüntüsü



Şekil 4.11. RF sputter ile üretilen NiO yarı iletkeninin SEM görüntüsü



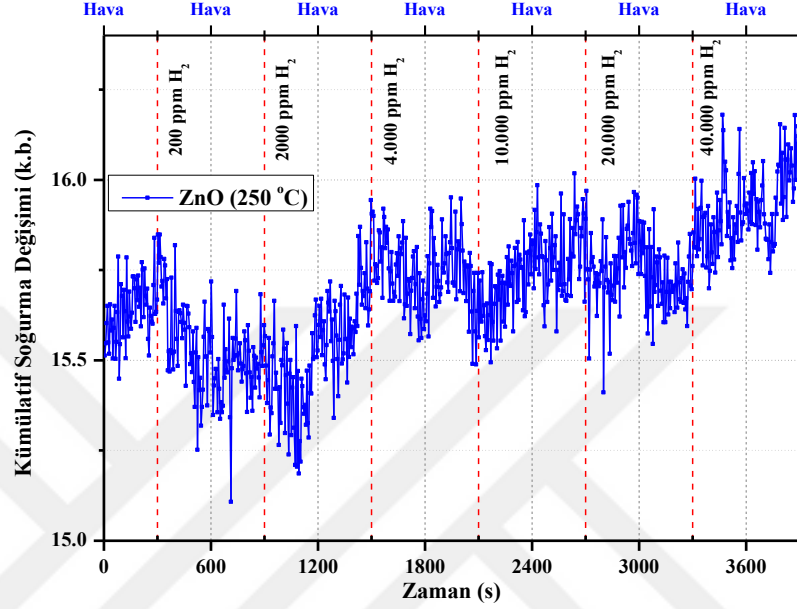
Şekil 4.12. RF sputter ile üretilen WO_3 yarı iletkeninin SEM görüntüsü.

4.5. Gaz Sensör Ölçümleri

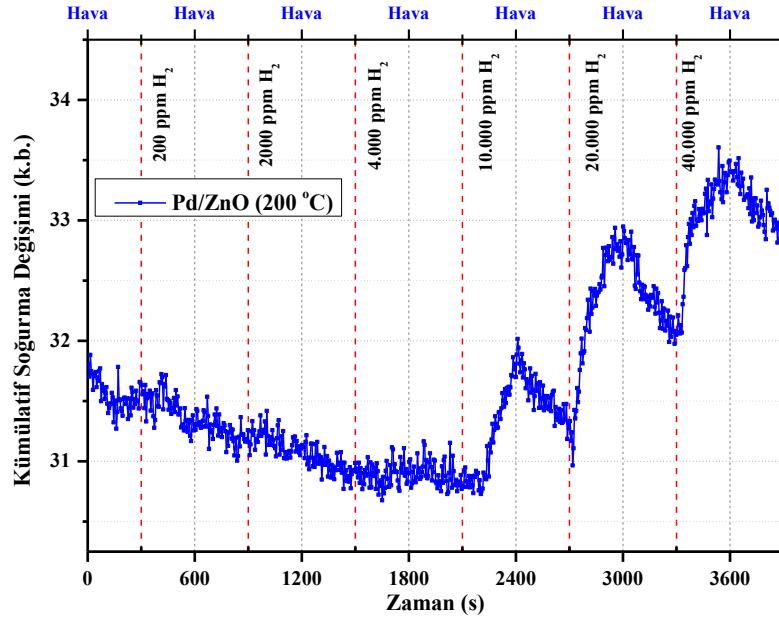
Rf sputter ile üretilen metal oksit yarıiletkenler gaz sensörü olarak farklı sıcaklıklarda ölçülmüştür. Yarıiletkenlerin Hidrojen gazına optik olarak verdikleri tepkiler ölçülmüş ve her bir örnek için grafikler verilmiştir. Yapılan bütün ölçümler test odacığına kuru hava (sentetik air) gönderilerek başlar sonra kuru havanın içerisinde istenen seviyelerde hidrojen gönderilir ve ölçüm hidrojen atmosferinde devam eder. Grafiklerde hidrojen girişleri; hidrojen seviyelerinin verildiği ve kırmızı düşey çizgilerle belirlenen kısımda başlar ve üst eksende hava olarak belirtilen eksenlerle son bulur hava akışı devam eder. Yapılan bütün ölçümlerde toplam akış miktarı 250 sccm olarak sabitlenmiştir. Sensör olarak kullanılan yarı iletkenlerin hassasiyetini arttırmak ve daha iyi bir sensör elde etmek için sensörlere daha sonra paladyum ve platin kaplama yapılarak sensörler tekrar ölçülmüştür.

Gaz sensör ölçümü, sensörün ölçüm için kullanılacak gaza optik olarak verdiği tepkiye dayanmaktadır. Sensör gaz atmosferine maruz kaldığında soğurma spektrumunda bir değişiklik meydana gelir bu değişimin belirgin bir şekilde gözlemlenebilmesi için verilen tepki 450 nm ile 850 nm dalga boyları arasındaki soğurma şiddetlerinin toplamının zaman göre değişimi dikkate alınarak yapılmıştır. Sensörlerin verdikleri tepkiler sensörün tipine bağlı olarak bu dalgaboyu (450 nm-850 nm) aralığında gaz artmakta ya da azalmaktadır.

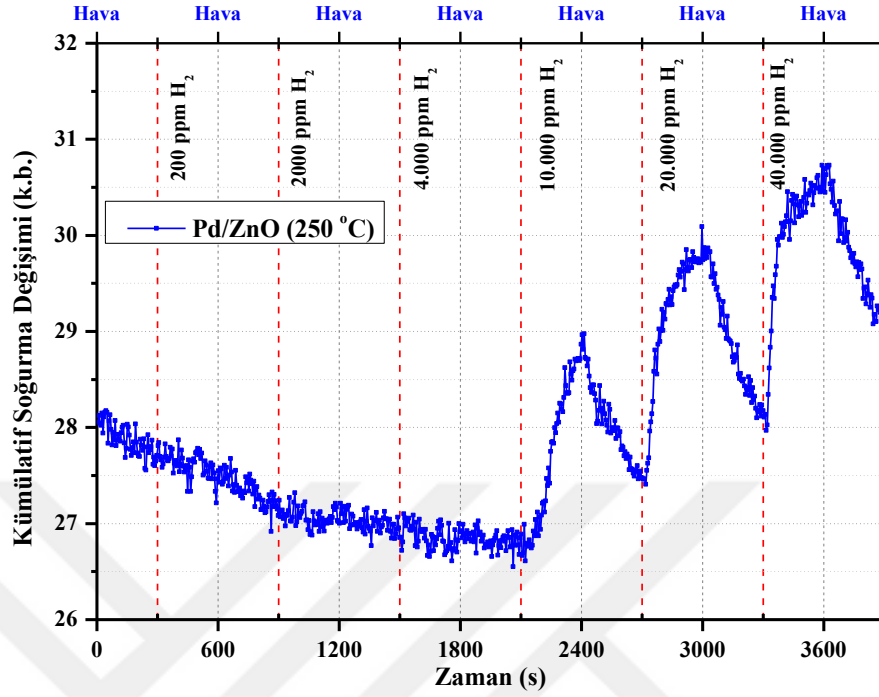
Sensörlerin farklı konsantrasyondaki hidrojen gazına için soğurma değişim grafikleri Şekil 4.13 ten Şekil 4.33'e kadar olan şekillerde verilmiştir



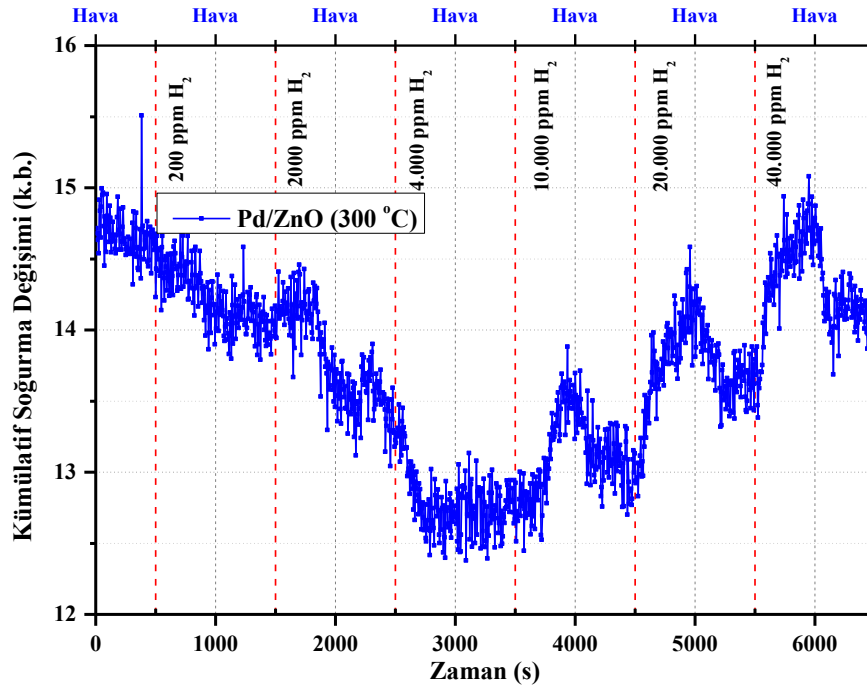
Şekil 4.13. RF sputter ile üretilen ZnO yarı iletkeninin 250 °C sabit sıcaklıkta H₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi



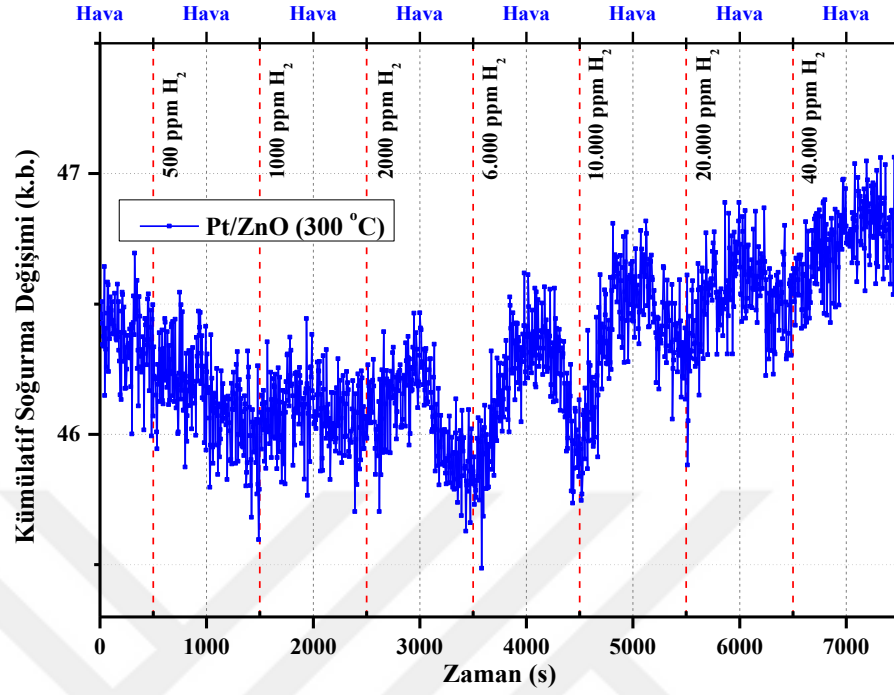
Şekil 4.14. Paladyum kaplanan ZnO (Pd/ZnO) yarı iletkeninin 200 °C sabit sıcaklıkta H₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi



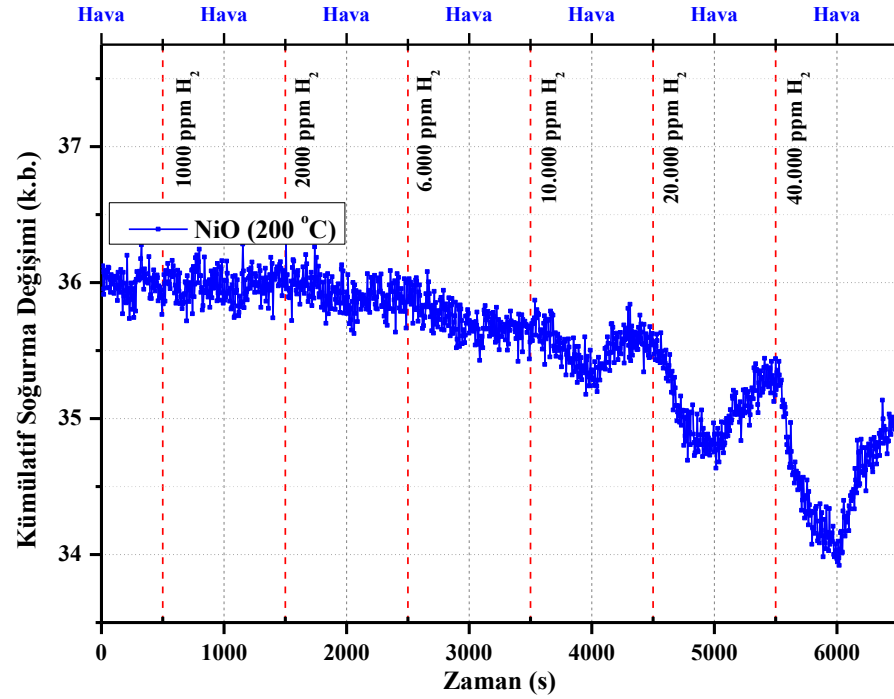
Şekil 4.15. Paladyum kaplanan ZnO (Pd/ZnO) yarı iletkeninin 250 °C sabit sıcaklıkta H₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değışımi



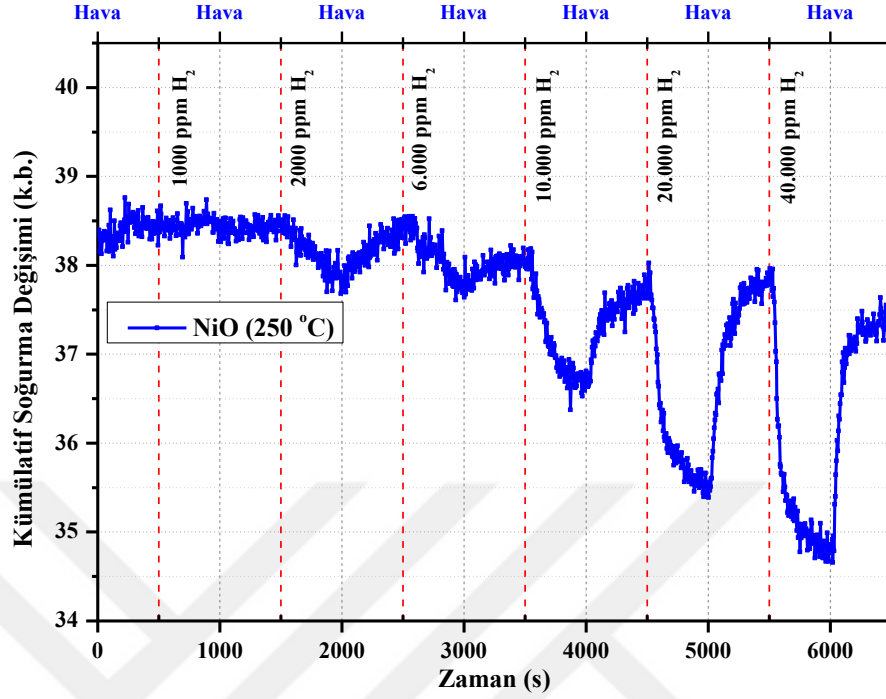
Şekil 4.16. Paladyum kaplanan ZnO (Pd/ZnO) yarı iletkeninin 300 °C sabit sıcaklıkta H₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değışımi.



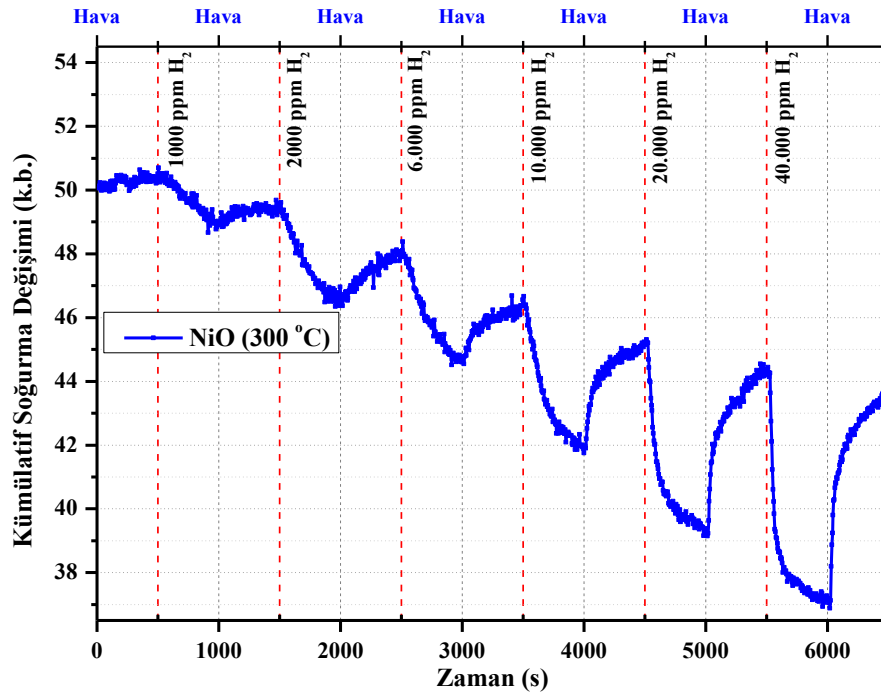
Şekil 4.17. Platin kaplanan ZnO (Pt/ZnO) yarı iletkeninin 300 °C sabit sıcaklıkta H₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi



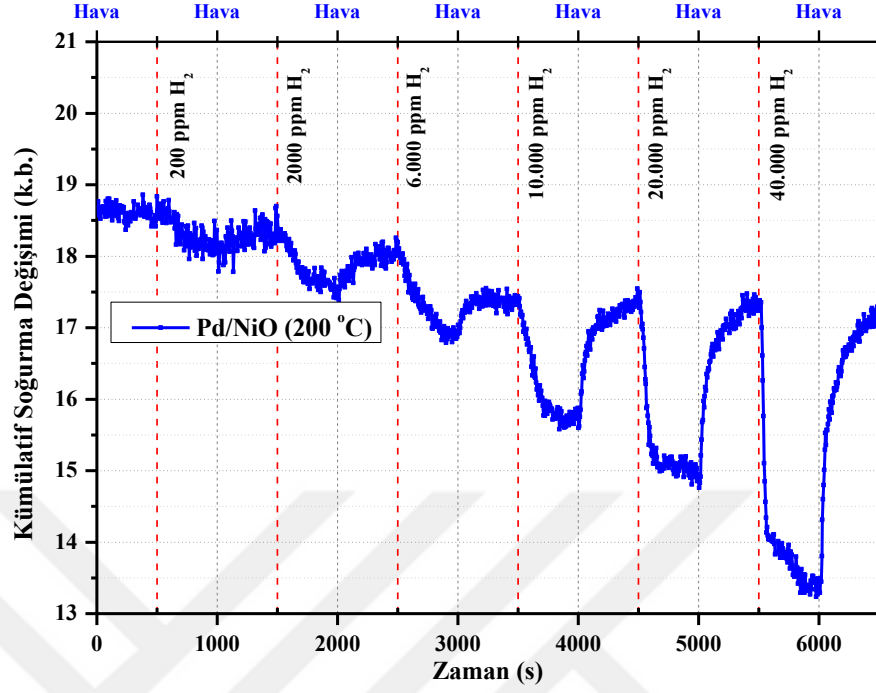
Şekil 4.18. RF sputter ile üretilen NiO yarı iletkeninin 200 °C sabit sıcaklıkta H₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi



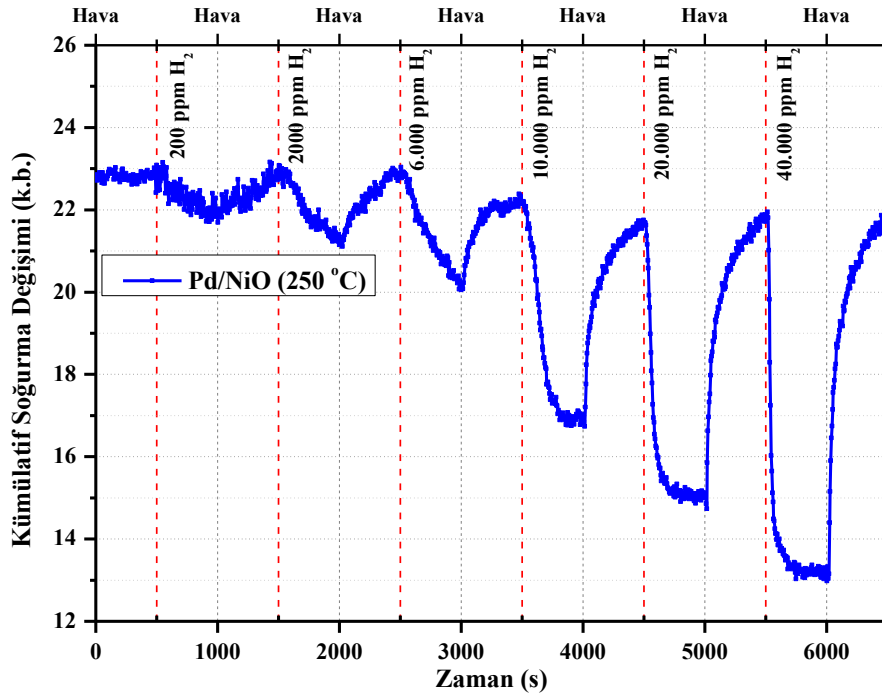
Şekil 4.19. RF sputter ile üretilen NiO yarı iletkeninin 250 °C sabit sıcaklıkta H₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değışimi



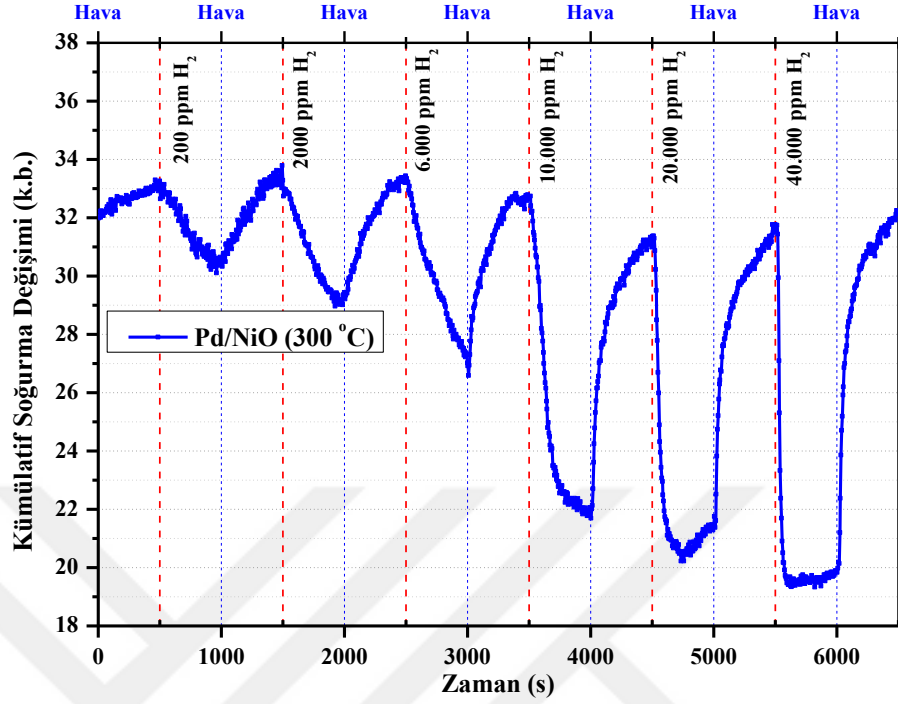
Şekil 4.20. RF sputter ile üretilen NiO yarı iletkeninin 300 °C sabit sıcaklıkta H₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değışimi



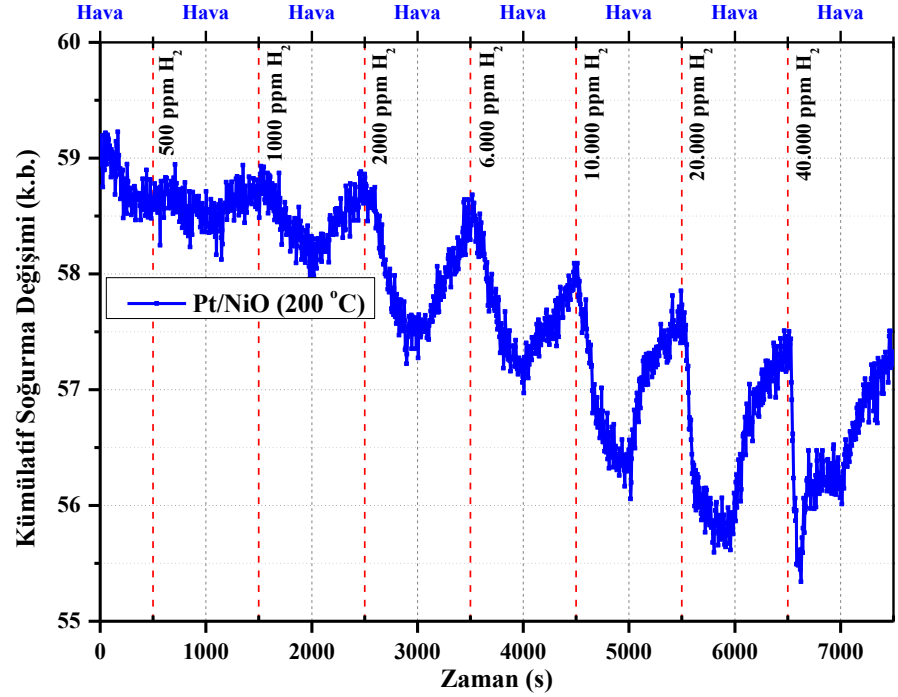
Şekil 4.21. Paladyum kaplanan NiO (Pd/NiO) yarı iletkeninin 200 °C sabit sıcaklıkta H₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi



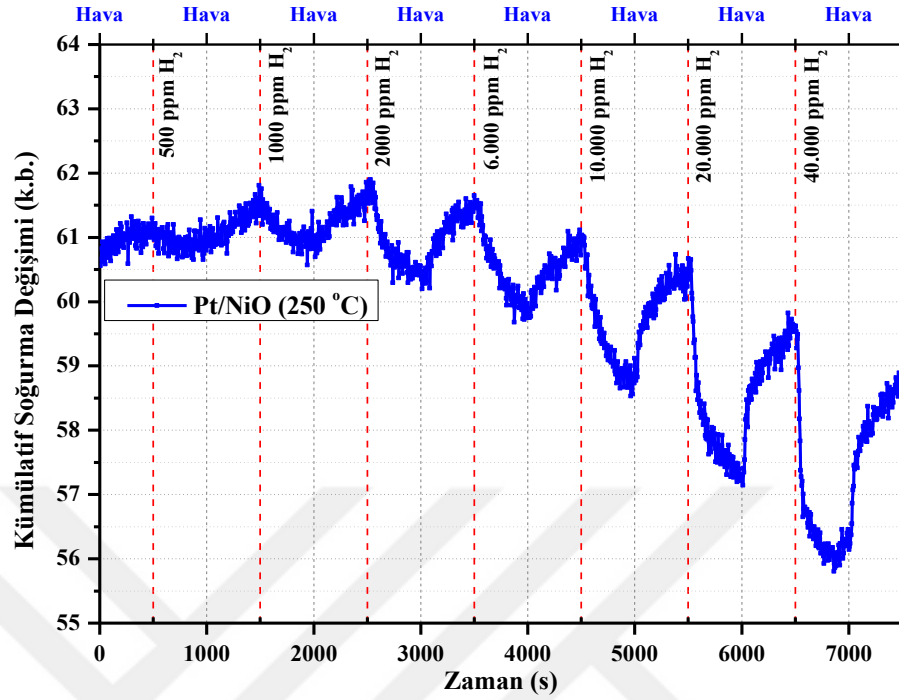
Şekil 4.22. Paladyum kaplanan NiO (Pd/NiO) yarı iletkeninin 250 °C sabit sıcaklıkta H₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi



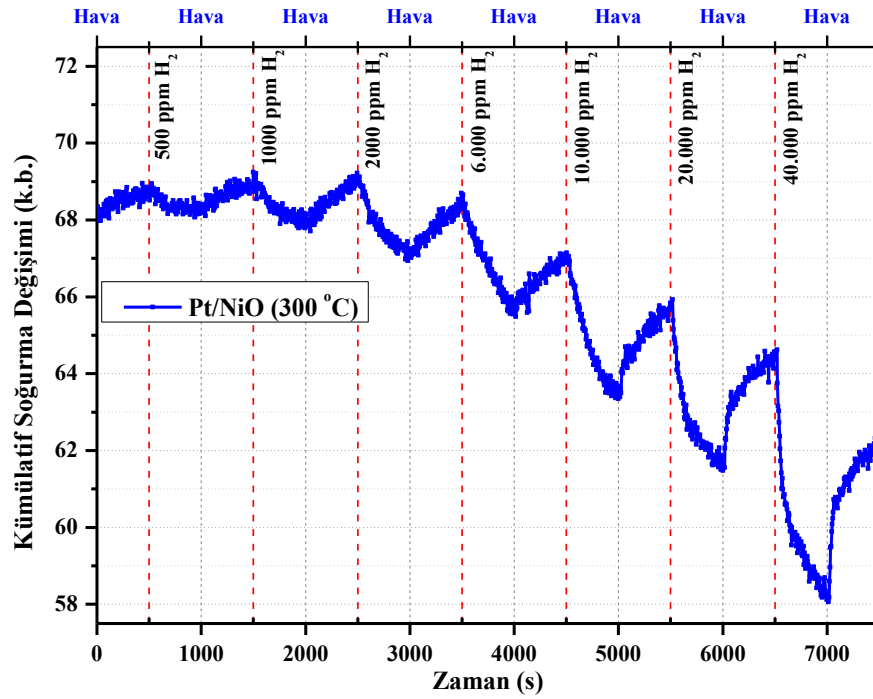
Şekil 4.23. Paladyum kaplanan NiO (Pd/NiO) yarı iletkeninin 300 °C sabit sıcaklıkta H₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi



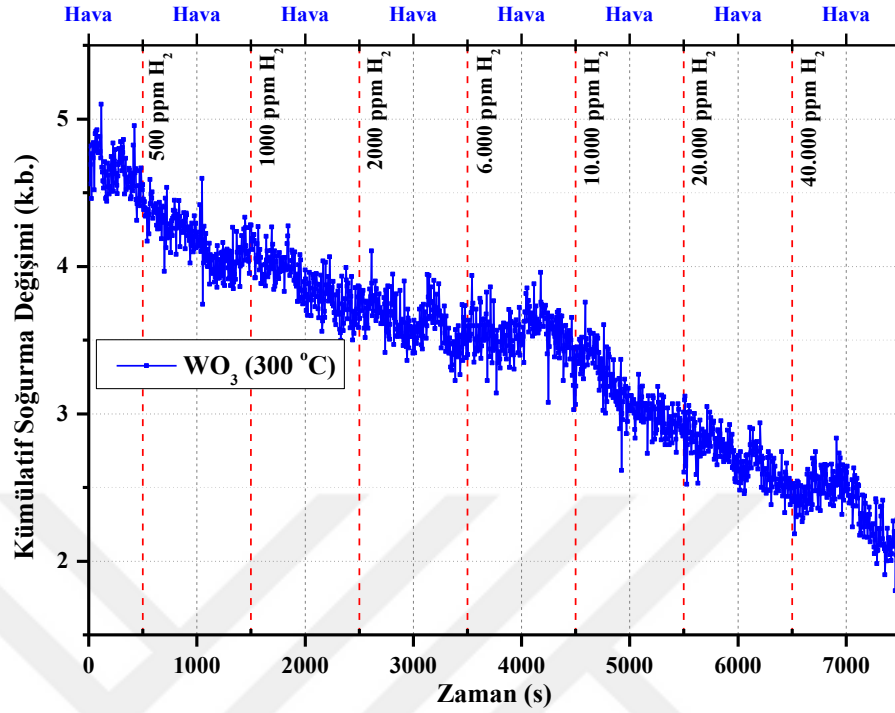
Şekil 4.24. Platin kaplanan NiO (Pt/NiO) yarı iletkeninin 200 °C sabit sıcaklıkta H₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi



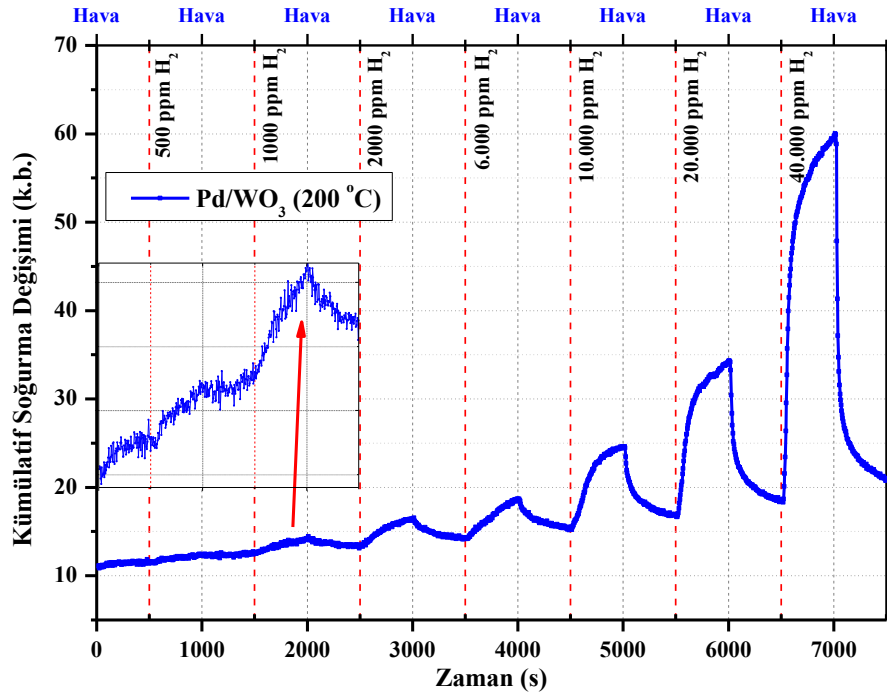
Şekil 4.25. Platin kaplanan NiO (Pt/NiO) yarı iletkeninin 250 °C sabit sıcaklıkta H₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi



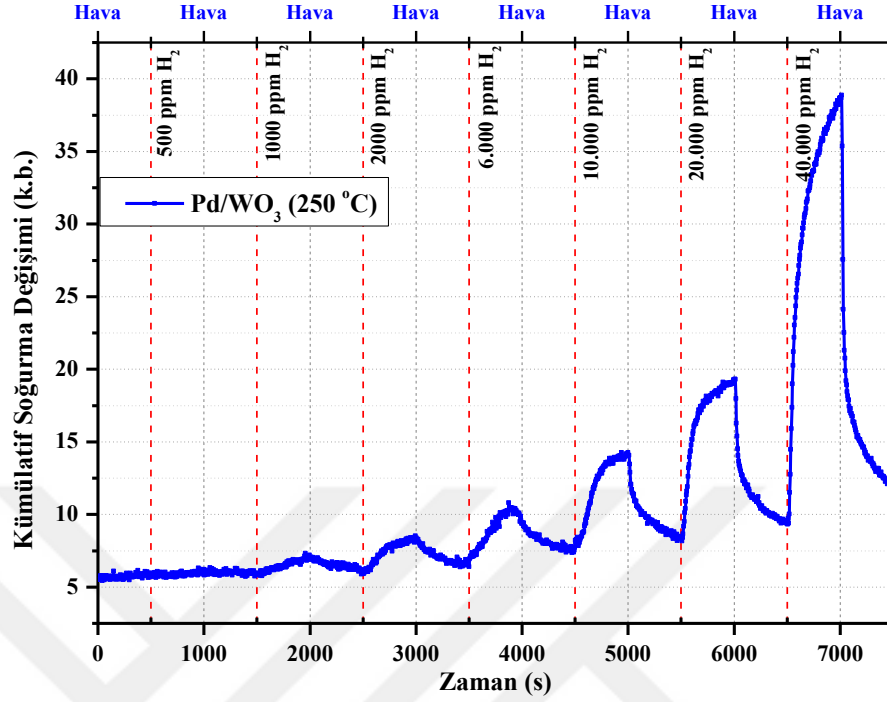
Şekil 4.26. Platin kaplanan NiO (Pt/NiO) yarı iletkeninin 300 °C sabit sıcaklıkta H₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi



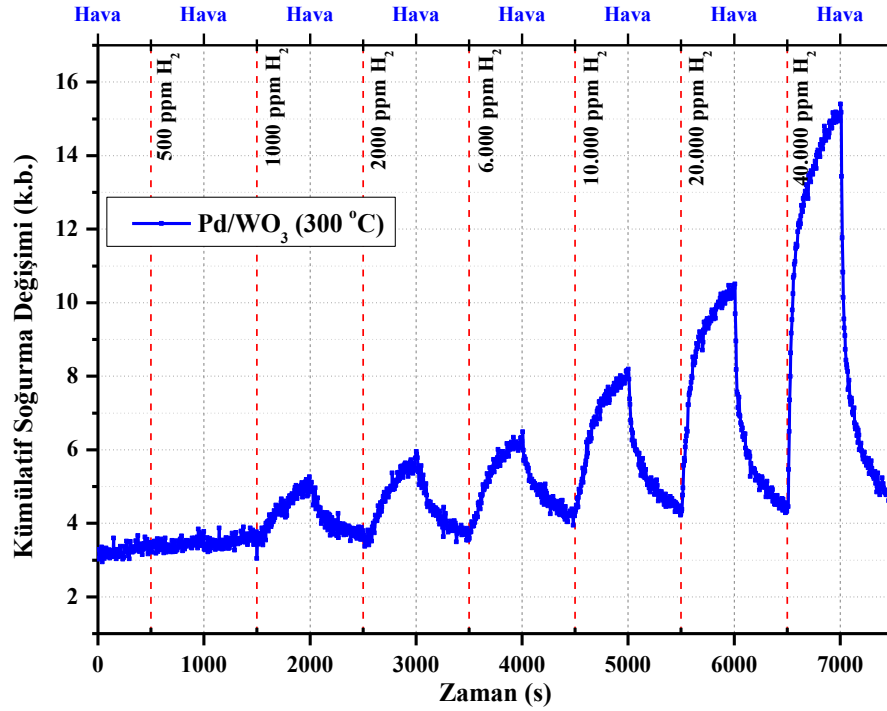
Şekil 4.27. RF sputter ile üretilen WO₃ yarı iletkeninin 300 °C sabit sıcaklıkta H₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi



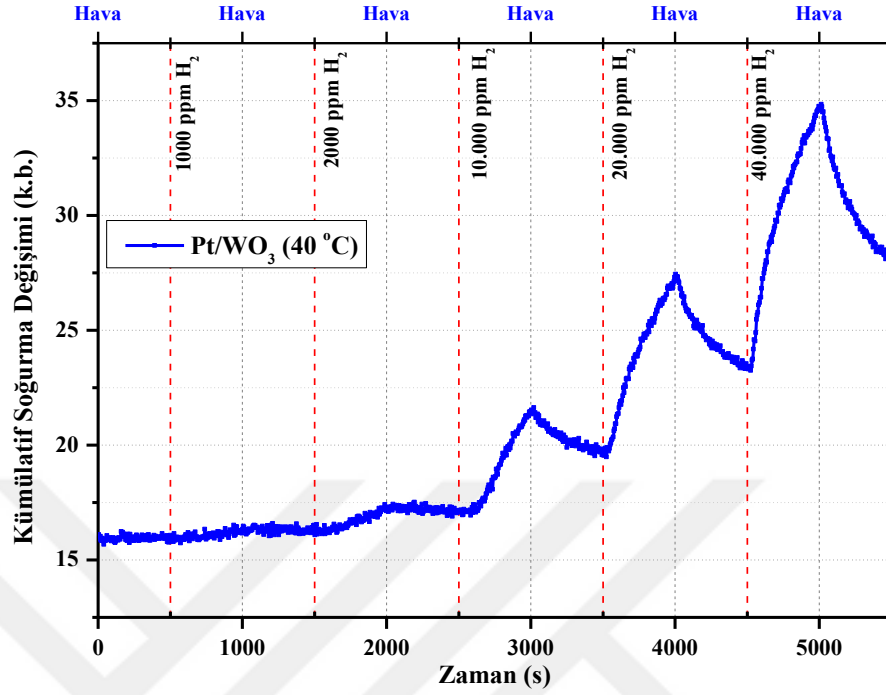
Şekil 4.28. Paladyum kaplanan WO₃ (Pd/ WO₃)yarı iletkeninin 200 °C sabit sıcaklıkta H₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi.



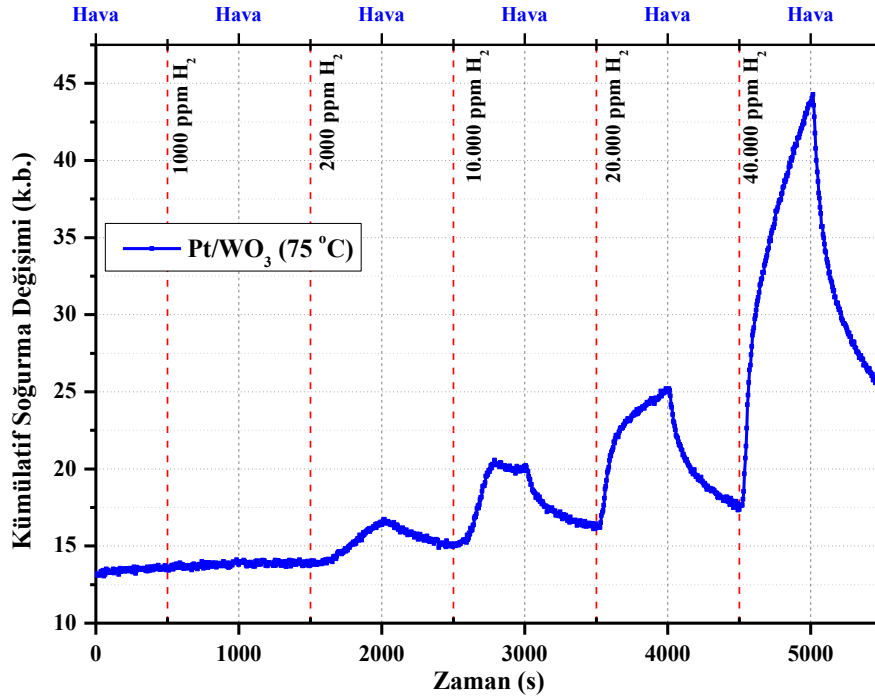
Şekil 4.29. Paladyum kaplanan WO₃ (Pd/ WO₃)yarı iletkeninin 250 °C sabit sıcaklıkta H₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi



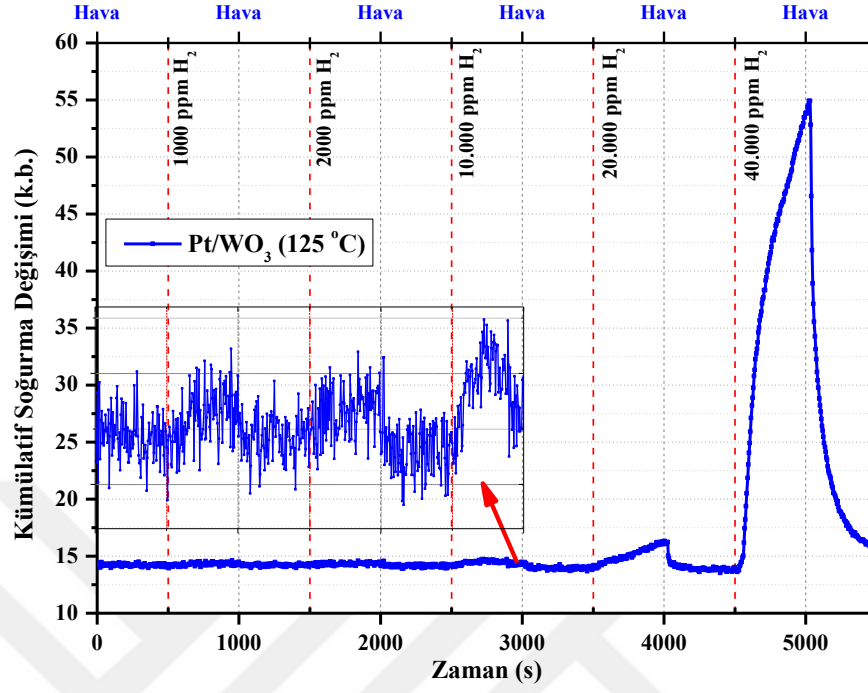
Şekil 4.30. Paladyum kaplanan WO₃ (Pd/ WO₃)yarı iletkeninin 300 °C sabit sıcaklıkta H₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi



Şekil 4.31. Platin kaplanan WO₃ (Pt/ WO₃)yarı iletkeninin 40 °C sabit sıcaklıkta H₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değışımi



Şekil 4.32. Platin kaplanan WO₃ (Pt/ WO₃)yarı iletkeninin 75 °C sabit sıcaklıkta H₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değışımi



Şekil 4.33. Platin kaplanan WO₃ (Pt/ WO₃)yarı iletkeninin 125 °C sabit sıcaklıkta H₂ gazına 450 nm – 850 nm dalgaboyu aralığında verdiği kümülatif soğurma değişimi

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

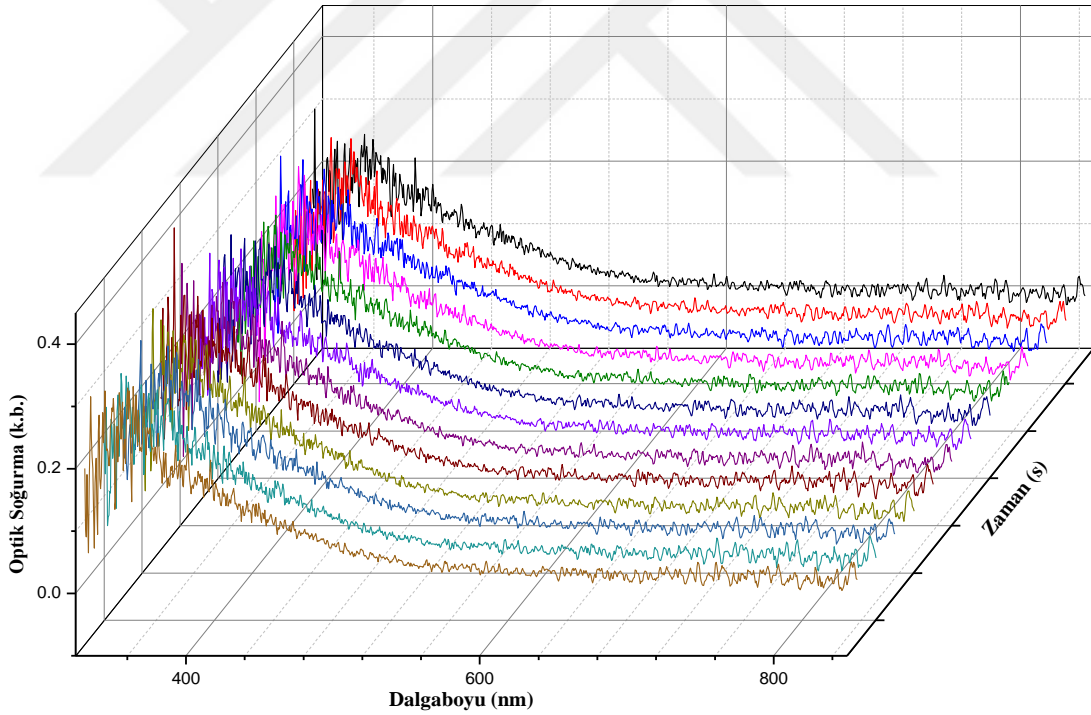
Birçok uygulama alanı olan yarıiletkenlerin gazlara tepki verdiği fark edildiğinden bugüne kadar yoğun bir şekilde sensör olarak birçok gaz için üzerinde çalışılan bir alan haline gelmiştir. Sağlık sektöründen sanayiye, çevre kirliliği izlemesinden gıdaya, madencilikten kozmetik sektörüne ve otomotiv sektörüne kadar birçok alanda ihtiyaç duyulan gaz sensörleri hala üzerinde birçok çalışmanın yapıldığı en geniş alanlardan biridir. Canlı hayatını solunum yoluyla tehdit eden ya da ölümcül patlamalara neden olan gazların algılanmasının büyük bir ihtiyaç olduğu önemle bilinmektedir. Bu yüzden düşük maliyetli, hassas, güvenilir, geniş çalışma sıcaklığı aralığına sahip, tekrarlanabilir ve seçici gaz sensörlerine büyük bir ihtiyaç vardır. Bu düşünceyle gaz sensörleri alanında birçok çalışma yapılmış ve farklı teknikler kullanılarak gaz algılama işlemi yapılmaya çalışılmıştır. Metal oksit yarıiletkenler için elektriksel ölçümlere dayana rezistif, kapasitif ölçümlerin yanısıra optik yansıma, geçirgenlik ve soğurma gibi birçok optik ölçüm üzerine de çalışılmıştır.

Tezin süresi içerisinde gaz sensör ölçüm sisteminin bileşenleri bir araya getirilerek sistem kurulmuş ve bileşenlerin uyumlu çalışması için bilgisayar programı yazılmış sensörden alınan verilerin bilgisayara aktarılması sağlanmıştır. Gaz sensör sistemi hem elektriksel ölçümler hem de optik ölçümler için tasarlanıp programlanmıştır. İsteğe bağlı olarak yarıiletkenin gaz atmosferi altında optik özelliklerinin yanısıra elektriksel özelliklerinin değişimini incelemek de mümkündür. Bu tez çalışmasında sensörün optik soğurma özelliklerini değişimi incelenmiştir.

RF magnetron sputtering yöntemiyle Çinko oksit (ZnO), Nikel oksit (NiO) ve Tungsten trioksit (WO_3) metal oksit yarı iletkenleri üretilmiştir. ZnO yarı iletkenin üretimi için yine ZnO hedef materyal kullanılmıştır. Bunun yanında NiO ve WO_3 metal oksitlerinin üretimi için sırasıyla Nikel ve Tungsten hedef materyaller kullanılmıştır. Oksitli yapının elde edilmesi için içeri oksijen gazı gönderilmiştir. Yapılan yapısal ve optik karakterizasyonlar üretilmek istenen yapıların başarılı bir şekilde üretildiğini göstermiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizlerinde yarıiletkenlerin yüzeylerinin nano yapılı

adacıklar halinde olduğu görülmüştür. Üretilen yarı iletkenler daha sonra yaklaşık olarak 10nm kalınlığında Paladyum ve Platin kaplanarak yarıiletkenin hem kaplamalı hali hem de kaplamasız hali Hidrojen gazı için sensör olarak sınanmıştır.

Sensör ölçümünde soğurma spektrumunun tamamı zamana karşı veri olarak bilgisayara aktarılmış (Şekil 5.1’de gösterilmiştir) ve gerçek zamanlı olarak gözlem yapılabilmesi için 450 nm ile 850 nm dalgaboyu aralığında soğurma şiddetinin toplamı zamana göre grafik edilmiştir. Toplanan soğurma verisinde çok küçük bir değişim olduğundan tek dalgaboyunda analiz yapmak çok az bir fark meydana getirmiştir bu yüzden kümülatif toplam yapılmıştır. Araştırma bulguları kısmında verilen grafikler kümülatif toplamın zaman göre grafikleridir.



Şekil 5.1. Gaz sensör ölçümü esnasında yarıiletkenden toplanan soğurma verisi

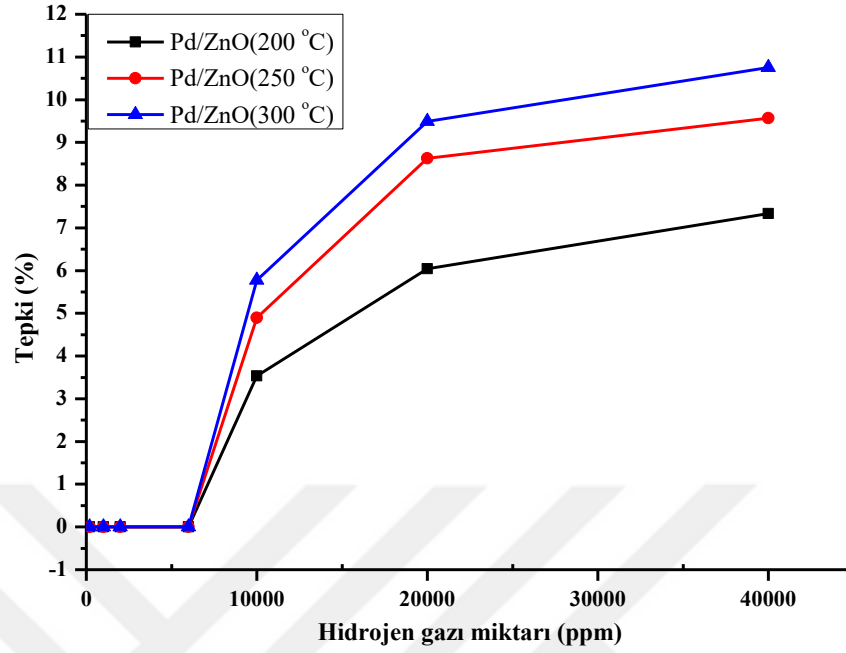
RF magnetron sputter ile üretilen sensörler 200 °C, 250 °C ve 300 °C sabit sıcaklıkta farklı ppm’lerdeki hidrojen seviyelerinde test edilmiştir. ZnO, Pt/ZnO ve WO₃ yarı

iletkenlerinin kaplamasız yapılarında kümülatif bir soğurma değişimi gözlemlenmezken NiO yarıiletkeninde değişim gözlemlenmiştir.

Paladyum kaplama yapıldıktan sonra üretilen her üç yarıiletkeninde de tepkinin daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. ZnO ve WO₃ yarıiletkenlerinin hidrojen gazı girişinden sonra kümülatif soğurma değişimi artarken NiO yarıiletkeninin kümülatif soğurma değişimi giderek azalmıştır. Literatürde WO₃ yapılan bu tür ölçümler gazokromik karakter olarak tanımlanmış Hidrojen gazı gibi yapıya elektron transfer eden gaz türleri için kümülatif absorbasın arttığı rapor edilmiştir. Bu karakter WO₃ yapı içindeki W⁺⁶ iyonlarının renkli W⁺⁵ iyonlarına dönüşümüne bağlanmıştır (Yaacob *et al.* 2013). NiO için literatürde Hidrojen için optik kümülatif soğurma değişimi incelenmemesine rağmen hidrojenle benzer karakterdeki CO gazı maruz kaldığında soğurma değerinin azaldığı rapor edilmiştir (Ando *et al.* 1990).

Paladyum kaplanmış olan ZnO yarıiletkeninin 200, 250 ve 300 °C sabit sıcaklıklarda hidrojen gazına verdiği tepki yüzde Şekil 5.2'de verilmiştir. Hesaplama yapılırken araştırma bulguları kısmında verilen 450 nm ile 850 nm dalgaboyları aralığındaki soğurma değerlerinin kümülatif toplamının zaman göre grafikleri kullanılmış ve hem hava hem de hidrojen gazı ortamındaki kümülatif toplam ile yüzde değişim hesaplanmıştır.

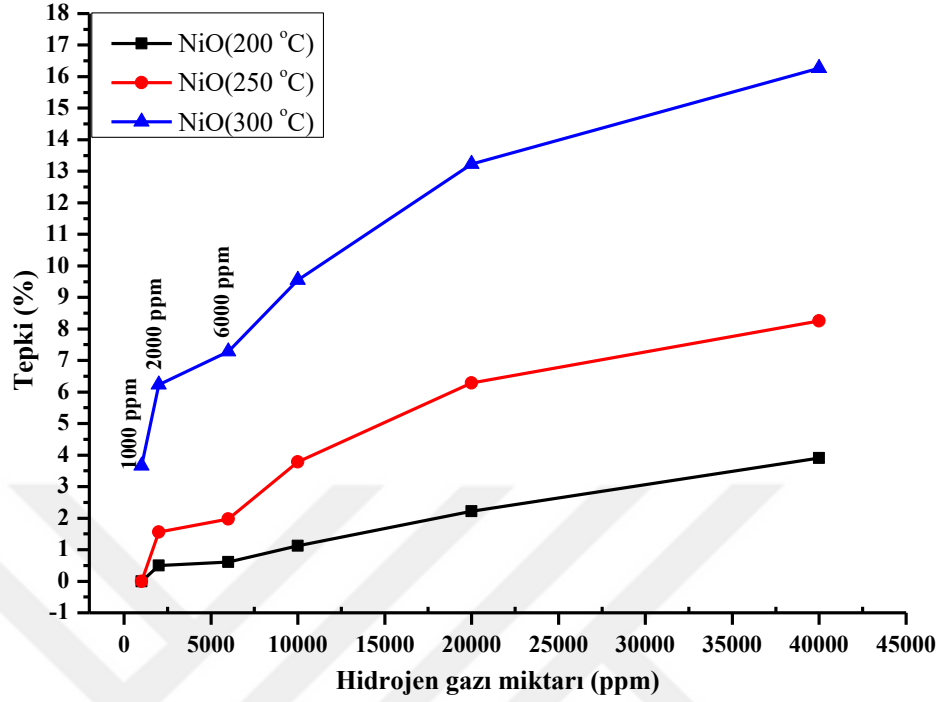
$$\text{Tepki(\%)} = \frac{|\text{Kümülatif toplam}_{\text{gaz}} - \text{Kümülatif toplam}_{\text{kuru hava}}|}{\text{Kümülatif toplam}_{\text{kuru hava}}} \times 100$$



Şekil 5.2. Pd/ZnO yarı iletkeninin 200, 250 ve 300 °C sabit sıcaklıklarda ve farklı ppm seviyelerindeki hidrojen gazına verdiği tepki (%).

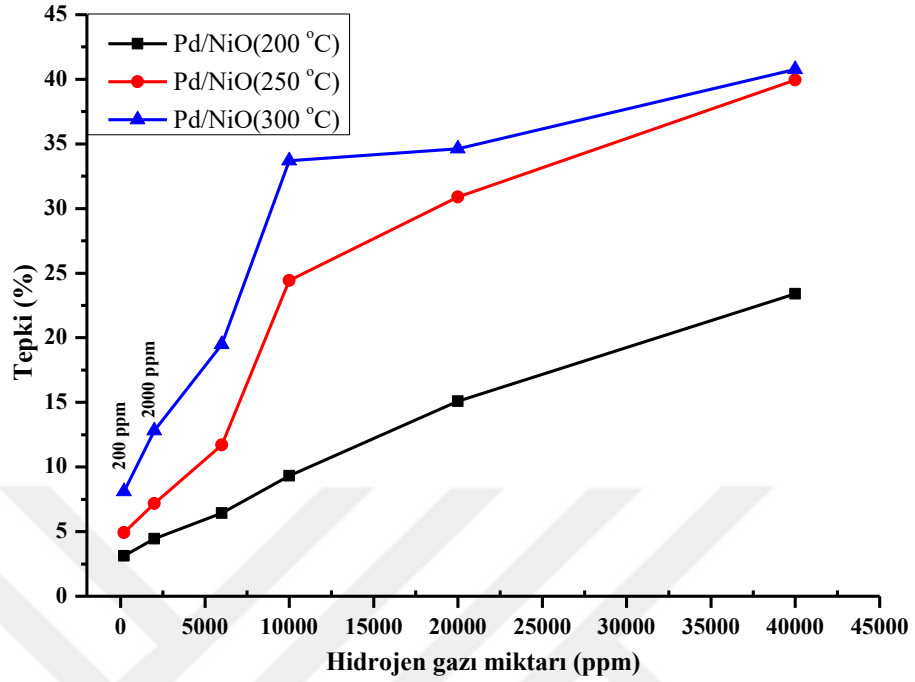
Pd/ZnO'nun hidrojen gazına verdiği tepki incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla sensörün tepki miktarının arttığı görülmüştür. Bu sensörün tepki verdiği minimum hidrojen seviyesi 10000 ppm olarak ölçülmüştür. Ölçüm sisteminde kullanılan maksimum hidrojen seviyesine verdiği tepki ise 300 °C'de yaklaşık olarak %10,5 olmuştur.

NiO yarıiletkeninin kaplamasız olarak yapılan sensör ölçümlerinde ZnO ve WO₃ aksine hidrojen hazına tepki vermiştir. Bu tepki sıcaklık arttıkça artmış ve 300 °C'de daha iyi sonuçlar alınmıştır. Sensör 300 °C'de minimum hidrojen seviyesi olan 1000 ppm için yaklaşık olarak %3.5 lik bir tepki vermiştir. Maksimum hidrojen seviyesi için ise bu değer yaklaşık olarak %16.5 olmuştur. NiO yarıiletkeninin hidrojen gazına verdiği tepki grafiği Şekil 5.3'te verilmiştir.



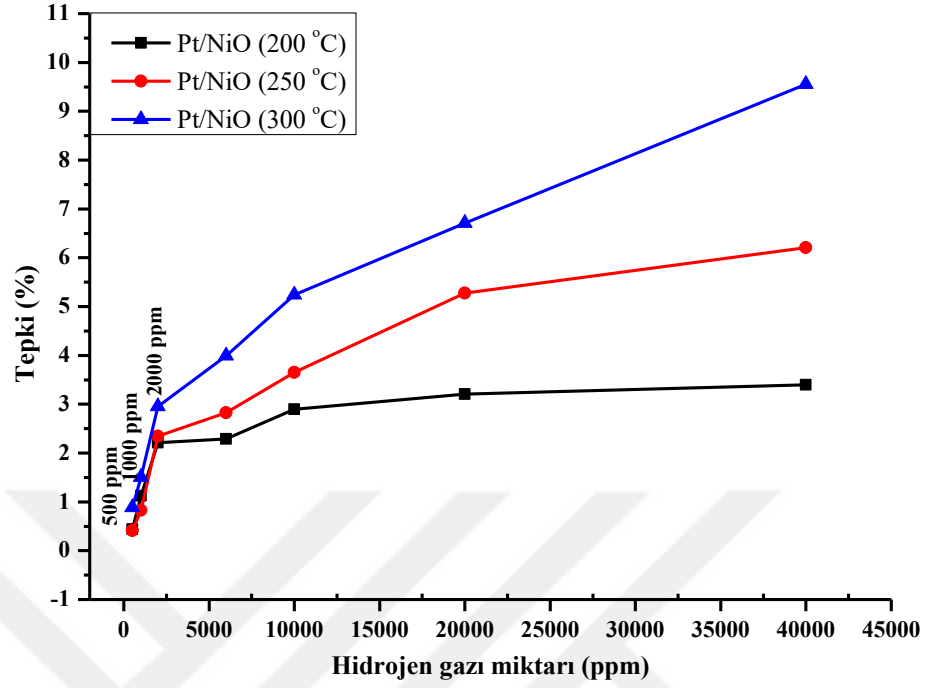
Şekil 5.3. NiO yarıiletkeninin 200, 250 ve 300 °C sabit sıcaklıklarda ve farklı ppm seviyelerindeki hidrojen gazına verdiği tepki (%)

Paladyum kaplı NiO örneği için yapılan sensör ölçümlerinde artan sıcaklıkla sensörün verdiği tepki artmıştır. 200 °C sabit sıcaklıkta minimum hidrojen gazı seviyesi olan 200 ppm içi sensörün verdiği tepki yaklaşık olarak %3 iken bu değer nispeten daha yüksek sıcaklık olan 300 °C için yaklaşık olarak %8 olmuştur. Maksimum hidrojen seviyesi için 300 °C’de sensörün verdiği tepki yaklaşık olarak %40 civarında olmuştur. Kaplamasız NiO ile kıyaslandığında hem hidrojen gazına verdiği tepki miktarı artmış hem de minimum hidrojen gazı algılama seviyesi 200 ppm’e kadar düşmüştür. Şekil 5.4’te Pd/NiO numunesinin hidrojen gazına verdiği tepki gösterilmiştir.

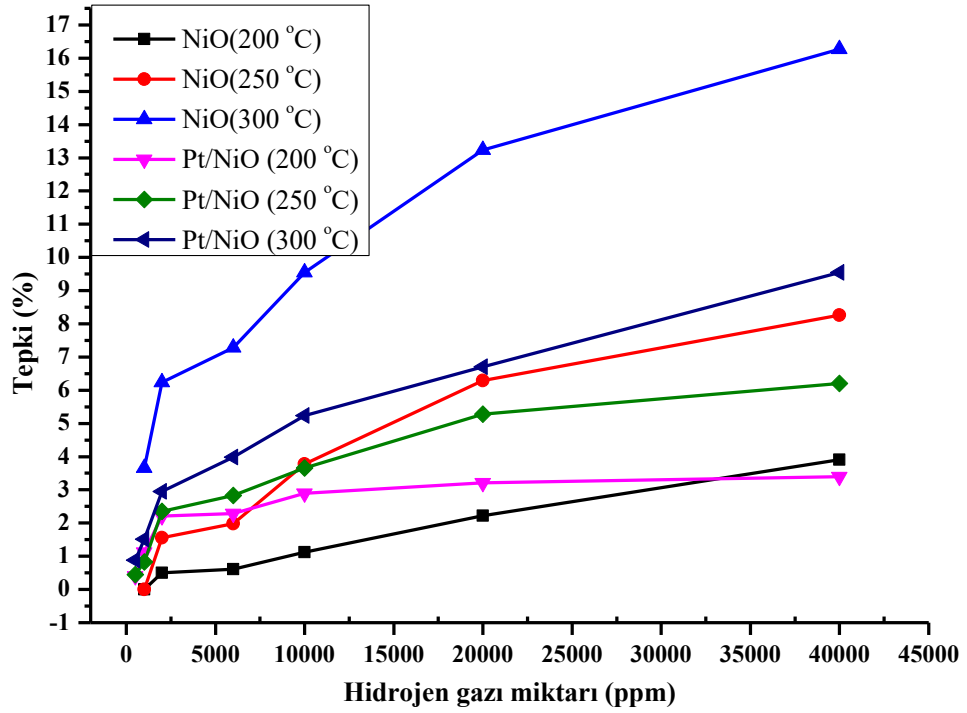


Şekil 5.4. Pd/NiO yarıiletkeninin 200, 250 ve 300 °C sabit sıcaklıklarda ve farklı ppm seviyelerindeki hidrojen gazına verdiği tepki (%)

Platin kaplı NiO numunesinin de hidrojen gazına verdiği tepki artan sıcaklık değerleriyle artmıştır. 200 °C sıcaklıkta 500 ppm hidrojen gazına verdiği tepki yaklaşık %0.5 civarında olmuştur. Yüksek sıcaklık değerlerinde bu sensörün minimum ve maksimum hidrojen miktarlarına verdiği tepki sırasıyla yaklaşık olarak %1 ve %9,5 olmuştur. Kaplamasız NiO örneğiyle kıyaslandığında yüksek sıcaklıkta verdiği tepki kötüleşmiştir. Ancak daha düşük sıcaklık ve düşük hidrojen hidrojen seviyelerine tepki verebilmiştir. Kaplamasız olan NiO numunesi 200 ve 250 °C sıcaklıkta 500 ppm hidrojen gazına tepki vermezken Pt/NiO numunesi az da olsa bir tepki vermiştir. Şekil 5.5'te Pt/NiO numunesinin Hidrojen gazına verdiği tepki gösterilmiştir. Şekil 5.6'da kaplamasız NiO ve Pt/NiO numunelerinin hidrojen gazına verdiği tepkiler bir arada verilmiştir.

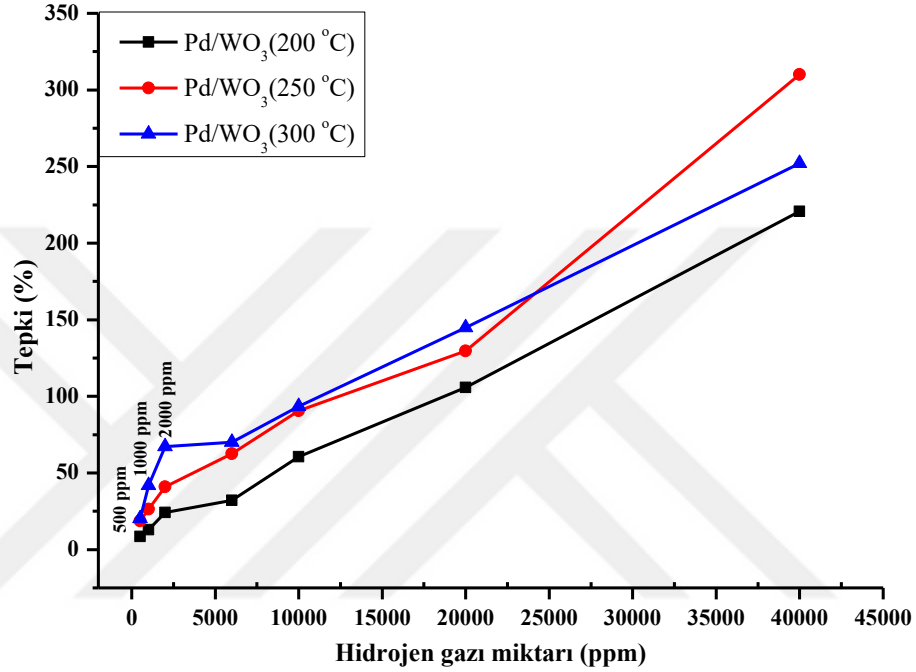


Şekil 5.5. Pt/NiO yarıiletkeninin 200, 250 ve 300 °C sabit sıcaklıklarda ve farklı ppm seviyelerindeki hidrojen gazına verdiği tepki (%)



Şekil 5.6. Kaplamsız NiO ve Pt/NiO numunelerinin hidrojen gazına verdiği tepkiler

Paladyum kaplı WO_3 sensörünün hidrojen gazına verdiği tepki miktarları Şekil 5.7’de verilmiştir.

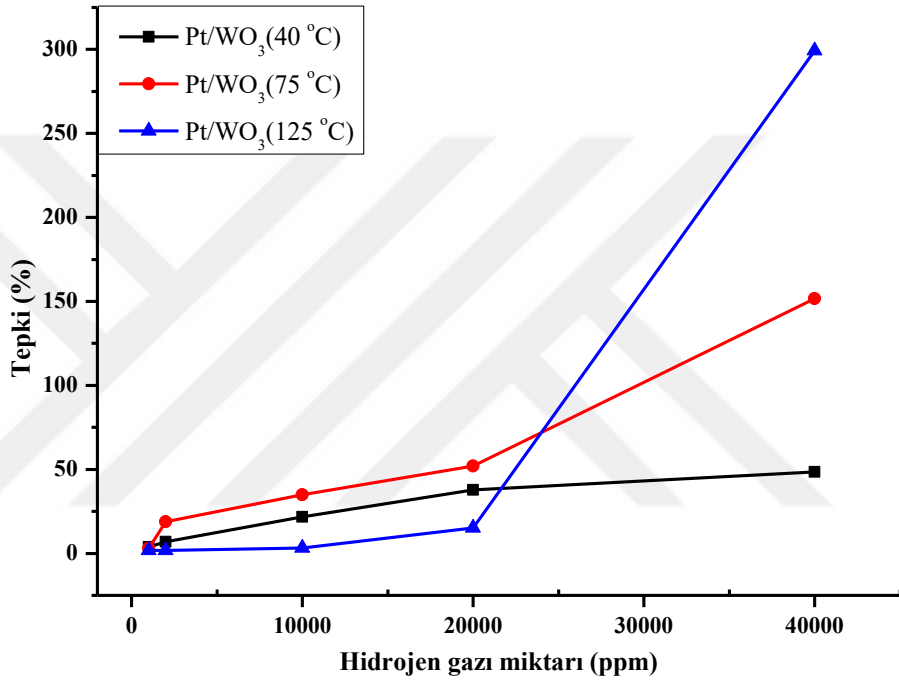


Şekil 5.7. Pd/WO₃ yarıiletkeninin 200, 250 ve 300 °C sabit sıcaklıklarda ve farklı ppm seviyelerindeki hidrojen gazına verdiği tepki (%).

Pd/WO₃ sensörünün 200 °C’de 500 ppm hidrojen gazına verdiği tepki yaklaşık olarak %8 civarında olmuştur. 300 °C sabit sıcaklıkta ise bu değer yaklaşık olarak %20 dir. Sensörün gaza verdiği tepki artan hidrojen miktarıyla artmış ve hidrojen gazının maksimum miktarına verdiği tepki 300 °C için yaklaşık olarak %251 olmuştur. Pd/WO₃ numunesi 20000 ppm hidrojen miktarına kadar diğer sensörlerle benzer bir karakter göstermiştir. Ancak 40000 ppm hidrojen miktarına en iyi tepkiyi 250 °C’de vermiş ve bu değer yaklaşık %340’a ulaşmıştır.

Pt/WO₃ sensörü tezde çalışılan diğer sensörlere göre daha düşük sıcaklıklarda hidrojen algılama yapabilmektedir. Şekil 5.8’de Pt/WO₃ sensörünün hidrojen gazına verdiği tepki

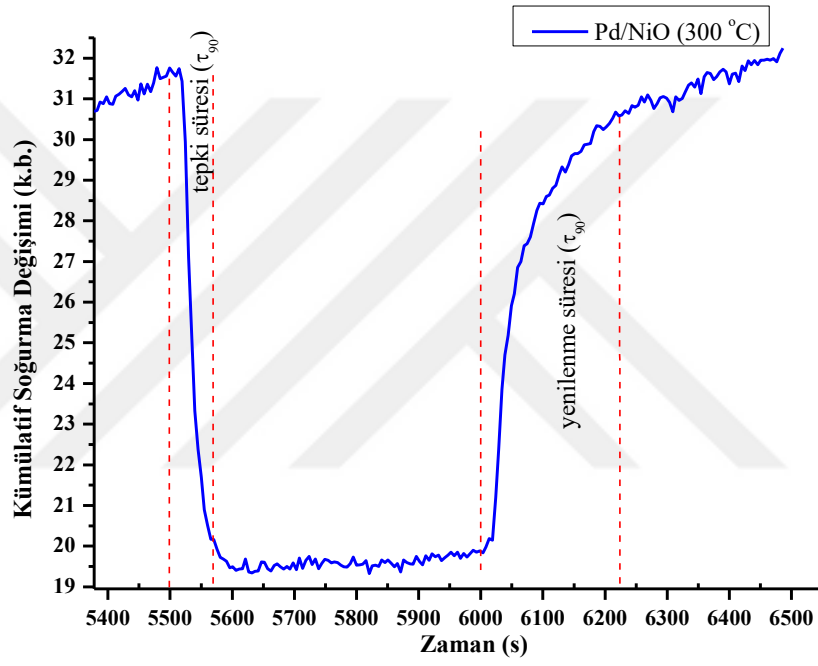
görülmektedir. Pt/WO₃ sensörü 500 ppm hidrojen gazına 40 °C’de tepki vermiş ve verdiği tepki yaklaşık %3 civarında olmuştur yine aynı sıcaklıkta maksimum hidrojen seviyesine %48 tepki vermiştir. 75 °C’de bu tepkiler artan hidrojen miktarıyla artarken, 125 °C’de 20000 ppm’e kadar olan düşük hidrojen seviyelerine daha düşük tepkiler vermiştir. Faka maksimum seviye olan 40000 ppm Hidrojen için verdiği tepki %300’e ulaşmıştır.



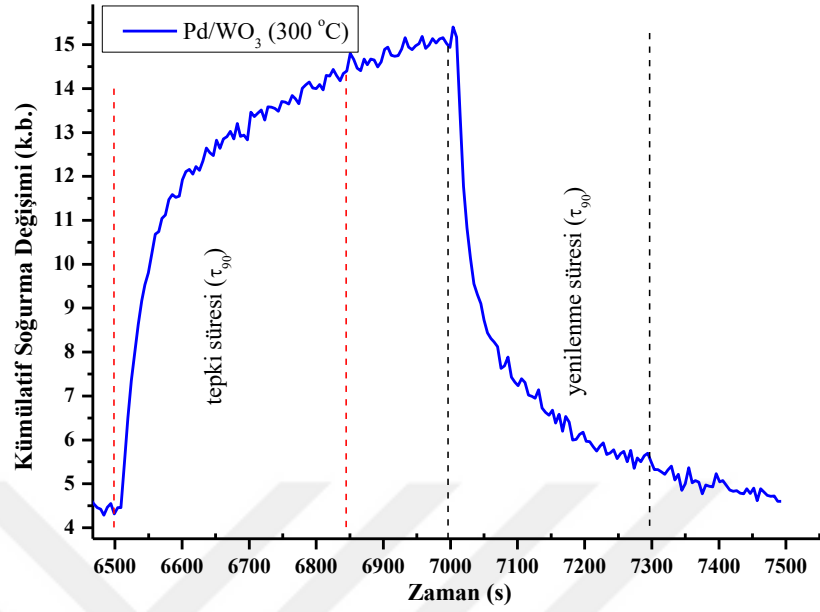
Şekil 5.8. Pt/WO₃ yarıiletkeninin 40, 75 ve 125 °C sabit sıcaklıklarda ve farklı ppm seviyelerindeki hidrojen gazına verdiği tepki (%)

40 °C gibi düşük sıcaklıklarda optik olarak 1000 ppm seviyesindeki hidrojen gazını algılama için Pt/WO₃ sensörü başarılı bir sonuç vermiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda Pd/WO₃ 500 ppm hidrojeni algılayabilmiştir. 40.000 ppm Hidrojen gazına verdiği tepki ise %340 olmuştur. Aynı şekilde hidrojen gazı için Pd/NiO %45’e varan bir tepki vermiştir. NiO yarıiletkeninin kaplamasız yapısı hidrojen gazını algılayabilmiştir (%16.5). Bununla beraber platin kaplı çinko oksit yarıiletkeninden tepki alınamazken Pd/ZnO sensörünün tepkisi %10.5 te kalmıştır.

Sensörlerin 300 °C sabit sıcaklıkta ve 40.000 ppm H₂ gazına verdikleri tepkiler için tepki süreleri ve yenilenme süreleri hesaplanmış ve ulaştıkları maksimum değerin %90 na karşılık gelen değerler kullanılmıştır. Kuramsal temeller kısmında süreler için bu yaklaşımın kullanıldığı belirtilmiştir. Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'da Pd/NiO ve Pd/WO₃ sensörlerinin 300 °C sabit sıcaklıkta 40000 ppm H₂ gazına verdikleri tepki grafiklerinde tepki (response) ve yenilenme (recovery) süreleri gösterilmiştir.

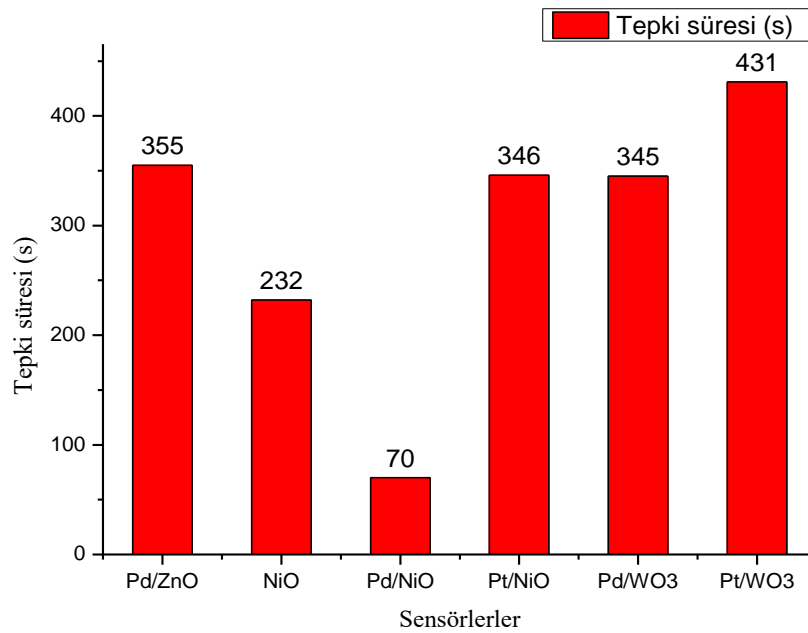


Şekil 5.9. Pd/NiO sensörünün 40000 ppm H₂'ye 300 °C'de verdiği kümülatif soğurma değişimi grafiğinde tepki ve yenilenme süreleri gösterimi

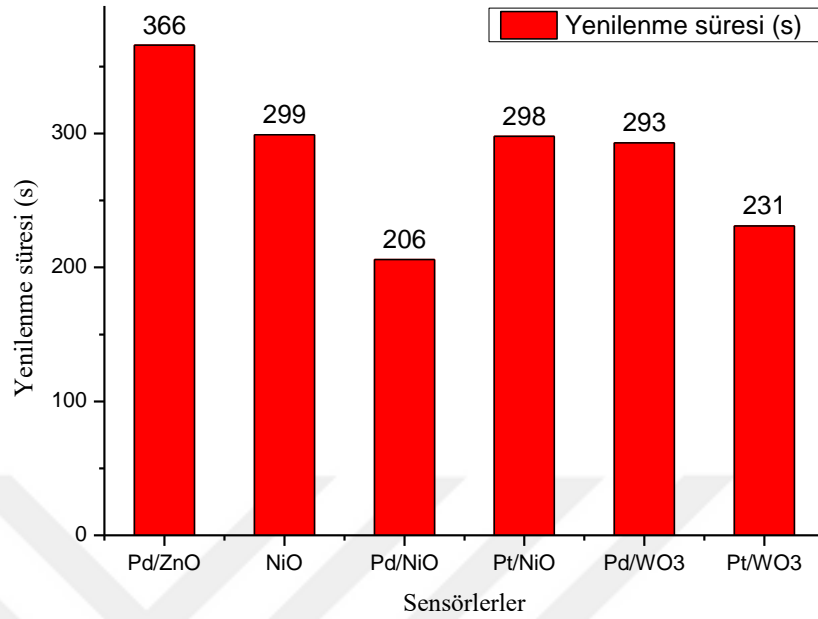


Şekil 5.10. Pd/WO₃ sensörünün 40000 ppm H₂'ye 300 °C'de verdiği kümülatif soğurma değişimi grafiğinde tepki ve yenilenme süreleri gösterimi

Sensörlerin maksimum tepki verdikleri sıcaklık ve hidrojen seviyelerine göre tepki süreleri ve yenilenme süreleri Şekil 5.11 ve Şekil 5.12'de verilmiştir.



Şekil 5.11. Sensörlerin en iyi sonuç verdikleri sabit sıcaklıkta 40.000 ppm hidrojen gazı için tepki süreleri



Şekil 5.12. Sensörlerin en iyi sonuç verdikleri sabit sıcaklıkta 40.000 ppm hidrojen gazı için yenilenme süreleri

Sensörler içerisinde en iyi tepki süresi ve en iyi yenilenme süresine paladyum kaplı NiO yarıiletkeninin sahip olduğu görülmüştür. Bununla birlikte platin kaplı WO₃ 40 °C’de 1000 ppm Hidrojen gazını algılayabilmiştir. Bütün ölçümlerdeki maksimum hidrojen seviyesi olan 40000 ppm’lik H₂ gazına en iyi tepkiyi 250 °C’de paladyum kaplı WO₃ yarıiletkeni vermiştir. Ayrıca kaplamasız olarak sadece NiO yarıiletkeni optik olarak hidrojeni dedekte edebilmiştir. ZnO yarıiletkeninin kaplamasız ve platin kaplamalı yapılarında H₂ gazı için optik bir tepki gözlenmemiş ve paladyum kaplı ZnO yapısı ise yüksek hidrojen miktarlarında optik bir tepki oluşturmuştur.

KAYNAKÇA

- Ando M., Kobayashi T., Iijima S and Haruta M. Optical recognition of CO and H₂ by use of gas-sensitive Au–Co₃O₄ composite films, *Journal of Materials Chemistry* 1997, **7**, 1779-1783
- Ando M., Kobayashi T., Haruta M. and Sano H., 1997. Combined effects of small gold particles on the optical gas sensing by transition metal oxide films, *Catalysis Today*, 135-141
- Arai H., Eguchi K. and Hashiguchi T., 1990. Optical detection of nitrogen monoxide by metal porphine dispersed in an amorphous silica matrix. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 154-157.
- Archenault M., Gagnaire H., Goure J.P., Jaffrezic-Renault N., Cunin P. And Planade R., 1990. Proc. 3rd Int. Meeting on Chemical Sensors, Cleveland, p. 5
- Ballantine D.S. and Wohltjen H., 1986. Optical waveguide humidity detector *Anal. Chem.*, 58, 2883-2885
- Baraton, M.-I. and Merhari, L., 2004. Advances in air quality monitoring via nanotechnology. *Journal of Nanoparticle Research*, 6, 107–117.
- Berkat L., Cattin L., Reguig A., Regragui M., Bernède J.C., 2004, Comparison of the physicochemical properties of NiO thin films deposited by chemical bath deposition and by spray pyrolysis, *Materials Chemistry and Physics*, 89: 11-20
- Blakemore, J.S., 1985. *Solid State Physics*. Cambridge University Press, 55 p, İngiltere.
- Bläser, G. Rühl, Th. Diehl, C. Ulrich, M. and Kohl, D., 1999. Nanostructured semiconductor gas sensors to overcome sensitivity limitations due to percolation effects, *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, 266, 218–223.
- Butler N.A., 1984 Optical fiber hydrogen sensor. *Appl. Phys. Lett.*, 45, 1007.
- Caglar P. and Narayanaswamy R., 1987. Ammonia-sensitive fibre optic probe utilising an immobilised spectrophotometric indicator, *Analyst*, 112, 1285
- Cantalini, C. Wlodarski, W. Sun, H.T. Atashbar, M.Z. Passacantando, M. and Santucci, S., 2000. NO₂ response of In₂O₃ thin film gas sensors prepared by sol–gel and vacuum thermal evaporation techniques, *Sensors and Actuators, B* 65, 101–104.
- Chan K., Ito H. and Inaba H., 1984. Remote sensing system for near-infrared differential absorption of CH₄ gas using low-loss optical fiber link, *Appl. Opt.*, 23 3415.
- Chen, H., Chou, Y., Chu, C., 2002. A novel high-sensitive Pd/ InP hydrogen sensor fabricated by electroless plating. *Sensors and Actuators B*, 85; 10-18.
- Coban, Ö. Tekmen, S. And Tuzemen, S., 2013. Detection of oxygen with electrochemically deposited ZnO thin films, *Sensors and Actuators, B* 186, 781–788.
- Colthup NB, Daly LH, Wiberley SE 1990, *Introduction to Raman and infrared spectroscopy*, New York: Academic Press
- Comini, E. Faglia, G. Sberveglieri, G. Pan, Z. and Wang, Z.L., 2002. Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts, *Applied Physics Letters*, 81, 1869–1871.
- Diéguez, A. Vilà, A. Cabot, A. Romano-Rodríguez, A. Morante, J.R. Kappler, J. Bàrsan, N. Weimar, U. and Göpel, W., 2000. Influence on the gas sensor performances of

- the metal chemical states introduced by impregnation of calcinated SnO₂ sol-gel nanocrystals, *Sensors and Actuators*, B68, 94–99.
- Eranna, G. Joshi, B.C. Runthala, D.P. and Gupta, R.P. 2004. Oxide materials for development of integrated gas sensors A comprehensive review, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 29, 111–188.
- Fasaki I., Koutoulaki A., Kompitsasb M. 2010, Structural, electrical and mechanical properties of NiO thin films grown by pulsed laser deposition, *Applied Surface Science*, 257: 429-433
- Fluitman J. and Popma Th., 1986. Optical waveguide sensors, *Sensors and Actuators*, 10-25.
- Garzon, F.H. Mukundan, R. and Brosha, E.L., 2000. Solid-state mixed potential gas sensors: Theory, experiments and challenges, *Solid State Ionics*, 136–137, 633–638.
- Gillet M., Aguir K., Lemire C., Gillet E., Schierbaum K., 2004, The structure and electrical conductivity of vacuum-annealed WO₃ thin films,” *Thin Solid Films*, 467, 239–246.
- Gillet, M., Al-Mohammad, A., Lemire, C., 2002. Microstructural analysis of WO₃ thin films on alumina substrates. *Thin Solid Films*, 410; 194-199.
- Giuliani J.F. and Jarvis N.L., 1984. Detection of simple alkanes at a liquid glass interface by total internal optical scattering, *Sensors and Actuators*, 107.
- Giuliani J.F., Wohltjen H., and Jarvis N.L. 1983. Reversible optical waveguide sensor for ammonia vapors, *Opt. Lett.*, 54.
- Graf, M. Barretino, D. Zimmermann, M. Hierlemann, A. Baltes, H. Hahn, S. Bârsan, N. and Weimar, U., 2004. CMOS monolithic metal-oxide sensor system comprising a microhotplate and associated circuitry, *IEEE Sensors Journal*, 4, 9–16.
- Gurlo, A. Bârsan, N. Ivanovskaya, M. Weimar, U. and Göpel, W., 1998. In₂O₃ and MoO₃-In₂O₃ thin film semiconductor sensors: Interaction with NO₂ and O₃, *Sensors and Actuators*, B47, 92–99.
- Hall, P.M., 1968. Resistance calculations for thin film patterns, *Thin Solid Films*, 1, 277–295.
- Harmer A.L., 1987. *Electrical Degradation in Ceramic Dielectrics*, dtic.
- Inaba H., Kobayashi T., Hirama M., and Hamza M., 1979. Optical-fibre network system for air-pollution monitoring over a wide area by optical absorption method, *Electron. Lett.* IS, 749
- Keller, P. Ferkel, H. Zweiacker, K. Naser, J Meyer. J.-U., and Riehemann, W., 1999. The application of nanocrystalline BaTiO₃-composite films as CO₂-sensing layers, *Sensors and Actuators*, B57, 39–46.
- Khanna, A. Kumar, R. and Bhatti, S.S., 2003. CuO-doped SnO₂ thin films as hydrogen sulfide gas sensor, *Applied Physics Letters*, 82, 4388–4390.
- Kobayashi T., Haruta M. and Sano H., *Proc. 3rd Int. Meeting on Chemical Sensors*, Cleveland, (1990) p. 318.
- Kobayashi T., Haruta M., Tsubota S. and Sano H., *Sensors and Actuators*, B1, 222 (1990)
- Liu, Y.-L. Xing, Y. Yang, H.-F. Liu, Z.-M. Yang, Y. Shen, G.-L. and Yu, R.-Q., 2004. Ethanol gas sensing properties of nano-crystalline cadmium stannate thick films doped with Pt, *Analytica Chimica Acta*, 527, 21–26.

- Lu, J.G. Chang, P. and Fan, Z., 2006. Quasi-one-dimensional metal oxide materials Synthesis, properties and applications, *Materials Science and Engineering*, R52, 49–91.
- Lubbers DW, N. Opitz, Z. *Naturforsch.*, 1975. The pCO₂-/pO₂-optode: a new probe for measurement of pCO₂ or pO in fluids and gases 30c, 532-533
- Lukosz W and Stamm CH. Integrated optical difference interferometer as biochemical sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical* 1994, Pages 183-187
- Maeda M, Takahashi N, Kuwano Y, 1990. Optical sensing technique for in situ determination of gas components at elevated temperature by infrared spectroscopy *Sensors and Actuators B: Chemical*, 215-217
- Manorama, S.V. Izu, N. Shin, W. Matsubara I. and Murayama, N., 2003. On the platinum sensitization of nanosized cerium dioxide oxygen sensors, *Sensors and Actuators*, B 89, 299–304.
- Martensson J., Arwin H. and Lundstrom I., Thin films of phthalocyanines studied with spectroscopic ellipsometry: an optical gas sensor, *Sensors and Actuators*, B. 1990 134-137
- Minakata M., Saito S., Shibata M., Miyazawa S., 1978. Precise determination of refractive-index changes in Ti-diffused LiNbO₃ optical waveguides, *J. Appl. Phys.*, 49, 4677.
- Niederberger, M. Garnweitner, G. Pinna, N. and Neri, G., 2005. Non-aqueous routes to crystalline metal oxide nanoparticles: Formation mechanisms and applications, *Progress in Solid State Chemistry*, 33, 59–70.
- Nishizawa K., 1988. Optical chemical sensors *Chemical Sensor Technology Vol. I*
- Nuto S., Ando A., Ochlai T., Ito H., Sawada H. and Tanaka A., 1989. Simple gas sensor using dye-doped plastic fibers, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, 125.
- Okuda E., Tanaka I. and Yamazaki T., 1984. Planar gradient-index glass waveguide and its applications to a 4-port branched circuit and star coupler *Applied optics.*, 23, 1745.
- Opitz N., Graf H.J. and Lubbers D.W., 1988. Oxygen sensor for the temperature range 300 to 500 K based on fluorescence quenching of indicator-treated silicone rubber membranes, *Sensors and Actuators*, 13, 159.
- Pan, Q. Dong, J. Xu, X. and Zhang, J., 2000. Gas-sensitive properties of nanometer-sized SnO₂, *Sensors and Actuators*, B 66, 237–239.
- Patil U.M., Salunkhe R.R., Gurav K.V., Lokhande C.D., 2008, Chemically deposited nanocrystalline NiO thin films for supercapacitor application, *Applied Surface Science*, 255: 2603-2607.
- Posch H.E. and Wolfbeis O.S., 1988. Optical and fibre-optic sensors for vapours of polar solvents, *Talanta*, 35, 89.
- Posch H.E., and Wolfbeis O.S., 1985, Optical sensors, 13: fibre-optic humidity sensor based on fluorescence quenching, *Sensors and Actuators*, 15, 77 (1988).
- Pyper, O., Schöllhorn, R., Donkers, J. J. T. M., Krings, L. H. M., 1998. Nanocrystalline structure of WO₃ thin films prepared by the sol-gel technique. *Materials Research Bulletin*, 33; 1095-1101.
- Rahmani M.B, Yaacob M.H, Sabri M.Y, Hydrogen sensors based on 2D WO₃ nanosheets prepared by anodization, *Sensors and Actuators B* 251 (2017) 57–64

- Regragui, M., Jousseume, V., Addou, M., Outzourhit, A., Bernéde, J. C., El Idrissi, B., 2001. Electrical and optical properties of WO₃ thin films. *Thin Solid Films*, 397; 238-243.
- Russel A.P. and Fletcher K.S., 1985 Optical sensor for the determination of moisture, *Anal. Chim. Acta.*, 170, 209-216
- Santos, J. Serrini, P. O'Beirn, B. and Manes, L., 1997. A thin film SnO₂ gas sensor selective to ultra-low NO₂ concentrations in air, *Sensors and Actuators*, B43, 154–160.
- Saturday K.A., 1983 Absorption cell with fiber optics for concentration measurements in a flowing gas stream, *Anal. Chern.*, 55, 2459.
- Satyanarayana, L. Reddy, K.M. and Manorama, S.V., 2003. Synthesis of nanocrystal-line Ni_{1-x}CoxMnxFe_{2-x}O₄: A material for liquefied petroleum gas sensing, *Sensors and Actuators*, B89, 62–67.
- Sberveglieri, G. Comini, E. Faglia, G. Atashbar, M.Z. and Wlodarski, W. , 2000. Titanium dioxide thin films prepared for alcohol microsensor applications, *Sensors and Actuators*, B 66, 139–141.
- Sberveglieri, G., 1995. Recent developments in semiconducting thin-film gas sensors, *Sensors and Actuators*, B 23, 103–109.
- Schierbaum, K.-D. , 1995. Engineering of oxide surfaces and metal/oxide interfaces for chemical sensors: Recent trends, *Sensors and Actuators*, B 24–B25, 239–247.
- Schierbaum, K.-D. , 1995. Engineering of oxide surfaces and metal/oxide interfaces for chemical sensors: Recent trends, *Sensors and Actuators*, B 24–B25, 239–247.
- Seitz W.R., 1984. Chemical sensors based on fiber optics, *Anal. Chern.*, 56, 16A.
- Smock P.L., Orofino T.A., Wooten G.W. and Spencer W.S., 1979. Vapor phase determination of blood ammonia by an optical waveguide technique, *Anal. Chern.*, 51, 505.
- Tägtström, P., Jansson, U., 1999. Chemical vapour deposition of epitaxial WO₃ films. *Thin Solid Films*, 352; 107-113.
- Tamaki, C. Yamamoto Y. and Matsuoka M., 2002. Sensing properties to dilute chlorine gas of indium oxide based thin film sensors prepared by electron beam evaporation, *Sensors and Actuators*, B 83, 190–194.
- Tien P.K., 1971. Light waves in thin films and integrated optics, *Appl. opt.*, 10, 2395.
- Trinchi, A., Kaciulis, S., Pandolfi, L., Ghantasala, M. K., Li, Y. X., Wlodarski, W., Viticoli, S., Comini, E., Sberveglieri, G., 2004. Characterization of Ga₂O₃ based MRISiC hydrogen gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 103; 129-135.
- Turgut E., Coban Ö., Sarıtaş S., Tüzemen S., Yıldırım M., Gür E., 2018, Oxygen partial pressure effects on the RF sputtered p-type NiO hydrogen gas sensors, *Applied Surface Science* 435, 880–885.
- Varghese, O.K. Gong, D. Paulose, M. Ong, K.G. and Grimes, C.A., 2003. Hydrogen sensing using titania nanotubes, *Sensors and Actuators*, B93, 338–344.
- Wan, Q. Li, Q.H. Chen, Y.J. Wang, T.H. He, X.L. Li, J.P. and Lin, C.L., 2004. Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors, *Applied Physics Letters*, 84, 3654–3656.
- Wang H., Guoguang Wu, Cai X.P., Zhao Y., Shi Z.F., Wang J., Xia X.C., Dong X., Zhang B.L., Ma Y., Du G.T., 2012, Effect of growth temperature on structure and optical characters of NiO films fabricated by PA-MOCVD, *Vacuum* , 86:2044-2047
- Wolfbeis O.S. and Posch H., 1985, Fiber optical fluorosensor for determination of halothane and or oxygen *Anal. Chern.*, 57, 2556.

- Yaacob M. H., Ahmad M. Z., Sadek A. Z., Ou J. Z., Campbell J., Zadeh K. K., Wlodarski W., 2013, Optical response of WO₃ nanostructured thin films sputtered on different transparent substrates towards hydrogen of low concentration, *Sensors and Actuators B* 177 981–988
- Zhao, Y., Feng, Z., Liang, Y., 2000. Pulsed laser deposition of WO₃-base film for NO₂ gas sensor application. *Sensor and Actuators B*, 66; 171-173.
- Zhu L., Zeng W., 2017, Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review, *Sensors and Actuators A* 267, 242–261



ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Malatya’da doğdu. İlk ve orta öğretimimi Malatya’da tamamladı. 2005 yılında Atatürk Üniversitesinin Fen Fakültesi Fizik bölümünde lisans öğrenimine başladı. 2006 yılında çift anadal programı ile Atatürk Üniversitesinin Mühendislik Fakültesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümünden lisans eğitimine başladı. 2009 yılında Fizik Bölümü, 2011 yılında ise Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2009 yılında Atatürk Üniversitesinin Fen Fakültesi Fizik Anabilim Dalı Katıhal Fiziği Bilim Dalında başladığı yüksek lisans öğrenimini 2012 yılında tamamladı ve aynı yıl Katıhal Fiziği Bilim Dalında doktora öğrenimine başladı. 2013 yılından beri Atatürk Üniversitesi İspir Hamza Polat Meslek Yüksek Okulu Elektrik-Enerji bölümünde öğretim görevlisi olarak görev yapmaktadır.