



**EKRAN BASKI YÖNTEMİ İLE METAL OKSİT
GAZ SENSÖRÜ FABRİKASYONU**

Elif ŞAHİN

**Yüksek Lisans Tezi
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı
Nanomalzeme Bilim Dalı
Yrd. Doç. Dr. Demet İSKENDEROĞLU
2017
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**EKRAN BASKI YÖNTEMİ İLE METAL OKSİT GAZ SENSÖRÜ
FABRİKASYONU**

Elif ŞAHİN

**NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
Nanomalzeme Bilim Dalı**

**ERZURUM
2017**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



TEZ ONAY FORMU

EKRAN BASKI YÖNTEMİ İLE METAL OKSİT GAZ SENSÖRÜ FABRİKASYONU

Yrd. Doç. Dr Demet İSKENDEROĞLU danışmanlığında, Elif ŞAHİN tarafından hazırlanan bu çalışma, 31/07/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı– Nanomalzeme Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği / ~~oy çokluğu~~ (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

İmza :

Üye : Doç. Dr. Güven TURGUT

İmza :

Üye : Yrd. Doç .Dr. Demet İSKENDEROĞLU

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun 10.08/2017 tarih ve 32.../...36..... nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

EKRAN BASKI YÖNTEMİ İLE METAL OKSİT GAZ SENSÖRÜ FABRİKASYONU

Elif ŞAHİN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı
Nanomalzeme Bilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Demet İSKENDEROĞLU

Yarıiletken esaslı oksit malzemeler, gaz sensörlerinin imalatı için algılama malzemeleri olarak uzun yıllar kullanılmıştır. Yarıiletken gaz sensörlerinin yüzeyine getirilen yüklerin yoğunluğu çevredeki atmosferin bileşimine duyarlıdır. Bu nedenle, bu malzemeler farklı gazların tespiti için kullanılmıştır. SnO₂, gaz sensörlerinin imalatı için temel malzeme olarak kullanılan en önemli metal oksit malzemelerinden biridir. Ayrıca La₂O₃, Fe₂O₃ gibi metal oksit yarıiletken malzemelerin de gaz sensör sistemine olan etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmada yer alan sensörler oldukça basit ve ekonomik olan ve hiçbir teknolojik cihaz ve altyapı gerektirmeyen ekran baskı yöntemi ile elde edilmiştir. Kalın filmi kullanan teknoloji, alt tabakanın bir veya her iki tarafı üzerinde çok katmanlar üretebilir. Bunun, düşük maliyet, yüksek hassasiyet, kimyasal ve mekanik kararlılık gibi pek çok avantajı vardır. Bu nedenle, bu teknoloji kullanılarak gaz ortamında iyi algılama özelliklerine sahip düşük maliyetli SnO₂, La₂O₃ katkılı SnO₂ ve Fe₂O₃ katkılı SnO₂ metal oksit gaz sensörleri üreterek yapısal, morfolojik ve sensör özellikleri incelendi.

2017, 52 sayfa

Anahtar Kelimeler: yarıiletken, gaz sensörleri

ABSTRACT

MS Thesis

METAL OXIDE GAS SENSOR FABRICATION WITH SCREEN PRINTING METHOD

Elif ŞAHİN

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nanoscience and Nanoengineering
Nano Materials Department

Supervisor: Yrd. Doç. Dr. Demet İSKENDEROĞLU

Semiconductor based oxide materials is used for many years as sensing requisites for the manufacture of gas sensors. Sensor of density of the loads brought to the area of the semiconductor gas sensors is sensitive to the composition of the surrounding atmosphere. For this reason, these requisites is used for the detection of different gases. SnO₂ is one of the most significant metal oxide requisites used as the basic material for the production of gas sensors. Besides, the effects of metal oxide semiconducting requisites such as La₂O₃ and Fe₂O₃ on the gas sensor system were searched. The sensors included in this study were obtained by simple and economical screen printing method which does not require any technological device and infrastructure. The technology that uses thick film can produce multiple layers on one or both sides of the bottom layer. It has many advantages such as low expenditure, high precision, chemical and mechanical determination. For this reason, low cost SnO₂, La₂O₃ doped SnO₂ and Fe₂O₃ doped SnO₂ metal oxide gas sensors with good sensing properties in the gas environment were obtained using this technology and structural, morphological and sensor properties were investigated.

2017, 52 pages

Keywords: semiconductors, gas sensors

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Demet İSKENDEROĞLU hocalarıma ve tüm laboratuvar süreçlerinde verdiği desteklerden ötürü Sayın Dr. Sevda SARITAŐ ve Sayın Günay MERHAM, Sayın Ömer ÇOBAN hocalarıma sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca tüm ölçümlerin alındığı Doğu Anadolu Yüksek Teknoloği Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan hocalarıma da ayrıca Őükranlarımı sunuyorum.

Elif ŞAHİN

Temmuz, 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Kaynak Özetleri.....	2
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1. Kalın Film.....	5
2.1.1. Kalın film alttaşları.....	5
2.1.2. Kalın film mürekkepleri	5
2.2. Gaz Sensörleri	6
2.2.1. Kızılötesi gaz sensörleri	7
2.2.2. Foto iyonizasyon gaz sensörleri	8
2.2.3. Katı hal gaz sensörleri	8
2.3. Yarıiletkenler.....	9
2.3.1. N tipi yarıiletken.....	9
2.3.2. P tipi yarıiletken	10
2.4. Enerji Bantları ve Yük Taşıyıcıları	11
2.4.1. Enerji seviyeleri.....	11
2.4.2. Kullanılan metal oksit malzemeler.....	12
2.4.3. SnO ₂ tabanlı gaz sensörleri.....	14
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	17
3.1. Kalın Film Gaz Sensörünün Fabrikasyonu İçin Gerekli Olan Prosesler.....	17
3.2. Temel Ekran Baskı İşlemi	20
3.3. Tavlama	21
3.4. Macun (Binder)	22
3.4.1. Macun (binder) hazırlanırken kullanılan malzemeler	23

3.4.2. Macun (binder) çeşitleri	26
3.5. Macun (Binder) Hazırlanışı.....	28
3.6. Pastanın Maske Üzerinde Çekilmesi İşlemi	30
3.7. Omik kontak İşlemi	32
3.7.1. N tipi omik kontak.....	32
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	35
4.1. XRD (X- Işını Kırınım Cihazı)	35
4.1.1. Bragg kanunu	36
4.1.2. Numunelere ait XRD analizi	37
4.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskopi)	40
4.2.1. Numunelerin SEM analizi	41
4.3. Gaz Sensörü Ölçümleri ve Değerlendirilmesi	44
4.3.1. Numunelere ait gaz sensörü ölçümlerinin değerlendirilmesi	45
5. SONUÇ	49
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ	53

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

%	yüzde
μm	mikrometre
Å	angström
a,b,c	latis parametresi
Ag	gümüş
Al	alüminyum
Au	altın
cm	santimetre
Cr	krom
Cu_2O	Bakır (I) oksit
d	düzlemler arası mesafe
D	ekran kalınlığı
D	partikül büyüklüğü
d	tel çapı
Fe_2O_3	demir oksit
Ga	galyum
Ge	geryum
In	indiyum
In_2O_3	indiyum trioksit
La_2O_3	lantanyum oksit
m	metre
ml	Mililitre
MoO_3	molibden oksit
$\text{M}\Omega$	mega ohm
n	ip sayısı
n	kırınım mertebesi
nm	nanometre
°	Derece
ppm	Herhangi bir karışımda toplam madde miktarının milyonda 1 birimlik

	maddesi
Pt	platin
Rpm	1 dakika içindeki devir sayısı
Si	silisyum
SiO ₂	silisyum dioksit
SnO ₂	kalay oksit
TiO ₂	titanyum dioksit
torr	1 atmosfer basınç
V _{th}	teorik yapıştırma miktarı
w	ipler arası açıklık
WO ₃	tungsten trioksit
WO ₃	tungsten trioksit
ZnO	çinko oksit
θ	bragg açısı
λ	dalga boyu
ρ	kısmi büyüklük
Ω	ohm

Kısaltmalar

Der	derece
FWHM	yansıma veren pikin yarı yükseklikteki genişliği
IR	kızılötesi ışınlar
MEMS	mikro elektromekanik
MOS	metal oksit yarıiletken
Mosfet	Alan etkili cihaz
PID	foto iyonizasyon dedektörü,
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
UV	morötesi ışınlar
XRD	X-ışını kırınım cihazı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Kalın film malzemesinin alttaş üzerinde birikimi	6
Şekil 2.2. IR gaz dedektörünün temel yapısı	7
Şekil 2.3. Foto iyonizasyon gaz dedektörünün temel yapısı.....	8
Şekil 2.4. N tipi yarıiletkenin şematik gösterimi	10
Şekil 2.5. P tipi yarıiletkenin şematik gösterimi	11
Şekil 2.6. (a) n tipi ve (b) p tipi yarı iletkenlerin enerji bant diyagramları	11
Şekil 2.7. SnO ₂ kristal yapısı.....	14
Şekil 2.8. SnO ₂ nano toz	15
Şekil 2.9. La ₂ O ₃ nano toz	16
Şekil 2.10. Fe ₂ O ₃ nano toz	16
Şekil 3.1.Ekran kumaşının şematik yapısı	17
Şekil 3.2. Ekran baskı yönteminde kullanılan maske	18
Şekil 3.3. Aktif tabaka katmanının özel maskesi	18
Şekil 3.4. Bir ragle lastiğine ait yan kesit görüntüsü	19
Şekil 3.5. 2 Farklı ragle lastiği	19
Şekil 3.6. Ragle lastiğinin ekran üzerindeki açısı	20
Şekil 3.7. Sistemin üst ve yan görünümü.....	21
Şekil 3.8. Çekme işleminin aşamaları.....	21
Şekil 3.9. Azot ortamında tavlama.....	21
Şekil 3.10. Sıcaklık-zaman grafiği.....	22
Şekil 3.11. Bezir yağı ile hazırlanmış pastalar.....	23
Şekil 3.12. Etil selüloz ile hazırlanmış pastalar	23
Şekil 3.13. Bezir yağı.....	24
Şekil 3.14. 350 derecede 5 gün kaynatılmış bezir yağı.....	25
Şekil 3.15. Xylene ve alpha terpineol	26
Şekil 3.16. Etil selüloz ve alpha terpineolden yapılmış macun karışımı	27
Şekil 3.17. Etil selüloz	28
Şekil 3.18. Bezir yağının karışıma eklenmesi.....	28
Şekil 3.19. Xylene ve alpha terpineol'ün karışıma eklenmesi.....	29

Şekil 3.20. Aktif tozların karışıma eklenmesi.....	29
Şekil 3.21. Karıştırma işlemi	30
Şekil 3.22. Pastanın maskeye dökülmesi işlemi	31
Şekil 3.23. Pastanın maske üzerinde çekilmesi işlemi.....	31
Şekil 3.24. Omik kontak işlemi.....	32
Şekil 3.25. N tipi omik kontaktağın enerji bant diyagramı	33
Şekil 3.26. Bir omik kontak maskesi	33
Şekil 3.27. Numuneler üzerine yapılmış omik kontaklar	34
Şekil 3.28. Bıçaklı kesici ile kesilmiş 2×2 cm boyutundaki alumina alttaşlar	34
Şekil 4.1. XRD ölçüm cihazı	35
Şekil 4.2. Kırınım olayında X-ışınlarının gösterimi	36
Şekil 4.3. SnO ₂ 'nin yansıma veren düzlemleri	37
Şekil 4.4. La ₂ O ₃ katkılı SnO ₂ 'nin yansıma veren düzlemleri	38
Şekil 4.5. Fe ₂ O ₃ katkılı SnO ₂ 'nin yansıma veren düzlemleri.....	39
Şekil 4.6. SEM ölçüm cihazı	41
Şekil 4.7. SnO ₂ kalın filme ait (a) 10.00 K (b) 20.00 K (c) 30.00 K SEM görüntüleri	42
Şekil 4.8. La ₂ O ₃ katkılı SnO ₂ kalın filme ait (a) 10.00 K (b) 20.00 K (c) 30.00 K SEM görüntüleri	43
Şekil 4.9. Fe ₂ O ₃ katkılı SnO ₂ kalın filme ait (a) 200.00 K (b) 100.00 K (c) 50.00 K SEM görüntüleri	44
Şekil 4.10. Sensör ölçümü	44
Şekil 4.11. Gaz sensörü ölçüm sistemi	45
Şekil 4.12. SnO ₂ 'ye ait gaz sensörü ölçüm grafiği	45
Şekil 4.13. La ₂ O ₃ katkılı SnO ₂ 'ye ait gaz sensörü ölçüm grafiği	46
Şekil 4.14. Fe ₂ O ₃ katkılı SnO ₂ 'ye ait gaz sensörü ölçüm grafiği	47

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Metal oksit toz ve macun oranları	27
Çizelge 4.1. Latis parametreleri ve partikül boyutu tablosu	40



1. GİRİŞ

Ekran baskı bir kalın film büyütme tekniğidir. Üzerinde gaz sensörünün fabrikasyonu için gerekli olan şekillerin yer aldığı maskeler kullanılmaktadır. Maske üzerinde farklı uygulamalar için farklı alanlar mevcuttur (Organik güneş pili, gaz sensör uygulamaları direnç ölçümleri için elektrotlar ve aktif tabaka kısmı vb.). Maliyeti diğer yöntemlere göre oldukça düşük olan bir üretim tekniğidir. Diğer büyütme tekniklerine göre daha az ekipman gerektirir böylece araştırma çalışmalarında kullanıma en uygun yöntemlerden biridir. Ayrıca bu üretim tekniğinde endüstriyel tip ekran baskı cihazları sayesinde üretim hacmi artırılabilir. Algılama katmanlarının ekran baskı teknolojisi ile üretimi, alanda çalışan bilim insanlarının ilgisini çekmiştir. Ekran baskısı, güçlü kimyasal sensörlerin üretilmesine olanak tanıyan basit ve otomatik bir üretim tekniğidir. Çünkü fabrikasyon için hiçbir sistem gereksinimi yoktur. Bu teknik, birkaç nanometreden birkaç mikrometre arasında değişen bir kalınlığa sahip kontrollü bir miktarda macunun çökmesine izin verir. Ekran baskıda kullanılan bu macun iki türlü elde edilebilmektedir. Macunlardan biri yüksek sıcaklıklar için biri ise düşük sıcaklıklar için elde edilmektedir. Tavlama sırasında macunların içindeki organiklerin buharlaşması gerekmektedir. Bu buharlaşma ise oldukça yüksek sıcaklıklarda meydana gelmektedir. Eğer macunun içinde yer alan organikler yeterli miktarda buharlaşmaz ise sensör cevabı elde edilemez. Macunlarla ilgili dikkat edilmesi gereken bir diğer husus ise ortamdaki oksijen ve karbonun metal oksit yarıiletken üstünde birikmesinin engellenmesidir. Engellemek için ise sensörleri azot ortamında tavlama gerekmektedir. Ayrıca fabrikasyon işleminde kullanılan macun ve alttaşın uyumlu olması oldukça önemli bir parametredir. Ekran baskı işlemi için genel olarak alümina altlık kullanılmaktadır. Bunun iki nedeni bulunmaktadır. Birincisi alüminanın pürüzlü yüzeyinin aktif tozun sabitleme miktarını artırması diğeri ise alüminanın yüksek tavlama sıcaklığına dirençli olmasıdır. Ekran baskı tekniğinde ekranlar kullanılmaktadır. Baskı ekranı ince dokunmuş kumaştan elde edilir. Bu kumaş nano boyutlu açıklar oluşturularak ipekten imal edilmektedir. Elde ettiğimiz organik bileşik bu açıklardan geçmelidir. Bu açıklardan geçen organik malzeme alttaş üzerinde birikmektedir.

Yarıiletken gaz sensörlerinin yüzeyine getirilen yüklerin yoğunluğu çevredeki atmosferin bileşimine duyarlıdır. Bu nedenle, bu malzemeler farklı gazların tespiti için kullanılmıştır. Yarıiletken metal oksit tabanlı gaz sensörleri, küçük boyutlar, düşük maliyet, hızlı tepki ve kurtarma süresine sahiptir. Nano yapıları materyallerin yüksek yüzey / hacim oranı ve özel fiziko-kimyasal özellikleri nedeniyle ultra hassas ve katı hal gaz sensörleri için mükemmel bir aday olarak gösterilmiştir. Kalay oksit (SnO_2), 3.62 eV geniş bant aralığı enerjisine sahip, iyi bilinen bir n tipi yarıiletken olup, gaz sensörü uygulamaları için uygun elektrokimyasal özellikleri nedeniyle dikkate alınmıştır. SnO_2 tabanlı gaz sensörleri, nispeten düşük çalışma sıcaklığı, uzun vadeli istikrar ve düşük maliyet avantajı nedeniyle birçok araştırma konusu olmuştur.

Bu çalışmada ekran baskı tekniği ile katkısız SnO_2 , La_2O_3 ve Fe_2O_3 katkılı SnO_2 metal oksit yarıiletken gaz sensörleri elde edilmiş olup, La_2O_3 ve Fe_2O_3 katkısının yapısal ve morfolojik özelliklere etkisi araştırılmıştır.

1.1. Kaynak Özetleri

Miskovic *et al.* (2016) yılındaki çalışmalarında nanoyapılı SnO_2 kalın filmin analizi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Mikron büyüklüğünde SnO_2 tozu, daha sonra XRD ve SEM ile karakterize edilen SnO_2 nano boyutlardaki aktif tozu imal etmek için öğütülmüştür. Bu toz kalın film kalay oksit macunu üretiminde fonksiyonel bir parça olarak kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) küçük ve nispeten tek biçimli tanecik boyutunu doğrulamıştır. Numuneler elektrokimyasal reaksiyonlar için gerekli olan düşük sıcaklık ile açıklanan hassasiyet eksikliği sergilemişlerdir. Gelecekteki çalışmalar için planlar, katalitik katkı maddeleri (Pt, Pd) eklemek ve daha yüksek sıcaklıklarda ölçüm yapmaktır.

Vasiljevic *et al.* (2015) yılındaki çalışmalarında Fe_2O_3 ve TiO_2 'nin ağırlıkça %40:60 ve %60:40 oranlarında karışımları, macun ile karıştırılmıştır. Numuneler, 800-850°C sıcaklıklarda tavlansmıştır. XRD analizi monoklinik yapıların 800°C'de oluştuğunu göstermiştir. 850°C'de tavlansmıştır 4F6T ve 6F4T kalın film numunelerinin akım voltaj

ölçümlerinin analizi, 6F4T numunesinin, gaz sensörlerin de daha iyi bir uygulanma potansiyeline sahip olduğunu gösterilmiştir.

Pugh *et al.* (2015) yılındaki çalışmalarında gaz algılama amaçları için krom titanat karışımı ile zeolit modifikasyonunun ilk örneğin gösterilmiştir. Katkılı CTO metal oksit ve %30 zeolit içeren gaz sensörünün 350°C, 300°C ve 250°C'de tüm gazlara duyarlılıkta artışlarının giderek yükseldiği gözlemlenmiştir.

Martinelli *et al.* (1995) yılındaki çalışmalarında Saf SnO₂'nin ve katalizörlü numunelerin basılan kalın filmlerle cihazlarda birçok iletkenlik ve kapasitans ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlarda kullanılan katalizörlerin sensör performansı üzerinde oldukça büyük bir etkisi olduğu gözlemlenmiştir.

Chang *et al.* (2015) yılındaki çalışmalarında SnO₂'ye katılmış metal oksitler ve sensörlerin tavlama sıcaklığı ile kalın film gaz sensörlerinin tepki karakteristikleri incelenmiştir. Sensör çalışması için en uygun sıcaklığın 600°C olduğu ve WO₃'ün sensörün tepki süresini azalttığı gözlemlenmiştir.

Vincenzi *et al.* (2001) yılında yapmış oldukları çalışmada SnO₂ tabanlı gaz sensörünün özellikleri incelenmiş olup 400°C'de güç tüketiminin 30 Mw kadar az olduğu saptanmıştır. Ayrıca sensörün azot gazına karşı duyarlılığı araştırılmıştır. Araştırmalar sonucunda kullanılan katalizörlerin gaza karşı duyarlılığı artırdığı tespit edilmiştir.

Guidi *et al.* (2002) yılında yapmış oldukları çalışmada mikro ve nano yapıları metal oksit yarıiletkenlerin gaz sensörlerinin performansını artırdığı tespit edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan gaz sensörü titanyum oksit tabanlıdır. Ve titanyuma yapılan katkılamaların sensör üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Bagal *et al.* (2015) yılında yapmış oldukları kalın film çalışmasında SnO₂'ye katılan Pd'nin %3'te sensör performansının %88'e kadar ulaştığı görülmüştür. Ancak bu oran %3'ün üstüne çıkınca sensör performansını olumsuz yönde etkilediği görülmüştür.

Golovanov *et al.* (1996) yılında yapmış oldukları çalışmada alümina alttaşların sensör performansını olumlu yönde etkilediğini tespit etmişlerdir. Ayrıca SnO₂'ye katılan Pt'nin sensör performansını olumlu yönde etkilediği ancak bu miktarın %4'ten fazla olması durumunda olumsuz sonuçlara yol açtığı saptanmıştır.

Ehsani *et al.* (2016) yılında yapmış oldukları çalışmada La₂O₃ katkılı SnO₂ tabanlı filmlerin SEM ve XRD karakteristikleri incelenmiştir. Bu sonuçlara göre katalizör olarak kullanılan malzemenin sensöre ait tanecik boyutunu düşürdüğü ve sensörün yüzey alanını artırdığı tespit edilmiştir. Katalizör miktarının %3 olması durumunda hassasiyetin maksimum olduğu görülmüştür.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Kalın Film

Kalın film teknolojisinde, iletken, yarıiletken ve yalıtkan macunlar, ekran tarafından tanımlanan desenlerde biriktirilir. Baskı yapılır ve yüksek sıcaklıkta seramik bir alt tabakaya kaynaştırılır. Filmler genelde 5-20 µm kalınlık aralığında, 10Ω ile 10MΩ direnç aralığındadır. Çok katmanlı yapılar oluşturmak için önemli olanaklar bulunmaktadır. Bu teknoloji, nano boyutlu partiküllerin birkaç mikron kalınlığında biriktirilmesiyle elde edilmiştir. Tozların doğru bir şekilde seçilmesi hayati bir husustur ve boyut dağılımı, tane şekli, porozite ve yüzey koşulları gibi birçok faktör göz önüne alınmalıdır.

2.1.1. Kalın film alttaşları

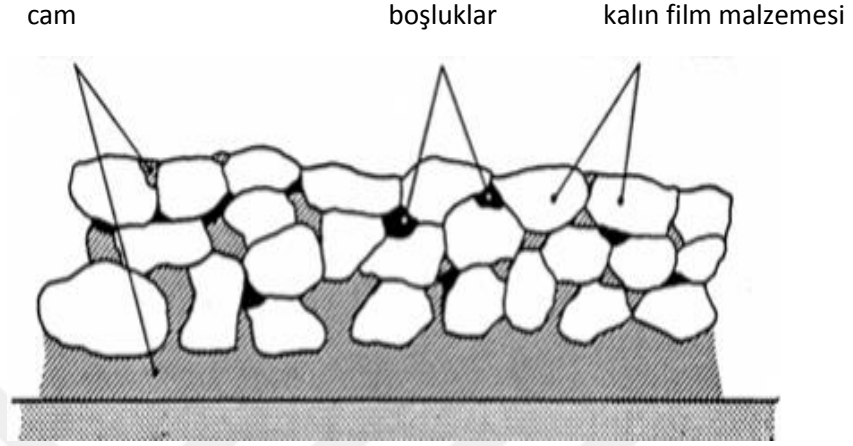
En sık kullanılan alt tabaka malzemeleri, genellikle alümina olarak bilinen seramik malzemelerdir. Alüminalar Parçacık boyutları 3-5 µm aralığında ve %94-98 alümin içeriğine sahiptir. Daha pürüzsüz yüzey kaplaması için cilalanmış seramikler veya cam kullanılmaktadır. Porselen hale getirilmiş çelik epoksi gibi organik malzemeler, alumina, esnek yüzeyler ve hatta sentetik elmaslar alttaş olarak kullanılmaktadır.

2.1.2. Kalın film mürekkepleri

Kalın film teknolojisi karma bir işlemdir. Çeşitli bileşenleri, gerekli iletken modellerini ve direnç değerlerini üretmek için macunlar kullanılarak alttaş üzerinde üretilir ve sırayla eklenir. Farklı macun formülasyonları kullanılır. Ve her macun aşağıda sıralanan maddeleri içerir (Golovanov *et al.* 1996).

- Bir bağlayıcı
- Taşıyıcı, organik çözücü sistemler

- Depolanacak malzemeler, genellikle saf metaller, alaşımlar ve metal oksitler.



Şekil 2.1. Kalın film malzemesinin alttaş üzerinde birikimi (Krebs *et al.* 2008)

Kalın film yapısı şematik olarak Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Metal oksit partiküller cam üzerinde birikir ancak kalın film yapılarında biriktirme işleminin homojen olmasına dikkat edilmelidir.

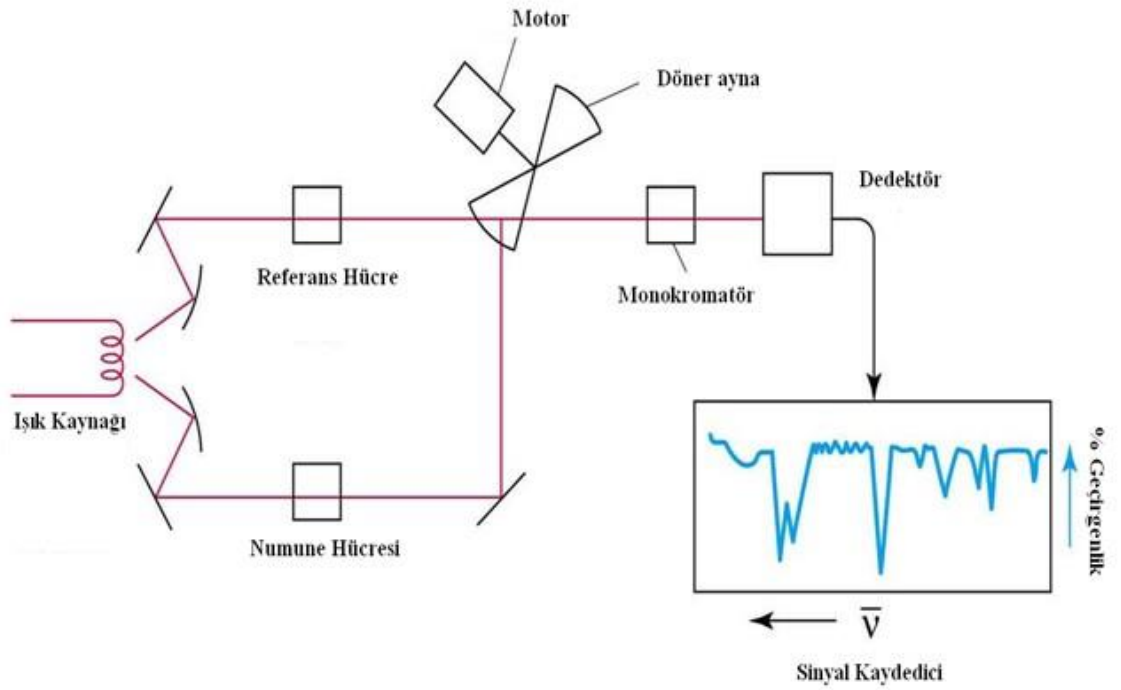
2.2. Gaz Sensörleri

Bir gaz sensörü, gaz moleküllerini algılayan ve gaz konsantrasyonuyla orantılı büyüklükte elektrik sinyali üreten bir yapıdır. Gaz algılama uygulamaları için hali hazırda mevcut olan çeşitli gaz sensör türleri mevcuttur ve her birinin bazı avantajları ve dezavantajları vardır. En uygun üç tip gaz algılama sistemi mevcuttur ve aşağıdaki gibi sınıflandırılmıştır:

- Kızılötesi gaz sensörleri
- Foto İyonizasyon Gaz Sensörleri
- Katı Hal Gaz Sensörleri

2.2.1. Kızılötesi gaz sensörleri

Kızılötesi (IR) bir gaz dedektöründe, dağınık bir hedef gaz dedektör kutusuna yerleştirilir. Gaz daha sonra aydınlatılmış kızılötesi ışık kaynağının belirli dalga boylarını adsorbe eder. Absorpsiyon miktarı daha sonra bir dizi optik detektör ile ölçülür bu ölçüm dedektör kutusu içindeki gaz türü ve konsantrasyonuyla ilgilidir.

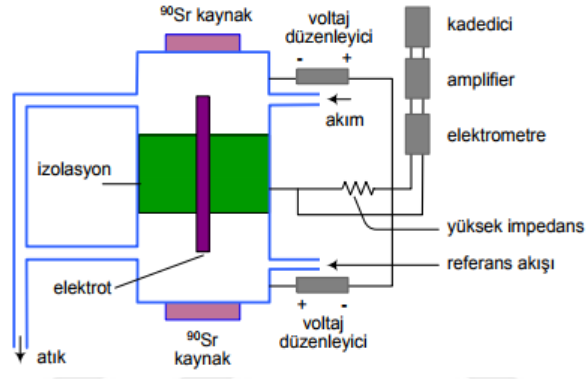


Şekil 2.2. IR gaz dedektörünün temel yapısı (Beşergil 2017)

IR enstrümanlarının en büyük avantajı algılanacak olan gazın, korozif, reaktif, toksik etkilerine karşı dedektörün doğrudan etkileşime girmemesidir. Uzun ömürlü gaz dedektörleri arasında en az bakım ve kalibrasyon gerektirir. Ayrıca katalizör sensörü ile karşılaştırıldığında, sürekli olarak gaz varlığında oksijen olmadan çalışabilirler. IR gaz dedektörlerinin en büyük dezavantajları maliyeti, IR enerjisini absorbe etmeyen hidrojen gibi gazlar tespit edilememesi ve gazların karışımı uygulanması durumunda performanslarının iyi olmamasıdır (Martinelli and Carotta 1995).

2.2.2. Foto iyonizasyon gaz sensörleri

Foto- iyonizasyon dedektöründe (PID), yüksek enerjili fotonlar kullanır. Morötesi (UV) ışınlar, molekülleri pozitif yüklü iyonlara böler. Moleküller UV ışığının yüksek enerjili fotonları tarafından bombardıman edilir. Pozitif yüklü iyonlar oluştururlar. Gaz elektrikle şarj olurken iyonların büyüklüğü gazla doğrudan orantılı olan bir elektrik akımı üretir (Martinelli and Carotta 1995).



Şekil 2.3. Foto iyonizasyon gaz dedektörünün temel yapısı (Beşergil 2017)

2.2.3. Katı hal gaz sensörleri

Bir katı hal gaz sensörü, kalay oksit (SnO_2), tungsten oksit (WO_3), molibden oksit (MoO_3), indiyum oksit (In_2O_3), çinko oksit (ZnO), vs veya metal oksitlerden oluşmaktadır. Bu metal oksitler, yüzeylerine maruz kalmış gaz veya gazlar ile reaksiyona girerek dirençte bir değişiklik meydana getirirler. Genellikle bir çift elektrottan yapılıdır. Kalın veya ince film tekniğinde aktif katmanın direncindeki değişmeye dayalı bir sensör türüdür. Aşağıdakiler de dahil olmak üzere katı hal gaz sensörlerinin farklı türleri bulunur: (Martinelli and Carotta 1995).

- Elektrokimyasal cihazlar (potansiyometrik veya amperometrik hücreler)
- Katalitik cihazlar (pellistörler, semistörler, ...)
- Optik cihazlar (foto diyotlar ve transistörler, fiber optikler, ...)

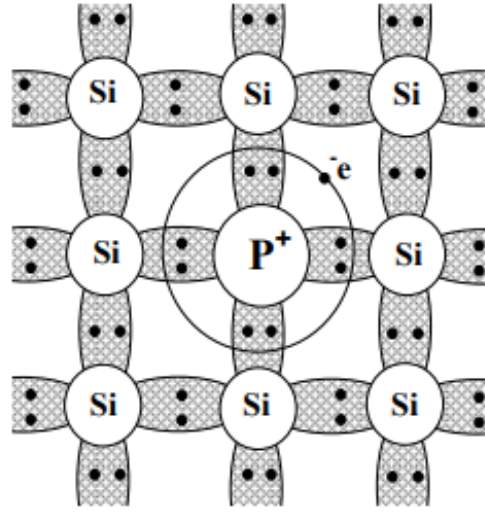
- Piezo elektrik cihazlar (SAW, BAW, QCM kuvarz kristal mikro dengesizlik)
- Alan Etkili cihazlar (FE diyotlar, FET'ler, MOSFET, ...)
- Mikro elektromekanik sistemler (MEMS)
- Yarıiletken cihazlar (dirençli yarıiletken sensörler, ...)

2.3. Yarıiletkenler

Yarıiletkenler, iletkenliği yalıtkan ve metal arasında olan ve yine iletkenliği sıcaklık veya katkılama ile değişen kristal veya amorf yapıda malzemelerdir. Yarıiletkenlerin valans yörüngelerinde 4 elektron bulunur. Tüm yarıiletkenler son yörüngelerindeki atom sayısını 8'e çıkarma çabasıdadır. Ve böylelikle son yörüngelerindeki elektronları kovalent bağ ile birleştirerek ortak kullanırlar. Yarıiletkenin elektriksel ve optiksel özellikleri çok küçük bir katkılama ile büyük oranda değiştirilebilir. Bu maddeler katkılandırılarak pozitif veya negatif yüklenir. Çoğunluk taşıyıcıları pozitif (+) maddelere p tipi, çoğunluk taşıyıcıları negatif (-) malzemelere n tipi yarıiletken denir (Çakmak 2011).

2.3.1. N tipi yarıiletken

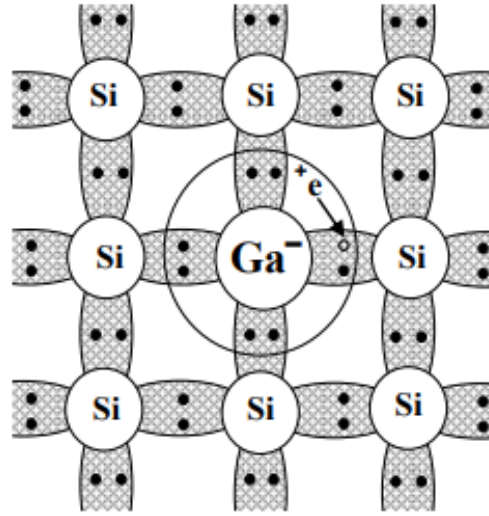
Fosfor elementinin son yörüngesinde 5 adet elektron bulunur. Silisyum, fosfor ile katkılandırıldığında, fosfor ile silisyum atomlarının kurdukları kovalent bağdan fosfor atomunun 1 elektronu açıkta kalır. Yapıdaki elektron sayısı arttığından negatiflik özelliği kazandırır. Ve malzeme n tipi yarıiletken olarak adlandırılır (Çakmak 2011).



Şekil 2.4. N tipi yarıiletkenin şematik gösterimi (Asıl 2010)

2.3.2. P tipi yarıiletken

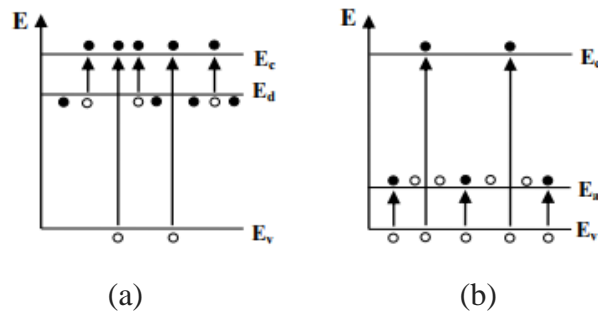
B, Al, Ga ve In elementlerinin son yörüngelerinde 3 adet elektron bulunmaktadır. Silisyum, Bor ile katkılandırıldığında atomların kurduğu kovalent bağlarda bir elektronluk eksiklik kalır. Ve bu eksikliğe boşluk adı verilir. Yani katkı atomunun 3 elektronu bağ oluştururken 4.elektron, komşu bağların birinden sağlanan elektronla tamamlanır. Bor ve silisyum kovalent bağ oluşturduğunda 1 elektronluk boşuk kalır. Yarıiletkenin atomlarının birinden 1 elektron eksilmiştir ve kopan bağda bir boşluk meydana gelmiştir. Bu elektron eksikliği, yapıya pozitiflik özelliği kazandırır. Yani pozitif yüklü taşıyıcı (boşluk) sayısı, negatif yüklü taşıyıcı (elektron) sayısından daha fazladır (Çakmak 2011).



Şekil 2.5. P tipi yarıiletkenin şematik gösterimi (Asıl 2010)

2.4. Enerji Bantları ve Yük Taşıyıcıları

Her bir enerji bandı çeşitli enerji seviyeleri içerir. Yarıiletkenlerde, iletim ve değerlik bantları arasında, elektron bulunma olasılığının sıfır olduğu yasak enerji düzeyleri mevcuttur.



Şekil 2.6. (a) n tipi ve (b) p tipi yarı iletkenlerin enerji bant diyagramları (Asıl 2010)

2.4.1. Enerji seviyeleri

Elektronlar hareket halinde oldukları için belirli bir enerji seviyesinde olurlar. Eğer

elektronlara herhangi bir şekilde sahip oldukları enerjiden daha yüksek bir enerji uygulanırsa alt yörüngedeki elektron bir üst yörüngeye geçer. Valans elektrona uygulanan enerji ile elektron atomu terk eder. Valans elektronların serbest hale geçmesi iletkenliğin artması demektir (Çakmak 2011).

Valans elektronlara enerji veren etmenler:

1-Elektriksel etki

2-Isı etkisi

3-Işık etkisi

4-Eletronlar kanalıyla yapılan bombardıman etkisi

5-Manyetik etki

Ancak valans elektronları serbest hale geçirecek enerji seviyeleri madde yapısına göre şöyle değişmektedir.

- İletkenler için düşük seviyeli bir enerji yeterlidir.
- Yarıiletkenlerde oldukça fazla enerji gereklidir.
- Yalıtkanlar için çok büyük enerji gerekir.

2.4.2. Kullanılan metal oksit malzemeler

Metal oksit yarıiletken malzemelerin dirençleri maruz kaldıkları gaza bağlıdır. Esasen gazları tespit prensipleri, yüzeyde absorbe edilen gaz moleküllerinin metal oksit yarıiletkendeki elektriksel iletkenliğin modülasyonuna dayanır. Kullanılan metal oksitler, hacim içinde oksijen boşluklarının varlığına bağlı olarak n veya p tipi yarıiletkenler olarak sınıflandırılırlar. 200 ile 400°C'lik normal çalışma sıcaklıklarında, tüm fazlalık değer elektronları enerjilendirilmiş olarak kabul edilebilir ve iletim bandında serbest yük taşıyıcı olarak bulunur. Metal oksitlerin iletim bandındaki bu serbest yük taşıyıcıları iletkenliğini belirler. Oksijen kısmi basıncı veya ortamdaki diğer atmosferik değişiklikler, yarıiletken direncini ve iletkenliği değiştirecektir.

Araştırmacılar tarafından SnO₂, TiO₂,Cu₂O, In₂O₃, ZnO, WO₃ vb. gibi birçok metal oksit kullanılmıştır. Temelde metal oksitler, sensörün hassasiyetini, seçiciliğini ve uzun vadeli istikrarı artırmak için başka malzemelerle katkılanır. Katkılama, sensörün hassasiyetini, tanecik boyutunu azaltmak ve iletkenliğini artırmak için yapılır (Ehsani *et al.* 2016).

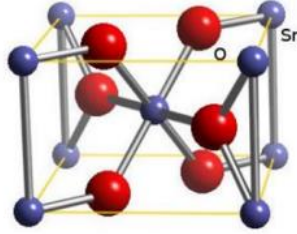
Sensörler 500°C'ye kadar yüksek sıcaklıklarda çalıştıkları için geniş bant aralıklı metal oksit iletkenler (SnO₂, ZnO, WO₃, In₂O₃) gazı algılama yarıiletkenleri arasındadır. Algılama oksitine farklı katkılar ve katalizörler ekleyerek bir yarıiletken gaz sensörünün hassasiyetini ve seçiciliğini arttırmak mümkündür. Sıcaklık, yarıiletken gaz sensörlerinin çalışması için kritik bir parametredir. Yarıiletken metal oksitler, opto-elektronik, algılama ve katalizör gibi gelişmiş alanlarda ve ayrıca yeni teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır. Yüksek performanslı cihazlar kalın film teknolojisi kullanılarak çok düşük bir maliyetle üretilebilir. Metal oksit yarıiletken (MOS) gaz sensörleri, havadaki kimyasalları izlemek için analitik cihazlar olarak kullanılmıştır. Bu cihazların çalışmasının temeli, metal oksit yüzeyi ile bir hedef kimyasal arasındaki etkileşimin, malzemenin iletkenliğinde bir değişime neden olmasıdır. Üretim kolaylığı, düşük maliyet, sağlamlık ve nispeten basit elektronik, MOS sensörlerinin ticari cihazlar için ideal aday olduğu anlamına gelir (Chang *et al.* 2015).

Bu çalışmada, bir alumina alttaş üzerinde kalay oksit macunun serigrafisi ile elde edilen kalın filmlili gaz sensörlerinin davranışı tanımlanmaktadır. Oksijen kısmi basıncının neredeyse sabit olduğu, havadaki küçük reaktif gaz konsantrasyonlarını saptamak için, yüzey reaksiyonları toplu değişimlerden daha önemlidir, böylece spesifik alan (yüzey alanı / hacim oranı) mümkün olduğunca yüksek olmalıdır. Ekran baskı teknolojisi, böyle bir birincil gereksinimi karşılamak için yeterlidir. Metal oksitler, yüzeylerinde oksijeni geri dönüşümlü olarak absorbe etme kabiliyeti nedeniyle kullanılırlar. Dahası, çevre nemine duyarlılık iletim mekanizmasına büyük bir şekilde müdahale eder. Hazırlama esnasında katalizörlerin ve diğer faktörlerin eklenmesiyle birlikte tanelerin ve taneler arası sınırların sayı dağılımı ve boyutunun daha iyi kontrolü daha önce bahsedilen dezavantajların etkisinin sınırlandırılmasına katkıda bulunabilir. Yarıiletken

gaz sensörleri, gaz algılamadaki farklı uygulamalar için yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.4.3. SnO₂ tabanlı gaz sensörleri

SnO₂, yüksek kimyasal ve mekanik stabiliteye sahip, yarıiletken bir malzemedir. Erime noktası 1630°C'dir. Tetragonal yapıda örgü parametreleri $a=4.737 \text{ \AA}$ ve $c=3.186 \text{ \AA}$ 'dır. Ve $a=b$ 'dir (Miskovic *et al.* 2016)



Şekil 2.7. SnO₂ kristal yapısı

Kalay oksit (SnO₂), 3.62 eV geniş bant aralığı enerjisine sahip, iyi bilinen bir n tipi yarıiletken olup, gaz sensörü uygulamaları için uygun elektrokimyasal özellikleri nedeniyle dikkate alınmıştır. SnO₂ tabanlı gaz sensörleri, nispeten düşük çalışma sıcaklığı, uzun vadeli istikrar ve düşük maliyet avantajı nedeniyle birçok araştırma konusu olmuştur. Gaz sensörü uygulamaları için nano yapılandırılmış malzemeler büyük yüzey-hacim oranına sahip olup, gaz tepki özelliklerini geliştirdiğinden sensör performansı üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu için araştırmalarda yerini almaktadır. SnO₂ materyalinden imal edilmiş gaz sensörleri, gaz moleküllerinin absorpsiyonu için mükemmel bir potansiyele sahip olmakla birlikte, SnO₂ ile imal edilmiş gaz sensörünün renksiz ve kokusuz gazlara karşı duyarlılığın zayıf olduğu görülmüştür. Metal oksitlerin ve soy metallerin yapıya katkılanması, sensörün hedef gaza duyarlılığını değiştirebilir. Kalay oksit n tipi bir yarıiletkenler olarak, ilk oksijen alımında direncin artması ve oksijen giderildikten sonra direncin azalması mantığına dayanır.



Şekil 2.8. SnO₂ nano toz

Genel olarak kullanılan malzeme SnO₂ olmasına rağmen, son yıllarda In₂O₃, La₂O₃, gibi belirli özelliklere sahip bileşiklerle metal oksit gaz sensörü fabrikasyonu yapılmıştır. Bu çalışmada ise SnO₂'ye La₂O₃ ve Fe₂O₃ katkılandırılarak sensör özellikleri incelenmiştir. La₂O₃ p tipi metal oksit yarıiletkenidir ve yaklaşık 5.8 eV bant aralığına sahiptir. Geniş bir bant aralığına sahip olduğu için sensörün iletkenliğini bir miktar azaltır ancak p tipi olması sebebiyle yapıdaki serbest elektron sayısı azalır yani elektronların birbirini itme kuvveti azalır bu da tanecik boyutunu azaltarak sensörün yüzey alanını genişletir.



Şekil 2.9. La_2O_3 nano toz

Fe_2O_3 ise daha düşük bant aralığına sahip (2.2 eV) olduğu için yapının iletkenliğini artırmaktadır. Ancak Fe_2O_3 , n tipi demir oksit bileşik materyalidir. N tipi olduğu için yapıdaki serbest elektron miktarı artar bu da elektronların birbirini itme kuvvetini artırır. Bu kuvvet tanecik boyutunda artmaya neden olur bu da sensörün yüzey alanının azalmasına neden olur.

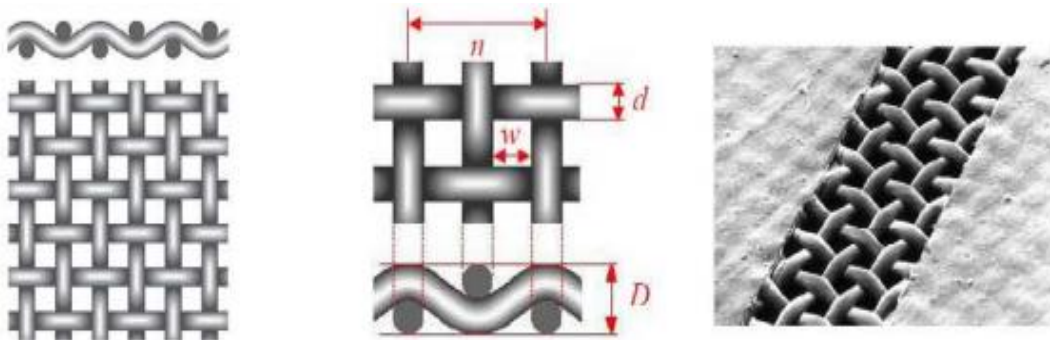


Şekil 2.10. Fe_2O_3 nano toz

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kalın Film Gaz Sensörünün Fabrikasyonu İçin Gerekli Olan Prosesler

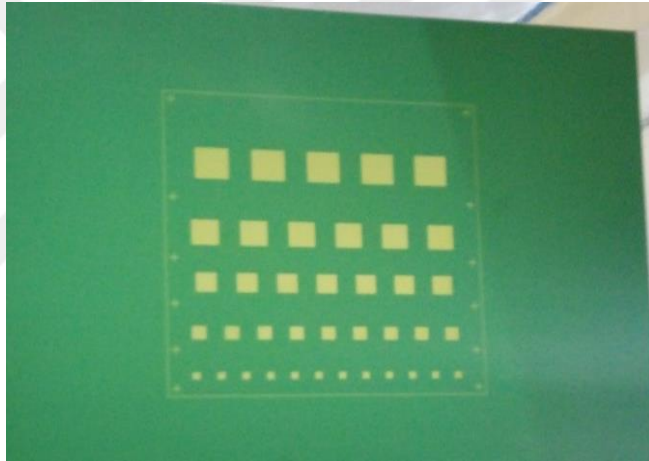
Ekran baskı tekniği kullanılarak kalın film fabrikasyonunda sensör uygulaması için gazın algılandığı tabaka yani aktif tabaka (active layer) aşaması gerçekleştirilmiştir. Bu işlem için gerekli maskeler mevcuttur (Ertuğrul and Hamidon 2015). Ekran baskı yönteminde kullanılan ekran kumaşının iki önemli parametresi “w” ipler arası açıklık ve “d” tel çapıdır. Bu parametreler Şekil 1.1’de gösterilmektedir. “n” birim uzunluk başına ip sayısı olarak adlandırılır ve ekranın inceliğini belirtir. Tel çapı ve ipler arası açıklık ekranın açık alan oranını belirler. Açık alan oranının fazla olması çözelti veya boyanın daha fazla oranda ekrandan geçip baskı yüzeyine ulaşması demektir. Baskı sırasında ekrandan geçebilecek maksimum boya miktarına teorik yapıştırma miktarı “V_{th}“ denir. V_{th}, baskı boyasının veya çözeltisinin, ekran kumaşının belli bir alanında mevcut olabilecek miktarını belirtir ve bu nedenle ekran kumaşının açık alan oranı ve ayrıca tel çapı ve dokuma tekniğinin sonucu olarak ortaya çıkan ekran kalınlığı “D” ile doğrudan ilgilidir. V_{th}’ın birimi cm³ /m²’dir ve seçilen bir kumaş tipine göre baskı sonucu oluşacak kalın film kalınlığını bu sayede belirlenebilir (Aslan 2012).



Şekil 3.1. Ekran kumaşının şematik yapısı (Krebs *et al.* 2008)



Şekil 3.2. Ekran baskı yönteminde kullanılan maske



Şekil 3.3. Aktif tabaka katmanının özel maskesi

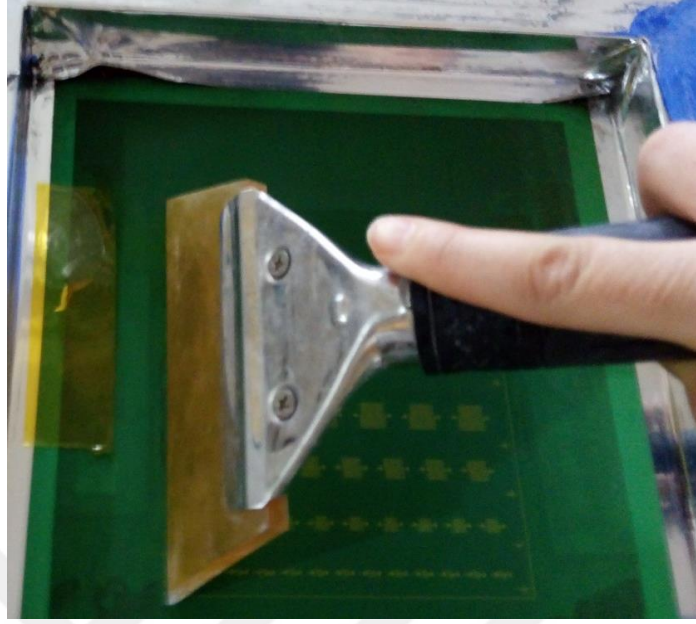
Bu maskelerin üzerine pasta adı verilen organik bileşenlerden bir miktar konur ve kauçuktan yapılmış bir kol yardımıyla çekilir. Bu kola ragle lastiği denmektedir. Farklı malzemelerden elde edilen ragle lastiği genel olarak polimer ve kauçuktan elde edilmektedir. Bu lastiğin sertliği ve de doğru açıda olması yapılacak olan işlemin kalitesini oldukça etkilemektedir. Şekil 3.4'te farklı ragle kesitleri gösterilmektedir. Ayrıca ragle lastiğinin yıpranması da önemli bir parametredir (Aslan 2012).



Şekil 3.4. Bir ragle lastiğine ait yan kesit görüntüsü (Krebs *et al.* 2008)



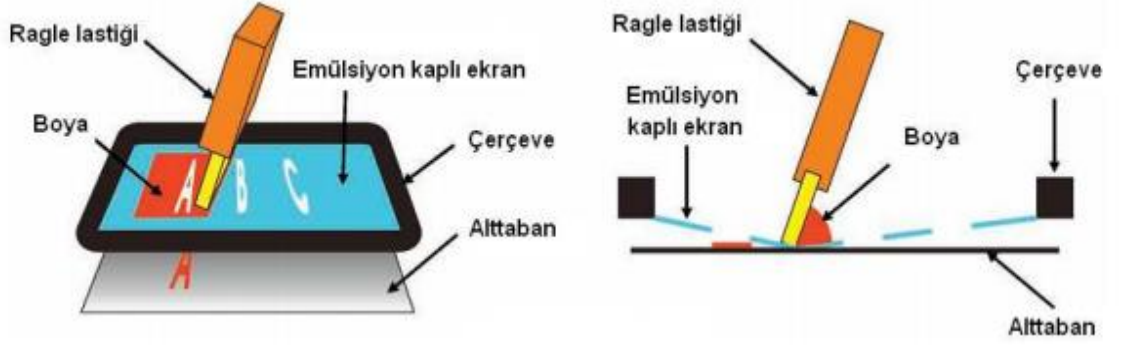
Şekil 3.5. 2 Farklı ragle lastiği



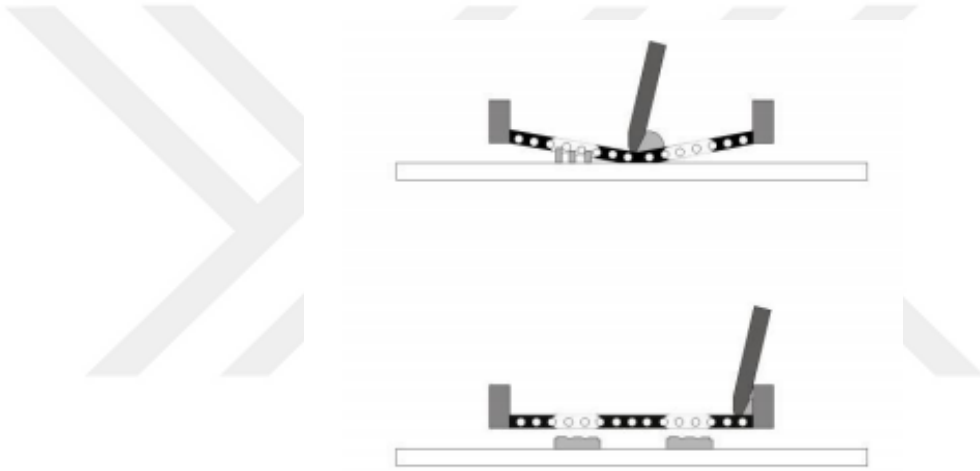
Şekil 3.6. Ragle lastiğinin ekran üzerindeki açısı

3.2. Temel Ekran Baskı İşlemi

Ekran baskı tekniği kullanılarak kalın film fabrikasyonu için ekranın sabitlenmesiyle işleme başlanılmaktadır ve de alttaş ile ekran arasına mesafe konulmalıdır. Bunu yapmamızın sebebi hem pastanın yüzeyde homojen bir biçimde birikmesini sağlamak hem de alumina yüzeyle maskenin birbirine yapışmasını engellemektir. Organik pastadan ekranın üzerine yeterli bir miktar koyulduktan sonra ragle lastiği ile tek bir yönde çekilmektedir. Ragle lastiğinin yaptığı basınçla organik pasta, ekran üzerinde yer alan açıklıklardan alttaş üzerine biriktirilir. Şekil 3.7 ve 3.8’de bu işlem şemalanmış haliyle görülmektedir.



Şekil 3.7. Sistemin üst ve yan görünümü (Krebs *et al.* 2008)



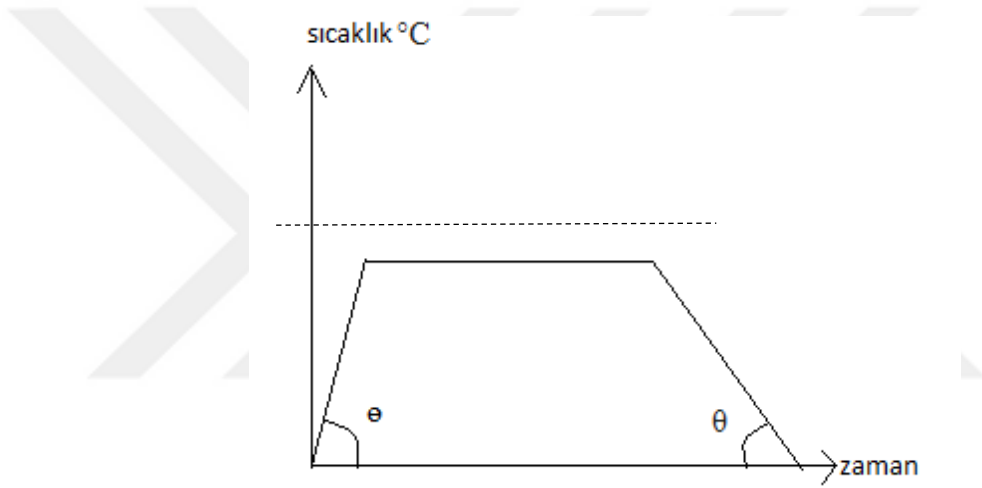
Şekil 3.8. Çekme işleminin aşamaları (Akgül ve Özakhun 2012)

3.3. Tavlama



Şekil 3.9. Azot ortamında tavlama

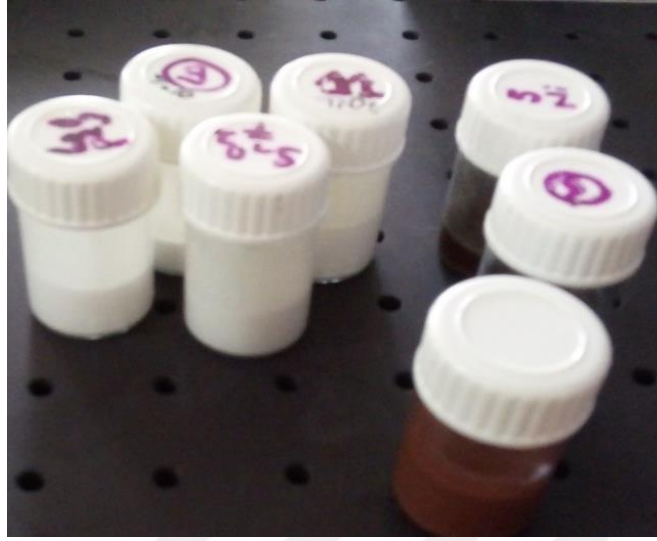
Kristaller daha düzenli, daha düşük enerjili bir yapı kazanmaları için tavlama işlemine tabi tutulurlar. Tavlama, bir kristalin ergime sıcaklığına yakın bir sıcaklığa kadar ısıtılıp, malzemenin özelliği de dikkate alınarak bir müddet bekledikten sonra, yavaş yavaş soğutulması işlemidir. Bekleme süresi çalışmada belirlenen hedefler doğrultusunda, 15 dakikadan birkaç güne kadar devam edebilir. Bu çalışmadaki tavlama işlemi 650 derecede 30 dk boyunca azot ortamında gerçekleştirildi. Azot ortamında tavlamanın sebebi yapıda biriken oksijenin minimum seviyede olmasıdır. Tavlama grafiği Şekil 3.10'da gösterilmiştir (Düzgün 2009).



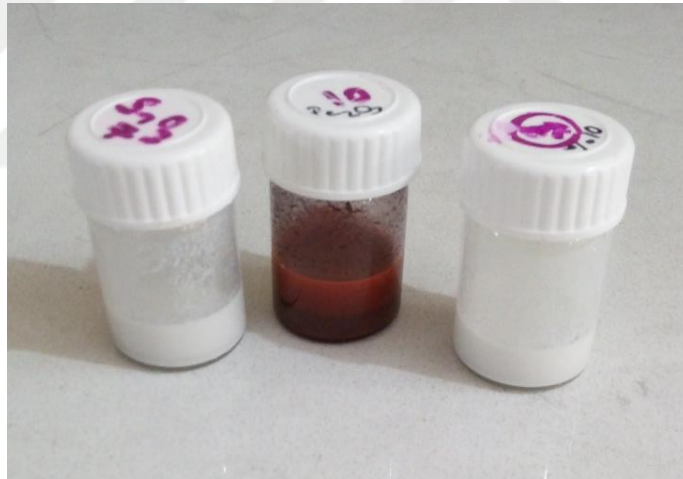
Şekil 3.10. Sıcaklık-zaman grafiği

3.4. Macun (Binder)

Kalın film gaz sensörü fabrikasyonunda macun adı verilen bir bileşik hazırlanmaktadır. Bunun için 2 farklı metot mevcuttur. Bunlardan birinde bezir yağı yerine etil selüloz kullanılmaktadır. Aradaki fark biri düşük sıcaklıkta diğeri yüksek sıcaklıkta ısıtılma işlemine tabi tutulmasıdır.



Şekil 3.11. Bezir yağı ile hazırlanmış pastalar



Şekil 3.12. Etil selüloz ile hazırlanmış pastalar

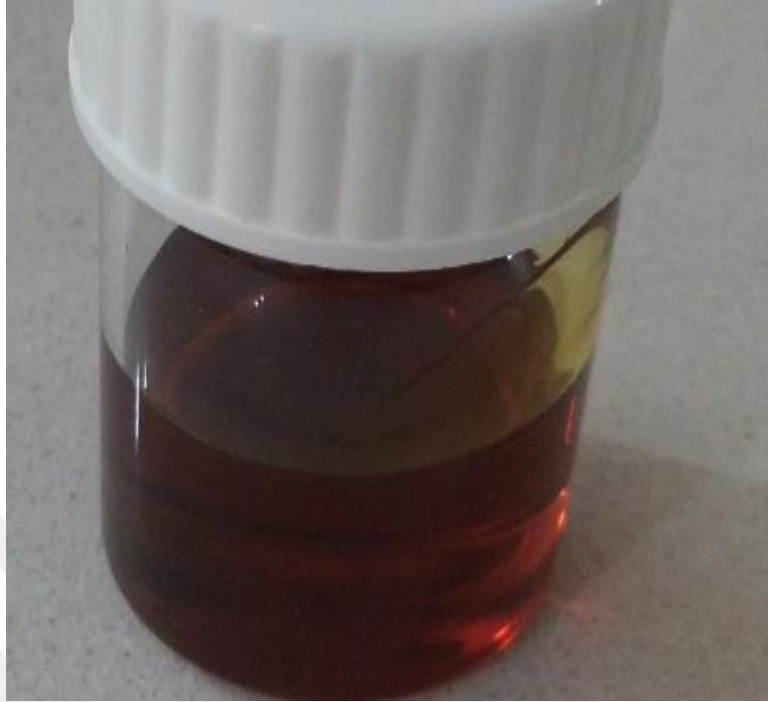
3.4.1. Macun (binder) hazırlanırken kullanılan malzemeler

Linseed oil (bezir yağı): Ekran baskı işleminde kullanılacak olan pastanın oluşturulması için birinci aşama olan macun yapımında kullanılacak olan malzemelerden birincisidir.



Şekil 3.13. Bezir yağı

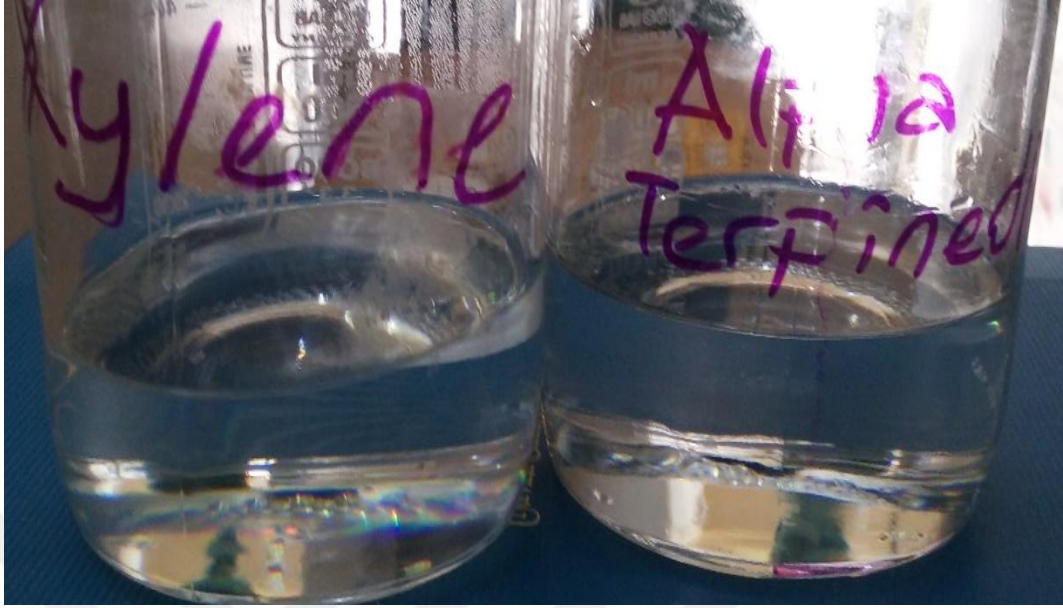
Bezir yağı yapacağımız macun karışımına göre 2-3-4-5 gün gibi sürelerde 200-400°C'de ısıtılmıştır. Bu işlem cam kabın kırılma olasılığı olduğundan fırında değil ısıtıcı (hot plate) üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonrasında bezir yağının rengi koyulaşarak ve kıvamı katılaşmıştır. Macun oluşturulurken malzemelerin ağırlıkça oranları kullanılmaktadır. Bezir yağı ağırlıkça %85 oranında eklenmiştir.



Şekil 3.14. 350 derecede 5 gün kaynatılmış bezir yağı

Xylene: Macun için diğer gerekli malzeme xylene'dir. Bu malzemenin kullanılma amacı sıvıyı viskos hale getirmektir. Bezir yağı ile oluşturulan macun için ağırlıkça yüzdesi %12.5 olarak alınmıştır.

Alpha terpineol: Alpha terpineol viskozluk için kullanılması gereken diğer bir kimyasaldır ve xylene ile aynı görevi görür. Bezir yağı ile oluşturulan macun için ağırlıkça yüzdesi %2.5 olarak alınmıştır.



Şekil 3.15. Xylene ve alpha terpineol

3.4.2. Macun (binder) çeşitleri

Bezir yağı, xylene, alpha terpineol (%85 bezir yağı, %12.5 xylene+%2.5 alpha-terpineol) ile macun hazırlama

Bu üç kimyasal maddenin önceden belirttiğimiz ağırlık yüzdelerinde karıştırılmaları sonucu macun elde edilebilmektedir. Elde edilen bu karışım manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırılmıştır. Karışıma eklenen metal ya da metal oksit yapıya göre elektrot ya da aktif tabaka (active layer) macunu (paste) olarak kullanılabilir. Ağırlıkça %30 aktif toz kullanılmıştır. Ve %70 oranındaki macun manyetik karıştırıcıda 40°C'de 3 saat 150 rpm de karıştırılmıştır. Pasta genellikle bezir yağı ile hazırlanmış macun'un %70'i aktif tozun %30'u alınarak hazırlanmıştır. Bu oran yapılacak bileşiğe göre değişiklik gösterebilir.

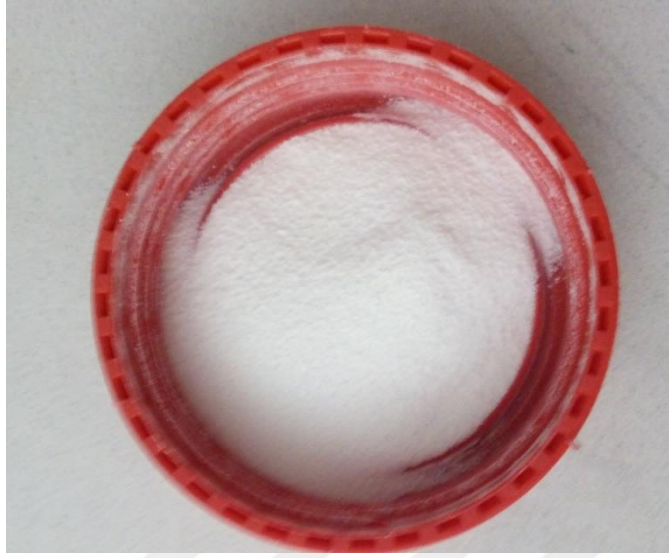
Çizelge 3.1. Metal oksit toz ve macun oranları

Macun	Aktif Toz
80	20
75	25
70	30
65	35
60	40

Ethyl cellulose ve alpha terpineol ile macun hazırlama

Ethyl cellulose ile alpha terpineol 40°C'de 3 saat 150 rpm'de 1:10 oranında karıştırılmıştır. Aktif toz ekleme kısmı bezir yağındaki oran ile aynıdır.

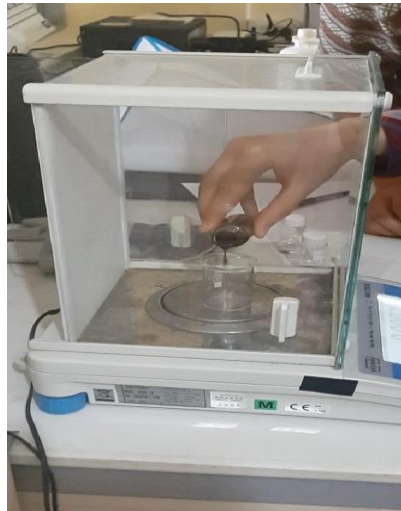
**Şekil 3.16.** Etil selüloz ve alpha terpineolden yapılmış macun karışımı



Şekil 3.17. Etil selüloz

3.5. Macun (Binder) Hazırlanışı

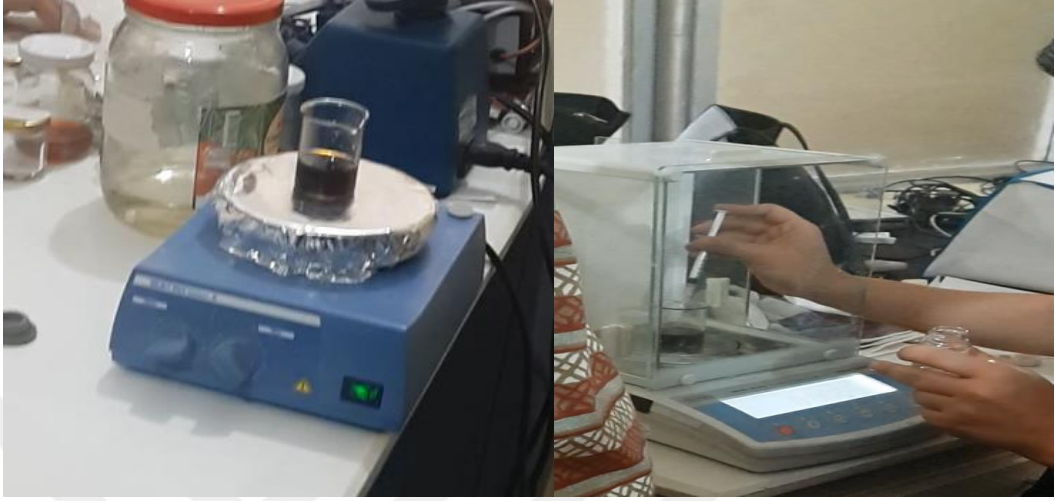
İlk önce darası alınmış behere bezir yağını eklenmiştir. Daha sonra önceden belirttiğimiz ağırlıkça oranı değiştirmeden bezir yağı üzerine xylene ilave edilmiştir.



Şekil 3.18. Bezir yağının karışıma eklenmesi

Bu iki maddeden oluşan solüsyonun homojen hale gelmesi için 3-4 saat 40°C sıcaklıkta ısıtıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım üzerine %2.5 ağırlık yüzdesinde alpha

terpineol eklenerek oluşan yeni karışım 30°C’de 2 saat daha karıştırılmıştır.



Şekil 3.19. Xylene ve alpha terpineol’ün karışıma eklenmesi

Bu çalışmada ağırlıkça %70 oranında alınan macun solüsyonunun içerisine %30 oranında aktif toz eklenerek pasta hazırlanmıştır. Bununla birlikte farklı maddeler örneğin platin veya çinko için ağırlıkça miktar değişmektedir. Çalışmaya başlamadan önce kullanılacak küçük bir (25-50 ml) beherin darası alınarak ağırlıkça ölçümler yapılmıştır.



Şekil 3.20. Aktif tozların karışıma eklenmesi

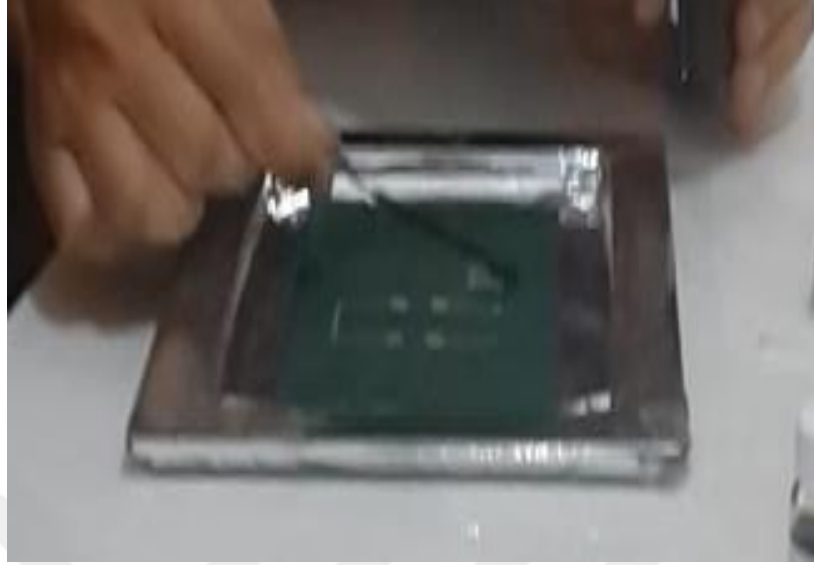
Burada önemli noktalardan biri de aktif tozun eklenmeden önce havanda öğütülmesi (milling) ve elekten geçirilerek istenilen parçacık boyutunda maddenin elde edilmesidir. Hazırlanan macun, pasta haline gelinceye kadar beher sabit kalacak şekilde el ile tutularak (kayma dökülmeyi engellemek için) karıştırılmaktadır. Böylece oluşan pasta kullanıma hazır hale gelmiştir.



Şekil 3.21. Karıştırma işlemi

3.6. Pastanın Maske Üzerinde Çekilmesi İşlemi

Hazırladığımız pastanın maske üzerinde doğru bir şekilde çekilerek gerçekleşmesi için altlık ile maske arasında küçük bir mesafe olması gerekmektedir. Bu amaçla uygulamada maskeyi yukarıda tutmak için altlık kenarlarına kalın camlar yerleştirilmiş ve bunların üzerine kaymayacak şekilde maske koyulmuştur. Pastadan bir miktar maske üzerine konulmuş ve pasta kavuçuktan yapılmış ragle lastiği ile maske üzerinde çekilmiştir.



Şekil 3.22. Pastanın maskeye dökülmesi işlemi



Şekil 3.23. Pastanın maske üzerinde çekilmesi işlemi

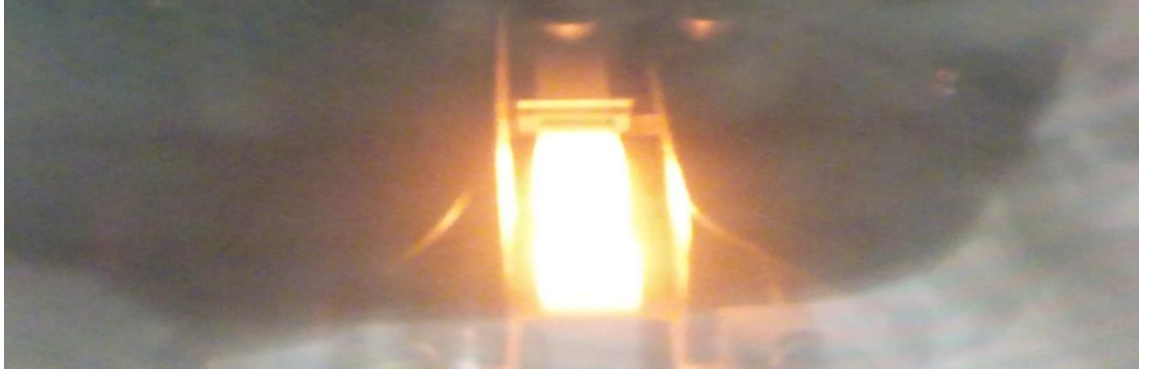
Altlık ile maske arasında bir mesafe olmazsa sıvının altlık üzerine akışı söz konusu olmaz. Bu nedenle ekran baskı işlemi gerçekleştirilirken maske altlık üzerine temas etmeyecek şekilde yapılmalıdır. Ekran baskı işlemi sırasında uygulanan basınç ve çekme hızı da oldukça önemli bir parametredir. Bu çalışma sonucu alumina üzerine oluşan aktif tabaka fırında kurutulma işlemine tabi tutulmuştur.

Ekran baskı işlemi sonrası

- **Bezir yağlı pasta için:** Önce 10 dakika 150°C’de kurutuldu. Sonra 300°C’de 3 saat ısıtılma işlemine bırakıldı. Bu işlem her bir tabaka için ayrı ayrı yapıldı.
- **Ethyl Cellulose için:** 10 dakika 150°C’de kurutuldu. Sonra 30 dakika 700°C’de ısıtılma işlemine bırakıldı.

3.7. Omik kontak İşlemi

Termal buharlaştırma ile yapılan omik kontak fabrikasyonu dört adet ısı kaynağı ile ardışık ve iki potadan eş buharlaştırma yaparak Ag metali ile metalizasyon işlemi yapılmıştır. Döner-ısıtır örnek tutucu ile eş kalınlıklı kontaklar hazırlanmıştır. Bu çalışmada gümüş metali kullanılarak ekran baskı yöntemi ile hazırlanmış numunelerin üzerine 30 nm kalınlığında omik kontak yapılmıştır. Gümüş metali $1 \cdot 10^{-7}$ Torr basıncında, 3-4 dakika boyunca buharlaştırılmıştır.

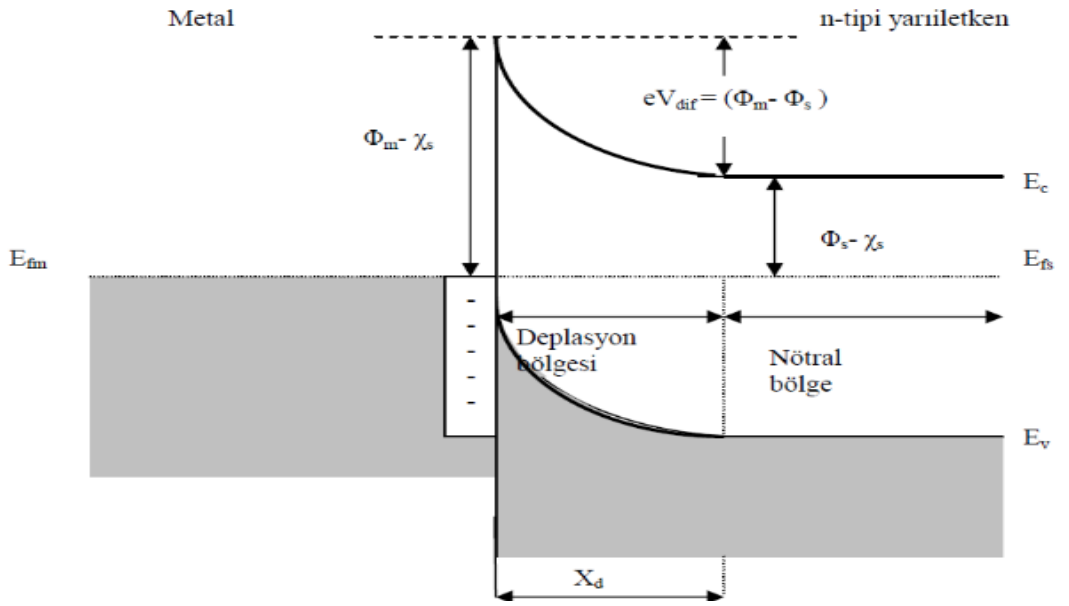


Şekil 3.24. Omik kontak işlemi

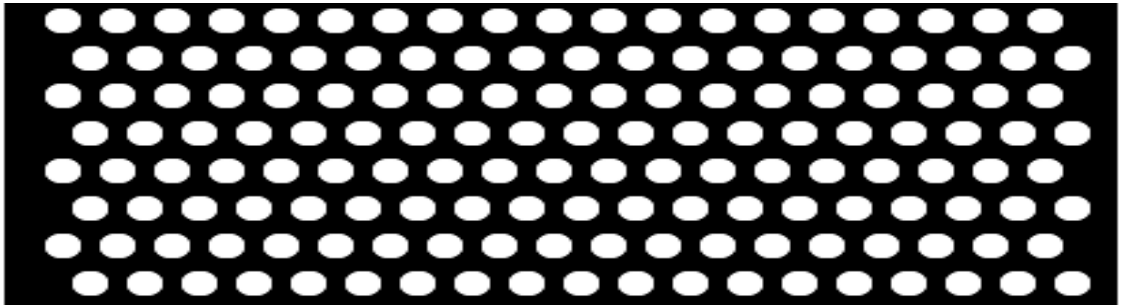
3.7.1. N tipi omik kontak

Omik kontak doğrultucu olmayan bir kontak türüdür. Yani akımı 2 doğrultuda da geçiren kontak türüdür. Kontak yapıldıktan sonra metalden yarıiletkenlere doğru bir elektron geçişi meydana gelmektedir. Böylece yarıiletkenle kontak arasında negatif bir yüklenme olur.

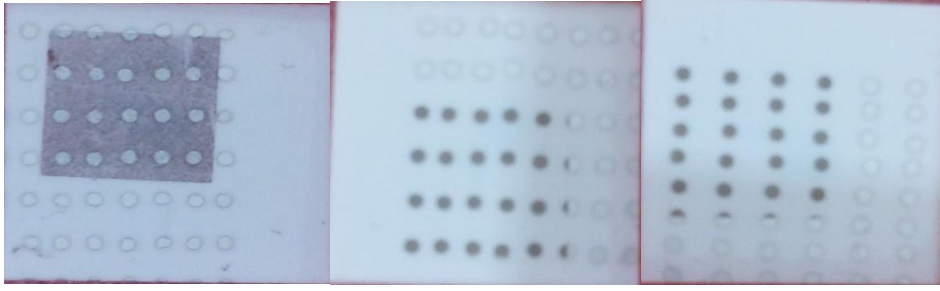
Bu da kontakın üst tarafının pozitif yüklenmesine neden olmaktadır. Böyle bir kontak şeklinde elektronlar her iki yöne doğru kolayca hareket edebilmektedir. Şekil 3.25'te gösterilen metal-yarıiletken kontakını inceleyelim. N tipi yarıiletkenin enerji bantları kontak yakınında bükülür. Bandın bükülme miktarı ve yarıiletkendeki genişliği çok azdır. Çünkü metal ile yarıiletken arasında bir potansiyel engeli yoktur ve elektronlar kontak boyunca serbestçe dolaşabilirler (Aydoğan 2011).



Şekil 3.25. N tipi omik kontakın enerji bant diyagramı (Turmuş 2014)



Şekil 3.26. Bir omik kontak maskesi (Turmuş 2014)



Şekil 3.27. Numuneler üzerine yapılmış omik kontaklar

Numuneler üzerine yapılmış 30 nm kalınlığında n tipi omik kontaklar Şekil 3.28’de gösterilmiştir. Alumina kullanmamızın sebebi hem pürüzlü bir yüzeye sahip olması böylece taneciklerin yapıya tutunmayı artırması hem de pastada kullanılan etil selülozun buharlaşma sıcaklığına dayanmasıdır. Aluminalar bıçaklı kesiciyle 2 cm ye 2cm şeklinde kesilerek her bir numunenin alttaşını oluşturmuştur.



Şekil 3.28. Bıçaklı kesici ile kesilmiş 2×2 cm boyutundaki alumina alttaşlar

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. XRD (X- Işını Kırınım Cihazı)

Doğadaki maddelerin %95 e yakını kristal yapıdadır. Kristallerin yapısı foton, elektron ve nötronların kırınımı ile incelenmektedir. Kırınım, gönderilen dalğanın dalga boyuna ve kristalin yapısına bağlıdır. Atomik yapıların analiz edilmesi için X-ışınlarının yüksek miktarda kullanılması dalgaların, kullanılan ışının dalga boyu mertebesindeki uzaklıklara yerleşmiş sistemlerle etkileşime girdiği zaman kırınım olayına maruz kalmaları temeline dayanır. Kristallerde X-ışını kırınımı görülür. Çünkü atomik yapı, X ışınlarının dalga boyu olan 10^{-10} mertebesindedir. XRD sisteminde hızlandırılmış elektron demetinin bakır levhaya çarpması ile elde edilen karakteristik X ışını demeti, toz ince film nano malzeme ya da katı numuneler üzerine gönderilerek yansıyan veya kırınımına uğrayan ışınlar dedektör yardımıyla kaydedilerek, kristal yapıya özgü oluşan kırınım deseni incelenerek yapısal ve kimyasal özellikleri incelenebilmektedir. Bu işlem malzemedeki kristal yapıyı zarara uğratmadan yapılmaktadır. X-ışını kırınım analizleri Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde Panalytical markalı Emphyrean modelli XRD cihazı ile yapılmıştır.



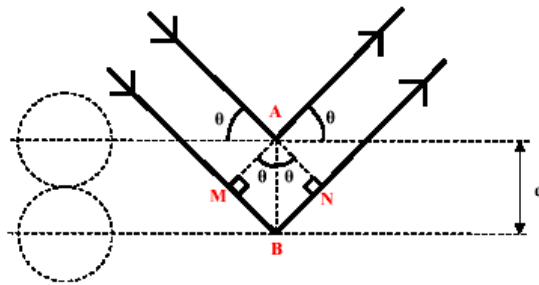
Şekil 4.1. XRD ölçüm cihazı (Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi 2015)

4.1.1. Bragg kanunu

Bir kristalde kırınımın gerçekleşebilmesi için gerekli olan geometrik koşullar ilk kez Bragg tarafından ortaya konmuştur. Bragg, bir kristalin üstüne gelen monokromatik X ışını demetini kullanmıştır. Ayrıca, Bragg ardışık saçılma ve kırılma merkezlerinin birbirine paralel düzlem takımları ile temsil edileceğini kanıtlamıştır (Aydoğan 2011).

Kırınım olayı aşağıda gösterildiği gibi farklı paralel düzlemlerden yansıyan dalgaların girişimi ile gerçekleşir. Böylece yansıma esnasında X ışınlarının elastik olarak saçıldığı, yani gelen ve yansıyan ışınların enerjilerinin değişmediği görülmektedir. Saçılan X ışınlarının yapıcı girişim oluşturması için aynı fazda olmaları gerekmektedir. X ışınları ile oluşturulan kırınım basit yapıdadır ve kübik, tetragonal, hegzagonal gibi basit örgüler hakkında rahatlıkla bilgi sahibi olunabilmektedir. Ayrıca monoklinik, triklinik gibi düşük simetrik örgülere uygulanması olabildiğince karmaşıktır ve bu yapılar için az miktarda bu yöntem başvurulur.

Ancak birim hücredeki elektronların uzaysal yönelimindeki saçılma şiddeti hakkındaki bilgilendirmede de başarısız olabilmektedir (Aydoğan 2011).



Şekil 4.2. Kırınım olayında X-ışınlarının gösterimi (Şişman 2006)

Bragg kanununu kullanarak düzlemi için düzlemler arası mesafe (d) hesaplanır.

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

$$(4.1)$$

n: Kırınım mertebesidir. 1 olarak alınmaktadır.

d: Düzlemler arası mesafe olmak üzere $\lambda \leq 2 \cdot d$ olması halinde söz konusudur. Bu şart görünür ışığın kullanılmamasının nedenini açıklamaktadır.

SnO₂ tetragonal bir kristal yapıya sahip olup latis parametreleri $a=4.737 \text{ \AA}$ ve $c=3.186 \text{ \AA}$ 'dır. Ve $a=b$ 'dir. Latis parametreleri (4.2) numaralı formülden hesaplanmıştır.

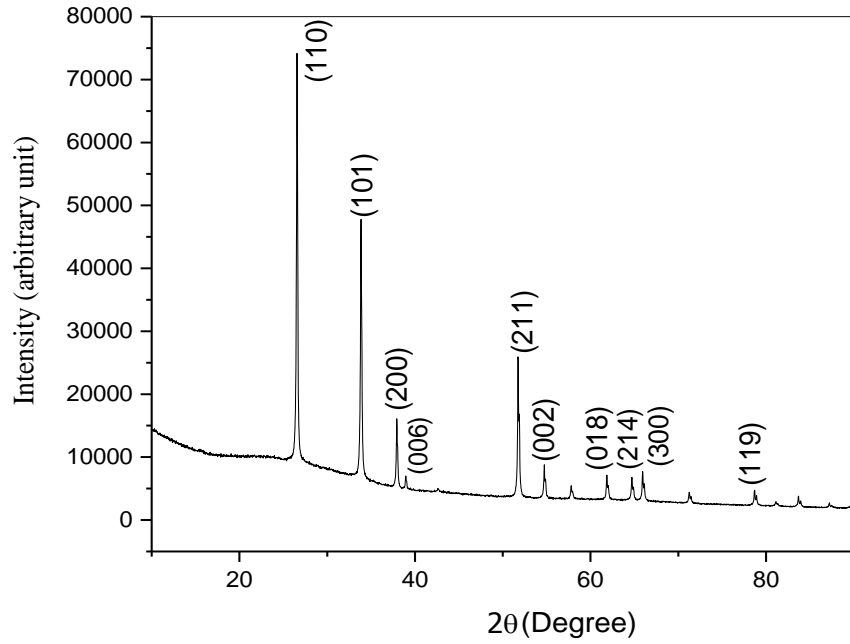
$$1/d^2 = ((h^2+k^2)/a^2) + (l^2/c^2) \quad (4.2)$$

Tanecik boyutu ise

$$D = 0.9\lambda/\beta \cos\theta \quad (4.3)$$

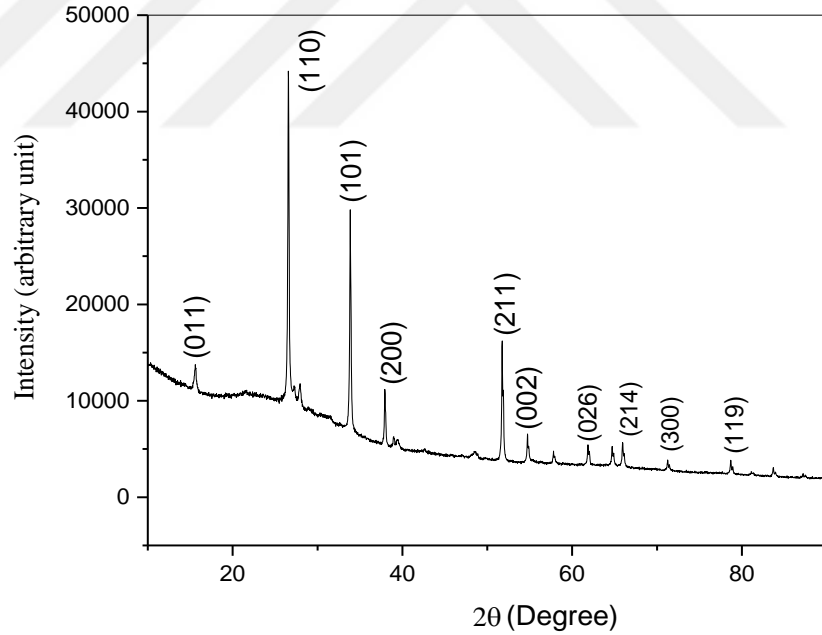
Formülü ile hesaplanmıştır. Burada λ dalga boyu, β FWHM (yansıma veren düzlemin yarı yükseklikteki genişliği), θ ise bragg açısıdır.

4.1.2. Numunelere ait XRD analizi



Şekil 4.3. SnO₂'nin yansıma veren düzlemleri

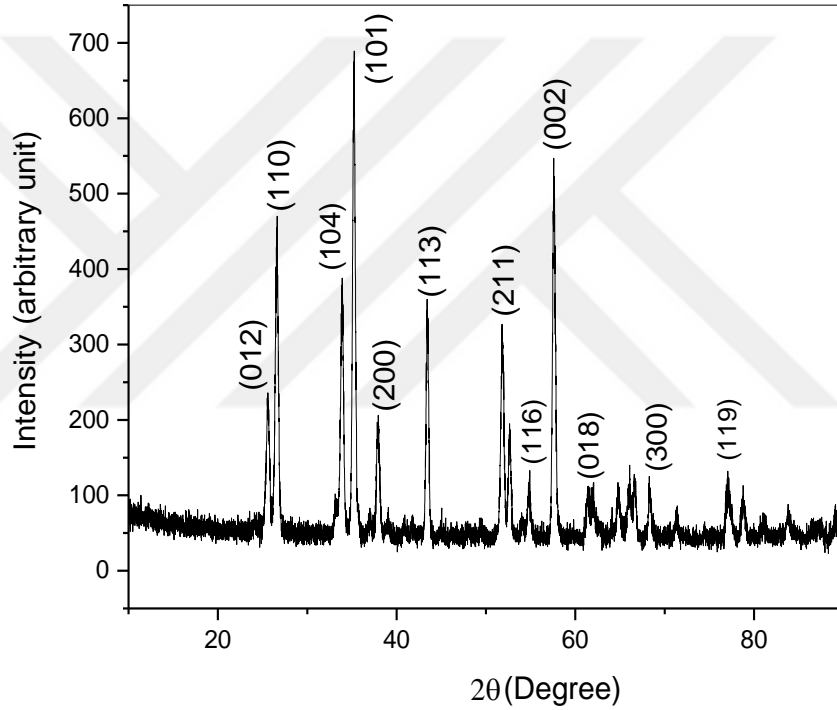
Şekil 4.3'te katkısız SnO_2 'nin (110), (101), (211), (200) ve (002) düzlemlerinde yansıma verdiği gözlemlenmiştir. Yansıma veren bu düzlemlerin diğer çalışmalarla karşılaştırılması durumunda saf SnO_2 'ye ait yansıma veren pikler olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca alttaş malzemesi olan Al_2O_3 'e ait (018), (300), (006) ve (214), (119) düzlemlerinden yansıyan pikler saptanmıştır. Elde edilen XRD sonuçları incelendiğinde ise piklerin şiddetlerinin güçlü olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni hem kullanılan nano boyutlu aktif tozun boyutunun sensör fabrikasyonuna uygun boyutlarda olması hem de yaklaşık 700°C 'deki tavlama sonucunda kristalleşmenin yüksek olmasıdır. Miskovic G. ve arkadaşlarının (2016) yapmış olduğu çalışma ile karşılaştırıldığı zaman tanecik boyutunun azaldığı gözlemlenmiştir. Tanecik boyutundaki azalmanın hem kullanılan aktif tozun boyutuna hem de alttaş üzerindeki birikim miktarına bağlı olduğu söylenebilir.



Şekil 4.4. La_2O_3 katkılı SnO_2 'nin yansıma veren düzlemleri

Şekil 4.4'te verilen XRD sonucu La_2O_3 katkılı SnO_2 'ye aittir. SnO_2 'ye ait (110), (101), (211), (200) ve (002) yansıma veren düzlemler gözlemlenmiştir. Yapıya La_2O_3 katkılılandırıldığı için La_2O_3 'e ait (011) ve (026) pikleri ve alttaş malzemesi olan Al_2O_3 'e ait (214), (300), (119) yansıma veren düzlemleri saptanmıştır. Elde edilen bu piklerin

Zadeh ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmayla uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Sensöre ait pik şiddetleri saf SnO₂'ye göre azalmış bunun sonucu olarak da FWHM değeri artmıştır. Bu da tanecik boyutunun ve kristalleşmenin azalmasını ve sensöre ait algılama alanının artmasını sağlamıştır. Ehsani, M. ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada yer alan SnO₂'ye La₂O₃ katkılı çalışmayla karşılaştırıldığında pik şiddetlerinin daha güçlü olduğu dolayısıyla tanecik boyutunun azaldığı ve kristalleşmenin daha iyi olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.5. Fe₂O₃ katkılı SnO₂'nin yansıma veren düzlemleri

Şekil 4.5'te Fe₂O₃ katkılı SnO₂'nin XRD analizi verilmiştir. SnO₂'ye ait (110), (101), (211), (200) ve (002) pikleri gözlemlenmiştir. Yapıya Fe₂O₃ katkılı olduğu için Fe₂O₃'e ait (104), (113) pikleri ve alttaş malzemesi olan Al₂O₃'e ait (116) ve (012), (119), (300), (018) yansıma veren düzlemler de saptanmıştır. Sensöre ait pik şiddetlerinin saf SnO₂'ye göre azaldığı tespit edilmiştir. Tanecik boyutu artmış ve kristalleşmenin kötüleştiği görülmüştür. Vasiljevic ve arkadaşlarının (2015) yapmış olduğu çalışmada yer alan TiO₂'ye Fe₂O₃ katkılı çalışmayla karşılaştırıldığında bizim

sonuçlarımızla benzer olarak pik şiddetlerinin daha az olduğu dolayısıyla tanecik boyutunun arttığı ve kristalleşmenin daha kötü olduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.1. Latis parametreleri ve partikül boyutu tablosu

	D(Å)	A(Å)	C(Å)	D(nm)
SnO ₂	2,36	4,72	3,34	37,24
% 10 La ₂ O ₃ + SnO ₂	2,36	4,72	3,34	32,02
% 10 Fe ₂ O ₃ + SnO ₂	2,36	4,736	3,35	42.94

XRD verilerinden elde edilen sonuçlardan ayrıca latis parametreleri $a=4.72$ Å ve $c=3.34$ Å olarak hesaplanmış ve katkısız SnO₂'nin latis parametreleri ile uyumlu olduğu görülmüştür.

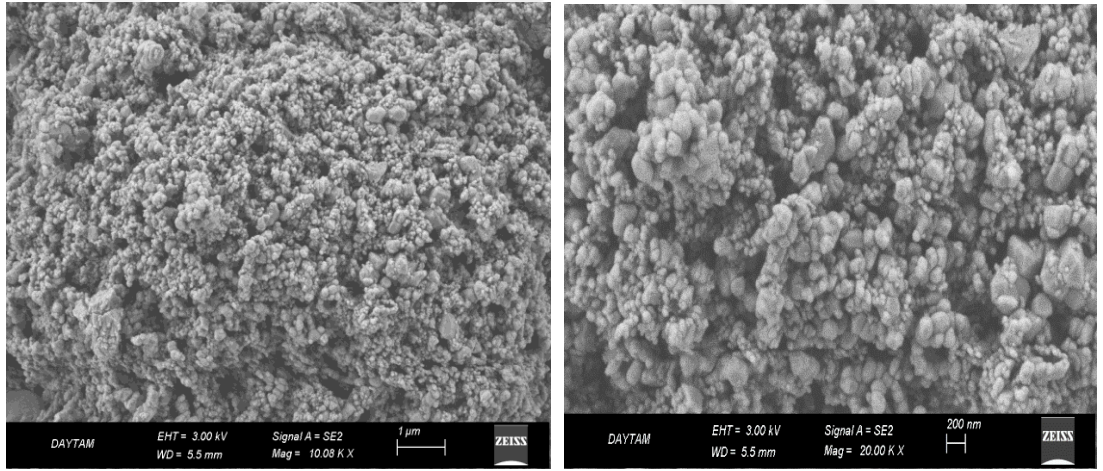
4.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu)

Odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu türüdür. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşerek numune yüzeyindeki topografi ve kompozisyon hakkında bilgiler içeren farklı sinyaller üretir. SEM'de görüntü oluşturmak için en çok elektron demeti tarafından uyarılan numune atomlarının yaydığı ikincil elektronlardan faydalanılır. İkincil elektronlar, atomun dış yörüngelerinde zayıf bağlı elektronların çarpışmalarından üretilir. Düşük enerjili elektronlardır. Numunenin farklı bölgelerinden kopan ikincil elektronların sayısındaki değişim öncelikle elektron demetinin yüzeye buluşma açısına yani yüzeyin topografisine bağlıdır. SEM'de incelenen numunelerin iletken olması şart değildir. Her çeşit metal, plastik incelenebilir. İletken olmayan numuneler çok ince (yaklaşık 3 Å) kalınlığında iletken bir malzemeyle kaplanıp incelenebilir hale getirilir. Yüksek vakumlu taramalı elektron mikroskobunda sıvı olmayan ve sıvı özellik taşımayan numuneler incelenmektedir. Analizler Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde Zeiss markalı sigma 300 modeli SEM cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 4.6.SEM ölçüm cihazı (Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi 2015)

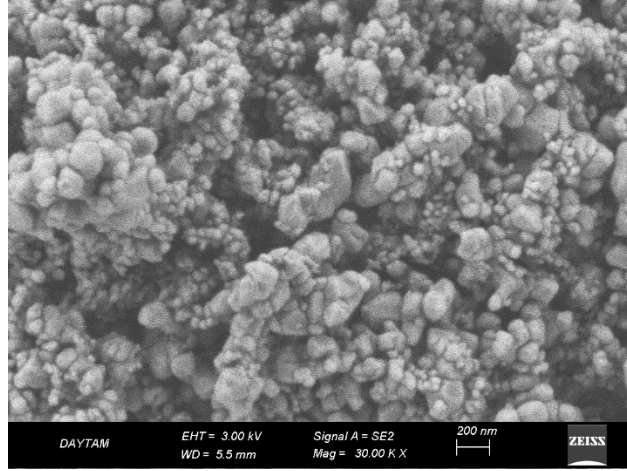
4.2.1. Numunelerin SEM analizi



(a)

(b)

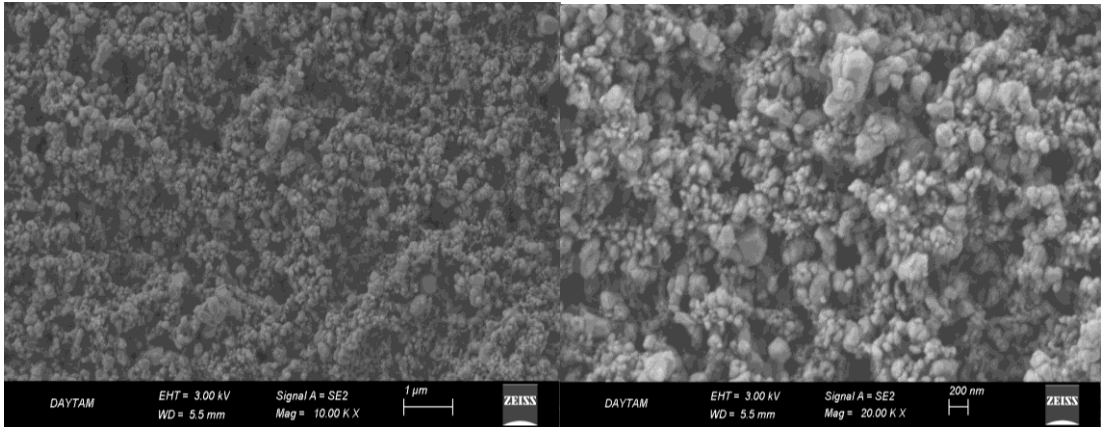
Şekil 4.7. (devam)



(c)

Şekil 4.7. SnO₂ kalın filme ait (a) 10.00 K (b) 20.00 K (c) 30.00 K SEM görüntüleri

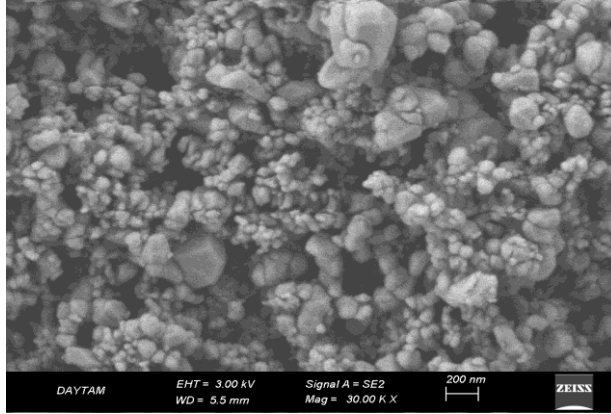
Şekil 4.7’de verilen farklı çözünürlüklerdeki SEM görüntüleri 700°C’de 30 dakika tavllanmış SnO₂ kalın filme aittir. SEM görüntülerinde yer alan taneciklerin homojen bir düzende yayıldığı ancak tanecik boyutları arasında büyüklük farkları olduğu ve yüzeyin porlu yapısı da SEM görüntülerinden saptanmıştır. Bu porlu yapı gazı tutmada oldukça yüksek bir performans göstermiştir. Ayrıca Miskovic G. ve arkadaşlarının yapmış olduğu ekran baskı çalışmasında yer alan SnO₂’ye ait SEM görüntülerinin uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.



(a)

(b)

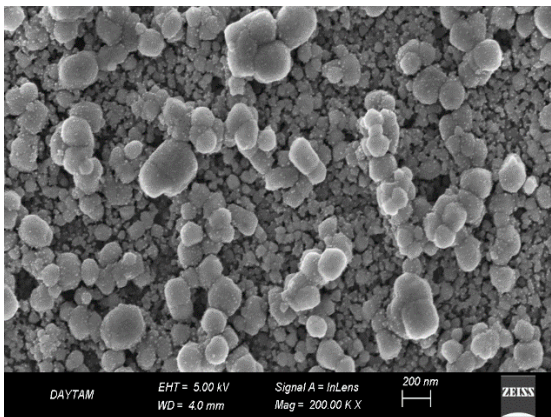
Şekil 4.8. (devam)



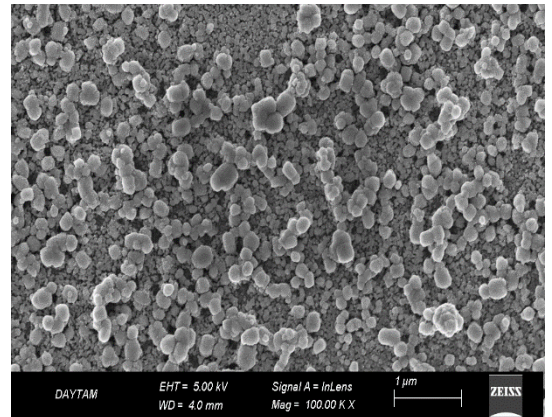
(c)

Şekil 4.8. La_2O_3 katkılı SnO_2 kalın filme ait (a) 10.00 K (b) 20.00 K (c) 30.00 K SEM görüntüleri

Şekil 4.8’de verilen farklı çözünürlüklerdeki SEM görüntüleri 700°C ’de 30 dakika boyunca tavllanmış SnO_2 içine %10 La_2O_3 katkılanmış kalın filme aittir. Yapı katkılı olduğu için altıgen şeklinde yapılara rastlanmıştır. Elde edilen bu altıgen yapılar gazın yüzeye tutunma kapasitesini artırmıştır. Ayrıca tanecikler arasında geniş boşluklar mevcuttur yani yüzey topografisi porludur. Bu porluluk sensörün cevabını önemli ölçüde etkilemektedir. Saf SnO_2 ile karşılaştırıldığında ise küçük taneciklerin boyutunun azaldığı gözlemlenmiştir bu da yapılan XRD analizini desteklemektedir.

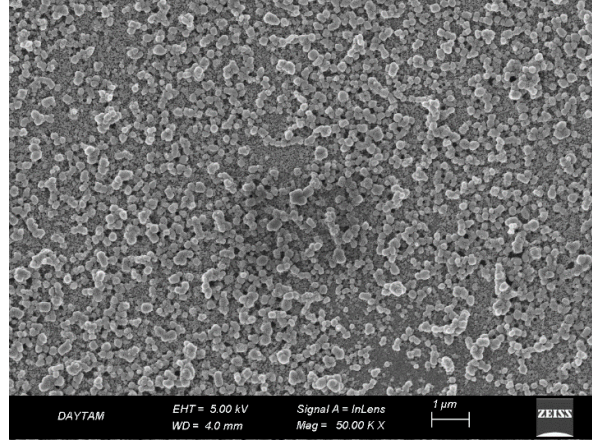


(a)



(b)

Şekil 4.9. (devam)

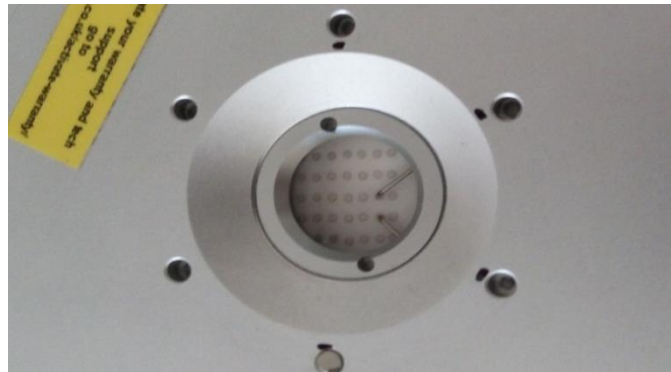


(c)

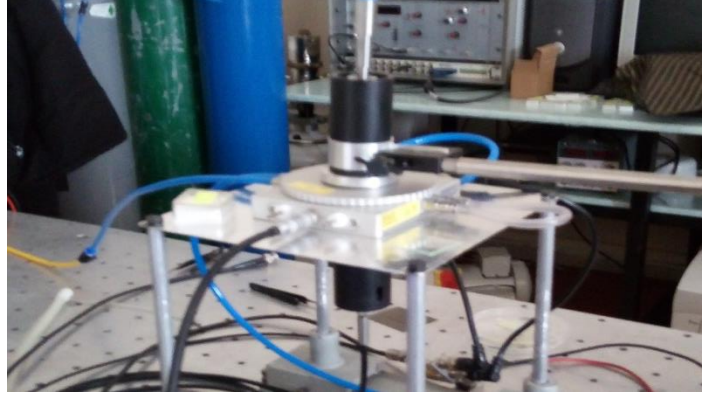
Şekil 4.9. Fe_2O_3 katkılı SnO_2 kalın filme ait (a) 200.00 K (b) 100.00 K (c) 50.00 K SEM görüntüleri

Şekil 4.9'da farklı çözünürlüklerde 700°C 'de 30 dakika boyunca tavllanmış SnO_2 içine %10 Fe_2O_3 katkılanmış kalın filme ait SEM görüntüleri verilmiştir. Metal oksit yarıiletkenine ait taneciklerin birikiminin mümkün olduğunca dengeli ve gözenekli olduğu gözlemlenmiştir. Ancak yapı katkılı olduğu için saf SnO_2 'ye göre büyük boyutlu taneciklere de rastlanmıştır. Büyük boyutlu bu tanecikler sensörün gazı algılamadaki yüzey alanını oldukça azaltmış ve sensör cevap süresini artırmıştır. Bu da sensör için negatif bir etki yaratmıştır. Elde edilen bu sonuçlar XRD analizindeki sonucu desteklemiştir.

4.3. Gaz Sensörü Ölçümleri ve Değerlendirilmesi



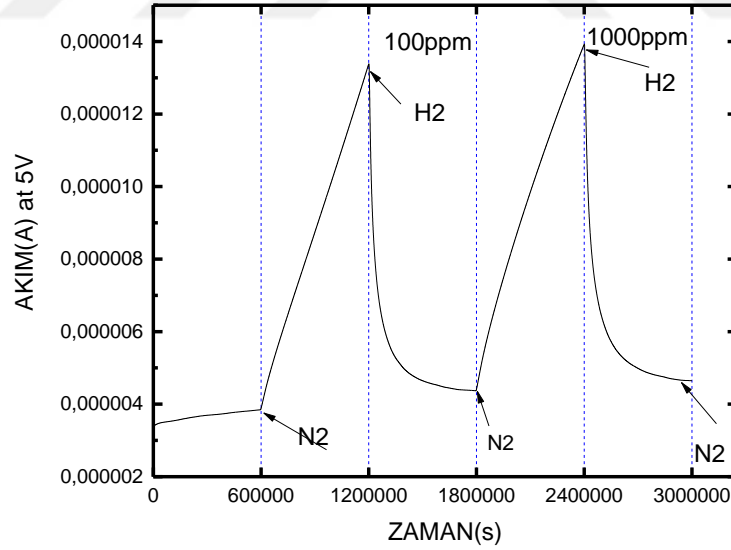
Şekil 4.10. Sensör ölçümü



Şekil 4.11. Gaz sensörü ölçüm sistemi

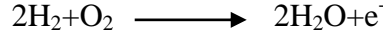
4.3.1. Numunelere ait gaz sensörü ölçümlerinin değerlendirilmesi

Şekil 4.12'deki grafikte 600 saniyede 100 ve 1000 ppm'de saf SnO₂'ye ait gaz sensörü ölçümü verilmiştir. Kaynağın gerilimi 5 V'tur. Ölçüm sıcaklığı 200°C'dir.

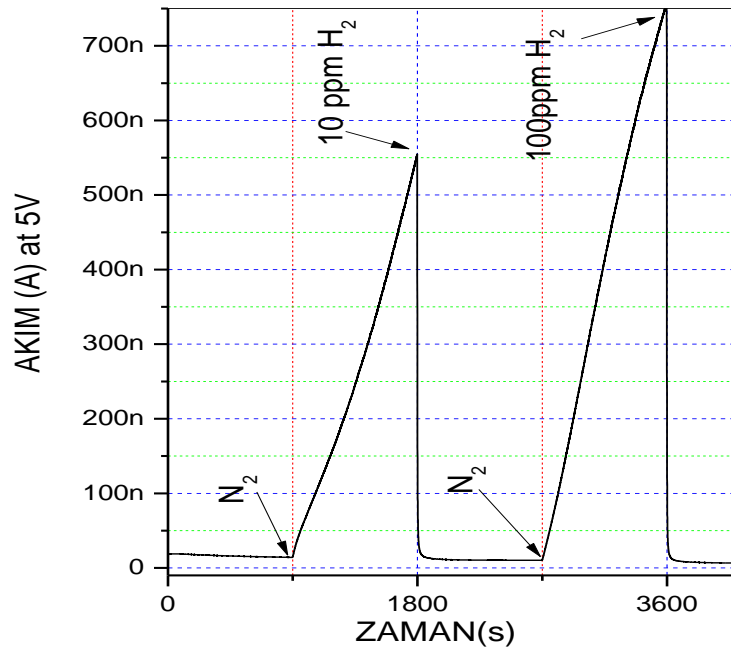


Şekil 4.12. SnO₂'ye ait gaz sensörü ölçüm grafiği

Ortamı çeşitli gazlardan temizlemek için öncelikle ortama azot gazı gönderilmiştir. Daha sonra azot gazı kapatılarak ölçümü yapılacak hidrojen gazı ortama verilmiştir. Hidrojen gazı ortamda kalan oksijen ile reaksiyona girmektedir. Reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.

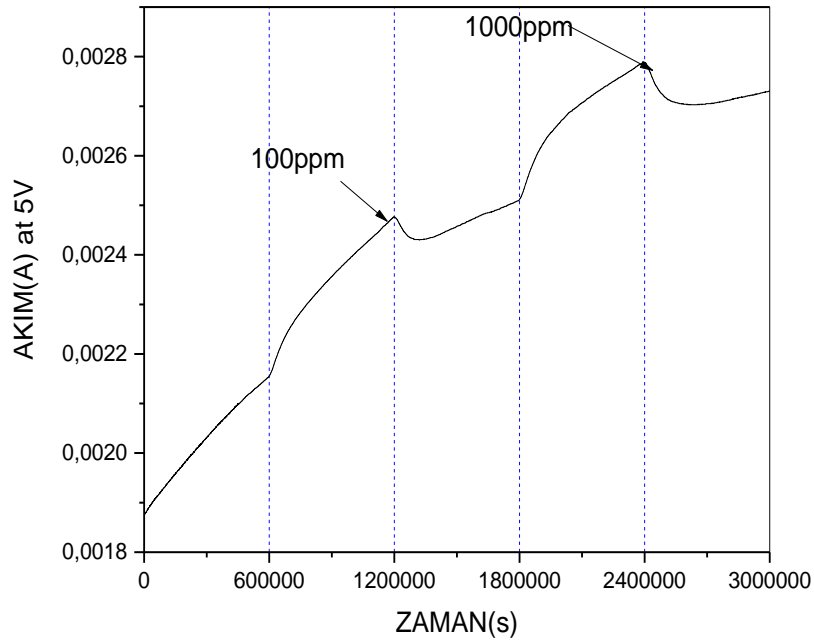


Bu reaksiyon sonucunda yapıda serbest bir elektron oluşur. Kalay oksit n tipi metal oksit yarıiletken olduğu için yapıdaki serbest elektron arttığı zaman iletkenlik artmaktadır. İletkenlik, hidrojen gazı ortamda iken artıp gaz kesilince aniden azalmaktadır. Bu azalmanın ani bir şekilde olması beklenirken bu süre bir miktar gecikmiştir. Bunun nedeni metal oksit yarıiletkenin n tipi bir malzeme olmasıdır. Miskovic, G. ve arkadaşlarının yapmış olduğu saf SnO₂ kalın film gaz sensörü çalışmasında alümina alttaşın üzerine ekran baskı yöntemi ile kaplanan numunelerin 850°C'de 10 dakika boyunca tavlандığı görülmüştür. Bizim çalışmamızda yer alan saf SnO₂ kalın film gaz sensörü çalışmasında ise numuneler 700°C'de 30 dakika boyunca tavlannmıştır. Ve sonuçta Miskovic ve arkadaşlarının çalışmasında yer alan sensöre ait kristalleşmesinin ve gazlara karşı duyarlılığının daha yüksek olduğu görülmüştür. Buradan da yüksek tavlama sıcaklığının sensörün hassasiyetini büyük oranda artırdığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.13'te 600 saniyede 10, 100 ppm'de ve 200°C'de %10 La₂O₃ katkılı SnO₂ metal oksit yarıiletkene ait ölçüm grafiği verilmiştir. Kaynağın gerilimi 5 V'tur.



Şekil 4.13. La₂O₃ katkılı SnO₂'ye ait gaz sensörü ölçüm grafiği

La_2O_3 katkılı SnO_2 'nin gaz sensörü grafiği incelendiğinde, ilk olarak azot gazının ortama girdiği gözlemlenmiştir. Bunun nedeni azotun ortamdaki oksitli havayı süpürerek uzaklaştırmasıdır. Daha sonra dedekte edilecek olan hidrojen gazı sensöre gönderilmiştir. Katkılı yapıda sensör cevabının hızlandığı gözlemlenmiştir. Yani hidrojen gazı kesildiğinde sensör hiç zaman kaybetmeden kararlı hale geçmiştir. Nedeni ise La_2O_3 p tipi metal oksit yarıiletken olmasıdır. Yani yapıdaki boşlukların sayısını artırırken serbest elektronların sayısını azaltmasıdır. Artan boşluk sayısı elektronların itme kuvvetini azalttığı için tanecik boyutunun azalmasına neden olmuştur. Azalan tanecik boyutu gaz sensörünün yüzey alanını artırdığı için sistem cevabının hızlanmasını sağlamıştır. Ehsani ve arkadaşlarının yapmış olduğu La_2O_3 katkılı SnO_2 gaz sensörü çalışmasında sensörün 225°C 'de CO_2 gazına karşı cevabı ölçülmüştür. Elde edilen ölçüm grafiğinde gaz yoğunluğu arttıkça sensörün cevabının hızlandığı görülmüştür. Ancak bizim çalışmamızda aynı sensörün 200°C 'de H_2 gazına karşı duyarlılığı ölçülmüştür. Elde edilen sonuca göre sensörün cevap süresinin hidrojen gazına karşı daha hızlı olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.14'te 600 saniyede 100,1000 ppm'de ve 200°C 'de %10 Fe_2O_3 katkılı SnO_2 metal oksit yarıiletkenine ait ölçüm grafiği verilmiştir. Kaynağın gerilimi 5V'tur.



Şekil 4.14. Fe_2O_3 katkılı SnO_2 'ye ait gaz sensörü ölçüm grafiği

Fe_2O_3 katkılı SnO_2 'nin gaz sensörü grafiği incelendiğinde, ilk olarak azot gazının ortama girdiği gözlemlenmiştir. Bunun nedeni azotun ortamdaki oksitli havayı süpürerek uzaklaştırmasıdır. Daha sonra dedekte edilecek olan hidrojen gazı sensöre gönderilmiştir. Katkılı yapıda sensör cevabının yavaşladığı ve bozulmaya uğradığı gözlemlenmiştir. Yani hidrojen gazı kesildiğinde sensörün kararlı hale geçmesi gecikmiştir. Nedeni ise Fe_2O_3 'ün n tipi metal oksit yarıiletken olmasıdır. Yani yapıdaki boşlukların sayısını azaltırken serbest elektronların sayısını artırmasıdır. Azalan boşluk sayısı elektronların itme kuvvetini artırdığı için tanecik boyutunun büyümesine neden olmuştur. Artan tanecik boyutu gaz sensörünün yüzey alanını küçülttüğü için sistem cevabının yavaşlamasına neden olmuştur. Vasiljevic ve arkadaşlarının TiO_2 'ye Fe_2O_3 katkılanarak yapmış olduğu çalışmada sensörlerin yaklaşık 950°C 'de tavlандığı görülmüştür. Ancak bu çalışmada SnO_2 'ye Fe_2O_3 katkılanmış numuneler yaklaşık 700°C 'de tavlannmıştır. SnO_2 'nin sensör cevabı üzerinde olumlu bir etkisi olduğu saptanmıştır. Sebebi ise daha küçük tavlama sıcaklığına rağmen sensör cevabının hızlanmasıdır. Bunda da kristalleşmenin, tanecik boyutunun ve kullanılan metal oksit malzemenin önemli ölçüde etkisi bulunmaktadır.

5. SONUÇ

Bu çalışmada, ekran baskı yöntemi kullanılarak kalın film metal oksit gaz sensörleri elde edilmiştir. Fabrikasyonu yapılan metal oksit gaz sensörleri oldukça basit ve ekonomik olan ve hiçbir teknolojik cihaz ve altyapı gerektirmeyen ekran baskı yöntemi ile elde edilmiştir. SnO₂, gaz sensörlerinin imalatı için temel malzeme olarak kullanılan en önemli metal oksit malzemelerinden biridir. Ayrıca La₂O₃, Fe₂O₃ gibi metal oksit yarıiletken malzemelerin de gaz sensör sistemine olan etkileri araştırılmıştır. Alınan XRD sonuçlarına göre La₂O₃ katkılı SnO₂'nin katkısız SnO₂ ye göre azalan, Fe₂O₃ katkılı SnO₂'nin ise artan tanecik boyutuna sahip olduğu gözlemlenmiştir. Yani, La₂O₃ katkılı yarıiletkenin XRD sonuçlarında elde edilen piklerin şiddetinin saf SnO₂'ye göre azaldığı dolayısıyla FWHM değerinin arttığı, bunun da tanecik boyutunu azalttığı saptanmıştır. Fe₂O₃ katkılı yarıiletkenin XRD sonuçlarında ise pik şiddetlerinin arttığı, FWHM değerinin azaldığı dolayısıyla tanecik boyutunun arttığı gözlemlenmiştir. Kullanılan alümina alttaştan gelen pikler gözlemlenmiştir. Elde edilen XRD sonuçlarında La₂O₃ katkısının SnO₂'nin kristal yapısını iyileştirdiği, Fe₂O₃ katkısının ise kristalleşme üzerinde olumsuz etki gösterdiği görülmüştür.

Alınan SEM görüntülerinde ise XRD datalarıyla uyumlu sonuçlar elde edilmiş olup yüzey topografisi incelenmiştir. Saf SnO₂'de homojen bir dağılım gözlemlenmiş olup yüzeyin girintili çıkıntılı yapısı da saptanmıştır. Bu girintili çıkıntılı yapı sistemin gazı tutma kapasitesini artırmış olup yapılan katkılamanın bu kapasite üzerinde etkileri incelenmiştir. La₂O₃ katkılı SnO₂'nin morfolojisindeki tanecik boyutlarının saf SnO₂'ye göre azaldığı ve altıgen yapıların oluştuğu ayrıca homojen bir dağılımda oldukları görülmüştür. Elde edilen altıgen yapıların geniş yüzey alanları gazın yüzeye tutunma kapasitesini artırmıştır. Ve küçük boyutlu tanecikler gazın algılama alanını genişletmiştir. Fe₂O₃ katkılı SnO₂'nin SEM görüntüleri incelendiğinde ise Fe₂O₃'e ait büyük yapılı tanecikler gözlemlenmiştir. Bu tanecikler yüzeyde homojen bir şekilde dağılmıştır. Büyük boyutlu bu tanecikler sensöre ait gazın yüzeye tutunma kapasitesini önemli ölçüde azaltmıştır. Ayrıca yüzey porluluğunun da saf SnO₂'ye göre azaldığı saptanmıştır.

Elde edilen metal oksit yarıiletken malzemelerin gaz sensör cevapları incelenmiştir. La_2O_3 , p tipi metal oksit yarıiletken olduğu için yapıdaki boşluk sayısını artırıp elektron sayısının azalmasına neden olmuştur. Yani elektronların oluşturduğu itme kuvveti azalmıştır. Bu da gaz sensörünün tanecik boyutunu azaltarak, gazı algılamada kullanılan yüzey alanını artırmıştır. Artan bu yüzey alanı gaz sensörünün algılama kapasitesini artırarak cevap süresini kısaltmıştır. Ancak Fe_2O_3 , n tipi bir yarıiletken olduğu için yapıdaki elektron sayısını artırarak itme kuvvetine sebep olduğu için gaz sensörünün tanecik boyutunun artmasına sebep olmuştur. Artan bu tanecik boyutu sensörün algılama alanını azaltarak sensörün çalışma performansını oldukça düşürmüştür.

Özetle yaptığımız bu çalışmada basit ve ekonomik olan ekran baskı yöntemi ile SnO_2 , La_2O_3 katkılı SnO_2 ve Fe_2O_3 katkılı SnO_2 yarıiletken malzemeler üretilerek yapısal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen malzemelerin gaz sensör özelliği incelenmiş ve kalay oksitten oldukça yüksek verimli sensör elde edilmiştir. Ayrıca La_2O_3 katkısı ile de sensör özelliği iyileştirilmiş ancak Fe_2O_3 katkısı ile istenen iyileşme sağlanamamıştır.

KAYNAKLAR

- Akgül, A., Özakhun, Ş., 2012. serigrafi baskı sistemi kullanılarak yapılan dekal baskıda dokuma sıklığının baskı kalitesine etkisinin belirlenmesi. İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Yıl: 10 Sayı: 20 Güz 201 s.143-152.
- Asıl H., 2010. Geniş band aralıklı ZnO'nun, Elektrokimyasal olarak büyütülmesi, karakterizasyonu ve mümkün elektronik uygulamalarının araştırılması. Doktora Tezi, Atatürk üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Aslan, E., 2012. Screen printing yöntemi ile güneş pili üretimi.
- Aydoğan, Ş., 2011. Katıhal fiziği.
- Bagal, L.K., Vaishampayan, M.V., Mulla, I.S., Suryavanshi, S.S., 2015. Effect of Pd and Ce on the enhancement of ethanol vapor response of SnO₂ thick films. *Sensors and Actuators B* 207 (2015) 383–390.
- Beşergil, B., 2017. Gaz kromatografisi (gc) dedektörleri.
- Chang, L., Choi, J., Park, Y., 2015. Development of metal-loaded mixed metal oxides gas sensors for the detection of lethal gases. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 29 (2015) 321–329.
- Çakmak, B., 2011. Analog elektronik ders notları.
- Düzgün, B., 2009. Kristalografi.
- Ehsani, M., Hamidon, M., Senior Member, IEEE, Toudeshki, A., Abadi, M.H., Rezaeian, S., 2016. CO₂ Gas Sensing Properties of Screen-Printed La₂O₃/SnO₂ Thick Film. *Ieee Sensors Journal*, VOL. 16, NO. 18.
- Ertuğrul, M., Hamidon, M., 2015. Screen printing tekniği ile sensör çalıştırma.
- Golovanov, V., Solis, J.L., Lantto, V., Leppavuori, S., 1996. Different thick-film methods in printing of one-electrode semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators B* 34 (1996) 401-406.
- Guidi, V., Buttoria, M.A., Carotta, M.C., Cavicchia, B., Ferronia, M., Malagu, C., Martinelli, G., Vincenzi, D., Sacerdoti, M., Zenc, M., 2002. Gas sensing through thick film technology. *Sensors and Actuators B* 84 (2002) 72–77.
- Krebs, F. C., Aernouts, T., Bettignies, R. d., Bundgaard, E., Cros, S., Firon, M., *et al.*, 2008. *Polymer Photovoltaics*. (F. C. Krebs, Dü.) ABD: SPIE, 333p.
- Martinelli, G., Carotta M.C., 1995. Thick-film gas sensors. *Sensors and Actuators B* 23 (1995) 157-161.
- Miskovic G., Aleksic O., Nikolic M., Nicolics J, Radosavljevic G., Zorka Z., Lukovic M., Smetana W., 2016. Nanostructured SnO₂ thick films for gas sensor application: analysis of structural and electronic properties. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 108.
- Pugh, D., Hailes, S., Parkin, I., 2015. A gas-sensing array produced from screenprinted, zeolite-modified chromium titanate. *Meas. Sci. Technol.* 26 (2015) 085102 (9pp).
- Şişman, İ., 2006. CdS, CdSe ve CdTe Bileşik Yarıiletken İnce Filmlerinin Aynı Çözeltiden Elektrokimyasal Olarak Au(111) Elektrodu Üzerinde Büyütülmesi ve AFM, STM, XRD ve UV-VIS Spektroskopisi ile Karakterizasyonu. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi. 182s.

- Turmuş, M., 2014. N tipi silisyum tabanlı altlık üzerine pyrene maddesinin kaplanarak elde edilen yapıların akım iletim mekanizmaları.
- Vasiljevic, Z., Lukovic, D., Nikolic, M., Tasic, N., Mitric, M., 2015. Nanostructured Fe₂O₃/TiO₂ thick films: Analysis of structural and electronic properties. *Ceramics International* 41 (2015) 6889–6897.
- Vincenzi, D., Butturi, M.A., Stefancich, M., Malagu, C., Guidi, V., Carotta, M.C., Martinelli, G., Guarnieri, V., Brida, S., Margesin, B., Giacomozzi, F., Zen, M., Vasiliev, A.A., Pisljakov, A.V., 2001. Low-power thick-film gas sensor obtained by a combination of screen printing and micromachining techniques. *Thin Solid Films* 391(2001) 288-292.
- Zadeh, M., Razavi, M., Mirzaee, O., Ghaderi, R., 2012. Characterization of properties of Al–Al₂O₃ nano-composite synthesized via milling and subsequent casting. *Journal Of King Saud University – Engineering Sciences* (2013) 25, 75–80.

ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Sabancı İlköğretim Okulunda, lise eğitimimi Erzurum Lisesinde tamamladım. Lisans öğrenimini Atatürk Üniversitesi Elektrik Elektronik Mühendisliği bölümünde tamamladım. Lisans öğreniminden 2014 yılında mezun oldum. 2015 yılında Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine girdim.

