



**Nb₂O₅ İNCE FİLMLERİN Sol-Jel KAPLAMA YÖNTEMİ İLE FARKLI
KALINLIKLARDA ÜRETİMİ VE H₂ SENSÖRÜ UYGULAMALARI**

Hüda AKKAYA KÖMÜRCÜ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2021

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Hüda AKKAYA KÖMÜRCÜ

23/12/2021

Nb₂O₅ İNCE FİLMLERİN Sol-Jel KAPLAMA YÖNTEMİ İLE FARKLI KALINLIKLARDA ÜRETİMİ VE H₂ SENSÖRÜ UYGULAMALARI

(Yüksek Lisans Tezi)

Hüda AKKAYA KÖMÜRCÜ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2021

ÖZET

Bu tezde, Nb₂O₅ ince filmleri n-tipi Si ve cam alttaşlar üzerine sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile katman sayıları (film kalınlıkları) değiştirilerek biriktirildi. 1 katmanlı ince filme SG43, 2 katmanlı filme SG44 ve 3 katmanlıya ise SG45 ismi verildi. SG43, SG44 ve SG45 kodlu numunelerin; yapısal, morfolojik ve optik özellikleri sırasıyla XRD, SIMS, AFM ve UV-Vis spektrometresi kullanılarak belirlendi. Nb₂O₅ ince filmlerin amorf yapıya sahip olduğu ve film/hava ve film/alt tabaka arayüzeyleri üzerindeki ışığın girişimi nedeniyle geçirgenlik spektrumlarının görünür bölge aralığında değişime uğradığı gözlemlendi. Filmlerin optik bant aralığı, katman sayısı arttıkça 3.76 eV'dan 3.62 eV 'ye daraldı. SG43, SG44 ve SG45 kodlu numuneler için kalınlıklar sırasıyla 68 nm, 104 nm ve 176 nm olarak belirlendi. Üretilen SG43, SG44 ve SG45 kodlu numunelerin yüzeylerine Aerosol Jet 5X Baskı Sistemi ile 2 mm çaplı Ag dairesel inter dijital elektrotlar geliştirildi ve elde edilen H₂ gaz sensörlerine SG43-S, SG44-S ve SG45-S isimleri verildi. Geliştirilen sensörlerin H₂ gazına duyarlılığı oda sıcaklığında ve 30 sccm, 60 sccm ve 90 sccm altında ölçüldü. Nb₂O₅ tabanlı gaz sensörlerinin H₂ gazına duyarlılığı, tepki ve iyileşme süresi gibi sensör parametreleri değerlendirildi. Yapılan deneysel araştırmaların sonucunda; üretilen 1, 2 ve 3 katmanlı Nb₂O₅ tabanlı gaz sensörlerinin oda sıcaklığında H₂ gaz algılamada başarılı birer sensör olduğu gösterildi.

Bilim Kodu : 20215
Anahtar Kelimeler : H₂ gaz sensörü , Nb₂O₅, Ag, sol-jel
Sayfa Adedi : 67
Danışman : Doç. Dr. Tarık ASAR
İkinci Danışman : Doç. Dr. Nihan AKIN SÖNMEZ

PRODUCTION OF Nb₂O₅ THIN FILMS IN DIFFERENT THICKNESSES BY Sol-gel
COATING METHOD AND THEIR H₂ SENSOR APPLICATIONS

(M. Sc. Thesis)

Hüda AKKAYA KÖMÜRCÜ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2021

ABSTRACT

In this thesis, Nb₂O₅ thin films were deposited on n-type Si and glass substrates by changing the number of layers (film thickness) by sol-gel rotating coating technique. The produced Nb₂O₅ thin films; Structural, morphological and optical properties were determined using XRD, SIMS, AFM and UV-Vis spectrometry, respectively. It was observed that Nb₂O₅ thin films have amorphous structure and their transmittance spectra change in the visible region range due to the interference of light on the film/air and film/substrate interfaces. The optical band gap of the films narrowed from 3.76 eV to 3.62 eV as the number of layers increased. The thicknesses for SG43, SG44 and SG45 thin films were determined as 68 nm, 104 nm and 176 nm, respectively. Silver (Ag) circular interdigital electrodes with a diameter of 2 mm were developed with the Aerosol Jet 5X Printing System for the SG43, SG44 and SG45 samples produced, and the resulting H₂ gas sensors were named SG43-S, SG44-S and SG45-S. The sensitivity of the developed sensors to Hydrogen (H₂) gas was measured at room temperature and under 30 sccm, 60 sccm and 90 sccm. Sensor parameters such as sensitivity to H₂ gas, response and recovery time of Nb₂O₅ based H₂ gas sensors were evaluated. As a result of experimental research; It has been shown that the 1, 2 and 3-layer Nb₂O₅-based sensors produced are successful sensors in H₂ detection at room temperature.

Science Code : 20215

Key Words : H₂ gas sensor , Nb₂O₅, Ag, sol-gel

Page Number : 67

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Tarık ASAR

Co-Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Nihan AKIN SÖNMEZ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarında gerekli imkânları sağlayan ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi müdürü Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK hocama teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmam süresince her türlü destekleriyle beni yönlendiren, tez çalışmamı daha verimli bir şekilde yürütmek için yardımlarını esirgemeyen her zaman yanımda olan kıymetli danışman hocalarım sayın Doç. Dr. Tarık ASAR ve Doç. Dr. Nihan AKIN SÖNMEZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında desteklerini esirgemeyen Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Dr. Tuğçe ATAŞER, Berkcan ERENLER, Yeliz ÖZKÖK, Barış AKMAN ve diğer çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan canım aileme teşekkür ederim.

Bu çalışma, 2016K121220 nolu proje ile Türkiye Cumhuriyeti Cumhurbaşkanlığı Strateji ve Bütçe Başkanlığı, 70/2020-01 proje numaraları ile SBB (TR) ve BAP (Gazi Üniversitesi) tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. OKSİT BAZLI MALZEMELER: Nb ₂ O ₅ (NİYOBYUM PENTAOKSİT).....	5
2.1. Niyobyum.....	5
2.2. Niyobyum Pentaoksit (Nb ₂ O ₅).....	6
3. SOL-JEL KAPLAMA YÖNTEMİ.....	9
3.1. Sol-jel Tarihçesi	9
3.2. Sol-Jel Yöntemi.....	10
3.2.1. Sol-jel yönteminde kullanılan bileşikler	10
3.2.2. Sol-jel sentez süreci	11
3.2.3. Sol jel kaplama yöntemleri	15
3.3. Sol-jel Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları	18
4. GAZ SENSÖRLERİ.....	19
4.1. Gaz Sensörü Tarihçesi.....	19
4.2. Gaz Sensörü Tanımı	19
4.2.1. Elektrokimyasal gaz sensörleri	19
4.2.2. Kimyasal dirençli gaz sensörleri.....	20

	Sayfa
4.2.3. Optik gaz sensörleri	20
4.2.4. Kalorimetrik gaz sensörleri.....	20
4.2.5. Yarıiletken metal oksit gaz sensörleri.....	20
4.3. Gaz Algılamadaki Temel Parametreler	24
4.3.1. Duyarlılık (S)	25
4.3.2. Seçicilik	25
4.3.3. Tepki ve iyileşme süreleri.....	25
4.3.4. Kararlılık	26
5. DENEYSEL ÇALIŞMADA KULLANILAN SİSTEMLER.....	27
5.1. Dönel Kaplama Cihazı	27
5.2. X-Işını Kırınımı (XRD).....	28
5.3. İkincil İyon Kütle Spektrometresi (SIMS)	29
5.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	31
5.5. UV-VIS Spektrometre.....	33
5.6. Aerosol Jet 5X Baskı Sistemi	34
5.6.1. Pnömatik atomizasyon (PA)	35
5.6.2. Ultrasonik atomizasyon (UA).....	35
5.7. Gaz Sensör Test Sistemi.....	36
6. Nb₂O₅ İNCE FİLMLERİN BÜYÜTÜLMESİ VE KARAKTERİZASYONLARI.....	39
6.1. Alttaşların Temizliği	39
6.2. Nb ₂ O ₅ İnce Filmlerin Sol-jel ile Üretimi.....	39
6.3. Nb ₂ O ₅ İnce Filmlerin Karakterizasyonları	41
6.3.1. XRD analizleri	41
6.3.2. SIMS analizleri	42
6.3.3. AFM analizi	43

	Sayfa
6.3.4. UV-VIS analizi	44
7. Nb₂O₅ GAZ SENSÖRLERİNİN FABRİKASYONU VE KARAKTERİZASYONU.....	49
7.1. Baskı Prosedürü.....	49
7.1.1. Atomizer gücü (A)	49
7.1.2. Atomizer akış hızı (Scm)	49
7.1.3. Kılıf gazı (Sheath) akış hızı (sccm)	50
7.1.4. Uzak mesafe ayarı (mm).....	50
7.2. Nb ₂ O ₅ Gaz Sensörlerinin Karakterizasyonu	52
8. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	59
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ.....	67

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Nb ₂ O ₅ 'in fiziksel özellikleri	6
Çizelge 3.1. Sol-jel yönteminin avantajları ve dezavantajları	18
Çizelge 4.1. Gaz varlığında yarıiletkenlerin davranışı.....	24
Çizelge 6.1. SG43, SG44 ve SG45 kodlu numunelerin kaplama parametreleri.....	40
Çizelge 6.2. Nb ₂ O ₅ 'in yüzey pürüzlülük (RMS) değerleri	43
Çizelge 6.3. SG43, SG44 ve SG45 numunelerin yasak bant aralığı enerjisi.....	47
Çizelge 7.1. Ag kaplama parametreleri.....	51
Çizelge 7.2. SG43-S, SG44-S, SG45-S sensörlerinin tepki süreleri, iyileşme süreleri ve duyarlılık parametreleri parametreleri	56

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Niyobyumun kafes yapısı	5
Şekil 2.2. a) Yalancı altıgen (TT-Nb ₂ O ₅) b) Ortorombik (T-Nb ₂ O ₅) c) Monoklinik (H-Nb ₂ O ₅) d) Ortorombik 3D (T-Nb ₂ O ₅) e) Monoklinik 3D (H-Nb ₂ O ₅).....	7
Şekil 2.3. Nb ₂ O ₅ 'in kristal fazının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişimi	8
Şekil 3.1. Sol-jel yönteminin akış şeması	12
Şekil 3.2. Sol formundan jel formuna geçiş.....	13
Şekil 3.3. Sol-jelin yaşlanma süreci	14
Şekil 3.5. Döndürerek kaplama işleminin şematik gösterimi	17
Şekil 3.6. Döndürme hızının film kalınlığına etkisi.....	17
Şekil 4.1. Gaz sensörü araştırmalarında kullanılan metal oksit türleri ve dağılımları	21
Şekil 4.2. Hava ve İndirgeyici gaza maruz kaldığındaki bant modeli	22
Şekil 4.3. İndirgeyici gaza maruz kaldığında n-tipi ve p-tipi metal oksit sensörlerdeki direnç değişimi	23
Şekil 4.4. Gaz sensörü yanıt verme modeli.....	24
Şekil 5.1. Bir kristalden X ışını kırınımı	28
Şekil 5.2. SIMS'in şematik gösterimi	30
Şekil 5.3. AFM'nin çalışma prensibini gösteren şematik diyagram.....	32
Şekil 5.4. Ultrasonik atomizasyon şeması	35
Şekil 6.1. SG43, SG44 ve SG45 kodlu numunelerin XRD grafiği	41
Şekil 6.2. SG43, SG44 ve SG45 kodlu numunelerin SIMS analiz sonuçları	42
Şekil 6.3. SG43, SG44 ve SG45 kodlu numunelerin 3D boyutlu AFM görüntüsü.....	44
Şekil 6.4. SG43, SG44 ve SG45 kodlu numuneler optik geçirgenlik spektrumu.....	45
Şekil 6.5. SG43, SG44 ve SG45 kodlu numuneler için yasak bant enerji aralığı	46
Şekil 7.1. SG43-S sensörünün 30 sccm, 60 sccm ve 90 sccm'deki direnç değişimi	54

Şekil	Sayfa
Şekil 7.2. <i>SG44-S</i> sensörünün 30 sccm,60 sccm ve 90 sccm'deki direnç değişimi	54
Şekil 7.3. <i>SG45-S</i> sensörünün 30 sccm,60 sccm ve 90 sccm'deki direnç değişimi	55



RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.4. (a) Aerojel, (b) Kserojel ve (c) Kriyojel	15
Resim 5.1. Dönel Kaplama Cihazı.....	27
Resim 5.2. APD 2000 PRO XRD cihazı.....	29
Resim 5.3. Hiden Analytical Marka SIMS sistemi	31
Resim 5.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu	33
Resim 5.5. Perkin Elmer Lambda 2S-UV-Vis Spektrometresi.....	34
Resim 5.6. Optomec Aerosol Jet 5X Baskı Sistemi.....	36
Resim 5.7. Gaz Sensörü Test Sistemi	37
Resim 6.1. NbCl ₅ metal tuzu.....	39
Resim 6.2. Isıtıcı tabla.....	40
Resim 7.1. Geliştirilen Ag interdiijital dairesel elektrotlu H_2 gaz sensörü örneği	51
Resim 7.2. Gaz sensörü test sisteminin devre şeması	52

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
Ag	Gümüş
α	Soğurma katsayısı
Å	Angstrom
°C	Santigrat derece
E_g	Yasak enerji aralığı
e-	Elektron
eV	Elektron volt
Φ_B	Bariyer yüksekliği
hν	Foton enerjisi
k.b.	Keyfi birim
λ	Dalgaboyu
μm	Mikrometre
N	Azot
Nb	Niyobyum
nm	Nanometre
O₂	Oksijen
R	Direnç
R_L	Seri direnç
Si	Silisyum

Kısaltmalar**Açıklamalar****AFM**

Atomik kuvvet mikroskobu

AJB

Aerosol jet baskı sistemi

DI

De-iyonize su

E_c

İletim bandı

IDE

İnterdiijital elektrot

PA

Pnömatik Atomizasyon

RMS

Karekök ortalama

SCCMDakika başına akan standart cm³**SG**

Sol-jel

SIMS

İkincil iyon kütle spektrometresi

UV

Morötesi

UV-Vis

Morötesi-görünür bölge

Vis

Görünür

UA

Ultrasonik atomizer

XRD

X-ışınları kırınımı

1. GİRİŞ

Modern elektronik, silisyum tüm devrelerin gerçekleştirilmesini sağlamış olan yarıiletken teknolojisi temeli üzerine kurulmuştur. Yarıiletken teknolojisine olan ilgi maddelerin elektriksel özellikleri ile ilgili deneyler ile 19. YY'nın başlarında başlamış ve 20. YY'a gelindiğinde ivme kazanarak yarıiletkenler ve uygulamaları anlaşılmaya çalışılmıştır. Günümüzde ise, teknolojik ve bilimsel çalışmalarda önemli bir yere sahip olan yarıiletkenlerle ilgili çalışmalar, tüm dünya çapında yaygınlaşmıştır. Yarıiletken malzeme ince film formunda geliştirilebilir ve yarıiletken ince filmler bilgisayarlardan uydu haberleşme sistemlerine kadar çeşitli teknolojik uygulamalarda hayatımızın her alanında yer almaktadır: Sensörler, transistörler, diyotlar, güneş hücreleri vb. Ayrıca, yarıiletken ince filmlerin yapısal, elektriksel, optik ve morfolojik özellikleri incelenerek daha kapsamlı ve hatta farklı uygulama alanları oluşturulabilir. Örneğin; bant aralığını değiştirmek için bileşimdeki elementlerden birinin molar derişimini değiştirmek [1], geçirgenliğini uygulanan voltaj ile değiştirip elektrokromik malzemeler üretmek ya da sıcaklığını değiştirerek kristal yapısını değiştirmek [2] gibi. İnce filmler için kullanılan yarıiletken malzemeler; metaller, geçiş metal oksitleri, ametaller ve halojenler vb. olarak sınıflandırılabilir.

Bu malzemeler içinde geçiş metalleri teknolojik olarak zengin bir geçmişe sahiptir. Geçiş metallerinin diğer metallerden farkı değerlik elektronlarının birden fazla kabukta mevcut olmasıdır. Bu nedenle birden fazla oksidasyon durumuna sahiptir. Geçiş metallerine oksijen bağlanması ile iyonik, kovalent ya da metalik hale gelmiş Geçiş Metal Oksitler (GMO) elde edilir. GMO'larda, pozitif metalik iyonların s-kabukları elektronlar tarafından tamamen doldurulsa da, d-kabukları tamamen dolu olmayabilir. Bu özellik onlara, reaktif elektronik geçişler, yüksek dielektrik sabitleri, geniş bant aralıkları, iyi elektriksel özellikler vb. içeren çeşitli benzersiz özellikler getirir [3]. Kısacası, bu benzersiz özellikler d kabuğundaki elektronlardan kaynaklanmaktadır. GMO'lar yalıtkanlıktan metalik ve süperiletkenlik davranışa kadar pek çok özellik gösterebilirler. GMO'lar çeşitli elektronik özelliklere (izolatör, ferroelektriklik, yarıiletkenlik, süperiletkenlik) ve magnetik özelliklere (diamagnetizm, ferromagnetizm, antiferromagnetizm, diyamanyetizm) sahiptir [4]. Bu malzemeler genellikle sıcaklık, katkılama ve basıncın etkisi ile elektronik veya manyetik fazdan bir diğerine ayarlanabilir. Bu özellikler bakımından GMO'lar uzun süredir hem deneysel hem de teorik olarak çalışılmaktadır [5]. GMO'ları Çinko Oksit (ZnO), Rutenyum

Oksit (RuO_2), Renyum Trioksit ReO_3 , Kobalt Oksit (Co_3O_4), Baryum Titanat (BaTiO_3), Krom Trioksit (CrO_3), Nikel Oksit (NiO), Titanyum Dioksit (TiO_2), Tantal Pentaoksit (Ta_2O_5), Kobalt Oksit (Co_3O_4) ve Niyobyum Pentaoksit (Nb_2O_5) vb. örneklendirebiliriz. Son zamanlarda, geniş yasak enerji aralıklı (>3.2 eV) görünür bölgede yüksek geçirgen GMO'lar arasında TiO_2 ve ZnO gibi en bilinenlere kıyasla niyobyumun oksitleri gibi daha yenilikçi metal oksitlerin araştırılması yaygınlaşmıştır. Farklı formlarda olan niyobyum oksit yapıları mevcuttur. Bilinen üç kararlı niyobyum oksit yapısı vardır; niyobyum monooksit (NbO), niyobyum dioksit (NbO_2) ve niyobyum pentaoksit (Nb_2O_5). Bu formlar içerisinde Nb_2O_5 , termodinamik olarak diğerlerinden daha stabildir. Nb_2O_5 , UV-VIS-NIR bölgesinde yüksek şeffaflık, asit ve baz direnci, yüksek kırılma indisi, düşük sönme katsayısı nedeniyle son yıllarda en çok çalışılan malzemedir. Nb_2O_5 , sahip olduğu benzersiz özellikleri ile akıllı pencereler, kızıl ötesi dedektörler, yansıma önleyici kaplamalar, güneş pilleri, optik filtreler, şeffaf iletken elektrotlar, oksijen ve hidrojen gazı sensörleri gibi çeşitli alanlarda uygulamalara sahiptir [6].

Nb_2O_5 in üretilmesinde Katodik Ark Buharlaşması [7], Sol-jel biriktirme [8], Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) [9], Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) [10], Atomik Katman Biriktirme (ALD) [11] ve termal buharlaşma [12] gibi çeşitli metodlar kullanılabilir. Tez çalışması kapsamında geliştirilen Nb_2O_5 ince filmlerin üretiminde sol-jel tekniği kullanıldı. Sol-jel tekniğini kullanmamızın sebebi; kaplama işleminin kolay olması, oda sıcaklığında gerçekleşebilmesi, yüksek sıcaklıklarda üretilmesi mümkün olmayan malzemelerin istenilen boyut ve formatlarda üretilmesi, bileşimlerin öncü çözeltilerin karıştırılmasıyla kolay elde edilebilmesi, metal yüzeyler için mükemmel kimyasal stabilite, oksidasyon kontrolü ve yüksek korozyon direnci göstermesidir [13-14].

Son zamanlarda, ağırlıklı olarak geçiş metal oksitlerinden Tungsten Trioksit (WO_3), Çinko Oksit (ZnO), Kalay Dioksit (SnO_2), Titanyum Dioksit (TiO_2), Bakır Oksit (CuO), Niyobyum Pentaoksit (Nb_2O_5) gibi gaz sensörünün üretimine yönelik yoğun araştırmalar yapıldı. Metal oksitler, özellikle düşük maliyetleri, çeşitli zehirli gazları tespit etmedeki hassasiyetleri sebebiyle evsel ve fabrikasyon gaz alarmları için tercih edilmektedir [15]. Bunların içinden Nb_2O_5 , potansiyel olarak metal oksit yarı iletken gaz sensörleri geliştirmek için kullanılan harika malzemelerden biridir. Bu malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri, seçilen hedef gaz türlerine karşı gelişmiş hassasiyet elde etmek için istenilen özelliğe göre ayarlanabilir [16]. Nb_2O_5 özellikle Oksijen (O_2), Bütan ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$), Hidrojen Sülfür (H_2S) ve

Hidrojen (H_2) gazları gibi oldukça zehirli ve zararlı gazları hassas şekilde algılama özelliğine sahiptir.

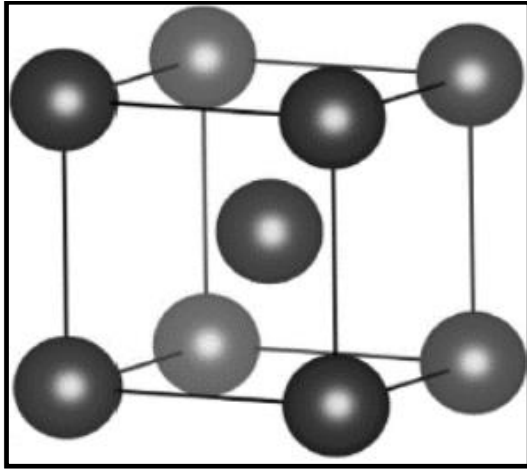
Bu gazlar içerisinde H_2 gazı renksiz, kokusuz, patlayıcı ve son derece yanıcı bir gaz olduğundan H_2 sızıntısının izlenmesi, güvenli üretimi, depolanması, taşınması ve kullanımı için çok önemlidir [17].

Bu tez çalışması kapsamında, Bölüm 2’de Nb_2O_5 için genel bilgiler yer almaktadır. Bölüm 3’te gaz sensörleri, Bölüm 4’te Sol-jel kaplama yöntemleri, Bölüm 5’te kullanılan deneysel sistemler, Bölüm 6’da Nb_2O_5 ince filmlerin büyütülmesi ve karakterizasyonları ile ilgili bilgi yer almaktadır. Bölüm 7’de ise Nb_2O_5 gaz sensörlerinin fabrikasyonu ve testi anlatılacaktır. Tezin sonuç ve öneriler kısmında yapılan çalışmaların sonucunda elde edilen deneysel verilerin literatüre katkısı ile ilgili bilgiler yer almaktadır.

2. OKSİT BAZLI MALZEMELER: Nb₂O₅ (NİYOBYUM PENTAOKSİT)

2.1. Niyobyum

Niyobyum (Nb) ilk kez saf bir metal olarak elde edildiğinden beri, ileri teknolojilerdeki çeşitli uygulamalar için bilim adamlarının ve mühendislerin ilgisini çeken ve son yıllarda teknolojinin çeşitli alanlarda kullanılan umut verici bir malzeme olmuştur. Nb diğer adıyla kolombiyum periyodik tablonun 5B grubunda bulunan atom numarası 41 olan elementtir. Niyobyum doğada kolombit veya tantalit olarak bulunur ve bu minerallerin ana kaynağı Brezilya ve Kanada'dır. Yer kabuğunda yaklaşık 15 ppm kadar bulunur. Şekil 2.1'de Niyobyumun yüzey merkezli kübik (BCC) yapısı görülmektedir. O₂ elementi, Nb'nin açık BCC kafesinde kolayca çözündüğü için niyobyum oksidasyona daha fazla maruz kalır ve bu nedenle, oksit tabakası kolayca oluşur, mekaniksel, elektriksel ve optiksel özellikleri önemli ölçüde etkiler [4]. Diğer elementlerin yanı sıra yüksek erime noktası (2.468 °C), diğer refrakter metallere göre düşük yoğunluk, korozyon direnci, süper iletkenlik özellikleri ve dielektrik oksit tabakaları oluşturma kabiliyeti sebebiyle niyobyum dikkat çeken malzeme haline gelmiştir [18].



Şekil 2.1. Niyobyumun kafes yapısı [4]

Niobyumun oksit, karbid, silisit, nitrid ve borür alaşımları bulunmaktadır. Niyobyumun Niyobyum Monoksit (NbO), Niyobyum Dioksit (NbO₂) ve Niyobyum Pentaoksit (Nb₂O₅) olmak üzere oksitli alaşımları mevcuttur. NbO süperiletkenlik gösteren metalik bir malzemedir. Nb₂O₅ ise geniş bir polimorforizm sunan ilginç yapısal faza sahip dielektrik malzemedir.

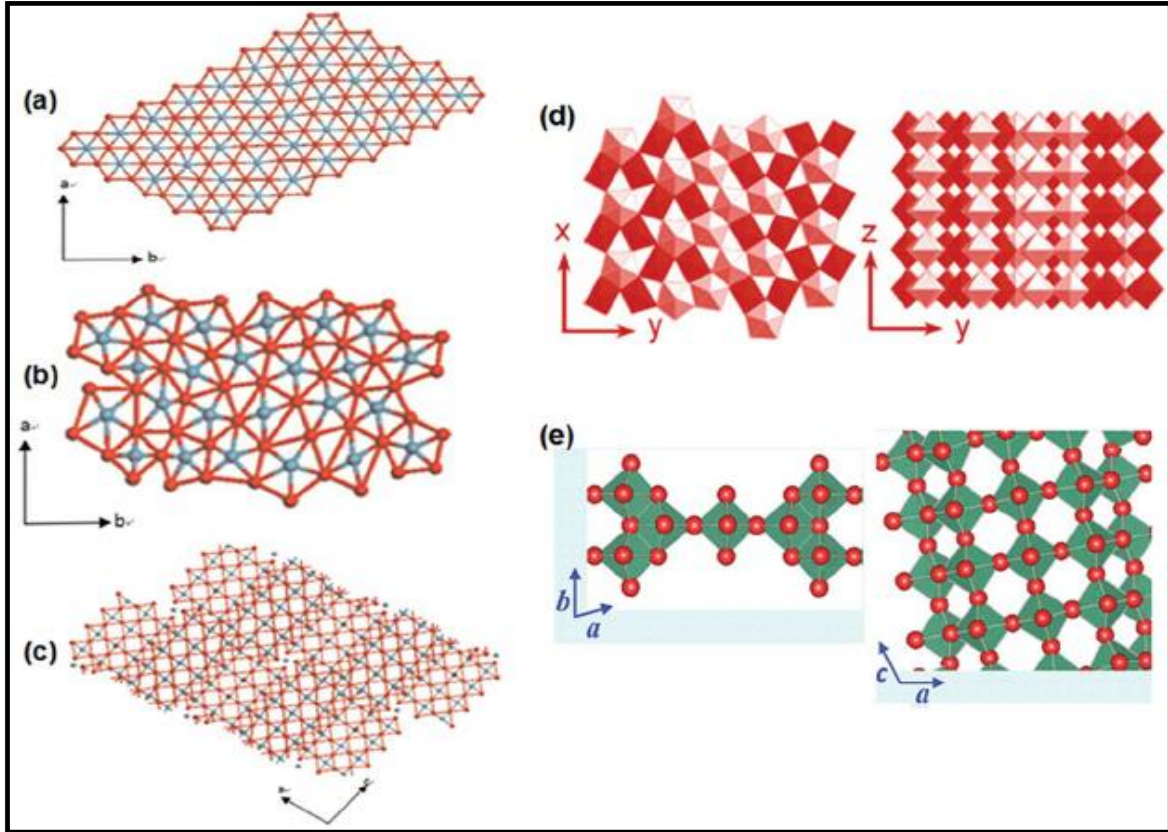
2.2. Niyobyum Pentaoksit (Nb₂O₅)

Nb₂O₅, niyobyum oksitler arasında oksijen açısından en zengin olanıdır. Nb₂O₅ diğer oksitli bileşiklerine göre kimyasal olarak daha istikrarlı olduğu için daha çok tercih edilir [6-16]. N tipi yarıiletken olan Nb₂O₅ Nb'un 4d elektronlarının O₂'nin 2p elektronlarına bağlandığından düşük elektrik iletim özelliğine sahiptir. +5 oksidasyon durumuna sahip olması diğer niyobyumun oksitli bileşiklerine göre onu daha kararlı yapar. Nb₂O₅'in bant aralığı 3,1 ile 5,3 eV arasında değişmektedir. Nb₂O₅ yaklaşık 1495 °C'de erir. Nb₂O₅, kristallğine ve tane morfolojisine bağlı olarak, spektrumun yakın ultraviyole (UV) ve UV bölgelerinde ışığı verimli bir şekilde emebilir veya UV ışığına karşı şeffaf bir malzeme olarak kullanılabilir [16]. Nb₂O₅'in bant boşluğunu ayarlamak mümkündür; ısı etkisi, yabancı iyonlar gibi faktörlerle bant enerjisi ayarlanabilir. Nb₂O₅'in H⁺ ve Li⁺ gibi iyonlar katkılıandığında hızlı renklenme yeteneğine sahip olduğu yani elektrokromik özelliği tanımlanmıştır [19]. Nb₂O₅ yüksek kırılma indisi, yüksek dielektrik, geçirgenlik, termal kararlılık özelliği ve iyi korozyon direncine sahiptir. Çizelge 2.1'de Nb₂O₅ in fiziksel özelliklerini göstermektedir.

Çizelge 2.1. Nb₂O₅'in fiziksel özellikleri [4]

Özellik	Parametre
Kristal yapısı	Birkaç polimorf
Nb un atomik yoğunluğu	2×10 ²²
O in atomik yoğunluğu	5×10 ²²
Entalpi ΔH (25°C) (kJmole ⁻¹)	-1900
Yasak enerji aralığı	3,1-5 eV (direkt bant geçişli n tipi yarıiletken)
Oda sıcaklığında yoğunluğu (gcm ⁻³)	Amorf= 4,36 [24] Kristal= 5,17 [25]
Erime noktası	1465
Gibbs enerji	1772.71
Kırılma indisi	2.2-2.6
Dielektrik sabiti	10 < ε < 100
Elektrik iletkenliği	Dielektrik
Sertlik	4-14
Erime noktası	1380-1975°C

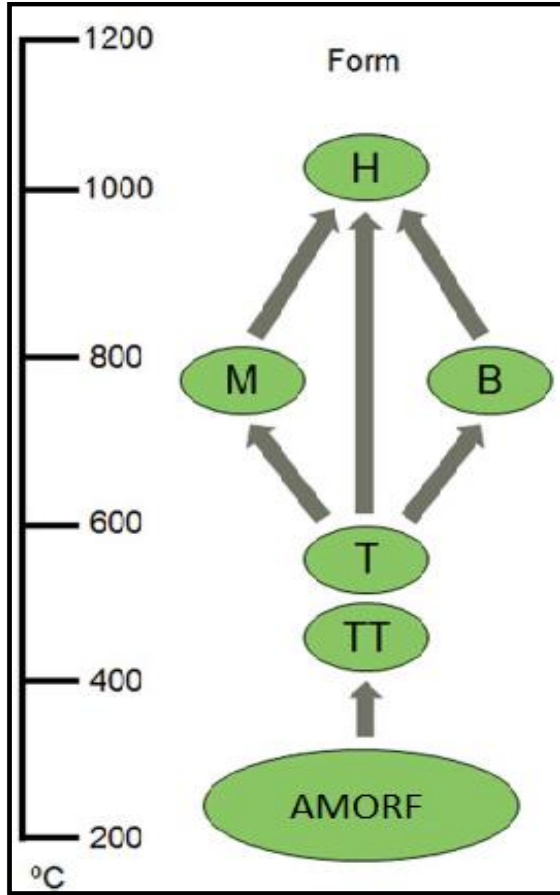
Nb_2O_5 'in yaklaşık 15 farklı yapıya sahip olduğu bilinmektedir, ancak yaygın olarak bilinen 5 tane kristal faz yapısı mevcuttur. $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{-H}_2\text{O}$ (amorf), TT- Nb_2O_5 (yabancı altıgen), T- Nb_2O_5 (ortorombik), L- Nb_2O_5 , P- Nb_2O_5 , M- Nb_2O_5 (tetragonal) ve B- Nb_2O_5 , H- Nb_2O_5 (monoklinik) olmak üzere 5 tane gözlemlenen kristal yapısı mevcuttur [20]. Şekil 2.2 de kristal yapıları gösterilmiştir.



Şekil 2.2. a) Yabancı altıgen (TT- Nb_2O_5) b) Ortorombik (T- Nb_2O_5) c) Monoklinik (H- Nb_2O_5) d) Ortorombik 3D (T- Nb_2O_5) e) Monoklinik 3D (H- Nb_2O_5) [16]

400° C ile 1200° C arasında sıcaklığın değiştirilmesiyle farklı kristal yapıdaki niyobyum oksit oluşumları gözlenmiştir. 400° C altındaki sıcaklıklarda amorf, 500° C ile 1000° C yabancı altıgen ve ortorombik, 1000° C üzerindeki sıcaklıklarda monoklinik kristal yapısını göstermektedir [21]. 500° C deki sıcaklıklarda ise altıgen kristal fazın bozulduğu gözlemlenmiştir [22]. Şekil 2.3 'te faz değişimleri gösterilmiştir. Ayrıca filmin kristallliği, oda sıcaklığından 700 °C'ye tavlandıktan sonra kırılma indisinin 2.30'dan 2.20'ye düştüğü için malzemenin kırılma indisine önemli bir katkı sağlamıştır [23-17]. Nb_2O_5 'in kimyasal kararlılığı ve korozyon direnci nedeniyle, pH ve askorbik asit ölçümleri için de araştırılmıştır. Ayrıca Nb_2O_5 , elektrokimyasal tabanlı DNA biyosensörlerinde çalışma

elektrotu olarak da kullanılmıştır. Lityum iyon pillere (LIB'ler) dayalı enerji depolama cihazlarının geliştirilmesi için Nb_2O_5 kullanılan en uygun malzemelerden biridir [16].



Şekil 2.3. Nb_2O_5 'in kristal fazının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişimi [16].

3. SOL-JEL KAPLAMA YÖNTEMİ

3.1. Sol-jel Tarihçesi

Son yıllarda teknolojinin gelişmesiyle malzemelerden beklenen performans artmıştır. Bu sebeple yeni, maliyeti nispeten diğerlerine göre az yeni üretim metotları geliştirilmiştir. Sol-jel yöntemi bu yöntemlerden biri olup, düşük sıcaklık ve ılımlı reaksiyon koşulları, organik gruplar içeren öncüler kullanıldığında kaplanabilir, esnek malzemeler üretme yeteneği gibi bir dizi önemli avantaj sağladığı için teknolojinin hemen her alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Sol-jel düşük sıcaklıklarda çalışabildiğinden, termal püskürtmeli sistemlere göre bozunma sürecinin önüne geçilmesini sağlar. Sol-jel filmlerinde çatlak sorunun en aza indirgenebilmesi ve seramik malzemelerde kullanılan tozların daha düşük sıcaklıklarda sinterlenmesi, gözenek boyutunun ve dağılımının istenilen değerlerde tutulması sebebiyle sol-jel yöntemi kullanışlı hale gelmiştir [26].

Başlangıç malzemeleri olarak kolloidal çözeltiler (sol) kullanan cam, seramik ve organik-inorganik hibritleri içeren ileri malzemelerin hazırlanmasına esnek bir yaklaşım sunar. 1861'de Graham kolloidal malzeme bilimini bulmasına rağmen, aslında ilk olarak Faraday 1853'te bir laboratuvarında altın kolloidal parçacıklardan en eski solu yapmıştır [26]. Ebelman ve Graham inorganik ve seramik malzemelerin üretiminde tercih etmişlerdir [27]. Ebelman çalışmasında Silisyum Tetraklorür (SiCl_4) ile alkol arasındaki etkileşmenin sonucunda ilk Silisyum alkoksiti elde etmiş ve hava ortamındaki neme uzun süre maruz bırakarak jelleştirmiştir. Ancak bu çalışmalara rağmen sol-jel yöntemi 1930'lu yılların başlarına kadar yeteri kadar ilgi görmemiştir. 1939 yılında Geffken SiO_2 kullanılarak sol jel ile ince film oluşturmuştur. Sol-jel için hazırlanan SiO_2 ve TiO_2 'in optik özelliklerinden oluşan ilk patenti 1939'da yayınlanmıştır.

1950 ve 1960'lı yıllarda Roy ve çalışma arkadaşları kolloidal jellerde çok yüksek düzeyde kimyasal homojenlik elde etme potansiyelini fark ettiler ve Al, Si, Ti, Zr içeren çok sayıda yeni seramik oksit bileşimini sentezlemek için sol-jel yöntemini kullandılar [27]. 1955 yılında, geleneksel seramik işleme teknikleriyle mümkün olmayan yüksek saflıkta camların üretiminde sol-jel potansiyeli fark edildi ve bu da homojen çok bileşenli camların üretilmesiyle sonuçlandı. Ayrıca sol-jel yöntemi, nükleer endüstride yeni sentez yöntemlerine duyulan ihtiyaç nedeniyle 1960'larda geliştirilmiştir. 1989 yılında toz ve

kaplama amaçlı sol-jel teknolojisi ARC, ERDC ve GIRD hibeleri tarafından desteklenen Teknoloji Üniversitesi, Sidney, NSW Üniversitesi, ANSTO, Monash Üniversitesi, DSTO ve Silicon Technologies Pty Ltd (daha sonra Sustainable Technologies Pty Ltd) bilim adamlarının gruplarının ortak çabalarıyla Avustralya'da tanıtıldı. Bu tanıtma titanatlar, seramikler, süperiletkenler, oksitler ve kalsiyum fosfattan çeşitli ürünleri kapsayan çok sayıda yayına yol açmıştır [26].

Diğer sol-jel ile ilgili önemli çalışmalar Mackenzie, Wenzel, Schroedenger vb. aittir. Mackenzie'nin çalışmasında katalizörün değiştirilmesiyle, jelleşme süresi, gözeneklilik, kütle ve görünür yoğunluk ve kurutmada hacim küçülmesi üzerinde çarpıcı etkiler gözlemlenmiştir. Günümüzde ise sol-jel teknolojisi sensörler, termal ve akustik yalıtım malzemeleri, katalizörler, elektrokromik kaplamalar gibi teknolojinin pek çok farklı alanında kullanılmaktadır [28].

3.2. Sol-Jel Yöntemi

3.2.1. Sol-jel yönteminde kullanılan bileşikler

Ön başlatıcılar

Sol-jel yönteminde hem metal tuzları hem de metal alkoksitler kullanılır.

Metal tuzları

M_mX_n şeklinde genel formüle sahiptirler.

M metal, X bir anyonik grup olmak üzere m ve n bileşimi oluşturan ana maddelerin oranını göstermektedir. Çalışmamızda kullanılan metal tuzu $NbCl_2$ ($m=1, n=2$) örnek olarak verilebilir.

Metal alkoksitler

$rM(OR)_n$ genel formüle sahiptirler. Metal alkoksitler ise Niyobyum etoksit $Nb_2(OC_2H_5)_{10}$ örnek verilebilir. Metal alkoksitin hidrolize edilmesi kolaydır, reaksiyon süreci pH değeri

ayarlanarak kontrol edilebilir. Bununla birlikte, pahalı olan alkoksitler, büyük reaktiviteye sahiptir, havada kolayca hidrolize edilir ve büyük ölçekte üretilmesi zordur [29].

Çözücüler

Öncelikle hedeflenen malzemenin türüne göre çözücü seçimi yapılmalıdır. Sol-jel sentez sürecinde reaksiyonların başlayabilmesi için uygun çözücülerin kullanılması gerekir. Çözücü malzemesi olarak metal tuzları için su, metal alkoksitler için CH_3OH (Metanol), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Etanol), $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (Propanol), $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (Bütanol) gibi alkoller kullanılır [30].

Katalizörler

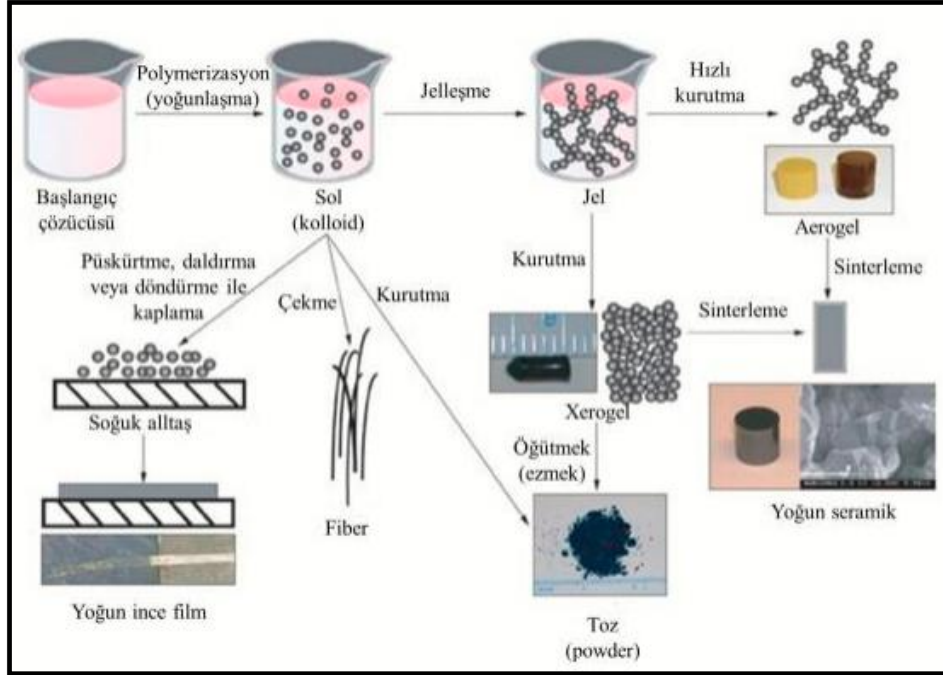
Sol-jel sürecinde katalizörler reaksiyonları hızlandırmak için kullanılırlar. Asit ve baz katalizörleri, yapısal özelliklerinin yanı sıra hidroliz üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Kullanılan asit katalizörleri jelde küçük gözenekleri, bazik katalizörler ise büyük gözeneklerin oluşturur. Asit ve baz katalizörler olarak ikiye ayrılırlar [29].

3.2.2. Sol-jel sentez süreci

Bir sol-jel işlemi birkaç adımda gerçekleşir:

- Moleküllerin hidrolizi ve yoğunlaşması sonucunda sol oluşumu
- Jelleşme (sol-jel dönüşümü)
- Yaşlanma
- Kurutma

Sol-jel süreci her zaman öncü bir başlangıç malzemesi olan metal tuzları, su ve katalizör seçimi ile başlatılır. Başlangıç maddesi, koloidal partiküllerin oluşumuna yol açan kimyasal reaksiyonların oluşumunu sağlar [30]. Sol-jel yöntemi akış şeması Resim 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Sol-jel yönteminin akış şeması [31]

Hidroliz

Sol-jel aşamasında öncelikli olarak, hedef malzemelerin homojen çözeltileri hazırlanır. Sonrasında metal alkoksit veya metal tuza su eklendikten sonra karıştırılmasıyla hidroliz işlemi gerçekleşir. Reaksiyon, asidik ya da bazik koşullar altında ön başlatıcılarının hidrolizi ile başlar. Hidroliz aşamasında öncüler, öncülerin yapısına bağlı olarak su veya alkol ilavesiyle karıştırılarak hidrolize edilirler. Hidroliz aşamasında peptizasyon olayı gerçekleşir. Peptizasyon işlemi, kolloid oluşturmak için çökeltilerin parçalanması demektir.

Öncül madde, R'nin alkil grubu olduğu (örneğin, C_2H_5) ve M-OR: metal M alkoksitinin sulu bir çözeltisidir.



Metal alkoksit, su ile reaksiyona girer ve hidroliz reaksiyonuna göre metal hidroksit M-OH'nin kolloidal süspansiyonunu (sol) oluşturur [32].

Jelleşme

Hidroliz işleminin devamında metal alkoksitler ile metal hidroksitler arasında kondenzasyon reaksiyonları oluşur. Kondenzasyon reaksiyonları sonucunda jelleşme başlar. Şekil 3.2’de sol formundan jel formuna geçiş adımı gösterilmiştir. İlk olarak, jelleşme adımı çözelti içindeki jelden alkol veya su ile hidrolize ve polimerize edilen kondenzasyonlar üretilir [32].

Hidrolize olmayan metal alkoksit M-OR ile reaksiyona girerek alkol oluşumu R-OH ile sonuçlanır. Kondenzasyon basamakları;



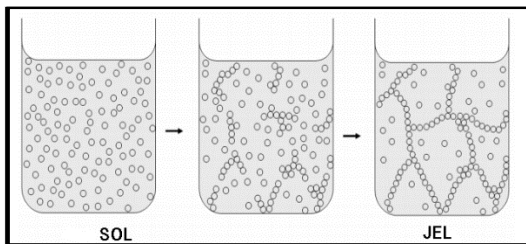
Hidrolize metal alkoksit M-OH ile reaksiyona girerek su oluşur.



Kondenzasyon işlemi dinamiklidir ve uygun parametreler ayarlanarak istenilen yöne yönlendirilebilir. Kondenzasyon işlemini etkileyen parametreler:

- Öncü madde ve su arasındaki oran
- Kullanılan katalizör tipi
- Çözücü türü
- Sıcaklık
- pH
- Öncünün türü

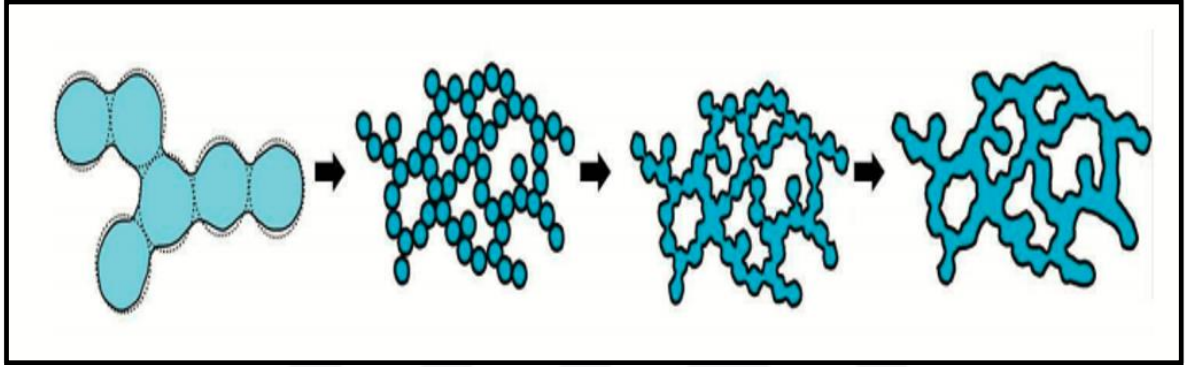
Örneğin; Reaksiyon hızının pH ile etkileşimi, asit ve baz katalizli sistemler için farklıdır.



Şekil 3.2. Sol formundan jel formuna geçiş [33]

Yaşlanma

Jel oluştuğunda, birçok sol partikülü hala reaksiyona girmemiş olacaktır. Jelin yaşlanması bu nedenle süreçte çok önemli bir aşamadır. Yaşlanma aşamasında, polikondenzasyon reaksiyonları ile jel oluşumu tamamlamaya devam eder. Jel yapısı, jel matrisinin büzülmesine ve çözeltinin küçülen gözeneklerden dışarı atılmasına neden olarak yapıdaki bağları güçlendirir [33]. Şekil 3.3'te yaşlanma süreci gösterilmiştir.

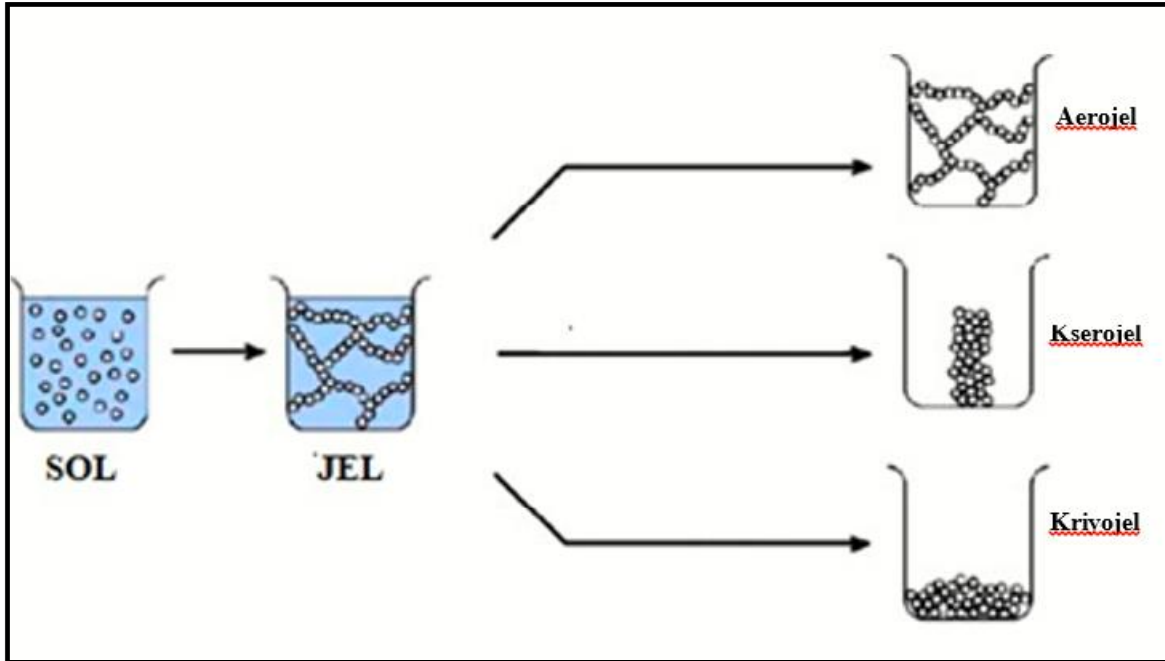


Şekil 3.3. Sol-jelin yaşlanma süreci [26]

Kurutma

Jellerin kurutulması işlemi, jeldeki su, alkol ve diğer uçucu bileşenlerin uzaklaştırılması bir işlemidir. Jeldeki sıvının yerini hava aldığı anda ağ yapısında büyük değişiklikler meydana gelebilir.

Bu sebeple, Sol-jel sürecinin gerçekleştirilme yöntemine bağlı olarak jel; aerogel, kserojel ve kriyojel şeklinde 3 farklı ürün olarak ortaya çıkar. Aerogeller yoğunluğu düşük olan ve monolitik yapıdaki malzemelerdir. Kserojel oda sıcaklığında ve yüksek basınçlı kurutma ile edilen yapıdır. Kriyojel ise malzemenin dondurucu etkisiyle kurutulmasıyla elde edilen yapıdır [34]. Tüm bu yapılar Resim 3.4'te gösterilmiştir.



Resim 3.4. (a) Aerojel, (b) Kserojel ve (c) Kriyojel [28]

3.2.3. Sol jel kaplama yöntemleri

Çeşitli sol-jel kaplama yöntemleri kullanılmaktadır;

Daldırarak kaplama yöntemi

Hazırlanan sol-jel çözeltisine numunenin belirli bir hızla daldırılması ve aynı hızla çıkarılmasıdır. Daldırma sırasında numunenin sarsıntısız, oldukça hızlı ve düzgün olarak hareketi sağlanmalıdır.

Püskürterek kaplama yöntemi

Sol-jel çözeltisinin basınçlı bir şekilde nozülünden püskürtülmesiyle damlacıkların alttaş yüzeyine kaplama yöntemidir.

Baskı kaplama yöntemi

Belli bir dokuya sahip ipekten yapılmış maske tabakasına sol-jel çözeltisi uygulandıktan sonra numunenin yüzeyine baskı kalıbı olarak uygulanması yöntemidir.

Döndürerek kaplama yöntemi

Sol-jel çözeltisinin damlalık yardımıyla numunenin merkezine damlatılması ve sonra numunenin yüksek hızlarda döndürülmesi yöntemidir.

Bu yöntemlerden içinden döndürerek kaplama yönteminin tercih edilmesinin nedeni; ince filmin kalınlığının istenen şekilde ayarlanabilmesi, merkezkaç kuvvetinin etkisiyle daha homojen filmler elde edilebilmesidir.

Döndürerek kaplama yöntemi

Döndürerek kaplama yöntemi, düz yüzeylerde birkaç nanometreden birkaç mikrometre kalınlığa kadar oldukça homojen ve düzgün ince filmler elde etmek kullanılan yaygın bir uygulamadır. Döndürerek kaplama işlemi, ince film kaplamanın gerekli olduğu mikro elektronik endüstrisinde ince bir film oluşturmak için kullanılan önemli bir yöntemdir. Kaplanacak olan alttaş bir dönebilir fikstür tarafından tutulur (genellikle alt tabakayı yerine sabitlemek için vakum kullanılır) ve kaplama çözeltisi yüzeye dağıtılır. Döndürme işlemi, çözeltinin yayılmasına ve alttaşın yüzeyinde seçilen malzemenin çok düzgün kaplamasına neden olur. Alttaş dönerken çözeltinin merkezkaç kuvveti yardımıyla yüzeye eşit olarak yayıldığı bir işlemdir. Döndürerek kaplama, tek ve çok katmanlı ince filmlerin hızlı, kolay ve tekrarlanabilir üretimini sağlar; bu nedenle teknolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [36]. Şekil 3.5'te döndürerek kaplama işlemi gösterildi.

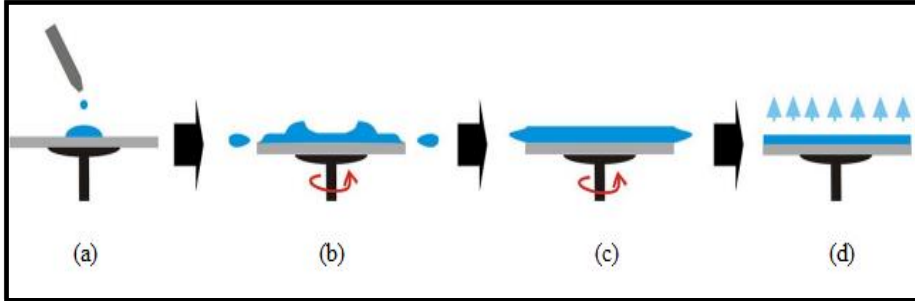
Döndürerek kaplama yöntemi dört aşamadan oluşur [35]:

Biriktirme

Merkezkaç Kuvveti Baskın Döndürme

Viskozite Baskın Döndürme

Buharlaştırma



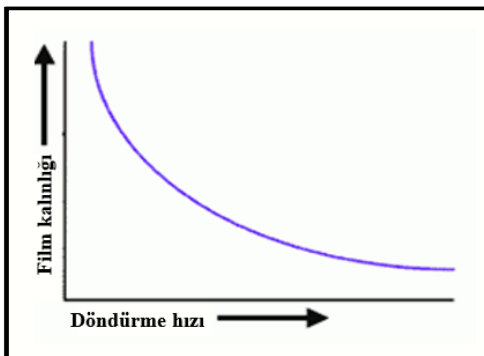
Şekil 3.5. Döndürerek kaplama işleminin şematik gösterimi [12]

Biriktirme

Döndürerek kaplamanın ilk aşamasında, alttaş üzerine kaplama sıvısı biriktirmek için kaplama sıvısı şırıngalardan dönen alttaşlar üzerine damlatılır. Bu adım sırasında yaygın olarak 500 ile 6000 rpm'lik bir hız kullanılır. Merkezkaç kuvvetinin etkisiyle kaplama sıvısı alttaş üzerine biriktirilir. [36,37].

Merkezkaç Kuvveti Baskın Döndürme

Merkezkaç Kuvveti Baskın Döndürme, alttaşın, belirlenen kaplama kalınlığının elde edilebilmesi için belirli bir açısal hız ile kademeli olarak hızlandırıldığı aşamadır. Bu aşamadaki dönüş hızları, sıvının ve alttaşın özelliklerine bağlı olarak 1500-6000 rpm arasında değişir. Bu adım 10 saniyeden birkaç dakikaya kadar sürebilir. Bu aşama için belirlenen döndürme hızı ve süre kombinasyonu genellikle film kalınlığını belirler [36-37]. Ayrıca, daha yüksek döndürme hızları ve uzun döndürme süreleri daha ince filmlerin oluşmasını sağlar [38]. Şekil 3.6'daki grafikte döndürme hızı ile filmin kalınlığı arasındaki ilişki verilmiştir.



Şekil 3.6. Döndürme hızının film kalınlığına etkisi [38]

Viskozite Baskın Döndürme

Üçüncü aşama ise, kademeli olarak sıvının incilmesi ile karakterize edilir. Alttaş düzgün bir hızla döner ve sıvının viskoz etkileri sıvının homojenliğini yönetir. Sıvı tüm yüzeye homojen bir şekilde kaplanır. Bu aşamada sıvı Newton viskozitesi davranışı (doğrusal) sergiler [37].

Buharlaştırma

Bu aşamada, kaplamanın yüzeyde incelme mekanizması hâkimdir ve hemen hemen çözücünün tümü, işlemin bu adımında aynı anda buharlaşır, çünkü sol bileşiminde kullanılan çözücüler yani alkoller tipik olarak uçucu malzemelerdir. Aslında, bu noktada kaplama etkili bir şekilde "jelleşir" çünkü çözücüler çıkarıldığında kalan çözeltinin viskozitesi, kaplamayı dondurarak etkili bir şekilde artacaktır [37].

3.3. Sol-jel Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları

Sol-jel yöntemi, diğer kaplama yöntemlerine göre birçok avantajının olması nedeniyle teknolojinin neredeyse her alanında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Sol-jel tekniğinin avantajlarını ve dezavantajlarını şu şekilde sıralayabiliriz [30-38].

Çizelge 3.1. Sol-jel yönteminin avantajları ve dezavantajları

Avantajları	Dezavantajları
Düşük sıcaklıklarda homojen yapıların elde edilebilmesi	Hammaddelerin (kimyasalların) maliyeti yüksek olabilir.
Büyük alt tabakalarda biriktirmek mümkündür.	Başlangıç malzemeleri neme duyarlı olabilir.
Yaşlandırma ve kurutma kontrol edilerek, yapının gözenekleri istenilen boyuta getirilebilir. .	Kurutma sırasında genellikle büyük hacimli numunelerde bir büzülme ve çatlama olabilir.
Özel veya pahalı ekipmana gerek duyulmaz.	Kullanılan kimyasallar sağlığa zararlı olabilir.

4. GAZ SENSÖRLERİ

4.1. Gaz Sensörü Tarihçesi

İnsan hayatı teknoloji sayesinde daha kolay hale geldikçe, çevresel tehditlere daha fazla maruz kalıyoruz. Bu yüzden gaz sensörleri yaşamımızın vazgeçilmez bir parçası haline geldi. Sanayi Devrimi'nin başlamasıyla birlikte kömür ve maden ocaklarının hızlanması, toksik kaynaklı ölümlerde önemli bir artışa neden oldu. Tarihte geliştirilen ilk gaz sensör sistemi, kömür madenlerinde erken uyarı mekanizması olarak kanarya kuşlarının kullanılmasıydı. İlk yapay gaz dedektörlerinden biri olan Davy'nin lambası 1815 yılında kömür madenlerinde O_2 eksikliğini veya Metan (CH_4) varlığını tespit etmek için tasarlanmıştır. İlk ticari gaz sensörünü Johnson 1926 yılında üretti ve 1929 yılında Williams ile kurdukları şirket elektronik alanında ilk şirket oldu [39]. Günümüzde ise piyasada birçok farklı tipte gaz sensörü mevcuttur.

4.2. Gaz Sensörü Tanımı

Gaz sensörü, ortamdaki belirli bir gazın kimyasal bilgisini bir elektrik sinyaline dönüştürmek için tasarlanmış bir aygıttır. Gaz sensörünün ana bileşenleri reseptör ve dönüştürücüdür. Gaz molekülleri ile reseptör görevi yapan bir malzeme arasında absorpsiyon, elektrokimyasal reaksiyonlar vb. gibi bazı etkileşimler meydana gelir ve bu etkileşimler reseptörler üzerinde bazı fiziksel veya kimyasal etkiler yaratır. Reseptörün ana işlevi, elde edilen kimyasal bilgiyi dönüştürücü tarafından analiz edilebilecek bir enerji formuna dönüştürmektir. Dönüştürücü, bu kimyasal enerjiyi, bir alet tarafından okunabilen elektrik sinyaline dönüştürür. Gazın tanımlanması kimyasal bir süreç iken, gazın kimyasal bilgisinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi fiziksel süreçtir [40].

Dönüştürücünün çalışma mekanizmasına bağlı olarak gaz sensörleri birkaç farklı sınıfa ayrılabilir [41]:

4.2.1. Elektrokimyasal gaz sensörleri

Elektrottaki hedef gazı oksitleyerek veya azaltarak, ortaya çıkan akımı ölçerek gaz konsantrasyonunu belirler. Elektrokimyasal gaz sensörleri, çalışmak için çok az güç gerektirir ve kapalı alanlarda yaygın olarak kullanılır. Bu sensörlerin başlıca dezavantajları

arasında kısa çalışma ömrü (1-3 yıl) ve elektrokimyasal olarak aktif olmayan gazları algılamada nispeten yetersiz hassasiyet gösterirler.

4.2.2. Kimyasal dirençli gaz sensörleri

İndirgeyici veya oksitleyici gaz moleküllerine maruz kaldıktan sonra algılama malzemelerinin direncindeki değişiklikleri ölçer. Düşük maliyeti, kolay üretimi, hızlı tepkisi ve/veya geri kazanımı nedeniyle bu sensörler tipik olarak yarı iletken metal oksitler algılama malzemeleri olarak kullanılır. Nb_2O_5 [42], SnO_2 [43], TiO_2 [44], ZnO [45], WO_3 [46], ve In_2O_3 [47] gibi yarıiletken metal oksit malzemeleri örnek verebiliriz. Kimyasal dirençli sensörlerin elektrik direnci, analit gaz moleküllerine bağlı olarak azaltılabilir veya artırılabilir. Dirençteki artış veya azalma, sensör malzemesinin (n veya p tipi yarı iletken) ve analit gazının (indirgeyici veya oksitleyici) türüne bağlıdır [40].

4.2.3. Optik gaz sensörleri

Algılama malzemesi ve analit gaz arasındaki etkileşimin bir sonucu olarak optik özelliklerdeki değişiklikleri ölçerek hedef gazın konsantrasyonunu tespit eder. Örneğin, bir tür optik gaz sensörü, sensör yüzeyine yakın kırılma indisi ile ilgili yüzey plazmon rezonans (SPR) sinyallerindeki değişimi ölçerek bağlı gaz moleküllerinin ölçülmesine izin verir. Ancak, lazer kaynağı ve IR dedektörü yüksek maliyeti nedeniyle oldukça pahalıdır ve taşınabilir bir şekilde paketlenmeleri de zordur.

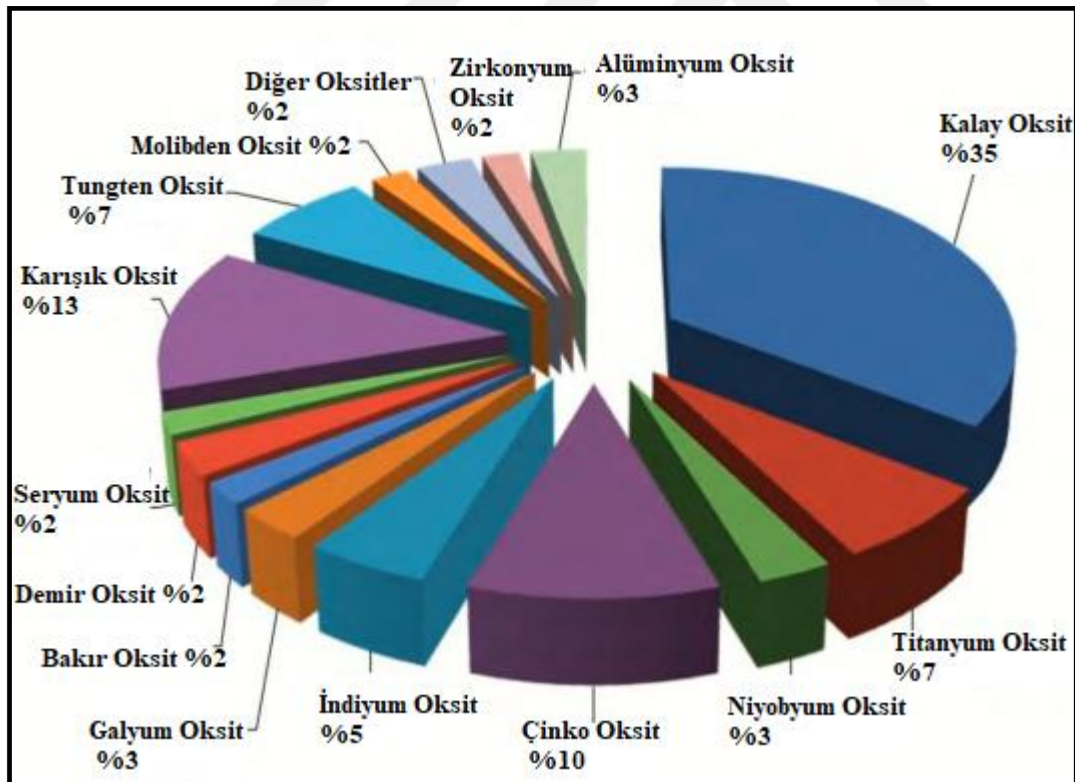
4.2.4. Kalorimetrik gaz sensörleri

Yanıcı bir gaz karışımının, havaya maruz bırakıldıktan sonra, bir ısıtılmış katalitik olarak aktif elemanın sıcaklık değişikliğini ölçerek yanıcı gaz konsantrasyonunu tespit eder.

4.2.5. Yarıiletken metal oksit gaz sensörleri

Günümüzde yarıiletken metal oksitler, benzersiz yapıları ve düşük maliyet, kısa tepki süresi ve uzun ömür gibi avantajları nedeniyle teknolojinin birçok alanında önemli bir role sahiptir. Kimyasal dirençli gaz sensörleri olarak da bilinen yarı iletken gaz sensörleri, tipik olarak metal oksitlere dayanır. Atomlar ve moleküller, yarı iletken metal oksit yüzeyleri ile etkileşir; bunun sonucunda iletkenlik ve yüzey özelliklerini etkiler. İlk yarıiletken gaz

sensörü denemeleri 1953 yılında Cu_2O metal oksit yarı iletkenin yüzeyinde meydana gelen gaz absorpsiyonunun, yarı iletkenin elektrik direncinde meydana getirdiği değişim olarak kaydedilmiştir [48]. Daha sonra 1962'de Seiyama ve arkadaşları, 3000°C 'ye ısıtılan ZnO filmlerin iletkenliği ilk kez havada bulunan reaktif gaz izlerinin varlığına duyarlı olduğu bulmuşlardır. 1970 yılında Taguchi, SnO_2 için benzer özellikler bildirmiş ve daha fazla stabilite sağlandığı kaydedilmiştir [49]. 1953'ten bu yana, metal oksitlerde bulunan oksijenin reaksiyona eklenmesi, bu nedenle reaksiyonların artması ve yüzeydeki kimyasal reaksiyonları geri dönüşümlü olarak dönüştürebilen kararlı kimyasal transdüksiyon özellikleri, yarı metal oksitleri çeşitli zararlı, toksik ve patlayıcı gazları algılamak için çekici hale getirir. O zamandan beri, yarıiletken metal oksit gaz sensörleri, gaz algılama araştırmalarında sayısız araştırmanın konusu olmuştur [39]. İlk araştırmaların çoğu öncelikle SnO_2 üzerine odaklanmıştır; ancak son yirmi yılda gelecek vaat eden diğer metal oksitlerle ilgili çalışma yapılmaya başlanılmıştır. Gaz algılama uygulaması için kullanılan farklı metal oksit türlerinin karşılaştırması Şekil 4.1'de gösterilmiştir. [41].



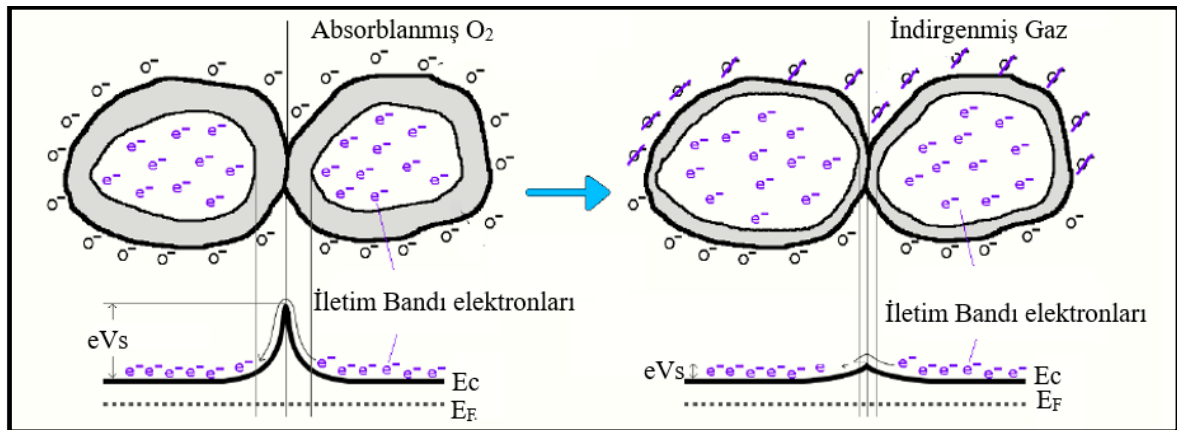
Şekil 4.1. Gaz sensörü araştırmalarında kullanılan metal oksit türleri ve dağılımları [41]

Yarı iletken gaz sensörleri, gaz kaçağı alarmı, süreç kontrolü, kirlilik kontrolü vb. evsel ve endüstriyel gaz dedektörleri olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Örnek olarak; SnO_2 ,

TiO_2 , Ta_2O_5 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , WO_3 , Ga_2O_3 , V_2O_5 , CuO , Cr_2O_3 , ITO ve Nb_2O_5 gibi metal oksit yarıiletkenler, Karbon Monoksit (CO), Karbon Dioksit (CO_2), Hidrojen (H_2), Hidrojen Sülfür (H_2S), Amonyak (NH_3), Oksijen (O_2), Ozon (O_3), Azot Oksit (NO_x) ve Metan (CH_4) gibi farklı gazların tespiti için algılama malzemeleri olarak günümüzde başarıyla kullanılmaktadır [50]. Gaz sensörü malzemeleri olarak yarı metal oksitleri kullanmanın avantajları arasında cihaz yapısında basitlik, düşük üretim maliyeti, pratik uygulamalarda sağlamlık ve çok çeşitli indirgeyici ve oksitleyici gazlara hassasiyet sayılabilir [41].

Yarıiletken metal oksit sensörlerin çalışma prensibi

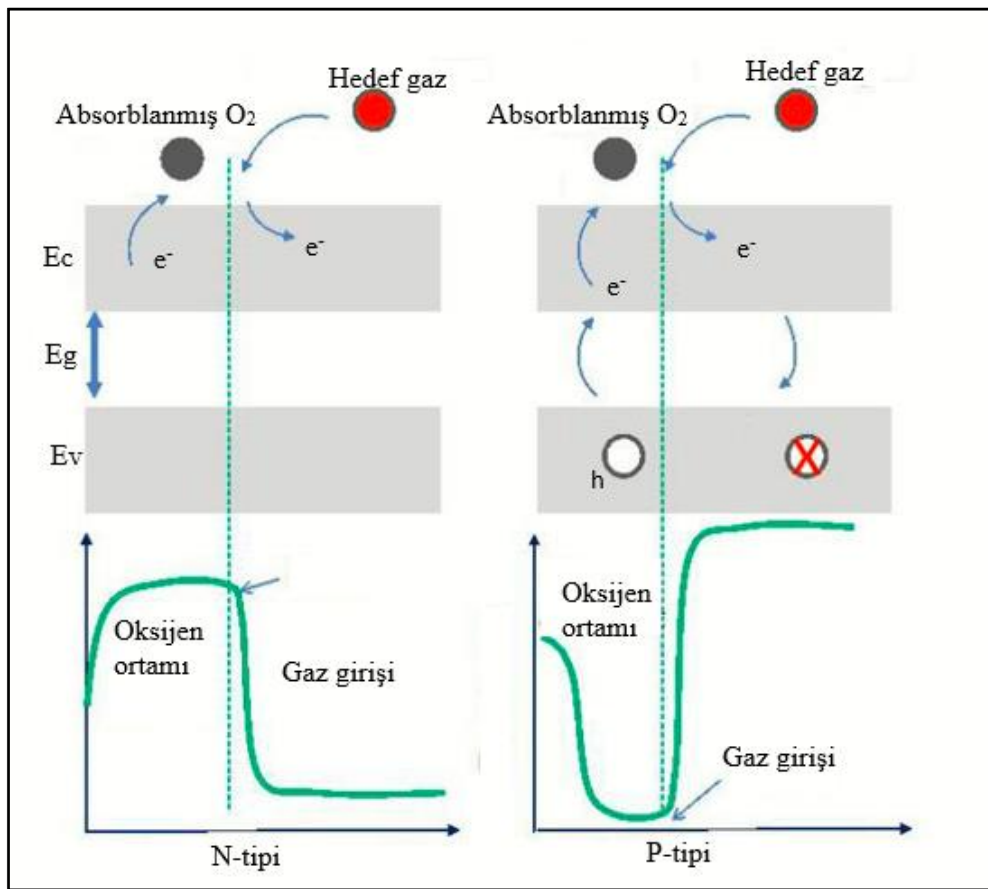
Çoğu yarı iletken gaz sensörünün tepkisi, katı gaz etkileşiminden sonra iletim bandındaki elektron sayısının değişmesine ve bunun yarı iletkenin direnci üzerindeki ölçülebilir etkisine dayanır. O_2 molekülleri, elektronları (E_c) iletim bandından çıkarır ve daha sonra metal oksit taneciklerinin yüzeyinde absorbe edilmiş O_2 anyonları haline gelir. Bu, bant bükülmesine yol açar ve uzay yükü alanı olarak adlandırılır. Hedef gaz molekülleri metal oksit tanelerinin yüzeyine yani sınırına ulaştığında, O_2 anyonları ile reaksiyona girecek ve metal oksit malzemelerindeki elektron konsantrasyonunu değiştirecektir. Bu durum, iletkenlik değişikliğine yol açacak ve gözlenebilen elektronik sinyal haline gelecektir [51]. Hava ve indirgeyici gaza maruz kaldığındaki bant modeli Şekil 4.2’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Hava ve İndirgeyici gaza maruz kaldığındaki bant modeli [52]

Ayrıca metal oksit gaz sensörleri olarak iki tip metal oksit malzeme kullanılmaktadır; TiO_2 , ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5 ve WO_3 tabanlı sensörler n-tipi olarak bilinmektedir. N-tipi bir yarı iletkende yük taşıyıcıları elektronlardır. Bu nedenle, O_2 molekülleri havaya maruz

kaldığında, n-tipi oksit algılama malzemesinin iletim bandından elektronları yakalayıp bir tüklenme tabakası oluşturur. Daha sonra, indirgeyici gaz gibi bir analit gazına maruz kaldığında (örneğin CO, H₂, H₂S gibi) indirgeyici gaz molekülleri, absorbe edilen oksijen ile etkileşime girerek, yakalanan elektronları n-tipi oksit algılama malzemesinin iletim bandına geri bırakır. Bu, yük taşıyıcıların yoğunluğunu artırarak sensörün direncinde bir azalmaya neden olur. Tam tersi olarak, n-tipi bir yarıiletken için oksitleyici bir analit gazına maruz kaldığında ise direnç artar [41]. Şekil 4.3'te indirgeyici ve oksitleyici gaz varlığında yarıiletkenlerin davranışı gösterildi.



Şekil 4.3. İndirgeyici gaza maruz kaldığında n-tipi ve p-tipi metal oksit sensörlerdeki direnç değişimi [51]

P tipi bir malzeme için (örneğin CuO, Cu₂O, Mn₃O₄, Cr₂O₃ NiO), yük taşıyıcılar deliklerdir. Böylece, O₂ molekülleri metal oksidin yüzeyinde absorbe edildiğinde, malzemenin iletkenlik bandından elektronları yakalarlar; yük taşıyıcıların yani deliklerin yoğunluğunu artırır ve havadaki direncini azaltır. Sonrasında, indirgeyici bir gaza maruz kaldığında

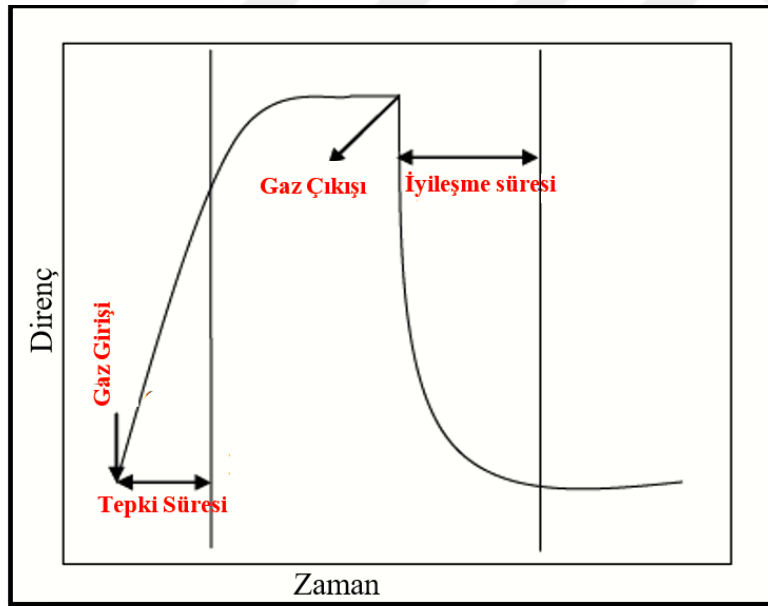
malzemenin direnci artar. Tam tersi olarak, oksitleyici bir gaza maruz kaldığında ise malzemenin direnci azalacaktır. Çizelge 4.1’ de gösterilmiştir [41,53].

Çizelge 4.1. Gaz varlığında yarıiletkenlerin davranışı

Materyal	Oksitleyici gazlar	İndirgeyici Gazlar
n tipi	Direnç artar	Direnç azalır
p tipi	Direnç azalır	Direnç artar

4.3. Gaz Algılamadaki Temel Parametreler

Bir metal oksit gaz sensörünün elektrik direnci, analiz edilen gaz moleküllerine maruz kaldığında büyük ölçüde değişir (artar veya azalır). Dirençteki artış veya azalma, sensör malzemesinin (n tipi veya p tipi) ve gazın (indirgeyici veya oksitleyici) yapısına bağlıdır. Gaz sensörünün yanıt verme modeli Şekil 4.4’te gösterilmektedir.



Şekil 4.4. Gaz sensörü yanıt verme modeli [55]

Bir gaz sensörün yanıt verme eğrisinde göz önünde bulunması gereken 4 parametre sıralanmıştır [54]:

4.3.1. Duyarlılık (S)

Bir metal oksit gaz sensörünün hassasiyeti (S), analit gazı ile metal oksit yüzeyi arasındaki etkileşimin bir sonucu olarak sensörün elektrik direncindeki değışikliğin ölçülmesiyle ölçülür. Havadaki öz direncin analit gazdaki öz direnç oranına oranıdır. Duyarlılık, büyük ölçüde film gözenekliliğine, film kalınlığına, çalışma sıcaklığına, katkı maddelerinin varlığına ve tanecik boyutuna, nem ve sıcaklık gibi faktörlere bağıdır. Duyarlılık iki formülle tanımlanabilir [55-41].

$$S = \frac{R_{hava}}{R_{gaz}} \quad (4.7)$$

Yüksek S değeri, malzemenin sensör üretimi için iyi özelliklere sahip olduğunu gösterir. N tipi yarıiletken malzemeler için bu formül kullanılır.

$$S = \frac{R_{gaz}}{R_{hava}} \quad (4.8)$$

P tipi yarıiletken malzemeler için bu formül kullanılır.

$$S (\%) = 100 \times \left(\frac{R_{hava}}{R_{gaz}} \right) / R_{hava} \quad (4.9)$$

S değerinin pozitif olması, analit gaza maruz kalan gaz sensörünün direncinin azaldığını gösterir.

4.3.2. Seçicilik

Sensörün tek bir analit gazını veya bir grup analit gazını seçici olarak algılama yeteneği olarak tanımlanır [40].

4.3.3. Tepki ve iyileşme süreleri

Bir gaz sensörünün tepki süresi (τ_{res}) genellikle, bir hedef gaza maruz kaldıktan sonra sensörün doyma direncinin %90'ına ulaşmak için gereken süre olarak tanımlanır. Küçük bir tepki süresi değeri, iyi bir sensörün göstergesidir. İyileşme süreci (τ_{rec}), sensörün havaya maruz kaldıktan sonraki ilk direncinin %10'una dönmesi için ihtiyaç duyduğu süreyi ifade

eder. Kısa bir iyileşme süresi sensörün iyi olduğunun bir kanıtıdır. Tepki ve iyileşme süreleri malzemenin kristal boyutu, katkı maddeleri, elektrot geometrisi, elektrot konumu, difüzyon oranları vb. gibi sensör özelliklerine bağlıdır. [49].

4.3.4. Kararlılık

Sensörün uzun süre sürekli çalıştırıldığında özelliklerini sabit tutma yeteneğidir. Seçicilik, tepki ve iyileşme sürelerinin kararlı bir şekilde sürdürülmesini içerir. Duyarlılık, seçicilik, tepki ve geri dönüş süresi gibi parametreler açısından yüksek kararlılık sensörün uzun süreli çalışması için son derece önemlidir [41].



5. DENEYSEL ÇALIŞMADA KULLANILAN SİSTEMLER

Tez kapsamında geliştirilen çok katmanlı Nb₂O₅ ince filmlerin üretimleri için spin kaplama sistemi, üretilen filmlerin karakterizasyonları için X-ışınları kırınımı (XRD), İkincil İyon Kütle Spektrometresi (SIMS), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopi (UV-Vis) kullanıldı. İnce filmlerin dairesel inter dijital elektrotlarının fabrikasyonu Aerosol Jet 5x Baskı Sistemi ile yapıldı. Üretilen Gaz Sensörlerinin testi ise Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi (Gazi FOTONİK) personelleri tarafından geliştirilen gaz sensör test sistemi ile yapıldı. Bu sistemlerin genel özellikleri aşağıda verildi.

5.1. Dönel Kaplama Cihazı

Dönel kaplama, ince film kaplamanın ihtiyaç duyulduğu mikroelektronik endüstrisinde ince bir film oluşturmak için kullanılan önemli bir yöntemlerden biridir. Malzemeyi yüksek açısal hızlarda döndürerek katı bir yüzeyde homojen film tabakası elde etmek için merkezkaç kuvvetinin kullanıldığı bir kaplama yöntemidir. Dönme hızının 200-5000 rpm arasında kademeli olarak istenilen değerde artırılması malzemenin homojenliğini önemli ölçüde etkilemektedir [36]. Sistem, 200 mm çapa kadar yuvarlak yüzeyler ve 150x150 mm'ye kadar kare yüzeyler için uygundur. Spin kaplama sistemi, kaplama sırasında numunenin hareketsiz durması için mekanik pompaya bağlı vakum tutucu başlık ve açısal hızın, sürenin ayarlanması için denetleyici ekranından oluşmaktadır. Tez kapsamında Nb₂O₅ ince filmlerin üretilmesinde Resim 5.1'de Gazi FOTONİK'te bulunan Süss MicroTec Delta GRC sistemi kullanıldı.

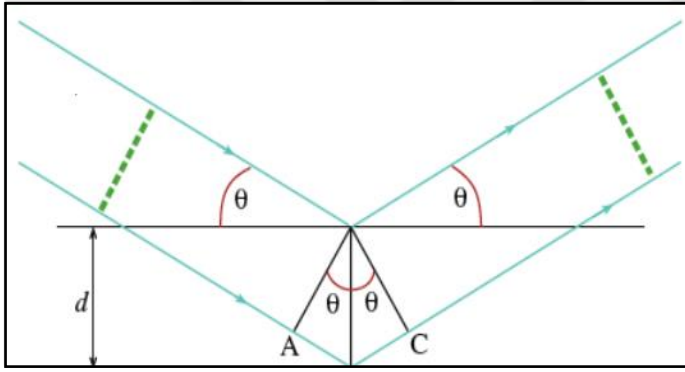


Resim 5.1. Dönel Kaplama Cihazı (Gazi Fotonik)

5.2. X-Işını Kırınımı (XRD)

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), bir malzemenin kristal yapısını tanımlamak için kullanılan birim hücre boyutları hakkında bilgi sağlayabilen ve numuneyi tahrip etmeyen, çok az miktardaki numunelerin bile analizlerinin yapılmasını sağlayan yöntemdir.

Bir malzemedeki kristaller, aralarında d mesafesi bulunan atom düzlemlerinden oluşur. Birbirine paralel düzlemler arası mesafenin d olduğu bir kristal üzerine, monokromatik λ dalga boyuna sahip paralel bir X-ışını demeti θ açısıyla gönderildiğinde kristal üzerine gönderilen X-ışınları, kristal içinde kırınımına uğrayarak her doğrultuda saçılırlar. Belirli doğrultuda saçılan X-ışınları aynı fazda olup birbirlerini kuvvetlendirirse yapıcı girişim meydana gelir [56].



Şekil 5.1. Bir kristalden X ışını kırınımı [56]

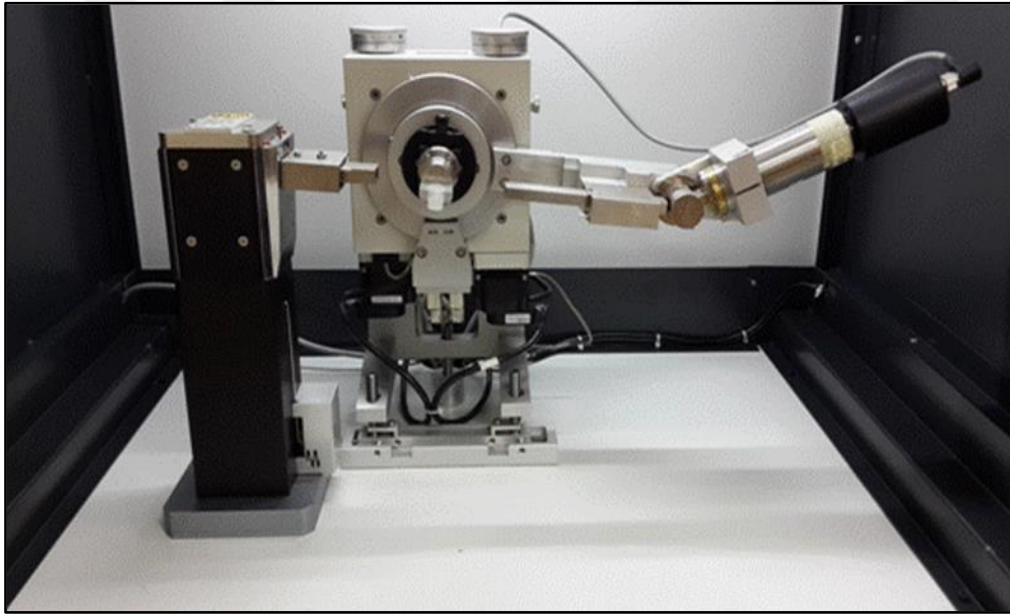
Kristal belirli dalga boyu ve geliş açılarında X-ışınlarına maruz bırakıldığında, kristalden saçılan X-ışınlarının dalga boyları yapıcı girişim meydana getirir ve bunun sonucunda X-ışınları üretilir. Kısacası, gelen X-ışınlarının dalga boyu, geliş açısı ve atomların kristal kafes düzlemleri arasındaki boşluk arasındaki bağıntı Bragg Yasası olarak ifade edilmektedir. Dalgaların yapıcı girişim yapabilmesi için, iki X ışını arasındaki yol boyunca farkı, dalga boyunun tam sayı katlarına eşit olmalıdır [57].

Bragg yasası:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (5.1)$$

şeklinde ifade edilir. Eşitlikte; d düzlemler arası mesafeyi, θ gelen X-ışını ile kristal düzlemi arasındaki açıyı, n : dalgaboyu sayısını ($n=1, 2, 3, \dots$) ve λ ise gelen ışığın dalgaboyunu ifade etmektedir.

X-Işını Kırınım cihazıyla tek kristal, polikristal ve ince filmlerin ayrıntılı kristal incelemeleri yapılabilir. Hem inorganik hem de organik numunelerin katı veya toz formlarının fazları, tane boyutları, latis parametreleri gibi analizleri XRD cihazıyla yapılır. Tez kapsamındaki kalınlıkları değişen Nb₂O₅ ince filmlerin ölçümleri Resim 5.2’te Gazi FOTONİK’te bulunan CuK α 1 (1.540 Å) kaynaklı APD 2000 PRO XRD kaynaklı XRD cihazı ile yapıldı.

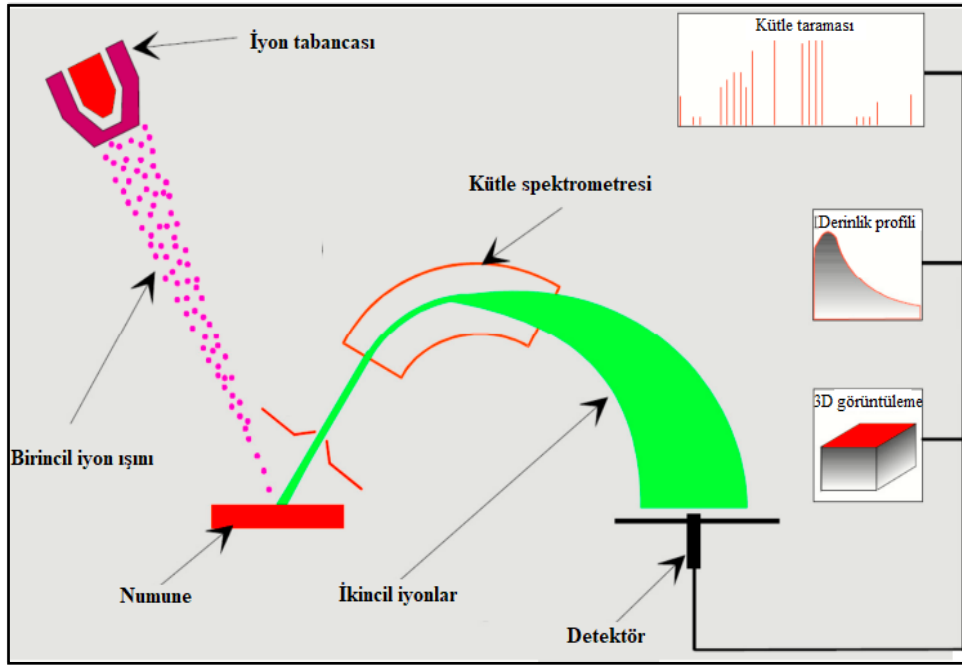


Resim 5.2. APD 2000 PRO XRD cihazı (Gazi FOTONİK)

5.3. İkincil İyon Kütle Spektrometresi (SIMS)

İkincil iyon kütle spektrometrisi, bir malzemenin en üst yüzey katmanlarını birkaç yüz nanometre (nm) derinlikten tek bir atomik katmana ppm veya ppb mertebesinde sorgulamak için şimdiye kadar geliştirilmiş en hassas tekniklerden biridir. Numuneler, ultra yüksek vakum koşulları altında (10^{-9} - 10^{-10} mbar) bir iyon ışını ile (1-30 keV kinetik enerjiye sahip bir birincil iyon ışını) ile bombardıman edilir ve yüzeyden püskürtülen malzemenin özelliği kütle spektrometrisi ile tespit edilir. Ultra yüksek vakumda çalışılmasının iki önemli sebebi vardır: birincil ve ikincil türlerin saçılmasını ve ayrıca gazların çalışılan yüzeylere

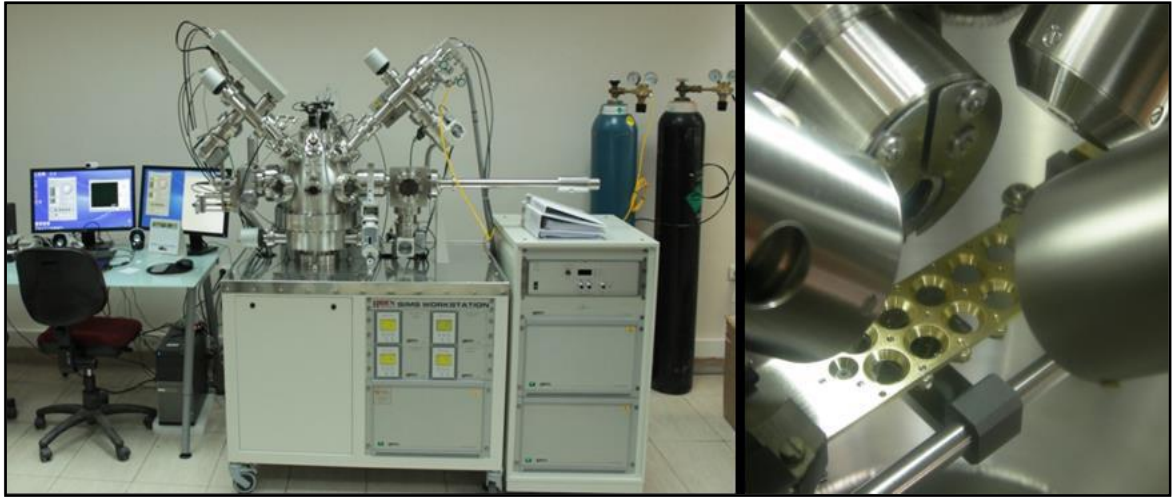
adsorpsiyonunu önlemektir. Yüzeyden püskürtülen ikincil iyonlar, bir malzemenin yüzeyinin elementel, moleküler ve izotopik bileşimi hakkında bilgi sağlar [58]. Sims periyodik tablodaki tüm elementleri ve izotoplarını detekte edebilir. Sims'in iki çalışma modu vardır: Dinamik mod ve statik mod. Dinamik mod; numuneyi katman katman aşındırmak için sürekli ve yüksek dozda birincil iyon bombardımanı yaparak derinlik profili oluşturur. Statik mod ise çoğunlukla moleküler karakterizasyon için düşük iyon dozlarında (1×10^{12} iyon/cm²) yalnızca üst tek katmana odaklanır. Bu mod, mono-tabaka kaplama, oksidasyon ve kontaminasyon araştırmaları için uygundur. SIMS cihazları, duplasmatron veya yüzey iyonizasyonu olmak üzere farklı birincil iyon kaynakları kullanır. SIMS'in çalışma prensibi Şekil 5.2'de gösterilmiştir.



Şekil 5.2. SIMS'in şematik gösterimi [58]

Duplasmatron kaynağı hemen hemen her gazla çalışabilir, ancak oksijen en yaygın olanıdır çünkü numune yüzeyine O₂ gibi elektropozitif (Li, B, metaller) elementler için iyonizasyon verimini artırır. Çalışma prensibinde ise, katot filamanı, elektronları bir vakum odasına yayar. O₂ gibi bir gaz odaya çok küçük miktarlarda verilir, burada katottan serbest bırakılan elektronlarla etkileşimler yoluyla iyonize olurlar ve plazma oluşturur. Plazma daha sonra en az iki yüksek yüklü ızgaradan oluşan bir dizi aracılığıyla hızlandırılır. Cihazın açıklığından oldukça yüksek hızda hareket eden bir iyon ışını haline gelir. İyonizasyon kaynağı olarak ise yaygın olarak sezyum kullanılır çünkü elektronegatif elementlerin (H, C, N, O, F, P, S)

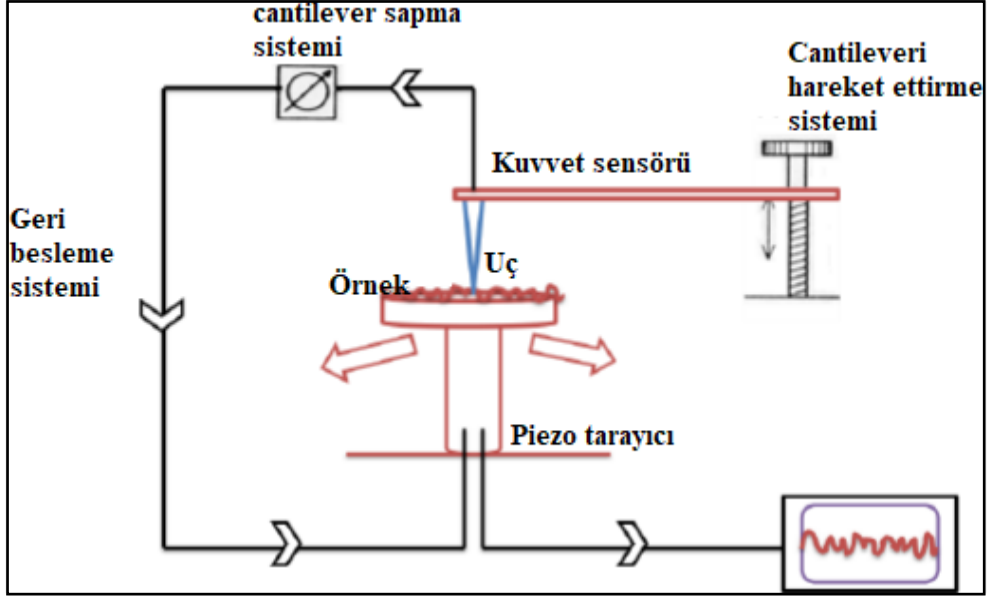
verimini artırır. İyonizasyon kaynağının çalışma prensibinde ise, sezyum (Cs) buharı, katı bir Cs bileşiğinin ısıtılmasıyla üretilir. Cs buharı sürüklenme tüpü boyunca hareket eder ve termal olarak iyonize olduğu bir Tungsten (W) plakasına çarpar. Böylece çoğu atomun iyonize olmasına ve kapaktaki küçük delikten kaçmasına neden olur. Resim 5.3'te bu tez çalışması kapsamında üretilen Nb₂O₅ ince filmler Gazi FOTONİK'te bulunan Hiden Analitic marka SIMS sistemi ile hem O₂ kaynağı hem de Cs kaynağı kullanılarak 10⁻⁹ mbar seviyesinde 100 µm²'lik alan için derinlik profili taranmıştır. Resim 5.3'te verilmiştir.



Resim 5.3. Hiden Analytical Marka SIMS sistemi (Gazi FOTONİK)

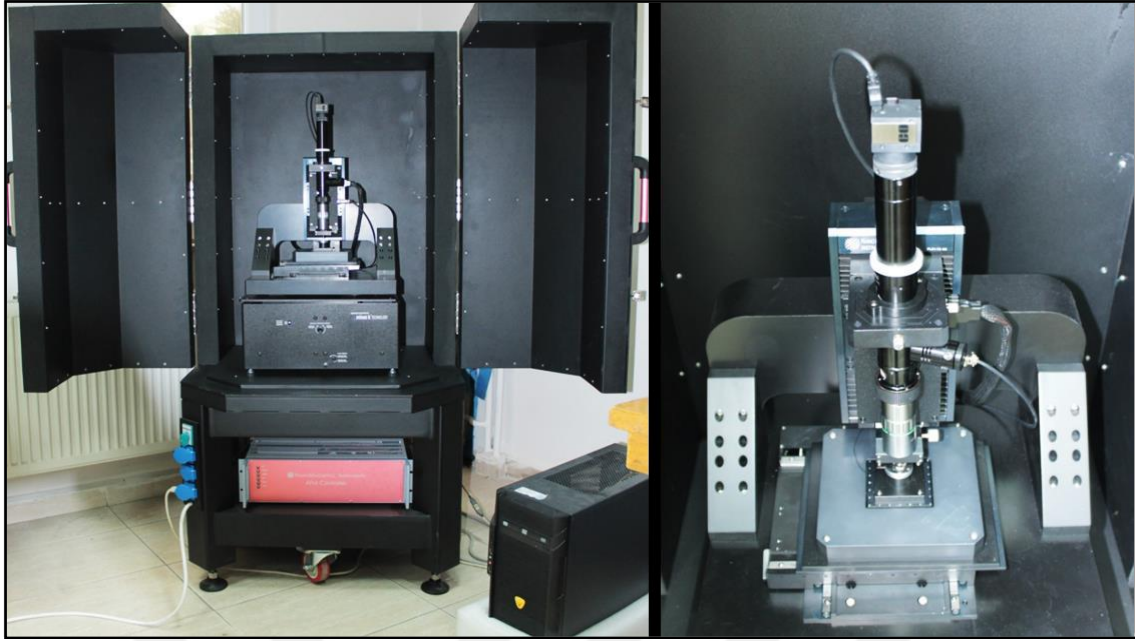
5.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), yüzeyi haritalamak ve malzemenin özelliklerini 100 µm ile 1 µm'de aralığında çok hassas çözünürlükle belirleyen bir tekniktir. AFM fiziğin her alanında, mühendislikte, eczacılıkta, yarıiletken endüstrisinde, moleküler biyolojide, moleküler kimyada, hücre biyolojisinde olmak üzere teknolojinin her alanında kullanılır. AFM'de silikon yayın üzerine takılan uç (iğne) yüzeye çok yaklaştığında, uç ile numune yüzeyi arasındaki etkileşimlerden kaynaklanan çekici ve itici kuvvetler (vanderwals kuvvetleri), silikon yayın (kantilever) bükülmesine neden olur. Bu bükülme ise lazer ışını ile tespit edilir. Uç ile yüzey arasında oluşturulan kuvvetin miktarı, konsolun yay sabitine (sertliği) ve uç ile yüzey arasındaki mesafeye bağlıdır. Bu kuvvet Hooke Yasası ile ifade edilir [59]. Şekil 5.3'te AFM'nin çalışma prensibi gösterildi.



Şekil 5.3. AFM'nin çalışma prensibini gösteren şematik diyagram [59]

Genellikle AFM probu hareket etmez, probun hareketi yerine numune bir piezoelektrik malzeme ile x,y,z yönünde hareket eder. Piezoelektrik malzemeler, voltaj uygulandığında büyüyen veya küçülebilen seramik malzemelerdir. Bu sayede x,y,z yönlerinde nanometre boyutunda çok hassas hareketler mümkün olur. Kantileverın arkasına bir lazer ışını odaklanır. 4 kadranlı bir fotodiyot dedektörüne geri yansıtılır. Bu pozisyona duyarlı fotodiyot sayesinde kantileverın bükülmesi sağlanabilir. Kantilever, uç ve numune arasındaki atomik kuvvet varyasyonlarına göre sapar ve böylece dedektör sapmayı ölçer [60]. Oluşturulan görüntü, numune yüzeyinin topografik bir gösterimidir. Resim 5.4'te bu tez kapsamında üretilen Nb₂O₅ ince filmlerin yüzey özellikleri Gazi FOTONİK'te bulunan AFM sistemi ile ölçülerek analiz edildi.



Resim 5.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (Gazi FOTONİK)

5.5. UV-VIS Spektrometre

Ultraviyole-görünür (UV-VIS) aralık, elektromanyetik spektrumun küçük bir parçasıdır ve genellikle yüksek enerjili UV ucundaki 190 nm'lik dalga boylarından, spektrumun düşük enerjili kırmızı ucundaki yaklaşık 750 nm'ye kadar olan bölge olarak tanımlanır. İnce filmlerdeki 190 nm ile 750 nm aralığındaki bölgenin geçirgenlik, yansıtıcılık, absorpsiyon katsayısı veya optik bant aralığı gibi pek çok optik özelliklerini belirleyebilmek için UV-VIS spektrometresi kullanılır. Bu yöntemde, dalga boyu ultraviyole ve görünür aralıkta olan fotonlar numuneye gönderilir ve gönderilen fotonların bir kısmı yansır, bir kısmı soğrulur ve bir kısmı da iletilir. İletilen fotonların şiddeti ölçülür [61].

Eşitlik 1.1 de geçirgenlik spektrumundan elde edilen soğurma katsayısı Beer-Lambert eşitliği ile verilmiştir.

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln(T) \quad (5.1)$$

Nb_2O_5 ince filmlerin bant aralığı Tauc denklemi ile hesaplanır. Eşitlik 1.1 de denklem verilmiştir. Yasak enerji aralığı değeri (E_g), A bir sabit ve $h\nu$ gelen fotonun enerjisidir.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (5.2)$$

Bu tez çalışmasında, Resim 5.5'te Gazi FOTONİK'te bulunan 200-1100 nm dalga boyu ölçüm aralığına sahip UV-VIS spektrometresi ile Nb₂O₅ ince filmlerin geçirgenlik ölçümleri ve band enerjisi hesaplamaları yapıldı.



Resim 5.5. Perkin Elmer Lambda 2S-UV-Vis Spektrometresi (Gazi FOTONİK)

5.6. Aerosol Jet 5X Baskı Sistemi

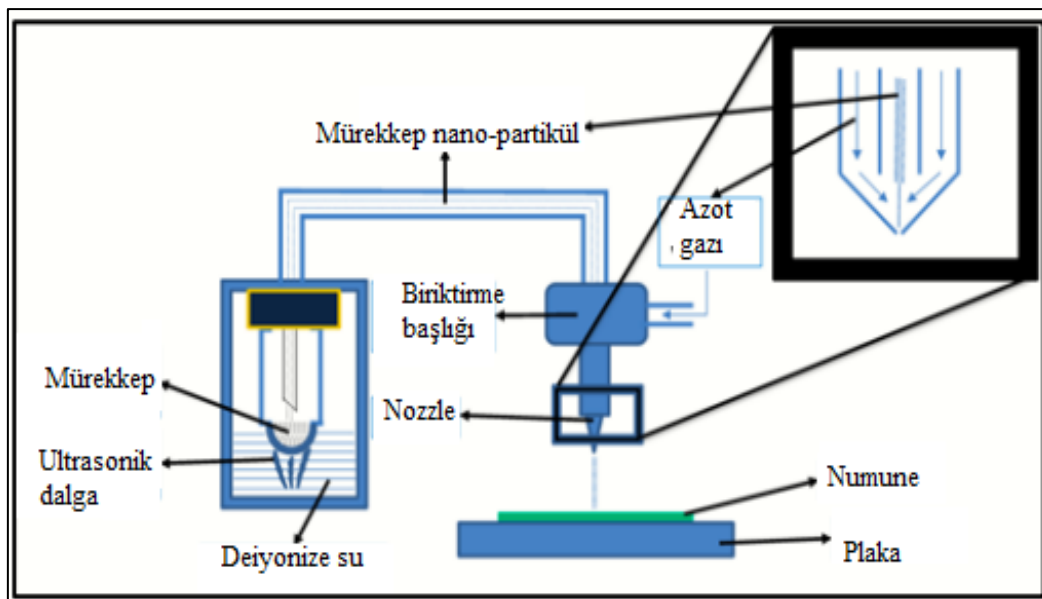
Aerosol jet baskı (AJB), fonksiyonel nano malzeme mürekkepleri kullanarak mikro ölçekli dijital katkılı üretim için umut verici bir yöntem olarak ortaya çıkmıştır. AJB, boyutları 10 – 700 nm arasında değişen nano partiküller içeren çeşitli mürekkepleri (iletken ve iletken olmayan) işleme kabiliyetine sahip ince aralıklı yapıları basmak için temassız ve maskesiz bir baskı işlemi olarak tanımlanır [62]. Altın, platin, gümüş, rutenat, poliimid, SU-8, UV akrilikler, organik yarı iletkenler, DNA, proteinler, enzimler gibi çeşitli mürekkepler kullanılır. AJB'nin ilk adımı, aerosol sisi yapmaktır. Altın, platin, gümüş, rutenat, poliimid, SU-8, UV akrilikler, organik yarı iletkenler, DNA, proteinler, enzimler gibi çeşitli mürekkepler kullanılır. AJB'nin ilk adımı, aerosol sisi yapmaktır. AJB sisteminde aerosol sisi yani mürekkebin damlacıklarını oluşturmak için Pnömatik ve Ultrasonik atomizasyon mekanizması kullanılır [63]:

5.6.1. Pnömatik atomizasyon (PA)

Viskozitesi 1000 cP'ye kadar olan mürekkepleri atomize edebilmektedir. İnert bir gaz (azot vb.) yüksek basınçlı akışı sayesinde kılcal boru aracılığıyla mürekkep haznesine doğru beslenir ve aerosol sis bulutu ile sonuçlanır. Atomizasyonun ardından, aerosol akışı içindeki damlacıkları ataletlerine göre ayırmak için bir durgun akış bölgesi kullanan sanal çarpma cihazına doğru taşınır. Bu kısım aerosol akışının büyük bir bölümünü çeken bir vakum girişine sahiptir ve akış yönüne dik bir şekilde vakum uygulanır. Bu bölgenin üstesinden gelmek için yeterli ataletle sahip olmayan düşük ataletli damlacıklar aşırı püskürtmeye neden olduğundan, genellikle toplanır veya atmosfere verilirler. Büyük, yüksek ataletli damlacıklar durgun akış bölgesinden geçebilir ve biriktirme başlığına doğru devam edebilir.

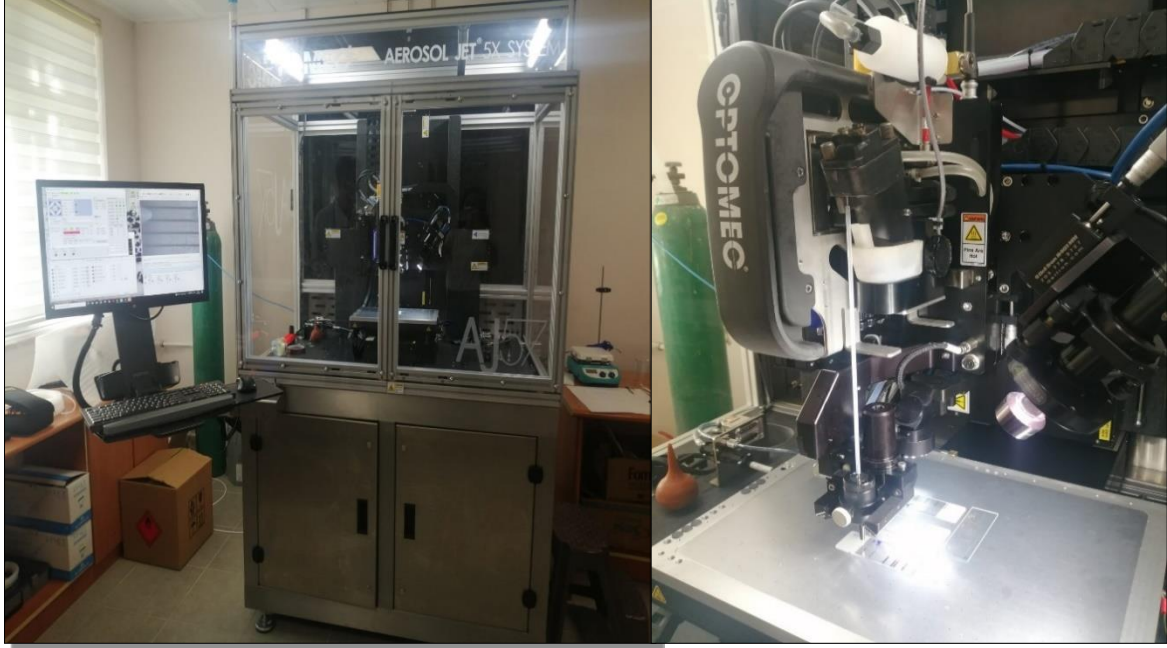
5.6.2. Ultrasonik atomizasyon (UA)

Küçük hacimli (~ 2 ml) ve düşük viskoziteli (1–10 cp) mürekkeplerden bir aerosol üretir. Mürekkebin atomizasyonu için bir yüksek frekanslı (Mhz) ultrasonik banyo kullanılmaktadır. Oluşan damlacıkların boyutu atomizasyon frekansı tarafından kontrol edilir. Genel olarak, ultrasonik atomizer kullanılarak üretilen aerosoller, pnömatik olarak oluşturululardan daha homojendir. Bu tez kapsamında damlacık oluşturmak için ultrasonik atomizasyon kullanıldı ve Şekil 5.4'te ultrasonik atomizasyonun şeması görülmektedir.



Şekil 5.4. Ultrasonik atomizasyon şeması [64]

Öncelikle, kullanılan mürekkep bir ultrasonik atomizer kullanılarak aerosol damlacık haline getirilir. Atomize edilmiş bu damlacıklar daha sonra bir gaz akımı aracılığıyla sürüklenir ve biriktirme başlığına taşınır. Bu damlacıklar, kılıf gazı olarak bilinen ikincil gazla çevrelendikleri ve nozül yoluyla alt tabakaya yönlendirildikleri baskı kafasına akar. Son olarak, aerosol haline getirilmiş damlacıklar, nozülden geçerek alttaşa ulaşır [64].



Resim 5.6. Optomec Aerosol Jet 5X Baskı Sistemi (Gazi FOTONİK)

Resim 5.6’da bu tez çalışmasında Nb_2O_5 tabanlı hidrojen sensörünün Ag interdigital elektrotların geliştirilen Nb_2O_5 ince filmlerin yüzeyine aktarılmasında Gazi FOTONİK’te bulunan Optomec Aerosol Jet 5X Baskı sistemi kullanıldı.

5.7. Gaz Sensör Test Sistemi

Tez çalışması sonucunda üretilen Nb_2O_5 tabanlı hidrojen gaz sensörlerinin hava ve H_2 gazı ortamındaki duyarlılığı, Resim 5.7’de Gazi FOTONİK’te bulunan Gaz Sensör Test Sistemi ile gerçekleştirildi.

Gaz algılama ölçümleri için üst kısmı metal kapak ile kapatılmış silindirik bir cam hazne bulunmaktadır. Cam hazne içerisinde hidrojen sensörünün varlığını test etmek için piyasadan alınan hidrojen sensörü, ölçümü yapılacak numuneyi tutturmak 400 °C sıcaklığa kadar

çıkabilen numune tutucu tablası , gazların girişi ve çıkışı için biri de elektrik sinyallerini almak için 3 adet delik ve fan bulunmaktadır. Sistem mekanizmasında iki adet Sierra marka gaz akış kontrol mekanizması (MFC, flowmeter), 2 adet gaz tüpü (hidrojen ve azot), 1 adet DC Power Supply güç kaynağı, çok fonksiyonlu FLUKE marka multimetre ve gazın hassas algılanmasını sağlamak için bir yük direnci R_L kullanılmıştır.



Resim 5.7. Gaz Sensörü Test Sistemi (Gazi FOTONİK)

Sisteme hedef ve taşıyıcı gaz tüpleri bağlanıp bilgisayardaki FLUKE View Forms Version 3.6 yazılım programı ile gazların oranı ayarlanabilmektedir. DC güç kaynağından 5 V giriş voltajı uygulanmış ve her bir sensör için farklı R_L dirençleri takılmıştır. Daha sonra cam hazneye aktarılan hedef gazlar, sensörden alınan kontaklar aracılığıyla oluşan sinyali multimetreye aktarmış ve oluşan sinyal belirli sürelerde gaz ve hava ortamında izlenmiştir.



6. Nb_2O_5 İNCE FİLMLERİN BÜYÜTÜLMESİ VE KARAKTERİZASYONLARI

6.1. Alttaşıların Temizliği

Dönel kaplama sisteminde aktif alanı daha fazla kullanmak için Si ve cam alttaşları 20 mm çapında dairesel şekilde kesildi. Cam alttaşlar sabun ve sünger ile yıkandı ve 10 dakika boyunca ultrasonik banyoda de-iyonize (DI) su içinde tutuldu. Bu aşamadan sonra alttaşlar asetonla temizlendi. Aseton temizliğinden sonra yaklaşık 10 dakika boyunca ultrasonik banyoda etanol içinde tutuldu. Ardından, alttaşlar 10 dakika boyunca ultrasonik banyoda DI su ile temizlendi. Tüm ultrasonik banyo işlemlerinden sonra alttaşlar 30 saniye boyunca azot gazıyla kurutuldu. Si alttaşlar ise temiz odada sırasıyla aseton, alkol ve DI su ile 3 dakika boyunca yıkandı. Daha sonra Si alttaşlar 30 saniye boyunca azot gazıyla kurutuldu.

6.2. Nb_2O_5 İnce Filmlerin Sol-jel ile Üretimi

Nb_2O_5 ince filmlerin sol-jel dönel kaplama tekniği ile biriktirilmesi için metal tuzu olarak bilinen Niyobyum Pentaklorid (NbCl_5) veya metal alkoksit olan Niyobyum Etoksit ($\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{NbO}_5$) öncüleri kullanılmaktadır. Genel olarak, NbCl_5 metal tuzu düşük maliyetli ve neme karşı daha zayıf duyarlı olduğundan tercih edilmektedir. Bu tez çalışmasında öncü olarak NbCl_5 metal tuzu kullanıldı. Resim 6.1’de Niyobyum Pentakloridin resmi verildi.



Resim 6.1. NbCl_5 metal tuzu

Nb_2O_5 kaplamak için kullanılan çözelti; 1,6 g NbCl_5 'in 33,2 ml etanol ve 0,68 ml damıtılmış su ile oda sıcaklığında karıştırılmasıyla hazırlandı. Kaplamadan önce, hazırlanan çözelti ortam koşullarında manyetik karıştırıcıda 24 saat boyunca karıştırıldı. Böylece, şeffaf ve kararlı bir çözelti elde edildi. Nb_2O_5 ince filmleri, 2 mm kalınlığında ve 20x20 mm boyutlarında önceden temizlenmiş cam ve Si alttaşlar üzerine 0,3 ml'lik Nb_2O_5 çözeltisi damlatılıp dönel kaplama cihazında (Süss MicroTec Delta GRC) 3500 devir/dakika dönüş hızında 30 s döndürülerek kaplandı. Kaplama işleminden sonra filmler ısıtıcı tabla (hot plate) da 120 °C'de 30 dk boyunca ısıtıldı. Tezin ilerleyen bölümlerinde “*katman oluşturma*” ile isimlendirilen bu prosedür, ince filmlerin kalınlığını arttırmak için 2 ve 3 kez tekrarlandı. Isıtıcı tabla Resim 6.2’de gösterildi.



Resim 6.2. Isıtıcı tabla

1 katmanlı ince filme SG43, 2 katmanlı filme SG44 ve 3 katmanlıya ise SG45 ismi verildi. SG43, SG44 ve SG45 kodlu numunelerin “*Katman Oluşturma*” parametreleri Çizelge 6.1’de verildi.

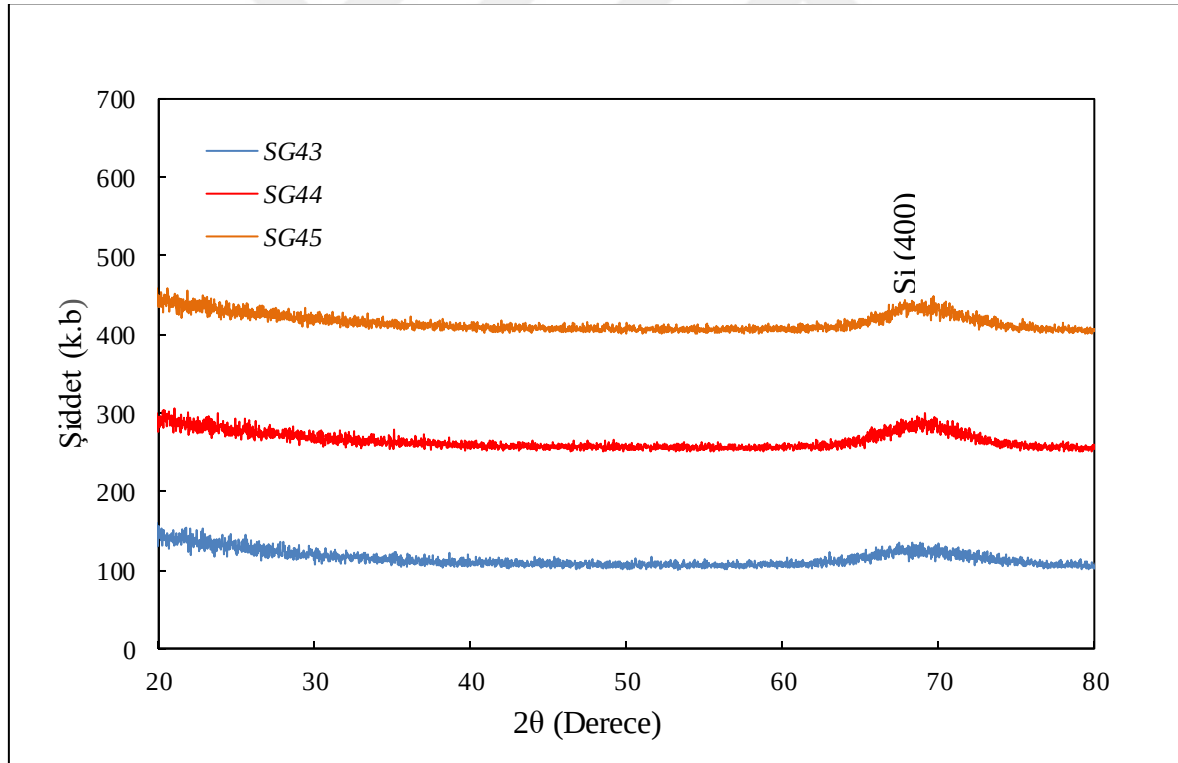
Çizelge 6.1. SG43, SG44 ve SG45 kodlu numunelerin kaplama parametreleri

Numune	Yapı	Kaplama Parametresi (ml)	Sıcaklık (°C)	“Katman Oluşturma” Prosedürü Sayısı	Film kalınlığı(nm)
SG43	$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Si}$	0,4	120	1	68
SG44	$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Si}$	0,8	120	2	116
SG45	$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Si}$	1,2	120	3	178

6.3. Nb₂O₅ İnce Filmlerin Karakterizasyonları

6.3.1. XRD analizleri

X-ışınları kırınımı yöntemindeki hedef, numunelerde oluşan kristal fazları ve yapıları bulmaktır. İlk olarak farklı konsantrasyonda hazırlanan Si alttaş numunelerine X-ışınları difraktometresi uygulanmış hem kristallenme hem de farklı fazlar olup olmadığı bulunmaya çalışılmıştır. Sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile üretilen SG43, SG44 ve SG45 kodlu numunelerin yapısal analizleri θ -2 θ geometrisinde CuK α ışınımı kullanılarak elde edildi. Farklı katmanlara sahip Nb₂O₅ ince filmlerin XRD desenleri Şekil 2'de verilmiştir. XRD deseninden geliştirilen filmlerin amorf yapıda olduğu anlaşıldı. 69° civarında gözlenen kırınım pikinin silisyumun (400) düzleminin kırınım pikine karşılık geldiği değerlendirildi (JCPDS Kart No. 30-0873).



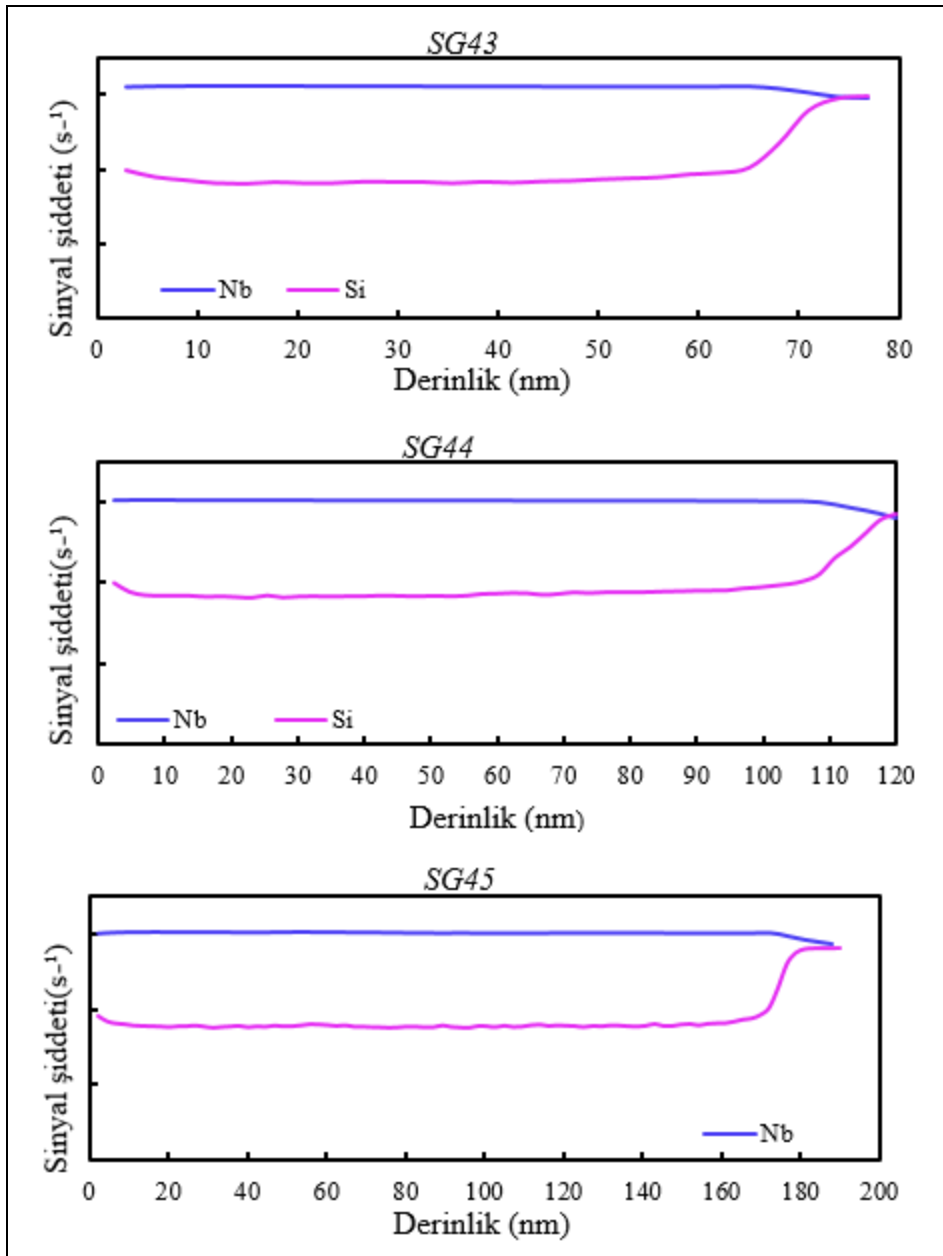
Şekil 6.1. SG43, SG44 ve SG45 kodlu numunelerin XRD grafiği

Bu amorf yapı oluşumunun nedeni ise, numunelerin üretiminde sinterleme sıcaklığının 120 °C olarak uygulanmasıdır. Nb₂O₅ in belli bir kristal faz gösterebilmesi için 500 °C'nin üstünde tavlama sıcaklığı uygulanması gerekli olduğu literatürden bilinmektedir [65].

Çalışmamızda hedeflenen gaz sensörü için amorf fazın kullanılması uygun olduğundan, yüksek sıcaklıklarda tavlama işlemine gerek duyulmadı.

6.3.2. SIMS analizleri

Farklı katmanlara sahip Nb_2O_5 ince filmlerin SIMS derinlik profilleri Şekil 6.2’de verilmiştir. SIMS analizi sırasında oluşan kraterlerin DECTAC 150 stylus marka profilometre ile derinliklerine bakılması sonucunda; *SG43*, *SG44* ve *SG45* kodlu numunelerin sırasıyla 68 nm, 104 nm ve 176 nm kalınlıkta üretilmiş oldukları görüldü.



Şekil 6.2. *SG43*, *SG44* ve *SG45* kodlu numunelerin SIMS analiz sonuçları

Sol-jel tekniği ile üretilen *SG43*, *SG44* ve *SG45* kodlu numunelerin film kalınlığı boyunca Nb dağılımları çok düzgün ve iyi homojenliğe sahiptir ve Nb/Si arayüzü keskin bir sınıra sahiptir ve katman sayısı arttıkça Nb₂O₅'in kalınlığının beklenen şekilde orantılı olarak arttığı gözlemlendi.

6.3.3. AFM analizi

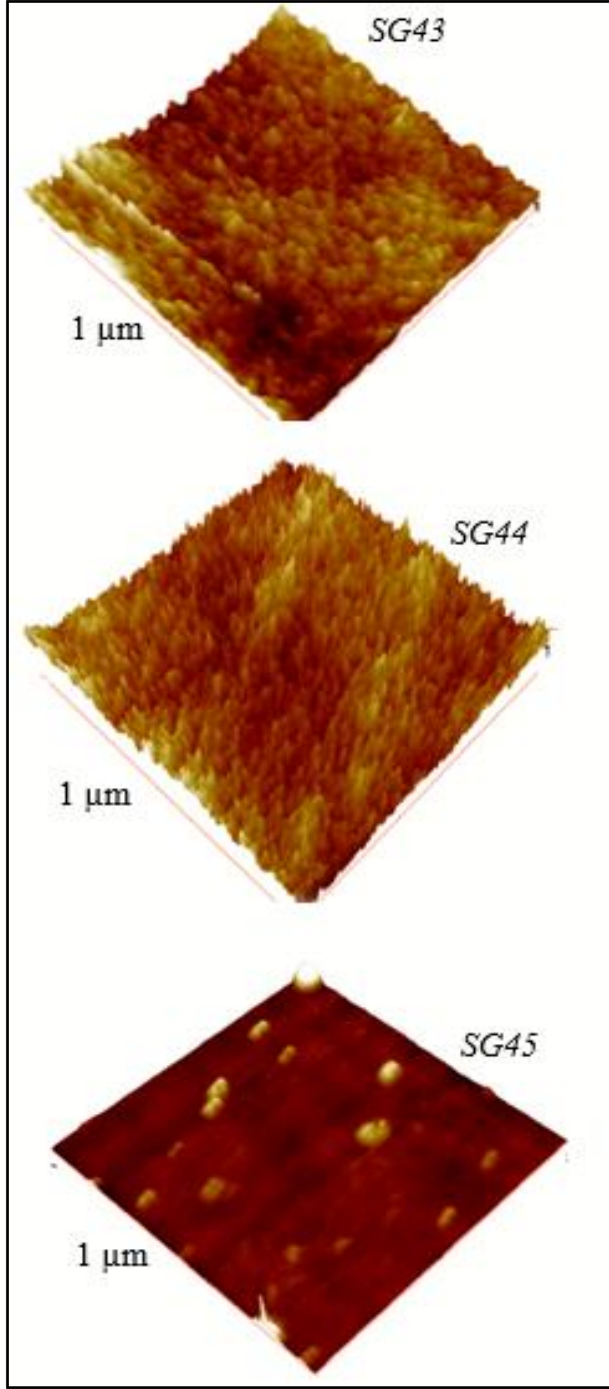
Farklı katmanlara sahip Nb₂O₅ ince filmlerin yüzey morfolojileri Resim 3'te verilen atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile araştırıldı. 1x1µm²'lik alandaki yüzey pürüzlülük değerleri (RMS) elde edildi. Bu tez çalışmasındaki AFM görüntülerinde, katman sayısının ve dolayısıyla film kalınlığının filmlerin yüzey özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu açıktır [66]. *SG43*, *SG44* ve *SG45* kodlu numunelerin yüzey görüntüleri Şekil 6.5'te verildi. Çizelge 6.2'de ise numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri verildi.

Çizelge 6.2. Nb₂O₅'in yüzey pürüzlülük (RMS) değerleri

Numune	RMS (nm)	Film Kalınlığı (nm)
<i>SG43</i>	0,17	68
<i>SG44</i>	0,25	116
<i>SG45</i>	0,41	168

“*Katman Oluşturma*” prosedürü sayısına bağlı olarak filmlerin yüzeyinde meydana gelen bu değişimler, pürüzlülük değerlerinde önemli farklılıklara neden olmaktadır. Katman sayısı arttıkça yüzey pürüzlülük değerinin arttığı görüldü [66, 67].

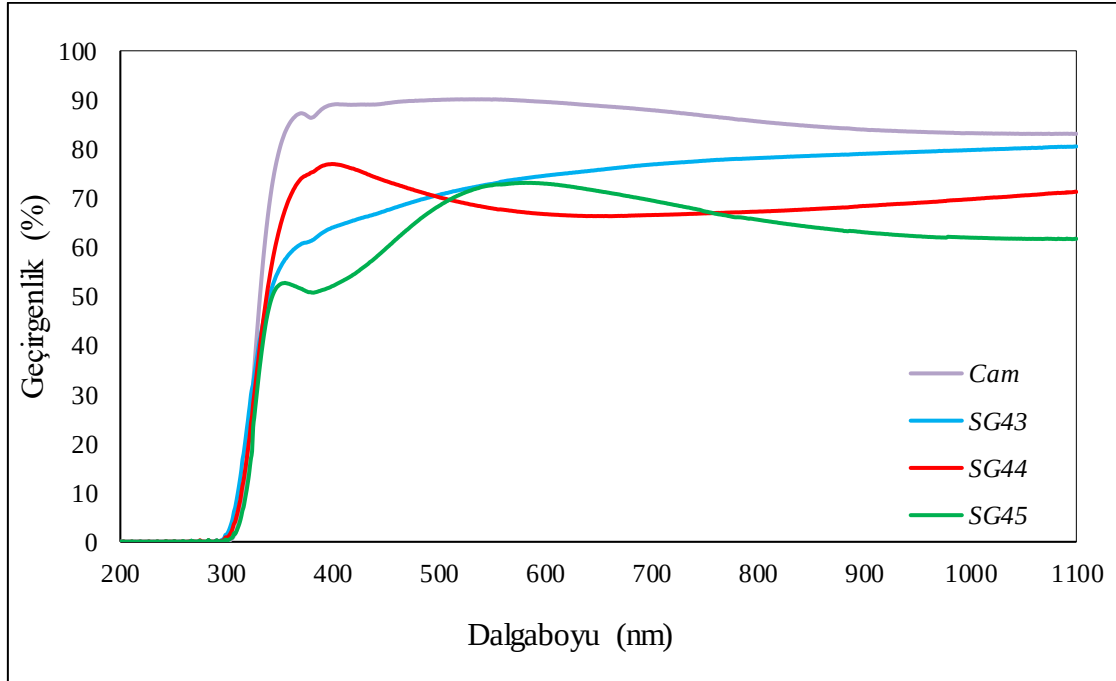
Çizelge 6.2 incelendiğinde, “*Katman Oluşturma*” prosedürü sayısının artırılmasına bağlı olarak RMS değerinin ve tanecik boyutunun arttığı görülmektedir. RMS değerinin AFM gibi yüzey görüntüleme sistemlerinde düşük olması, malzeme yüzeyinin kaliteli olduğunu göstermesine rağmen, gaz sensörleri gibi bazı aygıtlarda; RMS değerinin yüksek olması, tanecik boyutunun büyük olmasından dolayı sensör algılama yüzeyinin artmasına yani sensör duyarlılığının artmasına neden olabilmektedir [68].



Şekil 6.3. SG43, SG44 ve SG45 kodlu numunelerin 3D boyutlu AFM görüntüsü

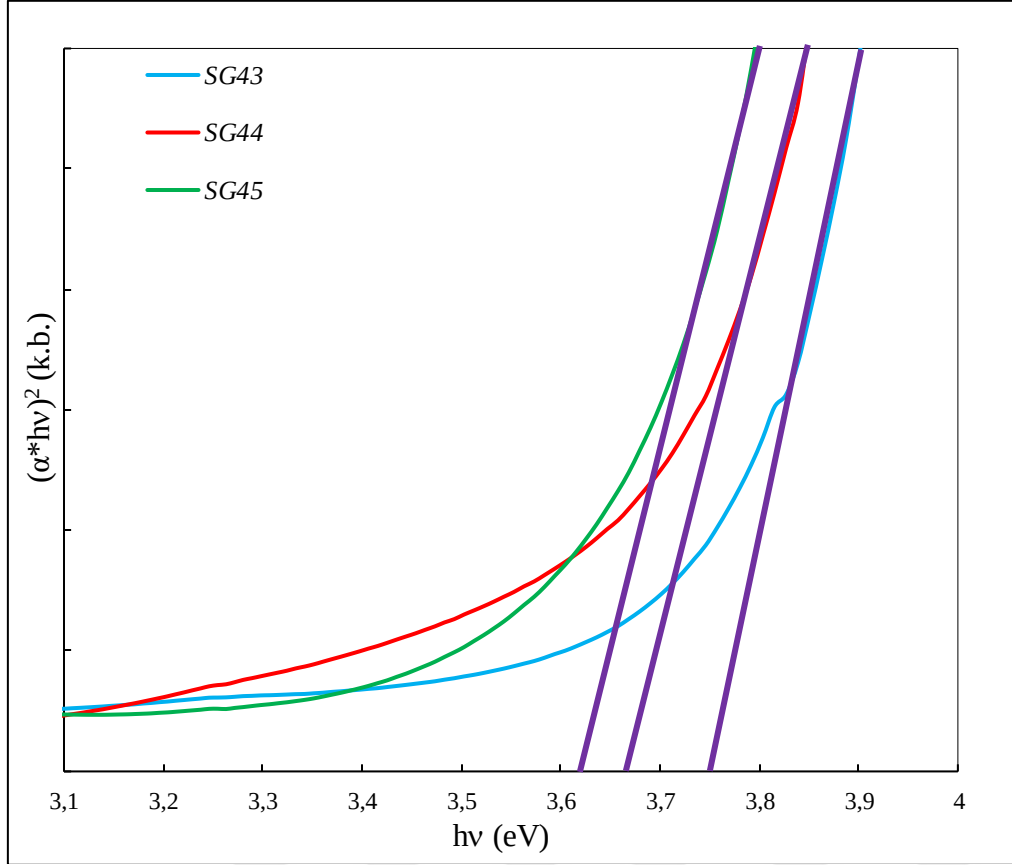
6.3.4. UV-VIS analizi

Si alttaşlar üzerine biriktirilen Nb_2O_5 ince filmlerin optik özellikleri, Perkin Elmer UV-Visible spektrometresi kullanılarak 200 nm ile 1100 nm dalgaboyu aralığında geçirgenlik spektrumlarının analizi ile belirlendi. Şekil 6.4’da SG43, SG44 ve SG45 kodlu numuneler ile boş cam alttaşın optik geçirgenlik ölçüm sonuçları (%) verilmektedir.



Şekil 6.4. SG43, SG44 ve SG45 kodlu numuneler optik geçirgenlik spektrumu

Şekil 6.4'te yer alan optik geçirgenlik spektrumu incelendiğinde, “*Katman Oluşturma*” prosedürü sayısına bağlı olarak görünür bölgedeki filmlerin geçirgenlik değerlerinde değişim olduğu gözlenmektedir. 1 katmandan 3 katmana doğru katman sayısı arttıkça ince filmlerin geçirgenlik spektrumunda azalma olduğu görülmektedir. Optik geçirgenlikteki azalmanın nedeni; ince filmlerinin kalınlıklarının artması ile ilişkilendirilebilir. [66].



Şekil 6.5. SG43, SG44 ve SG45 kodlu numuneler için yasak bant enerji aralığı

Sensör uygulamalarında Nb_2O_5 ince filmlerin potansiyel kullanımında rol oynayan bir diğer önemli optik parametre ise yasak bant aralığı enerjileridir. SG43, SG44 ve SG45 ince filmlerin yasak bant aralığı enerjileri Tauc denklemi ile hesaplanır. Tauc denklemi eşitlik 6.1’ de verilmiştir.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (6.1)$$

Yasak enerji aralığı değeri (E_g), A bir sabit ve $h\nu$ gelen fotonun enerjisidir. SG43, SG44 ve SG45 numunelerinin sırasıyla yasak bant enerji aralığı değerleri 3,76 eV, 3,68 eV ve 3,62 eV olarak bulundu. Literatürde Nb_2O_5 ’in deneysel bant aralığı genişliği genellikle 3,3 eV ile 3,9 eV arasında ölçülmüştür [69-70]. “Katman Oluşturma” prosedürü sayısı yasak bant aralığı değerinin düşmesine neden olduğu görülmektedir. Geçirgenlik spektrumlarının olduğu gibi, bant aralığı içinde daha düşük enerji seviyeleri oluşturan oksijen boşlukları ve Nb_2O_5 ’in yüzey durumları, yasak bant aralığı enerjisi değerlerinin düşmesine neden olabilir

[66]. Ayrıca, literatürde “*Katman Oluşturma*” prosedürü sayısı arttıkça, oksit bazlı malzemeler için bant aralığının azaldığı görülmektedir [71].

Çizelge 6.3. SG43, SG44 ve SG45 numunelerin yasak bant aralığı enerjisi

Numune	Kaplama parametresi (ml)	Bant Aralığı (eV)
SG43	0,4	3,76
SG44	0,8	3,68
SG45	1,2	3,62



7. Nb₂O₅ GAZ SENSÖRLERİNİN FABRİKASYONU VE KARAKTERİZASYONU

7.1. Baskı Prosedürü

Tez kapsamında geliştirilen Nb₂O₅ tabanlı hidrojen gaz sensörleri, Nb₂O₅ ince film, interdigital elektrotlar (IDE) ve aktif katman olmak üzere üç bölümden oluşmaktadır. Dairesel gümüş (Ag) interdigital elektrotları SG43, SG44 ve SG45 numunelerin yüzeyine aktarılmasında Optomec Aerosol Jet 5X baskı sistemi kullanıldı. Bu tez çalışmasında, aerosol sisi oluşturmak için Ultrasonik atomizer (UA) tercih edildi. 200 µm kalınlığındaki seramik nozül kullanıldı. Ultrasonik atomizer ile baskı için piyasada bulunan gümüş (Ag) mürekkep (Novacentrix JS-A102A AP kodlu, %40 katı ağırlık) kullanıldı.

Baskı işlemi için, işlem parametrelerinin ayarlanması gerekir ve her işlem parametresi, nozülden malzeme birikimini etkiler. Proses parametreleri ve etkileri aşağıdaki gibidir:

7.1.1. Atomizer gücü (A)

Atomizer gücü, ultrasonik atomizerin genliğini ve frekansını etkiler, bu da atomizasyon işlemi sırasında şişede ne kadar buhar veya aerosol oluştuğunu etkiler. Daha yüksek bir atomizer gücü, daha fazla buhar oluşmasına neden olur. Ayrıca çok fazla buhar oluşursa malzeme nozülden çıkmaya çalışırken nozülü tıkayabilir. Tez çalışmasında aerosol oluşturmak için, ultrasonik atomizere 0,453 akım ve 25 °C sıcaklık uygulandı. Ayrıca numunenin üzerinde bulunduğu tabla (platen) 60° C'ye ayarlandı.

7.1.2. Atomizer akış hızı (Sccm)

Atomizer akış hızı, aerosolü ultrasonik atomizördeki flakondan nozüle taşımak için kullanılan atomizer gazının akış hızıdır. Akış hızı ne kadar yüksek olursa, o kadar fazla malzeme birikimi olur. Bu parametre, şişede ne kadar aerosol oluştuğuna bağlıdır. Şişedeki aerosol düşükse, mümkün olduğunca fazla aerosol taşımak için bu akış hızı artırılır; bununla birlikte, flakondaki aerosol yüksekse, o zaman akış hızı, çökeltme sırasında nozülü tıkamamak için daha az aerosol taşımak üzere azaltılır. Tez çalışmasında atomizerin akış hızı 20 sccm olarak belirlendi.

7.1.3. Kılıf gazı (Sheath) akış hızı (sccm)

Kılıf gazı akış hızı, aerosol akışını odaklamak için kullanılan kılıf gazının akış hızını kontrol eder. Kılıf gazı, aerosolü nozül ucundan alt tabakaya taşır. Kılıf gazının akış hızını artırmak, damlacık çapını azaltabilir veya çözünürlüğü artırabilir. Bu tez kapsamındaki kılıf gazının akış hızı 57 sccm olarak belirlendi.

7.1.4. Uzak mesafe ayarı (mm)

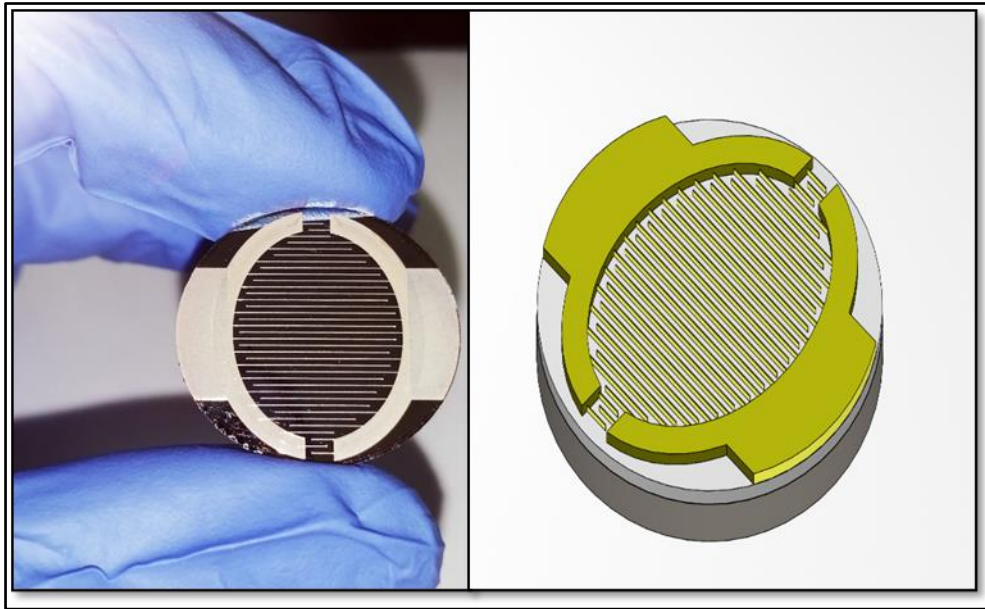
Bu, alt tabaka ile nozül ucu arasındaki dikey mesafedir. Alt tabakaya çarptığı akımın hızı, durma mesafesindeki değişikliklerle değişir. Tez kapsamında bu değer 6 mm olarak alındı.

Geliştirilen Nb₂O₅ tabanlı hidrojen gaz sensörlerin oluşturulmasında izlenen prosedür aşağıda verildi. Öncelikli olarak, gaz sensörünün dairesel interdigital elektrodları, CAD dosyası, AutoCAD ve Optomec tarafından sağlanan VMTOOLS-Plugin ile tanımlandı. İstenilen dairesel interdigital elektrodlar AutoCAD programında çizildi ve elde edilen takım (toolpath) yolu ile cihaza aktarıldı. Kullanılan Ag mürekkep (JS-A102A) homojen hale gelmesi için 30 dk ultrasonik banyoda titreştirildi. 3 ml mürekkep ultrasonik atomizer kasetin flakonuna şırınga yardımıyla konuldu. Soğutucu 15 °C' ye ayarlandı. SG43, SG44 ve SG45 kodlu numuneler sistem içerisindeki plaka üzerine yerleştirildi ve plaka sıcaklığı ayarlandı. Sistemde baskı yapılması için Çizelge 7.1'de verilen parametreler ayarlandı. Kullanılan ultrasonik atomizer ile Ag mürekkebi çapı yaklaşık 1-5 µm olan aerosol damlacıklar haline getirildi. Bu damlacıklar, kılıf gazı olarak adlandırılan ikincil gazla çevrelendikleri ve nozül yoluyla alt tabakaya yönlendirildikleri baskı kafasına aktarıldı. Son olarak, aerosol haline getirilmiş damlacıklar, nozülden geçerek numune yüzeyine dairesel interdigital elektrotlar şeklinde basıldı. Bu çalışmada hem taşıyıcı hem de kılıf gaz olarak için N₂ kullanıldı. Baskı işleminden sonra, Ag elektrodların iletken hale gelmesi için 250 °C'de 60 dakika ısıtıcı tabla kullanılarak sinterlendi.

Çizelge 7.1. Ag kaplama parametreleri

Parametreler	Ag
Nozül Çapı (μm)	200
Atomizer Akış Hızı (sccm)	20
Kılıf gazı (sheath) Akış Hızı (sccm)	57
Atomizer Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	25
Bubbler Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	28
Tabaka Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	60
Atomizerin Akımı(A)	0,453
Proses Hızı (mm/s)	10
Uzak mesafe Ayarı (mm)	6

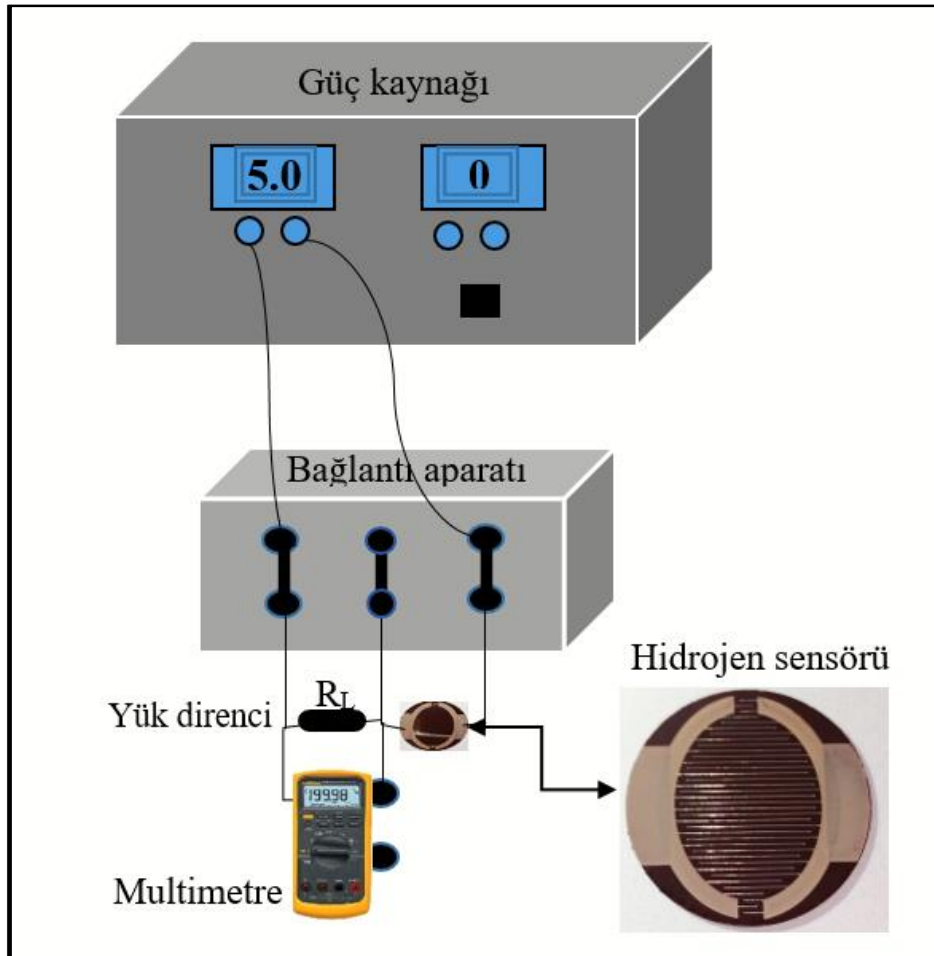
İzlenen bu prosedürler sonucunda, ince filmlerden sensör haline dönüştürülen bu H_2 gaz sensörlerine SG43-S, SG44-S ve SG45-S isimlendirmesi yapıldı. SG43-S, SG44-S ve SG45-S isimli H_2 gaz sensörleri Resim 7.2’de yer almaktadır. Geliştirilen Ag interdigital elektrotlarının boyutları profilometre cihazı kullanılarak, 65 μm (genişlik) ve 7 μm (kalınlık) olarak belirlendi.

Resim 7.1. Geliştirilen Ag interdigital dairesel elektrotlu H_2 gaz sensörü örneği

7.2. Nb₂O₅ Gaz Sensörlerinin Karakterizasyonu

Üretilen SG43-S, SG44-S ve SG45-S isimli hidrojen gaz sensörlerinin, hidrojen algılama hassasiyetleri, bir başka ifade ile sensör özellikleri; Gazi FOTONİK personelleri tarafından geliştirilen Gaz Sensör Test Sistemi ile 30 sccm, 60 sccm ve 90 sccm akış hızında oda sıcaklığında belirlenmiştir.

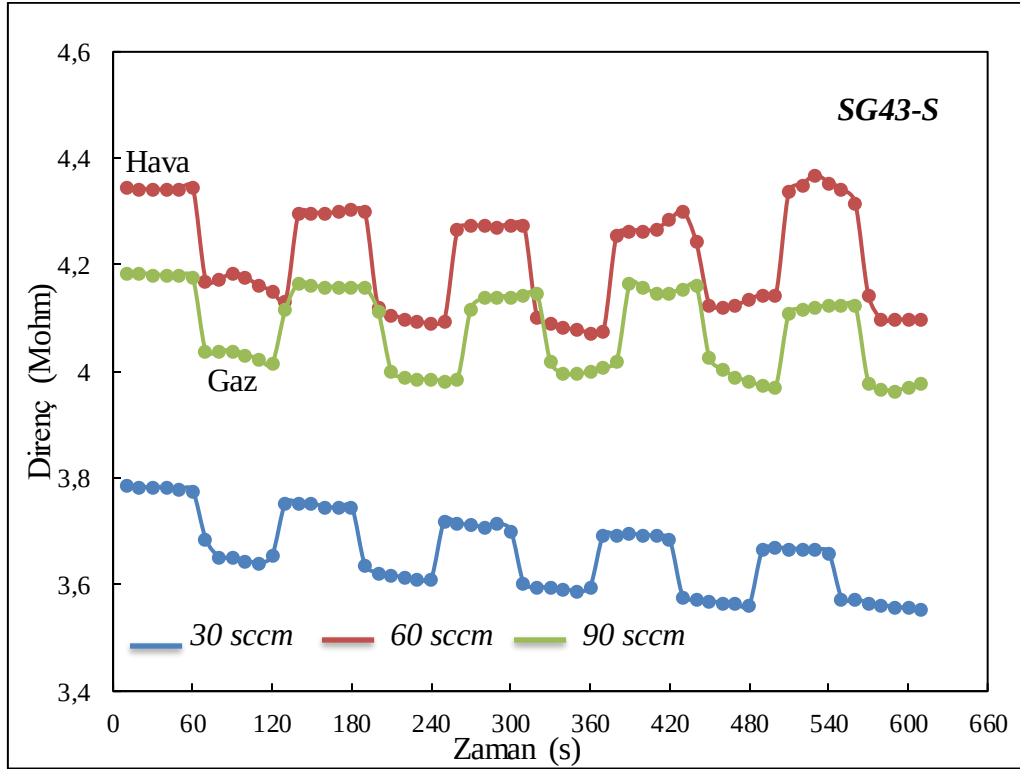
Gaz sensör test isteminde öncelikle sensörler haznenin ortasına yerleştirildi. Hazneye giren ve çıkan gazı tespit etmek için 16*2 Nümerik LCD ekran H₂ gazı algılayıcısı ile ticari H₂ sensörü yerleştirildi. Böylece sisteme giren ve çıkan H₂ gazını gözlemlenmesi hedeflendi. Gazın daha hassas algılanmasını sağlamak için, bir yük direnci (R_L) devreye seri olarak bağlandı. Sistem bilgisayardaki Fluke View Forms Version 3.6 programı ile 60 saniye boyunca her 10 saniyede bir veri alacak şekilde ayarlandı. DC güç kaynağından (KEITHLEY 2450) Ag interdiijital dairesel elektrotlara 5V giriş voltajı uygulandı.



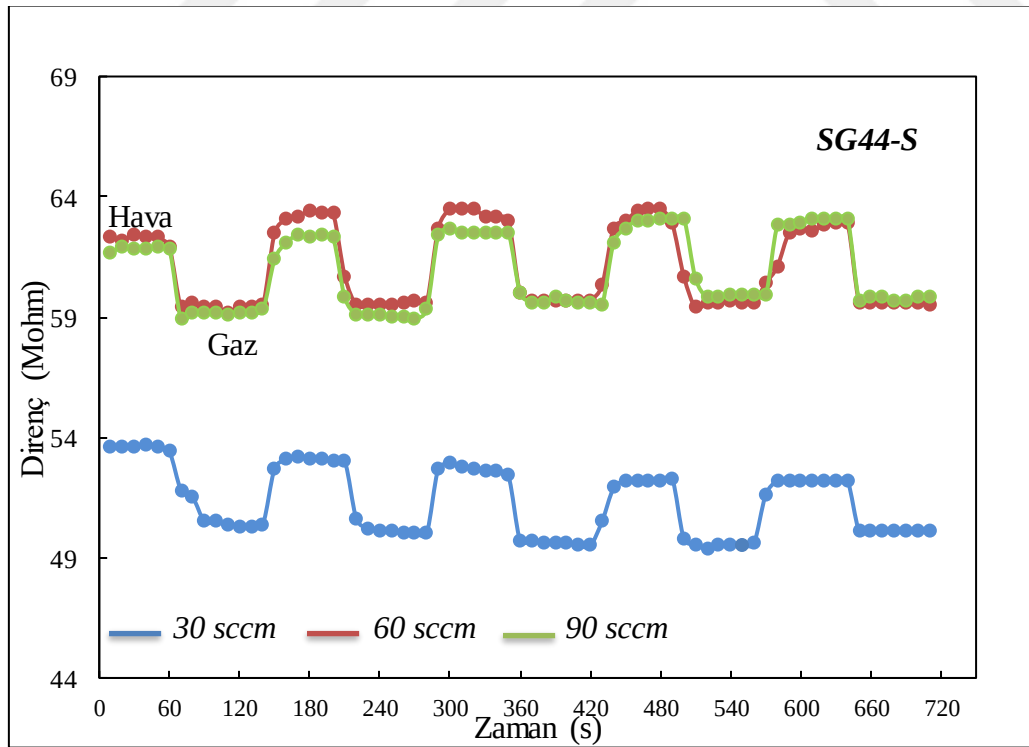
Resim 7.2. Gaz sensörü test sisteminin devre şeması

Sonrasında H_2 gazına tepkisini ölçmek için silindir hazneye sabit akış hızında 60 saniye boyunca belirli miktarlarda H_2 tüpünden gaz verildi. Sensörlerin H_2 gazına karşı tepkisini incelemek için 60 saniyelik periyotlar boyunca direnç değerleri ölçüldü. Tepki sürecinin ardından, H_2 gazının kuru hava ile hazneden uzaklaştırılmasıyla iyileşme süresi, cevap verme süresi test edildi. Sensörün cevap verme süresi, H_2 gaz konsantrasyonunda parametre değerinin başlangıç değerinin belirli bir yüzdesi kadar değiştiği süre olarak ve iyileşme süresi, H_2 gaz konsantrasyonunun sıfıra düşürülmesinden sonra sensörün başlangıç değerine dönmesi için geçen süre olarak kaydedildi. Tüm bu anlık direnç değerleri, yaklaşık 11 dakika boyunca bilgisayardaki Fluke View Forms Version 3.6 programı tarafından kaydedildi. Tüm bu test süresi boyunca sensörlerin hem hava hem de gaz ortamında dirençlerinde meydana gelen azalma ve artışların yüzey ile gaz molekülü arasındaki etkileşimden kaynaklandığı düşünüldü. Direnç değişimi O_2 'nin yüzeye tutunması ve sonrasında yüzeyden kopması sonucunda oluşan fiziksel ve kimyasal bir durumdur. Bu durum şöyle açıklanabilir: Sensör ilk defa hava ortamına maruz kaldığında filmin yüzeyinde oksijenin tutunması gerçekleşir. Kısaca; Ortama H_2 gazı verildiğinde ortamdaki tutunmuş olan O_2 molekülleri ile H_2 molekülleri reaksiyona girerek serbest elektronları yani negatif yük taşıyıcılarını oluşturur. Böylece dirençte bir azalma meydana gelir. Ortam tekrardan hava ortamına maruz kaldığında ise dirençte artma meydana gelmektedir.

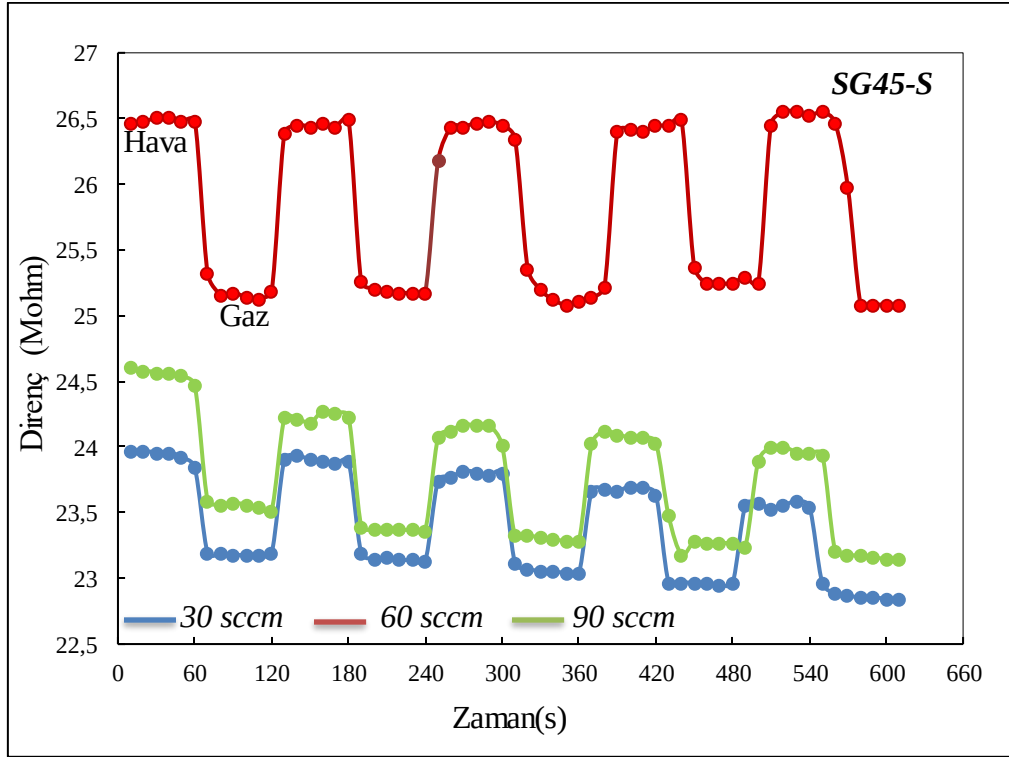
Test sürecinde, ilk olarak sensörün direnci 60 saniye boyunca hava ortamında kaydedildi. Hava ortamında bu süre boyunca *SG43-S*, *SG44-S*, *SG45-S* sensörlerinin dirençlerinin sabit olduğu görülmektedir. Sonrasında, hazneye hava yerine 30 sccm, 60 sccm ve 90 sccm H_2 gazı verildiğinde sensör direncinin keskin biçimde azaldığı gözlemlendi. Sisteme hava verildiğinde ise direnç değerlerinin arttığı gözlemlendi. N-tipi yarıiletkenler indirgeyici gaza maruz kaldığında direncin azalması beklenen bir durumdur. Sensörlerin direnç değişimlerini gözlemlemek için yaklaşık olarak 660 saniye dakika boyunca 60 saniye aralıklarla hazneye hava ve gaz verilerek beklenildi. Sensörlerin direnç değişimleri Şekil 7.2, Şekil 7.3 ve Şekil 7.4'te verilmiştir.



Şekil 7.1. SG43-S sensörünün 30 sccm,60 sccm ve 90 sccm'deki direnç değişimi



Şekil 7.2. SG44-S sensörünün 30 sccm,60 sccm ve 90 sccm'deki direnç değişimi



Şekil 7.3. SG45-S sensörünün 30 sccm, 60 sccm ve 90 sccm'deki direnç değişimi

Elde edilen ve Şekil 7.2, Şekil 7.3 ve Şekil 7.4'te verilen sensör grafikleri kullanılarak aşağıda verilen H₂ gazı altındaki tepki ve iyileşme süreleri elde edilmiş ve Çizelge 7.2.'de verilmiştir.

- ✓ SG43-S sensörünün sırasıyla 30 sccm, 60 sccm ve 90 sccm H₂ gazı altındaki tepki süreleri 3.7921 s, 4.1596 s ve 2.9436 s olarak ve iyileşme süreleri de 3.0614 s, 4.0558 s ve 0.3096 s olarak belirlenmiştir.
- ✓ SG44-S sensörünün sırasıyla 30 sccm, 60 sccm ve 90 sccm H₂ gazı altındaki tepki süreleri 5.4000 s, 6.5436 s ve 5.9423 s olarak ve iyileşme süreleri de 5.1527 s, 4.7619 s ve 4.0000 s olarak belirlenmiştir.
- ✓ SG45-S sensörünün sırasıyla 30 sccm, 60 sccm ve 90 sccm H₂ gazı altındaki tepki süreleri 2.6543 s, 4.9845 s, 3.0214 s olarak ve iyileşme süreleri de 2.8819 s, 4.6679 s ve 3.4721 s olarak belirlenmiştir.

Çizelge 7.2.'de ayrıca SG43-S, SG44-S, SG45-S sensörlerinin duyarlılık parametrelerine de yer verilmiştir.

Sensörler içinden kalınlığı diğer sensörlere daha az olan *SG43-S* sensörünün 30 sccm, 60 sccm ve 90 sccm altında hem tepki hem de iyileşme süreleri 4.2 saniyenin altında olup *SG44-S* ve *SG45-S*'e göre daha iyidir. Filmlerin morfolojilerinin aynı olmasına rağmen hem direnç değişikliklerin hem de tepki ve iyileşme sürelerinin farklı olmasının sebebi ise katman sayısına bağlı olarak kalınlıklarının farklı olması ile ilişkilendirilebilir. Çünkü Literatürde katman sayısının artması ile hedeflenen gaza bağlı olarak, ince film gaz sensörlerinde algılamayı iyileştirmek için sunulan çözümlerden biridir. Fakat katman sayısının yani kalınlığının artması, sensörlerin gaz varlığında her zaman iyileştirme göstermemiştir. Örneğin, katman sayısının arttırılması, H₂ gaz varlığında algılama performansını azaltırken, CO gazının varlığı ise hiçbir değişiklik yaratmamıştır [72-73].

Elde edilen sensör sonuçları incelendiğinde, *SG43-S*, *SG44-S*, *SG45-S* sensörlerin tepki ve iyileşme sürelerinin saniyeler mertebesinde olduğu, literatürde yer alan dakikalar mertebesindeki sensör sonuçlarından daha iyi sonuçlara sahip olduğu söylenebilir [74].

Çizelge 7.2. *SG43-S*, *SG44-S*, *SG45-S* sensörlerinin tepki süreleri, iyileşme süreleri ve duyarlılık parametreleri

Sensör	Gaz konsantrasyonu (sccm)	Tepki süresi (s)	İyileşme süresi (s)	Duyarlılık (%)
<i>SG43-S</i>	30	3,7921	3,0614	3,3
	60	4,1596	4,0558	6,0
	90	2,9432	0,3096	3,4
<i>SG44-S</i>	30	5,4000	5,1527	5,4
	60	6,5436	4,7619	6,6
	90	5,9423	4,0000	5,1
<i>SG45-S</i>	30	2,6543	2,8819	3,1
	60	4,9845	4,6679	4,9
	90	3,0214	3,4721	3,6

SG43-S, *SG44-S*, *SG45-S* sensörlerinin duyarlılık değerleri arasındaki fark çok fazla değildir. *SG44-S* sensörlerinin 30 sccm, 60 sccm ve 90 sccm'deki duyarlılıkları sırasıyla 5.4, 6.6 ve 5.1'dir. Sensörlerin içinden *SG44-S* sensörünün duyarlılığı diğerlerine göre daha iyidir. Duyarlılığının sebebi kalınlıkla ilişkili olduğu düşünülmektedir. Literatür incelendiğinde, H_2 gazına duyarlılığın 115 nm kalınlığında iken maksimum değere sahip olduğu ve bu kalınlık değerinin üzerine çıkıldıkça sensör duyarlılığının azaldığı rapor edildiği görülmektedir [75-76]. Tez çalışmasında elde edilen duyarlılık sonuçları ele alındığında literatürde rapor edilen sonuçlara benzer özellikler sergilediği görülmektedir.

SG44-S sensöründeki Nb_2O_5 film kalınlığı 116 nm'dir. Üretilen sensörler içerisinde en yüksek duyarlılığa sahip olduğu görülmektedir. İnce film kalınlığı en fazla (168 nm) olan *SG45-S* sensöründe, literatür ile uyumlu olarak, duyarlılığın azaldığı görülmektedir. Bu durum şöyle açıklanabilir: film kalınlığı fazla olan ince filmlerde direncin artacağı ve buna bağlı olarak da kaçak akımın artabileceği söylenebilir. Bu duruma bağlı olarak, artan film kalınlığı ile hassasiyetin azalması oldukça doğaldır. H_2 molekülleri, Nb_2O_5 film yüzeyinde oksitlenerek filmin gözeneklerinden içeri yayılabilir. Daha derinlerde bulunan Nb_2O_5 katmanlarına H_2 molekülleri daha az erişilebilir ve film kalınlaştıkça bu eğilim daha belirgin hale gelebilir [75]. Sonuç olarak, tüm film için göreceli bir direnç değişimi olarak duyarlılık, gözlemlendiği gibi film kalınlığına sıkıca bağlı olabilir.



8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında, n-tipi Si ve cam alttaşlar üzerine Nb_2O_5 sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile katman sayıları ve dolayısıyla film kalınlıkları değiştirilerek biriktirildi. “*Katman oluşturma*” ile isimlendirilen bu prosedür, ince filmlerin kalınlığını arttırmak için 2 ve 3 kez tekrarlandı. Üretilen 1, 2 ve 3 katmanlı Nb_2O_5 ince filmler, sırasıyla SG43, SG44 ve SG45 olarak isimlendirildi. Daha sonra üretilen Nb_2O_5 ince filmlerin; yapısal, morfolojik ve optik özellikleri; XRD, SIMS, AFM ve UV-Vis spektrometresi kullanılarak yapılan karakterizasyonlar sonucunda belirlendi. XRD sonuçlarından, üretilen üç Nb_2O_5 ince filmin de amorf yapıya sahip olduğu gözlemlendi. Nb_2O_5 ince filmlerin kristal yapısına sahip olabilmeleri için 400 °C’nin üstünde tavllanmış olmaları gerekir. Bu çalışmada ince filmler sadece 120 °C’de sinterlendi. Nb_2O_5 ince filmlerin SIMS analiz sonuçlarından 68 nm, 116 nm ve 168 nm kalınlıkları olduğu belirlendi. Ayrıca Nb ve O elementlerinin film kalınlığı boyunca homojen profil sergilediğini yani katman oluşturma prosedürü sayısı arttıkça Nb ve O elementlerinin dağılımlarının sabit kaldığını, artan katman sayısı ile ince filmlerin kalınlığının beklenen şekilde arttığı görüldü. Filmlerin optik bant aralıkları ise ‘*katman oluşturma*’ prosedürü sayısı arttıkça 3.76 eV’den 3.62 eV’ye daraldı. Filmin kalınlığı arttıkça bant aralıklarının azalması beklenen durumdur. Filmlerin RMS değerleri ise katman sayısının artmasıyla 0,17 nm, 0,25 nm ve 0,41 nm olarak ölçülmüştür. RMS değerinin yüksek olması, tanecik boyutunun büyük olmasından dolayı sensör algılama yüzeyinin artmasına yani sensör duyarlılığının artmasına neden olabilmektedir. Üretilen SG43, SG44 ve SG45 Nb_2O_5 ince filmlerin karakterizasyonlarından sonra gaz sensörü geliştirmek için dairesel gümüş (Ag) interdigital elektrodlar oluşturuldu. İnce filmlerden sensör haline dönüştürülen H_2 gaz sensörlerine SG43-S, SG44-S ve SG45-S isimlendirmesi yapıldı. Geliştirilen SG43-S, SG44-S ve SG45-S isimli H_2 gaz sensörlerinin, H_2 gazı algılama hassasiyetleri Gaz Sensör Test Sistemi ile 30 sccm, 60 sccm ve 90 sccm akış hızında oda sıcaklığında belirlendi. Elde edilen sensör sonuçları incelendiğinde, SG43-S, SG44-S, SG45-S sensörlerin tepki ve iyileşme sürelerinin saniyeler mertebesinde olduğu, literatürde yer alan dakikalar mertebesindeki sensör sonuçlarından daha iyi sonuçlara sahip olduğu söylenebilir. SG43-S, SG44-S, SG45-S sensörlerinin duyarlılık değerleri arasındaki fark çok fazla değildir. SG44-S sensörlerinin 30 sccm, 60 sccm ve 90 sccm’deki duyarlılıkları sırasıyla 5.4, 6.6 ve 5.1 olarak belirlendi. SG44-S sensör duyarlılığının SG43-S ve SG45-S sensörlerine göre daha iyi olduğu gözlemlendi. Literatür incelendiğinde, H_2 gazına duyarlılığın 115 nm kalınlığında

iken maksimum değere sahip olduğu ve bu kalınlık değerinin üzerine çıkıldıkça sensör duyarlılığının azaldığı rapor edilmektedir.

Tez çalışması kapsamında yapılan detaylı çalışmalar sonucunda; üretimi basit, bir başka ifadeyle daha ekonomik H_2 sensörlerinin başarıyla elde edildiği vurgulanabilir. Elde edilen deneysel veriler ışığında, ekonomik açıdan verimli olan “*sol-gel kaplama yöntemi*” ile duyarlılığı yüksek sensörlerin seri üretime de uygun olabileceği düşünülmektedir. İleri de planlanan çalışmalarda seri üretim için sensör geliştirilmesi de yer almaktadır.



KAYNAKLAR

1. Luo, Y., Zhang, C., Zheng, B., Geng, X. and Debliquy, M. (2017). Hydrogen sensors based on noble metal doped metal-oxide semiconductor: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(31), 20386-20397.
2. Pehlivan, E. and Tepehan, G. G. (2009). Titanyum dioksit katkılı niobyum pentaoksit filmlerin optik, yapısal ve elektrokromik özellikleri. *İtÜ Dergisi/c*, 5(1),49-55.
3. Guo, T., Yao, M. S., Lin, Y. H. and Nan, C. W. (2015). A comprehensive review on synthesis methods for transition-metal oxide nanostructures. *CrystEngComm*, 17(19), 3551-3585.
4. Hossain, N. (2019). *Synthesis and Characterization of NbO_x*, Master of thesis, University of Saskatchewan, Canada, 5-16.
5. Nakajima, K., Noma, R., Kitano, M. and Hara, M. (2013). Titania as an early transition metal oxide with a high density of Lewis acid sites workable in water. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(31), 16028-16033.
6. Abdah, M.A.A. M., Azman, N. H. N., Kulandaivalu, S. and Sulaiman, Y. (2020). Review of the use of transition-metal-oxide and conducting polymer-based fibres for high-performance supercapacitors. *Materials & Design*, 186, 108199.
7. Cansever, N. (2007). Properties of niobium nitride coatings deposited by cathodic arc physical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 515(7-8), 3670-3674.
8. Judeinstein, P. and Livage, J. (1991). Sol–gel synthesis of WO₃ thin films. *Journal of Materials Chemistry*, 1(4), 621-627.
9. Purica, M., Budianu, E., Rusu, E., Danila, M. A. and Gavrilă, R. (2002). Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD). *Thin Solid Films*, 403, 485-488.
10. McCarthy, I., Agustin, M. P., Shamuilia, S., Stemmer, S., Afanas'ev, V. V. and Campbell, S. A. (2006). Strontium hafnate films deposited by physical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 515(4), 2527-2530.
11. Leskelä, M. and Ritala, M. (2002). Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures. *Thin solid films*, 409(1), 138-146.
12. Özkartal, A. and Noori, D. T. (2021). Effects of thermal annealing on the characterization of p-NiO/n-GaAs heterojunctions produced by thermal evaporation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(10), 13462-13471.
13. Ataşer, T. (2020). Sol-jel Yöntemi ile Kaplanan Nb₂O₅ İnce Filmlerin Karakterizasyonu. *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6(1), 49-56.

14. Bahuguna, G. and Mishra, N. K. (2016). Thin Film Coating. *Research Journal of Chemical*, 6(7), 65-72.
15. Vallejos, S., Stoycheva, T., Annanouch, F. E., Llobet, E., Umek, P., Figueras, E. and Blackman, C. (2014). Microsensors based on Pt–nanoparticle functionalised tungsten oxide nanoneedles for monitoring hydrogen sulfide. *RSC Advances*, 4(3), 1489-1495.
16. Rani, R. A., Zoolfakar, A. S., O'Mullane, A. P., Austin, M. W. and Kalantar-Zadeh, K. (2014). Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(38), 15683-15703.
17. Ramachandran, R. and Menon, R. K. (1998). An overview of industrial uses of hydrogen. *International journal of hydrogen energy*, 23(7), 593-598.
18. De Moura, L., de Faria Sousa, C. A. and Cruz, E. B. (2011). Production of high purity niobium ingots at CBMM. In *AIP Conference Proceedings*, 1352, 69-78.
19. Usha, N., Sivakumar, R. and Sanjeeviraja, C. (2015). Electrochromic properties of radio frequency magnetron sputter deposited mixed Nb₂O₅: MoO₃ (95: 5) thin films cycled in H⁺ and Li⁺ ions. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 30, 31-40.
20. Schäfer, H., Gruehn, R. and Schulte, F. (1966). The modifications of niobium pentoxide. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 5(1), 40-52.
21. Graça, M. P. F., Meireles, A., Nico, C. and Valente, M. A. (2013). Nb₂O₅ nanosize powders prepared by sol–gel structure, morphology and dielectric properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 553, 177-182.
22. Brayner, R. and Bozon-Verduraz, F. (2003). Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(7), 1457-1466.
23. Fakhri, M. A., Khalid, F. G. and Salim, E. T. (2021). Influence of annealing temperatures on Nb₂O₅ nanostructures prepared using Pulsed Laser Deposition method. In *Journal of Physics: Conference Series* 1795, 12063.
24. Terao, N. (1963). Structures des oxydes de niobium. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2(3), 156.
25. Holtzberg, F., Reisman, A., Berry, M. and Berkenblit, M. (1957). Chemistry of the group VB pentoxides. VI. The polymorphism of Nb₂O₅. *Journal of the American Chemical Society*, 79(9), 2039-2043.
26. Kumar, A., Yadav, N., Bhatt, M., Mishra, N. K., Chaudhary, P. and Singh, R. (2015). Sol-gel derived nanomaterials and it's applications: a review. *Research Journal of Chemical Sciences*, 5(12), 98-105.
27. Hench, L. L. and West, J. K. (1990). The sol-gel process. *Chemical reviews*, 90(1), 33-72.

28. Öz, D. C. and Nihan, K. (2020). Sol-jel yöntemiyle üretilen alümina alkojelin fizikokimyasal ve yapısal özellikleri üzerine kurutma türünün etkisi. *Politeknik Dergisi*, 23(3), 657-669.
29. Guglielmi, M. and Carturan, G. (1988). Precursors for sol-gel preparations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100(1-3), 16-30.
30. Toygun, Ş., Köneçoğlu, G. and Kalpaklı, Y. (2013). General Principles Of Sol-Gel. *Sigma: Journal of Engineering & Natural Sciences/Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 31(4),456-477.
31. Musat, V., Teixeira, B., Fortunato, E., Monteiro, R. C. C. and Vilarinho, P. (2004). Al-doped ZnO thin films by sol-gel method. *Surface and Coatings technology*, 180, 659-662.
32. Livage, J. (1997). Sol-gel processes. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2(2), 132-138.
33. Fengmin, L. (2006). *Development of organic/inorganic composites by sol gel method-for tooling materials*, Master of thesis, National University of Singapore, Singapore,7-22.
34. Lazrag, M., Lemaitre, C., Castel, C., Hannachi, A. and Barth, D. (2018). Aerogel production by supercritical drying of organogels: Experimental study and modelling investigation of drying kinetics. *The Journal of Supercritical Fluids*, 140, 394-405.
35. Sahu, N., Parija, B. and Panigrahi, S. (2009). Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. *Indian Journal of Physics*, 83(4), 493-502.
36. Jose, B. (2020). *Spin Coating On a Curved Surfaces*, Master of Thesis, University of Canterbury, New Zealand, 1-3.
37. Tyona, M. D. (2013). A theoritical study on spin coating technique. *Advances in materials Research*, 2(4), 195.
38. Li, W., Fries, D. P. and Malik, A. (2004). Sol-gel stationary phases for capillary electrochromatography. *Journal of Chromatography A*, 1044(1-2), 23-52.
39. Wilson, J. S. (2004). *Sensor technology handbook*. India: Elsevier,1-20.
40. Sun, Y. F., Liu, S. B., Meng, F. L., Liu, J. Y., Jin, Z., Kong, L. T. and Liu, J. H. (2012). Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a review. *Sensors*, 12(3), 2610-2631.
41. Valentino K. Y. (2014). *Synthesis and fundamental understanding of metal oxide nanostructures for gas-sensing applications*, Phd Thesis, University of New South Wales, Australian, 43-44.
42. Hyodo, T., Ohoka, J., Shimizu, Y. and Egashira, M. (2006). Design of anodically oxidized Nb₂O₅ films as a diode-type H₂ sensing material. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 117(2), 359-366.

43. Jain, K., Pant, R. P. and Lakshmikummar, S. T. (2006). Effect of Ni doping on thick film SnO₂ gas sensor. *Sensors and actuators B: chemical*, 113(2), 823-829.
44. Sertel, B. C., Sonmez, N. A., Kaya, M. D. and Ozcelik, S. (2019). Development of MgO: TiO₂ thin films for gas sensor applications. *Ceramics International*, 45(3), 2917-2921.
45. Zhu, L. and Zeng, W. (2017). Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review. *Sensors and Actuators A: Physical*, 267, 242-261.
46. Righettoni, M., Tricoli, A., Gass, S., Schmid, A., Amann, A. and Pratsinis, S. E. (2012). Breath acetone monitoring by portable Si: WO₃ gas sensors. *Analytica Chimica Acta* 738, 69-75.
47. Hanada, M., Koda, H., Onaga, K., Tanaka, K., Okabayashi, T., Itoh, T. and Miyazaki, H. (2003). Portable oral malodor analyzer using highly sensitive In₂O₃ gas sensor combined with a simple gas chromatography system. *Analytica Chimica Acta*, 475(1-2), 27-35.
48. Dal Santos, M. A., Antunes, A. C., Ribeiro, C., Borges, C. P. F., Antunes, S. R. M., Zara, A. J. and Pianaro, S. A. (2003). Electric and morphologic properties of SnO₂ films prepared by modified sol-gel process. *Materials letters*, 57(28), 4378-4381.
49. Wöllenstein, J., Plaza, J. A., Cane, C., Min, Y., Böttner, H. and Tuller, H. L. (2003). A novel single chip thin film metal oxide array. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 93(1-3), 350-355.
50. Feng, S., Farha, F., Li, Q., Wan, Y., Xu, Y., Zhang, T. and Ning, H. (2019). Review on smart gas sensing technology. *Sensors*, 19(17), 3760.
51. Wang, Y. (2016). *Room Temperature Gas Sensing Using Pure and Modified Metal Oxide Nanowires*, Master of Thesis, The University of Wisconsin-Milwaukee, USA, 24-45.
52. Filipovic, L. and Selberherr, S. (2015). Performance and stress analysis of metal oxide films for CMOS-integrated gas sensors. *Sensors*, 15(4), 7206-7227.
53. Nazemi, H., Joseph, A., Park, J. and Emadi, A. (2019). Advanced micro-and nano-gas sensor technology: A review. *Sensors*, 19(6), 1285.
54. Patil, S. J., Patil, A. V., Dighavkar, C. G., Thakare, K. S., Borase, R. Y., Nandre, S. J. and Ahire, R. R. (2015). Semiconductor metal oxide compounds based gas sensors: A literature review. *Frontiers of Materials Science*, 9(1), 14-37.
55. Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. G. and Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-ray diffraction: instrumentation and applications. *Critical reviews in analytical chemistry*, 45(4), 289-299.
56. Ameh, E. S. (2019). A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications. *The international journal of advanced manufacturing technology*, 105(7), 3289-3302.

57. Herrmann, A. M., Ritz, K., Nunan, N., Clode, P. L., Pett-Ridge, J., Kilburn, M. R. and Stockdale, E. A. (2007). Nano-scale secondary ion mass spectrometry. A new analytical tool in biogeochemistry and soil ecology: A review article. *Soil Biology and Biochemistry*, 39(8), 1835-1850.
58. Garcia, R. and Perez, R. (2002). Dynamic atomic force microscopy methods. *Surface science reports*, 47(6-8), 197-301.
59. Silikas, N., Watts, D. C., England, K. E. R. and Jandt, K. D. (1999). Surface fine structure of treated dentine investigated with tapping mode atomic force microscopy (TMAFM). *Journal of dentistry*, 27(2), 137-144.
60. Verma, G. and Mishra, M. (2018). Development and optimization of UV-Vis spectroscopy-a review. *World Journal of Pharmaceutical Research*, 7(11), 1170-1180.
61. Mette, A., Richter, P. L., Hörteis, M. and Glunz, S. W. (2007). Metal aerosol jet printing for solar cell metallization. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 15(7), 621-627.
62. Agarwala, S., Goh, G. L. and Yeong, W. Y. (2017). Optimizing aerosol jet printing process of silver ink for printed electronics. *In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 191, 12027.
63. Lall, P., Goyal, K., Schulze, K. and Miller, S. (2020). Process-Consistency in Printed Layers in Multi-Layer Substrate Using Aerosol Jet Technology. *In 2020 19th IEEE Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (ITherm) IEEE*. 814-820.
64. Aegerter, M. A. (2001). Sol-gel niobium pentoxide: a promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. *Solar energy materials and solar cells*, 68(3-4), 401-422.
65. Atay, F. and Durmaz, D. (2020). Structural, Optical and Surface Properties of Multilayer Anatase-TiO₂ Films Grown by Sol-Gel Spin Coating Technique. *Journal of Electronic Materials*, 49(9), 5542-5551.
66. Lai, F., Lin, L., Huang, Z., Gai, R. and Qu, Y. (2006). Effect of thickness on the structure, morphology and optical properties of sputter deposited Nb₂O₅ films. *Applied Surface Science*, 253(4), 1801-1805.
67. Asar, T., Korkmaz, B., Efkere, H. İ., Akın, N. and Özçelik, S. (2018). In₂O₃ ince filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi: gaz sensörü uygulamaları. *Politeknik Dergisi*, 21(2), 265-271.
68. Chen, K. N., Hsu, C. M., Liu, J., Liou, Y. C. and Yang, C. F. (2016). Investigation of antireflection Nb₂O₅ thin films by the sputtering method under different deposition parameters. *micromachines*, 7(9), 151.

69. Abood, M., Salim, E. T. and Saimon, J. A. (2019). Optical investigations of Nb₂O₅ at different temperatures for optoelectronic devices. *Journal of Ovonic Research*, 15(2), 109-115.
70. Khan, M. I., Bhatti, K. A., Qindeel, R., Althobaiti, H. S. and Alonizan, N. (2017). Structural, electrical and optical properties of multilayer TiO₂ thin films deposited by sol-gel spin coating. *Results in physics*, 7, 1437-1439.
71. RaviPrakash, J., McDaniel, A. H., Horn, M., Pilione, L., Sunal, P., Messier, R. and Schweighardt, F. K. (2007). Hydrogen sensors: Role of palladium thin film morphology. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 120(2), 439-446.
72. Basyooni, M. A., Eker, Y. R. and Yilmaz, M. (2020). Structural, optical, electrical and room temperature gas sensing characterizations of spin coated multilayer cobalt-doped tin oxide thin films. *Superlattices and Microstructures*, 140, 106465.
73. Pant, B.R. (2018). *A Comparative Study on P-type Nickel Oxide and N-type Zinc Oxide for Gas Sensor Applications*, Master of Thesis, The University of Toledo, 52-53.
74. Chung, W. Y., Sakai, G., Shimanoe, K., Miura, N., Lee, D. D. and Yamazoe, N. (1998). Preparation of indium oxide thin film by spin-coating method and its gas-sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 46(2), 139-145.



GAZİ GELECEKTİR..