



**REAKTİF DC MAGNETRON SIÇRATMA TEKNİĞİ İLE ÜRETİLMİŞ
VANADYUM OKSİT İNCE FİMLERİN GAZ SENSÖR
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Semih İNCEÇAM

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

AĞUSTOS 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.

Semih İNCEÇAM

18/08/2021

REAKTİF DC MAGNETRON SIÇRATMA TEKNİĞİ İLE ÜRETİLMİŞ VANADYUM OKSİT İNCE FİMLERİN GAZ SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Semih İNCEÇAM

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ağustos 2021

ÖZET

Bu çalışmada, reaktif DC magnetron sıçratma yöntemiyle üretilen vanadyum oksit sensör malzemesinin tavlama sıcaklığının değişimine bağlı olarak yapısal ve gaz algılama performansındaki değişimler incelendi. Vanadyum oksit (VO_x) ince filmler reaktif DC Magnetron sıçratma metodu ile silisyum alttaşlar üzerine büyütüldü. Üretilen ince filmler 100°C ile 550°C aralığında 11 farklı sıcaklıkta hava ortamında 1 saat süreyle tavlandı. Üretilen sensörlerin yapısal ve morfolojik özellikleri X-ışını kırınım cihazı (XRD), alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (FESEM) ile incelendi. X-ışını kırınım desenlerinden, nispeten düşük tavlama sıcaklıklarında tavlanan filmlerin amorf yapıda iken 300°C ve daha yüksek sıcaklıklarda tavlanan filmlerin kristal yapıda oluştuğu belirlendi. X-ışını kırınım desenlerinden Scherrer yöntemi, Williamson-Hall yöntemi ve Halder-Wagner yöntemiyle kristalit boyutları ve içsel gerilmeler hesaplanarak karşılaştırıldı. FESEM görüntülerinden tavlama sıcaklığına bağlı olarak üretilen ince filmlerin morfolojik özelliklerinin değiştiği gözlemlendi. Üretilen yapıların gaz sensörü olarak optimal çalışma sıcaklığının belirlenmesi için $27-287^\circ\text{C}$ ($300-560\text{K}$) sıcaklık aralığında gaz algılama ölçümleri 50 ppm amonyak gazı (NH_3) için yapıldı. Farklı sıcaklıklarda tavlanan sensörlerin farklı optimal çalışma sıcaklıklarına sahip olduğu görüldü. Tüm sensörler içerisinde üretim sonrası 480°C sıcaklıkta tavllanmış olan ince film 207°C çalışma sıcaklığında %104 duyarlılık ile en yüksek değeri gösterdi. Bununla birlikte bazı sensörler 67°C gibi oda sıcaklığına yakın bir optimal çalışma sıcaklığında literatürle kıyaslanabilecek düzeyde duyarlılık verdi.

Bilim Kodu : 20215

Anahtar Kelimeler : Gaz sensörleri, Reaktif DC magnetron sıçratma, Vanadyum oksit

Sayfa Adedi : 83

Danışman : Prof. Dr. Selim ACAR

INVESTIGATION OF GAS SENSOR PROPERTIES OF VANADIUM OXIDE THIN
FILMS GROWN BY REACTIVE DC MAGNETRON SPUTTERING TECHNIQUE

(M. Sc. Thesis)

Semih İNCEÇAM

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

August 2021

ABSTRACT

In this study, depending on the alteration in annealing temperature of the vanadium oxide sensor material, produced by the reactive DC magnetron sputtering method, the changes in the structural and gas detection performance were investigated. Vanadium oxide thin films were grown on silicon substrates by reactive DC Magnetron sputtering method. The thin films produced were annealed for 1 hour in air at 11 different temperatures between 100°C and 550°C. Structural and morphological features of the produced thin films were examined with X-ray diffraction device (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM). From the X-ray diffraction patterns, it was determined that the films annealed at relatively low annealing temperatures were amorphous, while the thin films annealed at 300°C and higher temperatures were found to form crystalline. Crystallite dimensions and internal stresses were calculated and compared with X-ray diffraction patterns using Scherrer method, Williamson-Hall method and Halder-Wagner method. From the FESEM images, it was observed that the morphological properties of the produced films changed depending on the annealing temperature. In order to determine the optimal operating temperature of the produced structures as a gas sensor, gas detection measurements were made for 50 ppm ammonia gas (NH₃) in the temperature range of 27-287°C (300-560K). It was observed that the sensors annealed at different temperatures had different optimal operating temperatures. Among all sensors, the thin film annealed at 480°C after production showed the highest value with 104% sensitivity at 207°C operating temperature. However, some sensors gave a sensitivity comparable to the literature at 67°C an optimal operating temperature close to room temperature.

Science Code : 20215

Key Words : Gas sensors, Reactive DC magnetron sputtering, Vanadium oxide

Page Number : 83

Supervisor : Prof. Selim ACAR

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasındaki değerli katkıları ve yol göstericiliği ile zamanını ve desteğini esirgemeyen, saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Selim ACAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma kapsamında malzeme üretimi ve karakterizasyonu amacıyla kullanılan tüm olanakları sağlayan ODTÜ MEMS Merkezi'ne, yardımlarını esirgemeyen, bilgilerini ve deneyimlerini paylaşan, değerli çalışma arkadaşlarım Adem SARAÇ, Evren ERDİL ve Çiğdem DOĞRU'ya teşekkür ederim.

Özellikle ince film büyütme konusunda yardımlarını esirgemeyen Dr. Mustafa YILDIRIM'a ve Emrah DİRİCAN'a, elektriksel ve gaz ölçümleri sırasında yardımlarını esirgemeyen Ali Orkun ÇAĞIRTEKİN'e ve Ahmad AJJAQ'a teşekkür ederim.

Son olarak, beni her zaman destekleyen sevgilim, eşim, yoldaşım Damla'ya ve mutluluk kaynağım canım kızım Ayşe Nehir'ime teşekkürlerimi sunarım.

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. GAZ SENSÖRLERİ	3
2.1. Giriş	3
2.2. Gaz Sensörlerinin Tarihçesi	3
2.3. Genel Özellikleri	4
2.4. Bulunması Gereken Özellikler	5
2.5. Uygulama Alanları	6
2.6. Gaz Sensörlerinin Sınıflandırılması ve Çeşitleri	7
2.7. Yarı iletken Gaz Sensörleri	8
2.8. Direnç Tipi Metal Oksit Yarı iletken Gaz Sensörleri	9
2.9. Direnç Tipi Metal Oksit Yarı iletken Gaz Sensörlerinin Çalışma Prensibi	11
2.10. Vanadyum Oksit Yapılar	15
2.11. Amonyak Gazı (NH ₃)	16
3. GENEL TEORİK BİLGİLER	19
3.1. İnce Film Büyütme Teknikleri	19

	Sayfa
3.1.1. Fiziksel buhar biriktirme.....	20
3.1.2. Sıçratma yöntemi	20
3.1.3. Reaktif DC magnetron sıçratma yöntemi	21
3.2. Yapısal Karakterizasyon Teknikleri	24
3.2.1. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM)	24
3.2.2. X-ışını kırınımı tekniği (XRD)	26
3.2.3. İnce filmler için sıyırma açısında X-ışını kırınımı (GI-XRD).....	27
3.3. Elektriksel Karakterizasyon	28
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	31
4.1. Alttaşların Hazırlanması	31
4.2. Reaktif DC Magnetron Sıçratma Yöntemiyle V ₂ O ₅ İnce Filmlerin Büyütülmesi.....	31
4.3. Tavlama ve İnterdijital Kontakların Üretimi	32
5. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	37
5.1. FESEM Analizi Sonuçları	37
5.2. EDS Analizi Sonuçları.....	40
5.3. XRD Analizi Sonuçları.....	41
5.3.1. Scherrer yöntemiyle hesaplama	43
5.3.2. Williamson-Hall (WH) yöntemiyle hesaplama	46
5.3.3. Halder-Wagner (HW) yöntemiyle hesaplama	49
5.4. Gaz Algılama Ölçümleri	53
5.4.1. Sıcaklığa bağlı gaz algılama ölçümleri	53
5.4.2. Konsantrasyona bağlı gaz algılama ölçümleri	57
5.4.3. Yanıt ve geri dönüş zamanları	59

	Sayfa
5.4.4. Kısa dönem tekrarlanabilirlik testi.....	61
5.4.5. Uzun dönem tekrarlanabilirlik testi	63
5.4.6. Literatür çalışmaları karşılaştırma	64
6. TARTIŞMA VE SONUÇ	69
KAYNAKLAR.....	73



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Gaz sensörü uygulamalarına bazı örnekler	6
Çizelge 2.2. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) Analitik Kimya Bölümü tarafından 1991 yılında önerilen gaz sensörlerinin sınıflandırılması	7
Çizelge 2.3. Yarı iletken gaz sensörlerinin, dönüştürücü ve algılayıcı kullanım türlerine göre sınıflandırılması	9
Çizelge 4.1. Büyütülen ince filmler için sıçratma parametreleri	32
Çizelge 4.2. IDE kontaklar için sıçratma parametreleri	33
Çizelge 4.3. Sensörler için isimlendirme	35
Çizelge 5.1. Hesaplanan birim hücre a, b ve c'nin kafes parametreleri ve hacmi değerleri	42
Çizelge 5.2. Kristal özellik gösteren sensörlerin Scherrer yöntemiyle hesaplanan kristalit boyutları ve içsel gerilmeler	44
Çizelge 5.3. WH grafiklerinden elde edilen kristalit boyutu ve gerilme değerleri	48
Çizelge 5.4. HW grafiklerinden elde edilen kristalit boyutu ve gerilme değerleri	51
Çizelge 5.5. Scherrer, WH ve HW ile hesaplanan değerlerin kıyaslama tablosu	53
Çizelge 5.6. Her sensör için 50ppm NH ₃ gazında optimum çalışma sıcaklıklarına karşılık gelen duyarlılık değerleri	55
Çizelge 5.7. Optimal çalışma sıcaklıklarında 0,01ppm ile 100ppm NH ₃ gaz konsantrasyonları arasında dinamik ölçümlerden elde edilen duyarlılıklar	59
Çizelge 5.8. Her bir sensörün yanıt ve geri dönüş süreleri	60
Çizelge 5.9. Literatürde farklı üretim teknikleriyle üretilen bazı V ₂ O ₅ sensörleri ile NH ₃ gazı için yapılan çalışmalar	65
Çizelge 5.10. Literatürde yer alan sıçratma tekniğiyle büyütülen bazı farklı metal oksit sensörleri ile NH ₃ gazı için yapılan çalışmalar	66

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Gaz sensörü bir alıcı ve dönüştürücüden oluşur.....	8
Şekil 2.2. Tipik bir MOS gaz sensörü yapısının şematik çizimi	11
Şekil 2.3. Yarı iletken gaz sensörünün alıcı ve dönüştürücü özellikleri	13
Şekil 2.4. Yarı iletken metal oksit nanoyapılarının algılama mekanizmasının şeması	13
Şekil 2.5. Metal oksit gaz sensörleri (Scopus arama verileri)	14
Şekil 3.1. İnce film biriktirme tekniklerine genel bakış	19
Şekil 3.2. Magnetron Sıçratma sisteminin şematik resmi	22
Şekil 3.3. Tipik bir Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopunun şematik yapısı	24
Şekil 3.4. Elektromanyetik spektrum	26
Şekil 3.5. İnce filmler için sıyırma açısında (düşük açılı) X ışını kırınımı temsili	27
Şekil 3.6. Gaz ölçüm sisteminin blok diyagramı.....	29
Şekil 4.1. Kesim ve IDE kaplaması sonrası sönörlerin şematik genel görünüşü.....	34
Şekil 5.1. EDS analiz sonucu	40
Şekil 5.2. Üretilen tüm sensörlerin XRD kırınım deseni.....	41
Şekil 5.3. Scherrer yöntemiyle hesaplanan tavlama sıcaklığına bağlı kristalit boyutu ve içsel gerilmelerin değişimi	45
Şekil 5.4. WH yöntemiyle hesaplanan $\beta_{hkl}\cos\theta/4\sin\theta$ grafikleri ve lineer fit denklemleri	47
Şekil 5.5. WH yöntemiyle hesaplanan tavlama sıcaklığına bağlı kristalit boyutu ve içsel gerilmelerin değişimi	48
Şekil 5.6. HW yöntemiyle hesaplanan $\beta_{hkl} * dhkl * 2/(\beta_{hkl} * dhkl *)^2$ grafikleri ve lineer fit denklemleri.....	50
Şekil 5.7. HW yöntemiyle hesaplanan tavlama sıcaklığına bağlı kristalit boyutu ve içsel gerilmelerin değişimi	52

Şekil	Sayfa
Şekil 5.8. Üretilen sensörlerin 27°C - 287°C sıcaklıkları arasında 50 ppm NH ₃ gaz konsantrasyonunda elde edilen duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği	55
Şekil 5.9. a) VO_AG b) VO_100 c) VO_200 d) VO_300 e) VO_400 f) VO_450 g)VO_460 h) VO_470 sensörleri için optimal çalışma sıcaklıklarında 0,01ppm ile 100ppm NH ₃ gaz konsantrasyonları arasında elde edilen duyarlılık-zaman grafiği	57
Şekil 5.10. VO_480 sensörünün 50 ppm amonyak gazına verdiği tepki	60
Şekil 5.11. İlk hafta yapılan kısa dönem tekrarlanabilirlik testi sonuçları	62
Şekil 5.12. 24.hafta yapılan kısa dönem tekrarlanabilirlik testi sonuçları.....	62
Şekil 5.13. VO_480 gaz sensörü uzun dönem duyarlılık ölçüm sonuçları	63

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. ODTÜ MEMS Merkezi ATC Orion AJA sıçratma sistemi	23
Resim 3.2. Hitachi marka SU8230 model alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu	25
Resim 3.3. Rigaku Ultima IV X-Işınları kırınımı cihazı	28
Resim 4.1. Interdijital kontak üretimi için hazırlanan metal sert maske	33
Resim 4.2. IDT sert maskesi yapıştırılarak titanyum ve altın kaplama	34
Resim 5.1. a) VO_AG b) VO_100 c) VO_200 d) VO_300 e) VO_400 f) VO_450 sensörleri için FESEM görüntüleri	38
Resim 5.2. g) VO_460 h) VO_470 i) VO_480 j) VO_490 k) VO_500 m) VO_550 sensörleri için FESEM görüntüleri	39

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
cm^3	Santimetre küp
D	Kristalit boyutu
d	Kristal düzlemleri arası uzaklık
I	Akım
K	Kelvin
mm	Milimetre
nm	Nanometre
R	Direnç
Sin	Sinüs
S	Gaz duyarlılığı
t	Numune kalınlığı
V	Voltaj
Å	Angstrom
°C	Santigrat Derece
ε	İçsel gerilme
λ	Dalga boyu
θ	Gelen ışınla düzlem arasındaki açı
Ω	Ohm

Kısaltmalar**Açıklamalar**

Au	Altın
DC	Doğru Akım
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
FEG	Alan Emisyonlu Kaynak
FESEM	Alan Emisyonlu Elektron Mikroskobu
HW	Halder-Wagner yöntemi
NH₃	Amonyak
NO_x	Azot Oksitleri
MOS	Metal-Oksit-Yarı iletken
O₂	Oksijen
OH	Hidroksit
PLD	Lazer Biriktirme
ppm	Milyonda Bir
ppb	Milyarda Bir
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
Si	Silisyum
SnO₂	Kalay dioksit
Ti	Titanyum
UV	Ultraviyole
Vis	Görünür Bölge
Vb.	Ve Benzeri
VO_x	Vanadyum oksit
V₂O₅	Vanadyum Pentaoksit
WH	Williamson-Hall yöntemi
XRD	X-Işını Kırınımı

1. GİRİŞ

Dünyanın yeşil çevresini sürdürmek için, tehlikeli gaz türleri ve partikül madde gibi farklı emisyon türlerine yönelik mevzuat tüm dünyada sıkılaşmaktadır. Çevre ve insan sağlığı için oluşturulan mevzuatların kontrol edilebilirliği ve uygulanabilirliği için gaz sensörlerine olan ihtiyaç günden güne artmaktadır.

Oda sıcaklığında amonyak, keskin ve boğucu bir kokuya sahip renksiz, oldukça tahriş edici bir gazdır. Saf halde susuz amonyak higroskopiktir (amonyak nemi emebilir). Amonyak gazı gazda kolayca çözünür ve zayıf bir baz olan amonyum hidroksiti oluşturur.

Amonyak, ciddi çevre sorunlarına yol açan zehirli bir gazdır. Amonyağın en yaygın olarak tanınan maruz kalma limitleri, 8 saatlik bir süre için 25 ppm (zaman ağırlıklı ortalama) ve 15 dakikalık bir süre için 35 ppm'dir (kısa süreli maruz kalma limiti) [1]. Amonyak ayrıca cilt, gözler ve akciğerler için aşındırıcıdır. 300 ppm'ye maruz kalmak yaşam ve sağlık için son derece tehlikelidir.

Amonyak gazının toksisitesi ve zararlı sağlık etkileri göz önüne alındığında, amonyak sensörleri, maruziyet seviyesinin sürekli izlenmesi için birçok endüstriyel, tarımsal ve biyomedikal uygulamada önemli cihazlardır. Ayrıca, çevresel tehlikeleri ve bunun neden olduğu kirliliği kontrol etmek için atmosfere sızan NH_3 gazının güvenilir bir şekilde tespit edilmesine de ihtiyaç vardır.

İnsanları, hayvanları ve bitkileri kurtarmak için atmosferde ve çevrede NH_3 'ü tespit etmeye ihtiyaç vardır. Geleneksel amonyak sensörleri, çevredeki amonyağı algılayabilir, ancak yüksek sıcaklıklarda (300°C - 600°C) çalışırlar. Bu, algılama platformunda bir ısıtma mekanizması geliştirme ihtiyacına ek olarak sensör üzerinde yüksek güç tüketimine yol açar. Bu tür ısıtma elemanlarının imalatı kolay değildir ve uygun maliyetli değildir. Bu nedenle amonyak gazını nispeten daha düşük sıcaklıklarda ya da oda sıcaklığında ve düşük maliyetle tespit etmeye ihtiyaç vardır. Metal oksit gaz sensörleri yüksek hassasiyet ve düşük maliyetli oldukları için birçok alanda tercih edilmektedir.

Mevcut tez çalışması, nispeten daha düşük sıcaklıklarda çalışan ve düşük maliyetli cihazların tasarım ve imalatına odaklanmaktadır. Bu çalışmada, düşük güç tüketimi yapan, hızlı tepkime süresine sahip, kararlı, uzun ömürlü ve güvenilir metal oksit gaz sensörleri üretildi ve karakterizasyonu yapıldı. Sensör malzemesi olarak vanadyum oksit metal oksit yarı iletkeni tercih edildi. Tercih edilen sensör malzemesi fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden birisi olan reaktif DC magnetron sıçratma yöntemi ile üretildi. Yüksek saflıkta, yüksek yapışma özellikli, kontrollü büyüme, düzenli dağılımlı ve üstün tekrarlanabilirlik özelliklerinden dolayı sıçratma yöntemi tercih edildi. Üretilen vanadyum oksit mikroyapılarında gaz algılama özelliklerinin artırılması için tavlamanın etkisi incelendi. Üretilen vanadyum oksit tabanlı metal oksit ince filmler 10 ppb gibi oldukça düşük seviyelerdeki NH_3 gazına karşı kabul edilebilir duyarlılık sergilediler.

Bu çalışmada Bölüm 2’de gaz sensörleri ve vanadyum oksit metal oksit yarı iletken malzemesi hakkında bilgi verildi. Bölüm 3’te deney sistemleri ve ince filmlerin üretim yöntemi hakkında genel teorik bilgi verildi. Yüzey karakterizasyonu için kullanılan yöntemler anlatıldı. Üretilen sensörlerin üretim aşamaları Bölüm 4’te verildi. Bölüm 5’te sonuçlar ve bulgular anlatıldı. En son bölüm olan Bölüm 6’da ise sonuçlar tartışıldı.

2. GAZ SENSÖRLERİ

2.1. Giriş

İçinde yaşadığımız hava, bazı yaşam formları için hayati önem taşıyan, bazıları içinse az ya da çok zararlı olan, doğal ve yapay çok sayıda kimyasal tür içermektedir [2].

Günümüzde endüstriyel süreçler, özellikle zehirli ve yanıcı gazlar olmak üzere son derece tehlikeli maddelerin kullanımını ve üretimini giderek daha fazla içermektedir. Kaçınılmaz olarak, endüstriyel tesis çalışanları ve yakınlarda yaşayan insanlar için potansiyel bir tehlike oluşturan zaman zaman gaz kaçaqları meydana gelir. Boğulma, patlamalar ve can kaybını içeren dünya çapındaki olaylar, bu sorunun sürekli bir hatırlatıcısıdır. Bu nedenle, yukarıda belirtilen sorunların önlenmesine yardımcı olan gaz sensörleri, gazların kontrol ve analizinin gerekli olduğu çeşitli modern teknolojik süreçlerde önemli bir rol oynamaktadır [3].

2.2. Gaz Sensörlerinin Tarihçesi

İlk gaz alarm sistemleri, madencilerin madendeki metan veya karbon monoksit konsantrasyonlarındaki bir artış hakkında onları uyarmak için kanarya kuşlarını alarm olarak kullandıkları madencilik endüstrisinin ilk günlerine kadar uzanır [4].

Temel olarak, eğer kuş ötmeyi bırakırsa, madencilerin maden kuyusunu hızla terk etme zamanının geldiği anlamına geliyordu. Muhtemelen ilk gaz algılama cihazı, kömür madenlerinde oksijen kaybını ve metan konsantrasyonlarının artışını tespit etmek için Davy'nin lambası geliştirildiğinde, madencilik endüstrisi için de geliştirildi [5].

1960'ların başında, Tetsuro Seiyama ve arkadaşları tarafından, ZnO ince filmi algılama katmanı olarak kullanarak, basit elektrikli cihazlarla gaz algılamanın mümkün olduğunu gösterebildi [6].

1970'lerin başında Naoyoshi Taguchi, pratik uygulamalar için hassas malzeme olarak kalay dioksit (SnO_2) kullanan ilk kemorezistanslı gaz sensör cihazını üretti ve patentini aldı [7].

1980'lerin sonlarında, yarı iletken gaz sensörleri alanı önemli bir genişleme geçirdi ve sensör topluluğu içindeki en aktif araştırma alanlarından biri haline geldi. Düşük güç tüketimi ve yüksek cihaz güvenilirliği ile birlikte yüksek hassasiyet ve seçiciliğe sahip yüksek performanslı gaz sensörlerine olan talep, yeni algılama malzemeleri geliştirmek için yoğun çabalar harcanmasına sebep oldu.

Bugün, yarı iletken algılama malzemelerinin gelişimi, ek olarak yeni nanoteknolojilerin sağladığı fırsatlara bağlıdır. Maddenin moleküler düzeyde kontrol edilebilir şekilde manipüle edilmesini sağlayan nanobilim, malzeme işlemedeki yenilikler için temel bir inovasyon haline geldi. Ayrıca, ortaya çıkan nanoteknolojiler, sensör tasarımlarında ve yeteneklerinde çarpıcı değişiklikler vaat etmektedir. Bunlardan bazıları, önemli ölçüde daha küçük boyut, daha düşük ağırlık, daha az güç gereksinimleri, daha fazla hassasiyettir. Pek çok insan bu gerçeğin farkında olmasa bile, gaz sensörleri zaten günlük hayatımızın bir parçasıdır. Örneğin, gaz algılama işi için yeni atılımlardan biri, cep telefonunu çevreleyen atmosferdeki CO₂ miktarını belirlemek için akıllı bir telefona yerleştirilmiş bir gaz sensörüdür [8].

Küresel gaz sensörü pazar büyüklüğünün 2020 yılında 1,1 milyar ABD doları olduğu ve 2026 yılında yaklaşık 2,6 milyar ABD dolarına ulaşması beklenmektedir.

2.3. Genel Özellikleri

Herhangi bir gaz sensörünün temel amacı, çevredeki ortamın kimyasal bileşimi hakkında güvenilir ve gerçek zamanlı bilgi sağlamaktır. Bu nedenle gaz algılama için ideal olarak tasarlanmış bir cihaz, numuneyi bozmadan sürekli ve tersine çevrilebilir şekilde çalışmalıdır. İdeal bir gaz sensörü, çevredeki ortamda bulunan belirli bir hedef gaza göre mükemmel ve anlık seçicilikle çalışan, düşük maliyetli ve hatasız olmalıdır. Cihaz, gerekli herhangi bir gaz konsantrasyonunda ölçülebilir bir sinyal çıkışı üretmelidir. Basit üretim, hızlı tepki, minimum ölçüm belirsizliği, bağıl sıcaklık ve nem duyarsızlığı, kontaminasyon ve zehirlenmeye karşı yüksek direnç ve düşük gürültü, gaz sensörü pazarı için tasarlanmış gaz sensörünün önemli gereksinimleridir. Taşınabilir uygulamalar için ideal gaz sensörü küçük olmalı ve düşük enerji tüketimine sahip olmalıdır. Ayrıca, sensörün çalışmasını ve bakımını yönetecek personel için asgari düzeyde özel eğitim gereklidir [3].

2.4. Bulunması Gereken Özellikler

Gaz algılama yöntemlerinin veya gaz sensörlerinin performansını değerlendirmek için birkaç gösterge dikkate alınmalıdır;

- (1) duyarlılık: tespit edilebildikleri zaman hedef gazların hacim konsantrasyonunun minimum değeri;
- (2) seçicilik: gaz sensörlerinin bir gaz karışımı arasında belirli bir gazı tanımlama yeteneği;
- (3) tepki süresi: gaz konsantrasyonunun belirli bir değere ulaştığı zamandan sensörün bir uyarı sinyali ürettiği zamana kadar geçen süre;
- (4) enerji tüketimi;
- (5) tersine çevrilebilirlik: algılama malzemelerinin algılamadan sonra orijinal durumuna geri dönüp dönemeyeceği;
- (6) adsorpsiyon kapasitesi (aynı zamanda duyarlılığı ve seçiciliği de etkiler);
- (7) üretim maliyeti [9].

Gaz sensörlerinin performansı hassasiyet, seçicilik ve tepki süresi açısından değerlendirilebilir. Ayrıca stabilite, sapma ve karışan gazlar sensörün güvenilirliğini belirleyen özelliklerdir. 2-3 yıllık veya daha uzun süreli kullanımlarda tekrarlanabilir ve kararlı tepkiler, gaz sensörlerinin uzun süreli kararlı olması için gereksinimlerdir. Ticari gaz sensörleri için uzun vadeli stabilite çok önemlidir. Malzemenin mikro yapısını ve morfolojisini belirleyen ön yaşlanmadan, ortam gazları ile tersinmez etkileşimlerden ve altlık ile etkileşimden etkilenebilir [10]. Böyle durumlar gaz sensörlerinde istenmemektedir. Tüm etmenler düşünüldüğünde ideal olarak gaz algılayıcı film için seçilen malzeme öncelikle aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır [11];

- ✓ Hızlı ve yüksek tepki
- ✓ Hedef gaza karşı seçici
- ✓ Ortam gazları ile tersinir etkileşim
- ✓ Neme daha az bağımlılık
- ✓ Düşük maliyet ve yüksek tekrarlanabilirlik
- ✓ Kararlı ve güvenilir
- ✓ Mikroelektronik teknolojisi ile uyumluluk
- ✓ Yüksek yüzey alanı ile katalitik olarak aktif
- ✓ Düşük sıcaklıklarda hedef gazlara karşı yüksek hassasiyet

2.5. Uygulama Alanları

Gaz sensörleri birçok alanda özellikle son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Gaz sensörlerinin uygulama alanlarına yönelik bazı örnekler Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Gaz sensörü uygulamalarına bazı örnekler [2]

Uygulama Alanı	Kullanımı	Algılanan gaz
Çevre	Endüstriyel emisyonlar nedeniyle atmosferde bulunan zehirli gazların izlenmesi (hava istasyonları, kirlilik izleme)	CO, CH ₄ , Nem, CO ₂ , O ₃ , NO _x , VOCs, SO _x , HCs, NH ₃ , H ₂ S
İş güvenliği	İç hava kalitesinin kontrolü; tehlikeli kimyasalların kullanıldığı bir fabrika gibi bir çalışma ortamındaki zehirli gazların izlenmesi	Zehirli gazlar, yanıcı gazlar, O ₂
Ev güvenliği / ev uygulaması	Yangın ve yangın gibi kazalar nedeniyle evlerde zehirli gazların veya dumanın tespiti; akıllı buzdolabı veya fırın; yangın alarmı; doğal gaz ısıtma; sızıntı tespiti; hava kalitesi kontrolü; Hava temizleyicileri; pişirme kontrolü	CO, CH ₄ , Nem, CO ₂ , VOCs
Araba güvenliği	Araba havalandırma kontrolü; benzin buharı tespiti; alkol nefes testleri	CO, CH ₄ , LPG, VOCs
Kamu güvenliği	İç hava kalitesinin kontrolü, genel halkın güvenliği için tehlikeli maddelerin tespiti	Zehirli gazlar, yanıcı gazlar, parlayıcı gazlar, patlayıcılar, O ₂
Tıbbi/klinik	Teşhis (nefes analizi, hastalık tespiti); bakım noktası hasta izleme; ilaç izleme; yapay organlar ve protezler; yeni ilaç keşfi	O ₂ , NH ₃ , NO _x , CO ₂ , H ₂ S, H ₂ , Cl ₂ , anestezi gases
Tarım	Bitki/hayvan teşhisi; toprak ve su testi; et/kümes hayvanları denetimi; atık/kanalizasyon izleme	NH ₃ , amonyak grupları, Nem, CO ₂
Gıda kalite kontrolü	Gıda çürümeye başladığında ve artık tüketim için uygun olmadığında oluşan belirli moleküllerin tespiti	Nem, CO ₂ , vb.
Kamu hizmetleri/otomotiv/ enerji santralleri	Yanma işleminin mümkün olan en yüksek verimini elde etmek için motor ve gaz kazanındaki gazların konsantrasyonunun kontrolü. Enerji, yanma ile üretildiğinden, aynı konsept enerji santrallerine de uygulanabilir.	O ₂ , CO, HCs, NO _x , SO _x , CO ₂ , H ₂ , HCs
Endüstri: Petrokimya Çelik Su arıtma Yarı iletken	Süreç izleme ve kontrol; kalite kontrol; işyeri izleme; atık akışı izleme; kaçak alarmları	HC'ler, geleneksel kirleticiler O ₂ , H ₂ , CO, Cl ₂ , CO ₂ , O ₂ , O ₃ , H ₂ S, CH ₄ , H ₂ , CH ₄ , HCl, AsH ₃ , BCl ₃ , PH ₃ , CO, HF, O ₃ , H ₂ Cl ₂ Si, TEOS, C ₄ F ₆ , C ₅ F ₈ , GeH ₄ , NH ₃ , NO ₂ , O ₂
Savunma/askeri	Kimyasal, biyolojik ve toksin savaş ajanlarının tespiti; antlaşma doğrulaması	Katkı maddesi, patlayıcılar, iticiler
Havacılık	Ortam atmosferindeki oksijen, zehirli ve yanıcı gazların izlenmesi	H ₂ , O ₂ , CO ₂ , nem
Trafik/tüneller/otopark	Şehir trafik kontrolü ve yönetimi; yeraltı otoparkları için tünellerde hava kalitesi izleme	CO, O ₃ , NO _x , SO ₂ , CH ₄ , LPG

2.6. Gaz Sensörlerinin Sınıflandırılması ve Çeşitleri

Gaz sensörlerinin sınıflandırılması iki şekilde mümkündür. İlk sınıflandırma, farklı gaz algılama malzemelerine, diğeri ise algılama mekanizmasına dayanmaktadır. Gaz sensörleri algılama malzemesine bağlı olarak, optik absorpsiyon [12], katalitik, termo iletken [13], katı elektrolitik [14] ve metal oksit yarı iletken [15] olarak sınıflandırılır [16].

İkinci sınıflandırma ise tespit yöntemine dayalı sınıflandırma ise

- i) elektrik parametrelerindeki değişim,
- ii) diğer varyasyon türlerine dayalı yöntemler olarak iki türe ayrılır.

Çizelge 2.2. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) Analitik Kimya Bölümü tarafından 1991 yılında önerilen gaz sensörlerinin sınıflandırılması[3]

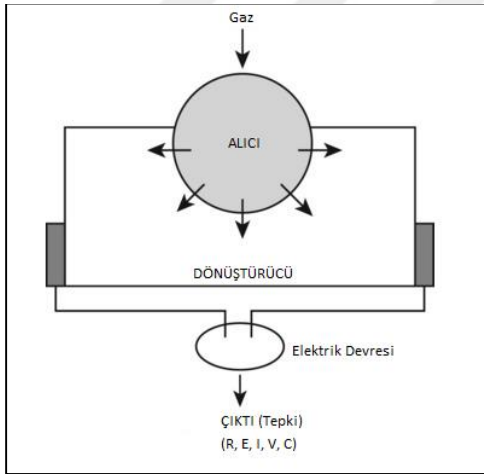
Gaz sensörleri çeşidi	Çalışma prensibi
Elektrokimyasal	Akım, voltaj, kapasitans/empedanstaki değişiklikler; • Voltametri (amperometri dahil) • Potansiyometri • Kimyasal olarak hassaslaştırılmış alan etkili transistör • Gaz algılama için katı elektrolitli potansiyometri
Elektriksel	Metal oksit iletkenliği Organik iletkenlik Elektrolitik iletkenlik Heterojonksiyon iletkenliği (Schottky diyot, FET, MOS) İş fonksiyonu Elektrik geçirgenliği (kapasitans)
Kütle duyarlı	Ağırlık, genlik, faz veya frekans, boyut, şekil veya konumdaki değişiklikler: • Kuvars kristal mikro terazisi • Yüzey akustik dalga yayılımı • Konsol
Manyetik	Paramanyetik gaz özelliklerindeki değişiklikler
Optik cihazlar	Işık yoğunluğu, renk veya emisyon spektrumundaki değişiklikler: • Absorbans • Yansıtma • Lüminesans • Kırılma indisi • Optotermal etki • Işık saçılımı (Raman saçılımı, plazmon rezonansı)
Termometrik (kalorimetrik)	Belirli bir kimyasal reaksiyonun ısı etkileri. Sıcaklıktaki değişiklikler, ısı akışı, ısı içeriği: • Termoelektrik • Piroelektrik • Katalitik boncuk (pelletörler) • Termal iletkenlik

Metal oksit yarı iletken, polimerler ve karbon bazlı malzemeler gibi malzemeler, elektriksel özelliklerdeki varyasyona dayalı olarak gaz sensörü olarak kullanılır. Parametrelerdeki diğer varyasyon türleri, optik, kalorimetrik, termo iletken, akustik ve gaz kromatografisidir.

En yaygın algılama malzemesi, düşük maliyet, yüksek hassasiyet, düşük tepki süresi, geniş hedef gaz yelpazesi, uzun ömür ve bakım gibi birçok önemli avantaja sahip gaz sensörleri sunan metal oksit yarı iletkenlerdir.

2.7. Yarı iletken Gaz Sensörleri

Gaz algılama süreci ilk olarak malzemenin hedef gaz ile etkileşime girdiğinde kendi özelliklerinde (iş fonksiyonu, dielektrik sabiti, elektrot potansiyeli, kütle, vb.) bir değişikliğe neden olan veya ısı veya ışık yayan bir malzeme veya malzeme sistemi ile sağlanır. Dönüştürücü, böyle bir etkiyi elektrik sinyaline (sensör yanıtı) dönüştüren bir cihazdır. Gaz sensörleri temel olarak bir alıcı ve dönüştürücüden oluşur. Tipik bir gaz sensörünün şekli Şekil 2.1'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Gaz sensörü bir alıcı ve dönüştürücüden oluşur [17]

Bir sensörün yapısı, içine yerleştirilmiş gibi görünen alıcı ile birlikte kullanılan dönüştürücü tarafından belirlenir. Bu perspektiften, bir yarı iletken gaz sensörü, bir yarı iletken malzemenin bir alıcı ve/veya dönüştürücü olarak kullanıldığı bir sensör olarak tanımlanabilir.

İki grup yarı iletken vardır: oksit ve oksit olmayan (tipik olarak silikon). Oksit olmayan yarı iletkenler, koruyucu bir yalıtım tabakası ile kaplandıkları için alıcı olarak çalışamazlar, ancak MIS FET'ler (metal-yalıtkan-yarı iletken alan etkili transistör) ve MIS kapasitörleri şeklinde bir dönüştürücü sağlayabilirler.

Oksit yarı iletkenleri, yüksek sıcaklıklarda çeşitli ortamlarda kimyasal ve fiziksel kararlılıkları nedeniyle hem bir alıcı hem de bir dönüştürücü (çoğunlukla bir direnç biçiminde) olarak çalışabilir.

Bir yarı iletkenin (metal oksit, karbon nanotüp, iletken polimer, 2D malzeme) gaz sensörünün yüzeyi hedef gaza maruz kaldığında, gaz algılama malzemesi ile gaz etkileşime girer ve yarı iletkenin iletkenlik, geçirgenlik ve çalışma işlevi gibi ana fiziksel parametrelerini değiştirir. Yarı iletken gaz sensörlerinin, dönüştürücü ve algılayıcı kullanım türlerine göre sınıflandırılması Çizelge 2.3'te verilmiştir. Çizelge 2.3'te verilen yanıt sinyali temel olarak yarı iletkenin gaza tepkiyi verişi biçimini temsil etmektedir. Bu tez çalışmasının temel araştırma çalışmaları direnç tipi metal oksit yarı iletken gaz sensörleri üzerine yoğunlaşmıştır.

Çizelge 2.3. Yarı iletken gaz sensörlerinin, dönüştürücü ve algılayıcı kullanım türlerine göre sınıflandırılması [17]

Dönüştürücü	Yanıt sinyali	Algılayıcı	Sensör materyali	Hedef Gaz
Direnç tipi	Direnç	Oksit	Gözenekli SnO ₂ (yüzeğe duyarlı)	Çeşitli gazlar
Diyot tipi	Besleme Akımı	Oksit	Pd-TiO ₂ (tek kristal)	H ₂
MIS kapasitör	Besleme potansiyeli kayması	Pd	Pd-gate kapasitör	H ₂ , NH ₃
MISFET	Eşik gerilimi kayması	dielektrikler	Selüloz gate FET	Nem
Oksijen konsantrasyonu hücresi	Hücre voltajı	Oksit	Pt/zirkonya/oksit/Pt	Çeşitli gazlar

2.8. Direnç Tipi Metal Oksit Yarı iletken Gaz Sensörleri

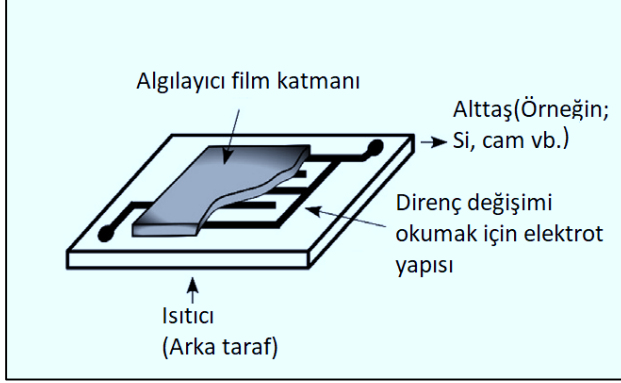
Yarı iletken gaz sensörlerinden olan metal oksit gaz sensörleri, taban malzeme üzerine metal oksit yarı iletken ince filmlerin büyütülmesiyle üretilen sensörlerdir.

Katı hal sentezi veya yüksek enerjili bilyeli öğütme gibi basit teknikler, gaz algılama için metal oksitlerin sentezi için hala uygulanmaktadır [18,19]. Hidrotermal ve solvotermal sentez [20], sol-jel sentezi [21-23] veya elektrospinning [23] gibi çözelti bazlı sentez yöntemleri, çok çeşitli spektrumlar nanoyapılar ve heteroyapılar oluşturabildikleri için pek çok araştırmanın konusudur [24]. Gaz algılama için üretilen metal oksit ince filmler yaygın olarak termal buharlaştırma [25], sıçratma [26] ve kimyasal buhar biriktirme [27] teknikleri kullanılarak sentezlenir [28].

En iyi bilinen metal oksit gaz sensör tipi, hedef gazın gaz sensör yüzeyine etkisi nedeniyle metal oksit tabakasının elektriksel iletkenliğinin değişmesine dayanır. Literatürde birçok farklı oksit kullanılmış ve açıklanmıştır. Metal oksit bazlı gaz sensörleri ile ilgili ilk atılım, Brattain ve Bardeen [29], 1952'de germanyum üzerindeki gaza duyarlı etkiler hakkında ilk rapor veren kişilerdi ve bu da onu gaza duyarlı bir malzeme olarak kullanılan ilk yarı iletken haline getirdi. 1954'te Heiland [30] oksijenin (veya atmosferdeki diğer gazların) kısmi basıncındaki değişimin çinko oksidin yarı iletken özelliklerini etkilediğini belirtti. Daha sonra 1970'lerde Seiyama ve ark.[6] ve Taguchi ve ark. [7] çeşitli çalışmalar yapmış ve ilk ticari metal oksit bazlı yarı iletken gaz sensörleri Figaro firması tarafından piyasaya sürülmüştür. Bundan sonra, bu tür gaz algılama cihazlarıyla ilgili hem araştırma hem de endüstride gelişme oldukça hızlı olmuştur. İyi bilinen kalay oksit (SnO_2), çinko oksit (ZnO) ve tungsten oksit (WO_3) bazlı gaz sensörlerine [8] ek olarak, her zaman yeni malzemeler ortaya çıkmaktadır. İlk metal oksit tabanlı gaz sensörleri, halen endüstriyel gaz algılama uygulamalarında oldukça yaygın olarak kullanılan kalın film teknolojisine [31] dayalıyken, yarı iletken gaz algılama alanında da yeni teknolojilerin ortaya çıktığı görülmektedir. Şu anda gaz sensörü üretiminde de yaygın olarak ince film teknolojisi kullanılmaktadır [32]. İlk başlarda metal oksit yarı iletken sensörler yüksek çalışma sıcaklıklarına gereksinim duymaktaydı. Ancak yeni malzemelerin ve teknolojilerin ortaya çıkmaya başlamasıyla birlikte nispeten daha düşük sıcaklıklarda hatta oda sıcaklığında çalışabilen metal oksit yarı iletken gaz sensörleri başarıyla üretilmiştir.

Tipik bir elektrot yapılı metal oksit yarı iletken gaz sensörü yapısının şematik bir çizimi Şekil 2.2.'de gösterilmiştir. Arka yüzeyinde bir ısıtıcı bulunur ve bu malzeme ısı ileten bir alt tabaka malzemesi altında platinden yapılmıştır. Gaz algılama malzemesi, iki metalik elektrotun üstünde üretilir ve gaz sensör yapısı oluşturulmuş olur. Metal oksit yarı iletken

gaz sensörleri birkaç farklı yapıda bulunabilmektedir. Bu tez çalışmasındaki sensör tipi şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.2. Tipik bir MOS gaz sensörü yapısının şematik çizimi [33]

Şekil 2.2.'de görülen her bir yapının seçimi sensör performansını direk olarak etkileyen faktörlerdir. Algılayıcı film katmanı seçimi ve üretim yöntemi oldukça önemlidir. Özellikle fiziksel buhar biriktirme yöntemleri kullanılarak üretilen algılayıcı film katmanları oldukça iyi gaz algılama performansı göstermektedir. Alttaş seçiminde genel olarak yüksek optimal çalışma sıcaklıklarına karşı dayanımı olan ve algılayıcı film katmanının iyi yapışması için en uygun olan alttaş seçilmektedir. Eğer sensör oda sıcaklığında çalışmıyorsa optimal çalışma sıcaklığına ulaşması için ısıtıcıya ihtiyaç duyuluyorsa ısıl iletkenliği iyi olan alttaşlar seçilmektedir. Direnç değişimini okumak için oluşturulan elektrot yapısı için de malzeme seçimi oldukça önemlidir. Genel olarak altın, platin, nikel, paladyum ve gümüş gibi metaller elektrot olarak kullanılmaktadır. Bir gaz sensörü için elektrot malzemesi seçimin de önemli faktörler arasında uzun vadeli stabilite, ısıl direnci, kimyasal direnç ve iyi şekilde alt tabakaya yapışma yer alır. Tüm bu parametreler uzun vadeli araştırmalar ile birlikte sensörlerin kullanılabilirliğini belirlemektedir [33].

2.9. Direnç Tipi Metal Oksit Yarı iletken Gaz Sensörlerinin Çalışma Prensibi

Direnç tipi gaz sensörleri, oksit yarı iletkenlerin partiküllerinden (çoğunlukla tanecikler) oluşan gözenekli bir düzenek, bir alıcı ve bir dönüştürücüden oluşmaktadır. Taneciklerin gazlara karşı bir alıcı olarak hareket ettiği uzun zamandır kabul edilmiştir. Tanecikler arası temaslar gaz tepkimesiyle birlikte oksit yarı iletkenin direncinde bir değişikliğe neden olarak dönüştürücü olarak hareket etmektedir [33].

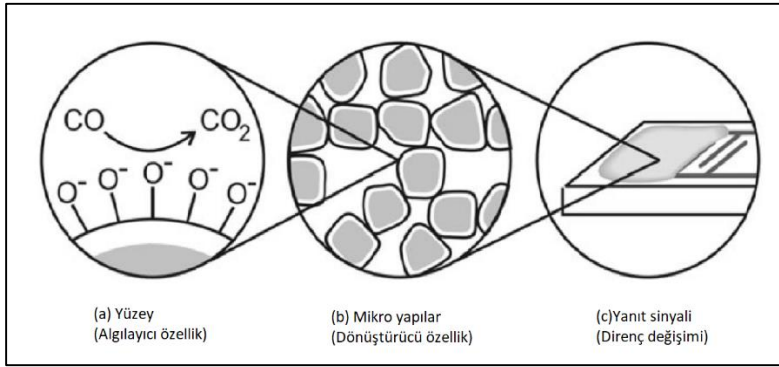
Yüzeyde büyütülmüş ince film yarı iletken bir malzeme incelendiğinde, malzemenin birim hücrelerinin malzemenin yığın (bulk) haldeki birim hücrelerine eşdeğer olmadığı açıktır. Bunun nedeni, malzemenin ani sonlandırılması ve bu sebeple yüzeye dik olan kafes simetrisini saptırmasıdır. Bu, yüzey alanında, yani yüzey durumlarında lokalize olan yeni durumların üretilmesine yol açar. Bunlar; sarkan bağlar, yüzey rekonstrüksiyonu veya gevşemesi, basamak ve bükülme atomları, yüzeyde adsorbe edilen safsızlık atomları vb. olarak da adlandırılır. Yüzey durumları verici veya alıcı tip olabilir [34].

Bir yarı iletken cihaz tarafından gaz algılama işlemi, Şekil 2.3'te gösterildiği gibi iki temel işlevi içerir;

- (i) oksit yüzeyinde elektronik bir değişime neden olan bir gaz-katı etkileşimi yoluyla hedef gazın tanınması (alıcı işlevi) ve
- (ii) yüzey fenomeninin sensörün elektriksel direnç değişikliğine dönüştürülmesi (dönüştürücü işlevi).

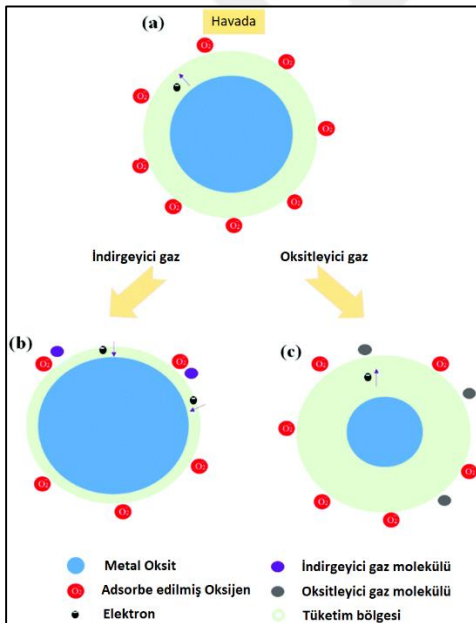
Bununla birlikte, nano boyutlu yarı iletken oksit tanecikleri içeren gözenekli, polikristalin algılama gövdelerinin karmaşık doğası nedeniyle bu işlevlerin anlaşılması kolay değildir. Nispeten erken bir aşamada, alıcı fonksiyonunun, hedef gazla adsorbe etmek veya reaksiyona girmek için oksit tanelerinin yüzey kimyasal özellikleri tarafından sağlandığı ifade edilmiştir. Bu anlayış, oksitlerin oksijen adsorpsiyon özelliklerinin aydınlatılması ve çeşitli yabancı alıcıların dikkate değer hassaslaştırıcı eylemlerin bulguları ile güçlendirilmiştir [35].

Öte yandan, tane boyutunun sensör direnci ve tepkisi üzerindeki etkilerinin bulguları [36] ve ayrıca birkaç alıcının oksitlerin çalışma fonksiyonu üzerindeki dikkate değer etkilerinin bulguları, bir yüzey uzay yükü kavramının oluşturulmasına katkıda bulunmuştur. Yarı iletken oksit taneleri üzerinde oluşan tabaka, iletim elektronlarının tane sınırlarını geçmesi için gaza bağlı bariyerleri indüklemektedir (dönüştürücü işlevi) [37]. Gaz tepkisinin gaz algılayıcı cisimlerin gözenekli yapısıyla ilişkisi, bir difüzyon-reaksiyon denkleminde dayalı olarak analiz edilmiştir.



Şekil 2.3. Yarı iletken gaz sensörünün alıcı ve dönüştürücü özellikleri [38]

Temel olarak metal oksit yarı iletken gaz sensörleri için tanecikli yapının etkisi, kontak malzemesi ve optimal çalışma sıcaklığının etkisi oldukça önemlidir. Bu parametreler algılama mekanizmasını ve sensör kalitesini etkileyen faktörlerdendir.



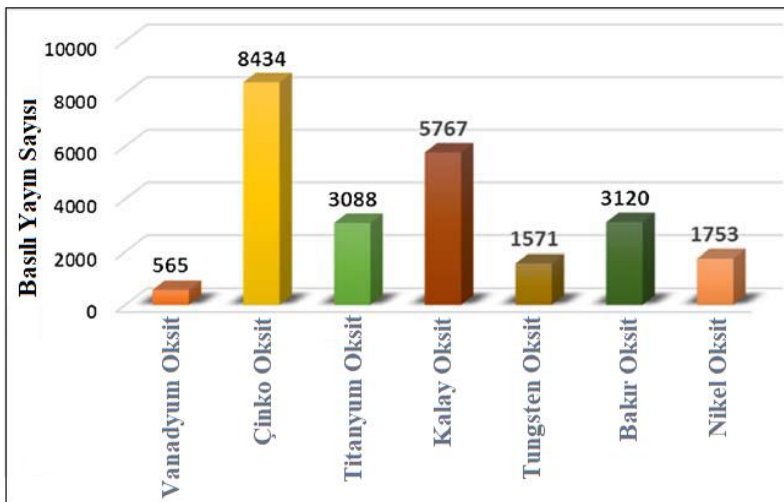
Şekil 2.4. Yarı iletken metal oksit nanoyapılarının algılama mekanizmasının şeması

Şekil 2.4.'te yüzey reaksiyonu ve karşılık gelen iletim oklarıyla gösterilmiştir. Bu durum n tipi bir metal oksit yarı iletken sensörün indirgeyici ve oksitleyici gazlara karşılık oluşan durumu temsil etmektedir. Atmosferik oksijenin kimyasal absorpsiyonundan dolayı, algılama katmanını oluşturan tanelerin yüzeyinde bir tüketim katmanının nasıl oluştuğunu göstermektedir. CO gibi indirgeyici gazların varlığı, CO₂ oluşumuyla yüzeyde tutulan negatif yükü azaltır. Böyle bir durumda ölçülebilir sonuç, sensörün direncinde bir azalma

meydana gelmesidir [33]. Bir gaz molekülünün yüzeyde adsorpsiyonu, iletim bandına elektronlar enjekte ederek potansiyel bariyeri azaltır, elektronun kolayca akmasına izin verir ve böylece elektrik direncini azaltır. Bu şekilde, yarı iletken metal oksit gaz sensörlerinin, direnç değeri gaz konsantrasyonunun bir fonksiyonu olan değişken dirençler olarak hareket eder. İndirgeyici gazlara tepki, yüzey oksijen iyonunun tüketimini ve n tipi yarı iletkenlerin iletim bandı üzerindeki yük taşıyıcı yoğunluğunun yenilenmesini içeren reaksiyonlardan olabilir. Tersine bir durumda, oksitleyici gazlara maruz kalma sırasında meydana gelir. n-tipi gaz tepkisi için, indirgeyici gaz varlığında iletkenlik artarken, p-tipi tepki için, indirgeyici gaz varlığında iletkenlik azalacaktır. Metal oksit ince film yüzeyi ile amonyak gazı algılama mekanizması aşağıdaki reaksiyonlardaki eşitliklerle açıklanabilir [38];



Direnç tipi metal oksit yarı iletken malzemelerin gaz sensörü olarak araştırılması ve kullanımı uzun yıllardır devam etmektedir. Çeşitli metal oksit sensörleri hakkında rapor edilen makale sayısı verileri Şekil 2.5'te gösterilmektedir. Şekilden, vanadyum oksit sensörleri hakkındaki rapor sayısının çinko oksit, titanyum oksit, tungsten oksit, kalay oksit, bakır oksit ve nikel oksit ile karşılaştırıldığında daha az olduğu görülmektedir. Bu nedenle, bu tez çalışmasında VO_x sensörlerinin geliştirilmesi üzerine çeşitli araştırmalar yapılarak, üretim ve ölçümler yapılmıştır.



Şekil 2.5. Metal oksit gaz sensörleri (Scopus arama verileri (Ocak 2020) [39])

Yalnız vanadyum oksit (VO_x) malzemelerinin yanı sıra, kompozit vanadyum oksiti diğer metal oksitler ve asil metal (yani, Pd, Pt, Au) ile işlevselleştirilmiş ve çeşitli uygulamalar için araştırmalar yapılmıştır. Son zamanlarda vanadyum oksitler tek bir oksit formlarının yanı sıra, diğer metal oksitlerle karışık metal oksit ve asil metal işlevselleştirilmiş formdaki haliyle, çeşitli oksitleyici ve indirgeyici gazların saptanması için kullanılmıştır. İnert gazların yanı sıra pH değerleri ve nem tayininde de kullanılmıştır.

2.10. Vanadyum Oksit Yapılar

Vanadyum oksitler, vanadyum-oksijen diyagramında bulunan karmaşık fazları nedeniyle son zamanlarda büyük ilgi görmektedir. Tüm vanadyum oksit fazları sırasıyla Magneli fazı ve Wadsley fazı olarak adlandırılan V_nO_{2n-1} (VO₂, V₂O₃, V₃O₅) ve V_nO_{2n+1} (VO₃, V₂O₅, V₃O₇) serileri olarak sınıflandırılabilir [40]. Vanadyumun oksidasyon durumları, ortam koşullarına ve üretim yöntemlerine bağlıdır.

Vanadyumun oksidasyon durumları arasında vanadyum pentoksit, V₂O₅, geniş uygulama yelpazesi nedeniyle yıllar içinde büyük ilgi görmüştür. Bu metal oksit, 2,3 eV [40,41] doğrudan optik bant aralığı, iyi kimyasal ve termal kararlılık, mükemmel termoelektrik özellikler vb. gibi özellikler sergiler. d0 elektron konfigürasyonlu vanadyum V⁵⁺ iyonları, gaz halindeki molekülleri adsorbe edebilen ve reaksiyonları katalize edebilen aktif bölgeler oluşturur. Elektriksel açıdan, V₂O₅, indirgeyici gazlarla etkileşim sırasında V⁵⁺ türleri V⁴⁺ indirgendiğinde elektrik iletkenliği artan n-tipi yarı iletken bir oksittir. Elektronik iletkenliği, oda sıcaklığında 0,5 S.cm⁻¹ mertebesinde. Vanadyum pentoksitin yarı iletken özellikleri, esas olarak oksijen boşluklarının konsantrasyonundan dolayı oksijen stokiyometrisinden (V₂O_{5-x}) kaynaklanır. Malzemelerin heterojenik katalizör özellikleri, gaz algılama özellikleri ile yakından ilişkili olduğundan, V₂O₅'in gaz algılama malzemesi olarak iyi bir aday olmasını beklenmektedir [43]. V₂O₅ doğada oldukça bol bulunur, fiyatı düşüktür ve çeşitli oksidasyon durumlarına sahiptir [43,44]. Buna göre, nispeten açık katmanlı yapısı ve benzersiz özellikleri nedeniyle V₂O₅, alan etkili transistörler [45,46], süper kapasitörler [48], IR dedektörleri [49], fotodedektörler [50], UV sensörleri [51], optik sensörler [52], amprometrik gaz sensörleri [53], potansiyometrik sensörler [54], elektrokimyasal sensörler [55], katolüminesans sensörleri [56], dirençli gaz sensörleri [57,58], gazokromik sensörler [59] ve nem sensörleri [60] gibi farklı uygulamalarda kullanılmıştır [61].

Yığın (bulk) V_2O_5 ile karşılaştırıldığında, nano yapı V_2O_5 malzemeleri benzersiz elektriksel ve kimyasal özelliklere sahiptir ve ultra ince boyutları nedeniyle algılama çalışmaları için son derece faydalı olan yüksek bir yüzey alanı sunarlar.

Bu tez çalışmasında V_2O_5 farklı tavlama sıcaklıkları sonucu oluşan nano yapı V_2O_5 ince filmlerin gaz sensörleri için amonyak gazı algılama performansı araştırılmıştır. Tavlama sıcaklığına bağlı olarak metal oksit yarı iletkenin tanecikli yapısı üzerinde etki oluşturularak algılama mekanizmasının doğrudan etkilenmesi amaçlanmıştır.

2.11. Amonyak Gazı (NH_3)

Atmosferdeki amonyak (NH_3) ve diğer uçucu organik bileşikler, küresel ısınmaya dolaylı katkılarından dolayı büyük bir endişe haline gelmiştir. Amonyak, canlı hayvanlardan, tarım sektöründen ve kimya tesislerinden geniş çapta yayılır. Ayrıca endüstriyel fabrika sızıntılarından, araçlardan, katalitik reaksiyonlardan ve atıkların gaz yanmasından da yayılır. Amonyak, insanlar için zararlı olan renksiz zehirli bir gazdır. Hücre büyümesini engeller, bağışıklık sistemini yok eder, kansere neden olur, nefes almayı keser ve cildi, burnu ve gözleri tahriş eder. Tipik olarak, insanlar için ciddi sağlık risklerine neden olan amonyak konsantrasyonu limiti, 8 saatlik maruz kalma süresinde 25 ppm ve 15 dakikalık maruz kalma süresinde 35 ppm'dir [62].

NH_3 , yüksek konsantrasyonlarda maruz kaldığında solunum problemlerine, göz tahrişine ve mide bulantısına neden olabilen oldukça toksik kimyasallardan biridir. Ayrıca NH_3 , böbrek yetmezliğinin incelenmesinde de önemli bir analittir. İnsan nefesindeki amonyak tespiti, hastalıkları teşhis etmek ve böbrekler, karaciğer, mide ve ağız gibi çeşitli organların fiziksel bozukluklarını araştırmak için bir biyobelirteç olarak kullanılabilir. Bu nedenle, NH_3 'ün saptanması, sağlık ve çevresel izleme için oldukça önemlidir [63].

Karbon nanotüpler, polimerler, n-tipi yarı iletken metal oksitler gibi çeşitli algılama malzemeleri kullanılarak bir NH_3 sensörü için çeşitli öneriler olmuştur. Elektrokimyasal ve kimyasal dirençli gaz sensörleri, yüzey akustik dalga sensörleri, gaz kromatografisi, optik adsorpsiyon spektroskopisi ve foto akustik spektroskopi gibi NH_3 'ü izlemek ve önceden uyarlamak için gaz sensörleri veya dedektörleri geliştirmek için kapsamlı çabalar sarf edilmiştir. Bunların arasında metal oksit yarı iletkenler (MOS) tipi gaz sensörleri, düşük

maliyetleri, küçük boyutları ve basit yapıları nedeniyle NH_3 tespiti için son zamanlarda büyük ölçüde araştırma çalışmalarında yer almaktadır [64].

Amonyak gazı konsantrasyonlarını izlemek için kütle spektrometrisi, rotasyonel spektroskopi, kızılötesi spektroskopi ve gaz kromatografisi dahil olmak üzere çeşitli etkili yöntemler kullanılır. Ancak bu tekniklerin kullanımı zordur ve veri değerlendirmesi için uzmanlar gerektirir. Bu nedenle direnç tipi metal oksit gaz sensörleri, amonyak gazı konsantrasyonlarını hassas bir şekilde saptamak için kullanımı kolay, iyi bilinen yöntemlerden biridir.



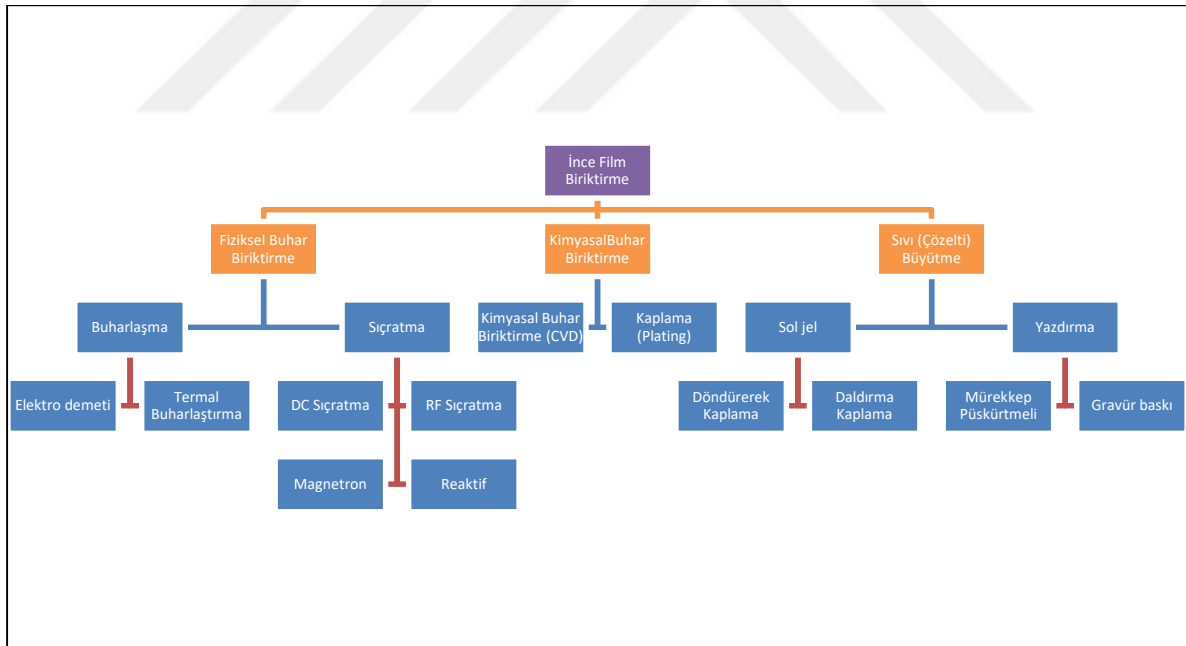


3. GENEL TEORİK BİLGİLER

Bu bölümde yapılan çalışmalara ışık tutan ve çalışmanın sonuçlarının değerlendirilmesinde kullanabilecek genel teorik bilgilere yer verilmiştir.

3.1. İnce Film Büyütme Teknikleri

İnce filmler oldukça yaygın olarak kullanılan ve bilim olarak tüm disiplinlere nüfuz eden geniş bir alandır. Teknolojinin ilerlemesiyle birlikte birçok teknikle kontrollü olarak ince film büyütme işlemi gerçekleştirilebilmektedir. İnce film büyütme işlemleri; fiziksel buhar biriktirme yöntemleri, kimyasal buhar biriktirme yöntemleri ve ıslak kaplama olarak üç ana gruba ayrılmaktadır [65]. Fiziksel yöntemler kaynak malzemenin fiziksel olarak alt tabakaya aktarılmasını içerir. Kimyasal yöntemler ise ince film kimyasal bir reaksiyonun yan ürünü olarak oluşturulur. Her iki yöntemde içerisinde birçok farklı tekniği barındırmaktadır.



Şekil 3.1. İnce film biriktirme tekniklerine genel bakış [65]

Bu tez çalışmasında ince film büyütme tekniklerinden, fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden birisi olan reaktif DC magnetron sıçratma yöntemi ile üretimler yapıldı. Yüksek saflıkta, yüksek yapışma özellikli, kontrollü büyüme, düzenli dağılımlı ve üstün tekrarlanabilirlik özelliklerinden dolayı sıçratma yöntemi tercih edildi. Ayrıca diğer

yöntemlere göre vanadyumun istenilen fazda üretimi nispeten kolay şekilde birçok parametre kontrol edilerek gerçekleştirilebilmektedir.

3.1.1. Fiziksel buhar biriktirme

Fiziksel buhar biriktirme terimi, ilk olarak Powell ve arkadaşlarının 1966 tarihli "Vapor Deposition" kitabında yer almıştır. Ancak fiziksel buhar biriktirme, 1800'lerin ortalarında kaplamaları biriktirmek için zaten kullanılıyordu [66].

Tipik olarak, birkaç nanometre ile binlerce nanometre aralığında kalınlıklara sahip filmleri kaplamak için fiziksel buhar biriktirme işlemleri kullanılır; bununla birlikte, çok katmanlı kaplamalar, dereceli bileşim birikintileri, çok kalın birikintiler ve bağımsız yapılar oluşturmak için de kullanılabilirler. Alt tabakaların boyutları çok küçükten çok büyüğe değişebilir. Tipik fiziksel buhar biriktirme biriktirme oranları saniyede 1–10 nanometredir [67].

Fiziksel buhar biriktirme işleminin ana kategorileri vakum biriktirme (buharlaştırma), sıçratma biriktirme, ark buharı biriktirme ve iyon kaplamadır.

Fiziksel buhar biriktirme yönteminde biri olan sıçratmada, katı bir kaynağın (target) vakum altında sıçratma gazı (argon iyonları) ile dövülerek veya buharlaştırılarak atomlarının kopartılması ve bu kopan atomların kaplanacak yüzeye biriktirilmesi ile ince film kaplaması gerçekleşmektedir. Sıçratma dört alt kategoriye ayrılabilir. Bunlar sırasıyla; DC, RF, magnetron ve reaktif şeklindedir [68]. Bu alt kategoriler hibrit şekilde gerçekleştirilebilirler. Böylelikle çok çeşitli sıçratma tekniği ortaya çıkmış olmaktadır.

3.1.2. Sıçratma yöntemi

Sıçratma işlemi bir fiziksel buhar biriktirme yöntemi olup ince filmlerin büyütülmesi için endüstride de yaygın kullanılan bir üretim tekniğidir. Sıçratma tekniğinde temel prensip vakum odasını sıçratma gazı (çoğunlukla argon (Ar) kullanılmaktadır) ile doldurup elektrik alan yardımıyla bir plazma oluşturmak ve hedef malzemeden fiziksel yollarla atom kopararak kaplanmak istenen yüzey üzerine film büyütme (püskürtme),

elektiriksel olarak bir yüzeye doğru hızlandırılabilen yüklü parçacıklar üreten plazmalar aracılığıyla gerçekleştirilir.

Sıçratma, basitçe hedef yüzeyin enerjik parçacıklar tarafından aşındırılması, bir tür atomistik kumlama işlemidir. Sıçratma birikimi, yüzeyden yakındaki bir numune veya alttaş üzerine fırlatılan bu atomların birikmesiyle gerçekleşmektedir [69]. Sıçratma tekniği çoğunlukla kristal yapıyı ve yüzey pürüzlülüğünü kontrol ederek metal ve oksit filmleri biriktirmek için kullanılır.

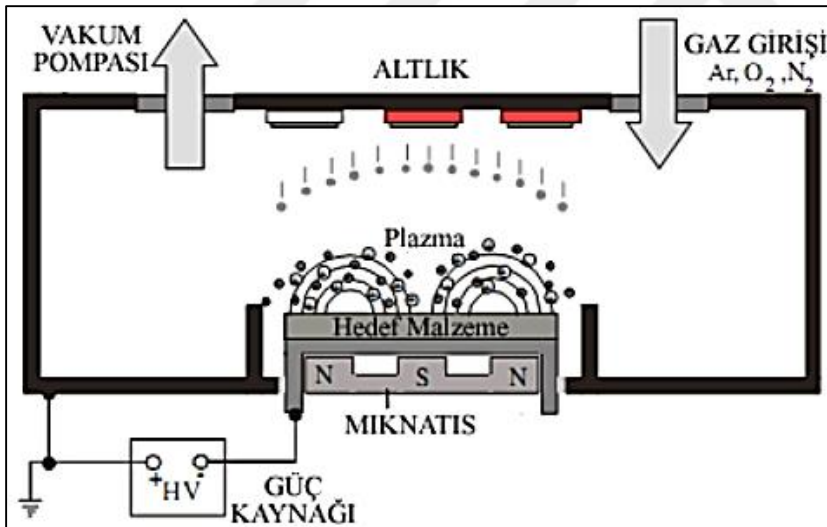
Sıçratma işlemi, deşarjdan salınan iyonların katottaki moleküllere bombardıman edilmesine ve moleküllerin katottan daha yüksek kinetik enerjiyle serbest kalmasına bağlıdır. Momentum transferini en üst düzeye çıkarmak için bombardıman iyonlarının atom ağırlığı neredeyse hedef malzemenin ağırlığına yakın olmalıdır. Bu moleküller düz çizgiler halinde hareket eder ve yoğun ince bir film oluşturmak için anoda veya alt tabakaya çarpar [70].

3.1.3. Reaktif DC magnetron sıçratma yöntemi

İstenen bir stokiyometri ile yüksek saflıkta bir bileşik hedef malzeme oluşturmak zor bir iştir. İstenen bileşiğin hedefin yüzeyinde, plazmada ve oluşan film üzerinde oluşması için gerekli koşulları oluşturmak oldukça zordur. Metalik bir hedeften püskürtme yapmak nispeten kolaydır ve çeşitli işlemlerle yüksek saflıkta bir bileşik film elde edilebilir. Bahsedilen çeşitli işlemler, reaktif püskürtmenin temelidir ve reaksiyona neden olmak için genellikle sıçratma sırasında odaya reaktif bir gazın dolması kadar basittir.

Reaktif püskürtmeyle ilgili temel zorluk, tümü reaktif gaz akışından etkilenen histeretik IV davranışı, film stokiyometrisi ve biriktirme oranlarının dengelenmesidir. Çeşitli oksitler, nitrürler, karbürler, sülfürler ve bunların kombinasyonları dahil olmak üzere reaktif püskürtme ile oluşturulabilen bileşikler, genellikle metalik bileşenlerinden farklı ikincil elektron emisyon katsayılarına ve farklı püskürtme verimlerine sahiptir. İkincil elektron verimi, plazma davranışı üzerinde dramatik bir etkiye sahiptir. Bir plazmanın akım-voltaj davranışının reaktif gaz basıncı, akışı ve geçmişinin ayrıntılarına bağlı olarak çok farklı olabileceğini hayal etmek zor değildir [71].

Sıçratma tekniği ile birçok metal veya yalıtkan malzeme başarılı bir şekilde büyütülmesine rağmen, oluşan ikincil elektronlar nedeniyle birikme hızının ve plazma içindeki iyonlaşma etkisinin düşük olması, alttaşın sıcaklığının yükselmesi bu tekniğin kullanımını sınırlamıştır. Bunun önüne geçebilmek için manyetik alan kullanılmaktadır. Manyetik alanda yapılan sıçratma işlemine magnetron sıçratma adı verilir. Magnetron sıçratma sistemindeki manyetik alan plazma yoğunluğunu artırarak sıçratma oranını da artırır. Manyetik alan elektronları kapalı bir yörüngede sürüklenerek şekilde yönlendirir. Bu elektron tuzağı, elektronlar ve argon moleküllerinin çarpışma oranını artırır. Tipik bir magnetron sıçratma sistemi Şekil 3.2’de verilmiştir. Hedef malzemesinin metalik olması durumunda hedef malzemeden elektron koparmak için genellikle DC gerilim uygulanmaktadır. Bu durumda sıçratma işlemi DC magnetron sıçratma olarak isimlendirilmektedir. Reaktif bir gazın argon sıçratma işlemi sırasında eklenmesiyle yapılan sıçratma işlemine de reaktif sıçratma adı verilir [68]. Böylelikle reaktif DC magnetron sıçratma işlemi tüm bu parametrelerin bir arada bulunduğu süreçleri temsil etmektedir.



Şekil 3.2. Magnetron Sıçratma sisteminin şematik resmi [72]

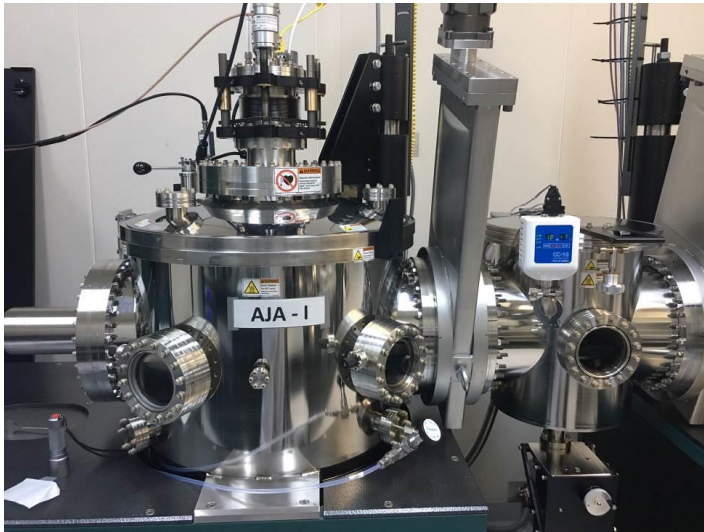
Genel olarak bir sıçratma sürecinin adımları şu şekilde açıklanabilir [68];

- ✓ Kaplamanın yapılacağı vakum odası mekanik ve turbo moleküler pompalar yardımıyla yüksek veya ultra yüksek vakum seviyelerine ($> 10^{-8}$ Torr) çıkarılmaktadır.
- ✓ Vakum odasının içerisine argon gazı belirli bir gaz akış oranında gönderilir. Böylelikle içeriğin basıncı artırılmış olur ve buna sıçratma basıncı denir. Argon gazının sıçratma sürecinde kullanılmasının sebebi atom yarıçapının diğer inert gazlara göre büyük

olması, maliyetinin düşük olması ve normal atmosferde de bulunmasından dolayı toksik etki göstermemesidir.

- ✓ Bu aşamada, vakum odasında sadece nötr yüklü argon atomları ve negatif yüklü serbest elektronlar bulunmaktadır. Vakum odasının duvarları ve kaplanacak yüzey (alttaş) elektriksel olarak topraklanarak hedef malzemeye (kaplanması istenen malzeme) negatif gerilim verildiğinde ortamda bir elektrik alan oluşacaktır ve bu elektrik alan yönü alttaştan hedef malzemeye doğru olacaktır.
- ✓ Serbest elektronlar, uygulanan elektrik alana ters yönde hızlanarak hareket ederler ve nötr argon atomları ile çarpışırlar. Çarpışma sonucunda argon atomlarının dış kabuklarından bir elektron koparılır ve argon atomları Ar^+ iyon haline gelir. Artı yüklü argon iyonları elektrik alan doğrultusunda hedef malzemeye doğru ilerlerler.
- ✓ Argon iyonlarının hedef malzemeye çarpması sonucu kopan atomlar alttaşa doğru hareket ederler ve ortama verilmiş olan reaktif gaz ile çarpışarak sitokiyometrilere değişerek alttaş yüzeyine çarparlar. Bu atomlar termodinamik dengeye ulaşana kadar alttaş yüzeyinde sürüklenme hareketine devam eder ve yüzeye tutunurlar. Argon iyonları hedefe çarptıkça enerji transferinden dolayı daha çok serbest elektron açığa çıkar ve bu elektronlar plazmanın devamlılığını sağlarlar.

Bu tez çalışmasında ince film büyütme işlemleri Resim 3.1’de görülen ATC Orion AJA cihazı kullanılarak, reaktif DC magnetron sıçratma yöntemiyle ODTÜ MEMS Merkezinde ISO-5 sınıfı temiz alanda yapıldı.



Resim 3.1.ODTÜ MEMS Merkezi ATC Orion AJA sıçratma sistemi

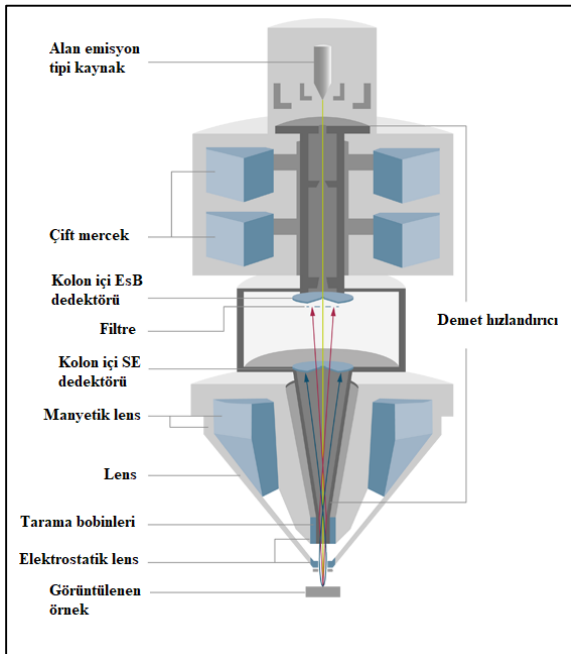
3.2. Yapısal Karakterizasyon Teknikleri

3.2.1. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM)

FESEM, Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobunun kısaltmasıdır. FESEM, kısaca ışık yerine elektronlarla (negatif yüklü parçacıklar) çalışan mikroskoptur [73].

Elektronlar bir alan emisyon kaynağından serbest bırakılır ve yüksek bir elektrik alan gradyanında hızlandırılır. Yüksek çözünürlüklü görüntüleme için tasarlanmış ve çeşitli malzemeler için uygun olan tek elektron kaynağı, elektronları yaymak için alan emisyon tabancası (FEG) kullanan alan emisyonudur. Verici türü olarak FEG kullanan taramalı elektron mikroskopları, alan emisyonu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) olarak adlandırılır. Kaynak yayıcı tipi, klasik SEM'den ayırt etmek için adının bir parçası olarak kullanılır. Bu elektronlar, bir alan emisyon kaynağı tarafından serbest bırakılır. Nesne elektronlar tarafından zig-zag desenine göre taranır [74].

Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM), malzeme yüzeyinde 1 nm kadar küçük yapıları gözlemlemek için uygundur [75].



Şekil 3.3. Tipik bir Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobunun şematik yapısı [76]

Şekil 3.3'te görülen yüksek vakum kolonunda, birincil elektronlar, nesneyi bombardıman eden dar bir tarama ışını üretmek için elektronik lensler tarafından odaklanır ve saptırılır. Sonuç olarak, nesnenin her noktasından ikincil elektronlar yayılır.

Bu ikincil elektronların açısı ve hızı, nesnenin yüzey yapısıyla ilgilidir. Bir dedektör ikincil elektronları yakalar ve elektronik sinyal üretir. Bu sinyal güçlendirilerek kaydedilip işlenebilen bir monitöre veya dijital bir görüntüye dönüştürülür. İlk güvenilir FESEM, 1968'de Argonne Ulusal Laboratuvarı'nda Prof. Crewe tarafından geliştirilmiştir [77].

FESEM, örneklerin kapsamlı bir karakterizasyonunu amaçlayan yüksek çözünürlüklü görüntüleme teknolojisi ve farklı kontrast yöntemleri temel alınarak geliştirilmiştir. FESEM, yüzeye duyarlı ve iletken olmayan numunelerin görüntülenmesi dahil olmak üzere çok çeşitli uygulamalarda ön işleme gerek kalmadan kullanılabilir. FESEM ayrıca temel analiz için çeşitli eklentilerle birlikte gelir.

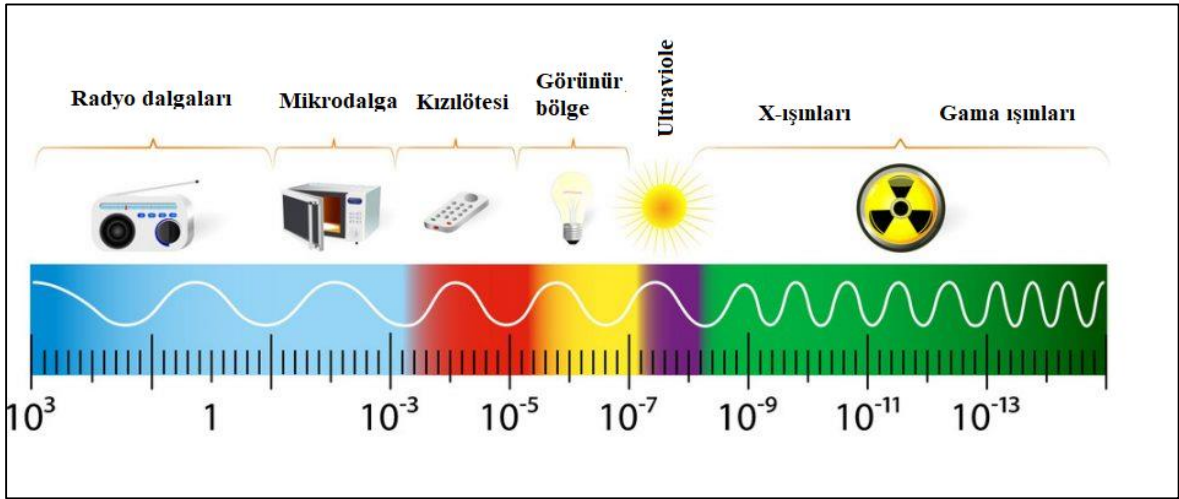
Bu tez çalışmasında yüzey kaplama gerektirmediği için oda sıcaklığında Resim 3.2'de görülen Hitachi SU8230 FESEM cihazı kullanılarak, büyütülen sensörlerin FESEM görüntülemeleri ve EDS ölçümleri ODTÜ MEMS Merkezinde ISO-5 sınıfı temiz alanda yapıldı.



Resim 3.2. Hitachi marka SU8230 model alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu

3.2.2. X-ışını kırınımı tekniği (XRD)

X ışınları, 0,1 ila 100 Å dalga boylarına sahip elektromanyetik spektrumun bir alt kümesidir. X-ışını fotonları bir madde boyunca yayıldığında, dağılıbilir veya soğurulabilirler (iyonlaşma veya fotoelektrik etki). Kristalografik kafesin doğası hakkında bilgi sağlayan ise saçılmış X-ışınlarının analizidir.



Şekil 3.4. Elektromanyetik spektrum

Elektromanyetik radyasyonun veya parçacıkların madde tarafından kırınımı, X-ışını kırınım tekniklerinin temelini oluşturur ve katı malzemeler için temel yapısal bilgi sağlar. Örnek ister güzel bir tek kristal, ister polikristal bir dizi olsun, kırınım verileri örneğin yapısal doğası hakkında temel bilgiler sağlar.

X-ışını fotonu için saçılmanın dalga boyu sabit kalabilir (tutarlı) veya artabilir (tutarsız) ve kırınım ile sonuçlanan tutarlı etkileşimlerdir. Tutarlı etkileşimlerin gerçekleşmesi için, X-ışını çekirdeği çevreleyen elektronlarla etkileşime girecek ve elektromanyetik dalganın elektrik alanı bileşeniyle aynı frekansta bir salınım yaratacaktır. Bu, gelen dalga ile aynı dalga boyuna sahip tüm yönlerde yayılan radyasyona neden olur. Atomlar bir kristal kafes gibi periyodik bir dizide düzenlendiğinde, X-ışını çok sayıda elektronla etkileşime girebilir ve tutarlı bir şekilde saçılan dalgalar, yıkıcı (dalganın genliğini iptal ederek) veya yapıcı (artan şekilde) etkileşime girebilir. X-ışını ışınının bu yapıcı etkileşimi, fazda olan dalga cepheleri üretir ve bu ortak saçılma etkisi, kırınım olarak bilinir [78].

Tüm katı malzemelerin yaklaşık% 95'i kristal olarak tanımlanabilir. X-ışınları kristal bir madde (Faz) ile etkileşime girdiğinde bir kırınım modeli alır. 1919'da A.W.Hull, “Yeni Bir Kimyasal Analiz Yöntemi” başlıklı bir bildiri verdi. Burada “... her kristalin maddenin bir model verdiğine; aynı madde her zaman aynı kalıbı verir; ve bir madde karışımında her biri kendi modelini diğerlerinden bağımsız olarak üretir. Bu nedenle, saf bir maddenin X-ışını kırınım modeli, maddenin parmak izi gibidir [79].

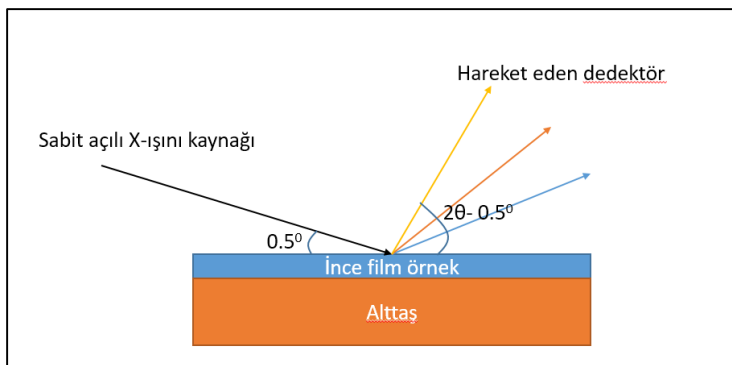
X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı Bragg Kanunu ile açıklanır ve Bragg kanunun en basit şekli aşağıdaki (1) numaralı eşitlik ile verilir.

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

3.2.3. İnce filmler için sıyrma açısında X-ışını kırınımı (GI-XRD)

İnce filmlerin (1-1000 nm) geleneksel $\theta / 2\theta$ tarama yöntemleri kullanılarak X ışını kırınım ölçümleri genellikle filmde zayıf sinyal ve alttaştan yoğun bir sinyal üretir [80].

Alttaştan gelen yoğun sinyali azaltmanın ya da önlemenin, filmin kendisinden daha güçlü sinyal almanın yollarından biri, popüler olarak GIXRD olarak bilinen sabit bir sıyrılma açısıyla 2θ tarama yapmaktır. Sabit açı genellikle film malzemesinin toplam yansıması için kritik açının biraz üzerinde olacak şekilde seçilir.



Şekil 3.5. İnce filmler için sıyrma açısında (düşük açılı) X ışını kırınımı temsili

Genel olarak, ince film kırınımı belirli bir tekniği değil, alttaşlar üzerinde büyütülen ince film örneklerini karakterize etmek için kullanılan bir XRD teknikleri koleksiyonunu ifade eder [80]. Bu malzemeler, yüksek kaliteli epitaksiyel filmlerin cihaz performansı için kritik olduğu mikroelettronik ve optoelettronik cihazlarda önemli teknolojik uygulamalara

sahiptir. Sert x-ışınları epitaksiyel katmanlardan geçebildiğinden ve hem filmin hem de alttaşın özelliklerini ölçebildiğinden, ince film kırınım yöntemleri önemli proses geliştirme ve kontrol araçları olarak kullanılır.

İnce film numunelerini karakterize etmek için XRD'yi kullanmanın birkaç özel noktası vardır. İlk olarak, bu ölçümler için yansıma geometrisi kullanılır, çünkü alttaşlar genellikle iletim için çok kalın olur. İkincisi, yüksek açısal çözünürlük gereklidir çünkü yarı iletken malzemelerden gelen pikler, malzemedeki çok düşük kusur yoğunlukları nedeniyle keskindir. Sonuç olarak, bu ölçümler için yüksek oranda odaklanmış bir X ışını sağlamak için çok sayıda sekme kristal monokromatör kullanılır.

Bu tez çalışmasında üretilen ince filmlerin X-ışını kırınım ölçümleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvar(MERLAB)'da Resim 3.3'te görülen $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ dalga boyu olan $\text{CuK}\alpha$ X-ışını tüpüne sahip Rigaku marka Ultima IV model XRD cihazı ile yapıldı. Ölçümler oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında gerçekleştirildi.

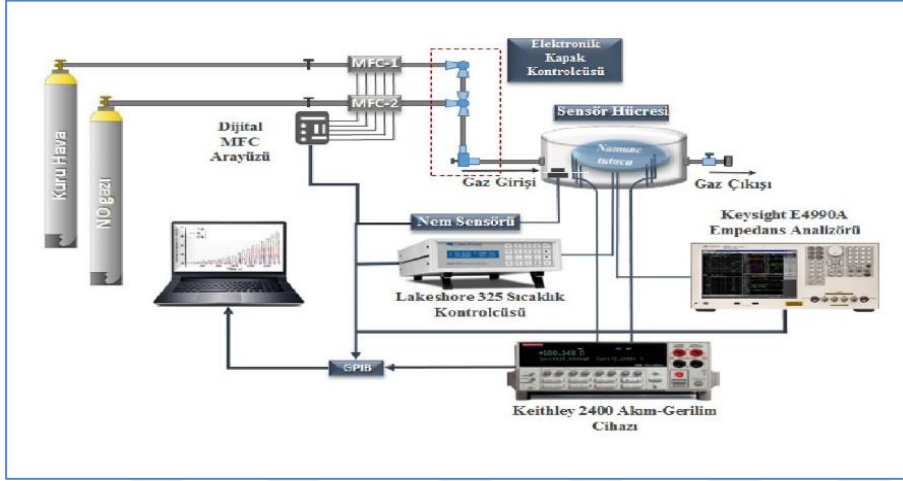


Resim 3.3. Rigaku Ultima IV X-ışınları kırınımı cihazı [81]

3.3. Elektriksel Karakterizasyon

Üretilen her bir sensörün elektriksel karakterizasyonu için gaz ölçümleri yapıldı. Gaz algılama ölçüm sisteminin blok diyagramı Şekil 3.5'te şekilde verildi. Bu ölçüm sistemi Keithley 2400, gaz ölçümleri için modifiye edilmiş vakum hücresi, LakeShore sıcaklık

kontrol cihazı, MKS Akış Kontrolcüleri (MFC), empedans ölüm cihazı, yüksek saflıkta kuru hava, NH_3 gazı ve vakum pompasından oluşmaktadır.



şekil 3.6. Gaz lm sisteminin blok diyagramı

Sensör hcreсі; numune tutucu, hedef gazın giriş ve çıkışını sağlayan gaz vanaları ve sensörün Keithley 2400 cihazı için BNC konnektrlerinden oluşur. Sensörün sıcaklığını tespit edebilmek için yarı iletken sensör bağlantı uçları, malzemenin gerektiğinde ısıtılabilmesi için Lakeshore 325 sıcaklık kontrolcüsüne ait bağlantı uçları da ayrıca sensör hcreсі de mevcuttur.

Gaz algılama lmleri Keithley 2400 cihazı kullanılarak yapıldı. Öncelikle büyütülen sensörler ölüm hcreсіne yerleştirildi. Lakeshore 325 sıcaklık kontrolcüsü kullanılarak hücreye yerleştirilen sensörler belirlenen sabit sıcaklık ortamında tutuldu. Sensör yüzeyine gaz akışı, (MKS) gaz basınç ve akış kontrolcüleri kullanılarak sağlandı. Akış kontrolcüsü kullanılarak istenilen hedef gaz konsantrasyonları ayarlandı ve gaz ölümleri yapıldı.

Bu tez çalışmasında yapılan gaz algılama ve elektriksel lmler Gazi Üniversitesi Gaz Sensör Laboratuvarında yapıldı.



4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Alttaşların Hazırlanması

Büyütülecek ince filmlerin alttaşı olarak 4 inç büyüklüğünde, <100> yönelimli, 5-10 ohm.cm öz dirençli, 525µm kalınlığında p tipi bor katkılı tek yüzeyi parlatılmış silisyum kullanıldı. P tipi silisyum alttaşlar, öncelikle üzerindeki organik ve diğer kirleri gidermek için kimyasal olarak temizlendi. Temizlik işlemi sırasıyla %99,5 saflıkta aseton içinde 10 dakika ultrasonik olarak ve 10 dakika %99,8 saflıkta isopropil alkol yardımıyla gerçekleştirildi. Temizlenen p tipi silisyum taban malzemeler daha sonra %99,99 saflıkta azot gazıyla kurutuldu. Temizlik işlemleri tamamlanan alttaşlar sıçratma sistemine ait alttaş tutucuya yerleştirilerek sıçratma işlemine hazır hale getirildi.

4.2. Reaktif DC Magnetron Sıçratma Yöntemiyle V_2O_5 İnce Filmlerin Büyütülmesi

İnce filmler, AJA Inc ATC Orion püskürtme sisteminin içinde DC reaktif magnetron püskürtme ile biriktirildi. Sistem iki adet üretim odası ve bir adet yükleme odası olmak üzere üç vakum odasından oluşmaktadır. Her bir vakum odası yazılım kontrollü olarak kontrol edilebilmektedir. Yükleme odası diğer adıyla yük kilidi, alttaşları kaplama yapılacak bölmeye yüklemek için sistemin kesintisiz olarak yüksek vakumda tutulabilmesini sağlamak için kullanılmaktadır. Böylece biriktirme sırasında artık gazların varlığını en aza indirilmektedir. Yükleme odası ve üretim odaları Pfeiffer model TMH071P turbo moleküler pompa tarafından pompalanmaktadır. Kurt J Lesker'den 4 inç çapında, 0,250 inç kalınlığında %99,99 vanadyum metalik hedefi, bir magnetron püskürtme tabancasının içinde kullanıldı.

Temizlik işlemi tamamlanan ve alttaş tutucuya yerleştirilen alttaşlar önce yükleme odasına ardından üretim odasına alındı. Üretim için gerekli olan sistem basıncı değerine ulaşılması için bir süre beklenildi. Alttaş ve vanadyum hedef arası mesafe 400mm, tutucunun dönüş hızı 80 rpm olarak ayarlandı. Vakum odasının içerisine 30 sccm akış oranında argon gazı gönderildi. Böylelikle içeriğin basıncı artırılmış oldu ve, buna da sıçratma basıncı denilmektedir. Üretimden önce üretim odasındaki gazları atmak ve vanadyum hedefin yüzeyini temizlemek için argon plazma ile 3 dakika ön temizlik yapıldı. Ön temizlik işlemi sırasında hedef üzerindeki kapak kapalı tutulduğu için alttaş üzerine herhangi bir kaplama

işlemi olmamaktadır. Tüm akış hızları ve basınç değerleri kontrol edildi. Ön temizlik işleminin tamamlanmasının ardından ortama reaktif gaz girişiyle birlikte hedef malzeme üzerindeki kapak otomatik olarak açılarak ince film kaplama işlemi başlatıldı. Yaklaşık 20 dakika sonra sıçratma işlemi tamamlandı. Böylelikle reaktif olarak DC magnetron sıçratma işlemi tamamlanmıştır.

İnce filmlerin büyütülmesi sırasında Çizelge 4.1’de’da verilen parametreler kullanıldı.

Çizelge 4.1. Büyütülen ince filmler için sıçratma parametreleri

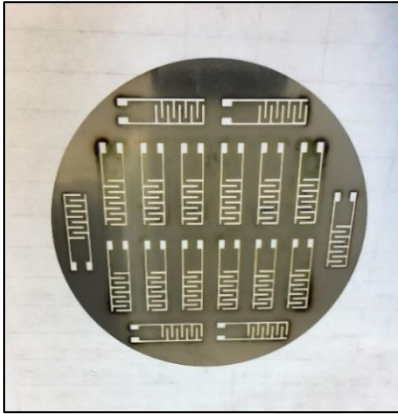
Parametreler	
Başlangıç Basıncı	3×10^{-7} Torr
Sıçratma Basıncı	1,8 mTorr
Hedef Malzemesi	99,99% V
DC Gücü	550W
Sıçratma gazı	%99,99 Argon
Reaktif gaz	%99,99 Oksijen
Ar:O ₂	30:4
Yüzey Sıcaklığı	Oda sıcaklığı
Sıçratma süresi	20 dakika

Reaktif DC magnetron sıçratma işleminin tamamlanmasından sonra 4 inç boyutundaki p tipi silisyum alttaşlar 1 cm en ve 2,5 cm boy ebatlarında kesildi. Böylelikle sonraki aşamaya hazır hale getirildi.

4.3. Tavlama ve İnterdiijital Kontakların Üretimi

İnce film kaplama sonrasında kesilerek hazırlanan numuneler her biri 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 450°C, 500°C ve 550°C arasında sıcaklıklarda sırasıyla 1 saat süreyle hava ortamında tavlandı. Tavlama işlemleri sonra FESEM görüntülerinden elde edilen sonuçlar irdelenerek p-tipi silisyum üzerinde oluşmaya başlayan nano tabakalı yapıların oluşmasından dolayı 450°C ve 500°C arası sıcaklıklar daha sık taranarak 460°C, 470°C, 480°C ve 490°C tavlamaları gerçekleştirildi. Tüm tavlamalar sonrasında ince film yüzeylerinde detaylı FESEM görüntüleri alındı ve XRD çekimleri yapıldı.

Yüzey karakterizasyon işlemleri sonrasında inter dijital kontakların (IDE) üretimi için gerekli çalışmalar yapıldı. IDE herhangi bir malzemenin elektriksel değişimlerini gözlemlemek için dönüştürücü olarak kullanılır. IDE tasarımı iç içe geçmiş iki adet parmak şeklinde karşılıklı elektrottan oluşur. Öncelikle lazer sistem ile IDE kontaklar için Resim 4.1.'de gösterildiği gibi metal levha üzerinde sert maske hazırlandı. Elektrot kalınlığı yaklaşık olarak 1 mm olarak tasarlandı.

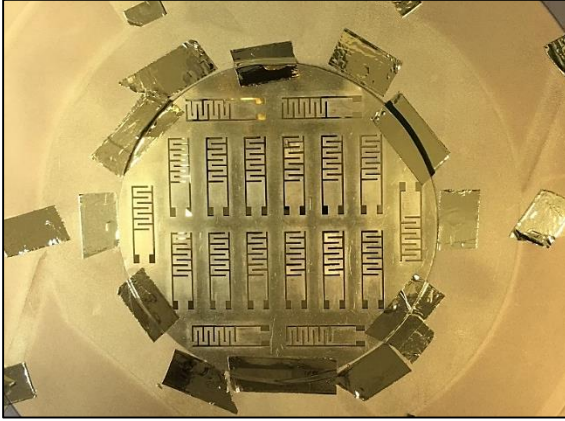


Resim 4.1. Inter dijital kontak üretimi için hazırlanan metal sert maske

IDE kontak yapımları için kesilmiş ve tavllanmış her bir ince film sırayla alttaş tutucuya yerleştirildi. Üzerine sert maske yapıştırılarak Resim 4.2.'de gösterilen alttaş tutucuyla birlikte AJA ATC Orion3 sistemi kullanılarak DC magnetron sıçratma tekniği ile titanyum ve altın IDE kaplandı. İlk olarak altın IDE'nin yüzeye iyi yapışması için titanyum kaplandı ve sonrasında % 99,99 saflıkta altın kaplandı. IDE kontakların kaplaması sırasında Çizelge 4.2'de verilen parametreler kullanıldı.

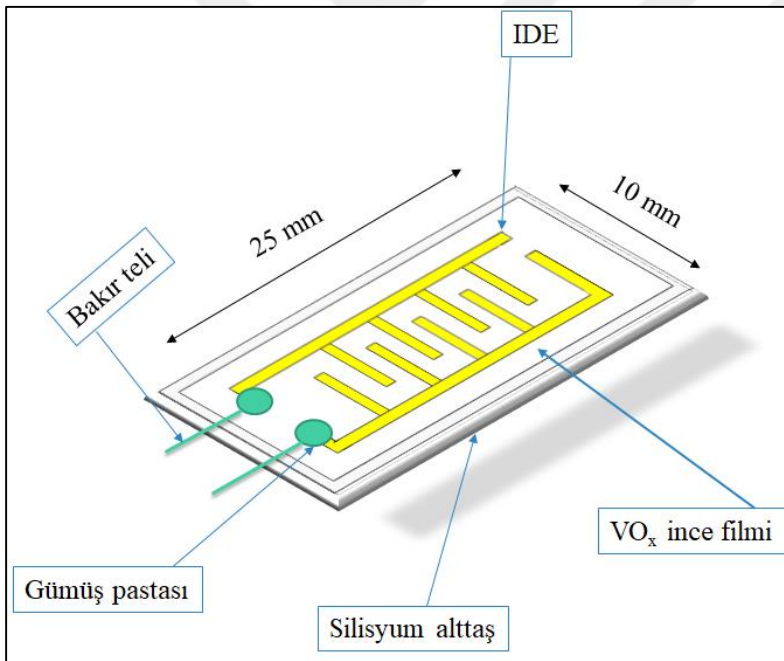
Çizelge 4.2. IDE kontaklar için sıçratma parametreleri

Parametreler	Titanyum	Altın
Başlangıç Basıncı	3×10^{-7} Torr	3×10^{-7} Torr
Sıçratma Basıncı	2,7 mTorr	2,7 mTorr
Hedef Malzemesi	99,99% Titanyum	99,99% Altın
DC Gücü	300W	350W
Sıçratma gazı	%99,99 Argon	%99,99 Argon
Reaktif gaz	-	-
Ar:O ₂	30:0	30:0
Yüzey Sıcaklığı	Oda sıcaklığı	Oda sıcaklığı
Sıçratma süresi	5,5 dakika	3 dakika



Resim 4.2. IDE sert maskesi yapıştırılarak titanyum ve altın kaplama

Bu işlemlerden sonra tüm üretilen, kesilen, tavlanan ve IDE kaplanan sensörler Şekil 4.1'deki son hale getirilerek gaz ölçümü için hazır hale getirildi.



Şekil 4.1. Kesim ve IDE kaplaması sonrası sensörlerin şematik genel görünüşü

IDE kaplaması sonrası her bir sensör üzerinden iyi kontak alabilmek ve ölçümlerin kararlı olabilmesi için gümüş pastası yardımıyla bakır teller kullanılarak IDE'lerin bitim noktalarından gaz ölçüm sisteminde kullanılabilir olabilecek şekilde kontaklar alındı. Bu kontaklar yardımıyla sensör üzerindeki direnç değişiminin hassas şekilde okunması hedeflenmiştir.

Tüm sensörler için Çizelge 4.3'te bulunan isimlendirme kullanıldı.

Çizelge 4.3. Sensörler için isimlendirme

Sensör ismi	Tavlama Sıcaklığı
VO_AG	Tavlanmayan
VO_100	100°C
VO_200	200°C
VO_300	300°C
VO_400	400°C
VO_450	450°C
VO_460	460°C
VO_470	470°C
VO_480	480°C
VO_490	490°C
VO_500	500°C
VO_550	550°C

Aynı şartlar altında ve aynı silisyum yonga üzerine üretimi tamamlanan vanadyum oksit ince filmler eşit büyüklüklerde olacak şekilde kesildi. Kesim sonrası her bir film farklı sıcaklıklarda tavlandı. Tavlamalar sonrası yüzey karakterizasyon işlemleri gerçekleştirildi. Yüzey karakterizasyon işlemleri sonrası inter dijital kontakları kaplandı. Böylelikle yalnızca kaplama sonrası tavlama sıcaklığı değiştirilen ince filmlerin tavlamaya bağlı olarak gaz sensör özelliklerinin nasıl değiştiği incelendi. Elde edilen veriler araştırma bulguları bölümünde detaylı olarak ele alındı.



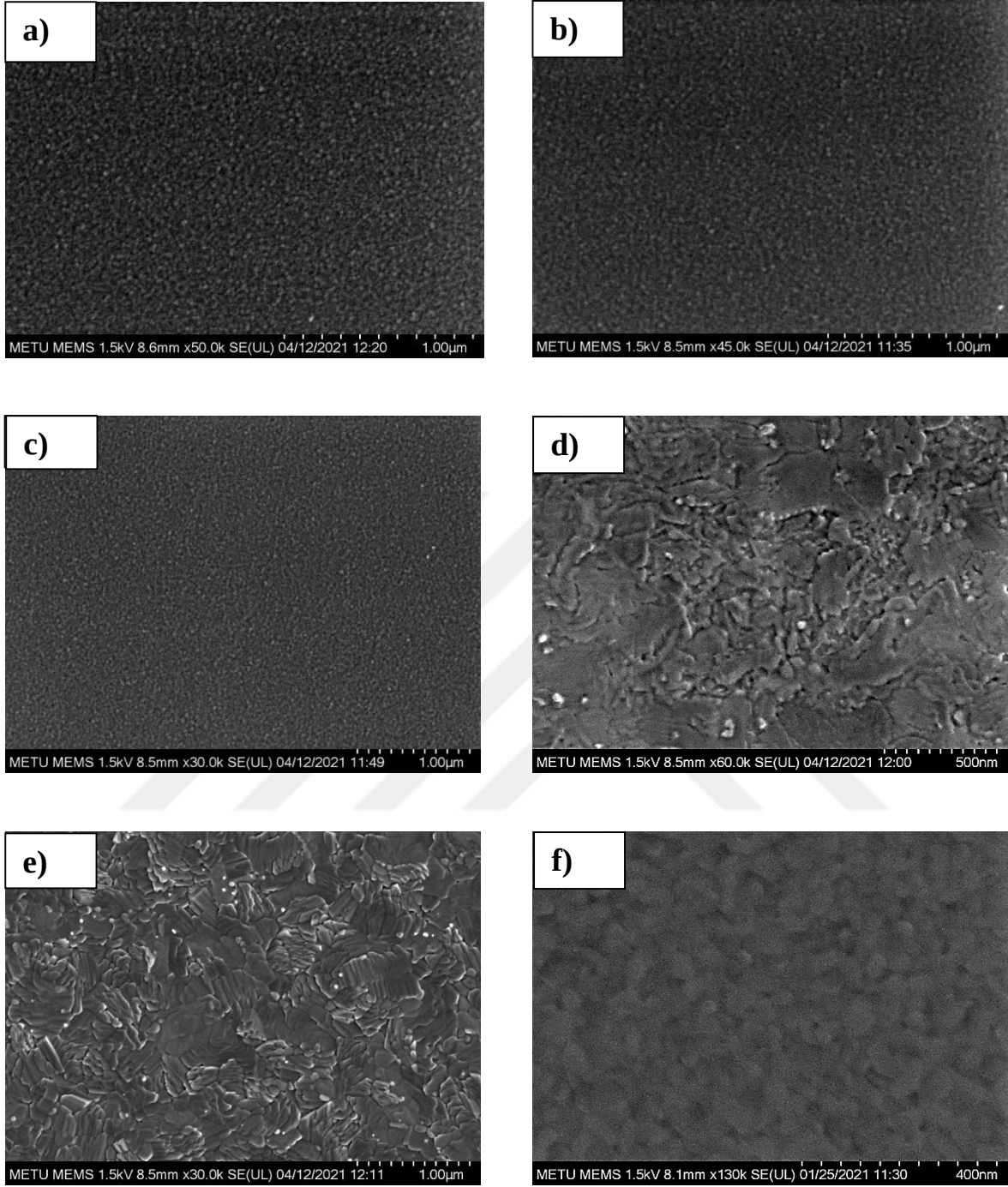
5. ARAŞTIRMA BULGULARI

Reaktif DC magnetron sıçratma yöntemiyle büyütülen ve çeşitli sıcaklıklarda tavlanan ince filmlerin yüzey morfolojisi ve yapısal karakterizasyonu farklı teknikler yardımıyla incelendi. FESEM, EDS, XRD analizleri yapıldı ve sonuçlar yorumlandı. Daha sonra IDE kaplanan her bir sensörün gaz ölçümleri yapıldı. Öncelikle üretilen sensörlerin çalışma sıcaklığını belirlemek için sıcaklığa bağlı gaz algılama ölçümleri yapıldı. Ardından tüm ölçüm sonuçları kıyaslanarak sonuçlar yorumlandı. Optimum çalışma sıcaklığı belirlenen sensörler için konsantrasyona bağlı ölçümler yapılarak gaz ölçümleri tamamlandı. Elde edilen ölçüm sonuçlarından her bir sensör için tepki ve yanıt süreleri hesaplanarak literatürde yer alan çeşitli çalışmalarla performans ve algılama kıyaslamaları yapıldı.

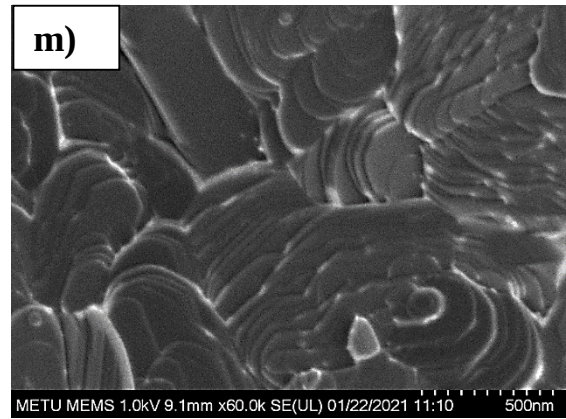
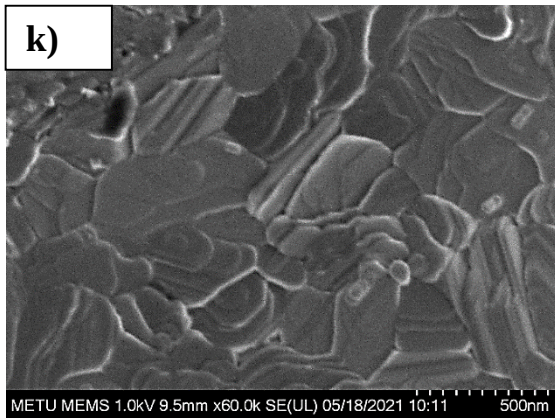
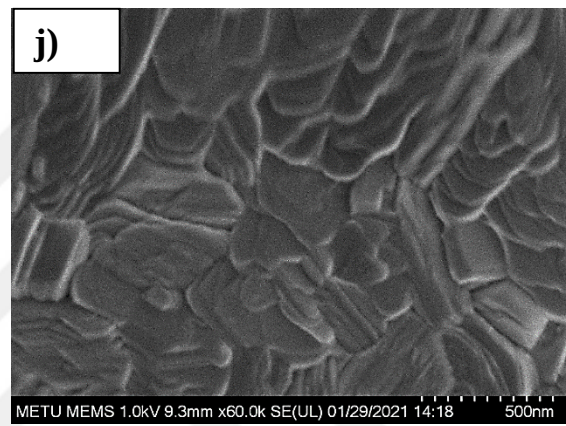
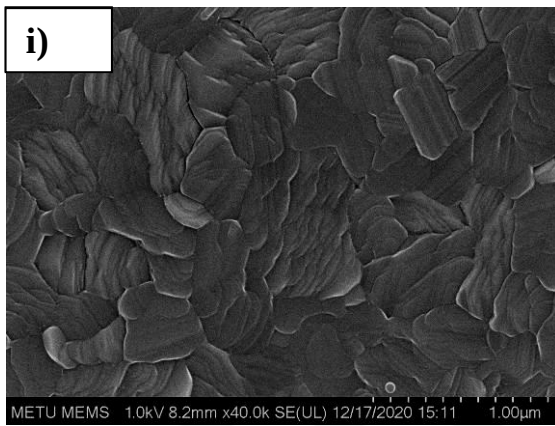
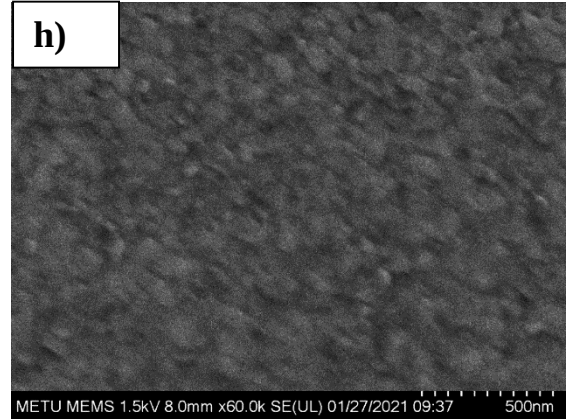
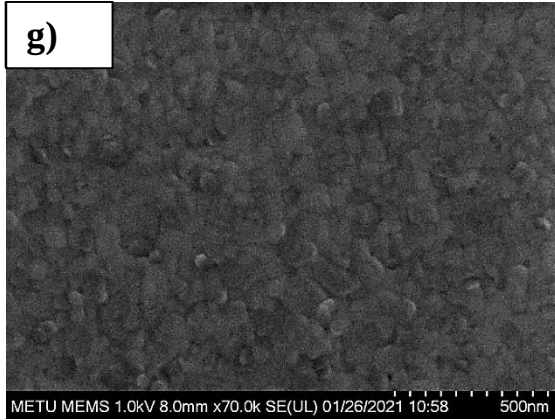
5.1. FESEM Analizi Sonuçları

Yüzey morfolojisindeki en küçük değişimler bile üretilen sensörün gaz algılama özelliklerini çok büyük şekilde etkilemektedir. Bu nedenle yüzey morfolojisinin detaylı şekilde incelenmesi çok önemlidir. Malzeme yüzey morfoloji inceleme tekniklerinden en çok kullanılanlardan birisi FESEM (alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu) tekniğidir. FESEM tekniği özellikle yüzeysel yapıların analiz edilmesi sağlamaktadır.

Silisyum alttaş üzerine kaplanan ince film için FESEM görüntüleri tavlamaya bağlı olarak aşağıda sırasıyla Resim 5.1 ve Resim 5.2 'de verildi. Ölçümler temassız (non-kontak) olarak yapıldı. Tüm ince filmlerin FESEM analizleri 1.5kV gerilim altında yapıldı.



Resim 5.1. a) VO_AG b) VO_100 c) VO_200 d) VO_300 e) VO_400 f) VO_450 sensörleri için FESEM görüntüleri

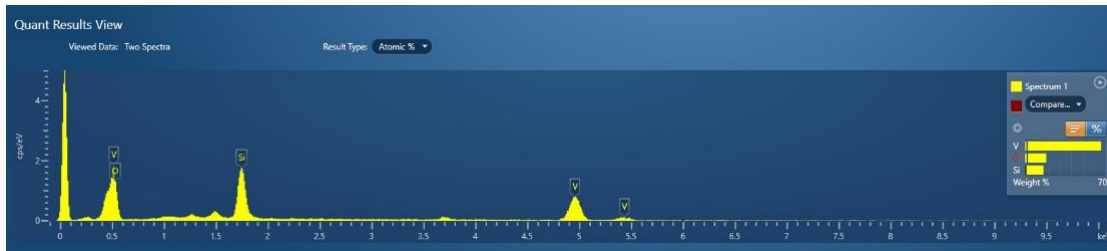


Resim 5.2. g) VO_460 h) VO_470 i) VO_480 j) VO_490 k) VO_500 m) VO_550 sensörleri için FESEM görüntüleri

Kaplama sonrası tavlamanın film yüzeyini belirgin bir şekilde etkilediği görüldü. Farklı sıcaklıklarda tavlama işlemine tabii tutulan ince filmlerin FESEM görüntüleri incelendiği zaman literatüre benzer şekilde silisyum alttaşı üzerine kaplanmış ince filmin tavlama sıcaklığı arttıkça nanotanecikli yapının oluştuğu gözlemlendi [82–84]. Bu nano tanecikli yapının oluşumunun başlaması için ideal tavlama sıcaklığının 480°C olduğu bulundu. Silisyum alttaşlar pürüzlü yüzeyler olmadığı için nanotanecikli yapıların oluşumu nispeten daha yüksek sıcaklıklarda ve nano tabakalar (nanosheets) şeklinde görüldü. Gaz sensörlerinde yüzey – hacim oranının yüksek olmasının gaz duyarlılığını arttırdığı bilinmektedir. Bu sebeple 480 °C ve çevresindeki tavlama sıcaklıklarında gaz duyarlılığının nano yapı görülmeyen sensörlere göre daha fazla olması beklenilmektedir. Bunun temel nedeni algılama tabakası kalınlığının ve gözenekliliğinin, seçiciliği ve dayanıklılığı artırmak için temel üretim parametreleri olmasıdır [33]. Bu sebeple yüzey gözenekli ya da pürüzlü hale getirilerek sensörlerin daha seçici ve duyarlı olması hedeflenerek tavlama sıcaklığına bağlı değişimler gözlemlendi.

5.2. EDS Analizi Sonuçları

Üretilen tüm sensörlerden FESEM görüntülerinin odaklandığı bölgelerden EDS analizleri alındı. Şekil 5.1’de, vanadyum oksit ince filmlerin EDS spektrumu yer almaktadır. İnce filmler aynı koşullar altında, aynı silisyum alttaşı yonga üzerine kaplandı. Bu yüzden EDS analizleri yonga üzerinde incelendi.



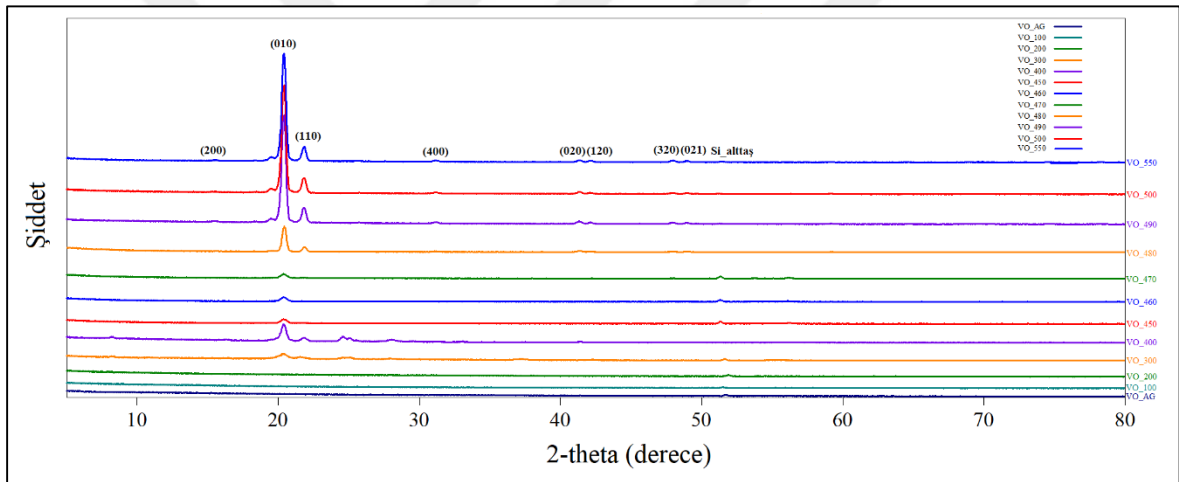
Şekil 5.1. EDS analiz sonucu

EDS analiz spektrumu incelendiğinde spektrum üzerinde vanadyum, oksijen ve silisyum elementlerine ait pikler belirgin şekilde görülmektedir. Bu pikler haricinde şiddetli ve karakteristik piklere rastlanılmadı. Spektrumda görülen piklerden silisyum piki alttaştan gelmektedir. Vanadyum ve oksijen karakteristik pikleri kaplanan filminden saçılan karakteristik pikleri temsil etmektedir. Spektrumun genelinde sadece beklenen karakteristik

pikler görülmektedir. Bu da ince film yüzeyinde herhangi bir safsızlığa rastlanılmadığını göstermektedir. Kaplamanın sorunsuz ve beklendiği şekilde olduğu görülmüştür.

5.3. XRD Analizi Sonuçları

İyi bir kristalleşme seviyesine sahip malzemenin X-ışını kırınım spektrumu, gürültü oranı nispeten düşük olan bir zemin üzerinde yüksek şiddetli ve yarı pik genişlikleri dar olan piklere sahiptir. Üretilen ince filmlerin fazlarının belirlenmesi oldukça önemlidir. Böylelikle vanadyum oksitinin hangi fazda olduğunu anlaşılmaya çalışılır. Böylelikle yapılabilmektedir. Şekil 5.2.'te sırasıyla silisyum alttaşı üzerine oluşturulan sensörlerin XRD deseni verilmektedir.



Şekil 5.2. Üretilen tüm sensörlerin XRD kırınım deseni

XRD desenleri detaylı incelendiğinde; tüm sensörlerin $2\theta=51^\circ$ de küçük bir pik ihtiva ettiği gözlemlendi. Bu pik silisyum alttaştan gelmektedir.

Tavlanmamış, 100°C ve 200°C 'de tavlanmış sensörlerde karakteristik piklere rastlanmadı ve amorf yapı gözlemlendi. 300°C sıcaklıkta ve daha yüksek sıcaklıklarda tavlanan sensörlerde çeşitli pikler görülmektedir. Bu kırınım pikler kristalleşmenin başlamasının sonucudur. XRD kırınım desenlerinin yorumlanması sonucunda 300°C ve 400°C sıcaklıklarda tavlanan sensörlerde monoklinik yapıda vanadyum oksit (V_3O_7) fazı (ICDD Kart no: 01-071-0454) ve orthorombik yapıda vanadyum pentaoksit (V_2O_5) fazının (ICDD Kart no: 01-075-0457) bir arada bulunduğu görüldü. 450°C ve daha yüksek tavlama

sıcaklıklarında ise vanadyum oksit (V_3O_7) fazı kaybolmuş ve sadece vanadyum pentaoksit (V_2O_5) fazı (ICDD Kart no: 01-075-0457) olduğu XRD deseninde görüldü. V_2O_5 (010) düzlemine karşılık gelen $2\theta = 20.35^\circ$ 'de tavlama işlemiyle birlikte kristalleşen sensörler için güçlü bir kırınım piki gözlemlendi. Bu gözlem, V_2O_5 'in altaşa paralel b eksenini boyunca büyütüldüğünü göstermektedir. Ayrıca V_2O_5 fazına karşılık gelen diğer pikler 480°C , 490°C , 500°C ve 550°C tavlama sonrası oldukça belirgin ve şiddetli şekilde görülmektedir. Elde edilen kırınım desenlerinden yola çıkarak a, b ve c birim hücrenin kafes parametrelerini elde etmek için Bragg yasası uygulandı. Bulunan birim hücrenin kafes parametrelerinden birim hücre hacmi hesaplandı. Elde edilen değerler ve birim hücre hacmi Çizelge 5.1'de listelendi.

Çizelge 5.1. Hesaplanan birim hücre a, b ve c'nin kafes parametreleri ve hacmi değerleri

Sensör ismi	Kafes parametresi a (Å)	Kafes parametresi b (Å)	Kafes parametresi c (Å)	Hacim V (Å ³)
VO_300	11,30	4,26	3,51	168,964
VO_400	11,30	4,31	3,56	173,383
VO_450	11,95	3,82	3,56	162,510
VO_460	10,82	4,38	3,44	163,027
VO_470	11,05	4,41	3,56	173,724
VO_480	11,48	4,38	3,55	178,502
VO_490	11,51	4,40	3,44	174,215
VO_500	11,53	4,40	3,41	172,996
VO_550	11,58	4,45	3,20	164,899
V_2O_5 (ICDD: 01-075-0457)	11,48	4,36	3,55	177,938

Çizelge 5.1'de kristal yapıda olan her bir sensör için kafes parametreleri ve birim hücre hacmi hesaplanarak verildi. Kafes parametreleri için elde edilen değerlerin ortorombik kafes simetrisi ile $a = 11,48 \text{ Å}$, $b = 4,36 \text{ Å}$ ve $c = 3,55 \text{ Å}$ parametrelerine sahip ve buna karşılık $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 21:Pmn uzay grubunda bulunan V_2O_5 (ICDD: 01-075-0457) ile kıyaslandığında küçük sapmalar gösterdiği gözlemlenmektedir. Bu, Çizelge 5.1'e göre kafesin genişlemesine

yol açan gözlemlenebilen küçük kafes gerilmesinin varlığını gösteren bir durumdur [83]. Tavlamaya bağlı olarak birim hacim değişimiyle alakalı kesin bir değişim trendi yoktur. Ancak görüldüğü üzere üretilen sensörler arasında en az küçük kafes gerilmesine sahip olabilecek sensör VO_480 sensörüdür. A ve c kafes parametreleri faz kartıyla aynıyken b kafes parametresinde çok az bir değişim görülmektedir.

Kristal malzemenin faz tanımlamasının ve kafes parametrelerinin belirlenmesinin yanı sıra, özellikle nano malzemeler açısından kristalit boyutunun tahmini oldukça önemlidir. Gaz sensörleri üretimi içinde kristalit boyutunun nispeten küçük ve yüzeylerinin pürüzlü olması hedeflenmektedir. Böylelikle elde edilen sensör daha duyarlı ve seçici olarak çalışabilmektedir [33]. Bu amaçla kristalit boyutu, içsel gerilmeler ve gaz algılama özellikleri arasındaki ilişkiyi detaylı araştırmak amacıyla çeşitli araştırmalar yapıldı. XRD kristalit boyutunun belirlenmesi için oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sebeple XRD kırınım deseninin detaylı analizlenmesiyle kristalit boyutu ve içsel gerilmelerin hesaplanması amaçlandı. XRD kırınım deseninden yola çıkarak kristalit boyutunun belirlenmesi için birçok yaklaşım bulunmaktadır. Bunlar arasında en yaygın olarak kullanılan yöntemler sırasıyla; Scherrer yöntemi, Williamson-Hall yöntemi ve Halder Wagner yöntemleridir. Bu tez çalışmasında bu yöntemler kullanılarak her bir sensör için kristalit boyutu ve içsel gerilmeler hesaplandı ve karşılaştırma çizelgesi hazırlandı.

5.3.1. Scherrer yöntemiyle hesaplama

X-ışını kırınım piki, kristal boyut etkisi ve içsel gerilme etkisi nedeniyle nanokristallerde genişler ve bu tepe genişlemesi normalde iki kısımdan; fiziksel genişleme ve enstrümantal genişlemeden oluşur [85,86]. Bu genişleme aşağıdaki eşitlik kullanılarak düzeltilebilir;

$$\beta_d^2 = \beta_m^2 - \beta_i^2 \quad (5.1)$$

Eşitlikte verilen β_m ölçülen genişleme, β_i enstrümantal genişlemeyi ve β_d düzeltilmiş genişlemeyi belirtmektedir. Bu tez çalışmasında elde edilen veriler üzerinde kristal silikon standart bir referans kullanılarak pozisyon kalibrasyonu yapıldı ve enstrümantal genişleme hesaplandı. Enstrümantal genişleme ve fiziksel genişleme ölçülerek her pik için yarı genişlik hesabı (FWHM) yapıldı. Düzeltilmiş genişleme kullanılarak Scherrer denklemi yardımıyla ortalama kristalit boyutunu hesaplanmaktadır.

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta_d \cos\theta} \quad (5.2)$$

Bu eşitlikte D, kristalit boyutunu; λ , gönderilen ışının dalga boyunu; β_d , yarı pik genişliğini; θ , pikin maksimum değerine karşılık gelen açığı gösterir [87].

Sensörler için kristalit boyutu (D), <010> örgüsü XRD pikinin yarı yüksekliğindeki genişliğinden (FWHM) Scherrer formülü kullanılarak belirlendi. Ayrıca tüm pikler için Scherrer yöntemiyle kristalit boyutu belirlenerek ortalama kristalit boyutu hesaplandı.

İçsel gerilmelerin hesaplanması Scherrer eşitliğinin dışında farklı bir eşitlikle hesaplanmaktadır.

Aşağıda verilen eşitlik yardımıyla <010> örgüsü için ve tüm pikler değerlendirilerek içsel gerilmeler hesaplandı.

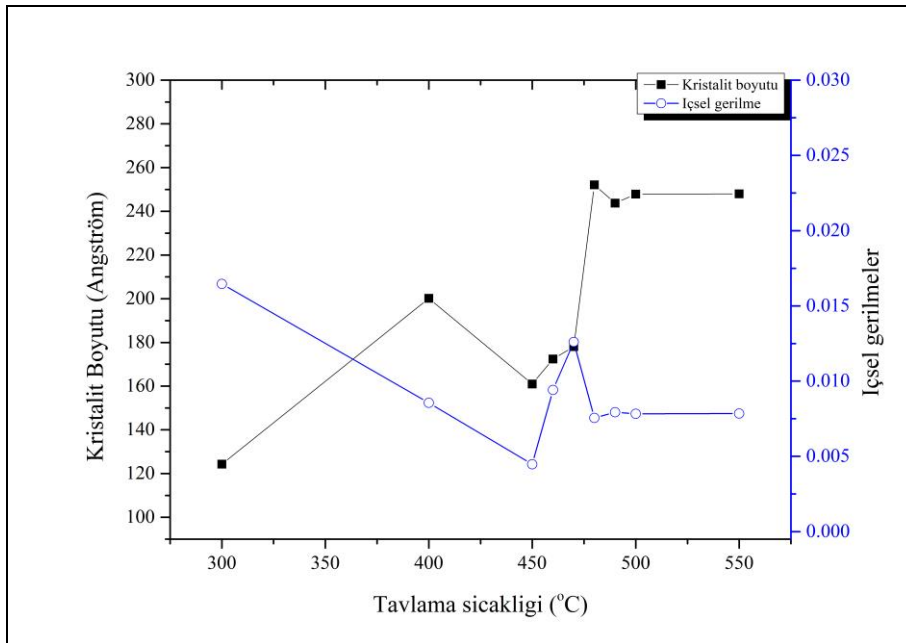
$$\varepsilon = \frac{\beta_d}{4 \tan\theta} \quad (5.3)$$

Kristal yapıya ulaşmış her bir sensör için kristalit boyutlarının ve içsel gerilme değerleri Çizelge 5.2’de verildi.

Çizelge 5.2. Kristal özellik gösteren sensörlerin Scherrer yöntemiyle hesaplanan kristalit boyutları ve içsel gerilmeler

Sensör ismi	Kristalit Boyutu <010> (Å)	Ortalama Kristalit Boyutu (Å)	İçsel gerilme <010>	Ortalama İçsel gerilme
VO_300	124,30	142,12	0,01646	0,01459
VO_400	200,20	207,28	0,00855	0,01435
VO_450	160,93	211,03	0,00447	0,00472
VO_460	172,40	187,42	0,00941	0,01553
VO_470	178,04	257,91	0,01260	0,00567
VO_480	252,11	256,53	0,00755	0,00458
VO_490	243,73	253,39	0,00793	0,00466
VO_500	247,88	271,48	0,00783	0,00456
VO_550	247,97	249,70	0,00784	0,00470

İnce filmlerin ortalama kristalit boyutu 124 Å ile 252 Å arasında değiştiği görülmektedir. Tavlama sıcaklığının artırılması, artan kristalit boyutu ve artan yüzey pürüzlülüğü ile daha yüksek kristallik ile sonuçlandı. Çizelge 5.2.'deki sonuçlardan <010> örgüsü göz önüne alındığında tavlama sıcaklığı arttıkça kristalit boyutunun bir seviye kadar arttığı daha sonra ise bir miktar azaldığı görülmektedir. Ortalama kristalit boyutu ise her bir pik için kristalit boyutu hesaplanıp ortalamasının alınmasıyla elde edilmiş sonuçlardır. Sensöre ait kristalit boyutunun genelini temsil etmektedir. Tavlama sıcaklığına bağlı olarak Scherrer yöntemiyle ve içsel gerilme eşitliğiyle hesaplanan <010> örgüsüne ait kristalit boyutu ve içsel gerilmelerin değişimi Şekil 5.3'te verildi.



Şekil 5.3. Scherrer yöntemiyle hesaplanan tavlama sıcaklığına bağlı kristalit boyutu ve içsel gerilmelerin değişimi

Şekil 5.3'te kristalit boyutu ya da içsel gerilmelerin tavlama sıcaklığına bağlı bir davranış sergilemediği görülmektedir. Scherrer formülü, yalnızca kristalit boyutunun XRD pik genişlemesi üzerindeki etkisini dikkate alır, ancak kafesin mikro yapıları hakkında, yani içsel gerilme hakkında hiçbir şey söylemez. Bu dezavantajından dolayı farklı birçok yöntem ortaya çıkmıştır. Williamson Hall yöntemi, Halder-Wagner yöntemi, Warren-Averbach yöntemi vb. gibi, gerinim kaynaklı XRD pik genişlemesinin etkisini dikkate alan ve kristalit boyutu ile birlikte içsel gerilimin hesaplanması için kullanılabilen birçok yöntem vardır. Bu yöntemlerden Williamson-Hall (W-H) yöntemi oldukça kolay ve basitleştirilmiş bir yöntemdir.

5.3.2. Williamson-Hall (WH) yöntemiyle hesaplama

Williamson-Hall (WH) yöntemi, Williamson ve Hall [88] 1953'te bu metodolojiyi önerdiğinden beri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, Hall bu fikri 1949'da ilk bildiren kişidir. Scherrer yönteminden farklı olarak kristal boyutu ile birlikte içsel gerilmelerde düşünülerek daha kapsamlı ve doğruluğu yüksek hesaplanmalar yapmaya yardımcı olmaktadır. $B_{hkl} = \beta_{\text{kristalitboyutu}} + \beta_{\text{içselgerilme}}$ yaklaşımıyla ve integral genişlemesi kullanılarak türetilen eşitlik aşağıdaki gibidir;

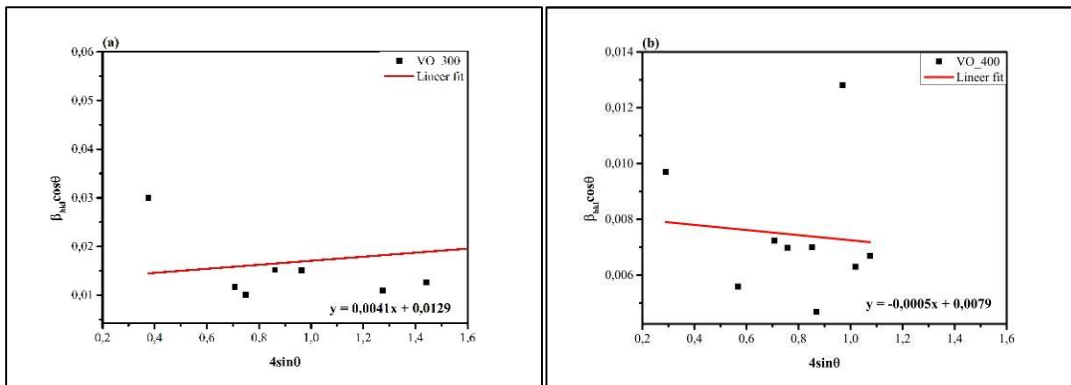
$$\beta_{hkl} \cos \theta = \left(\frac{k\lambda}{D} \right) + (4\varepsilon \sin \theta) \quad (5.4)$$

Bu eşitlikte D, kristalit boyutunu; λ , gönderilen ışının dalga boyunu; β_{hkl} , yarı pik genişliğini; θ , pikin maksimum değerine karşılık gelen açığı; ε , içsel gerilmeleri gösterir.

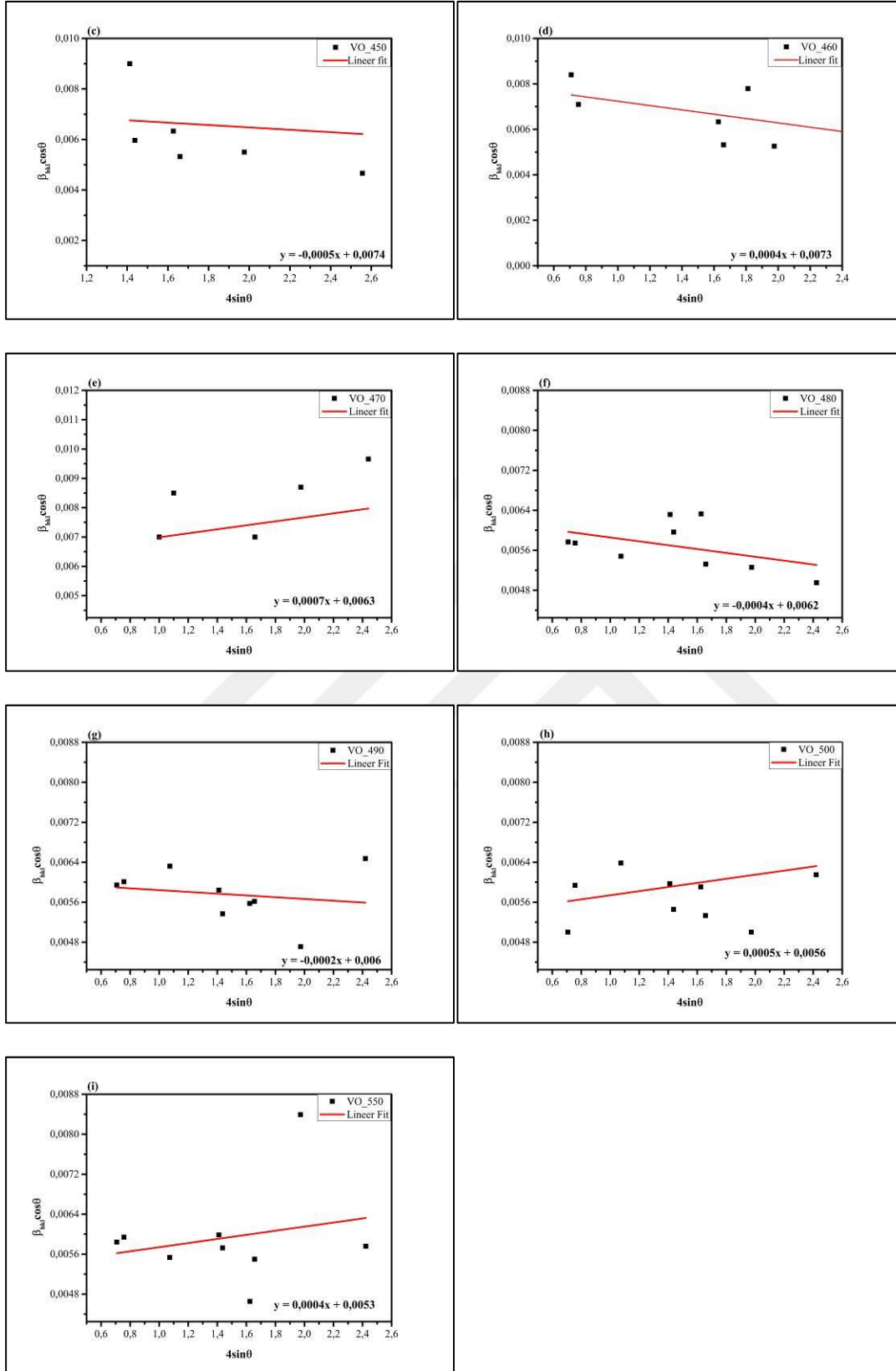
Eşitlik 5.4. yardımıyla $y=ax+b$ şeklinde eşitlik olarak düz bir çizgi gibi kabul edilebilir. y eksenini $\beta \cos \theta$ ve x eksenini $4 \sin \theta$ olacak şekilde grafik çizdirildiği zaman elde edilen lineer fit sonucu grafiğin eğimi içsel gerilmeleri vermektedir. Grafiğin eksenini kestiği değer $k\lambda$ 'ya bölünerek kristalit boyutu hesaplanmaktadır.

$$D = \frac{k\lambda}{\text{Lineer fitin Grafiğin kesim noktası}} \quad \text{ve} \quad \varepsilon = \text{Lineer fit grafiğin eğimi} \quad (5.5)$$

Kristal yapıya ulaşmış her bir sensör için X ışını kırınım desenlerinden yola çıkılarak ve WH yöntemiyle hesaplanan değerler kullanılarak Şekil 5.4'te $\beta_{hkl} \cos \theta / 4 \sin \theta$ grafikleri çizildi ve grafiklerden elde edilen kristalit boyutları ve içsel gerilmeler Çizelge 5.3'de verildi.



Şekil 5.4. WH yöntemiyle hesaplanan $\beta_{hkl} \cos \theta / 4 \sin \theta$ grafikleri ve lineer fit denklemleri



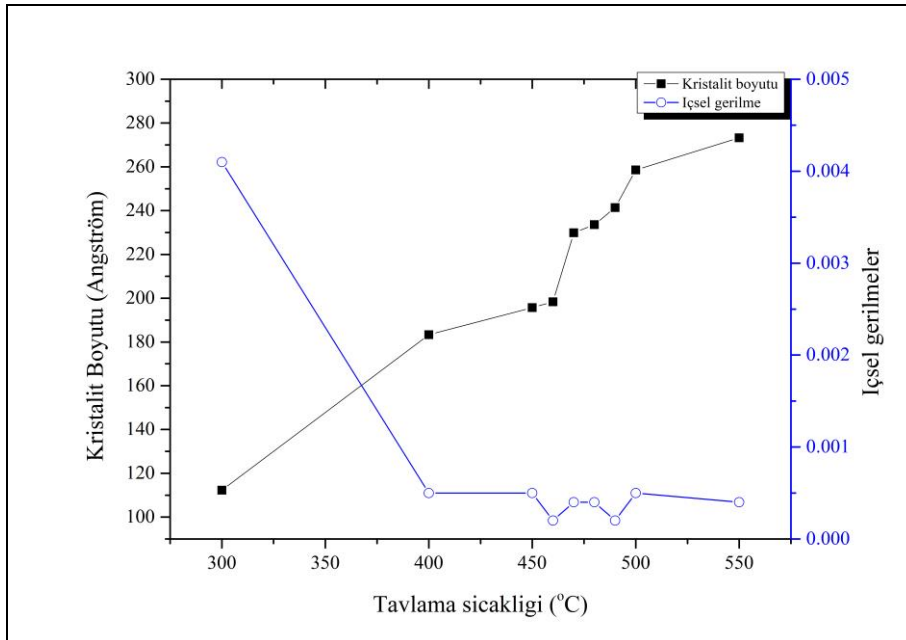
Şekil 5.4. (devamı) WH yöntemiyle hesaplanan $\beta_{hkl}\cos\theta/4\sin\theta$ grafikleri ve lineer fit denklemleri

y eksenini $\beta_{hkl} \cos\theta$ ve x eksenini $4 \sin\theta$ olacak şekilde çizdirilen grafiklerden elde edilen lineer fit sonucu eğim ve kesim noktalarından Çizelge 5.3'te yer alan kristalit boyutu ve içsel gerilme değerleri elde edildi.

Çizelge 5.3. WH grafiklerinden elde edilen kristalit boyutu ve gerilme değerleri

Sensör	WH grafiğinden elde edilen lineer fit denklemi	Kristalit boyutu (Å)	İçsel gerilme
VO_300	$y = 0,0041x + 0,0129$	112,26	0,0041
VO_400	$y = -0,0005x + 0,0079$	183,31	0,0005
VO_450	$y = -0,0005x + 0,0074$	195,70	0,0005
VO_460	$y = 0,0004x + 0,0073$	198,38	0,0002
VO_470	$y = 0,0007x + 0,0063$	229,87	0,0007
VO_480	$y = -0,0004x + 0,0062$	233,57	0,0004
VO_490	$y = -0,0002x + 0,0060$	241,36	0,0002
VO_500	$y = 0,0005x + 0,0056$	258,60	0,0005
VO_550	$y = 0,0004x + 0,0053$	273,24	0,0004

Elden edilen sonuçlar yardımıyla sensörler için tavlama sıcaklığına bağlı kristalit boyutu ve içsel gerilmelerin değişimi Şekil 5.5.'te verilmektedir.



Şekil 5.5. WH yöntemiyle hesaplanan tavlama sıcaklığına bağlı kristalit boyutu ve içsel gerilmelerin değişimi

Artan tavlama sıcaklığıyla birlikte kaplanan metal oksit malzeme amorf yapıdan kristal yapıya geçtiği, sıcaklık daha da arttıkça kristalit boyutu tavlama sıcaklığıyla doğru orantılı

bir şekilde artış gösterdiği gözlemlendi. Sensörlerin kristalit boyutlarındaki artış oldukça belirgindir. Tavlama sıcaklığında kristalit boyutunun neredeyse lineer olarak arttığını görüldü. Bu durum, uygun tavlama sıcaklığını seçerek kristal boyutunu kontrol etmemiz için oldukça önemlidir [89,90]. Kristalit boyutundaki artış, filmlerin tavlama ile gerçekleşen birleşme sürecinden kaynaklanıyor olabilir [91,92]. Bu birleşmeler sonucunda tanecik büyüklükleride artarak yüzeyin daha pürüzlü olmasına neden olmaktadır.

5.3.3. Halder-Wagner (HW) yöntemiyle hesaplama

Birçok yöntemde, XRD tepe pikinin boyut genişlemesi bir Lorentz fonksiyonu olarak, gerilim genişlemesi ise Gauss fonksiyonu olarak varsayılır. Aslında, XRD tepesi ne Lorentz ne de Gauss fonksiyonudur. XRD tepe bölgesi Gauss fonksiyonuyla uyumlu olsa da kuyruğu/kolu çok hızlı bir düşüş gösterir ve bu da Gauss fonksiyonuna uymaz. Diğer taraftan profilin kolları/kuyrukları Lorentz fonksiyonuyla uyumluluk gösterirken XRD tepe 49ölgesi buna uymaz [82,83]. Bu zorluğun üstesinden gelebilmek için, Gauss ve Lorentz fonksiyonlarının evrişimi olan tepe genişlemesinin simetrik bir Voigt fonksiyonu [95] olduğu varsayımına dayanan Halder-Wagner metodu kullanılır [74,83]. Bu varsayımlardan yola çıkarak Halder-Wagner yönteminde yarı genişlik (FWHM) şu şekilde yazılabilir;

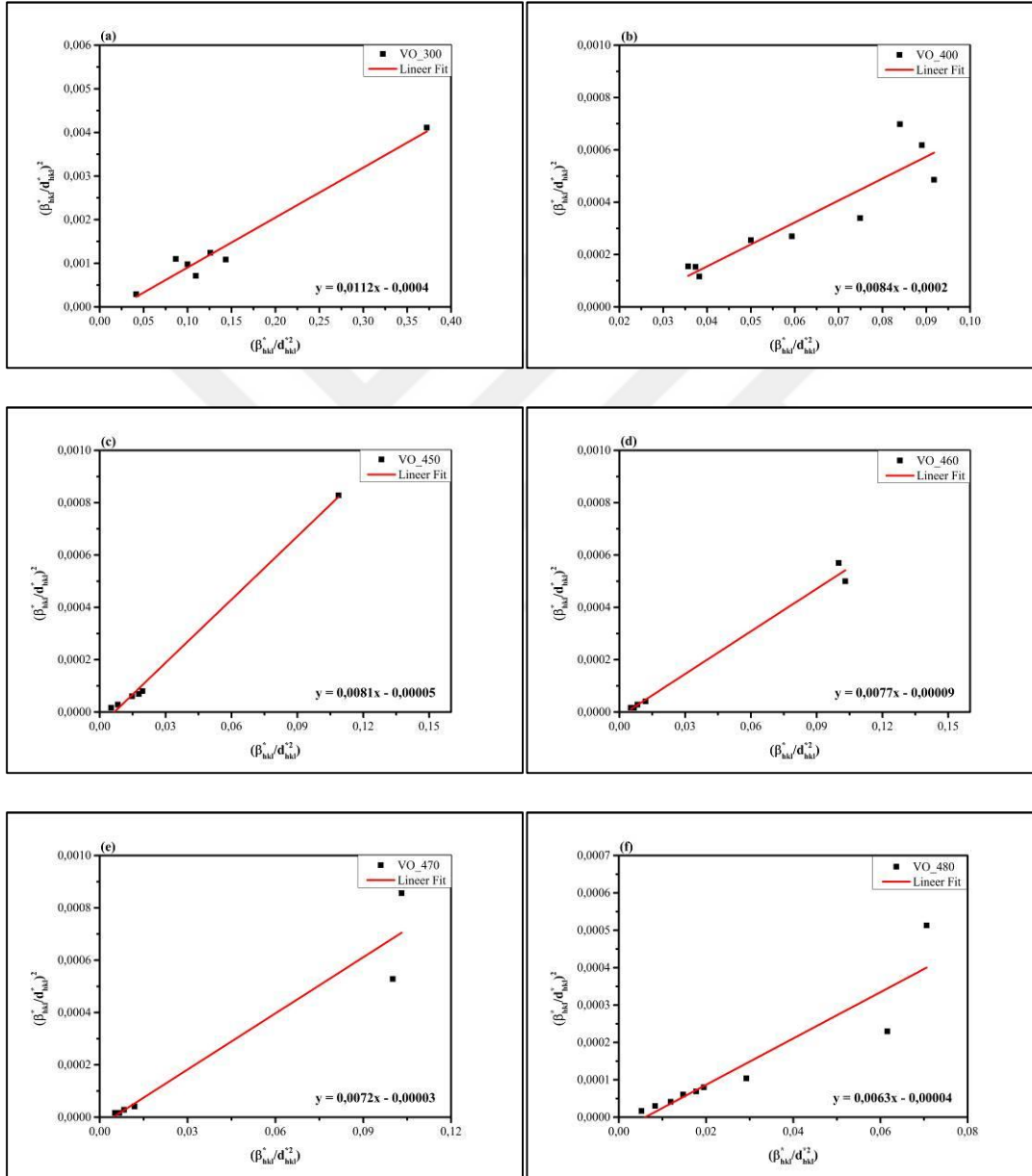
$$\beta_{hkl}^2 = \beta_L \cdot \beta_{hkl} + \beta_G^2 \quad (5.6)$$

Bu eşitlikte β_L ve β_G , Lorentz ve Gauss fonksiyonlarına göre yarı pik genişliğini gösterir. Bu metodun avantajı, kırınım yapan tepelerin üst üste gelmesinin az olduğu, düşük ve orta açılardaki tepelere daha çok ağırlık vermesidir [85]. Halder-Wagner Metodu'na göre kristalit boyutu ile içsel gerilmeler arasındaki ilişki şu şekilde verilmektedir;

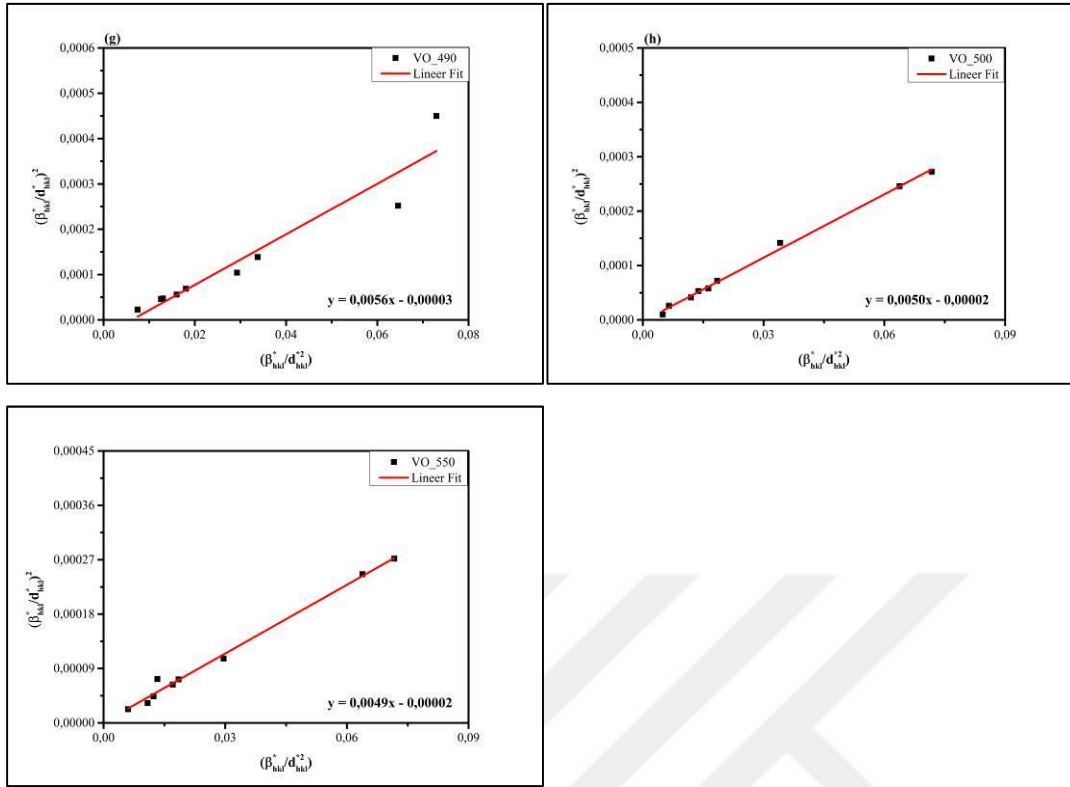
$$\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d_{hkl}^*} \right)^2 = \left(\frac{k\lambda}{D} \right) \frac{\beta_{hkl}^*}{d_{hkl}^{*2}} + (4\varepsilon)^2 \quad (5.7)$$

Bu eşitlikte $\beta_{hkl}^* = \beta_{hkl} \cdot \cos\theta / \lambda$ ve $d_{hkl}^* = 2\sin\theta / \lambda$ temsil etmektedir. Eşitlik 5.7. yardımıyla x eksenini $\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d_{hkl}^*} \right)$ ve y eksenini $\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d_{hkl}^{*2}} \right)$ olacak şekilde grafik çizdirildiği zaman elde edilen grafikte lineer fit sonucu grafiğin eğimi $\frac{k\lambda}{D}$ 'i vermektedir. Grafiğin eksenini kestiği değer $(4\varepsilon)^2$ yi vermektedir. Buradan içsel gerilmeler hesaplanmaktadır [96].

Kristal yapıya ulaşmış her bir sensör için X ışını kırınım desenlerinden yola çıkılarak ve HW yöntemiyle hesaplanan değerler kullanılarak Şekil 5.6'de $\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d_{hkl}^{*2}}\right)/\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d_{hkl}^{*2}}\right)^2$ grafikleri çizilmiş ve grafiklerden elde edilen kristalit boyutları ve içsel gerilmeler Çizelge 5.4'de verilmektedir.



Şekil 5.6. HW yöntemiyle hesaplanan $\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d_{hkl}^{*2}}\right)/\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d_{hkl}^{*2}}\right)^2$ grafikleri ve lineer fit denklemleri



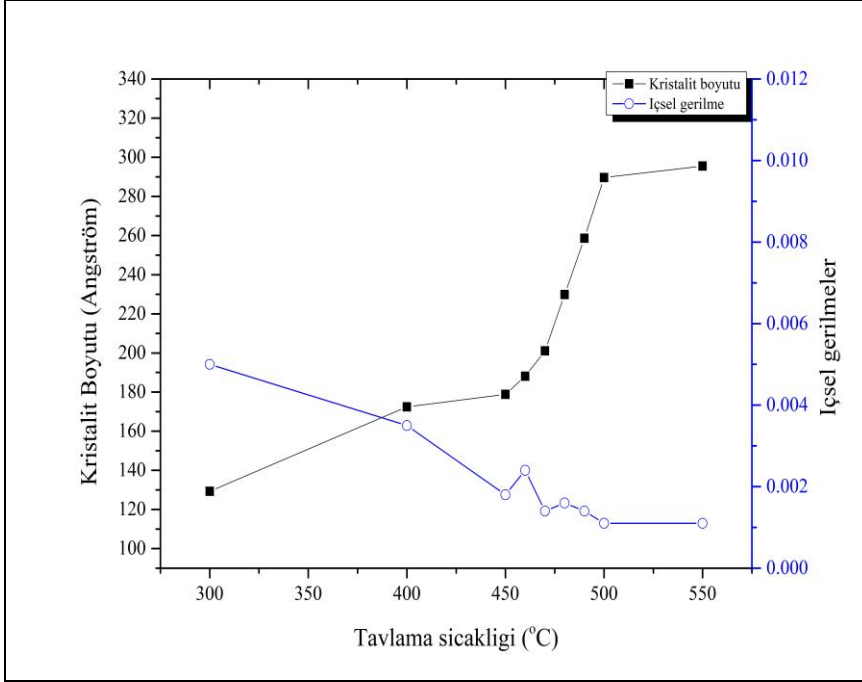
Şekil 5.6. (devamı) HW yöntemiyle hesaplanan $\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d_{hkl}^*}\right)/\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d_{hkl}^*}\right)^2$ grafikleri ve lineer fit denklemleri

y eksenini $\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d_{hkl}^*}\right)^2$ ve x eksenini $\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d_{hkl}^*}\right)$ olacak şekilde çizdirilen grafiklerden elde edilen lineer fit sonucu eğim ve kesim noktalarından Çizelge 5.4'te yer alan kristalit boyutu ve içsel gerilme değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 5.4. HW grafiklerinden elde edilen kristalit boyutu ve gerilme değerleri

Sensör	HW grafiğinden elde edilen lineer fit denklemleri	Kristalit boyutu (Å)	İçsel gerilme
VO_300	$y = 0,0112x - 0,00040$	129,30	0,0050
VO_400	$y = 0,0084x - 0,00020$	172,40	0,0035
VO_450	$y = 0,0081x - 0,00005$	178,78	0,0018
VO_460	$y = 0,0077x - 0,00009$	188,07	0,0024
VO_470	$y = 0,0072x - 0,00003$	201,13	0,0014
VO_480	$y = 0,0063x - 0,00004$	229,86	0,0016
VO_490	$y = 0,0056x - 0,00003$	258,60	0,0014
VO_500	$y = 0,0050x - 0,00002$	289,63	0,0011
VO_550	$y = 0,0049x - 0,00002$	295,54	0,0011

Elden edilen sonuçlar yardımıyla sensörler için tavlama sıcaklığına bağlı kristalit boyutu ve içsel gerilmelerin değişimi Şekil 5.7.'da verilmektedir.



Şekil 5.7. HW yöntemiyle hesaplanan tavlama sıcaklığına bağlı kristalit boyutu ve içsel gerilmelerin değişimi

Kristalit boyutu, Williamson Hall yönteminden bulunan sonuçlara paralel şekilde sıcaklık arttıkça tavlama sıcaklığıyla doğru orantılı bir şekilde artış göstermektedir. Sensörlerin kristalit boyutlarındaki artış oldukça belirgindir. En düşük kristalit boyutu 300°C'de tavllanmış sensör için 129,30Å ve en yüksek kristalit boyutu 550°C tavllanmış sensör için 295,54Å olarak bulundu. İçsel gerilmeler düşük sıcaklıklarda tavlanan sensör için yüksek sıcaklıkta tavlanan sensörlere göre daha yüksektir. Artan tavlama sıcaklığıyla birlikte içsel gerilmeler azalmakta ve malzeme daha karakteristik hale gelmektedir. Kusur yoğunluğunun azaldığı bundan dolayı içsel gerilmelerin azaldığı görüldü. Scherrer, Williamson-Hall ve Halder-Wagner yöntemleriyle hesaplanan kristalit boyutu ve içsel gerilmeler Çizelge 5.5.'te birlikte olarak verilmektedir.

Çizelge 5.5. Scherrer, WH ve HW ile hesaplanan değerlerin kıyaslama tablosu

Sensör	Scherrer Yöntemi		Williamson-Hall Yöntemi		Halder-Wagner Yöntemi	
	Kristalit Boyutu (010) (Å)	İçsel gerilme (010)	Kristalit boyutu (Å)	İçsel gerilme	Kristalit boyutu (Å)	İçsel gerilme
VO_300	124,30	0,0164	112,26	0,0041	129,30	0,0050
VO_400	200,20	0,0085	183,31	0,0005	172,40	0,0035
VO_450	160,93	0,0044	195,70	0,0005	178,78	0,0018
VO_460	172,40	0,0094	198,38	0,0002	188,07	0,0024
VO_470	178,04	0,0126	229,87	0,0007	201,13	0,0014
VO_480	252,11	0,0075	233,57	0,0004	229,86	0,0016
VO_490	243,73	0,0079	241,36	0,0002	258,60	0,0014
VO_500	247,88	0,0078	258,60	0,0005	289,63	0,0011
VO_550	247,97	0,0078	273,24	0,0004	295,54	0,0011

Çizelge 5.5'te yer alan her bir yöntem kıyaslandığında tavlama sıcaklığına bağlı olarak kristalit boyutlarında artış olmaktadır. Scherrer yönteminde hesaplanan kristalit boyutları daha çok değişkenlik göstermesine rağmen tavlama sıcaklığı artışına bağlı bir davranış sergilememektedir. Buradaki değişkenliklerin temel nedeni Scherrer yönteminde içsel gerilmelerin kristalit boyutu hesabına dahil edilmemesinden kaynaklanmaktadır. Tavlama sıcaklığı arttıkça içsel gerilmeler değişerek kristalit boyutunu mutlaka etkilemektedir. Her bir yöntemle hesaplanan içsel gerilmelere bakıldığında ise HW yöntemiyle hesaplanan içsel gerilme değerlerinin WH yönteminde hesaplanan değerlerden fazladır. İçsel gerilim değerindeki bu artış aslında düşük ve orta açılı XRD verilerinin katkısından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, Halder-Wagner yönteminde elde edilen hesaplanan daha yüksek gerilim değeri, kafes dislokasyonlarına atfedilebilir [85,97].

5.4. Gaz Algılama Ölçümleri

5.4.1. Sıcaklığa bağlı gaz algılama ölçümleri

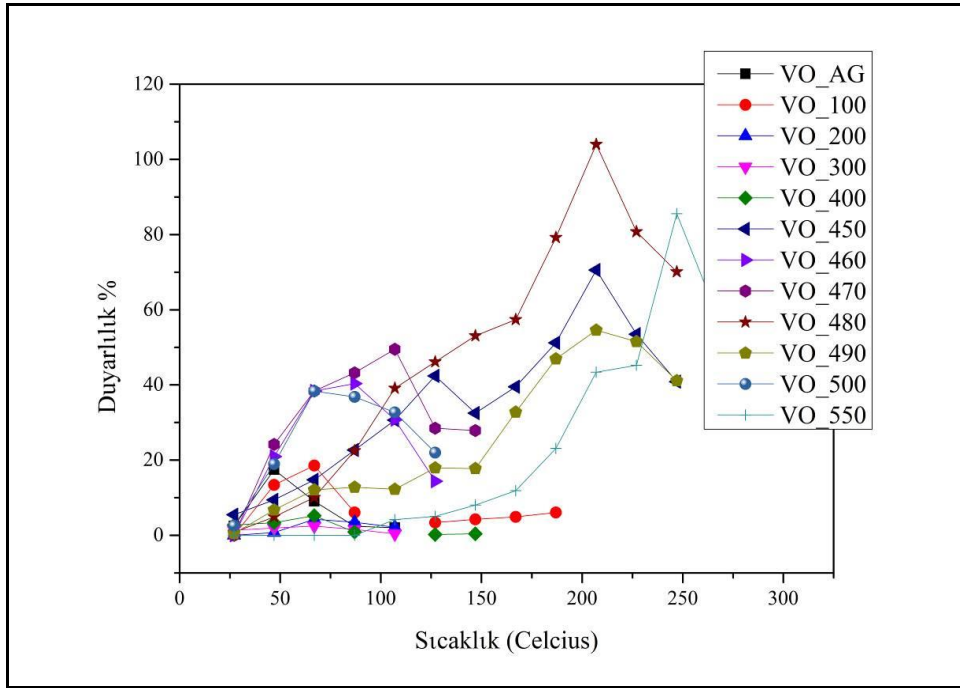
Bir gaz sensörünün duyarlılığının tespiti için sensörün çalışma sıcaklığının belirlenmesi gerekmektedir. Sıcaklık artışı hedef gaz moleküllerinin kinetik enerjilerinin artmasına, böylece de yüzeyden adsorbe haldeki gazın desorbe edilmesine neden olmaktadır [98]. Sıcaklığın artması yüzey reaksiyonlarını hızlandırmakta ve duyarlılıklarda artışlara yol açmaktadır. Ancak yüksek sıcaklıklarda çalışan sensörler yüksek güç tüketimine sebep

olmaktadır. Yüksek sıcaklıklar ayrıca algılama yüzeyinin bozulmasına neden olmaktadır. Bu sebepten dolayı sensörün hedef gaza en duyarlı olduğu sıcaklığın tespit edilmesi gerekmektedir. Ayrıca elektron hareketliliğini ve metal oksit malzemenin elektrik iletkenliğini etkiler. Çalışma sıcaklığı gaz-katı arayüzündeki kimyasal dinamikleri etkiler ve böylece duyarlılık, seçicilik, kararlılık, yanıt ve geri dönüş süreleri gibi önemli algılama özelliklerini belirler [99]. Genellikle, sensörün en yüksek hassasiyeti gösterdiği bir sıcaklık bölgesi vardır. Bu sıcaklık noktası optimal çalışma sıcaklığı olarak isimlendirilir.

Üretilen gaz sensörlerin gaz algılama özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla öncelikle optimal çalışma sıcaklığının tespit edilmesi gereklidir. Bu nedenle optimal çalışma sıcaklığının belirlenmesi için, 50 ppm NH₃ gaz konsantrasyonunda, 27–287°C sıcaklık aralığında 20°C adımlarla gaz algılama ölçümleri gerçekleştirildi. Ölçümlere başlanmadan önce numuneyi kararlı hale getirebilmek için hücre içerisine kuru hava gönderildi. Kuru havanın akış hızı, eş koşullar altında farklı konsantrasyonlarda ki davranışlarını gözlemleyebilmek için tüm deney boyunca sabit tutuldu. Şekil 5.8’de sensörlerin sabit 50 ppm NH₃ konsantrasyonunda sıcaklığa bağlı olarak yapılan ölçüm sonuçları verilmektedir.

$$\%Duyarlılık (S) = \frac{R_g - R_h}{R_h} \times 100 \quad (5.8)$$

Her bir sensör için (5.8) eşitliği kullanılarak hesaplanan duyarlılık değerlerine karşılık optimum çalışma sıcaklıkları Şekil 5.8 ve Çizelge 5.6’da verilmektedir.



Şekil 5.8. Üretilen sensörlerin 27°C - 287°C sıcaklıkları arasında 50 ppm NH₃ gaz konsantrasyonunda elde edilen duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği

Şekil 5.8.'de açıkça görüldüğü gibi tavlama sıcaklığının sensör karakteristikleri üzerine önemli bir etkisi bulunmaktadır. Çalışma sıcaklığına bağlı olarak sensörlerin duyarlılıklarında önce bir artış bir tepe noktaya ulaşıldıktan sonra ise artan sıcaklıkla duyarlılıkta azalma meydana geldiği görülmektedir. Optimal çalışma sıcaklıkları her bir sensör için değişmiş aynı zamanda bu sıcaklıklardaki duyarlılık değerleri de değişmektedir.

Çizelge 5.6. Her sensör için 50ppm NH₃ gazında optimum çalışma sıcaklıklarına karşılık gelen duyarlılık değerleri

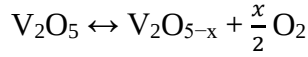
Sensör	Optimal çalışma sıcaklığı	Duyarlılık (%)
VO_AG	47°C	17,45
VO_100	67°C	3,48
VO_200	67°C	4,25
VO_300	67°C	2,46
VO_400	67°C	5,23
VO_450	207°C	16,05
VO_460	67°C	42,23
VO_470	107°C	47,22
VO_480	207°C	104,01
VO_490	207°C	57,46
VO_500	67°C	39,30
VO_550	247°C	85,52

Şekil 5.8 ve Çizelge 5.5'te üretilen sensörler içinde gaz duyarlılığı en yüksek olan sensör VO_480 olarak isimlendirilmiş sensör olduğu görüldü. VO_480 sensörü için 50 ppm NH₃ gazına karşı 207°C'de %104 duyarlılık elde edildi. Çalışma sıcaklığı, gaz adsorpsiyonu / desorpsiyonunun yanı sıra yüzey adsorbe edilmiş oksijen ve NH₃ molekülleri arasındaki kimyasal reaksiyon için çok önemli bir rol oynar. Algılama materyali en uygun bir sıcaklıkta hedef gaza doğru maksimum tepki gösterir.

Bununla birlikte, VO_460 ve VO_500 sensörlerinin sonuçlarının birbirlerine yakın davranış sergiledi ve 67°C'de yaklaşık %40 duyarlılık gösterdi. Bilindiği gibi optimal çalışma sıcaklığının düşük ya da yüksek olması sensörler için önemli parametrelerden bir tanesidir. Düşük sıcaklıkta çalışan bir sensörün çalışma maliyetide düşük olacağı iyi bilinmektedir. Bu nedenle düşük sıcaklıklarda çalışan yüksek duyarlılık gösteren sensör üretilmesi tüm araştırmacıların temel hedeflerinden bir tanesidir. Kullanılacak bölgeye alana ve şartlara bağlı olarak çalışma sıcaklığı/ duyarlılık tercihi kullanıcılar tarafından yapılmaktadır.

Vanadyum oksit sensörlerin tümü reaktif DC magnetron sıçratma yöntemiyle tek seferde aynı silisyum yongası üzerine büyütüldü. Ardından sensör olarak kullanılacak şekildeki boyutlarda kesim işlemi yapıldı. Her bir sensör aynı koşullar altında ve aynı süreyle, farklı sıcaklıklarda tavlandı. Sonuç olarak sensörler üzerinde tek değişken parametre tavlama sıcaklığıdır. XRD ve FESEM görüntülerinde net bir şekilde görüldüğü gibi tavlama sıcaklığına bağlı olarak V₂O₅ yapısında çok karakteristik değişimler meydana geldi. Bu değişimler doğrudan gaz sensör özelliklerini etkilemiştir. Sensörlerde tavlama sıcaklığı arttıkça 480°C'ye kadar nanotaneçikli yapının oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu sıcaklıktan itibaren sonra nano tabakaların oluştuğu açıkça görülmüştür. Gaz sensörlerinde yüzey – hacim oranının yüksek olması nedeniyle duyarlılığı arttırdığı bilinmektedir. V₂O₅ üzerinde çok küçük sitokiyometrik değişimler ve nano yapıların oldukça belirgin şekilde görülmesiyle birlikte üretilen sensörlerin duyarlılıklarının belirgin şekilde arttığı görüldü.

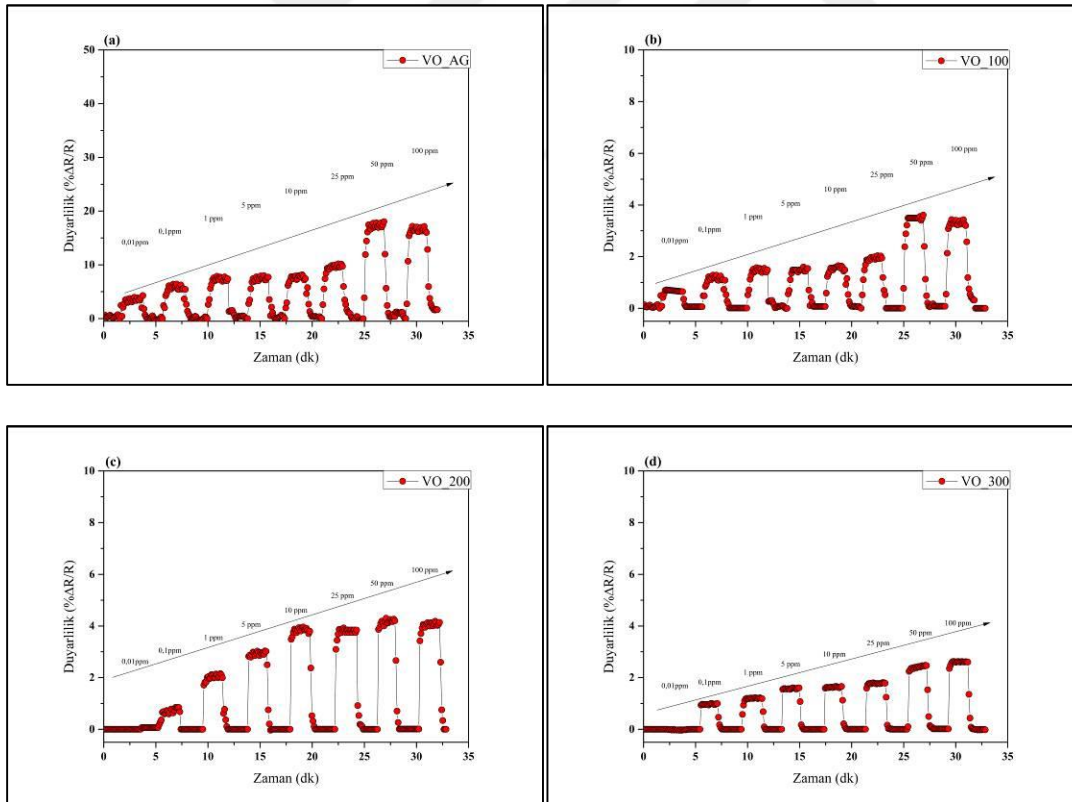
Özellikle 150°C sıcaklığa kadar olan çalışma sıcaklıklarında duyarlılıklar nispeten daha düşük seviyelerde olmasına rağmen, daha yüksek sıcaklıklarda daha yüksek duyarlılıklar elde edildi. Benzer durum K.Schneider ve arkadaşları tarafından gözlemlenmiştir. Bu durumu yüksek sıcaklıklarda, stokiyometrik V₂O₅'in aşağıdaki reaksiyona göre kendiliğinden stokiyometrik olmayan V₂O_{5-x}'e dönüşümünden kaynaklı olarak zıplama mekanizmasına bağlı açıklamışlardır.



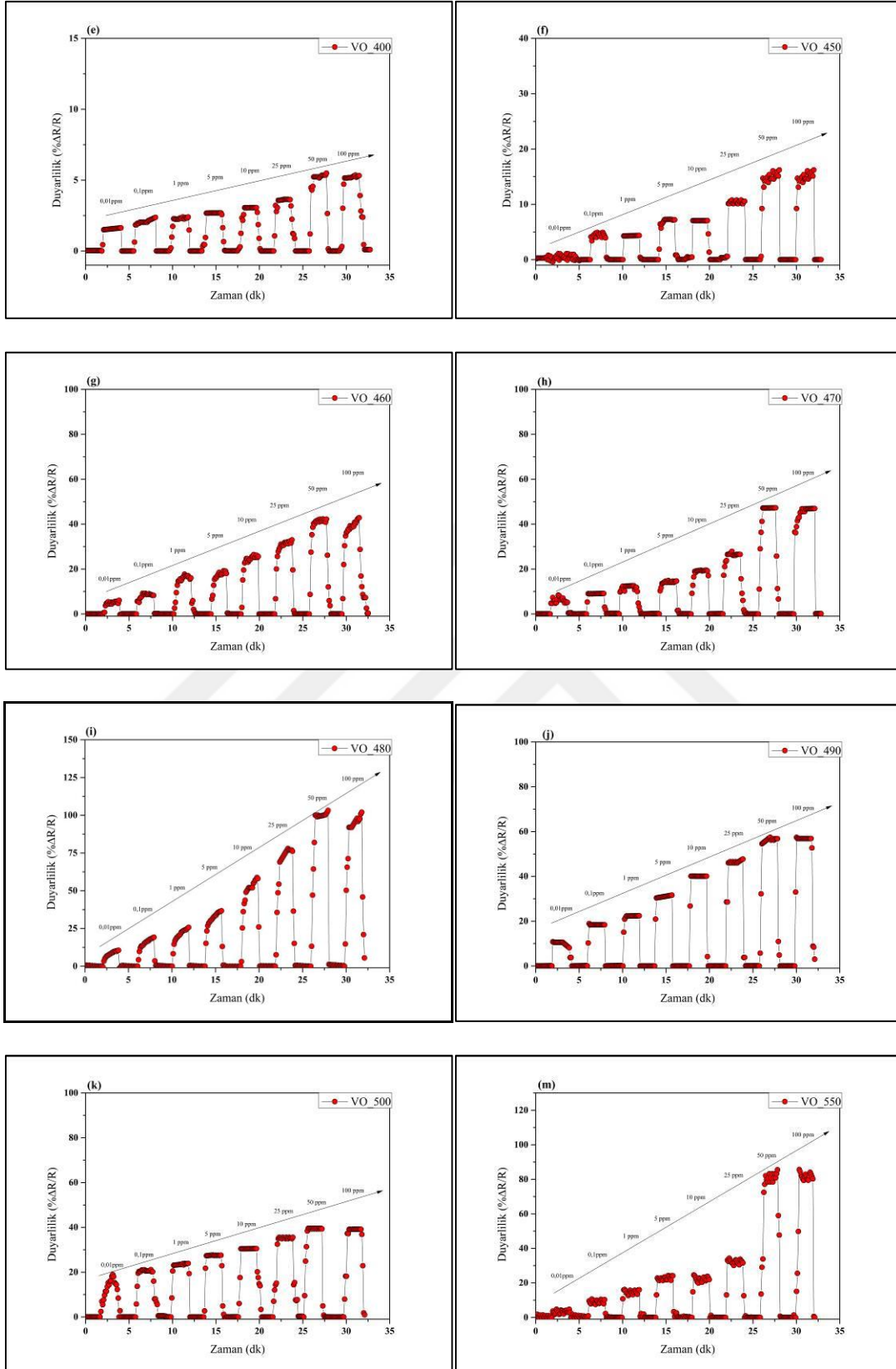
Burada belirsiz katsayı olan x 'ten ayrılma oksijen stokiyometrisinin değeri 0,01 mertebesinde. Hazırlama veya termal ısıtma sırasındaki fiziksel koşullara (sıcaklık, oksijen kısmi basıncı) bağlı olarak değişebilir ve bu durum duyarlılığın ciddi değişimlerine neden olabilir [43].

5.4.2. Konsantrasyona bağlı gaz algılama ölçümleri

Sıcaklığa bağlı gaz algılama ölçümleri yapılarak optimum çalışma sıcaklığı her bir sensör için farklı sıcaklıklar olarak tespit edildi. Optimum çalışma sıcaklığının tespit edilmesinin ardından sensörler optimal çalışma sıcaklığında, farklı konsantrasyonlarda (0,01 ppm – 100 ppm) dinamik gaz ölçümleri adı verilen gaz ölçümleri yapıldı.



Şekil 5.9. a) VO_AG b) VO_100 c) VO_200 d) VO_300 e) VO_400 f) VO_450 g) VO_460 h) VO_470 sensörleri için optimal çalışma sıcaklıklarında 0,01ppm ile 100ppm NH_3 gaz konsantrasyonları arasında elde edilen duyarlılık-zaman grafiği



Şekil 5.9.(devamı) e) VO_400 f) VO_450 g) VO_460 h) VO_470 i) VO_480 j) VO_490 k) VO_500 m) VO_550 sensörleri için optimal çalışma sıcaklıklarında 0,01ppm ile 100ppm NH_3 gaz konsantrasyonları arasında elde edilen duyarlılık-zaman grafiği

Çizelge 5.7. Optimal çalışma sıcaklıklarında 0,01ppm ile 100ppm NH₃ gaz konsantrasyonları arasında dinamik ölçümlerden elde edilen duyarlılıklar

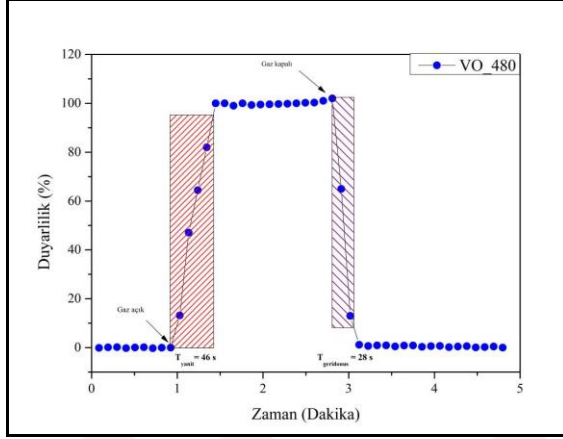
Sensör	Optimal çalışma sıcaklığı	0,01 ppm Duyarlılık (%)	0,1 ppm Duyarlılık (%)	1 ppm Duyarlılık (%)	5 ppm Duyarlılık (%)	10 ppm Duyarlılık (%)	25 ppm Duyarlılık (%)	50 ppm Duyarlılık (%)	100 ppm Duyarlılık (%)
VO_AG	47°C	3,86	6,41	7,86	7,92	8,13	10,11	17,45	17,17
VO_100	67°C	0,68	1,22	1,54	1,59	1,64	1,95	3,48	3,40
VO_200	67°C	0,07	0,78	2,13	3,02	3,94	3,93	4,25	4,12
VO_300	67°C	0,02	0,99	1,20	1,60	1,65	1,78	2,46	2,60
VO_400	67°C	1,58	2,03	2,33	2,67	3,05	3,63	5,23	5,17
VO_450	207°C	1,05	4,48	4,31	7,26	7,16	10,77	16,05	15,37
VO_460	67°C	5,24	9,14	17,68	19,23	25,55	31,78	42,23	40,82
VO_470	107°C	8,14	9,03	12,43	14,87	19,42	26,08	47,22	46,90
VO_480	207°C	10,78	18,50	25,16	36,49	56,92	74,90	103,96	101,99
VO_490	207°C	10,50	18,34	22,30	31,22	40,05	46,56	57,46	56,88
VO_500	67°C	18,90	21,04	23,51	27,61	30,44	35,53	39,30	39,10
VO_550	247°C	4,29	9,48	14,90	24,32	24,21	33,30	85,52	82,94

Çizelge 5.7’da her bir sensörün optimal çalışma sıcaklığındayken yapılan dinamik gaz ölçüm sonuçları içermektedir. Gaz konsantrasyonu 0,01ppm NH₃ gaz konsantrasyonundan başlayarak 2 dakika gaz akışı açık 2 dakika gaz akışı kapalı olacak şekilde 100ppm gaz konsantrasyonuna kadar belirli aralıklarla ölçümler alındı. Gaz konsantrasyonu arttıkça duyarlılıklarda artış olduğu ancak 50 ppm konsantrasyona kadar olan ölçümlerde sensörlerin duyarlılıklarının arttığı ancak daha sonra yapılan ölçümlerde ise duyarlılığın artmadığı bazı sensörler için bir miktar azaldığı görüldü. Benzer bir durum M.Hijazi ve arkadaşları [100] tarafından yapılan çalışmada da görülmüştür. Bu durumu sensörlerin doyuma ulaşarak sature olması ile açıklamışlardır.

5.4.3. Yanıt ve geri dönüş zamanları

Nano yapıli metal oksitlere dayalı gaz sensörleri, düşük maliyet, üretim kolaylığı, yüksek sensör tepkisi ve kısa yanıt/geri dönüş süreleri avantajları nedeniyle son birkaç on yılda önemli ilgi görmüştür [101]. Temel olarak yanıt ve geri dönüş süreleri sensörler için en önemli parametrelerdendir. Dinamik veriler (sensörün tepkisi ve geri kazanımı), sensörün iki özelliğine dayalı olarak nicelendirilebilir. Yanıt süresi ($T_{yanıt}$), sensör tepkisinin maksimum değerinin %90’ına ulaşması için geçen süredir, iyileşme süresi ($T_{geridönüş}$) ise

sensörün hedef gaza maruz kaldıktan sonra tepe değerinin %90'a geri dönmesi için geçen süredir [2].



Şekil 5.10. VO_480 sensörünün 50 ppm amonyak gazına verdiği tepki

Şekil 5.10'da VO_480 sensörünün 50 ppm amonyak gazına verdiği tepki verilmektedir. Sensörün algılama ve geri dönüş mekanizmalarının oldukça hızlı olduğu şekilde görülmektedir. Yanıt, sensör tipine ve gazın redoks özelliklerine bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Gaz sensörlerinin gazın varlığına çok hızlı tepki vermesi ve gazın yokluğunda ise başlangıç değerine dönmesi oldukça önemlidir. Her bir sensörün yanıt ve geri dönüş süreleri burdan yola çıkarak hesaplandı ve Çizelge 5.8'deki yanıt ve geri dönüş süreleri elde edildi.

Çizelge 5.8. Her bir sensörün yanıt ve geri dönüş süreleri

Sensör	VO_AG		VO_100		VO_200		VO_300		VO_400		VO_450	
Gaz Konsantrasyonu (ppm)	T _{yanıt} (sn)	T _{geridönüş} (sn)	T _{yanıt} (sn)	T _{geridönüş} (sn)	T _{yanıt} (sn)	T _{geridönüş} (sn)	T _{yanıt} (sn)	T _{geridönüş} (sn)	T _{yanıt} (sn)	T _{geridönüş} (sn)	T _{yanıt} (sn)	T _{geridönüş} (sn)
0,01	10	21	42	21	-	-	-	-	21	11	-	-
0,1	42	41	53	31	38	31	10	31	26	13	9	11
1	42	53	43	63	11	31	31	21	36	21	21	10
5	41	42	41	42	29	32	9	20	42	32	21	31
10	42	52	42	71	21	31	9	21	73	42	10	21
25	42	63	73	63	32	41	11	20	41	51	24	11
50	42	35	42	42	11	40	21	31	42	21	42	11
100	31	70	41	84	21	31	21	32	51	52	20	31
Ortalama	36	47	47	52	23	33	16	25	41	30	54	33

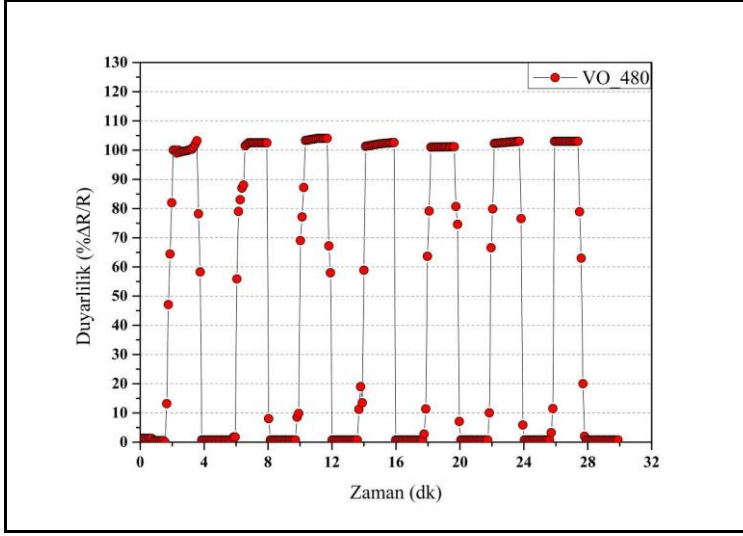
Çizelge 5.8. (devamı) Her bir sensörün yanıt ve geri dönüş süreleri

Sensör	VO_460		VO_470		VO_480		VO_490		VO_500		VO_550	
Gaz Konsantrasyonu (ppm)	T _{yanıt} (sn)	T _{geridönüş} (sn)	T _{yanıt} (sn)	T _{geridönüş} (sn)	T _{yanıt} (sn)	T _{geridönüş} (sn)	T _{yanıt} (sn)	T _{geridönüş} (sn)	T _{yanıt} (sn)	T _{geridönüş} (sn)	T _{yanıt} (sn)	T _{geridönüş} (sn)
0,01	32	20	26	41	31	21	31	81	96	70	19	32
0,1	42	17	32	21	61	31	42	20	31	63	38	31
1	52	42	21	42	60	13	25	17	20	34	40	32
5	52	15	40	24	57	31	32	22	21	31	31	25
10	42	21	52	31	58	21	22	17	40	52	33	32
25	63	21	52	42	53	36	40	31	53	55	33	21
50	63	42	42	35	46	28	31	23	43	50	53	34
100	84	83	52	28	46	42	33	42	52	42	53	25
Ortalama	40	33	40	33	60	27	32	32	44	50	38	29

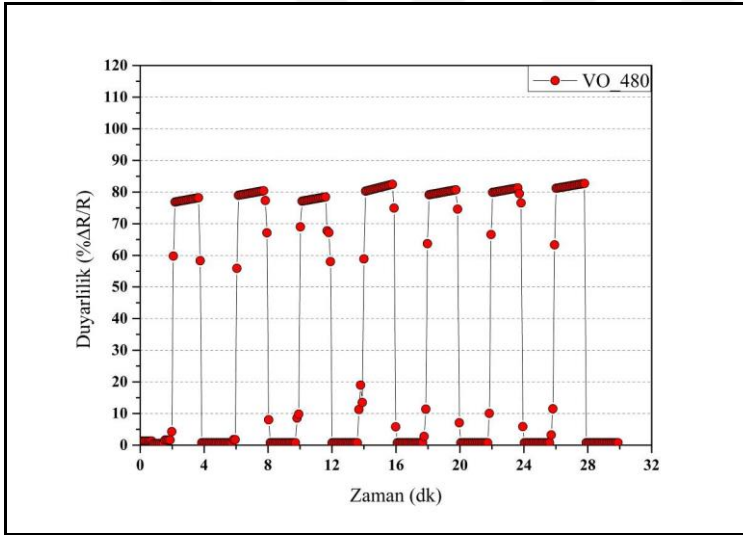
Çizelge 5.8’de hesaplanan yanıt ve geri dönüş süreleri yer almaktadır. Buradaki süreler incelendiğinde, ortalama olarak her bir sensör için yanıt süresi 60 saniyenin altındadır. Geri dönüş süreleride aynı şekilde 60 saniyenin altındadır. Buralardan elde edilen verilerle optimal sıcaklığı, duyarlılığı, yanıt ve geri dönüş sürelerine bakılarak kullanılacak koşula uygun sensörü belirlemek ve üretmek daha kolaydır. Bu parametreler her gaz sensörü için çok önemli parametrelerdir.

5.4.4. Kısa dönem tekrarlanabilirlik testi

207°C optimal çalışma sıcaklığında 50 ppm NH₃ gazına karşılık yapılan kısa dönem tekrarlanabilirlik ölçümleri ilk hafta ve 24. Haftada yapıldı. Şekil 5.11 ve Şekil 5.12’de peşpeşe 7 döngüde yapılan ölçümler verildi.



Şekil 5.11. İlk hafta yapılan kısa dönem tekrarlanabilirlik testi sonuçları

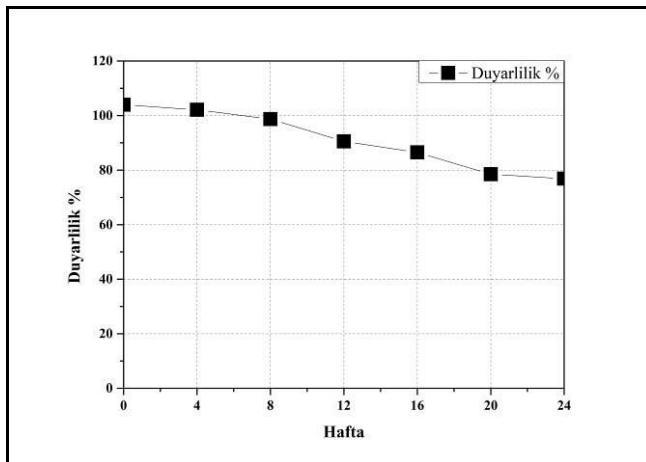


Şekil 5.12. 24.hafta yapılan kısa dönem tekrarlanabilirlik testi sonuçları

Şekillerden açıkça görüldüğü gibi hedef gaz sensör yüzeyine ulaştığında sensör direncinde değişim göstererek duyarlılık arttı. Hedef gaz sensör yüzeyinden uzaklaştığında ise sensör direnci başlangıç seviyesine geri döndü. İlk hafta yapılan kısa dönem tekrarlanabilirlik duyarlılık testinde döngüler arasındaki en yüksek değişim %3 olarak görülmüşken 24. Haftada yapılan tekrarlanabilirlik testinde ise bu değişim %5 olarak görüldü.

5.4.5. Uzun dönem tekrarlanabilirlik testi

Son yıllarda özellikle nanoteller, nanopartiküller ve nanotüpler şeklinde üretilen yeni metal oksitleri geliştirmek ve test etmek için önemli çabalar sarf edilmiştir. Bununla birlikte, sensörler olarak uygulamaları, zaman içinde cihaz kararlılığı, stokiometri değişikliklerinden dolayı seçicilik ve uzun vadeli duyarlılık değişimleri görülebilmektedir. Ayrıca gaz sensör uygulamaları özellikle nanopartiküller için kristalitlerin birleşmesi gibi sorunlarla karşı karşıyadır. Bu nedenlerle çok amaçlı cihazlar hazırlama fikrinin yerini, belirli ve odaklanmış uygulamalar için özel olarak tasarlanmış sensörlerin geliştirilmesi almıştır [33]. Stabilitate, gerçek pazar için gaz sensörlerinin geliştirilmesinde kilit parametrelerden biridir, çünkü sensörler en az 2–3 yıl boyunca stabil ve aynı zamanda tekrarlanabilir bir sinyal üretmelidir, bu da 17.000 – 26.000 saat çalışmaya karşılık gelir [38]. Bu sebeplerden ötürü bu tez çalışmasında üretilen gaz sensörlerinden duyarlılık sonuçları en yüksek olan VO_480 gaz sensörü seçilerek belirli periyotlarla duyarlılık ölçümleri yapılarak gaz sensörünün uzun dönem duyarlılık değişimleri araştırıldı. 207°C optimal çalışma sıcaklığında 50 ppm NH₃ gazına karşılık yapılan ölçümler Şekil 5.13'te verilmiştir. Bu şekilde VO_480 sensörüne ait toplamda 24 haftalık uzun dönem performans ve stabilite sonucu yer almaktadır.



Şekil 5.13. VO_480 gaz sensörü uzun dönem duyarlılık ölçüm sonuçları

Yapılan tüm ölçümler 50 ppm gaz konsantrasyonunda 2 dakika gaz açık ve 2 dakika gaz kapalı olacak şekilde yapıldı. İlk 8. Haftaya kadar yapılan ölçümlerde duyarlılığın %104 civarında oldukça kararlı olduğu, 8. Haftadan sonra yavaşça bir düşüş yaparak 24. Haftaya gelindiğinde %78 seviyelerine düştüğü görüldü. Bu durum sensörün saklama şartlarıyla

ilişkili olabilir. Sensör basit bir petri kabı içerisinde özel şartlarda olmayan kapalı bir dolapta bekletildi. Sensör yüzeyinde ve altın elektrotların yüzeyinde oksitlenme veya sitokiyometri değişimi bu duruma sebep olabilir. G.Korotcenkov ve B.K.Cho'nun [102] yaptığı kapsamlı çalışmaya göre stabilite ve uzun dönem tekrarlanabilirlikteki değişimlerden sorumlu olabilecek faktörler yapısal dönüşüm, faz dönüşümü, zehirlenme, kontakların ve ısıtıcıların bozulması, toplu difüzyon, tasarım hatası, nemdeki değişiklik, çevredeki atmosferdeki sıcaklık dalgalanmaları ve girişim etkisi olarak açıklanmıştır [38]. Bu gibi durumların önüne geçmek için tek bir yaklaşım yoktur. Bu sebeple katkılama, tavlama, çalışma sıcaklığının düşürülmesiyle ya da sentez yönteminde çeşitli değişikliklerle daha stabil sensörler üretmek mümkündür. Bu sebeple katkılama, tavlama, çalışma sıcaklığının düşürülmesiyle ya da sentez yönteminde çeşitli değişikliklerle daha stabil ve kararlı metal oksit sensörler üretmek mümkündür.

5.4.6. Literatür çalışmaları karşılaştırma

Bu çalışmada elde edilen sonuçları kıyaslayabilmek için diğer araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalara ait sonuçlar Çizelge 5.9 ve Çizelge 5.10'da verilmiştir. Burada daha çok vanadyum oksit sensör malzemesi olmak üzere çeşitli sensör malzemeleri için amonyak gaz sensörleri verilmektedir. Farklı üretim yöntemleriyle elde edilen sensörler arasında ciddi optimal çalışma sıcaklığı ve duyarlılık farklılıkları görülmektedir. Kıyaslama amacı ile 2 adet çizelge hazırlandı. Çizelge 5.9'da farklı üretim teknikleriyle üretilen V_2O_5 sensörlerinde NH_3 gazı için yapılan çalışmalar ve sonuçları verildi. Çizelge 5.10'da ise sıçratma tekniğiyle büyütülen farklı metal oksit sensörlerin NH_3 gazı için yapılan çalışmalar ve sonuçları verildi.

Çizelge 5.9. Literatürde farklı üretim teknikleriyle üretilen bazı V_2O_5 sensörleri ile NH_3 gazı için yapılan çalışmalar

Sensör Malzemesi	Üretim Yöntemi	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Hedef Gaz	Konsan-trasyon	Gaz Duyarlı lığı	Gaz Duyarlı-lık Denklemi	Çalış ma yılı	Refer ans
V_2O_5 (ince film)	Darbeli Lazer Kaplama	623	NH_3	40-640 ppb	0,4	$S = \frac{\Delta R}{R_{hava}}$	2015	[103]
V_2O_5 (Nanorodlar)	CVD	400	NH_3	100 ppm	230	$S = \frac{\Delta R}{R_{hava}} \times 100$	2020	[104]
V_2O_5 (nanoçiçek)	Hidro termal	250	NH_3	100 ppm	4,5	$S = \frac{\Delta R}{R_{hava}}$	2014	[105]
V_2O_5 (Nanofiberler)	Elektro spin	260	NH_3	100 ppb	6	$S = \frac{\Delta R}{R_{hava}}$	2013	[106]
V_2O_5 (Nanofiberler)	Sol-jel	200	NH_3	2,1 ppm	11	$S = \frac{\Delta R}{R_{hava}} \times 100$	2012	[107]
V_2O_5 (Nanorodlar)	Hidro termal	80	NH_3	100 ppm	2,6	$S = \frac{\Delta R}{R_{hava}}$	2010	[108]
V_2O_5	Kimyasal Yöntem	Oda Sıcaklığı	NH_3	500 ppm	5,5	$S = \frac{R_{gaz}}{R_{hava}}$	2019	[109]
V_2O_5 (nanoflakes)	Hidroter mal	Oda Sıcaklığı	NH_3	100 ppm	67	$S = \frac{\Delta R}{R_{hava}} \times 100$	2019	[110]
V_2O_5 (nano tabaka)	Reaktif DC Magnet-ron Sıçratma	67 (VO_460)	NH_3	50 ppm	42	$S = \frac{\Delta R}{R_{hava}} \times 100$	2021	Bu çalış mada
		67 (VO_500)	NH_3	50 ppm	39	$S = \frac{\Delta R}{R_{hava}} \times 100$	2021	
		207 (VO_480)	NH_3	50 ppm	104	$S = \frac{\Delta R}{R_{hava}} \times 100$	2021	

Çizelge 5.10. Literatürde yer alan sıçratma tekniğiyle büyütülen bazı farklı metal oksit Sensörleri ile NH₃ gazı için yapılan çalışmalar

Sensör Malzemesi	Üretim Yöntemi	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Hedef Gaz	Konsantrasyon	Gaz Duyarlılığı	Gaz Duyarlılık Denklemi	Çalışma yılı	Referans
MO ₃	Reaktif iyon sıçratma	440	NH ₃	490 ppm	70	$S = \frac{\Delta R}{R_{hava}} \times 100$	2003	[111]
TiO ₂	DC Magnetron Sıçratma	250	NH ₃	500 ppm	7000	$S = \frac{\Delta R}{R_{hava}}$	2007	[112]
SnO ₂	DC Magnetron Sıçratma	220	NH ₃	30 ppm	28	$S = \frac{\Delta R}{R_{hava}} \times 100$	2021	[113]
TeO ₂	Reaktif RF Sıçratma	170	NH ₃	500 ppm	58	$S = \frac{\Delta R}{R_{hava}} \times 100$	2009	[114]
CdO	DC Magnetron Sıçratma	150	NH ₃	50 ppm	0,8	$S = \frac{\Delta R}{R_{hava}} \times 100$	2014	[115]
ZnO	DC Magnetron Sıçratma	30	NH ₃	100 ppm	304	$S = \frac{\Delta R}{R_{hava}}$	2014	[116]
V ₂ O ₃ (nano tabaka)	DC Magnetron Sıçratma	Oda Sıcaklığı	NH ₃	25 ppm	2,4	$S = \frac{\Delta R}{R_{hava}}$	2018	[117]
V ₂ O ₅ (nano tabaka)	Reaktif DC Magnetron Sıçratma	67 (VO_460)	NH ₃	50 ppm	42	$S = \frac{\Delta R}{R_{hava}} \times 100$	2021	Bu çalışmada
		67 (VO_500)	NH ₃	50 ppm	39	$S = \frac{\Delta R}{R_{hava}} \times 100$	2021	
		207 (VO_480)	NH ₃	50 ppm	104	$S = \frac{\Delta R}{R_{hava}} \times 100$	2021	

Yapılan literatür araştırmalarında V_2O_5 'in sensör malzemesi olarak oldukça yaygın olarak kullanıldığı görüldü. Amonyak gazı algılama çalışmalarında ise sıçratma yöntemiyle üretilen birçok metal oksit bulunmasına rağmen, reaktif DC magnetron sıçratma yöntemiyle hazırlanan V_2O_5 'in sensör malzemesi olarak kullanımının daha önce denenmediği farklı gazlar üzerinde çalışmaların olduğu bulundu. Tüm bu araştırmalar doğrultusunda tez kapsamında hazırlanan sensörlerden amonyak gazına karşı iyi seviyede duyarlılıklar elde edildi.

Çizelge 5.9'da görüldüğü gibi sensörlerin optimal çalışma sıcaklığı 200°C ile 623°C aralığında genellikle yüksek sıcaklıklar olarak kaydedilmiştir. Oda sıcaklığında çalışan sadece birkaç sensör vardır. Oda sıcaklığında çalışan sensörlerden kimyasal yöntemle üretilen sensörün [109] genel özellikleri nano toz V_2O_5 'den ve PET alttaş üzerine kaplanan ince filmlerden oluşuyor olmasıdır. Nano toz V_2O_5 'den kimyasal olarak ince film üretimi genel olarak uzun süren ve yüksek sıcaklık gereksinimi bulunan bir yöntemdir. Ayrıca çalışmada yer alan sensör için algılama alt limiti 100 ppm olarak belirlenmiş ve 15 gün sonunda sensör duyarlılığında kısmi düşüş gözlenmiştir. Diğer oda sıcaklığında çalışan sensör [110] ise hidrotermal yöntemle üretilmiştir. Tüm bu sensörlerin üretimi için oldukça pahalı otoklav ihtiyacının olması ve reaksiyonlar sırasındaki güvenlik riskleri bu yöntemlerin dezavantajıdır. Bu sebeplerden ötürü tek seferde çok sayıda sensör üretimi ve tekrarlanabilirlik oldukça zordur.

Çizelge 5.10'a bakıldığında optimal çalışma sıcaklığı olarak 30°C gibi düşük sıcaklıkların yanı sıra 440°C gibi yüksek sıcaklıklarında olduğu görüldü. Bu çalışmalar dikkatle incelendiğinde üretim tekniğinin avantajlarının yanında üretilen metal oksitlerin kendi morfolojik yapılarının sensör duyarlılıkları üzerinde etkili olduğu görüldü.

Tez çalışması kapsamında üretilen sensörler bazı literatür çalışmalarıyla kıyasığında oldukça iyi performans gösterdiği açıkça görüldü.



6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, yapılan literatür araştırmaları ışığında daha önce amonyak gazı algılama performansı incelenmemiş olan reaktif DC magnetron sıçratma yöntemiyle üretilen V_2O_5 sensör malzemesinin tavlama sıcaklığının değişimine bağlı olarak yapısal ve gaz algılama performansındaki değişimler incelenmesi hedeflendi.

Bu amaçla silisyum alttaş üzerine sensör malzemesi sıçratma yöntemiyle büyütüldü. Büyütülen sensörler sırasıyla 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 450°C, 460°C, 470°C, 480°C, 490°C, 500°C ve 550°C sıcaklıklarda 1 saat süreyle hava ortamında tavlanoarak yapısal değişimler FESEM ve XRD analizleriyle detaylı olarak incelendi. Tavlama ve yapısal analiz işlemleri sonrası her bir sıcaklık için oluşturulmuş sensör yapısının üstüne titanyum/altın elektriksel kontakları sıçratma yöntemiyle büyütüldü. Gaz ölçümlerine hazır hale gelen her bir sensör için statik ve dinamik olarak amonyak gazı ortamında gaz algılama performansları incelendi. Bu çalışmada elde edilen sensörlerin gaz algılama performanslarının oldukça iyi ve literatürde yer alan birçok sensör ile yarışabilecek düzeyde olduğu görüldü.

FESEM analizlerinde; herhangi bir tavlama işlemi yapılmayan ince film yüzeyinin oldukça düzgün ve homojen şekilde büyütüldüğü görüldü. Tavlama yapıldıkça ve tavlama sıcaklığı arttıkça yüzeydeki pürüzlülüğün arttığı görüldü. Artan pürüzlülük ve tavlama sıcaklığıyla birlikte öbekleşme ve tabakalaşmış nano yapılar belirgin hale geldi. 480°C ve sonrasındaki tavlama sıcaklıklarında yüzeyde nano tabakaların belirgin şekilde oluştuğu ve yüzey hacim oranının arttığı görüldü.

EDS analizinde; ince film büyütme işleminden sonra EDS spektrumu incelendiğinde spektrum üzerinde vanadyum, oksijen ve silisyum elementlerine ait pikler belirgin şekilde görüldü. Bu pikler haricinde şiddetli ve karakteristik piklere rastlanılmadı. Spektrumda görülen piklerden silisyum piki alttaştan saçılan, vanadyum ve oksijen karakteristik pikleri kaplanan filmden saçılan karakteristik pikleri temsil etmektedir. Spektrumun genelinde sadece beklenen karakteristik pikler görüldü. Bu da ince film yüzeyinde herhangi bir safsızlığa rastlanılmadığını sorunsuz ve beklendiği şekilde kaplandığı gösterdi.

XRD analizlerinde; tavlannmamış, 100°C ve 200°C tavlannmış ince filmlerin XRD kırınım desenlerinde herhangi bir pike rastlanılmadı. Bu ince filmlerin amorf olduğu görüldü. 300°C ve 400°C’lerde tavlannan ince filmlerin ise kırınım deseninde birçok pik görüldü. Bu piklerin ICDD kütüphanesinden yararlanılarak faz eşlemesi yapıldı. Yapılan eşleme sonucu bu ince filmlerin V_2O_5 (ICDD Kart no: 01-075-0457)ve V_3O_7 (ICDD Kart no: 01-071-0454) fazlarını bir arada ihtiva ettiği görüldü. Tavlama sıcaklığı 450°C ve sonrası tavlama sıcaklıklarında V_3O_7 fazının kaybolduğu ve yalnızca V_2O_5 fazının belirgin şekilde olduğu görüldü. V_2O_5 fazına ait $\langle 010 \rangle$ yöneliminin piki oldukça belirgin ve şiddetli olarak görüldü. Bu sonuçlardan tavlamanın ince filmlerin kristal yapılarını iyileştirdiği ve tavlama ile birlikte filmlerin daha kararlı bir faz olan V_2O_5 fazına geçerek daha kararlı geldiği görüldü. Her bir ince film yüzeyinden elde edilen XRD kırınım desenlerinin yardımıyla her bir film için Scherrer, Williamson-Hall, Halder-Wagner yöntemleri kullanılarak kristalit boyutu ve içsel gerilme değeri hesaplandı. WH ve HW yöntemleriyle yapılan hesaplamalarda tavlama sıcaklığı-kristalit boyutu arasında doğru orantı olduğu görüldü. Her bir yöntemin birbirlerine göre avantajları olsa da genel perspektiften bakıldığında bulunan kristalit boyutlarının tavlama sıcaklığına bağlı olarak benzer yönelimleri izlediği görüldü. Artan tavlama sıcaklığıyla birlikte içsel gerilmeler azalmakta ve malzeme daha karakteristik hale gelmektedir. Kusur yoğunluğunun azaldığı bundan dolayı içsel gerilmelerin azaldığı görüldü.

Gaz algılama ölçümlerinde; tüm sensörlerin NH_3 gazı algılama özellikleri incelendiğinde, üretilen sensörlerde optimal çalışma sıcaklıklarının farklılıklar gösterdiği görüldü. Tavlama sıcaklığına bağlı olarak V_2O_5 yapısında çok karakteristik değışimler meydana geldi. Bu değışimler doğrudan gaz sensör özelliklerini etkilemektedir. V_2O_5 kararlı fazının oluşması ve nano yapıların oldukça belirgin şekilde görülmesiyle birlikte üretilen sensörlerin duyarlılıklarının belirgin şekilde arttığı görüldü. Bilindiği gibi optimal çalışma sıcaklığının düşük ya da yüksek olması sensörler için önemli parametrelerden bir tanesidir. Düşük sıcaklıkta çalışan bir sensörün çalışma maliyetide düşük olacağı iyi bilinmektedir. Bu nedenle düşük sıcaklıklarda çalışan yüksek duyarlılık gösteren sensör üretilmesi tüm araştırmacıların temel hedeflerinden bir tanesidir. Kullanılacak bölgeye alana ve şartlara bağlı olarak çalışma sıcaklığı/ duyarlılık tercihi kullanıcılar tarafından yapılmaktadır. Bu tez çalışmasında; optimal çalışma sıcaklığı nispeten düşük ve yüksek duyarlılıklı, optimal çalışma sıcaklığı yüksek ve daha yüksek duyarlılıklı sensörler başarıyla üretildi.

Sensörlerin optimal çalışma sıcaklıklarındayken dinamik (0,01-100ppm arasında) amonyak gazı ölçümleri yapıldı. Gaz konsantrasyonu arttıkça duyarlılıklarda artış olduğu ancak 50 ppm konsantrasyon olan ölçümlerde sensörlerin duyarlılıklarının pik yaptığı daha sonra yapılan yüksek konsantrasyonlu gaz ölçümlerinde ise duyarlılığın artmadığı bir miktar azaldığı görüldü. Yapılan dinamik gaz ölçümlerinden elde edilen grafiklerden her bir sensörün farklı gaz konsantrasyonlarına karşı yanıt ve geri dönüş süreleri hesaplandı. Gaz sensörlerinin gazın varlığına çok hızlı tepki vermesi ve gazın yokluğunda ise başlangıç değerine dönmesi oldukça önemlidir. Üretilen her bir sensör için tepki ve geri dönüş süreleri incelendiğinde, ortalama olarak her bir sensör için yanıt süresi ve geri dönüş süreleri aynı şekilde 60 saniyeden az olarak hesaplandı.

Son olarak literatürde yer alan amonyak gazı sensörleri incelendiğinde farklı üretim yöntemleriyle farklı morfolojilerde elde edilen sensörler arasında ciddi optimal çalışma sıcaklığı ve duyarlılık farklılıkları görülmektedir. Sensör malzemesinin, üretim yönteminin ve sensör malzemesinin morfolojisinin gaz algılama performansında oldukça önemli olduğu aşikardır. Tez çalışmasında üretimde kullanılan reaktif DC magnetron sıçratma yöntemi ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak yüzeyde oluşan nano yapılarla üretilen sensörlerin literatür çalışmalarıyla kıyaslandığında oldukça başarılı olduğu görülmektedir.

Özetle, yapılan literatür araştırmaları ışığında daha önce amonyak gazı algılama performansı incelenmemiş olan reaktif DC magnetron sıçratma yöntemiyle üretilen V_2O_5 sensörlerinin tavlama sıcaklığının değişimine bağlı olarak NH_3 algılama için rahatlıkla kullanılabileceği, kullanılan reaktif DC magnetron sıçratma üretim yönteminin yüksek saflıkta, yüksek yapışma özellikli, kontrollü büyüme, düzenli dağılımlı ve üstün tekrarlanabilirlik özelliklerinden dolayı daha büyük kapsamda çok sayıda üretimler için uygunluğu görüldü.



KAYNAKLAR

1. Executive, H. and S. (2020). EH40 / 2005 Workplace exposure limits limits for use with the Control of Substances. *Tso*, 9.
2. Yamazoe, N. (2005). Toward innovations of gas sensor technology. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 108 (1-2 SPEC. ISS.), 2–14.
3. Korotcenkov, G. (2014). Nanostructured Gas Sensing Materials. *Handbook of Gas Sensor Materials*, 1(1), 1-40.
4. Keese, C. R., Giaever, I. (1994). A Biosensor that Monitors Cell Morphology with Electrical Fields. *IEEE Engineering in Medicine and Biology Magazine*, 13(3), 402–408.
5. Davy, H. (1817). Sir H. Davy’s experiments and observations on the combustion of gaseous mixture. *Royal Society C*, 77(79), 77-85.
6. Seiyama, T., Kato, A., Fujiishi, K., and Nagatani, M. (1962). A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films. *Analytical Chemistry*, 34(11), 1502–1503.
7. Taguchi, N.(1971). Gas-detecting device. *US Patent* 3, 436-631.
8. Neri, G. (2015). First Fifty Years of Chemoresistive Gas Sensors. *Chemosensors (ISSN 2227-9040)*, 1–20.
9. Liu, X., Cheng, S., Liu, H., Hu, S., Zhang, D., and Ning, H. (2012). A survey on gas sensing technology. *Sensors*,12(7), 9635–9665.
10. Korotcenkov, G. (2007). Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* ,139(1), 1–23.
11. Korotcenkov, G., Brinzari, V., and Ham, M. H. (2018). Materials acceptable for gas sensor design: Advantages and limitations. *Key Engineering Materials*, 780, 80–89.
12. Huang, Y., Tao, S. (2011). An Optical Fiber Sensor Probe Using a PMMA/CPR Coated Bent Optical Fiber as a Transducer for Monitoring Trace Ammonia. *Journal of Sensor Technology*, 01(02), 29–35.
13. Grate, J. W., Zellers, E. T. (2000). The fractional free volume of the sorbed vapor in modeling the viscoelastic contribution to polymer-coated surface acoustic wave vapor sensor responses. *Analytical Chemistry*, 72(13), 2861–2868.
14. Hooker, S. A. (2002). Nanotechnology Advantages Applied to Gas Sensor Development. *The Nanoparticles 2002 Conference Proceedings Nanotechnology ,USA*, 1-7.
15. Basu, S., Basu, P. K. (2009). Nanocrystalline metal oxides for methane sensors: Role of noble metals. *Journal of Sensors*, 2009(861968), 1-20.

16. Mahajan, S., Jagtap, S. (2020). Metal-oxide semiconductors for carbon monoxide (CO) gas sensing: A review. *Applied Materials Today*, 18,1-22.
17. Niyat, F. Y., Abadi, M. H. S. (2016). the Review of Semiconductor Gas Sensor for Nox Detcting. *Turkish Online Journal of Design, Art and Communication*, 6(JLYSPCL), 898–937.
18. Nikolic, M. V., Vasiljevic, Z. Z., Lukovic, M. D., Pavlovic, V. P., Vujancevic, J., Radovanovic, M., Krstic, J. B., Vlahovic, B., and Pavlovic, V. B. (2018). Humidity sensing properties of nanocrystalline pseudobrookite (Fe₂TiO₅) based thick films. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 277, 654–664.
19. Nikolic, M. V., Lukovic, M. D., and Labus, N. J. (2019). Influence of humidity on complex impedance and dielectric properties of iron manganite (FeMnO₃). *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(13), 12399–12405.
20. Zhu, L., Li, Y., and Zeng, W. (2018). Hydrothermal synthesis of hierarchical flower-like ZnO nanostructure and its enhanced ethanol gas-sensing properties. *Applied Surface Science*, 427, 281–287.
21. Ryu, H. W., Park, B. S., Akbar, S. A., Lee, W. S., Hong, K. J., Seo, Y. J., Shin, D. C., Park, J. S., and Chio, G. P. (2003). ZnO sol-gel derived porous film for CO gas sensing. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 96(3), 717–722.
22. Capone, S., Siciliano, P., Quaranta, F., Rella, R., Epifani, M., and Vasanelli, L. (2000). Analysis of vapours and foods by means of an electronic nose based on a sol-gel metal oxide sensors array. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 69(3), 230–235.
23. Mercante, L. A., Andre, R. S., Mattoso, L. H. C., and Correa, D. S. (2019). Electrospun Ceramic Nanofibers and Hybrid-Nanofiber Composites for Gas Sensing. *ACS Applied Nano Materials*, 2(7), 4026–4042.
24. Song, L., Yang, L., Wang, Z., Liu, D., Luo, L., Zhu, X., Xi, Y., Yang, Z., Han, N., Wang, F., and Chen, Y. (2019). One-step electrospun SnO₂/MO_x heterostructured nanomaterials for highly selective gas sensor array integration. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 283, 793–801.
25. Patel, N. G., Makhija, K. K., Panchal, C. J. (1994). Fabrication of carbon dioxide gas sensor and its alarm system using indium tin oxide (ITO) thin films. *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 21(3), 193–197.
26. Mochida, T., Kikuchi, K., Kondo, T., Ueno, H., and Matsuura, Y. (1995). Highly sensitive and selective H₂S gas sensor from r.f. sputtered SnO₂ thin film. *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 25(1–3), 433–437.
27. Lee, S. W., Tsai, P. P., and Chen, H. (2000). Comparison study of SnO₂ thin- and thick-film gas sensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 67(1), 122–127.
28. Nikolic, M. V., Milovanovic, V., Vasiljevic, Z. Z., and Stamenkovic, Z. (2020). Semiconductor gas sensors: Materials, technology, design, and application. *Sensors*, 20(22), 1–31.

29. Brattain, W. H., Bardeen, J. (1953). Surface Properties of Germanium. *Bell System Technical Journal*, 32(1), 1–41.
30. Heiland, G. (1954). Zum Einfluß von adsorbiertem Sauerstoff auf die elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxydkristallen. *Zeitschrift Für Physik*, 138(3–4), 459–464.
31. Lantto, V. (1992). Semiconductor Gas Sensors Based on SnO₂ Thick Films. *Gas Sensors*, 5(16) 117–167.
32. Demarne, V., Sanjinés, R. (1992). Thin Film Semiconducting Metal Oxide Gas Sensors. *Gas Sensors*, 27(37) 89–116.
33. Jaaniso, R., Tan, O. K. (2019). Semiconductor gas sensors. *Electronic and Optical Materials*, 20(22), 4-39.
34. Huotari, J. (2018). Vanadium oxide nanostructures and thin films for gas sensor applications. *Oulu University C Technica*, 668, 47-56.
35. Yamazoe, N., Fuchigami, J., Kishikawa, M., and Seiyama, T. (1979). Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O, H₂. *Surface Science*, 86(C), 335–344.
36. Xu, C., Tamaki, J., Miura, N., and Yamazoe, N. (1991). Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements. *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 3(2), 147–155.
37. Yamazoe, N., Sakai, G., and Shimanoe, K. (2003). Oxide semiconductor gas sensors. *Catalysis Surveys from Asia*, 7(1), 63-75.
38. Dey, A. (2018). Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 16(6), 206–217.
39. Mounasamy, V., Mani, G. K., and Madanagurusamy, S. (2020). Vanadium oxide nanostructures for chemiresistive gas and vapour sensing: a review on state of the art. *Microchimica Acta*, 187(4), 1-20.
40. Zhu, M., Zhang, D., Jiang, S., Liu, S., Qi, H., and Yang, Y. (2021). Phase evolution and thermochromism of vanadium oxide thin films grown at low substrate temperatures during magnetron sputtering. *Ceramics International*, 47(11), 15491–15499.
41. Wruck, D., Ramamurthi, S., and Rubin, M. (1989). Sputtered electrochromic V₂O₅ films. *Thin Solid Films*, 182(1–2), 79–86.
42. Kosacki, I., Massot, M., Balkanski, M., and Tuller, H. L. (1992). Electrical conductivity and Raman scattering of amorphous V₂O₅LiBO₂. *Materials Science and Engineering B*, 12(4), 345–349.
43. Schneider, K., Lubecka, M., and Czapla, A. (2016). V₂O₅ thin films for gas sensor applications. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 236, 970–977.
44. Aawani, E., Memarian, N., and Dizaji, H. R. (2019). Synthesis and characterization of reduced graphene oxide–V₂O₅ nanocomposite for enhanced photocatalytic activity

- under different types of irradiation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 125, 8–15.
45. Rathika, R., Kovendhan, M., Joseph, D. P., Pachaiappan, R., Kumar, A. S., Vijayarangamuthu, K., Venkateswaran, C., Asokan, K., and Jeyakumar, S. J. (2020). Tailoring the properties of spray deposited V₂O₅ thin films using swift heavy ion beam irradiation. *Nuclear Engineering and Technology*, 52(11), 2585–2593.
 46. Slewa, L. H., Abbas, T. A., and Ahmed, N. M. (2020). Effect of Sn doping and annealing on the morphology, structural, optical, and electrical properties of 3D (micro/nano) V₂O₅ sphere for high sensitivity pH-EGFET sensor. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 305, 427–515.
 47. Abd-Alghafour, N. M., Ahmed, N. M., Hassan, Z., Almessiere, M. A., Bououdina, M., and Al-Hardan, N. H. (2017). High sensitivity extended gate effect transistor based on V₂O₅ nanorods. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(2), 1364–1369.
 48. Yin, Z., Xu, J., Ge, Y., Jiang, Q., Zhang, Y., Yang, Y., Sun, Y., Hou, S., Shang, Y., and Zhang, Y. (2018). Synthesis of V₂O₅ microspheres by spray pyrolysis as cathode material for supercapacitors. *Materials Research Express*, 5(3), 363–406.
 49. Deepak Raj, P., Gupta, S., and Sridharan, M. (2016). Studies on nanostructured V₂O₅/V/V₂O₅ films for un-cooled IR detector application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(7), 7494–7500.
 50. Abd-Alghafour, N. M., Ahmed, N. M., and Hassan, Z. (2016). Fabrication and characterization of V₂O₅ nanorods based metal–semiconductor–metal photodetector. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 250, 250–257.
 51. Kim, D., Yun, J., Lee, G., and Ha, J. S. (2014). Fabrication of high performance flexible micro-supercapacitor arrays with hybrid electrodes of MWNT/V₂O₅ nanowires integrated with a SnO₂ nanowire UV sensor. *Nanoscale*, 6(20), 12034–12041.
 52. Singh, N., Umar, A., Singh, N., Fouad, H., Alothman, O. Y., and Haque, F. Z. (2018). Highly sensitive optical ammonia gas sensor based on Sn Doped V₂O₅ Nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, 108, 266–274.
 53. Santos, M. C., Hamdan, O. H. C., Valverde, S. A., Guerra, E. M., and Bianchi, R. F. (2019). Synthesis and characterization of V₂O₅/PANI thin films for application in amperometric ammonia gas sensors. *Organic Electronics*, 65, 116–120.
 54. Wang, C., Li, X., Yuan, Y., Wang, B., Huang, J., Xia, F., Zhang, H., and Xiao, J. (2017). Effects of sintering temperature on sensing properties of V₂O₅-WO₃-TiO₂ electrode for potentiometric ammonia sensor. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 241, 268–275.
 55. Alam, M. M., Uddin, M. T., Asiri, A. M., Rahman, M. M., and Islam, M. A. (2020). Development of reproducible thiourea sensor with binary SnO₂/V₂O₅ nanomaterials by electrochemical method. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(5), 5406–5416.
 56. Zhang, H., Zhang, L., Hu, J., Cai, P., and Lv, Y. (2010). A cataluminescence gas sensor based on nanosized V₂O₅ for tert-butyl mercaptan. *Talanta*, 82(2), 733–738.

57. Karthikeyan, P. S., Dhivya, P., Deepak Raj, P., and Sridharan, M. (2016). V2O5 thin film for 2-Propanol vapor sensing. *Materials Today: Proceedings*, 3(6), 1510–1516.
58. Imawan, C., Steffes, H., Solzbacher, F., and Obermeier, E. (2001). Structural and gas-sensing properties of V2O5-MoO3 thin films for H2 detection. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 77(1–2), 346–351.
59. Chen, C. L., Dong, C. L., Ho, Y. K., Chang, C. C., Wei, D. H., Chan, T. C., Chen, J. L., Jang, W. L., Hsu, C. C., Kumar, K., and Wu, M. K. (2013). Electronic and atomic structures of gasochromic V2O5 films. *EPL*, 101(1), 17006.
60. Tadeo, I. J., Parasuraman, R., Krupanidhi, S. B., and Umarji, A. M. (2020). Enhanced humidity responsive ultrasonically nebulised V2O5 thin films. *Nano Express*, 1(1), 10–20.
61. Amiri, V., Roshan, H., Mirzaei, A., and Sheikhi, M. H. (2020). A review of nanostructured resistive-based vanadium oxide gas sensors. *Chemosensors*, 8(4), 1–22.
62. Venkatesh, E. (2018). Amorphous-Carbon/Si Heterojunction device for Room Temperature NH3 Sensing and Development of Readout Circuit for Chemiresistive Sensor. *IEEE Sensors Letters*, 3(2), 1–4.
63. Mounasamy, V., Mani, G. K., Tsuchiya, K., and Madanagurusamy, S. (2021). Nanoimprint assisted free standing porous vanadium oxide nanosheet based ammonia sensor. *Applied Surface Science*, 541, 1–8.
64. Yang, B., Li, X., Yuan, W., Li, Z., Lu, N., Wang, S., Wu, Y., Fan, S., and Hua, Z. (2020). Efficient NH3 Detection Based on MOS Sensors Coupled with Catalytic Conversion. *ACS Sensors*, 5(6), 1838–1848.
65. Kassavetis, S., Gravalidis, C., and Logothetidis, S. (2012). Thin Film Deposition and Nanoscale Characterisation Techniques. *NanoScience and Technology*, 59, 105–129.
66. Beke, S. (2011). A review of the growth of V2O5 films from 1885 to 2010. *Thin Solid Films*, 519(6), 1761–1771.
67. Mattox, D. M. (2009). *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD)(Third edition)*. USA: Elsevier, 171–252.
68. Ohring, M. (2002). Deposition and Structure. *Materials Science of Thin Films*, 2(1), 277–303.
69. Seshan, K. (2002). *Handbook of Thin Film Deposition Techniques Principles, Methods, Equipment and Applications* (Second Edition). USA: Elsevier, 75–98.
70. Jilani, A., Abdel-wahab, M. S., and Hammad, A. H. (2017). Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating. *Modern Technologies for Creating the Thin-Film Systems and Coatings*, 12(6), 1–15.
71. Dane, A. E. (2015). *Reactive DC magnetron sputtering of ultrathin superconducting niobium nitride films*, Doktora Tezi, Massachusetts Institute of Technology Bilgisayar Bilimleri Enstitüsü, Cambridge.

72. Yağcı, A. M. (2016). *NanoÖlçekli Vanadyum Oksit İnce Filmlerde Elektriksel Özelliklerinin ve $1/F$ Gürültüsünün Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
73. Janssen, G.-J. (2005). What does the word FESEM mean?. *Radboud University Nijmegen Scanning* 3(2), 1–5.
74. Rohaida Che Hak, C., Foo, C. T., Othman, N. A. F., Shukri, N. A., Ripin, M. S., Meor Sulaiman, M. Y., and Abdullah, Y. (2015). Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) Facility in BTI. *Materials Characterization*, 47(45), 6.
75. Semnani, D. (2017). Geometrical characterization of electrospun nanofibers. *Electrospun Nanofibers* 5(3). 151-180.
76. İnternet: Scanning Electron Microscope (SEM) - Institute of Oral Biology. URL: [https://www.odont.uio.no/iob/english/services/public-services/electron-microscopy/scanning-electron-microscope-\(sem\)/](https://www.odont.uio.no/iob/english/services/public-services/electron-microscopy/scanning-electron-microscope-(sem)/) Son Erişim Tarihi: 17.07.2021
77. Crewe, A. V. (1973). V Production of electron probes using a field emission source. *Progress in Optics*, 11(C), 223–246.
78. Whittig, L. D., Allardice, W. R. (2018). *X-Ray Diffraction Techniques*. USA: Elsevier 331–362.
79. To, P. S. (1999). Basics of X-ray Diffraction. *Solutions* 4(5), 1–25.
80. Inaba, K. (2008). X-ray thin-film measurement techniques:Overview. *Rigaku Journal*, 24(1), 18-32.
81. İnternet: Ultima IV - Rigaku Global. URL: <https://www.rigaku.com/products/xrd/ultima> 1 Son Erişim Tarihi: 17.07.2021
82. Hou, D., Lu, Y., and Song, F. (2017). Effects of substrate temperature on properties of vanadium oxide thin films on Si substrate. *Second International Conference on Photonics and Optical Engineering*, 10256, 60-72.
83. Mouratis, K., Tudose, I. V., Bouranta, A., Pachiu, C., Romanitan, C., Tutunaru, O., Couris, S., Koudoumas, E., and Suche, M. (2020). Annealing effect on the properties of electrochromic V2O5 thin films grown by spray deposition technique. *Nanomaterials*, 10(12), 1–12.
84. Modafferi, V., Panzera, G., Donato, A., Antonucci, P. L., Cannilla, C., Donato, N., Spadaro, D., and Neri, G. (2012a). Highly sensitive ammonia resistive sensor based on electrospun V 2O 5 fibers. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 163(1), 61–68.
85. Nath, D., Singh, F., and Das, R. (2020). X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles- a comparative study. *Materials Chemistry and Physics*, 239(2019), 122-126.
86. Delhez, R., Mittemeijer, E. J. (1982). Determination of Crystallite Size and Lattice Distortions through X-Ray Diffraction Line Profile Analysis. *Fresenius' Zeitschrift Für Analytische Chemie*, 1(2), 1-16.

87. Langford, J. I., Wilson, A. J. C., and IUCr. (1978). Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of applied crystallography*(Issn:0021-8898), 11(2), 102–113.
88. Williamson, G. K., Hall, W. H. (1953). X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*, 1(1), 22–31.
89. Lee, K., Saipolbahri, Z. A., and Soleimani, H. (2014). Organic Sol-Gel Method In The Synthesis And Characterization Of Zinc Oxide Nanoparticles. *American Journal of Applied Sciences*, 11(6), 959–962.
90. Vijayakumar, Y., Sayanna, Reddy, R, M. V. R. (2014). Annealing Effect on Structural, Optical and Electrical Properties of V2O5 Thin Films by Dip Coating. *Asian Journal of Applied Sciences*, 7(8), 753-760.
91. Zhu, M., Liu, L., Hou, Y., Yan, H., Xu, J. B., Shao, M., and Chen, X. (2005). Effects of sputtering pressure on compositions and structures of fresnoite thin films. *Physica B: Condensed Matter*, 355(1–4), 100–105.
92. Yelsani, V., Pothukanuri, N., Sontu, U. B., Yaragani, V., and Musku Venkata, R. R. (2019). Effect of annealing temperature on structural, morphological, optical and electrical properties of spray deposited V2O5 thin films. *Medziagotyra*, 25(1), 3–6.
93. Hepp, A., Baerlocher, C. (1988). Learned Peak Shape Functions for Powder Diffraction Data, *Australian Journal of Physics*, 41(2), 229-236.
94. Halder, N. C., Wagner, C. N. J. (1966). Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements. *Acta Crystallographica*, 20(2), 312–313.
95. Balzar, D., Ledbetter, H. (1993). Voigt-function modeling in Fourier analysis of size- and strain-broadened X-ray diffraction peaks. *Journal of Applied Crystallography*, 26(1), 97–103.
96. Izumi, F., Ikeda, T. (2014). Implementation of the Williamson – Hall and Halder – Wagner Methods into RIETAN-FP. *Advanced Ceramics Research Center Annual Report*, 3(d), 33-38.
97. Motevalizadeh, L., Heidary, Z., and Abrishami, M. E. (2014). Facile template-free hydrothermal synthesis and microstrain measurement of ZnO nanorods. *Bulletin of Materials Science*, 37(3), 397–405.
98. Gómez-Pozos, H., Arredondo, E. J. L., Álvarez, A. M., Biswal, R., Kudriavtsev, Y., Pérez, J. V., Casallas-Moreno, Y. L., and Amador, M. de la L. O. (2016). Cu-Doped ZnO Thin Films Deposited by a Sol-Gel Process Using Two Copper Precursors: Gas-Sensing Performance in a Propane Atmosphere. *Materials*, 9(2), 35-47.
99. Çağırtekin, A. O. (2019). *Zn1-xSNxO Mos Sensörlerinde Uv Işığ Altında NO Gaz Algılama Parametrelerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

100. Hijazi, M., Rieu, M., Stambouli, V., Tournier, G., Viricelle, J. P., and Pijolat, C. (2018). Ambient temperature selective ammonia gas sensor based on SnO₂-APTES modifications. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 256, 440–447.
101. Yang, S., Lei, G., Xu, H., Lan, Z., Wang, Z., and Gu, H. (2021). Metal oxide based heterojunctions for gas sensors: A review. *Nanomaterials*, 11(4), 1–26.
102. Korotcenkov, G., Cho, B. K. (2017). Metal oxide composites in conductometric gas sensors: Achievements and challenges. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 244, 182–210.
103. Huotari, J., Bjorklund, R., Lappalainen, J., and Lloyd Spetz, A. (2015). Pulsed Laser Deposited Nanostructured Vanadium Oxide Thin Films Characterized as Ammonia Sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 217, 22–29.
104. Akande, A. A., Mosuang, T., Ouma, C. N. M., Benecha, E. M., Tesfamicheal, T., Roro, K., Machatine, A. G. J., and Mwakikunga, B. W. (2020). Ammonia gas sensing characteristics of V₂O₅ nanostructures: A combined experimental and ab initio density functional theory approach. *Journal of Alloys and Compounds*, 821, 553–565.
105. Qin, Y., Fan, G., Liu, K., and Hu, M. (2014). Vanadium pentoxide hierarchical structure networks for high performance ethanol gas sensor with dual working temperature characteristic. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 190, 141–148.
106. Modafferi, V., Trocino, S., Donato, A., Panzera, G., and Neri, G. (2013). Electrospun V₂O₅ composite fibers: Synthesis, characterization and ammonia sensing properties. *Thin Solid Films*, 548, 689–694.
107. Modafferi, V., Panzera, G., Donato, A., Antonucci, P. L., Cannilla, C., Donato, N., Spadaro, D., and Neri, G. (2012b). Highly sensitive ammonia resistive sensor based on electrospun V₂O₅ fibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 163(1), 61–68.
108. Bakhteeva, Y. A., Podval'naya, N. V., and Volkov, V. L. (2010). Gas-sensing properties of nanostructured M x V₂O₅ (M = Na, K, Rb, Cs) oxides. *Inorganic Materials*, 46(10), 1112–1114.
109. Thangarasu, R., Thangavel, E., Chandrasekaran, J., and Balasundaram, O. N. (2019). Synthesis, characterization and gas sensing performance of V₂O₅ nano-structure on PET substrate. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(4), 4238–4249.
110. Yin, H., Song, C., Wang, Z., Shao, H., Li, Y., Deng, H., Ma, Q., and Yu, K. (2019). Self-Assembled Vanadium Oxide Nanoflakes for p-Type Ammonia Sensors at Room Temperature. *Nanomaterials* 9(3), 317–325.
111. Prasad, A. K., Gouma, P. I., Kubinski, D. J., Visser, J. H., Soltis, R. E., and Schmitz, P. J. (2003). Reactively sputtered MoO₃ films for ammonia sensing. *Thin Solid Films*, 436(1), 46–51.
112. Karunagaran, B., Uthirakumar, P., Chung, S. J., Velumani, S., and Suh, E. K. (2007). TiO₂ thin film gas sensor for monitoring ammonia. *Materials Characterization*, 58(8–9), 680–684.

113. Prajesh, R., Jha, R. K., Saini, V., Nahid, M., Goyal, V., Chaudhury, P., Bhargava, J., Sharma, A. K., and Agarwal, A. (2021). Assessing simultaneous effect of Ar/O₂ ratio and process pressure on ammonia sensing properties of reactive DC magnetron sputtered SnO₂ thin films. *Materials Letters*, 286, 129-239.
114. Siciliano, T., Di Giulio, M., Tepore, M., Filippo, E., Micocci, G., and Tepore, A. (2009). Ammonia sensitivity of rf sputtered tellurium oxide thin films. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 138(2), 550–555.
115. Dhivya, P., Prasad, A. K., and Sridharan, M. (2014). Magnetron sputtered nanostructured cadmium oxide films for ammonia sensing. *Journal of Solid State Chemistry*, 214, 24–29.
116. Ponnusamy, D., Madanagurusamy, S. (2014). Nanostructured ZnO Films for Room Temperature Ammonia Sensing. *Journal of Electronic Materials*, 43(9), 3211-3216.
117. Mounasamy, V., Mani, G. K., Ponnusamy, D., Tsuchiya, K., Prasad, A. K., and Madanagurusamy, S. (2018). Template-free synthesis of vanadium sesquioxide (V₂O₃) nanosheets and their room-temperature sensing performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(15), 6402–6413.



ĞAZİ GELECEKTİR..