

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YARI İLETKEN OKSİT FİLMLEİN GAZ
SENSÖRLERİ ÜZERİNE UYGULANMASI VE
OPTİMİZASYONU

Seza ÖZÜLERİGİDEN

Mart, 2012

İZMİR

**YARI İLETKEN OKSİT FİLMLEİN GAZ
SENSÖRLERİ ÜZERİNE UYGULANMASI VE
OPTİMİZASYONU**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

Seza ÖZÜLERİGİDEN

Mart, 2012

İZMİR

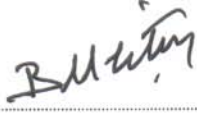
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

SEZA ÖZÜLERİĞİDEN, tarafından DOÇ. DR. MUSTAFA TOPARLI yönetiminde hazırlanan “YARI İLETKEN OKSİT FİLMLEİN GAZ SENSÖRLERİ ÜZERİNE UYGULANMASI VE OPTİMİZASYONU” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Doç. Dr. Mustafa TOPARLI

Danışman



Doç. Dr. Bülent Murat İGİTEN

Jüri Üyesi



Yrd. Doç. Dr. Funda Ak Azem

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Mustafa SABUNCU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŐEKKÖR

Bu çalıőmanın ortaya çıkarılması ve yűrűtűlmesi esnasında destek ve yardımları için baőtta Sayın Doç. Dr. Mustafa TOPARLI ve Yrd. Doç. Dr. Osman ÇULHA olmak űzere bűlűműműz űğretim űyelerine ve bu çalıőmada manevi desteėi bulunan tűm arkadaőlarıma teőekkűr ederim.

Tezimi hazırlarken her aőamada bana maddi ve manevi destek olan eőim Mutlu ŐZŪİLERİĐDEN'e de ayrıca teőekkűrű bir borç bilirim.

SEZA ŐZŪİLERİĐDEN

YARI İLETKEN OKSİT FİMLERİN GAZ SENSÖRLERİ ÜZERİNE UYGULANMASI VE OPTİMİZASYONU

ÖZ

Ev, iş yeri ve sanayi ortamlarındaki kirliliğin etkili ve şiddetli sağlık problemleri meydana getirmesi, dünyada özellikle gaz sensörü teknolojisi üzerinde yapılan çalışmaların artmasına neden olmuştur. Sağlık problemlerinin yanı sıra, teknolojik ilerlemeler sonucunda sensörlerin; tıp, gıda ve zirai alanlarda kullanım alanlarının hızla arttığı ve otomasyon çalışmalarında devrenin duyarlı noktasını oluşturduğu bilinmektedir. Özellikle, gıda sektöründe seracılık faaliyetlerindeki otomasyon çalışmaları son yıllarda önem kazanarak artış göstermektedir.

Seracılık faaliyetlerinde kullanılması hedeflenen sensörler, yarı iletken esaslı olup oksit malzemelerdir. Bu sensör uygulamaları için, nano-mikro boyutta toz veya filmlerin sentezlenmesi ve özellikle nemlilik-sıcaklık ve ortamdaki gazlara duyarlı sensörlere dönüştürülmesi; duyarlı katmanların ortam şartlarına bağlı olarak değişen mekanik ve elektriksel özellikleriyle yakından ilgilidir. Gaz sensörü bileşenlerinin fabrikasyonu için sol-jel yöntemi mükemmel homojenliğe sahip yarıiletken oksit filmlerin ve tozların üretimi ve yüksek saflıkta katkı malzemelerin katılması gibi çeşitli avantajlara sahiptir.

Bu çalışma kapsamında; sol-jel metodu ile üretilen $MgCr_2O_4$ - TiO_2 esaslı nem sensörlerinin Türkiye'deki üretimi, kalibrasyonu ve özellikle nitelikli gıda üretiminde sera otomasyonu proseslerinde kullanımının yaygınlaştırılması amaçlanmaktadır.

Anahtar Sözcükler: $MgCr_2O_4$, TiO_2 , yarı iletken, nem sensörü, sol-jel metodu

APPLICATION AND OPTIMIZATION OF SEMICONDUCTOR OXIDE FILMS ON GAS SENSOR

ABSTRACT

Serious and severe health problems as a result of pollution at home, at work and at industrial environments, caused increasing of studies on gas sensor technologies all over the world. Except from health problems, area of usage of sensors at different sectors such as medicine, food and agri-culture has increased based on technological improvements. It is known that sensors generate sensible point of current at automation studies. Especially, automation studies for green house activities at food sector are increased and getting more important every year.

Sensors, considered to be used at green house activities, are semiconducting oxide materials. For these sensors application, synthesizing of nano-micro sized powder or films and transformation to sensors sensible to humidity, temperature and gases are closely related with mechanical and electrical properties of sensible layers which changes according to conditions of environment. Sol-gel method for fabrication of compounds of gas sensor has advantages such as producing semiconducting oxide films or powder with excellent homogeneity and including additives with high purity.

Under the scope of this study; aim is to promote production, calibration and usage of $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ based humidity sensors produced with sol-gel method at green house automation processes in Turkiye.

Keywords: MgCr_2O_4 , TiO_2 , semiconducting material, humidity sensor, sol-gel method

İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT	v
BÖLÜM BİR - GİRİŞ.....	1
Giriş.....	1
BÖLÜM İKİ – SOL-JEL YÖNTEMİ	3
2.1 Sol-Jel Yöntemi.....	3
2.2 Daldırma Yöntemi İle Film Oluşturma	5
2.3 Döndürme Yöntemi İle Film Oluşturma	7
2.4 Tavlama	10
BÖLÜM ÜÇ– GAZ SENSÖRLERİ	11
3.1 Gaz Sensörlerinin Tanımı.....	11
3.2 Gaz Sensörlerinin İşleyiş Mekanizması	12
3.3 Gaz Sensör Çeşitleri	13
3.4 Yarı İletken Gaz Sensörleri	14
3.5 Uygulama Alanları	17
BÖLÜM DÖRT - DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	19
4.1 Giriş	19
4.2 Araştırmada Kullanılacak Malzemeler.....	19
4.3 Numune Hazırlığı.....	19

4.4 Çözelti Karakterizasyonu	21
4.4.1 Bulanıklık Testi	21
4.4.2 pH Ölçümü	21
4.4.3 Reolojik Ölçümler	21
4.5 Film Karakterizasyonu	21
4.5.1 Diferansiyel Termal Analizi / Termogravimetre (DTA/TG).....	22
4.5.2 Fourier Transform Infrared (FTIR) Analizi.....	22
4.5.3 X-Işımları Difraksiyonu (XRD)	22
4.5.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	22
BÖLÜM BEŞ - DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	23
5.1 Türbidite (Bulanıklık) Sonuçları	23
5.2 Çözeltilerin pH Değerleri	24
5.3 Reolojik Özellikler	24
5.4 DTA/TG Analizleri	29
5.5 FTIR Analizi.....	30
5.6 XRD Analizi.....	33
5.7 SEM Analizi	33
BÖLÜM ALTI - SONUÇLAR.....	36
6.1 Genel Sonuçlar	36
6.2 Öneriler.....	36
KAYNAKLAR	38

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Gaz sensörleri, istenen ortamlardaki spesifik gazların varlığını saptamak için kullanılan gaz saptama aygıtlarıdır. Endüstriyel faaliyetlerin günden güne artış göstermesi ile birlikte gaz sensörleri de hem kapsamı, hem de hassasiyeti bakımından incelenmesi kaçınılmaz bir hal almıştır. Ticari olarak da geniş çapta değerlendirilen gaz sensörlerinin metal oksit yapıları birçok gazın saptanmasında başarı ile kullanılmaktadır.

Gaz sensörlerinin geliştirilmesinde sol-jel yöntemi de şüphesiz önemli bir konuma sahiptir. Sol-jel yöntemi ile saptanacak gaza uygun olarak hazırlanan, saptanacak gaza duyarlı solüsyonların kaplama malzemesi olarak kullanılması sonucu istenilen gazlara duyarlı gaz saptama aletlerinin üretilmesi sağlanmaktadır. Gaz sensörlerinin geliştirilmesinde yarı-iletken malzemeler de büyük bir önem taşır. Yarı-iletken malzemelerin geliştirilen özellikleri ile nano boyutta malzemeler ele edilmekte, böylece hem daha küçük gaz saptama aygıtları üretilebilmekte, hem de küçük boyutlarda olduğu için aygıtların çalışma performansı çok hızlı olabilmektedir. Bu gelişime bir örnek olarak, 1980’de 15 element kullanan yarı-iletken üreticilerinin, 2003’te periyodik tablodaki elementlerin yarısına yakınına yakınını kullanır hale gelmeleri gösterilebilir. Hatta çiplere şimdilerde radyoaktif olanlar bile dahil olmaktadır. Bir gaz sensörü malzemesi CO₂, O₂ gibi gazları ortaya çıkarmak için kullanılır.

Sol-jel yöntemi ile kaplama üretiminde daldırma yöntemi uygulanmış, ısı işlem sırasında çözücünün buharlaşması sonucu cam yüzeyde katı film tabakası oluşturulmuştur. Daldırma sonucu cam örnek üzerindeki çözücü buharlaşır ve kaplama gerçekleşir. Jel’in oluşabilmesi sıcaklığa, çözücüye ve katalizöre bağlıdır. Filmlerin kalınlığı cam örneğin çözeltiden yukarı çekme hızına, çözeltinin viskozitesine ve konsantrasyonuna bağlıdır. Daldırarak sol-jel kaplama yöntemi, kimyasal buhar ve püskürtme yöntemlerine göre çok daha ekonomiktir ve bu yöntemin avantajlarından biri çok bileşikli sistemlerde kimyasal homojenliği arttırması olarak belirtilebilir. Bu yöntemin diğer yöntemlere göre en büyük avantajı

da ince filmin mikro yapısına uyumlu en iyi yöntem olmasıdır. Ayrıca sistemde, kaplanan filmin mikro yapısı ve çözeltideki karışım oranları kontrol edilebilmektedir.

Bu çalışmada $MgCr_2O_4-TiO_2$ çözeltisi ile sol-jel yöntemi kullanılarak cam altlıklar üzerine kaplama yapılmış ve elde edilen $MgCr_2O_4-TiO_2$ yarı-iletken filmleri incelenmiştir.

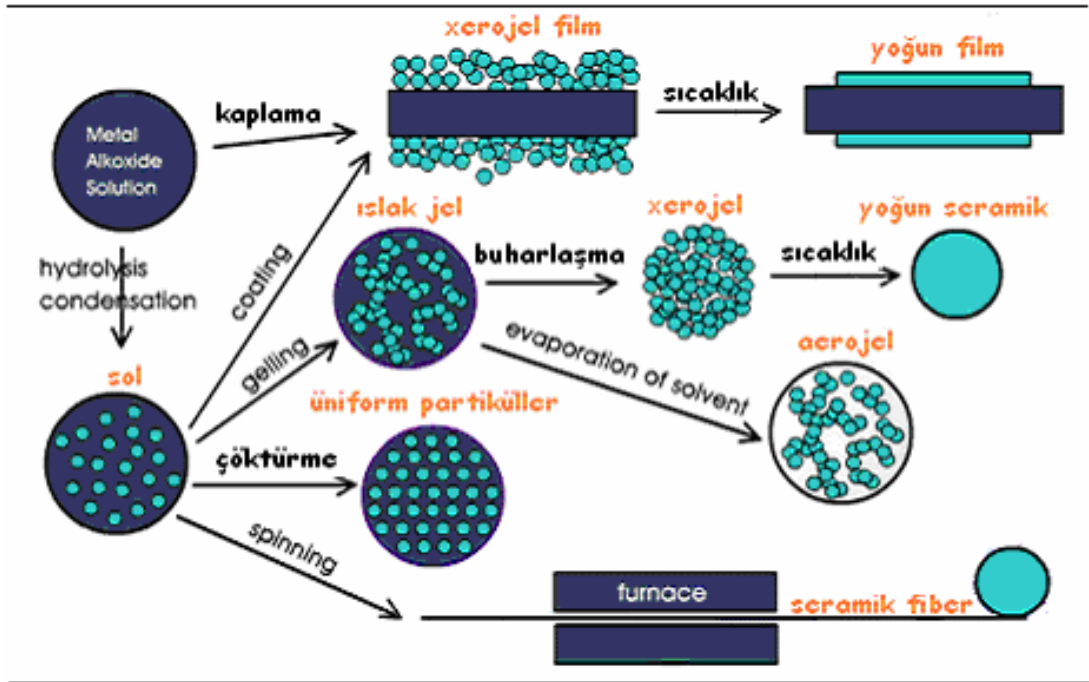
BÖLÜM İKİ

SOL-JEL YÖNTEMİ

2.1 Sol-jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi yüksek kalitede oksit malzemelerin üretilmesi ve ince filmlerin oluşturulması amacıyla kullanılmaya başlayan kimyasal bir yöntem olup, başlangıç malzemesi olarak bir sol içerdiği ve bu solü kullanarak jel elde edildiği için “Sol-jel Yöntemi” olarak tanımlanmıştır. Metot, farklı fonksiyonel kaplamaların oluşumu için en önemli tekniklerden birisi olup avantajlı özelliklere sahiptir. Örneğin; geniş alanların kolay kaplanabilmesi, çok karışımlı oksit filmlerinin homojenliği, nanokristal materyallere ulaşılabilirlik gibi nedenler yöntemin avantajlarıdır. Sol-jel yöntemi, geleneksel yöntemlere oranla daha düşük sıcaklıklar (100-400°C) gerektirmekte, özellikle inorganik yapıda ince film kaplamalarında kullanılmaktadır. Sol-jel yönteminin teknolojik açıdan en önemli uygulama alanı ince film oluşturma olarak söylenebilir. Gelişmiş seramik materyallerin dizaynı ince filmlerin kalitesine bağlıdır. Sol-jel prosesinin istenilen özellikteki ince filmlerin sentezine izin vermesi nedeni ile yüksek kalitedeki seramik ve camların üretimi için iyi bir metot olduğu vurgulanmaktadır (Şekil 2.1).

Metodun uygulanma prosesi üç kategoride verilebilir: öncelikle, kolloidal bir sol hazırlanır ve partiküller solde çöker. Daha sonra partiküller kurutulur ve geleneksel seramik prosesi tekniği kullanarak işlenir. İkinci kategoride ise, kolloidal soldeki partiküller bir jel oluşturmak için bağlanır. Bu jel daha sonra poröz bir seramik oluşturmak için kurutulur ve kristalize materyal elde etmek için ısıtılır. Üçüncü yaklaşımda, her bir oligonimerik birimlerin polimerizasyonu ile bir jel oluşturulur. Çözeltinin jelleşmesi, çözeltide bir ağın oluşumu anlamına gelir. Alkoksitler gibi organometalik bileşiklerin polikondenzasyon ve hidrolizi jelleşmeye meydan verir.



Şekil 2.1 Sol-jel prosesinin genel şematik gösterimi

İkinci ve üçüncü yaklaşımların her ikisinde, çözeltiler jelleşmeden önce substrat üzerine atılabilir, döndürülebilir, daldırılabilir veya püskürtülebilir. Böylece aşırı derecede uygun bir kaplama oluşumu metodu sağlanır. Sol-jel kaplamalarının çok büyük bir çoğunluğu jelleşmeden önce substrata uygulanan çözeltiden çıkar ve prosesde uygulanan bu teknik ince filmlerin “Kimyasal Çözelti Birikimi” olarak bilinir. Diğer film kaplama metotları ile kıyaslandığında sol-jel metodunun birçok avantaja sahip olduğu söylenilebilir.

Başlıca avantaj ve dezavantajları aşağıda sıralanmıştır.

Sol-jel yönteminin avantajları

- Kaplanan filmin mikro yapısının (boşluk hacmi, boşluklu yapının boyutu, yüzey alanı) kolaylıkla kontrol edilebilmesi,
- Gerekli alet ve ekipman gereksinimi basittir,
- Kaplanan malzemenin her yerinde aynı kalınlığın elde edilebilmesi,
- Saf kaplama özelliği bulunması,
- Düşük işleme ısısı gerektirmesi,

- Hava kirliliğinin olmaması,
- Enerji tasarrufu sağlanması,
- Hazırlanan ortamla etkileşiminin bulunmaması;
- Yeni malzemelerin bulunabilmesi için uygun bir yöntem olması,
- Gözenekli yapı oluşturması,
- Her türlü geometriye sahip malzemeye uygulanabilmesi.

Sol-jel yönteminin dezavantajları ise;

- Başlangıç malzeme maliyetlerinin fazla olması,
- Filmlerde karbon çökeltisi kalabilme özelliği,
- Kullanılan malzemenin sağlık açısından zararlı olabilmesi,
- İşleme sırasında malzeme kaybının fazla olması.

Çözeltideki ağ yapısı ile kontrol edilen birçok faktör olmasına rağmen, birikme parametreleri filmin son özellikleri için önemlidir. Çözeltiden birikme için iki genel teknik vardır: daldırma (dip) ve döndürme (spin) teknikleri.

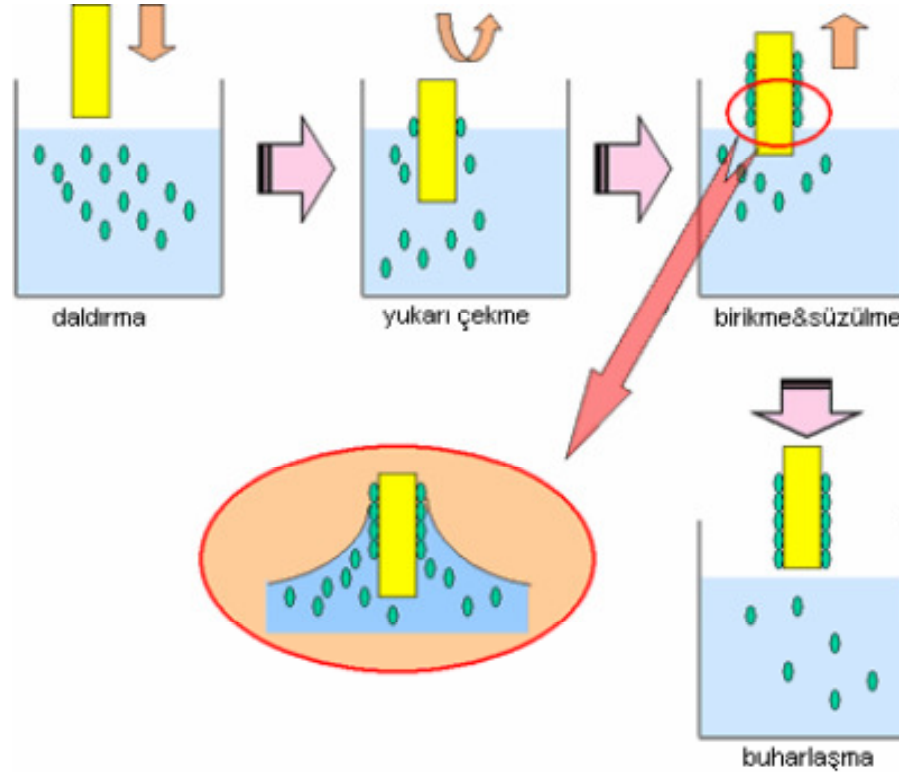
2.2 Daldırma Yöntemi ile Film Oluşturma

Saydam tabakalar üretmek için kullanılan bir yöntem olup, bir altlık üzerine sol-jel filmini biriktirmek için uygulanan genel ve kolay bir metottür. Substratlar düz paneller, silindirler veya kompleks geometride olabilir. Bu proses metre kare düzenindeki alanları kaplamada kullanılır. Bir taşıyıcı, hazırlanan sol içerisine belli bir hızda daldırılıp yine aynı hızda geri çekilir ve böylece film oluşturulur.

Daldırma yönteminin avantajları (Türhan, 2000)

- Düzgün bir kaplama elde edilmesi,
- Kaplama kalınlığının kolayca kontrol edilebilmesi,
- Çok katlı kaplama yapılabilmesi,
- Değişik optik özelliklere sahip olması,
- Kaplanacak cismin geometrisi ne olursa olsun aynı özellikte kaplama elde edilmesi olarak verilebilir.

Daldırma işlemi ile film kaplama (Şekil 2.2), 5 ana safhaya ayrılabilir: Daldırma, yukarı çekme, kaplama, süzülme, buharlaşma.



Şekil 2.2 Daldırma yöntemi ile film oluşturma prosesinin aşamaları

Alkol gibi çözücülerle yapılan kaplamalarda, süzülme safhasına gerek yoktur. Hareket halindeki taşıyıcı, sole daldırıldığı an akışkanlar mekaniği gereği kaplama alanı üzerinde sol ihtiva eden bir sınır tabaka oluşur. Kaplama ve süzülme aşamasında sözü edilen sınır tabaka, iç tabaka ve dış tabaka olmak üzere ikiye ayrılır. İç tabaka taşıyıcı ile birlikte hareket ederken dış tabaka ters yöne doğru hareket ederek sole geri döner. Film kalınlığı aşağı ve yukarı hareket eden tabakaları ayıran ana akıntının şiddetine bağlıdır. Film oluşumu yönlerinden başlıca kuvvetler şöyle sıralanabilir;

- Yukarı hareket eden taşıyıcının sıvı ile oluşturduğu sürtünme kuvveti
- Yer çekim kuvveti

- (iii) Taşıyıcıya tutunmaya çalışan solun yüzey gerilimi
- (iv) Kaplama alanına ulaşan solun eylemsizlik momenti
- (v) Kaplama basıncı (Filmleri 1 µm kalınlıktan daha az olması önemlidir)

Eğer sıvının vizkositesi (η) ve taşıyıcı hızı (U) yeteri kadar büyük ise kaplanan filmin kalınlığı (h), vizkos sürüklenme ($\propto \frac{\eta U}{h}$) ile yerçekimi kuvvetini (ρ, g, h) dengeleyen kalınlık olarak adlandırılır. Kalınlık ifadesi aşağıdaki bağıntı ile verilmiştir;

$$h = c1 \left(\frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$

Bu denklemde c1 orantı sabitidir ve Newton sıvıları için 0,8 değerini alır. Taşıyıcı hızı ve sıvı vizkositesi yeteri kadar büyük değil ise, sol-gel yönteminde en çok rastlanan durum, denge vizkos sürüklenmenin sıvı-buhar yüzeyindeki gerilim (γ_{LV}) oranı ile belirlenir. Kalınlık ifadesi ise Landau - Levich bağıntısı ile belirlenir.

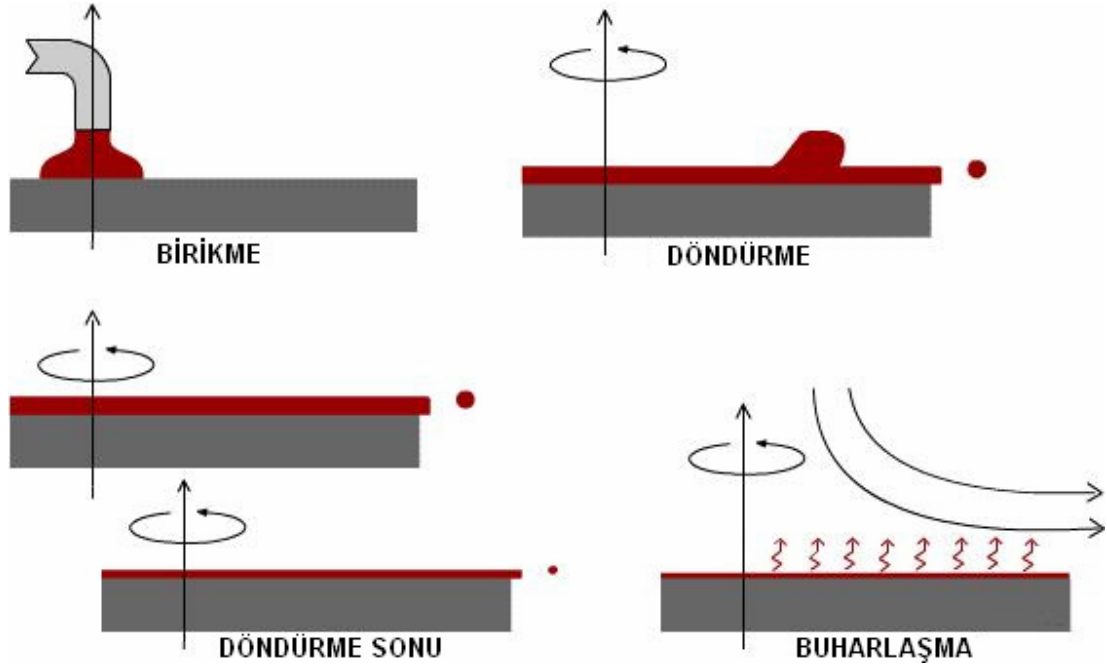
$$h = 0,94 \left(\frac{(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \right) \quad (2.2)$$

Filmin kalınlığının hesaplanması için kullanılan bu denklemlerin uygulanabilirliği konusunda yapılan çeşitli deneyler ile uygulanabilirliğin zayıf olduğu belirtilmiştir (Kaya, 2002). Film kalınlığına etki eden faktörler: pH etkisi, vizkozite değişimi, her sıvının Newton sıvısı olmaması ve en önemlisi buharlaşma etkisinin bu formüllerde gösterilmemesidir. Daldırma işlemi ile kaplanan filmlerde buharlaşma oranı, film yüzeyindeki gaz fazının yüzeyin dışına doğru yayılma oranı ile orantılıdır. Daldırma işlemi boyunca taşıyıcı hareketi buharlaşma oranı üzerinde etkili olsa da, pratikte ihmal edilebilir.

2.3 Döndürme Yöntemi ile Film Oluşturma

Sert bir tabaka veya az eğimli substratlar üzerine ince film üretmek için kullanılan bir prosesdir. Bu proses için kullanılan substratlar daha küçük bir boyuta indirilir.

Döndürme işlemi ile film kaplama 4 safhaya ayrılabilir. Bu safhalar: kaplama, döndürme, döndürmeyi sonlandırma ve buharlaştırma şeklindedir.



Şekil 2.3 Döndürme yöntemi ile film oluşturma prosesinin aşamaları

Kaplama safhasında, yüzey üzerine bir miktar sıvı dökülür. İkinci safha olan döndürmede ise, sıvı merkezkaç kuvveti nedeniyle radyal bir şekilde taşıyıcı yüzeyin dışına doğru akar. Döndürme sonunda, fazla olan sıvı taşıyıcı yüzeyinden taşarak yüzeyi terk eder. Film kalınlığının azalması ile yüzeyden taşan sıvının miktarı azalır. Bu olayın nedeni filmin incelmeye başlaması ile akışkanlığa karşı olan direncin büyümesi olarak açıklanabilir. Aynı zamanda uçucu olmayan madde konsantrasyonundaki artış, akışkanlığa karşı direncin artmasına sebep olur. Buharlaşma safhası filmlerin incelmesindeki son ve en önemli safhadır.

Döndürerek kaplamanın bir avantajı, film oluşurken yüzeyde oluşmaya başlayan filmin düzgün bir şekilde dağılmasıdır. Bunun sonucu olarak film kalınlığı, yüzey boyunca homojen bir özellik gösterir. Solün viskozitesi değişmedikçe film kalınlığı aynı kalır.

Film kalınlığının düzgün olmasında iki ana kuvvet etkindir. Bunlar; taşıyıcı üzerine damlatılan sıvının radyal bir şekilde dışa doğru akmasına neden olan merkezci kuvvet ve ters yöne doğru olan sürtünme kuvvetidir. Döndürme safhasındaki merkezci kuvvet, yer çekim kuvvetinin ihmal edilmesine sebep olur. Böylece filmin incelme aşamasında sadece merkezci kuvvet vardır.

Döndürmeyi sonlandırma safhasında film kalınlığı şu şekilde verilebilir:

$$h(t) = \frac{h(0)}{\sqrt{1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\eta}}} \quad (2.3)$$

Bu ifadedeki h_0 başlangıç kalınlığı, t zaman, ρ yoğunluk ve ω açısal hızdır. ρ ve ω 'nın sabit oldukları varsayılmaktadır. Dönme safhası taşıyıcı yüzey üzerindeki solun oluşturduğu buharda sabit bir döngü yaratır. Bu döngü, kütle transfer katsayısının sabit olmasına neden olur. Aynı şekilde buharlaşma oranının sabite yakın olduğu söylenebilir. Taşıyıcı üzerine kaplanan film, son kalınlığına buharlaşma işleminden sonra ulaşır. Buharlaşma işlemi, yüzeyden sıvı taşma işleminin son bulması ile başlar. Meyerhofer'in modeline göre döndürmeyi sonlandırma ile buharlaşma işlemi birbirinden ayrılmıştır. Son kalınlık ve toplam zaman için aşağıdaki bağıntılar geçerlidir.

$$h(\text{son}) = \left(1 - \frac{\rho_A^0}{\rho_A}\right) \left(\frac{3\eta e}{2\rho_A^0 \omega^2}\right)^{1/3} \quad (2.4)$$

$$t_{\text{son}} = t_{\text{durma}} + h_{\text{durma}} \frac{\rho_A^0}{e\rho_A} \quad (2.5)$$

Burada; ρ_A birim hacimdeki uçucu maddenin kütlesi, ρ_A^0 ; birim hacimdeki uçucu maddenin başlangıç değeri, e ; buharlaşma oranı olup k kütle transfer katsayısına bağlıdır.

Buraya kadar verilen kalınlık formülleri sadece tek bileşenli sıvılar için geçerlidir. Kalınlık formüllerinin çok bileşenli sıvılar için geçerli olmamasının nedeni, kaplama sıvısındaki çözücü moleküllerinin buharlaşması ve geri kalan başlangıç malzemesi moleküllerinin yoğunlaşması ile sıvı viskozitesinin değişmesidir. Diğer bazı özellikler de eş zamanlı olarak değişmektedir. Bunlara örnek olarak kırılma indisi, yoğunluk ve buharlaşma oranı verilebilir.

2.4 Tavlama

Isıtmanın amacı kuru filmi yoğun seramik okside dönüştürmektir. Isı muamelesi programı kristal yapısını, tane boyutunu, kristalizasyon miktarını ve film çatlamasını etkiler. Bu proses polikondenzasyon reaksiyonları, organik bileşiklerin veya karbon içerisindeki filmde kalan grupların pirolizi, karbon oksidasyonu ve filmin yavaş yavaş yoğunlaşması ile artan $-OH$ ve $-OR$ gruplarının ayrılmasını içerir.

BÖLÜM ÜÇ

GAZ SENSÖRLERİ

3.1 Gaz Sensörleri Tanımı

Gaz sensörleri, seramik malzemelerin kullanımı ile oluşturulan, sensörün karakteristik özelliğine göre bulunduğu ortamdaki uygun gazların varlığını saptamak için kullanılan esas olarak poroziteli malzemelerin ince disklerinden oluşturulan gaz saptama aygıtlarıdır.

Sensörlere ait ilk araştırmalar 1950’li yıllarda koordine edilmemiş ve birbirinden bağımsız bir şekilde yapılmaya başlanmıştır. Endüstriyel faaliyetlerin günden güne artış göstermesiyle birlikte gaz sensörleri hem kapsamı hem de hassasiyeti bakımından incelenmesi kaçınılmaz bir hal almıştır. Zaman içinde bu kadar öneme sahip olduğu anlaşılan gaz sensörleri üzerine 1970’lerden itibaren günümüze kadar binlerce makale yazılıp dünya çapında yeni metodlar ortaya çıkarılmış olsa bile, bunlar arasından sadece bir kısmı sensör bilimi ve teknolojisinin geliştirilip uygulanmasında kullanılmıştır.

Gaz sensörü alanında en önemli çalışmalara imza atan NASA Gaz Sensör Grubunun’un havacılık ve uzay uygulamaları için geliştirdiği gaz hassasiyet teknolojisi aynı zamanda çeşitli ticari uygulamalarda da kullanım alanına sahiptir. Minimum boyut, ağırlık ve güç tüketimi için Mikro Elektro Mekanik Sistemlerini esas alan teknoloji kullanımıyla mikron boyutta üretilen sensörler, çevredeki çeşitli sıcaklıklarda ve gaz ortamlarında hidrojen (H_2), hidrokarbonlar (C_xH_y), azot oksitler (NO_x), karbon monoksit (CO), oksijen (O_2), karbon dioksit (CO_2), ozon (O_3) ve LPG gazlarının saptanmasını olanaklı hale getirmektedir. Nano boyutta malzemelerin kullanılmasının temel nedeni ise kararlı ve uygun sensörlerin geliştirilmesidir. Nano boyutlardaki malzemelerin yanı sıra elektronik yarı iletken olarak silisyum karbür (SiC) kullanımı sensör teknolojisinin gelişiminde önemli bir yere sahiptir. Silisyum üretim teknolojisi kullanılarak gerçekleştirilen seri sensör üretimi, sensör başına maliyetin minimum olmasını sağlamaktadır.

Gaz saptama uygulamaları uzun yıllar sadece maliyetten etkilenmeyen endüstri güvenliği ve yöntem uygulamaları gibi tehlikeli durumlar için kullanılmıştır. Son zamanlara gaz saptanması tüketici ve ticari donanımlar için kullanılmaya başlanmıştır. Ev güvenliği için karbonmonoksit gaz saptayıcısı ve bina havalandırma kontrolü için karbondioksit saptanması kullanımı hızlı bir şekilde artmaktadır. Sensör kullanımına olan taleplerdeki bu hızlı artış, sensör üreticilerini hem güvenilir hem de daha gelişmiş sensörleri üretmeye zorlamıştır. Üretimdeki bu güvenilirlik unsuru uzun kullanım süresi, hassasiyet, ayırt edebilirlik, istikrarlı sıcaklık derecesi ve azaltılan ayarlama devirleri anlamına gelmektedir.

Günümüze kadar farklı ortamlarda yapılan çalışmaların sonucu olarak sensör teknolojisi; sensörün hedeflenen gerçek dünya uygulamaları, güçlü, tatmin edici ticari gelişme ve pazarlama programı teknolojisi için uygun, karlı ticari için önemli olup yüksek hassasiyet özelliği göstermeye başlamıştır.

Gaz sensörlerinin geliştirilmesinde yarı iletken malzeme teknolojisi büyük bir öneme sahiptir. Yarı iletken malzemelerin geliştirilen özellikleri ile nano boyutta malzemeler üretilerek hem daha küçük gaz saptama aygıtları tasarlanmakta hem de aygıtların çalışma verimi artmaktadır (Supothina, 2003). Intel Başkanı Paul Otellini'nin 'Intel Developer Forum'unda gösterdiği bir çizelgede, 1980'lerde 15 element kullanan yarıiletken üreticilerinin, 2003'te Periyodik Tablo'daki elementlerin yarısına yakınına kullanır hale geldikleri görülmektedir. Hatta çiplere şimdilerde radyoaktif olanlar bile dahil olmaktadır. Son araştırmalar arasında ise metalik oksitlerin elektrik akımını düzenleyen geleneksel silisyumun yerini alması, yonga plakalarına yalıtımlı katmanlar eklemek ve inceltmiş silisyumları gruplamak suretiyle elektronların daha hızlı bir şekilde akmasını sağlamak gibi öneriler yer almaktadır (Setkus ve diğer., 2004).

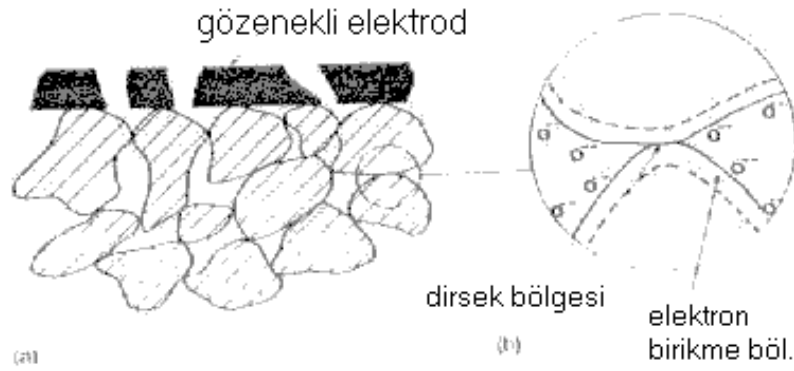
3.2 Gaz Sensörlerinin İşleyiş Mekanizması

Seramik gaz sensörleri esas olarak belirli gazları içeren ortamlarda dirençteki değişimi gösteren poroziteli malzemelerin ince disklerinden oluşmaktadır

(Osterwald, McMahon ve Cueto, 2003). Metal oksit yarıiletkenlerin yüzeyinde meydana gelen gaz adsorbsiyonunun, gaz sensörünün elektrik direncinde meydana getirdiği büyük değişimler sonucunda, çeşitli metal oksit yarıiletken sensör teknolojisinin ortaya çıkmasını sağlamıştır. Seramik gaz sensörü teknolojisinde, havada bulunan çeşitli gazların varlığında elektriksel direnci değiştirerek bu gazların varlığını anlamamıza yarayan çeşitli yarıiletken oksitler kullanılmıştır. Bu sistemlerde nem oranı ve gaz hassasiyetindeki direnç değişimi çok önemlidir. Direnç değişimi, oksijen ile hedef gazın reaksiyona girmesi sonucunda oluşan oksijen adsorblanması ile yüzey elektronlarında gözlemlenen artış veya azalışlar sayesinde meydana gelmektedir (Antunes ve diğer., 2003).

3.3 Gaz Sensör Çeşitleri

Gaz sensörlerinde kullanılan oksit malzemeler n-tipi SnO_2 , ZnO , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, TiO_2 ve Ag_2O 'dir. Genellikle n-tipi SnO_2 yarıiletkenler gaz sensörü teknolojilerinde olağanüstü başarı sağlamıştır. Bu malzemelerin çoğu su buharına karşı da duyarlıdır ve su buharının önemsiz olduğu 350°C 'lerde kullanılmalıdırlar. N-tipi yarıiletkenlerde bu duyarlılık davranışı, Şekil 3.1'de görülen taneler arasındaki dirsek bölgelerinde meydana gelen oksijen adsorbsiyonu ile kontrol edilmektedir. Adsorbsiyon sırasında oksitle pozitif yük meydana gelir ve elektronlar iletim bandından transfer edilir veya donör-dopantlardan adsorbe oksijene transfer edilir. Uygun miktarda negatif yükte yüzeyde birikmektedir. Bu şarj değişimine karşı koymak için biriken maddelerin yüzeyinde bir elektrostatik alan oluşur ve sonunda transfer durur. Elektrostatik kuvvetler yaklaşık olarak yüzeyden $1\ \mu\text{m}$ kalınlığa kadar proses etkisini kontrol edebilmektedir. Ortamdaki gazlar yüzeye adsorbe olduğunda, yüzeyden bazı O^{2-} iyonlarını koparırlar. Bunun sonucunda serbest kalan elektronlar daha sonra iletim için kullanılır. Bu durum bir dinamik dengeyi çağrıştırmaktadır.



Şekil 3.1 a) Gözenekli SnO₂ ve beraber gözenekli elektrot b) Taneler arasında, oksijenin dirsek bölgesinde gösterdiği etkinin şematik gösterimi

3.4 Yarı İletken Gaz Sensörleri

Gaz sensörlerinin geliştirilmesine yönelik yapılan çalışmalar sonucunda önemli bir buluş ancak 1953 yılında elde edilmiştir. Bu buluş, metal oksit yarı iletkenlerin yüzeyinde meydana gelen gaz adsorbsiyonunun, gaz sensörünün elektrik direncinde meydana getirdiği değişimler sonucunda çeşitli metal oksit yarı iletken sensör teknolojisinin ortaya çıkarılmasını sağlamıştır. Böylece nem oranı ve gaz hassasiyetindeki direnç değişiminin önemi, kombinasyon direnci için bir miktar oksit gerektirdiğinden, bu buluş yalnızca ticari amaçlı kullanılmıştır. Direnç değişimi, oksijen ile hedef gazın reaksiyona girmesi sonucunda oluşan oksijen adsorblanması ile yüzey elektronlarında gözlemlenen artış ve azalışlar sayesinde meydana gelir. SnO₂, Cr₂TiO₃ ve WO₃ yarı iletken sensör olarak bilinen en yaygın oksitlere örnek olarak gösterilebilir.

Yarıiletken gaz sensörlerinde kullanılacak olan oksidin n-tipi bir yarı iletken olması halinde; elektronlar iletim bandından ya gaz indirgenmesi ile ya da gaz oksidasyonu ile eksilmesi olaylarından birisi meydana gelmektedir. N-tipi oksidin kullanıldığı yarı iletken gaz sensöründe oksidin, O₃ veya NO₂ gibi gazlarla etkileşimi sonucunda direncinde artış oluşurken, CH₄, EtOH veya CO gibi gazlarla etkileşimi sonucunda ise direncinde azalma meydana gelmektedir.

Bu olaya benzer fakat tam tersi bir özellikte p-tipi yarı iletkenler için geçerlidir. Yani valans bandında elektron boşlukları içeren ve bu boşluklarda, oksitleyici gazlarla etkileşim sonucunda artış ya da indirgeyici gazlar ile etkileşim sonucunda azalma meydana gelebilir. Bu iki değişimden birinin meydana gelmesi ile işlem sonrasında elektrik direncinde uygun değişimlere dönüştürülmektedir (Moulson ve Herbert, 1990).

Yarıiletken gaz sensörlerinde diğer gaz sensörlerinden farklı olarak elektrik direncinin direkt ölçülmesi ile hedef gaz konsantrasyon değişimi nicel bir şekilde yapılabilmektedir. Yarıiletken gaz sensörlerinin yapımında kullanılan oksitlerin hassaslığı sonucu yarıiletken yüzeyinde meydana gelen elektrik direncindeki değişimler saptanabilmektedir.

Normal bir yarıiletken gaz sensöründe, saptanması istenilen hedef gazlar arasında bir ayırım sağlanamamaktadır. Gaz karışımları arasında bir ayırım oluşturarak bu ayırımı daha kuvvetli bir hale getirmek için;

- Dikkat edilmesi gereken en önemli nokta yarıiletken oksidin mikroyapısıdır.
- Mikroyapının sağlanması için oksit içinden geçen sıcaklık akışı ve oksit kalınlığı optimize edilmelidir (Vuong, Sakai, Shimanoe ve Yamazoe, 2004).
- Gaz seçiciliğini daha kuvvetli bir hale getirmek için ise; okside katılacak katkı maddeleri, katalitik kullanımı, koruma kaplamaları ve aktifleştirilmiş karbon filtreleri ilaveleri gerekmektedir (Huang, Meng, Pi, Xu ve Liu, 2004).

Gaz hassasiyet aletlerinde en önemli olan iki konu ppm seviyesinde gaz konsantrasyonlarının saptanmasını sağlayan gaz hassasiyeti ve karışık gaz ortamında spesifik gazların saptanmasını olanaklı hale getiren gaz seçimidir. Yarıiletken oksitlerin genellikle gaz seçebilirliğinin yetersiz olduğu durumlarda kalitesi düşer (Huang ve diğer., 1999). Örneğin; en yaygın olarak kullanılan SnO₂, uygulama sıcaklığının, içyapı modifikasyonunun uygun seçilmesi, uygun katkıların ve katalizörlerin kullanımıyla gazları ayırt etme kabiliyetleri hassaslaştırılabilmektedir.

Bunlara ilave olarak, nano boyutlarda yapılmış malzemeler işlenmemiş mikro taneli malzemelere kıyasla daha yüksek yüzey/hacim oranı sağlamakta olup sensörlerinin performansını artırmaktadır (Dieguez ve diğer., 1999).

Spesifik gazlar için sensörün ayırım yapabilirliğini kanıtlamak zor ve uğraştırıcıdır. Ayırım yapabilme kabiliyeti, gaz adsorbsiyon ve yeniden adsorblama mekanizmalarına, yüzeydeki reaksiyon kinetiklerine, elektronların yarı iletkendeki iletim bandına ve yarıiletkendeki iletim bandından hareketi gibi birçok parametreye bağlıdır. Günümüzde sensör ayırabilirliği birçok kısım için ampiriktir. Uygulamada ayırabilirlik (seçebilirlik); gaz adsorbsiyonunun artırılması veya katalizör yada katkı maddesi kullanımıyla elektronik etkiler, yüzey modifikasyon metotları, oksit katalizörleri veya metalik grupların ilavesi vasıtasıyla ilerletilen spesifik kimyasal reaksiyonlar ile elde edilmektedir. Örneğin; kimyasal sensör ayırabilirliği platin, paladyum ve rutenyum gibi metal gruplarının ilavesi ile kuvvetli bir şekilde etkilenebilir. CO gibi indirgenmekte olan gazların ayırabilirliğindeki artış sensör hassasiyetindeki artışın bir sonucudur. Ayırabilirlikte oluşan bir artış metal/oksit sisteminin katalizör özellikleri ve hassasiyeti arasındaki yakın ilişki nedeniyle meydana geldiğine inanılmaktadır.

Gaz seçicilik genellikle taşıyıcı konsantrasyonunu ve hareket kabiliyetini değiştirecek olan katkı maddesi ile veya oksit partikül boyutunu nanometre mertebelerine indirecek olan mikroyapı değişimleri ile arttırılabilmektedir. Son yıllarda yarı iletken oksit malzemelerinin hassasiyeti partikül boyutunu azaltma ile geliştirilmektedir. Özellikle boyutlar 5-50 nanometre aralığında yarı iletken oksit malzeme özelliklerinin geliştirildiği kaydedilmektedir. H₂ için SnO₂ sensörünün hassasiyetinde tane boyutunun önemi, hassasiyette önemli artışın olduğu tane boyutunun 10 nm altında bulunduğu durumda meydana gelmektedir. Önemli olan gelişmenin; oksit malzemesi, dopant ve üretim metoduna bağlı olarak elde edildiği, kritik tane boyutudur. Örneğin; H₂ için hassasiyeti gösteren diğer bir çalışma ortalama tane boyutunun 22 nanometreye indirilerek 10 kat arttırılabilir olmasıdır. SnO₂ için tane boyutunun önemi 20–30 nm aralığındaki taneler için hassasiyetteki önemli artışla 50 nm'nin altında meydana gelmeye başlamasıdır (Huang ve diğer.,

2004 ve Hu ve Hou, 2004). Oksit yapı içerisinde ilave edilen Pd, Pt ve Ru gibi katkı maddelerine ek olarak Os ve Ir mikroyapıyı değiştirerek sensörün gaz duyarlılığını; yarı iletken gaz sensörü çalışma prensibine bağlı olarak yüzeydeki elektriksel dönüşümleri hızlandırarak artırmaktadır. Sensörün hava ortamında ölçülen direnci R_{hava} ile gaz ortamında ölçülen direncinin R_{gaz} olarak ifade edildiği elektriksel karakterizasyon işlemlerinde $S = R_{\text{hava}} / R_{\text{gaz}}$ oranı gaz duyarlılık (gas response) ölçümlerinde çok önemlidir. Çalışma sıcaklığına ve katkı maddesine göre değişim gösteren filmin direnci hava ve gaz ortamlarında, katkı maddesinin mikroyapı ve elektriksel dinamiklerde meydana getirdiği değişimler sayesinde hassas hale getirilmektedir.

3.5 Uygulama Alanları

Uluslararası alanda sensör kullanımı günden güne artış göstermekte olup bazı ülkelerde güvenlik açısından zorunlu hale getirilmiştir. Özellikle, Japonya'da gaz sızıntılarından ve patlama riskinden korunmak için evlere gaz sensörü yerleştirme şartı bulunmaktadır. Birleşik devletlerde ise kullanım alanı gemiler, karavanlar, evler gibi içinde gaz tüpleri olan her yerdir. Yemek pişirme yerlerinde, araba parklarında, laboratuvar gibi benzeri yerlerde gaz sensörleri dumana karşı tepki versinler diye havalandırma fanlarına takılır. Endüstriyel tesislerde ise havadaki CO, Amonyak, çözelti buharlarını ve hidrokarbon gazlarının konsantrasyonunu belirlemek için kullanılmaktadır (Mouson ve Herbert, 1990).

Gaz sensörlerinin, ifade edilen bu güvenlik unsurları gereği kullanım alanı sadece koruma ve önlem alma amaçlı olarak kalmamış; teknolojinin ilerlemesiyle, insanoğlunun zaruri gıda gereksinimlerinin karşılandığı tarımsal ekonominin başta gelen öğelerinden olan seracılık faaliyetlerinde kullanılması giderek yaygınlaşmıştır. Örnek olarak, başlangıç aşamasında CO₂ sensörleri insan sağlığı için güvenlik açısından kullanılmaktayken, ilerleyen yıllarda bu sensörler CO₂ ölçümünün gerekli olduğu endüstriyel üretim proseslerinde yer almaya başlamıştır. Endüstriyel alanda olmasa da; CO₂'in gerekli olduğu bir diğer proste bitkilerdeki özümleme olayıdır. Bu kimyasal işlemlerde bitkiler yaşamsal faaliyetleri için gerekli olan besinleri üretmekte ve gelişmelerinin devamını sağlamaktadırlar. Ortamdaki nem ile birlikte

CO₂ miktarının yeterli seviyelerde tutulması ve özümleme için gerekli şartların sürekliliğinin sağlanması için bu gazların aralıksız ölçülmesi ve bitki ihtiyacı için yeterli seviyelerde tutulmasını sağlamak ortama yerleştirilen sensörler sayesinde olmaktadır. Tüm kullanım yerlerinde olduğu gibi seralarda da ölçüm sonuçlarının tutarlılığı ve çalışma performansının verimliliği önemli parametrelerdendir. Genel olarak, gaz sensörlerinin performansına etki eden faktörle ilgili aygıt parametreleri, sensör seçiminde önemli rol almaktadır. Gaz sensörlerinin seçiminde göz önüne alınması gereken parametreler ise şöyle sıralanmaktadır;

Yanıt süresi; gaz ile kullanılmakta olan sensörün ilk etkileşimi sonrasında sinyal oluşumu için gerekli süredir.

Mesafe; sensörün saptayabileceği gazların yeri ya da gaz kaynağından olan maksimum mesafedir.

Akış oranı; sinyali meydana getirmek için gaz sensörü içinden gazın ya da havanın gerekli akış oranıdır.

Bunların yanında, gaz sensörü için dikkat edilmesi gereken uygulama parametreleri ise; uygulama sıcaklığı ve uygulama anında havadaki nem oranıdır (Jiaou, Wu, Gu ve Sun, 2003).

Gaz sensörlerinin geliştirilmesinde Sol-jel yöntemi de şüphesiz önemli bir konuma sahiptir. Sol-jel yöntemi ile saptanacak gaza uygun olarak hazırlanan; gaza duyarlı solüsyonların, kaplama malzemesi olarak kullanılması sonucu istenilen gazlara duyarlı gaz saptama aletlerinin üretilmesi sağlanmaktadır (Supothina, 2003 ve Rella ve diğer., 1997).

BÖLÜM DÖRT

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Giriş

Bu çalışmada sera içi nemi kontrol etmek amacıyla $MgCr_2O_4-TiO_2$ oksit yapısı seçilerek aktif geçiş elementleri eklenip ortam bağıl nemine duyarlı sensörlerin üretilmesi hedeflenmiştir. Bu yapıya ilave katkı maddelerine araştırmalarda çok sık rastlanmamaktadır. Sera ortamında çok düşük seviyelerde gaz duyarlılığına ihtiyaç duyulduğundan nem sensörü uygulamaları için kullanılan $MgCr_2O_4-TiO_2$ gibi çeşitli kromat yapılı oksitlere aktifleyici katkıları yapılmış ve tüm sistem kontrolü için gerekli doğru sonuçlara ulaşılması sağlanmıştır.

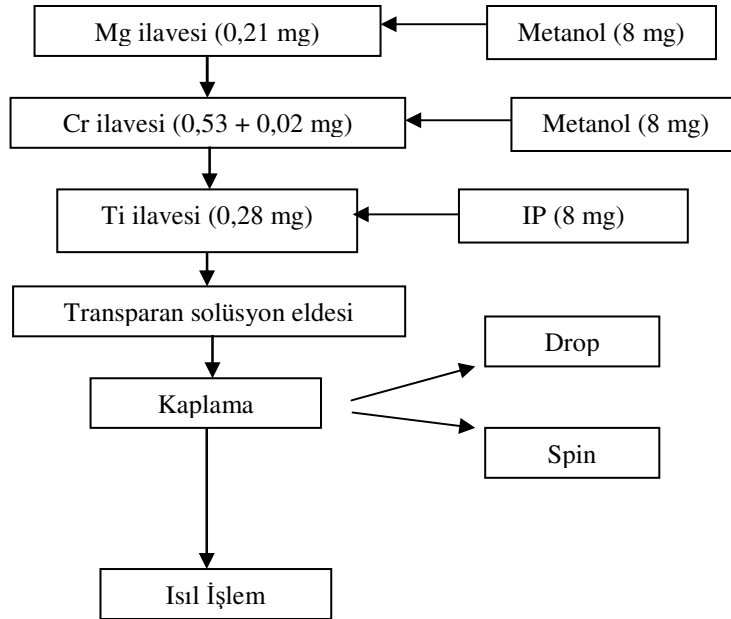
4.2 Araştırmada Kullanılan Malzemeler

Bu deneysel çalışmada, TiO_2 katkılı $MgCr_2O_4$ ince filmlerini hazırlamak için $(CH_3CO_2)_2Mg.4H_2O$, $(CrCl_3.6H_2O)$ ve $Ti[OCH(H_3)_2]_4$ başlangıç kimyasal maddeleri kullanılmıştır. $(CH_3CO_2)_2Mg.4H_2O$ ve $(CrCl_3.6H_2O)$ başlangıç kimyasal maddeleri toz olduğundan dolayı çözmek için metanol ve kompleksleşme reaksiyonlarını oluşturmada ve kimyasal tozların çözümünü kolaylaştırma amacıyla glasiel asetik asit kullanılmıştır. Ti esaslı başlangıç kimyasalı olarak sıvı formda $Ti[OCH(H_3)_2]_4$ kullanılmış ve çözünme kolaylığı açısından da bu başlangıç kimyasalını çözmek için propanol solventi kullanılmıştır. Oluşturulan çözeltiler tüm maddeler çözünüp berrak hale gelene kadar karıştırılmıştır. Elde edilen şeffaf çözelti, sol-jel kaplama tekniği kullanılarak cam altlıklar üzerine TiO_2 katkılı $MgCr_2O_4$ ince filmlerin oluşturulmasında kullanılmıştır.

4.3 Numune Hazırlama

İzlenen üretim prosesinin akış şeması Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Prosesin ilk aşaması çözelti hazırlanmasıdır. Bu aşamada toz haldeki $(CH_3CO_2)_2Mg.4H_2O$ ve $(CrCl_3.6H_2O)$ 'nun metanol içinde çözünmesi amaçlanmıştır. Öncelikle hassas

terazide sitokiyometrik oranlarda tartılan $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mg}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ başlangıç kimyasalı beher içine konmuş, üzerine çözücü metanol eklenmiş ve 30 dakika süreyle karıştırılarak şeffaf sol eldesi sağlanmıştır. Ardından da yine hassas terazide sitokiyometrik oranlarda tartılan $(\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O})$ başlangıç kimyasalında aynı yöntemle metanol içinde çözünmesi sağlanmış şeffaf sol elde edilerek karıştırılmış ve karışım TiO_2 'nin solünün eldesine kadar karıştırılmaya devam edilmiştir. Son olarakta $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{H}_3)_2]_4$ başlangıç kimyasalı propanol solventi içinde çözündürülüp berrak sol elde edildikten sonra karışıma eklenmiştir. Son olarakta karışıma çözünme olayını katalizleyen ve kompleksleşme reaksiyonlarının gerçekleşmesini sağlayan glasiel asetik asit eklenmiştir. Karışım oda sıcaklığında 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra şeffaf çözelti ile temizlenmiş cam altlıklar üzerine ince film kaplaması yapılmıştır. Çözücü miktarları değiştirilerek %6, %8, %10 ve %12'lik çözeltiler elde edilmiştir.



Şekil 4.1 $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ esaslı nem sensörü üretim prosesi akış şeması

4.4 Çözelti Karakterizasyonu

Yüksek duyarlılığa sahip nem sersörlerinin hazırlanmasında öncelikle Mg-Cr-Ti esaslı çözeltiler hazırlanmaktadır. Çözeltinin başarısını yakalamak için solüsyon hazırlama aşamasından ısıl işlem prosedürünün sonuna kadar oksit filmler kontrollü biçimde takip edilir.

4.4.1 Bulanıklık Testi

Kaplama öncesi çözelti elde etmede ve çözeltilerin çözünüp çözünmediğini tespit etmede, çözeltilerin bulanık testleri standart VELP TB1 Model turbidimetre kullanılarak yapılmıştır. Ölçüm aralıkları 0 ve 700 ntu şeklinde alınmıştır.

4.4.2 pH Ölçümü

Hazırlanan çözeltilerin pH ölçümü Mettler Toledo elektrot yardımı ile standart pH metre kullanılarak yapılmıştır. Bu şekilde çözeltilerin asidik ve bazik özellikleri belirlenmiştir.

4.4.3 Reolojik Ölçümler

Çözeltilerin viskozite, jel noktası, kayma gerilmesi, viskoz ve elastik modülleri gibi reolojik özelliklerini belirlemede CVO 100 Digital Reometre kullanılmıştır. Özellikle çözeltilerin viskozite ve kayma modüllerinin eğerleri tespit edilerek kaplama öncesi önemli bilgiler elde edilmiştir.

4.5 Film Karakterizasyonu

Hazırlanan Mg-Cr-Ti esaslı çözeltilerden ince film üretilerek ısıl işlemleri gerçekleştirilmektedir. Yüksek duyarlılığa sahip nem sersörleri çalışmasında başarı elde etmek için solüsyon hazırlanıp film oluşturulduktan hatta ısıl işlem prosedürü yapıldıktan sonrada oksit filmler elde edilerek karakterizasyon işlemleri yapılmıştır.

4.5.1 Diferansiyel Termal Analizi / Termogravimetre (DTA/TG)

Üretilen ince filmlerde reaksiyon tiplerini belirlemek ve uygun proses rejimini sağlamak amacıyla SHIMADZU marka taramalı DTA/TG cihazı kullanılmıştır. Üretilen çözeltiler 300°C'de 1 saat kurutularak toz malzeme elde edilmiştir. Hazırlanan kserojeller 25°C ile 700°C arasındaki sıcaklıklarda 10°C/dak. ve oksijen atmosferinde DTA/TG sonuçları alınmıştır.

4.5.2 Fourier Transform Infrared (FTIR) Analizi

Film üretiminde, ara sıcaklıklardaki ürünlerin kimyasal ve bağ yapısını saptamak için FTIR analizi Perkin Elmer cihazı kullanılarak yapılmıştır. 100°C, 300°C, 500°C ve 700°C sıcaklıklarda 60 dakika bekletilerek ve hava atmosferinde ısıtılarak hazırlanan kserojel numunelerin FTIR absorpsiyon spektrası 25°C'de, 4000 ve 400 cm^{-1} dalga boylarında yapılmıştır.

4.5.3 X-Işınları Difraksiyonu (XRD)

Sol-jel yöntemi ile üretilmiş kaplamalarda mevcut fazların tespiti, X-ışınları difraksiyon analiz yöntemiyle Rigaku D/MAX-2200/RC marka difraktometre kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler Cu tüpüne 40 kV voltaj ve 30 mA akım uygulanarak CuK_α ışınımı ($\lambda=0,15418$ nm) kullanılarak yapılmıştır. Işın demeti maddenin üç boyutlu kristal kafeslerinde difraksiyona uğramakta ve bu maddeye ait difraksiyon paternleri elde edilmektedir. Difraksiyon paternlerinin incelenmesi ve bileşiminin belirli standart paternleri ile karşılaştırılması sonucu maddenin kristal yapısı ortaya çıkmaktadır.

4.5.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Kaplamaların yüzey özelliklerini belirlemek amacıyla JEOL JSM-6060 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Bu yöntemle elektron tabancasından elektron gönderilmesi ve malzeme yüzeyinden gelen elektronların toplanıp değerlendirilmesi ile yüzey özellikleri belirlenmektedir.

BÖLÜM BEŞ

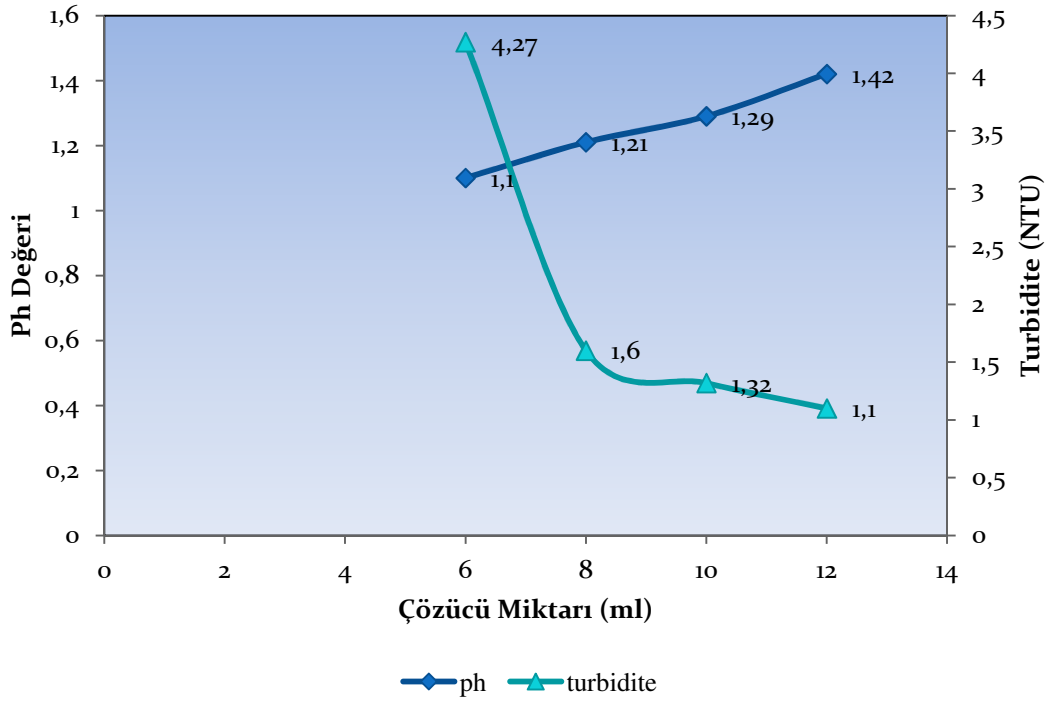
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Gaz sensörlerinde kullanılan yarı iletken TiO_2 içeren $MgCr_2O_4$ ince filmler cam altlıklar üzerine sol-jel damlatma yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Üretilen çözeltilerin türbidite değerleri tespit edilmiş ve pH'ları ölçülmüştür. Bununla beraber TiO_2 katkılı $MgCr_2O_4$ esaslı filmlerin termal, yapısal özellikleri ve yüzey morfolojileri DTA/TG, FTIR ve XRD ile karakterize edilmiştir.

5.1 Türbidite (Bulanıklık) Sonuçları

Kaplama öncesi çözeltilerin çözünüp çözünmediğini tespit etmede filmlerin morfolojisi hakkında bilgiler sunmaktadır. Ölçüm aralıkları 0 ve 1000 ntu şekline alınmaktadır. Bu çalışmada türbidite değerleri 1 ntu ile 5 ntu arasında bulunmuştur. Bu değer 0 ntu'ya yaklaşması çözeltilere giren toz esaslı kimyasal maddelerin tam çözündüğünü, 1000 ntu'ya ulaşmasıyla da çözünmediği, partiküllerin sıvı çözeltilerde asılı şekilde kaldığını göstermektedir. Buradan saydam çözeltilerin değeri 0 ntu'ya yaklaşmasıyla, bulanık çözeltilerin değeri de 1000 ntu'ya ulaşmasıyla elde edileceği sonucu çıkartılmaktadır. Homojen, sürekli ve ince filmlerin üretilmesi bulanıklık değerinin 0 ntu olması ile doğrudan ilişkilidir. Üretilen çözeltilerin türbidite (bulanıklık) değerleri Şekil 5.1'de verilmiştir.

Çözeltilerin çözünmesi ileri kademeleri hakkında önemli ipuçları vermektedir. Özellikle çözünmeyen çözeltilerden saydam çözeltiler hazırlanamadığından film morfolojisi düzgün olmayan yapıların üretimi söz konusu olabilmekte ve bu da istenmeyen sonuçlara neden olmaktadır. Elde edilen türbidite değerleri tam çözünmüş saydam çözeltilere sahip olduğumuzu göstermektedir.



Şekil 5.1 MgCr₂O₄-TiO₂ çözeltilisinin çözücü miktarına bağlı pH ve türbidite değerleri

5.2 Çözeltilerin pH Değerleri

Şekil 5.1’de MgCr₂O₄-TiO₂ çözeltilisinin çözücü miktarına bağlı pH değerleri verilmektedir. Buna göre çözücü miktarına bağlı olarak çözeltinin pH değeri değişmektedir. Dolayısıyla çözücü miktarı arttıkça çözeltinin de pH’ı artmakta; asidik karakteri düşmektedir.

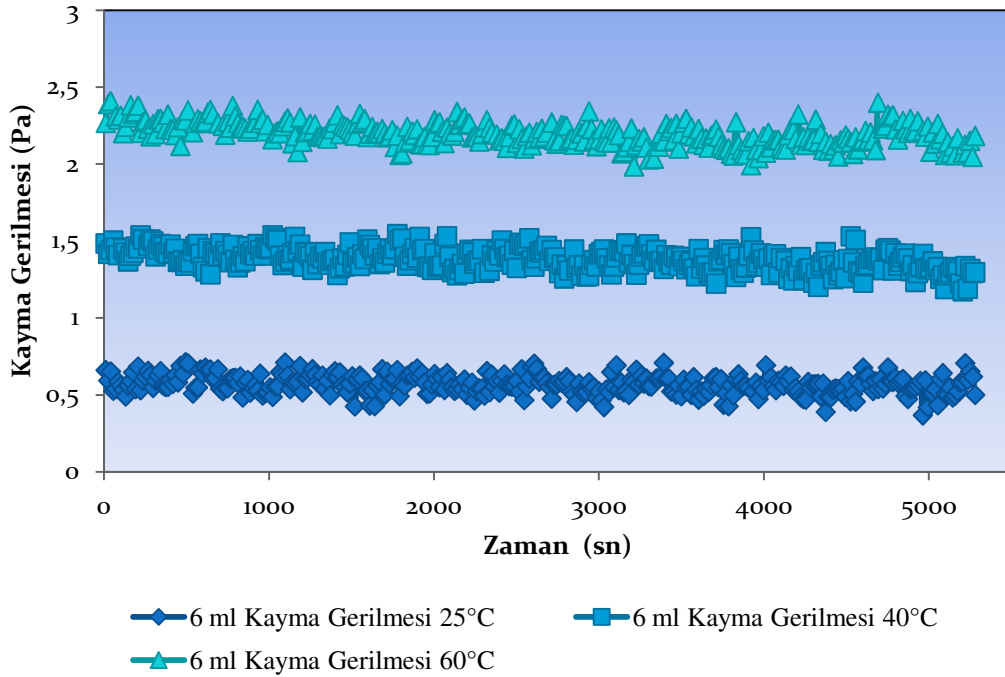
Çözeltinin asidik karakterde olması kaplama prosesinde yapıda gerilimlerin oluşmasına neden olarak çatlaklı yapıların oluşumuna imkân hazırlamaktadır.

5.3 Reolojik Özellikler

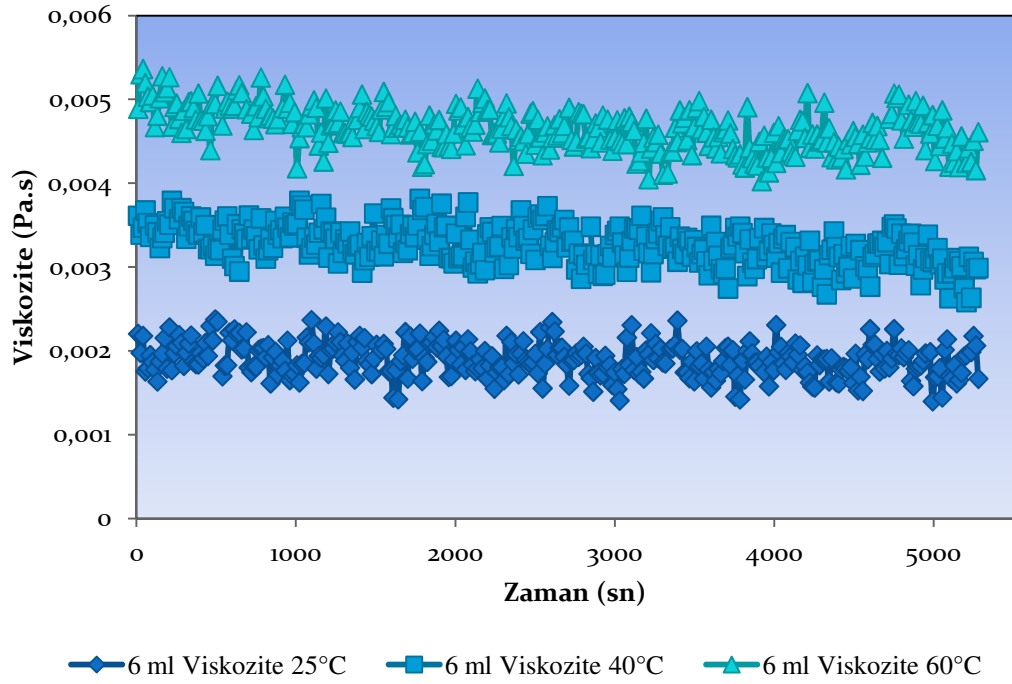
Jelleşme Van Der Walls kuvvetlerinin etkisi altında, bir sıvı içerisinde partikül veya moleküller arasında agregasyon oluşmasıyla gerçekleşir. Jelleşme süreci reolojik ölçüm teknikleri kullanılarak araştırılmaktadır. Buna bağlı olarak çözeltilerin viskozite, kayma stresi, viskoz ve elastik modülleri gibi reolojik özellikleri belirlenmiştir. Şekil 5.2 ve Şekil 5.3, 6 ml çözücüdeki; Şekil 5.4 ve Şekil 5.5, 8 ml

çözücüdeki; Şekil 5.6 ve Şekil 5.7, 10 ml çözücüdeki ve son olarak da Şekil 5.8 ve Şekil 5.9, 12 ml çözücüdeki TiO_2 esaslı MgCr_2O_4 çözeltilerinin zamana bağlı olarak kayma gerilmesi ve viskozite değişimlerini vermektedir.

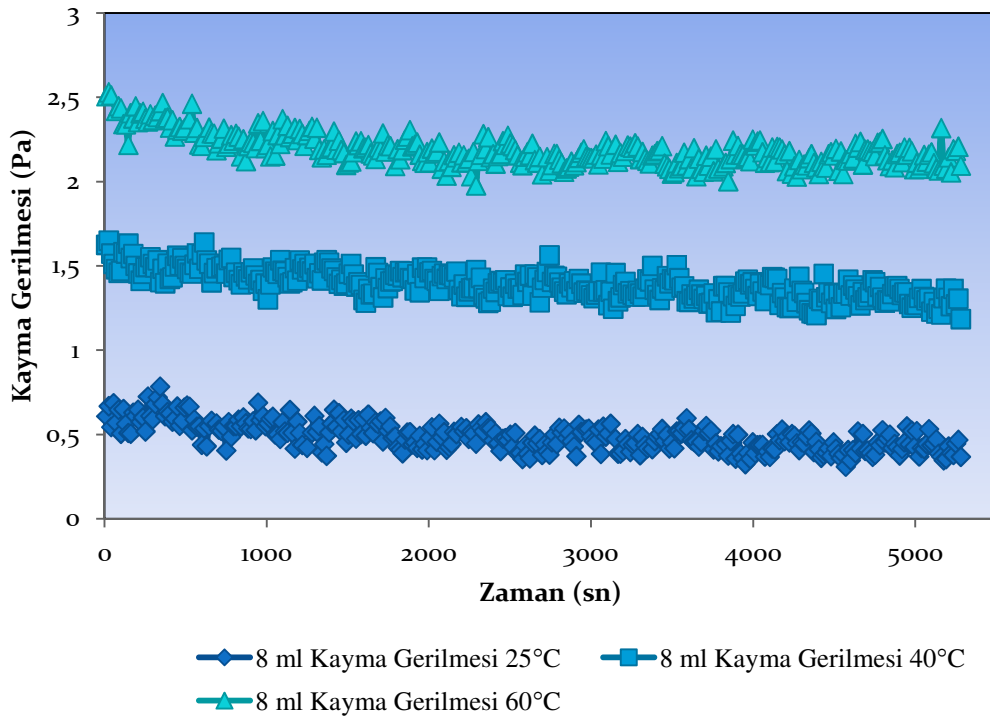
Kaplama kalınlıklarının değişiminde reolojik özellikler belirleyici parametreler arasındadır. Viskozite değerleri kaplamaların kalitesiyle direkt etkili olmaktadır. Kaplamaların homojenliği düşük viskozite değerlerinde elde edilmektedir. Dolayısıyla çözeltilerin viskozite değerlerinin düşük olması çözeltilerin seyreltik olduğunu göstermektedir. Seyreltik çözeltilerde de film kalınlıklarının düşük olduğu yapılar elde edilir. Çözeltilerin kayma gerilmeleri ve viskozite değerleri kaplama için uygun gözükmemektedir.



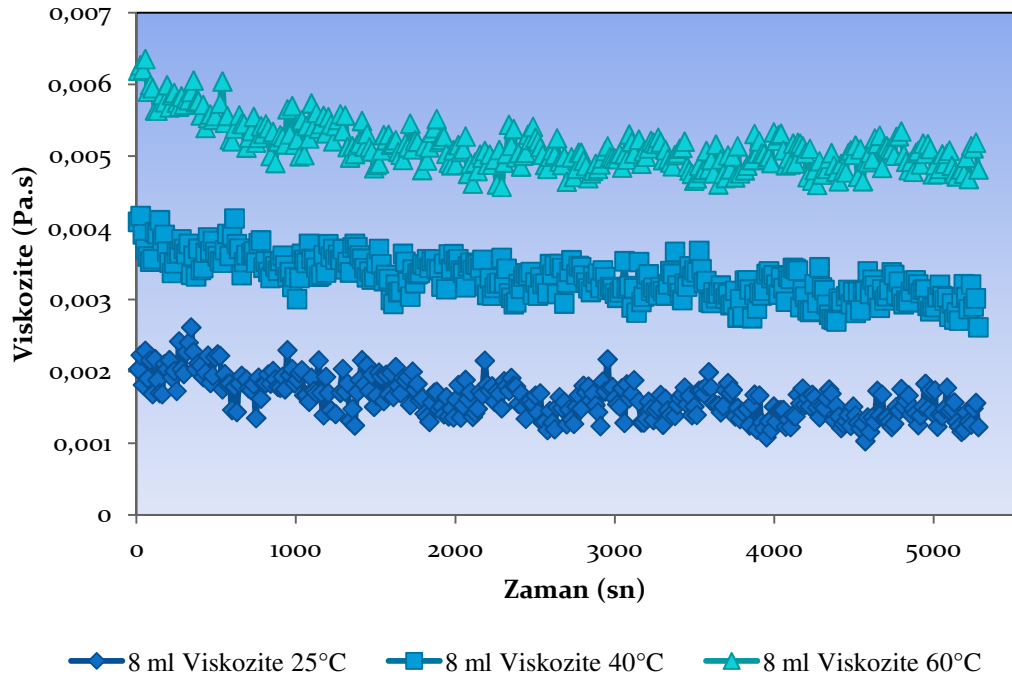
Şekil 5.2 6 ml çözücüdeki $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ çözeltilisinin zamana bağlı olarak 25°C, 40°C ve 60°C'deki kayma gerilmesi değişimleri



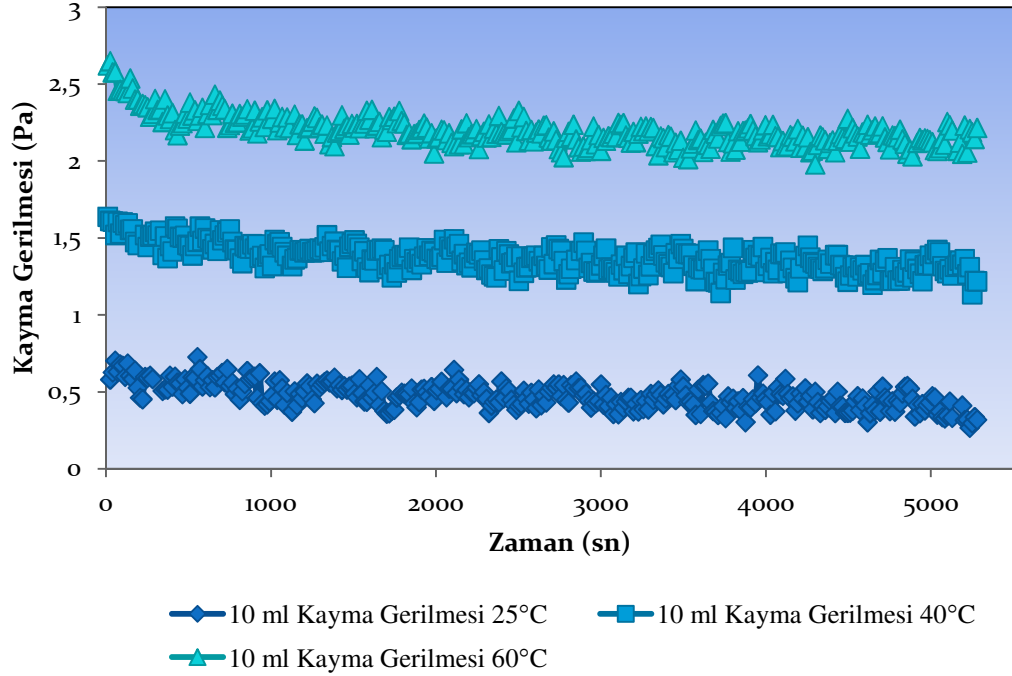
Şekil 5.3 6 ml çözücüdeki $MgCr_2O_4-TiO_2$ çözeltisinin zamana bağlı olarak 25°C, 40°C ve 60°C'deki viskozite değişimleri



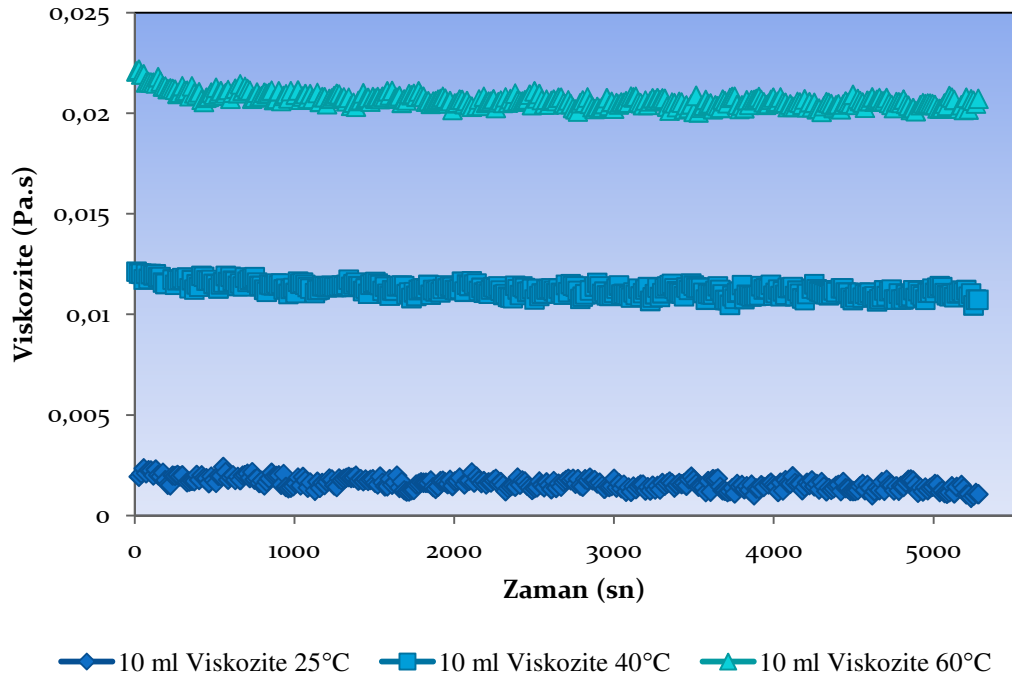
Şekil 5.4 8 ml çözücüdeki $MgCr_2O_4-TiO_2$ çözeltisinin zamana bağlı olarak 25°C, 40°C ve 60°C'deki kayma gerilmesi değişimleri



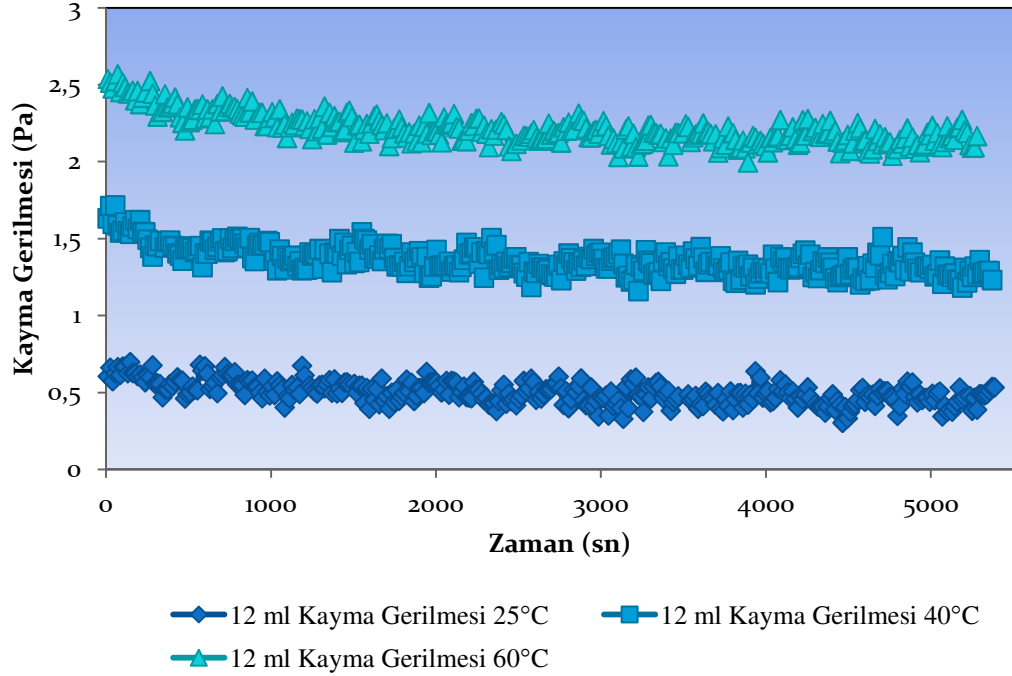
Şekil 5.5 8 ml çözücüdeki $MgCr_2O_4-TiO_2$ çözeltisinin zamana bağlı olarak $25^\circ C$, $40^\circ C$ ve $60^\circ C$ 'deki viskozite değişimleri



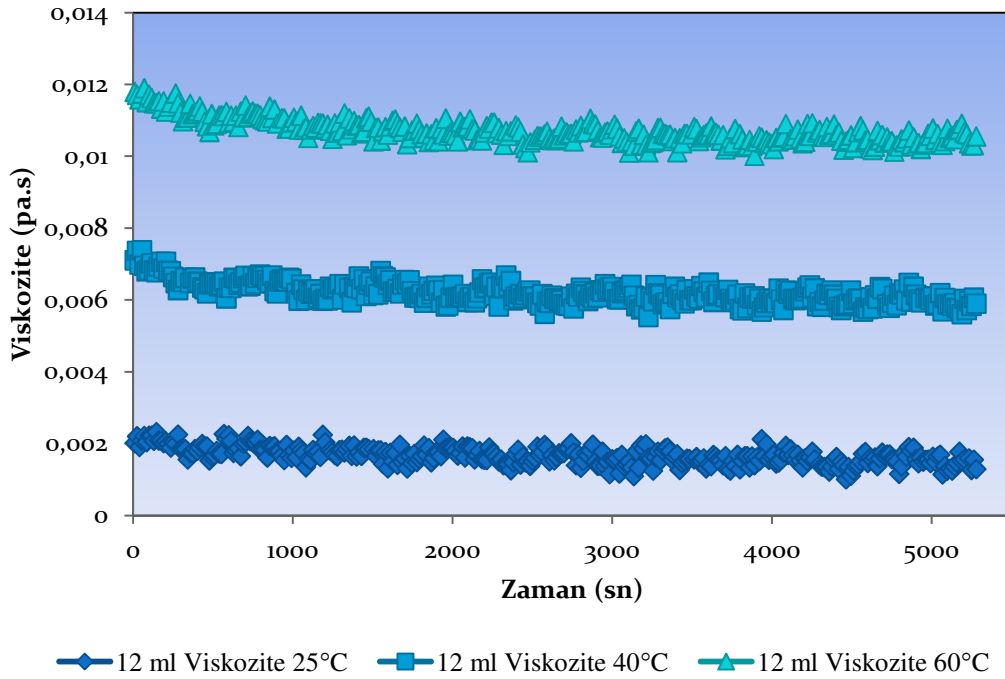
Şekil 5.6 10 ml çözücüdeki $MgCr_2O_4-TiO_2$ çözeltisinin zamana bağlı olarak $25^\circ C$, $40^\circ C$ ve $60^\circ C$ 'deki kayma gerilmesi değişimleri



Şekil 5.7 10 ml çözücüdeki $MgCr_2O_4-TiO_2$ çözeltisinin zamana bağlı olarak 25°C, 40°C ve 60°C'deki viskozite değişimleri



Şekil 5.8 12 ml çözücüdeki $MgCr_2O_4-TiO_2$ çözeltisinin zamana bağlı olarak 25°C, 40°C ve 60°C'deki kayma gerilmesi değişimleri

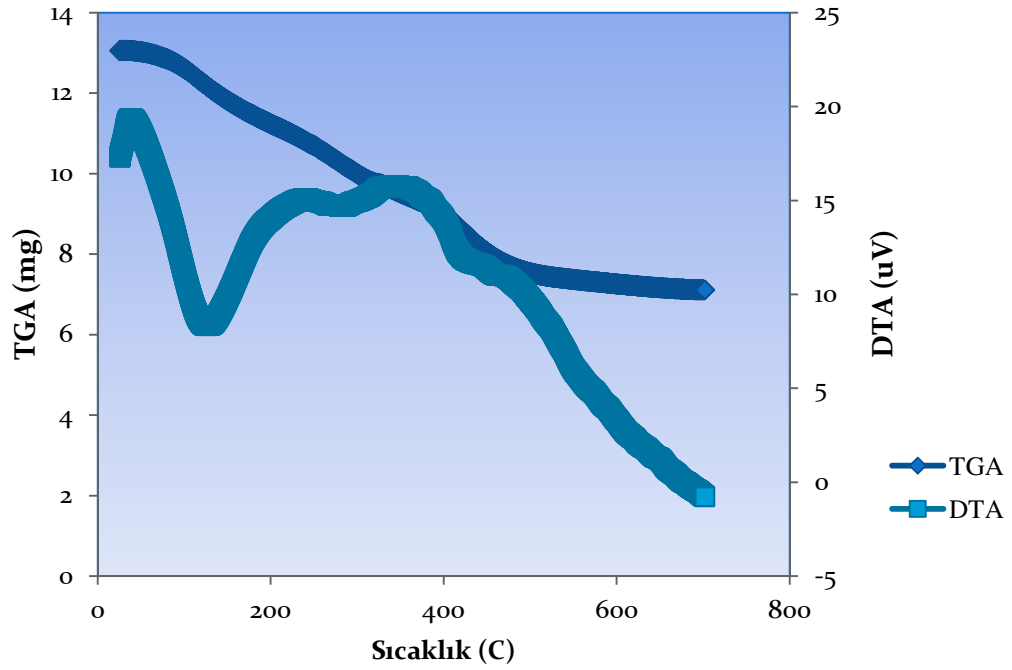


Şekil 5.9 12 ml çözücüdeki MgCr₂O₄-TiO₂ çözeltisinin zamana bağlı olarak 25°C, 40°C ve 60°C'deki viskozite değişimleri

5.4 DTA/TG Analizleri

Üretilen ince filmlerde reaksiyon tiplerini belirlemek ve uygun proses rejimini sağlamak amacıyla DTA/TG analiz çalışmaları yapılmıştır. Bu nedenle üretilen MgCr₂O₄-TiO₂ esaslı ince filmin termal özelliği Şekil 5.10'da verilmektedir. Numunede dört adet termal olay tespit edilmiştir. Bunlar solventin buharlaşması, karbon esaslı maddelerin yanması, oksidasyon ve Mg-Cr etkileşimidir.

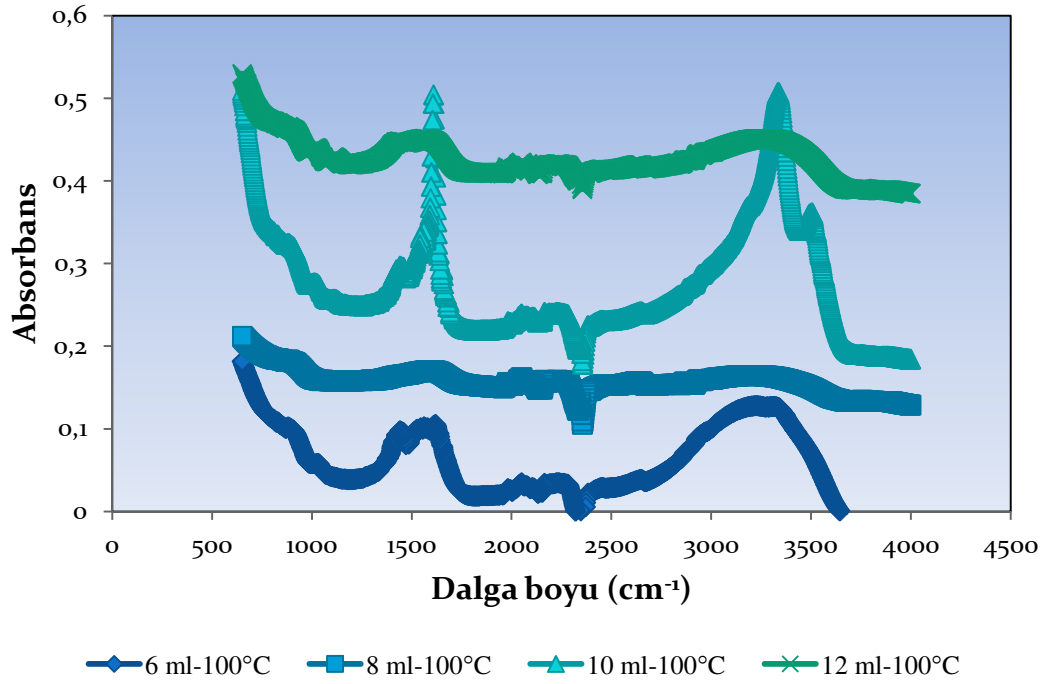
DTA/TG sonuçları üretilen ince filmlerde uygun proses rejimini sağlamada kullanılmıştır. Bunlar solventin uçması, karbon esaslı maddelerin yanması ve oksidasyon şeklinde olduğu için hazırlanan kserojeller 25°C ile 700°C arasındaki sıcaklıklar tetkik edilmiş ve uygun proses tayin edilmiştir. Bu nedenle MgCr₂O₄-TiO₂ esaslı jel filmler 300°C'de 10 dakika ve hava atmosferinde kurutma işlemi yapılmıştır. Yaklaşık 500°C'de oksidasyon olayı gerçekleştiği için bu sıcaklıkta hava atmosferinde ısı işlem gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 700°C'de ve 2 saatte tavlama işlemi yapılarak kuvvetli bağlara sahip yoğun kaplamalar oluşturulmuştur.



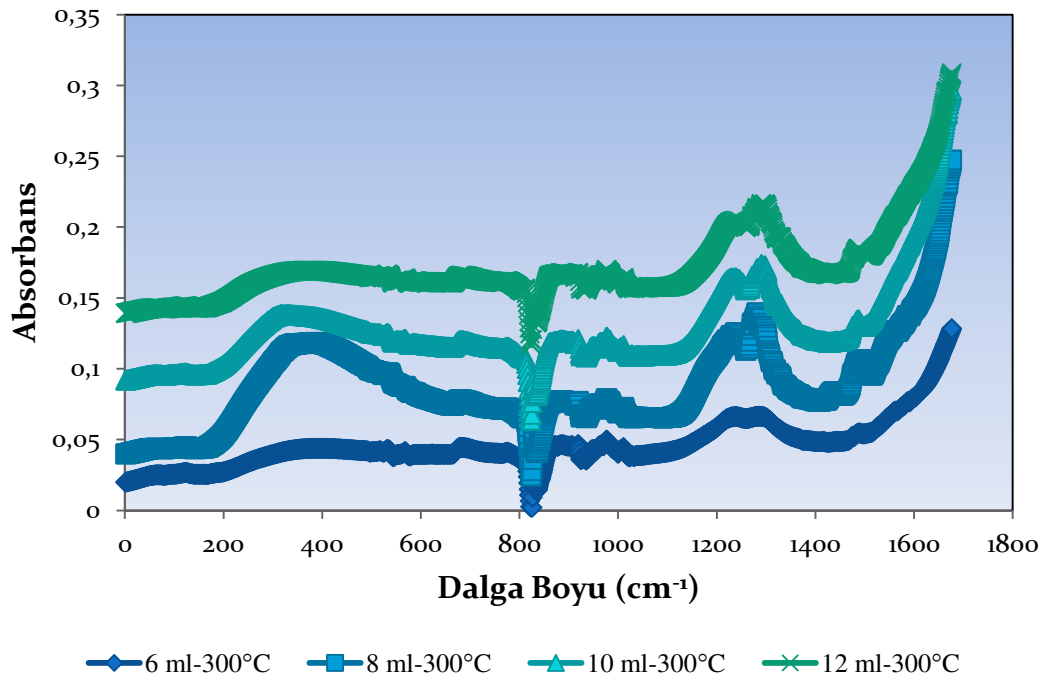
Şekil 5.10 MgCr₂O₄-TiO₂ tozunun DTA/TG eğrisi

5.5 FTIR Analizi

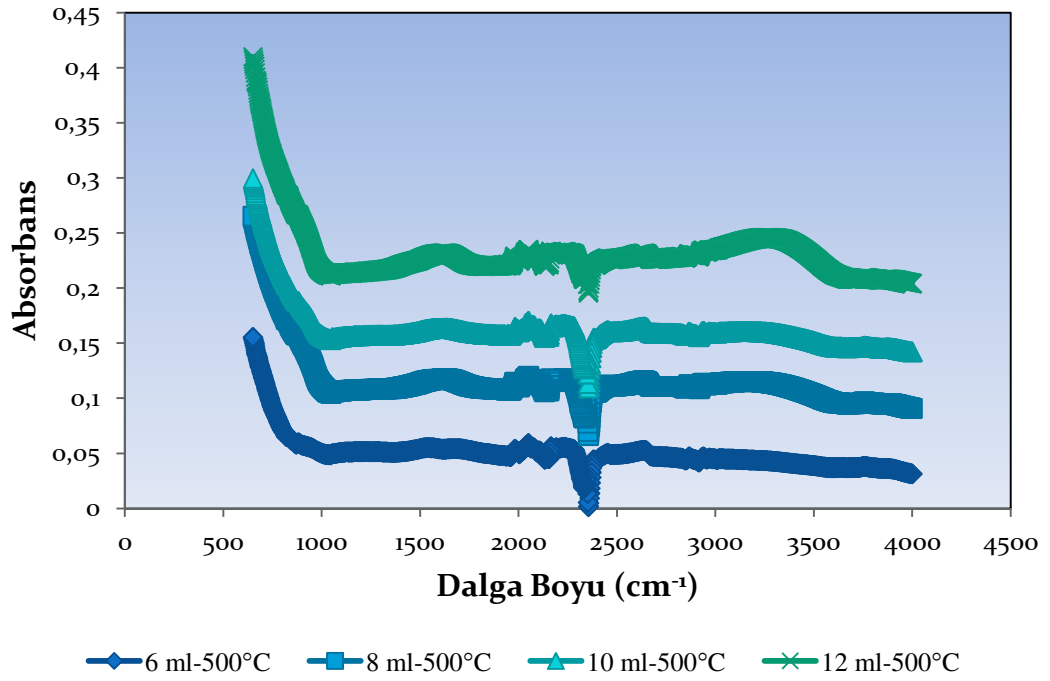
Şekil 5.11, Şekil 5.12, Şekil 5.13 ve Şekil 5.14'de MgCr₂O₄-TiO₂ fimler 100°C, 300°C, 500°C ve 700°C sıcaklıklarda 60 dakika boyunca hava ortamında kurutularak üretilmiştir. O-H bağı düşük frekanslara doğru değişmektedir. 200°C ile 500°C arasında O-H, C=O ve M-OCOO-M bağları frekansları azalmış ve yaklaşık 500°C değerlerinde kaybolmuştur. Geçiş sıcaklığı ise yaklaşık olarak 500°C'dir. 450°C üzerinde O-H, C=O ve M-OCOO-M bağlarına dair sinyal bulunamamıştır. Organik yapıların ve hidroksillerin tamamen yok olduğu görülmüştür. Band yoğunluğu artan sıcaklık ile beraber artmaktadır. Bunun nedeni oksit formda olmasından kaynaklanır. Bununla beraber oksit içeriği 25°C ile 500°C'de görülebilmektedir. FTIR sonuçlarından da görüldüğü gibi, faz yapısı, mikro yapı, elektriksel ve gaz duyarlılık özelliklerini etkileyen su ve karbonun yapıdan uzaklaştığı tespit edilmiştir.



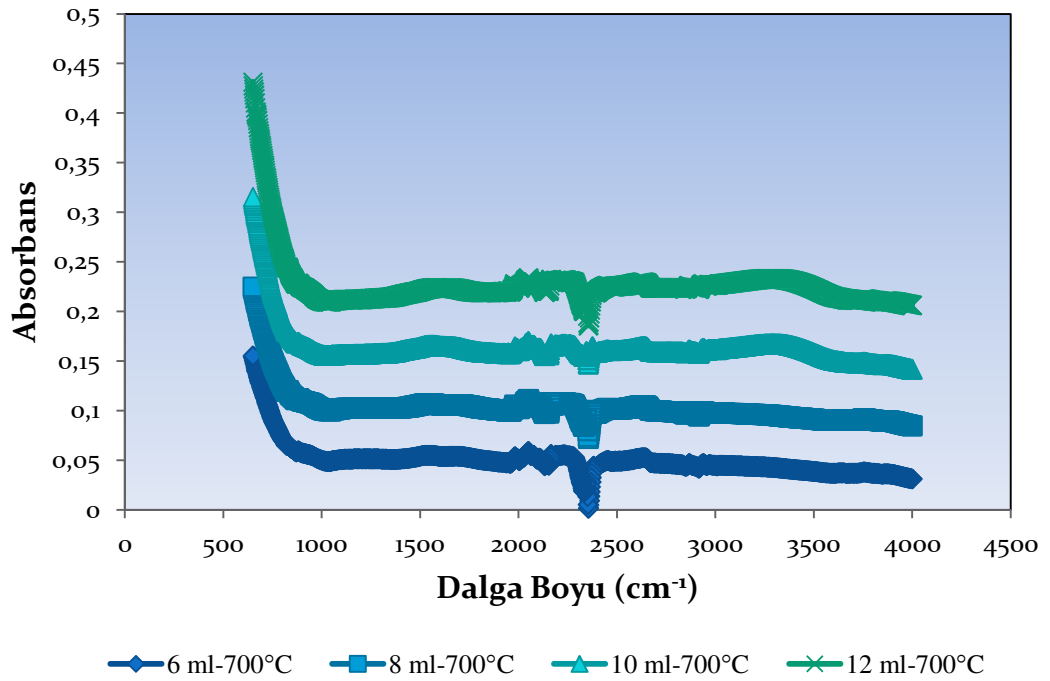
Şekil 5.11 100°C'de, 60 dakikada ve hava atmosferinde kurutulmuş MgCr_2O_4 - TiO_2 tozunun FTIR analizi



Şekil 5.12 300°C'de, 60 dakikada ve hava atmosferinde kurutulmuş MgCr_2O_4 - TiO_2 tozunun FTIR analizi



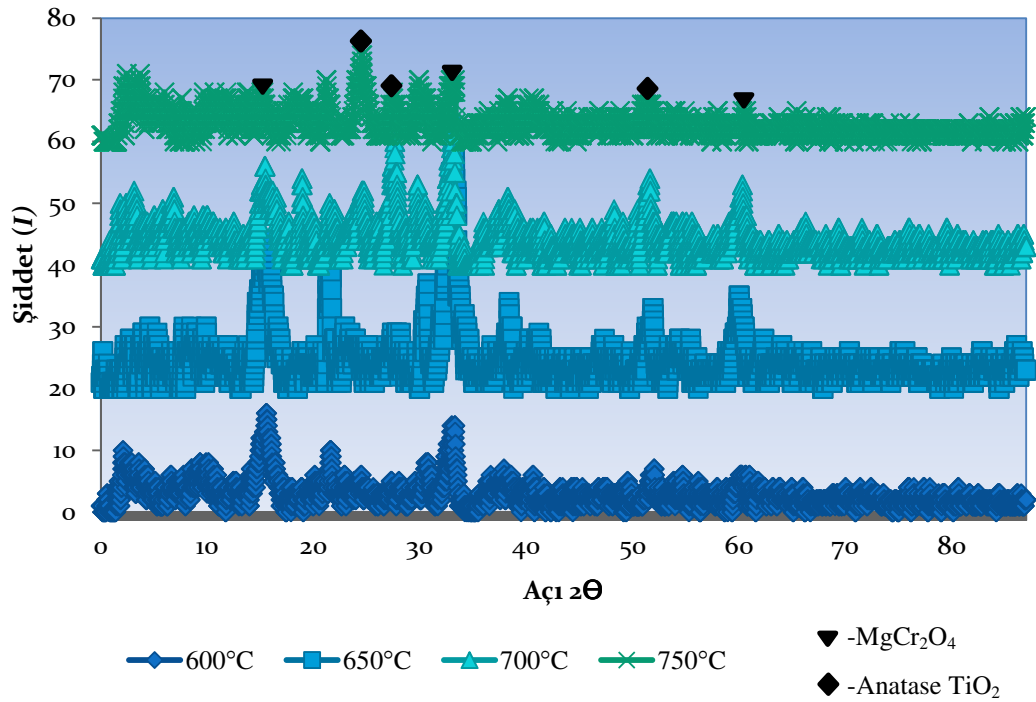
Şekil 5.13 500°C'de, 60 dakikada ve hava atmosferinde kurutulmuş MgCr_2O_4 - TiO_2 tozunun FTIR analizi



Şekil 5.14 700°C'de, 60 dakikada ve hava atmosferinde kurutulmuş MgCr_2O_4 - TiO_2 tozunun FTIR analizi

5.6 XRD Analizi

Farklı miktardaki çözücülerle (6 ml, 8 ml, 10 ml ve 12 ml) elde edilen kaplamaların faz yapıları benzer özellikler göstermiştir. 600°C, 650°C, 700°C ve 750°C sıcaklıklarda ısıl işlemi yapılan 8 ml çözücülü jel kaplamaların XRD ile yapılan faz analizi sonuçları Şekil 5.15'te görülmektedir. XRD analizleri sonucunda kristalleşme davranışları hakkında bilgiler edinilmiştir. Kaplamalardan MgCr₂O₄ ve anatase TiO₂ fazları elde edilmiştir.



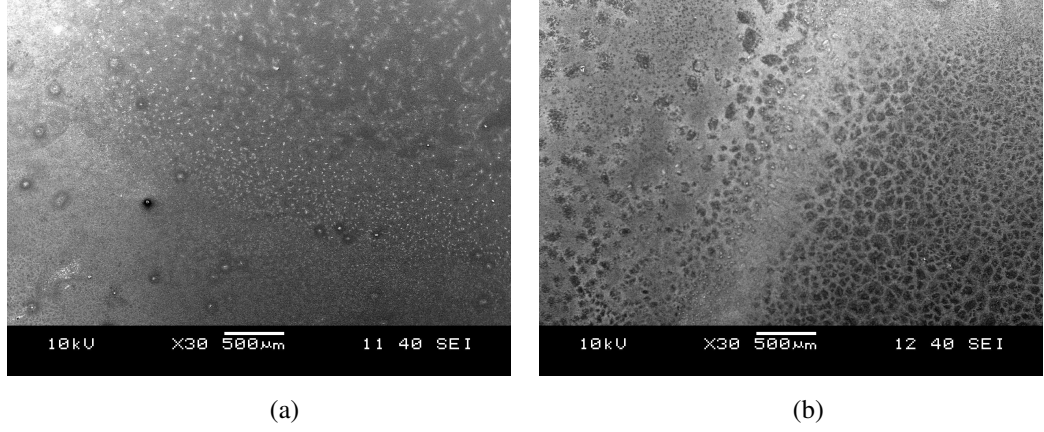
Şekil 5.15 MgCr₂O₄-TiO₂ kaplamalarının XRD analizleri

5.7 SEM Analizi

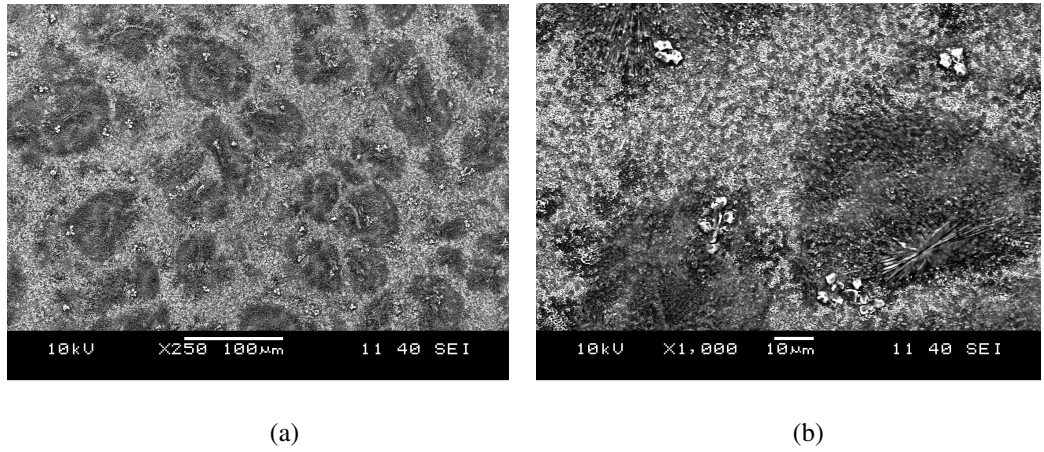
Isıl işlem görmüş numunelerin görüntüleri SEM cihazında incelenmiştir. Şekil 5.16, Şekil 5.17 ve Şekil 5.18'de 8 ml çözücüde hazırlanan TiO₂ katkılı MgCr₂O₄ kaplamasına ait mikroyapı fotoğrafları görülmektedir.

SEM görüntüleri sonucunda TiO₂ katkılı MgCr₂O₄ kaplamaların homojen bir yapıda olduğu tespit edilmiş; ısıl işlem sonrasında da yapıdan fazla suyun tamamen

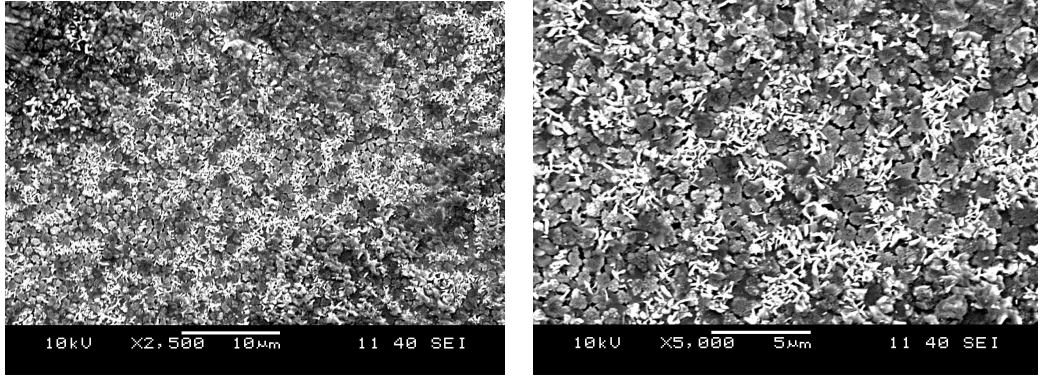
uzaklaştığı gözlemlenmiştir. SEM mikroyapı fotoğrafları numunelerimizin karakteristik özelliklerini belirlemede oldukça faydalıdır. Malzemenin mikroyapı özelliklerinin belirlenmesi ile numunenin makro boyutta üretimi gerçekleştirildiği takdirde ne gibi özelliklerin malzeme bütününe hâkim olacağı belirlenebilmektedir.



Şekil 5.16 (a), (b) $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 30x büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 5.17 a) $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 250x büyütmedeki SEM görüntüsü (b) $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 1000x büyütmedeki SEM görüntüsü



(a)

(b)

Şekil 5.18 a) MgCr₂O₄-TiO₂ 2500x büyütmedeki SEM görüntüsü (b) MgCr₂O₄-TiO₂ 5000x büyütmedeki SEM görüntüsü

BÖLÜM ALTI

SONUÇLAR

6.1 Genel Sonuçlar

Bu deneysel çalışmada $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mg}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O})$, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{H}_3)_2]_4$ başlangıç kimyasalları ile metanol ve isoproponol başlangıç malzemeleri kullanılarak TiO_2 katkılı MgCr_2O_4 ince filmleri hazırlanmıştır. Film hazırlamada sol-jel yöntemi kullanılmış, filmler damlatma ve spin yöntemleri kullanılarak cam taşıyıcı üzerine kaplanmıştır. Çalışmalar sırasındaki gözlemler ve çalışmalar sonrasında elde edilen veriler yorumlanarak çıkarılan sonuçlar;

Üretilen çözeltilerin turbidite değerleri 1 ntu ile 5 ntu arasında bulunmuştur. Bu değerlerin 0 ntu'ya yaklaşması çözeltilere giren toz esaslı kimyasal maddelerin tam olarak çözüldüğünü göstermektedir. Elde edilen çözeltiler asidik karakterdedir. Çözücü miktarına bağlı olarak elde edilen çözeltilerin viskozite ve kayma değerleri reometre sonuçlarından tespit edilebilir.

Üretilen ince filmlerde reaksiyon tiplerini belirlemek ve uygun proses rejimini sağlamak amacıyla DTA/TG analiz çalışmaları yapılmıştır. Numunede 4 termal olay tespit edilmiştir. Bunlar solventin buharlaşması, karbon esaslı maddelerin yanması, oksidasyon ve Mg-Cr etkileşimidir. FTIR sonuçlarında faz yapısı, mikro yapı ve gaz duyarlılık özelliklerini etkileyen su ve karbonun yapıdan uzaklaştığı görülmüştür.

XRD sonuçlarından kaplamada MgCr_2O_4 ve anatase yapıdaki TiO_2 fazları tespit edilmiştir. Uygun ısıl işlem prosesine bağlı olarak bu fazların pik şiddeti artmaktadır. Elde edilen sonuçlar DTA-TG ve FTIR sonuçları ile uyumluluk göstermektedir.

6.2 Öneriler

Çalışmaların hava atmosferinde yapılması kaplamaların yüzey morfolojisini etkilediğinden dolayı vakum altında yapılması daha homojen sonuçlar sağlayabilir.

Tam bir gaz sensörü dizaynı ve endüstriyel üretimi için cam altlıklar yerine silisyum veya alümina altlıklar kullanılabilir.

Daha homojen bir kaplama eldesi için spin kaplama yöntemi kullanılabilir.

Üretilen kaplamaların hangi gazlara ne kadar duyarlı oldukları bulunup katkı malzemeleri etkilenecek gaz duyarlılık özellikleri artırılabilir. Ayrıca hangi katkı malzemesinin hangi gaza karşı daha duyarlı olduğu tespit edilebilir.

Üretilen filmler gaz sensörü devresinde kullanılarak hayata geçirilebilirliği sağlanabilir.

KAYNAKLAR

- Ansari, Z.A., Ansari, S.G., Ko, T. and Oh, J. H. (2002). Effect of MoO₃ doping and grain size on SnO₂-enhancement of sensitivity and selectivity for CO and H₂ gas sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical* 87, 105-114.
- Antunes, A.C., Dal Santos, M.A., Ribeiro, C., Borges, C.P.F., Antunes, S.R.M., Zara A.J. and Pianoro, S.A. (2003). Electric and morphologic properties of SnO₂ films prepared by modified sol-gel process. *Materials Letters* 57, 4378-4381.
- Atashbar, M. Z., Sun, H. T., Gong, B., Wlodarski, W. and Lamb, R. (1998). XPS study of Nb-doped oxygen sensing TiO₂ thin films prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films* 326, 238–244.
- Chou, L., Cai, Y., Zhang, B., Niu, J., Ji S. and Li, S. (2003). Influence of SnO₂-doped W-Mn/SiO₂ for oxidative conversion of methane to high hydrocarbons at elevated pressure. *Applied Catalysis A: General* 238, 185-191.
- Debdulal, S., Runa, G., Kalyan, K. M. and Kamalendu, S. (2005). Magnesium chromate–TiO₂ spinel tape cast thick film as humidity sensor. *Sensors and Actuators B* 107, 323–331.
- Dieguez, A., Romano-Rodriguez, A., Morante, J. R., Kappler, J., Bârsan, N. and Göpel, W. (1999). Nanoparticle engineering for gas sensor optimisation: improved sol–gel fabricated nanocrystalline SnO₂ thick film gas sensor for NO₂ detection by calcination, catalytic metal introduction and grinding treatments. *Sensors and Actuators B: Chemical* 60, 125-137.
- Dima, A., Dima, O., Moldovan, C., Cobianu, C., Savaniu, C. and Zaharescu, M. (2003). Substrate influence on the response of sol–gel derived SnO₂ gas-sensors. *Thin Solid Films* 427, 427-431.

- Fu, G., Chen, H., Hu, S. and Liu, Z. (2009). Humidity-sensitive properties and conductance mechanisms of $\text{SnO}_2\text{-K}_2\text{O-LiZnVO}_4$. *Sensors and Actuators B* 137, 17–20.
- Golego, N., Studenikin, S. A. and Cocivera, M. (2000). Sensor photoresponse of thin-film oxides of zinc and titanium to oxygen gas. *J. Electrochem. Soc.* 147 (4), 1592–1594.
- Huang, X., Meng, F., Pi, Z., Xu, W. and Liu, J. (2004). Gas sensing behavior of a single tin dioxide sensor under dynamic temperature modulation. *Sensors and Actuators B: Chemical* 99, 444-450.
- Ivanov, P., Llobet, E., Vilanova, X., Brezmes, J., Hubalek, J. and Correig, X. (2004). Development of high sensitivity ethanol gas sensors based on Pt-doped SnO_2 surfaces. *Sensors and Actuators B: Chemical* 99, 201-206.
- Ji, Z., He, Z., Song, Y., Liu, K. and Ye, Z. Z. (2003). Fabrication and characterization of indium-doped p-type SnO_2 thin films. *Journal of Crystal Growth* 259, 282-285.
- Jiao, Z., Wu, M., Gu, J. and Sun, X. (2003). The gas sensing characteristics of ITO thin film prepared by sol–gel method. *Sensors and Actuators B* 94, 216–22.
- Ling, Z. and Leach, C. (2004). The effect of relative humidity on the NO_2 sensitivity of a SnO_2/WO_3 heterojunction gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* 102, 102-106.
- Moulson, A.J. and Herbert, J.M. (1990). *Electroceramics. Capman&Hall, ISBN 0-412-29490-7*, 163-170.
- Osterwald, C. R., McMahon T. J. and del Cueto, J. A. (2003). Electrochemical corrosion of $\text{SnO}_2\text{:F}$ transparent conducting layers in thin-film photovoltaic

modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 79, 21-33.

Özmen, M. (2006). *TiO₂ İnce Filmi Üzerine Çeşitli Organik Bileşiklerin İmmobilizasyonu ve Uygulamaları*. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.

Rella, R., Serra, A., Siciliano, P., Vasanelli, L., De, G., Licciulli, A. and Quirini, A. (1997). Tin oxide-based gas sensors prepared by the sol-gel process. *Sensors and Actuators B: Chemical* 44, 462-467.

Setkus, A., Baratto, C., Comini, E., Faglia, G., Galdikas, A., Kancleris, Z., Sberveglieri, G. and Senuliene, D. (2004). Influence of metallic impurities on response kinetics in metal oxide thin film gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* 103, 448-456.

Skubal, L.R., Meshkov, N. K. and Vogt, M. C. (2002). Detection and identification of gaseous organics using a TiO₂ sensor. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 148 (1-3), 103-108.

Supothina, S. (2003). Gas sensing properties of nanocrystalline SnO₂ thin films prepared by liquid flow deposition. *Sensors and Actuators B* 93, 526-530.

Suri, K., Annapoorni, S., Sarkar, A. K. and Tandon, R. P. (2002). Gas and humidity sensors based on iron oxide-polypyrrole nanocomposites. *Sensors and Actuators B: Chemical* 81, 277-282.

Tucic, A., Marinkovic, Z. V., Mancic, L., Cilense, M. and Milosevic, O. (2003). Pyrosol preparation and structural characterization of SnO₂ thin films. *Journal of Materials Processing Technology* 143-144, 41-45.

Türhan, İ. (2000). *TiO₂ ve Katkılı TiO₂ İnce Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu*. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek

Lisans Tezi.

Walton, D. J., Miller, L. S., Peterson, I. R., Bradford, A., Worsfold, O., Scheerder, J., Parry, D. A., Forkan, M. G., Malins, C. and MacCraith, B. D. (2000). Organic thin films for optical gas sensing of nitrogen dioxide: comparison of sol-gel and LB layers. *Synthetic Metals* 109, 91-96.

Vuong, D. D., Sakai, G., Shimanoe, K. and Yamazoe, N. (2004). Preparation of grain size-controlled tin oxide sols by hydrothermal treatment for thin film sensor application. *Sensors And Actuators B: Chemical* 103, 386-391.

Yi, H. and Hou, S. H. (2004). Preparation and characterization of Sb-Doped SnO₂ thin films from colloidal precursors. *Materials Chemistry and Physics* 86, 21-25.