



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN
ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



REAKTİF MANYETİK ALAN SIÇRATMA
SİSTEMİ İLE ÜRETİLEN $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ İNCE
FİLMLEİN KARAKTERİZASYONU VE GAZ
SENSÖRÜ ÖZELLİKLERİ

Sezin ERTUĞRUL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nanobilim Nanomühendislik Anabilim Dalı

Ekim-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Sezin ERTUĞRUL tarafından hazırlanan “Reaktif Manyetik Alan Sıçratma Sistemi ile Üretilen $Mo_{(1-x)}W_xO_3$ İnce Filmlerin Mikroyapısı, Elektriksel, Optik ve Kromik Özellikleri” adlı tez çalışması .../.../... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanobilim Nanomühendislik Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Unvanı Adı SOYADI

.....

Danışman

Unvanı Adı SOYADI

.....

Üye

Unvanı Adı SOYADI

.....

Üye

Unvanı Adı SOYADI

.....

Üye

Unvanı Adı SOYADI

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. S. Savaş DURDURAN
FBE Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Sezin ERTUĞRUL

Tarih: 02.10.2019

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

REAKTİF MANYETİK ALAN SIÇRATMA SİSTEMİ İLE ÜRETİLEN $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ İNCE FİMLERİN KARAKTERİZASYONU VE GAZ SENSÖRÜ ÖZELLİKLERİ

Sezin ERTUĞRUL

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim Nanomühendislik Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Mücahit YILMAZ

2019, 83 Sayfa

Jüri

Dr. Öğr. Üyesi Mücahit YILMAZ

Prof. Dr. Oğuz DOĞAN

Prof. Dr. Berna GÜLVEREN

Bu tez çalışmasında gaz sensörü olarak sıklıkla kullanılan malzemelerden ikisi olan MoO_3 (Molybdenum trioxide) ve WO_3 (Tungsten trioxide) yapıları, $400^\circ C$ 'de reaktif manyetik alan sıçratma sistemi kullanılarak bir araya getirilmiş ve $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve 1.0) ince filmleri oluşturulmuştur. Oluşturulan ince filmlerin yapısal özellikleri XRD, Raman spektroskopisi, SEM ve AFM ile araştırılmıştır. Yapı artımı ile filmlerin kristal örgü parametreleri ve oksijen konsantrasyonları hesaplanmıştır. Filmlerin optik özellikleri UV-Vis spektroskopisi ile incelenmiştir. Oluşturulan yapıların gaz sensörü özellikleri ise ev yapımı gaz sensörü ölçüm sisteminde analiz edilmiş ve CO_2 gazını algıladığı tespit edilmiştir. Gaz sensörü analizleri oda sıcaklığında yapılmış ve üretilen ince filmlerden $W_{0.6}Mo_{0.4}O_3$ kompozisyonunda, ince film CO_2 ile temas ettiğinde film direncinde büyük bir artış gözlemlenmiştir. Diğer kompozisyonlarda CO_2 varlığı ile birlikte dirençte azalma meydana gelmiştir. Oksijen eksikliğinin en fazla olduğu $W_{0.6}Mo_{0.4}O_3$ ince filmi CO_2 gaz algılama özelliği en yüksek, tepki süresi hızlı olan malzeme olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Gaz sensörü, ince film, MoO_3 , WO_3 , reaktif manyetik alan sıçratma.

ABSTRACT

MS THESIS
CHARACTERIZATION AND GAS SENSOR
PROPERTIES OF $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ THIN FILMS GROWTH BY REACTIVE
MAGNETRON SPUTTERING SYSTEM

Sezin ERTUĞRUL

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN NANOSCIENCE NANOENGINEERING

Advisor: Asst. Prof. Dr. Mücahit YILMAZ

2019,83 Pages

Jury

Asst. Prof. Dr. Mücahit YILMAZ

Prof. Dr. Oğuz DOĞAN

Prof. Dr. Berna GÜLVEREN

In this thesis, MoO_3 (Molybdenum trioxide) and WO_3 (Tungsten trioxide) structures, which are frequently used as gas sensors were combined at 400 °C using reactive magnetron sputtering system and $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ and 1.0) thin films were formed. Structural properties of thin films were investigated by XRD, Raman spectroscopy, SEM and AFM. Crystal lattice parameters and oxygen concentrations of the films were calculated by structure refinement. The optical properties of the films were examined by UV-Vis spectroscopy. Gas sensor properties of the structures were analyzed in the homemade gas sensor measurement system and it was determined that it detects CO_2 gas. Gas sensor analyzes were made at room temperature and a significant increase in film resistance was observed in the composition $W_{0.6}Mo_{0.4}O_3$ from the thin films growth when the structure was in contact with CO_2 . In other compositions there was a decrease in resistance with the presence of CO_2 . $W_{0.6}Mo_{0.4}O_3$ thin film, which has the highest oxygen deficiency, has been identified as the material with the highest CO_2 gas detection and fast response time.

Keywords: Gas sensors, MoO_3 , WO_3 , reactive magnetron sputtering, thin film.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin hazırlanmasında benden maddi ve manevi yardımlarını asla esirgemeyen, desteğinden hep onur duyduğum, bilgi ve tecrübesi ile çalışmalarına yol gösteren, karşılaştığım tüm zorlukların çözümlenmesinde her zaman yanımda olan ve elinden gelen her türlü yardımı yapan çok değerli hocam, Dr. Öğr. Üyesi Mücahit YILMAZ'a,

Deneysel çalışmalarım sürece yardımlarını esirgemeyen Necmettin Erbakan Üniversitesi Nanobilim ve Nanomühendislik yüksek lisans öğrencisi Mohamed Ali Basyooni'ye ve Fizik Araştırma Laboratuvarı çalışanlarına,

Eğitim hayatım boyunca hep yanımda olan, dualarını ve desteklerini benden hiç esirgemeyen sevgili aileme,

Tez çalışmam sırasında her konuda bana gönülden yardım eden, destek veren, hoşgörüsü, sevgisi ve desteğiyle hep yanımda olan sevgili eşim, hayat arkadaşım Ender Çağrıl ERTUĞRUL'a,

Varlığıyla bana güç veren Oğlum, Ahmet Eren ERTUĞRUL'a,

Eğer yeterse, gönülden teşekkür eder, şükranlarımı sunarım...

Sezin ERTUĞRUL
KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
1.GİRİŞ	1
1.1. Sensörler ve Sensörlerin Sınıflandırılması.....	2
1.2. Kimyasal Sensörler	3
1.3. Gaz Sensörleri	4
1.4. Katıhal Gaz Sensörleri	5
1.5. Metal Oksit Nanoyapılı Sensörler (MO _x).....	7
1.6. Gaz Sensörlerinde Bulunması Gereken Özellikler	10
1.7. WO ₃ ve MoO ₃ Metal Oksit Yarıiletkenlerinin Özellikleri.....	11
1.8. WO ₃ ve MoO ₃ Metal Oksit Yarıiletken Gaz Sensörleri.....	14
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	16
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	22
3.1. İnce Film Üretim Yöntemleri	22
3.2 Manyetik Alan Sıçratma Sistemi	23
3.3. W _(1-x) Mo _x O ₃ İnce Filmlerinin Üretimi.....	25
3.3. W _(1-x) Mo _x O ₃ İnce Filmlerinin Karakterizasyonları.....	26
3.3.1 Yapısal Karakterizasyonlar.....	26
3.3.2 Optik Karakterizasyon	28
3.3.3 Elektrokimyasal Karakterizasyonu	29
3.3.4 Gaz Sensörü Karakterizasyonu	30
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	31
4.1. W _(1-x) Mo _x O ₃ İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri	31
4.2. W _(1-x) Mo _x O ₃ İnce Filmlerin Optik Özellikleri	52
4.3. W _(1-x) Mo _x O ₃ İnce Filmlerin Elektrokimyasal Özellikleri	54
4.4. W _(1-x) Mo _x O ₃ İnce Filmlerin Elektriksel ve Dinamik Karakterizasyonları.....	55
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	62
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	70

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

%:	Yüzde
α	Soğurma Katsayısı
λ	Dalga boyu
$h\nu$	Foton enerjisi
γ	Sabit
$\mu\text{m}:$	Mikrometre
A	Absorption (soğurma)
Ar:	Argon
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece
CdO:	Kadmiyum oksit
CeO₂:	Seryum Oksit
cm:	Santimetre
CO:	Karbon monoksit
CO₂ :	Karbondioksit
Cu:	Bakır
Cu₂O	Bakır-1 Oksit
C_xH_y :	Hidrokarbonlar
e-	Elektron
E_g	Yasak bant aralığı
Fe:	Demir
g /m³	Yoğunluk
H₂ :	Hidrojen gazı
I₀	Gelen Işığın Şiddeti
K	Değeri 0,89 ile 0,94 arasında olan sabit
kJ	Kilojoule
kJ/mol	Kilojoule/ Mol
Kr:	Kripton
L	Kristalite boyutu
MHz	Megahertz
Mo	Molibden
MoO₃:	Molibden Oksit
NaCl:	Sodyum klorür

Ni:	Nikel
nm:	Nanometre
NO_x:	Azot Oksitler
O₂ :	Oksijen
Pa:	Paskal
Pd:	Paladyum
ppm:	1 milyondaki parçacık sayısı
ppb:	1 miyardaki parçacık sayısı
Pt:	Platin
R:	Görelî Direnç Değişimi
Ru:	Rutenyum
R_L	Yük direnci
R_n:	Tabaka Direnci
R_s	Seri direnç
S:	Gaz duyarlılık
s	Saniye
SiC:	Silisyum Karbür
SnO₂:	Kalayoksit
t	İnce film kalınlığı
T	Geçen ışığın geçirgenlik yüzdesi
Ti:	Titanyum
V	Volt
V_c	Giriş gerilimi
V_{out}	Çıkış gerilimi
W	Watt
W	Tungsten
WO₃:	Tungsten Trioksit
WO₄	Tungstant
χ²	Uyum derecesi
β	Yarı maksimumda tam genişlik
θ	Kırınım açısı

Kısaltmalar

AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
CV	Döngüsel voltametri
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
DC	Doğru akım
DI	Deiyonize
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
FE-SEM	Alan etkili- Taramalı elektron mikroskobu
FET:	Alan etkili transistör
FTO:	Flor katkı kalay oksit
GIXRD	Grazing Incidence X-Ray diffraction
GMO:	Geçiş Metali Oksitleri
IPA	Iso-Propil Alkol
qVs:	Yüzey bant bükülmesi
OLED:	Işık yayan diyotlar
OPV	Organik fotovoltaiik
PAni-:	Polianilin
PET:	Polietilen tereftalat
PVD	Fiziksel Buhar biriktirme
RF	Radyo frekansı
Rwp	Ağırlıklı profil R faktörü
Rexp	Beklenen R faktörü
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SLG	Cam
sscm	dakika başına akan standart santimetreküp
TMO:	Geçiş metali oksitleri
UV	Ultra Violet

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Canlı duyu organlarının ve bir sensörün sinyal işleme sürecinin şematik karşılaştırılması.....	1
Şekil 1.2. Kimyasal sensörlerin tipik sınıflandırması.....	2
Şekil 1.3. Bir kimyasal sensör sistemi.....	4
Şekil 1.4. Gaz sensörlerinde algılama sürecindeki işlem basamaklarının şematik gösterimi.....	6
Şekil 1.5. Metal oksit tabanlı yarıiletken gaz sensörünün temel bileşenleri.....	8
Şekil 1.6. Tungsten oksit bileşiğinin kristal yapısı.....	12
Şekil 1.7. Molibden oksit bileşiğinin kristal yapısı.....	14
Şekil 3.1. İnce film üretim teknikleri (Sönmezoğlu ve ark. 2012).	22
Şekil 3.2. Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri (Sönmezoğlu ve ark. 2012).	23
Şekil 3.3. Manyetik alan sıçratma sistemi ve magnetron üzerinde oluşan plazmaya ilişkin şematik gösterim.	24
Şekil 3.4. VAKSİS MİDAS 3MİT manyetik alan sıçratma sistemi.	25
Şekil 3.5. Gaz sensörü analiz düzeneği.....	30
Şekil 4.1. WO ₃ bileşiğinin X-ışınları kırınımı deseni ve yapı arıtımı.	32
Şekil 4.2. WO ₃ yapısına ilişkin birim hücre ve birim hücre içindeki atomların dağılımı.	33
Şekil 4.3. W _{0.8} Mo _{0.2} O ₃ bileşiğinin X-ışınları kırınımı deseni ve yapı arıtımı.	34
Şekil 4.4. W _{0.8} Mo _{0.2} O ₃ malzemesindeki WO ₃ , MoO ₃ ve MoO ₂ yapılarına ilişkin birim hücreler ve birim hücrelerin içindeki atomların dağılımı.	34
Şekil 4.5. W _{0.6} Mo _{0.4} O ₃ bileşiğinin X-ışınları kırınımı deseni ve yapı arıtımı.	35
Şekil 4.6. W _{0.6} Mo _{0.4} O ₃ malzemesindeki WO ₃ , MoO ₃ ve MoO ₂ yapılarına ilişkin birim hücreler ve birim hücrelerin içindeki atomların dağılımı.	36
Şekil 4.7. W _{0.4} Mo _{0.6} O ₃ bileşiğinin X-ışınları kırınım deseni ve yapı arıtımı.	37
Şekil 4.8. W _{0.4} Mo _{0.6} O ₃ malzemesindeki WO ₃ , MoO ₃ ve MoO ₂ yapılarına ilişkin birim hücreler ve birim hücrelerin içindeki atomların dağılımı.	37
Şekil 4.9. W _{0.2} Mo _{0.8} O ₃ bileşiğinin X-ışınları kırınım deseni ve yapı arıtımı.	38
Şekil 4.10. W _{0.2} Mo _{0.8} O ₃ malzemesindeki WO ₃ , MoO ₃ ve MoO ₂ yapılarına ilişkin birim hücreler ve birim hücrelerin içindeki atomların dağılımı.	39
Şekil 4.11. MoO ₃ bileşiğinin X-ışınları kırınım deseni ve yapı arıtımı.....	40
Şekil 4.12. MoO ₃ malzemesindeki MoO ₃ ve MoO ₂ yapılarına ilişkin birim hücreler ve birim hücrelerin içindeki atomların dağılımı.	40
Şekil 4.13. WO ₃ bileşiğinin 50K ve 150K büyütme altındaki taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri.....	43
Şekil 4.14. W _{0.8} Mo _{0.2} O ₃ bileşiğinin 50K ve 150K büyütme altındaki taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri.....	43
Şekil 4.15. W _{0.6} Mo _{0.4} O ₃ bileşiğinin 50K ve 150K büyütme altındaki taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri.....	44
Şekil 4.16. W _{0.4} Mo _{0.6} O ₃ bileşiğinin 50K ve 150K büyütme altındaki taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri.....	44
Şekil 4.17. W _{0.2} Mo _{0.8} O ₃ bileşiğinin 50K ve 150K büyütme altındaki taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri.....	44
Şekil 4.18. MoO ₃ bileşiğinin 50K ve 150K büyütme altındaki taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri.....	45
Şekil 4.19. WO ₃ bileşiğinin EDX spektrumu.	45
Şekil 4.20. W _{0.8} Mo _{0.2} O ₃ bileşiğinin EDX spektrumu.	45

Şekil 4.22. $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ bileşiğinin EDX spektrumu.....	46
Şekil 4.23. $W_{0.8}Mo_{0.2}O_3$ bileşiğinin EDX spektrumu.	46
Şekil 4.24. MoO_3 bileşiğinin EDX spektrumu.....	46
Şekil 4.25. WO_3 bileşiğine ait 2-boyutlu ve 3-boyutlu atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüleri.	48
Şekil 4.26. $W_{0.8}Mo_{0.2}O_3$ bileşiğine ait 2-boyutlu ve 3-boyutlu atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüleri.	48
Şekil 4.27. $W_{0.6}Mo_{0.4}O_3$ bileşiğine ait 2-boyutlu ve 3-boyutlu atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüleri.	49
Şekil 4.28. $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ bileşiğine ait 2-boyutlu ve 3-boyutlu atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüleri.	49
Şekil 4.29. $W_{0.2}Mo_{0.8}O_3$ bileşiğine ait 2-boyutlu ve 3-boyutlu atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüleri.	50
Şekil 4.30. MoO_3 bileşiğine ait 2-boyutlu ve 3-boyutlu atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüleri.	50
Şekil 4.31. WO_3 ve $W_{0.8}Mo_{0.2}O_3$ bileşiklerine ait Raman grafikleri.	51
Şekil 4.32. $W_{0.6}Mo_{0.4}O_3$ ve $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ bileşiklerine ait Raman grafikleri.....	51
Şekil 4.33. $W_{0.2}Mo_{0.4}O_3$ ve MoO_3 bileşiklerine ait Raman grafikleri.	51
Şekil 4.34. $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve 1.0) bileşiklerine ait Raman grafiklerinin toplu gösterimi.	52
Şekil 4.35. $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve 1.0) ince filmlerine ait soğurma grafikleri.....	53
Şekil 4.36. $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve 1.0) ince filmlerine ait optik geçirgenlik grafikleri.....	53
Şekil 4.37. $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve 1.0) ince filmlerine ait voltammogramlar.....	54
Şekil 4.38. $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ ($x = 0.0, 0.2$) ince filmlerinin N_2 ve CO_2 ortamında akım-gerilim eğrileri.	55
Şekil 4.39. $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ ($x = 0.4, 0.6$) ince filmlerinin N_2 ve CO_2 ortamında akım-gerilim eğrileri.	55
Şekil 4.40. $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ ($x = 0.8, 1.0$) ince filmlerinin N_2 ve CO_2 ortamında akım-gerilim eğrileri.	55
Şekil 4.41. $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ ($x = 0.0, 0.2$) ince filmlerinin N_2 ve CO_2 ortamında zamana bağlı olarak direncindeki değişimler.....	56
Şekil 4.42. $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ ($x = 0.4, 0.6$) ince filmlerinin N_2 ve CO_2 ortamında zamana bağlı olarak direncindeki değişimler.....	56
Şekil 4.43. $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ ($x = 0.8, 1.0$) ince filmlerinin N_2 ve CO_2 ortamında zamana bağlı olarak direncindeki değişimler.....	56
Şekil 4.44. Oda sıcaklığında WO_3 ince filminin adsorpsiyon/desorpsiyon kinetiği.	58
Şekil 4.45. Oda sıcaklığında $W_{0.8}Mo_{0.2}O_3$ ince filminin adsorpsiyon/desorpsiyon kinetiği.	58
Şekil 4.46. Oda sıcaklığında $W_{0.6}Mo_{0.4}O_3$ ince filminin adsorpsiyon/desorpsiyon kinetiği.	58
Şekil 4.47. Oda sıcaklığında $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ ince filminin adsorpsiyon/desorpsiyon kinetiği.	59
Şekil 4.48. Oda sıcaklığında $W_{0.2}Mo_{0.8}O_3$ ince filminin adsorpsiyon/desorpsiyon kinetiği.	59
Şekil 4.49. Oda sıcaklığında MoO_3 ince filminin adsorpsiyon/desorpsiyon kinetiği.....	59

ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 1.1. Tungsten ve oksijen arasında oluşan ikili bileşiklerin genel özellikleri (Kaplan 2018).	13
Çizelge 3.1. $W(1-x)Mo_xO_3$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve 1.0) kompozisyonuna sahip ince filmler için W ve Mo metal hedeflere uygulanan RF güçler.	26
Çizelge 4.1. Üretilen malzemelerdeki yapıların birim hücre parametreleri.	41
Çizelge 4.2. Üretilen malzemelerdeki yapıların O/W, O/Mo, MoO_2 , MoO_3 ve WO_3 fazlarının oranları.....	42
Çizelge 4.3. Üretilen malzemelerin kristalite boyutları.....	42
Şekil 4.21 $W_{0.6}Mo_{0.4}O_3$ bileşiğinin EDX spektrumu.....	46
Çizelge 4.4 Üretilen ince film malzemelerin EDX spektrumundan elde edilen elementel analizi.....	47

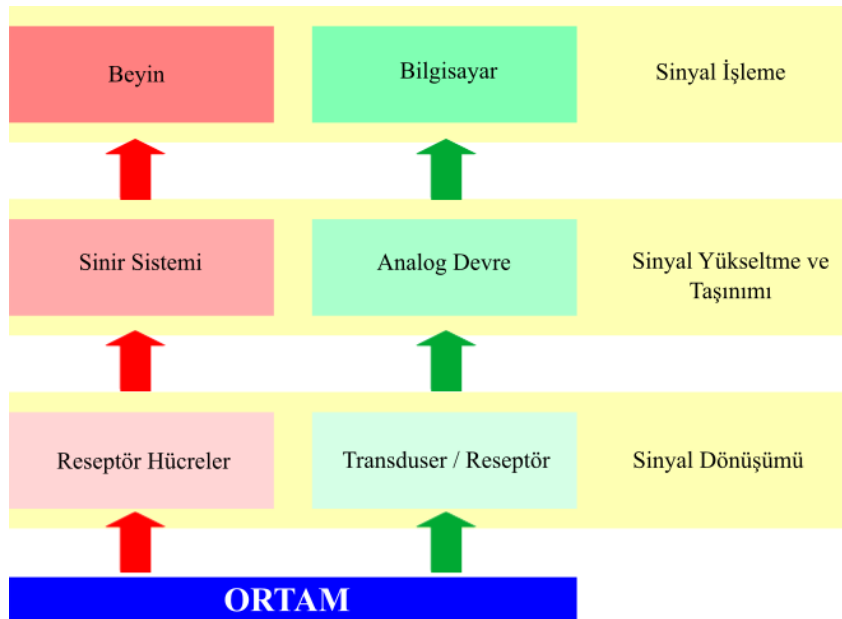


1.GİRİŞ

Genel olarak sensörler fiziksel ya da kimyasal verileri uygun ve kullanılabilir elektriksel sinyallere dönüştüren cihazlardır. Bilim ve teknolojiadaki gelişmelerle birlikte ortaya çıkan multi-disipliner bir platform olan nanoteknoloji ile yenilikçi sensör dizaynları günlük hayatımıza kendine yer bulmaktadır (Russell ve ark. 2007). Sensörler biyoloji, katıhal fiziği, kimya, elektrik elektronik mühendisliği, kimya ve biyomedikal mühendisliği, petrol keşfi ve üretim süreci, psikoloji ve benzeri pek çok alanda aktif olarak kullanılmaktadır. İlerleyen teknoloji elektronik bileşenlerin minyatürleştirilmesine duyulan derinliği artırmış buna bağlı olarak gelişmiş işlevselliğe sahip cihazların taşınabilirliği artmıştır. Bu yöntemlerin ve tekniklerin karışımında nanoteknoloji ve mikroelektronik, aynı anda tespit etme yeteneğine sahip yüksek hassasiyetli ve son derece seçici akıllı sensör sistemleri için yeni nesil yüksek yoğunluklu analitik algılama cihazlarının geliştirilmesini yönetmektedir. Sensörlerin etkili karar verebilmesi için gerçek zamanlı iletimi ve yorumlanması gerekmektedir.

İnsan bedeninde de sensörler mevcuttur. İnsanda sensör analizi beş duyudan elde ettiği uyarımları işleme ile yapılmaktadır. Bu uyarımlar fiziksel (dokunma, görme ve duyma) ve kimyasal (koklama ve tat alma) olmaktadır. Bu bağlamda insan bedenindeki sensörler kimyasal ve fiziksel olarak iki alt başlıkta toplanabilmektedir.

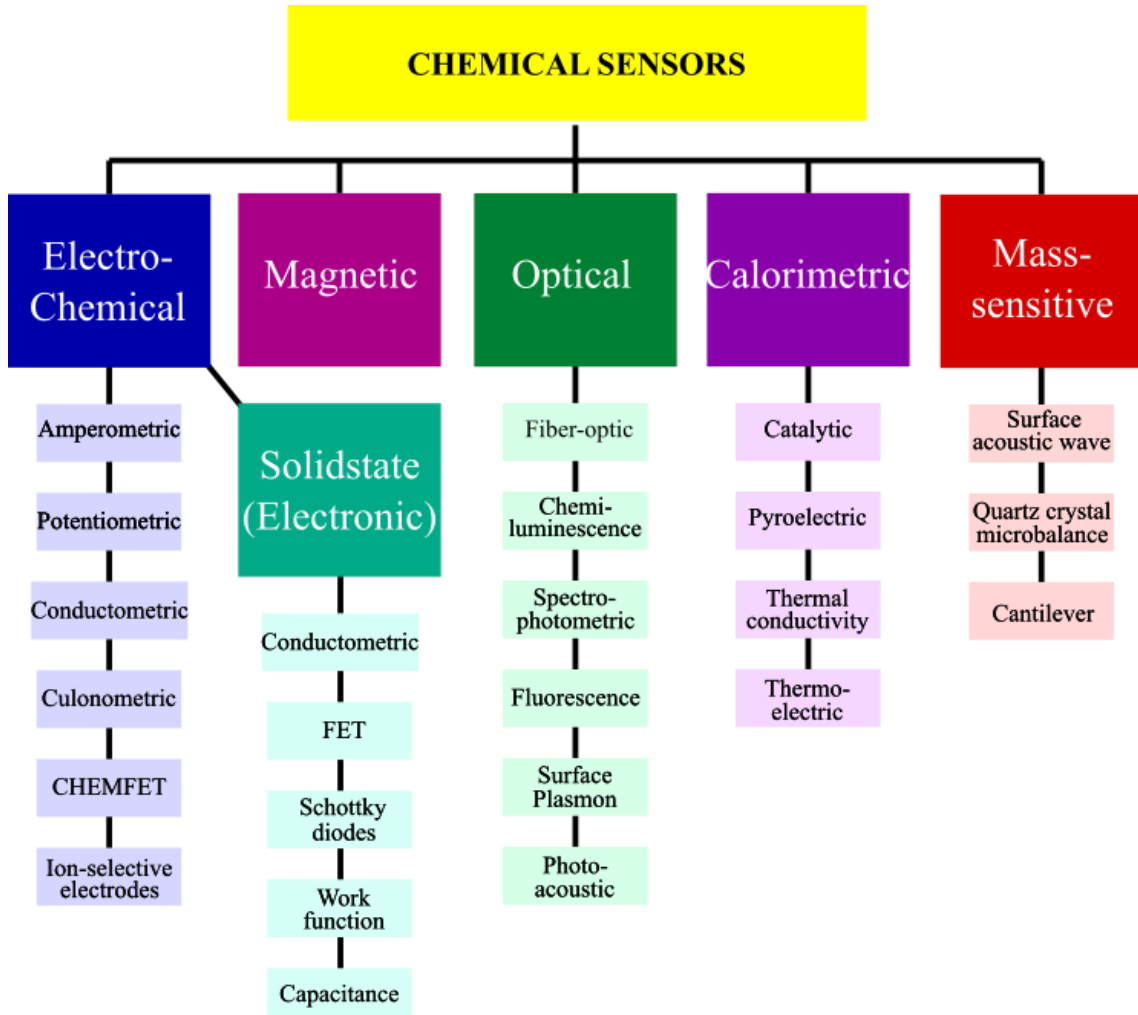
Benzer şekilde inorganik sensörler de ortamdan gelen uyarımları elektrik sinyallerine çevrilerek analiz yapmaktadır. Şekil 1.1'de sensör akış süreci gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Canlı duyu organlarının ve bir sensörün sinyal işleme sürecinin şematik karşılaştırılması.

1.1. Sensörler ve Sensörlerin Sınıflandırılması

Sensör ve sensör teknolojisinin kapsamlı bir sınıflandırması için girişimlerde bulunulmuştur (White 1987). Şekil 1.2’de Kimyasal sensörler için ölçümlere, teknolojik yönlere, tespit araçlarına dönüşüm olaylarına, sensör malzemelerine ve uygulama alanlarına dayalı kapsamlı bir şema sunmuştur (Korotchenkov 2011).



Şekil 1.2. Kimyasal sensörlerin tipik sınıflandırması

Şekil 1.2’de verilen sensörlerin olası algılama alanları elektrik, manyetik, elektromanyetik, akustik, kimyasal, optik, ısı, sıcaklık, mekanik, radyasyon, biyolojik olabilmektedir. Teknolojik uygulamaları ise havacılık, süreç kontrol, ölçüm ve otomasyon, otomotiv, tüketici elektroniği, tıbbi ürünler olabilmektedir.

Bununla birlikte sensörler doğruluk, hassasiyet, stabilite, tepki süresi, histerezis, frekans yanıtı, uyarıcı aralığı, çözünürlük, doğrusallık, sertlik, maliyet, çalışma sıcaklığı gibi farklı parametrelere göre de sınıflandırılabilir (Patel 2014a). Kullanım amaçlarına göre ise sensörler basınç ve kuvvet sensörü, seviye sensörü, hız sensörü, titreşim sensörü, manyetik alan sensörü, sıcaklık sensörü, nem sensörü, biyosensör ve

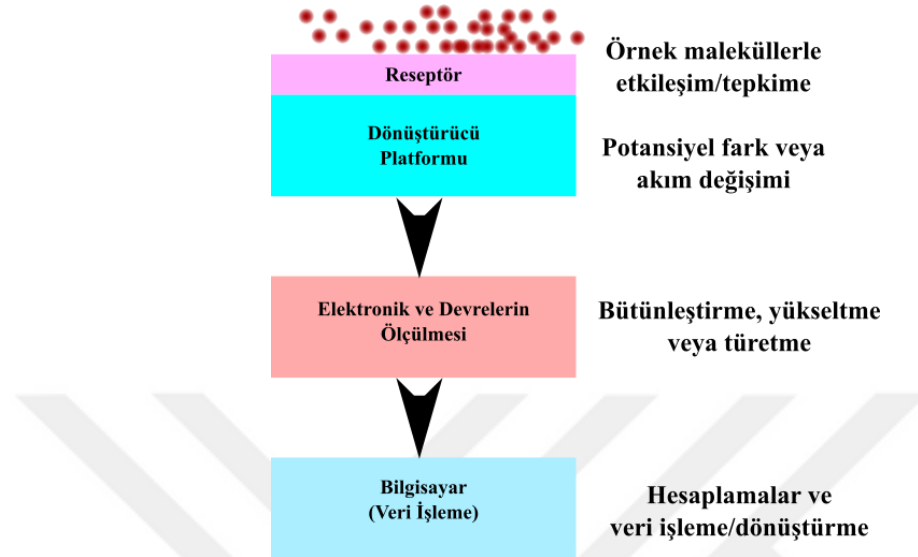
gaz sensörleri olarak sınıflandırılırlar. Çıkış sinyallerine göre ise analog, dijital ve anahtar sensör olarak sınıflandırılırlar. Ayrıca malzemenin türüne göre metal, seramik, polimer ve kompozit sensörler olarak sınıflandırılır. Bu malzemeler iletken, yalıtkan, dielektrik ve manyetik gibi fiziksel özelliklerine göre de sınıflandırılır. Malzemenin kristal yapısına göre ise tek kristalli, çok kristalli ve amorf olarak sınıflandırılır. Ayrıca üretim teknolojilerine göre entegre edilmiş sensörler, ince film sensörler, kalın film sensörler ve seramik sensörler olarak sınıflandırılır. Entegre edilmiş sensörler silikon esaslı yarıiletken devre üzerinde üretilir. İnce film sensörler dielektrik bir malzeme üzerine uygun ve hassas bir malzemenin büyütülmesiyle üretilir. Kalın film sensörler ise Al_2O_3 gibi seramik bir altlık üzerine uygulanır. Elde edilen film uygun bir sıcaklıkta bir ısı işleme maruz bırakılır. Bu tür sensörler ve seramik sensörler bilinen seramik teknolojisi ile üretilir (Ateş 2013, Gürbüz 2007).

1.2. Kimyasal Sensörler

Kimyasal sensörler, belirli bir örnek bileşenin konsantrasyonundan toplam bileşim analizine kadar değişen kimyasal bilgileri analitik olarak yararlı sinyallere dönüştüren aygıtlardır (Patel 2014b). Seçici ve sürekli (geri dönüşümlü), gerçek zamanlı ve on-line olarak belirli bir maddenin bileşenlerinin veya iyonlarının konsantrasyonunun, karmaşık bir örnekte bile tek bir aşamada ön hazırlık olmaksızın konsantrasyonunun belirlenmesi için geliştirilen minyatürize edilmiş aygıtlardır (McDonagh ve ark. 2008). Aygıtlar, spesifik bir örnek bileşenin konsantrasyonu veya toplam bileşim analizi gibi kimyasal ve/veya fiziksel bilgileri reseptörler (algılama malzemesi) ile etkileşime girdiğinde analitik ve kullanışlı bir sinyale dönüştürür. Tipik olarak bir kimyasal sensörün temel bileşeni kimyasal (analit) tanıma sistemi (reseptör) olan algılama elemanı ve fiziksel parametreye kimyasal veya biyokimyasal reaksiyonun analitik bir sinyal dönüştürücüsü olan fizikokimyasal dönüştürücüdür. Bu iki bileşen birbirine seri bağlıdır. Sürecin karmaşıklığına bağlı olarak, özellikle sinyal karışıklığı ve sinyal şartları için ilave bileşenler de sürece dahil olabilmektedir (Gründler 2007).

Kimyasal sensör, analitin elektriksel, optik, manyetik, termal, kolorimetrik, elektrokimyasal ve piezoelektrik özellikleri dahil olmak üzere alıcılar ve hedefler arasındaki olay dizisinin bir sonucu olarak çalıştırılır. Kimyasal tanıma sistemi (reseptör), seçici kimyasal reaksiyonlarda analitle etkileşime girer ve kimyasal bilgiyi, dönüştürücü tarafından ölçülebilen bir enerji formuna dönüştürür. Etkileşim analit ile reseptör arasındaki ara yüzeyde denge veya katalitik reaksiyonlarla etkileşim dengelerinde veya kimyasal reaksiyon dengelerinde işlem yapar. Spesifik işlemler

adsorpsiyon, iyon değişimi ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu veya kısmi dengedir. Fizikokimyasal dönüştürücü, elektrik olmayan (biyokimyasal veya kimyasal) bilgiyi gerilim, akım, direnç gibi analitik elektriksel sinyallere dönüştürür. Tipik bir kimyasal sensör Şekil 1.3'te gösterilmektedir.



Şekil 1.3. Bir kimyasal sensör sistemi

Kimyasal algılama olgusu, algılama katmanının yüzeyi ile sınırlandırılabilirdiği gibi duyarlı özelliğe sahip kaplamanın tüm hacminde de gerçekleşebilir. Yüzey etkileşimi, aktif türlerin yüzeyinde veya arayüzde (gaz/katı veya sıvı/katı) adsorbe (yüzeyde tutulum) edilmesini gerektirir. Hacim etkileşiminde ise duyarlı malzemenin hacmi ile örnek faz arasında algılanacak malzemenin yüzeyde tutulumu ve bölümlenmesi söz konusudur. Algılama işleminde, kimyasal etkileşimler çok zayıf fizorpsiyondan, güçlü kimyasal adsorpsiyona, yükleme transferi ve kimyasal reaksiyonlar kadar uzanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda, algılanacak kimyasal yalnızca fiziksel olarak veya 0-30 kJ/mol etkileşim enerjisi ile yüzeye tutunur (London veya Van-der Waals etkileşimi). Kimyasal adsorpsiyonda ise (etkileşim enerjisi > 120 kJ/mol), kimyasal yüzeye yapışır ve bu esnada bir kovalent bağ oluşturur (Baltes ve ark. 2005).

1.3. Gaz Sensörleri

Gaz sensörleri ortamdaki gazların dedekte etmek için kullanılan ve gaz molekülleri içinde hassas seçiciliğe sahip aygıtlar olarak tanımlanmaktadır. Ucuz ve pratik şekilde kullanıma sahip olmalarından dolayı otuz yılı aşkın süredir endüstri, sanayi ve evlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Sensörlerin birçok kullanım alanı olmasına karşın özellikle otomasyon ve robot teknolojilerinde kullanımı yaşadığımız çağda artış göstermiştir. Gaz sensörü literatürde pek çok çalışma yapılmıştır. Bu alanda

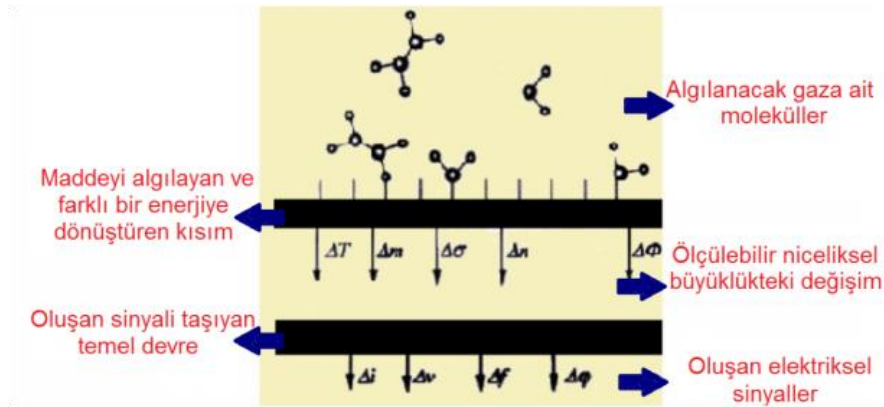
başı çeken NASA Gaz Sensör Grubunu, havacılık ve uzay uygulamaları için hassas gaz analiz özelliğine sahip aygıtlar geliştirmektedir. Geliştirilen bu aygıtların ticari kullanım alanları da mevcuttur (Baytöre 2013). Minimum boyut, ağırlık ve güç tüketimine sahip sensörler için Mikro Elektro Mekanik Sistemleri (MEMS) teknolojilerini esas alan sensörler üretilmiş olup bunların boyutları mikron mertebesinde. Bu sensörler, farklı sıcaklıklara sahip ortamlardaki gazlardan hidrojen (H_2), oksijen (O_2), ozon (O_3), karbonmonoksit (CO), karbondioksit (CO_2), hidrokarbonlar (C_xH_y), azot oksitler (NO_x) ve LPG gazlarının saptanmasını olanaklı hale getirmektedir. Küçük boyutlu (nano boyutlu) sensör malzemelerin kullanılmasındaki temel amaç kararlı ve uygun sensörlerin oluşturulmasıdır. Silisyum karbürün (SiC)'de elektronikte yarıiletken olarak kullanılması sensör teknolojilerinde nano boyutlu malzemeler kadar önemli bir yere sahiptir. Doğada çok bulunan elementlerden birisi olan ve elektronik devre elemanlarının temelini oluşturan silisyum ile dizayn edilen sensörler de maliyetin ciddi anlamda düşmesini sağlamaktadır (Özüilerigiden, 2012).

Kimyasal sensörlerde gaz molekülleri sensör yüzeyindeki algılayıcı malzeme ile etkileşime girer. Bu etkileşim kütle, hacim gibi fiziksel parametrelerde pozitif değişim meydana getirir. Kimyasal sensörde meydana gelen değişim algılanır ve bir dönüştürücü tarafından elektrik sinyale dönüştürülür. Kimyasal reaksiyonların farklı formları ve elektronik sinyal dönüşümünün modları, kimyasal sensörlerin farklı tiplerinde gerçekleşir. Bu tipler: Voltametrik, amperometrik, potansiyometrik, konduktometrik, impedansmetrik, kalorimetrik veya kemorezistör, kromatografik (elektroforozis veya spektrofotometrik), alan etkili transistör (FET), biyokimyasal, karbon nanotüp, iletken polimer sensörlerdir (Basse, 2014).

1.4. Katıhal Gaz Sensörleri

Katıhal sensörleri, bir algılama elemanının yüzeyindeki kimyasal reaksiyonlara (adsorpsiyon/deadsorpsiyon işlemleri) göre aygıtların fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri ölçerek çalışır. Katıhal gaz sensörlerinde hedef gazı algılayan kısım organik veya inorganik (yarı iletken metal oksit) olabilmektedir. Sensör yüzeyi çoğunlukla kalın veya ince filmlerden meydana gelir ve hedef gaza duyarlı aktif bölgedir. Temel fiziksel özellik, gaz algılama malzemesinin iletkenliğinde meydana gelen değişimdir. İletkenlik, sığa (kapasitans), iş fonksiyonu, kütle, optik özellikler veya gaz/katı etkileşimi tarafından açığa çıkan reaksiyon enerjisindeki bir değişiklik şeklinde ölçülüp elektrik sinyaline dönüştürülebilir. Ölçülen değerlerin okunması elektrotlar, diyot düzenlemeleri, transistörler, yüzey dalgası bileşenleri, kalınlık modu

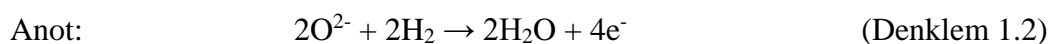
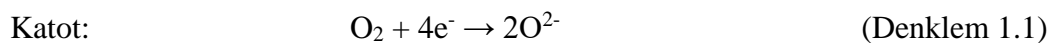
dönüştürücüleri veya optik özelliklerdeki değişiklikler yoluyla gerçekleştirilir (Capone ve ark. 2003, Korotcenkov 2007). Şekil 1.4'te bir katıhal gaz sensörünün nasıl çalıştığı şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 1.4. Gaz sensörlerinde algılama sürecindeki işlem basamaklarının şematik gösterimi

Katıhal sensörlerinin en önemli özelliği gazın katı halde bulunan bir malzemenin yüzeyi ile geri dönüşümlü etkileşimidir. Bu özellik, küçük ebatları, ekonomik maliyetleri, iz kimyasal bileşimlerinin konsantrasyonlarını saptamadaki yüksek hassasiyetleri, çevrimiçi gerçek zamanlı çalışma imkanı ve mümkün olarn seri üretimi nedeniyle katıhal sensörleri büyük endüstriyel ve bilimsel çıkarlar oluşturmaktadır., Laboratuvar reaksiyon işlemleri, gaz kromatografisi veya optik algılama gibi pahalı geleneksel analitik sistemlerin yerine kullanımı sağlanarak potansiyel uygulamaları artmıştır.

Moseley (1997), katıhal gaz sensörlerini üç ana kategoride sınıflandırmıştır. Katı elektrolitler, katalitik yanma ve yarı iletken oksitlerin direnç modülasyonu. Katı elektrolitler, iyonların iletimini sağlayan ancak elektronların iletimini sağlamayan malzemelerdir. Sıvı elektrolitlere benzer şekilde iyonların (elektrolit aracılığı ile) ve elektronların (bir elektronik iletken aracılığı ile) akışı için ayrı ayrı yollar sağlamışsa kimyasal reaksiyonlar tamamlanır. Elektrotlardaki reaksiyonlar aşağıdaki gibi tanımlanmıştır:

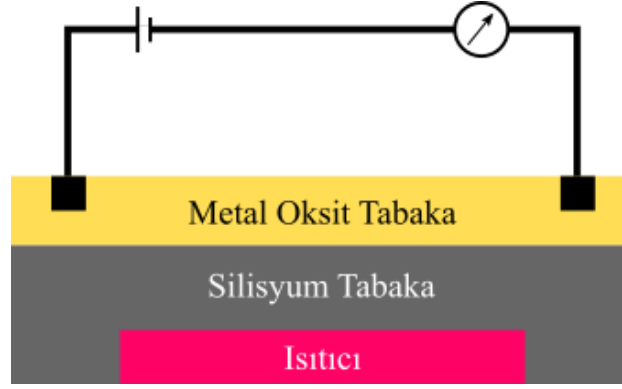


Katı oksit yakıt hücresindeki harici bir yük üzerinden elektronik akım iletimi, oksijen iyonlarının akışı ve katı elektrolitte hidrojen tüketimi bu reaksiyonları destekleyen ana faktörlerdir.

Katalitik sensörler (katalitik pellistör sensörler olarak da bilinir) hava ortamındaki yanıcı gazların tespitinde kullanılır. Platin gibi bir katalizör kullanarak makul sıcaklıklarda reaksiyon gerçekleştirilir. Genellikle sensör bir pellistörden (dedektörden) ve kompensatörden oluşur. Katalitik paletlenmiş direnç (pellistör) yüzeyi katalizörün yeterince ısınmasına neden olan bir platin bobin (mikro ısıtıcı) etrafına inşaa edilmiştir. Yanıcı gaz molekülleri burada yanar ve ısı açığa çıkmasına neden olur. Ortaya çıkan ısıya bağlı olarak değişen direnç matematiksel olarak analiz edilerek yanıcı gazların miktarının ve cinsinin algılanması sağlanmış olur (Kolev ve ark., 1998).

1.5. Metal Oksit Nanoyapılı Sensörler (MO_x)

Metal oksitlerin olağanüstü fiziksel, kimyasal, optik, elektriksel, elektronik, manyetik özellikleri ile yarı iletken olarak davranabilme özelliği sensör uygulamalarında algılayıcı olarak kullanımları artırmıştır (Gas'kov ve Rummyantseva 2001). Metal oksit yarı iletkenleri, metal oksit nano partiküllerinden üretilen kemo dirençli sensörlerdir. Normalde yüksek yüzey/kütle oranı sunan yarı iletken bir malzemedен oluşan algılama elemanı, iki metalik elektrot arasında ısıtılmış bir yalıtıcı alttaş üzerine yerleştirilir (Moseley, 1997). Yük taşıyıcılarının yoğunluğundaki değişiklikler, gaz moleküllerinin ve yarı iletken yüzeyini içeren reaksiyonların bir sonucu olarak gözlemlenir. Sensör sinyali aygıtın iletkenliği (veya direnci) atmosferik kompozisyon değiştirilerek kademeli olarak değiştiğinde kaydedilir. Kısaca metal oksit gaz sensörlerinde, metal oksit tabakanın hedef gazı adsorplaması tabakada katalitik indirgenmeye neden olur. Bunun sonucunda da elektriksel direnç değişir. Yani metal oksit yarı iletken malzemenin yüzeyinde serbest elektronların adsorblanan gaz ile konsantrasyonları değişir ve buna bağlı olarak dirençleri değişir. Elektriksel iletkenlikteki değişim miktarı, tepkime hızıyla yani gaz konsantrasyonuyla doğrudan ilişkilidir. Gaz konsantrasyonundaki azalma söz konusu olduğunda metal oksit tabakanın iletkenliği de eski değerine geri döner. Ancak, metal oksit tabakanın yüzeyinde gaz adsorpsiyonunun olması ve katalitik reaksiyonun gerçekleşebilmesi için metal oksit tabakanın ısıtılması gereklidir. Tipik bir metal oksit gaz sensörünün şematik gösterimi Şekil 1.5'te gösterilmektedir.



Şekil 1.5. Metal oksit tabanlı yarıiletken gaz sensörünün temel bileşenleri.

Nispeten bir metal oksit üzerindeki katı elektrolitlerde katalitik reaksiyon ve gaz algılama prosesi, reaksiyon prosesleri, ortamdaki gazın yüzey adsorpsiyonu kimyasal süreçler olduğu için benzer özellikler göstermektedir. Günümüzde katıhal sensörleri için elektro-fiziksel (bant aralığı, elektro-iletkenlik, iletkenlik tipi, oksijen difüzyonu), termodinamik, yüzey, elektronik, yapısal özellikler, katalitik aktivite ve tasarlanan metal oksitlerin gaz algılama özellikleri arasında bir korelasyon kurulma ihtiyacı artmaktadır. Bu ihtiyaç farklı uygulamalar için çeşitli sensörlerin geliştirilmesinde farklı fonksiyon ve parametrelerin uygulanmasına yol açmaktadır. Katıhal sensörlerin tasarımdaki farklılıklara rağmen, çalışma prensipleri temel olarak algılama parametrelerinin karakterizasyonunda benzerlikler gösterir.

Metal oksit yarıiletkenler kullanan gaz sensörlerinin çalışma prensibi katalitik sensörlerin çalışma mekanizmasına dayanır ve bu tür gaz sensörleri ile bilinen gazları algılamada kullanılmaktadır (Holmberg ve ark., 1997). Nanoyapılar olarak, metal oksit benzersiz elektron ve fonon sınırlılığı, yüzey/hacim oranları, modifiye yüzey iş fonksiyonu, küçük tanecik boyutu, yüksek yüzey tepkime aktivitesi, yüksek katalitik verimlilik ve güçlü adsorpsiyon sunar (Solanki ve ark., 2011). Yüksek yüzey/hacim oranı daha büyük aktif yüzey sunar. Bu daha hassas seviyede (ppm seviyesi) gazların algılanmasına imkan sunar. Bundan dolayı daha pürüzlü olan nano yapılı sensör yüzeyleri tercih edilir. Tipik olarak çoğu metal oksit yarıiletkenleri, geçiş/geçiş sonrası metallerin oksijen ile kombinasyonundan elde edilir. Bunlara örnek olarak SnO_2 , ZnO , Cu_2O , CdO , CeO_2 , In_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 , MgO , Ga_2O_3 sayılabilir.

İki tip yarıiletken metal oksit malzeme vardır. Bunlar oksijenlerinin iyon tutma özelliklerine göre n-tipi ve p-tipi olarak ikiye ayrılmaktadır. n-tipi malzemelerde yüzeyde boşaltılmış bölge (depletion layer) meydana gelir. Bundan dolayı düşük yoğunluklu yük taşıyıcılarına (elektronlar) sahiptir ve buna bağlı olarak yüksek

özdirençleri vardır (Barsan, 2011). Elektronik iletim yüzeye dik tabaka boyunca meydana gelir. Boşaltılmış bölgedeki elektron konsantrasyonunun ihmal edilebilir düzeyde olduğu kabul edilirse (Schottky yaklaşımı), tabaka direnci R_n ile yüzey bant bükülmesi qV_s arasındaki ilişki denklem 1.3 ile ifade edilir.

$$R_n \approx \exp\left(\frac{qV_s}{kT}\right) \quad (\text{Denklem 1.3})$$

p-tipi malzeme için oksijenin iyon tutma etkisi, serbest yük taşıyıcılarının (holler) yüksek konsantrasyonu (düşük direnç) ile yüzeyde birikimi olduğu zaman kendini göstermektedir. Böylece tanecikler çevresinde düşük dirençli yollar meydana gelir. Bundan dolayı elektronik iletim yüzeye paraleldir. Direnç R_p ile yüzey bant bükülmesi qV_s arasındaki ilişki denklem 1.4 ile ifade edilir (Hübner ve ark. 2011).

$$R_p \approx \exp\left(\frac{qV_s}{2kT}\right) \quad (\text{Denklem 1.4})$$

Denklem 1.3 ve 1.4 karşılaştırıldığında farklı tip yarıiletken MO_x 'lar pürüzlü duyarlı tabaka için aynı kimyayı sergileyebilirler (Örnek olarak bant bükülmesinde aynı değişim veya yüzey reaktifliği). Ancak bir sensör sinyali içindeki elektriksel değişimlerin farkını dönüştüremezler.

Metal oksit nanoyapılar beş kategoriye ayrılmaktadır. Bunlar

- Atomik öbekler veya nano parçacıklar
- Nano tabakalar
- Nano tüpler ve nano çubuklar
- Nano kristaller
- Nano kompozitler

Kuantum sınırlılık etkisi, boyutları küçülen nano yapılarda bant aralığının artışı olarak ifade edilmektedir ve nano yapı malzemelerde etkisi gözlenen kuantum sınırlılık, elektronik, kimyasal ve optik gibi alanlarda çeşitli uygulamalara olanak sağlamaktadır (Semonin ve ark., 2012).

Bununla birlikte yarıiletken gaz sensörleri saptanması istenen hedef gazlar arasında ayırım sağlayamamaktadır. Gaz karışımları arasında ayırımı daha kuvvetlendirmek için yarıiletken oksitin mikro yapısı anahtar rol oynamaktadır. Bununla birlikte oksit tabaka içinden geçen sıcaklık akısı, oksit tabakanın kalınlığı da gaz ayırımı yapabilmesi için önemlidir (Vuong ve ark., 2004). Bununla birlikte oksit tabakaya yapılacak katkılar da tabakanın hedef gaz seçiciliğinde önemlidir (Huang

ve ark., 2004). Örnek olarak kimyasal sensör ayırabilirliği platin (Pt), paladyum (Pd) ve rutenyum (Ru) gibi metal ilavesi ile kuvvetli bir şekilde etkilenmektedir. Karbon monoksit gibi indirgenen gazların ayrılabilirliğindeki artış sensör hassasiyetindeki artışın bir sonucudur.

1.6. Gaz Sensörlerinde Bulunması Gereken Özellikler

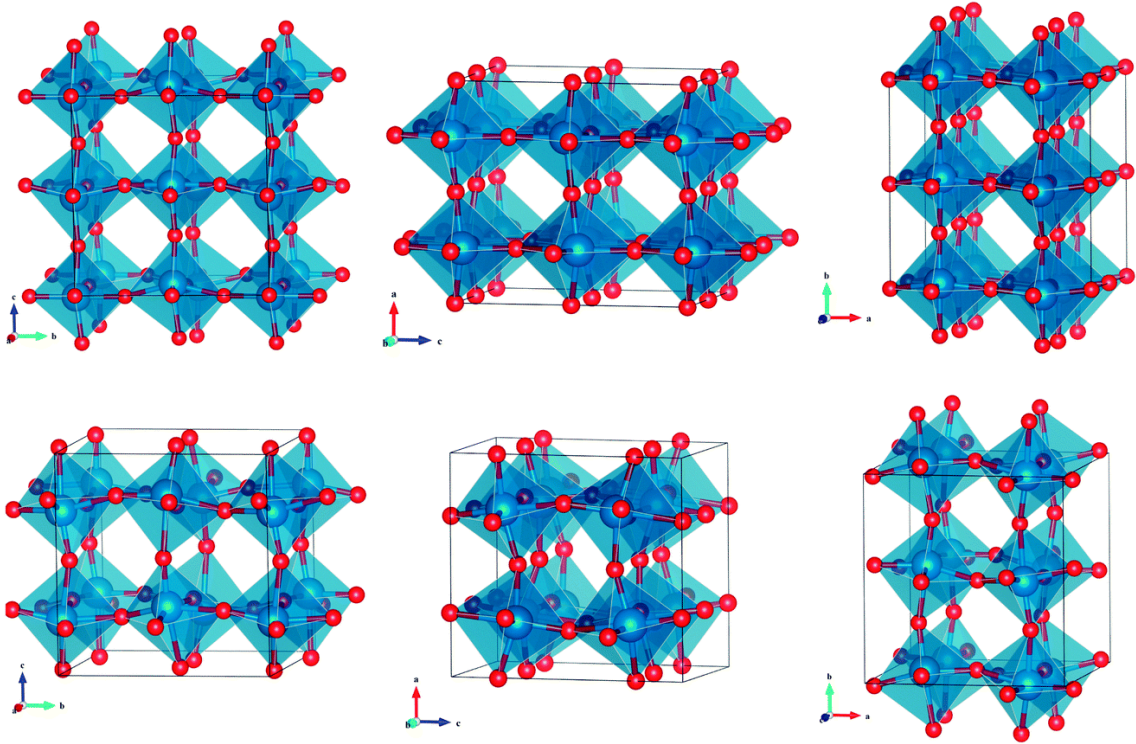
Gaz sensörleri bir veya daha fazla gazı algılayıp anlamlı sinyallere dönüştüren aygıtlardır. Bu aygıtlarda bulunması istenen özelliklerin başında seçicilik gelmektedir. Seçicilik sensörün spesifik bir bileşene duyarlılığı ile ölçülmektedir. Tekrarlanabilirlik ise ard arda yapılan ölçümlerde sensörün aynı sonuçları gösterme becerisidir. İdeal bir gaz sensörünün kararlılığı yüksektir. Kararlılık kullanılan malzemenin fiziksel dayanımını ifade etmektedir. Ortam değişkenleri (nem, ısı O₂ derişimi, pH vb.) kararlılığı değiştirebilmektedir. Kalibrasyon ise gaz sensörünün algılama aralığındaki kaymaları önlemek için oldukça önemlidir ve bir gaz sensörü kalibre edilebilir özelliğe sahip olmalıdır. Gaz sensörlerinde derişime bağılı olarak akımda meydana gelen değişim, gaz sensörünün ölçüm aralığını vermektedir. Akım-derişim grafiğinde lineer olan bölgenin geniş olması gaz sensörünün geniş bir ölçüm aralığına sahip olduğunu ifade etmektedir. Gaz sensörlerinin meydana gelen derişime hızlı tepki vermesi istenir. Cevap süresinin hızlı olması ideal bir sensör için önemlidir. Cevap süresinin hızlı olması kadar sensörün algılama yaptıktan sonra tekrar algılama yapması için geçen zamana geri dönme zamanı denir. Bir sensörün ardışık algılama yapması durumunda algılamalar arasındaki zamanın kısa olması istenir yani sensörün hızlı bir şekilde geriye dönmesi istenir. Bu özellik de bir gaz sensörü için önemli özelliklerden biridir. Gaz sensörlerinin ömürleri, toz, sıcaklık, nem, gaz konsantrasyonu gibi ortamdaki etkilere bağılıdır. Bunula birlikte yüksek gaz konsantrasyonu da sensörün ömrünü azaltan parametreler arasındadır. Gaz sensörlerinde basitlik ve ucuzluk aranan bir diğer özelliktir. Sensörlerin boyutlarının küçültülmesi ve sterilize edilmesi sensör tasarımında önemlidir. Sensör yapısına giren materyalin fiziksel dayanıklılığı sterilizasyonu kısıtlayan en önemli parametredir. Gaz sensörü için en önemli özelliklerden bir diğeri de yüksek duyarlılıktır. Sensörün hassasiyetinin yüksek olması en küçük gaz derişimlerini algılamasına neden olur. Bu ideal bir gaz sensöründe olması gereken özelliktir (Varan, 2005).

Metal oksit yarıiletken gaz sensörleri arasında WO₃ (tungsten trioxide) oksit bileşiği sıklıkla kullanılan bir metal oksit yarıiletkenidir. Bu tez çalışmasında gaz

algılayıcı yüzey olarak WO_3 tercih edilmiştir. WO_3 bileşine Mo katkılanarak elde edilen ince filmlerin gaz sensörü özellikleri araştırılmıştır.

1.7. WO_3 ve MoO_3 Metal Oksit Yarıiletkenlerinin Özellikleri

Geçiş Metal Oksitleri (GMO) veya Transition Metal Oxides (TMO) sahip oldukları farklı fiziksel, optik, elektrik özelliklerden dolayı ilgi çekici ve araştırılan malzeme gruplarındandır. Bu farklılığın nedeni d orbitallerinin yarı dolu olmasıdır. GMO'lar, geçiş metallerin oksijenle yaptığı bileşiklerdir. Geçiş metalleri periyodik tabloda B bloğu olarak tanımlanan kısımda bulunan elementlerdir. Bu elementlerdeki valans elektronları tek bir kabuk yerine iki kabukta bulunurlar. 30 elementin dahil olduğu geçiş metal grubundaki elementler sert, sağlam ve parlaktırlar. İyi bir ısı ve elektriksel iletkenliğe sahiptirler. Yüksek erime ve kaynama noktaları vardır. Bu elementlerin bir kısmı teknolojik olarak önemlidir. Örnek olarak Ti, Ni, Fe, Cu elektrik teknolojisinde kullanılan elementlerdir. Bir kısmı da alaşım meydana getirerek teknolojik olarak kullanılmaktadır. Pt, Au, Ag içeren diğer bir gruba ise soy metaller olarak sınıflandırılmaktadır. Bu grup çeşitli çözücüler ile en zor tepkimeye giren hatta çoğu zaman tepkimeye girmeyen gruptur. Geçiş metallerinin oksijenle yaptığı bileşikler GMO'ları meydana getirir. Bu malzemeler katalitik aktivitesi ve sahip oldukları yarıiletken özellikleri için kullanılır. GMO'nun özelliklerini anlamak ve kontrol edebilmek için bağ yapılarının ve kristal yapısının iyi anlaşılması gerekmektedir. GMO'lar ReO_3 , NaCl, spinel, rutil, curprite, korundum tipinde kristal yapılarda olabilirler. Bu elementler içinden tungsten molibden ayrı bir öneme sahiptir. Hem molibden hem tungstenin oksit formları kromik özelliğe sahiptir. Yani formunu uygulanan ışık, elektrik gibi dış etki ile değiştirebilmektedir. Bu dış etkiler bu metal oksitlerde renk değişikliği ile gözlenebilmektedir. Bununla birlikte WO_3 gaz algılama özelliğine sahiptir. WO_3 metal oksit bileşiği ReO_3 kristal yapısında bileşik oluşturmaktadır. WO_3 metal oksitin kristal yapısı Şekil 1.6'da verilmiştir. Bu kristal yapıya sahip metal oksitler MoO_3 , CrO_3 , ReO_3 , WO_3 'tür (Ashrit, 2007).



Şekil 1.6. Tungsten oksit bileşiğinin kristal yapısı.

Periyodik tabloda IIIB grubunda olan tungsten diğer bir ismi ile volfram yüksek yoğunluklu ve yüksek erime sıcaklığına sahip oldukça sert bir elementtir. Tungsten ve oksijen arasındaki bileşikler oldukça fazla ve karmaşık yapıdadırlar. Tam oksitlenmiş tungsten oksit bileşiklerinde W metali +6 değerlik alır ve oksijen ile 4 oktahedronları oluşturur. Bu oktahedronların düzenine göre W ve O arasındaki oluşacak bileşik belirlenir. Oktahedronlarda merkezde W kenarlarda O atomları yer alır ve bu durumda oktahedronlar sadece köşe paylaşan (corner sharing) durumdadırlar. Ancak tungsten oksit redüklendiğinde, oktahedronlar köşe, yüzey, kenar paylaşan (corner, face, edge sharing) duruma indirgenir. Tam oksitlenmiş tungsten oksit bileşiklerinde WO_6 oktahedronları yanısıra WO_4 tetrahedronları (tungstat) da bulunabilir. Redüklenmiş tungsten oksitlerde is WO_7 pentagonal bipiramitler bulunabilir. Tungsten ve oksijen arasında oluşan yüzlerce hatta binlerce üçlü ve dörtlü bileşik bilinmektedir. Bu sebeple tungsten oksidin kimyasal kristalografisi en zengin ve karmaşık kimyasal yapılardan biridir (Kaplan 2018). En çok bilinen tungsten oksit bileşikleri WO_3 , WO_2 , $WO_{2,72}$, $WO_{2,9}$, h- WO_3 'dir. Bunlara ilave olarak yine oksijen eksikliğine veya fazlalığına dayalı çok sayıda tungsten oksit bileşikler de bulunmaktadır. Tungsten oksidin birçok allotropik (molekül formülü aynı uzaydaki duruşları farklı) formu vardır. Bu formlar stabil oldukları sıcaklık aralıkları ile birlikte Çizelge 1.1'de verilmiştir.

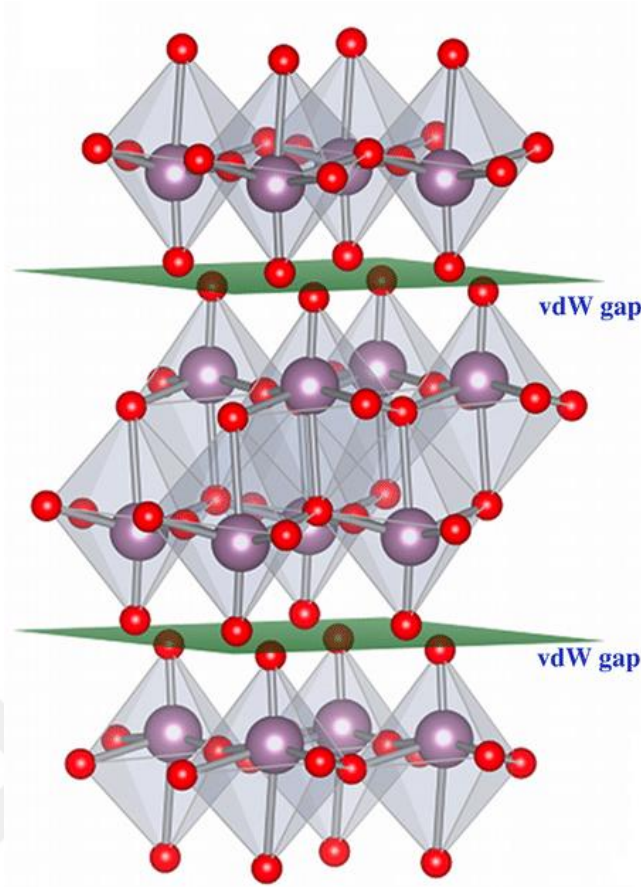
Çizelge 1.1. Tungsten ve oksijen arasında oluşan ikili bileşiklerin genel özellikleri (Kaplan 2018).

Tungsten Oksit Türevleri	Yoğunluk (g/cm ³)	Renk	Kristal Yapısı	ΔH°_{298} (kJ/mol)
WO ₃	7.27	Sarı	>740°C Tetragonal 740°C – 330°C Ortorombik 330°C – 17°C Monoklinik 17°C – -50°C Triklirik -50°C – -143°C Monoklinik	832-853
WO _{2.9}	7.16	Mavi	Monoklinik	800-816
WO _{2.72}	7.78	Kırmızı-Mor	Monoklinik	743-780
WO ₂	10.82	Kahverengi	Monoklinik	571-595

α -WO₃ (monoklinik) günümüzde kromik (chromogenic) özellikleri ile ön plana çıkmaktadır. Elektrokromik, termokromik, fotokromik ve fotokatalitik özellikleri tungsten oksidin en çok çalışılan ve incelenen özelliklerindedir.

Molibden elementi, krom ve tungsten elementi ile en iyi uyum içinde olan element olup yüksek erime sıcaklığına sahip sert bir elementtir. Tungsten ve molibdenin oksitleri ve sülfürleri benzer özellik göstermektedir. Oda sıcaklığında molibden trioksit (α -MoO₃), MoO₆ oktahedrasının köşe ve kenar paylaşımından meydana gelen benzersiz bir ortorombik yapıya (uzay grubu: Pbnm, a = 3.697 Å, b = 13.864 Å ve c = 3.963 Å) sahiptir. Eşsiz kristal özellikleri nedeniyle, bu oksit, organik fotovoltaikler (OPV'ler) ve organik ışık yayan diyotlarda (OLED'ler) katı katalizör, elektrokromizm, akü elektrotu, şarj enjeksiyonu veya ekstraksiyon tabakası gibi çeşitli alanlarda potansiyel uygulamalar göstermiştir. Bazı uygulamalar için MoO₃ genellikle metallerle veya hidrojen ve alkali atomları gibi elektron donörleriyle temas halindedir. Bu fiziksel temaslar genellikle tam olarak anlaşılmayan ilginç etkiler yaratmaktadır (Huang, 2014). (Greiner ve ark., 2013) MoO₃'ün iş fonksiyonunun ve bant yapısının metal yüzeylere biriktirildiğinde önemli ölçüde değiştiğini bildirmiştir. MoO₃ ortam koşullarında Mo'nun termodinamik olarak kararlı oksitidir. Diğer pek çok geçiş metali oksiti gibi, kısmi oksijen basıncı düşürüldüğünde, Mo atomlarının ortalama oksidasyon durumu azalır ve oksit miktarı düşer. MoO₃'te, oksijendeki azalma, iki oksijenin meydana gelen kusuru stokiometrik olarak dengelemesi ile sağlanır. Bu dengeleme, oksijen boşlukları ve kristalografik kesme düzlemleri şeklindedir. Oksijen/metal oranı 2.90 altında, MoO₃ ve MoO₂ bileşimleri arasında yedi kararlı ve/veya yarı kararlı alt oksit tespit edilmiştir:

Mo₁₈O₅₂, Mo₉O₂₆, Mo₈O₂₃, Mo₅O₁₄, Mo₁₇O₄₇, η -Mo₄O₁₁ ve γ -Mo₄O₁₁ (Rao ve ark. 2013). Molibden oksitin kristal yapısı Şekil 1.7'de gösterilmektedir.



Şekil 1.7. Molibden oksit bileşiğinin kristal yapısı.

1.8. WO₃ ve MoO₃ Metal Oksit Yarıiletken Gaz Sensörleri

MoO₃ ve WO₃ gazları algılama özelliğine sahip iyi bilinen malzemelerdendir. Bununla birlikte bu malzemelerin katalitik, fotokromik, elektrokromik özellikleri de bulunmaktadır. WO₃ özellikle NO_x ve O₃ gazı algılama becerisine sahipken (Akiyama ve ark., 1992; Sberveglieri ve ark., 1995; Cantalini ve ark., 1999) MoO₃ daha çok NH₃, H₂, CO ve NO₂ gazı algılama için kullanılmaktadır (Hamagami ve ark., 1993; Raju ve Rao, 1994; Ferroni ve ark., 1997; Ferroni ve ark., 1998). Bu bileşiklerde, metal katyonlarının tamamlanmamış d-kabuğu vardır. Bu durum bu bileşiklerin farklı özellikler sergilemesine neden olmaktadır. Bununla birlikte her ikisi de n-tipi yarıiletken özellik gösteren bu bileşikler kimyasal kararlılıkları nedeni ile yoğun bir şekilde çalışılmıştır.

Bununla birlikte WO₃ ve MoO₃ gaz sensörlerinin stabil olması ve imalatının kolay olması bu malzemelerin çekiciliğini artırmıştır. Nitekim, WO₃ ince filmlerin kristal fazı, gaz sensörleri alanındaki ilginç malzemelerden biri olarak kabul edilmektedir. WO₃'ün monoklinik fazı aynı zamanda fotokatalitik etki de

göstermektedir diğer bir deyişle görünür ışığı absorblayabilecek uygun bant aralığına sahiptir.

MoO_3 ve WO_3 metal oksit yarıiletkenlerin gazları ve buharları algılama mekanizması, yarı iletkenin hedef gazların varlığında iletkenliğindeki (veya direncindeki) değişime dayanır. İyon olarak oksit kristalleri yüzeyine adsorbe edilen oksijen, metal oksit yarı iletkenlerinden serbest elektronların çıkarılması ve elektrik iletkenliğinin azaltılmasıyla oluşturulur, sensör yüzeyindeki bu adsorbe edilen oksijen, sensörün çalışma sıcaklığına, katkı maddelerinin konsantrasyonuna, parçacık boyutuna ve spesifik yüzey alanına bağlıdır (Arfaoui ve ark., 2015).

Tez çalışmasında manyetik alan sıçratma yöntemi ile üretilen WO_3 ince filmlerine W ile uyum içinde olan Mo katkılması yapılmış ve $\text{W}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve 1.0) ince filmleri elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin gaz duyarlılıkları ölçülmüştür.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Kimyasal sensörlerin gaz algılama özellikleri bulunmaktadır. Bununla birlikte nano kompozit malzemelerin gaz algılama mekanizması hala tam anlaşılmış değildir. Yüzey reaksiyonları nano yapılarla yeterince ilişkili değildir (Bassey, 2014). Nano yapılı gaz sensörlerinde gaz seçiciliği genellikle taşıyıcı konsantrasyonunu ve hareket kabiliyetini değiştirecek olan katkı maddesi ile veya oksit partikül boyutunu nanometre mertebelerine indirecek olan mikro yapı değişimleri ile arttırılabilmektedir. Son yıllarda yarı iletken oksit malzemelerinin hassasiyeti, partikül boyutununun azaltması ile artırılmıştır. Özellikle boyutlar 5-50 nanometre aralığında yarı iletken oksit malzeme gaz algılama ve seçicilik özelliklerinin arttığı kaydedilmiştir. Hidrojen (H₂) gazı için kalay oksit (SnO₂) gaz sensörünün hassasiyetinde artış tane boyutu 50 nm'nin altına düştüğü anda ciddi artış göstermektedir. Burada kritik parametre oksit malzemesindeki katkılamlar ve üretim metoduna bağlı olarak değişen kritik tane boyutudur. Örnek olarak hidrojen gazı için hassasiyeti gösteren diğer bir çalışmada ortalama tane boyutu 22 nm'ye indirilerek 10 kat arttırılmıştır (Huang ve ark. 2004). Oksit yapı içerisine ilave edilen Pd (Lee ve ark., 2008), Pt (Degler ve ark., 2016) ve Ru (Zhu ve ark., 2009) gibi katkı maddelerine ek olarak Os (Quaranta ve ark., 1999) mikro yapıyı değiştirerek sensörün gaz duyarlılığını; yarı iletken gaz sensörü çalışma prensibine bağlı olarak yüzeydeki elektriksel dönüşümleri hızlandırarak arttırmaktadır. Sensörün hava ortamında ölçülen direnci R_{hava} ile gaz ortamında ölçülen direncinin R_{gaz} olarak ifade edildiği elektriksel karakterizasyon işlemlerinde gaz duyarlılık (gas response) S = R_{hava}/R_{gaz} oranı oldukça önemlidir. Çalışma sıcaklığına ve katkı maddesine göre değişim gösteren ince film direnci hava ve gaz ortamlarında katkı maddesinin mikro yapısı ve elektriksel dinamiklerinde meydana gelen değişimler ile hassas hale getirilmektedir. Oksit tabanlı gaz sensörlerinde göreceli direnç değişimi:

$$\text{Göreceli direnç değişimi (R)} = \left[\frac{R_E - R_0}{R_0} \times 100 \right] \quad (\text{Denklem 2.1})$$

ile ifade edilmektedir. Burada R_E %1'lik O₂ gazı içeren saf N₂ altındaki direnç ve R₀ hedef gaza maruz kalırken gözlemlenen direnç olarak ifade edilmektedir (Çiftyürek ve ark., 2016).

İnce filmlerin gaz sensörlerinde kullanılmasında SnO₂, TiO₂, ZnO ve benzeri malzemeler çalışılmıştır. WO₃'ün hidrojen sülfür (H₂S), amonyak (NH₃), hidrojen (H₂) ve azot dioksit (NO₂) gibi farklı gazların tespiti için iyi bir aday olduğu tespit edilmiştir

(Gillet ve ark., 2005; Yamazaki ve ark., 2005; Dolbec ve Khakani, 2007; Liu ve ark., 2007, Shimizu ve ark., 2007).

Chung ve ark. (1999), WO₃ kalın filmlerinin 400 °C'de NO_x gazını algılayan sensörler elde etmişler ve film oluşturma parametrelerinin mikro yapıyı nasıl etkilediğini ve WO₃ ince filmlerin gaz algılama performanslarını ilişkin ayrıntılı bir çalışma yapmışlardır. Gaz algılamanın, tabaka kalınlığı ile karşılaştırılabilecek ortalama bir tane büyüklüğü değeri için gerçekleştiği vurgulanmıştır. Ponzoni ve ark. (2005) yapmış oldukları çalışmada, nano yapılı WO₃ ince filmlerini, yüksek yüzey pürüzlülüğü ve geniş etkili alana sahip olarak biriktirmek için termal buharlaştırma yöntemi kullanılmıştır. 100 - 500 °C arasında değişen farklı sıcaklıklarda NO₂, CO ve NH₃ için yapılan ölçümlerde sensörün NO₂'ye karşı yüksek tepki ve seçicilik gösterdiğini tespit etmişlerdir. Shen ve ark. (2009), WO₃ ince filmleri, reaktif DC manyetik alan sıçratma sistemi kullanara oda sıcaklığında büyütmüşlerdir. Etkili yüzey alanının WO₃ ince filmlerinin gaz algılama özelliklerine etkisi araştırıldığı çalışmada, WO₃ ince filmlerin etkili yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımını değerlendirmek için fiziksel adsorpsiyon izotermeleri (eş sıcaklık eğrileri) sırasıyla Kr gazı ve Ar gazı için ölçülmüştür. Yüzey alanının ve gözenek hacminin deşarj gaz basıncının 0.4'ten 12 Pa'ya yükseltilmesiyle arttığı tespit edilmiş ve 50-300° C'lik çalışma sıcaklığı aralığında WO₃ ince filmlerin 1 ppm NO₂ gazı ve 1000 ppm H₂ gazı olarak gaz algılama özellikleri incelenmiştir. Pik hassasiyeti NO₂ gazı için 200 °C'de ve H₂ gazı için 300 °C'de tespit edilmiştir. Her iki gaz türü için, sensör hassasiyeti, WO₃ filmlerin etkili yüzey alanının artmasıyla doğrusal olarak arttığı gözlemlenmiştir. Urasinska-Wojcik, ve ark. (2017) WO₃ bazlı MEMS gas sensörünün, düşük oksijen seviyelerinde (ppb) NO₂ gazınatepkisi ile ilgili yaptıkları çalışmada gaz sensörlerin sadece NO₂'ye değil çok düşük oksijen seviyelerine karşı da hassas olduklarını tespit etmişlerdir. Çalışmada ilk kez, 250 ile 450°C arasında değişen farklı çalışma sıcaklıklarında gaz sensörünün düşük oksijen seviyelerinde (% 1'in altında) verdiği tepkiler ölçülmüştür. En iyi tepki, 350 °C'de 100 ppm NO₂ şartlarında alınmıştır. Bu değerin literatürde bildirilen değerlerden daha iyi olduğu ifade edilmiştir. Çalışmada düşük O₂ ve yüksek CO seviyelerinde ppb mertebesinde NO₂ seviyelerini tespit etmenin mümkün olduğu rapor edilmiştir. Zhang ve ark. (2018) basit bir yöntemle sentezledikleri Fe ile katkılanmış WO₃ gözenekli içi boş 10 nm boyutlu nano kürelerde Fe katkısından dolayı birim hücre parametrelerinin küçüldüğünü tespit etmişlerdir. Fe katkısı ile kristal yapıda meydana gelen hafif bozulmanın gaz algılama özelliklerini geliştirdiğini ve ppb seviyesindeki NO₂ gazlarını

algıladığını bulmuşlardır. Li ve ark. (2018) yaptıkları çalışmada nano küp morfolojisine sahip WO_3 nanoyapısını incelemişler, 10 ppm eşik değerinin altında 330 ppb seviyesindeki H_2S gazını dedekte edebileğini tespit etmişlerdir. Diğer sonuçlarla karşılaştırdıklarında nano küp yapısındaki WO_3 nano yapısının 100 °C’de daha yüksek hassasiyet, mükemmel seçicilik ve H_2S 'ye daha hızlı tepki/geri kazanım özelliklerini gösterdiğini bulmuşlardır. Kulkarni ve ark. (2019), polianilin ve tungsten oksit (PAni- WO_3) hibrid nanokompozit bazlı, esnek, oda sıcaklığında çalışabilen ve seçici bir amonyak (NH_3) sensörünü kimyasal oksidatif polimerizasyon işlemi ile polietilen tereftalat (PET) alttaş üzerine başarıyla büyütmişlerdir. Ağırlık olarak %50 WO_3 içeren esnek sensörün, oda sıcaklığında NH_3 gazına karşı mükemmel bir seçicilik gösterdiğini gözlemlemişlerdir. PAni- WO_3 hibrit esnek sensörlerin, mükemmel kararlılığa ve cevap süresi/tekrar edilebilirliğe sahip olduğunu, 1 ppm NH_3 konsantrasyonunu algılayabildiğini tespit etmişlerdir. Zhang ve ark. (2019) İki katmanlı Au nano partikül ile dekore edilmiş WO_3 nano gözenekli ince filmleri (B-Au/ WO_3) bir çip üzerinde büyütmişlerdir. Geliştirdikleri homojen sensör ile 150 °C'lik düşük bir çalışma sıcaklığında, %96.0'lik bir duyarlılığa, 9.0 saniyelik bir yanıt süresine ve 1 ppm NO_2 için 16.0 saniyelik bir geri kazanım süresine sahip olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca, B-Au/ WO_3 sensörünün 75-225 °C çalışma sıcaklığında NO_2 gazı için mükemmel seçicilik sergilediğini tespit etmişlerdir. Wu ve ark. (2019) yaptıkları çalışmada, algılama materyali olarak Pd yüklü mesopoz WO_3 (Pd/M- WO_3) kullanılarak bir hidrojen gazı sensörü geliştirmişlerdir. Yapının oda sıcaklığında yüksek hassasiyette H_2 algıladığını tespit etmişler ve bunu ticari olarak aldıkları WO_3 tozundan daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Pd/M- WO_3 bazlı gaz sensörünün hızlı tepki verdiğini, yüksek düzeyde seçici olduğunu, tekrarlanabilirlik iyi olduğunu ve çok kısa geri kazanım süresine (10s) gibi sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

Mutschall ve ark. (1996) MoO_3 ince filmleri reaktif manyetik alan sıçratma yöntemi ile elde etmişler ve 500 °C’de tavlamışlardır. Meydana gelen yapının morfolojisinin büyük ölçüde filmlerin kalınlığına bağlı olduğunu gözlemlemişler ve MoO_3 ince filmlerin 400 ile 450 °C arasındaki çalışma sıcaklıklarında amonyak (NH_3) tespiti için uygun olduğunu göstermişlerdir. Imawan ve ark. (2000), manyetik alan sıçratma tekniği ile elde ettikleri MoO_3 ince filmleri titanyum (Ti) kaplama kullanarak modifiye etmişlerdir. Yapmış oldukları çalışmada sensör elemanının gaz algılama karakteristiğinin Ti kaplamaya ve hazırlama parametrelerine etkisi araştırılmıştır. Ti kaplamanın, NH_3 gazına karşı duyarlılığı ve seçiciliği arttırmada oldukça etkili olduğu

tespit edilmiştir. Sensörün hassasiyeti üretim parametrelerinden ve Ti kaplamanın özelliklerinde güçlü bir şekilde etkilendiği gözlemlenmiştir. 200°C çalışma sıcaklığına sahip Ti kaplanmış MoO₃ gaz sensörünün H₂, SO₂ ve CO gibi diğer gazlara duyarlılığının görece olarak küçük olduğu bulunmuştur. Arachchige ve ark. (2018), ortorombik yapıya sahip molibden oksit (MoO₃) nano pullarını ham madde olarak MoO₃ tozu kullanılarak buharlaşma-yoğunlaştırma yöntemiyle sentezlemiştir. Katalizör olarak altın (Au) nanoparçacıkları kullandıkları çalışmada kimyasal algılama performansları, 25°C' de %40'lık bir nispi nem oranına sahip sentetik hava ortamındaki CO, NH₃, Etanol, NO₂, metanol, H₂ ve H₂S gazları kullanılarak değerlendirilmiştir. MoO₃ nano pulcukları etanol, metanol, H₂ ve H₂S gazlarına karşı hassasiyet gösterirken Au sayesinde de 400°C' lik bir çalışma sıcaklığında H₂S'ye mükemmel bir tepki göstermiştir. Tepkinin saf MoO₃' ten 10 kat daha yüksek olduğunu ve tespit limitinin ppb aralığında olduğunu tespit etmişlerdir. Zhu ve ark. (2018), yaptıkları çalışmada içi boş MoO₃ mikro delikleri hidrotermal yöntemle üretmişler ve etanole karşı gaz algılama özelliklerini araştırmışlardır. Bu tür MoO₃ mikro deliklerin etanol gazı için eşsiz oyuk yapılarından faydalanan ve yüzey kimyasal reaksiyonu için bol miktarda adsorpsiyon yerlerinin yanı sıra, gaz difüzyonu için yeterli yollar sunan mükemmel gazı tepkisine sahip olduğunu tespit etmişlerdir. (Inpan ve ark., 2019) yaptıkları çalışmada rutenyum katkılı MoO₃ nano pullarını spin coating metoduyla üretmişlerdir. Elde edilen filmlerin H₂S gazına duyarlılıkları incelenmiş, Ru konsantrasyonunun kalın filminden meydana gelen sensörün H₂S tepkisi üzerindeki etkisi 200 ile 350°C arasında değişen çalışma sıcaklıklarında araştırılmıştır. Ağırlık olarak %0.5 RuMoO₃ filminin, ~ 30 ile 10 ppm aralığında H₂S gazına artırılmış bir tepki verdiğini tespit etmişlerdir. Araştırmalarında Ru nano pariküller tarafından sağlanan artırılmış spesifik yüzeyin etkisi tartışılmıştır.

Patil ve ark. (2001) yapmış oldukları çalışmada, %2, %6 ve %10 molibden ile karıştırılmış WO₃ filmler, uygun miktarlarda amonyum molibdat çözeltisi ile amonyum tungstat çözeltisine karıştırılarak hazırlanmış ve spreysel piroliz tekniği kullanılarak 300°C' de amorf ve flor katkılı kalay oksit (FTO) kaplı cam alttaşlar üzerine biriktirilmiştir. Numunelerin kristalliği, numunelerdeki Mo içeriğinin artmasıyla gelişmiştir. Oda sıcaklığındaki elektriksel direnç, aktivasyon enerjisi ve bant aralığı enerjisinin değerlerinin Mo içeriğinden şiddetli bir şekilde etkilendiği tespit edilmiştir. Çiftyürek ve ark. (2016) yapmış oldukları çalışmada MoO₃ ve WO₃ ikili ve üçlü kalın filmlerin SO₂ ve H₂S gazlarını algılamaları incelemiştir. Çözelti ortamında hazırladıkları MoO₃ ve WO₃ bileşiklerinin 600°C üzerinde SO₂ gazını algıladığı, bu

bileşiklerden yola çıkarak hazırladıkları SrMoO_4 , NiMoO_4 , $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ (SMM), $\text{SrMgWO}_{4-\delta}$ (SMW), NiWO_4 ve SrWO_4 bileşiklerinde de SO_2 duyarlılığını $600\text{-}1000^\circ\text{C}$ aralığında olduğunu tespit etmişlerdir. Benzer şekilde Merdrignac-Conanec ve ark. (2002) yapmış oldukları çalışmada yine çözelti ortamında $0.1 - 5 \mu\text{m}$ boyutlarında tanecik büyüklüğüne sahip $\text{W}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ kalın filmler elde etmişler ve bunların NO_x gazlarına duyarlılığını araştırmışlardır. Geliştirdikleri sensörlerin NO_x gazındaki artışa bağlı olarak direnç artışı gösterdiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca molibden-tungsten oksit karışımının, havadaki düşük konsantrasyonlardaki bazı gazları, nispi nemdeki değişiklikleri algılayabildiği de rapor edilmiştir. WO_3 ve MO_{3-x} içeren sensörlerin nemden etkilendiği bu doğrultuda grup 6 geçiş metali iyonları içeren oksitlerin gaz sensörü gelişimi için umut verici bir materyal grubu oluşturduğunu ifade etmişlerdir. Bununla birlikte katlanmamış WO_3 'ten oluşan sensörlerin duyarlılığının, 200°C 'lik bir çalışma sıcaklığında maksimum seviyeye ulaştığını ve 100°C ' de sifıra yakın olduğunu belirtmişlerdir. Bundan dolayı az miktarda Mo kullanılmasının maksimum hassasiyetin sıcaklığını değiştirdiğini tespit etmişlerdir. Morandi ve ark. (2005) yapmış oldukları çalışmada $\text{MoO}_3\text{-WO}_3$ ikili sistemlerini çözelti hazırlayarak alümina ve silisyum alttaşlar üzerinde ince filmler halinde biriktirmişlerdir. Ayrıca $\text{MoO}_3\text{-WO}_3$ ince filmleri, Mo (%80) ve W (%20) hedefinden başlayarak, 573K ' da tutulan alttaşlara reaktif manyetik alan sıçratma tekniği ile büyütmüşlerdir. Bu şekilde çözelti ortamındakine benzer bir stokiometri elde etmeyi amaçlamışlardır. NO_2/O_2 'de ve CO/O_2 'de artan sıcaklıkta çeşitli geniş absorpsiyonların arttığını ve oksidasyonlardan sonra bu absorpsiyonların azaldığını tespit etmişlerdir. İnce filmlerin kararlılığının daha iyi olduğunu, sensör cihazlarında ince filmlerin kullanılması gerektiğini ifade etmişlerdir. Arfaoia ve ark. (2015), MoO_3 ve WO_3 ince filmleri, bu oksitlerin en stabil yapısını elde etmek amacıyla 500°C ' de cam alttaşlar üzerine oksijen ortamında termal vakum buharlaştırma tekniği ile büyütmüşlerdir. Belirlenen şartlar altında MoO_3 filmler ortorombik, WO_3 filmler monoklinik fazda büyümüşlerdir. Çalışmada MoO_3 ve WO_3 filmlerin ethanol buharına tepkisi ve fotokatalitik etkisi araştırılmıştır. WO_3 'ün MoO_3 'e göre belirgin bir şekilde daha yüksek tepki değerine, düşük çalışma sıcaklığına ve yüksek yüzey alanı nedeniyle düşük etanol buharı konsantrasyonuna daha iyi cevap verme özelliğine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan literatür araştırmalarında WO_3 ince filmde MoO_3 ince filme adım adım geçilerek reaktif manyetik alan sıçratma tekniği ile büyütülen yapılara ilişkin bir çalışma bulunmamaktadır. Çalışma, gaz algılama özelliğinin hangi W/Mo oranında

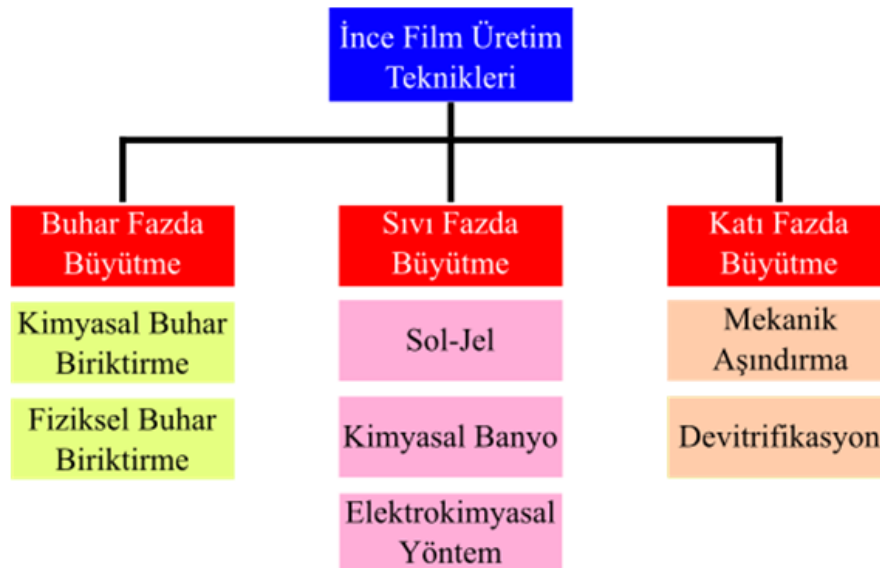
arttığını tespit etmek üzerine kurgulanmış olup yine literatürde sistematik olarak değişen oranlarda karıştırılmış W-MoO₃ yapısının gaz algılama özelliklerine ilişkin bir çalışma bulunmamaktadır.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. İnce Film Üretim Yöntemleri

Bilimsel ve endüstriyel olarak günümüzde çok kullanılan ince filmler ilk başlarda cam ve seramikler üzerine süsleme yapmak amacıyla kullanılmıştır. İlerleyen teknoloji ve vakum sistemlerinin gelişmesi ile birlikte çok daha sofistike tekniklerle ve kontrollü ince filmler yapılmaya başlanmıştır. Bu teknikler günümüzde teknolojinin de temelini oluşturan tekniklerdir. İnce filmleri büyütme işlemleri, buhar fazda büyütme, sıvı fazda büyütme ve katı fazda büyütme olmak üzere üç ana gruba ayrılmaktadır (Şekil 3.1) Buhar fazda büyütme işlemi ise kendi içinde iki gruba ayrılmaktadır. Bunlar, kimyasal buhar biriktirme (CVD veya Chemical Vapor Deposition) ve fiziksel buhar biriktirme (PVD veya Physical Vapor Deposition) olarak isimlendirilmektedir. CVD işleminde büyütülmesi istenen filmdeki malzeme veya malzemelere ait gazlar uygun sıcaklıkta bir yüzey üzerinden geçirilir. Reaksiyona giren gaz alttaş yüzeyinde birikir ve ince filmi meydana getirir. Fiziksel buhar biriktirme işlemi ise kendi içinde buharlaştırma (evaporation) ve sıçratma (sputtering) olarak iki kısma ayrılmaktadır (Şekil 3.2). Buharlaştırma işleminde vakum ortamında kaplanacak malzeme erime sıcaklığının üzerine farklı tekniklerle çıkarılır ve malzemenin buharlaşarak alttaş üzerine kaplanması sağlanır. Sıçratma işleminde ise kaplanacak malzeme (hedef) üzerinde plazma oluşması sağlanır ve hedef malzemeden kopan atomlar istenilen alttaş üzerine gönderilir. Böylece atom atom kaplama yapılarak ince film büyütülür.



Şekil 3.1. İnce film üretim teknikleri (Sönmezoğlu ve ark., 2012).

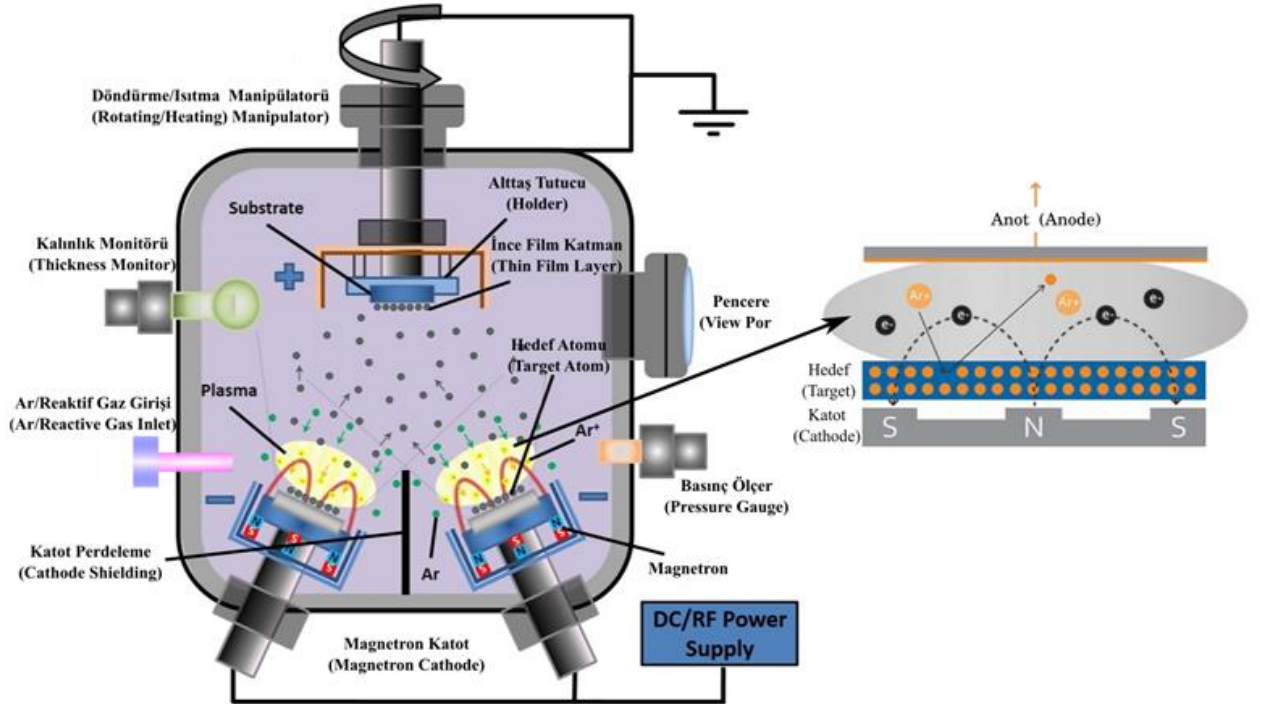


Şekil 3.2. Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri (Sönmezoğlu ve ark., 2012).

3.2 Manyetik Alan Sıçratma Sistemi

Sıçratma işlemleri de farklı tekniklerle yapılabilmektedir. Bunlar içinden manyetik alanda sıçratma işlemi en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Bu yöntemde hedef malzeme (kaplanacak malzeme) ve alttaş uygun konumlarda aralarında belirli bir mesafe olacak şekilde bir vakum kazanı içine yerleştirilir. Hedef malzeme mknatsızlık özelliğine sahip magnetron denilen kısma yerleştirilir. Vakum alındıktan sonra ortama Ar (Argon) gazı gönderilir. Ar gazı bu sistem için plazma gazıdır. Argon seçilmesinin bir kaç tane nedeni vardır. Bunlardan ilki argon gazının bir soy gaz olması ve ortamdaki atom veya moleküllerle reaksiyona girme isteğinin olmayışdır. İkincisi ise argon büyük bir atom olup çarptığı yüzeydeki atom veya atomları kazıyabilmektedir. Ortama verilen argon gazındaki atomların çok küçük bir kısmı birbirleri ile çarpıştıkları zaman elektron kaybederek elektron (e^-) ve Ar^+ iyonu meydana getirir. Bu negatif ve pozitif yüklü parçacıklar magnetronun manyetik alanına kapılırlar ve hedef malzemeye doğru ilerlemeye başlarlar. Bu esnada önlerine gelen diğer argon atomlarına çarparak onlarında iyonlaşmalarına neden olurlar. Bu şekilde manyetik alan içinde e^- ve Ar^+ iyonlarından meydana gelen bir plazma oluşur. Burada negatif yüklü e^- 'ler magnetrona yaklaşmazken pozitif yüklü Ar^+ iyonları manyetik alanın etkisi ile hedef yüzeyine hızlı bir şekilde çarparlar. Çarpmanın etkisi ile hedef malzemenin yüzeyinden kopan atomlar pozitif yüklü olan ve alttaşın tutturulduğu yüzeye doğru giderler ve alttaş yüzeyine tutunurlar. Bu şekilde atomlar üst üste yerleşerek ince bir film meydana getirirler. Bu tür kaplamada kalitesi ve yapısı mükemmel olan homojen filmler elde edilebilmektedir.

Bu kaplama yönteminde vakum kazanı içerisinde Ar yanında reaktif gaz olarak O_2 , H_2 , N_2 gibi gazlar da verilebilmektedir. Bu şekilde kopan atomların alttaş yüzeyine tutunmadan önce reaktif gazlarla reaksiyona girerek bileşik oluşturması ve oluşan bileşiğin alttaşa tutunması sağlanmaktadır. Reaktif kaplama ile oksit, nitrit gibi yapılar elde edilebilmektedir. Manyetik alan sıçratma yönteminde güç kaynağı olarak RF (Radio Frequency) ya da DC (Direct Current) kullanılabilir. DC ile yapılması planlanan kaplamalarda hedef malzemenin iletkenliğinin olması gerekmektedir. RF ile yapılması planlanan kaplamalarda ise iletken, yarı iletken veya dielektrik malzemelerin kaplanması yapılabilmektedir. Dielektrik malzemelerde hedef malzeme yüzeyinde şarj (yük birikimi) olduğundan dolayı bu yükün giderilmesi için uygulanan gücün atımlı olması gerekmektedir. Bundan dolayı dielektrik malzemeler sadece RF güç kaynağı kullanılarak kaplanabilirken iletken ve yarıiletken malzemeler hem DC hem de RF güç kaynağı kullanılarak kaplanabilmektedir. RF güç kaynağı frekansı olarak manyetik alan sıçratma sistemlerinde yaygın olarak 13.86 MHz frekansı kullanılmaktadır. Manyetik alan sıçratma sistemine ve oluşan plazmaya ilişkin şematik gösterim Şekil 3.3'te gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Manyetik alan sıçratma sistemi ve magnetron üzerinde oluşan plazmaya ilişkin şematik gösterim.

3.3. $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ İnce Filmlerinin Üretimi

Tez çalılımasında kullanılması planlanan ince filmler VAKSİS MİTAS 3M1T (Şekil 3.4) sistemi kullanılarak büyütülmüşlerdir. 3” çap, 0.25” kalınlığa ve %99.99 saflığa sahip Mo (Molibden) ve W (Tungsten) (PLASMATECH) metalik hedefleri iki farklı RF güç kaynağına sahip magnetron üzerine yerleştirilmişlerdir. Alttaş olarak ise SLG (Soda Lime Glass) kullanılmıştır. SLG’ler sabunlu su ile yıkandıktan sonra organik kalıntılardan kurtulmak için cam bir petri kabı içinde 10 dakika boyunca ultrasonik temizleyicide bekletilmiştir. DI (Deiyonize) su ile yıkandıktan sonra yine bir cam petri kabı konulan IPA (Iso-propil Alcohol) içinde 10 dakika boyunca ultrasonik temizleyicide bekletilmiştir. N_2 gazı ile kurutulan SLG’ler alttaş tutucuya (holder) yerleştirilmişlerdir. Vakum sistemi içine yerleştirildikten sonra vakum alınarak basıncın 2.10^{-7} Torr basınca düşmesi için beklenmiştir. Basınc istenen seviye indikten sonra alttaş 400 °C’ye kadar kademeli ısıtılmıştır. İstenilen sıcaklığa ulaştıktan sonra 30 dakika beklenmiş ve sıçratma işlemine geçilmiştir.



Şekil 3.4. VAKSİS MİDAS 3M1T manyetik alan sıçratma sistemi.

Sıçratma işlemi için vakum kazanı içine yüksek saflıkta (%99.99) Ar gazı 50 sscm (Standart Cubic Centimeters per Minute) akış oranında verilmeye başlanmış ve kazan vakumu basıncı 5.10^{-3} Torr seviyesine yükseltilmiştir. Daha sonra $3W/cm^2$ olacak şekilde magnetronlara güç verilerek plazma oluşturulmuştur. Plazma oluştuktan sonra

içeriye 12.5 sccm yüksek saflıkta (%99.99) O₂ gazı verilmiş ve Ar gazının akış oranı 37.5 sccm değerine düşürülmüştür. Böylece O₂/(Ar+O₂) akış oranlarının ¼ olması sağlanmıştır. Bu oran bütün üretimlerde sabit tutulmuştur. W_(1-x)Mo_xO₃ kompozisyonu için W ve Mo hedeflerin takılı olduğu magnetronlara uygulanan güçler Çizelge 3.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 3.1. W_(1-x)Mo_xO₃ (x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ve 1.0) kompozisyonuna sahip ince filmler için W ve Mo metal hedeflere uygulanan RF güçler.

x	Kompozisyon	W Gücü (Watt)	Mo Gücü (Watt)
0.0	WO ₃	137	0
0.2	W _{0.8} Mo _{0.2} O ₃	110	27
0.4	W _{0.6} Mo _{0.4} O ₃	82	55
0.6	W _{0.4} Mo _{0.6} O ₃	55	82
0.8	W _{0.2} Mo _{0.8} O ₃	27	110
1.0	MoO ₃	0	137

3.3. W_(1-x)Mo_xO₃ İnce Filmlerinin Karakterizasyonları

3.3.1 Yapısal Karakterizasyonlar

Kristal yapıda periyodik düzlemlerden yansıyan X-ışınları ile kristal yapı hakkında detaylı bilgi elde etmek mümkündür. Bu teknikle kristal yapıdaki fazları, fazlardaki atomların pozisyonları hesaplamak mümkün olabilmektedir. W_(1-x)Mo_xO₃ ince filmlerde MoO₃ ve WO₃ fazlarını ve bunların oranlarını tespit etmek amacıyla X-ışınları kırınım spektroskopisi kullanılmıştır. Bunun için SLG üzerinde büyüyen W_(1-x)Mo_xO₃ ince filmler, GIXRD (Grazing Incidence X-Ray Diffraction) özelliği bulunan GNR marka ADP PRO 2000 modeli X-ışınları difraktometresinde 2θ = 10 – 90° arasında 0.01° adımlarla CuKα = 0.1541874 nm dalga boylu X-ışınına maruz bırakılmıştır. İnce film yüzeyine gelen X-ışını ile yüzey arasındaki açı (ω) 1° olarak sabitlenmiştir. Elde edilen kırınım desenleri incelenerek ince filmlerin kristal yapısı ve yapısal özellikleri hakkında bilgi edinilmiştir.

Elde edilen XRD dataları önce “Match! 3” programı ile incelenmiştir. Böylece elde edilen XRD desenlerinin hangi WO₃ ve MoO₃ fazlarına ait olduğuna dair fikir edinilmiş ve kristal yapı arıtımı için model(ler) belirlenmiştir. Daha sonra Fullproof Suite programının alt programı olan “WinPLOTR” ile XRD desenlerine ilişkin background dosyası oluşturulmuştur. Background dosyası, XRD data dosyası ve Match! 3 programından alınan parametreler kullanılarak “Fullproof Suite” programı ile kristal yapı arıtımı gerçekleştirilmiştir. Son olarak Fullprof Suite programının çıktısı olan “cif” dosyası “VESTA” programına aktarılarak mevcut kristal yapının üç boyutlu hali çizdirilmiştir.

Bununla birlikte malzemedeki kristaliteyi hesaplamak için bir yaklaşım olan Scherrer denklemi (Scherrer, 1918; Langford ve Wilson, 1978) kullanılarak üretilen örneklerdeki kristalite hesaplanmıştır. Scherrer denklemi, Denklem 3.1’de gösterilmektedir.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Denklem 3.1})$$

Scherrer denkleminde tahmini L kristalite boyutunu, K tanecik şekline bağlı olarak değeri 0.89 ile 0.94 arasında değişen bir sabiti, λ kullanılan X-ışınının dalga boyu, β XRD deseninde baskın pike ait maksimum şiddetin yarısındaki genişlik olarak ifade edilen ve radyan cinsinden olan FWHM (Full Width at Half Maximum) değerini, θ ise maksimum pikin pozisyonunun radyan cinsinden değeri olarak ifade edilmektedir. Genellikle K sabiti 0.94 olarak alınmakta olup tez çalışması için yapılan hesaplamalarda da 0.94 olarak alınmıştır.

Taramalı elektron mikroskopunda yüksek gerilim altında hızlandırılan elektronlar malzeme yüzeyine odaklanır ve taratılır. Malzeme atomları ile elektron demeti arasında meydana gelen çeşitli etkileşimler uygun algılayıcılar ile toplanır ve dijital sinyaller çevrilerek ekrana verilir. Bu şekilde optik mikroskoplarının ayırma gücünün çok üstündeki çözünürlüklerde malzeme yüzeyi incelenebilmektedir. $W_{(1-x)Mo_xO_3}$ ince filmler TESCAN marka ve MAIA3 XMU modellen FE-SEM (Field Effect – Scanning Electron Microscope) cihazına konularak 50000 ve 150000 büyütme altında yüzeyleri incelenmiştir. Daha sonra kantitatif element analizi yapılmıştır. Bunun için HITACHI marka ve SU1510 modellen SEM cihazına konulan ince filmlerde, belirlenen bir yüzeyden OXFORD INSTRUMENTS marka ve INCAx-act 51-ADD0053 modellen EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) aparatı kullanılarak element analizi yapılmıştır. EDX analizinde örnek yüzeyine gönderilen yüksek enerjili elektronlar örnek yüzeyindeki atomlardan elektron kopmasına neden olur. Atom çekirdeğine yakın kabuklardan elektron kopması durumunda, atomun elektronik konfigürasyonu bozulur. Elektronik konfigürasyonunun yeniden düzenlenmesi için üst seviyedeki elektronlar alt seviyelere geçişler yaparlar. Bu esnada atomun cinsine göre farklılık gösteren karakteristik X-ışını yayınımları olur. Bu ışınımlar bir dedektör yardımı ile algılanır ve işlenebilir sinyallere çevrilir. Her elementin karakteristik bir X-ışını spektrumu olduğu için elementel analiz yapılabilir.

Molekülerin şiddetli bir monokromatik ışık ile uyarılması sonucunda saçılan ışık, moleküller hakkında ayrıntılı bilgiler sunmaktadır. Işık saçılması esnasında saçılan

ışığın oldukça büyük bir kısmı gönderilen ışığın enerjisine sahip olur. Bu elastik saçılma olayı Rayleigh Saçılması olarak bilinir. Saçılan ışığın çok küçük bir kısmı ise (1/10000 veya 1/100000 oranlarında) elastik olmayan saçılmalardan gelir. Bu elastik olmayan saçılmalar Raman Saçılması olarak bilinir. Raman spektroskopisinde saçılan ışınlar belirli bir açı altında incelenir ve Rayleigh Saçılmaları elimine edilir. Geriye kalan ve elastik olmayan saçılmalardan kaynaklanan ışınlar dedekte edilir. Bu ışınların enerjisi, ışık ile etkileşime giren moleküllerin titreşim enerjilerine bağlı olarak farklılıklar gösterebilir. Yani molekülün titreşim enerji düzeyleri tespit hakkında bilgi edinilebilir. Raman spektroskopisinde molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ ince filmlerdeki atomlar arası bağlar hakkında ve moleküler titreşim düzeyleri hakkında bilgi edinebilmek için ince filmler Renishaw inVia Confocal Raman Spektrometresinde, 532 nm dalgaboylu 30 mW gücündeki lazer ile uyarılmıştır. Bu uyarım sonucunda ince filmlerden gelen Raman sinyalleri 100 – 1200 cm^{-1} dalga sayısı aralığında incelenmiştir.

$W_{(1-x)}Mo_xO_3$ ince filmlerin yüzey topolojileri hakkında bilgi edinebilmek için ince filmler Park System marka ve XE6 model AFM (Atomic Force Microscope) ile incelenmiştir. Atomik kuvvet mikroskobu esnek bir manivela buna bağlı bir sivri uçtan (tip) meydana gelir. Sivri uç örnek yüzeyine yaklaştırılır. Bu esnada sivri uç ile örnek yüzeyi arasındaki elektrostati etkileşimden dolayı belirli bir mesafede sabitlenir ve yüzeyde bir çizgi hattında hareket ettirilir. Sivri uç bir çıkıntı veya çukur ile karşılaşırsa elektrostati etkileşim sivri uç ile yüzey arasındaki mesafenin sabit kalmasını sağlayacak şekilde yukarı veya aşağı hareket eder. Gezici sivri ucun hareketleri bir lazer yardımıyla algılanarak görüntüye çevrilir. Bu şekilde belirlenen bir yüzey satır satır taranarak yüzey topografisi elde edilir. Bu mikroskobun hassasiyeti nm mertebesinde olabilmektedir.

3.3.2 Optik Karakterizasyon

İnce filmlerin optik karakterizasyonları SHIMADZU marka ve UV – 1800 modelli UV (Ultra Violet) Spektrometresinde yapılmıştır. 250 – 1000 nm dalga boyu aralığında, ince filmlerin soğurma (absorption) ve geçirme (transmittance) spektrumları alınmıştır. UV spektrumları ince filmlerin optik davranışları hakkında değerli bilgiler sunmaktadır. Bir yarıiletkende gönderilen ışının enerjisinin soğurma katsayısına etkisi ölçülerek yasak bant aralığı hesabı yapılabilmektedir. Gönderilen ışının sahip olduğu enerji malzemenin yasak bant aralığı enerjisinden büyükse ışın soğrulur küçük ise soğrulmadan geçer. t kalınlığındaki bir filme gönderilen ışığın şiddeti I_0 ve dalga boyu λ

olarak tanımlanırsa, geçen ışığın şiddeti gelen fotonun dalga boyuna ve filmin kalınlığına bağlı olarak değişir.

$$I_t = I_0.e^{-\alpha t} \quad (\text{Denklem 3.2})$$

Bu denklemden α soğurma katsayısı olarak isimlendirilir ve α soğurma katsayısı Denklem 3.3 ile elde edilir.

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{Denklem 3.3})$$

Buradan hareketle UV ölçümlerinden faydalanarak α soğurma katsayısı

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{100}{T}\right) \quad (\text{Denklem 3.4})$$

denklemleri ile hesaplanır. Bu denklemlerde t film kalınlığı, T geçen ışığın geçirgenlik yüzdesidir. Soğurma bölgesinde yasak enerji bant aralığı Tauc denklemleri denilen denklemlerle hesaplanmaktadır (Tauc 1970).

$$(\alpha hv) = A(hv - E_g)^\gamma \quad (\text{Denklem 3.5})$$

Bu denklemlerde A, 10^{-7} ve 10^{-8} m^{-1} arasında değişen enerjiden bağımsız bir sabit, hv foton enerjisi, E_g enerji bant aralığı ve γ bir sabittir. İzinli direkt geçişler için $\gamma=1/2$, yasak direkt geçişler için $\gamma=3/2$ ve indirekt geçişler için ise $\gamma=2$ 'dir. $(\alpha hv)^2 - hv$ grafiğinde oluşan eğrinin üst kısmından hv eksenine çizilen doğrunun eksenini kestiği nokta E_g bant aralığı değeri olarak alınmaktadır (Şahin 2016).

3.3.3 Elektrokimyasal Karakterizasyonu

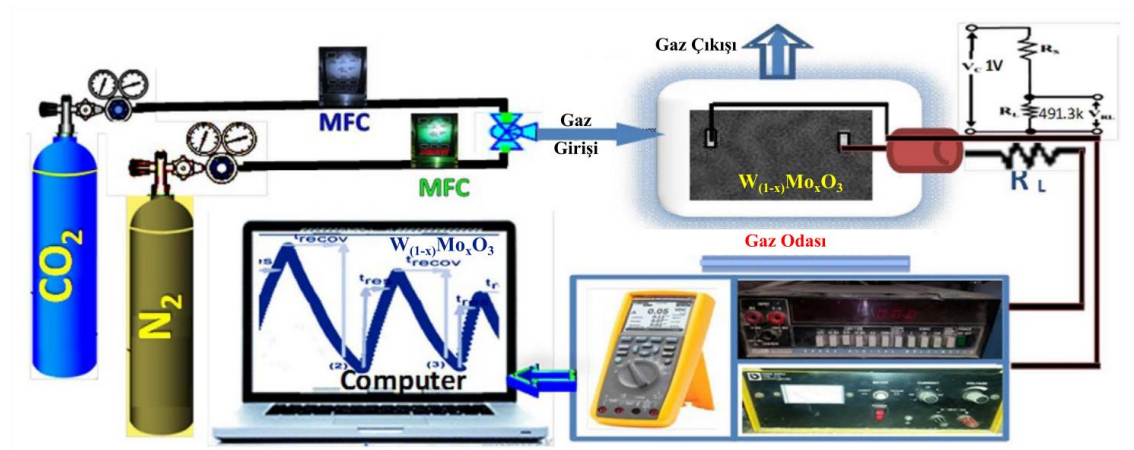
$W_{(1-x)}Mo_xO_3$ ince filmlerin elektrokimyasal karakterizasyonu IVIUM marka ve nSTAT model potansiyostat ile -1 Volt ile +1 Volt arasında 0.03 V/s tarama hızında yapılmıştır. Döngüsel voltametri (Cyclic Voltametry – CV) bir tür potansiyodinamik elektrokimyasal ölçümdür. Döngüsel bir voltametri deneyinde, çalışma elektrot potansiyeli zamana karşı doğrusal olarak artırılır. Doğrusal tarama voltametrisinden farklı olarak, bir CV (Kapasitans – Gerilim) deneyinde ayarlanan potansiyele ulaşıldıktan sonra, çalışma elektrodunun potansiyeli, başlangıç potansiyeline geri dönmek için ters yönde artırılır. Potansiyel olarak bu rampa döngüleri ihtiyaç duyulduğu kadar tekrar edilebilir. Çalışma elektrotundaki uygulanan gerilime (çalışma elektrodunun potansiyeli) karşı akım grafiği çizilerek döngüsel voltammogram grafiği oluşturulur. Döngüsel voltametri genellikle çözeltideki bir analitin veya elektrot üzerine adsorbe edilen bir molekülün elektrokimyasal özelliklerini incelemek için kullanılmaktadır.

3.3.4 Gaz Sensörü Karakterizasyonu

Gaz algılama özelliklerini ölçmek için kullanılan sistemin şematik diyagramı Şekil 3.5'te gösterilmektedir. Bu sistem piyasada satılan metal oksit gazı sensörleri için temel ölçüm devresini içermektedir. Gaz algılama ölçümleri için üst kısımda kauçuk O-ringlerle kapatılmış 1.0 L hacimli bir cam hazne bulunmaktadır. Üst kısımda, ikisi gaz girişi ve çıkışı için biri de elektrik sinyallerini almak için üç delik mevcuttur. Hedef gaz olarak belirlenen CO₂ ve N₂ gazlarını, piyasada satılan bir CO₂ ve N₂ gaz tüplerinden temin edilmektedir. Gazın daha hassas algılanmasını sağlamak için, bir yük direnci R_L kullanılmıştır. DC güç kaynağından (KEITHLEY 2450) 1 V giriş voltajı uygulanmıştır. R_L sensöre seri bağlanmıştır. Çıkış gerilimi, R_L boyunca ölçülmüştür. Sensör direncini kararlı hale getirmek için sensör haznesinden N₂ gazı geçirilmiştir. Sensör çıkış sinyali (voltaj), bir bilgisayarla kaydedilmiştir. Hedef ve taşıyıcı gazlar her döngüde açılıp kapatılmıştır. Deneysel düzenek veri toplama sırasında oda sıcaklığında bulunmaktadır. Sensör, toplam hacmi 1.0 L olan cam hazneye yerleştirilmiş ve sensörlerle omik teması sağlamak için iletken gümüş pasta kullanılmıştır. Hazneye farklı bir hacimde CO₂ enjekte edilmiş ve sensör çıkış voltajı ölçülmüştür. Sensör direnci R_s,

$$R_s = V_c - \frac{V_{out}}{V_{in}} \cdot R_L \quad (\text{Denklem 3.6})$$

denklemleri kullanılarak ölçülmüştür. Bu şekilde yüzeydeki elektriksel değişimlerin yani direnç değişimlerinin hassas bir şekilde okunması hedeflenmiştir. Bu düzenek Basyoni ve ark. (2016)'dan esinlenerek hazırlanmıştır.



Şekil 3.5. Gaz sensörü analiz düzenegi

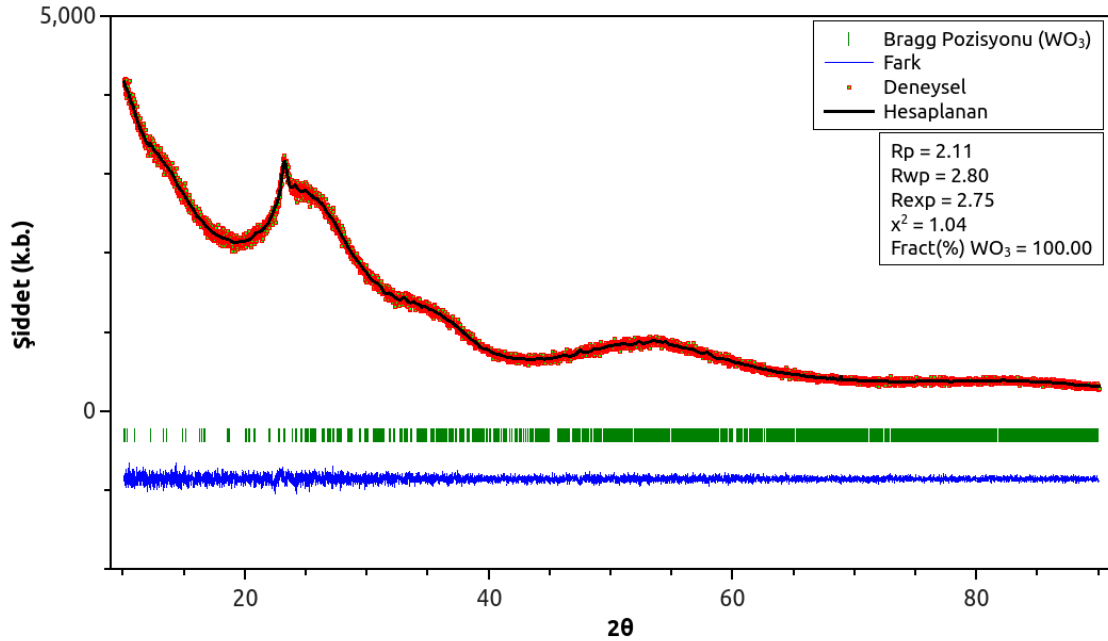
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Tez çalışmasında reaktif manyetik alan sıçratma yöntemiyle büyütülen $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve 1.0) ince filmlerin yapısal, optik ve gaz sensörü özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla metalik W ve Mo hedefleri manyetik alan sıçratma sistemi içine yerleştirilmiş ve düşük vakum altında sıçratma işlemi yapılmıştır. Sıçratma işlemi esnasında altta sıcaklığı filmlerin kristalizasyonu için $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tutulmuş ve içeriye $O_2/(Ar+O_2)$ oranı $1/4$ olacak şekilde reaktif O_2 gazı verilmiştir. Oluşan filmlerin XRD, SEM, EDX, Raman spektroskopisi ve AFM ile yapıları, UV-VIS spektrofotometre ile optik ve ev-yapımı bir sistemle de gaz sensörü özellikleri incelenmiştir.

4.1. $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri

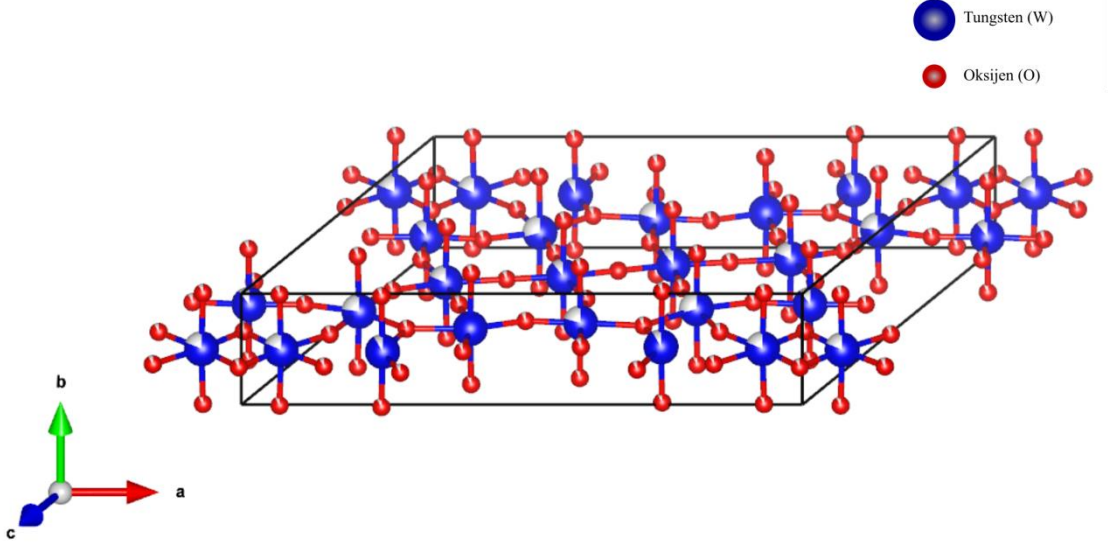
GNR ADP Pro 2000 marka ve modelli XRD cihazında takılı bulunan ince film dedektör ile analiz edilen filmler $10\text{-}90^\circ$ aralığında 0.01° adımlarla $w = 1^\circ$ olacak şekilde X-ışınlarına maruz bırakılan filmler için XRD desenleri ve arıtım parametreleri ile yapılan arıtım sonucunda elde edilen yapıya ilişkin birim hücreler ve atomların yerleşimi Şekil 4.1-12'de gösterilmektedir. Şekil 4.1'de WO_3 yapısına ilişkin XRD deseni ve arıtım parametreleri gösterilmektedir. XRD deseni WO_3 yapısında kristal miktarının az olduğunu, yapının tam bir kristalden ziyade WO_3 moleküllerinin rastgele düzenlendiği amorf bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu $400\text{ }^\circ\text{C}$ üretim sıcaklığının WO_3 'ün tam kristal bir faz yapısının oluşması için yeterli olmadığını göstermektedir. WO_3 yapısına ilişkin XRD deseni Match! 3 programı ile incelendiğinde WO_3 'in bir fazı olan ve γ - WO_3 olarak bilinen $P12/m1$ uzay grubuna sahip monoklinik bir yapı ile eşleştiği tespit edilmiştir. Bu yapı için birim hücre parametreleri $a = 18.32\text{ \AA}$, $b = 3.79$ ve $c = 14.04\text{ \AA}$ olup eksenler arasındaki açılar $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 115.03^\circ$ ve $\gamma = 90^\circ$ olup birim hücre 9 tanesi tungstene ve 25 tanesi oksijene ait olmak üzere 34 atomdan meydana gelmektedir (Magneli, 1949). Bu yapı oksijence eksik olup $WO_{2.72}$ olarak tanımlanmıştır. O_2 eksiliği kristal yapıda amorf düzenlenmenin olmasına neden olmuştur. WO_3 ince filmlerde baskın olması gereken ve yaklaşık 23.5° 'de gözlenmesi gereken (002) piki çok az belirgindir. Mo katkılı WO_3 örneklerinin hepsi için üretim sıcaklığı $400\text{ }^\circ\text{C}$ olduğundan dolayı bu yapı diğer çok fazlı yapı arıtmaları için de model kabul edilmiştir. Fullproof Suite programı kullanılarak yapılan arıtım sonucunda R-faktörler sırasıyla Rwp (weighted-profile R-factor) 2.80, Rexp (expected R-factor) 2.75 ve yapılan fit işleminin kalitesini gösteren χ^2 (goodness of fit) değeri 1.04 olarak bulunmuştur. Rwp değeri (en doğru hali ile tutarsızlık ölçeği) background gürültüsü

artıkça düşen bir değer olup daha net ve düz backgroundlara sahip XRD desenleri için yüksek olabilmektedir (Tobby 2006). En uygun Rwp değerine ilişkin istatistiki değer olan Rexp olup Rwp ile arasında büyük bir değişim gözlemlenmemiştir. Rwp arıtım işleminin kalitesi hakkında yol gösterici olup Rwp için ideal bir değer bulunmamaktadır. Arıtım işlemi esnasında her bir iterasyon sonrasında Rwp’de meydana gelen göreceli değişiklik yakınsama hakkında doğru bilgi vermektedir. Doğru yapısal parametreler ancak hem ağırlıklı profil (Rwp) hem de beklenen R faktörünü (Rexp) değeri düşük olduğunda elde edilebilir. Kantitatif analiz için ise düşük değerler mutlaka gerekli değildir. R faktörleri, bir inceltme işleminin nasıl yürüdüğüne dair çok yararlı bilgiler sunsa da, profil uyumunun kalitesi hakkında tek kriter olarak kullanılmaz. Bunlara ilave olarak deneysel XRD desenine uydurulan (fit edilen) XRD deseninin kalitesini ifade eden Rwp ve Rexp değerlerinden hesaplanan χ^2 değerinin 1 değerine yakın olması istenir.



Şekil 4.1. WO₃ bileşiğinin X-ışınları kırınımı deseni ve yapı arıtımı.

WO₃ yapısına ilişkin VESTA programı ile çizdirilen birim hücre ve atomların dağılımı Şekil 4.2’de gösterilmektedir. WO₃ yapısına ilişkin örgü parametreleri Çizelge 4.1’de, tungsten ve oksijen miktarları ile faz yüzdeleri Çizelge 4.2’de gösterilmektedir. WO₃’ün bulunma yüzdesi % 100 olarak hesaplanmış olsa da bu mevcut kristal yapıyı ifade etmekte olup amorf kısmı ifade etmemektedir.

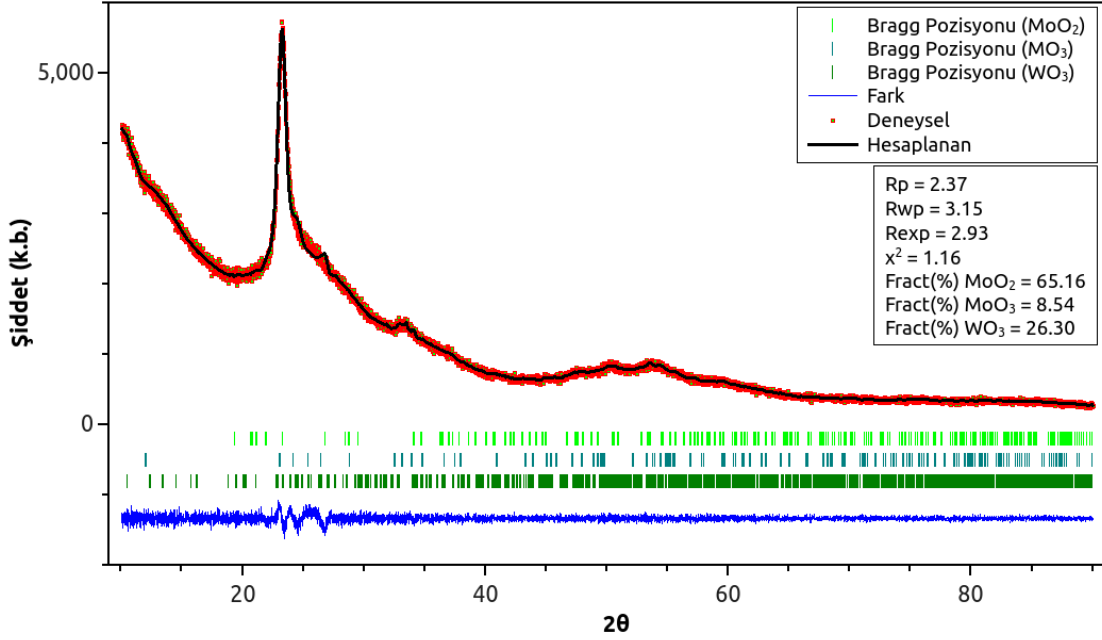


Şekil 4.2. WO₃ yapısına ilişkin birim hücre ve birim hücre içindeki atomların dağılımı.

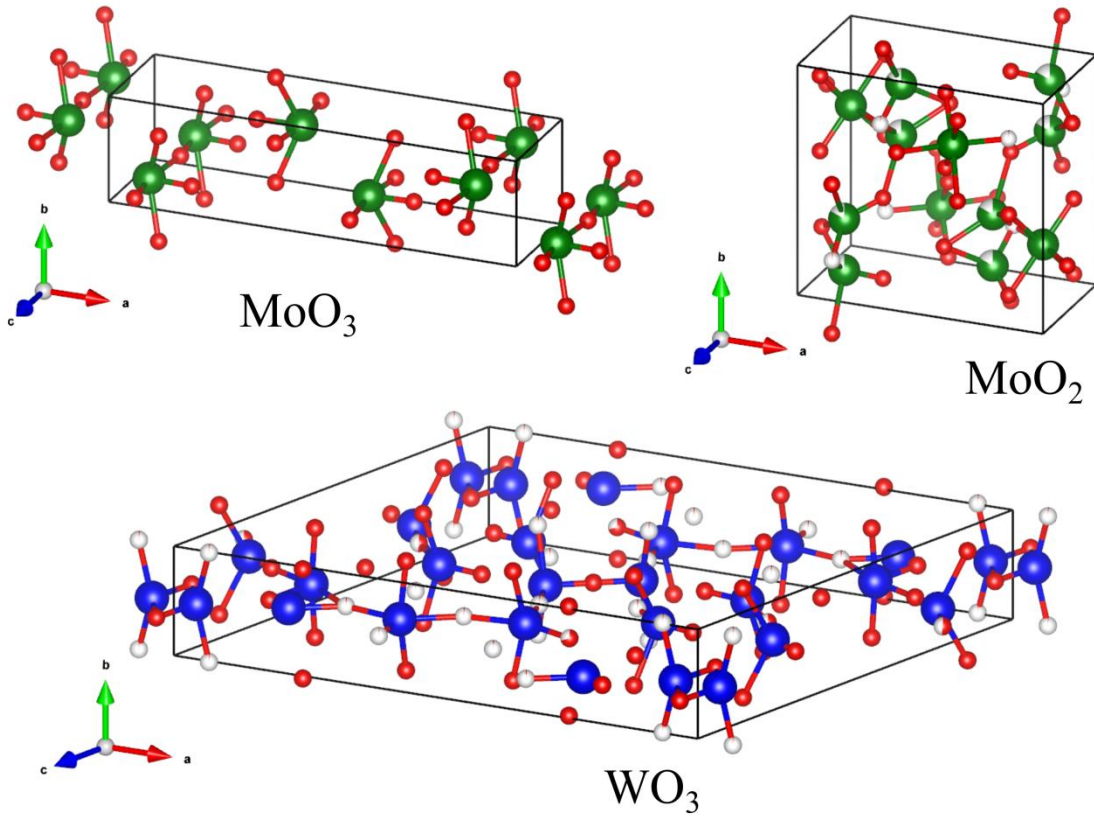
MoO₃ yapısı WO₃ yapısı içine %20 oranında girdiği zaman meydana gelen XRD deseni ve yapı arıtım parametreleri Şekil 4.3'te gösterilmektedir. 400 °C, Mo-O yapısı için bir faz geçiş sıcaklığı olup MoO₂ ile MoO₃ fazlarının birlikte bulunduğu sıcaklıktır. (Wang ve ark., 2016). MoO₃ yapısı için 400 °C değeri kritik bir değer olup MoO₃'ün faz değiştirme sıcaklığıdır. Bu bakımdan 400 °C'de MoO₃ ve MoO₂ fazlarının birlikte bulunduğu Match! 3 programı ile tespit edilmiştir. MoO₂ fazı Pnma uzay grubuna sahip ortorombik bir yapı olup birim hücre parametreleri $a = 9.6921 \text{ \AA}$, $b = 8.4322$ ve $c = 4.7188 \text{ \AA}$ ve eksenler arasındaki açılar $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ ve $\gamma = 90^\circ$ 'dir. Birim hücre 2 tanesi molibden ve 4 tanesi oksijene ait olmak üzere 6 atomdan meydana gelmektedir (Lüdtke ve ark., 2017). MoO₃ fazı için en iyi eşleşme ortorombik yapıya ait olup uzay grubu Pnma olarak tespit edilmiştir. Bu yapı için örgü parametreleri $a = 13.825 \text{ \AA}$, $b = 3.694$ ve $c = 3.954 \text{ \AA}$ ve eksenler arasındaki açılar $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ ve $\gamma = 90^\circ$ 'dir. Birim hücre 1 tanesi molibden ve 3 tanesi oksijene ait olmak üzere 4 atomdan meydana gelmektedir (Anderson ve Magneli, 1950). Bu iki yapı diğer Mo katkılı WO₃ filmlerin yapı arıtımlarında da daha önce belirlenen WO₃ fazı ile birlikte kullanılmıştır.

W_{0.8}Mo_{0.6}O₃ yapısı için Fullproof Suite programı kullanılarak yapılan arıtım sonucunda R-faktörler sırasıyla Rwp 3.15, Rexp 2.93 ve χ^2 1.16 olarak bulunmuştur. Baskın pikin şiddetindeki artış, yapıdaki kristal formun artışına işaret etmektedir. Bununla birlikte diğer piklerin net gözlemlenemiyor oluşu amorf yapının malzeme içinde varlığını sürdürdüğüne işaret etmektedir. VESTA programı ile çizdirilen birim MoO₂, MoO₃ ve WO₃ birim hücreleri ve atomların dağılımı Şekil 4.4'de

gösterilmektedir. MoO_2 , MoO_3 ve WO_3 yapısına ilişkin örgü parametreleri Çizelge 4.1'de, tungsten, molibden ve oksijen miktarları ile faz yüzdeleri Çizelge 4.2'de gösterilmektedir. Mevcut malzemedeki kristal yapının %65.16'sı MoO_2 fazı, %8.54'ü MoO_3 fazı ve %26.30'u WO_3 fazı olarak hesaplanmıştır.

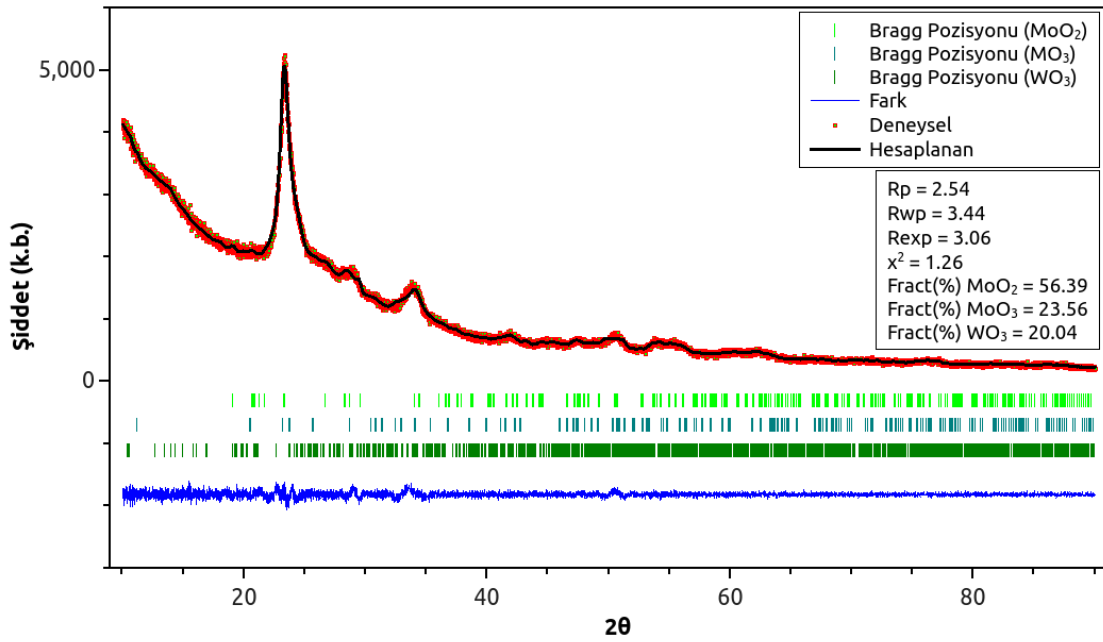


Şekil 4.3. $\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_3$ bileşiğinin X-ışınları kırınımı deseni ve yapı artıtımı.

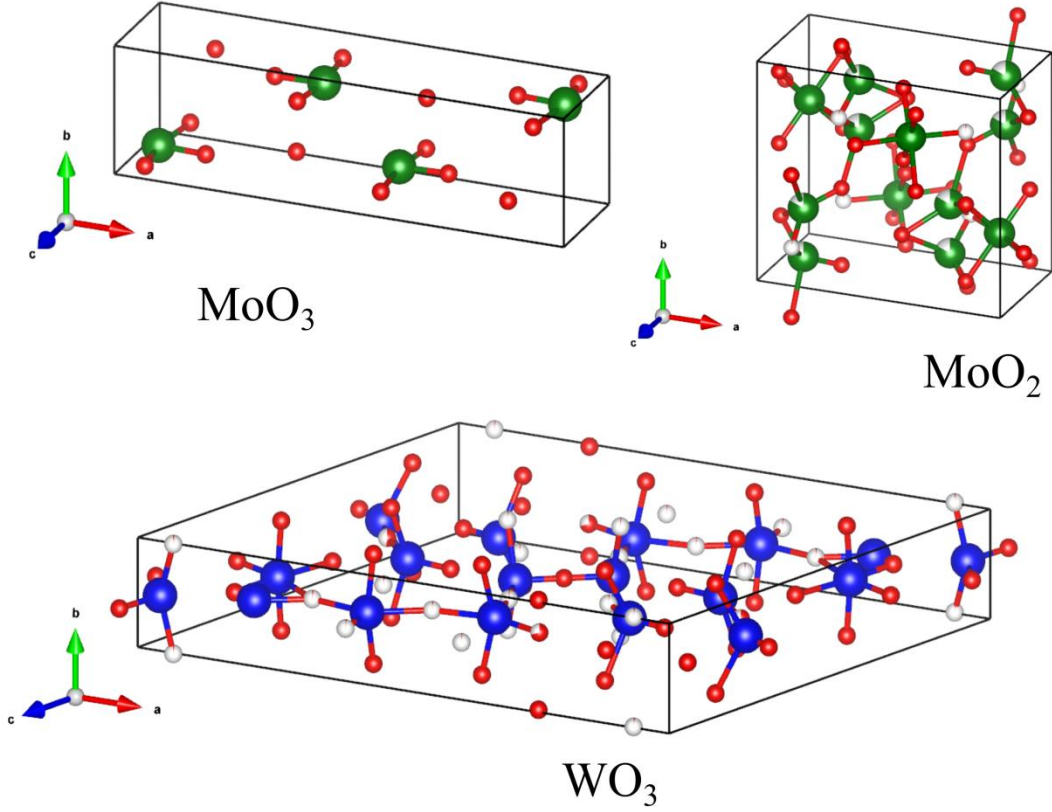


Şekil 4.4. $\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_3$ malzemesindeki WO_3 , MoO_3 ve MoO_2 yapılarına ilişkin birim hücreler ve birim hücrelerin içindeki atomların dağılımı.

MoO₃ yapısı WO₃ yapısı içine %40 oranında girdiği zaman meydana gelen XRD deseni ve yapı arıtım parametreleri Şekil 4.5'te gösterilmektedir. W_{0.6}Mo_{0.4}O₃ yapısı için Fullproof Suite programı kullanılarak yapılan arıtım sonucunda R-faktörler sırasıyla R_{wp} 3.44, R_{exp} 3.06 ve χ^2 1.26 olarak bulunmuştur. Baskın pikin şiddetindeki artış ile beraber diğer piklerin belirgin hale gelmeye başlaması kristallenmenin arttığını buna bağlı olarak amorf fazın azalmaya başladığını göstermektedir. VESTA programı ile çizdirilen birim MoO₂, MoO₃ ve WO₃ birim hücreleri ve atomların dağılımı Şekil 4.6'de gösterilmektedir. MoO₂, MoO₃ ve WO₃ yapısına ilişkin örgü parametreleri Çizelge 4.1'de, tungsten, molibden ve oksijen miktarları ile faz yüzdeleri Çizelge 4.2'de gösterilmektedir. Mevcut malzemedeki kristal yapının %56.39'sı MoO₂ fazı, %23.56'ü MoO₃ fazı ve %20.04'u WO₃ fazı olarak hesaplanmıştır. MoO₂ fazında görece olarak bir azalma meydana gelirken MoO₃ fazında bir artış meydana gelmiştir. Buna bağlı olarak WO₃ fazında azalma gözlemlenmiştir.

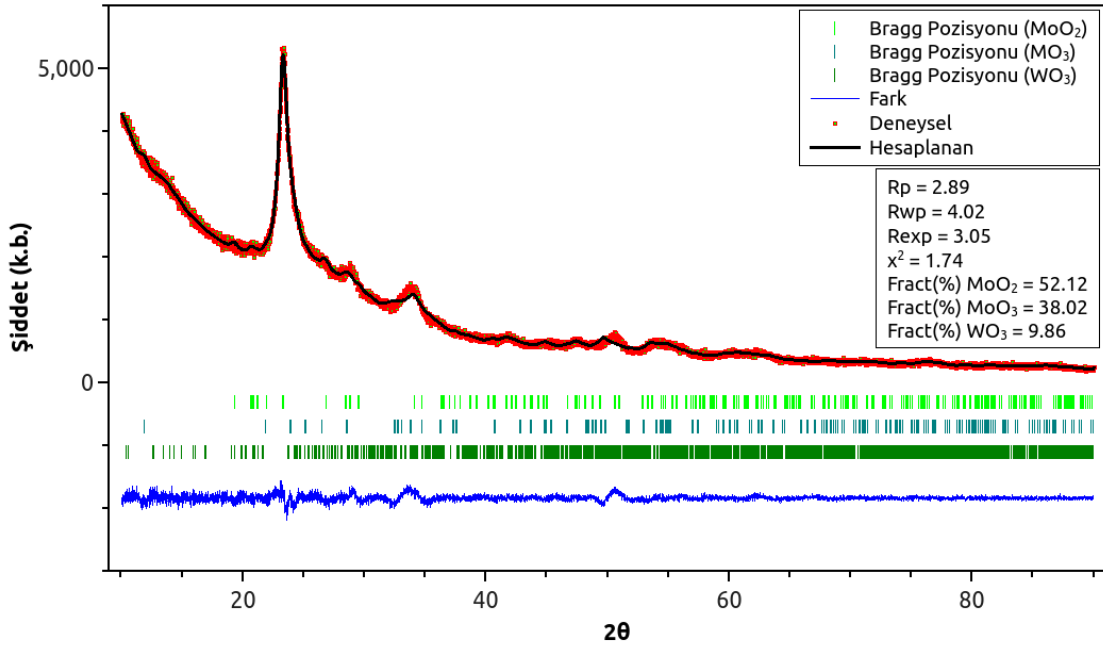


Şekil 4.5. W_{0.6}Mo_{0.4}O₃ bileşiğinin X-ışınları kırınımı deseni ve yapı arıtımı.

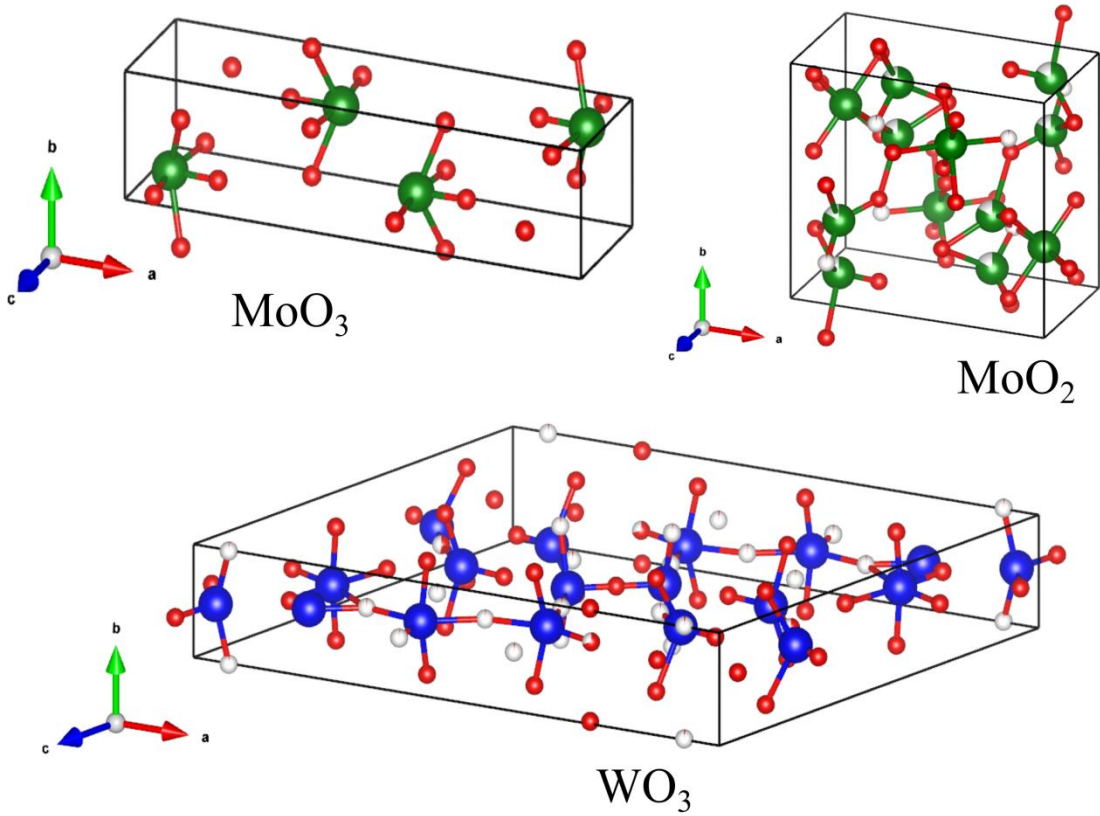


Şekil 4.6. $\text{W}_{0.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_3$ malzemesindeki WO_3 , MoO_3 ve MoO_2 yapılarına ilişkin birim hücreler ve birim hücrelerin içindeki atomların dağılımı.

MoO_3 yapısı WO_3 yapısı içine %60 oranında girdiği zaman meydana gelen XRD deseni ve yapı arıtım parametreleri Şekil 4.7’te gösterilmektedir. $\text{W}_{0.4}\text{Mo}_{0.6}\text{O}_3$ yapısı için Fullproof Suite programı kullanılarak yapılan arıtım sonucunda R-faktörler sırasıyla R_{wp} 4.02, R_{exp} 3.05 ve χ^2 1.74 olarak bulunmuştur. Baskın pik ve haricindeki piklerin şiddetlerinde $\text{W}_{0.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_3$ örneğine göre manidar bir değişiklik gözlenememiştir. VESTA programı ile çizdirilen birim MoO_2 , MoO_3 ve WO_3 birim hücreleri ve atomların dağılımı Şekil 4.8’de gösterilmektedir. MoO_2 , MoO_3 ve WO_3 yapısına ilişkin örgü parametreleri Çizelge 4.1’de, tungsten, molibden ve oksijen miktarları ile faz yüzdeleri Çizelge 4.2’de gösterilmektedir. Mevcut malzemedeki kristal yapının %52.12’si MoO_2 fazı, %38.02’si MoO_3 fazı ve %9.86’sı WO_3 fazı olarak hesaplanmıştır. MoO_2 fazında görece olarak bir azalma meydana gelirken MoO_3 fazındaki artış devam etmiştir. Bununla beraber W oranında ciddi bir azalma gözlemlenmiştir.



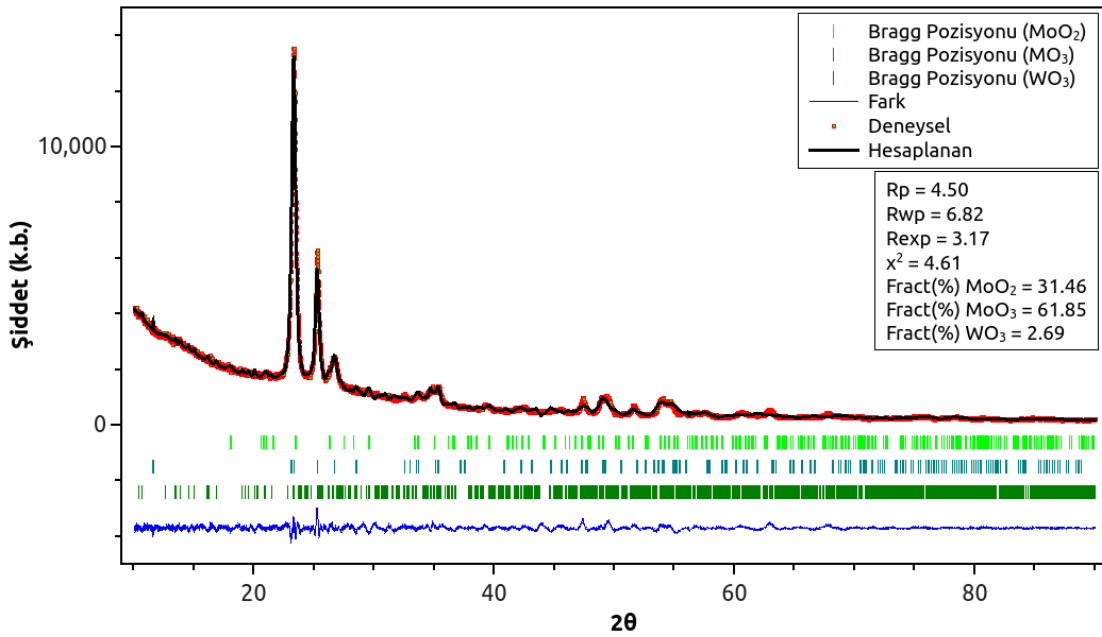
Şekil 4.7. $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ bileşiğinin X-ışınları kırınım deseni ve yapı arıtımı.



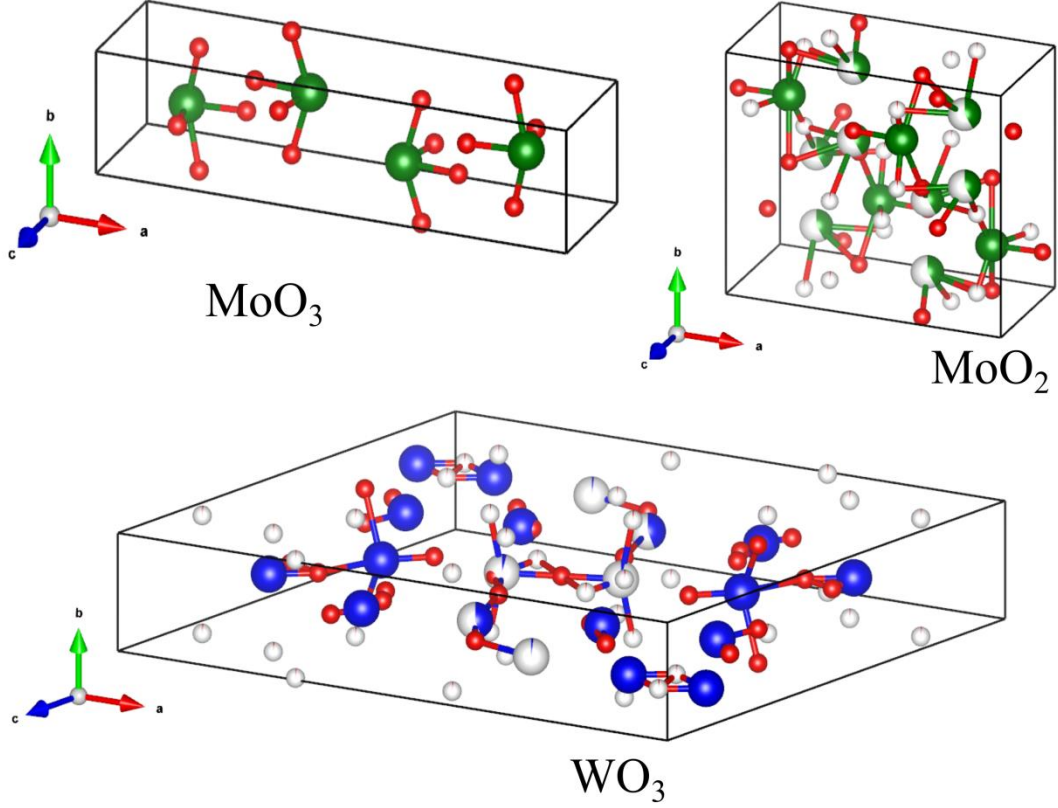
Şekil 4.8. $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ malzemesindeki WO_3 , MoO_3 ve MoO_2 yapılarına ilişkin birim hücreler ve birim hücrelerin içindeki atomların dağılımı.

MoO_3 yapısı WO_3 yapısı içine %80 oranında girdiği zaman meydana gelen XRD deseni ve yapı arıtım parametreleri Şekil 4.9’da gösterilmektedir. $W_{0.2}Mo_{0.8}O_3$ yapısı için Fullproof Suite programı kullanılarak yapılan arıtım sonucunda R-faktörler sırasıyla Rwp 6.82, Rexp 3.17 ve χ^2 4.61 olarak bulunmuştur. Baskın pik ve diğer piklerin

şiddetlerinde ciddi bir artış gözlenmiştir. Bu yapının tamamına yakının kristal olduğunu göstermektedir. VESTA programı ile çizdirilen birim MoO_2 , MoO_3 ve WO_3 birim hücreleri ve atomların dağılımı Şekil 4.10'da gösterilmektedir. MoO_2 , MoO_3 ve WO_3 yapısına ilişkin örgü parametreleri Çizelge 4.1'de, tungsten, molibden ve oksijen miktarları ile faz yüzdeleri Çizelge 4.2'de gösterilmektedir. Mevcut malzemedeki kristal yapının %31.46'sı MoO_2 fazı, %61.85'i MoO_3 fazı ve %2.69'u WO_3 fazı olarak hesaplanmıştır. MoO_2 ciddi bir azalma gözlenirken MoO_3 fazında artış gözlenmiştir. WO_3 fazı ise yapıda çok az bulunmaktadır.



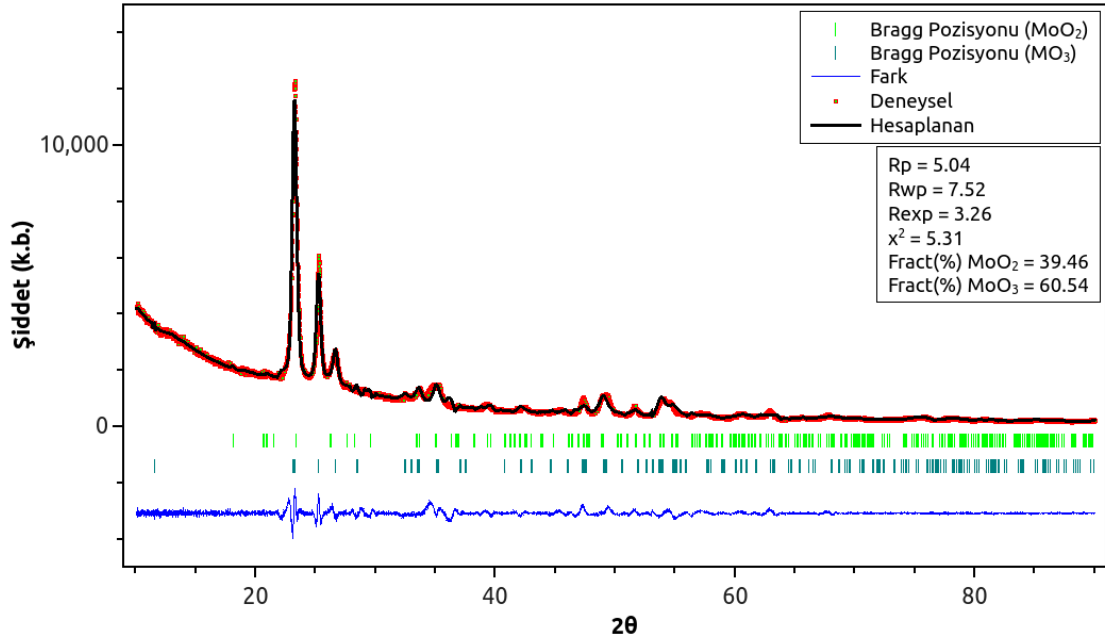
Şekil 4.9. $\text{W}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_3$ bileşiğinin X-ışınları kırınım deseni ve yapı artımı.



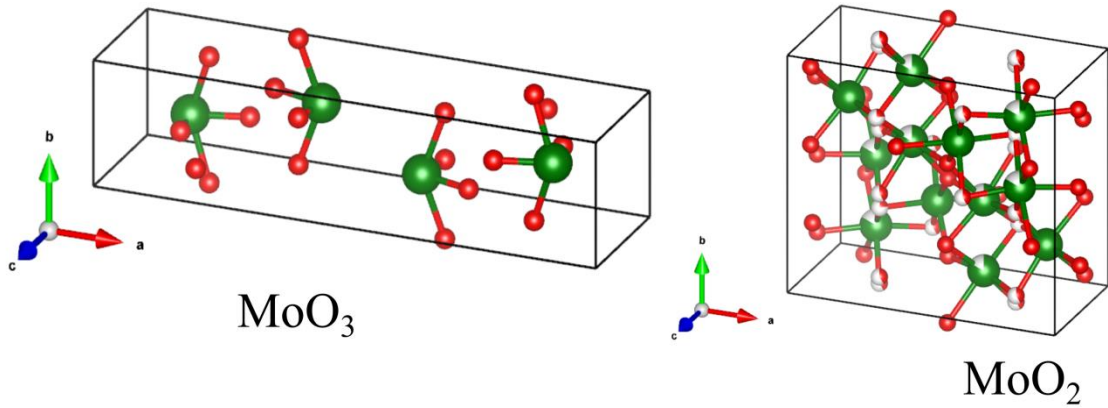
Şekil 4.10. $\text{W}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_3$ malzemesindeki WO_3 , MoO_3 ve MoO_2 yapılarına ilişkin birim hücreler ve birim hücrelerin içindeki atomların dağılımı.

Manyetik alan sıçratma sisteminde sadece Mo kullanılarak büyütülen ince filmde MoO_3 ve MoO_2 yapısı beraber bulunmaktadır. Yapı tamamen kristal olup amorf kısım bulunmamaktadır. WO_3 içine konulan Mo miktarı arttıkça piklerin belirgin hale gelmeye başlaması, kristal yapının düzenlendiği göstermektedir. Mo miktarının artışıyla birlikte kendini gösteren kristalizasyona neden olarak Mo'nin oksijen tutma kapasitesinin W'dan daha iyi olması gösterilebilir. Bunun nedeni, Mo-O entalpisinin ($560.2 \pm 20.9 \text{ kJ/mol}$) W-O entalpisinden ($672.0 \pm 41.8 \text{ kJ/mol}$) daha düşük olması yani Mo'nin oksijenle bileşik meydana getirmesi için daha düşük enerjiye ihtiyaç duyması gösterilebilir (Lide, 2000). Oksijen geçiş metal oksitlerinde kristal yapının düzenlenmesinde kritik bir öneme sahiptir. MoO_3 ince filmine ait XRD deseni ve yapı arıtım parametreleri Şekil 4.11'de gösterilmektedir. MoO_3 yapısı için Fullproof Suite programı kullanılarak yapılan arıtım sonucunda R-faktörler sırasıyla R_{wp} 7.52, R_{exp} 3.26 ve χ^2 5.31 olarak bulunmuştur. Yapının tamamı kristaldir. VESTA programı ile çizdirilen birim MoO_2 ve MoO_3 birim hücreleri ve atomların dağılımı şekil 4.12'de gösterilmektedir. MoO_2 ve MoO_3 yapısına ilişkin örgü parametreleri çizelge 4.1'de, molibden ve oksijen miktarları ile faz yüzdeleri çizelge 4.2'de gösterilmektedir. Mevcut

malzemedeki kristal yapının %39.46'sı MoO_2 fazı ve %60.54'ü MoO_3 fazından meydana gelmektedir.



Şekil 4.11. MoO_3 bileşiğinin X-ışınları kırınım deseni ve yapı arıtımı.



Şekil 4.12. MoO_3 malzemesindeki MoO_3 ve MoO_2 yapılarına ilişkin birim hücreler ve birim hücrelerin içindeki atomların dağılımı.

Çizelge 4.1. Üretilen malzemelerdeki yapıların birim hücre parametreleri.

Malzeme Adı	Faz	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
WO ₃	WO ₃	17.882	3.835	14.472	90.00	115.14	90.00
	MoO ₂	-	-	-	-	-	-
	MoO ₃	-	-	-	-	-	-
W _{0.8} Mo _{0.2} O ₃	WO ₃	18.313	3.815	14.314	90.00	115.80	90.00
	MoO ₂	9.199	8.598	4.827	90.00	90.00	90.00
	MoO ₃	14.742	3.798	3.997	90.00	90.00	90.00
W _{0.6} Mo _{0.4} O ₃	WO ₃	18.566	3.748	14.015	90.00	115.16	90.00
	MoO ₂	9.320	8.588	4.794	90.00	90.00	90.00
	MoO ₃	15.809	4.394	3.862	90.00	90.00	90.00
W _{0.4} Mo _{0.6} O ₃	WO ₃	18.508	3.759	14.033	90.00	115.21	90.00
	MoO ₂	9.198	8.591	4.809	90.00	90.00	90.00
	MoO ₃	14.884	3.778	4.035	90.00	90.00	90.00
W _{0.2} Mo _{0.8} O ₃	WO ₃	18.272	3.818	14.070	90.00	115.02	90.00
	MoO ₂	9.828	8.639	4.677	90.00	90.00	90.00
	MoO ₃	15.249	3.716	3.978	90.00	90.00	90.00
MoO ₃	WO ₃	-	-	-	-	-	-
	MoO ₂	9.788	8.604	4.714	90.00	90.00	90.00
	MoO ₃	15.309	3.719	3.976	90.00	90.00	90.00

Çizelge 4.2. Üretilen malzemelerdeki yapıların O/W, O/Mo, MoO₂, MoO₃ ve WO₃ fazlarının oranları.

Malzeme Adı	Faz	W Miktarı	Mo Miktarı	O Miktarı	O/W-O/Mo Oranı	Bulunma Yüzdesi (%)
WO ₃	WO ₃	7.702	-	22.710	2.949	100.00
	MoO ₂	-	-	-	-	-
	MoO ₃	-	-	-	-	-
W _{0.8} Mo _{0.2} O ₃	WO ₃	9.09	-	26.8	2.948	26.30
	MoO ₂	-	1.842	3.845	2.087	65.16
	MoO ₃	-	1.00	3.034	3.034	8.54
W _{0.6} Mo _{0.4} O ₃	WO ₃	8.964	-	26.086	2.910	20.04
	MoO ₂	-	1.837	3.845	2.093	23.56
	MoO ₃	-	1.00	3.057	3.057	56.39
W _{0.4} Mo _{0.6} O ₃	WO ₃	9.00	-	26.69	2.970	9.86
	MoO ₂	-	1.837	3.765	2.049	52.12
	MoO ₃	-	1.00	3.016	3.016	38.02
W _{0.2} Mo _{0.8} O ₃	WO ₃	7.114	-	21.106	2.967	2.69
	MoO ₂	-	1.816	3.767	2.074	31.46
	MoO ₃	-	1.00	3.010	3.010	61.85
MoO ₃	WO ₃	-	-	-	-	-
	MoO ₂	-	1.837	3.836	2.088	39.46
	MoO ₃	-	1	3.012	3.012	60.54

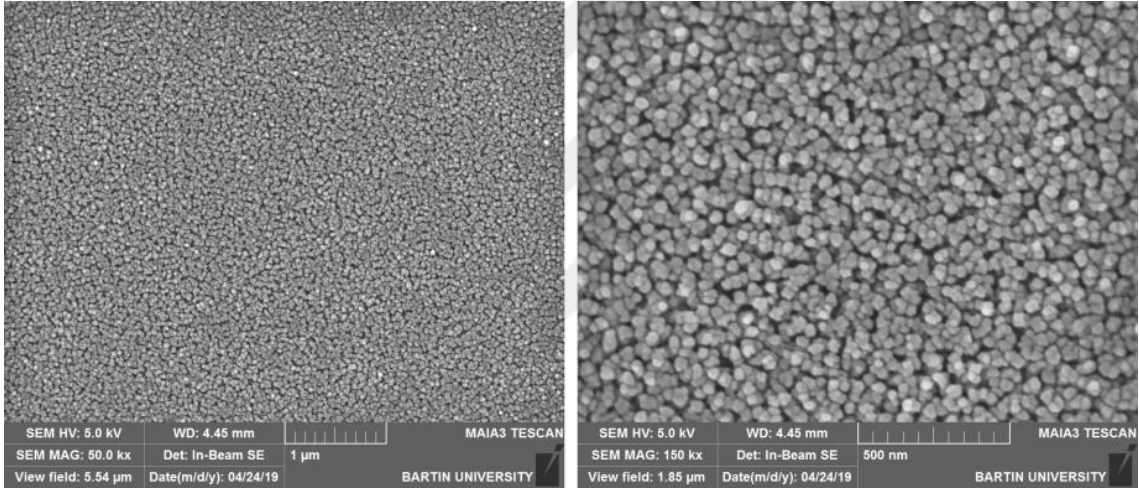
Denklem 3.1’de ifade edilen Scherrer Denklemi kullanılarak hesaplanan kristalite boyutları çizelge 4.3’te gösterilmektedir. Denklemde gösterilen K sabiti 0.94 ve kullanılan X-ışının dalga boyu olan λ , 0.1541874 nm olarak alınmıştır.

Çizelge 4.3. Üretilen malzemelerin kristalite boyutları

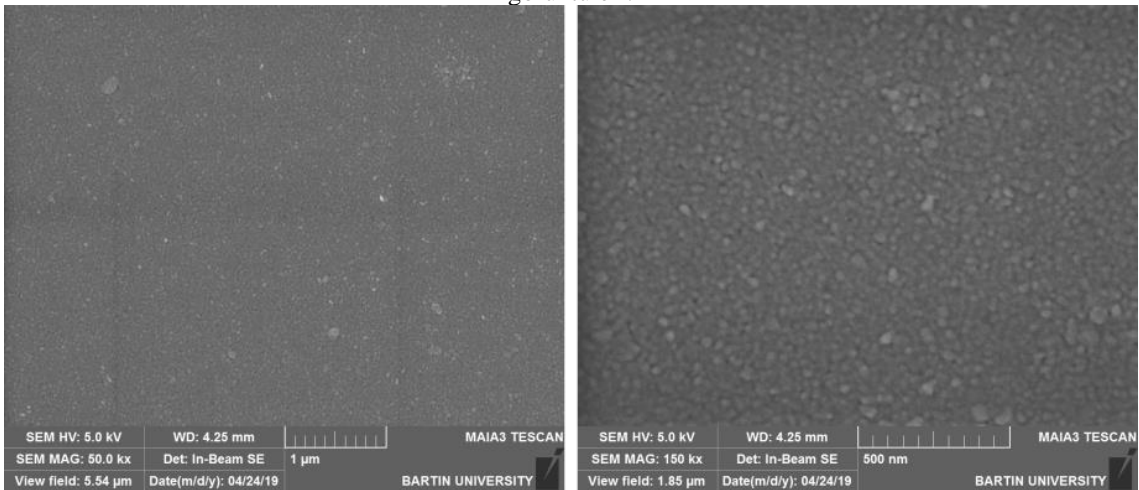
Malzeme Adı	FWHM (°)	2 θ (°)	Kristalite Boyutu (nm)
WO ₃	1.5379	23.2218	5.512
W _{0.8} Mo _{0.2} O ₃	1.36886	23.30554	6.194
W _{0.6} Mo _{0.4} O ₃	1.01735	23.39279	8.335
W _{0.4} Mo _{0.6} O ₃	0.97084	23.35093	8.734
W _{0.2} Mo _{0.8} O ₃	0.35396	23.31281	23.954
MoO ₃	0.34422	23.25658	24.630

Çizelge 4.3 incelendiğinde WO₃ yapısına molibdenin dahil olmaya başlamasıyla kristalite boyutlarında artış meydana gelmiştir. Molibdenin yapıda baskın olmaya başlamasıyla kristalite boyutları daha da artmış ve sadece molibden ve oksijenden meydana gelmiş yapının olduğu malzemede kristalite boyutları 24.630 nm’ye kadar büyümüştür. Molibden, XRD grafiklerinden de görüleceği yapıdaki kristallenmeyi olumlu yönde değiştirmektedir.

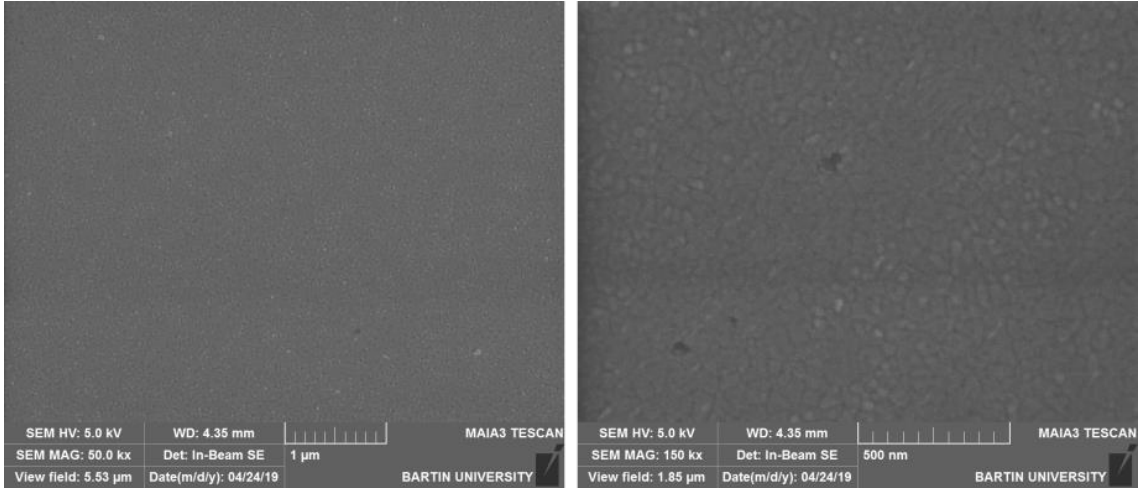
Üretilen ince filmlere ilişkin SEM görüntüleri Şekil 4.13-18’de gösterilmektedir. Üretilen örneklerin SEM görüntülerinde WO_3 örneğinde (Şekil 4.13) üzerinde nano boyutlu çubuk oluşumu gözlenmiştir. Molibdenin yapıya girmeye başlaması ile çubuklar birbirlerine daha da yaklaşmış ve aradaki boşluklar kaybolmaya başlamıştır (Şekil 4.14-16). Molibden miktarı yapıda baskın hale geldiğinde (Şekil 4.17) Şekil 4.13’e göre daha yoğun nano çubuklar oluşmuştur ve aralarındaki boşluklar daha azdır. Şekil 4.18’de ise yapı tamamen farklı bir forma bürünmüş ve nano yapıları tabakalar (yapraklar) yüzeyi kaplamıştır. Küçük kristaller daha büyümüş ve yüzeyde nano yapıları kristal şekiller belirmiştir. Bu durum XRD desenlerinde Mo miktarının artışıyla artan pik şiddetlerini açıklamaktadır. Bununla birlikte Çizelge 4.3’te verilen kristalite boyutunun artışı ile de uyum içerisindedir.



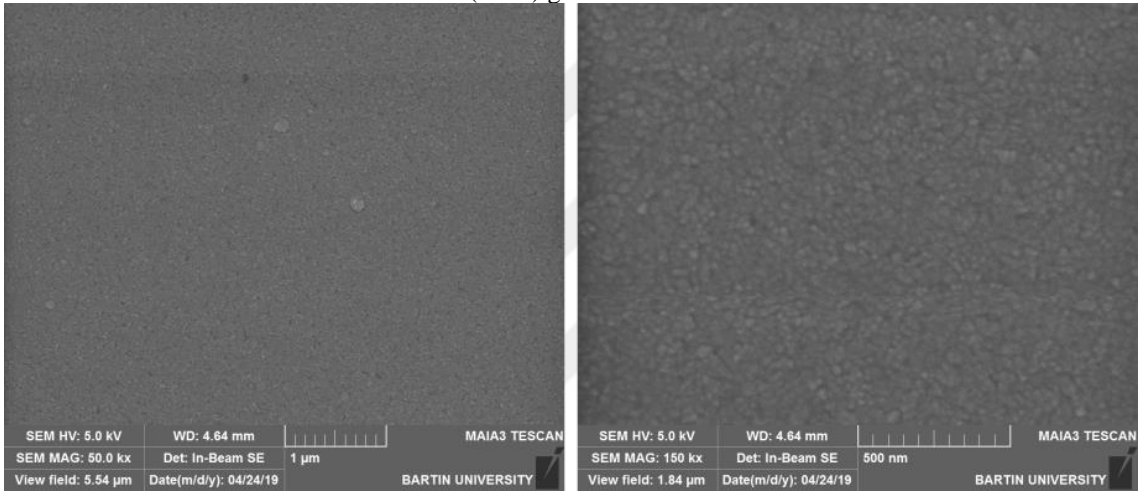
Şekil 4.13. WO_3 bileşiğinin 50K ve 150K büyütme altındaki taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.



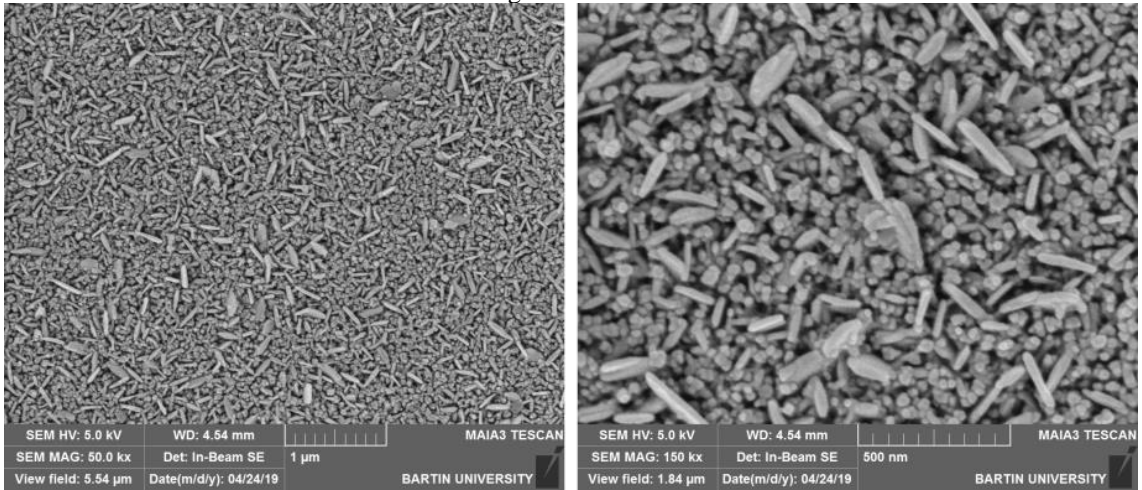
Şekil 4.14. $W_{0.8}Mo_{0.2}O_3$ bileşiğinin 50K ve 150K büyütme altındaki taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.



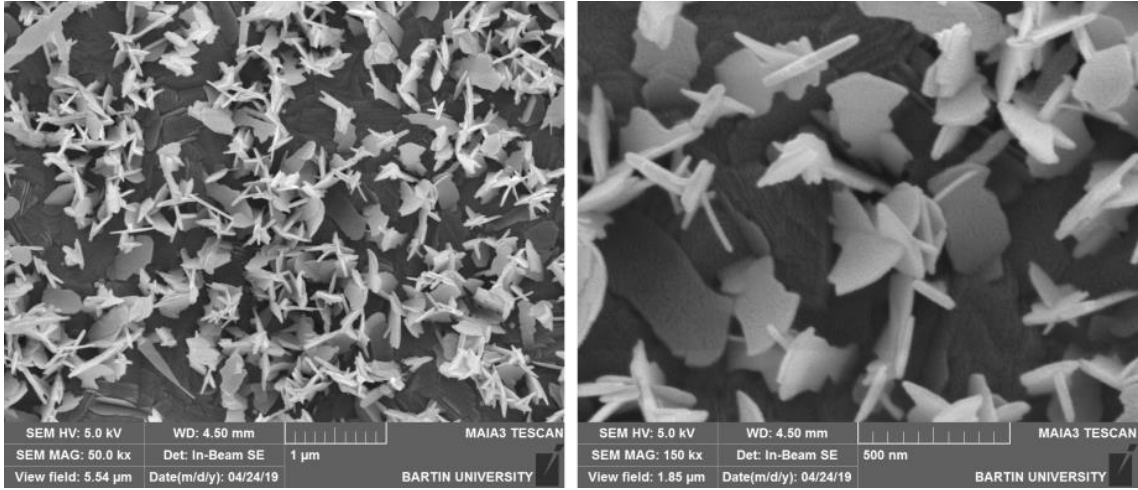
Şekil 4.15. $W_{0.6}Mo_{0.4}O_3$ bileşiğinin 50K ve 150K büyütme altındaki taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.



Şekil 4.16. $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ bileşiğinin 50K ve 150K büyütme altındaki taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.

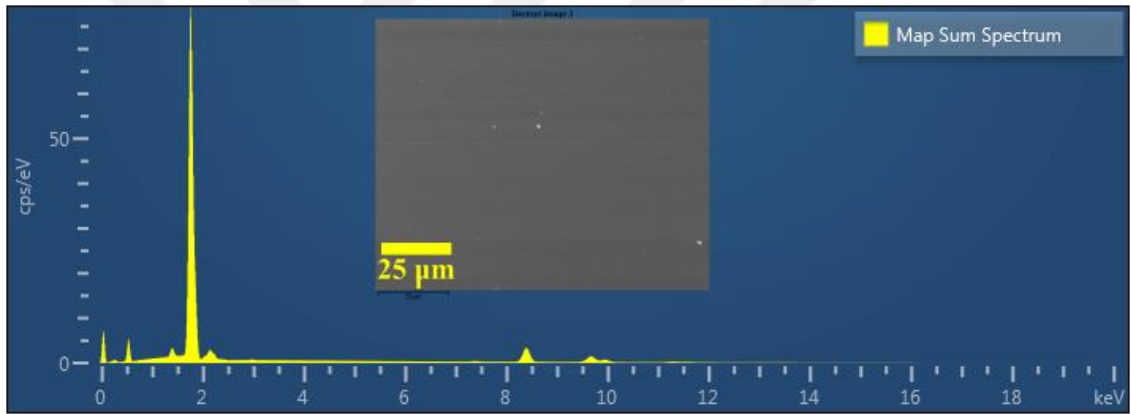


Şekil 4.17. $W_{0.2}Mo_{0.8}O_3$ bileşiğinin 50K ve 150K büyütme altındaki taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.

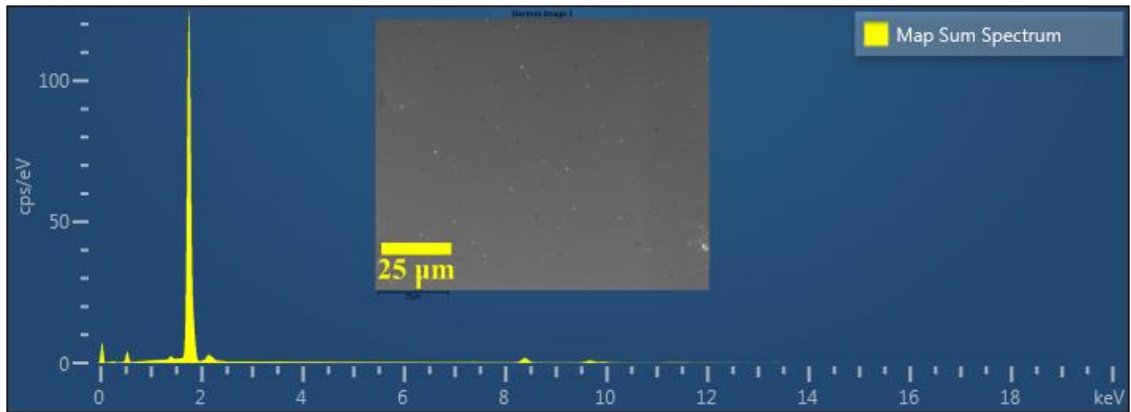


Şekil 4.18. MoO₃ bileşiğinin 50K ve 150K büyütme altındaki taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.

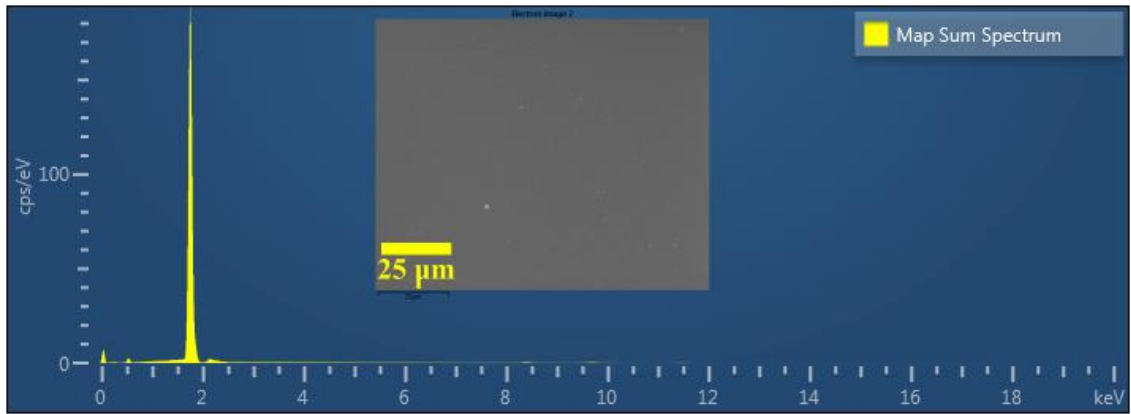
Örneklerdeki kantitatif elemental analizi için örnek yüzeyinde belirlenen bir bölgeden EDX spektrumu alınmıştır. Spektrumlar (Şekil 4.19-24) ve tespit edilen element miktarları Çizelge 4.4'te gösterilmektedir.



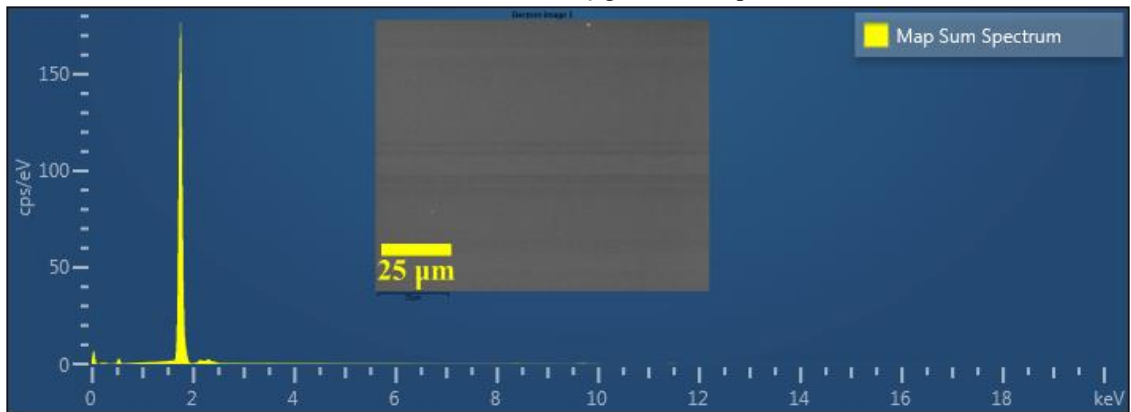
Şekil 4.19. WO₃ bileşiğinin EDX spektrumu.



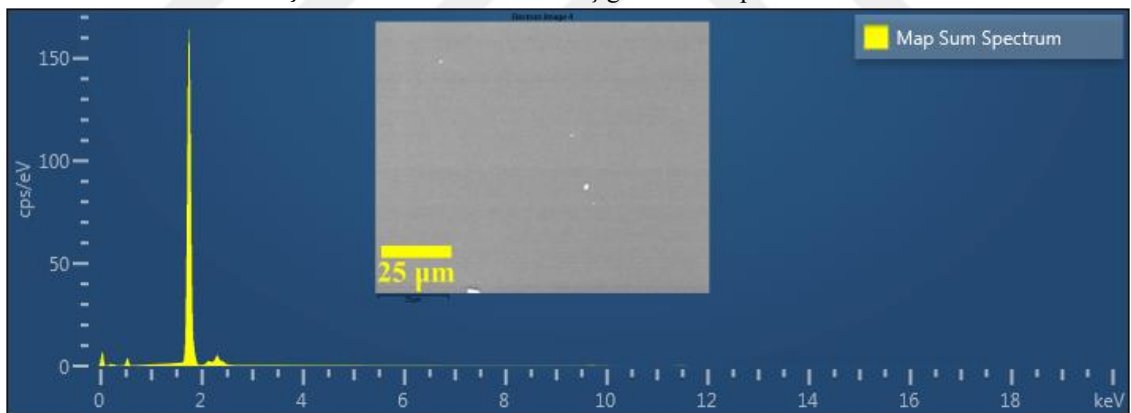
Şekil 4.20. W_{0.8}Mo_{0.2}O₃ bileşiğinin EDX spektrumu.



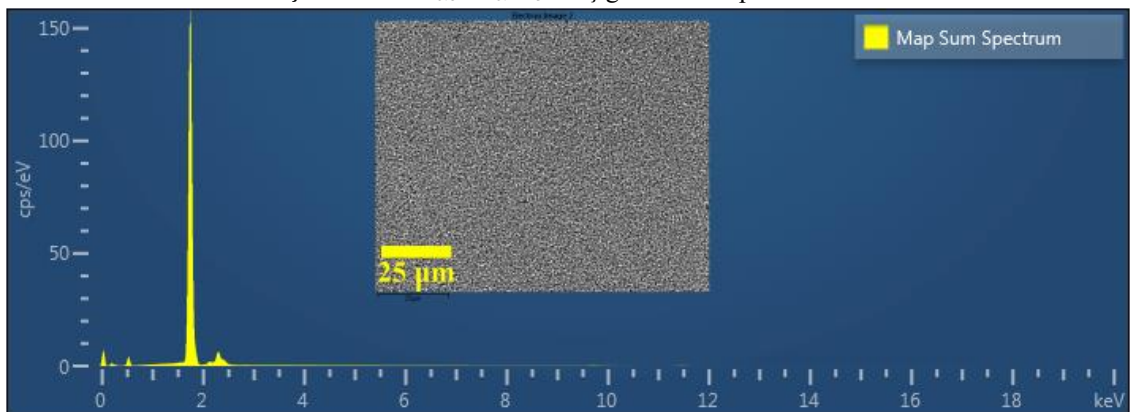
Şekil 4.21 $W_{0.6}Mo_{0.4}O_3$ bileşiğinin EDX spektrumu.



Şekil 4.22. $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ bileşiğinin EDX spektrumu.



Şekil 4.23. $W_{0.8}Mo_{0.2}O_3$ bileşiğinin EDX spektrumu.



Şekil 4.24. MoO_3 bileşiğinin EDX spektrumu.

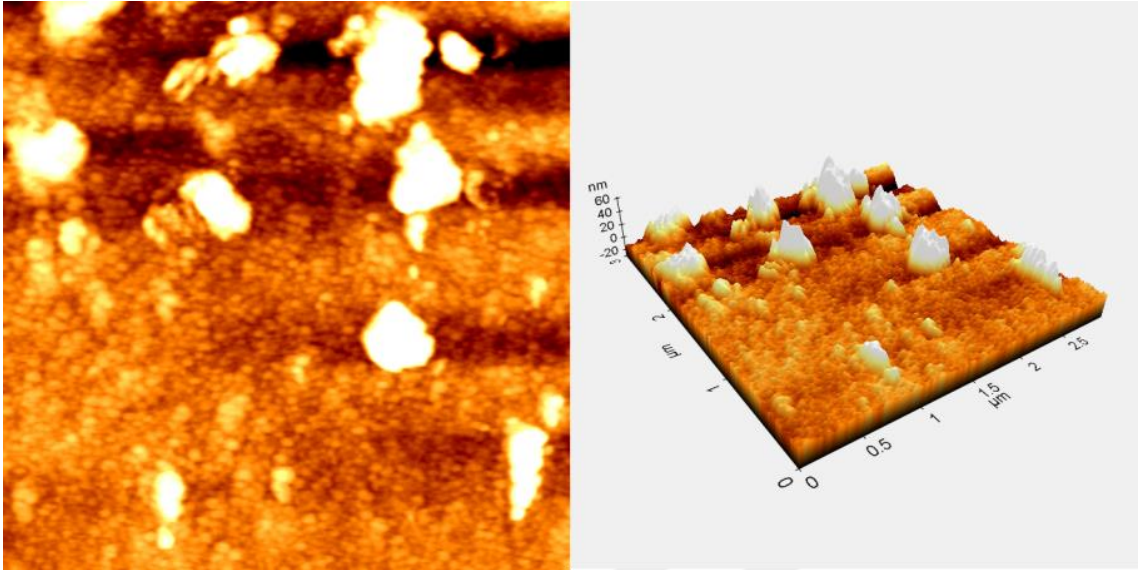
Çizelge 4.4 Üretilen ince film malzemelerin EDX spektrumundan elde edilen elementel analizi

Element		Malzeme Adı					
		WO ₃	W _{0.8} Mo _{0.2} O ₃	W _{0.6} Mo _{0.4} O ₃	W _{0.4} Mo _{0.6} O ₃	W _{0.2} Mo _{0.8} O ₃	MoO ₃
O (K serisi)	Ağırlık (%)	53.91	60.53	73.45	77.14	76.68	75.97
	Atomik (%)	93.07	94.57	96.14	95.97	95.30	94.99
W (L serisi)	Ağırlık (%)	46.09	38.98	18.50	7.23	1.38	0.00
	Atomik (%)	6.93	5.30	2.11	0.78	0.15	0.00
Mo (L serisi)	Ağırlık (%)	0.00	0.50	8.04	15.64	21.95	24.03
	Atomik (%)	0.00	0.13	1.76	3.24	4.55	5.01

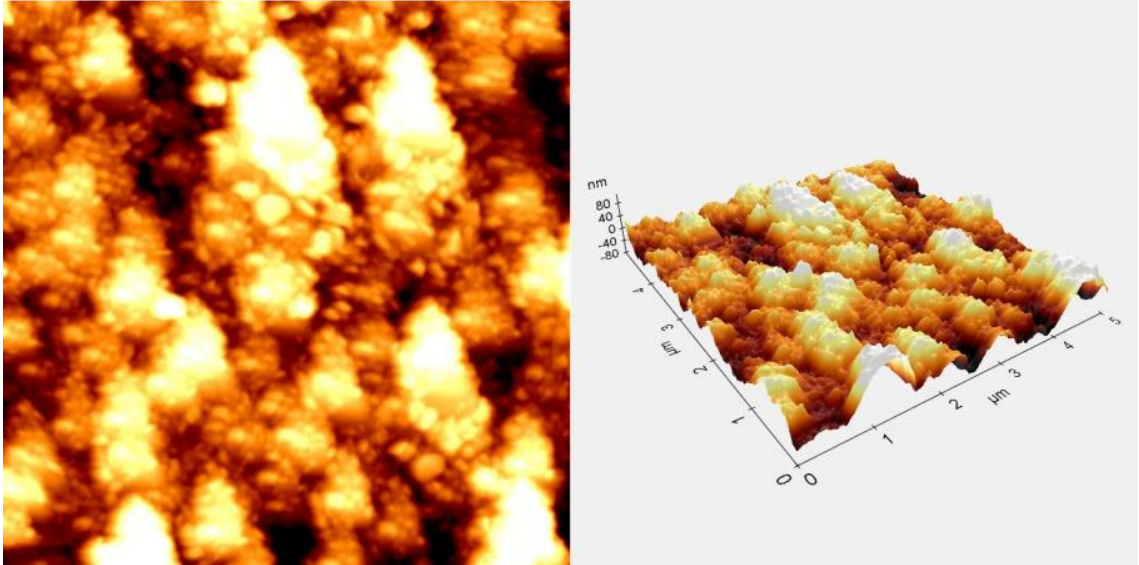
EDX sonuçları (Çizelge 4.4) deneysel çalışmada istenilen oranların kısmen karşılandığını göstermektedir. W miktarında azalma meydana gelirken Mo miktarında artış olmaktadır ancak bu artış hedeflendiği gibi sistematik olmamıştır. Bunun nedenlerinden birisi Mo ve W elementinin soğurma spektrumlarının birbirine yakın olmasından dolayı cihazın ayırım yapamamasıdır. Diğer bir neden ise sıçratılan Mo atomları arttıkça oksijenden kaynaklı daha fazla Mo tutunumunun gerçekleşmesidir. Oksijen miktarları bütün örnekler için %95 civarında kalmıştır. Oksijenin WO₃ örneğinde %93 civarında olması WO₃'in oksijence fakir olduğunu göstermektedir.

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile alınan yüzey topografisi incelendiğinde (Şekil 4.25-30) SEM görüntüleri ile uyumlu sonuçlar gözlenmiştir. Şekil 4.25'te WO₃ örneğinin yüzeyindeki nano tabakalar görülmektedir. Molibdenin yapıya girmesiyle yüzey pürüzlülüğü azalmaya başlamıştır (Şekil 4.26-28). Pürüzlülük değeri WO₃ örneğinde neredeyse 60 nm civarında iken W_{0.2}Mo_{0.8}O₃ örneğinde 10 nm'ye kadar düşmüştür. Şekil 4.17'de yer alan SEM görüntüsünde gözlenen nano çubukların meydana gelen yapı da benzer şekilde Şekil 4.29'da gözlenmiştir. Bununla birlikte MoO₃ yapısında yüzey üzerinde daha büyük yapıların olduğu kristalitenin arttığı tespit edilmiştir. Bu sonuç Çizelge 4.3'te verilen kristalite boyutları ile uyum içerisindedir. Bu sonuçlar molibdenin oksijenle daha reaktif, kristallenmeye meyilinin daha fazla, tungstenin ise kristallenme eşiğinin molibdenden daha yüksek olduklarını göstermektedir. Tungsten oranının artışıyla yüzey pürüzlülüğü artmaktadır. Gaz sensörü uygulamalarında yüzey pürüzlülüğü önem arz etmektedir çünkü gaz ile temas eden aktif yüzey artmaktadır. Bundan dolayı özellikle oda sıcaklığında çalışan gaz sensörü

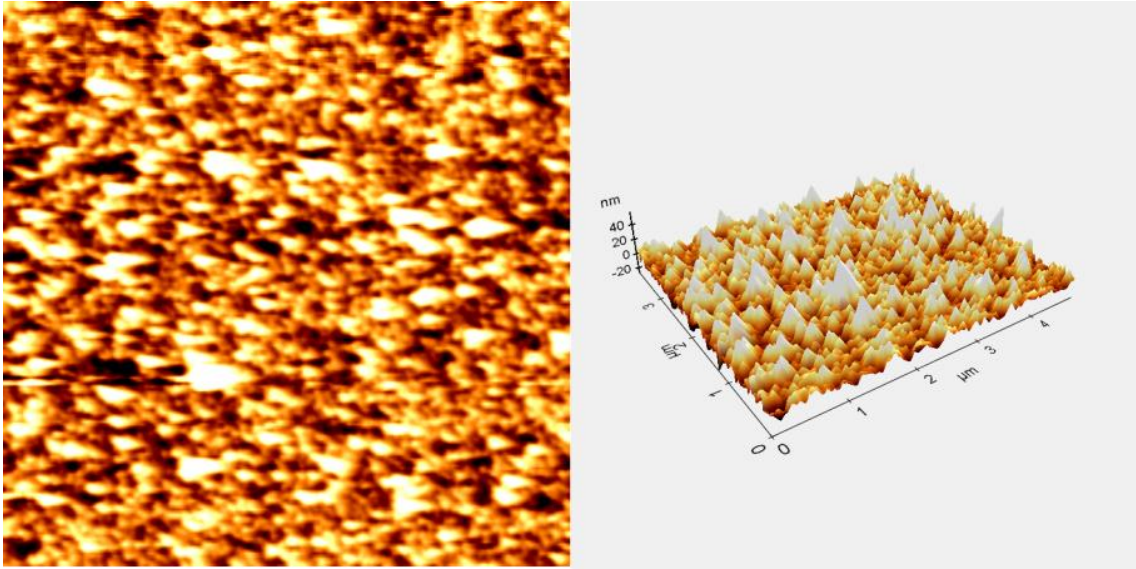
araştırmalarında WO_3 bileşiği daha etkin olarak kullanılmaktadır.(Urasinska-Wojcik ve ark., 2017; Kulkarni ve ark., 2019; Sberveglieri ve ark., 2002).



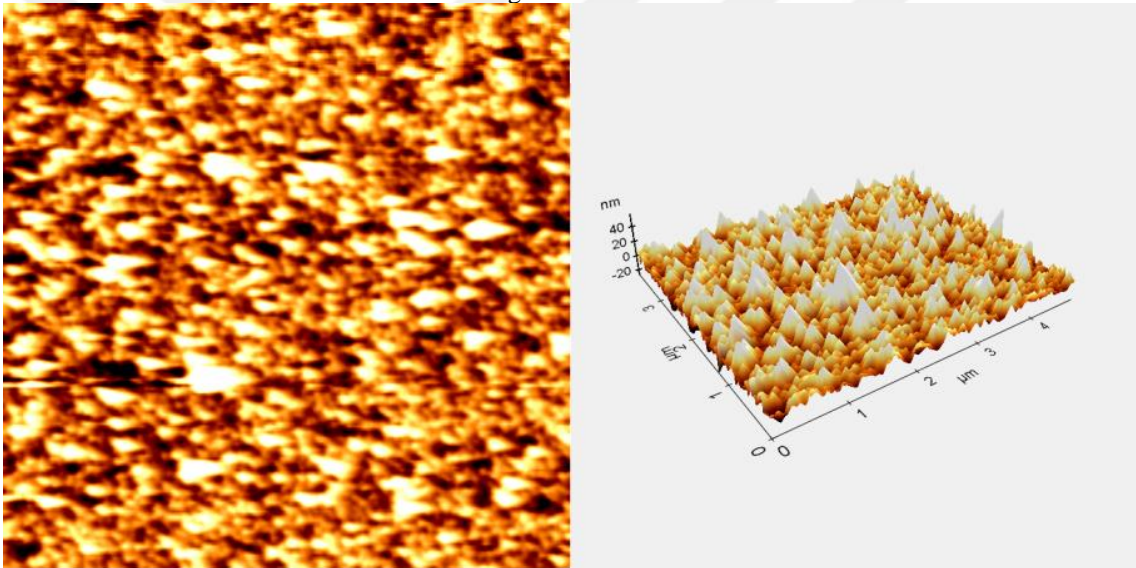
şekil 4.25. WO_3 bileşiğine ait 2-boyutlu ve 3-boyutlu atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüleri.



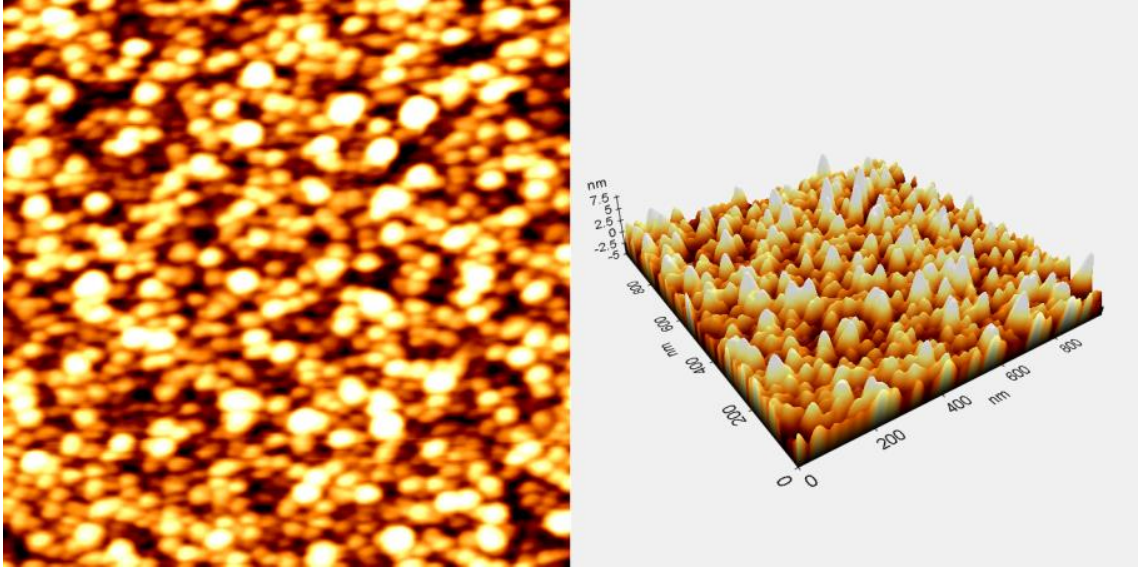
şekil 4.26. $W_{0.8}Mo_{0.2}O_3$ bileşiğine ait 2-boyutlu ve 3-boyutlu atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüleri.



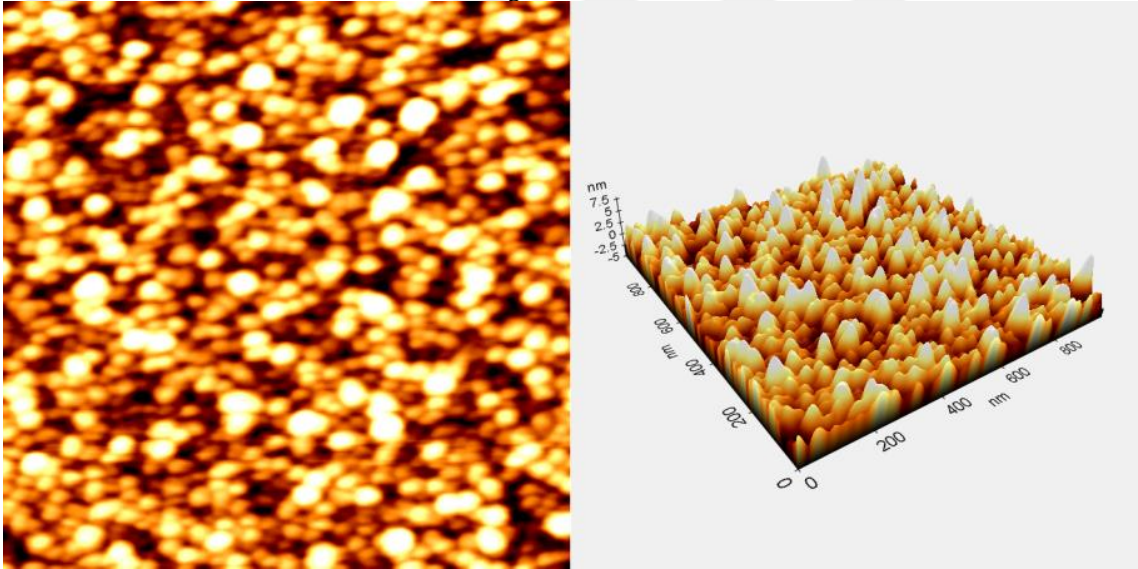
Şekil 4.27. $W_{0.6}Mo_{0.4}O_3$ bileşiğine ait 2-boyutlu ve 3-boyutlu atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüleri.



Şekil 4.28. $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ bileşiğine ait 2-boyutlu ve 3-boyutlu atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüleri.

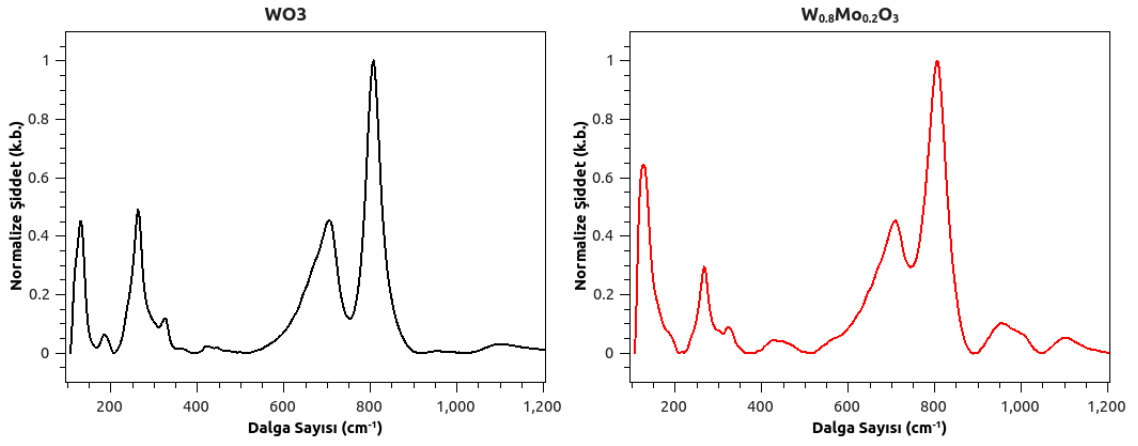


Şekil 4.29. $W_{0.2}Mo_{0.8}O_3$ bileşiğine ait 2-boyutlu ve 3-boyutlu atomik kuvvet mikroskobü (AFM) görüntüleri.

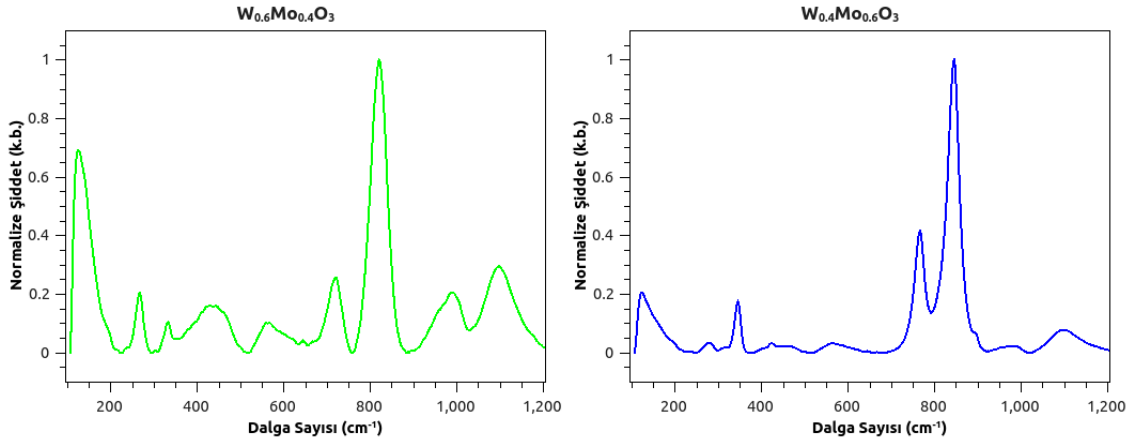


Şekil 4.30. MoO_3 bileşiğine ait 2-boyutlu ve 3-boyutlu atomik kuvvet mikroskobü (AFM) görüntüleri.

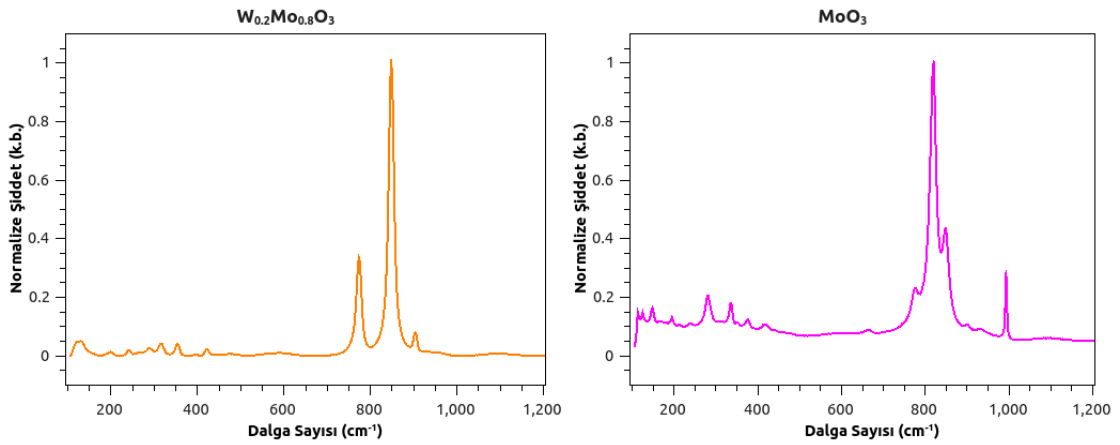
Atomlar arasındaki bağları tespit etmek için kullanılan Raman spektroskopisi ile hazırlanan ince film örnekler incelenmiştir. Raman spektroskopisine ilişkin grafikler Şekil 4.31-34 arasında gösterilmektedir. 820 ve 860 cm^{-1} 'deki temel Raman piki, iki oktahedra ile ortak olarak köşe paylaşımli oksijenden kaynaklanan Mo_2-O gerilme moduna atfedilmektedir (Sharma ve Reddy, 2014). 658 cm^{-1} 'deki tepe noktası, üç oktahedra (Sharma ve Reddy, 2014) ile ortak olarak kullanılan ortak paylaşımli oksijenden kaynaklanan Mo_3-O germe moduna atfedilmektedir. Raman spektrumlarında ana pikler malzemedeki W konsantrasyonuna bağıli olarak maviye kayma (blue shift) göstermektedir (Şekil 4.34). Bu optik yasak bant aralığındaki hafif bir artış ile ifade edilebilir.



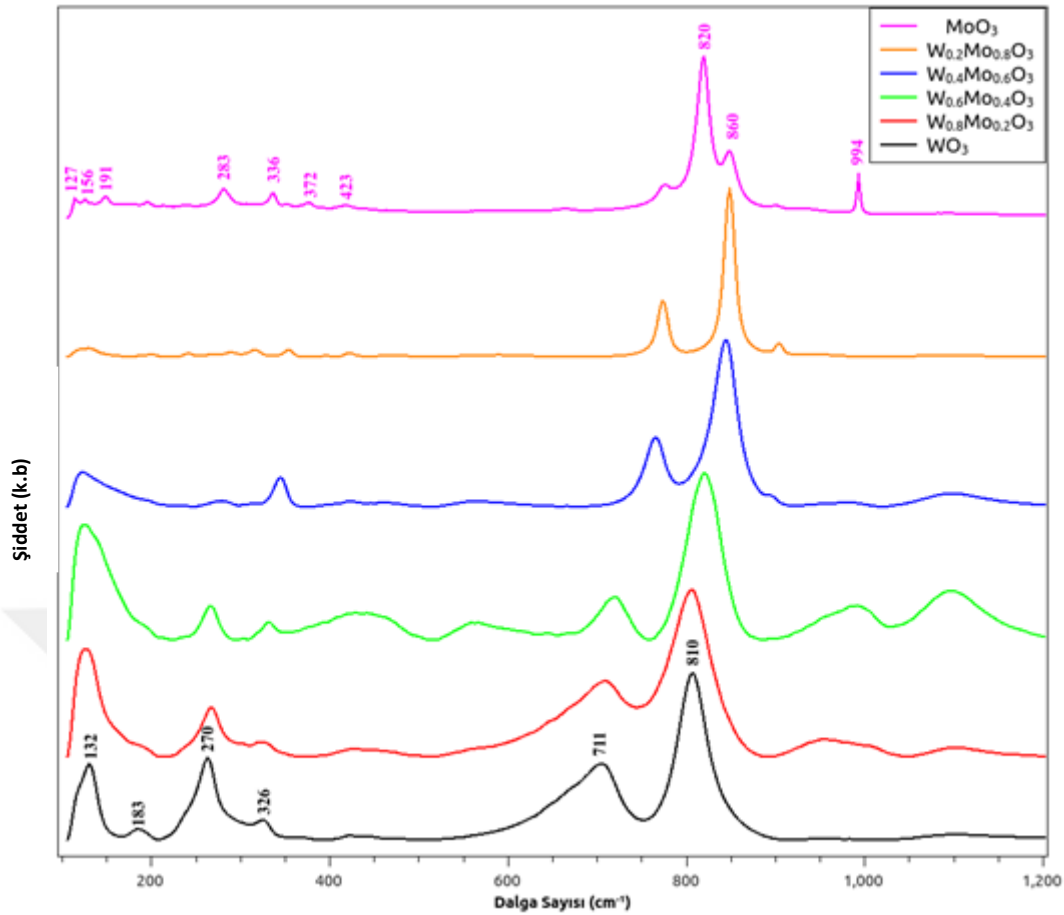
Şekil 4.31. WO_3 ve $W_{0.8}Mo_{0.2}O_3$ bileşiklerine ait Raman grafikleri.



Şekil 4.32. $W_{0.6}Mo_{0.4}O_3$ ve $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ bileşiklerine ait Raman grafikleri.



Şekil 4.33. $W_{0.2}Mo_{0.8}O_3$ ve MoO_3 bileşiklerine ait Raman grafikleri.

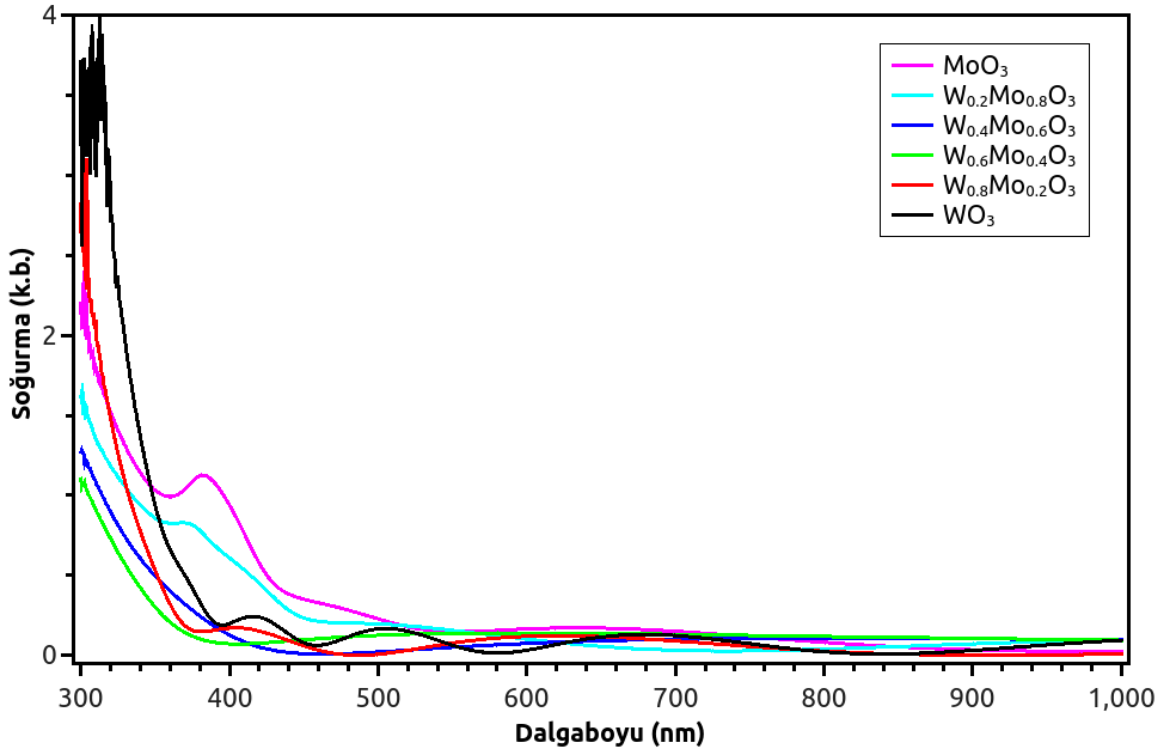


Şekil 4.34. $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve 1.0) bileşiklerine ait Raman grafiklerinin toplu gösterimi.

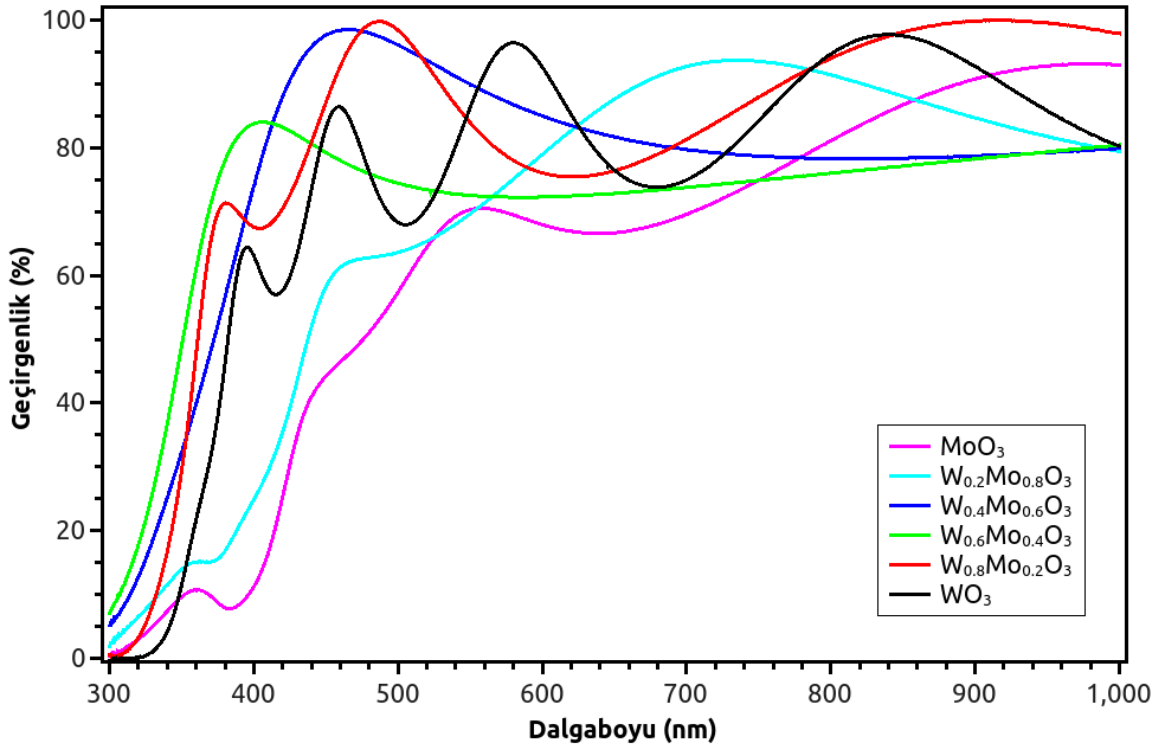
4.2. $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ İnce Filmlerin Optik Özellikleri

300 – 1000 nm aralığında üretilen ince filmlerin optik geçirgenlikleri ve soğurma spektrumları cam alt tabakanın etkileri elimine edilerek Şekil 4.35 ve Şekil 4.36’da gösterilmiştir. Üretilen filmlerdeki molibden miktarının artışıyla beraber geçirgenlik düşmektedir. WO_3 , $W_{0.8}Mo_{0.2}O_3$ ve $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ örnekleri oldukça yüksek geçirgenliğe sahiptir. Görünür bölgede en düşük geçirgenlik ise MoO_3 örneğine aittir. İlave olarak, filmler $\lambda = 380 - 420$ nm aralığında $W_{0.6}Mo_{0.4}O_3$ ve $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ örnekleri hariç keskin bir temel emilim bandı gözlenmektedir. Bu durum film homojenliğinden kaynaklanan küçük yüzey saçılma etkilerine bağlanır. Hazırlanan filmlerin geçirgenlik ve soğurma grafikleri, maksimum ve minimumda çeşitli λ 'larda sürekli salınımla yüksek parazit desenleri gösterir ve büyütülmüş ince filmlerin yüksek optik homojenliğini teyit etmektedir. WO_3 filmlerdeki soğurma bandı, elektronların aralıklı transferinden kaynaklanmaktadır (Hiruta ve ark., 1984). WO_3 - MoO_3 karışık oksit filmlerde absorpsiyon tepesindeki hafif maviye kayma, Mo^{+5} ve W^{+6} iyonları arasındaki aralıklı

elektron transferine ve Mo bölgelerinde tercih edilen elektron hapsine atfedilir. (Schirmer ve ark., 1977).



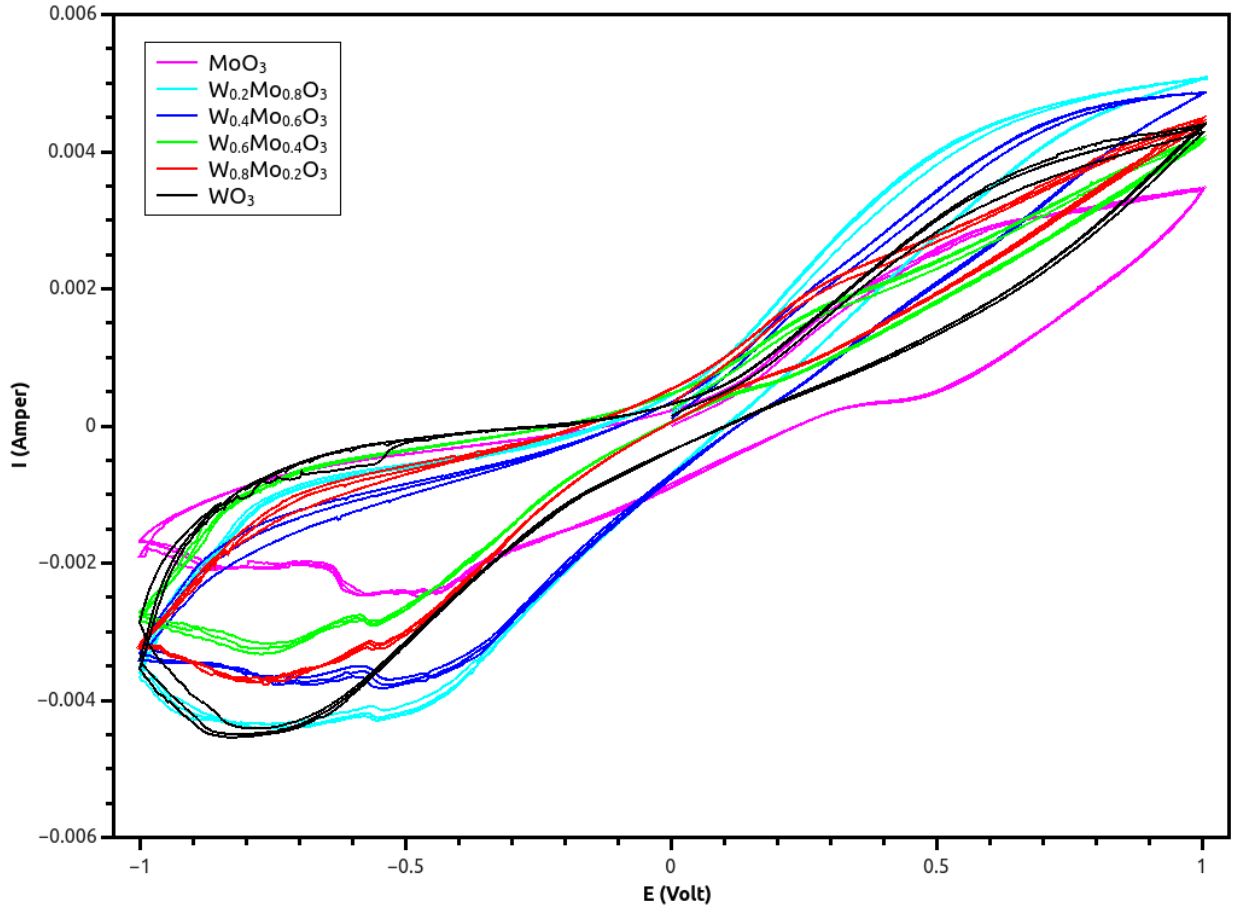
Şekil 4.35. $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ (x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ve 1.0) ince filmlerine ait soğurma grafikleri.



Şekil 4.36. $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ (x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ve 1.0) ince filmlerine ait optik geçirgenlik grafikleri.

4.3. $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ İnce Filmlerin Elektrokimyasal Özellikleri

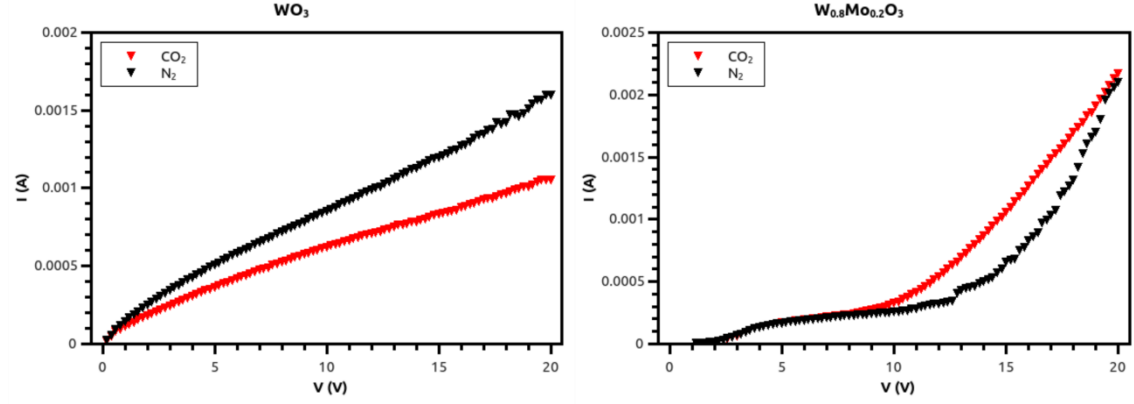
Şekil 4.37, ± 1 V potansiyel aralığında 0.03 V/s tarama hızında $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ kompozisyonunun voltammogram eğrilerini göstermektedir. Oksidasyon (anodik) bölümünde, yüksek iletkenlik örnekleri sırasıyla MoO_3 , $W_{0.6}Mo_{0.4}O_3$, $W_{0.8}Mo_{0.2}O_3$, $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$, WO_3 ve $W_{0.2}Mo_{0.4}O_3$ 'e karşılık gelmektedir. Molibden oranının artmasıyla, XRD sonuçlarından da anlaşılacağı gibi, yüksek voltammogram alanı ve iyon depolama kapasitesine sahip olduğu gibi, yüksek kristallik nedeniyle daha geniş bir tepe noktasının gözlemlendiği görülmektedir (Jittiarporn ve ark., 2017). Kompozit filmlerin iyon depolama kapasitesindeki gelişme, WO_3 - MoO_3 kompozitinde büyük miktarda kusur bölgelerinin ve tane sınırlarının elektrokromik uygulamalar için Li^+ iyonlarının ilave etme / çıkarma sağlayabilen genel reaksiyonlara atfedildiğini kanıtlanmıştır (Li ve ark., 2014). Genel olarak, oksidasyon kısmı katodik kısım ile karşılaştırıldığında daha geniş bir pik göstermektedir.



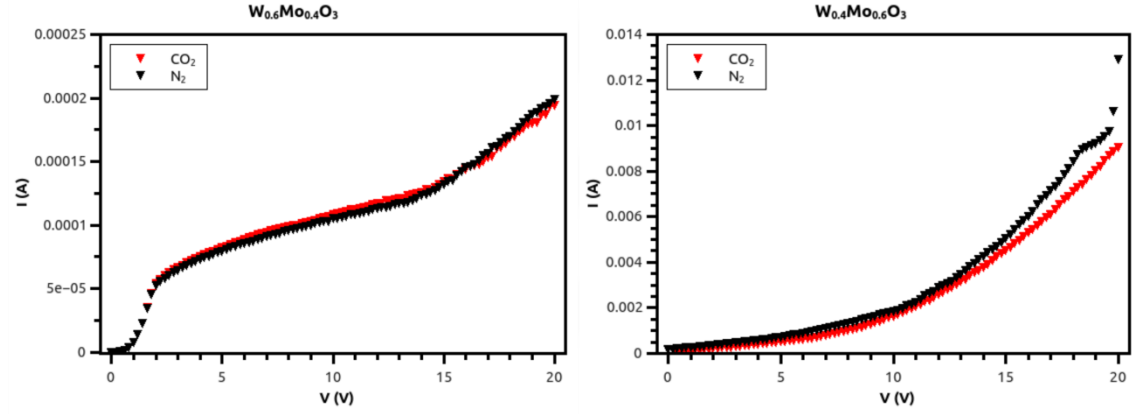
Şekil 4.37. $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve 1.0) ince filmlerine ait voltammogramlar.

4.4. $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ İnce Filmlerin Elektriksel ve Dinamik Karakterizasyonları

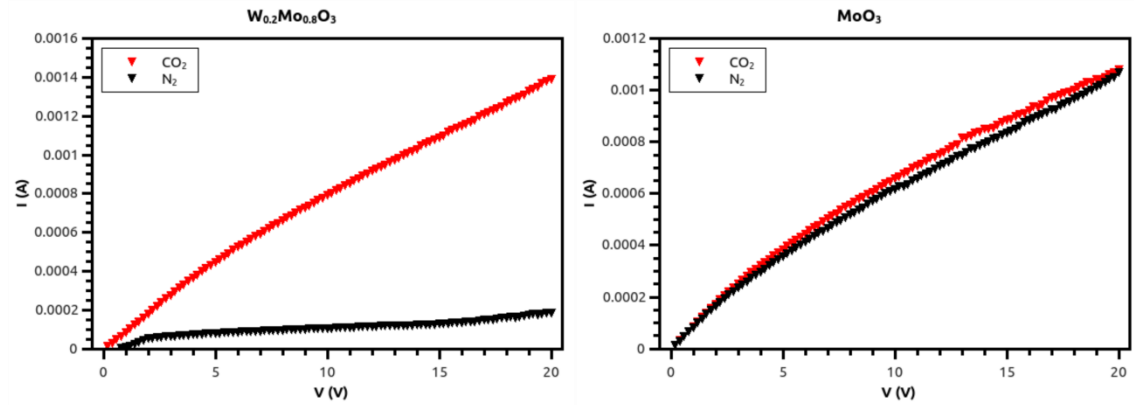
Şekil 4.38-43, oda sıcaklığında N_2 ve CO_2 ortamında $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve 1.0) ince filmlerinin akım-voltaj (I-V) ve direnç-zaman (t-R) özelliklerini göstermektedir.



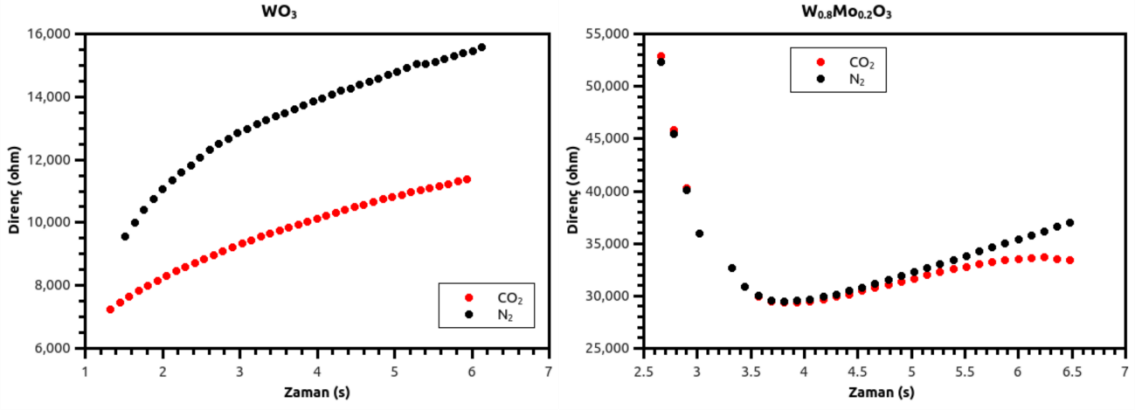
Şekil 4.38. $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ ($x = 0.0, 0.2$) ince filmlerinin N_2 ve CO_2 ortamında akım-gerilim eğrileri.



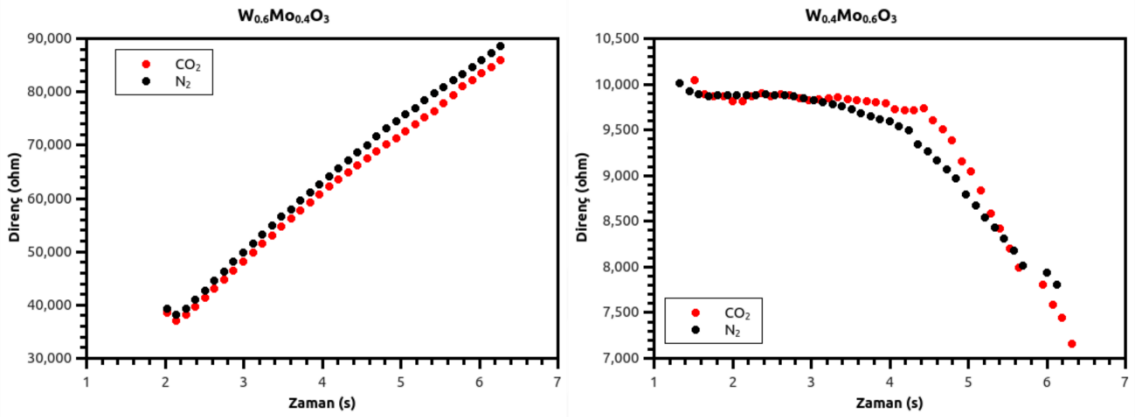
Şekil 4.39. $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ ($x = 0.4, 0.6$) ince filmlerinin N_2 ve CO_2 ortamında akım-gerilim eğrileri.



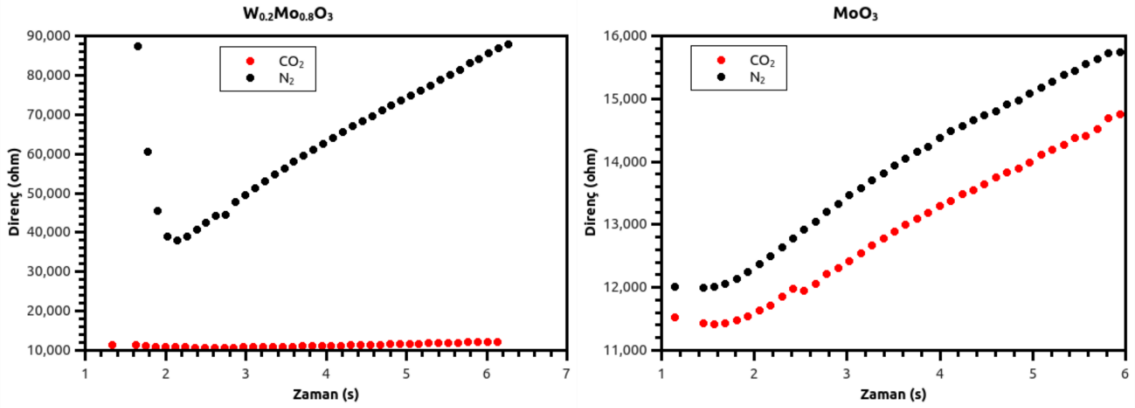
Şekil 4.40. $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ ($x = 0.8, 1.0$) ince filmlerinin N_2 ve CO_2 ortamında akım-gerilim eğrileri.



Şekil 4.41. $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ ($x = 0.0, 0.2$) ince filmlerinin N_2 ve CO_2 ortamında zamana bağlı olarak direncindeki değişimler.



Şekil 4.42. $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ ($x = 0.4, 0.6$) ince filmlerinin N_2 ve CO_2 ortamında zamana bağlı olarak direncindeki değişimler.

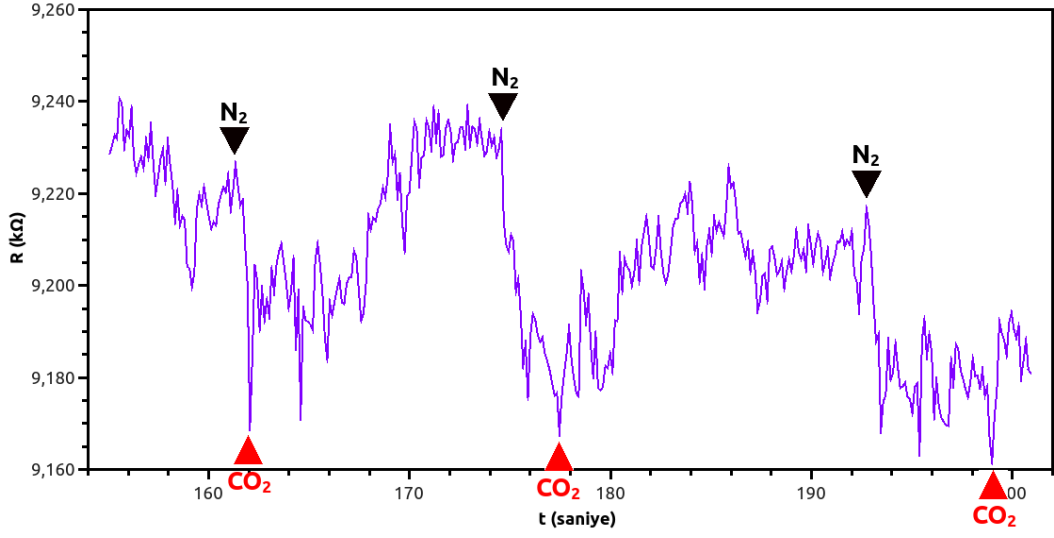


Şekil 4.43. $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ ($x = 0.8, 1.0$) ince filmlerinin N_2 ve CO_2 ortamında zamana bağlı olarak direncindeki değişimler.

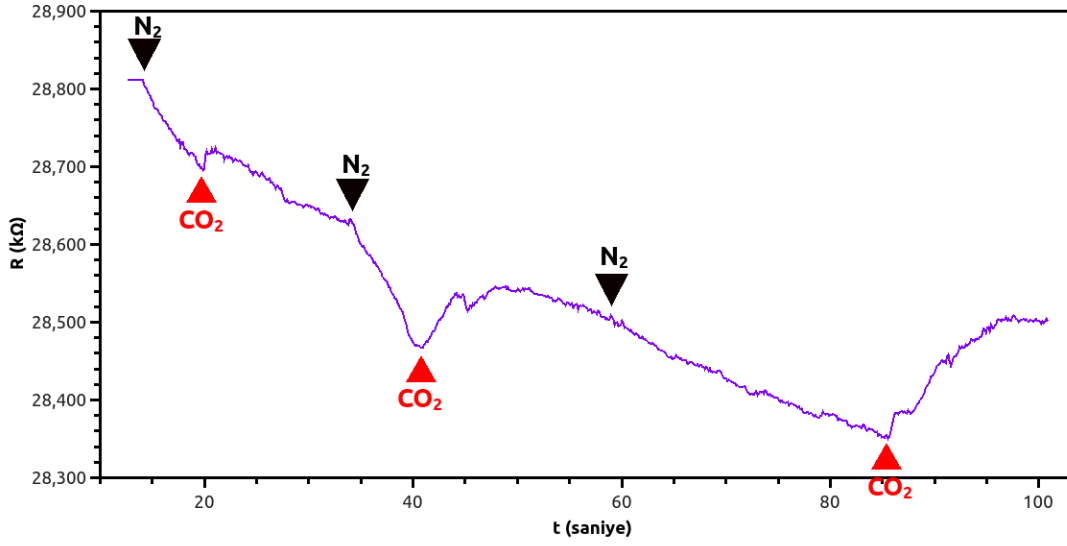
WO_3 ince filmi omik özellik göstermektedir. Molibden miktarının artmasıyla birlikte filmler, Schottky kontaktlar meydana gelmeye başlamıştır. Hem omik hem de Schottky kontaktlara sahip ince filmlerin N_2 ve CO_2 ortamınlarında elektriksel tepkisi 0 ile 20 V arasında ölçülmüştür. $W_{0.8}Mo_{0.2}O_3$ örneği haricinde CO_2 ortamında ölçülen dirençler N_2 ortamında ölçülen dirençlerden daha küçük çıkmıştır. Bu oksijen eksikliğine bağlı olarak ince filmlerin elektriksel özelliklerinin değişmesine işaret

etmektedir. İnce filmler CO₂'nin oksitleyici davranışı nedeniyle oda sıcaklığında p-tipi yarı iletken davranışları sergilemektedir (Ya-Qiao ve ark., 2014). Öte yandan dirençlerdeki değişimi incelendiğinde, W_{0.6}Mo_{0.4}O₃ filmi, XRD arıtmılarından hesaplanan oksijen eksikliği nedeniyle CO₂ döngüsü sırasında yüksek dirençli n tipi davranış göstermektedir. Yarı iletken-metal Schottky kontaktları potansiyel olarak dikkat çekici hassasiyete sahip gaz sensörleri olarak test edilmiştir (Cheung ve ark., 2019) ve hızlı tepki ve geri kazanım süresi rapor edilmiştir. Hazırlanan filmlerin omik ve Schottky kontaktlarının gaz algılama kinetiği üzerindeki rolünü daha iyi anlamak için W_(1-x)Mo_xO₃ (x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ve 1.0) ince filmlerinin zaman ile direncindeki (t-R) değişiklik Şekil 4.41-43'de gösterilmektedir. N₂ ve CO₂ ortamında ölçülen I-V eğrilerinin zamana göre dirençte meydana getirdiği değişiklikler incelendiğinde W_{0.8}Mo_{0.2}O₃ ince filmi oda sıcaklığındaki CO₂ gazına karşı sınırlı iletkenlik göstermektedir ve gaz hassasiyeti üç saniyeden uzun sürmektedir. N₂ ve CO₂ çevrimleri sırasında filmlerin dirençlerindeki değişikliğin nedeni, CO₂'nin yakalanan elektronları p-tipi malzemelerin iletkenlik bandına geri bırakması sonucu direncin azalmasından kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı metal-yarıiletken arasındaki boşaltılmış bölge daralmaktadır. W_{0.6}Mo_{0.4}O₃ 'te gözlemlendiği gibi CO₂ eklendikten sonraki toplam dirençteki artış, ince filmin yüzeyinden yakalanan elektronlar nedeniyle boşaltılmış bölgenin genişliğini artırmaktadır. Bu da yüksek bir direnç olarak karşımıza çıkmaktadır. Her ne kadar, Schottky kontağından dolayı W_{0.6}Mo_{0.4}O₃ filminin akım-gerilim grafiğinde küçük bir değişiklik olsa da, gaz algılama ve dinamik eğrilerinde dikkat çekici farklar gözlenmiştir.

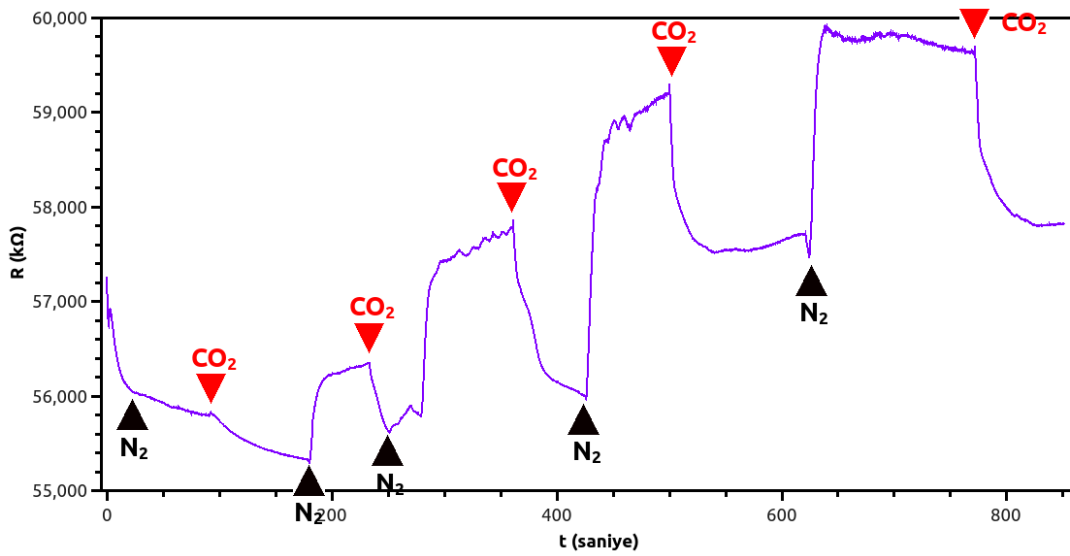
Hazırlanan ince filmlerin CO₂'ye karşı algılama özellikleri üzerinde daha fazla analiz yapmak için, CO₂-N₂ algılama kinetiği, tepki ve geri kazanım süresi incelenmiştir. Şekil 4.44-49, ince tabaka film sensörlerinin oda sıcaklığında ve farklı konsantrasyonlarda CO₂ gazının verilmesi ve uzaklaştırılması sırasında dirençteki dinamik davranışlarını göstermektedir. Adsorpsiyon (yüzeğe tutunma) ve desorpsiyon (yüzeyden ayrılma) kinetiği, tepki ve geri kazanım süresi ticari sensörler için önemli parametrelerdir. Sensörü N₂ ortamında stabilize ettikten sonra, mümkün olan en düşük direnci çekinceye ve stabil hale gelinceye kadar gaz haznesine CO₂ verilmiştir. Daha sonra farklı CO₂ konsantrasyonlarında sensör direncini arttırılmıştır. Sensörü tekrar stabilize etmek için N₂ ortama verilmiştir.



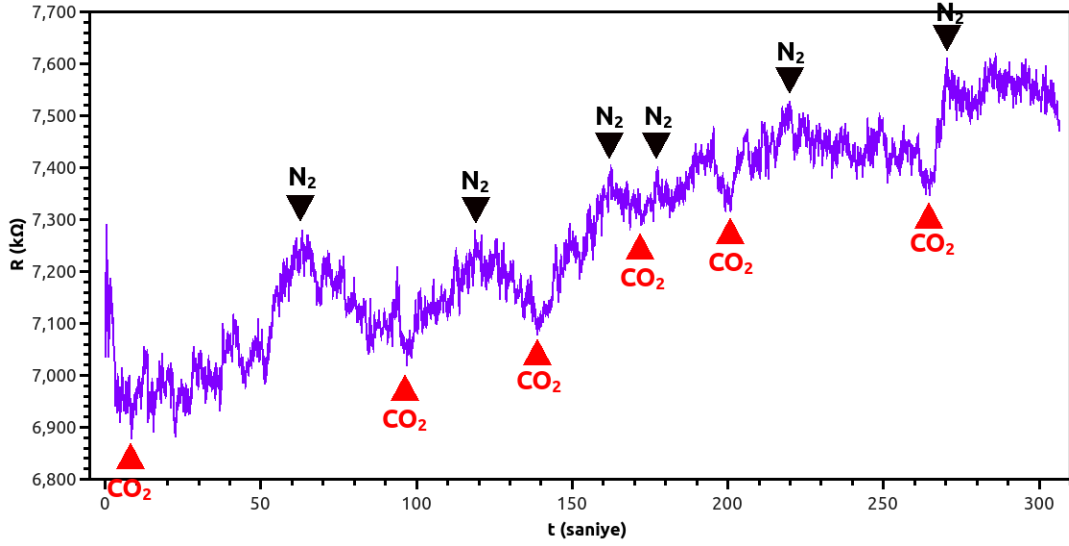
Şekil 4.44. Oda sıcaklığında WO_3 ince filminin adsorpsiyon/desorpsiyon kinetiği.



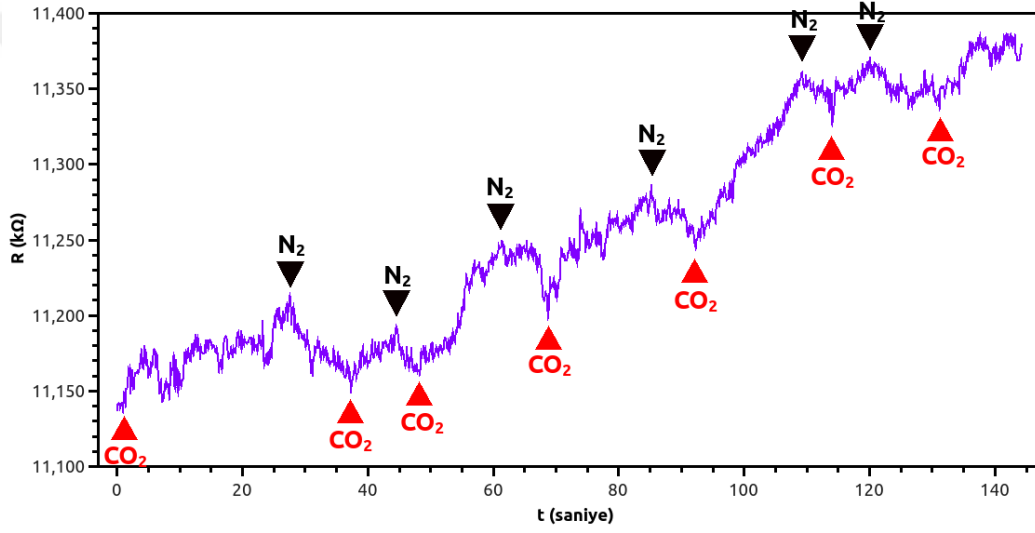
Şekil 4.45. Oda sıcaklığında $W_{0.8}Mo_{0.2}O_3$ ince filminin adsorpsiyon/desorpsiyon kinetiği.



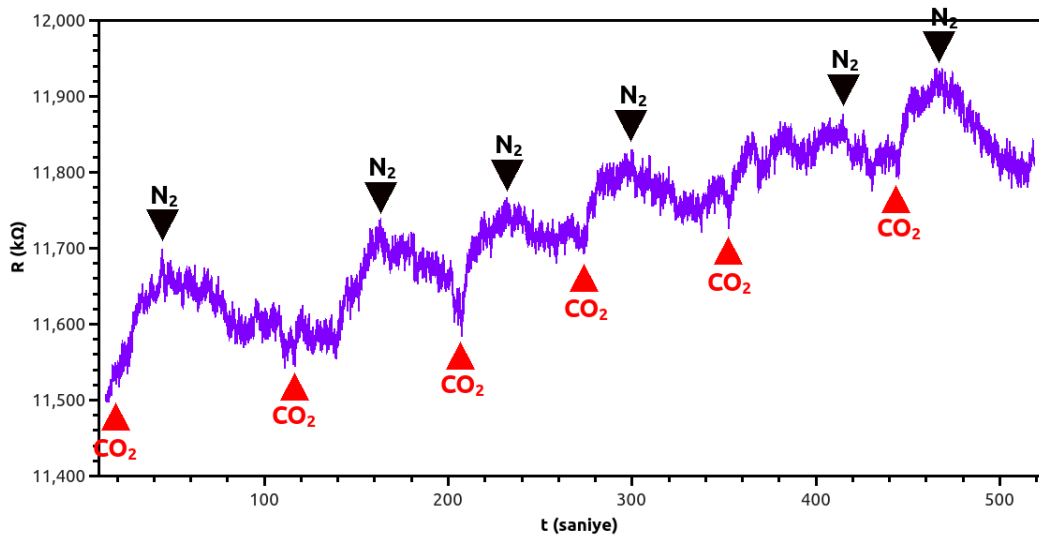
Şekil 4.46. Oda sıcaklığında $W_{0.6}Mo_{0.4}O_3$ ince filminin adsorpsiyon/desorpsiyon kinetiği.



Şekil 4.47. Oda sıcaklığında $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ ince filminin adsorpsiyon/desorpsiyon kinetiği.



Şekil 4.48. Oda sıcaklığında $W_{0.2}Mo_{0.8}O_3$ ince filminin adsorpsiyon/desorpsiyon kinetiği.



Şekil 4.49. Oda sıcaklığında MoO_3 ince filminin adsorpsiyon/desorpsiyon kinetiği.

Şekil 44-49'da farklı gaz akış oranlarında direncin ortamdaki gaza bağlılığı gösterilmiştir. Ortama verilen gaz miktarının artışıyla beraber dirençte de bir artış söz konusudur. Test odasına verilen en küçük gaz akış oranı 2 sccm olarak belirlenmiştir. Ortama CO₂ girişiyle beraber dirençteki azalış grafiklerde görülmektedir. En belirgin direnç değişimi W_{0.6}Mo_{0.4}O₃ ince filminde gözlenmiştir. İnce filmlerin oluşumu sırasında meydana gelen küçük oksijen değişimleri filmlerin CO₂ gazına verdikleri tepkiyi değiştirmektedir. En az oksijene sahip olan örnek W_{0.6}Mo_{0.4}O₃ olup CO₂'ye en iyi tepkiyi verdiği tespit edilmiştir.

Metal oksitlere yapılan katkılar, çok katmanlı entegrasyon, yüzey aktivasyonu, nano kompozitler, UV etkileşimi, vb. gibi gaz algılama özelliklerini geliştirmek için birçok yöntem kullanılmıştır. Omik ve Schottky kontaktlarına dayanan elektrik kontaktları metal oksidin sensör tepkisini önemli ölçüde değiştirebilmektedir (Hu ve ark. 2010). Omik temas yapısının gaz algılama mekanizması, oksitleyici (CO₂) veya indirgenmiş gaz ve aktif malzemeler arasındaki kimyasala dirençli kinetiği içerirken, Schottky yapısının gaz tepkisi hem yarı iletken metal oksitten hem de kimyasal duyarlılığından kaynaklanmaktadır. Tez çalışmasında yarı iletken ve metal elektrot arabirimindeki Schottky eklemi sırasıyla W_(1-x)Mo_xO₃ yarı iletkeni ile gümüş (Ag) metalidir. Oluşturulan Schottky bariyer yüksekliği ve genişliği, metal-yarı iletken ekleminden geçen akımla kontrol edilebilmektedir. Düşük kristalli WO₃ ince filminin oda sıcaklığında CO₂'ye karşı algılama mekanizması, Şekil 44'te gösterildiği gibi farklı gaz konsantrasyonunda sınırlı ve dengesizdir. n-tipi yarı iletken yüzey ile etkileşime giren CO₂ gibi oksitleyici gaz, yüzeyindeki elektronların konsantrasyonu azaltmakta direnci artırmaktadır. Öte yandan, p-tipi yarı iletken için, yarı iletken yüzeyindeki elektron konsantrasyonu azalır ve sonuçta, ekstrakt edilmiş elektronlar nedeniyle direnç azalır. Bu sonuçlar W_{0.6}Mo_{0.4}O₃ ince filmin n-tipi yarıiletken davranış sergilediğini diğer ince filmlerin ise p-tipi yarıiletken davranış sergilediğini göstermektedir. Çünkü sadece W_{0.6}Mo_{0.4}O₃ örneğinde CO₂'nin test odasına girmesiyle dirençte artış meydana gelmiş diğer örneklerde ise dirençte azalma meydana gelmiştir. Bununla birlikte sensörün sınırlı yüzey iletkenliği, düşük kristallikliği ve 25 sccm'de %1'lik düşük hassasiyete sahip zayıf gaz adsorpsiyonu nedeniyle kararlı hale gelmesi için 160 saniyeden daha uzun süre geçmiştir. Ayrıca WO₃, XRD arıtmalarından da görüldüğü üzere oda sıcaklığında gaz etkileşimini kısıtlayabilen çok düşük bir oksijen boşluğu konsantrasyonuna sahiptir.

WO_3 matrisine molibden ekleyerek ve W/Mo oranını kontrol ederek bir Schottky eklemi meydana getirilmiştir. MoO_2 , MoO_3 ve WO_3 kompoziti içerisinde CO_2 algılama özelliği en yüksek kombinasyon $W_{0.6}Mo_{0.4}O_3$ olarak belirlenmiştir.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Reaktif manyetik alan sıçratma sistemi ile büyütülen $W_{(1-x)}Mo_xO_3$ ince filmlerinin gaz sensörü özelliklerinin araştırıldığı tez çalışmasında bileşikteki molibden oranı ile yapıda ciddi bir değişiklik ve oksijen tutma özelliğinin değiştiği tespit edilmiştir. Molibdenin yapıya girmeye başlaması ile birlikte tanecik boyutlarında büyüme meydana gelmiştir. Tungsten olmayan yapıda yüzeyde büyük partiküller meydana gelmiş ve kristalite artmıştır. Bu durum SEM ve AFM görüntülerinde gözlenmektedir. Kristallenmeye bağlı olarak yüzey pürüzlülüğünde de azalma meydana gelmektedir. Bu azalma gaz sensörleri için etkili olan aktif yüzey alanını da küçültmektedir. Bundan dolayı tungsten içeriğinin fazla olduğu bileşiklerde gazları algılama hassasiyeti yüksek olmaktadır. Hazırlanan ince filmlerden WO_3 örneği hariç diğerleri Schottky kontakt yapmıştır. Oksijence en fakir örnek olan $W_{0.6}Mo_{0.4}O_3$ ince filmi n-tipi bir yarıiletken özellik göstermiştir. Ortama giren CO_2 gazı ile direnci yükselirken diğer ince filmlerde bu durumun tam tersi gözlenmiştir. Direnç artışı n-tipi yarıiletkene atfedilirken dirençteki azalma p-tipi yarıiletkene atfedilmektedir. Sonuç olarak $W_{0.6}Mo_{0.4}O_3$ bileşiği CO_2 algılama özelliği bakımından oldukça uygun bir özellik göstermiştir.

Bu çalışma ile CO_2 gaz sensörü olarak ticari değere sahip bir cihaz üretilmiştir. Meydana getirilen ince film kompozit taşıdığı özellikler bakımından yeni araştırmalara ışık tutacak niteliktedir.

KAYNAKLAR

- Akiyama, M., Zhang, Z., Tamaki, J., Harada, T., Miura, N., ve Yamazoe, N., 1992, Development of High Sensitivity NO_x Sensor Using Metal Oxides, *Tech. Digest of the 11th Sensor Symposium*, Japan.
- Arachchige, H. M. M., Zappa, D., Poli, N., Gunawardhana, N., ve Comini, E., 2018, Gold Functionalized MoO₃ Nano Fakes for Gas Sensing Applications, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 269, 331-339.
- Arfaoui, A., Touihri, S., Mhamdi, A., Labidi, A., ve Manoubi, T., 2015, Structural, Morphological, Gas Sensing and Photocatalytic Characterization of MoO₃ and WO₃ Thin Films Prepared by the Thermal Vacuum Evaporation Technique, *Applied Surface Science*, 357, 1089-1096.
- Andersson, G. E. O. R. G., ve Magneli, A. R. N. E. 1950. On the Crystal structure of molybdenum trioxide. *Acta Chem. Scand*, 4, 793-797.
- Ashrit, P., 2017, Chapter 2 - Introduction to Transition Metal Oxides and Thin Films *Transition Metal Oxide Thin Film based Chromogenics and Devices*, Elsevier 13-72.
- Ateş, T., Tatar, C., ve Yakuphanoglu, F., 2013, Preparation of Semiconductor ZnO Powders by Sol-gel Method: Humidity Sensors, *Sensors and Actuators A*, 190, 153- 160.
- Baltes, H., Fujita, H., ve Liepmann, D., 2005, Integrated Chemical Microsensor Systems in CMOS Technology, *Springer*, Berlin Heidelberg.
- Barsan, N., 2011, Transduction in Semiconducting Metal Oxide Based Gas Sensors- Implications of the Conduction Mechanism, *Procedia Engineering*, 25, 100-103.
- Bassey, E. E., 2014, Development and Characterisation of Metal Oxide Gas Sensors, *Auckland Teknoloji Universitesi Tasarım ve Yaratıcı Teknolojiler Fakültesi*, Doktora Tezi, Yeni Zelanda.
- Basyoni, M. A., Shaban, M. ve El-Sayed A. M., 2017, Enhanced Gas Sensing Properties of Spin-coated Na-doped ZnO Nanostructured Films, *Scientific Reports*, 7, 41716.
- Baytöre, C., 2013, Değişen Fonksiyonel Gruplara Sahip Kaliksaren Molekülleri Kullanılarak Organik Uçucu Gaz Sensörlerinin Geliştirilmesi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, İzmir.
- Cantalini, C., Atashbar, M., Li, Y., Ghantasala, M., Santucci, S., ve Wlodarski, W., 1999, Characterisation of Sol-gel Prepared WO₃ Thin-films as a Gas Sensor, *J. Vac. Sci. Technol. A* 17 (4), 1873-1879.
- Capone, S., Forleo, A., Francioso, L., Rella, R., Siciliano, P., Spadavecchia, J., Presicce, D. S., ve Taurino, A. M. (2003), Solid State Gas Sensors: State of the Art and Future Activities, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 5(5), 1335-1348.

- Cheung, K. W., Kuo, W. T., Yu, J., & Ho, D., 2019. A novel method for predicting optimal gas sensing temperature of morphologically distinct nanostructured Schottky interfaces. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 287, 468-475.
- Chung, Y-K., Kim, M-H., Um, W-S. ve Chung, K-W., 1999, Gas Sensing Properties of WO₃ Thick Film for No₂ Gas Dependent on Process Condition, *Sensors and Actuators B Chemical*, 60(1):49-56.
- Çiftyürek, E., Sabolsky, K., ve Sabolsky, E. M., 2016, Molybdenum and Tungsten Oxide Based Gas Sensors for High Temperature Detection of Environmentally Hazardous Sulfur Species, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 237, 262-274.
- Degler, D., de Carvalho, H. W. P., Kvashnina, K., Grunwaldt, J. D., Weimar, U., ve Barsan, N., 2016, Structure and Chemistry of Surface-doped Pt: SnO₂ Gas Sensing Materials. *RSC Advances*, 6(34), 28149-28155.
- Dolbec, R., ve El Khakani, M. A., 2007, Sub-ppm Sensitivity Towards Carbon Monoxide by Means of Pulsed Laser Deposited SnO₂: Pt Based Sensors, *Applied physics letters*, 90(17), 173114.
- Ferroni, M., Guidi, V., Martinelli, G., Nelli, P., Sacerdoti, M. ve Sberveglieri, G., 1997, Characterisation of a Molybdenum Oxide Sputtered Thin-film as a Gas Sensor, *Thin Solid Films*, 307, 148-151.
- Ferroni, M., Guidi, V., Martinelli, G., Sacerdoti, M., Nelli, P. ve Sberveglieri, G., 1998, MoO₃-based Sputtered Thin-films for Fast NO₂ Detection, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 48, 285-288.
- Gas'kov, A. M., ve Rumyantseva, M. N., 2001, Nature of Gas Sensitivity in Nanocrystalline Metal Oxides, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 74(3), 440-444.
- Gillet, M., Aguir, K., Bendahan, M., & Mennini, P., 2005, Grain Size Effect in Sputtered Tungsten Trioxide Thin Films on the Sensitivity to Ozone, *Thin Solid Films*, 484(1-2), 358-363.
- Greiner, M. T., Chai, L., Helander, M. G., Tang, W. M., ve Lu, Z. H., 2013, Metal/metal-oxide Interfaces: How Metal Contacts Affect the Work Function and Band Structure of MoO₃. *Advanced Functional Materials*, 23(2), 215-226.
- Gründler, P., 2007, Chemical Sensors: An Introduction for Scientists and Engineers, *Springer*, Berlin Heidelberg.
- Gürbüz, M., 2007, Elektrosprey Yöntemiyle Nano Boyutlu Yarı İletken Metal Oksitlerin Sensör Amaçlı Kaplanması, *Anadolu Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.

- Hamagami, J., Oh, Y., Watanabe, Y. ve Takata, M., 1993, Preparation and Characterisation of an Optically Detectable H₂ Gas Sensor Consisting of Pd/MoO₃ Thin-films, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 13(14), 281-283.
- Hiruta, Y., Kitao, M., & Yamada, S., 1984. Absorption bands of electrochemically-colored films of WO₃, MoO₃ and MoO₃-WO₃. *Japanese journal of applied physics*, 23(12R), 1624.
- Holmberg, M., Davide, F. A. M., Di Natale, C., D'Amico, A., Winquist, F., ve Lundström, I., 1997, Drift Counteraction in Odour Recognition Applications: Lifelong Calibration Method, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 42(3), 185-194.
- Hu, Y., Zhou, J., Yeh, P. H., Li, Z., Wei, T. Y., & Wang, Z. L., 2010. Supersensitive, Fast-Response Nanowire Sensors by Using Schottky Contacts. *Advanced Materials*, 22(30), 3327-3332.
- Huang, X., Meng, F., Pi, Z., Xu, W. ve Liu, J., 2004, Gas Sensing Behavior of a Single Tin Dioxide Sensor Under Dynamic Temperature Modulation, *Sensors and Actuators B: Chemical* 99, 444-450
- Huang, P. R., He, Y., Cao, C., & Lu, Z. H., 2014, Impact of Lattice Distortion and Electron Doping on α -MoO₃ Electronic Structure. *Scientific reports*, 4, 7131.
- Hübner, M., Simion, C. E., Tomescu-Stănoiu, A., Pokhrel, S., Bârsan, N., ve Weimar, U., 2011, Influence of Humidity on CO Sensing with p-type CuO Thick Film Gas Sensors., *Sensors and Actuators B: Chemical*, 153(2), 347-353.
- Imawan, C., Solzbacher, F., Steffes, H., ve Obermeier, E., 2000, Gas-sensing Characteristics of Modified-MoO₃ Thin Films Using Ti-overlayers for NH₃ Gas Sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 64(1-3), 193-197.
- Inpan, U., Leangtanom, P., Phokharatkul, D., Wisitsoraat, A., Phanichphant, S., ve Kruefu, V., 2019, H₂S Gas Sensor Based on Ru-MoO₃ Nanoflake Thick Film, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 19(3), 1780-1785.
- Jittiarporn, P., Sikong, L., Kooptarnond, K., Taweepreda, W., Stoenescu, S., Badilescu, S., & Truong, V. V., 2017. Electrochromic properties of MoO₃-WO₃ thin films prepared by a sol-gel method, in the presence of a triblock copolymer template. *Surface and Coatings Technology*, 327, 66-74.
- Kaplan, Ş. S., 2018, Çözelti Yanma Sentezi ile Tungsten Oksit Üretimi ve Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Kolev, S. D., Adam, M., Bársony, I., van den Berg, A., Cobianu, C., ve Kulinyi, S., 1998, Mathematical Modelling of a Porous Silicon-based Pellistor-type Catalytic Flammable Gas Sensor, *Microelectronics Journal*, 29(4-5), 235-239.

- Korotcenkov, G., 2007, Metal Oxides for Solid-state Gas Sensors: What Determines Our Choice?, *Materials Science and Engineering: B*, 139(1), 1-23.
- Korotcenkov, G., 2011, Chemical Sensors : Comprehensive Sensor Technologies Volume 4: Solid State Devices, *Momentum Press*, New York.
- Kulkarni, S. B., Navale, Y. H., Navale, S. T., Stadler, F. J., Ramgir, N. S., ve Patil, V. B., 2019, Hybrid Polyaniline-WO₃ Flexible Sensor: A room Temperature Competence Towards NH₃ Gas. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 288, 279-288.
- Lee, Y. C., Huang, H., Tan, O. K., ve Tse, M. S., 2008, Semiconductor Gas Sensor Based on Pd-doped SnO₂ Nanorod Thin Films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 132(1), 239-242.
- Li, Y. J., Liu, Z. F., Liang, X. P., Ya, J., Cui, T., & Liu, Z. C., 2014. Synthesis and electrochromic properties of PEG doped WO₃ film. *Materials Technology*, 29(6), 341-349.
- Li, Z. H., Xie, J., Hu, X. B., Chen, C., Xie, L. L., Zhu, Z. G., ve Zheng, L. Y., 2018, Ultra-Sensitive H₂S Gas Sensor Based on WO₃ Nanocubes with Low Operating Temperature. In *Materials Science Forum* (Vol. 939, pp. 133-140). Trans Tech Publications.
- Lide, D.R., 2000, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 81st edition.
- Liu, Z., Yamazaki, T., Shen, Y., Kikuta, T. ve Nakatani, N., 2007, Influence of Annealing on Microstructure and NO₂-sensing Properties of Sputtered WO₃ thin Films, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 128(1), 173-178.
- Lüdtke, T., Wiedemann, D., Efthimiopoulos, I., Becker, N., Seidel, S., Janka, O., & Lerch, M., 2017. HP-MoO₂: A High-Pressure Polymorph of Molybdenum Dioxide. *Inorganic chemistry*, 56(4), 2321-2327.
- Magneli, A. (1949). Crystal Structure Studies on Gamma-Tungsten Oxide. *Arkiv for Kemi*, 1(3), 223-230.
- McDonagh, C., Burke, C. S., ve MacCraith, B. D., 2008, Optical Chemical Sensors, *Chemical Reviews*, 108(2), 400-422.
- Merdrignac-Conanec, O., ve Moseley, P. T., 2002, Gas Sensing Properties of the Mixed Molybdenum Tungsten Oxide, W_{0.9}Mo_{0.1}O₃. *Journal of Materials Chemistry*, 12(6), 1779-1781.
- Morandi, S., Ghiotti, G., Chiorino, A., Bonelli, B., Comini, E., ve Sberveglieri, G., 2005, MoO₃-WO₃ Mixed Oxide Powder and Thin Films for Gas Sensing Devices: A Spectroscopic Characterisation, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 111, 28-35.

- Moseley, P. T., 1997, Solid State Gas Sensors, *Measurement Science and Technology*, 8(3), 223.
- Mutschall, D., Holzner, K., ve Obermeier, E., 1996, Sputtered Molybdenum Oxide Thin Films for NH₃ Detection, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 36(1-3), 320-324.
- Özüilerigiden, S., 2012, Yarı İletken Oksit Filmlerin Gaz Sensörleri Üzerine Uygulanması ve Optimizasyonu, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, İzmir.
- Patel, H., 2014a, Sensor, *The Electronic Nose: Artificial Olfaction Technology*, Springer India, 27-66.
- Patel, H., 2014b, Sensor Used in E-nose, *The Electronic Nose: Artificial Olfaction Technology*, Springer India, 143-180.
- Patil, P. R. ve Patil, P. S., 2001, Preparation of Mixed Oxide MoO₃-WO₃ Thin Films by Spray Pyrolysis Technique and Their Characterisation, *Thin Solid Films*, 382(1-2), 13-22.
- Ponzoni, A., Comini, E., Ferroni, M., ve Sberveglieri, G., 2005, Nanostructured WO₃ Deposited by Modified Thermal Evaporation for Gas-sensing Applications, *Thin Solid Films*, 490(1), 81-85.
- Quaranta, F., Rella, R., Siciliano, P., Capone, S., Epifani, M., Vasanelli, L., ve Zocco, A., 1999, A Novel Gas Sensor Based on SnO₂/Os Thin Film for the Detection of Methane at Low Temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 58(1-3), 350-355.
- Raju, A. ve Rao, C., 1994, MoO₃/TiO₂ and Bi₂MoO₆ as Ammonia Sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 21, 23-26.
- Rao, M. C., Ravindranadh, K., Kasturi, A., ve Shekhawat, M. S., 2013, Structural Stoichiometry and Phase Transitions of MoO₃ Thin Films for Solid State Microbatteries, *Research Journal of Recent Sciences*, 2(4), 67-73.
- Russell, R. M., Boehm, J. E., Carim, A. H., Merzbacher, C. I., Holdridge, G. M., ve Teague, E. C., 2007, National Nanotechnology Initiative Strategic Plan 2007, *National Science and Technology Council*, USA.
- Sberveglieri, G., Depero, L., Gropelli, S. ve Nelli, P., 1995, WO₃ Sputtered Thin-films for NO_x Monitoring, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 26(27), 89-92.
- Schirmer, O. F., Wittwer, V., Baur, G., & Brandt, G., 1977. Dependence of WO₃ electrochromic absorption on crystallinity. *Journal of the Electrochemical Society*, 124(5), 749-753.
- Semonin, O. E., Luther, J. M., ve Beard, M. C., 2012, Quantum Dots for Next-generation Photovoltaics, *Materials Today*, 15(11), 508-515.

- Sharma R. K. ve Reddy, G. B., 2014, Synthesis and characterization of -MoO₃ microspheres packed with nanoflakes, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 47(6), 065305.
- Scherrer, P., 1912, Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, 387-409, Springer, Berlin, Heidelberg.
- Shen, Y., Yamazaki, T., Liu, Z., Meng, D., Kikuta, T., ve Nakatani, N., 2009, Influence of Effective Surface Area on Gas Sensing Properties of WO₃ Sputtered Thin Films. *Thin Solid Films*, 517(6), 2069-2072.
- Shimizu, Y., Hyodo, T., ve Egashira, M., 2007, H₂ Sensing Performance of Anodically Oxidized TiO₂ Thin Films Equipped with Pd Electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 121(1), 219-230.
- Solanki, P. R., Kaushik, A., Agrawal, V. V., ve Malhotra, B. D., 2011, Nanostructured Metal Oxide-based Biosensors, *NPG Asia Materials*, 3, 17-24.
- Sönmezoğlu, S., Koç, M. ve Akin, S., 2012, İnce Film Üretim Teknikleri, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(5), 389-401
- Şahin, Ş. H., 2016, Katkılı Metal Oksit İnce Filmlerin Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora Tezi, Ankara.
- Tauc, J., 1970, Absorption Edge and Internal Electric Fields in Amorphous Semiconductors, *Matter. Res. Bull.*, 5, 721-729.
- Toby, B. H., 2006, R Factors in Rietveld Analysis: How Good is Good Enough?, *Powder diffraction*, 21(1), 67-70.
- Urasinska-Wojcik, B., Vincent, T. A., Chowdhury, M. F., ve Gardner, J. W., 2017, Ultrasensitive WO₃ Gas Sensors for NO₂ Detection in Air and Low Oxygen Environment, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 239, 1051-1059.
- Wang, L, Zhang, G.H. ve Chou, K.C., 2016, Study on oxidation mechanism and kinetics of MoO₂ to MoO₃ in air atmosphere, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 57, 115–124.
- White, R. M., 1987, A Sensor Classification Scheme, Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, *IEEE Transactions*, 34(2), 124-126.
- Varan S., 2005, Düşük Sıcaklık Kompozit Amonyak Gaz Sensörleri, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, Samsun.
- Vuong, D. D., Sakai, G., Shimano, K. ve 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.

- Ya-Qiao, W., Ming, H., & Xiao-Ying, W., 2014. A study of transition from n-to p-type based on hexagonal WO₃ nanorods sensor. *Chinese Physics B*, 23(4), 040704.
- Yamazaki, T., Jin, C., Nakayama, A., Ito, K., Yoshizawa, T., Kikuta, T., ve Yamabuchi, T., 2005, NO₂ Gas Sensor Made of Porous MoO₃ Sputtered Films, *Japanese journal of applied physics*, 44(1S), 792.
- Zhang, H., Wang, Y., Zhu, X., Li, Y., ve Cai, W., 2019, Bilayer Au Nanoparticle-Decorated WO₃ Porous Thin Films: On-chip Fabrication and Enhanced NO₂ gas Sensing Performances with High Selectivity, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 280, 192-200.
- Zhang, Z., Wen, Z., Ye, Z., ve Zhu, L., 2018, Ultrasensitive ppb-level NO₂ Gas Sensor Based on WO₃ Hollow Nanosphers Doped with Fe, *Applied Surface Science*, 434, 891-897.
- Zhu, Z., Deka, R. C., Chutia, A., Sahnoun, R., Tsuboi, H., Koyama, M., ve Kubo, M., 2009, Enhanced Gas-sensing Behaviour of Ru-doped SnO₂ Surface: A Periodic Density Functional Approach. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70(9), 1248-1255.
- Zhu, L., Zeng, W., Li, Y., ve Zhang, H., 2018, Novel Hollow MoO₃ Cage Structure and Its Gas Sensing Property. *Materials Letters*, 229, 269-271.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Sezin ERTUĞRUL
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Adapazarı 1987
Telefon : 05078308069
Faks :
e-mail : uludagsezin@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Zehra Akkoç Anadolu Lisesi, Adapazarı, Sakarya	2005
Üniversite	: Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği	2010
Yüksek Lisans	: Necmettin Erbakan Üniversitesi Nanobilim ve Nanomühendislik	-
Doktora	: -	-

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2010	Taha Holding /LCW	Jr.Merchandiser
2012	Defacto	Merchandiser

UZMANLIK ALANI

Tekstil, Moda, Marka Yönetimi

YABANCI DİLLER

İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR