

## Gaz Sensörleri İçin Sol-jel Yöntemiyle Cam Altlıklar Üzerine Cu:SnO<sub>2</sub> Filmlerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu

Serdar ELBEYLİ<sup>1</sup>, Mustafa EROL<sup>1,2</sup>, Işıl BİRLİK<sup>1</sup>, Mehmet Faruk EBEOĞLUGİL<sup>3</sup>, Ömer MERMER<sup>4,6</sup>, Recep YİĞİT<sup>5,6,7</sup>, Seher TAŞ<sup>1,2,6</sup>, Mustafa TOPARLI<sup>1,6,7</sup> ve Erdal ÇELİK<sup>1,6,7,\*</sup>

<sup>1</sup> Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Buca, İzmir

<sup>2</sup> Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Buca, İzmir

<sup>3</sup> Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme ve Seramik Mühendisliği Bölümü, Kutahya

<sup>4</sup> Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik ve Elektronik Mühendisliği Bölümü, Bornova, İzmir

<sup>5</sup> Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir Meslek Yüksek Okulu, Teknik Programlar Bölümü, Buca, İzmir

<sup>6</sup> Dokuz Eylül Üniversitesi, Elektronik Malzemeler Üretimi ve Uygulama Merkezi (EMUM), Buca, İzmir

<sup>7</sup> Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanobilim ve Nanomühendislik, Buca, İzmir

e-posta: erdal.celik@deu.edu.tr (Erdal ÇELİK)

Geliş Tarihi:26.10.2012; Kabul Tarihi: 11.11.2013

### Özet

Bu çalışmada, gaz sensörleri için cam altlıklar sol-jel daldırma yöntemiyle yarıiletken SnO<sub>2</sub> ve Cu katkılı SnO<sub>2</sub> kaplamaların üretimi ve karakterizasyonu sistematik olarak incelenmiştir. Kaplama öncesi, hazırlanan çözeltilerin türbidite, pH ve reolojik özelliklerini ihtiva eden çözelti karakteristikleri türbidimetre, pH metre ve reometre kullanılarak ölçülmüştür. Termal, yapısal ve mikroyapısal ve elektriksel ve gaz duyarlılık özellikleri detaylı bir şekilde DTA-TG, FTIR, XRD, SEM-EDS, refraktometre, spektrofotometre ve gaz duyarlılık ölçüm cihazları kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen jel kaplamalar DTA-TG ve FTIR sonuçlarının kombinasyonu olarak 300°C ve 10 dakikada kurutulmuş ve buna müteakiben hava atmosferinde 500°C'de ve 5 dakikada ısı işlem yapılmıştır. Seramik oksit filmler hava ortamında 600°C'de sıcaklık aralıklarında tavlama işlemleri yapılmıştır. SnO<sub>2</sub> cassiterite fazı XRD sonuçlarından bulunmuştur. SEM incelemeleri kaplama yapısının C katkı miktarına ve film kalınlıklarına bağlı olarak farklı karakteristikler oluşturmuştur. SnO<sub>2</sub> ince filmleri kırılma indisi, enerji aralığı, absorpsiyon, transmittans ve gaz duyarlılık değerleri Cu içeriğine bağlı olarak değişmiştir.

### Anahtar kelimeler

Sol-jel; Cu:SnO<sub>2</sub>;  
Yarıiletkenlik;  
Gaz sensörü

## Production and Characterization of Cu:SnO<sub>2</sub> Films on Glass Substrates by Sol-gel Method for Gas Sensors

### Abstract

In this study, processing and characterization of semiconductor SnO<sub>2</sub> and Cu doped SnO<sub>2</sub> thin films on glass substrate were systematically investigated by using sol-gel technique for gas sensing applications. Solution characteristics such as turbidity, pH values and rheological properties of the prepared solutions were measured by turbidimeter, pH meter, contact angle goniometer and rheometer machines before coating process. The thermal, structural, microstructural, electrical and gas sensitivity properties of the coatings were extensively characterized by using DTA-TG, FT-IR, XRD, SEM-EDS, refractometer, spectrophotometer and gas sensitivity measurement machines. The obtained gel films were dried at 300 °C for 10 min and subsequently heat-treated at 500 °C for 5 min in air as a combination of DTA-TG and FT-IR results. The oxide thin films were annealed at 600 °C for 60 min in air. SnO<sub>2</sub> cassiterite phase was found in the films from XRD results. SEM observation exhibited that coating structure becomes different characteristics depending on amount of Cu doping of solutions and film thickness. Refractive indexes, band gaps, absorbance, transmittance and gas sensitivity values of SnO<sub>2</sub> thin films, containing different amount of Cu, were determined and their variations were obtained.

### Key words

Sol-gel; Cu:SnO<sub>2</sub>;  
Semiconductivity;  
Gas sensors

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Giriş

Gaz sensörleri, seramik malzemelerin kullanımıyla oluşturulan sensörün karakteristik özelliğine göre

bulunduğu ortamdaki uygun gazların varlığını saptamak için kullanılan gaz saptama aygıtlarıdır (Kalyoncuoğlu, 2004; Baur, 1956; Int Kyn. 1). Sensörlere ait ilk araştırmalar 1950'li yıllarda

birbirinden bağımsız bir şekilde yapılmaya başlamıştır. Endüstriyel faaliyetlerin günden güne artış göstermesiyle birlikte gaz sensörleri de hem kapsamı hem de hassasiyeti bakımından incelenmesi kaçınılmaz bir hal almıştır. Zaman içerisinde bu kadar ciddi öneme sahip olduğu anlaşılan gaz sensörleri üzerine 1970'lerden itibaren günümüze kadar sayısız araştırma, inceleme yapılmış ve makale yazılmıştır (Int Kyn. 2).

Gelişen teknolojinin ihtiyaçlarını karşılayabilmek için sensör bilimine verilen önem günden güne artmaktadır. Üstelik son yıllarda karışık gazların ve hatta kokuların saptanmasına olanak sağlayan elektronik "burun" ucun geliştirilmesi ile sensör araştırmaları sadece bir ivme kazanmamış aynı zamanda kullanım kolaylığı açısından da tüketiciye kolaylık sağlamaktadır. Bu uç sayesinde gaz kromatografisi gibi teknik kullanımıyla tüm gaz bileşenlerinin analizinin yapılmasının yerine bir elektronik uç gaz karışımının spesifik sinyalini arar. Kimyasal sensörlerin her biri spesifik gaz ve gaz akışını tanıma sistemine duyarlıdır. Organik hatta inorganik duyarlı malzemelerden oluşan çeşitli prototipleri piyasada da görülmektedir (Int Kyn. 3).

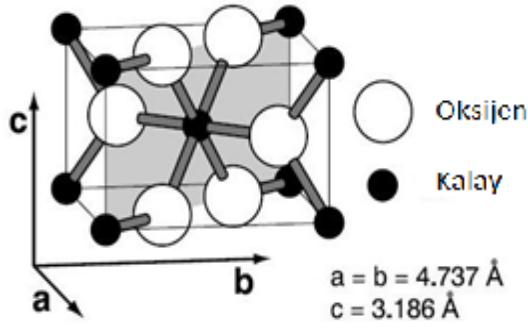
Gaz sensörlerinin geliştirilmesinde sol-jel yöntemi de şüphesiz önemli bir konuma sahiptir. Sol-jel yöntemi ile saptanacak gaza uygun olarak hazırlanan, saptanacak gaza duyarlı solüsyonların kaplama malzemesi olarak kullanılması sonucu istenilen gazlara duyarlı gaz saptama aletlerinin üretilmesi sağlanmaktadır.

Gaz sensörlerinin geliştirilmesinde yarı iletken malzemeler de büyük bir öneme sahiptir. Yarı iletken malzemelerin geliştirilen özellikleri ile nanoboyutta malzemeler elde edilmekte böylece hem daha küçük gaz saptama aygıtları üretilebilmekte hem de küçük boyutlarda olduğu için aygıtların çalışma randımanı çok hızlı olabilmektedir. Intel Başkanı Paul Otellini'nin 'Intel Developer Forum'unda gösterdiği bir çizelgede, 1980'lerde 15 element kullanan yarı iletken üreticilerinin, 2003'te Periyodik Tablo'daki elementlerin yarısına yakınına kullanır hale geldikleri görülmektedir. Hatta çiplere şimdilerde radyoaktif olanlar bile dahil olmaktadır. Hatta

yapılan son araştırmalar arasında metalik oksitlerin elektrik akımını düzenleyen geleneksel silikonun yerini alması, yonga plakalarına yalıtımlı katmanlar eklemek ve inceltilmiş silisyumları gruplamak suretiyle elektronların daha hızlı bir şekilde akmasını sağlamak gibi öneriler yer almaktadır (Int Kyn. 4).

SnO<sub>2</sub> tozları ve ince filmler piezoelektrik, yarıiletkenlik optik ve akustik dalga özelliklerini bünyesinde bulundurmasından dolayı seramik endüstrisinde çok önemli yere sahiptir. İnce filmlerde piezoelektrik özellikleri kullanılarak çeşitli basınç transduserlerinde, akustik ve optik cihazlarda kullanılabilir. SnO<sub>2</sub> n-tipi ve geniş enerji aralığına (band gap) sahip olduğu için SnO<sub>2</sub> filmler, transparent iletkenler, güneş pilleri, gaz sensörleri ve yüzey akustik dalga cihazları gibi elektronik ve optoelektronik cihazların geliştirilmesi için hedef malzeme olarak gösterilmiştir. Bir gaz sensörü malzemesi olarak SnO<sub>2</sub>, CO ve H<sub>2</sub> gibi gazları ortaya çıkarmak için kullanılır. Gaz duyarlılığını arttırmak ve bunların çeşitlerini bulmak için sensör yüzeyine Pd ve Au eklenerek bu malzemeler katalizör olarak kullanılır.

Kalay oksit (SnO<sub>2</sub>) filmler, sprej piroliz, metal organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD) ve sol-jel teknikleriyle üretilmektedir. İnce film oluşturmak için sol-jel tekniği diğer metodlara nazaran avantajlara sahiptir; (a) yöntemin kimyasal yönünün kontrol edilebilir olması, (b) ham maddelere kıyasla daha iyi homojenlik sağlanması, (c) toz boyutunun mikron altında elde edilmesi, (d) üretim için düşük sıcaklıkların yeterli olması, buna bağlı olarak enerji tasarrufu sağlanması, (e) uçma kayıplarının en aza inmesi, ve (f) bulunduğu kapla reaksiyona girmemesi bakımından önemi vardır. Sol-jel yöntemi ile SnO<sub>2</sub> ince film üretiminin dezavantajları; (a) bu yöntemle üretilen tozların maliyetinin yüksek olması, (b) proses esnasında büzülme miktarı yüksek olması, (c) ince gözeneklerin yapıda yer alabilir olması, (d) yapıda kalıntı hidroksillerin yer alabilir olması ve (e) organik çözeltilerin sağlığa zararlı olması sayılabilir.



Şekil 1. SnO<sub>2</sub> birim hücresi (Baur, 1956; Camargo *et.al.* 1996)

Şekil 1'de birim hücresi verilen SnO<sub>2</sub> enerji aralığı 3.6 eV olan oda sıcaklığında düşük iletkenliğe sahiptir. Ancak çeşitli dopantlarla iletkenliği ve de gaz duyarlılığı artırılabilir. SnO<sub>2</sub> 'e doplanmış çeşitli örnekler şöyledir; In (Kulkarni and Knickerbocker, 1996), Pd (Cavicchi *et.al.* 1998), Pt (Kappler *et.al.* 1998), Sb (Egdell *et.al.* 1999) ve V (Egdell *et.al.* 1995). Bunlara ilave olarak Cu, SnO<sub>2</sub> malzemelerin içerisine katılarak enerji aralığında önemli katkılar sağlamakta ve iletkenliğin yükselmesine neden olmaktadır. Bu çalışmada, SnO<sub>2</sub> filmlere çeşitli oranlarda Cu katılarak, katkı oranlarının gaz sensörleri için ideal özellikleri tespit etmektedir.

## 2. Materyal ve Metot

Gaz sensörü uygulamaları için % 0, % 0.3, % 0.5, % 1, % 1.5 ve % 2 Cu içeren SnO<sub>2</sub> yarıiletken filmleri hazırlamak için bakır klorür (CuCl<sub>2</sub>) ve kalay klorür (SnCl<sub>2</sub>) kimyasal maddeleri kullanılmıştır. Bu kimyasal maddeler toz olduğundan dolayı çözmek için metanol solventi ve kompleksleşme reaksiyonlarını oluşturmada ve tozların çözümünü kolaylaştırmak için glasiel asetik asit kullanılmıştır. Hazırlanan solüsyonlarda homojen ve berrak bir hal alana kadar karıştırılıp, tozların uygun bir biçimde çözünmesi sağlanmıştır. Sol-jel kaplama tekniği kullanılarak cam altlıklar üzerine SnO<sub>2</sub> ve Cu:SnO<sub>2</sub> ince filmleri oluşturmada kullanılmıştır.

Gaz sensör üretimi için sol-jel kaplama tekniği cam altlıkların üzerine SnO<sub>2</sub> ve Cu:SnO<sub>2</sub> ince filmleri oluşturmada kullanılmıştır. Bu proseste, üretimin ilk aşamasını Sn ve Cu:Sn esaslı saydam çözeltinin hazırlanması oluşturmaktadır. Bu işlemde toz

halinde bulunan bakır klorür ve kalay klorür metanol solventin yardımıyla çözündürülmektedir. Bakır klorür ve kalay klorür stokiometrik oranda hassas terazide tartıldıktan sonra, beher içerisine konulmuştur. Metanol ilavesiyle çözünme işlemi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, bu işlem yapılırken "chelating agent" denilen glasiel asetik asit hem katalizör hemde kompleksleşme reaksiyonlarını oluşturmak amacıyla elde edilen çözeltilere ilave edilmiştir. Bu karışım oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldıktan sonra hava ortamında 3 gün bekletilmesiyle saydam çözeltiler elde edilmiştir. Çözeltideki bakır miktarı arttırılarak kaplamanın elektriksel özellikleri incelenmiştir. Bir adet %100 SnO<sub>2</sub> ayrıca beş değişik oranda bakır katılarak Cu:SnO<sub>2</sub> altı adet farklı film yapısı incelenmiştir.

Sol-jel prosesinin ikinci aşaması ise SnO<sub>2</sub> esaslı filmlerin camların üzerine kaplanmasını içermektedir. Bu kademedeki camlar kaplanmadan önce asetonla temizlenmiştir. Daha sonra cam altlıklar üretilen çözeltilere oda sıcaklığında daldırılarak jel kaplamaların oluşumu sağlanmıştır. Sn ve Cu esaslı jel filmler 300°C, 10 dakika ve hava atmosferinde Sn ve Cu içerisinde bulunan karbon yakılarak uzaklaştırılmıştır. Bundan sonra 500°C'de 5 dakikada hava atmosferinde ısıl işleme tabi tutulmuştur. Bu işlem film kalınlıklarını arttırmak için 6 kez tekrarlanmıştır. Buna müteakiben 600°C ve 1 saatte tavlama işlemi yapılarak zayıf bağlı Sn ve Cu oksitler SnO<sub>2</sub> ve Cu:SnO<sub>2</sub> (% 0.3, % 0.5, % 1, % 1.5 ve % 2) filmlere tamamen dönüşmüştür.

Kaplama öncesi çözelti elde etmede ve çözeltilerin çözünüp çözünmediğini tespit etmede, çözeltilerin bulanık testleri standart VELP TB1 Model turbidimetre kullanılarak yapılmıştır. Ölçüm aralıkları 0 ve 700 ntu şeklinde alınmıştır. Çözeltiler üretildikten sonra Mettler Toledo elektrot yardımıyla standart pH metre kullanılarak pH değerleri ölçülmüştür. Çözeltilerin asidik veya bazik özelliklerine karar verilmiştir. Çözeltilerin viskozite, jel noktası, kayma stresi, viskoz ve elastik modülleri gibi reolojik özelliklerini belirlemede CVO 100 Dijital Reometre kullanılmıştır. Özellikle çözeltilerin viskozite, kayma ve depolanma modüllerinin

değerleri tespit edilerek kaplama öncesi önemli ipuçları elde edilmiştir.

Üretilen ince filmlerde reaksiyon tiplerini belirlemek ve uygun proses rejimini sağlamak amacıyla SHIMADZU marka taramalı Diferansiyel Termal Analizi /Termogravimetre (DTA/TG) cihazı kullanılmıştır. Üretilen çözeltiler 600°C'de, 1 saat kurutularak toz malzeme elde edilmiştir. Hazırlanan kserojeller 25°C ile 600 °C arasındaki sıcaklıklarda 10 °C/dak. ve oksijen atmosferinde DTA-TG sonuçları alınmıştır. Ayrıca, referans malzeme olarak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılmıştır.

Film üretiminde, ara sıcaklıklardaki ürünlerin kimyasal yapısı saptamak için Fourier Transform Infrared (FTIR, Perkin Elmer) cihazı kullanılmıştır. 100°C, 300°C ve 500°C sıcaklıklarda, 60 dakika ve hava atmosferinde ısıtılarak hazırlanan kserojel numunelerin FTIR absorpsiyon spektrası 25 °C' de, 4000 ve 400 cm<sup>-1</sup> dalga boylarında yapılmıştır.

Sol-jel yöntemiyle üretilmiş kaplamalarda mevcut fazların tespiti, X-ışınları difraksiyon analiz yöntemiyle Rigaku D/MAX-2200/RC marka difraktometre kullanılarak tespit edilmiştir. Ölçümler Cu tüpüne 40 kV voltaj ve 30 mA akım uygulanarak CuK<sub>α</sub> ışınımı (λ=0.15418 nm) kullanılarak yapılmıştır. Kaplamaların yüzey morfolojilerini belirlemek amacıyla JEOL JSM-6060 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

Kaplamanın refraktif indeksi ABBE Refractometer cihazı ile ölçülmüştür. Kalınlık ve enerji aralığı (band gap) ölçümü ise JASCO V-530 spektrofotometre cihazı ile ölçülmüştür. Oluşturulan % 0, % 0.3, % 0.5, % 1.0, % 1.5 ve % 2.0 Cu içeren SnO<sub>2</sub> filmlerin optik band aralıkları (band gap) ölçülmüştür. Camlar üzerine oluşturulan filmlerin optik absorbe spektrumu UV 360 spektrometre ile incelenmiştir. Oluşan grafikteki kırmızı pik bakır konsantrasyonu ile artmaktadır. Kırmızı pikin artması quantum kısıtlaması sırasında optik band gap in genişlemesi ile oluşur.

Kaplamaların atmosfer şartlarında ve karbondioksit atmosferi altında dirençleri ve iletkenlikleri Alpha-N High Resolution Dielectric Analyzer cihazı

kullanılarak ölçülmüştür. Elde edilen direnç değerlerinden kaplamaların gaz duyarlılık değerleri hesaplanmıştır.

$$\text{Duyarlılık}=(R_a/R_g)\times 100 \quad (1)$$

Burada, ve sırasıyla normal atmosfer ve gaz ortamındaki dirençlerdir.

### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. Çözelti karakteristikleri

Kaplama öncesi çözeltilerin çözünüp çözünmediğini tespit etmede filmlerin morfolojisi hakkında bilgiler sunmaktadır. Ölçüm aralıkları 0 ve 1000 ntu şeklinde alınmaktadır. Bu çalışmada türbidite değerleri 1 ntu ile 15 ntu arasında bulunmuştur. Bu değer 0 ntu'ya yaklaşması çözeltiye giren toz esaslı kimyasal maddelerin tam çözündüğünü, 1000 ntu'ya ulaşmasıyla da çözünmediği, partiküllerin sıvı çözültide asılı şekilde kaldığını göstermektedir. Buradan saydam çözültinin değeri 0 ntu'ya yaklaşmasıyla, bulanık çözültinin ise 1000 ntu'ya yaklaşmasıyla elde edileceği sonucu çıkartılmaktadır. Ancak çözeltiler üç gün süreyle hava ortamında bekletildiğinde türbidite değerleri 0 ntu'ya yaklaşmıştır, böylece tam bir çözünme elde edilmiştir. Homojen, sürekli ve ince filmlerin üretilmesi bulanıklık değerinin 0 ntu olmasıyla direkt ilişkilidir. Üretilen çözeltilerin bulanıklık (türbidite) değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Çözeltilerin çözünmesi ileri kademeleri hakkında önemli ipuçları vermektedir. Özellikle çözünmeyen çözeltilerden saydam çözeltiler hazırlanamadığından film morfolojisi düzgün olmayan yapıların üretimi söz konusu olabilmekte ve buda istenmeyen sonuçlara neden olabilmektedir. Elde edilen türbidite değerleri tam çözünmüş saydam çözültiye sahip olduğumuzun göstergesi olduğu gibi değerler arasında uyumlu ilişkiler mevcuttur.

**Tablo 1.** Hazırlanan çözeltilerin turbidite, pH, vizkozite ve kayma gerilmesi değerleri

Çözeltiler	Turbidite (ntu)	pH	Vizkozite (mPa.s)	Kayma gerilmesi (kPa)
%0 Cu-SnO <sub>2</sub>	8	0.65	0.50	0.0015
%0.3 Cu-SnO <sub>2</sub>	4	0.55	0.60	0.0016
%0.5 Cu-SnO <sub>2</sub>	11	0.50	0.65	0.0015
%1.0 Cu-SnO <sub>2</sub>	10	0.45	0.70	0.0016
%1.5 Cu-SnO <sub>2</sub>	14	0.40	0.72	0.0017
%2.0 Cu-SnO <sub>2</sub>	10	0.35	0.75	0.0018

Tablo 1’de bakır katkı oranlarına sahip Sn esaslı çözeltilerin pH değerleri verilmektedir. Buna göre bakır katkı miktarına bağlı olarak çözeltilerin de pH değerleri değişmektedir. Çözeltideki CuCl<sub>2</sub> miktarlarına bağlı olarak Cl<sup>-1</sup> iyonlarının miktarının artmasından dolayı çözeltinin asiditesi artmıştır. Çözelti asidik karakter göstermektedir. Çözeltide Cu miktarının artmasıyla pH 0.65’den 0.35’e düşmüştür. Çözeltinin asidik karakterde olması kaplama prosesinde yapıda gerilimlerin oluşmasına neden olarak çatlaklı yapıların oluşumuna imkan hazırlamaktadır. Mikroyapının çatlaklı, poroziteli, iğne deliği (pinhole) boşluklu, mikrokanallı yapıların oluşumunda çözeltinin asidik karakter göstermesi önemli rol oynamaktadır.

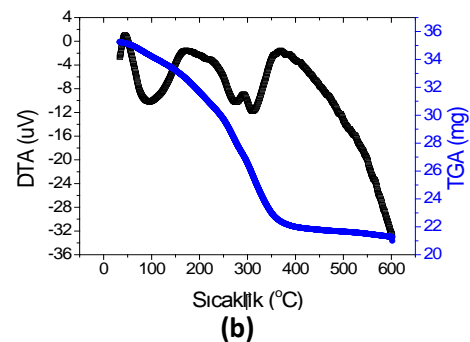
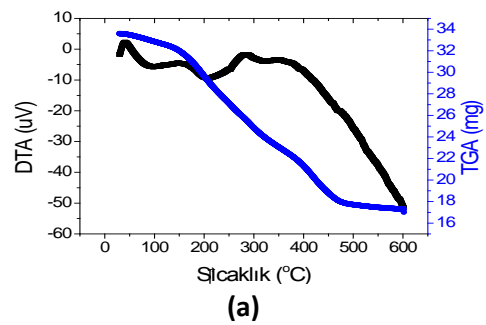
Jelleşme Van Der Waals kuvvetlerinin etkisi altında, bir sıvı içerisinde partikül veya moleküller arasında agregasyon oluşmasıyla gerçekleşir. Jelleşme prosesi reolojik ölçüm teknikleri kullanılarak araştırılmaktadır. Buna bağlı olarak çözeltilerin viskozite, kayma stresi, viskoz ve elastik modülleri gibi reolojik özellikleri belirlenmiştir. Tablo 1 çeşitli miktarlarda Cu içeren Sn esaslı çözeltinin zamana bağlı olarak viskozite ve kayma gerilmesi eğrilerinden çıkartılan değişimlerini göstermektedir. Elde edilen çözeltilerin viskozite ve kayma değerleri yaklaşık olarak sırasıyla 0.65 mPa.s ve 0.0017 KPa olduğu tespit edilmiştir. Kaplama kalınlıklarının değişiminde reolojik özellikler belirleyici parametreler arasındadır. Çözeltilerin viskozite değerlerinin düşük olması çözeltilerin seyreltik olduğunu göstermektedir. Seyreltik çözeltilerde de film kalınlıklarının düşük olduğu yapılar elde edilir. Bu nedenle viskozite değerlerinin genelde tüm çözeltilerde 0.50 ile 0.75 mPa.s arasında olmasıyla tek katmanda ince filmler elde edilmiştir.

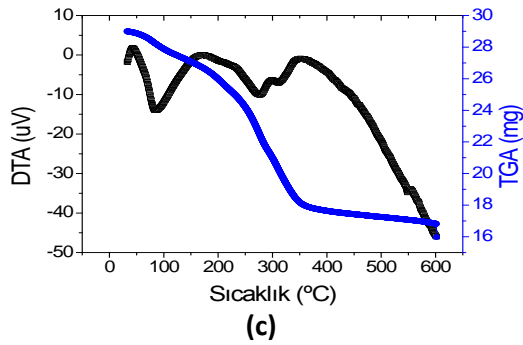
### 3.2. DTA-TG analizi

Üretilen ince filmlerde reaksiyon tiplerini belirlemek ve uygun proses rejimini sağlamak amacıyla DTA/TG analiz çalışmaları yapılmıştır. Bu nedenle üretilen bazı Cu ve Sn esaslı ince filmlerin termal özellikleri Şekil 1’de verilmektedir. Numunede dört termal olay tespit edilmiştir. Bunlar solventin buharlaşması, karbon esaslı

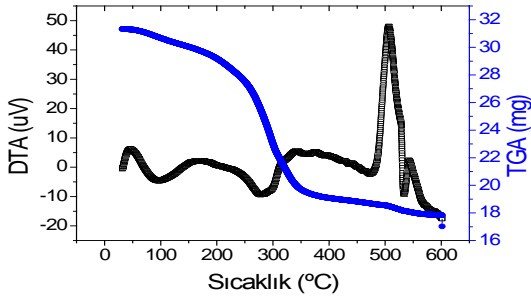
maddelerin yanması, oksidasyon ve Sn-Cu etkileşimidir.

150°C ve 30 dakika ve hava atmosferinde bekletilen Cu/Sn esaslı ince filmlerin DTA-TG eğrilerini vermektedir. Oda sıcaklığından itibaren 600°C’ye kadar ekzotermik ve endotermik pikler tespit edilmiştir. Genel olarak gözlemlenen olaylar üç ana kategoride incelenebilir. Bunlardan biri 90-100°C’de solventin uçması gerçekleşmiştir. Bu sıcaklıklarda ekzotermik reaksiyonlar uçucu organik bileşenlerin buharlaşmasından dolayı oluşmuştur. Cu miktarının artmasıyla solventin uçma sıcaklığı yükselmektedir. İkinci ekzotermik pikler şeklinde kendini gösteren termal etki ise 165°C ile 283°C arasında OR grupların yanmasıdır. Cu’nun eklenmesi ile yanma olayı hızlanmıştır. Üçüncü termal olay ise ~350°C ve ~500°C sıcaklık değerleri arasında seramik oksitlerin oluşumudur. Bu sıcaklıklar arasında istenilen oksitlerin elde edilebileceği görülmüştür. Kaplamada Cu miktarının artmasıyla birlikte Sn ile Cu farklı oksit bileşikleri oluşturduğundan dolayı yaklaşık 550°C’ de son pik özellikle %1.0, %1.5 ve %2.0 Cu katkılı SnO<sub>2</sub> yapılarında görülmüştür. TG eğrilerinde ise 25°C ile 600°C arasındaki sıcaklıklarda %0, % 0.3, % 0.5, % 1.0, % 1.5 ve % 2.0 Cu içeren Sn esaslı kserojellerin sırasıyla ağırlık kayıpları % 48, % 39, % 60, % 41, %42, % 43 olarak tespit edilmiştir.





(c)



(d)

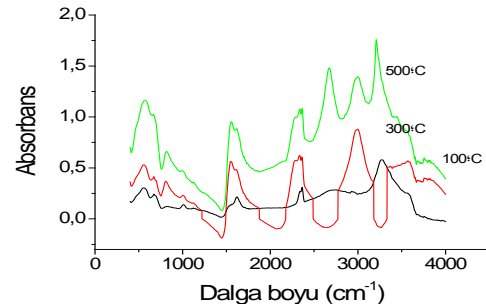
**Şekil 2.** 150°C'de, 30 dakikada ve hava atmosferinde kurutulmuş (a) % 0, (b) % 0.3, (c) % 1.0 ve (d) % 2.0 Cu içeren Sn esaslı kserojelin DTA ve TG eğrilerin sıcaklığa bağlı olarak değişimi

DTA-TG sonuçları üretilen ince filmlerde uygun proses rejimini sağladı kullanılmıştır. Bunlar solventin uçması, karbon esaslı malzemelerin yanması ve oksidasyon şeklinde olduğu için hazırlanan kserojeller 25°C ile 600 °C arasındaki sıcaklıklar tetkik edilmiş ve uygun proses tayin edilmiştir. Bu nedenle Sn ve Cu esaslı jel filmler 300°C, 10 dakika ve hava atmosferinde yanma veya kurutma işlemi yapılmıştır. Yaklaşık 500°C'de oksidasyon olayı gerçekleştiği için bu sıcaklıkta 5 dakikada hava atmosferinde ısıl işlem gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 600°C ve 1 saatte tavlama işlemi yapılarak zayıf bağlı Sn ve Cu oksitler kuvvetli bağlara sahip ve yoğun kaplamalar oluşturulmuştur.

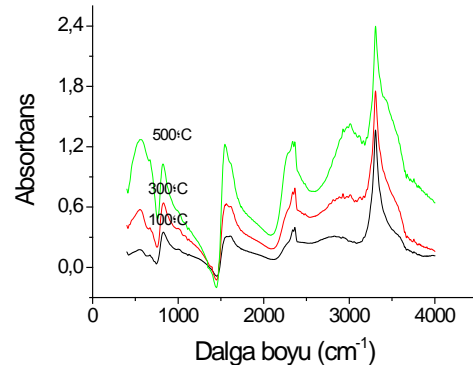
### 3.3. FTIR analizi

Şekil 2'de Cu-SnO<sub>2</sub> filmler 100°C, 300°C, 500°C ve 600°C sıcaklıklarda 30 dakika boyunca hava ortamında kurutulmuş ve üretilen tozlar KBr ile peletlenmiştir. Bu pelet numunelerin FTIR dataları DTA-TG sonuçlarıyla uyum sağlamıştır. Bununla birlikte OH bağı düşük frekanslara doğru değişmektedir. 200 ile 500°C arasında O-H, C=O ve M-OCOO-M bağların frekansları azalmış ve 500°C

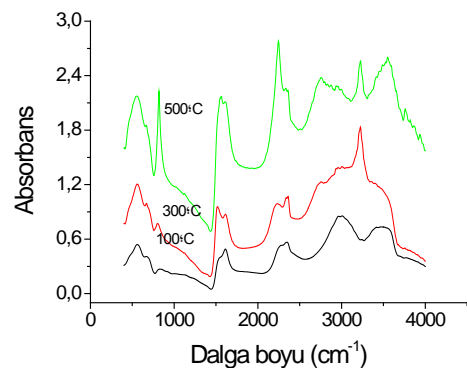
civarında kaybolmuştur. Geçiş sıcaklığı yaklaşık 500°C. 450°C üzerinde O-H, C=O ve M-OCOO-M bağlarına dair sinyal bulunamamıştır. Organik yapıların ve hidroksillerin tamamen yok olduğu görülüyor. Ortak özellikleri de 600 cm<sup>-1</sup> aşağısında Cu=O, Sn=O ve Cu-O, Sn-O bağlarının katkısı sıkı titreşimlerin uyum gösterdiği 500°C deki tayf bandının 450 cm<sup>-1</sup> olduğunda titreşimin O, CuO ve SnO<sub>2</sub> bantlarına devretmesidir. Bant yoğunluğu artan sıcaklıkla beraber artmıştır. Bunun nedeni oksit formda olmasındandır. Bununla beraber oksit içeriği 25°C ile 500°C'de görülebilmektedir. FTIR sonuçlarında da görüldüğü gibi, faz yapısı, mikroyapı, elektriksel ve gaz duyarlılık özelliklerini etkileyen su ve karbonun yapıdan uzaklaştığı tespit edilmiştir.



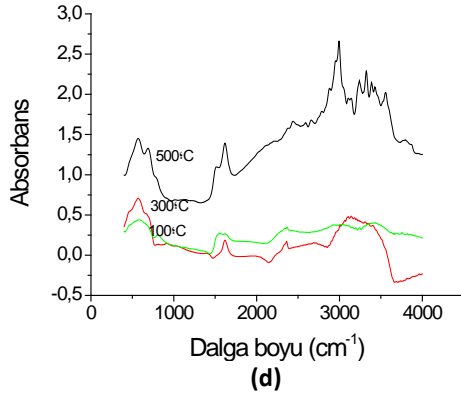
(a)



(b)



(c)

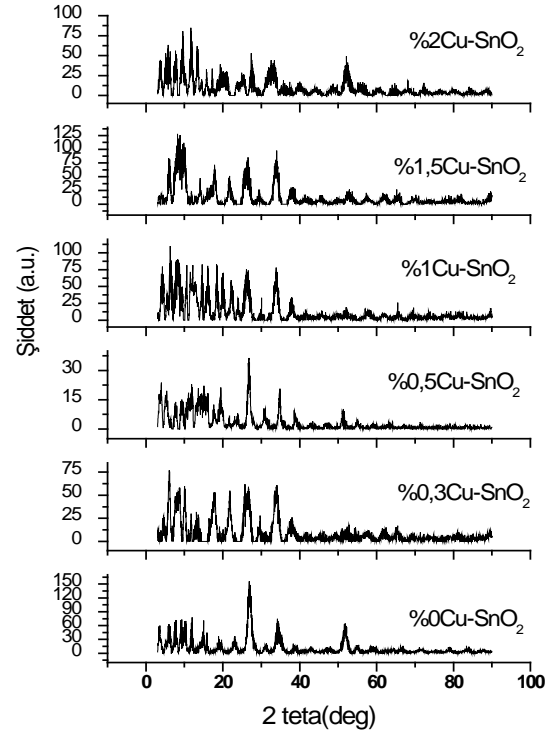


**Şekil 3.** Değişik sıcaklıklarda 30 dakika boyunca hava ortamında kurularak elde edilen tozların KBr ile peletlenmesi sonucu elde edilen (a) % 0, (b) % 0.3, (c) % 1.0 ve (d) % 2.0 Cu katkılı Sn esaslı malzemelerin FTIR analizi

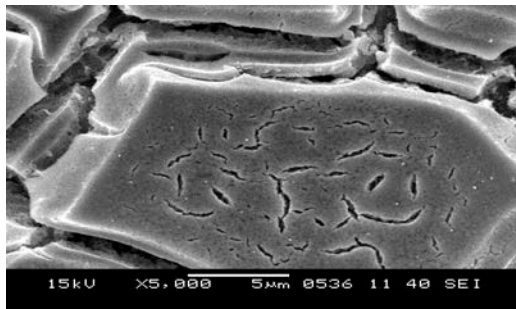
### 3.4. Faz analizi

Şekil 3 gaz sensörlerinde kullanılan cam altlıklar üzerine sol-jel daldırma yöntemiyle kaplanan yarı iletken % 0, % 0.3, % 0.5, % 1, % 1.5 ve % 2 Cu içeren SnO<sub>2</sub> ince filmlerin X-ışınları difraksiyon paternlerini göstermektedir. XRD analizleri sonucunda kristalleşme davranışları hakkında bilgiler elde edilmiştir. Cu-Sn esaslı jel kaplamalar 300-600°C arasında ısıl işlemden geçirilmiştir. Yapılan çalışmada 600°C'de tavlınmış Cu-Sn oranına bağlı olarak kaplanmış ince filmler için sonuçlar verilmektedir. İçerdiği Cu miktarına göre piklerin değerleri değişmektedir. XRD sonuçlarına

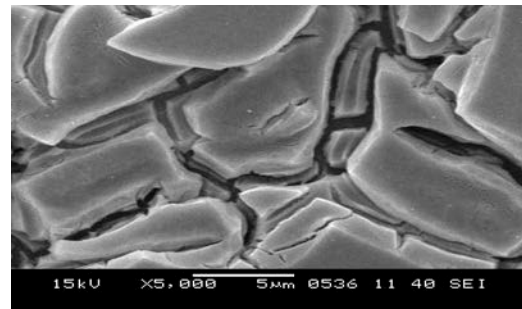
göre, CuO ve SnO<sub>2</sub> fazları tespit edilmiştir. % 0 Cu:SnO<sub>2</sub> ince filmlerin X-ışınları difraksiyon paterni tamamen saf SnO<sub>2</sub>'den oluşmaktadır. Cu miktarının artmasına bağlı olarak CuO pikleri belirgin hale gelmiştir. Elde edilen sonuçlar DTA-TG ve FTIR sonuçlarıyla uyumluluk göstermiştir.



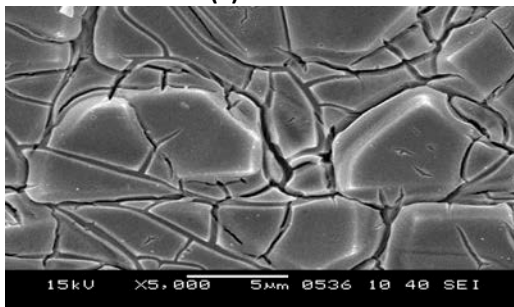
**Şekil 3.** Gaz sensörlerinde kullanılan cam altlıklar üzerine sol-jel daldırma yöntemiyle kaplanan yarı iletken % 0, % 0.3, % 0.5, % 1, % 1.5 ve % 2 Cu içeren SnO<sub>2</sub> ince filmlerin X-ışınları difraksiyon paternleri.



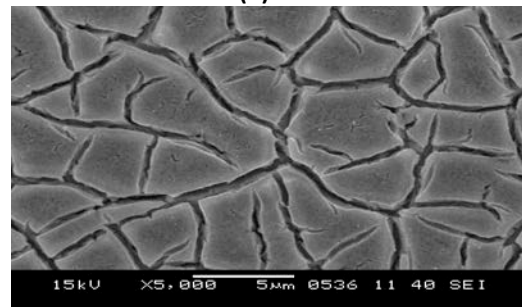
(a)



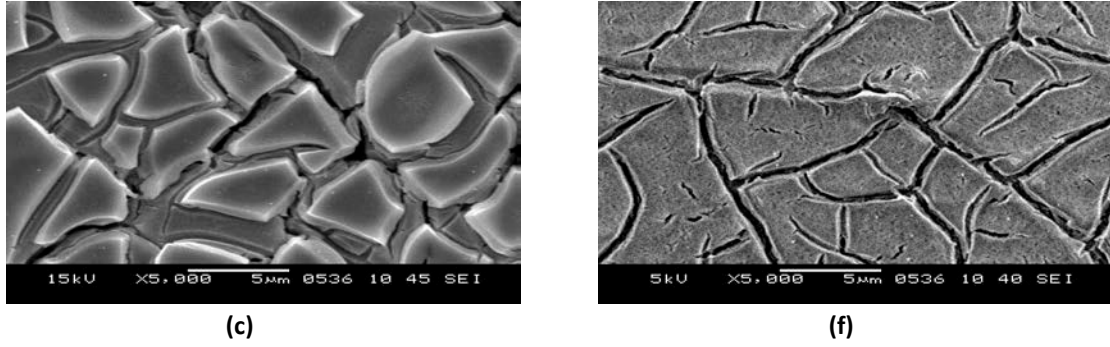
(d)



(b)



(e)



**Şekil 4.** Cam altlıklar üzerine sol-jel daldırma yöntemiyle kaplanan (a) % 2, (b) % 0.3, (c) % 0.5, (d) % 1.0, (e) % 1.5, (f) % 2.0 Cu içeren SnO<sub>2</sub> ince filmlerin değişik büyütme oranlarındaki mikroyapısı

### 3.5. Mikroyapısal analiz

Mikroyapı görüntülerinde çözelti içerisine katılan Cu:SnO<sub>2</sub> oranı arttıkça düzenli bir morfoloji oluşmaktadır. SEM mikroyapıları 600°C tavllanmış olup farklı Cu içeriklerine sahiptirler. Şekil 4 Cu/Sn oranlarına bağlı olarak değişen Cu:SnO<sub>2</sub> kaplamaların farklı büyütmelerde SEM mikroyapılarını göstermektedir. Bu kaplamalarda katman sayısı 6'dır. Kaplamalar genelde mozaik yapıda olup, kaplama adacıkları oluşmuştur. Bu adacıklar arasında kanallar oluşmuştur. Bu adacıkların boyutu 4 ile 20 µm arasında değişmektedir. Kanalcıkların boyutu 2-5 µm arasında olduğu olarak bulunmuştur. Cu miktarı arttıkça adacıkların boyutunun büyümüş olduğu ve kanalcıkların genişliğinin azalmış olduğu tespit edilmiştir. Adacıklar içinde küçük boyutlarda mikro kanalcıklar ve pinholeler olduğu tespit edilmiştir. Cu/Sn oranı arttıkça homojen ve gözenekli kaplamanın meydana geldiği görülmektedir. Elde edilen bütün bu yapılar gaz duyarlılığı özelliğinde önem arz etmektedir.

### 3.6. Kırılma indisi, kalınlık ve enerji aralığı

Gaz sensörlerinde kullanılan cam altlıklar üzerine sol-jel daldırma yöntemiyle kaplanan yarı iletken % 0, % 0.3, % 0.5, % 1.0, % 1.5 ve % 2.0 Cu içeren SnO<sub>2</sub> kaplamaların kırılma indisleri, kalınlıkları ve enerji aralıkları Cu oranlarına göre aldıkları değerler Tablo 2'de verilmiştir. Kırılma indisleri 1.5175-1.5186 nD arasında değişmektedir. Kaplama kalınlıkları altı katman için 1.010-1.212 µm arasında olduğu belirlenmiştir. Tek katmanları kalınlıkları yaklaşık 160 nm olduğu tespit edilmiştir. Oluşturulan filmlerin enerji aralıkları ise 3.59 eV-

3.83 eV arasındadır. Buda elde edilen kaplamaların yarıiletken özellikte olduğunu göstermektedir.

**Tablo 2.** Sn/Cu değişik molar oranlı kaplamanın kırılma indisi, kalınlık ve enerji aralığı değerleri

Kaplamalar	Kalınlık (µm)	Kırılma indisi (nD)	Enerji aralığı (eV)
%0 Cu-SnO <sub>2</sub>	1.112	1.5186	3.84590
%0.3 Cu-SnO <sub>2</sub>	1.120	1.5175	3.80081
%0.5 Cu-SnO <sub>2</sub>	1.154	1.5182	3,70222
%1.0 Cu-SnO <sub>2</sub>	1.031	1.5178	3,69863
%1.5 Cu-SnO <sub>2</sub>	1.212	1.5184	3,66098
%2.0 Cu-SnO <sub>2</sub>	1.010	1.5179	3,60128

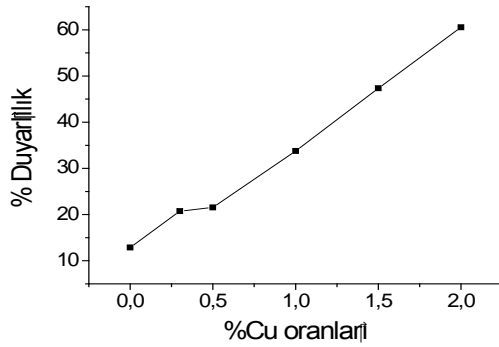
Kaplamalarda Cu katkısı arttıkça enerji aralığı azalmaktadır ve buda iletkenliğin arttığını göstermektedir.

### 3.7. Gaz duyarlılığı

Gaz sensörlerinde kullanılan cam altlıklar üzerine sol-jel daldırma yöntemiyle kaplanan yarı iletken % 0, % 0.3, % 0.5, % 1.0, % 1.5 ve % 2.0 Cu içeren SnO<sub>2</sub> kaplamaların gaz duyarlılık ölçümleri tespiti için farklı miktarlardaki Cu oranıtılı her bir kaplamanın sahip olduğu dirençler ölçülmüştür. Şekil 5 farklı Cu miktarlarına sahip olan kaplamaların ölçülen direnç değerlerine göre gaz duyarlılıkları göstermektedir. Farklı Cu miktarlarına sahip olan kaplamaların karbondioksit ile temas ettirilmeden önceki ilk direnç (R<sub>1</sub>) değerleri, karbondioksit ile temas ettirildikten sonraki direnç değerlerinden (R<sub>2</sub>) daha yüksektir. Yani kaplamaların sahip oldukları dirençler CO<sub>2</sub> ile temas sonrası düşmüştür. Bu durumda gaz sensörlerinin temel prensibini oluşturmaktadır. Elde edilen duyarlılık değerlerin Cu miktarının artmasıyla iletkenliğin artmasını buda direnç değişimini sağlamaktadır. Buna bağlı olarak duyarlılık değerleri kaplamadaki artan Cu miktarına bağlı olarak



artmaktadır. Bu tip sensör malzemelerinin CO<sub>2</sub> gazına karşı duyarlı olduğunun bir kanıtıdır.



Şekil 5. Farklı Cu miktarlarına sahip olan Cu:SnO<sub>2</sub> kaplamaların gaz duyarlılığı

#### 4. Sonuçlar

Gaz sensörlerinde kullanılan cam altlıklar üzerine sol-jel daldırma yöntemiyle yarı iletken Cu içeren SnO<sub>2</sub> filmler başarılı bir şekilde üretilmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar;

1) Üretilen çözeltilerin türbidite değerleri 1 ntu ile 15 ntu arasında bulunmuştur. Bu değer 0 ntu'ya yaklaşması çözeltiye giren toz esaslı kimyasal maddelerin tam çözüldüğünü göstermektedir. Bakır katkı miktarına bağlı olarak çözeltilerin de pH değerleri değişmektedir. Çözeltide Cu miktarının artmasıyla pH 0.65'den 0.35'e düşmüştür. Elde edilen çözeltilerin vizkozite ve kayma değerleri genel olarak sırasıyla 0.75 mPa.s ve 0.0015 KPa olduğu tespit edilmiştir.

2) Üretilen ince filmlerde reaksiyon tiplerini belirlemek ve uygun proses rejimini sağlamak amacıyla DTA/TG analiz çalışmaları yapılmıştır. Numunede dört termal olay tespit edilmiştir. Bunlar solventin buharlaşması, karbon esaslı maddelerin yanması, oksidasyon ve Sn-Cu etkileşimidir. TG eğrilerinde ise 25°C ile 600 °C arasındaki sıcaklıklarda % 0, % 0.3, % 0.5, % 1.0, % 1.5 ve % 2.0 Cu içeren Sn esaslı kserojellerin sırasıyla ağırlık kayıpları % 48, % 39, % 60, % 41, %42, % 43 olarak tespit edilmiştir. FTIR sonuçları faz yapısı, mikroyapı, elektriksel ve gaz duyarlılık özelliklerini etkileyen su ve karbonun yapıdan uzaklaştığı görülmüştür.

3) XRD sonuçlarından kaplamada CuO ve SnO<sub>2</sub> fazları tespit edilmiştir. % 0 Cu:SnO<sub>2</sub> ince filmlerin

X-ışınları difraksiyon paterni tamamen saf SnO<sub>2</sub>'den oluşmaktadır. Cu miktarının artmasına bağlı olarak CuO pikleri belirgin hale gelmiştir. Elde edilen sonuçlar DTA-TG ve FTIR sonuçlarıyla uyumluluk göstermiştir.

4) Mikroyapı görüntülerinde çözelti içerisine katılan Cu:SnO<sub>2</sub> oranı arttıkça düzenli bir morfoloji oluşmaktadır. Kaplamalar genelde mozaik yapıda olup, kaplama adacıkları oluşmuştur. Bu adacıklar arasında kanallar oluşmuştur. Cu miktarı arttıkça adacıkların boyutunun büyümüş olduğu ve kanalcıkların genişliğinin azalmış olduğu tespit edilmiştir. Adacıklar içinde küçük boyutlarda mikro kanalcıklar ve pinholeler olduğu tespit edilmiştir.

5) Kaplamaların kırılma indisleri 1.5175-1.5186 nD arasında değişmektedir. Kaplama kalınlıkları altı katman için 1010–1212 nm arasında olduğu belirlenmiştir. Tek katmanları kalınlıkları yaklaşık 160 nm olduğu tespit edilmiştir. Oluşturulan filmlerin enerji aralıkları ise 3.59 eV–3.83 eV arasındadır.

6) Elde edilen duyarlılık değerlerin Cu miktarının artmasıyla iletkenliğin artmasını buda direnç değişimini sağlamaktadır. Buna bağlı olarak duyarlılık değerleri kaplamadaki artan Cu miktarına bağlı olarak artmaktadır. Bu tip sensör malzemelerinin CO<sub>2</sub> gazına karşı duyarlı olduğunun bir kanıtıdır.

#### Teşekkür

Yazarlar bilimsel araştırmanın yapıldığı ve teknik destek alındığı için Dokuz Eylül Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği çalışanlarına teşekkür etmektedir.

#### Kaynaklar

- Baur, V.W.H., 1956. Über die Verfeinerung der kristallsturkturbestimmung einiger Vertreter des rutiltypes. *Asca crystallographica*, **9**, 515.
- Camargo, A.C., Igualda, J.A., Beltran, A., Llusar, R., Longo, E. and Andres J., 1996, An ab initio perturbed ion study of structural properties of TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub> rutile lattices. *Chemical Physics*, **212**, 381-391.
- Cavicchi, R., Sukharev, V. and Semancik, S., 1998. Time-dependent conductance of Pd-dosed SnO<sub>2</sub> (110). *Surface Science*, **418**, L81–L88.
- Egdell, R.G., Rebane, J., Walker, T.J. and Law, D.S.L.,

1999. Competition between initial and final-state effects in valence- and core-level X-ray photoemission of Sb-doped SnO<sub>2</sub>. *Physical Review B*, **59**, 1792–1799.
- Egdell, R.G., Gulino, A., Rayden, C., Peacock, G. and Cox, P.A., 1995. Nature of donor states in V-doped SnO<sub>2</sub>. *Journal of Materials Chemistry*, **5**, 499–504.
- Kalyoncuoğlu, Ö., 2004. Gaz sensörleri için sol-jel yöntemiyle cam altlıklar üzerine ZnO filmlerin üretilmesi ve karakterizasyonu. Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği İzmir, 15.
- Kappler, J., Barsan, N., Weimar, U., Diegez, A., Alay, J. L., Romano Rodriguez, A., Morante, J. R. and Gopel, W., 1998. Correlation between XPS, Raman and TEM measurements and gas sensitivity of Pt and Pd doped SnO<sub>2</sub> based gas sensors. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **361**, 110–114.
- Kulkarni A.K. and Knickerbocker S.A., 1996. Estimation and verification of the electrical properties of indium tin oxide based on the energy band diagram. *Journal of Vacuum Science and Technology: A Vacuum Surfaces and Films*, **14**, 1709–1713.

#### **İnternet Kaynakları**

- 1-[www.grc.nasa.gov](http://www.grc.nasa.gov)
- 2-[www.photonics.ucy.ac.cy](http://www.photonics.ucy.ac.cy)
- 3-[www.tms.org](http://www.tms.org)
- 4-[www.ntv.com.tr/news](http://www.ntv.com.tr/news)