
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

KOMPAKT ZEOLİT MODİFİYELİ GAZ SENSÖRÜNÜN TASARIMI ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Irmak KARADUMAN

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EKİM 2017

Irmak KARADUMAN tarafından hazırlanan "KOMPAKT ZEOLİT MODİFİYELİ GAZ SENSÖRÜNÜN TASARIMI ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Fizik Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Selim ACAR

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum. ...……..

Başkan: Prof. Dr. Aytunç ATEŞ

Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yıldırım Beyazıt Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum. …….

Üye: Prof. Dr. Metin ÖZER

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum. ...……...

Üye: Prof. Dr. Abdullah YILDIZ

Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı, Yıldırım Beyazıt Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum. ...……

Üye: Doç. Dr. Haluk KORALAY

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum. ...……

Tez Savunma Tarihi: 17/10/2017

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

……

Prof. Dr. Hadi GÖKÇEN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

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

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

Irmak Karaduman

17/10/2017

KOMPAKT ZEOLİTE MODİFİYELİ GAZ SENSÖRÜNÜN TASARIMI ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

(Doktora Tezi)

Irmak KARADUMAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ekim 2017

ÖZET

Bu tez çalışmasında, astım hastalığının teşhisinde kullanılan elektronik burun sistemleri için sensör olarak kullanılacak $Zn_{1-x}Sn_xO$ serisi ($0>x>1$; x=0,25 adımlarla) metal oksit yapılar Successive Ionic Layer Adsorption ve Reaction (SILAR) metodu ile büyütüldü, yapısal ve elektriksel karakterizasyonu yapıldı. Farklı katkı oranlarında ve döngü sayıların da (20, 30 ve 40) büyütülen numunelerin karakterizasyonu X-ışını Kırınım Cihazı (XRD), Optik Soğurma, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirildi. Üretilen yapıların gaz sensörü olarak çalışma sıcaklığının belirlenmesi için 30-135°C sıcaklık aralığında gaz algılama ölçümleri yapıldı. Katkılama oranına ve döngü sayısına bağlı olarak NO gaz algılama özellikleri incelendi. 40 döngü olarak üretilen sensörlerde 50 ppb NO gazı için maksimum duyarlılık gösterdiği belirlendi. 40 döngü olarak üretilen sensörler 300 ˚C sıcaklıkta azot gazı ortamında tavlandı. Böylelikle tavlamanın NO gaz algılama özellikleri üzerindeki etkileri incelendi. Yapılan ölçümler sonucunda 20 ppb NO gazı için maksimum duyarlılık $Zn_{0,75}Sn_{0,25}O$ numunesinde elde edildi. Elde edilen tüm veriler Temel Bileşen Analizi ile istatistiksel olarak analiz edildi. $Zn_{0,75}Sn_{0,25}O$ sensöründe NO gazına karşı yüksek duyarlılık gösterirken CO ve NH_3 gazları için de kabul edilebilir duyarlılıklar gözlenmiştir. Seçiciliği arttırmak için $Zn_{0,75}Sn_{0,25}O$ numunesi nanogözenekli zeolit A filtre ile kaplandı. Oda sıcaklığında, 20 ppb NO gazı için % 31 duyarlılık elde edilirken CO ve NH_3 gazları için duyarlılık gözlenmedi. Zeolit A filtre kaplanarak yüksek seçicilik kazanan $Zn_{0,75}Sn_{0,25}O$ sensörünün astım hastalığının tayininde algılayıcı yüzey olarak kullanılabileceği belirlendi.

BilimKodu	:	20222
Anahtar Kelimeler	:	Gaz Sensör, Zeolit Filtre, NO gaz, Sn katkılı ZnO,
Sayfa Adedi	:	112
Danışman	:	Prof. Dr. Selim ACAR

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF COMPACT ZEOLITE MODIFIED GAS SENSOR

(Ph. D. Thesis)

Irmak KARADUMAN

GAZI UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

October 2017

ABSTRACT

In this thesis, $Zn_{1-x}Sn_xO$ (x = 0.25 steps) metal oxide structures used as sensors for the electronic nasal systems used in the diagnosis of asthmatic disease were grown by the Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) method; and structural and electrical characterization of metal oxide structures were performed. The samples grown by different addition ratios and number of cycles (20, 30 and 40) were examined by X-ray diffraction (XRD), Optical Absorption, Scanning Electron Microscope (SEM). Gas detection measurements were made at 30-135°C temperature range to determine the working temperature of the produced structures as gas sensors. NO gas detection was examined depending on the rate of addition and the number of cycles. It was observed that the maximum sensitivity for 50 ppb NO gas was obtained in the sensors produced in 40 cycles. Sensors produced for 40 cycles annealed in a nitrogen gas environment at 300 ˚C. Thus, the effects of annealing on NO gas sensing properties were investigated. The maximum sensitivity for 20 ppb NO gas at the end of the optimization was obtained at $Zn_{O,75}Sn_{0,25}O$. Principal Componant Analysis analyzed all the data obtained statistically. While the $Zn_{0,75}Sn_{0,25}O$ sample showed high sensitivity to NO gas, acceptable sensitivities were also observed for CO and NH_3 gases. In order to increase selectivity, the $Zn_{0,75}Sn_{0,25}O$ sample was coated with a nano porous zeolite A filter. Sensitivity to CO and NH3 gases was not observed at ambient temperature when 31% sensitivity was obtained for 20 ppb NO gas. It has been determined that $Zn_{0,75}Sn_{0,25}O$ sensor, which acquires high selectivity by coating with zeolite filter, can be used as sensor surface in determination of asthma disease.

ScienceCode : 20227
KeyWords : Gas Sensor, Zeolite Filter, NO gas, Sn doped ZnO,
PageNumber : 112
Supervisor : Prof. Dr. Selim ACAR

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında bana yol gösteren, her türlü desteğini esirgemeyen, gerek özel yaşantım gerek akademik çalışmalarımda sabrını, ilgisini ve desteğini benden asla ayırmayan, bilimselkatkılarını benimle paylaşan ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Prof. Dr. Selim ACAR'a en içten duygularımla teşekkür ve şükranlarımı sunarım. Çalışmamın her aşamasında yardım ve desteklerini benden esirgemeyen, metal oksit ince filmlerin üretimi ve karakterizasyonu aşamasında her türlü yardımda bulunan Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Aytunç ATEŞ'e ve Erzincan Üniversitesi Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü Öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Memet Ali Yıldırım'a teşekkürü bir borç bilirim. TBA analizlerinde ve yorumlanmasındaki desteklerinden dolayı Gazi Üniversitesi İstatistik Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Hacı Hasan ÖRKÇÜ'ye teşekkür ederim. Zeolit ince filmlerin üretiminde ve karakterizasyon aşamalarında destek ve yardımlarını esirgemeyen Orta Doğu Teknik Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Burcu AKATA KURÇ ve Sezin GALİOĞLU ÖZALTUĞ'a çok teşekkür ederim. Tez çalışmam sırasında bilgilerini ve deneyimlerini paylaşan, deney sistemleri kullanımında ve tez yazım süresince yardımları ve fikirlerini esirgemeyen, maddi manevi her türlü desteğiyle yanımda olan, varlığıyla daima bana huzur ve güven veren arkadaşlarım Özlem BARİN'e, Burcu ÇELİK'e, Mehtap ALTAY'a, Tuğba ÇORLU'ya ve Ali Orkun ÇAĞIRTEKİN'e teşekkür ederim. Yanımdan hiç ayrılmayan ve her türlü sıkıntımda yanımda olan anneme ve ablama çok teşekkür ederim. Bu tez çalışması TÜBİTAK-115M658 Proje nolu "Astım Hastalığının Tayininde Kullanılan Elektronik Burun Sistemi İçin Yüksek Duyarlıklı Kompakt Zeolit Modifiyeli Gaz Sensörünün Tasarımı, Üretimi ve Karakterizasyonu" adlı araştırma projesi ve 05/2015-09 numaralı proje ile Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimi tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT..... v

TEŞEKKÜR..... vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ..... xi

ŞEKİLLERİN LİSTESİ..... xii

RESİMLERİN LİSTESİ..... xvii

SİMGELER VE KISALTMALAR..... xviii

1. GİRİŞ..... 1

2. NEFES ANALİZİ İLE İLGİLİ HASTALIKLAR..... 3

2.1. Giriş..... 3

2.2. Nefes analizi..... 3

2.2.1. Astım hastalığı..... 4

2.3. Nefes İle İlişkili Hastalıkların Tayininde Kullanılan Metot..... 6

3. ELEKTRONİK BURUN..... 9

3.1. Giriş..... 9

3.2. Elektronik Burun Sistemi..... 9

3.3. Elektronik Burun Sisteminde Kullanılan Sensörler..... 10

3.4. Elektronik Burun Sisteminde Kullanılan Algılayıcı Birim Çeşitleri..... 13

3.4.1. Yüzey akustik dalga (Surface acoustic wave devices) (SAW)..... 13

3.4.2. Kuvars kristal mikrobalans (Quartz crystal microbalance) (QCM)..... 13

3.4.3. Optik sensör..... 13

3.4.4.Metal oksit yarıiletken sensör..... 14

Sayfa

3.5. Nanoyapılı Metal Oksit Yarıiletken Sensör Malzemenin Üretilmesi..... 14

3.6. Nanoyapılı Metal Oksit Yarıiletken Gaz Sensörlerinin Çalışması..... 15

3.7. Nanoyapılı Metal Oksit Yarıiletken Gaz Sensörlerinin Çalışması Karakteristiği..... 16

3.7.1. Duyarlılık – tepkisellik..... 16

3.7.2. Seçicilik..... 17

3.7.3. Kararlılık..... 17

3.7.4. Algılama limiti..... 17

3.7.5. Dinamik algılama aralığı..... 17

3.7.6. Doğrusallık..... 17

3.7.7. Çözünürlük..... 17

3.7.8. Yanıt süresi..... 17

3.7.9. Geri dönüş süresi..... 18

3.7.10. Çalışma sıcaklığı..... 18

3.7.11. Ömür..... 18

3.8. ZnO Tabanlı Metal Oksit Yarıiletken Tabanlı Sensör Malzeme..... 18

3.8.1. ZnO metal oksite yarıiletkenler..... 18

3.8.2. ZnO ince filmlerin bant yapısı..... 19

3.9. Kristal Kusurları 19

3.9.1. Noktasal kusurları 20

3.9.2. Kristal kusurlarının gaz algılama çalışma etkileri..... 20

3.10. Filtreler 24

3.10.1. Aktif karbon..... 24

3.10.2. Silika..... 24

Sayfa

3.10.3. Polimerler..... 25

3.10.4. Zeolitler..... 25

3.11. Zeolit filtrelerin özellikleri 26

3.11.1. Adsorpsiyon..... 27

3.11.2. İyon değiştirme..... 28

4.TEORİK BİLGİLER..... 29

4.1. Ardışık İyonik Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyonu..... 29

4.2. Yapısal Karakterizasyon Teknikleri..... 30

4.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)..... 30

4.2.2. X ışını kırınımı tekniği (XRD)..... 30

4.2.3. Optik soğurma ölçümü..... 31

4.3. Empedans Ölçümü..... 32

4.4. Temel Bileşen Analizi..... 33

5. MATERYAL VE YÖNTEM..... 35

5.1. Alttaşların Hazırlanması..... 35

5.2. $Zn_{1-x}Sn_xO$ Çözeltisinin Hazırlanması..... 36

5.3. $Zn_{1-x}Sn_xO$ Numunelerinin Büyütülmesi..... 36

5.4. Üretilen İnce filmlerin Yapısal, Optiksel ve Morfolojik Karakterizasyonu..... 38

5.5. Üretilen İnce Filmlerde Tavlama İşleminin Yapılması..... 39

5.6. Gaz Algılama Ölçümleri..... 40

6. DENEYSEL SONUÇLAR..... 43

6.1. Giriş..... 43

6.2. Tavlanmamış İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik ve Optiksel Analizler..... 43

Sayfa

6.3. Tavlanmamış Sensörlerin NO Gaz Algılama Ölçümleri..... 51

6.3.1. Sıcaklığa bağlı olarak yapılan ölçümler..... 51

6.3.2. Gaz konsantrasyonuna bağlı olarak alınan ölçümler..... 55

6.3.3. Yanıt ve geri dönüş zamanları..... 68

6.3.4.Seçicilik ölçümleri..... 70

6.4. 300^{o}C'de Tavlanmış Sensörlerin Yapısal Morfolojik Ve Optiksel Analizleri..... 72

6.5. 300^{o}C'de Tavlanmış Sensörlerin Gaz Algılama Ölçümleri..... 76

6.5.1. Sıcaklığa bağlı yapılan ölçümler..... 76

6.5.2.Gaz konsantrasyonuna bağlı olarak yapılan ölçümler..... 77

6.5.3. Yanıt ve geri dönüş zamanları..... 81

6.5.4. Seçicilik ölçümleri..... 82

6.5.5. Empedans ölçümleri..... 84

6.5.6. Temel bileşenler analizi..... 85

6.6. Zeolit filtre ile yapılan ölçümleri..... 87

6.6.1. Zeolit A filmin sensör yüzey üzerine kaplanması..... 87

6.6.2. Sensör yüzey üzerine kaplanan zeolit A filmin yapısal ve morfolojik Özellikleri..... 88

6.6.3. Sensör yüzey üzerine kaplanan zeolit A filmin ile yapılan gaz sensör Ölçümleri..... 89

7.SONUÇ VE ÖNERİLER..... 95

KAYNAKLAR..... 101

ÖZGEÇMİŞ..... 111

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1.Nefeste Oluşan Gaz Molekülü ve İlişkili Hastalıklar[7]..... 4

Çizelge 2.2.İnsan nefesindeki FeNO değerleri [13]..... 6

Çizelge 6.1.Farklı kalınlıklarda üretilen ince filmlerin yasak enerji aralıkları..... 51

Çizelge 6.2. Farklı katkılama yapılan 300 °C'de tavlanmış $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerin yasak enerji değerleri..... 76

Çizelge 7.1. $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensör serisinin tavlanmamış 20, 30 ve 40 döngü olarak üretilen sensörlerin 50 ppb NO gaz konsantrasyonu için hesaplanan duyarlılıkları..... 99

Çizelge 7.2.$Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensöründe seçicilik ölçümleri..... 100

.

Çizelge 7.3. $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ sensöründe seçicilik ölçümleri..... 100

Çizelge 7.4. $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ sensöründe seçicilik ölçümleri..... 100

Çizelge 7.5. SnO_2 sensöründe seçicilik ölçümleri..... 101

Çizelge 7.6. Tavlanmış $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensör serisinin 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için hesaplanan duyarlılıkları..... 101

Çizelge 7.7. Tavlanmış $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensöründe seçicilik ölçümleri..... 102

Çizelge 7.8. Tavlanmış $Zn_{0.5}Sn_{0.5}O$ sensöründe seçicilik ölçümleri..... 102

Çizelge 7.9. Tavlanmış $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ sensöründe seçicilik ölçümleri..... 102

Çizelge 7.10. Tavlanmış SnO_2 sensöründe seçicilik ölçümleri..... 102

Çizelge 7.11. ZIF kaplanmadan önce ve kaplandıktan sonra elde edilen Duyarlılıklar..... 103

Çizelge 7.12. Sensörün Yenilenme Süreleri..... 103

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Elektronik Burun Uygulama Alanları..... 3

Şekil 3.1. Sensör Sistemi ve Temel Elemanları..... 10

Şekil 3.2. a) SiO_4 ve b) AlO_4 dörtyüzlülerinin yapısı [79]..... 26

Şekil 3.3. Moleküler filtre olarak zeolit elek..... 27

Şekil 6.1. 20 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerin XRD deseni..... 44

Şekil 6.2. 30 ve 40 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerin XRD desenleri..... 44

Şekil 6.3. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü ZnO sensörlerin SEM Analizleri..... 46

Şekil 6.4. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve(c) 40 döngü $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ sensörlerin SEM Analizleri..... 46

Şekil 6.5. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ sensörlerin SEM analizleri..... 47

Şekil 6.6. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörlerin SEM analizleri..... 47

Şekil 6.7. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü SnO_2 sensörlerin SEM analizleri..... 48

Şekil 6.8. 20 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerin UV-absorbance ölçümleri..... 49

Şekil 6.9. 30 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerin UV-absorbance ölçümleri..... 50

Şekil 6.10. 40 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerin UV-absorbance ölçümleri..... 50

Şekil 6.11. 20, 30 ve 40 döngü katkısız ZnO sensörünün sabit 25 ppm NO gaz konsantrasyonununda duyarlılık-sıcaklık grafiği..... 52

Şekil 6.12. 20, 30 ve 40 döngü $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ sensörünün sabit 25 ppm NO gaz konsantrasyonuna karşı ölçülen duyarlılık-sıcaklık grafiği..... 52

Şekil 6.13. 20, 30 ve 40 döngü $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ sensörünün sabit 25 ppm NO gaz konsantrasyonuna karşı ölçülen duyarlılık-sıcaklık grafiği..... 53

Şekil 6.14. 20, 30 ve 40 döngü $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörünün sabit 25 ppm NO gaz konsantrasyonuna karşı ölçülen duyarlılık-sıcaklık grafiği..... 53

Şekil **Sayfa**

Şekil 6.15. 20, 30 ve 40 döngü SnO_2 sensörünün sabit 25 ppm NO gaz konsantrasyonuna karşı ölçülen duyarlılık-sıcaklık grafiği..... 54

Şekil 6.16. 20 döngü ZnO sensörünün 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında alınan duyarlılık-zaman grafiği..... 55

Şekil 6.17. 30 döngü ZnO sensörünün 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında alınan duyarlılık-zaman grafiği..... 56

Şekil 6.18. 40 döngü ZnO sensörünün 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında alınan duyarlılık-zaman grafiği..... 56

Şekil 6.19. 20, 30 ve 40 döngü katkısız ZnO sensörlerinin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında alınan duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği..... 57

Şekil 6.20. 20 döngü $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ sensörünün 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında alınan duyarlılık-zaman grafiği..... 58

Şekil 6.21. 30 döngü $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ sensörünün 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında alınan duyarlılık-zaman grafiği..... 58

Şekil 6.22. 40 döngü $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ sensörünün 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında alınan duyarlılık-zaman grafiği..... 59

Şekil 6.23. 20,30 ve 40 döngü $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ sensörlerinin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında alınan duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği..... 59

Şekil 6.24. 20 döngü $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ sensörlerinin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında alınan duyarlılık-zaman grafiği..... 60

Şekil 6.25. 30 döngü $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ sensörlerinin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında alınan duyarlılık-zaman grafiği..... 60

Şekil 6.26. 40 döngü $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ sensörlerinin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında alınan duyarlılık-zaman grafiği..... 61

Şekil 6.27. 20,30 ve 40 döngü $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ sensörlerinin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında alınan duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği..... 62

Şekil 6.28. 20 döngü $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörlerinin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında alınan duyarlılık-zaman grafiği..... 62

Şekil **Sayfa**

Şekil 6.29. 30 döngü $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörlerinin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında alınan duyarlılık-zaman grafiği..... 63

Şekil 6.30. 40 döngü $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörlerinin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında alınan duyarlılık-zaman grafiği..... 63

Şekil 6.31. 20,30 ve 40 döngü $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörlerinin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında alınan duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği..... 64

Şekil 6.32. 20 döngü SnO_2 sensörünün 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında alınan duyarlılık-zaman grafiği..... 65

Şekil 6.33. 30 döngü SnO_2 sensörünün 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında alınan duyarlılık-zaman grafiği..... 65

Şekil 6.34. 40 döngü SnO_2 sensörünün 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında alınan duyarlılık-zaman grafiği..... 66

Şekil 6.35. 20,30 ve 40 döngü SnO_2 sensörlerinin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında alınan duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği..... 67

Şekil 6.36. 40 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerinin yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu grafiği..... 69

Şekil 6.37. 40 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerinin geri dönüş zamanı-gaz konsantrasyonu grafiği..... 69

Şekil 6.38. 40 döngü $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörünün seçicilik ölçüm grafiği..... 70

Şekil 6.39. 40 döngü $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ sensörünün seçicilik ölçüm grafiği..... 70

Şekil 6.40. 40 döngü $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ sensörünün seçicilik ölçüm grafiği..... 71

Şekil 6.41. 40 döngü SnO_2 sensörünün seçicilik ölçüm grafiği..... 71

Şekil 6.42. 300 °C'de Tavlanmış $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerin XRD desenleri..... 73

Şekil 6.43. 300 °C'de Tavlanmış $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerin SEM analizleri; (a) ZnO, (b) $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$, (c)$Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$, (d) $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ ve (e) SnO_2..... 74

Şekil 6.44. 300 °C'de Tavlanmış $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerin $(\alpha h\nu)^2$ $(eVcm^{-1})^2$'nin enerjiye bağlı grafiği..... 75

Şekil 6.45. 300 °C'de Tavlanmış $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerin duyarlılık-sıcaklık grafiği..... 76

Şekil **Sayfa**

Şekil 6.46. 40 döngü ZnO sensörünün 20 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında alınan duyarlılık-zaman grafiği..... 78

Şekil 6.47. 40 döngü $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ sensörünün 20 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında alınan duyarlılık-zaman grafiği..... 78

Şekil 6.48. 40 döngü $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ sensörünün 20 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında alınan duyarlılık-zaman grafiği..... 79

Şekil 6.49. 40 döngü $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörünün 20 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında alınan duyarlılık-zaman grafiği..... 79

Şekil 6.50. 40 döngü SnO_2 sensörünün 20 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında alınan duyarlılık-zaman grafiği..... 80

Şekil 6.51. 40 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerinin 20 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında alınan duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği..... 80

Şekil 6.52. 40 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerinin yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu Grafiği..... 81

Şekil 6.53. 40 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerinin geri dönüş zamanı-gaz konsantrasyonu grafiği..... 82

Şekil 6.54. 40 döngü $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörünün seçicilik grafiği..... 82

Şekil 6.55. 40 döngü $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ sensörünün seçicilik grafiği..... 83

Şekil 6.56. 40 döngü $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ sensörünün seçicilik grafiği..... 83

Şekil 6.57. 40 döngü $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ sensörünün seçicilik grafiği..... 83

Şekil 6.58. 530 K sıcaklıkta ölçülen 40 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerinin Cole-Cole grafikleri..... 85

Şekil 6.59. Büyük katkılı (a) $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ ve (b) $Zn_{0.5}Sn_{0.5}O$ serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin NO ve diğer kontrol grubu gazları için yapılan temel bileşenler analizi..... 86

Şekil 6.60. Büyük katkılı (a) $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ ve (b) SnO_2 serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin NO ve diğer kontrol grubu gazları için yapılan temel bileşenler analizi..... 86

Şekil 6.61. Zeolit A kaplı $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörün XRD analizi..... 89

Şekil 6.62. Zeolit A kaplı $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörün kaplandıktan sonra SEM analizi..... 89

Şekil **Sayfa**

Şekil 6.63. Zeolit A kaplı $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörün duyarlılık-zaman grafiği..... 90

Şekil 6.64. Zeolit A kaplı $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörün tekrarlanabilirlik grafiği..... 91

Şekil 6.65. Zeolit A kaplı $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörün yenilenme (regeneration) grafiği..... 92

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 5.1. Interdigital kontaklar için hazırlanan maskeler..... 35

Resim 5.2.Hazırlanan cam alttaşların maskeye yerleştirilmesi..... 36

Resim 5.3.SILAR büyütme yöntemi..... 37

Resim 5.4. SILAR metot ile yapılan ince film büyütme çalışmaları..... 38

Resim 5.5.Taramalı elektron mikroskobu (SEM)..... 38

Resim 5.6. X-ışınları kırınımı cihazı..... 39

Resim 5.7.Optik soğurma cihazı..... 39

Resim 5.8.Tavlama fırını..... 40

Resim 5.9.Gaz ölçüm sistemi blok diyagramı..... 40

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	**Açıklamalar**
ºC	Santigrat Derece
cm^3	Santimetre küp
d	Numune kalınlığı
g	Gram
I	Akım
ºK	Kelvin
M	Molarite
mm	Milimetre
nm	Nanometre
R	Direnç
V	Voltaj
Z	Empedans
Ω	Ohm
Z	Empedans

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
Au	Altın
CH_4	Metan
CO	Karbonmonoksit
CO_2	Karbondioksit
$CuCl_2$	Bakır Klorür
esd	Eşik Sınır Değeri
NO_2	Azot Dioksit
NO	Azot Monoksit
NO_X	Azot Oksitleri
MIS	Metal-Yalıtkan-Yarıiletken
O_2	Oksijen

OH	Hidroksit
ppm	Milyonda Bir
ppb	Milyarda Bir
ppq	Katrilyonda Bir
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
UV	Ultraviyole
vb	Ve Benzeri
ZnO	Çinko Oksit
XRD	X-Işını Kırınımı

1.GİRİŞ

İnsan nefesi, geniş oranda oksijen, karbon dioksit, su buharı, nitrik oksit ve çeşitli uçucu organik bileşiklerden (UOB) oluşmaktadır. Bu bileşenlerin her biri hastalık bilgisini de ifade edebilmektedir. Kişi hastalandığında, hastalık çeşidine bağlı olarak nefeste bulunan gazların oranları değişmektedir. Bu da oluşan hastalığın belirtisidir ve nefesten bu gazların oranlarının değişimi tanımlanabilirse hastalığın tanısı konulabilinmektedir. İnsan nefesinde en çok görülen iki yüz ila dört yüz arasında farklı gaz bulunmaktadır. Siklododekatrien, benzoik asit ve benzen gibi UOB'lerin konsantrasyonu, akciğer kanseri olan hastalarda kontrol grubuna göre çok daha yüksektir. Aseton, diyabetli hastaların nefesinde daha bol miktarlarda bulunmaktadır. Amonyum, böbrek hastalığı olan hastalarda anlamlı düzeylerde yüksektir. Azot oksit, astım hastalarının nefesinde bulunmaktadır.

Günümüzde azot oksidin astım tanı ve takibindeki rolü tartışmasızdır. Astım hastalıklarında nefes içerisindeki NO ölçümünden faydalanılmaktadır. Elektronik burun yöntemi pratik olması ve aynı zamanda yüksek duyarlılığa ve nispeten yüksek özgünlüğe sahip olması nedeniyle özellikle Astım hastalığı tayininde kullanılan metotlardan birisidir. Elektronik burun sistemleri yapı olarak gaz algılayıcı sensörlerden ve bu sensörlerin kullanımına uygun veri izleyiciden oluşmaktadır.

Metal oksit gaz sensörleri yüksek hassasiyet ve düşük maliyetli oldukları için koku tanıma sistemlerinde algılayıcı sensör malzemesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Sensör (sensor), fiziksel ya da kimyasal nicelikleri ölçebilen aygıt olup, dış ortamın algılanmasını sağlar. Bir fiziksel ya da kimyasal uyarım, genellikle canlı organizmalarda duyu organları ile kimyasal prensiplerle ölçülürken; elektriksel olmayan fiziksel ya da kimyasal uyarımın bulunduğu form, geliştirilen sensörler ile diğer bir forma ve genellikle de kolay işlenebilmesi açısından elektriksel işarete dönüştürülerek ölçülmektedir. Sensör yapısında bulunan algılayıcı tabakaların, kararlı olması, uyarım kaldırıldığında tekrar ilk durumuna dönebilmesi yani, sadece istenilen gaza duyarlı bunun dışındakilere az ya da hiç duyarlı olmaması (seçici olması) vb. gibi özelliklere sahip olmaları istenilir. Bir kimyasal bileşiğin algılama mekanizması, algılayıcı eleman ile temas halindeki algılayıcı maddenin birçok fiziksel ya da kimyasal özelliğinin değişmesi prensibine dayanır. İstenilen duyarlık ve seçiciliğin sağlanması, algılayıcı maddenin seçimiyle yakından ilgilidir. Seçilen algılayıcı madde ile gaz molekülleri arasındaki etkileşmelerin kuvvetli olması durumunda duyarlık ve

seçicilik artarken sensörün geri dönüşüm hızı azalmaktadır. Bu etkileşmelerin zayıf olması durumunda, sensör iyi bir geri dönüşüm hızı gösterirken, bu kez duyarlık ve seçicilik zayıflamaktadır.

Bu tez kapsamında yüksek performanslı kompleks metal oksit yarıiletken (MOS) $Zn_{1-x}Sn_xO$ (x=0,25) sensörler sistematik olarak üretildi. Katkılama oranı SILAR döngü sayısı ve tavlama sıcaklığının NO gaz algılama özellikleri üzerindeki etkileri incelendi. Yüksek hassasiyetli nanoyapılı metal oksit sensörler ucuz ve pratik bir metod olan Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction (SILAR) ile üretildi. Astım hastalığı tayininde kullanılan en önemli parametrelerden biri de seçiciliktir. Yüksek duyarlılığa sahip olmasına rağmen düşük seçiciliğe sahip bir sensör, astım hastalığı tayininde kullanılması uygun değildir. Bu nedenle tezin bir diğer önemli hedefi nanogözenekli zeolit ince filmleri (ZİF) gaz sensör yapısına filtre amaçlı entegre ederek NO molekül seçiciliği sağlamaktır. MOS yapıların ZİF ile modifiye edilmesindeki temel amacımız NO gazını geçirip, insan nefesindeki diğer gazları elimine ederek seçicilik sağlamaktır. Literatürde zeolit malzemelerin yapısal özellikleri üzerine birçok çalışma bulunmasına rağmen, zeolit malzemelerin gaz sensörlerine modifiye edilmesi ile aygıt uygulaması literatürde ve uygulamada oldukça düşük seviyede kalmaktadır. Bu tez çalışması ile bu eksikliğin önemli ölçüde giderilmesi hedeflenmiştir.

Bu tez çalışması yedi bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde tez çalışması hakkında genel bilgi verilmektedir. İkinci bölümde nefes analizi ile ilişkili hastalıklar anlatılmaktadır. Üçüncü bölümde elektronik burun sistemi, algılayıcı sensör yüzeyleri, ZnO ince filmler ve zeolit filtreler hakkında bilgi verilmektedir. Dördüncü bölümde tez çalışmasında kullanılan metotlar anlatılmaktadır. Beşinci bölümde materyal ve yöntem hakkında detaylı bilgiler verilirken, Altıncı bölümde deneysel sonuçlar ve elde edilen bulgular verilmektedir. Yedinci bölümde ise sonuçlar ve bulgular tartışılmaktadır.

2. NEFES ANALİZİ İLE İLGİLİ HASTALIKLAR

2.1.Giriş

Kan ve idrar tahlillerinin hastalık tanısına ışık tutmasının yanı sıra koku parametresi de son zamanlarda bilim adamlarının dikkatini çekmiş ve koku ile ilgili pek çok araştırma yapılmaya başlanmıştır [1]. Akciğerlerde kanın temizlenmesi esnasında kandaki gazlar alvoeller vasıtasıyla nefese geçmektedir. Dolayısıyla vücutla ilgili pek çok parametre nefeste mevcuttur. Nefes yoluyla dışarı verilen gazlar çeşitli bileşenlerden oluşmaktadır. Bu bileşenlerin her biri hastalık bilgisini de ifade edebilmektedir [2]. Sağlıklı bir insan nefesinde bulunan gazlar ve oranları belirlenmiştir. Şayet insan hastalanırsa, hastalanma sebebi ile ilgili olarak nefeste bulunan gazların oranları değişmektedir. Bu da oluşan hastalığın belirtisidir ve nefesten bu gazların oranlarının değişimi tanımlanabilirse hastalığın tanısı konulabilir [3].

2.2. Nefes Analizi

Nefes analiz testleri gün geçtikçe önemi artan hastalıkların tanısı ve hasta insanların değerlendirilmesinde kullanılan bir metot haline gelmektedir (non-invaziv metot). Nefes analizi herhangi büyük ve zor cihazlara ihtiyaç duyulmadan hastalıkların teşhisini kolaylaştırmaktadır [3-5]. Ayrıca hastaları zorlayan kan testleri ve diğer zaman kaybettiren testlere ihtiyaç duyulmamasını sağlamaktadır. Bunun yanında sağlık bakım harcamalarının da azalmasına yol açacaktır.



Şekil 2.1. Elektronik burun uygulama alanları

İnsan nefesinde en çok görülen iki yüz ila dört yüz arasında farklı gaz bulunmaktadır. Bunlar inorganik gazlar (NO, CO, NH_3 ve CS_2), organik gazlar (etanol, aseton, pentan ve benzen) ve diğer uçucu gazlar (izoprostanlar, peroksinitrit, sitokinler ve azot) olarak tanımlanabilmektedir [6]. Bu gaz moleküller hem endojen hem de dış kaynaklı olarak çeşitli izler bırakmaktadır (breath print). Bu gaz moleküllerinin kompozisyonları doğru analiz edilirse mevcut sağlık durumu hakkında ve gelecekteki oluşabilecek sağlık sorunları hakkında bilgi sağlamak için kullanılabilmektedir [7]. Çizelge 2.1'de nefeste oluşan gaz molekülü ve ilişkili hastalıklar için örnekler verilmiştir [7].

Çizelge 2.1. Nefeste oluşan gaz molekülü ve ilişkili hastalıklar [7]

Hastalık	Nefeste oluşan Gaz Molekülü
Astım	NO
Akciğer Hastalığı	CO,H_2O_2 ve eser miktarda NO
Kistik Fibroz	8-İsoprostan, eser miktarda CO ve H_2O_2
Diyabet	Ethanol
Akciğer Kanseri	Organik uçucu buharlar (alkan,alkan türevleri, benzen)
Böbrek Hastalığı	Amonyak
Akciğer transferi sırasında oluşan hastalıklar	CS_2
Böbrek transferi sırasında oluşan hastalıklar	Sülfür kaynaklı gazlar (H_2S)
Akut solunum bozukluğu	Ethan ve pentan

2.2.1. Astım hastalığı

Astım hastalığı, kronik yani süreklilik gösteren ve ataklar halinde seyir gösteren bir hava yolu hastalığıdır. Hastalığın en karakteristik özelliği hava yolundaki değişkenlik gösteren daralmalardır. Bronşlardaki aşırı duyarlılık, astım hastalığının klinik tablosunu etkileyen bir diğer temel sorundur. Astımlı hastaların yakınmaları ve hastalığa ait bulguları bu iki sorun ile yakından ilişkilidir. Astımda oluşan kronik inflamasyon solunum yolu aşırı hassasiyetine neden olarak öksürük, hışıltılı solunum, dispnea, uyku düzeninin bozulması ve astım

ataklarının gelişmesine neden olmaktadır [8-9].

Hastanın yaşadığı solunum sıkıntısı, hışıltılı sonunum, öksürük nöbetleri, uyku kalitesinde azalma, yoğun anksiyete ve özelliklede astım konusundaki bilgi eksikliği, mevcut durumun daha da kötüleşmesine neden olmaktadır. Tüm bu sorunlar astımlı çocuğun hastalıkla baş etme yöntemlerini etkili kullanamamasına, hastaneye tekrarlı ve uzun süre yatışına, maddi ve manevi zorluklara neden olmaktadır. Dünya çapında 300 milyondan fazla kişide olduğu tahmin edilen astımın başarılı bir tedavisi için, doğru ve erken teşhis konularak etkin bir tedavi ve takip programı uygulanması büyük önem taşımaktadır[10].

NO solunum havasında ilk olarak 1991'de rapor edilmiştir. Astımlı hastalarda hava yollarında enzim salınımını ve buna bağlı NO salınımının arttığı görülmüştür. Astımda NO, büyük oranda alt solunum yollarından ve NOS II aktivasyonundaki artışla oluşmaktadır [11].Günümüzde nitrik oksidin astım tanı ve takibindeki rolü tartışmasızdır. Astım hastalıklarında nefes içerisindeki NO ölçümünden faydalanılmaktadır. Bu analizler fraksiyone ekshale (FeNO) ölçümleri olarak isimlendirilir iken insan nefesi içerisindeki NO miktarı belirlenmektedir. Steroid tedavisi almamış astımlı hastalarda sağlıklı kişilere göre FeNO değerlerinin yüksek olduğu pek çok çalışma ile gösterilmiştir. 2005 yılında Amerikan Toraks Derneği ve Avrupa Solunum Derneği uzlaşı raporu ile NO ölçüm yöntemleri standartize edilmiştir [12-13]. Farklı yaş gurupları için standardize edilmiş FeNO değerleri Çizelge 2'de verilmiştir.

Astım ataklarında, kontrol altında olmayan astımda, steroide dirençli astım olgularında ve antiinflamatuar ilaç dozunun azaltıldığı olgularda FeNO düzeylerinin yüksek bulunduğu gösterilmiştir. Fraksiyone ekshale NO (FeNO) ölçüm birimi milyardaki parça miktarı (parts per bilion: ppb) olarak ifade edilir [13]. FeNO ölçümü ekspirasyon sırasında es zamanlı NO analizörü tarafından solugun örneklenmesi ve bir kontrol grubu eşliğinde yapılabilecegi gibi (online), hastalar bir balona üfletilerek burada toplanan havanın sonradan degerlendirilmesi seklinde (offline) de yapılabilir. Çizelge 2'de görüldüğü gibi, sağlıklı insanların nefesinde 5–20 ppb seviyelerinde olan NO konsantrasyonu, astım hastalarının nefesinde 50 ppb seviyesinin üzerinde bulunmaktadır.

Çizelge 2.2. İnsan nefesindeki FeNO değerleri [13]

FeNO değerleri			
FeNO(ppb)	Normal	Ortalama	Yüksek
Yetişkinler	<20-25	20/25-50	>50
Çocuklar	<15-20	15/20-35	>35
Tanı Kılavuzu	Astım Tanımını Desteklemez	Astım Tanımını Destekler	Astım Tanımını Destekler
Takip		2-4 haftada FeNO seviyesinin ölçülmesi	2-4 haftada FeNO seviyesinin ölçülmesi

Akciğerlerde makrofajlar, nötrofiller, mast hücreleri, endotel ve epitel hücreleri gibi değişik hücrelerden sentezlenen NO, ekspire edilen havada ölçülebilmektedir. Tüm bu nedenlerden dolayı gelişen teknolojiyle birlikte duyarlılığı ve özgüllüğü yüksek, fazla para ve zaman kaybına neden olmayan ve hasta uyumunu güçleştirmeyen yeni tanı yöntemi geliştirilmektedir.

2.3. Nefes İle İlişkili Hastalıkların Tayininde Kullanılan Metotlar

Nefes ile ilişkili hastalıkların belirlenmesinde kütle spektroskopisi, gaz kromotografisi, lazer kaynaklı spektroskopi metotları ve elektronik burun sistemleri kullanılmaktadır. Gaz Kromotogrofi ve Kütle Spektrometrisi (Gas Chromatography and Mass Spectroscopy (GC/MS)) gibi cihazlar eskiden yaygın olarak kullanılan cihazlardır [14]. Gaz kromatografi cihazları yardımıyla bu sorunun yanıtını bulmak zor değildir. Gaz kromatografi cihazları özellikle gıda sektöründe kullanıldığından birçok gıda mühendisliği fakültesinde bulunmaktadır. Bu cihazlar nefes havası içerisindeki organik uçucu gazların tespitini yapabilmektedir. Hangi hastalık ile ilgili çalışmak isteniyorsa belli sayıda o hastalığa ait olan nefes örneği toplanarak normal insanlardan alınmış nefes örnekleri ile cihaz yardımıyla karşılaştırılmakta ve hasta kişilerin nefesinde bulunan farklı gaz profilleri bu şekilde tespit edilebilmektedir. Ancak gaz kromatografi cihazları pahalı, taşınması zor, performansları göreceli olarak yavaş olan ve gerçek zamanlı olarak nadiren uygulanabilinen yöntemler

içermektedir [15]. Bu yüzden geleneksel metotlardan daha hızlı bir yöntem olan gaz sensörlerinden oluşmuş Elektronik Burun kullanımı oldukça önem arz etmektedir. Elektronik burun yöntemi noninvazif olması ve aynı zamanda yüksek duyarlılığa ve nispeten yüksek özgünlüğe sahip olması nedeniyle özellikle tarama amaçlı bu tür olguların ayırımında kullanılabilir gibi gözükmektedir. Teknolojinin daha da geliştirilmesi ile bu yöntemin yakın zamanda yaygınlaşarak rutin kullanıma gireceğini tahmin edilmektedir [16].

3. ELEKTRONİK BURUN

3.1. Giriş

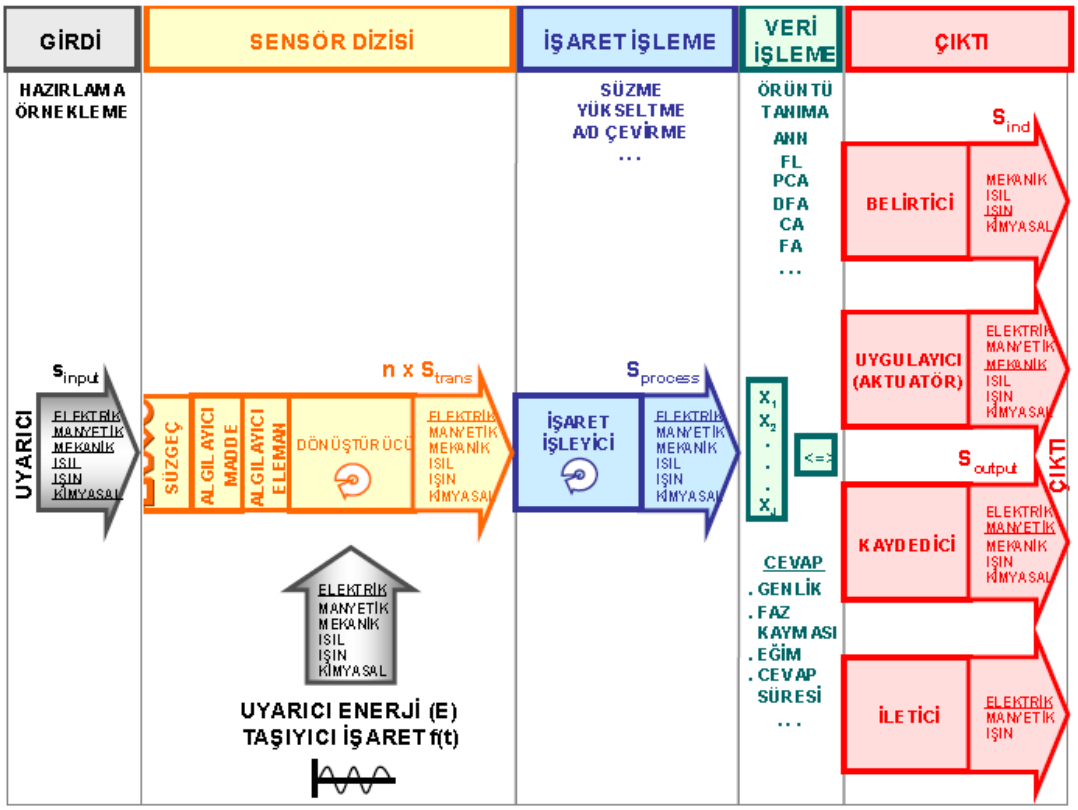
Gaz karışımlarındaki bileşenlerin tespitinde, insan davranışlarını tespit edebilmek ve günlük halsizliklerini tanımlamak için kimyasal maddelerin analiz edilmesinde ve bu hareketleri tanıyabilen devrelerin geliştirilmesinde, hedef kokuları ayırt etme çalışmasında ve hedeflenen kokunun dâhili olarak tekrar üretilmesinde, kimya alanında alkollerin, ketonların, aromaların, esterlerin ve parfümlerin tahmin edilmesinde, kokudaki dinamik degisimlerin incelenmesinde, koku kaydeden ve üreten koku kaydedicisi çalısmalarında da Elektronik Burun teknolojisinden yararlanılmaktadır.

3.2. Elektronik Burun Sistemi

Elektronik burun, yapı olarak gaz algılayıcı sensörlerden ve bu sensörlerin kullanımına uygun veri izleyiciden oluşmaktadır [17]. Sensörler alınan veriyi elektronik sinyallere çevirirler. Elektronik burun içerisinde bulunan mikrodenetleyiciler, insan beyninin koku algılama ve analiz etme birimini taklit edecek şekilde programlanırlar. Ve dolayısıyla, sensörlerden alınan bilgiyi izleme, analiz etme ve görüntülemek için kullanılırlar. Elektronik burunun çalışma hassasiyeti, kullanılan sensörün algılama özelliğine ve sinyal izleme ünitesinin çözünürlüğüne bağlıdır. Sensörler, ne kadar iyi algılarsa o kadar kesin sonuç elde edilir. Kullanılacak olan sensör, kullanım amacı ve yeri göz önünde bulundurularak çok iyi seçilmelidir. Sensörlerin hedef gaza olan hassasiyeti, sensörün yapıldığı materyale ve sensörün çalışma şekline bağlıdır [18]. Sensör dizisinden olusan bir denetim sistemi, denetlenecek ortamı algılayabilmek için çok farklı yapıda veya aynı tipte farklı algılama özelliklerine sahip sensörleri içermektedir. Günümüzde algılama için tek bir sensör kullanımının yerine sensör dizileri tercih edilmektedir. Genellikle bu sensörlerin tercih edilmesinin sebebi düşük konsantrasyonlarda yüksek duyarlılık vermeleri ve daha uzun süre kalibrasyona ihtiyaç duyulmamasındandır.

Bir sensör sisteminin temel elemanları şunlardır: Uyarıcı, süzgeç, algılayıcı madde, uyarıcı enerji/taşıyıcı işaret, dönüştürücü, işaret işleyici, belirtici (ya da uygulayıcı, kaydedici, iletici). Ancak bu elemanlardan bazıları her sensörde bulunmayabilir. Bunlara ilave olarak

bir “akıllı” (smart) sensör sisteminde, elde edilen veriler bir mikroişlemci tarafından işlenebilir [18]. Şekil 3.1’de sensör sistemi ve temel elemanları verilmektedir.



Şekil 3.1. Sensör sistemi ve temel elemanları

3.3. Elektronik Burun Sisteminde Kullanılan Sensörler

Algılayıcı birimin temel elemanı kimyasal sensörlerdir. Bir kimyasal sensör kimyasal bir büyüklüğü bu büyüklüğün özelliğine bağlı olarak bir elektriksel işarete dönüştürür ve böylece sınıflandırılacak olan elektriksel işaret elde edilmiş olur [19]. Nanoteknolojide malzeme üretmek için geliştirilmiş çeşitli yöntemler mevcuttur. Özellikle yüksek vakum içeren sistemlerde oldukça iyi morfolojiye ve kristal yapısına sahip nano filmlerin büyütülmesi mümkündür. Bununla birlikte bu sistemler oldukça pahalı sistemlerdir. Solüsyon tabanlı sistemlerle ise daha ucuz ve kolay yöntemlerle nanomalzeme ve nano kalınlıkta filmler üretilmesi mümkündür. Yapılan çalışmalardaki yeni yaklaşım nanoyapılı malzemelerin doğasında olan özelliklerin; örneğin makroskopik yapılarla karşılaştırıldığında sıra dışı yüksek yüzey alanına sahip nanopartiküllerden oluşan film tabakasının kullanımıdır [20]. Kimyasal sensörün gaza karşı etkisi genellikle yüzeydeki

algılayıcı film tabakası ile gazın etkileşimine bağlı olduğundan algılayıcı film tabakasının artan yüzey alanı ile sensörün hassasiyet değeri ve tepki hızı gelişecektir [21]. Bununla birlikte sensör özelliklerine nanopartiküllerin boyut dağılımı ve tane sınırlarımda etki etmektedir. Nanoyapılı malzemelerin bir faydası da malzeme hazırlama ve işlem süreci olarak karşımıza çıkmıştır. Nanoyapılı malzemelerin üretilmesi ile daha verimli sensör algılayıcı tabakalarının geliştirilmesi mümkündür [22]. Son yıllarda zararlı gaz algılama sistemlerinde gaz dedektörleri yerine farklı tiplerde tasarlanmış elektronik burun sistemleri kullanılmaya başlanmıştır. Elektronik burun hızlı tanıma uygulamalarında, sadece tanıma zamanı değil sensörlerin tepki-yanıt süresi de dikkate alınması gereken başka bir parametredir. Sensörlerin zararlı gazlara karşı daha hızlı tepkime vermesi için elektronik burunun algılama ünitesi içinde analiz edilecek hava karışım yoğunluğunun arttırılması için yeni donanımlar ve yöntemler geliştirilmesi gerekmektedir. Ayrıca elektronik burun performansı doğru sensör seçimi ve kokuların türüne göre doğru örüntü tanıma algoritması seçilmesiyle artmaktadır [23].

Gaz sensörünün duyarlığının artırılması özellikle farklı algılayıcı yüzeylerin kullanılması ile sağlanabilmektedir. Algılayıcı yüzeylerin üretilmesi ve optimizasyonu, gaz algılama ölçümlerinin temel taşıdır [24]. Spesifik gazlar için sensörün ayrım yapabilirliğini kanıtlamak zor ve uğraştırıcıdır. Ayrım yapabilme gaz adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmalarına, yüzeydeki reaksiyon kinetiklerine, elektronların yarıiletkendeki hareketine ya da yarıiletkendeki iletim bandında hareketi gibi birçok parametreye bağlıdır. İdeal bir sensörün sahip olması gereken özellikler; seçicilik, tekrarlanabilirlik, kararlılık, uzun kullanım ömrü, hızlı cevap zamanı, hızlı geriye dönme zamanı, basitlik ve düşük maliyet, yüksek duyarlılık vb. olarak söylenebilir [25]. Ancak yarıiletken malzemelerde temel olarak seçicilik parametresinde eksiklikler vardır. Bu yarıiletken mekanizma genel olarak, redoks reaksiyonu gazların bir dizisi için geçerlidir, tek bir gaza özel bir yanıt mevcut değildir. CO, etanol, aseton ya da NO_x gibi gazlarının hepsine indirgeyici veya oksitleyici birçok farklı çeşitte yanıt verebilir.

Genellikle elektronik burunda sensör biriminde metal oksit malzeme kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan metal oksitler TiO_2, ZnO, CuO gibi metal oksit malzemelerdir. Ancak bu malzemeler saçtırma, kimyasal buhar biriktirme gibi yüksek maliyetli ve pahalı vakum sistemleri gerektiren metotlarla üretilmektedirler. Üretilen malzemeler ise istenilen miktarlarda olmamakta ve yüksek miktarlarda üretim maliyeti arttırmaktadır. Sensör

üretimindeki temel amaçlardan biri düşük maliyetli olması ve istenilen miktarda üretilebilmesidir [26-27]. Son zamanlarda farklı üretim metotları kullanarak yüksek duyarlılığa sahip özgün numuneler üretilmeye çalışılmaktadırlar. Bu özgün numunelerin başında ikili ve üçlü (binary ve ternary yapılı) yapıda kompleks metal oksit malzemelerin üretilmesi gelmektedir. Kompleks MOS yapılar, geleneksel MOS yapılardan farklı olarak yüksek elektron mobilitesine, yüksek elektriksel iletkenliğe, yüksek optiksel geçirgenliğe sahiptirler [28]. Üretim metotlarına göre farklılık gösteren bu malzemeler, endüstriyel ve sanayi alanlarında yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Uyarıcı ile seçimli bir şekilde fiziksel ya da kimyasal etkileşime giren katı, sıvı veya gaz halindeki maddelerdir. Genellikle bir tabaka halinde olup, bazen çözelti şeklinde de olabilir. Tabaka halinde olması durumunda "şekillendirilebilir" olması; algılayıcı eleman üzerine homojen olarak "kaplanabilir" olması; (ısıl, kimyasal vb.) uyarımlar sonucu bozulmaması yani "kararlı" olması; uyarım kaldırıldığında tekrar ilk durumuna dönebilmesi yani "geri dönüşümlü" olması; genelde sadece istenilen uyarıma duyarlı bunun dışındakilere az ya da hiç duyarlı olmaması yani "seçici" olması vb. gibi özelliklere sahip olmaları istenilir (Algılayıcı madde olarak kullanılan bazı maddeler: Katı veya sıvı bir adsorban, iletken bir polimer, elektrolitik bir çözelti vs.) [29].

Bir kimyasal bileşiğin algılanma mekanizması, algılayıcı eleman ile temas halindeki algılayıcı maddenin birçok fiziksel ya da kimyasal özelliğinin değişmesi prensibine dayanır. İstenilen "duyarlık" ve "seçiciliğin" sağlanması, algılayıcı maddenin seçimiyle yakından ilgilidir [29]. Bunlara ek olarak bir sensörün duyarlığı, seçiciliği kaplama yöntemlerine de bağlı olabilir. Her kaplama maddesi için, her kaplama yöntemi kullanılamamaktadır. Seçilen algılayıcı madde ile analit molekülleri arasındaki etkileşmelerin kuvvetli olması durumunda duyarlık ve seçicilik artarken, sensörün "geri dönüşümlülüğü" azalmaktadır. Bu etkileşmelerin zayıf olması durumunda, sensör iyi bir geri dönüşümlülük gösterirken, bu kez duyarlık ve seçicilik zayıflamaktadır. Bununla beraber algılayıcı maddelerin, maksimum duyarlık ve geri dönüşümün sağlandığı sıcaklıklara ısıtılması durumunda, yapısal değişikliklere uğramaması yani "kararlılık" da istenilen bir özelliktir [30].

Elektronik Burun' da kullanılan algılayıcı birim çesitleri [30]:

• Yüzey Akustik Dalga (Surface Acoustic Wave Devicies) (SAW)
• Metal Oksit Yarıiletken (Metal Oxide Semiconductors) (MOS)
• Kuvars Kristal Mikrobalans (Quartz Crystal Microbalance) (QCM)

• Optik (Optical Sensors)

3.4. Elektronik Burun Sisteminde Kullanılan Algılayıcı Birim Çesitleri

Gelişen teknoloji ile birlikte ortamda belli bir seviyenin üzerinde bulunmaları halinde tehlike doğurabilecek gazların tespiti amacıyla farklı prensiplerle çalışan gaz sensörleri üretilmiştir.

3.4.1. Yüzey akustik dalga (Surface Acoustic Wave Devicies) (SAW) sensörler

Yüzey Akustik Dalga (Surface Acoustic Wave) sensörler; piezzoelektrik bir yüzey üzerine konulmuş bir giriş dönüştürücüsü, sensör yüzeyini kaplayan tutucu malzeme ve çıkış dönüştürücüsünden oluşur. SAW sensörler; organofosfatları, hidrokarbonları, ketonları, alkolleri, aromatik hidrokarbonları, doygun hidrokarbonları ölçmek için kullanılabilir [31].

3.4.2.Kuvars kristal mikrobalans (Quartz Crystal Microbalance) (QCM) sensörler

QCM, kuvartz kristal rezonatörünün mikronlar mertebesindeki hareket değişiminin hesaplanarak ölçüm bilgisi elde edildiği sensörlerdir. Salınım frekansları, üzerlerindeki kütlenin ağırlığı ile ters orantılı olarak değişir [31]. QCM sensörler kaplama malzemesi ile kaplanmadan önce, belirli bir frekansta salınım yapar. Sensör yüzeyi hedef gaza duyarlı malzeme ile kaplandığında salınım frekansı bir miktar düşer. Bunun sebebi sensör yüzeyine kaplanan malzemenin ağırlığıdır. QCM sensör kaplandıktan sonra; sensör yüzeyine hedef gaz uygulandığında, sensörün yüzeyindeki hedef gaza duyarlı kaplama, hedef gazdan belirli bir miktar üzerinde tutar. Bu sayede QCM sensörün salınım yapan mekanizmasının kütlesi değişir. Bu kütle değişimine binaen sensörün salınım frekansı daha da aşağı düşer. Bu şekilde sensör yüzeyine yapışan malzemenin miktarına göre sensör salınım frekansının düşmesinin miktarına bakılarak, sensörün maruz kaldığı gazın yoğunluğu belirlenmeye çalışılır [32]

3.4.3.Optik (Optical) sensörler

Optik sensörler, kızılötesi ışın teknolojisi (IR) ile çalışan sensörlerdir. Kızıl ötesi ışının, farklı gazlar tarafından farklı miktarlarda absorbe edilmesi mantığıyla çalışırlar. Kızıl ötesi ışık içerisinden geçen gazlar, ışık enerjisinin bir miktarını absorbe ederek alıcı devresine ulaşmasını engeller. Böylece alıcı devresinde, gaz geçişi olmadan önce gözlenen ışık Şiddeti

seviyesinden daha düşük bir seviye gözlenir. Oluşan ışık gücü fark seviyelerine bakılarak, hangi gazdan ne miktarda bulunduğu tespit edilmeye çalışılır [32].

3.4.4. Metal oksit yarıiletken sensörler

Yarıiletken gaz sensörlerinde elektrik direncinin direkt ölçülmesi ile hedef gaz konsantrasyon değişimi nicel bir şekilde yapılabilir. Yarıiletken malzemenin yüzeyi üzerinde serbest elektronlar bulunmakta ve böylece yarıiletken elektrik akımını iletebilmektedir. Yarıiletken malzeme hava ile temas ettiğinde, yüzeyi tarafından oksijen atomları tutulur ve serbest elektronlar oksijen atomlarına bağlanırlar. Sonuç olarak hava ile temas eden yarıiletken malzemede elektriksel iletkenlik azalma eğilimi gösterir. Yarıiletken malzemenin yüzeyi gaz ile karşılaştığında oksijen atomları serbest kalır. Dolayısıyla yarıiletken elektronları da serbest konuma geçeceğinden elektriksel iletkenlik tekrar yükselir [33-34].

3.5. Nanoyapılı Metal Oksit Yarıiletken Sensör Malzemelerinin Üretilmesi

Nanoyapılı sensörlerin (nano hacim, nano boyut ve düşük güç tüketimi) mikro işleme, ince veya kalın film teknolojileri ile geliştirilmesi sensor teknolojilerinde dikkat çeken bir alan olmuştur. Bu gibi sensörlerin uygulamaları çevre kontrolü, süreç kontrolü, ev güvenliği ve kontrolsüz gerçekleşen patlamalarında dahil olduğu pek çok alan için önem taşımaktadır. İlave olarak portatif ve çeşitli sensör modüllerini içeren, büyük alanları kontrol edebilen, nano sensörlerin mikroelektronik devreler ile entegrasyonunun sağlandığı ve kullanıldığı uygulamalar büyük fayda sağlayacaktır. Belirtilen amaçla çalışmada daha da küçük sensörlerin geliştirilmesi önem kazanmıştır [35].

Kimyasal sensörün gaza karşı genellikle yüzeydeki algılayıcı film tabakası ile gazın etkileşimine bağlı olduğundan algılayıcı film tabakasının artan yüzey alanı ile sensörün hassasiyet değeri ve tepki hızı gelişecektir. Bununla birlikte sensör özelliklerine nanopartiküllerin boyut dağılımı ve tane sınırları da etki etmektedir. Nanoyapılı malzemelerin bir faydası da malzeme hazırlama ve işlem süreci olarak ortaya çıkar [36]. Nanoboyutlu ve mikroboyutlu mimarinin çeşitli yöntemlerle eldesi ile daha verimli sensör algılayıcı tabakalarının geliştirilmesi mümkündür. Her ne kadar cihazlardaki film tabakaları mikron boyutunda olsa da nanoteknolojinin kullanılmasıyla bunları oluşturan yapılar

nanoboyutta olmaya başlamıştır. Böylece yeni nesil cihazların üretiminde ve özelliklerinde çeşitli avantajlar sağlayacak yeni yöntemlerin daha aktif olarak kullanımı söz konusudur [37].

Sensör gaz hassasiyeti kristalit boyutunun azalmasıyla artmaktadır. Özellikle malzemenin kristalit boyutu kritik değerin (her metal oksit malzeme için farklı değerler almaktadır) altına indiğinde, gaz hassasiyeti katsayısında önemli ölçüde bir artış gözlenmektedir. Bu yüzden, kristalit boyutu kritik değerin altında olan malzemelerde bütün kristalitte uzay yükü bölgesinin eşit genişliklerde oluşmasından dolayı malzemenin elektriksel direncinde ve buna bağlı olarak gaz hassasiyetinde önemli bir artış görülmektedir. Kritik kristalit boyutunun ($D<2L$) olduğu durumda gaz hassasiyetindeki önemli artış tane geometrisine göre ön görülen 3 çeşit iletim modeliyle açıklanabilir. Büyük kristalit boyutuna sahip tanelerde $D>>2L$, malzemenin elektriksel iletkenliği tane sınırlarındaki Schottky bariyerleriyle sınırlanır. Bu durumda gaz hassasiyeti kristalit boyutuna bağlı değildir [39]. Kristalit boyutu $D\geq2L$ olduğu durumda, taneler arası boyun bölgelerinde elektriksel iletim kanalları oluşur ve toplam iletkenliği az da olsa etkiler. Bu durumda boyun sayısı tane temas sayısından çok daha fazladır ve elektriksel iletkenliği boyun bölgelerndeki iletim kanallarıyla kontrol edilir. Eğer kristalit boyutu $D<2L$ ise iletkenlik her bir tane tarafından kontrol edilir ve uzay yükü bölgeleri her bir tanede (yüzey ve çekirdek) oluşur. Uzay yükü bölgeleri yüksek elektriksel dirence sahipken, çekirdek bölgeleri düşük elektriksel iletkenliğe sahiptir [37-39]. Dolayısıyla, tane kontrol modeliyle kontrol edilen tane yapılarında ($D<2L$), en yüksek gaz hassasiyeti gözlenmektedir. Sonuç olarak, bir gaz sensörünün gaz hassasiyeti onun hava ortamındaki direncinin indirgeyici gaz ortamındaki direncine oranıyla hesaplanır ve kritik kristalit boyutunun altındaki malzemelerde gaz hassasiyeti önemli ölçüde artmaktadır [40].

3.6. Nanoyapılı Metal Oksit Yarıiletken Gaz Sensörlerinin Çalışma Prensibi

Metal oksit bir sensör yüksek sıcaklıkta hava ile temas ettiği zaman, yüzeyi oksijen anyonları ile kaplanır ve metal oksit yüzeyinde bir yük tabakası meydana gelir. Kaplanma gaz ile yüzey arasındaki elektron alışverişinden kaynaklanmaktadır [41]. Bu şekilde kimyasal bağlanma ile bir tabaka oluşur ve bu tabaka elektriksel yük taşımaktadır. Bu yük tabakası debye tabakası olarak adlandırılır [41]. Bir metal oksitte gaz algılama mekanizması redoks reaksiyonu ile olur. Ya yüzeye tutunarak yükseltgeyici karakterine göre bağ yapan bir gaz, ya da iletim bandındaki oksijen ile reaksiyona girerek yükseltgeme davranışı gösteren bir

gaz söz konusu olur ve her iki durumda da gerek yukarı gerekse aşağı yönlü bir direnç değişimi söz konusudur. Bu ise gazı algılamayı sağlayacaktır [42].

Metal oksit yarı iletken gaz sensörleri gazları (CO, H_2, CH_4 v.b.), elektriksel dirençlerindeki değişimle algılarlar [43]. Yarıiletken oksit yüzeyine tutunan (absorbe olan) negatif yüklü oksijen iyonları indirgeyici (zehirli ve yanıcı olmayan) gazların algılanmasında önemli bir rol oynar. Genel olarak, hava ortamında O_2^- , O^-ve O^{2-} formlarındaki oksijen iyonları yarı iletken metal oksitin yüzeyini kaplar [43]. Oksijen formları arasında, Oiyonları, sensör çalışma sıcaklığı aralığında indirgeyici gazlarla reaksiyonu açısından en reaktif olanıdır. n-tip yarı iletken metal oksitlerde, yüzeye tutunan oksijen iyonları metal oksit tanelerinin yüzeylerinde uzay yükü boşluğu bölgesi oluşmasına neden olur. Bunun sonucunda, tane yüzeylerinden yüzeye tutunan oksijenlere doğru elektron transferinden dolayı aşağıdaki reaksiyona göre elektronca fakir yüzey tabakası oluşur [44].Bu yüzden, her bir tane sınırında elektronik iletkenliğe karşı oluşan potansiyel bariyer nedeniyle hava ortamında n-tip yarı iletken malzemenin elektriksel direnci daha yüksektir. Eğer metal oksit gaz sensörü yüksek sıcaklıklarda indirgeyici (zehirli ve yanıcı olmayan) gaz ortamına (CO gibi) maruz bırakıldığında, yüzeye tutunan oksijen iyonlarının azalmaya başladığı görülür. Yüzeye tutunan oksijen iyonlarının tüketilmesiyle birlikte, oksijen iyonları tarafından hapsedilmiş elektronlar serbest kalır ve tane içerisine geri döner. Böylelikle, tane sınırlarındaki potansiyel bariyer düşer ve dolayısıyla malzemenin elektriksel direnci azalmış olur [44]. Yani tane içerisine giren serbest elektronlar malzemenin elektriksel iletkenliğinin artmasına neden olmaktadır. Yükseltgeyici gaz ortamına (NO gibi) maruz bırakıldığında ise yüzeyden elektron koparılmaya başlar. Böylelikle yüzeye tutanan oksijen miktarında da artış olmaya başlar. Bunun sonucunda tane sınırlarında potansiyel bariyer yükselir ve dolayısıyla malzemenin elektriksel direncinde artış olur [44].

3.7. Nanoyapılı Metal Oksit Yarıiletken Gaz Sensörlerinin Özellikleri

3.7.1.Duyarlılık-tepkisellik

Hedef gazın yüzeye gönderilmesi sonucunda sinyalde meydana gelen değişimdir. Başka bir deyişle kalibrasyon grafiğinin eğimidir [45]. Şekil 3.2.'de bir sensörün gösterdiği algılayıcı gaz karşı gösterdiği duyarlılık grafiği verilmektedir.

3.7.2. Seçicilik

Sensörün seçici olarak tek bir analit için olabileceği gibi bir grup için tepki verebilme kabiliyetidir [45].

3.7.3. Kararlılık

Sensörün belli bir süre için tekrar edilebilir sonuç verebilme yeteneğidir. Bu tanım, duyarlılık, seçicilik, tepki ve kendine gelme süreleri gibi özellikleri kapsar [46].

3.7.4. Algılama limiti

Belirli koşullarda sensörün tepki verebildiği minimum analit konsantrasyonunun bir ölçüsüdür [46].

3.7.5. Dinamik algılama aralığı

Deteksiyon limiti ile ölçebildiği maksimum konsantrasyon değeri arasındaki analit yoğunluğunun ölçüsüdür [47].

3.7.6. Doğrusallık

Deneysel veriler kullanılarak oluşturulmuş kalibrasyon grafiğinin eğimi sabit olan ideal bir çizgiden sapmasının ölçüsüdür [47].

3.7.7. Çözünürlük

Sensör tarfından algılanabilen en düşük konsantrasyon değişiminin ölçüsüdür [47].

3.7.8.Yanıt süresi

Sıfır konsantrasyondan herhangi bir konsatrasyonunun basamak değerine tepki verme süresidir [48].

3.7.9.Geri dönüş süresi

Herhangi bir konsantrasyonun, basamak şeklinde sıfır değerine düşmesi durumunda, sensörün de başlangıçtaki sıfır konsatrasyon için verdiği sinyali yakalama süresidir.

3.7.10.Çalışma sıcaklığı

Genellikle en yüksek duyarlılığın olduğu sıcaklık olarak tanımlanır.

3.7.11.Ömür

Sensörün sürekli olarak çalışabileceği zaman diliminin ölçüsüdür.

Bütün bu parametreler sensörü karakterize etmek için kullanılırlar. İdeal bir kimyasal sensör, yüksek duyarlılık, dinamik algılama aralığı, seçicilik ve stabilite; düşük algılama limiti, iyi bir doğrusallık; düşük histerisis ve tepki süresi ile uzun bir ömüre sahip olmalıdır [49]. Ancak bütün bu özelliklerin tek sensörde aynı anda olması pek mümkün değildir ve gerçekte uygulama alanında da bütün bu özelliklerin mükemmel olmasına ihtiyaç duyulmamaktadır. Genellikle uygulama alanına göre bu özelliklerden bir kısmı seçilir ve onların iyileştirilmesi üzerinde durulur. Örneğin endüstri alanında kullanılan bir gaz sensörünün milyarda bir (ppb) seviyerinden bir hassasiyete sahip olması gerekmezken, ondan beklenen asıl özellik tepki süresinin saniyeler mertebesinde kısa olmasıdır. Çevre uygulamalarında kullanılan gaz sensörleri, analit konsantrasyonlarını değişimi görece daha uzun sürdüğü için düşük tepki süresine sahip olmaları beklenmez ve dakikalarla ölçülebilecek bir tepki süresi makul görünürken, deteksiyon limitinin düşük olması istenecektir.

3.8. ZnO Tabanlı Metal Oksit Yarıiletken Sensör

3.8.1.ZnO metal oksit yarıiletkenler

ZnO n-tipi bir yarıiletkendir ve elektriksel özellikleri ısıl işlemle veya uygun katkı ile tamamen değiştirilebilmektedir. Katkı atomu olarak genelde Sn^{+4}, Al^{+3}, In^{+3} ve Ga^{+3}vb. metal katkıları kullanılmaktadır [50]. Katkılı ZnO ince filmlerinin kullanıldığı pek çok uygulama alanı vardır. Sn katkılı ZnO ince filmlerin pratikte kullanılabilmesi için uygun olan özelliklere bakarsak bunlardan birincisi, geçirgenliklerinde artışın gözlenmesidir.

İkincisi ise; Sn katkılı ZnO ince filmlerinin özdirençlerinde değişme gözlenmesidir ki, bu son zamanlarda üzerinde pek çok araştırma çalışmaları için çok avantajlı durumdur. ZnO bileşiği hekzagonal yapıda kristallenmektedir ve örgü sabitleri a=3,24 Å, c=5,20 Å'dır [51]. ZnO bileşiği görünür bölgede yaklaşık %80-%90 optik geçirgenliğe ve 10^{-3}-10^{+2}Ω.cm bölgesinde bir elektriksel özdirence sahiptir. Serbest taşıyıcı yoğunluğu $5x10^{17}$-$3x10^{19}$ m^{-3}, mobilite 180 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ ve kırılma indisi 1,95-2,1 arasında değişmektedir [52].

3.8.2.ZnO ince filmlerin bant yapısı

Bir yarıiletkenin potansiyel özelliklerinin tespitinde, bant yapısının büyük önemi vardır. ZnO bileşiğinin her üç formunun bant yapısının hesaplanması için birkaç teorimevcuttur. ZnO oda sıcaklığında 3,4 eV yasak bant aralığına sahiptir. Bu özelliği ZnO bileşiğine, düşük elektronik gürültü, yüksek sıcaklık ve güç uygulamalarında kullanılabilirlik özelliği kazandırmaktadır [53].

Pek çok araştırmacının çalışmalarında yaptığı temel vurgu herhangi bir katkılamaolmadığı durumda bile ZnO materyalinin n-tipi karaktere sahip olduğudur [55]. 10^{-3} ile 10^5 Ω.cm aralığında elektriksel özdirence sahip, kontrol edilebilir n-tipi karakter ise Zn'nin yerine 3A grubu elementlerinden Al, Ga, In ya da oksijenin yerine VII-A grubu elementlerinden Cl veya I katkılanarak elde edilir [54]. Tatmin edici p-tipi karakterde ZnO elde etmek hala zordur. Bu zorluk, p-tipi katkıların örgüye katılma oranlarının düşük olmasından ve bunların çok sayıdaki n-tipi safzıklıklar tarafından telafi edilmesinden kaynaklanmaktadır. Bilinen p-tipi katkı elementleri, I-A grubundanLi, Na, K ve V-A grubundan N, P, As, Cu ve Ag elementleridir [54].

3.9. Kristal Kusurları

Kristal yapı birbirine özdeş yapıların ard arda eklenmesi ile oluşur. Bu yapıtaşları tekatomlar veya atom grupları olabilir. Bir kristal bu atom ve atom gruplarının yerleştiğivarsayılan üç boyutlu örgüden oluşur ve kristaller bu üç boyutlu örgü noktalarınayerleşen atomların periyodik dizilişi ile meydana gelir [55]. İdeal bir kristalde atomlarınörgüdeki dizilişi mükemmeldir. Fakat bir yarıiletkenin $10^{22}cm^{-3}$ yoğunluğunda atomolduğu düşünülürse bütün atomların kristal örgüde yerleşmeleri gereken yerdebulunmaları beklenemez. Her zaman bazı atomlar kristal örgüde olmaları gereken yerdeolmazlar. Sonuç olarak gerçekte

mükemmel bir kristal örgü sistemi olmadığı gibi, kristal kusurlar ve bazı eksiklikler içerir.Bu kusurların varlığı malzemenin özelliklerini çok az etkileyebileceği düşünülebilir.Fakat açıktır ki katıların elektriksel dirençleri, mekanik özellikleri gibi bazıparametreleri örgüdeki belirli türdeki kusurların varlığı ile belirlenir. Bir kristaldekikusurlar ikiye ayrılır; bunlar son derece konumlanmış olan ve atomik boyutta olanlardır [56]. Atomik boyutta olan kusurlar noktasal kusurlardır. Diğer konumlanmış (dislokasyonlar)kusurlar ise genellikle boyutlarına göre incelenir. Bunlar çizgisel kusurlar, düzlemsel kusurlar (dislokasyonlar) ve hacimsel kusurlardır [57].

Bir kristalde kusurların oluşmasında etkin olan önemli bir faktörde stokiyometridir. Genellikle bir AB şeklindeki bileşiğin eşit sayıda A ve B atomu içerdiğini düşünülür. Bu tip bir kristalin stokiyometrik olduğu söylenir. Anyon katyon oranı birden farklı olan kristaller stokiyometrik değildir. Stokiyometrinin birden farklı olması birçok katı için iyi bir üstünlük olmadığı gibi bu tip bileşik yarıiletkenler, yapılarını boşluklar, arayer atomları ya da her ikisi ile birlikte dengelerler [57].

3.9.1. Noktasal kusurlar

Bir katıdaki noktasal kusurlar başlıca üç gruba ayrılabilir. Bunlar kirlilikler (yabancıatomlar) ve doğal nokta kusurlarıdır. Nokta kusurların maksimum boyutları birkaç atomik aralıktan fazla değildir. Kirlilik atomları katının elektriksel özellikleri, optik, manyetik, termal ve mekanik özellikleri üzerinde birçok etkiye sahiptir. İmpuritiatomları özellikle metal olmayan iletkenler üzerinde baskın bir etkiye sahiptirler. Ayrıca doğal kusurların denge konsantrasyonlarını etkilerler. Noktasal kusurları kendi aralarında üçe ayrılırlar [58].

Bunlar;

a) boşluklar
b) arayer atomları
c) Derin seviye kusurlarıdır.

Boşluklar

Boşluklar en basit doğal kusur türüdürler ve basitçe örgüde bir atomun bulunması gereken yerde bulunmaması ve yüzeye ilave bir atom yerleşmesi ile oluşur. Eğer örgüde atomik dizilişin tamamen düzgün olduğunu varsayarsak örgüden bir atomu ayırmak için Ev enerjisi gereklidir [59]. Bununla birlikte bu atomun kristal yüzeyine yerleşmesi ile Esenerjisi serbest bırakılır. Düzenli bir örgüde bir boşluğun oluşum enerjisi (Ev-Es)'dir veyaklaşık olarak 10 eV/boşluk'tur. Örgü tam olarak düzgün ve değişmez yapıya sahipolmadığından boşluğun etrafındaki bölgede atomik düzenin tekrar ayarlanması için bireğilim olacak ve bütün komşu atomların yerlerinden bir miktar hareketi ile örgügevşeyecektir ve örgü gevşemesi ile Ev-Es enerjisinin bir kısmı geri alınır. Bu gevşeme sonucunda kristal örgüsü değişmiş olur. Kristal örgüde boşluğun varlığı atomları kristalin bir kısmından diğerine oldukça kolaybir şekilde hareket etmesini sağlar ve atom örgüde ayrıldığı yerde bir boşluk bırakır [60].

Atomların bu hareketi boşlukların hareket yönünün tersi istikamettedir. İyonik birkristalde pozitif iyon konumunda bir boşluğun varlığı kristalin elektriksel nötralliğinibozar ve boşluk etkin negatif yüke sahip olur. Bu da sistemin elektrostatik enerjisini artırır. Sonuç olarak elektriksel nötralliğin sağlanması için pozitif ve negatif iyonboşlukları eş olarak bulunur [61].

Arayer atomu

Fazla bir atom örgüde yerleşebileceği uygun bir yer yokken örgüye yerleşmesi için zorlanırsa örgünün sıkıştırılması ile örgü dışına yerleşir. Bu noktasal kusur arayer atomuolarak adlandırılır [62]. Bir arayer atomu kusurunun oluşması için gerekli olan enerjigenellikle bir boşluk kusurunun oluşması için gerekli olan enerjiden daha fazladır (5 ile10 kat arasında). Sonuçta verilen bir T sıcaklığında arayer kusuru konsantrasyonuboşluk konsantrasyonuna göre daha azdır. Bununla birlikte arayer atomları kristalinhızlı iyonlar ve nötronlar tarafından bombardıman edilmesi ile oluşturulabilirler. Ayrıcakristalin mekanik olarak bozulması sırasında da oluşturulabilir [62].

Derin seviye kusurları

Bir yarıiletkendeki kusurlar yasak enerji aralığında bulundukları yere göre derin veyüzeysel seviyeler diye ikiye ayrılır. Yüzeysel seviyeler basit hidrojenik kirlilikler ilebenzer alınabilir [63]. Hidrojenik kirliliklerde elektron uygun bant kenarında etkin kütlesiylegenişletilmiş seviyede Coulomb potansiyeli ile hafifçe bağlıdır. Bu tip dışındaki diğerseviyeler derindir ve kirlilik potansiyelinin daha güçlü şekilde konumlanmasıelektronların sıkıca bağlanmasına sebep olur ve bir enerji seviyesi oluşumuylasonuçlanır. Genel yarıiletkenler için (Si, GaAs) derin seviyeler bant kenarından yaklaşıkolarak 0.05 eV'dan daha büyüktür ve termal olarak iyonize olmazlar [63].

Eğer derin seviye kirliliği yeterli derecede büyük bir konsantrasyonda bulunuyorsa, bellisıcaklık aralıkları üzerinde Fermi seviyesinin pozisyonu belirler. Derin seviyeler üzerineyapılan çalışmaların çoğunluğu bazı malzeme özelliklerinden yararlanılarak yapılmıştır. Örnek olarak azınlık taşıyıcı tekrar birleşme ömrü bu merkezlerin çok düşükkonsantrasyonu ile kontrol edilebilir. Bu aslında büyük bir öneme sahiptir. Çünküazınlık taşıyıcı ömrü birçok yarıiletken aletin kalitesini belirler. Birçok durumda derinseviye konsantrasyonu yüzeysel seviye konsantrasyonundan birkaç mertebe küçüktür. Dolayısıyla genellikle Fermi seviyesi pozisyonu ve serbest taşıyıcı konsantrasyonu yüzeysel seviyeler ile kontrol edilir [64].

3.9.2. Kristal kusurlarının gaz algılama özelliklerine etkileri

Algılayıcı yüzey olarak üretilen sensör malzemelerinde boşlukların ve kristal kusurlarının gaz algılama özelliklerini arttırdığı literatürde geniş olarak incelenmektedir [65-69]. Özellikle sensör malzemelerinde bulunan oksijen boşlukları aktif bölgeler olarak davranmakta ve gaz algılama özelliklerini arttırıcı etkide bulunmaktadır.

Zhao ve diğerleri, Li katkılı ZnO ($Zn_{1-x}Li_xO$) nanoparçacıklar üretmişler ve methanol ile formaldehit gaz algılama özelliklerini incelemişlerdir. Ürettikleri nanoparçacıklarda lityum katkısı ile oksijen boşluklarının arttığını ve bu oksijen boşluklarının aktif algılayıcı bölgeler olarak davrandığını, yüksek oksijen boşluklarına sahip olan nanoparçacıkların en yüksek gaz duyarlılığına sahip olduğunu rapor etmişlerdir [65].

Zou ve diğerleri, Co katkılı ZnO:Co nanorodlar üretmişler ve NO_2 gaz algılama özelliklerini incelemişlerdir. % 3,1 Co katkısı olan nanorod malzemesinin % 88 duyarlılık sergilerken, artan Co katkısı ile bu duyarlılıkların düşmeye başladığını rapor etmişlerdir. Yapıdaki oksijen boşluklarının yoğunluğunun elektriksel iletkenliği değiştirdiği ve gaz algılama özelliklerini arttırdığını bildirmişlerdir. Artan oksijen boşlukları ile NO_2 gaz konsantasyonundaki duyarlılıklarda artış gözlenmiştir [66].

Kim ve diğerleri, ZnO ince film ve ZnO nanorod üretmişler ve H_2O_2 yüzey modifikasyonu ile tavlamanın ethanol gaz algılama özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. H_2O_2 yüzey modifikasyonu ile tavlamanın yüzeydeki oksijen boşluklarını arttırdığını bildirmişlerdir. En yüksek oksijen boşluğuna sahip olan ZnO numunelerinde 1 ppm ethanol gazı için kabul edilebilir duyarlılıklar elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Artan oksijen boşlukları ile gaz duyarlılıklarında artış olduğunu gözlemlemişlerdir [67].

Zhang ve diğerleri, ZnO_{1-x} kaplamaları üretmişler ve numunelerindeki oksijen boşluklarının farklılıklarına göre NO_2 gaz algılama özelliklerini incelemişlerdir. Ürettikleri sensörlerin oda sıcaklığında 0.9 ppm NO_2 gaz konsantrasyonuna karşı yüksek duyarlılıklar sergilediğini rapor etmişlerdir. En yüksek oksijen boşluğuna sahip olan kaplamanın en yüksek NO_2 gaz duyarlılığına sahip olduğunu bildirmişlerdir [68].

Pati ve diğerleri, ZnO ince filmler üretmişler ve CO gaz algılama özelliklerini incelemişlerdir. Ürettikleri ZnO filmlerdeki oksijen boşluklarının CO gaz algılama özelliklerini kontrol ettiğini ve yüksek oksijen boşluğuna sahip filmin en yüksek duyarlılığa sahip olduğunu rapor etmişlerdir. Ek olarak ürettikleri filmlerde kalınlığın etkisini incelemişler ve optimal kalınlığa sahip olan sensör filminin en yüksek duyarlılığa sahip olduğunu, kalınlık arttıkça duyarlılıklarda azalma olduğunu bildirmişlerdir [69].

Li ve diğerleri, seryum katkılı ve katkısız ZnO nanofiber yapılar üretmişler ve aseton gaz algılama özelliklerini incelemişlerdir. Seryum katkısı ile duyarlılıklarda artış olduğunu ve nanofiber yapıların daha yüksek bir seçicilik özelliği sergilediğini bildirmişlerdir. Çinko yapısının seryum ile katkılanması sonucunda seryum +4 iyonlarının çinko iyonları ile yer değiştirdiğini ve yapıda kristal kusurları oluşturduğunu, yapıdaki nötralliğin tekrar sağlanabilmesi için seryum iyonlarının iletkenlik bandına iki tane elektron saldığını rapor etmişlerdir. Böylelikle artan elektron konsantrasyonu ile çinko oksit nanofiber yapısındaki duyarlılıklarda artış meydana geldiğini bildirmişlerdir [70].

Bai ve diğerleri, Demir katkılı ve katkısız mikroçiçek ZnO yapıları üretmişler ve NO_2 gaz algılama özelliklerini incelemişlerdir. Demir katkılı ZnO yapısında duyarlılıklarda artış olduğunu rapor etmişlerdir. XPS analizlerinden de yola çıkarak demirin çinko yapısında boşluklar oluşturduğunu ve bu boşlukların gaz algılama özelliklerini arttırdığını bildirmişlerdir. Böylelikle kusurlardan ve oksijen boşluklarından kaynaklanan artan gaz duyarlılıklarının ZnO gaz algılama özelliklerini arttırdığını rapor etmişlerdir [71].

Sun ve diğerleri, WO_3:Cr_2O_3 numunelerini farklı katkı oranlarında üretmişler ve NO gaz algılama özelliklerini incelemişlerdir. 300 °C çalışma sıcaklığında yaptıkları ölçümlerde 20 ppm CO gaz karışımı içerisindeki 18 ppb NO gazını tespit edebildiklerini rapor etmişlerdir. Ürettikleri numunelerin çok düşük NO gaz konsantrasyonlarında bile seçicilik özelliği sergilediğini bildirmişlerdir [72].

3.10. Filtreler

Ölçüm ünitesine veya doğrudan sensör yapısına dahil edilmiş ilave çeşitli fiziksel / pasif ve katalitik olarak aktif / kimyasal filtrelerin kullanımıhem sensör seçiciliğini hem de sensör direncini arttırmak için kullanılan en etkili yöntemlerden biridir [73].Gaz sensörlerine dahil edilen filtre veya adsorban,düşük seçicilik ve sensor performansını arttırmak için kullanılmaktadır. Fiziksel filtreler aktif karbon, silica, polimer ve zeolit malzemelerdir. Kimyasal filtreler ise soy metaller ve gözenekli silisyum malzemelerdir [73]. Bununla birlikte, kimyasal filtre olarak kullanılan metalik kaplamaların, gaz algılayıcıyla doğrudan temas halinde kullanılmasıyarı iletken etkisini oldukça karmaşık hale getirebilir. Kalın metalik bir kaplama algılayıcı sensor malzemesinin etkilerini azaltabilir.

3.10.1. Aktif karbon

Aktifleştirilmiş karbon, çok gözenekli, amorf bir katı olup mikro kristalitlerden oluşan bir grafit kafes yapısıdır. Etkin yüzey alanı ve gözenek boyutu gibi koşullaraktivasyon kuvvetine bağlıdır. Aktif karbondaki inorganik bileşenlerin içeriği % 2 ile % 25 arasında değişir, ancak ortalama% 7 civarındadır. Etkili yüzey alanı genellikle 300 ile 1,500 m^2/ g arasındadır [74]. Kimyasal (örneğin yüzey grupları) ve fiziksel özellikleri (örn. gözenek boyutu dağılımı veyüzey alanı) kullanım alanına bağlı olarak değiştirilebilir. Ancak üretim aşamasında uzun işlemler ve pahalı ekipmanlar gerektirmektedir. Genel olarak havadan azot uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır [74].

3.10.2. Silika

Günümüzde çeşitli silika formları mevcuttur - silika jeli, gözenekli borosilikat camı veaerojeller. Silika jeli, kimyasal olarak inert, toksik olmayan, kutupsal ve boyutsal olarak kararlı (<400 ° C) şekilsiz SiO_2 şeklidir. Sodyum silikat ile asetik asit arasındaki reaksiyon ile hazırlanır. Bunu yaşlanma ve asitleme gibi bir dizi işlemi takip eder. Bu işlemler ardından yapılan işlemler çeşitli gözenek boyut dağılımlarına neden olur [75]. Etkili yüzey alanları 300 ile 900 m^2 / g aralığındadır, buna bağlı olarak farklı yoğunluklarda bulunabilir. Silika jelin ve gözenekli camın en geniş kullanımı bir kurutucu olarak kullanılmasıdır. Ağır hidrokarbonların doğal gazdan ayrılmasında filtre olarak kullanılmaktadır. Ancak gazfazı uygulamaları için ön hazırlık (özellikle bir kurutucu olarak) yaklaşık 200 °C'ye kadar ısıtmayı gerektirir [75].

3.10.3. Polimerler

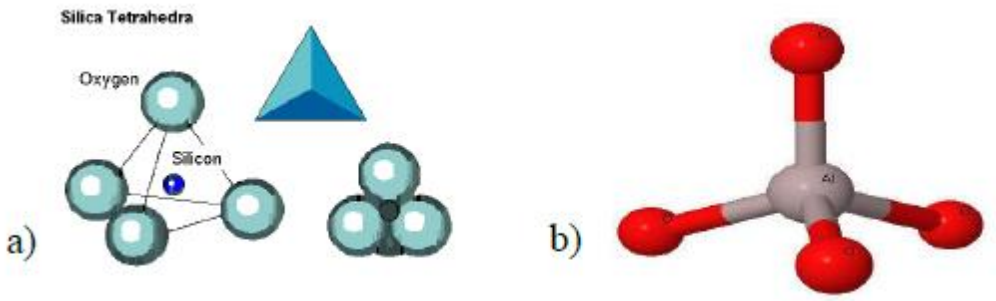
Etkili yüzey alanı genellikle aktif karbondan daha küçüktür, 5-800 m^2 / g. Gözenek çapları yaklaşık 0.3 ile 200 nm arasında değişir [76]. Bazıları hidrofilikkurutucu olarak kullanılabilirken diğerleri oldukça hidrofobik özellikler sergilemektedir.Diğer filtrelere kıyasla daha yüksek bir fiyat gerektirmesi nedeniyle uygulama alanı biraz sınırlandırılmıştır. Ana uygulama alanı olarak organik uçucu buharların atık gazdan uzaklaştırılmasını içermektedir [76].

3.10.4.Zeolitler

Zeolitler moleküler boyutta boşluklar ve gözenek içeren kristalin alimünasilikatlardır. Zeolitlerin genel formülleri, $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]$. zH_2O şeklindedir [77]. M katyon (genellikle Na, K, Li veya Ca, Mg, Ba, Sr), n katyonun yükseltgenmebasamağı, z zeolit içindeki su molekülü sayısı, x/y ise Al-Si oranıdır ve zeolitin türüne göre değişmektedir. Zeolite kristalleri moleküler boyutta gözeneklidir ve bunların yapıları düzenli kanal ve boşluklar içerir (3-15 Å). Su ya da diğer konuk moleküller zeolitin boşluklarını doldurarak nano büyüklükte labirentler yaratabilirler. Bunun sonucunda moleküler elek özelliği göstererek seçici ayırma prosesleri (iyon değişim, sorpsiyon) için değişik tipte yeni özellikler kazanabilir [77].

3.11. Zeolit Filtreler ve Özellikleri

Zeolitler gözenekli kristallerdir, alkali veya alkali metallerin (özellikle Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba) hidratlanmış alüminosilikatlarıdır. Yapısal olarak, oksijenlerin hepsinin birbirleri ile paylaşıldığı AlO_4 ve SiO_4 dörtyüzlülerinin, üç boyutta sonsuz bağlanmaları ile oluşan, temel silikat yapısına sahiptirler [78]. Zeolit matrisi açıktır; katyon ve su molekülleri tarafından işgal edilen kanallar ve birbiri ile bağlantılı boşluklar içerir. Katyonlar oldukça hareketlidir ve genellikle farklı derecelerde diğer katyonlarla değiştirilebilir. Bu katyonlar, zeolitlerin adsorpsiyon ve gaz ayırma özelliklerini belirlemede çok önemli rol oynar [79]. Bu özellikler, gözenekli yapıdaki katyonların büyüklüğüne, yük yoğunluğuna ve dağılımına büyük ölçüde bağlıdır. Şekil 3.2'de a) SiO_4 ve b) AlO_4 dörtyüzlülerinin yapısı verilmektedir.



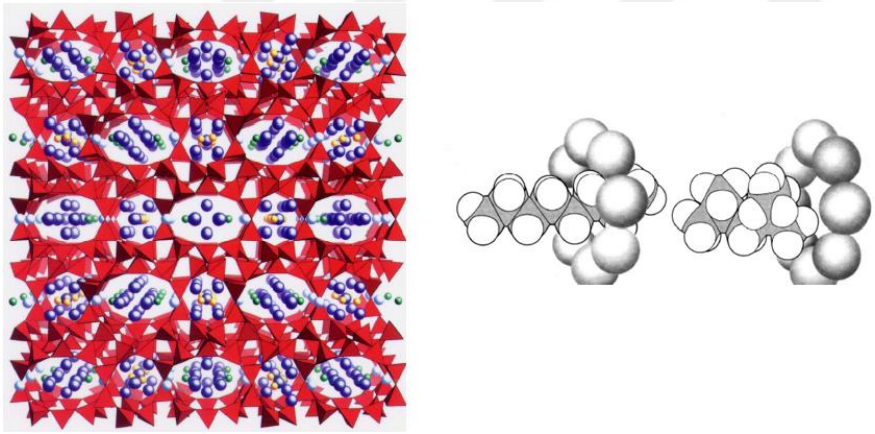
Şekil 3.2. a) SiO_4 ve b) AlO_4 dörtyüzlülerinin yapısı [79]

Sentetik ve doğal zeolitlerin, adsorpsiyon, katalitik ve iyon değişim reaksiyon bölgeleri kristal yapısı içindedir. Si' un Al ile eş biçimli yer değiştirmesi, zeolit yapısında negatif yüke neden olmakta ve bu negatif yük zeolitin yapısal bölgelerinde tek, çift veya üç değerlikli katyonların değişimi ile dengelenmektedir [80]. Hareketli katyonlar, kanal duvarlarındaki boşluklarda yerleşmiştir ve kanal içerisindeki su molekülleri ile düzenlenmektedir. Zeolitin yapısal formülü, kristalografik birim hücre için $(M^+, M^{+2}).((AlO_2)_x (SiO_2)_y).wH_2O$ şeklinde açıklanmaktadır. Burada; M^+ veya M^{+2}, hareketli katyonları; w, su moleküllerinin sayısını, y/x oranı ise Si/Al oranını göstermektedir [81].

Su moleküllerinin konumu, kanal ve boşlukların büyüklüğüne, şekline ve yapıdaki katyonların doğasına ve sayısına bağlıdır. Su molekülleri, değişebilen katyonların yerini etkiler ve yapı içinde mobilitelerini düzenler. Ekstra matris katyonları hidratlandığında, su moleküllerinin bir kısmını veya tümünü çıkaracağı bölgelere doğru yer değiştirmeye zorlanır [82].

3.11.1. Adsorpsiyon

Zeolitlerin adsorpsiyon yapmasında en önemli özelliklerinden biri bal peteğine benzeyen mikro gözenekli bir yapıya sahip olmasıdır. Mikro pencereler birleşerek bir boşluk ve kanal sistemi oluştururlar. Bu mikro gözenekler, normal oda sıcaklığında su molekülleri ile doludur [83]. Zeolitik su olarak adlandırılan bu su molekülleri, zeolitler ısıtıldığında yapıdan uzaklaşırlar. Bu boşluklara uygun büyüklükteki gaz ve sıvı molekülleri ile doldurulabilir. Ancak zeolitlerin, homojen bir mikro petekler ve kanal giriş çapına sahip olmaları nedeniyle, sadece bu gözeneklerden geçebilecek büyüklükteki bir gaz veya sıvı molekülleri adsorplanabilir. Daha büyük moleküller bu gözeneklerin dışında kalır. Bu özelliklerinden dolayı zeolitlere moleküler elek adı verilir (Şekil 3.3) [84]. Zeolitlerde adsorpsiyon yüzeye moleküllerin tutunmasından çok, mikro gözeneklerin içine dolmasından kaynaklanır. Adsorpsiyon olayını denetleyen mikro gözeneklerin alanı, birkaç yüz m^2/g mertebesindedir. Zeolitler yaklaşık olarak kuru ağırlıklarının % 30'una kadar gaz veya sıvı molekülünü adsorplayabilir [84].



Şekil 3.3. Moleküler Elek olarak zeolit filtreler [84]

Eğer zeolit film algılayıcı yüzey üzerine büyütülürse, yüzeye gönderilen gazlar ile algılayıcı yüzey arasında bir bariyer görevi görür. Böylelikle gaz moleküllerinin algılayıcı yüzey ile etkileşimini engeller. Ancak zeolit kanallarından daha küçük boyutlara sahip olan gaz moleküllerinin geçişini sağlar. Literatür de gaz sensör uygulamalarında seçiciliği arttırmak için kullanılan bir metot olarak yer almaktadır. Pd katkılı SnO_2 sensör üzerine LTA zeolite filmin büyütülmesi [85], $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$ sensörü üzerine Pd depolanmış MFI zeolite filmin büyütülmesi [86], La_2O_3-Au/SnO_2 sensörü üzerine FER zeolite filmin büyütülmesi [87],

SnO_2 sensörü üzerine MOR zeolit filmin büyütülmesi [88] vb. çalışmalar literatürde mevcuttur. Bir diğer önemli optimizasyon parametresi ise büyütülen zeolit filmin kalınlığıdır. Zeolit filmin kalınlığı sensör zamanını, duyarlılığı ve seçiciliği etkileyen önemli bir faktördür. Kalın zeolit filmlerde seçicilik arttırılabilir ancak sensör zamanı ve duyarlılıklarında düşmeler görülmektedir. Sahner ve diğerleri, zeolit filmin kalınlığı arttıkça NO+propan karışımındaki propan seçiciliğinin arttığını ancak sensör zamanının dakikalar mertebesine çıktığını ve duyarlılıklar da düşme gözlendiğini rapor etmişlerdir [89].

3.11.2. İyon Değiştirme

İyon değişimi bir çözeltideki veya eriyikteki iyonlarla doğal zeolitin alümina silikatyapısındaki katyonların yer değiştirmesi işlemidir. Zeolitler tetrahedral yapılardan oluşmuşiskelete zayıf bağlarla bağlanmış olan katyonlarla kolaylıkla yer değiştirebilirler. Zeolitin iyondeğiştirme kapasiteleri 3–4 meq/g'a kadar çıkarılabilmektedir. İyon değiştirme kapasitesi, iskelet yapısındaki +4 değerlikli Si yerine +3 değerlikli Al miktarının bir fonksiyonudur. Yani Al miktarı arttıkça daha fazla yük eksikliği ortaya çıkacak, sonuçta da yapıdaki alkali ve toprak alkali elementlerinin miktarı artacaktır [90].

4.TEORİK BİLGİLER

4.1. Ardışık İyonik Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyonu (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR))

Ardışık İyonik Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyonu (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR)) tekniği yarı iletken film büyütme yöntemleri içerisinde vakum gibi pahalı donanımlar gerektirmediğinden daha ucuz, daha basit ve büyütme sırasında az zaman harcanması gibi özelliklerinden dolayı son yıllarda oldukça tercih edilmektedir.

SILAR, alttaş ile çözelti arasında bir dizi ardışık reaksiyonları içeren sulu çözelti tekniği olup alttaş olarak kullanılan malzemenin üzerine büyütülecek bileşik yarıiletkenin her bir türünün iyonlarını içeren sulu çözeltiler içerisine belli bir sıra ile daldırılmasıdır [91]. SILAR yönteminde, alttaş üzerine büyütülecek malzemenin kalınlığının kontrol edilebilmesi SILAR döngü sayısının belirlenebilmesi ile mümkündür ve bu durum SILAR ince film büyütme yönteminde en önemli parametrelerden biridir. Döngü sayısı arttıkça film kalınlığı artar ve daha kararlı bir yapı elde edilir. Ancak SILAR döngü sayısının çok fazla olması da uygun değildir. Çünkü film kalınlığı belli bir değerin üzerine ulaşınca iyonlar tortu şeklinde yüzeyde birikmeye başlayacak bunun sonucunda kopmalar daha kolaylaşacak ve filmin kalitesi düşecektir [92].

SILAR yöntemi, uygulama olarak basit olmasının yanında birçok avantaja sahiptir: Bunlar; (i) Filmi, herhangi bir elementin herhangi bir oranında katkılamak için, sadece onu katyonik veya anyonik çözeltinin bazı formlarına katmak yeterlidir ve bu oldukça kolay bir yoldur. (ii) SILAR, ne yüksek kalitede hedef veya altlık, ne de herhangi bir aşamada vakum gerektirmemektedir ki bu durum ince film büyütme teknikleri ile kıyaslandığında büyük kolaylık ve düşük maliyet sağlar. (iii) Üretilecek ince filmin kalınlığı, SILAR döngüsü sayısını değiştirmek suretiyle rahatlıkla kontrol edilebilir. (iv) Oda sıcaklığında yapılan işlemlerle, film büyütülebilir. (v) Yüksek enerjili yöntemlerinden farklı olarak çökeltilen materyal için zararlı olabilecek ısınmalara yol açmaz. (vi) Altlık malzeme, boyutlar ve yüzey profili ile ilgili neredeyse hiçbir sınırlama yoktur. Bundan başka diğerlerine göre ucuz, basit ve geniş alanda çökeltme yapmak için kullanışlıdır [92]. Cam beherler içerisinde, oda sıcaklığında kolaylıkla büyütme işlemi gerçekleştirilebilir. Büyütme işlemi yapılacak kimyasal malzemeler ucuzdur ve kolay bulunabilir. Kimyasal bir yöntem olmasından dolayı hem ucuz hem de çeşitli altlıklar kullanılabilir. Çözeltinin kolaylıkla ulaşabileceği herhangi

bir çözünmez yüzey ince film üretimi için tercih edilmelidir. Temel yapı malzemeleri atomlar yerine iyonlar olduğu için, hazırlık parametreleri kolaylıkla kontrol edilebilir, en iyi yönelim ve tanecik yapısı elde edilebilir [91-92].

4.2. Yapısal Karakterizasyon Teknikleri

4.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), odaklanmış bir elektron demeti ilenumunelerin yüzeyini tarayarak numunelerin yüzey görüntülerini elde eden bir elektron mikroskobu türüdür [93]. Numune yüzeylerinden görüntü elde edebilmek için cihaz içerisinde bulunan elektron tabancasının V-şeklindeki tungsten filamanı vakum içerisinde yaklaşık 2800 °C'lik sıcaklığa kadar ısıtılır. Termoiyonik olayla tungstenden elektronlar salınır ve bunlar ~ 30 kV'luk negatif bir potansiyel yardımıyla filamandan itilirler. Havası boşaltılmış tüp içerisinden geçen elektronlar, tüpün etrafına yerleştirilmiş olan elektromanyetik mercekler (2 veya 3 tane) yardımıyla numune üzerine odaklanırlar. Tarayıcı bobinler odaklanmış elektron demetinin, numuneyi bir baştan bir başa taramasını sağlar. Numuneden yayınlanan elektronlar detektörler tarafından toplanarak, gelen demet ile eş zamanlı olarak taranan, katot ışınları tüpü üzerinde görüntü oluştururlar. Görüntü kontrastı, elektronik kontrol düğmelerinin ayarlanması ile geniş ölçüde değiştirilebilir [93].

Genel olarak bir SEM cihazında elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif mercek, bu merceğe bağlı çeşitli çapta aparatlar ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri bulunur. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır [93].

4.2.2. X-Işını kırınımı tekniği (XRD)

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. XRD analizde kullanılacak malzemenin çok az miktardaki parçası analiz için yeterlidir. XRD

analizi sırasında kullanılan malzeme tahrip olmaz. XRD ölçümleri ile elde edilen desenler üretilen numunelerin karakteristik bir özelliğidir ve her numune için faklı bir kırınım deseni elde edilir [94]. Desenlerdeki piklerin şiddetleri ve pik genişlikleri baz alınarak filmlerin kristalleşme seviyeleri, tanecik boyutları hakkında bilgi edinilebilir. Katıların kristal yapıları, katıyı oluşturan atom, atom grupları ve moleküllerin üç boyutlu uzayda belirli bir geometrik düzende sıralanarak bir araya gelmesiyle oluşur. Kristal yapıların analizinde X-ışınlarının kırınımından yararlanılmaktadır. X-ışınları, uygun şartlarda kristal içerisinde kırınıma uğrarlar. Kırınıma uğrayan ışınların doğrultusu; kristalin birim hücresinin şekli ve boyutları hakkında, bu ışınların şiddeti ise; birim hücredeki atomların konumları hakkında bilgi vermektedir [94].

Kristallerde kırınım olayı Bragg kanunu ile fiziksel bir model oluşturur. Bir birine paralel olan atomik düzlemlere tek dalga boylu X-ışınları gönderildiğinde ışınlar yansımaya uğrar. Gelen ışınla yansıyan ışın arasındaki yol farkı; $n\lambda = 2d \sin\theta$ şeklinde olur. Bragg bağıntısı basit fakat deneysel sonuçlarla uyumlu olan tek ifadedir [94]. X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması durumunda yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olacağından, ışınlar aynı faza sahip olur. Kırınıma uğrayan, yani atom düzlemlerinden yansıyan x-ışınlarının aynı fazda olması durumunda difraksiyon deseni oluşur. Bu kırınım olayında X-ışınları elastik olarak saçılır ve dolayısıyla enerjisi değişmez [94].

4.2.3. Optik soğurma ölçümü

Optik soğurma ölçümleri, bir yarıiletkenin yasak enerji aralığını belirlemek için en çok kullanılan metotlardan birisidir. Eğer yasak enerji aralığı belirlenecek numune üzerinden ışın geçirilmesine uygun bir malzeme ise bu yöntem kullanılır. Yapılan bu ölçümler, üretilen numuneler ölçüm sırasında ve öncesinde herhangi bir zarar görmediği için oldukça tercih edilir. Kaynaktan gelen ışın monokromatörden geçerek ışın bölücüye gelir, ışın bölücü de birisi referans diğeri numune hücrelerine gönderilmek üzere gelen ışını ikiye ayırır [95]. Ayrılan ışınlar aynalar vasıtasıyla referans ve numune hücrelerine gönderilir. İnce filmlerde tamamen filmden gelen soğurmayı ölçmek için spektrometrenin referans gözü üzerine film büyütülen taban malzemenin konulması gerekir. Böylece soğurulduktan sonra her iki fotodedektöre gelen ışınlar fark yükseltecinde kıyaslanarak bilgisayara gönderilir. Filmden gelen soğurma bilgisayardaki uygun yazılım sonucunda ölçülür [95].

4.3. Empedans ölçümü

Empedans genel olarak kapalı elektriksel bir devreye uygulanan AC gerilim sonucu devreden geçen akımın karşılaştığı frekans bağımlı ve/veya bağımsız tüm direnç etkilerini ifade eder. Ara yüzey tuzaklarının incelenmesinde, sığanın hesaplanmasında, dielektriklerin araştırmalarında ve birçok alanda empedans spektroskopisi kullanılmaktadır [96]. Empedans, reel ve sanal kısımlardan oluşan kompleks bir ifadedir. DC gerilim altındaki devreler için kullanılan Ohm kanunu, AC gerilim altında iki kısımdan oluşan empedans kavramıyla ifade edilir. Devreye bağlı bulunan saf omik dirençlerin eşdeğeri R kısmına (reel), kapasitans ve endüktansların eşdeğeri ise X kısmına (sanal) yazılır. Bundan sonra AC gerilimin uygulandığı devrelerde direnç (R) yerine empedans (Z) kavramı kullanılacaktır[58]. Yani Ohm Kanunu, AC analizde aşağıdaki ifadeye dönüşür:

$Z = V / I$ (Ohm Kanunu) Z: Empedans

$Z = R + jX$ R: Direnç, j: $(-1)^{1/2}$

Yarıiletken malzemelerin ve aygıtların empedans karakteristikleri deneysel olarak ölçülen Z vefaz açısı θ verileri kullanılarak belirlenebilir ve incelenen fiziksel yapının eşdeğer devre biçimi modellenebilir. Bu modellemeler için de genellikle Cole-Cole olarak adlandırılan çizim ve analiz yöntemi kullanılmaktadır. Yarım çember şeklindeki bu grafik vasıtasıyla devrenin zaman sabiti τ, ve $Rs\&Rp$ parametreleri kolaylıkla saptanabilir. Cole-Cole grafiğinin en belirgin özelliği şudur; yarım çemberin gerçel empedans eksenini ilk kestiği noktada frekans değeri en üst limitine ulaşır ve bu nokta Rs direnci verir. Yarım çemberin sağında kalan ikinci kesilen nokta ise düşük frekans değerlerine karşılık gelir ve $Rs + Rp$ toplam direnç değerine eşit olur [96].

4.4.Temel Bileşen Analizi (Principal Componant Analysis)

PCA, çok degiskenli veri analiz ve boyut azaltım tekniklerinin, örüntü tanımadaki en eski ve en yaygın kullanılan yöntemlerinden birisidir. PCA'daki temel fikir; veri seti hakkındaki bilginin, verilerin öznitelik degerlerindeki değişimlerde saklandığı düşüncesidir. Dolayısıyla bir öznitelik ne kadar fazla değişime sahip ise veri seti hakkında o kadar fazla bilgi tasımaktadır [97]. Böylece PCA, p öznitelige (değişkene) sahip bir veri setinde, bu özniteliklerin belirlediği toplam değişkenliği ifade etmek üzere d sayıda ($d < p$) ana bileşen

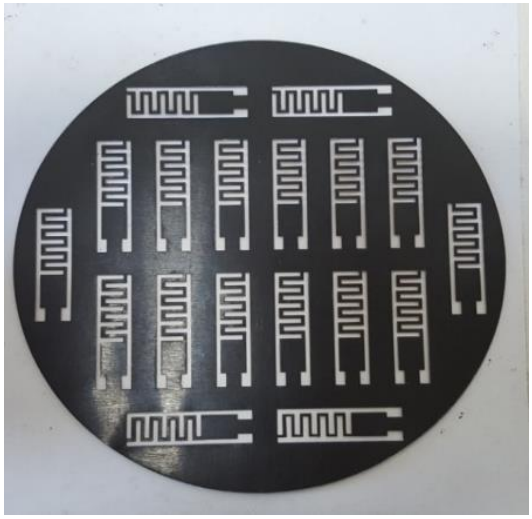
bulmak için gerçekleştirilir. Böylece daha az sayıda değişken ile *p* boyutlu uzay yerine *d* boyutlu farklı bir uzayda çalısma yapılabilir. Bu sayede boyut indirgeme işlemi gerçekleştirilmiş olur. PCA'yı aralarında yüksek korelasyon bulunan *p* sayıda değişkeni, bu değişkenlerin dogrusal bilesenleri olan ve aralarında korelasyon bulunmayan *d* sayıda yeni degiskenlerle ifade etmek olarak da tanımlamak mümkündür [98].

5.MATERYAL VE YÖNTEM

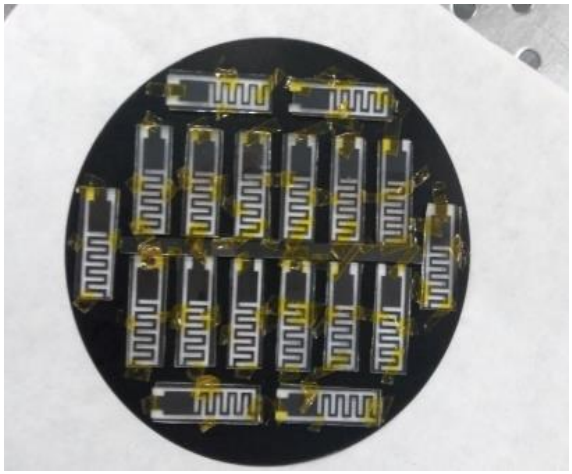
5.1. Alttaşların Hazırlanması

Büyütülecek numunelerin alttaşı olarak cam kullanıldı. Cam taban malzemeler, 8 mm genişlikte ve 25 mm uzunlukta kesildi. Kesim işleminin ardından cam alttaşlar, öncelikle kirlerden arındırılmak için sabunlu suda iyice yıkandı. Yıkama işleminden sonra alttaşlar aseton içinde 10 dakika ultrasonik olarak temizlendi. Daha sonra bire bir (1:1) etanol su karışımı içinde 10 dakika ultrasonik olarak temizlendi. Temizlenen cam taban malzemeler daha sonra azot gazında kurutuldu. Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra alttaşlar üzerine altın interdigital (IDT) kontakların üretimi için gerekli çalışmalar yürütüldü.

Öncelikle Ostim organize sanayi bölgesinde lazer sistem ile IDT kontaklar için Resim 5.1'de gösterildiği gibi metal levhalar üzerinde maske hazırlandı. Elektrot kalınlığı 1 mm olarak seçildi. IDT kontak yapımları için VAKSIS marka PVD Vapor 3T model Thermal Evaporation cihazı kullanıldı. İlk olarak % 99,9 saflıkta altın, maske üzerine Resim 5.2'deki gibi yerleştirilen cam yüzeyler üzerine buharlaştırıldı.



Resim 5.1. Interdigital kontaklar için hazırlanan maskeler



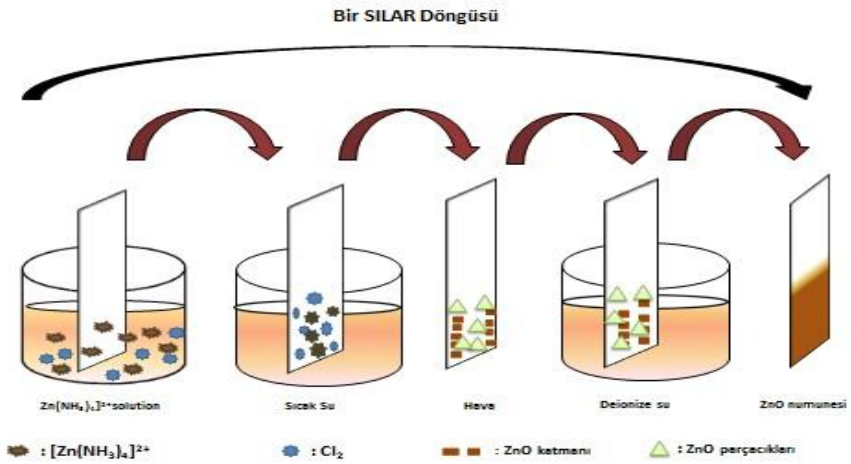
Resim 5.2. Hazırlanan cam alttaşların maskeye yerleştirilmesi

5.2. $Zn_{1-x}Sn_xO$ Çözeltisinin Hazırlanması

Katkısız ve katkılı numunelerin (ZnO, $Zn_{0,75}Sn_{0,25}O$, $Zn_{0,50}Sn_{0,50}O$, $Zn_{0,25}Sn_{0,75}O$ ve SnO_2) üretimi için ($[Zn(NH_3)_4]^{2+}$) çinko-amonyak ve ($[Sn(NH_3)_4]^{2+}$) kalay-amonyak kompleksleri kullanıldı. Çinko-kalay-amonyak kompleksini hazırlamak için hassas terazide 1,363 gr $ZnCl_2$ malzemesi tartıldı. Tartılan malzeme 100mL saf su ihtiva eden balon jojeye konularak manyetik karıştırıcıda 30 dk karıştırıldı. Aynı süreç 1,35 gr $SnCl_2$ malzemesi için de aynı zaman diliminde yapıldı. Böylece 0,1M $ZnCl_2$ (pH≈5,5) ve 0,1M $SnCl_2$ (pH≈5,5) çözeltileri %25-28 (2mL) NH_3 ile [19:1:2], [18:2:2], [17:3:2] ve [16:4:2] oranlarında karıştırılarak büyütme işlemi için hazır hale getirilmiş oldu.

5.3. $Zn_{1-x}Sn_xO$ Numunelerinin Büyütülmesi

ZnO, $Zn_{0,75}Sn_{0,25}O$, $Zn_{0,50}Sn_{0,50}O$, $Zn_{0,25}Sn_{0,75}O$ ve SnO_2ince filmlerin SILAR tekniğiyle büyütülme yöntemi Resim 5.3'de gösterildi. Her bir altın interdigital kontaklı cam alttaşlar tek tek aseton, ethanol ve proponal alkollerinden oluşturularak hazırlanan çözelti içerisinde 10 dakika ultrasonik olarak temizlendi. Temizleme işleminden sonra istenilen katkı oranında çözeltiler hazırlandı.



Resim 5.3.SILAR Büyütme Yöntemi

Büyütme aşamasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar aşağıda verildi:

$ZnCl_2 + 2NH_4OH \leftrightarrow Zn(OH)_2 + 2NH_4^+ + 2Cl^-$

$Zn(OH)_2 + 4NH_4^+ \leftrightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2H_2O + 2H^+$

$[Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow Zn(OH)_2 + 4NH_4^+ + 2OH^-$

$Zn(OH)_2 \leftrightarrow ZnO_2 + H_2O$

$SnCl_2 + 2NH_4OH \leftrightarrow Sn(OH)_2 + 2NH_4^+ + 2Cl^-$

$Sn(OH)_2 + 4NH_4^+ \leftrightarrow [Sn(NH_3)_4]^{2+} + 2H_2O + 2H^+$

$[Sn(NH_3)_4]^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow Sn(OH)_2 + 4NH_4^+ + 2OH^-$

$Sn(OH)_2 \leftrightarrow SnO_2 + H_2O$

$ZnCl_2$,$SnCl_2$ ve NH_3 çözeltileri karıştırıldığında yukarıdaki reaksiyonlar gerçekleşir ve $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ ve ($[Sn(NH_3)_4]^{2+}$) (pH≈10) kompleksi oluşur. Taban malzemesi $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ ve ($[Sn(NH_3)_4]^{2+}$) çözeltisi içerisinde 20 saniye bekletildi ve sulu ince film tabakası taban malzeme yüzeyine kaplandı. Taban malzemesi çözelti içerisinden çıkarılıp ve 90 °C sıcaklığındaki saf su içerisinde 7 saniye bekletildi. Burada amaç, $Sn(OH)_2 \rightarrow SnO_2$ dönüşümünü sağlamaktır. Sıcak sudan çıkarılan alttaşlar hava ortamında 60 saniye bekletildi. Daha sonra 30 saniye boyunca oda sıcaklığındaki saf suda bekletildi. Böylelikle bir SILAR döngüsü tamamlanmış oldu.

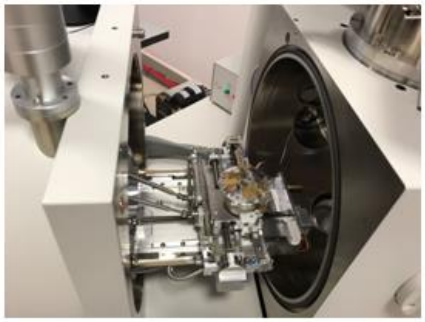



Resim 5.4. Laboratuarımızde SILAR Metot ile Yapılan İnce Film Büyütme Çalışmaları

5.4. Üretilen İnce filmlerin Yapısal, Optiksel ve Morfolojik Karakterizasyonu

Bu tez çalışmasında yüzey kaplama gerektirmediği için oda sıcaklığında Quanta FEG 450 SEM cihazı kullanılarak, üretilen numunelerin SEM ölçümleri Erzincan Üniversitesi Merkez Laboratuvarında yapıldı.





Resim 5.5.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Üretilen numunelerin XRD ölçümleri Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde Resim 5.6'de fotoğrafı görülen dalgaboyu λ = 1,5405 Å olan CuKα olan XRD cihazı ile yapıldı. Ölçümler oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında yapıldı.



Resim 5.6. X-Işınları Kırınımı Cihazı

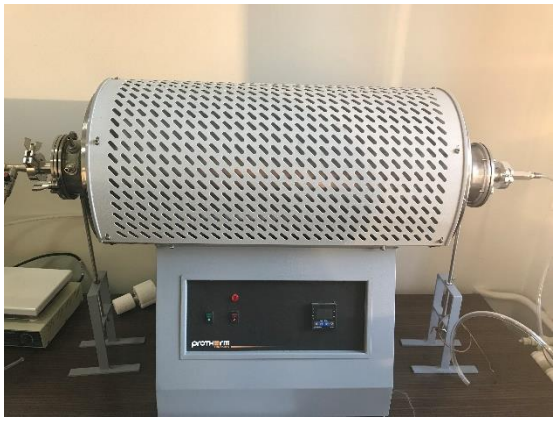
Üretilen numunelerin optik soğurma ölçümleri ise Resim 5.7'da gösterilen UV-VIS 1800 Shimadzu 523 nm dalgaboylu cihazı kullanılarak yapıldı.



Resim 5.7.Optik Soğurma Cihazı

5.5. Üretilen İnce Filmlerde Tavlama İşleminin Yapılması

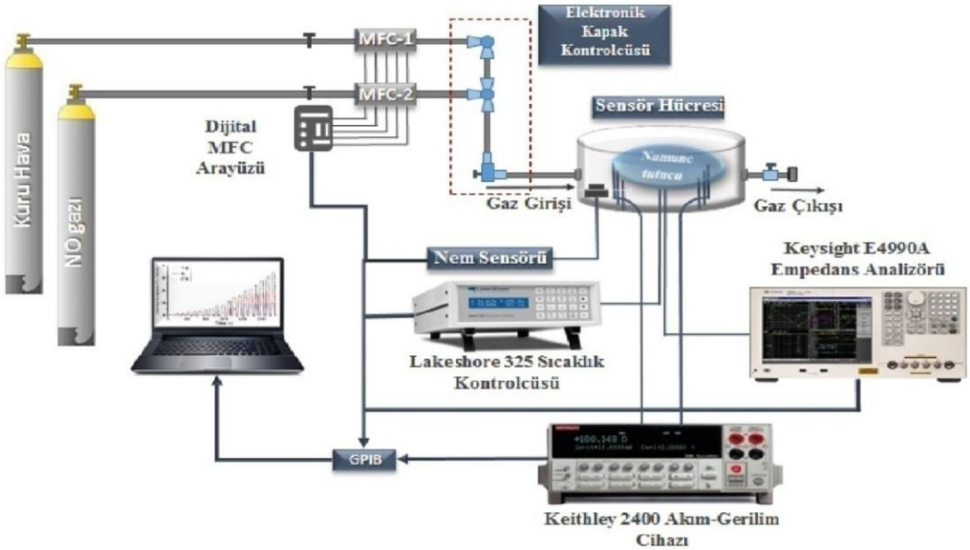
Büyütme işleminin ardından gaz ölçümleri yapılan sensör malzemeleri tavlama fırınında 300 ˚C'de 13 dakika azot gazı ortamında tavlandı. Tavlama işlemi yapılırken fırın 300 °C'ye getirildi ve numuneler tavlama fırını içine yerleştirildi.



Resim 5.8. Tavlama Fırını

5.6. Gaz Algılama Ölçümleri

Gaz algılama ölçüm sisteminin blok diyagramı Resim 5.9'da verildi. Bu ölçüm sistemi Keithley 2400, gaz ölçümleri için modifiye edilmiş sensör hücresi, LakeShore 325 sıcaklık kontrol cihazı, MKS akış kontrolcüleri (MFC), Keysight E4990A empedans ölçüm cihazı, yüksek saflıkta kuru hava, NO gazı ve vakum pompasından oluşmaktadır.



Resim 5.9. Gaz ölçüm sisteminin blok diyagramı

Gaz sensör sistemi; nem kontrolcüsü, numune tutucu, hedef gazın giriş ve çıkışını sağlayan gaz vanaları ve sensörün Keithley 2400 cihazı ile Keysight E4990A empedans cihazına bağlanabilmesi için BNC konnektörlerden oluşur. Sıcaklık kontrolünün sağlanabilmesi için Lakeshore 325 sıcaklık kontrolcüsüne ait bağlantı uçları sensör hücresinde mevcuttur. Labview tabanlı bilgisayar programı yardımıyla hücre içerisindeki nem oranı kontrol

edilmekte ve hücre içerisindeki sensörlerin %25 ile %100 nem arasındaki oranlarda gaz algılama ölçümleri yapılabilmektedir. Gaz algılama ölçümleri Keithley 2400 cihazı kullanılarak alındı. Öncelikle büyütülen sensörler sensör hücresine yerleştirildi. Lakeshore 325 sıcaklık kontrolcüsü kullanılarak hücreye yerleştirilen sensörler belirlenen sabit sıcaklık ortamında tutuldu. Sensör yüzeyine gaz akışı, (MKS) gaz basınç ve akış kontrolcüleri kullanılarak sağlandı. Akış kontrolcüleri kullanılarak istenilen hedef gaz konsantrasyonları ayarlandı ve gaz ölçümleri yapıldı. Empedans ölçümleri Keysight E4990A 20 Hz - 10 MHz cihazı kullanılarak, 530 K sıcaklıkta 25 ppm NO gazı varlığında ve yokluğunda 20 Hz – 1,5 MHz frekans aralığında empedans ölçümleri yapıldı.

Temel bileşen analizleri ise SPSS programı kullanılarak yapıldı. Analize başlarken Varimax (faktör döndürme yöntemi) kullanıldı. Kontrol grubu gazları ve 4'lük tekrar temel alınarak, 24x6'lık bir matrix ile temel bileşen analizleri yapıldı. Ölçüm analizlerinde temel değişken tekrarlanabilirlik olarak alındı ve üretilen numunelerin farklı gazlara karşı gösterdiği seçicilikler ile tekrarlanabilirlikler incelendi.

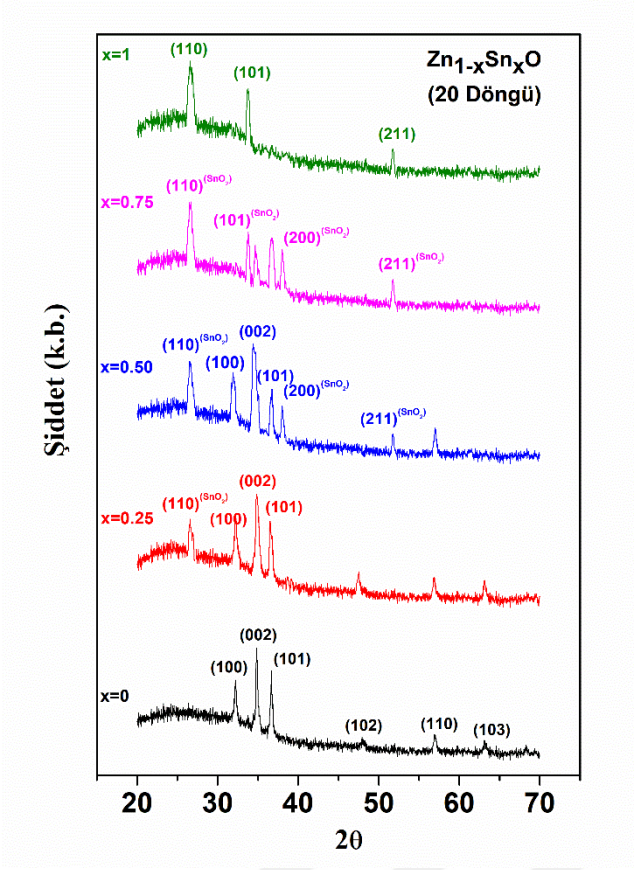
6.DENEYSEL SONUÇLAR

6.1.Giriş

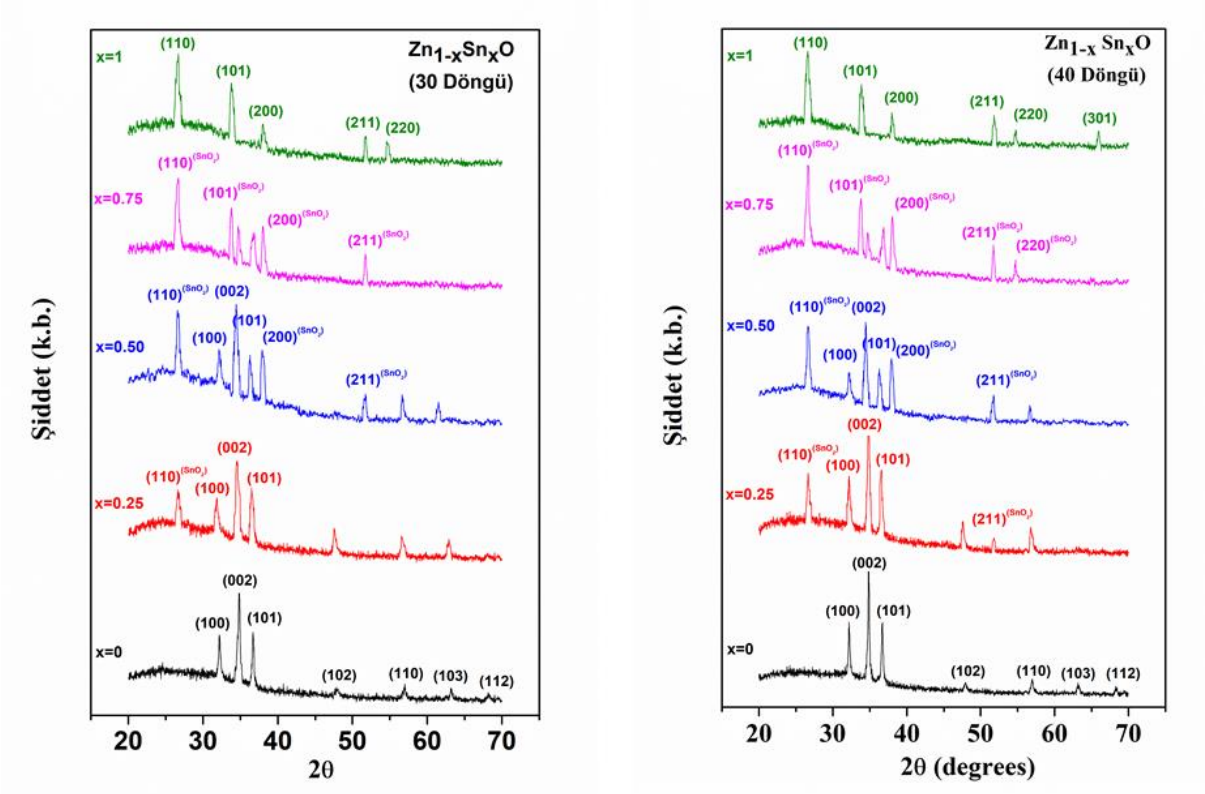
Bu bölümde üretilen tavlanmamış ve tavlanmış $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerin yapısal, morfolojik ve optiksel analizler ile gaz sensör ölçümleri verildi. Ön çalışmalarımızda sensörler 15, 20, 30, 40 ve 50 döngü olarak üretildi. 15 döngü üretilen sensörde yapının yeterince oluşmadığı, SEM ve XRD analizlerinden belirlendi. 50 döngüde üretilen sensörde ise duyarlılıklar da önemli ölçüde düşme olduğu görüldü. Bu nedenle bu tez çalışmasında 20, 30 ve 40 döngüde üretilen sensörler kullanıldı. İlk olarak tavlanmamış sensörler incelendi ve bu sensörler üzerinde en iyileme yapıldı. Daha sonra eniyilenen numuneler tavlanarak aynı analizler tekrarlandı. Maksimum duyarlılık gösteren sensör üzerine zeolit filtre büyütülerek seçicilik ölçümleri tekrarlandı. Elde edilen bulgular, sonuçlar ve öneriler kısmında tartışıldı.

6.2. Tavlanmamış İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik ve Optiksel Analizler

İnce filmlerin yapısal analizleri için XRD ölçümleri yapıldı. dalgaboyu λ = 1,5405 Å olan CuKα olan XRD cihazı ile yapıldı. Ölçümler oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında yapıldı. Bu desenlerin incelenmesinden, filmlerin yapısı hakkında bilgi elde edinilebilir. Filmlerin kırınım desenleri incelendiğinde pik şiddetleri ve genişlikleri filmler arasında farklılıkları ortaya çıkarmaktadır. Şiddetleri büyük ve genişlikleri dar olan pikler kristalleşmenin iyi, şiddetleri küçük ve genişlikleri büyük olan pikler ise kristalleşmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir. Şekil 6.1 ve Şekil 6.2'de 20, 30 ve 40 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerin XRD deseni verilmektedir.



Şekil 6.1.20 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerin XRD deseni



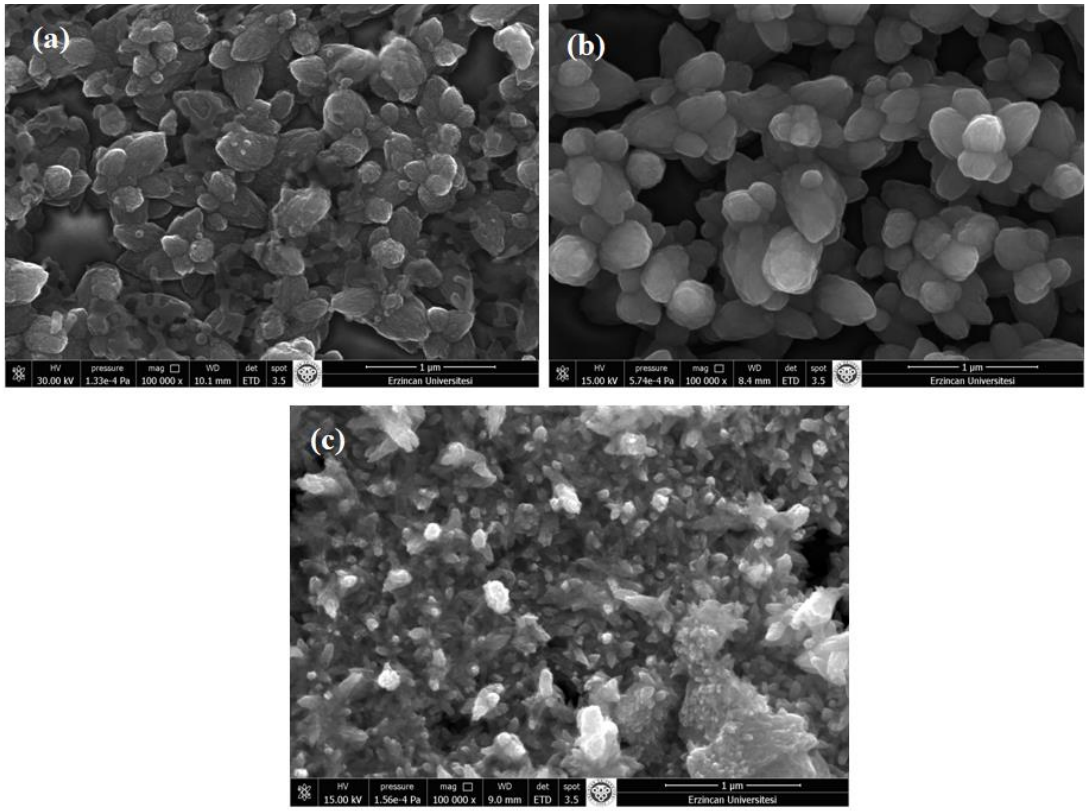
Şekil 6.2. 30 ve 40 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerin XRD desenleri

Üretilen sensörlerin XRD desenlerinin 36-1451 ZnO JCPDS kart ve 41-1455 SnO_2 JCPDS kart ile uyumlu olduğu görülmektedir [56]. ZnO ve farklı yüzdelerde Sn katkılanmış ZnO filmlerinin X-ışını kırınım desenlerinde pikler incelendiğinde (100), (002) ve (101) olmak üzere üç farklı yönelimde pike rastlanmaktadır. Filmlerin X-ışını kırınım desenleri filmlerin polikristal ve hekzagonal wurtzite yapıda olduğunu göstermiştir. Sensörlerin hekzagonal ZnO kristal fazından tetragonal SnO_2 kristal fazına geçiş yaptığı görülmektedir. Katkılamaya bağlı olarak XRD piklerinde değişimler olduğu gözlendi. Katkılama arttıkça kalay oksit piklerinde artış oldu. Ayrıca kalınlığın etkisi de göz önüne alındığında, kalınlık arttıkça XRD piklerinde artış olduğu görüldü. Malzemenin kristal büyüklüğü x-ışını kırınımı vasıtasıyla ölçülebilir. Bu ölçüm x-ışını kırınımı sonucunda elde dilen pikin maksimum şiddetinin gözlendiği açıdaki yarı yükseklikteki genişlik ile ilişkilidir. Bu değişim Debye- Scherrer denklemi ile verilir [93];

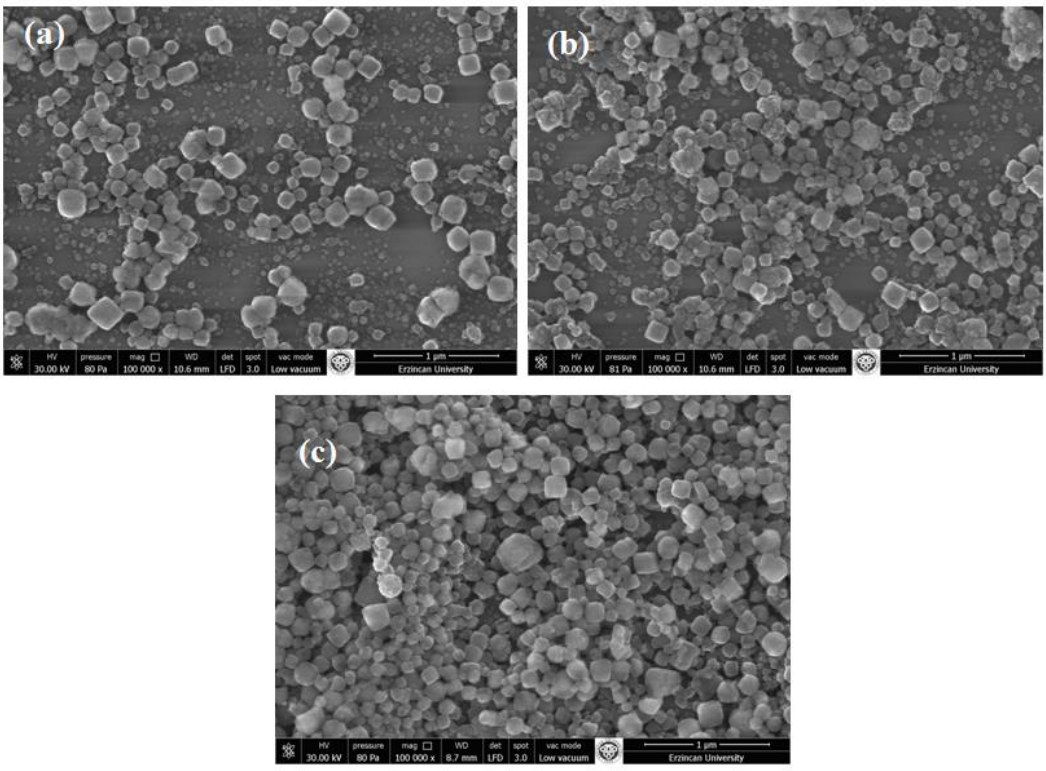
$$D = \frac{0{,}9\lambda}{\beta \cos \Theta} \tag{6.1}$$

Bir kırınım pikinin genişlemesi (β), ortalama tane boyutuna (D) Scherrer formülü ile bağlıdır. Burada D tane boyutu, β ilgili kristal yönü için yarı pik genişliği ve θ Bragg açısıdır. Tanecik boyutları ZnO, $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$, $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$, $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ ve SnO_2 sensörleri için 37,5, 23,61, 18,56, 17 ve 14 nm olarak hesaplandı. Üretilen sensörlerin morfolojik özelliklerinin incelenmesinde SEM analizleri yapıldı. Şekil 6.3 ile Şekil 6.7 arasındaki grafiklerde üretilen ince fimlerin SEM analizleri verilmektedir.

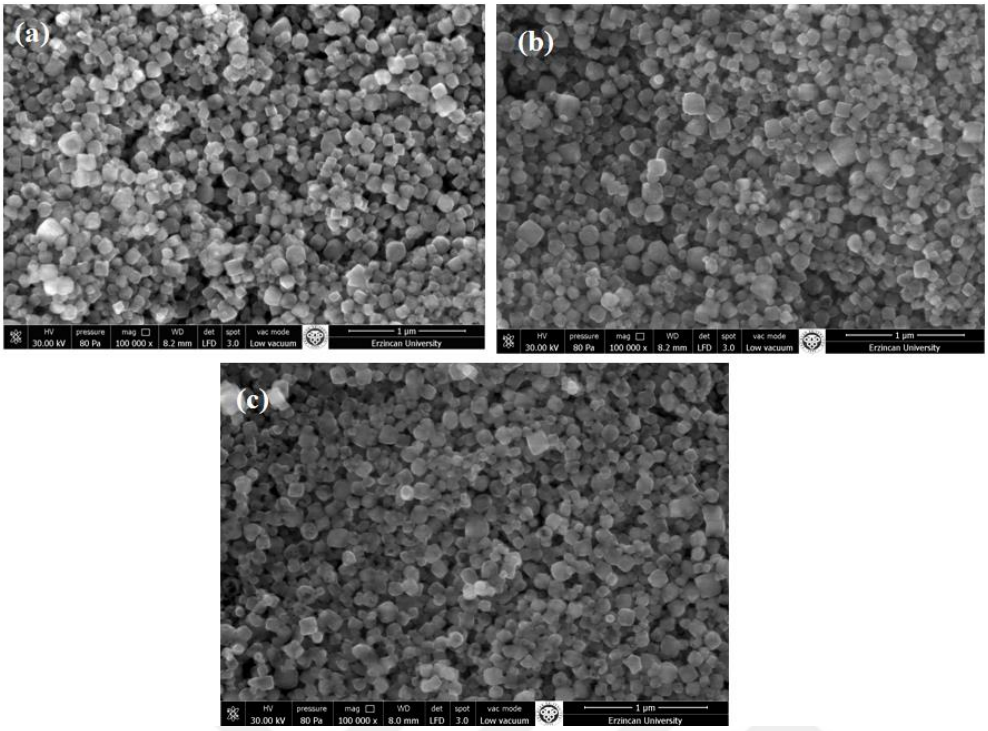
Katkısız ZnO sensörlerinde nanoçiçek yapıların oluştuğu görüldü. % 25 oranında kalay yapıldığında nanoçiçek yapılara ek olarak nanoküp yapıların oluşmaya başlandığı gözlendi. % 50 oranında kalay katkısında nanoçiçek yapıların kaybolduğu, nanoküp yapıların oluştuğu ve yüzeye homojen yayılan filmlerin oluştuğu görüldü. % 75 oranında kalay katkısında aynı yapıların oluştuğu, katkısız kalay oksit yapısında ise nanoküp yapıların kaybolduğu yüzeye homojen yayılmış düz bir film yapısının oluştuğu gözlendi.



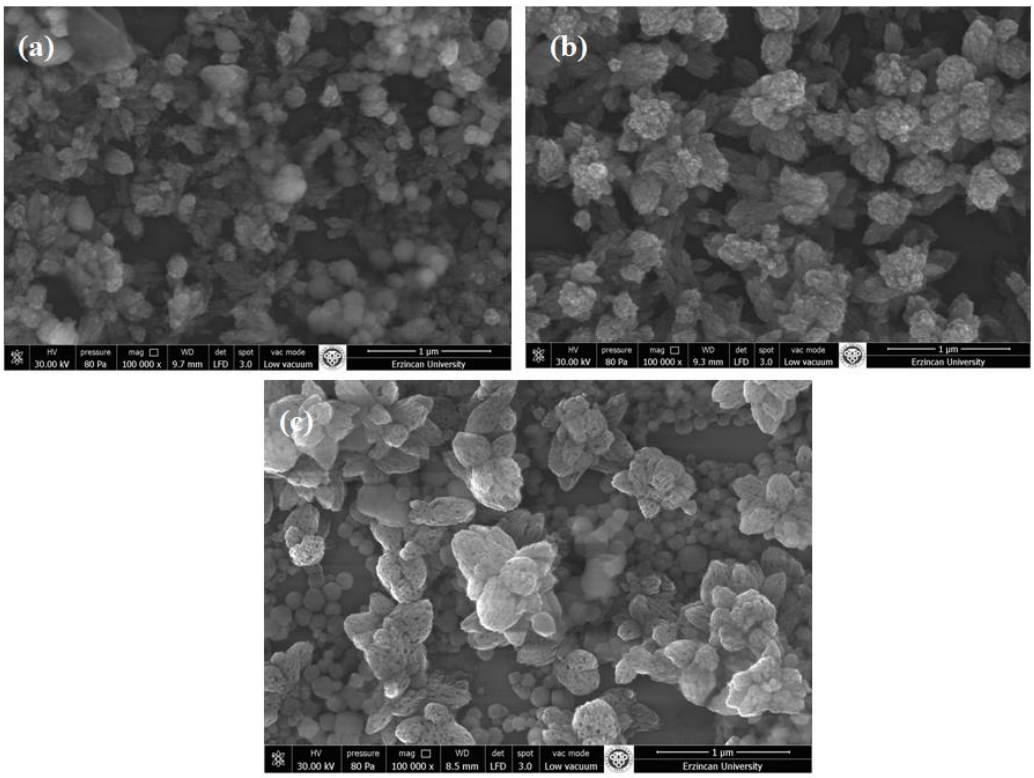
Şekil 6.3. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü ZnO sensörlerin SEM analizleri



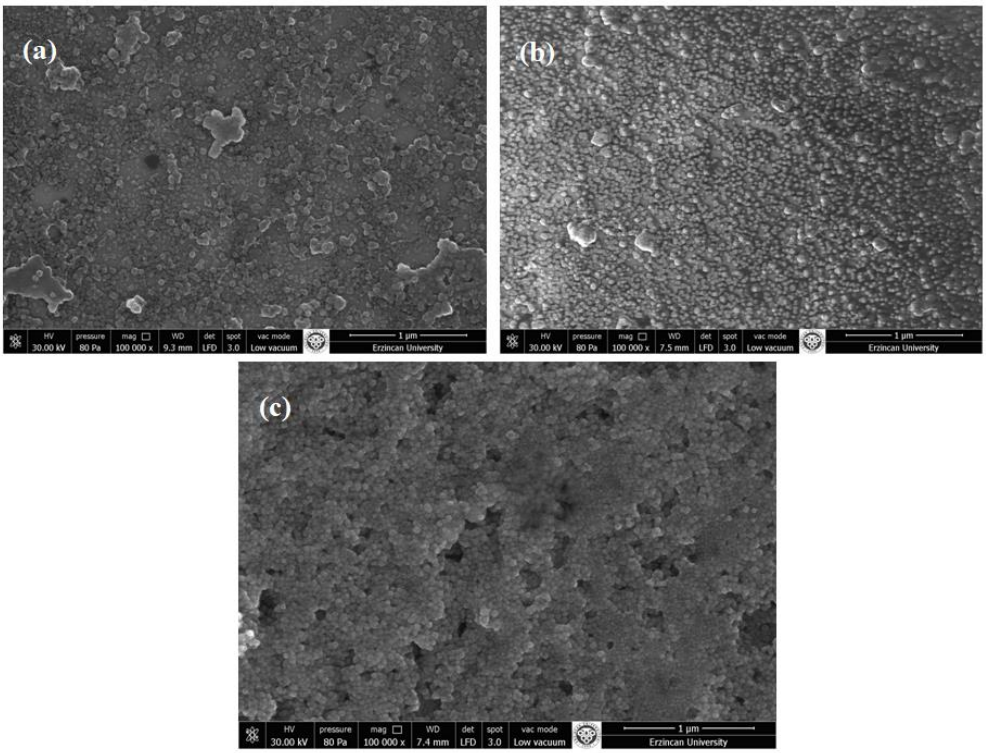
Şekil 6.4. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve(c) 40 döngü $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ sensörlerin SEM analizleri



Şekil 6.5. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ sensörlerin SEM analizleri



Şekil 6.6. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörlerin SEM analizleri



Şekil 6.7. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü SnO_2 sensörlerin SEM analizleri

Yarıiletkenlerin bant aralıklarını belirlemek için en yaygın şekilde kullanılan metot optik absorpsiyon yöntemidir. Işının madde tarafından absorpsiyonu [95];

$$\alpha t=\ln(\frac{I_o}{I}) \tag{6.2.}$$

bağıntısı ile verilir. Burada materyale gelen ışının şiddeti; I , materyalden geçen ışının şiddeti; t , materyalin kalınlığı; α , lineer absorpsiyon katsayısını ifade etmektedir. Denklem 5.1'de bazı matematiksel değişiklikler yapılırsa [93-95];

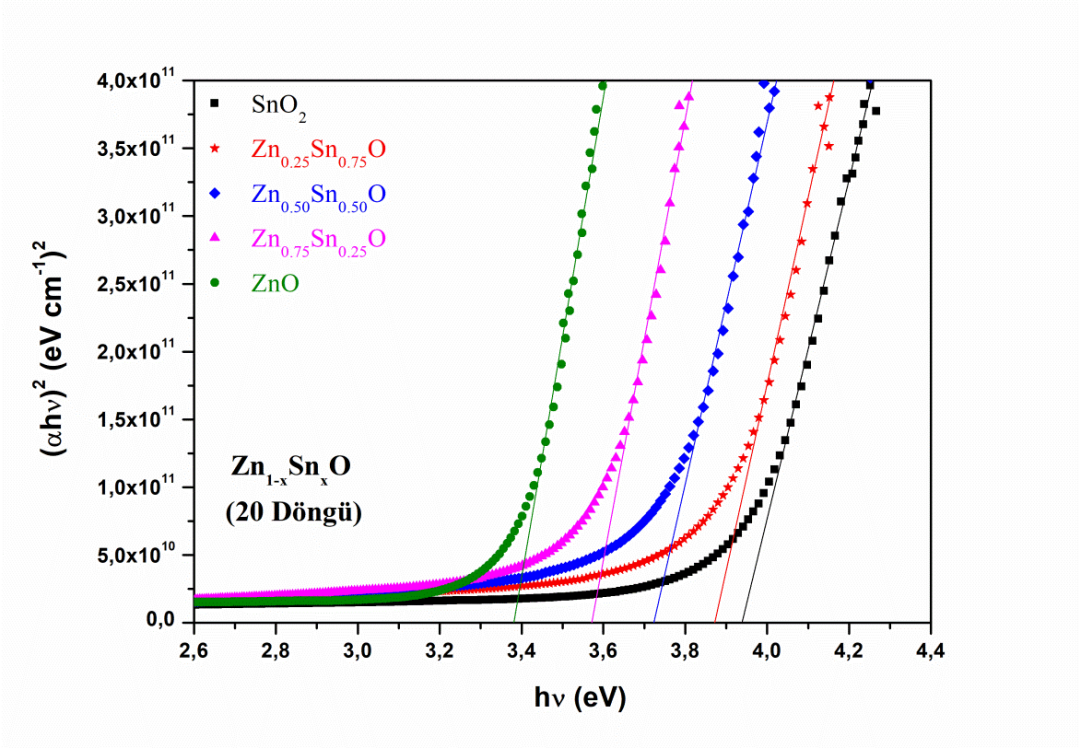
$$I = I_0 e^{-\alpha t} \tag{6.3.}$$

elde edilir. Denklem 6.3'den de anlaşıldığı üzere lineer absorpsiyon katsayısı α , gelen elektromagnetik dalganın dalgaboyuna ve materyalin yapısına bağlıdır. Lineer absorpsiyon katsayısı büyüdükçe materyali geçen ışın şiddeti de o derece azalacaktır. Absorpsiyon, materyalin kalınlığı ve absorpsiyon katsayısı ile doğru orantılıdır. Direkt geçişlerde eksiton oluşumu veya elektron-hol etkileşimi dikkate alınmazsa absorpsiyon katsayısı α , gelen

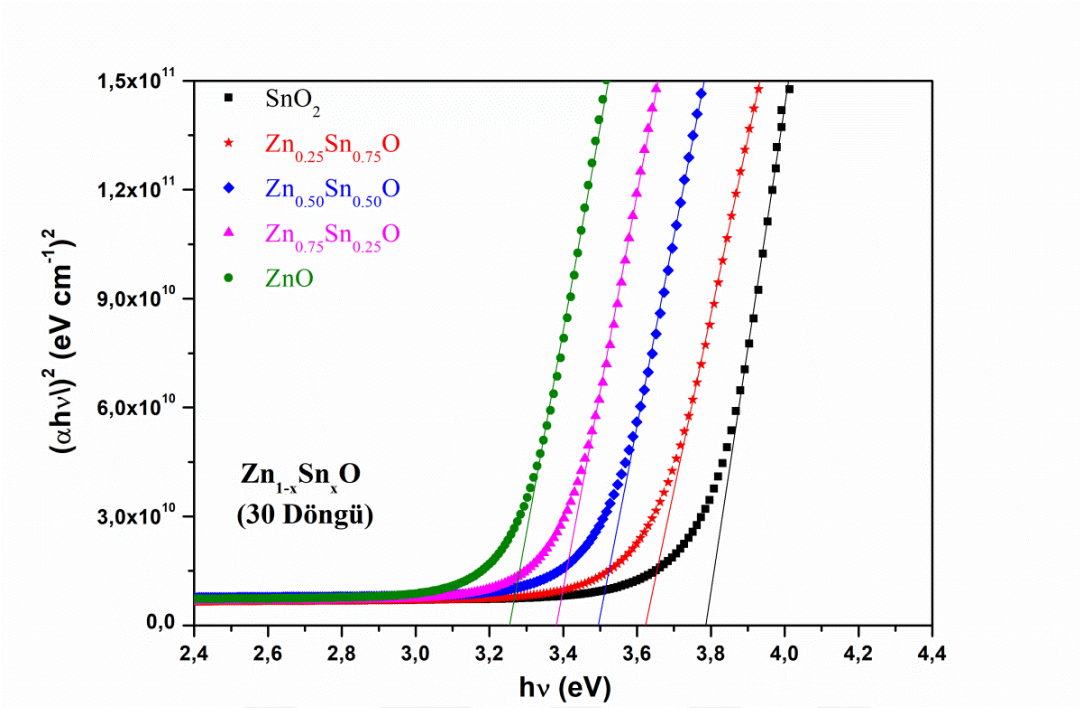
fotonun enerjisine ifadesiyle bağlıdır. Filmlerin soğurma katsayısı hesaplanarak ve değerlik ve iletim bandı arasındaki geçişlerin direk olduğu dikkate alınarak optik bant aralığı hesapları aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır [55-56].

$$\alpha h\nu = A(h\nu - Eg)^{n} \qquad (6.4)$$

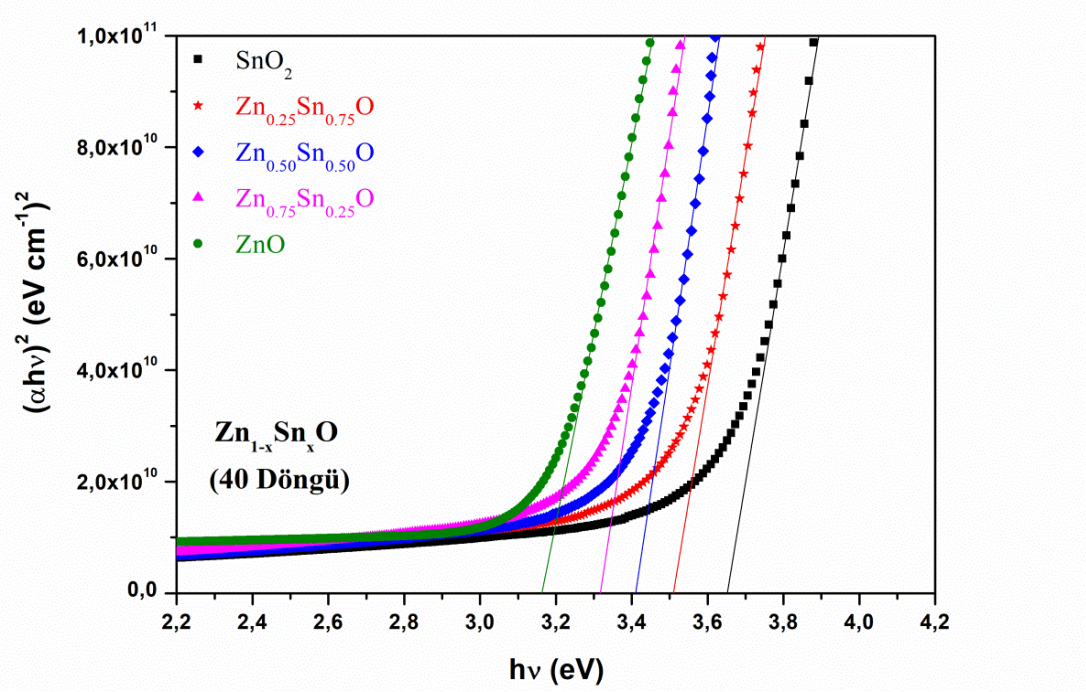
Bu formülde hν ,foton enerjisi, A sabit ve n=1/2 (direk geçişler için)'dir. Üretilen ince filmlerin optik özelliklerini belirlemek için UV-absorbance ölçümleri UV-VIS 1800 Shimadzu 523 nm dalgaboylu cihazı kullanılarak yapıldı. Hesaplamalar, eşitlik 6.4'e kullanılarak, $(\alpha h\nu)^2$ -hν grafiğinin lineer olan bölgesinin hν (enerji) eksenini kestiği noktada, Eg değerleri hesaplandı. Şekil 6.8 ile Şekil 6.10 arasında ince fimlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2$ $(eVcm^{-1})^2$'nin enerjiye bağlı grafikleri verilmektedir.



Şekil 6.8. 20 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerin UV-absorbance ölçümleri



Şekil 6.9. 30 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerin UV-absorbance ölçümleri



Şekil 6.10. 40 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerin UV-absorbance ölçümleri

Farklı kalınlıklarda üretilen ince filmlerin yasak enerji aralıkları Çizelge 6.1'de verilmektedir. Katkısız ZnO numune için Eg yasak enerji aralığı 3,28 eV olarak hesaplanırken katkısız SnO_2 numunesi için 3,93 eV değeri olarak hesaplandı. Elde edilen sonuçların literatürle uyumlu olduğu görüldü.

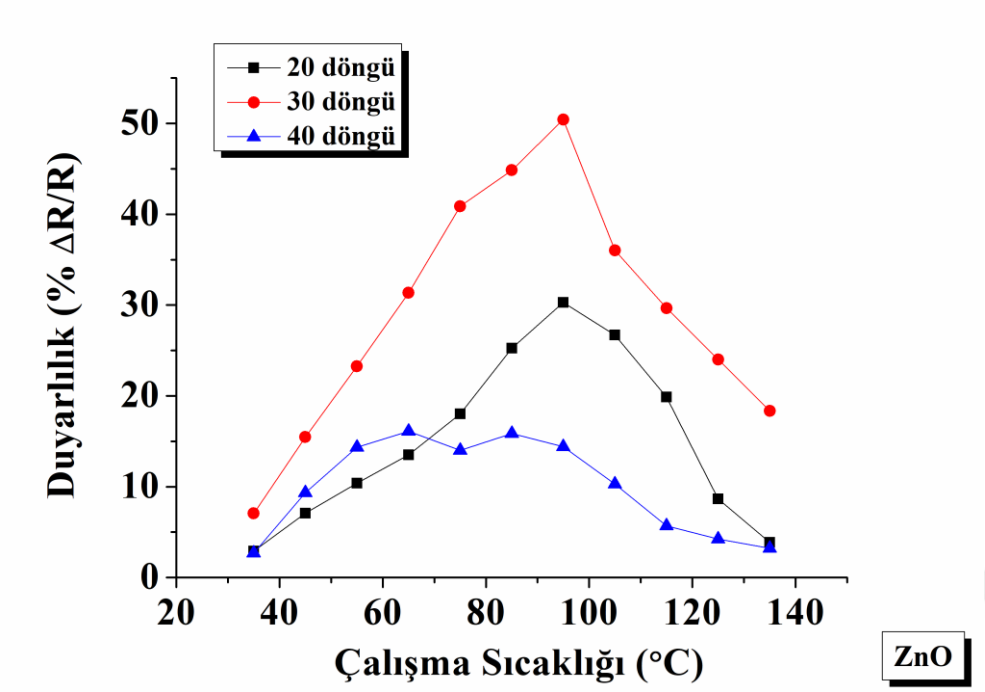
Çizelge 6.1. Farklı döngü sayıları için üretilen ince filmlerin yasak enerji aralıkları

E_g (eV)	20 Döngü	30 Döngü	40 Döngü
ZnO	3.28	3.11	3.01
$Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$	3.57	3.38	3.31
$Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$	3.72	3.49	3.40
$Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$	3.87	3.62	3.50
SnO_2	3.93	3.79	3.64

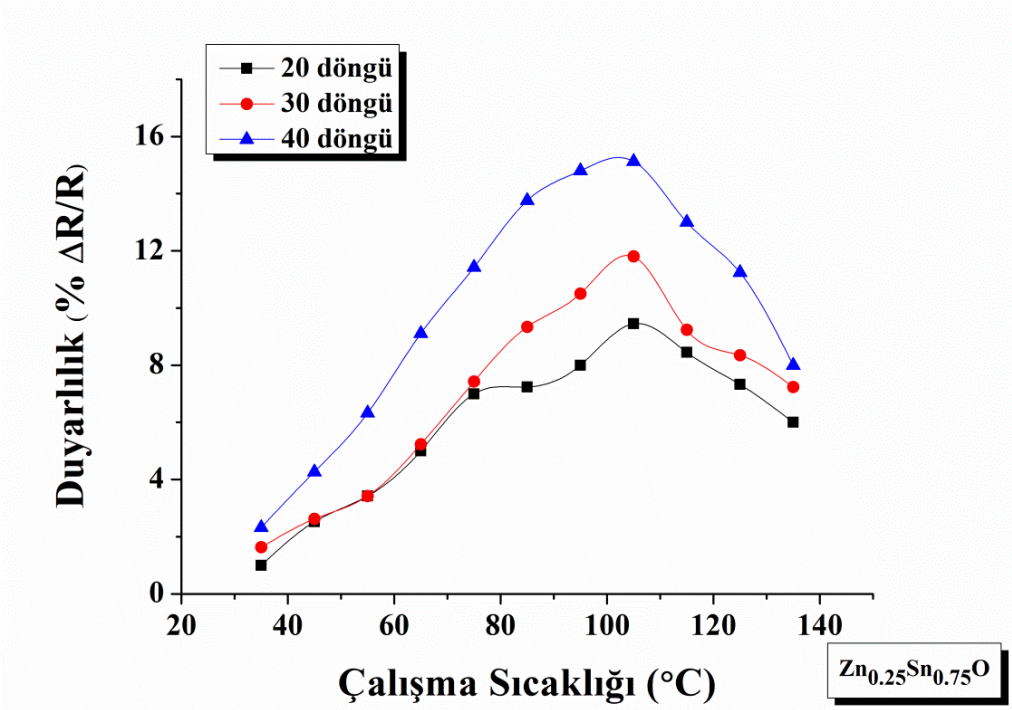
6.3. Tavlanmamış Sensörlerin NO Gaz Algılama Ölçümleri

6.3.1. Sıcaklığa bağlı olarak yapılan ölçümler

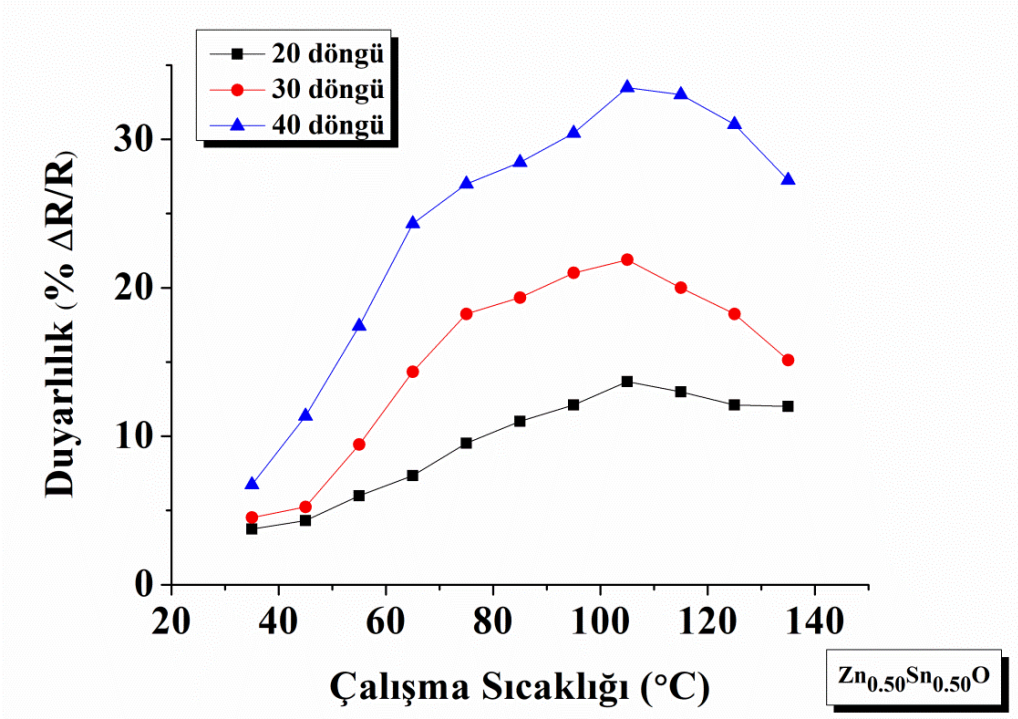
Bir gaz sensörünün çalışma sıcaklığı, gaz sensör karakteristiklerinin incelenmesindeki başlıca faktörlerden birisidir. Çalışma sıcaklığı tesbit edildikten sonra sensörde diğer karakteristikler incelendi. Oda sıcaklığından itibaren hedef gaz moleküllerinin enerjisi artar. Sıcaklığın arttırılması yüzey reaksiyonları ve kayda değer bir duyarlılık elde etmek için gereklidir [99,100]. Ancak çok yüksek sıcaklıklar malzeme yapısını bozabilmekte ve sensörün çalışması ile ömrünü etkileyebilmektedir. Bu sebeple gaz algılama özellikleri incelenen sensör filmlerinin çalışma sıcaklıklarının düşük sıcaklıklarda olması istenilmektedir. Ölçümlere başlanmadan önce numuneyi kararlı hale getirebilmek için 30 dakika boyunca hücre içerisine kuru hava gönderildi. Kuru havanın akış hızı, aynı koşullar altında farklı konsantrasyon davranışlarını gözlemleyebilmek için daima sabit tutuldu. İlk olarak tavlanmamış $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerin sıcaklığa bağlı olarak gaz sensör ölçümleri yapıldı. Ölçümler 35 °C ile 135 °C çalışma sıcaklığı aralığında 10 °C adımlarla yapıldı. Üretilen sensörlerin farklı çalışma sıcaklıklarında sabit 25 ppm NO gazına karşı gösterdikleri duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafikleri Şekil 6.11 ile Şekil 6.15 arasında verilmektedir.



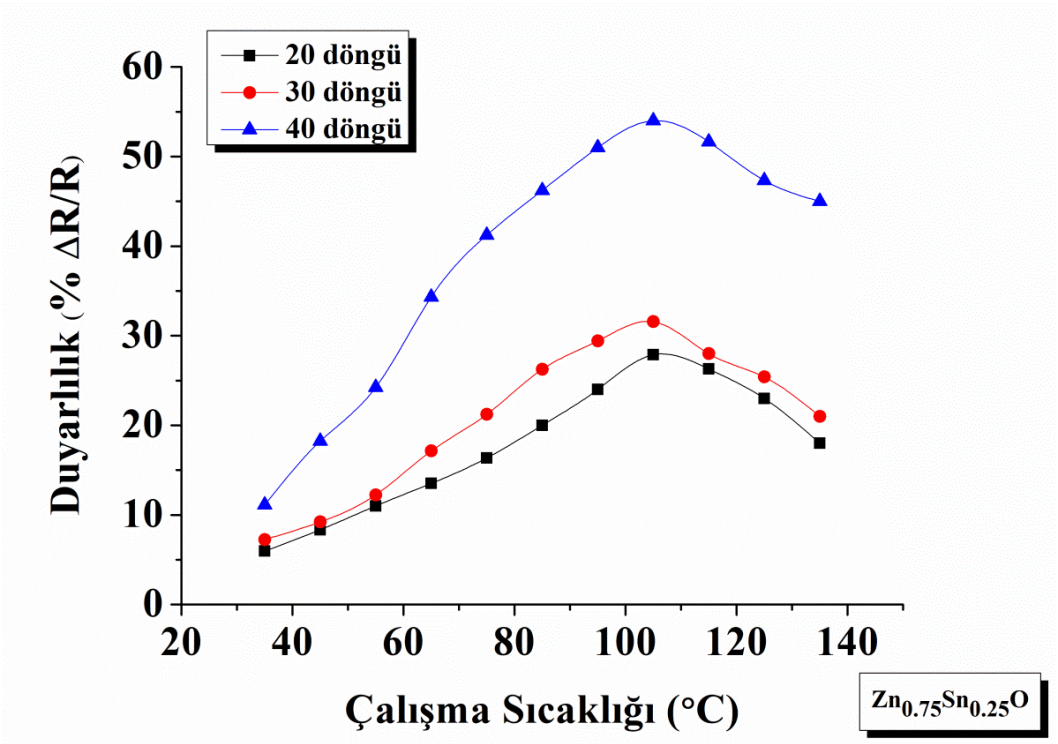
Şekil 6.11. 20, 30 ve 40 döngü katkısız ZnO sensörünün sabit 25 ppm NO gaz konsantrasyonununda duyarlılık-sıcaklık grafiği



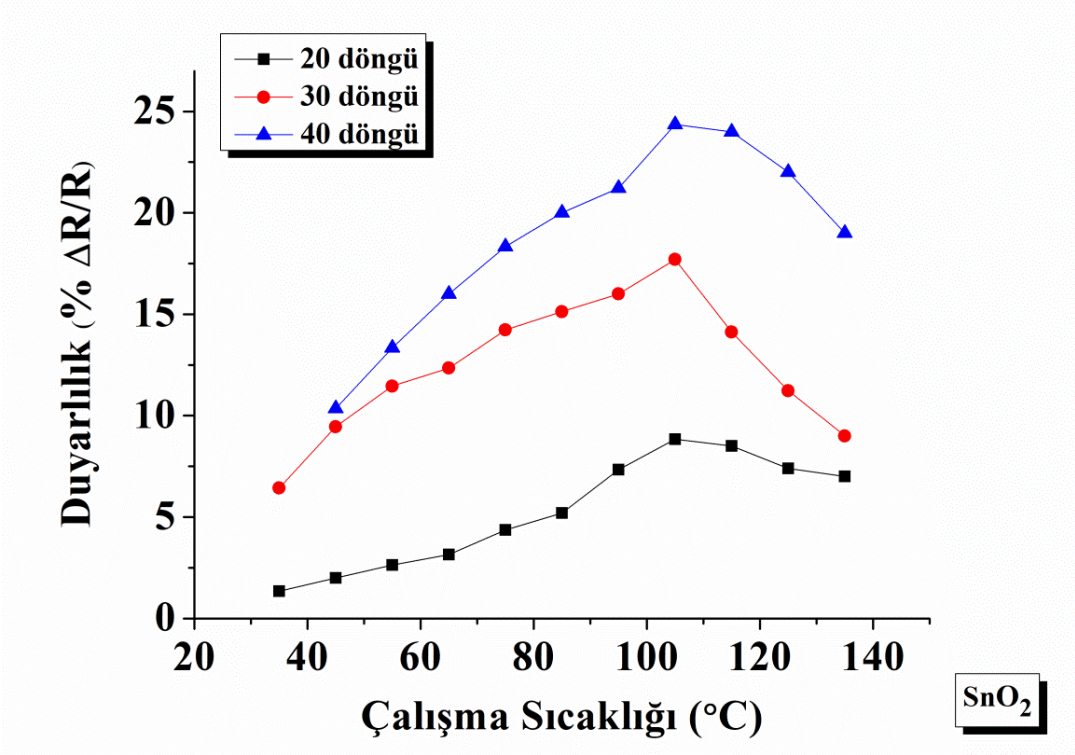
Şekil 6.12. 20, 30 ve 40 döngü $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ sensörünün sabit 25 ppm NO gaz konsantrasyonunda duyarlılık-sıcaklık grafiği



Şekil 6.13. 20, 30 ve 40 döngü $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ sensörünün sabit 25 ppm NO gaz konsantrasyonunda duyarlılık-sıcaklık grafiği



Şekil 6.14. 20, 30 ve 40 döngü $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörünün sabit 25 ppm NO gaz konsantrasyonunda duyarlılık-sıcaklık grafiği



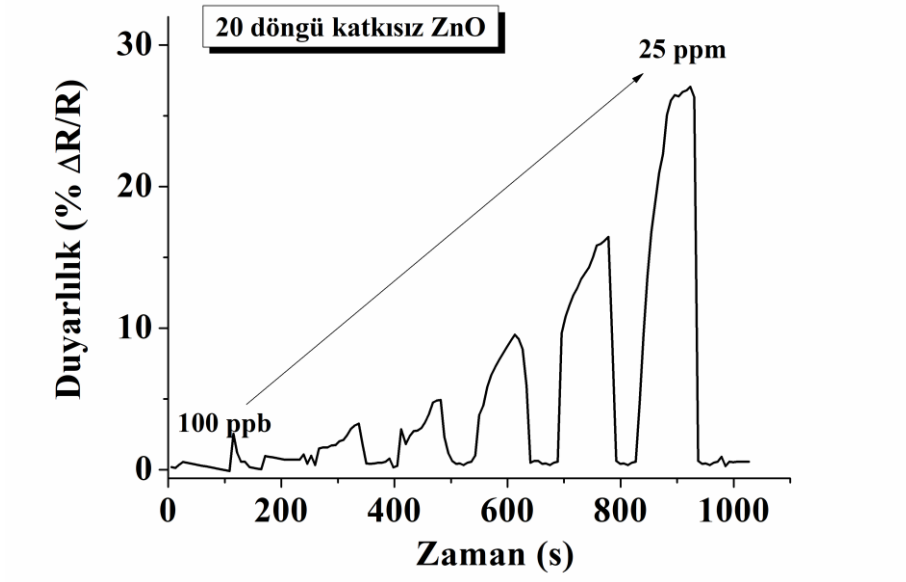
Şekil 6.15. 20,30 ve 40 döngü SnO_2 sensörünün sabit 25 ppm NO gaz konsantrasyonunda duyarlılık-sıcaklık grafiği

Tavlanmamış sensör serisinde çalışma sıcaklığı 105 °C olarak tesbit edildi. Maksimum duyarlılık 40 döngü $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörü için elde edildi. $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörü için %54 duyarlılık elde edilirken, sırasıyla $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$, $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ ve SnO_2 sensörleri için %34, %15 ve % 25 duyarlılıklar elde edildi. Katkısız ZnO sensörlerinde ise 40 döngü için % 15 duyarlılıklar elde edildi. Grafiklerden görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça duyarlılıklarda artış gözlendi. Daha sonra 105 °C çalışma sıcaklığının üzerine çıkılmaya başlandığında sensör duyarlılıklarında düşmeler gözlenmeye başlandı. Duyarlılığın sıcaklıkla olan ilişkisi, soğurulan oksijen atomunun miktarına olan bağlılığı ile açıklanabilir. Bununla birlikte yüzey içeriği, adsorpsiyonu hızlandıran faktörler, kimyasal ayrışma ve diğer reaksiyonlar ise yine sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir [101]. Eğer sıcaklık çok düşükse, gaz molekülleri ile oksijen iyonları arasındaki reaksiyon çok yavaş olabilir ve yeterli bir algılanma sağlanmayabilir. Sıcaklık artışı ile yapıdaki elektronlar enerji kazanmakta ve akım iletimi meydana gelmektedir. Bu yüzden sıcaklık arttıkça duyarlılıkta artış gözlenmektedir. Belirli bir sıcaklığın altında duyarlılığın olmamasının asıl nedeni elektriksel olarak kararsızlıktır. Elektriksel kararsızlığın sebebi ortamdaki karışık oksit fazlarıdır ve buna bağlı olarak çalışma sıcaklığının etkisi ile kimyasal olarak adsorblanan moleküler oksijen tipi O^{-2}, O^{-} veya O_2^{-2} şeklinde olup yüzeydeki taşıyıcı elektron sayısını değiştirmeleridir. Sıcaklık artışı

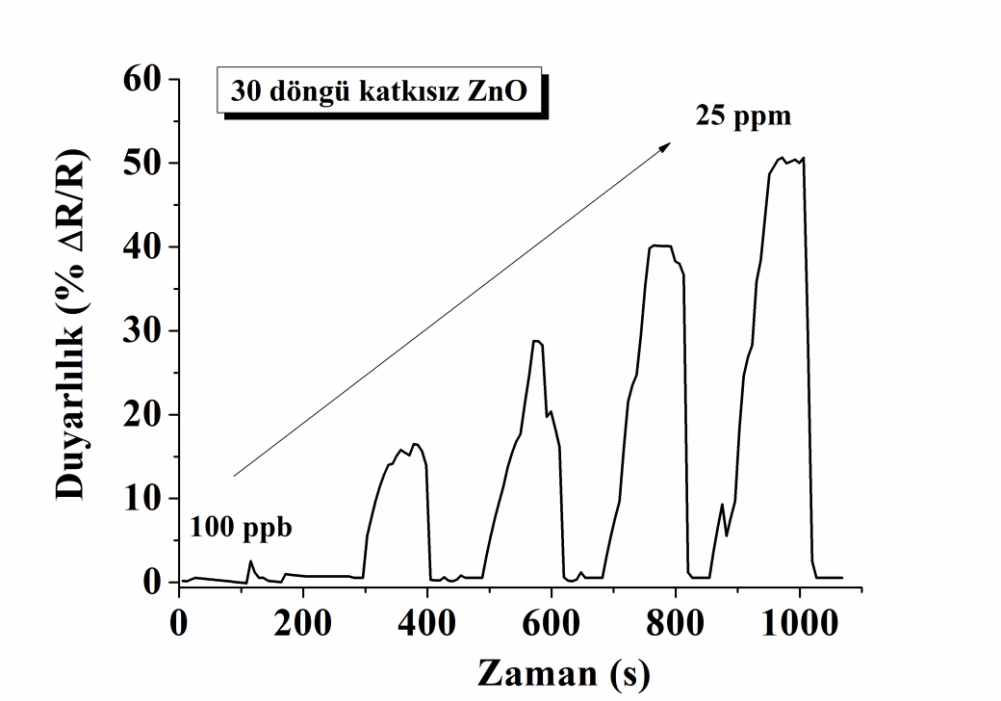
ve karışık oksit fazlarının azalması ile birlikte kararsızlık kaybolmaktadır [102]. Ancak sıcaklık çok yüksekse, reaksiyon çok hızlı bir şekilde olabilir ve yüzeye gaz moleküllerinin difüzyonu yeterli miktarda olmaz. [103].

6.3.2. Gaz konsantrasyonuna bağlı olarak yapılan ölçümler

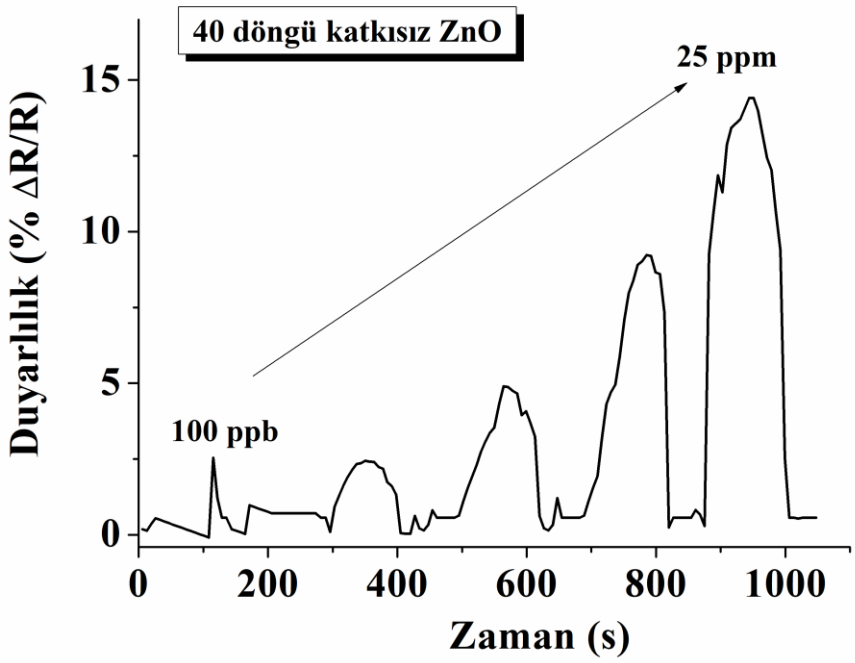
Çalışma sıcaklığının 105 °C belirlenmesi üzerine dinamik gaz algılama ölçümleri bu sabit sıcaklık değerinde yapıldı. Detaylı gaz algılama özelliklerinin incelenmesi için 50 ppb-100 ppb-1 ppm-5 ppm-10 ppm ve 25 ppm NO gaz konsantrasyonlarında dinamik gaz ölçümleri alındı. Üretilen tüm sensörler için bu ölçümler tekrarlandı. Katkısız ZnO sensörleri için ölçümler 100 ppb değerinin altında sensörlerde hiçbir tepki gözlenmediği için ölçümlere bu gaz konsantrasyonu değerinden başlandı. Astım hastalığının tayininde kullanılabilecek yüksek hassasiyete sahip sensör malzemeleri üretmek olduğu için düşük konsantrasyonlar da ölçüm almak bu çalışmanın nihai hedeflerden birisidir. En düşük gaz konsantrasyonu seçilirken sensör malzemesinin duyarlılık gösterebileceği ppb seviyelerinde konsantrasyonlar alınırken, en yüksek NO gaz konsantrasyonu 25 ppm olarak alındı. Daha yüksek gaz konsantrasyonlarında ölçümler alınmadı. Şekil 6.16 ile Şekil 6.18. arasında üretilen katkısız ZnO sensörlerin 100 ppb-1 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafikleri verilmektedir.



Şekil 6.16. 20 döngü ZnO sensörünün 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği



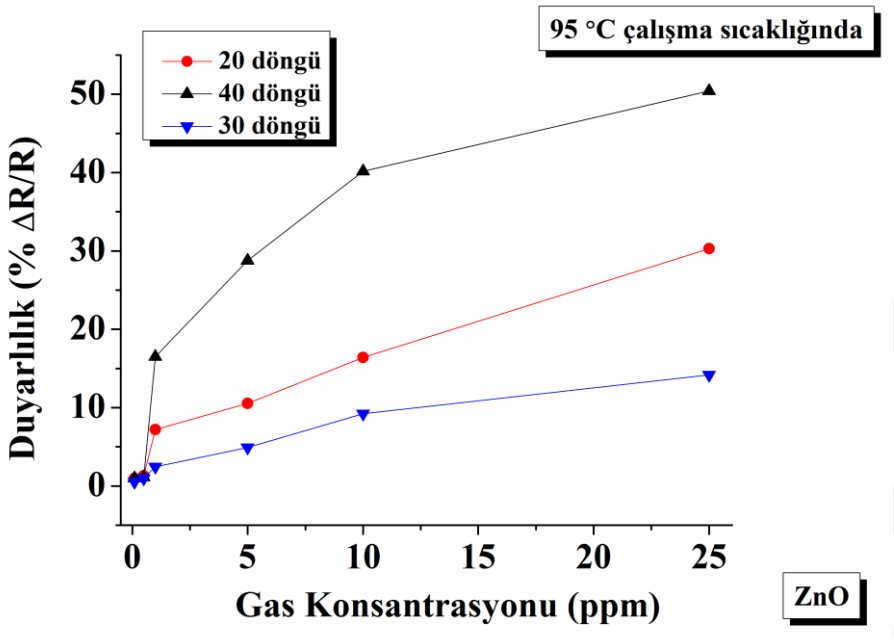
Şekil 6.17. 30 döngü ZnO sensörünün 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği



Şekil 6.18. 40 döngü ZnO sensörünün 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği

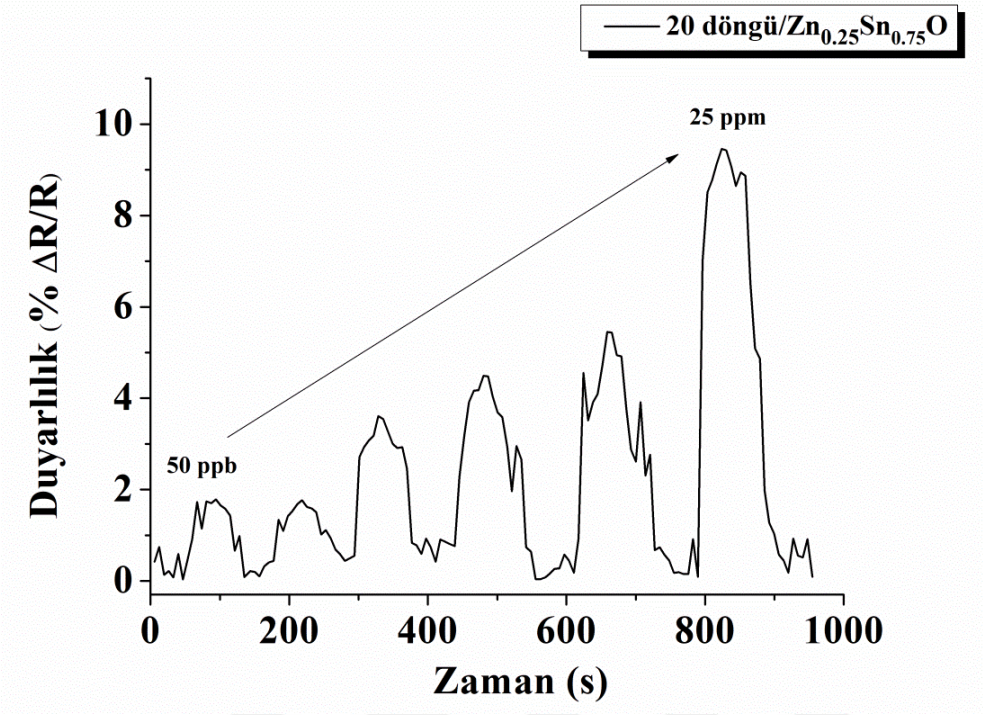
Grafiklerden görüldüğü üzere üretilen sensörlerde 1 ppm NO gaz konsantrasyonun altında kabul edilebilir duyarlılıklar elde edilemedi. Gaz konsantrasyonu arttıkça duyarlılıklarda artış gözlendi. 30 döngü ZnO sensöründe maksimum duyarlılıklar elde edildi. Şekil 6.19'da

20, 30 ve 40 döngü katkısız ZnO sensörlerinin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği verilmektedir. Katkısız ZnO sensörlerinde 30 döngü sensörde daha yüksek duyarlılıklar elde edildiği görüldü. Ancak katkılı sensörlerde 40 döngü sensör malzmesinde daha yüksek duyarlılıklar elde edildiğinden dolayı karşılaştırma yapılırken, katkısız 40 döngü ZnO sensör malzemesi kullanıldı.

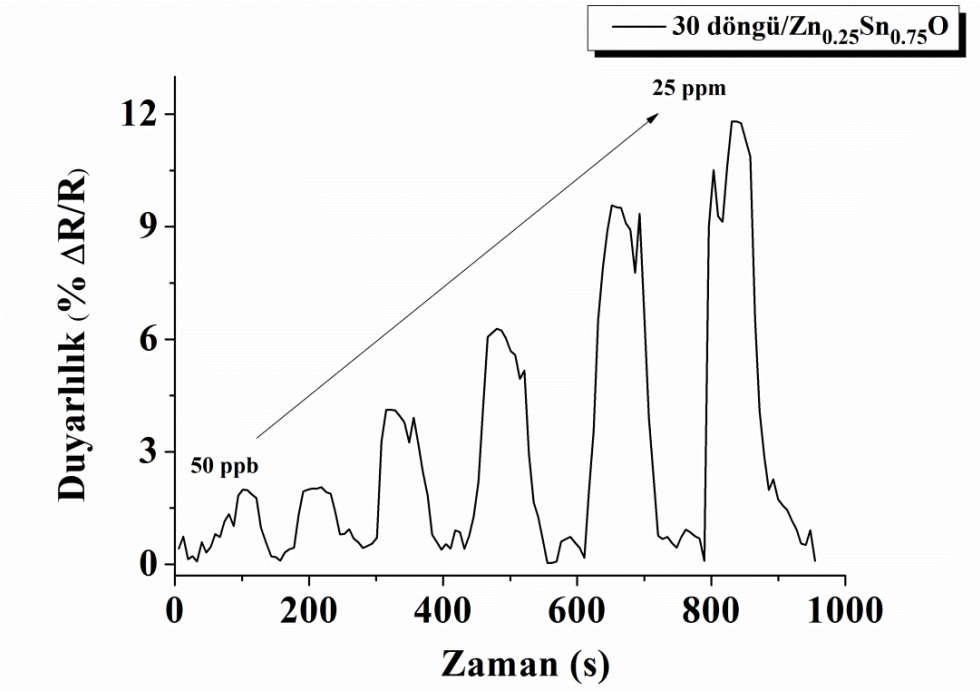


Şekil 6.19. 20, 30 ve 40 döngü katkısız ZnO sensörlerinin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği

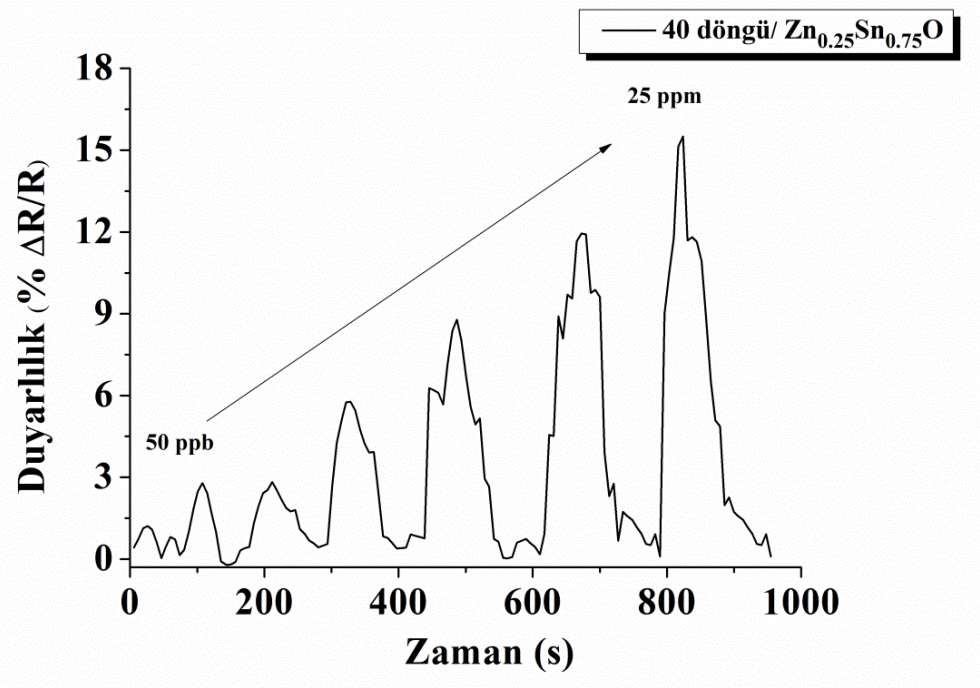
Katkısız ZnO sensörlerin ölçümlerinden sonra katkılama yapılan sensörlerde ölçümlere başlandı. En düşük gaz konsantrasyonu için 50 ppb seviyesine inildi. Kalay katkılaması yapılan sensörlerde 50 ppb NO gaz konsantrasyonu için kabul edilebilir duyarlılıklar elde edildiği gözlendi. Bu nedenle ölçüm aralığı 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu olarak alındı. Şekil 6.20 , Şekil 6.21 ve Şekil 6.22'de 20, 30 ve 40 döngü $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ sensörlerinin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafikleri verilmektedir. 40 döngü $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ sensöründe maksimum duyarlılıklar elde edildi. 40 döngü $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ sensöründe 25 ppm NO gaz konsantrasyonu için % 15 duyarlılıklar elde edilirken sırasıyla 20 döngü ve 30 döngü için % 10 ve % 12 duyarlılıklar elde edildi. 50 ppb NO gaz konsantrasyonu için sırasıyla 20, 30 ve 40 döngü için %1.74, % 1,98 ve % 2,78 duyarlılıklar elde edildi.



Şekil 6.20. 20 döngü $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ sensörünün 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği

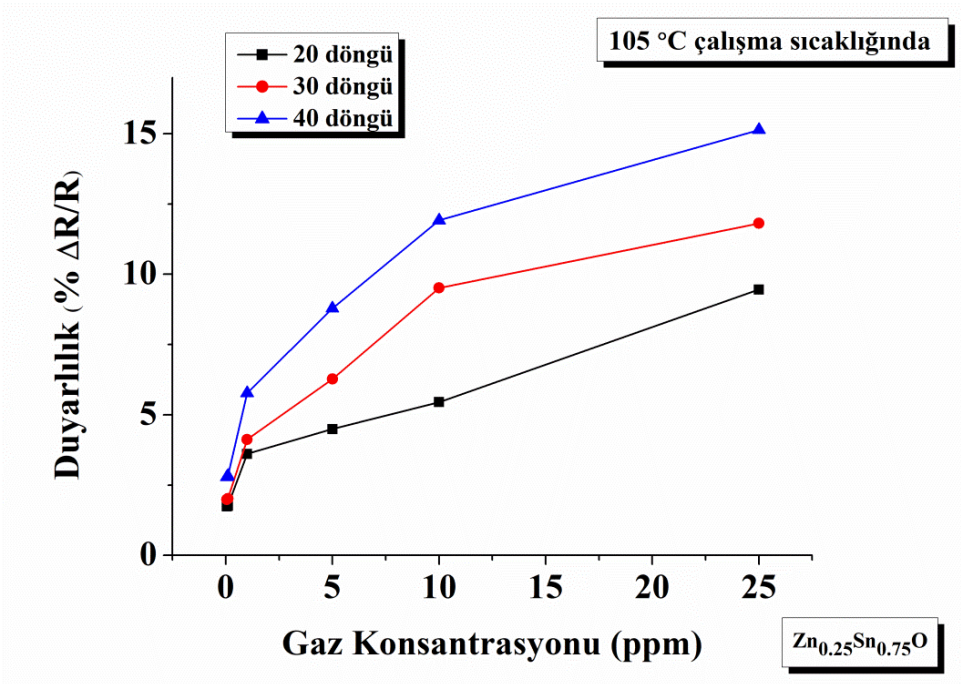


Şekil 6.21. 30 döngü $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ sensörünün 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği



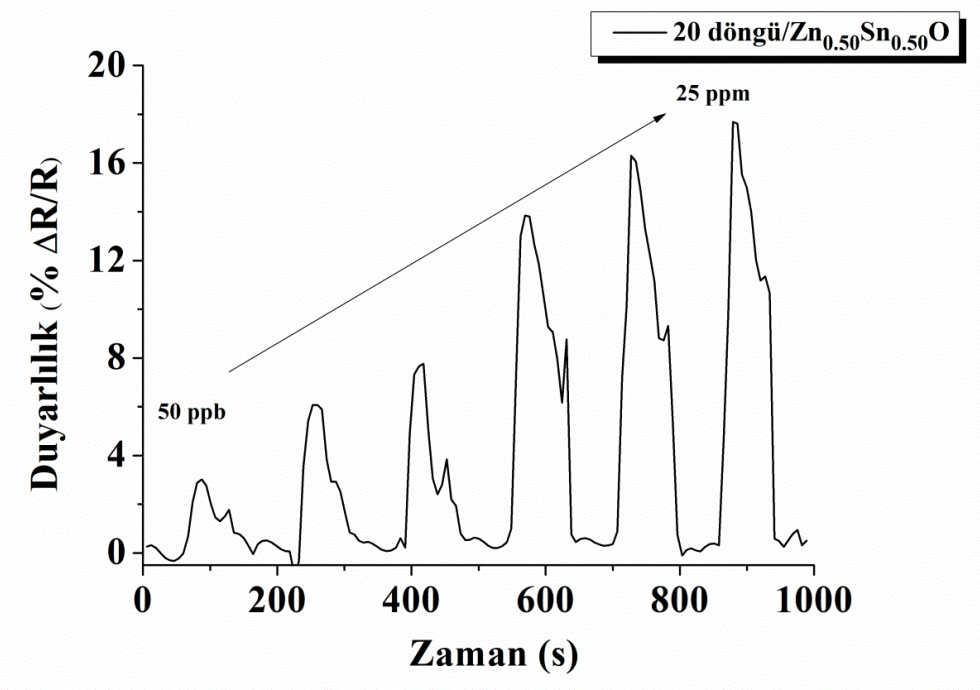
Şekil 6.22. 40 döngü $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ sensörünün 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği

Şekil 6.23.'de 20,30 ve 40 döngü $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ sensörlerinin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği verilmektedir. Gaz konsantrasyonu arttıkça duyarlılıklarda artış olduğu görüldü.

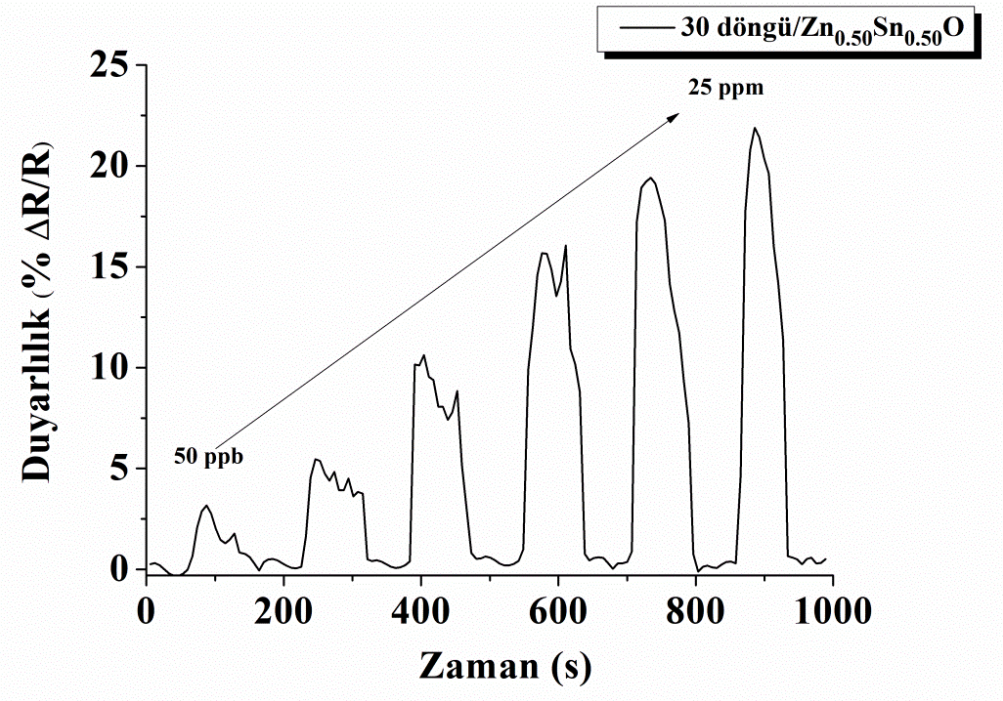


Şekil 6.23. 20,30 ve 40 döngü $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ sensörlerinin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği

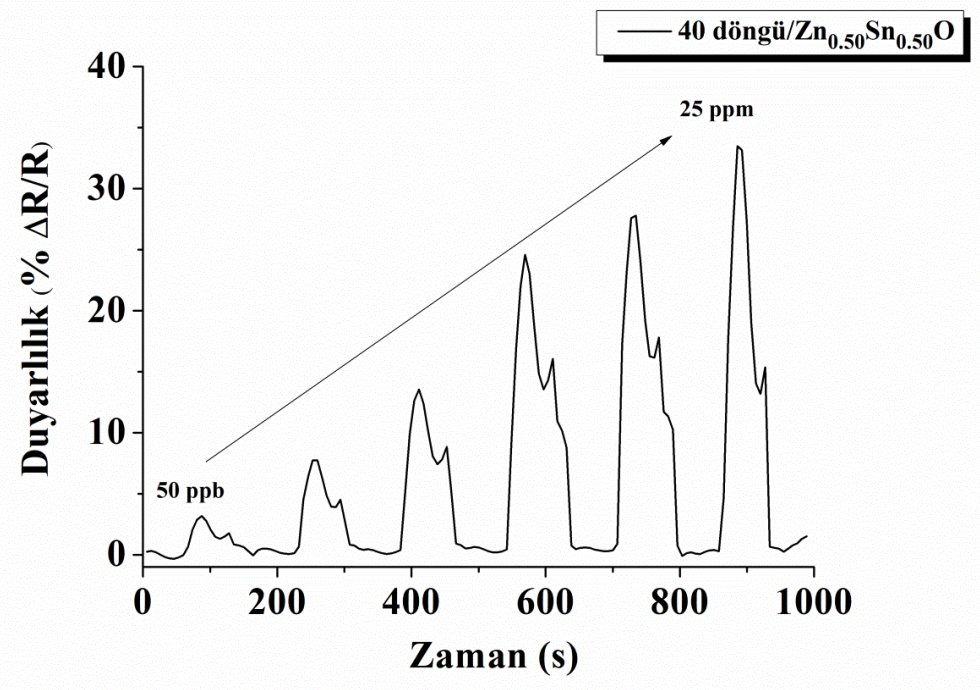
Katkılama oranı % 50 olan kalay katkılı sensörlerde ölçümlere devam edildi. Şekil 6.24 ile Şekil 6.26 arasında 20, 30 ve 40 döngü $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ sensörlerinin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafikleri verilmektedir. 40 döngü $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ sensöründe maksimum duyarlılıklar elde edildi.



Şekil 6.24. 20 döngü $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ sensörlerinin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği

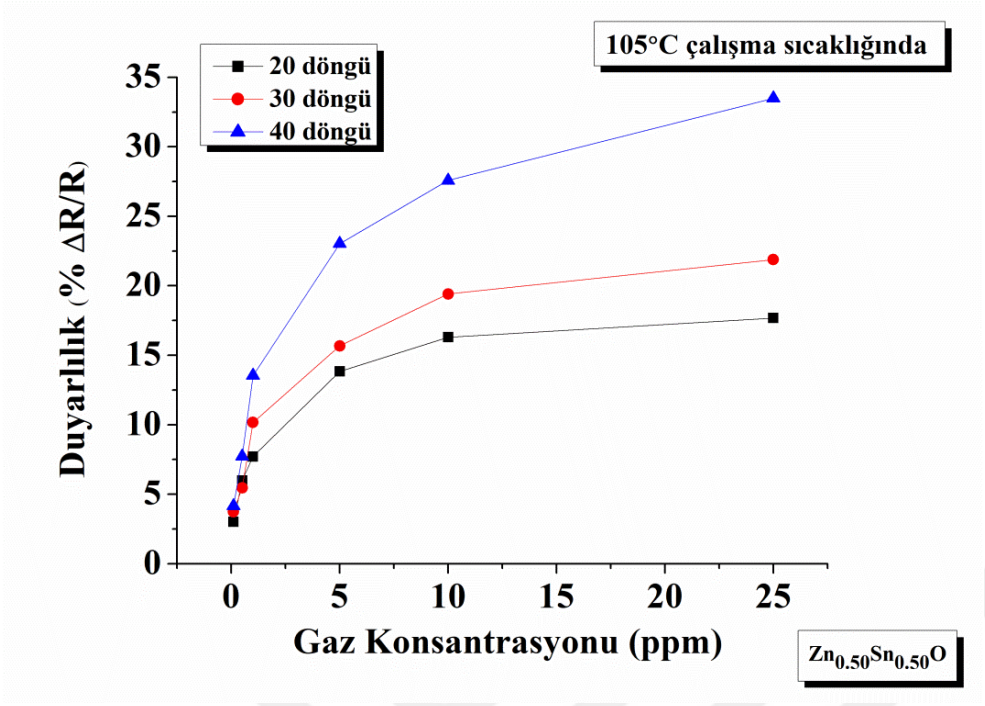


Şekil 6.25. 30 döngü $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ sensörlerinin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği



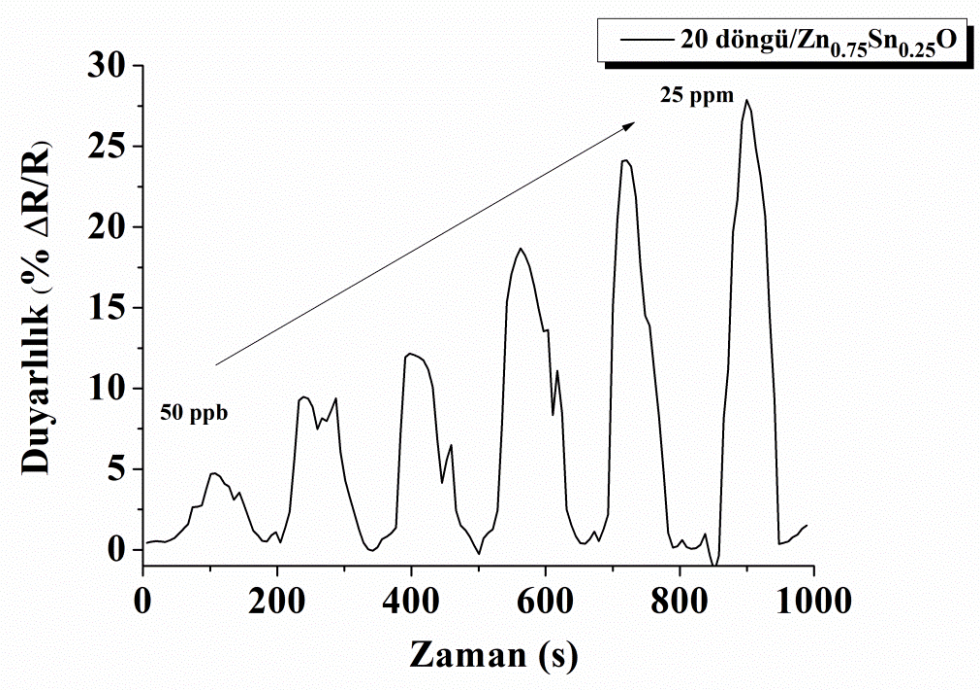
Şekil 6.26. 40 döngü $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ sensörlerinin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği

40 döngü $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ sensöründe 25 ppm NO gaz konsantrasyonu için % 34 duyarlılıklar elde edilirken sırasıyla 20 döngü ve 30 döngü için % 18 ve % 22 duyarlılıklar elde edildi. 50 ppb NO gaz konsantrasyonu için sırasıyla 20, 30 ve 40 döngü için %3.01, % 3,74 ve % 4,16 duyarlılıklar elde edildi. Grafikte de görüldüğü gibi NO gazı, yüzeyde adsorblanarak, duyarlılıklarda artışa sebep oldu. Daha sonrasında kuru hava ile yapılan yıkama ile birlikte sensörün yeniden ilk değerlerine yakın bir duyarlılık elde edilmesi sağlandı. Kuru hava ile yıkama yapıldığı zaman, yine duyarlılık değeri eski haline gelmiştir. Bu döngünün grafikte de görüldüğü gibi tekrarlanabilir olması sensörün geri dönüşlük kriterini sağladığı olarak yorumlanmıştır. Şekil 6.27'da 20,30 ve 40 döngü $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ sensörlerinin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği verilmektedir.

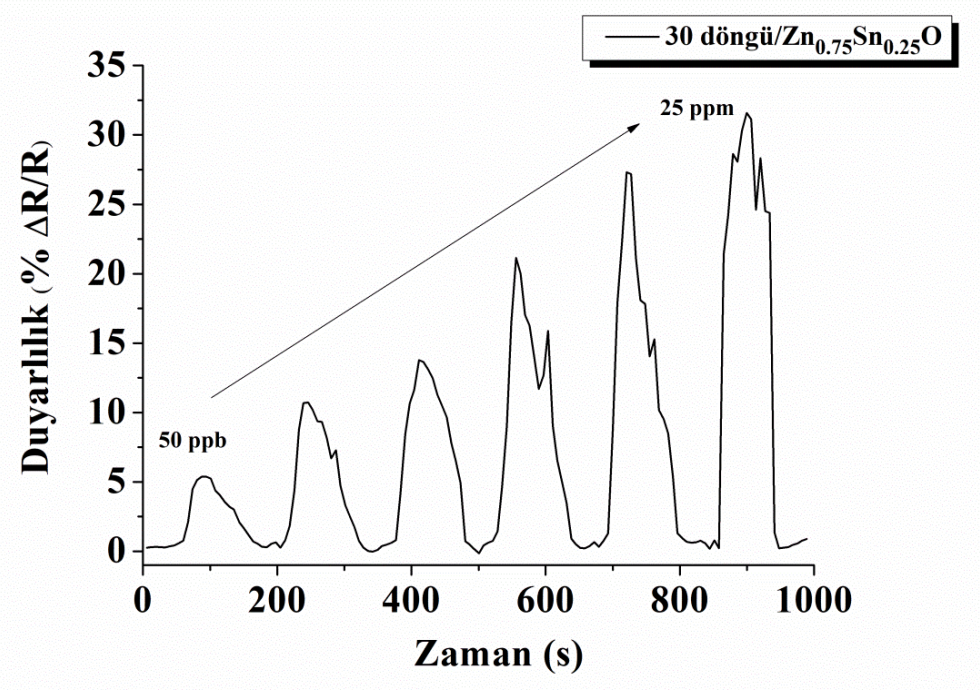


Şekil 6.27. 20, 30 ve 40 döngü $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ sensörlerinin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği

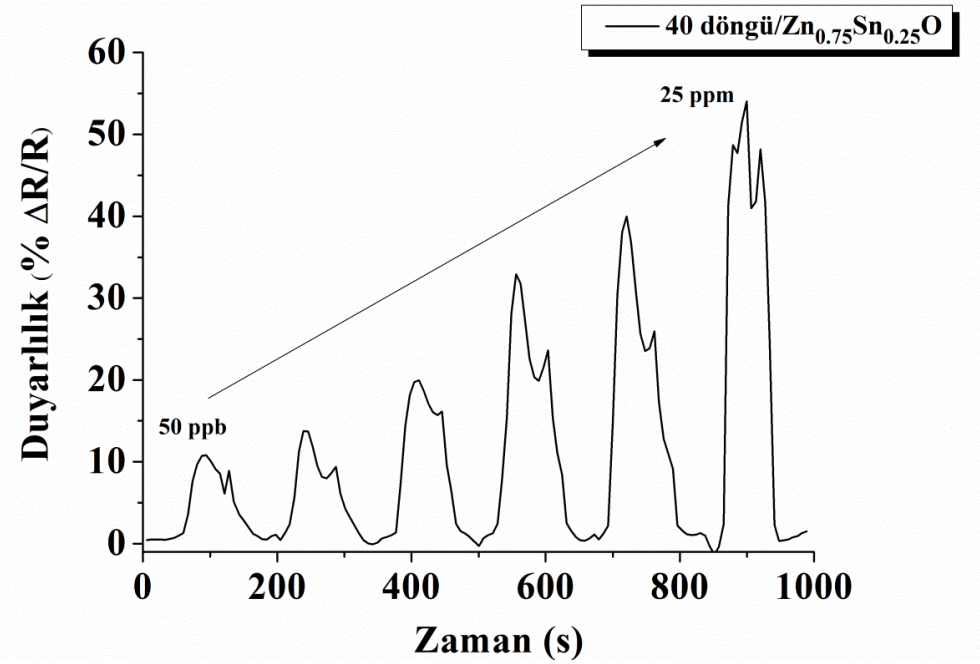
Gaz konsantrasyonu arttıkça duyarlılıklarda artış olduğu görüldü. Şekil 6.28 ile Şekil 6.30 arasında 20, 30 ve 40 döngü $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörlerinin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafikleri verilmektedir.



Şekil 6.28. 20 döngü $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörlerinin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği



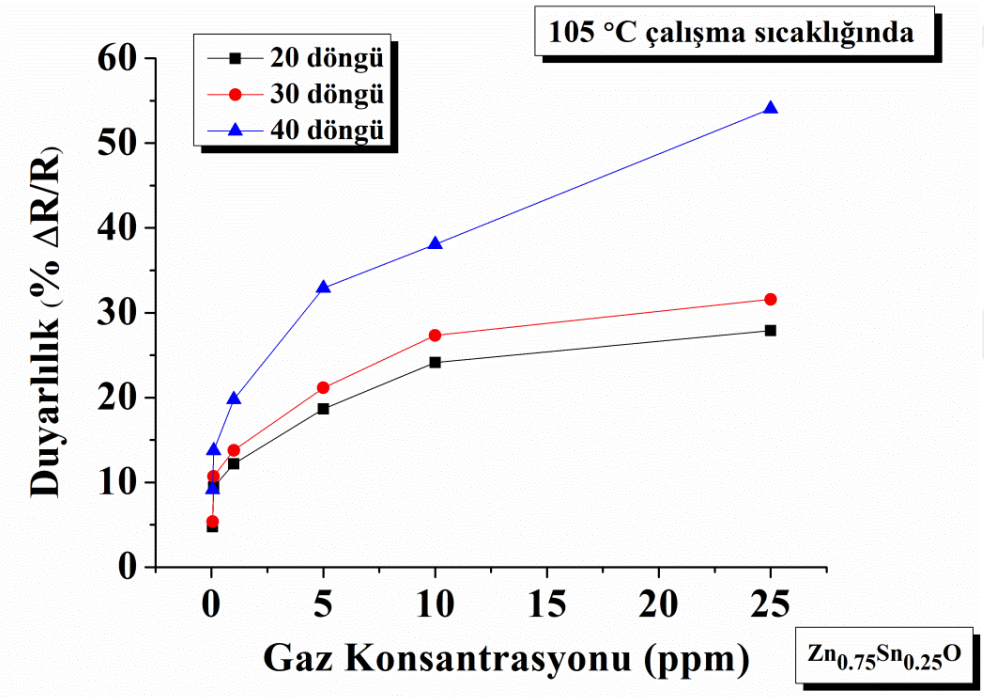
Şekil 6.29. 30 döngü $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörlerinin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği



Şekil 6.30. 40 döngü $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörlerinin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği

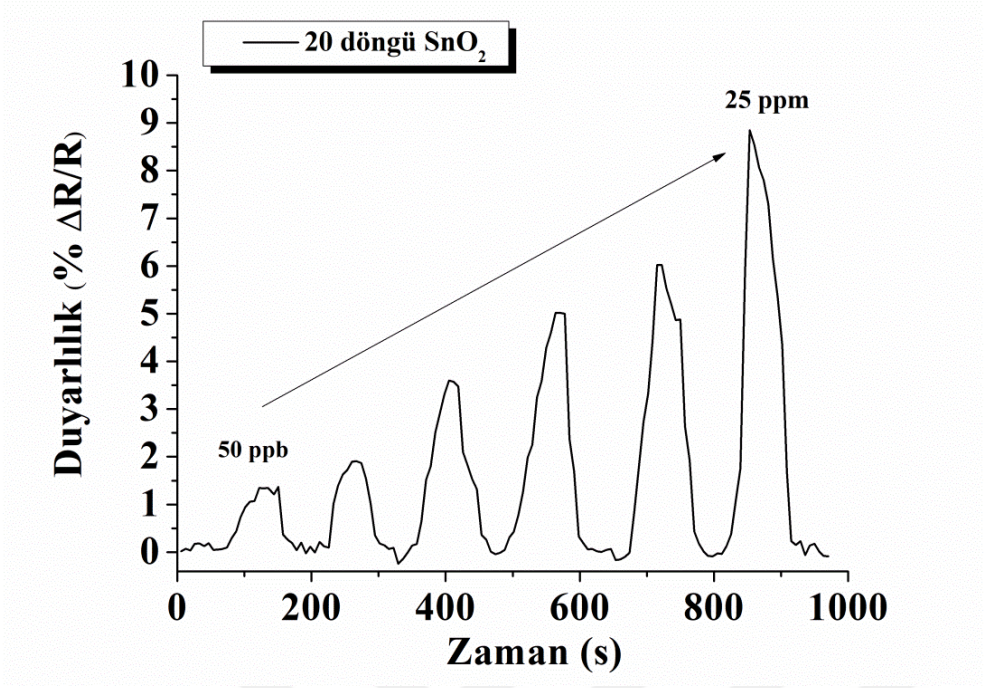
40 döngü $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensöründe maksimum duyarlılıklar elde edildi. 40 döngü

$Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensöründe 25 ppm NO gaz konsantrasyonu için % 54 duyarlılıklar elde edilirken sırasıyla 20 döngü ve 30 döngü için % 28 ve % 32 duyarlılıklar elde edildi. 50 ppb NO gaz konsantrasyonu için sırasıyla 20, 30 ve 40 döngü için %4,74, % 5,37 ve % 9,15 duyarlılıklar elde edildi. Hedef gaz yüzeye gönderildiğinde farklı gaz konsantrasyonları için farklı duyarlılıklar elde edildiği ve ortama tekrar kuru hava gönderildiğinde başlangıç değerine döndüğü görüldü. Böylelikle üretilen sensörlerin her bir gaz konsantrasyonunu ayrı ayrı seçebildiği tesbit edildi. Şekil 6.31'de 20,30 ve 40 döngü $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörlerinin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği verilmektedir.

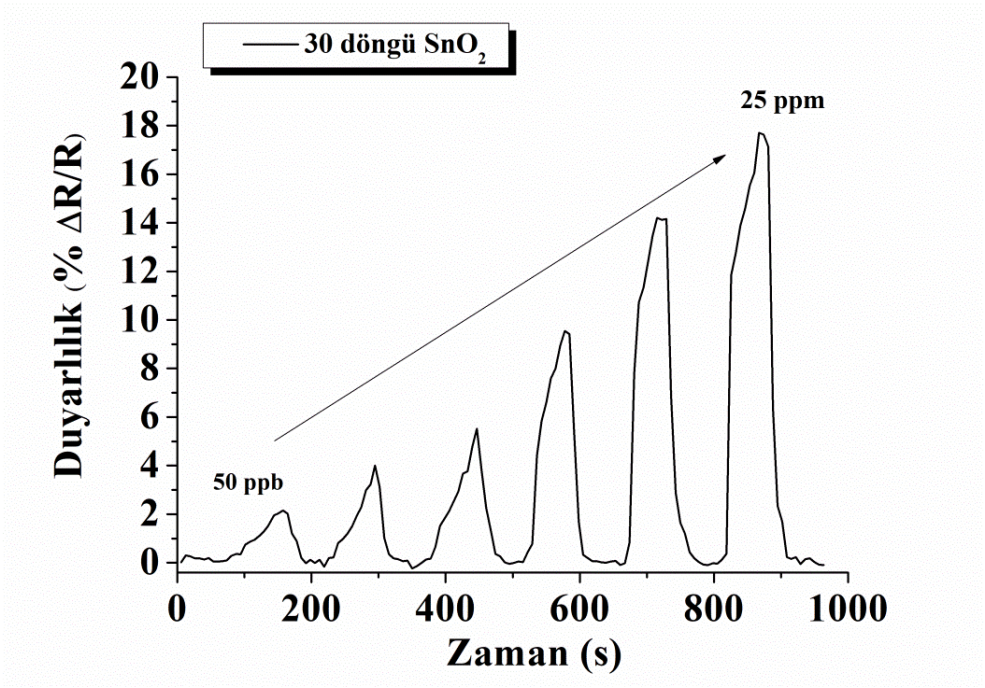


Şekil 6.31. 20,30 ve 40 döngü $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörlerinin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği

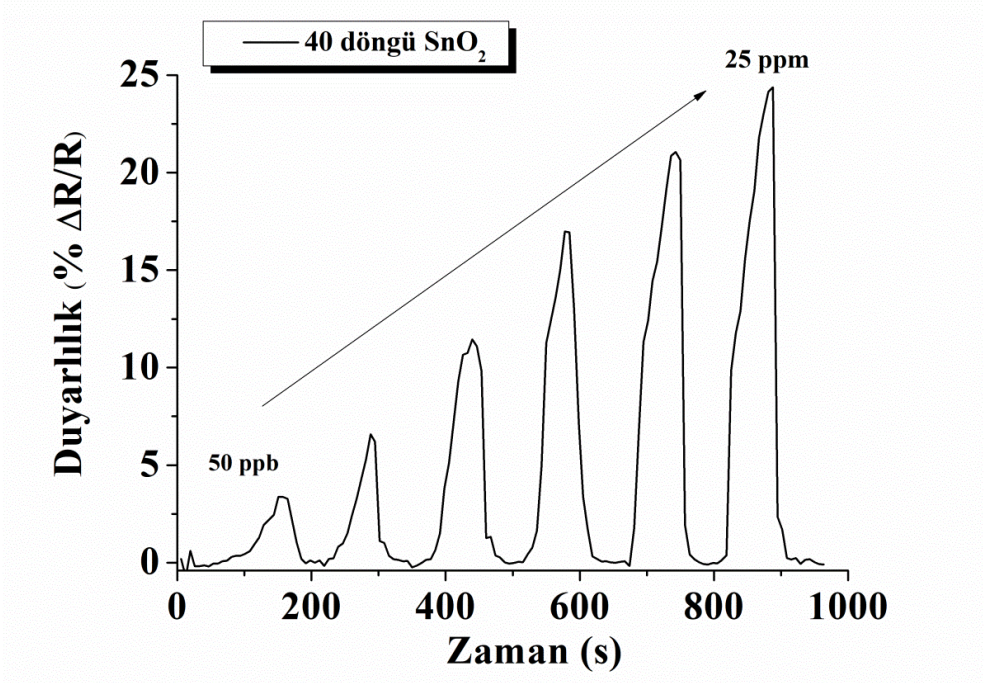
Katkısız SnO_2 sensörleri için ölçümlere devam edildi. Katkısız ZnO sensörlerinde 1 ppm altında NO gazı için duyarlılık gözlenmezken, katkısız SnO_2 sensörleri 50 ppb NO gazı için kabul edilebilir duyarlılıklar gözlendi. Şekil 6.32 ile Şekil 6.34 arasında 20, 30 ve 40 döngü SnO_2 sensörlerinin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafikleri verilmektedir.



Şekil 6.32. 20 döngü SnO_2 sensörünün 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği

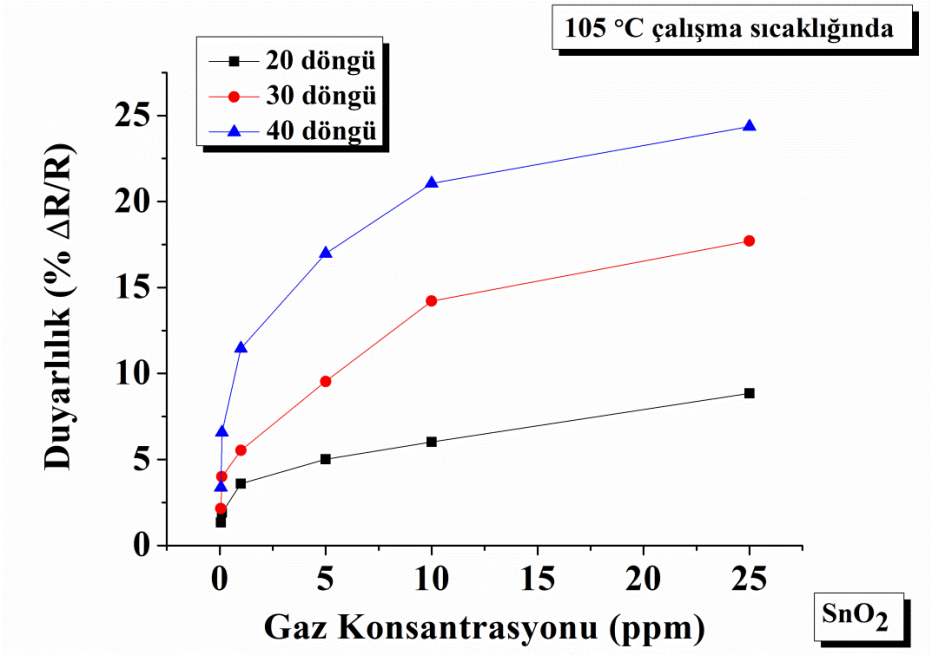


Şekil 6.33. 30 döngü SnO_2 sensörünün 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği



Şekil 6.34. 40 döngü SnO_2 sensörünün 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği

40 döngü SnO_2 sensöründe maksimum duyarlılıklar elde edildi. 40 döngü SnO_2 sensöründe 25 ppm NO gaz konsantrasyonu için % 24 duyarlılıklar elde edilirken sırasıyla 20 döngü ve 30 döngü için % 9 ve % 18 duyarlılıklar elde edildi. 50 ppb NO gaz konsantrasyonu için sırasıyla 20, 30 ve 40 döngü için % 1,74, % 2,15 ve % 3,37 duyarlılıklar elde edildi. Hedef gaz yüzeye gönderildiğinde farklı gaz konsantrasyonları için farklı duyarlılıklar elde edildiği ve ortama tekrar kuru hava gönderildiğinde başlangıç değerine döndüğü görüldü. Böylelikle üretilen sensörlerin her bir gaz konsantrasyonunu ayrı ayrı seçebildiği tesbit edildi. Şekil 6.35'de 20,30 ve 40 döngü SnO_2 sensörlerinin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği verilmektedir. Gaz konsantrasyonu arttıkça duyarlılıklarda artış olduğu görüldü.



Şekil 6.35. 20, 30 ve 40 döngü SnO_2 sensörlerinin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında alınan duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği

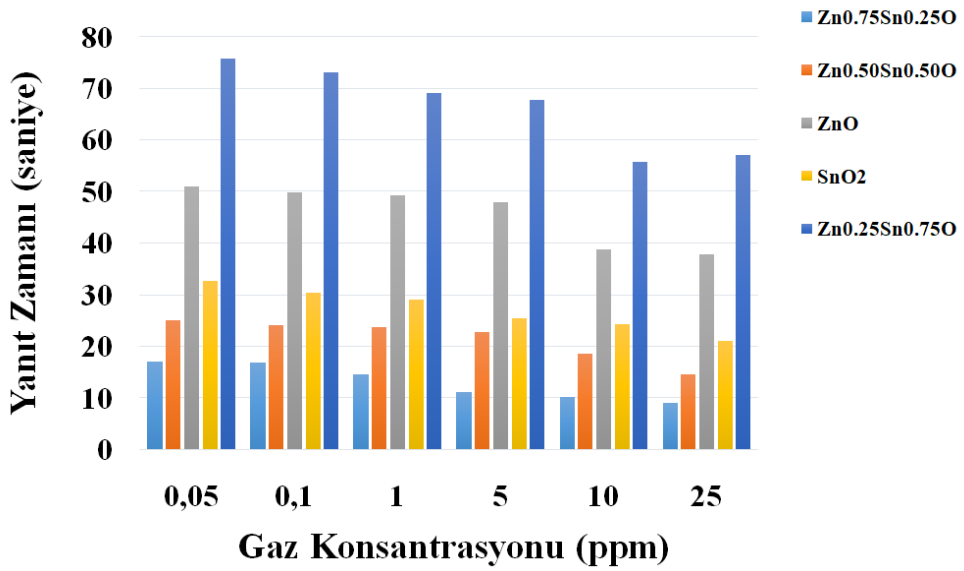
Ölçüm sonuçları göstermektedir ki her bir katkı oranına bağlı olarak NO gaz algılama özelliklerinde değişimler gözlenmektedir. Üretilen ve ölçümleri yapılan tüm sensör serileri için % 25 katkının en iyi sonuçlara sahip olduğu açıkça görülmektedir. Belirli bir katkılama oranında üstünde malzemelerin gaz algılama özelliklerinde düşmeler gözlendiği ve yapıda bozulmalar başladığı rapor edilmiştir. Lin ve diğerleri, Ni katkılı SnO_2 malzemeler üretmişler ve üretikleri malzemelerin bütanol ve formaldehit gaz algılama özelliklerini incelemişlerdir. Düşük katkılama oranlarında (2-4 mol%) malzemelerin yüksek gaz algılama özelliklerine sahip olduklarını ancak belirli bir katkılama oranının üstünde duyarlılıklarda düşme gözlendiğini, bunun da nikel katkısının yapının iletkenliğini azaltmasından kaynaklandığını rapor etmişlerdir [104]. Yang ve diğerleri, SnO_2 malzemelerini Zn, Cu ve Mn metalleri ile farklı oranlarda katkılamışlar ve katkılamanın ethanol gaz algılama özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Farklı katkı malzemelerinin farklı morfolojiler oluşturduğunu ve gaz algılama özellikleri üzerinde farklı etkileri olduğunu rapor etmişlerdir [105]. Sutka ve diğerleri, Co ion katkılı Nikel ferit malzemeler üretmişler ve üretilen malzemelerde farklı Co ion katkısının etkilerini incelemişlerdir. İon katkısı ile morfolojinin de değiştiğini bildirmişlerdir [106]. Wang ve diğerleri, Cu katkılı SnO_2 malzemelerini üretmişler ve H_2S gaz algılama özelliklerini incelemişlerdir. Bakır katkısı ile H_2S gazına karşı duyarlılıkların katkısız SnO_2 malzemelere göre daha yüksek olduğunu ve katkılamanın

gaz algılama özelliklerini arttığını bildirmişlerdir [107].

6.3.3. Yanıt ve geri dönüş zamanları

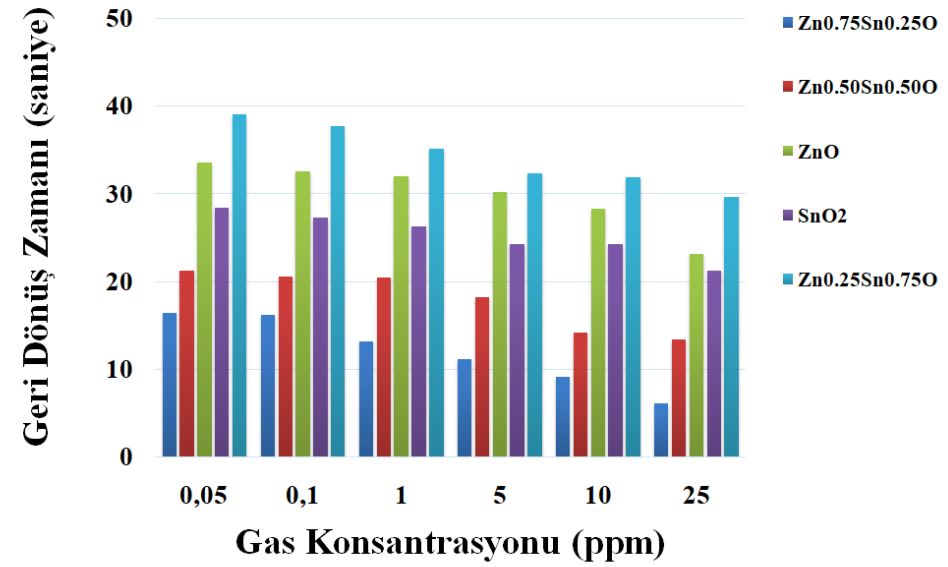
Sensörün hedef gazı hızlı bir şekilde algılaması ve hedef gazı aynı hızla yüzeyden uzaklaştırması istenir. Özellikle düşük gaz konsantrasyon çalışmalarında hızlı yanıt zamanı büyük önem taşımaktadır. Yanıt ve geri dönüş zamanları gaz algılama uygulamalarının temel parametrelerindendir [108]. Bütün bu parametreler sensörü karakterize etmek için kullanılırlar. İdeal bir sensör, yüksek duyarlılık, dinamik algılama aralığı, seçicilik ve stabilite, tepki süresi ile uzun bir ömüre sahip olmalıdır [108]. Genellikle uygulama alanına göre bu özelliklerden bir kısmı seçilir ve onların iyileştirilmesi üzerinde durulur. Örneğin endüstri alanında kullanılan bir gaz sensörünün milyarda bir (ppb) seviyesinde bir hassasiyete sahip olması gerekmezken, ondan beklenen asıl özellik tepki süresinin saniyeler mertebesinden kısa olmasıdır. Çevre uygulamalarında kullanılan gaz sensörleri, gaz konsantrasyonlarının değişimine göre daha uzun sürdüğü için düşük tepki süresine sahip olmaları beklenmez ve dakikalarla ölçülebilecek bir tepki süresi makul görünürken, dedeksiyon limitinin düşük olması istenecektir. Sağlık uygulamalarında kullanılan sensörlerin hastalık tayinlerinde kullanılmalarından dolayı duyarlılıklarının yüksek ve dedeksiyon limitlerinin de çok düşük olması gerekmektedir [109]. Bu nedenle astım hastalığı tayininde kullanılacak elektronik burun sistemlerinde kullanılacak algılayıcı sensörlerin hızlı yanıt ve geri dönüş zamanlarına sahip sensör malzemelerine ihtiyaç vardır.

Dinamik gaz ölçümleri sonucunda 40 döngü olarak üretilen sensörlerin maksimum duyarlılık verdiği görüldü. Eniyileme çalışması kapsamında 40 döngü ince filmlerin yanıt ve geri dönüş zamanları 105 °C çalışma sıcaklığındaki ölçümlerden hesaplandı. Şekil 6.36'de 40 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerinin yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu grafiği verilmektedir. $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$, $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$, ZnO, SnO_2 ve $Zn_{0.25}Sn_{0.50}O$ sensörlerinde, 50 ppb NO gaz konsantrasyonu için yanıt zamanları sırasıyla 17, 25, 51, 32 ve 76 s olarak hesaplanırken, 25 ppm NO gaz konsantrasyonu için yanıt zamanları 9, 15, 37, 33 ve 75 s olarak hesaplandı. $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörünün en hızlı yanıt zamanlarına sahip olduğu görüldü.



Şekil 6.36. 40 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerinin yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu grafiği

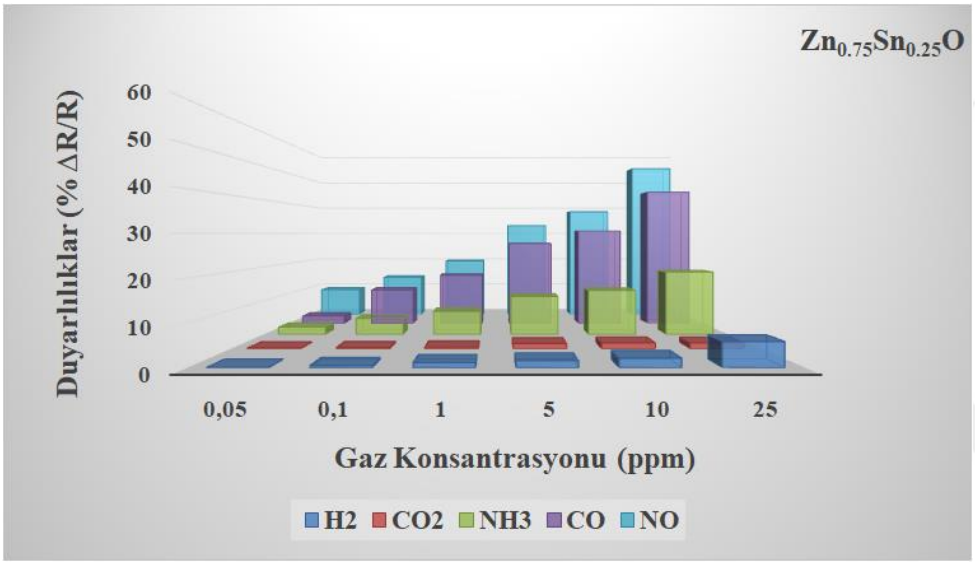
Şekil 6.37'de 40 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerinin geri dönüş zamanı-gaz konsantrasyonu grafiği verilmektedir. $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$, $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$, ZnO, SnO_2 ve $Zn_{0.25}Sn_{0.50}O$ sensörlerinde, 50 ppb NO gaz konsantrasyonu için geri dönüş zamanları sırasıyla 16, 21, 33, 28 ve 38 s olarak hesaplanırken, 25 ppm NO gaz konsantrasyonu için geri dönüş zamanları 6, 13, 23, 21 ve 30 s olarak hesaplandı. $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörünün en hızlı yanıt zamanlarına sahip olduğu görüldü.



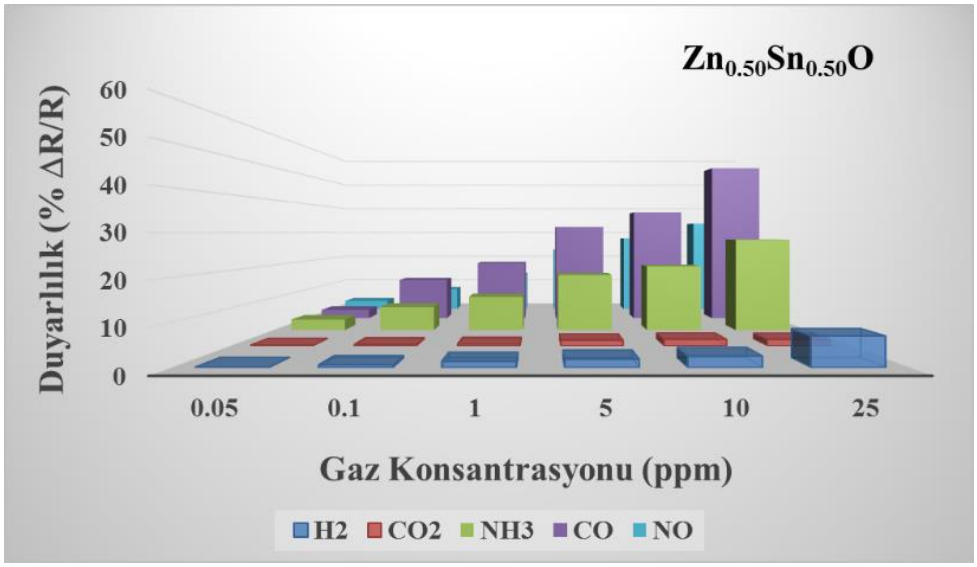
Şekil 6.37. 40 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerinin geri dönüş zamanı-gaz konsantrasyonu grafiği

6.3.4. Seçicilik Ölçümleri

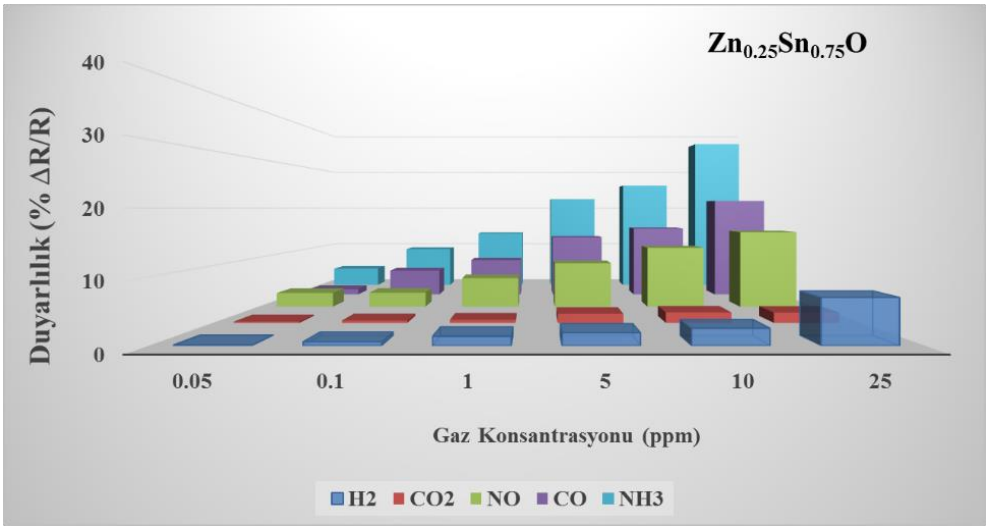
NO gaz algılama ölçümleri sonucunda 40 döngü üretilen sensörlerin en yüksek duyarlılıklar sergilediği görülmektedir. Bu nedenle seçicilik ölçümleri 40 döngüde üretilen sensör malzemeleri 105 °C'de çalışma sıcaklığında yapıldı. Ancak katkısız ZnO malzemesi 1 ppm NO gaz konsantrasyonun altındaki duyarlılıklarda herhangi bir yanıt göstermediğinden dolayı seçicilik ölçümleri yapılmadı. Şekil 6.38 ile Şekil 6.41 arasında üretilen tavlanmamış sensörlerin seçicilik grafikleri verilmektedir.



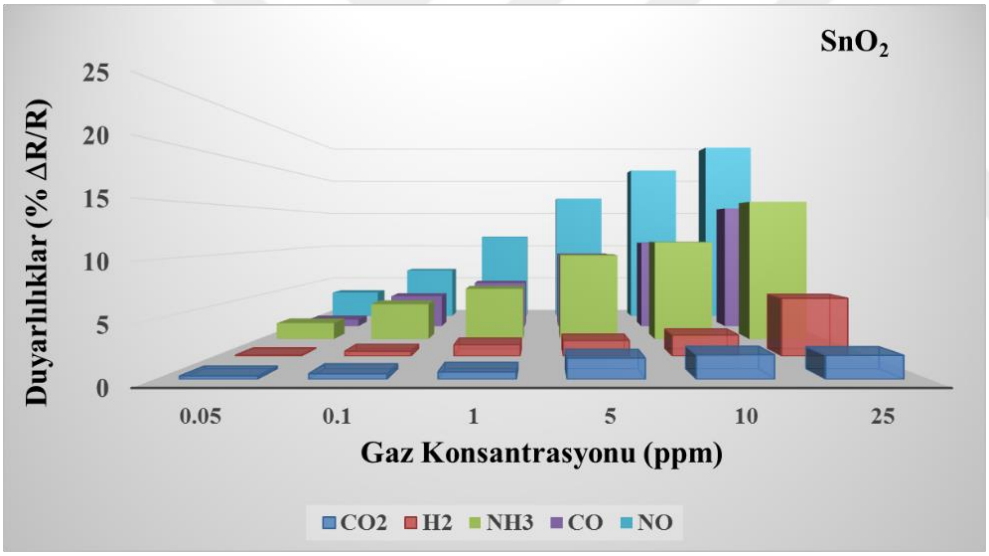
Şekil 6.38. 40 döngü $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörünün seçicilik grafiği



Şekil 6.39. 40 döngü $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ sensörünün seçicilik grafiği



Şekil 6.40. 40 döngü $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ sensörünün seçicilik grafiği



Şekil 6.41. 40 döngü SnO_2 sensörünün seçicilik grafiği

Grafiklerden görülmektedir ki sensörlerin gaz algılama özellikleri katkılamaya bağlı olarak değişmektedir. Kalay katkısının artışı ile NO gaz duyarlılığında azalma gözlenirken, CO ve NH_3 gaz duyarlılıklarında artış gözlenmektedir. Optimum katkı oranına bağlı olarak hedef gazların duyarlılıklarında değişimler olduğu görülmektedir. NO gazı için maksimum duyarlılık $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörü için elde edilirken, CO gazı için maksimum duyarlılık $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ ve NH_3 gazı için maksimum duyarlılık $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ sensörü için elde edildi. Wang ve diğerleri, ark., Mangan (Mn) katkılı ZnO numuneleri farklı oranlarda katkılayarak

2.2 % katkılı olan numunlerinde maksimum duyarlılık elde ettiklerini bildirdiler. Daha sonra 2.2 % katkılı olan numuneye kadminyum (Cd) katkılayarak katkılamanın gaz sensör uygulamalarındaki etkilerini detaylı bir şekilde incelemişlerdir. Cd katkısı ile çalışma sıcaklığı 340 °C'den 240 °C'ye düşmüş ve asetona karşı yüksek duyarlılık sergileyen numunelerde ethanol seçiciliğinde hızlı bir artış görülmüştür. Cd katkısı eklenen 2.2% katkılı olan numune ethanole karşı yüksek seçicilik sergilerken aseton, HCHO ve benzen gazlarını neredeyse elimine etmiştir [112]. Nimbalkar ve diğerleri, bakır (Cu) katkılı ZnO sensör malzemelerini üretmişler ve H_2S gaz algılama özelliklerini incelemişlerdir. % 3 Cu katkısının maksimum duyarlılık gösterdiğini ve katkılamanın seçiciliği oldukça arttırdığını rapor etmişlerdir. C_2H_2OH, CH_3COCH_3, LPG,NH_3,Cl_2 VE CH_3OH gazlarına karşı H_2S gazına karşı yüksek duyarlılık ve seçicilik sergilemiştir [113]. Lou ve ark., katkısız ve Sn katkılı ZnO numuneler üretmişler ve katkılama oranını % 5 den % 40 a kadar değiştirmişlerdir. % 15 katkılı olan numunelerinde maksimum duyarlılık ve ethanol gazına karşı yüksek seçicilik gözlemlemişlerdir. Böylelikle optimal bir katkılama oranına ihtiyaç duyulduğunu bu katkılama oranının üzerine çıkıldığında duyarlılıklarda düşme gözlendiğini rapor etmişlerdir [114].

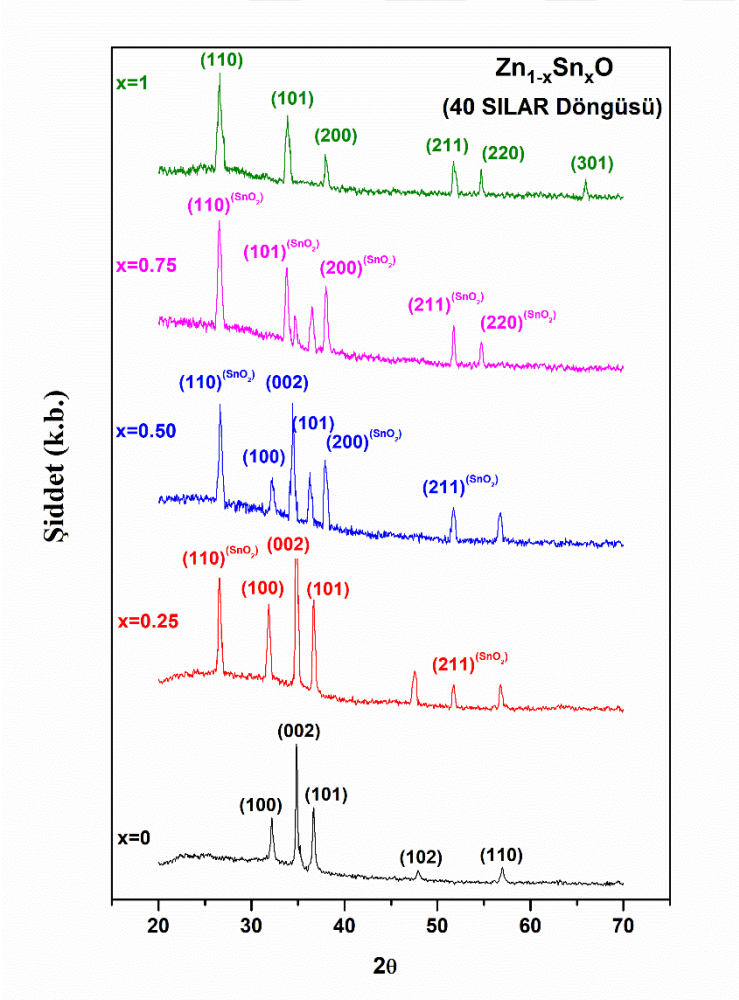
6.4. 300 °C'de Tavlanmış Sensörlerin Yapısal, Morfolojik ve Optiksel Analizleri

Yapılan çalışmalar sonucunda tavlamanın sensör özellikleri üzerindeki etkilerini incelemek için 300 °C'de 13 dakika azot ortamında sensörler tavlandı. Yaptığımız ön çalışmalar doğrultusunda tavlama için uygun sıcaklığın 300 °C olduğu belirlendi. Azot ortamında tavlama ile yapıdan oksijenlerin yapıdan uzaklaştığı ve yapıda oksijen boşluklarının arttığı bilinmektedir. Yüzeye gönderilen hedef gaz oksijen boşluklarıyla da reaksiyona girmekte böylelikle reaksiyon hızında ve duyarlılıklarda artış gözlenmektedir. Bu nedenle azot ortamında tavlama yapılarak sensör özelliklerini iyileştirmek hedeflendi. Eniyileme sonucunda en yüksek duyarlılıklara sahip oldukları görülen 40 döngüde üretilen sensörler 300 °C'de 13 dakika azot ortamında tavlanmış ve yapısal, morfolojik ve optiksel analizlerine devam edilmiştir. Şekil 6.42'de 300 °C'de tavlanmış $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerin XRD desenleri verilmektedir. Sn katkılanmış ZnO filmlerinin X-ışını kırınım desenlerinde pikler incelendiğinde (100), (002) ve (101) olmak üzere üç farklı yönelimde pike rastlanmaktadır. Filmlerin X-ışını kırınım desenleri filmlerin polikristal ve hekzagonal wurtzite yapıda olduğunu göstermiştir [56]. Sensörlerin hekzagonal ZnO kristal fazından tetragonal SnO_2 kristal fazına geçiş yaptığı görülmektedir. Katkılamaya bağlı olarak XRD piklerinde

değişimler olduğu gözlendi. Katkılama arttıkça kalay oksit piklerinde artış oldu. Tavlanmış sensörlerin şiddetlerinde artış olduğu gözlendi. Tavlanmış filmlerin tanecik boyutları Debye- Scherrer denklemi ile hesaplandı [56,95];

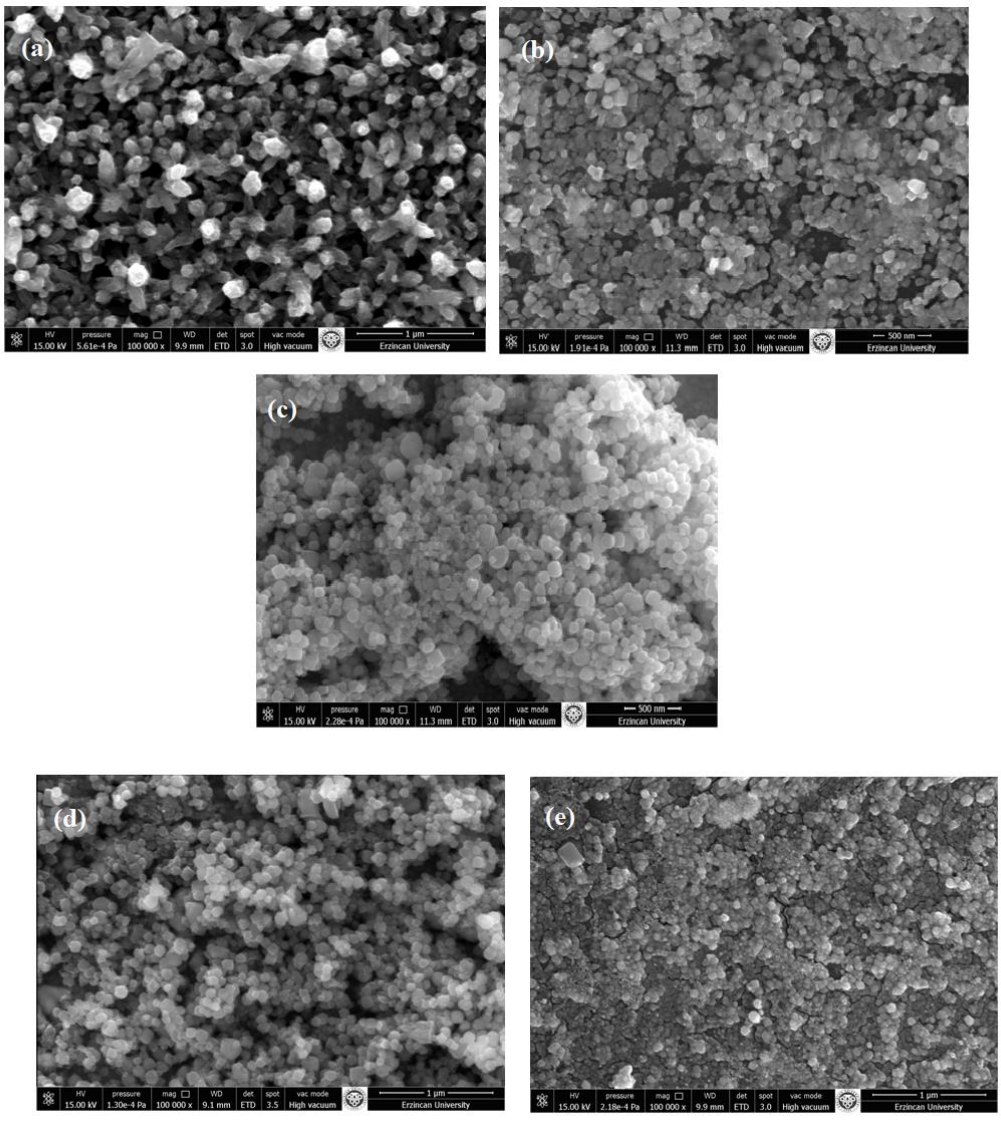
$$D = \frac{0{,}9\lambda}{\beta \cos \Theta} \tag{6.1}$$

Bir kırınım pikinin genişlemesi (β), ortalama tane boyutuna (D) Scherrer formülü ile bağlıdır. Burada D tane boyutu, β ilgili kristal yönü için yarı pik genişliği ve θ Bragg açısıdır. Nanoparçacıkların boyutları tavlama işleminden sonra sırasıyla ZnO, $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$, $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$, $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ ve SnO_2 sensörleri için 42,18, 27,35, 22,31, 18 ve 16 nm olarak hesaplanmıştır. Tavlanan örneklerde katkı düzeyinin artışı oluşan nanoparçacıkların boyutlarının büyük olmasına neden olmaktadır.



Şekil 6.42. 300 °C'de tavlanmış $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerin XRD desenleri

Şekil 6.43'de 300 °C'de tavlanmış $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerin SEM analizleri verilmektedir. Kalay katkısının, sensörlerin morfolojilerinde değişikliklere yol açtığı açıkça görülmektedir. Sensörlerin sırasıyla SEM görüntülerine bakıldığında katkısız ZnO sensörünün yapısının nano-çubuk yapısına benzediği % 25 kalay katkısıyla nanoçiçek yapısıyla birlikte nanoküp yapısının oluştuğu görülmektedir. Özellikle $Zn_{0.75}Sn_{0,25}O$ sensörünün diğer sensörlere kıyasla nanoküp yapısının daha belirgin olduğu görülmektedir. % 50 kalay katkısı ile yüzeye homojen olarak yayılmış nanoküp yapıların oluştuğu gözlenmiştir. % 75 kalay katkısı ile nanoküp yapısında artış olduğu görülmektedir. Katkısız SnO_2 yapısında düz homojen bir yapı elde edilmiştir.

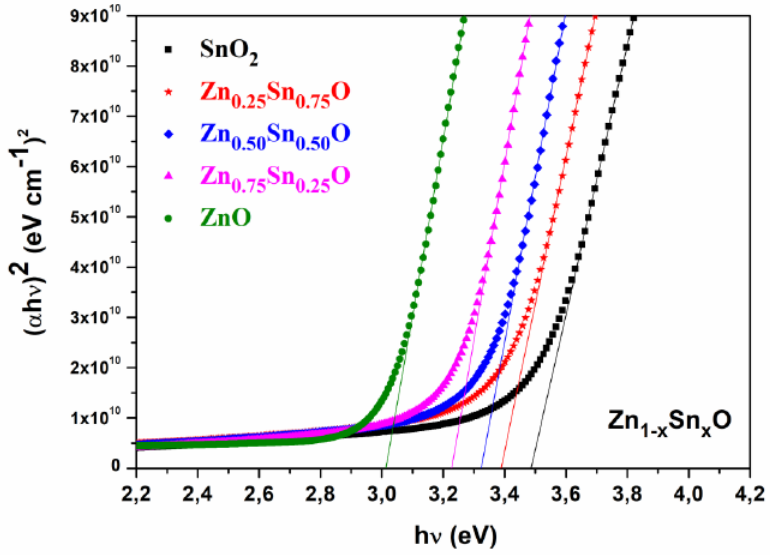


Şekil 6.43. 300 °C'de Tavlanmış $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerin SEM analizleri; (a) ZnO, (b) $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$, (c)$Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$, (d) $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ ve (e) SnO_2

Direkt geçişlerde eksiton oluşumu veya elektron-hol etkileşimi dikkate alınmazsa absorpsiyon katsayısı α, gelen fotonun enerjisine ifadesiyle bağlıdır. Filmlerin soğurma katsayısı hesaplanarak ve değerlik ve iletim bandı arasındaki geçişlerin direk olduğu dikkate alınarak optik bant aralığı hesapları aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır [95];

$$\alpha h\nu = A(h\nu - Eg)^{n} \qquad (6.4)$$

Bu formülde hν ,foton enerjisi, A sabit ve n=1/2 (direk geçişler için)'dir. Üretilen ince filmlerin optik özelliklerini belirlemek için UV-absorbance ölçümleri UV-VIS 1800 Shimadzu 523 nm dalgaboylu cihazı kullanılarak yapıldı. Şekil 6.44'de 300 °C'de tavlanmış $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerin optik soğurma ölçümleri verilmektedir.



Şekil 6.44. 300 °C'de Tavlanmış $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerin $(\alpha h\nu)^2$ $(eVcm^{-1})^2$'nin enerjiye bağlı grafiği

300 °C'de tavlanmış $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerin yasak enerji değerleri Çizelge 6.2'de verilmektedir. Tavlama işlemi ile yasak enerji aralıklarında daralma gözlenmiştir. Tavlama ile filmlerin optik özelliklerinde belirgin değişiklikler olması klasik olarak beklenen bir değişimdir. Buradaki mantık, filmdeki atomların termodinamik olarak en kararlı dizilime gelemeden yapının oluşması nedeniyle, ısıtma ile olması gereken yere gidecekleri ilkesine dayanır [56].

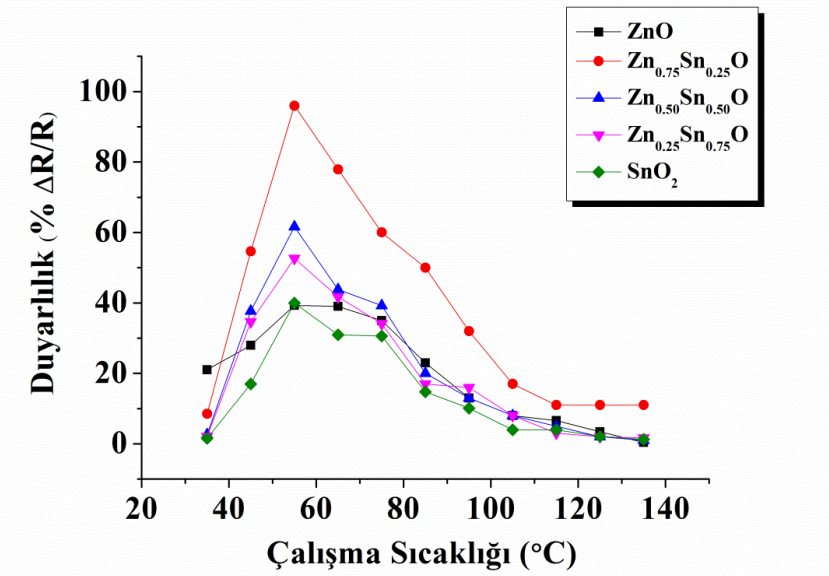
Çizelge 6.2. 300 °C'de tavlanmış $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerin yasak enerji değerleri

E_g (eV) (300 ^oC Tavlanmış)	40 Tur
ZnO	3.01
$Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$	3.22
$Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$	3.31
$Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$	3.38
SnO_2	3.48

6.5. 300 °C'de Tavlanmış Sensörlerin Gaz Algılama Ölçümleri

6.5.1. Sıcaklığa bağlı olarak yapılan ölçümler

Tavlanan sensörlerin çalışma sıcaklıklarının belirlenebilmesi için sabit 25 ppm NO gaz konsantrasyonunda 35 °C ile 135 °C arasında ölçümler alındı. Şekil 6.45'de 300 °C'de tavlanmış $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerin 25 ppm NO gaz konsantrasyonunda duyarlılık-sıcaklı grafiği verilmektedir.

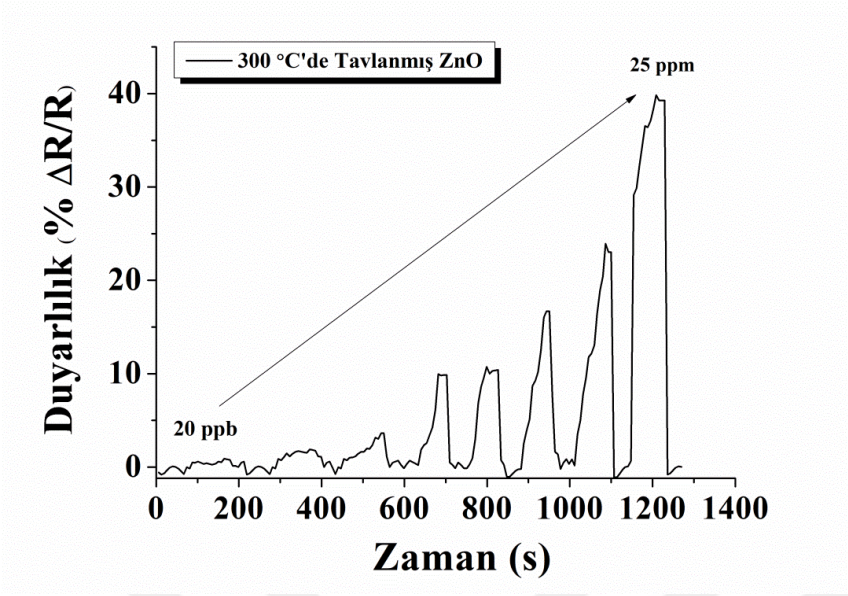


Şekil 6.45. 300 °C'de tavlanmış $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerin duyarlılık-sıcaklık grafiği

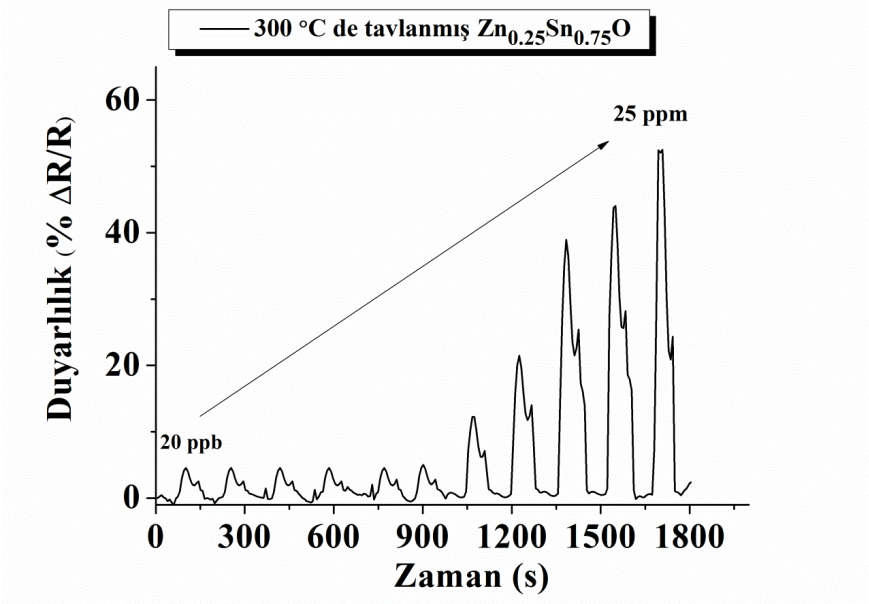
Tavlanamamış sensörlerde çalışma sıcaklığı 105 °C olarak belirmesine rağmen, tavlanmış sensör serisinde çalışma sıcaklığı 55 °C düştüğü gözlendi. Böylelikle üretilen sensörlerin düşük sıcaklıklarda çalışabileceği görüldü. Maksimum duyarlılık $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörü için elde edildi. $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörü için %96 duyarlılık elde edilirken, sırasıyla $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$, $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ ve SnO_2 sensörleri için %62, %53 ve % 40 duyarlılıklar elde edildi. Gaz sensörü uygulamalarında duyarlılığı arttırıcı bir unsur olarak tavlama işlemi oldukça önemli bir yer taşımaktadır [110]. Tavlama işlemi, sıcaklığa ve ortama bağlı olarak atomların yeniden dağılmalarına, tane büyümesine ve/veya film stokiyometrisinin modifikasyonuna yardımcı olur. Biriktirme koşulları ve tavlama parametreleri kontrol edilerek, metal oksit filmlerin stabilitesinin arttırılmasının yanında optik ve elektriksel özellikleri modifiye edilebilir. Metal oksit ince filmlerin tavlama işlemleri genel olarak nitrojen, hidrojen, argon ya da reaktif gaz bulunmayan vakum ortamı gibi indirgeyici ortamlarda ya da oksijen ortamı gibi oksitleyici (yükseltici) ortamlarda gerçekleştirilir. Yüksek sıcaklıklara tavlama işlemi ile film-altlık ara yüzünün yeniden yapılanması doğal olarak film yapısında ve özelliklerinde modifikasyonların yapılmasına sebep olabilir. Termodinamik olarak metal oksitlerin oksijen/metal oksit oranı indirgeyici bir ortamda, tavlama sıcaklığı arttıkça azalır. Böylelikle yüzeydeki oksijen boşluklarının sayısında artış olur [111].

6.5.2. Gaz konsantrasyonuna bağlı olarak yapılan ölçümler

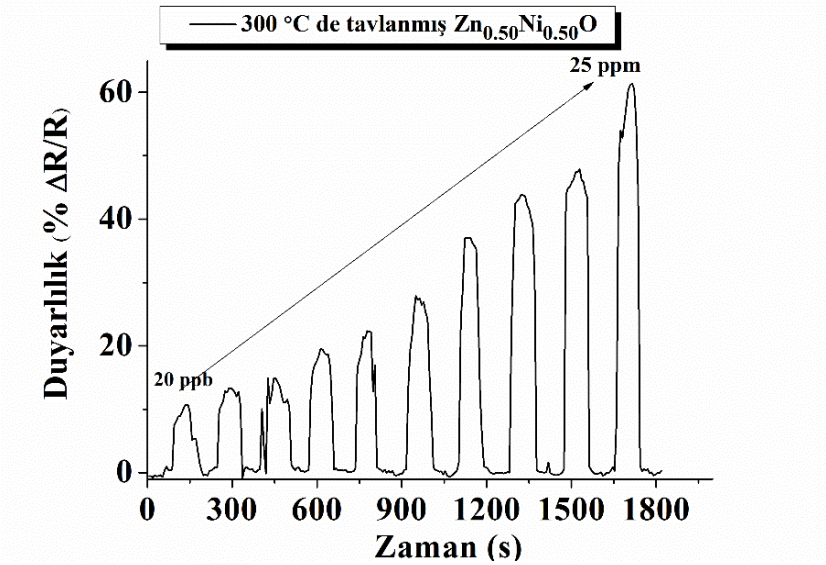
Çalışma sıcaklığının 55 °C belirlenmesi üzerine dinamik gaz algılama ölçümleri bu sabit sıcaklık değerinde yapıldı. Üretilen sensörlerin en düşük 20 ppb NO gaz konsantrasyonuna duyarlılık gösterdiği tespit edildi. Detaylı gaz algılama özelliklerinin incelenmesi için 20 ppb-100 ppb-1 ppm-5 ppm-10 ppm ve 25 ppm NO gaz konsantrasyonlarında dinamik gaz ölçümleri alındı. Şekil 6.46. ile Şekil 6.50 arasında 300 °C'de tavlanan 40 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerinin 20 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafikleri verilmektedir.



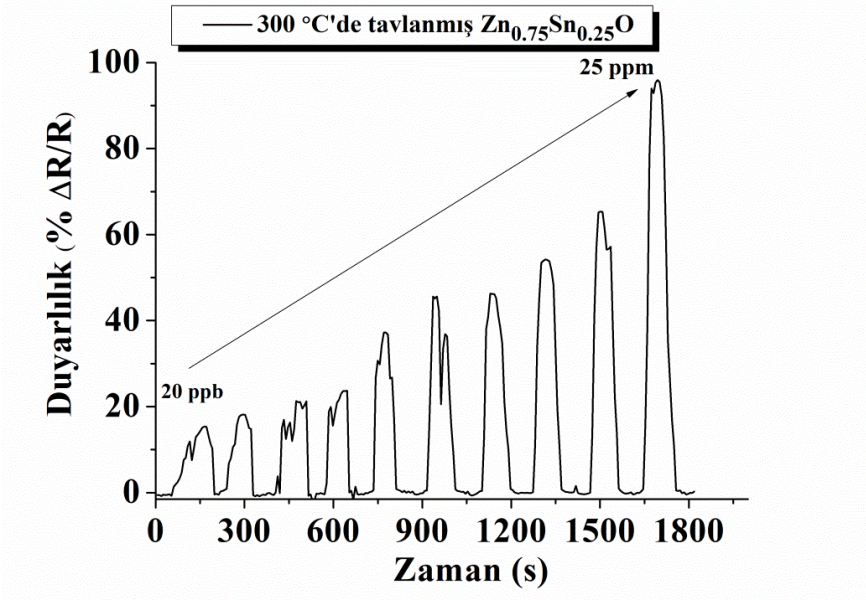
Şekil 6.46. 40 döngü ZnO sensörünün 20 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği



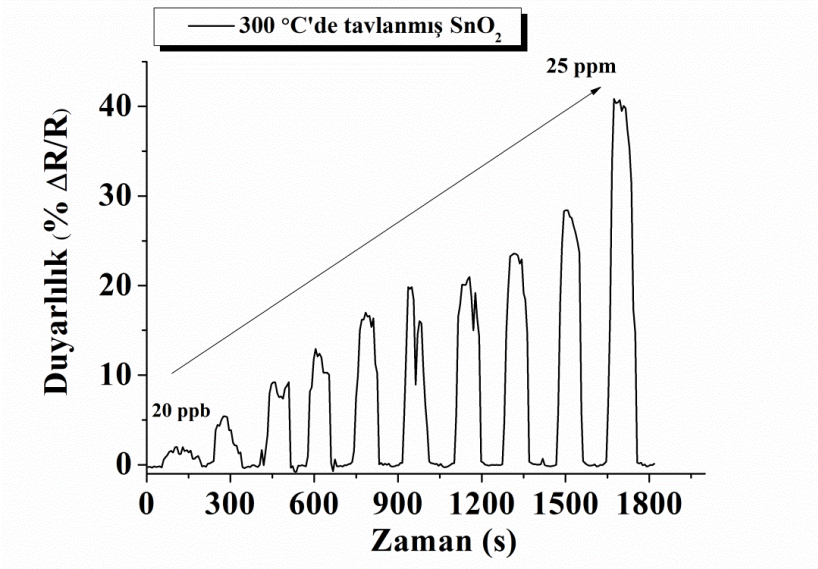
Şekil 6.47. 40 döngü $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ sensörünün 20 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği



Şekil 6.48. 40 döngü $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ sensörünün 20 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği

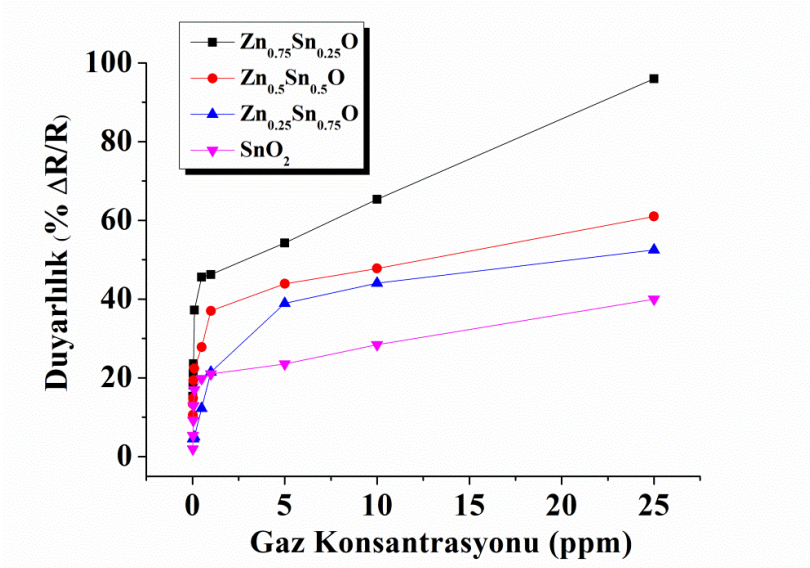


Şekil 6.49. 40 döngü $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörünün 20 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği



Şekil 6.50. 40 döngü SnO_2 sensörünün 20 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği

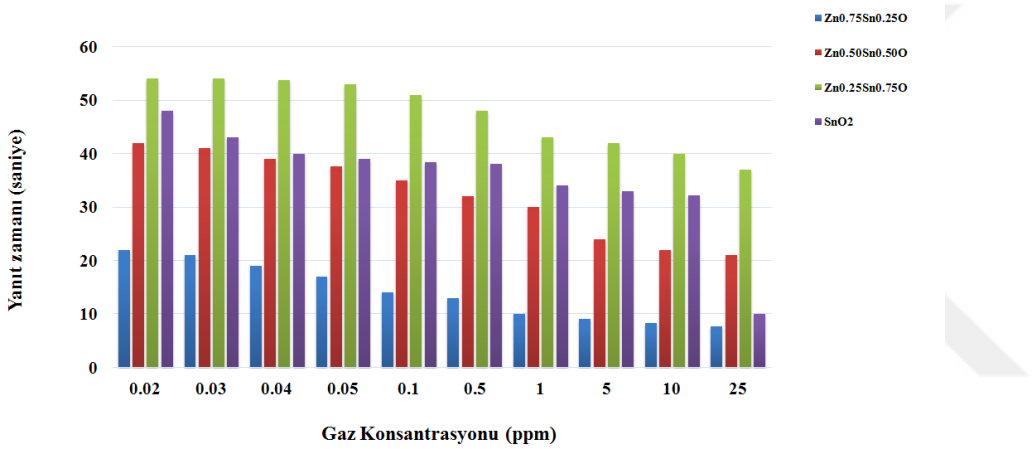
Grafiklerden görüldüğü üzere katkısız ZnO sensörlerde 100 ppb NO gaz konsantrasyonun altında kabul edilebilir duyarlılıklar elde edilemedi. $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$, $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$, $Zn_{0.25}Sn_{0.50}O$ ve SnO_2 sensörlerin 25 ppm NO gaz konsantrasyonu için sergilediği duyarlılıklar sırasıyla % 96, % 61, %53 ve % 40 hesaplanırken, 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için % 15, % 11, % 5 ve % 2 olarak hesaplandı. Şekil 6.51'de 40 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerinin 20 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği verilmektedir.



Şekil 6.51. 40 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerinin 20 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği

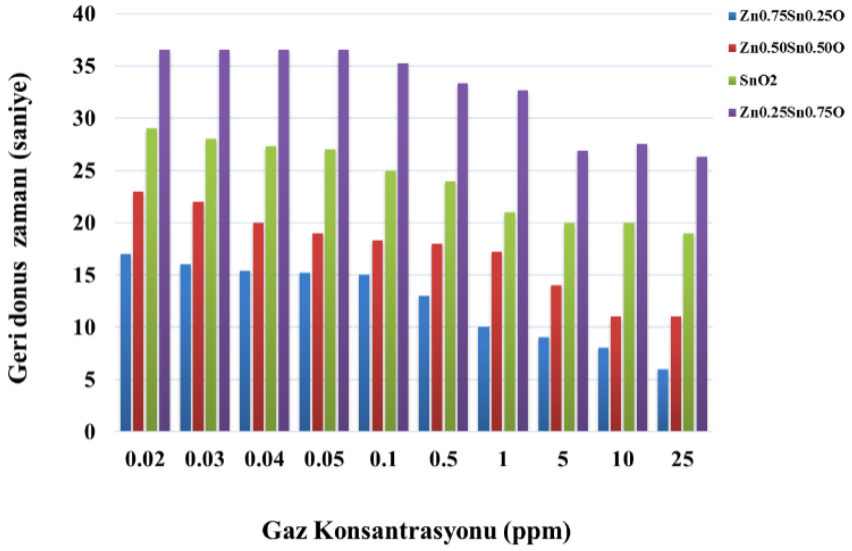
6.5.3. Yanıt ve geri dönüş zamanları

Şekil 6.52'de 40 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerinin yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu grafiği verilmektedir. 1 ppm NO gaz konsantrasyonunun altındaki konsantrasyonlarda katkısız ZnO sensörlerinde duyarlılılık elde edilemediği için hesaplamalara eklenmedi. $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$, $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$, $Zn_{0.25}Sn_{0.50}O$ ve SnO_2 sensörlerinde, 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için yanıt zamanları sırasıyla 22, 42, 54 ve 58 olarak hesaplanırken, 25 ppm NO gaz konsantrasyonu için yanıt zamanları 7, 6, 21 ve 37 olarak hesaplandı. Tavlama işlemi sonrasında yanıt zamanlarında oldukça iyileşme olduğu görüldü [112].



Şekil 6.52. 40 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerinin yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu grafiği

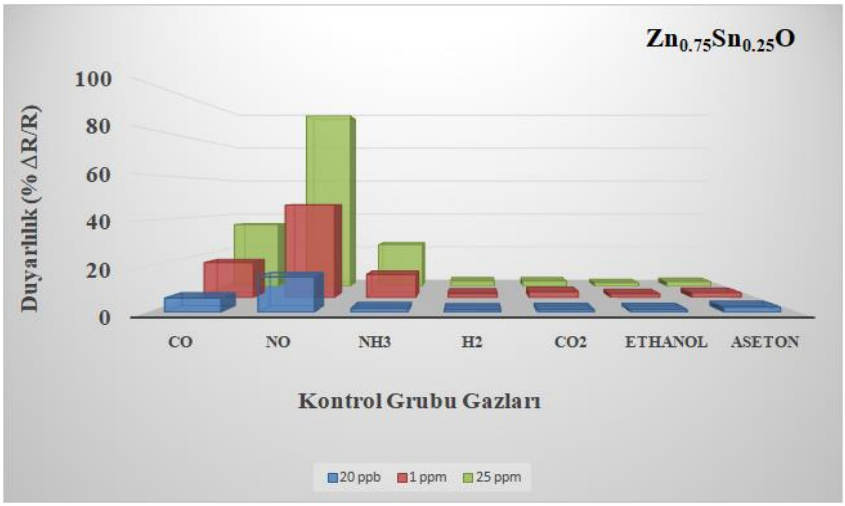
Şekil 6.53'de 40 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerinin geri dönüş zamanı-gaz konsantrasyonu grafiği verilmektedir. $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$, $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$, SnO_2 ve $Zn_{0.25}Sn_{0.50}O$ sensörlerinde, 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için geri dönüş zamanları sırasıyla 17,23,29 ve 37 olarak hesaplanırken, 25 ppm NO gaz konsantrasyonu için geri dönüş zamanları 6,11,19 ve 26 olarak hesaplandı. Tavlama işlemi sonrasında geri dönüş zamanlarında oldukça iyileşmeler olduğu görüldü [113].



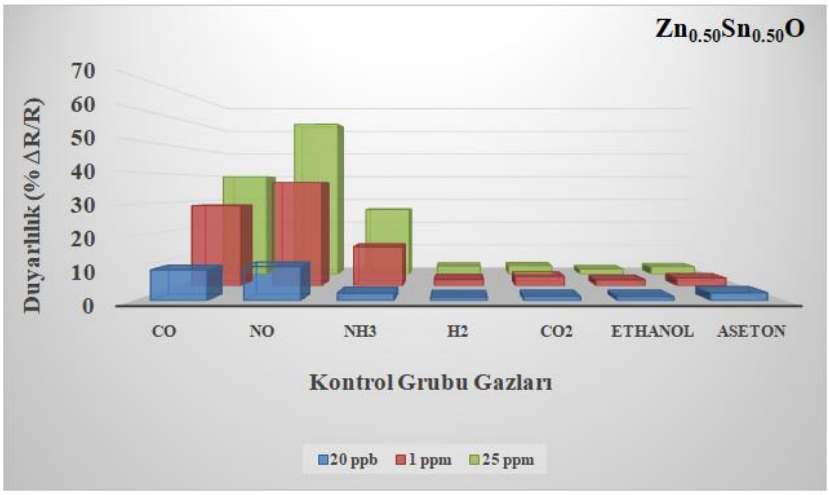
Şekil 6.53. 40 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerinin geri dönüş zamanı-gaz konsantrasyonu grafiği

6.5.4. Seçicilik Ölçümleri

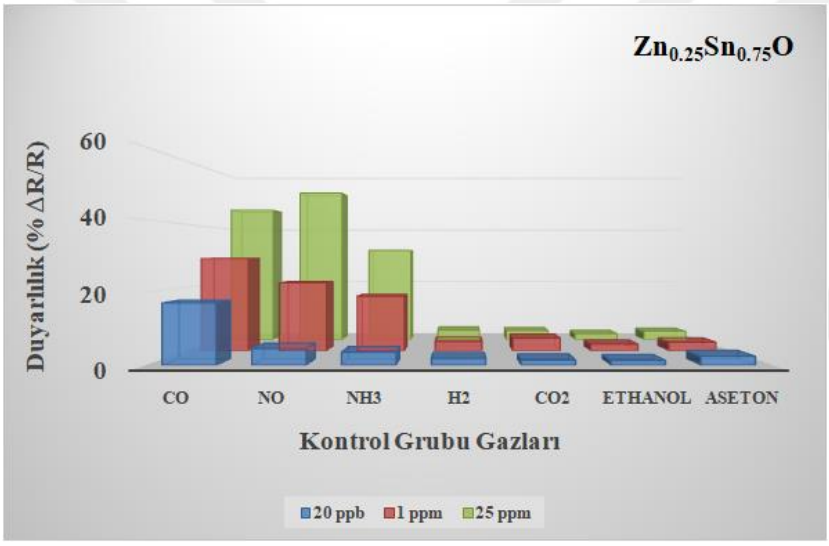
Şekil 6.54 ile Şekil 6.57 arasında tavlanmış 40 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerinin seçicilik ölçümleri verilmektedir.



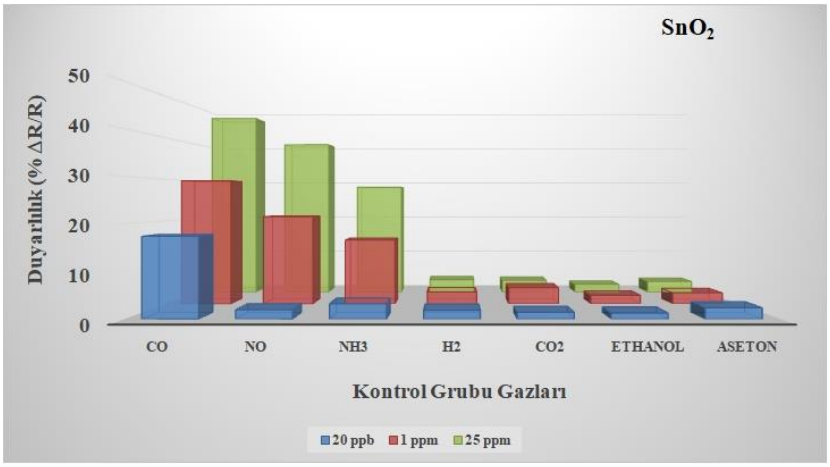
Şekil 6.54. 40 döngü $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörünün seçicilik grafiği



Şekil 6.55. 40 döngü $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ sensörünün seçicilik grafiği



Şekil 6.56. 40 döngü $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ sensörünün seçicilik grafiği



Şekil 6.57. 40 döngü SnO_2 sensörünün seçicilik grafiği

Yukarıda verilen grafiklerden görüldüğü gibi sensörler kontrol grubu gazlarından H_2, CO_2, ethanol ve aseton gazları için duyarlılık göstermemiştir. NO gazı için yüksek duyarlılıklar elde edilirken NH_3 ve CO gazı için kabul edilebilir düzeyde duyarlılık elde edilmiştir. Ayrıca kalay katkı oranına bağlı olarak NO gazı önce artmış ardından artan katkı oranı ile azalmıştır. Bununla birlikte artan katkı oranı ile NH_3 ve CO gazları için duyarlılıklarda artış olmuştur.

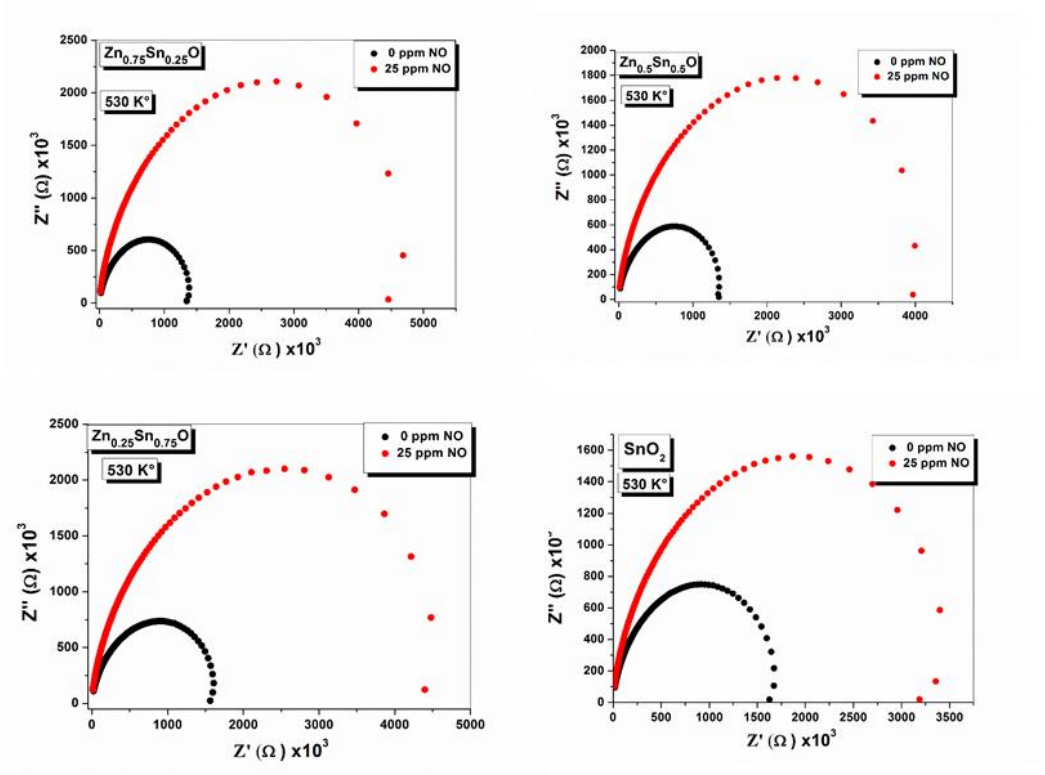
6.5.5. Empedans ölçümleri

Empedans, AC (alternatif akım) devrelerinde direncin eşdeğeridir ve içinde kapasitans ve endüktans gibi zamanla değişen değerlere sahip elemanları olan devrelerde 'direnç' kelimesi yerine kullanılır. Empedans, biri reel diğeri sanal iki kısımdan oluşan kompleks bir sayıdır [114-115].

$Z = R + jX$

Devreye bağlı bulunan saf omik dirençlerin eşdeğeri R kısmına (reel), kapasitans ve endüktansların eşdeğeri ise X kısmına (sanal) yazılır. Bundan sonra AC gerilimin uygulandığı devrelerde direnç (R) yerine empedans (Z) kavramı kullanılacaktır. Yani Ohm Kanunu, AC analizde ifadeye dönüşür. Bir devreye AC gerilim uygulayarak, sinüzoidal potansiyelle uyardığımızda alacağımız cevap AC akım sinyalidir ki bu akım sinyali, sinüzoidal fonksiyonların toplamı olarak analiz edilebilir. Yarıiletken malzemelerin ve aygıtların empedans karakteristikleri deneysel olarak ölçülen *Z ve* Θ verileri kullanılarak belirlenebilir ve incelenen fiziksel yapının eşdeğer devre biçimi modellenebilir. Bu modellemeler için de genellikle Cole-Cole olarak adlandırılan çizim ve analiz yöntemi kullanılmaktadır [116].

Bu nedenle üretilen sensörlerin AC devrelerinde gösterdiği özellikleri incelemek için empedans ölçümleri yapıldı. Eniyileme çalışması kapsamında sadece tavlanmış 40 döngü üretilen sensörlerde empedans analizleri yapıldı. Keysight E4990A empedans analizörü cihazı ile 20 Hz-1,3 MHz arasında Z ve Θ değerleri ölçüldü. Ölçülen değerlerin reel ve imajiner kısımları hesaplandı. Hesaplamalar sonucunda Cole-Cole grafikleri elde edildi. Şekil 6.58'de 530 K sıcaklıkta ölçülen 40 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerinin 25 ppm NO gazının varlığında ve yokluğunda Cole-Cole grafikleri verilmektedir.



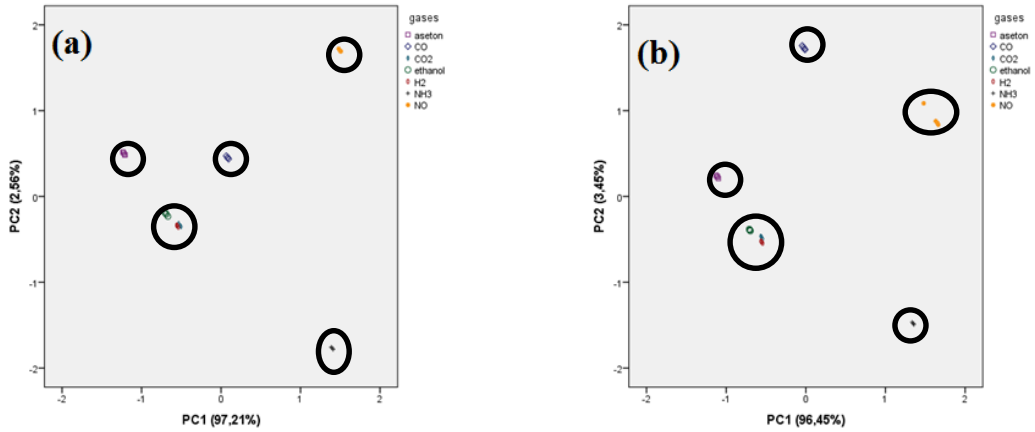
Şekil 6.58. 530 K sıcaklıkta ölçülen 40 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerinin Cole-Cole grafikleri

Düşük sıcaklıklarda yarım daireler elde edilemediği için 530 K sıcaklıkta ölçümler yapıldı. Cole-Cole grafiklerinde yarım çemberlerin çapı direnç değeri ile orantılıdır. Grafiklerden görülmektedir ki 25 ppm NO gazı varlığında yarıçap değerleri yani dirençler artmıştır. NO gaz varlığında ve yokluğundaki en yüksek değişim $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensöründe görülmektedir.

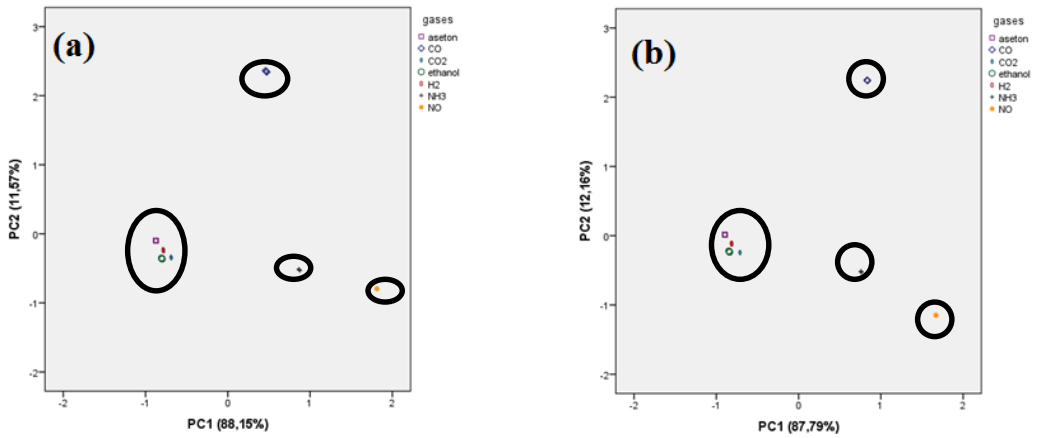
6.5.6. Temel bileşenler analizi

Temel Bileşenler Analizi, temel faktörlerin ya da bir genel nedensel faktörün etkisiyle ortaya çıkan, değişkenler arasındaki ilişkileri tanımlamaya yarayan bir tekniktir. Temel bileşenler analizinde değişkenlere keyfi ağırlık verilmesinden kurtulunurken, çok sayıda değişkenden, bu değişkenlerin sahip oldukları bilginin büyük bir kısmını taşıyan daha az sayıda yeni değişkenler elde edilerek, değişkenler arası bağımlılık yapısı ortadan kaldırılmaktadır. Ayrıca, sonuçlar üzerinde istatistiki anlamlılık testleri de yapılabilmektedir. Diğer taraftan, seçilen, daha doğrusu veri tabanı bulunabilen bütün değişkenlerin belirlendiği uzayda illerin yerlerini tespit edip, bunlar arasındaki farklılıkları herhangi bir uzaklık tanımına göre belirlemek anlamlı olmamaktadır. Çünkü böyle durumlarda, değişkenler arasındaki karşılıklı ilişki dikkate alınamamakta, göstergelerin seçimi aşamasında bile tek bir olayın farklı ölçümleri tekrar değerlendirilerek, gelişmişliğin bir boyutu önceden ağırlıklandırılmış

olmaktadır [98]. Temel bileşen analizleri SPSS programı kullanılarak yapıldı. Ölçüm analizlerinde temel değişken tekrarlanabilirlik olarak alındı ve üretilen numunelerin farklı gazlara karşı gösterdiği seçicilikler ile tekrarlanabilirlikler incelendi. Şekil 6.59 ve Şekil 6.60'de 40 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerinin NO ve diğer kontrol grubu gazlar için yapılan temel bileşenler analizi sonuçları verilmektedir.



Şekil 6.59. (a) $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ ve (b) $Zn_{0.5}Sn_{0.5}O$ serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin NO ve diğer kontrol grubu gazları için yapılan temel bileşenler analizi



Şekil 6.60. a) $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ ve (b) SnO_2 serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin NO ve diğer kontrol grubu gazları için yapılan temel bileşenler analizi

$Zn_{1-x}Sn_xO$ serisinin NO ve NH_3 gazına karşı diğer kontrol grubu gazlarına kıyasla daha yüksek seçicilikte bir profil sergilediği görülmektedir. SnO_2 ve $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensör malzemelerinin profillerine bakıldığında tekrarlanabilirlik özelliğine daha uygunluk gösterdiği, CO, NO ve NH_3 gazına karşı ayrımın oldukça yüksek olduğu görülmektedir. CO_2 ve H_2 gazında ise yığılmalar meydana gelmiştir. $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensör malzemesinde, NO

gazının analiz sonucunda diğer gazlardan oldukça fazla seçicilik gösterdiğine dikkat edilmelidir. $Zn_{0.5}Sn_{0.5}O$ ve $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ sensör malzemelerine bakıldığında saçılmaların daha çok olduğu ve gazların birbirlerine daha yakın duyarlılıklar sergilediği görülmektedir. Bu da üretilen sensör malzemelerinin katkı oranına bağlı olarak hedef gazlara karşı duyarlılık ve gaz konsantrasyonlarında farklılıklara sahip olduğunu göstermektedir. SnO_2 ve $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensör malzemesinin kontrol grubu gazlarına karşı yapılan ölçümlerde NO gazına karşı en yüksek seçiciliğe sahip olduğu görülmektedir.

6.6. Zeolit Filtre ile Yapılan Ölçümler

Yapılan ölçümler sonucunda 40 döngü $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensöründe maksimum duyarlılıklar sergilediği gözlendi. Eniyileme yapılan sensör malzemesi üzerine seçiciliği arttırmak için Zeolit A ince film kaplandı. Zeolit A ince film kaplanan sensörün yapısal ve morfolojik özellikleri incelendi. Gaz ölçümleri tekrarlanarak zeolit A ince filmin filtre görevi görüp görmediği araştırıldı. Sonuçlar tartışıldı.

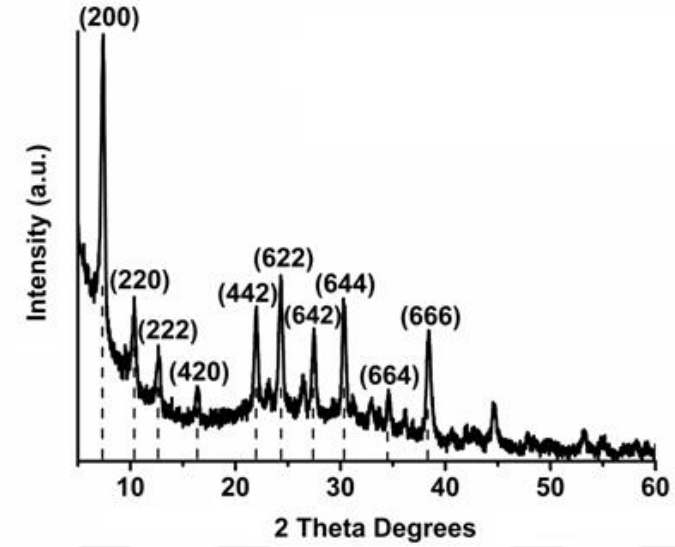
6.6.1. Zeolit A filmin sensör yüzey üzerine kaplanması

Zeolit A film hazırlama prosedürü iki aşamadan oluşmaktadır: tohum tabakası oluşumu ve ardından bu tohum kristallerinin büyümesi. İlk aşamada, zeolit A kristalleri, ağırlıkça % 5'lik etil asetat içeren bir etanol süspansiyonu kullanılarak $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensöründe (10 mm x 25 mm) 30 saniye süre ile 5000 rpm'de spin kaplama ile 100 nm boyutlu olarak çöktürüldü. Tohum kristalleri $11.25SiO_2$: $1.8Al_20_3$: 13.4 (TMA) $_2O$: $0.6Na_2o$: $700H_20$ [117] molar bileşimi kullanılarak hidrotermal olarak sentezlendi. Bu hazırlama işleminde, tetrametilamonyum hidroksit (ağırlıkça % 25 TMAOH, Aldrich) ve alüminyum izopropoksit (% 98+, Aldrich), ultra saf reçineyle arındırılmış su içerisinde çözdürüldü ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Bu bileşenlerin çözülmesinden sonra, tetraetil ortosilikat (% 99 + TEOS, Acros) ve sodyum hidroksit (% 97 NaOH, J.T. Baker) ilave edildi ve viskoz jel 15 st için oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım, 60 mL yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) şişeye aktarıldı. Statik sentez, 8 saat süreyle 100 ˚C'de gerçekleştirildi; ürünler oda sıcaklığına soğutuldu, santrifüjlendi, deiyonize su ile yıkandı ve gece boyunca atmosferde ~ 70 °C'de kurutuldu. Tohumlanmış sensörler, ortam havasında (30 ° C'den 350 ° C'ye 5 ° C / dakika ısıtılarak, izotermal ısıtma 350 °C'de 9 saat boyunca ve 30 °C'ye konvektif soğutma) ısı ile tavlandı. Zeolit A filminin hazırlanışının ikinci aşamasında, $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörlerini çöktüren tohum kristalleri, $0.12NaO_2$:$5SiO_2$:$0.72Al_2O_3$:$5.8(TMA)_2O$:$250H_2O$ [118-119]

molar bileşimi kullanılarak büyütüldü. Bu hazırlama işleminde, tetrametilamonyum hidroksit (ağırlıkça% 25 TMAOH, Aldrich) ve alüminyum izopropoksit (% 98+, Aldrich), ultra saf reçineyle arındırılmış su içerisinde çözündürüldü ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Bu bileşenlerin çözülmesinden sonra, silika solüsyonu (HS-40 wt., Aldrich) ve sodyum hidroksit (% 97 NaOH, J.T. Baker) ilave edildi. Ortaya çıkan viskoz jel, ikincil büyüme karışımı oluşturmak üzere oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Tohum tabakaları aşağıya yönde duran $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ sensörleri çapraz olarak konik santrifüj tüplerine yerleştirildi. Substratlar büyüme karışımına tamamen daldırıldı. 100 ˚C'de 9 saatlik statik hidrotermal işlemden sonra, santrifüj tüpünün içeriği soğuk suda oda sıcaklığına soğutuldu. Büyüme karışımındaki bazı faz ayrımı / çökelmesi hidrotermal muameleden sonra gözlendi; Bununla birlikte, beyaz yapılı akışkan halen alt tabakaları örttüğü görüldü. Daha sonra $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörleri üzerine büyütülen zeolit A filmleri, büyüme karışımından çıkarıldı, iyice 1L deiyonize suyla durulandı, hemen bir hava tabancası kullanılarak hava ile kurutuldu ve kurutmak için gece boyunca oda sıcaklığında bırakıldı. Zeolit A film büyütülen $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörün yapısal ve morfolojik analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuarında yapıldı. SEM analizleri Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM, FEI Quanta 400) ile incelendi. XRD analizleri ise Rigaku-Ultima IV X-ışını toz kırınımı (XRD) ile incelendi.

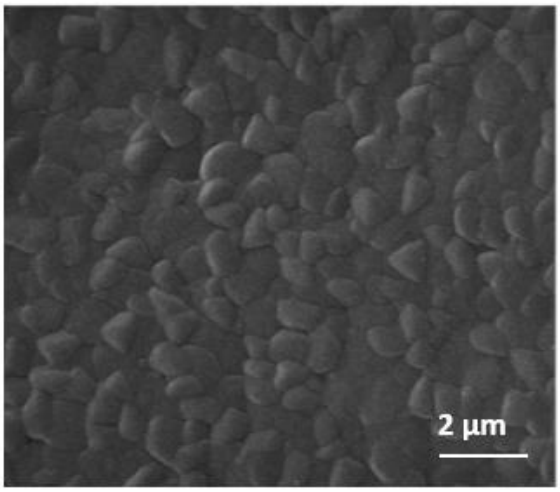
6.6.2. Sensör yüzey üzerine kaplanan zeolit A filmin yapısal ve morfolojik özellikleri

Şekil 6.61'da zeolit A kaplı $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörün XRD analizi verilmektedir. XRD pikleri JPCDS Card No: 97-002-4901 ile uyum içerisindedir. Zeolit A yapısı saf fazındadır ve içerisinde safsızlık atomları bulunmamaktadır.



Şekil 6.61. Zeolit A kaplı $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörün XRD analizi

Şekil 6.62'de Zeolit A kaplı $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörün kaplandıktan sonra SEM analizi verilmektedir. SEM analizlerinden üretilen zeolit filmin kalınlığı 656 nm olarak bulunmuştur.

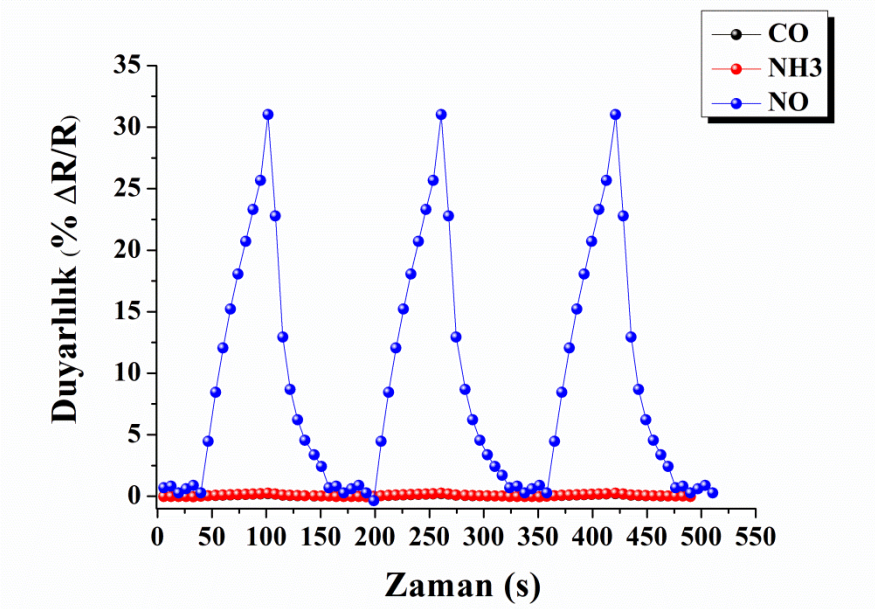


Şekil 6.62. Zeolit A kaplı $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörün kaplandıktan sonra SEM analizi

6.6.3. Sensör yüzey üzerine kaplanan zeolit A filmin ile yapılan gaz sensör ölçümleri

Zeolit film kaplanmadan önce yapılan seçicilik ölçümlerinde NO gazının yanı sıra CO ve NH_3 gazlarına da yüksek duyarlılık gösterdiği için zeolit A film kaplı $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörün NO, CO ve NH_3 gazları için seçicilik ölçümleri yapıldı. Ölçümler oda sıcaklığında yapıldı. Şekil 6.63.'de zeolit A kaplı $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörün 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için

duyarlılık-zaman grafiği verilmektedir.

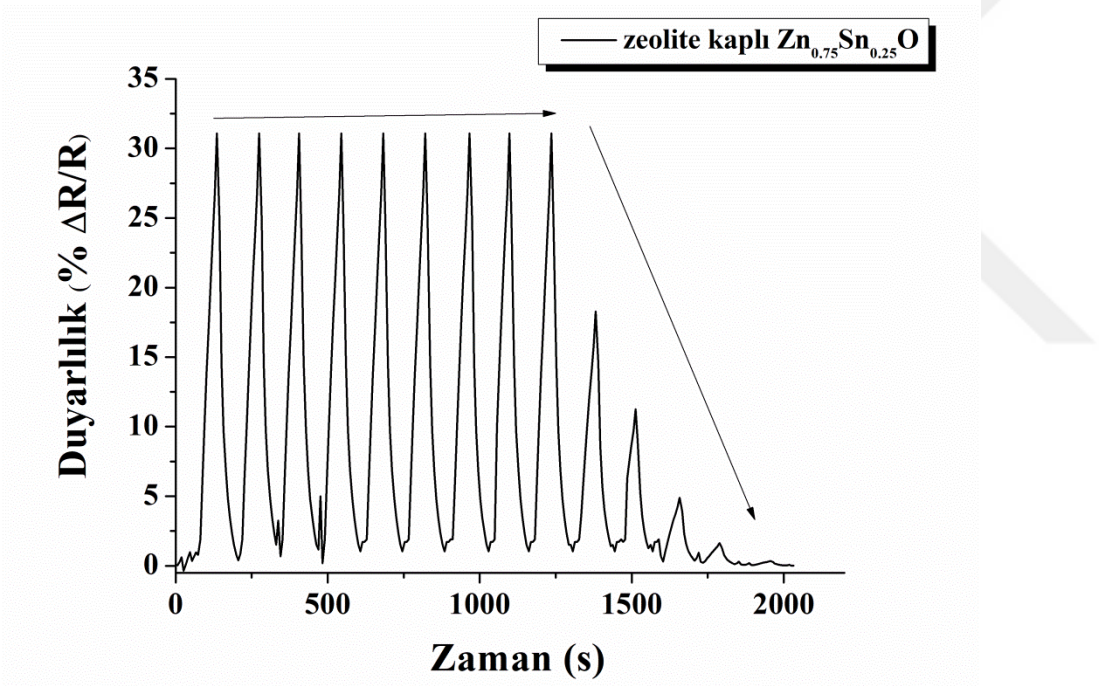


Şekil 6.63. Zeolit A kaplı $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörün duyarlılık-zaman grafiği

Zeolit kaplı olmayan sensörün çalışma sıcaklığı 55 °C iken zeolit filtre kaplandıktan sonra yapılan ölçümlerde çalışma sıcaklığı oda sıcaklığına düşmektedir. Grafikten görüldüğü üzere zeolit filtre NH_3 ve CO gazlarını elimine ederken, NO gazına karşı da yüksek seçicilik sergilemektedir. 20 ppb NO gazı için % 31 duyarlılık sergilerken, CO gazı için % 0.21 ve NH_3 gazı için % 0.25 duyarlılık sergilemektedir.

Oda sıcaklığında hidrofilik zeolit A, zeolit gözeneklerinde ve kristalin boşlukların duvarlarında adsorbe edilen suya sahiptir ve diğer moleküllerin geçişini engeller [120]. NH_3 (NH3, 0.41 nm'lik zeolit A gözenek boyutundan daha küçük 0.326 nm'lik kinetik çaplara sahip olsa da) zeoliti geçebilir [121]. Oda sıcaklığında zeolit A gözeneklerinde adsorbe edilen su büyük ihtimalle NH_3 geçişini engellediği düşünülmektedir. Vilaseca ve ark. LTA tipi zeolit modifiye sensörlerin filtreleme kapasitesinin, nem içeren beslemeler kullanıldığında (yani,% 50 RH'ye karşı kuru besleme) ilave bloklama molekülleri [122] sağlayarak önemli ölçüde iyileştiğini göstermiştir. CO algılaması durumunda, ürün gazı, ayrıca zeolit gözenekleri üzerinde adsorbe edilebilen CO_2 idi (su ve CO2, 0.41 nm'lik zeolit A gözenek boyutundan küçük olan sırasıyla 0.265 ve 0.33 nm kinetik çaplarına sahiptir) [123].

Hidrofilik zeolit A üzerinde su ve CO_2'nin bloke edici etkisi hem sensör seçiciliğinde gözlenen değişikliklere katkıda bulunabildiğini gösterdiler. NO durumunda (NO'nun kinetik çapı 0,317 nm), çalışma sıcaklığı oda sıcaklığından beri su etkisini bloke etmenin beklenmesine rağmen NO gazı zeolit A gözeneklerinden geçirildi. NH3, CO ve NO gazlarına yönelik gaz algılamada gözlenen seçicilik farklılıkları farklı difüzyon oranları ve bu gazların zeolit filmi boyunca geçirgenlikleri nedeniyle olabilir [124]. Çalışma sıcaklığı düşmüş ve 20 ppb gazına karşı oldukça yüksek bir duyarlılık sergilemiştir. Zeolit A film kaplanmayan $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörü 20 ppb NO gazına karşı % 9 duyarlılık sergilerken, zeolit A film kaplı olan sensör % 31 duyarlılık sergilemiştir. Şekil 6.64'de Zeolit A kaplı $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörün tekrarlanabilirlik grafiği verilmektedir.



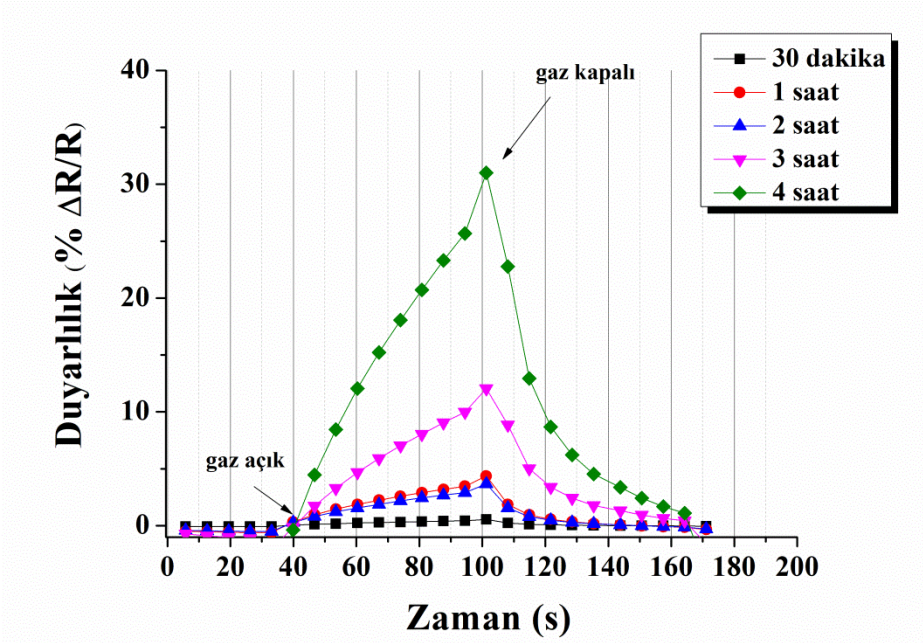
Şekil 6.64. Zeolit A kaplı $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörün tekrarlanabilirlik grafiği

Grafikten görülmektedir ki zeolit A film kaplı sensörde 10 tekrarlanabilirlik ölçümünden sonra duyarlılıklarda düşme başlamaktadır. Bir süre sonra zeolitin kanallarının dolmaya başladığı ve duyarlılık özelliğini kaybettiği düşünülmektedir. Bir sensörün bir gaza verdiği tepki, buharın algılama malzemesine olan difüzyonundan etkilenir [125].

Zeolitler, zeolit kristalleri içerisinde iyi tanımlanmış mikro gözeneklere bağlı olarak yüksek yüzey alanına sahiptir. Sensör mikroyapısının, sensör yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonların kinetiğinde önemli bir rol oynadığı öne sürülmüştür; daha gözenekli bir mikroyapı algılama

elemanına yüksek bir alan-hacim oranı getirir ve sonuç olarak algılama sisteminin genel iletkenliğinin geliştirilmesine katkıda bulunan yüzey-reaktif sitelerin konsantrasyonunu arttırır [126].

Böylelikle elde edilen yüksek yüzey alanı, zeolit A kaplı $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensör tepkimesini, modifiye edilmemiş $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensöre göre arttırmıştır. Dahası, literatürde serigrafik baskı, daldırma kaplama ve mikro düşürme teknikleriyle karşılaştırıldığında, ikincil büyüme yöntemi uygulayarak daha kompakt ve birleşik büyüyen zeolit tabakası oluşturduğu görülmüştür. Sensörün tepkisinin yüksek derecede kristal-süreklilik ile arttırılabileceği önerilmiştir [127]. Belirli bir ölçüm sayısından sonra kanallarda dolma gözlenmesinden dolayı NO gazı kapatılmış ve zeolit filmin tekrar başlangıç değerine dönmesi beklenmiştir. Bekleme süreleri değiştirilerek ölçümler tekrarlanmıştır. Şekil 6.65'de Zeolit A kaplı $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörün yenilenme (regeneration) grafiği verilmektedir.



Şekil 6.65. Zeolit A kaplı $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörün yenilenme (regeneration) grafiği

Sensör başlangıç duyarlılık değerine 4 saat bekleme süresinden sonra geri dönmüştür. Adsorpsiyon koşullarında, adsorpsiyon hızı desorpsiyon oranına kıyasla arttırıldığından, hedef gaz adsorbe edilebilen sensör katmanı tarafından "geri dönüşümsüz" olarak adsorbe edilir ve gaz birikimine bağlı olarak en az bir maddi özelliğin değişimine neden olur [128]. Tanımlanan koşullar altında kısa bir rejenerasyon adımında, önceden adsorbe edilen gaz

molekülleri yüzeyden salınır ve adsorpsiyon kapasitesi geri kazanılır [128].

MOS teknolojisine dayalı ticari elektronik burun sistemlerinde her bir ölçüm için sisteme ayrı bir filtre takılmaktadır. Tek kullanımlık olan bu filtreler her yeni ölçümde değiştirilmelidir, bu ise sensör maliyetini arttırmaktadır [129]. Çalışmamızda üretilen sensör malzemesi başlangıç değerine 4 saatte geri dönmüştür. Böylelikle filtrenin her ölçüm sonucunda değiştirilmesine gerek kalmadığı için maliyetin azalacağı düşünülmektedir.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında astım hastalığının teşhisinde kullanılan elektronik burun sistemleri için sensör olarak kullanılacak algılayıcı yüzey metal oksit yapılar SILAR metodu ile büyütüldü ve karakterizasyonu yapıldı. Katkı oranına ve SILAR döngü sayısına bağlı olarak gaz algılama özellikleri üzerindeki etkilerini inceleyebilmek için farklı konsantrasyonlarda ve döngülerde kalay ile katkılanan ZnO yapıları Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) metodu ile büyütüldü. Büyütülen sensörlerin yapısal ve morfolojik özellikleri X-ışını Kırınım Cihazı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Optik Soğurma ile incelendi. Üretilen yapıların gaz sensörü olarak çalışma sıcaklığının belirlenmesi için 30-135 °C sıcaklık aralığında gaz algılama ölçümleri yapıldı. Katkılama oranına ve döngü sayısına bağlı olarak NO gaz algılama özellikleri incelendi. Numunelerin optimum çalışma sıcaklığı 105˚C olarak belirlendi. 105˚C'de farklı gaz konsantrasyonlarında gaz algılama ölçümleri yapıldı. Üretilen sensörlerin eniyileme çalışmaları sonucunda 40 döngü olarak üretilen sensörlerde maksimum duyarlılık elde edildiği görüldü. 40 döngü olarak üretilen sensörler 300 ˚C sıcaklıkta azot gazı ortamında tavlandı. Böylelikle tavlamanın NO gaz algılama özellikleri üzerindeki etkileri incelendi. Tavlama işleminden sonra sensörlerin yapısal ve morfolojik özellikleri X-ışını Kırınım Cihazı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Optik Soğurma ile tekrar incelendi. Tavlanmış sensörlerde NO gaz algılama özellikleri tekrarlanarak eniyileme işlemine devam edildi. Tavlama işlemi ile birlikte çalışma sıcaklığının 55 ˚C'ye düştüğü gözlenirken, üretilen sensörlerin en düşük gaz konsantrasyonu 50 ppb NO gaz konsantrasyonundan 20 ppb NO gaz konsantrasyonuna düştüğü gözlendi. Eniyilenen numuneler için NO gaz algılama ve seçicilik ölçümleri tekrarlandı. Temel Bileşen Analizi ile tavlanan sensörlerin tekrarlanabilirlik özellikleri incelendi. Sensörlerin NO gazına karşı yüksek seçicilik gösterirken, tekrarlanabilir özelliklerinin daha yüksek olduğu görüldü. Tavlanan sensör malzemeleri içerisinde $Zn_{0,75}Sn_{0,25}O$ sensörünün en yüksek duyarlılık gösterdiği elde edildi. Seçiciliği arttırmak için, eniyilenen numunelerden seçilerek $Zn_{0,75}Sn_{0,25}O$ sensörlerinin üzerine zeolit A filtre kaplanarak seçicilik özellikleri incelendi. En yüksek duyarlılık gösterilen NO gazının yanı sıra CO ve NH_3 gazları kullanılarak seçicilik ölçümleri yapıldı. Zeolit A filtre kaplanarak yapılan ölçümler sonucunda sensörlerin NO gazına karşı yüksek duyarlılık sergilerken, CO ve NH_3 gazlarını elimine ettiği görüldü.

Tavlanmamış sensör serilerinde

İlk olarak üretilen sensörlerin çalışma sıcaklığının tespit edilebilmesi için oda sıcaklığından 135 ºC'ye kadar ölçümler alındı. Tavlanmamış $Zn_{1-x}Sn_xO$ serisi için 105 °C olarak hesaplanmıştır. Maksimum duyarlılık elde edilen sıcaklıklardan sonra duyarlılıklarda düşme gözlenmiştir ve bu nedenle ölçümler 135 °C'de bitirildi. Belli bir sıcaklığın üstünde numunelerde duyarlılıkların azalmasının nedeni malzemede bozulmalar meydana gelmeye başlamış olmasıdır. Belirli bir sıcaklığın altında duyarlılığın olmamasının asıl nedeni elektriksel olarak kararsızlıktır. Elektriksel kararsızlığın sebebi ortamdaki karışık oksit fazlarıdır ve buna bağlı olarak çalışma sıcaklığının etkisi ile kimyasal olarak adsorblanan moleküler oksijen tipi O^{-2}, O^- veya O şeklinde olup yüzeydeki taşıyıcı elektron sayısını değiştirmeleridir. Sıcaklık artışı ile birlikte karışık oksit fazlarının azalması ile birlikte kararsızlık kaybolmaktadır. Aynı zamanda yüzeye gönderilen oksijen atomlarının enerjisindeki artış kararsızlığa yol açmakta ve hedef gaz ile istenilen reaksiyona girilmesine engel olmaktadır. Bu nedenle gaz sensör malzemelerinin her biri kendisine özgü belirli bir çalışma sıcaklığına sahip olmaktadır. Tavlanmamış $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensör serisinde 105 °C çalışma sıcaklığında farklı gaz konsantrasyonları için ölçümler alındı. En düşük gaz konsantrasyonu serisinde $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensör serisinde 50 ppb olarak bulundu. $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensör serilerinde 20 döngü, 30 döngü ve 40 döngü olarak üretilen tavlanmamış sensörlerin en düşük gaz konsantrasyonları için hesaplanan duyarlılıkları verilmektedir. Çizelge 7.1. $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensör serisinin tavlanmamış 20, 30 ve 40 döngü olarak üretilen sensörlerin 50 ppb NO gaz konsantrasyonu için hesaplanan duyarlılıkları verilmektedir.

Çizelge 7.1. $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensör serisinin tavlanmamış 20, 30 ve 40 döngü olarak üretilen sensörlerin 50 ppb NO gaz konsantrasyonu için hesaplanan duyarlılıkları

50 ppb NO gaz konsantrasyonu	20 döngü	30 döngü	40 döngü
$Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$	%4,74	%5,37	%9,15
$Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$	%3,01	%3,74	%4,16
$Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$	%1,74	%1,98	%2,78
SnO_2	%1,34	%2,15	%3,37

Tavlanmamış sensör serilerinde % 25 katkılama yapılan sensörlerde diğer sensörlere göre daha yüksek duyarlılıklar elde edildiği görülmektedir. Yapılan ölçümlerde en düşük gaz konsantrasyonunda $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörünün en yüksek duyarlılık verdiği görülmektedir.

Seçicilik ölçümleri

Eniyileme sonucunda 40 döngü sensörlerde maksimum duyarlılıklar elde edildiği görüldü ve seçicilik ölçümleri 40 döngü üretilen sensörler için çalışma sıcaklığında yapıldı. Diğer hedef gazlar içinde bu sıcaklıkta ölçümler yapılarak sıcaklık sabit tutularak diğer parametrelerin incelenmesi sağlandı. Çizelge 7.2'den Çizelge 7.5'e kadar olan grafiklerde $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensör serisinde verilen seçicilik ölçümleri verildi.

Çizelge 7.2.$Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensöründe seçicilik ölçümleri

	CO_2	NH_3	H_2	CO	NO
50 ppb	% 0,2	% 2,13	% 0,09	% 2,41	% 9,15
100 ppb	% 0,34	% 4,70	% 0,48	% 11,12	% 13,74
1 ppm	% 0,45	% 6,77	% 1,14	% 16,00	% 19,76
5 ppm	% 1,32	% 11,27	% 1,56	% 26,65	% 32,91
10 ppm	% 1,53	% 13,05	% 2,12	% 30,83	% 38,08
25 ppm	% 1,5	% 18,51	% 5,85	% 43,75	% 54,03

Çizelge 7.3. $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ sensöründe seçicilik ölçümleri

	CO_2	NH_3	H_2	CO	NO
50 ppb	% 0,22	% 3,20	% 0,11	% 2,89	% 3,16
100 ppb	% 0,37	% 7,06	% 0,58	% 13,35	% 7,72
1 ppm	% 0,49	% 10,15	% 1,36	% 19,20	% 13,54
5 ppm	% 1,45	% 16,91	% 1,87	% 31,98	% 23,03
10 ppm	% 1,68	% 19,57	% 2,54	% 37,00	% 27,58
25 ppm	% 1,65	% 27,77	% 7,02	% 52,51	% 33,49

Çizelge 7.4. $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ sensöründe seçicilik ölçümleri

	CO_2	NH_3	H_2	CO	NO
50 ppb	% 0,24	% 4,23	% 0,11	% 1,19	% 2,78
100 ppb	% 0,41	% 9,32	% 0,58	% 5,51	% 2,82
1 ppm	% 0,54	% 13,41	% 1,36	% 7,92	% 5,77
5 ppm	% 1,59	% 22,33	% 1,87	% 13,20	% 8,78
10 ppm	% 1,85	% 25,83	% 2,54	% 15,27	% 11,91
25 ppm	% 1,81	% 36,66	% 7,02	% 21,67	% 15,13

Çizelge 7.5. SnO_2 sensöründe seçicilik ölçümleri;

	CO_2	NH_3	H_2	CO	NO
50 ppb	% 0,26	% 1,80	% 0,09	% 0,84	% 3,37
100 ppb	% 0,45	% 3,98	% 0,47	% 3,87	% 6,58
1 ppm	% 0,59	% 5,73	% 1,11	% 5,57	% 11,45
5 ppm	% 1,75	% 9,54	% 1,52	% 9,27	% 16,97
10 ppm	% 2,03	% 11,04	% 2,07	% 10,73	% 21,05
25 ppm	% 1,99	% 15,66	% 5,70	% 15,22	% 24,36

$Zn_{1-x}Sn_xO$ sensör serisinde yapılan seçicilik ölçümlerinde sensör serisinin en yüksek NO, CO ve NH_3 gazlarına karşı duyarlılık verdiği görüldü. Katkılama oranına bağlı olarak duyarlılıklarda değişimler olduğu gözlendi. Kalay katkısı ile NO gazına karşı olan duyarlılıklarda azalma gözlenirken, CO ve NH_3 gazına karşı olan duyarlılıklarda artış olduğu görüldü.

Tavlanmış sensörler

Tavlanmış sensör serilerinde yapılan sıcaklık ölçümlerinde çalışma sıcaklığı $Zn_{1-x}Sn_xO$ serisi için 55 °C olarak hesaplandı. Çalışma sıcaklığının 105 °C'den 55 °C'ye düştüğü gözlendi. En düşük gaz konsantrasyon ölçümleri ise $Zn_{1-x}Sn_xO$ serisi için 50 ppb'den 20 ppb'ye düştüğü görüldü.

Gaz algılama ölçümleri

Çizelge 7.6 'da $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensör serilerinde 40 döngü olarak üretilen sensörlerin en düşük gaz konsantrasyonları için hesaplanan duyarlılıkları verilmektedir.

Çizelge 7.6. Tavlanmış $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensör serisinin 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için hesaplanan duyarlılıkları

20 ppb NO gaz konsantrasyonu	40 döngü
$Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$	%15,84
$Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$	%10,6
$Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$	%4,56
NiO	%1,94

Çizelge 7.7 ’den Çizelge 7.9 ’a kadar olan grafiklerde tavlanmış $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensör serisinde yapılan seçicilik ölçümleri verildi.

Çizelge 7.7. Tavlanmış $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensöründe seçicilik ölçümleri

	CO	NO	NH_3	H_2	CO_2	ethanol	aseton
20 ppb	% 6,12	% 15,34	% 1,65	% 1,08	% 1,19	% 1,17	% 2,23
1 ppm	% 17,46	% 46,25	% 11,45	% 2,09	% 2,99	% 1,89	% 2,45
25 ppm	% 34,73	% 95,96	% 23,46	% 2,96	% 3,02	% 1,93	% 2,67

Çizelge 7.8. Tavlanmış $Zn_{0.5}Sn_{0.5}O$ sensöründe seçicilik ölçümleri

	CO	NO	NH_3	H_2	CO_2	ethanol	aseton
20 ppb	% 9,6	% 11	% 2,33	% 1,19	% 1,31	% 1,29	% 2,45
1 ppm	% 28,66	% 37,02	% 13,91	% 2,30	% 3,29	% 2,08	% 2,70
25 ppm	% 39,62	% 61	% 26,25	% 3,25	% 3,32	% 2,12	% 2,94

Çizelge 7.9. Tavlanmış $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ sensöründe seçicilik ölçümleri

	CO	NO	NH_3	H_2	CO_2	ethanol	aseton
20 ppb	% 17,08	% 4,56	% 3,59	% 1,91	% 1,43	% 1,29	% 2,45
1 ppm	% 29,15	% 21,45	% 17,24	% 2,92	% 3,96	% 2,08	% 2,70
25 ppm	% 46,36	% 52,5	% 31,96	% 3,41	% 3,25	% 2,12	% 2,94

Çizelge 7.10. Tavlanmış SnO_2 sensöründe seçicilik ölçümleri

	CO	NO	NH_3	H_2	CO_2	ethanol	aseton
20 ppb	% 17,36	% 1,94	% 3,19	% 1,87	% 1,40	% 1,26	% 2,40
1 ppm	% 29,63	% 20,97	% 15,35	% 2,85	% 3,88	% 2,03	% 2,63
25 ppm	% 47,11	% 40	% 28,45	% 3,33	% 3,17	% 2,08	% 2,87

$Zn_{1-x}Sn_xO$ sensör serisinde yapılan seçicilik ölçümlerinde sensör serisinin en yüksek NO, CO ve NH_3 gazlarına karşı duyarlılık verdiği görüldü. Katkılama oranına bağlı olarak duyarlılıklarda değişimler olduğu gözlendi. Kalay katkısı ile NO gazına karşı olan duyarlılıklarda azalma gözlenirken, CO ve NH_3 gazına karşı olan duyarlılıklarda artış olduğu görüldü.

Zeolit filtre kaplı (ZIF) sensörlerin analizleri

Gaz algılama ölçümleri

Zeolit film $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörü, üzerine kaplanarak en yüksek duyarlılık veren NO, CO ve NH_3 gazları için 20 ppb gaz konsantrasyonunda ölçümler alındı. Çalışma sıcaklığının oda sıcaklığına kaydığı görüldü. Çizelge 7.11'de ZIF kaplanmadan önce ve kaplandıktan sonra elde edilen duyarlılıklar verildi.

Çizelge 7.11. ZIF kaplanmadan önce ve kaplandıktan sonra elde edilen duyarlılıklar

Oda sıcaklığı	20 ppb NO gaz konsantrasyonu	
	ZIF kaplanmadan önce	ZIF kaplandıktan sonra
$Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$	%15	% 31

ZIF kaplanması ile çalışma sıcaklığının oda sıcaklığına düşürülmesinin yanı sıra duyarlılıklarda artış olduğu görüldü. $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensöründe maksimum duyarlılık elde edildi. ZIF kaplanması duyarlılıkların artışının yanı sıra CO ve NH_3 gazını elimine ederek tek bir gaz seçiciliği sağladığı görüldü. Tekrarlanabilirlik ölçümlerinden belirli bir süre sonra zeolitin kanallarında dolma başladığı ve duyarlılıklarda düşme olduğu gözlendi. Belirli bir süre bekleme sonrasında ölçümlere tekrar edildi. Belirli aralıklarla ölçümler tekrarlanmaya başlandı. Böylelikle kaplanan ZIF filmlerin yenilenme süresi hesaplandı. Çizelge 7.12'de yenilenme süresi verildi.

Çizelge 7.12. Sensörün Yenilenme Süreleri

	Yenilenme süresi (Regeneration Time)
$Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$	4 saat

Ucuz, düşük maliyetli ve özel şartlar gerektirmeyen SILAR metodu ile üretilen sensöler NO gazı için yüksek duyarlılıklar vermiştir. Bununla birlikte zeolit filtrenin sensör yüzeylerine kaplanması ile yüksek duyarlılık ve seçicilik elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Ampuero, S. and Bosset, J.O. (2003). The electronic nose applied to dairy products: a review, *Sensors and Actuators B*, 94, 1–12.

2. Saraoğlu, H.M. ve Çakmak, N. (2008). Nefes Kokusundan Hastalık Tanısı için Nefes Neminin QCM Sensörlere Etkisinin Yapay Sinir Ağı ile İncelenmesi, *Akademik Bilişim*, 435-441.

3. Turktas, H., Oğuzülgen, I. K., Kokturk, N., Memis, L. and Erbas, D. (2003). Correlation of exhaled nitric oxide levels and airway inflammation markers in stable asthmatic patients, *Journal of Asthma*, 40(4), 425-30.

4. Oğuzülgen, İ. K. (2013). Ekspirasyon Havasında Nitrik Oksid Ölçümü, *Turk Toraks Dergisi*, 14 (Supplement 2), 37-40.

5. Oguzulgen, I.K., Turktas, H. and Erbas, D. (2000). Airway inflammation in premenstrual asthma, *Journal of Asthma*, 39(6), 517–22.

6. Olin, A.C., Andelid, K., Vikgren, J., Rosengren, A., Larsson, S., Bake, B. and Ekberg-Jansson, A. (2006). Single breath N_2-test and exhaled nitric oxide in men. *Respiratory Medicine*, 100, 1013–1019.

7. Moncada, S., Palmer, R.M. and Higgs, E.A. (1989). Biosynthesis of nitric oxide from L-arginine. A pathway for the regulation of cell function and communication. *Biochemical Pharmacology*, 38(11), 1709-1715.

8. Palmer, R.M. and Moncada, S. (1989). A novel citrulline-forming enzyme implicated in the formation of nitric oxide by vascular endothelial cells. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 158(1), 348-52.

9. Gao, Z. (2003). The anti-oxidant effect of nitric oxide. Iowa University. *Free radical and. radiation biology program*, 2.

10. Gustafsson, L.E., Leone, A.M. and Persson, M.G. (1991). Endogenous nitric oxide is present in the exhaled air of rabbits, guinea pigs and humans. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 181, 852-857.

11. Kosay, S., Bayındır, O. ve Ülker, S. (1996). *Nitrik oksit'in patolojik olaylardaki rolü*. İzmir, Ege Üniversitesi Basımevi, 35-44.

12. Pearce, T. C., Schiffman, S.S., Nagle, H.T. and Gardner J.W. (2003). *Handbook of Machine Olfaction*,. KGaA, Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH&Co.

13. Ampuero, S. and Bosset, J.O. (2003). "The electronic nose applied to dairy products: a review", *Sensors and Actuators B*, 94, 1–12.

14. Kharitonov, S.A. and Barnes, P.J. (2001). Exhaled markers of pulmonary disease. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 163, 1693–1722.

15. Öztürk, H. (2008). *Sentetik diyabetli nefesindeki aseton miktarının elektronik burun ve yoğunlaştırıcı kullanılarak belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 3-5.

16. Senyücel, N. (2013). *Zararlı kokuları algılayıp internet üzerinden ileten elektronik burun tasarımı.* Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 5-7.

17. Barsan, N., Koziej, D. And Weimar, U. (2007). Metal oxide-based gas sensor research: How to?, *Sensors and Actuators B*, 121, 18–35.

18. Korotcenkov, G. (2007). 'Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?', *Materials Science and Engineering*, 139, 1-23.

19. Korotchenkov, G.S., Dmitriev, S.V. and Brynzari, V.I. (1999). Processes development for low cost and low power consuming SnO_2 thin film gas sensors (TFGS), *Sensors and Actuators B*, 54, 202–209.

20. Rashid, Z.M.T. (2013). *Solunum Gazlarının Analizi ile Bazı Hastalıkların Teşhisi,* Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 20-35.

21. Çolak, Z. (2008). *Anodik Oksidasyon Yöntemi ile Üretilen Titanyum Oksit Nanotüplerin Hidrojen Gazı Algılama Özelliklerinin İncelenmesi,* Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Ensititüsü, Gebze, 33-39.

22. Kim, W., Baek, M. and Yong, K. (2016). Fabrication of ZnO/CdS, ZnO/CdO core/shell nanorod arrays and investigation of their ethanol gas sensing properties. *Sensors and Actuators*, 223(2), 599-605.

23. Baytöre, C. (2013). *Değişik fonksiyonel gruplara sahip kaliksaren molekülleri kullanılarak organik uçucu gaz sensörlerinin geliştirilmesi.* Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 16-21.

24. Karaduman, I. (2013). *Grafen yapıların karbon oksit ortamında elektriksel karakterizasyonu.* Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Ankara, 24-32.

25. Liu, X., Cheng, S., Liu, H., Hu, S., Zhang, D. and Ning, H. (2012). A survey on gas sensing technology. *Sensors*, 12(2), 9635-9665.

26. Grossmann K., Weimar U. and Barsan N. (2013). Semiconductors and Semimetals, Chapter Eight – *Semiconducting Metal Oxides Based Gas Sensors*, 261–282.

27. Yongxiang L., Adrian T., Wojtek W., Kosmas G. and Kourosh K. (2003). Investigation of the oxygen gas sensing performance of Ga2O3 thin films with different dopants *Sensors Actuators B*, 93, 431–434.

28. Lei, Y. J. (1993). Sensors for toxic gas detection platinum metals perform an important role.. *Platinum Metals Review*, 37(3), 146-150.

29. Kita, J., Engelbrecht, A., Schubert, F., Grob, A., Rettig, F. and Moos, R. (2015). Some practical points to consider with respect to thermal conductivity and electrical resistivity of ceramic substrates for high temperature gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 213(2), 541-546.

30. Durrani, S. M. A. and Al-Kuhaili, M. F. (2008). Effect of biasing voltages and electrode metals and metarials on the sensitivity of electron beam evaporated HfO_2 thin CO sensor, *Saterials Chemistry And Physics*, 109(2), 56-60.

31. Öztürk, Z. Z., Şahin, Y., Kösemen, A., Torun, İ., Kılınç, N. and Öztürk, S. (2014). Hydrogen sensing properties of ZnO nanorods effects of annealing, temperature and electorde structure, *International Journal Of Hydrogen Energy*, 39(2), 5194-5201.

32. Mirzaei A., Park, S., Sunb, G. J., Kheel, H. and Lee, C. (2016). CO gas sensing properties of $In_4Sn_3O_{12}$ and TeO_2 composite nanoparticle sensors, *J. Hazar. Mater.*, 305(2), 130-138.

33. Taşaltın, N. (2010). *Palladyum, Niobyum, Tantalyum nanotellerin üretilmesi ve hidrojen gazını algılama özelliklerinin incelenmesi.* Doktara Tezi, Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 7-9.

34. Şennik, E. (2009). *Yüksek yönelim pirolitik grafit (HOPG) kullanılarak paladyum nanotel dizilerini üretilmesi ve hidrojen gazını algılama özelliklerinin incelenmesi.* Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 22.

35. Wetchakun, K., Samerjai, T., Tamaekong, N., Liewhiran, C., Siriwong, C., Kruefu, V., Wisitsoraat, A., Tuantranont, A. and Phanichphant, S. (2011). Semiconducting metal oxides as sensors for enviromentally hazardous gases, *Sensors and Actuators B*, 160(2), 580-591.

36. Günkaya, G. (2008). *Nanokristalin SnO_2 sentezlenmesi ve elektroforez kaplama yöntemiyle sensör üretimi.* Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 33-34.

37. Gonga, F., Gonga, Y., Liua, H., Zhanga, M., Zhanga, Y. and Li, F. (2016). Porous In_2O_3 nanocuboids modified with Pd nanoparticles for chemical sensors, *Sensors and Actuators B*, 223(2), 384-391.

38. Nasirian, S. and Moghaddam, M. H. (2015). Polyaniline assisted by TiO_2:SnO_2 nanoparticles as a hydrogen gas sensor at enviromental conditions, *Applied Surface Science*, 328(2), 395-404.

39. Li, H. Y., Cai, X. Z., Ding, C. J. and Guo, X. (2015). Gigantically enhanced NO sensing properties of WO_3/SnO_2 double layer sensors with Pd decoration, *Sensors and Actuators B*, 220; (2), 398-405.

40. Yan, W., Hu, M., Wang, D. and Li, C. (2015). Room temperature gas sensing properties of porous silicon V_2O_5 nanorods composite, *Appl. Surf. Sci.*, 346(2), 398-405.

41. Sypien, L. B., Radecka, M., Rekas, M., Swierczek, K., Mauke, M. K., Graule, T. and Zakrzewska, K. (2015). Grain size dependent gas sensing properties of TiO_2 nanomaterials, *Sensors and Actuators B*, 211(2), 67-76.

42. Wang, Z., Hu, M., Wei, Y., Liu, J. and Qin, Y. (2016). Low temperature NO_2 sensing properties and morphology controllable solvothermal synthesis of tungsten oxide nanosheets nanorods, *Applied Surface Science*, 362(2), 525-531.

43. Gionco, C., Fabbri, D., Calza, P., and Paganini, M. C. (2016). Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Tests of N-Doped Zinc Oxide: A New Interesting Photocatalyst, *Journal of Nanomaterials* 10, 1155.

44. Nause, J. (1999). *ZnO Broadens The Spectrum,* III-Vs Review 12, 28.

45. Shiloh, M. and Gutman, J. (1971). Growth Of ZnO Single Crystals By Chemical Vapour Transport, *Journal of Crystal Growth*, 11, 105.

46. Sekiguchi, T., Miyashita, S., Obara, K., Shishido, T. and Sakagami, N. (2000). Hydrothermal Growth Of ZnO Single Crystals And Their Optical Characterization, *Journal of Crystal Growth* 214/215, 72.

47. Tulun, F. R. (2016). *Gaz algılayıcı olarak kullanılmak üzere ZnO tetrapod nanoyapıların CVD yöntemiyle üretilmesi ve karakterizasyonu.* Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 3.

48. Pearton, S. J., Norton, D. P., Ip, K., Heo, Y. W., and Steiner, T. (2005). Recent progress in processing and properties of ZnO, *Progress in Materials Science*, 50;3, 293–340.

49. Rogéa, V., Guignard, C., Lamblin, G., Laporte, F., Fechete, I., Garin, F., Dinia, A. and Lenoble, D. (2017). Photocatalytic degradation behavior of multiple xenobiotics using MOCVD synthesized ZnO nanowires, *Catalysis Today*, 05, 88.

50. Coman, T., Timpu, D., Nica, V., Catalin, V., Rambu, A. P., Stoian, G., Olaru, M. and Ursu, C. (2017). Sequential PLD in oxygen/argon gas mixture of Al-doped ZnO thin films with improved electrical and optical properties, *Applied Surface Science*, 01, 102.

51. Güney, H., Coşkun, C., Meral, K. and Tatar, D. (2016). Characterization of DMS $Zn_{1-x}A_xO$ (A: Fe, Ni, Co and Mn, x: 0.01, 0.02, 0.1) grown by ECD method, *Superlattices Microstructurce*, 04, 014.

52. Lzaki, M. and Omi, T. (1996). Electrolyte Optimization for Cathodic Growth of Zinc Oxide Films, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (3), L53-L55.

53. Uslan, İ. (2010). *İnce film kaplama sunumu 1.* Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Eğitim, Ankara, 66-67.

54. Pathan, H. M. and Lokhande, C. D. (2004). Deposation of metal chalconide thin films by succesive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, *Bullettin Material Science*,27(2), 85-111.

55. Söyleyici, M. (2011). *Ir katkılı zno filmlerinin üretilmesi ve bazı fiziksel özelliklerinin İncelenmesi.* Yüksek Lisans Tezi, Eskisehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Eskişehir, 78-81.

56. Yıldırım, M. A. (2010). *SILAR tekniği ile büyütülen ZnO ve CdO ince filmlerinin*

karakterizasyonu ve sandviç yapılarda kullanılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 73.

57. Yılmaz, O. (2014). *Nb Katkılı $BaTiO_3$ Seramiklerin Üretimi ve Karakterizasyonu,* Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay, 24-33.

58. Memişoğlu, G. (2010). *Mavi ışık yayan bir organik diyotta perilen diimid türevi kullanımının etkisi üzerine bir empedans çalışması.* Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 1-2.

59. Dönmez, A. (2008). *PN ve PIN eklem tipi aygıtlarda empedans analizi.* Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla, 32-38.

60. Rai, P., Raj, S., Ko, K.-J., Park, K.-K. and Yu, Y.-T. (2013). Synthesis of flower-like ZnO microstructures for gas sensor applications, *Sensors and Actuators,* 178, 107– 112.

61. Sung, N.-E., Kang, S.-W., Shin, H.-J., Lee, H.-K. and Lee, I.-J. (2013). Cu doping effects on the electronic and optical properties of Cu-doped ZnO thin films fabricated by radio frequency sputtering, *Thin Solid Films*, 547, 285–288.

62. Sriram, S., Lalithambik, K.C. and Thayumanavan, A. (2017). Experimental and theoretical investigations of photocatalytic activity of Cu doped ZnO nanoparticles, *International Journal for Light and Electron Optics*, 04, 013.

63. Sung, N.-E., Kang, S.-W., Shin, H.-J., Lee, H.-K. and Lee, I.-J. (2013). Cu doping effects on the electronic and optical properties of Cu-doped ZnO thin films fabricated by radio frequency sputtering. *Thin Solid Films*, 547, 287.

64. Ferhat, M. and Ahuja, R. (2009). Magnetism and band gap narrowing in Cu-doped ZnO, *Applied Surface Science* 94, 142502.

65. Zhao, J., Xie, C., Yang, L., Zhang, S., Zhang, G. and Cai, Z. (2015). Enhanced gas sensing performance of Li-doped ZnO nanoparticle film by the synergistic effect of oxygen interstitials and oxygen vacancies, *Applied Surface Science,* 330, 126–133.

66. Zou, C., Liang, F. and Xue, S. (2015). Synthesis and oxygen vacancy related NO_2 gas sensing properties of ZnO:Co nanorods arrays by a hydrothermal method, *Applied Surface Science*, 353, 1061–1069.

67. Kim, W., Choi, M. and Yong, K. (2015). Generation of oxygen vacancies in ZnO nanorods/ films and their effects on gas sensing properties, *Sensors and Actuators B* 209, 989–996.

68. Zhang, C., Geng, X., Li, J., Luo, Y. and Lu, P. (2017). Role of oxygen vacancy in tuning of optical, electrical and NO_2 sensing properties of ZnO_{1-x} coatings at room temperature, *Sensors and Actuators B* 248, 886–893.

69.Pati, S., Majumder, S.B. and Banerji, P. (2012). Role of oxygen vacancy in optical and gas sensing characteristics of ZnO thin films, *J. Alloy. Compd.*, 541, 376–379.

70. Li, W., Man, S., Yang, G., Mao, Y., Luo, J., Cheng, L., Gengzang, D., Xu, X. and Yan, S. (2015). Preparation, characterization and gas sensing properties of pureand Ce doped ZnO hollow nanofibers, *Mater. Lett.*, 138, 188–19.

71. Bai, S., Guo, T., Zhao, Y., Sun, J., Li, D., Chen, A. and Liu, C.C. (2014). Sensing performance and mechanism of Fe-doped ZnO microflowers, *Sensors and Actuators B*, 195, 657– 666.

72. Sun, C., Maduraiveeran, G., Dutta, P. (2013). Nitric oxide sensors using combination of p- and n-type semiconducting oxides and its application for detecting NO in human breath, *Sens. Actuators B*, 186, 117– 125.

73. Hieu, H.N., Vuong, N.M., Jung, H., Jang, D.M., Kim, D., Kim, H. and Hong, S.-K. (2012). Optimization of a zinc oxide urchin-like structurefor high-performance gas sensing, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 1127–1134.

74. Berry, L. and Hamwi, A. (2010). Activated- and temperature-controlled carbon filter to avoid interferences of ozone and nitrogen dioxide on semiconducting gas sensors, *Sensors and Actuators B* 150, 700–707.

75. Yan, M., Tylczak, J., Yu, Y., Panagakos, G. and Ohodnicki, P. (2018). Multi-component optical sensing of high temperature gas streams using functional oxide integrated silica based optical fiber sensors, *Sensors and Actuators B* 255;1, 357-365.

76. Wisser, F.M.,Grothe, J. and Kaskel, S. (2016). Nanoporous polymers as highly sensitive functional material in chemiresistive gas sensors, *Sensors and Actuators B* 223, 166-171.

77. Satsuma, A., Yang, D. and Shimizu, K. (2011). Effect of acidity and pore diameter of zeolites on detection of base molecules by zeolite thick film sensor, *Microporous and Mesoporous Materials*, 141, 20-25.

78. Bekkum, H. V., Flanigen, E. M. and Jansen, J. C. (1991). *In introduction to zeolite science and practice,* Elsevier Science Publishing Company Inc., New York.

79. Köseoğlu K. (2013). *Nanogözenekli Zeolit Malzemeye Dayalı Yeni Gaz Boşalma Elektronik Cihazının Özellikleri,* Yüksek Lisans Tezi, Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi, Ankara.

80. Cansever, B. (2004). *Treatment of domestic waste water with natural zeolites*, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü, İzmir.

81. Gottardi, G. and Galli, E. (1985). *Natural zeolites*, Springer, Berlin.

82. Margeta, K., Logar, N. Z., Šiljeg, M. and Farkaš, A. (2013). Natural zeolites in water treatment-how effective is their use, Water Treatment, 1st ed., Elshorbagy, W., Chowdhury, R. K. (Ed.), *Engineering*, 85.

83. Hugon, O., Sauvan, M., Benech, P., Pijolat, C., Lefebvre, F. (2000). Gas separation with a zeolite filter, application to the selectivity enhancement of chemical sensors, *Sensors Actuators B 6*, 235–243.

84. Breck, D. W. (1974). Zeolite molecular sieves structure, chemistry and use, *Wiley-Interscience*, New York.

85. Vilaseca, M., Coronas, J., Cirera, A., Cornet, A., Morante, J.R. and Santamaria, J. (2007). Gas detection with SnO_2 sensors modified by zeolite films, *Sensors and Actuators B 67,* 124, 99.

86. Sahner, K., Schönauer, D., Moos, R., Matam, M. and Post, M. (2006). Effect of electrodes and zeolite cover layer on hydrocarbon sensing with *p*-type perovskite $SrTi_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ thick and thin films, *J. Mater. Sci.* 41, 5828.

87. Fukui, K. and Nishida, S. (1997). CO gas sensor based on Au–La_2O_3 added SnO_2 ceramics with siliceous zeolite coat, *Sensors and Actuators B 67, 235.,* 45, 10.

88. Hugon, O., Sauvan, M., Benech, P., Pijolat, C. and Lefebvre, F. (2000). Gas separation with a zeolite filter, application to the selectivity enhancement of chemical sensors, *Sensors and Actuators B 67, 235.*

89. Sahner, K., Schönauer, D., Kuchinke, P. and Moos, R. (2008). Zeolite cover layer for selectivity enhancement of p-type semiconducting hydrocarbon sensors, *Sensors and Actuators B,* 133, 502.

90. Sahner, K., Hagen, G., Schönauer, D., Reiß, S. and Moos, R. (2008). Zeolites— Versatile materials for gas sensors, *Solid State Ionics*, 179, 2416–2423.

91. Guzeldir, B., Saglam, M. and Ates, A. (2012). Deposition and Characterization of CdS, CuS and ZnS Thin Films Deposited by SILAR Method, *Proceedings of the International Congress on Advances in Applied Physics and Materials Science,* 121, 33-35.

92. Pathan, H. M. and Lokhande, C. D. (2004). Deposation of metal chalconide thin films by succesive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Bulletin of Materials Science,* 27(2), 85-111.

93. Gür, E. (2007). *Çinko Oksit Yarıiletkeninin Yapısal, Optik Ve Elektriksel Karakterizasyon Teknikleriyle İncelenmesi.* Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 45-54.

94. Dönük, Ç. (2012). *CoNiCu ince film alaşımlarının XRD ve XRF ile incelenmesi,* Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 15-30.

95. Aksoy, S. (2006). *Kalay Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri.* Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 29-45.

96. Memişoğlu, G. (2010). *Mavi ışık yayan bir organik diyotta perilen diimid türevi kullanımının etkisi üzerine bir empedans çalışması,* Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 1-2.

97. Ciptohadijoyo, S., Litananda, W.S., Rivai, M. and Purnomo, M.H. (2016). Electronic nose based on partition column integrated with gas sensor for fruit identification and classification, *Computers and Electronics in Agriculture*, 121, 429–435.

98. Tatlıdil, H. (1992). *Uygulamalı Çok Değişkenli İstatiksel Analiz,* Akademi Mat-Ankara, 131.

99. Gómez-Pozos, H., Arredondo, E. J. L., Álvarez, A. M., Biswal, R., Kudriavtsev, Y., Pérez, J. V., Casallas-Moreno, Y. L. and Amador, M.L. O. (2016). Cu-Doped ZnO Thin Films Deposited by a Sol-Gel Process Using Two Copper Precursors: Gas-Sensing Performance in a Propane Atmosphere. *Materials*, 9, 1-16.

100. Choi, G., Satyanarayana, L. and Park, J. (2006). Effect of process parameters on surface morphology and characterization of PE-ALD SnO_2 thin films for gas sensing. *Applied Surface Science*, 252, 7878-7883.

101. Sonker, R.K., Sabhajeet, S.R., Singh, S. and Yadav, B.C. (2015). Synthesis of ZnO nanopetals and its application as NO_2 gas sensor, *Material Letters*, 152, 189–191

102. Sun, C., Maduraiveeran, G. and Dutta, P. (2013). Nitric oxide sensors using combination of p- and n-type semiconducting oxides and its application for detecting NO in human breath, *Sensors and Actuators B*, 186, 117–125.

103. Hong, L.-Y., Ke, H.-W., Tsai, C.-E. and Lin, H.-N. (2016). Low concentration NO gas sensing under ambient environment using Cu_2O nanoparticle modified ZnO nanowires, *Mater. Lett.*, 185, 243–246.

104. Lin, Z., Li, N., Chen, Z. and Fu, P. (2017). The effect of Ni doping concentration on the gas sensing properties of Ni doped SnO_2, *Sensors and Actuators B,* 239, 501-510.

105. Yang, F. and Guo, Z. (2015). Comparison of the enhanced gas sensing properties of tin dioxide samples doped with different catalytic transition elements, *Journal of Colloid and İnterface Science 448, 265-274.*

106. Sutka, A, Pärna, R. Mezinskis, G. and Vambola, K. (2014). "Effects of Co ion addition and annealing conditions on nickel ferrite gas response, *Sensors and Actuators B* 192, 173–
180.

107. Wang, C., Zeng, W., Luo, L., Zhang, P. and Wang, Z. (2016). Gas-sensing properties and mechanisms of Cu-doped SnO_2 spheres towards H_2S, *Ceramics International* 42, 10006–10013.

108. Xiong, Y., Xu, W., Ding, D., Lu, W., Zhu, L., Zhu, Z., Wang, Y. and Xue, Q. (2018). Ultra-sensitive NH_3 sensor based on flower-shaped SnS_2 nanostructures with sub-ppm detection ability, *Journal of Hazardours Materials*, 341, 159–167.

109. Tan, W., Tan, J., Li, L., Dun, M. and Huang, X. (2017). Nanosheets-assembled hollowed-out hierarchical Co_3O_4 microrods for fast response/recovery gas sensor, *Sens. Actuators B,* 249, 66-75.

110. Tshabalala, Z.P., Shingange, K., Dhonge, B.P., Ntwaeaborwa, O.M., Mhlongo, G.H. and Motaung, D.E. (2017). Fabrication of ultra-high sensitive and selective CH_4 room temperature gas sensing of TiO_2 nanorods: Detailed study on the annealing temperature. *Sensors Actuators B,* 238, 402–419.
111. Rajkumar, P.V., Ravichandran, K., Baneto, M., Ravidhas, C., Sakthivel, B. and Dineshbabu N. (2015). Enhancement of optical an electrical properties of SILAR deposited ZnO thin films through florine doping and vacuum annealing for photovoltaic applications, *Materials Science in Semiconductor Processing,* 35, 189-196.

112. Wang, J., Yang, J., Han, N., Zhou, X., Gong, S., Yang, J., Hu, P. and Chen, Y. (2017). Highly sensitive and selective ethanol and acetone gas sensors based on modified ZnO nanomaterials, *Materials and Design,* 121, 69–76.

113. Nimbalkar, A.R. and Patil, M.G. (2017). Synthesis of highly selective and sensitive Cu-doped ZnO thin film sensor for detection of H_2S gas, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 71, 332–341.

114. Luo, S., Shen, Y., Wu, Z., Cao, M., Gu, F. and Wang, L. (2016). Enhanced ethanol sensing performance of mesoporous Sn-doped ZnO, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 41, 535–543.

115. Ponce, M. A., Bueno, P. R., Varela, J., Castro, M. S. and Aldao, C. M. (2008). Impedance spectroscopy analysis of SnO_2 thick-films gas sensors, *J Mater Sci: Mater Electron,* 19, 1169–1175.

116. Zhou, Z., Kato, K., Komakı, T., Yoshıno, M., Yukawa, H., Morınaga, M. and Morıta, K. (2003). Electrical Conductivity of Cu-Doped ZnO and its Change with Hydrogen Implantation, *Journal of Electroceramics*, 11, 73–79.

117. Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q. and Chen, J. (2007). *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials*, Wiley, Singapore.

118. Tattelin Hernandez, P., Hailes, S.M.V. and Parkin, I.P. (2017). Hydrocarbon detection with metal oxide semiconducting gas sensors modified by overlayer or admixture of zeolites Na-A, H-Y and H-ZSM-5, *Sensors and Actuators B,* 242, 1281-1295.

119. Alberti, K. and Fetting, F. (1994). Zeolites as sensitive materials for dielectric gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 21(1), 39-50.

120. Xu, X., Wang, J. and Long, Y. (2006). Zeolite-based Materials for Gas Sensors, *Sensors,* 6, 1751-1764.

121. Vilaseca, M., Coronas, J., Cirera, A., Cornet, A., Morante, J.R. and Santamaria, J. (2003). Use of zeolite films to improve the selectivity of reactive gas sensors, *Catalysis Today, 82, 179-185.*

122. Vilaseca, M., Coronas, J., Cirera, A., Cornet, A., Morante, J.R. and Santamaria, J. (2008). Development and application of micromachined Pd/SnO_2 gas sensors with zeolite coatings, *Sensors and Actuators B,* 133, 435-441.

123. Freeman, B. and Yampolskii, Y. (2010). Membrane and Gas Separation, *John Wiley & Sons, Ltd. Publication, UK.*

124. Samotaev, N. N., Podlepetsky, B. I., Vasiliev, A. A., Pisliakov, A. V. and Sokolov, A. V. (2013). Metal-Oxide Gas Sensor High-Selective to Ammonia, *Automation and Remote Control,* 74(2), 308–312.

125. Khairnar, R.S., Wakde, M.D., Mahabol, M.P. and Elby Titus, R.K. (2014). Development of Ethanol Sensor using Sodium A Nano Zeolite, *International Journal of Engineering and Innovative Technology (IJEIT)*, 3, 11.

126. Shakur, H.R., Rezaee Ebrahim Saraee, Kh., Abdi, M.R. and Azimi, G. (2016). Selective removal of uranium ions from contaminated waters using modified-X nanozeolite, *Applied Radiation and Isotopes*, 118, 43–55.

127. Zhang, W., Zhou, Z., An, Y., Du, S., Ruan, D., Zhao, C., Ren, N. and Tian, X. (2017). Optimization for zeolite regeneration and nitrogen removal performance of a hypochlorite-chloride regenerant, *Chemosphere*, 178, 565-572.

128. Liu, E., Sarkar, B., Chen, Z. and Naidu, R. (2016). Decontamination of chlorine gas by organic amine modified copper-exchanged zeolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 225, 450-455.

129. Fortuna, A. M., Feixas, T., Casan, P. (2007). Measurement of Fraction of Exhaled Nitric Oxide With the Portable NIOX-MINO Monitor in Healthy Adults, *Arch Bronconeumol*, 43(3), 176-179

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler



Soyadı, adı :KARADUMAN, Irmak

Uyruğu :T.C.

Doğum tarihi ve yeri :13.05.1988, Ankara

Medeni hali :Bekar

e-mail :karaduman.irmak@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi/Fizik	2017
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/Fizik	2013
Lisans	Gazi Üniversitesi/Fizik	2011
Lise	Anıttepe Anadolu Lisesi	2006

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
-	-	-

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Karaduman, I., Yıldız, D. E., Sincar, M.M. and Acar, S. (2014). UV light activated gas sensor for NO_2 detection, *Material Science and Semiconductor Processing*, 28, 43–47.

2. Karaduman, I., Demir, M., Yıldız, D. E. and Acar, S. (2015). CO_2 gas detection properties of a TIO_2/Al_2O_3 heterostructure under UV light irradiation, *Physica Scripta*, 90, 055802

3. Rogala, M., Kowalczyk, P. J., Dabrowski, P., Wlasny, I., Kozlowski, W., Busiakiewicz, A., Pawlowski, S., Dobinski, G., Smolny, M., Karaduman, I., Lipinska, L., Kozinski, R., Librant, K., Jagiello, J., Grodecki, K., Baranowski, J. M., Szot, K. and Klusek, Z. (2015). The role of water in resistive switching in graphene oxide, *Applied Physics Letters* 106, 263104

4. Karaduman, I., Er, E., Çelikkan, H. and Acar, S. (2015). A new generation gas sensing material based on high-quality graphene, *Sensors and Actuators B* 221, 1188–1194.

5. Karaduman, I., Barin, Ö., Yıldız, D.E. and Acar, S. (2015). The effect of ultraviolet irradiation on the ultra-thin HfO_2 based CO gas sensor, *Journal of Applied Physics* 118, 174501.

6. Rogala, M., Dabrowski, P., Kowalczyk, P.J., Wlasny, I., Kozlowski, W., Busiakiewicz, A., Karaduman, I., Lipinsk, L., Baranowski, J.M. and Klusek, Z. (2016). The observer effect in graphene oxide – How the standard measurements affect the chemical and electronic structure, *Carbon,* 103, 235–241.

7. Karaduman, I.,Barın, Ö., Özer, M. and Acar S. (2016). Low-Concentration NO_2 Gas Sensor Based on HfO_2 Thin Films Irradiated by Ultraviolet Light, *Journal of Electronic Materials,*45(8), 3914-3920.

8. Karaduman I., Barin O. and Acar S. (2016). UV-Assisted Room-Temperature Gas Sensing by HfO_2 Thin Films, *Journal of Korean Physical Society,* 68 (11), 1334-1340

9. Corlu, T., Karaduman, I., Yıldırım, M. A., Ates, A., and Acar S. (2017). NH_3 sensing properties of nanostructure ZnO thin film prepared by SILAR method, *High Temperatures-High Pressures,* 46, 155–165.

10. Corlu, T., Karaduman, I., Yıldırım, M. A., Ates, A. and Acar S. (2017). Effect of Doping Materials on the Low-Level NO Gas Sensing Properties of ZnO Thin Films, *Journal of Electronic Materials,* 46 (7), 3995–4002

11. Karaduman, I., Er, E., Çelikkan, H., Erk, N., Acar, S. (2017). Room-temperature ammonia gas sensor based on reduced graphene oxide nanocomposites decorated by Ag, Au and Pt nanoparticles, *Journal of Alloys Compounds,* 722, 569-578.

12. Karaduman, I., Corlu, T., Yıldırım, M. A., Ates, A. and Acar, S. (2017). Hydrogen Gas Sensing Characteristics of Nanostructured NiO Thin Films Synthesized by SILAR Method, *Journal of Electronic Materials,* 46 (7), 4017–4023.

13. Karaduman, I., Alaylı Güngör, A., Nadaroğlu, H., Altundaş, A. and Acar, S. (2017). Green synthesis of γ-Fe_2O_3 nanoparticles for methane gas sensing, *Journal of Material Science: Material in Electronics,* 28(21), 16094–16105

14. Karaduman I. and Acar S. (2017). The gas sensing properties of hafnium oxide thin films depending on the annealing environment, *Modern Physics Letters B,* 31, 1750284

Hobiler

Yüzme, Sinema, Satranç



GAZİ GELECEKTİR...