



**Zn_{1-x}Sn_xO MOS SENSÖRLERİNDE UV IŞIĞI ALTINDA NO GAZ
ALGILAMA PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ**

Ali Orkun ÇAĞIRTEKİN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2019

Ali Orkun ÇAĞIRTEKİN tarafından hazırlanan “ $Zn_{1-x}Sn_xO$ MOS SENSÖRLERİNDE UV IŞIK ALTINDA NO GAZ ALGILAMA PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Fizik Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Selim ACAR

Fizik Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Başkan : Prof. Dr. Ziya MERDAN

Fizik Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye : Doç. Dr. Metin AKTAŞ

Enerji Sistemleri Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yıldırım Beyazıt Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 18/12/2019

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

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

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

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

Ali Orkun ÇAĞIRTEKİN

18/12/2019

**Zn_{1-x}Sn_xO MOS SENSÖRLERİNDE UV IŞIĞI ALTINDA NO
GAZ ALGILAMA PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Ali Orkun ÇAĞIRTEKİN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2019

ÖZET

Bu tez çalışmasında, Zn_{1-x}Sn_xO (x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20) nanoyapılar, Ardışık İyonik Tabaka Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu (SILAR) yöntemi ile büyütüldü. Nanoyapıların yapısal, morfolojik ve kompozisyon özellikleri sırasıyla X-ışını difraktometresi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-ışını Analizi (EDAX) ile karakterize edildi. İnce Filmlerin sıcaklığa bağlı direnç ölçümleri gerçekleştirildi. Sensörlerin katkılama oranına bağlı olarak aktivasyon enerjileri hesaplandı. NO gaz algılama ölçümleri sırasıyla sıcaklığın ve gaz konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak gerçekleştirildi. Ardından UV ışık altında NO gaz algılama özellikleri sistematik olarak incelendi. Zn_{0.90}Sn_{0.10}O sensörünün oda sıcaklığında 20 ppb NO gazı için duyarlılığının % 1,9'dan % 43'e çıktığı gözlemlendi. Ek olarak, hava ortamında ve 25 ppm NO gazı varlığında 257 °C çalışma sıcaklığında empedans analizleri yapıldı. Zn_{0.90}Sn_{0.10}O sensörün gaz algılama özelliklerinin diğerlerinden daha iyi olduğu görüldü. Üretilen sensörlerin oksijen algılama özelliği ve Sn katkılanmasının gaz duyarlılığına etkisi tartışıldı.

Bilim Kodu : 20227

Anahtar Kelimeler : Gaz sensörleri, ZnO, SnO, UV, SILAR

Sayfa Adedi : 88

Danışman : Prof. Dr. Selim ACAR

INVESTIGATION OF NO GAS DETECTION PARAMETERS UNDER THE UV
LIGHT IN $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$ MOS SENSORS

(M. Sc. Thesis)

Ali Orkun ÇAĞIRTEKİN

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2019

ABSTRACT

This thesis study, $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) nanostructures have been grown through Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) method. The structural, morphological and compositional properties of the nanostructures have been characterized through X-ray diffractometer (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) and Energy Dispersive X-ray analysis (EDAX), respectively. Temperature dependence of electrical resistance measurements of thin films were performed. Activation energies were calculated based on the doping ratio of the sensors. NO gas detection measurements were performed as a function of temperature and gas concentration, respectively. Then, NO gas detection properties under UV light were systematically examined. The sensitivity of the $\text{Zn}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}$ sensor for 20 ppb NO gas at room temperature increased from 1.9% to 43%. In addition, impedance analyzes were performed at 257 °C operating temperature in the presence of 25 ppm NO gas. The gas detection characteristics of the $\text{Zn}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}$ sensor were found to be better than others. The effect of oxygen sensing and Sn doping on gas sensitivity of the produced sensors were discussed.

Science Code : 20227

Key Words : Gas sensors, ZnO, SnO, UV, SILAR

Page Number : 88

Supervisor : Prof. Dr. Selim ACAR

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında engin bilgi, birikim ve tecrübeleriyle bana ışık tutan ve desteğini hiç esirgemeyen, hayatımın her evresinde bana destek olan, yaptığım her yanlışta sonsuz bir sabır örenği sergileyerek beni doğru yola sevkeden saygı değer Sayın Prof. Dr. Selim ACAR'a en içten duygularıyla teşekkür eder, şükranlarımı sunarım. Çalışmalarım boyunca maddi ve manevi desteğini hep hissettiğim, mütevazılığı kişiliyle tanıdığım Prof. Dr. Memet Ali YILDIRIM'a ve Prof. Dr. Aytunç ATEŞ'e teşekkür ederim. Tez çalışmam sırasında, deney sistemlerinin kullanımında yardımcı olan, bilgilerini ve fikirlerini esirgemeyen başta Doktora Öğretim Üyesi Irmak KARADUMAN ER olmak üzere Öğretim Görevlisi Tuğba ÇORLU, Özlem BARİN, Baktiyar SOLTABAYEV, Togzhan NURTEYAVA ve Yahya KUTLUCA'ya teşekkür ederim. Hayatım boyunca her zaman yanımda olan, desteklerinden güç bulup hayata sağlam adımlar atmama yardımcı olan babam Kıyas ÇAĞIRTEKİN, annem Fatma ÇAĞIRTEKİN ve ablam Elif Pelin ÇAĞIRTEKİN'e desteklerinden ötürü sonsuz teşekkür ederim. Bu tez çalışması TÜBİTAK- 115M658 Proje nolu “Astım Hastalığının Tayininde Kullanılan Elektronik Burun Sistemi İçin Yüksek Duyarlıklılı Kompakt Zeolit Modifiyeli Gaz Sensörünün Tasarımı, Üretimi ve Karakterizasyonu” adlı araştırma projesi tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. NEFES İLE İLGİLİ HASTALIKLAR.....	7
2.1. Giriş	7
2.2. Astım Hastalığı	5
3. GAZ SENSÖRLERİ	9
3.1. Giriş	9
3.2. Gaz Sensörlerinin Genel Özellikleri.....	9
3.2.1. Bir gaz sensöründe bulunması gereken özellikler	10
3.3. Gaz Sensörlerinin Uygulama Alanları.....	12
3.4. Gaz Sensörünün Çeşitleri	12
3.4.1. Optik sensörler	12
3.4.2. Quartz kristal mikrobalsans sensörleri	13
3.4.3. Akustik sensörler	14
3.4.4. Yarıiletken sensörler	14
3.5. Metal Oksit Yarıiletken Gaz Sensörleri.....	15
3.5.1. Adsorpsiyon	16

Sayfa

3.6. Gaz algılama mekanizması	17
3.7. Gaz Sensörlerinin Çalışma Prensibine Etki Eden Faktörler	21
3.7.1. Sıcaklığın etkisi	21
3.7.2. Tanecikli yapının etkisi	22
3.7.3. Kontak figürasyonu	22
3.7.4. UV ışığının etkisi	23
3.8. ZnO Metal Oksit Yapılar	27
3.8.1. ZnO'nun kristal yapısı	28
4. TEORİK BİLGİLER	31
4.1. İnce Film Büyütme Teknikleri	31
4.1.1. Ardışık iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) tekniği	31
4.2. Yapısal Karakterizasyon Teknikleri	32
4.2.1. X-Işını kırınımı tekniği (XRD)	32
4.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	33
4.2.3. Optik soğurma ölçümü	35
4.3. Elektriksel Karakterizasyon	36
4.3.1. Gaz ölçümü	36
4.3.2. Empedans ölçümü	37
5. MATERYAL VE YÖNTEM	41
5.1. Alttaşların Hazırlanması	41
5.2. $Zn_{1-x}Sn_xO$ Çözeltisinin Hazırlanması	42
6. ARAŞTIRMA BULGULARI	45
6.1. XRD Analiz Sonuçları	45
6.2. SEM Analiz Sonuçları	46
6.3. EDAX Analiz Sonuçları	49
6.4. Optik Soğurma Analiz Sonuçları	51

	Sayfa
6.5. Sıcaklığa Bağlı Olarak Yapılan Direnç Ölçümleri	52
6.6. Gaz Algılama Ölçümleri	56
6.6.1. Sıcaklığa bağlı gaz algılama ölçümleri	56
6.6.2. Konsantrasyona bağlı gaz algılama ölçümleri	58
6.6.3. Oda sıcaklığında yapılan gaz algılama ölçümleri	59
6.6.4. Farklı gazlar için gaz algılama ölçümleri.....	60
6.7. Empedans Ölçümleri	63
6.8. UV ışık altında oda sıcaklığında NO gaz ölçümleri	67
7. SONUÇ.....	73
KAYNAKLAR.....	77
ÖZGEÇMİŞ.....	87

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.1. $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$ nanoyapı ince filmlerin aktivasyon enerjileri.....	55
Çizelge 6.2. Yanıt ve geri dönüş sürelerinin karşılaştırılması.....	71
Çizelge 6.3. ZnO sensörlerinin NO gazı algılaması için yapılan çalışmalar.....	72



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Nefes analizi ile ilgili uygulamalar	7
Şekil 3.1. a) Nanotanecikli yapı b) Mikrotanecikli yapı	19
Şekil 3.2. İndirgeyici gaz varlığında potansiyel bariyerdeki değişim.....	20
Şekil 3.3. Gaza duyarlı metal oksit malzemelerde iletkenlik mekanizması. Koyu renkli bölgeler yüksek dirençli tükenme bölgesini temsil etmektedir. 1) $2L \ll D$ grain sınır kontrolü, 2) $D \geq 2L$ boyun kontrolü, 3) $D \leq 2L$ grain kontrolü.....	22
Şekil 3.4. Kontak figürasyonu	23
Şekil 3.5. $Zn_{1-x}Sn_xO$ ince filmler için algılanan NO gaz şematik diyagramı	26
Şekil 3.6. ZnO'nun kristal yapısı	28
Şekil 4.1. Taramalı elektron mikroskopunun şematik yapısı.....	34
Şekil 4.2. Gaz ölçüm sisteminin blok diyagramı	37
Şekil 4.3. R_0 , R_∞ ve ωc gösteren genel bir Cole - Cole eğrisi	38
Şekil 5.1. IDT'nin şematik gösterimi.....	42
Şekil 5.2. SILAR Büyütme Yöntemi	43
Şekil 6.1. ZnO - $Zn_{0.95}Sn_{0.05}O$ - $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ - $Zn_{0.85}Sn_{0.15}O$ - $Zn_{0.80}Sn_{0.20}O$ sensörlerinin XRD görüntüleri.....	46
Şekil 6.2. a) ZnO b) $Zn_{0.95}Sn_{0.05}O$ c) $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ d) $Zn_{0.85}Sn_{0.15}O$ e) $Zn_{0.80}Sn_{0.20}O$ sensörlerinin SEM görüntüleri	47
Şekil 6.3. a) ZnO b) $Zn_{0.95}Sn_{0.05}O$ c) $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ d) $Zn_{0.85}Sn_{0.15}O$ e) $Zn_{0.80}Sn_{0.20}O$ sensörlerinin EDAX görüntüleri	51
Şekil 6.4. ZnO - $Zn_{0.95}Sn_{0.05}O$ - $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ - $Zn_{0.85}Sn_{0.15}O$ - $Zn_{0.80}Sn_{0.20}O$ sensörlerinin $(\alpha h\nu)^2 (eV cm^{-1})^2$ 'nin $(h\nu)(eV)$ 'ye karşı grafiği	52
Şekil 6.5. ZnO - $Zn_{0.95}Sn_{0.05}O$ - $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ - $Zn_{0.85}Sn_{0.15}O$ - $Zn_{0.80}Sn_{0.20}O$ sensörlerinin $\ln p - 1000/T (K^{-1})$ grafikleri	53
Şekil 6.6. Üretilen sensörlerin 35 °C ile 115 °C arasında sabit 20 ppb NO gaz konsantrasyonuna karşı elde edilen duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği	57

Şekil	Sayfa
Şekil 6.7. Üretilen sensörlerin kalay katkısı oranı değişimine göre 25 ppm NO gazı varlığına karşı duyarlılık grafiği	58
Şekil 6.8. Üretilen sensörlerin 20 ppb ile 25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında 55 °C’de duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafikleri.....	59
Şekil 6.9. Üretilen sensörler için oda sıcaklığında 20 ppb NO gazının tepkisi	60
Şekil 6.10. Üretilen sensörlerin sırasıyla $Zn_{0.95}Sn_{0.05}O$ - $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ - $Zn_{0.85}Sn_{0.15}O$ - $Zn_{0.80}Sn_{0.20}O$ 20 ppb, 1 ppm ve 25 ppm konsantrasyonlarda NO, CO, H ₂ , CO ₂ , NH ₃ , ethanol ve aseton gazlarına karşı duyarlılık grafiği.....	61
Şekil 6.11. Üretilen sensörlerin 25 ppm NO gazı varlığında ve yokluğunda cole-cole diyagramları	63
Şekil 6.12. Üretilen sensörlerin oda sıcaklığında 20 ppb NO gaz ortamında duyarlılık grafiği	67
Şekil 6.13. UV ışık altında farklı katkılama oranına göre sensörlerin gösterdiği duyarlılık grafiği	68
Şekil 6.14. UV ışık ortamında $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ ince filmin kararlılığı	69
Şekil 6.15. $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ sensörünün 20 ila 100 ppb arasında dinamik gaz algılama ölçümleri.	69
Şekil 6.16. $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ ince film için UV ışığı ortamında ve UV ışığı olmayan ortamda 20 ppb NO gazına karşı yanıt ve geri dönüş grafiği	70

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Optik Sensör	13
Resim 3.2. Quartz kristal mikrobalsans sensörleri	14
Resim 3.3. Yarıiletken Sensör	15
Resim 4.1. X-Işınları Kırınımı Cihazı.....	33
Resim 4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	35
Resim 4.3. Optik Soğurma Cihazı	36
Resim 4.2. Thermal Evaporation Cihazı.....	41

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
Å	Angstrom
Cm	Santimetre
cm ²	Santimetre kare
d	Numune kalınlığı
E _g	Optik Bant Aralığı
Ev	Elektron Volt
Gr	Gram
Hz	Hertz
H _v	Foton enerjisi
I	Akım
Kv	Kiloelektron Volt
M	Molarite
MHz	Mega Hertz
ml	Mililitre
mm	Milimetre
Nm	Nanometre
°C	Santigrat Derece
K	Kelvin
Ph	Hidrojenin Gücü
R	Direnç
Sin	Sinüs
V	Voltaj
Z	Empedans
θ	Faz Açısı
λ	Dalga boyu
T	Zaman sabiti
Ω	Ohm

Kısaltmalar**Açıklamalar**

AC	Alternatif Akım
ALD	Atomik Katman Kaplama
CO	Karbonmonoksit
CO₂	Karbondioksit
Cr₂O₃	Krom (III) oksit
CuO	Bakır(II) oksit
DC	Doğru Akım
Fe₂O₃	Demir (III) oksit
H₂	Hidrojen
H₂O	Su
HNO₃	Nitrik Asit
MOS	Metal Oksit Sensör
Nb₂O₅	Niyobyum pentoksit
NH₃	Amonyak
NO	Azot Monoksit
NO₂	Azot Dioksit
NO_x	Azot Oksitleri
O₂	Oksijen
OH	Hidroksit
P	Basınç
ppb	Milyarda Bir
ppm	Milyonda Bir
ppq	Katrilyonda Bir
QCM	Quartz Crystal Microbalance
SAW	Yüzey Akustik Dalga
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SILAR	Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction
SiO₂	Silikon Dioksit
SnO₂	Kalay Oksit
TiO₂	Titanyum dioksit
UV	Ultraviyole

Kısaltmalar**Açıklamalar****V₂O₅**

Vanadyum pentoksit

Vb.

Ve Benzeri

WO₃

Tungsten trioksit

XRD

X-Işını Kırınımı

ZnO

Çinko Oksit

ZrO₂

Zirkonyum dioksit



1. GİRİŞ

Elektronik burun, biyolojik koku alma sisteminde algılama prensibine benzer olarak üretilmiş bir cihazdır. Elektronik burun sistemleri hem kimyasal algılama işlemi hem de veri işleme sistemi içermekte olup sahip olduğu bu özelliklerle basit ya da karmaşık, ortamdaki birçok kokuyu algılayabilmektedir. Elektronik burunların etkili bir şekilde kullanıldığı alanlardan birisi sağlık alanıdır. Birçok hastalığın, yapılan deneyler sonucunda belirli karakteristik kokularla tanımlanabileceği belirlenmiştir ve bu özellik elektronik burun kullanılarak hastalara teşhis konulmasının önünü açmış ve erken tanı ve tedavi anlamında büyük bir avantaj sağlamıştır. Bu yüzden insan nefesi analiz edilerek bazı hastalıkların belirlenmesi mümkündür. Örneğin şeker hastalarında, özellikle kandaki şeker miktarı oldukça yükseldiğinde nefeslerinde çok fazla miktarda keton bileşenine rastlanmakta ve bu keton oranının hastanın etrafında bulunan kişiler tarafından dahi nefesindeki kokuyu değiştirebildiği bilinmektedir. Yine akciğer kanseri hastalığının erken teşhisi, hastanın erken tedaviyle birlikte yaşama şansının artırılacağı bilindiğinden, elektronik burun uygulamalarında oldukça incelenen bir konudur. Astım hastalarının nefeslerinde azot monoksit miktarının hasta olmayan kişilere göre 2 kat artış gösterdiği görülmüştür. Nefes ve nefes içerisindeki moleküllerin oluşturulduğu organ olan akciğerlerde oluşan akciğer kanseri ve astım gibi hastalıkların elektronik burunlar kullanılarak önceden teşhis edilmesi de oldukça üzerinde çalışılan bir konudur.

Son yıllarda, araştırmacılar bu noktadan yola çıkarak nefes analizi uygulamalarında kullanılabilecek yüksek hassasiyete sahip, seçici ve güvenilir gaz sensörleri üzerinde çalışmalarını sürdürmektedir. Bu bağlamda gazı iyi adsorbe edebilmeleri, kolay üretilibilmeleri, ucuz olmaları ve doğada bol miktarda bulunmaları gibi nedenlerden dolayı ilgi, metal oksit gaz sensörleri üzerinde yoğunlaşmaktadır [1,3].

Gaz sensörü uygulamalarında metal oksit malzemeler sıklıkla tercih edilmesine rağmen bazı durumlarda tek başlarına yetersiz kalmaktadır. Özellikle nefes analizi gibi uygulamalarda hedef gaza karşı seçicilik, düşük konsantrasyonlarda istenilen yüksek hassasiyet gibi durumlar söz konusu olduğunda sensör özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Daha yüksek yüzey-hacim oranına sahip olması ve buna bağlı olarak gaz algılamada bir artış sağlaması nedeniyle algılama tabakası olarak kullanılan metal oksit malzemeler; nano tüp, nano çubuk, nano tel gibi yapılarda üretilmektedir. Bu sayede nano yapıda üretilen metal

oksit malzemeler hassasiyet, tepki süresi, sensör çalışma sıcaklığı gibi bazı sensör özellikleri üzerinde olumlu yönde etkiler sunmaktadır. Yine hedef gaze karşı seçiciliği sağlamak söz konusu olduğunda metal oksit malzemelerin yüzeyini katalizör görevi üstlenebilecek olan Ag, Pd, Pt gibi bir metal ile fonksiyonel hale getirmek gaz algılama özelliklerinin geliştirilmesinde etkili olabilmektedir.

Çorlu çalışmasında, astım hastalığının teşhisinde kullanılan elektronik burun sistemleri için sensör olarak kullanılmak üzere ve katkı oranının gaz algılama özelliklerindeki etkisini incelemek için farklı konsantrasyonlarda Cu ile katkılanan ZnO yapılar SILAR yöntemiyle büyütülmüştür. Üretilen gaz sensörlerinin 30-135 °C sıcaklık aralığında gaz algılama ölçümleri yapılarak optimum çalışma sıcaklığı 55°C olarak belirlenmiştir. Daha sonra 55°C’de farklı gaz konsantrasyonlarında gaz algılama ölçümleri yapılmış ve üretilen sensörlerin 20 ppb NO gaz konsantrasyonuna karşı duyarlılık gösterdiği görülmüştür. Üretilen sensör numuneleri içerisinde en yüksek duyarlılık $Zn_{0,90}Cu_{0,10}O$ numunesinden elde edilmiştir [4].

Alizadeh ve ark., grafen oksit malzemeleri hidrazin hidrat, askorbik asit ve sodyum borohidrid olmak üzere üç farklı indirgeme malzemesi kullanarak indirgemişler indirgenmiş grafen oksit malzemelerini (RGO) elde etmişlerdir. Elde edilen RGO’lar daha sonra çeşitli uçucu organik bileşiklere karşı tepki gösteren farklı gaz sensörlerini üretmek için kullanılmışlardır. Her bir RGO’nun gaz algılama seçiciliği, sentez koşulundan önemli ölçüde etkilenmiştir. Üretilen 7 seri RGO tabanlı sensörlerin seçicilik özellikleri incelenmiş ve üretilen RGO sensörlerin hedef gazların varlığında yüksek seçiciliğe sahip olduğu ve elektronik burun uygulamalarında kullanılabileceği rapor edilmiştir [5].

Rahimzadeh ve ark., aromatik ve aromatik olmayan pirincin aroma değişimini elektronik burun (E-burun) kullanılarak izlemişlerdir. Yaşlanma sürecini karakterize etmek ve saklama sürelerini sınıflandırmak için E-burun yanıtlarının adsorpsiyon ve desorpsiyon fazlarından çeşitli kararlı durum ve geçici durum özellikleri incelenmiştir. Aromatik pirinçlerde depolamanın erken aşamalarında uçucu bileşiklerinde önemli değişiklikler olduğu gözlenmiştir. Aromatik olmayan pirincin, aromatik pirinçlere göre daha az organik uçucu buharlara sahip olduğu ve daha stabil özelliklere sahip olduğu bildirilmiştir. Aromatik numuneler için tüm ağlar kullanılarak tam sınıflandırma sağlanmıştır. E-burun sisteminin, pirinç yaşlanmasını kontrol etmek için kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [6].

Liang ve ark., bu çalışmada ZnO-CuO (n-p) ve NiO-CuO (p-p) esas alınarak sekiz metal oksit yarı iletken gaz sensörü üretilmiş ve bu sensörler yardımıyla elektronik burun prototipi geliştirmişlerdir. Üretilen elektronik burunun 7 uçucu organik bileşene (VOC) gaz numunesi ve şarap numunesine yönelik algılama performansı gerçekleştirilmiştir. Tepkileri standart istatistiksel yöntemlerle analiz etmişler ve hatasız sınıflandırma olmadan birbirlerine doğru şekilde ayırt edildiğini rapor etmişlerdir [7].

Kien ve ark., çip üzerine SnO₂ nanotel büyütmüşler ve daha sonra nanoteller; Pd katalizör ile kaplamışlardır. Üretilen nanotellerin 300 °C çalışma sıcaklığında 10 ile 100 ppm gaz konsantrasyonu aralığında hidrojen gaz algılama özellikleri incelenmiştir. Pd katalizör ile kaplanan nanotellerin, katkısız SnO₂ nanotellere göre hidrojen gazına karşı daha yüksek duyarlılık sergilediği bildirilmiştir. Hazırlanan sensörlerin nefes analizi için uygun olduğunu rapor etmişlerdir [8].

Le Maout ve ark., tarafından elektronik burun prensiplerine dayanan 11 farklı polianilin nanokompozit sensör üretmişler ve sensörün 500 ppb – 2100 ppb gaz konsantrasyonu aralığında gaz algılama ölçümlerini yapmışlardır. Özellikle, titanyum dioksit, kitosan veya karbon nanotüp içeren polianilin bazlı nanokompozitler, farklı hassasiyetler ve tepki süreleri sağlamak için kullanılabileceğini rapor etmişlerdir. Ortak sınıflandırıcılar daha sonra test edildiğini ve bir seçim özelliği algoritması kullanıldığını bildirmişlerdir. Ölçüm doğruluğu ve en uygun özelliklerin belirlenmesi için hesaplamalar yapmışlardır. Özellik seçimi ve destek vektör makinesi algoritması kombinasyonu ile tanı doğruluğu % 91'e ulaştığı bildirilmiştir [9].

Naderi ve ark., V₂O₅ / CuWO₄ heterojeksiyonları sentezlediklerini ve amonyak gazına karşı duyarlılıklarını test ettiklerini bildirmişlerdir. Au nanopartiküller ile katkılama sonucunda duyarlılıklarda önemli ölçüde artış olduğu rapor etmişlerdir. Altın katkılı sensörlerin amonyak gazına karşı yüksek hassasiyet ve seçiciliğe sahip olduğunu, 150 °C'de 5 ppm amonyak gazı için bir kaç saniye yanıt ve geri dönüş zamanına sahip 2.7 değerinde duyarlılık elde ettiklerini bildirmişlerdir. Sensörlerin kararlılığını test etmek için 56 gün boyunca tekrarlanabilirlik ölçümleri alınmıştır. Ürettikleri sensörlerin böbrek hastalığı tayin için kullanılabilecek uygun elektronik burun materyalleri olabileceğini rapor etmişlerdir [10].

Karaduman çalışmasında, elektronik burun sistemleri için sensör olarak kullanılacak Zn₁.

$x\text{Sn}_x\text{O}$ serisi ($0 < x < 1$; $x=0,25$ adımlarla) metal oksit yapılar SILAR yöntemi ile farklı katkılama ve tur sayılarında (20, 30 ve 40) büyütülmüştür. 40 tur olarak üretilen sensörlerde 50 ppb NO gazı için maksimum duyarlılık gözlenmiştir. Yapılan ölçümlerde 20 ppb azot gazı için maksimum duyarlılık $\text{Zn}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{O}$ numunesinde elde edilmiştir [11].

Genellikle gaz sensörleri belirli bir çalışma sıcaklığı ($\sim 50^\circ\text{C}$) altında duyarlılık göstermemektedir. Yeterli duyarlılığı arttırmak için gaz sensör yapısına harici ısıtıcı takılması gerekmektedir. Yapılan çalışmalar göstermektedir ki metal oksit yarıiletken sensörlerin çalışma sıcaklığı yüksek olabilmektedir. Yüksek çalışma sıcaklığı daha fazla güç tüketimine sebep olmaktadır. Dolayısıyla bu durum üretilen sensörlerin maliyetin artmasına yol açmaktadır. Bu nedenle, oda sıcaklığında çalışan gaz sensörü üretimi ve de sensörün maliyetini azaltmak için çalışmalar yapılmaktadır. UV ışık kaynağı kullanma, sıcaklığın etkisi, radyasyona tabii tutma, katkılamanın etkisi vb. bu yöntemlerden başlıcalarıdır. Son yıllarda UV ışık kaynağı kullanarak gaz sensör üretiminin yapılması araştırmacılar arasında daha popüler hale gelmektedir. UV ışık kaynağı yardımıyla oluşan elektron-deşik çiftleri ayrılmakta ve yüzey yük yoğunluklarını arttırmaktadır. Bu sebeple dirençte kayda değer değişimlere yol açmaktadır. Böylelikle oda sıcaklığında istenilen yüksek duyarlılıklar, hızlı seçicilik ve daha az güç tüketimi ile çalışan ve yanıt ve geri dönüş süresi kısa olan gaz sensörü üretilebilmektedir.

Bu tez kapsamında, oda sıcaklığında çalışan, düşük güç tüketimi yapan, yüksek duyarlılıklı, hızlı seçiciliği olan, kararlı NO gaz sensör üretimi hedeflendi. Bu amaçla cam alttaşı üzerine kompleks metal oksit yarıiletken (MOS) $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$ ($x=0,05$) sensörler 40 SILAR döngüsünde gaz sensörleri üretildi. Yapısal, elektriksel ve optiksel karakterizasyonu yapıldı. Üretilen sensörlerin oda sıcaklığı ile 115°C arasında NO gaz algılama özellikleri incelendi ve optimal çalışma sıcaklığı belirlendi. Daha sonra UV ışık altında oda sıcaklığında gaz algılama ölçümleri yapıldı. Ek olarak, hava ortamında ve 25 ppm NO gazı varlığında 257°C çalışma sıcaklığında empedans analizleri yapıldı.

Bu tez çalışması aşağıdaki gibi düzenlendi. Bölüm 1' de tez çalışması hakkında genel bilgi verildi. Bölüm 2' de nefes ile ilgili hastalıklardan bahsedildi. Bölüm 3' te gaz sensörlerinin çeşitleri, genel özelliklerinin, gaz sensörlerinin çalışma prensibi anlatıldı. UV ışık, gaz sensörü ile etkileştiğinde gaz sensöründeki değişim hakkında bilgi verildi. Kalay katkılı ZnO metal oksit yapısının özellikleri ve uygulama alanlarından bahsedildi. Bölüm 4' de

numunenin yapısal, optiksel, elektriksel özellikleri ve yüzey karakterizasyonu için kullanılan yöntemler anlatıldı ve bilgi verildi. Bölüm 5’de Kalay katkılı ZnO filmlerinin büyütme parametreleri ve kullanılan deneysel ölçüm sistemi anlatıldı. Bölüm 6’de ise elde edilen sonuçlar ve bulgular verildi. Bölüm 7’ da sonuçlar ve öneriler tartışıldı.



2. NEFES İLE İLGİLİ HASTALIKLAR

2.1. Giriş

İnsan nefesi toplam hacmi itibariyle ppt seviyesinden ppm seviyesine kadar değişen konsantrasyonlarda azot, oksijen, su ve uçucu organik bileşikler de dahil olmak üzere farklı gaz çeşitlerinin bir karışımı olarak tanımlanabilir. İnsan nefesini oluşturan bu karışımın içinde yaklaşık 1756 adet uçucu organik bileşik türünün olduğu yapılan araştırmalar ile ortaya konulmuştur. Bu bileşiklerin çoğu vücut tarafından üretilmezken, ilaçlar ya da çevresel kirlilik sonucu dışarıdan alınır. Sağlıklı ve hasta bireylerden toplanan nefes örnekleri kıyaslandığında; hasta bireylerin nefesindeki bazı gazların, sağlıklı bireylerin nefesinde olması gerekenden daha yüksek konsantrasyonda olması bazı hastalıkların belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır.

İnsan nefesinde 500 ppb üzerindeki aseton, diyabet hastalığına; 700 ppb üzerindeki amonyak, böbrek rahatsızlıklarına; 1 ppm üzeri CO, akciğer hastalıklarına; 7 ppb üzeri HCN, bakteriyel enfeksiyona; 50 ppb üzeri NO, astım hastalıklarına; 10 ppb üzeri dimetil sülfat ise karaciğer rahatsızlıklarına işaret etmektedir. Hastalıkların belirlenmesinde erken teşhisin önemi göz önüne alındığında, kan testi gibi ağırlı ve hasta için zor süreçleri kapsayan geleneksel teşhis yöntemlerine oranla daha zahmetsiz ve kolay olması düşünülrse; nefes analizi oldukça avantajlı bir yöntem olarak dikkat çekmektedir. Bu bağlamda nefes analizi uygulamaları için düşük konsantrasyonlarda yüksek hassasiyet konusunda güvenilir ve seçici gaz sensörlerinin üretilmesi oldukça önemli bir hal almaktadır.



Şekil 2.1. Nefes Analizi ile İlgili Uygulamalar

2.2. Astım Hastalığı

Astım, pek çok hücre ve hücresel elementin rol aldığı, hava yollarının kronik inflamatuvar bir hastalığıdır. Astımda kronik inflamasyon, havayolu aşırı duyarlılığına neden olarak özellikle gece ya da sabah erken saatlerde tekrarlayan nefes darlığı, göğüste sıkışma hissi, hışıltılı solunum ve öksürük ataklarına neden olur. Bu ataklar kendiliğinden veya ilaçlar ile düzelen değişken hava yolu obstrüksiyonu ile seyreder [12]. NO gazının astımlı hastaların nefesindeki varlığı 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 [13].

Sağlıklı insanların ekspiryum (verilen nefes) havasında 5–10 ppb oranında saptanır. Nitrik oksit hem insan hücreleri tarafından biyokimyasal yolla sentezlenen endojen bir sinyal molekülü, hem de solunum yoluyla kirli çevre havasından alınan ve zararlı etkilere sahip bir ekzojen (dışardan alınan) gaz molekülüdür. Nitrik oksit aynı zamanda serbest radikal olmasıyla potansiyel bir kanserojendir [13].

3. GAZ SENSÖRLERİ

3.1. Giriş

Gelişen teknoloji ve artan nüfus gibi etkileri nedeniyle, insan sağlığına zarar veren zararlı gazların tayininin önemi gün geçtikçe artmaktadır. Bu gazların belirlenmesinde gaz sensörlerinin kullanımı önemli bir yer tutmaktadır. Sensörler, bulundukları ortamdaki fiziksel veya kimyasal değişimi, elektrik sinyaline dönüştürebilen aygıtlardır. Gaz ortamında çalışan, gazların ortamda varlığını ve konsantrasyonunu ölçmeye yönelik kullanılan aygıtlara gaz sensörleri denir. Hava kirliliğinin artması ve toksik gazların çoğalması sebebiyle gaz sensörü uygulamalarının artmasına, hızla gelişmesine ve yeni araştırma alanlarının ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Gaz sensörlerinin araştırılması, geliştirilmesi ve üretimi konusunda araştırma yapılması ve bu sayede ülkemizin yurt dışına bağımlılığının azaltılması büyük önem arz etmektedir. Gaz sensörü araştırmalarında özellikle, yarıiletken temelli gaz sensör materyalleri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [14]. Yarıiletken temelli gaz sensörleri yüksek hassasiyet, hızlı seçicilik ve düşük maliyet özelliklerinden dolayı gaz sensörü araştırmalarının temelini oluşturmaktadır. Sensör yüzeyi ile gaz molekülleri arasındaki etkileşimler sonucu sensör yüzeyinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişiklikler meydana gelir. Bu tür değişikliklerin belirlenmesi gaz sensörlerinin temel çalışma prensibidir.

3.2. Gaz Sensörünün genel özellikleri

Gaz sensörlerini üretirken sensörde belli özelliklerin olması gerekir. Bunların başında seçicilik, duyarlılık, tekrarlanabilirlik, geniş ölçüm aralığı, kararlılık, hızlı cevap zamanı ve hızlı geriye dönme zamanı, kullanım ömrü, maliyetinin düşük olması vb. gibi şartlar gelir. Fakat bu özelliklerden hepsinin aynı anda üretilen sensörde bulunması beklenilmez. Kullanım alanlarına bağlı olarak sensörler bu özelliklerin bir veya birkaçının bulunması yeterlidir. Örneğin sağlık sektörü olarak kullanılacak olan bir sensörün oda sıcaklığında çok düşük konsantrasyonlara cevap vermesi beklenirken, endüstriyel alanlarda kullanılan sensörlerin daha yüksek sıcaklıklarda çalışmasına ihtiyaç vardır. Madenler vb. yüksek sıcaklık gerektiren ortamlarda ise düşük sıcaklıkta çalışan sensörler istenilen yanıtı verememektedir [15].

3.2.1. Bir gaz sensöründe bulunması gereken özellikler

Duyarlılık

Sensörün gazla etkileşmesiyle birlikte dirençteki yüzdesel değişimdir. Gaz sensörü için önemli özelliklerden bir tanesidir. Üretilen sensörün hedef gaza karşı istenilen gaz konsantrasyonlarında duyarlı olması istenir [16].

Seçicilik

Sensörün tepkisi tek bir gaza veya istenilen bir grup gaz için tepki verebilme kabiliyetidir. İdeal bir sensörde bulunması gereken özelliklerin başında gelmektedir [16].

Kararlılık

Kararlılık, sensörün farklı zaman dilimlerinde yapılan ölçümlerde aynı sonucu vermesi istenmektedir. Kararlılık kullanılan numunenin fiziksel dayanıklılığıyla da orantılıdır. Ayrıca pH, nem, ortam, ısı, O₂ derişimi gibi etkenler de sensörün kararlılığı etkilemektedir. Kararlılığın yüksek olması sensörün ideal bir gaz sensör olması için aranan bir niceliktir [17].

Geniş ölçüm aralığı

Üretilen sensör malzemesinin geniş bir ölçüm aralığında algılanan gaza karşı duyarlılık sergilemesi beklenir [17].

Çözünürlük

Sensör tarafından algılanabilen en düşük konsantrasyon değişiminin ölçüsüdür.

Yanıt Süresi

Sıfır konsantrasyondan, gazın herhangi bir konsantrasyonunun basamak değerine tepki verme süresidir [17].

Geri Dönüş Süresi

Gazın herhangi bir konsantrasyonun, basamak şeklinde sıfır değerine düşmesi durumunda, sensörün de başlangıçtaki sıfır konsantrasyon için verdiği sinyali yakalama süresidir.

Sensörün hedef gazı hızlı bir şekilde algılaması ve hedef gazı aynı hızla yüzeyden uzaklaştırması istenir [17].

Çalışma Sıcaklığı

Gaz sensörün en yüksek duyarlılığı verdiği sıcaklık olarak tanımlanır. Son zamanlarda yapılan çalışmalar göstermektedir ki hızlı ve uzun ömürlü sensörlerin çalışma sıcaklığının oda sıcaklığında olması istenilmektedir.

Düşük Maliyet

İdeal bir gaz sensörü üretirken tasarımı basit, pratik kullanımlı ve maliyetin düşük olması istenir [18].

Ömür

Bir gaz sensörün ömrü; sıcaklık, nem, toz ve yüksek gaz konsantrasyonu gibi faktörlerden etkilenir. Yüksek gaz konsantrasyonuna maruz bırakılırsa, sensörün performansı kısalmır. Ömür, sensörün sürekli olarak çalışabileceği zaman diliminin ölçüsüdür. Uzun ömürlü, düşük güç tüketimi yapan ideal gaz sensör üretiminde amaçlarından biridir.

Bütün bu özellikler gaz sensörünü karakterize etmek için kullanılır. İdeal bir gaz sensör, yüksek duyarlılık, kararlılık ve seçicilik; tepki süresi ile uzun bir ömüre sahip olmalıdır [19]. Fakat tek bir sensörde bu özelliklerin hepsinin aynı anda olması oldukça zordur ve sensörler uygulama alanında da bütün bu özelliklerin tam anlamıyla kusursuz olmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Çoğunlukla uygulama alanına göre bu niceliklerden birkaç tanesi seçilir ve onların eniyilemesi yapılır. Örnek verecek olursak, ağır sanayi alanında kullanılan bir gaz sensörünün katrilyonda bir (ppq) veya milyarda bir (ppb) gibi seviyelerinde bir duyarlılığa sahip olması gerekmemektedir, sensörden istenen temel özellik yüksek sıcaklık altında kusursuz bir şekilde çalışmasıdır.

Kısaca bir gaz sensöründe aranan nitelikler:

- Yüksek ayırtıcılık gücüne sahip olması
- Kolay taşınabilir olması
- Canlı sağlığına zarar vermemesi
- Uzun ömürlü olması

- Geri dönüşümlü (recovery) bir tepkiye sahip olma
- Gaza karşı tepkinin hızlı ve kendini yenileme süresinin kısa olması
- Değişik sıcaklık ortamlarına uygun olması
- Basit çalışma sistemine sahip olması
- Üretimi basit, maliyeti düşük olması [20].

3.3. Gaz Sensörlerinin Uygulama Alanları

- Kimyasalların teşhisinde
- Su analizlerinde
- Gıda sanayisinde
- Tıpta
- Kimyasal işletmelerde
- Konut, işyeri vb. yerlerin havalandırma sistemlerinde
- İlaç sanayisinde
- Uzay sanayisinde
- Otomotiv endüstrisinde [21].

3.4. Gaz Sensörünün Çeşitleri

3.4.1. Optik Sensörler

Optik sensörler, pozisyon ve yer değişimi için en çok tercih edilen sensör türüdür. Optik sensörlerin çalışma prensibi kızıl ötesi ışının, farklı gazlar tarafından farklı miktarlarda absorbe edilmesiyle gerçekleşir. Kızıl ötesi ışık içerisinde geçen gazlar, ışık enerjisinin bir miktarını absorbe ederek alıcı devresine ulaşmasını engeller. Bu sebepten dolayı alıcı devresinde, gaz geçişi olmadan önce gözlenen ışık şiddeti seviyesinden bir azalma gerçekleşir. Ortaya çıkan ışık gücü farklılığından dolayı, hangi gazdan ne miktarda olduğu anlaşılmaya çalışılır [22].



Resim 3.1. Optik Sensör

3.4.2. Quartz Kristal Mikrobalans Sensörleri

Sensör uygulamaları arasında Quartz Crystal Microbalance (QCM), maliyetinin düşük olması, seçicilik, yüksek duyarlılığı ile gaz ve sıvı tabanlı çalışmalarda daha çok tercih edilmektedir [23]. Literatürde ortaya konulan araştırmalarda sıvıların yoğunluk, viskozite gibi karakteristik özelliklerinin etkileşimde olduğu kristal sensörün titreşim frekansı da etkiler oluşturduğu ve değiştirdiği gözlemlenmiştir [24-27]. QCM sensörler kaplama malzemesi ile kaplanmadan önce, belirli bir frekansta salınım yapar. Sensör yüzeyi hedef gaza duyarlı malzeme ile kaplandığında salınım frekansında azalma gerçekleşir. Bunun nedeni sensör yüzeyine kaplanan materyalin 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 değişimi sonucunda sensörün salınım frekansında böylelikle azalmış olur. Bu şekilde sensör yüzeyine yapışan malzemenin miktarına göre sensör salınım frekansının düşmesinin miktarına bakılarak, sensörün maruz kaldığı gazın yoğunluğu belirlenmeye çalışılır [27].



Resim 3.2. Quartz kristal mikrobalsans sensörleri

3.4.3. Akustik Sensörler

Akustik sensörler hem kimyasal hemde biyolojik algılayıcı olarak da kullanılabilir. Akustik sensörler, küçük boyutlu, yüksek hassasiyette ve dayanıklı olmalarından dolayı daha çok tercih edilirler. Cep telefonu ve televizyon gibi tüketici ürünlerinde kullanılan band geçiren filtreler bu cihazların en yaygın kullanım alanıdır [28].

3.4.4. Yarıiletken Sensörler

Japonya’da, 1970’li yıllarda üretilmeye başlanan yarıiletken gaz sensörleri elektrik özelliklerindeki değişimlere göre çalışmaktadır. Yarıiletken gaz sensörlerinde elektrik direncinin ölçülmesi ile hedef gaz konsantrasyon değişimi nicel bir şekilde yapılabilir [29]. Yarıiletken sensörler hava ile temas ettiğinde, oksijen atomları yüzey tarafından tutunmaya uğrar. Böylece serbest elektronlar oksijen atomlarıyla bağ yapmış olurlar. Bunun sonucunda hava ile temas eden yarıiletken sensörler de elektriksel iletkenlikte azalma gerçekleşir. Yarıiletken sensörlerin yüzeyi daha sonra gaz ile karşılaştığında, gönderilen gazın özelliğine bağlı olarak elektriksel iletkenliğinde artış veya azalış gözlenir. [21,30]. Metal oksit gaz sensörleri, pratik olarak üretilebilmesi, maliyetinin düşük olması ve gazlara karşı hızlı seçicilik ve yüksek duyarlılıklar göstermesi sebebiyle en çok kullanılan yarıiletken sensör çeşididir.



Resim 3.3 Yarıiletken Sensör

3.5. Metal Oksit Yarıiletken Gaz Sensörleri

Yarıiletken gaz sensörlerinden olan metal oksit gaz sensörleri, taban malzeme üzerine metal oksit yarıiletken ince filmlerin büyütülmesiyle üretilen sensörlerdir. Sensörün özelliklerine göre ortamdaki gazların varlığı tespit edilir. Metal oksit gaz sensörleri yarıiletken gaz sensörlerinde, kolay üretilebilmesi, ucuz olması ve değişik gazlara karşı yüksek duyarlılıklar elde edilebilmesi nedeniyle en çok kullanılan yarıiletken sensör çeşididir [31]. Bir metal oksit yarıiletken gaz sensöründe serbest elektronların hedef gaz molekülleri ile etkileşmesi sonucu elektriksel karakterizasyon (direnç, kapasitans) değişmektedir. Bu değişim, yarıiletken gaz sensörünün hedef gazı algılama biçimi olarak tanımlanır. Hedef gaz molekülleri ile sensör yüzeyi arasındaki etkileşmeler, adsorpsiyon ve absorpsiyon olaylarından dolayıdır. Aynı anda hem adsorpsiyon hem de absorpsiyon meydana geldiyse bu olay sorpsiyon olarak adlandırılır.

Yüksek sıcaklık ve basınçlarda, kimyasal ortamlardaki hassasiyetleri nedeniyle diğer kimyasal gaz sensörlerine göre daha güvenilirdir. İnce film gaz sensörlerinde çalışma sıcaklığı arttırıldığında ortam gazını algılama özelliği de artmaktadır [32].

Bir metal oksit gaz sensörünün çalışma prensibini şöyle açıklayabiliriz; oksijen ile hedef gaz etkileşmesi sonucu oksijen adsorblanması ile yüzey elektronlarında artış veya azalış meydana gelir. Bu elektron hareketleri ise elektrik direncinin değişmesine neden olur ve elektrik direncinin ölçülmesi ile hedef gaz konsantrasyon değişimleri tespit edilir [33]. Metal oksit gaz sensörlerinin dezavantajı belirli sensör sıcaklıklarında gazı

algılayabilmeleridir. Bazı metal oksit sensörler ise düşük sıcaklıklarda gaz algılama özelliğine sahiptir [34].

3.5.1. Adsorpsiyon

Katı veya sıvıların içinde moleküller her yönden çekilirler. Bu sebeple de çekim kuvvetleri dengededir. Hâlbuki fazlar arası yüzeyde, moleküllere etki eden çekim kuvvetlerin de farklılık bulunmaktadır. Bu sebeple malzemenin derişimi ara yüzeye yakın bölgede ara yüzeyi oluşturan fazlar içerisindeki yığın derişiminden farklılık gözlenir. Böylece katı yüzeylerine değmekte olan gazlar, sıvılar veya bunların içerisinde çözünmüş olan diğer maddeler bu yüzeyler tarafından tutulur. Katı yüzeyindeki atom ve moleküllerin etkileşim kuvvetlerinden dolayı adsorbsiyon malzemenin katı yüzeyinde gerçekleşir. Adsorbsiyon, malzemelerin derişiminin ara yüzeyde yığın derişimine göre artışı şeklinde tanımlanabilir. Yüzeyde tutunan malzemeye “adsorblanan maddde” denilmektedir. Ayrıca üzerinde adsorbsiyonun gerçekleştiği katıya ise “adsorbent” olarak adlandırılır ve adsorbsiyon işleminin tersine adsorplanan maddenin ortama geri verilmesine “desorbsiyon” adı verilmektedir [35].

Adsorbsiyon, yüzeye tutunmasına etki eden kuvvetlere göre 2 sınıfta inceleyebiliriz.

- Fiziksel adsorbsiyon
- Kimyasal adsorbsiyon

Fiziksel Adsorbsiyon

Adsorbe edilen malzeme zayıf Van der Waals kuvvetleri ile yüzeyde tutunmaktadır. Bu tersinir bir işlemdir. İşlem parametrelerinin değiştirilmesi ile birlikte adsorbe edilen malzeme kolayca yüzeyden gönderilebilir. Ayrıca fiziksel adsorbsiyon tersi olan bir işlemdir. Yani, yüzeyde derişim azalırsa buna “negatif adsorbsiyon” denilmektedir. Bu işlem “desorbsiyon” olarak adlandırılır. Çoğu kez yüzey serbest enerjisinde artışa neden olan bileşenler veya işlem parametreleri (adsorbe edilen, derişim, P, T) negatif adsorbsiyona sebebiyet verir. Bu iki yüzey olaylara (yüzey derişimi azalması ve artması) “sorbsiyon” denilmektedir [35].

Kimyasal Adsorbsiyon

Adsorblanan taneciklerin, adsorblanan yüzeyine rastgelen atomlar aracılığıyla kimyasal bağ ile tutunması ile oluşan adsorbsiyon çeşitidir. Kimyasal bağın dayanıklılığın da farklılıklar gözlenebilir. Kimyasal adsorbsiyonda gerçekleşen bağlar, fiziksel adsorbsiyondaki bağlardan kuvvetli bağ oluştururlar. Kimyasal adsorbsiyon “aktif adsorbsiyon” adı da verilmektedir çoğunlukla heterojen katalizörler ile etkileşim sonucu ortaya çıkar.

Fiziksel adsorbsiyon çoğunlukla tersinir bir olaydır. İşlem parametreleri (derişim, P, T vb.) değiştirilmesi ile desorbsiyon ortaya çıkarken kimyasal adsorbsiyon, kuvvetli bağ oluşumu olduğundan dolayı tersinmez bir işlem olduğu bilinmektedir [35].

3.6. Gaz Algılama Mekanizması

Gaz sensörü uygulamalarında sıklıkla kullanılan TiO_2 , SnO_2 , ZnO başta olmak üzere metal oksit malzemelerde gaz algılama mekanizmasının detaylı şekilde incelendiği çalışmalar literatürde mevcuttur [36-38]. Metal oksit malzemelerde gaz algılama mekanizmasının temeli; metal oksitin yüzeyi ile atmosferdeki gaz molekülleri arasında meydana gelen ve metal oksitin elektriksel iletkenliğinde değişime neden olan kimyasal reaksiyonlara dayanmaktadır. Metal oksit gaz sensörlerinde algılama mekanizması incelenirken oksijenin kimyasal olarak soğurulması önemli bir rol oynamaktadır. Molekül halindeki oksijen, metal oksitin iletkenlik bandındaki elektron tarafından yakalanarak yüzeye tutunur. Kimyasal olarak soğurulan oksijen ile hedef gaz arasında gerçekleşen yük transferi metal oksitin iletkenliğini değiştirir [39]. Bu yük transferi boyunca elektron alınması ya da verilmesi; hedef gazın yükseltgeyici ya da indirgeyici olmasına ve algılayıcı tabaka olarak kullanılan metal oksidin p-tipi ya da n-tipi olmasına göre farklılık göstermektedir.

Gaz algılama mekanizması iki temel reaksiyondan meydana gelir. Birinci reaksiyonda, havadaki oksijenin oksit yüzey tarafından kimyasal olarak O^{2-} (moleküler), O^- (atomik) ve OH^- (hidroksil) olarak adsorbe edilmesi ile gerçekleşir. Elektronların iletkenlik bandından adsorbe edilmiş oksijenlere transferi sonucunda, yüzeye oksijen tutunur ve bu bir yük azalma bölgesi (uzay yük bölgesi) oluşturulmasına neden olur. İkinci reaksiyon kirletici gaz molekülleri ile adsorbe edilmiş oksijen arasında gerçekleşir, indirgeyici bir gaz potansiyel bariyerde (tanecikler arasında) bir azalma meydana getirir. Bu sebeple yüzeyde

adsorbe olmuş oksijen iyonlarının nötrleşmesi ile hedef gazın sergilediği indirgeyici veya yükseltgeyici özelliğe göre, elektriksel dirençte bir azalma veya artma gerçekleşir [40].

Gaz sensörünün duyarlılığının artırılması özellikle farklı algılayıcı yüzeylerin kullanılması ile sağlanabilmektedir. Algılayıcı yüzeylerin üretilmesi ve optimizasyonu, gaz algılama ölçümlerinin temel taşıdır. Spesifik gazlar için sensörün ayırım yapabilirliğini kanıtlamak zor ve uğraştırıcıdır. Ayırım yapabilme gaz adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmalarına, yüzeydeki reaksiyon kinetiklerine, elektronların yarıiletkendeki hareketine ya da yarıiletkendeki iletim bandında hareketi gibi birçok niceliğe bağlıdır. Uygulamada seçebilirlik gaz adsorpsiyonunun artırılması çeşitli metotlarla sağlanabilmektedir.

Gaz sensörlerinin performansına etki eden özellikler, sensör seçiminde önemli olmaktadır. İdeal bir gaz sensöründe bulunması gereken özellikler; duyarlılık, seçicilik, tekrarlanabilirlik, uzun ömrülü olması, hızlı cevap zamanı, hızlı geriye dönme zamanı, maliyetinin düşük olması vb. olarak söylenebilir [41].

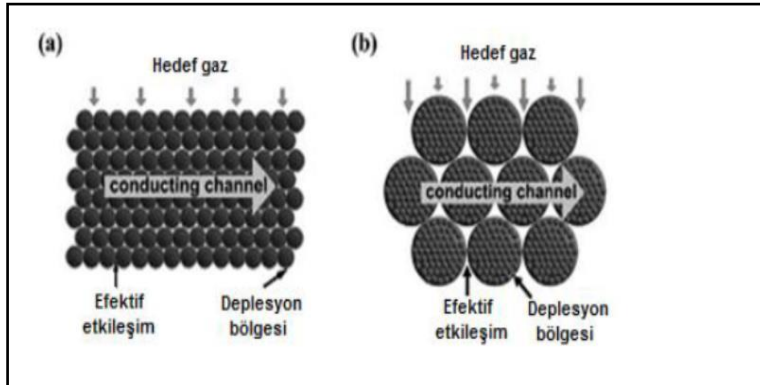
Yarıiletken malzemeler, gaz sensör üretiminde günümüzde artık sıklıkla tercih edilmektedir. Yarıiletken gaz sensörleri, elektrik direncinin direkt ölçülmesi ile hedef gaz konsantrasyon değişimi nicel olarak yapabilmektedir. Bu sebeple diğer gaz sensörlerinden daha fazla tercih edilebilir hale gelmiştir. İnce metal oksitler; aygıtlar ve sistemlerin ayrıca işlevsel malzemelerin, gelişmesinde önemli rol oynarlar. Oksitlerin, ayarlanabilir oksijen eksikliği ve değişken katyon değeri olmak üzere iki yapısal özelliği vardır. Bu özellikler sayesinde yeni ve ayarlanabilir kimyasal, optiksel, elektriksel ve manyetik özelliklere sahip malzemeler üretilmektedir. Bu oksit malzemelerin nano yapılarının sentezi de kontrol edilebilen bir yapı ve morfoloji ile bilimsel ve teknolojik uygulamalar için önemlidir [41].

Gaz sensörlerinin geliştirilmesinde yarı iletken malzemeler çok büyük öneme sahiptir. Yarı iletken malzemelerin geliştirilen özellikleri ile nano boyutlarda malzemeler üretilmekte bunun sonucunda ise daha küçük gaz sensörleri elde edilmektedir. Böylece üretilen gaz sensörü küçük boyutlarda olduğu için sensörlerden de yüksek verim sağlanmaktadır.

Duyarlılık, gaz adsorpsiyon ve yeniden adsorplama mekanizmalarına, yüzeydeki reaksiyon kinetiklerine, elektronların iletim bandındaki lokasyonlarına ya da yarı iletkenin sahip olduğu iletim bandındaki elektronların hareketleri gibi pek çok özelliğe bağlıdır. Uygulamada duyarlılık, gaz adsorpsiyonunun artması, katalizör ya da takviye kullanımıyla elektronik etkiler, yüzey modifikasyon metodları, oksit katalizörler veya metalik grupların

ilavesi vasıtasıyla yürütülen spesifik kimyasal reaksiyonlar ile gerçekleştirilir. Örneğin; çeşitli kaplama teknikleri ile oluşturulmuş ince oksit tabanlı malzemelere platin ve paladyum gibi metal gruplarının ilavesi ile gaz hassasiyetleri kuvvetli değişimler gözlenebilir. Seçicilikte oluşan artışın metal/oksit sisteminin katalizör özellikleri ve hassasiyeti arasındaki yakın ilişki nedeniyle meydana geldiğine inanılmaktadır [42].

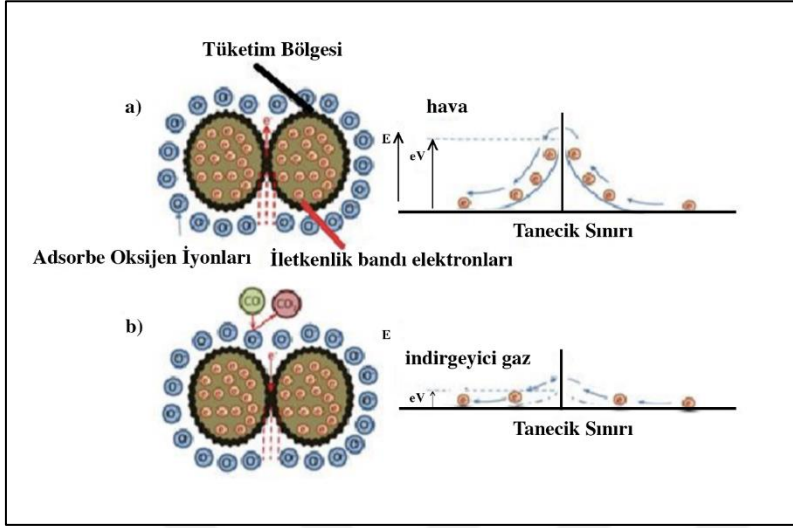
Önemli özelliklerden bir tanesi de üretilen malzemelerin boyutlarıdır. Nano boyutlarda yapılmış malzemeler, işlenmemiş mikro taneli malzemelere kıyasla daha yüksek yüzey/hacim oranı nedeniyle gaz sensörlerinin performansı ve geliştirilmekte olan özellikler için yeni olasılıklar ortaya koymaktadır. Maliyeti düşük ve güvenilir çözelti kullanımını ortaya koyan yarı iletken gaz ve nem sensörleri, ortamın hava kalitesini optimize etmek için de kullanılmaktadır. Kullanılan metal oksit gaz ve nem sensörlerinin çalışma mekanizması, sensörlerin gazla temas halindeyken malzemenin değişken direnç değerlerini tespit etme temeline dayanır. Ek olarak gaz sensörünün ortamda bulunan gazı saptama ve yeniden toparlanma sürelerinin düşük olması sebebiyle de gaz bulunan ortamdaki hızlı tepkiler ve değişimler kontrol altında tutulabilmektedir. Bu tür metal oksit gaz sensör işlemleri spesifik ölçüm uygulamalarına kolaylıkla uygun hale getirilebilen ince film teknolojileri kullanımıyla geliştirilmektedir [43].



Şekil 3.1. a) Nanotanecikli yapı b) Mikrotanecikli yapı

Potansiyel bariyer tanecikler arası temasların bir sonucu olarak oluşur ve bu bariyerin potansiyeli adsorbe edilen oksijen miktarına bağlıdır. Taşıyıcılar eV ile ifade edilen bariyeri aşmak için gereklidir. Bu bariyer sıcaklık ve atmosferik oksijen basıncının bir fonksiyonudur. Uzay-yük tabakasının kalınlığı ile metal oksitin yüzeyine adsorbe edilen oksijen arasında bir doğru orantı vardır. Böylece hedef gazın özelliğine bağlı olarak tanecikler arasında bariyer yüksekliğinde değişim görülmektedir. Herhangi NO_2 gibi yükseltgeyici bir hedef gaz ile yüzey etkileştiğinde bariyer yüksekliğinde bir artış

gerçekleşir ve akımda azalmalar meydana gelir. Fakat CO gibi indirgeyici bir gaz ile yüzey etkileşmesi sonucunda bariyer yüksekliği azalma ve akımda artmalar gerçekleşir [44].



Şekil 3.2. İndirgeyici gaz varlığında potansiyel bariyerdeki değişim [44]

Yarıiletken gaz sensörlerinde diğer gaz sensörlerinden farklı olarak elektrik direncinin direkt ölçülmesi ile hedef gaz konsantrasyon değişimi nicel bir şekilde yapılabilir. Bu mekanizmaya özellikle adsorbe olmuş moleküllerdeki tuzaklanmış elektronların ve iletkenlik değişimine sebep olan yüklü moleküllere bağlı bant bükülmelerinin sebep olduğu düşünülmektedir. Şayet adsorplayıcı bileşiğin en düşük doldurulmamış moleküler orbitali Fermi seviyesi altında kalıyorsa (akseptör seviye), molekül yüzeydeki elektronları adsorbe etmek istediğinde bu elektronlar o moleküle transfer edilebilir. Buna karşılık eğer en yüksek doldurulmuş orbital Fermi seviyesinin üstünde kalıyorsa (dönör seviye) burada bulunan elektronlar katıya aktarılabilir. Böylece moleküler adsorpsiyon, yüzeydeki net yük sebebiyle ile elektrik alan meydana gelir. Bu elektrostatik alan katıdaki enerji seviyelerinde bükülmeler gerçekleşir. Negatif yüzey yükü bantların yukarıya doğru bükülmesine neden olur. Başka bir ifadeyle, malzemenin Fermi seviyesini bant aralığının içine doğru iterek yük taşıyıcı konsantrasyonu indirgenmiş ve deplesyon bölgesine neden olmuş olur. Azalan elektronlar pozitif yük bölgelerine, kopan elektronlar ise yüzeyde negatif yük bölgelerine sebep olurlar [45-46].

Sıcaklığa bağlı olarak O_2^- , O^- , O^{2-} formundaki iyonların metal oksidin yüzeyinde adsorbe edilerek iletkenlik bandındaki elektronlara tutunması genel olarak kabul edilen bir yaklaşımdır. Bu negatif yüklerin oksijen tarafından hapsedilmesi bir bant bükülmesine yol açmaktadır. Buna bağlı olarak bir hedef gazın algılanmasında adsorbe edilen oksijen

türlerinin önemi büyüktür. Oksijen, metal oksit örgüsünden elektron söküp geride donör olarak davranan boşluklar bırakmaktadır. Dahası, havadaki oksijen ise metali yeniden oksitleme eğiliminde olarak donör boşluklarını giderecek bu ise gazın donör boşlukları üretmesi ile oksijenin donör boşluklarını gidermesi arasında bir rekabet oluşturacaktır.

3.7. Gaz Sensörlerinin Çalışma Prensibine Etki Eden Faktörler

Araştırmacılar, duyarlılığı yüksek, seçiciliği hızlı, düşük güç tüketimi yapan ve daha düşük maliyeti olan sensörler üretmek isterler. Bu istenilen sensörü üretebilmek içinde araştırmacılar çeşitli yöntemlere başvurmuşlardır. Bu yöntemler başlıca;

- Sıcaklığın etkisi
- Tanecikli yapının etkisi
- Kontak konfigürasyonu
- UV ışığının etkisidir. [47-48]

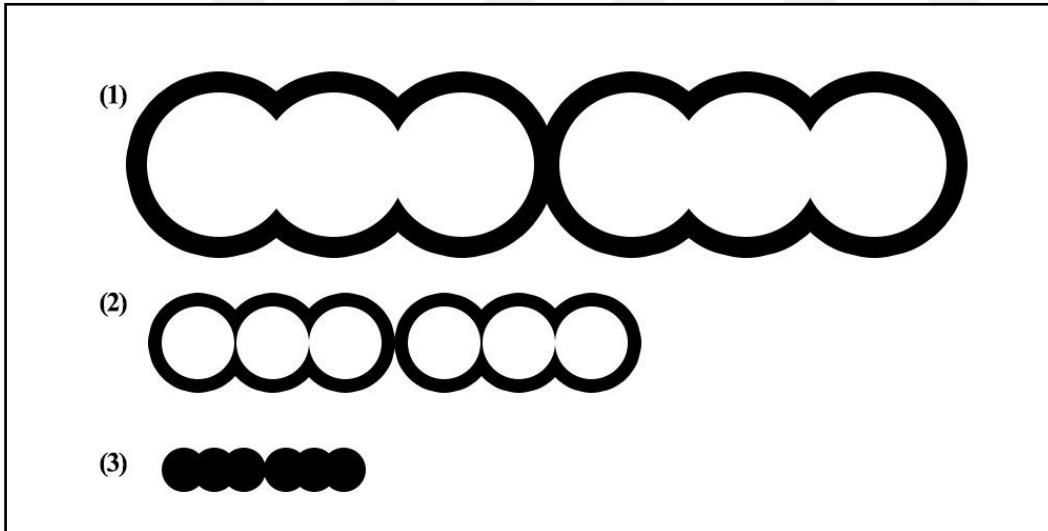
3.7.1. Sıcaklığın Etkisi

Metal oksit gaz sensörleri için önemli özelliklerin başında sıcaklık gelmektedir. Duyarlılık belirli bir sıcaklıkta artar ve maksimum noktaya ulaşır. Duyarlılık maksimum noktaya ulaştıktan sonra sıcaklığın artmasıyla duyarlılıkta düşüş gözlenir [23]. Özellikle, oksijen iyonlarının türü; metal oksit gaz sensörlerinde çalışma sıcaklığına bağlıdır. Oksijen 100°C ile 500°C arasındaki sıcaklık değerlerinde yüzeyde iyonize olmuş oksijen molekülleri (O_2^-) ya da atomları (O^- , O^{2-}) şeklinde bulunabilir. 150°C altındaki sıcaklıklarda moleküler form baskınken; üstündeki sıcaklıklarda iyonik türler baskın haldedir [49]. Metal oksitin yüzeyine oksijenin adsorbe olması aşağıda yer alan denklemler ile açıklanmaktadır.



3.7.2. Tanecikli Yapının Etkisi

Tüketim bölgesinin oluşumu sebebiyle, yalnızca L kalınlığı içerisindeki taşıyıcı yük yoğunluğunda azalma gözlenir. Şekil 3.3 de iletim mekanizmasındaki değişim gösterilmiştir. İletim mekanizmasındaki değişimi üç durumda inceleyebiliriz. Birinci durumda büyük kristaliteler için tanecik büyüklüğünün $D \gg 2L$ olduğu durumdur. Schottky bariyeriyle belirlenen durum iletkenliğin tanecik sınırlarında oluşmasıyla oraya çıkar (durum 1). Bu durumda duyarlılık D büyüklüğünden bağımsız olur. İkinci durumda ise, tanecik büyüklüğü olan D , $2L$ ile karşılaştırılabilir bir boyutta ($D = 2L$) ise, boyun bölgelerindeki her bir iletkenlik kanalı, toplam iletkenliği etkileyebilecek ölçüde azalır (durum 2). Boyun bölgeleri, tanecik sınırı sayısından çok fazla olduğu için toplam iletkenliğin kontrolünü bu boyun bölgeleri elde eder. Gaza karşı duyarlılığın büyüklüğe bağımlı olmasını sağlarlar. Eğer $D < 2L$ ise (durum 3), her bir tanecik, tüketim bölgesi tarafından hapsedilmiş olur ve elektron taşınımı parçacıkların yüzeyindeki yük değişiminden daha çok etkilenir [43].

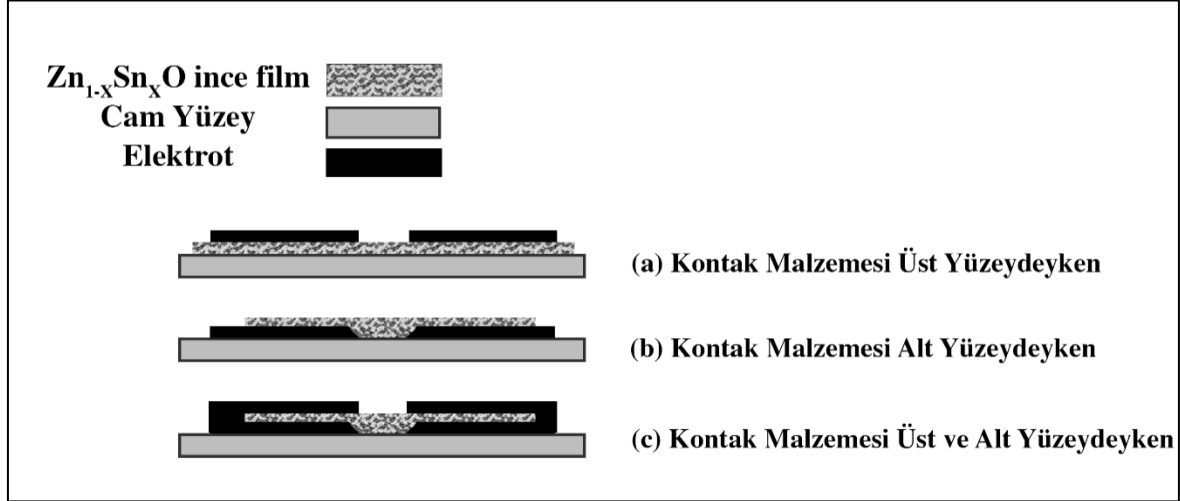


Şekil 3.3. Gaza duyarlı metal oksit malzemelerde iletkenlik mekanizması. Koyu renkli bölgeler yüksek dirençli tükenme bölgesini temsil etmektedir. 1) $2L \ll D$ grain sınır kontrolü, 2) $D \geq 2L$ boyun kontrolü, 3) $D \leq 2L$ grain kontrolü.

3.7.3. Kontak Konfigürasyonu

Kontak, iki maddenin en az dirençle, idealde ise sıfır dirençle temas ettirilmesidir. İdeal bir kontak, yüzeylerin pürüzsüz, temiz ve parlak olmasıyla ilişkilidir [50]. Kontak durumuna getirilen iki malzeme arasında yük alışverişi gerçekleşir. Zamanla bu iki malzeme termal

dengeye ulaşır. Böylece Fermi enerji seviyeleri de aynı düzeye gelir. Bu durum iki metal arasında gerçekleşebileceği gibi, metal ile yarıiletkenler arasında da gerçekleşebilir.



Şekil 3.4. Kontak konfigürasyonu

Gaz sensörleri üretiminde yaygın olarak interdigital kontak ve schottky kontaklar kullanılmaktadır. Ancak algılama yüzeyini artırdığından dolayı interdigital kontaklarda duyarlılıkların daha çok elde edildiği görülmektedir [51]. Ayrıca uygulanan interdigital elektrotların algılayıcı yüzeyin üstüne veya altına kaplanması sonucunda duyarlılıklarda değişimler olduğu görülmektedir [51].

3.7.4. UV Işığının Etkisi

UV ışık kaynağı kullanma gaz sensörü uygulamalarında kullanılan en yaygın yöntemlerden başlıcasıdır [52]. Çeşitli üretim metotları sensörlerin, farklı duyarlılık özellikleri göstermelerine sebep olmaktadır. Gaz sensörü algılama mekanizmasının temel kaynaklarından biri, kuru havadır. Havadaki oksijenin oksit yüzey tarafından kimyasal olarak O²⁻ (moleküler), O⁻ (atomik) ve OH⁻ (hidroksil) olarak absorbe edilmesi ile meydana gelir [53]. Fakat bu absorbe edilen moleküller ise oda sıcaklığında istenilen enerjiye sahip olamazlar. Bu moleküllerin gaz algılama reaksiyonlarına katılabilmeleri için yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekir. UV ışık kaynağı kullanmak gibi dış parametreler, bu moleküllerin enerjilerini arttırmakta ve oda sıcaklığında duyarlılıklar elde edilebilmesini sağlamaktadır. Aynı zamanda UV ışık kaynağı yardımıyla oluşan elektron - deşik çiftleri ayrılmakta ve yüzey yük yoğunluklarını arttırarak dirençte değişimlere neden olmaktadır.

Böylelikle oda sıcaklığında istenilen yüksek duyarlılıklar elde edilmekte ve üretilen gaz sensör malzemelerinin maliyeti azaltılmaktadır [54].

Fotokataliz

İdeal bir fotokatalizörün şu özelliklerde olması gerekmektedir (Sayılkan, 2007):

- Maliyetinin uygun olması,
- Zararlı olmamalı,
- Görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınlarıyla aktifleşebilmesi,
- Oldukça geniş yüzey alanı, saf ve nano boyutta kristal yapısına sahip olmalı,
- Kimyasallardan ve dış faktörlerden etkilenmemesi,
- Kolay sentezlenebilir olmalı,
- Yüksek fotoaktiviteye sahip olmalıdır [55].

Yarıiletken fotokatalizör olarak çok fazla sayıda metal oksitler ve sülfidler kullanılmaktadır (TiO_2 , ZnO , SnO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Fe_2O_3) vb. Bant boşluğunun enerjisi fotokatalizörün verimliliğinde çok büyük bir etkidir. Yarıiletkenin bant boşluğun enerjisi, elektriksel iletkenliği sağlayan minimum ışık enerjisidir. Bu enerji yarı iletkenlere özgül sabit bir değerdir. Her yarıiletken için farklı bir değer alır. Fotokatalizör yüzeyinden, adsorplanan maddeye elektron transferi, yarı iletkenin bant boşluğu enerjisine ve adsorplanan maddenin redoks potansiyeline bağlıdır (Sayılkan, 2007).

Yarıiletken malzemeler UV ışınları ile aktivite kazanmakta, zararlı organik molekülleri yüzeyinde oluşturduğu “indirgen - yükseltgen” bölgelerle parçalamaktadır [56]. Araştırmacıların son yıllarda yapmış olduğu çalışmalar göstermektedir ki gaz sensörlerinin algılama mekanizmasında UV ışığının etkisinin olduğunu belirlediler. Gaz sensörlerinin oda sıcaklığında daha yüksek duyarlılıklarda verim elde edebileceklerini belirlediler.

Park ve arkadaşları, ürettikleri $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ numunelerini oda sıcaklığında NO_2 gazına karşı incelemişler fakat hiçbir duyarlılık elde edememişlerdir. Daha sonra numunelerini aynı şartlarda ama bu kez UV ışık altında gerçekleştirmişlerdir. Daha önce oda sıcaklığında duyarlılık göstermeyen numunelerini UV ışık altında gözle görülür duyarlılık elde ettiler. UV ışığın gücü arttıkça duyarlılıklarda artış olduğunu rapor ettiler [57].

Trocino ve arkadaşları, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PVP}$ malzemelerini karanlık ortamda ve UV ışık altında ve yalnızca ortamda gaz olmadığında geri dönüş sürelerinde uygulamışlar ve malzemelerinin NO_2 gazına karşı gösterdiği direnç değişimini incelemişlerdir. UV ışığın sensör parametrelerini önemli derecede iyileştirdiğini bildirmişlerdir. Karanlık ortamda geri yanıt süresi oldukça uzun olan malzemelerde, UV ışık altında ise keskin düşüşler olduğunu bildirdiler [58].

Xi ve arkadaşları, TiO_2 ince film numunelerinin NO_2 gazına karşı gösterdikleri duyarlılıkları oda sıcaklığında karanlık ortamda ve UV ışık altında deneylerini gerçekleştirmişlerdir. UV ışık altında numunelerin duyarlılıkları, yanıt ve geri dönüş zamanlarında artış olduğunu bildirmişlerdir [59]. Literatürde UV ışığın etkisi ile gaz algılama özelliklerinin araştırılması ile ilgili çeşitli kaynaklar bulunmaktadır [60-61].

n-tipi MOS göre dirençli gaz sensörleri algılama mekanizması esas olarak adsorbe edilmiş oksijen iyonu ve hedef gazlar arasındaki etkileşime bağlı elektrik dirençli değişimden kabul edilir. Algılama yüzeyi havaya maruz kaldığında, oksijen adsorpsiyonu ve O_2^- , O^- , O^{2-} gibi adsorbe moleküler / atomik oksijen iyonlarının oluşumu MOS gaz sensörlerinin yüzeylerinde gerçekleşir [62]. Daha sonra yüzey bölgelerinde tüketim bölgeleri oluşur ve aşağıdaki formülle oksidin direncinde bir artışa neden olur:



Bu reaksiyonların gerçekleşmesi için genellikle yüksek çalışma sıcaklıklarında yapılması gerekir. Oda sıcaklığı civarında oksijenler yeterli enerjiye sahip değildirler ve reaksiyonların gerçekleşme ihtimali zayıflar. Metal oksit malzemelerin çalışma sıcaklığı 50-900 $^\circ\text{C}$ arasında değişmektedir [63]. Fakat UV ışığın yüzeye uygulanmasıyla yüksek enerjili elektron hole çiftleri oluşmaktadır. Bu sebeple yüzeylerdeki taşıyıcı yük konsantrasyonu arttırmış oluruz. Kullanılan yarıiletken malzemelerin fotokatalizör olarak iyi özellikler göstermesi gerekmektedir. Ayrıca bu elektron-deşik çiftlerindeki elektronlar yüksek enerjiye sahip olduklarından dolayı yüzeye gönderilen hedef gaz ile etkileşime girdiğinde daha yüksek duyarlılıklar elde edilmesini beklenilir. Deşikler yüzeye tutanan oksijenlerle reaksiyona girerek yüzeydeki oksijen boşluklarının artmasını sağlar.

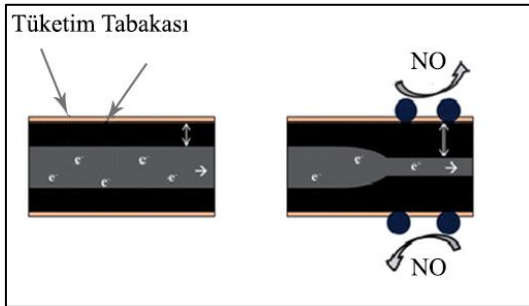
Deşiklerin yüzeye tutunan oksijenlerle reaksiyona girmesi (4) ve (5) verilen denklemler ile gösterilebilir [64].



Yüzeye gönderilen gazın indirgeyici ve yükseltgeyici olmasına sebebiyle reaksiyonlar da farklılıklar gözlenilebilir. NO₂ gazı ise çok güçlü bir yükseltgeyici gaz özelliği taşımaktadır. *n*-tipi yarıiletkenler için yüzeyden elektron kopararak direnç artışına neden olurken *p*-tipi yarıiletkenlerde tam tersi durum söz konusu olur, numunenin direncinde düşme gözlenir. NO₂ gazının *n*-tipi bir yarıiletken yüzey ile etkileşime girmesi aşağıdaki denklem ile gösterilebilir [65].



NO₂ gazı yüksek enerjili elektronlar ile tepkimeye girdiği zaman tüketim bölgesinde bir artışa neden olmaktadır ve bunun sonucunda dirençte bir artış gözlenmektedir. Böylece oda sıcaklığında yüksek duyarlılıklara ulaşılmış olur. O₂, NO, vb. gibi bir oksitleyici gaza maruz kaldığında, sensörlerde bir tüketim bölgesi oluştuğu bilinmektedir. Havada, iletim kanalı daha dar hale gelir ve bir tüketim bölgesi oluşmaktadır. Tüketim bölgesinin boyutu, sensör NO'ya maruz kaldıkça artar böylece sensör direnci de artmış olur. Ayrıca Sn kimyasal reaksiyon ile NO adsorpsiyonunu ve desorpsiyonunu kolaylaştıran bir katalizör görevi görür. Katalitik etki, daha yüksek tepkilere neden olan NO maruziyeti üzerine algılama tabakasında çok daha dar bir iletim kanalına yol açar [62-66]. Şekil 3.5.'de gösterildiği gibi Zn_{1-x}Sn_xO ince filmler için algılanan NO gazının şematik diyagramını göstermektedir.



Şekil 3.5. Zn_{1-x}Sn_xO ince filmler için algılanan NO gaz şematik diyagramı

Srinivasan ve ark., sprej piroliz tekniği ile ZnO / CdO hetero-yapı ince filmleri üretmişler ve aseton gaz algılama özelliklerini incelemişlerdir. Hetero-yapının UV LED ışığı kullanılarak ışık aktivasyonu varlığında özellikleri incelenmiş ve heteroyapı, oda sıcaklığında asetona karşı tepkisi 540 olarak hesaplanmıştır. Tepki ve geri kazanım süreleri, 1 ppm aseton buharına doğru sırasıyla 61 ve 47 s olarak gözlenmiştir. Sensörün doğrusal algılama aralığı, 1 ila 100 ppm olarak belirlenmiştir. Sensör, 1 ppm'lik en düşük saptama sınırını gösterdiğinden, sensörün hastalık teşhisi için solunan nefesten gelen asetonun tanımlanması için kullanılabileceği rapor edilmiştir [67].

Karaduman Er ve ark., $Zn_{1-x}Sn_xO$ nanoyapıları, ardışık iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyon metodu ile büyütmüşler ve sensörlerin 20 ppb NO gaz algılama özelliklerini karanlıkta ve UV ışığı altında sistematik olarak incelenmişlerdir. $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ sensörü, diğer sensörlere kıyasla 20 ppb NO gazı için en yüksek yanıtı gösterdiği rapor edilmiştir. [68].

Saidi ve ark., Aerosol Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme metodu ile WO_3 nanotel sensörler üretmişler ve katkılı/katkısız olmak üzere ürettikleri sensörler ile organik uçucu buhar gazları için gaz algılama ölçümleri almışlardır. Çeşitli çalışma sıcaklıklarında karanlıkta ve UV ışık altında organik uçucu buhar gazları için nefes ölçümleri yapmışlardır. Sonuçlar, sensörlerin çalışma sıcaklığının optimizasyonu ile birleştirilen UV ışığın, sensörlerin nefes maruziyetine karşı tepkilerini büyük ölçüde artırabileceğini göstermektedir [69].

3.8. ZnO Metal Oksit Yapılar

ZnO malzemesinin çok araştırılan bir malzeme olmasındaki başlıca nedeni sadece önemli fiziksel ve kimyasal özelliklerinden değil aynı zamanda, fotokatalitik ve sensör özellikleri sebebiyle gelecekte kolayca geliştirilebileceği düşünülmektedir [70].

ZnO'nun özelliklerinin araştırılması ve ortaya çıkmasının ardından, hemen ZnO'nun metal oksit yarıiletken sensörleri için elde etme yöntemleri incelenmiştir. Büyütme yöntemlerinden; kimyasal buhar taşınımı [71], buhar fazı büyütmesi [72], hidrotermal büyütme [73] (chemical-vapor transport, vapor-phase growth, hydrothermal growth) gibi yöntemlerle ZnO çalışmak, ilham kaynağı olmuştur. İlerleyen zaman içerisinde, bu oluşturma yöntemlerindeki keşiflerle birlikte büyütme yöntemlerinde yapılan değişiklikler,

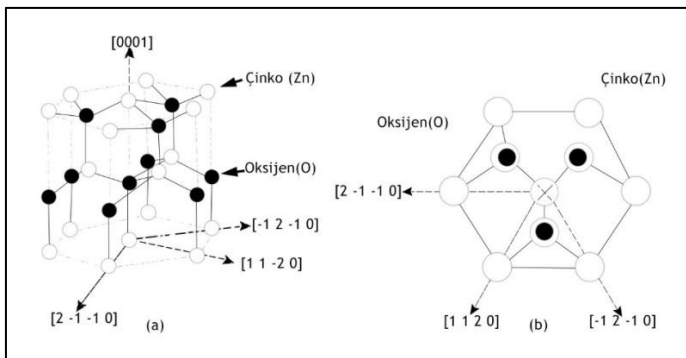
ZnO yapılarının Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) gibi farklı katkılama yöntemleri ile katkılandırılabilmesi gibi sonuçlar ortaya çıkartmış, müteakip zamanlarda sanayi uygulamalarında kendine yer bulan ZnO, daha çok araştırmaya konu olarak ve literatürünü genişleterek bu günlere kadar getirmiştir [74].

3.8.1. ZnO'nun kristal yapısı

Periyodik tabloda II B - VI A bileşiği olarak ZnO, vürtzit (wurtzite), kaya tuzu (rocksalt) veya zinc-blend şeklinde 3 farklı kristal yapılanma göstermektedir. Esasen II B -VI A bileşikleri hegzagonal-vürtzite veya kübik zinc-blende kristal yapısını alırlar. Fakat ZnO'nun normal şartlarında termodinamik olan kararlı fazı vürtzit olarak bulunmaktadır [75].

ZnO, kaya tuzu (kübik simetri) ya da vürtzit (hegzagonal simetri) yapısında kristallenmektedir. Çinko oksit kristalleri kararlı halde vürtzit (hegzagonal simetri) yapısında düzenlenmesine karşın yüksek basınç altında kaya tuzu (kübik simetri) yapısında düzenlendiği de gözlemlenmiştir. Vürtzit kristal yapısı ve [0001] yönü boyunca kesiti Şekil 3.6' da gösterilmiştir [75].

ZnO oda sıcaklığında 3,3 eV yasak enerji aralığına, 10^{-1} , $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ öz direncine sahip, yüksek enerjili radyasyon dayanımı olan kristal yapıda önemli bir malzeme olduğu için pek çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. ZnO gaz sensörleri; UV fotodiyodlar, fotokataliz, pH sensörler, biosensörler, transparan elektrot ve güneş hücresi çalışmalarında kullanılmaktadır [75]. Aynı zamanda savunma sanayinde kullanılan ısı kameralarda ve gece görüş sistemleri ayrıca UV ışınlarını absorbe etmeleri sebebiyle dermatolojik olarak krem üretiminde de kullanılmaktadır.



Şekil 3.6. ZnO'nun kristal yapısı

ZnO ince filmlerin elde edilmesi için metal organik kimyasal buhar biriktirme laser biriktirme (Pulsed Laser Deposition-PLD) [76], hidrotermal, kimyasal banyo depolama (Chemical Bath Deposition-CBD), elektrokimyasal kaplama (Electrochemical Deposition-ECD) [77], (Metal Oxide Chemical Vapor Deposition-MOCVD) [19], ultrasonik püskürtme gibi yöntemler kullanılabilir.





4. TEORİK BİLGİLER

4.1. İnce Film Büyütme Teknikleri

İnce film büyütme teknikleri arasında Sol-Jel, Döndürme ile Kaplama (spin coating), Atomik Katman Kaplama (ALD) ve Ardışık İyonik Tabaka Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu (SILAR) tekniği başlıca olarak gösterilebilir. Bu tez çalışmasında ince film büyütme tekniklerinden, vakum ve sıcaklık gibi özel şartlar gerektirmediğinden ve maliyetinin uygun olması sebebiyle SILAR tekniği tercih edildi.

4.1.1. Ardışık iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) tekniği

SILAR, alttaş ile çözelti arasında bir dizi ardışık reaksiyonları içeren sulu çözelti tekniğidir. Alttaş için kullanılan malzemenin üzerine büyütülecek bileşik yarıiletkenin her bir türünün iyonlarını içeren sulu çözeltiler içerisine belli bir düzen ile batırılmasıdır [78]. SILAR tekniğinde, döngü sayısı ile alttaş üzerine büyütülecek malzemenin kalınlığı kontrol altına alınabilir. Bu sebeple SILAR tekniği ince film büyütme yönteminin en önemli özelliklerinden biridir. Döngü sayısı arttırdıkça yüzeye büyütülen filmin kalınlığında da bir artış olur ve daha kararlı bir yapıya ulaşmış oluruz. Fakat SILAR döngü sayısının çok fazla arttırılması da uygun değildir. Çünkü film kalınlığı belli bir değerin üzerine ulaşınca bu kez iyonlar artık tortu şeklinde yüzeyde birikmeye başlayacak bu sebepten dolayıda kopmalar daha kolay bir şekilde gerçekleştirilecek ve filmin kaliteside düşüş gözlenecektir. Filmin üzerine, herhangi bir elementin istediğimiz bir oranında katkılama için, sadece onu katyonik ya da anyonik çözeltinin bazı formlarına katmak yeterli olacaktır.

SILAR tekniğinde, vakum gibi yüksek maliyetli sistemler gerektirmediği gibi üzerine büyütülecek alttaşında yüksek kalitede olması gerekmez. Bu durumlar göz önünde bulundurulduğunda da SILAR tekniği diğer ince film büyütme teknikleriyle kıyaslandığında daha pratik ve maliyet bakımından da oldukça uygundur.

SILAR tekniği ile döngü sayısını değiştirerek üretilecek ince filmin kalınlığı da çok rahatlıkla kontrol altına alınabilir. SILAR tekniğinin bir diğer avantajı olarak, oda sıcaklığında da çok kaliteli ince filmler elde edilebilir. Kullanılacak altlık malzeme için boyutlarında ve yüzey profili ile ilgili herhangi bir kısıtlama yoktur. Diğer büyütme

tekniklerine göre daha düşük maliyette olması, basit ve geniş alanda çökeltme yapılabilir olması sebebiyle daha kullanışlıdır. Cam beherler içerisinde, oda sıcaklığında pratik bir şekilde ince film büyütme işlemini rahatlıkla gerçekleştirilebilir. Ayrıca SILAR tekniği ile ince film büyütme için gerekli kimyasal malzemeler düşük maliyette ve ucuzdur ve kolaylıkla temin edilebilir [79].

4.2. Yapısal Karakterizasyon Teknikleri

4.2.1. 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 çalışma prensibiyle gerçekleşir. XRD analizini başarılı bir şekilde gerçekleştirmek için malzemenin küçük bir parçası analiz sonuçlarını elde etmek için yeterlidir. XRD analizi yapılırken, analiz yapılan malzemede bozulma gerçekleşmez. X-ışını kırınım cihazıyla kristalin, kayaçların, polimerlerin ve ince film malzemelerin nitel ve nicel araştırmaları gerçekleştirilebilir. XRD sonuçları ile elde edilen desenler üretilen malzemenin karakteristik bir özelliğidir ve her malzeme için de farklı bir kırınım deseni oluşmaktadır. Desenlerdeki piklerin şiddetleri ve pik genişlikleri bizlere üretilen malzemenin tanecik boyutları ve filmlerin kristalleşme seviyeleri hakkında bilgiler sunar. Katıların kristal yapıları, katıyı oluşturan atom, atom grupları ve moleküllerin üç boyutlu uzayda belirli bir geometrik nizam ile dizilimi sonucuyla meydana gelmektedir. Kristal yapıları analiz etmek için X-ışınlarının kırınımından faydalanılmaktadır. X-ışınları, uygun koşullarda kristal içerisinde kırınımına uğrarlar. Kırınımına uğrayan ışınların doğrultusu bizlere kristalin birim hücresinin şekli ve boyutları hakkında bilgi verirken, bu ışınların şiddeti ise bizlere birim hücredeki atomların konumları hakkında bilgi vermektedir [80].

Kristallerde kırınım olayı Bragg kanunu ile açıklanabilir. Birbirine paralel olan atomik düzlemlere tek dalga boyulu X-ışınları gönderildiğinde ışınlar yansımaya uğrar. Gelen ışınla yansıyan ışın arasındaki yol farkı ise $n\lambda = 2d \sin\theta$ formülü ile belirlenir. Bragg bağıntısı basit ama deneysel sonuçlarla uyumluluk gösterir [81]. X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpmasıyla birlikte yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olacaktır. Bu sebeple ışınlar aynı faza sahiptirler. Atom düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının aynı fazda olması durumunda

difraksiyon deseni meydana gelir. Bu kırınım olayında X-ışınları esnek olarak saçılır. Böylece enerjisi bir değişim gerçekleşmez. X-ışınları difraksiyonu (XRD) alttaş üzerine büyütülen ince filmlerin karakterizasyonu için kullanılan bir yöntemdir. X-ışınları, malzemeleri ön yüzeyinde girip arka yüzeyinden çıkar ve bu sebeple de hem filmin hem de alttaşın özellikleri hakkında bilgi verebilir [81]. X-ışınları difraktometresinin dizaynı; difraktometre; goniometre, tüp, tüp duruşu, ölçümler için gerekli slit sistem, numune taşıyıcı ve dedektörden oluşur. Bu tez çalışmasında üretilen numunelerin XRD ölçümleri Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde Resim 3.1.'de fotoğrafı görülen dalgaboyu $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ olan $\text{CuK}\alpha$ olan XRD cihazı ile yapıldı. Ölçümler oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında yapıldı.



Resim 3.1. X-İşınları Kırınımı Cihazı

4.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), odaklanmış bir elektron demeti ile numunelerin yüzeyini tarayarak numunelerin yüzey görüntülerini çeken iki elektron mikroskobu türünden bir tanesidir. SEM cihazının içindeki parçalardan birisi olan elektron tabancası numunelerin yüzeyinde görüntü alabilmek için elektron tabancasının “V” şeklindeki tungsten filamanı vakum içerisinde yaklaşık olarak $2800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lik sıcaklığa kadar ısınması beklenir. Termoiyonik

yüzeyinde tarama işlemini gerçekleştirir. Taramalı elektron mikroskopunda görüntü oluşumu, elektron demetinin incelenen sensörün yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ile görüntü ortaya çıkmaktadır. [82].



Resim 4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Bu tez çalışmasında yüzey kaplama gerektirmediği için oda sıcaklığında Resim 4.2de fotoğrafı görülen Quanta FEG 450 SEM cihazı kullanılarak, büyütülen sensörlerin SEM ve EDAX ölçümleri Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda yapıldı.

4.2.3. Optik soğurma ölçümü

Optik soğurma ölçümleri, bir yarıiletkenin yasak enerji aralığını belirlemek için kullanılan yöntemler arasında ilk başlarda gelmektedir. Bu yöntemin kullanılması için yasak enerji aralığı belirlenecek numunenin üzerinden ışın geçirilmesine elverişli bir malzeme olması gerekmektedir. Yapılan bu ölçümler, üretilen numuneler ölçüm esnasında ve öncesinde numuneye herhangi bir hasar açmayacağı için daha çok tercih edilir hale geliyor. Kaynaktan gelen ışın monokromatörden geçerek ışın bölücüye gelmektedir ve ışın bölücü de ise gelen ışını ikiye ayırır. Aynalar aracılığıyla birisi referans diğeri numune hücrelerine gönderir [83]. İnce filmlerde tamamen filmden gelen soğurmayı ölçmek için spektrometrenin referans gözü

üzerine büyütülen ince film taban malzemenin konulması gerekir. Bu yüzden soğurulduktan sonra her iki fotodedektöre gelen ışınlar fark yükseltecinde karşılaştırarak bilgisayara gönderilir. Filmden gelen soğurma ölçüm sonuçlarını uygun yazılımlarla bilgisayara aktarmış oluruz [83]. Bu tez çalışmasında üretilen numunelerin optik soğurma ölçümleri Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü Optik Malzeme Üretim ve Karakterizasyon Laboratuvarı'nda Resim 4.3.'te gösterilen UV-VIS 1800 Shimadzu 523 nm dalgaboylu cihazı kullanılarak yapıldı.



Resim 4.3. Optik Soğurma Cihazı

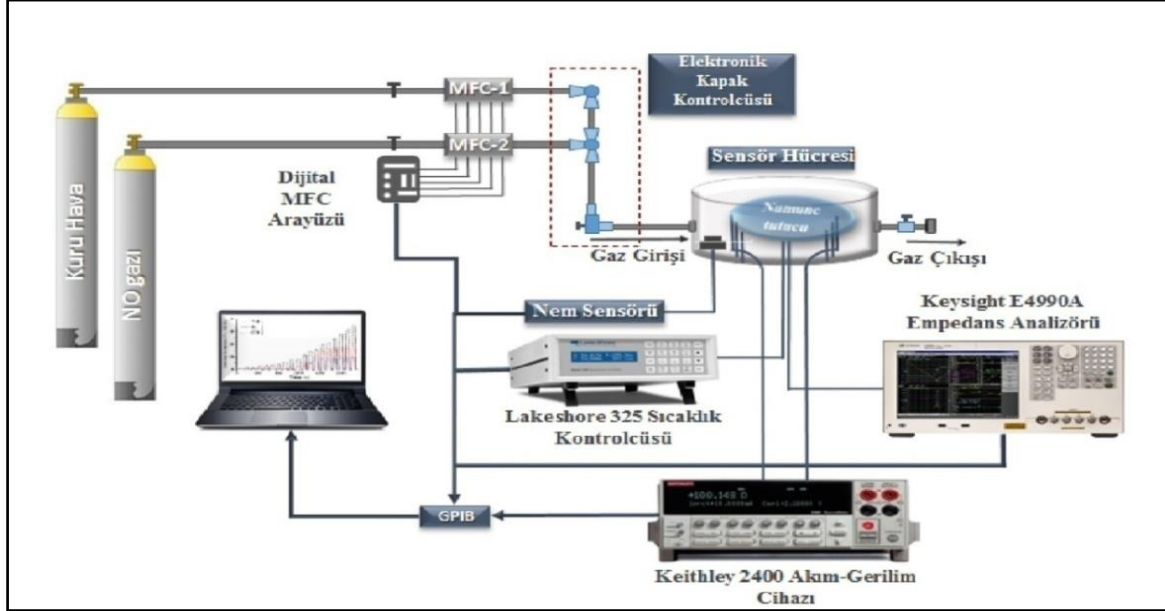
4.3. Elektriksel Karakterizasyon

Üretilen her bir sensörün elektriksel karakterizasyonu için sıcaklığa bağlı gaz ölçümleri ve empedans ölçümleri yapıldı.

4.3.1. Gaz ölçümü

Gaz algılama ölçüm sisteminin blok diyagramı Şekil 4.2. şekilde verildi. Bu ölçüm sistemi Keithley 2400, gaz ölçümleri için modifiye edilmiş sensör hücresi, LakeShore 325 sıcaklık

kontrol cihazı, MKS akış kontrolcüler (MFC), Keysight E4990A empedans ölçüm cihazı, yüksek saflıkta kuru hava, NO gazı ve vakum pompasından oluşmaktadır.



Şekil 4.2. Gaz ölçüm sisteminin blok diyagramı

Sensör hücresi; numune tutucu, hedef gazın giriş ve çıkışını sağlayan gaz vanaları ve sensörün Keithley 2400 cihazına bağlanabilmesi için BNC konektörlerden oluşur. Sensörün sıcaklığını tespit edebilmek için ve sıcaklığa bağlı olarak yapılacak ölçümlerde sensörün ısıtılabilmesi için Lakeshore 325 sıcaklık kontrolcüsüne ait bağlantı uçları da sensör hücresinde bağlanmıştır. Gaz algılama ölçümleri Keithley 2400 cihazı kullanılarak alındı. Öncelikle büyütülen sensörler, sensör hücresine yerleştirildi. Lakeshore 325 sıcaklık kontrolcüsü kullanarak sensör hücresine yerleştirilen sensörler belirlenen sabit sıcaklık ortamında tutuldu. Sensör yüzeyine gaz akışı, (MKS) gaz basınç ve akış kontrolcülerini kullanarak sağlandı. Akış kontrolcülerini kullanarak istenilen hedef gaz konsantrasyonları ayarlandı. Ölçümler 365 nm dalga boyu ve 1200 W.cm^2 ışınlama yoğunluğu ile UV ışık ışınlaması (UVGL-58 el feneri) altında alınmıştır. Ölçümlerden önce, test altındaki sensörler hücreye sabitlendi, 20 dakika boyunca 130°C 'de sabit tutuldu ve gaz ölçümleri yapıldı.

4.3.2. 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

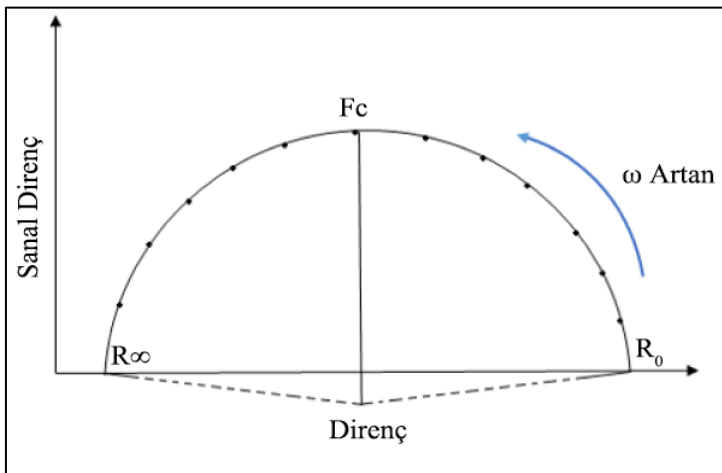
ifade eder. Ara yüzey tuzaklarının incelenmesinde, kapasite hesaplanmasında, dielektriklerin araştırmalarında ve birçok alanda empedans spektroskopisi kullanılmaktadır [84].

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. Daha sonra AC gerilimin uygulandığı devrelerde direnç (R) yerine empedans (Z) kavramı kullanılacaktır [84]. Yani Ohm Kanunu, AC analizde aşağıdaki ifadeye dönüşür:

$$Z = V / I \quad (\text{Ohm Kanunu}) \quad Z: \text{Empedans}$$

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

Yarıiletken malzemelerin ve aygıtların empedans karakteristikleri deneysel olarak ölçülen $Z'(\omega) - Z''(\omega)$ 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 empedansın açısal frekansa göre büyüklüğü Z , faz açısı θ , ve devrenin zaman sabiti τ , ve R_s & R_p 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 R_s direnci verir. Yarım çemberin sağında kalan ikinci kesilen nokta ise düşük frekans değerlerine karşılık gelir ve $R_s + R_p$ toplam direnç değerine eşit olur [84].



Şekil 4.3. R_0 , R_∞ ve ω_c gösteren genel bir Cole - Cole eğrisi

Bu tez çalışmasında üretilen numunelerin empedans ölçümleri Keysight E4990A 20 Hz - 12 MHz cihazı kullanılarak alındı. Büyütülen sensörler gaz algılama ölçüm hücresine yerleştirildi ve sıcaklık kontrolcüsü yardımıyla sensörler belirlenen sıcaklıkta tutuldu. Ölçüm hücresine bağlanılan empedans ölçüm cihazıyla 257 °C sıcaklıkta 25 ppm NO gazı varlığında ve yokluğunda 20 Hz – 1,5 MHz frekans aralığında empedans ölçümleri yapıldı.





5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Altaşların Hazırlanması

Büyütülecek numunelerin altaşı olarak cam kullanıldı. Cam taban malzemeler, 8 mm genişlikte ve 25 mm uzunlukta kesilerek hazır hale getirildi. Kesim işleminden sonra cam altaşlar, ilk olarak kirlerden arındırılmak için sabunlu suda iyice yıkandı. Yıkama işleminden sonra altaşlar 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 cam altaşlar üzerine altın interdigital (IDT) kontakların üretimi için gerekli çalışmalar yapıldı. İlk olarak Ostim organize sanayi bölgesinde lazer sistem ile IDT kontaklar için metal levhalar üzerinde maske hazırlandı. Elektrot kalınlığı 1 mm'dir. IDT kontak yapımları için Resim 5.1.'de gösterilen VAKSIS marka PVD Vapor 3T model Thermal Evaporation cihazı kullanıldı. IDT kontakların üretiminden sonra altaşların kalınlık hesabı için kütle ölçümleri alındı. Bu işlemlerden sonra altaşlar numune büyütmeye hazır hale getirildi.

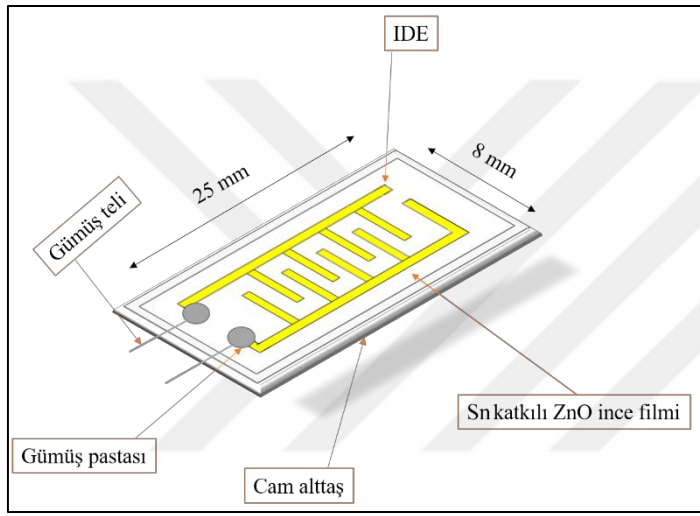


Resim 5.1. Thermal Evaporation Cihazı

Malzemelerin elektriksel iletkenliklerini belirlemek için malzemenin iletkenlik değerine bağlı olarak farklı ölçme teknikleri kullanılmaktadır. IDT algılayıcı malzemenin elektriksel

özelliklerindeki değişimlerinden biri olan iletkenliğindeki değişimin ölçülmesi esasına dayanan ve sensör sistemlerinde yaygın olarak kullanılan bir transduser tipidir.

IDT bir altlık üzerinde iç içe geçmiş parmak şeklinde karşılıklı iki elektrottan oluşur. IDT üzerine algılayıcı malzemenin kaplanması ile elde edilen IDT sensörlerde gaz moleküllerinin algılayıcı malzeme ile etkileşimi sırasında başka bir deyişle algılayıcı malzeme tarafından adsorplanması durumunda algılayıcı malzemenin iletkenlik, direnç, kapasite gibi fiziksel parametrelerinde değişimler meydana gelir. Bu değişimler ölçülerek sensörün ilgili analitlere karşı verdiği tepkiler bulunabilir. Şekil 5.1’de IDT’nin şematik görüntüsü verilmektedir. [85]

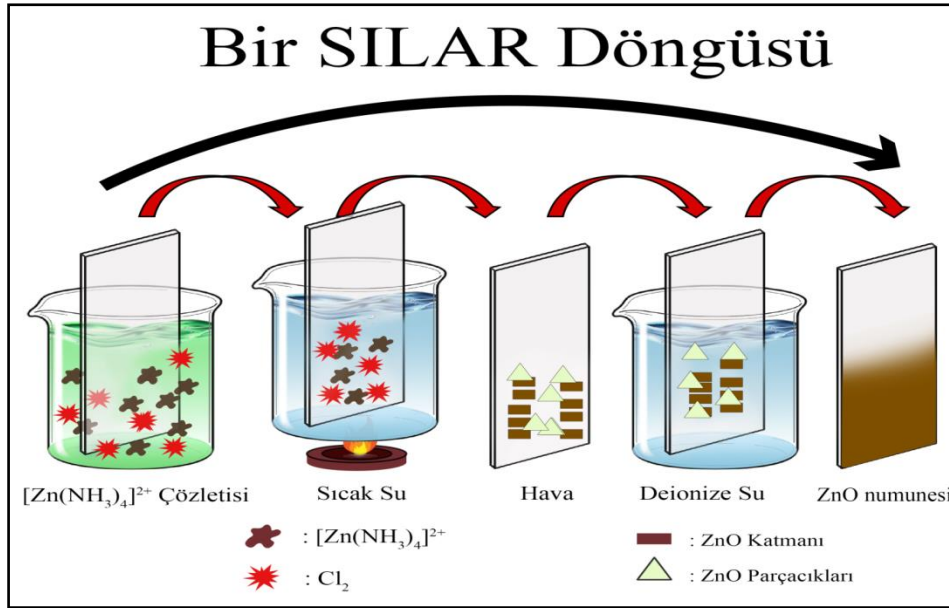


Şekil 5.1. IDT’nin şematik görüntüsü

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

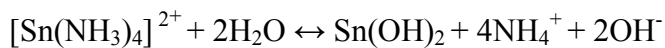
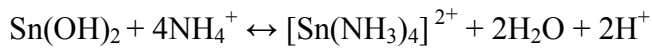
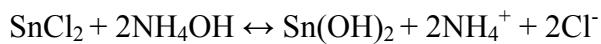
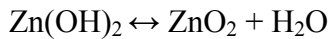
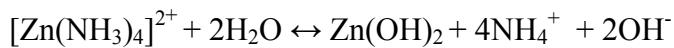
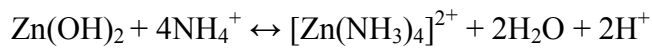
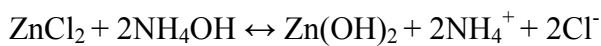
Katkısız ve katkılı numunelerin (ZnO , $Zn_{0.95}Sn_{0.05}O$, $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$, $Zn_{0.85}Sn_{0.15}O$ ve $Zn_{0.80}Sn_{0.20}O$) üretimi için $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ çinko-amonyak ve $[Sn(NH_3)_4]^{2+}$ kalay-amonyak kompleksleri kullanıldı. Çinko-kalay-amonyak kompleksini hazırlamak için hassas terazide 1,363 gr $ZnCl_2$ malzemesi tartıldı. Tartılan malzeme 100 mL saf su ihtiva eden balon jojeye konularak manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırıldı. Aynı işlemler 1,35 gr $SnCl_2$ malzemesi için de aynı zaman diliminde yapıldı. Böylece 0,1 M $ZnCl_2$ ($pH \approx 5,5$) ve 0,1 M $SnCl_2$ ($pH \approx 5,5$) 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. İnce filmlerin SILAR tekniğiyle büyütülme yöntemi Şekil 5.2.’de gösterildi. Her bir altın interdigital kontaklı cam alttaşlar tek tek aseton içinde 10 dakika ultrasonik olarak temizlendi. Temizleme işleminin ardından istenilen katkı oranında çözeltiler hazırlandı.

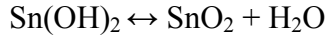
Temizlenip hazırlanan altın interdigital kontaklı cam alttaşlar sırasıyla önce hazırlanan çözeltiye sonrasında sıcak suya batırıldı. Sıcak sudan sonra hava ortamında bekletilen alttaşlar daha sonra oda sıcaklığındaki saf suya batırıldı. Böylece bir döngü tamamlanmış oldu. Farklı optimizasyonlar yapılarak uygun döngü sayısı belirlendi. Tez çalışması için her bir katkı oranı için kırk döngü ince filmler büyütüldü.



Şekil 5.2 SILAR Büyütme Yöntemi

Büyütme aşamasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar aşağıda verildi:





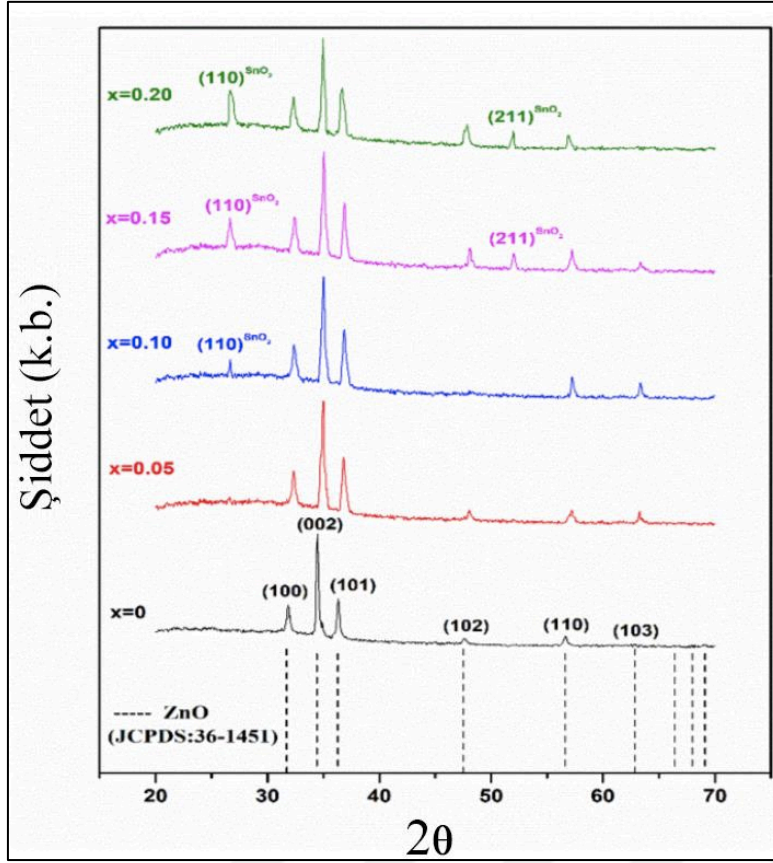
ZnCl_2 , SnCl_2 ve NH_3 çözeltileri karıştırıldığında yukarıdaki reaksiyonlar gerçekleşir ve $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}$ ve $[\text{Sn(NH}_3)_4]^{2+}$ ($\text{pH} \approx 10$) kompleksi oluşur. Taban malzemesi $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}$ ve $[\text{Sn(NH}_3)_4]^{2+}$ çözeltisi içerisinde 20 saniye bekletildi. Sulu ince film tabakası taban malzeme yüzeyine kaplandı. Taban malzemesi çözelti içerisinde 90 °C sıcaklığındaki saf suyun içerisinde 7 saniye bekletildi. Burada amaç, $\text{Sn(OH)}_2 \rightarrow \text{SnO}_2$ dönüşümünü sağlamaktır. Sıcak sudan çıkarılan alttaşılar hava ortamında 60 saniye bekletildi. Daha sonra 30 saniye boyunca oda sıcaklığındaki saf suda bekletildi. Böylelikle bir SILAR döngüsü tamamlanmış oldu.

6. ARAŞTIRMA BULGULARI

Nefes analizi uygulamalarında kullanılmak amacıyla üretilen sensörler SILAR metoduyla üretilmiş ve farklı konsantrasyonlarda Sn ile fonksiyonelleştirildi. Ardından yüzey morfolojisi ve yapısal karakterizasyonu farklı teknikler yardımıyla incelendi. XRD, SEM, EDAX ve optik soğurma analizleri verildi ve sonuçlar yorumlandı. Daha sonra gaz algılama ölçümleri yapıldı. İlk olarak üretilen sensörlerin çalışma sıcaklığını belirlemek için sıcaklığa bağlı gaz algılama ölçümleri yapıldı. Ardından oda sıcaklığında UV ışık altında NO gazı için ölçümler yapıldı ve üretilen sensörler UV ışık altında gösterdiği gaz algılama özellikleri incelendi.

6.1. XRD Analiz Sonuçları

Şekil 6.1. $Zn_{1-x}Sn_xO$ nanoyapılı ince filmlerin XRD desenleri göstermektedir. Şekil 6.1.'de görüldüğü gibi, tüm nanoyapılı ince filmler, polikristal yapılı ve ZnO ve SnO_2 'ye ait piklere sahiptir. Saf ZnO filmi ($x = 0$), (100), (002), (101), (102), (110) ve (103) kırınım pikleri (JPCDS Kart No: 36-1451) ile altıgen wurtzit faza sahiptir [86, 87, 88]. Ayrıca ($x = 0.10, 0.15, 0.20$ değerlerinde) SnO_2 nanoyapısının tetragonal fazına ait (JPCDS Kart No:41-1445) karakteristik pikleri çıkmaya başlamıştır. Dahası piklerin şiddeti artan Sn konsantrasyonu (x) ile arttığını gözlemlendi. Nanoyapılı ince filmlerin tüm XRD desenlerin baskın kristal fazın ZnO'nun altıgen wurtzit fazı olduğu gözlemlendi. Nanoyapılı ince filmlerin kristal kalitesi, artan Sn konsantrasyonu (x) ile bozuldu. Bu bozulma, ZnO nanoyapılı ince filminin Sn katkısından dolayı atomik ortamda değişmeye bağlanabilir. Bununla birlikte atomik ortamdaki değişim, Zn ve Sn elementlerinin iyonik yarıçaplarında farklılık doğurmaktadır [89-91]. Ayrıca, Şekil 6.1.'de görüldüğü gibi, Sn konsantrasyonu (x) ile tepe konumlarının, daha büyük kırınım açılarına doğru kayması tespit edilmiştir. Zn^{2+} (0.74 Å) ve Sn^{4+} (0.69 Å) iyonik yarıçapı farklı değerler olduğu için, Nano yapılarda Sn^{4+} 'nın yer değiştirmesi ile birim hücre büyüklüğündeki değişiklikler ile ilişkilendirilmiştir [92-93]. Scherrer formülü [86,94] kullanılarak hesaplanan ZnO, $Zn_{0.95}Sn_{0.05}O$, $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$, $Zn_{0.85}Sn_{0.15}O$ ve $Zn_{0.80}Sn_{0.20}O$ nano ince yapılı ince filmlerin tane boyutu değerleri sırasıyla 42.12 nm, 35.79 nm, 33.00 nm, 29.55 nm ve 25.61 nm olduğunu gözlemlendi.

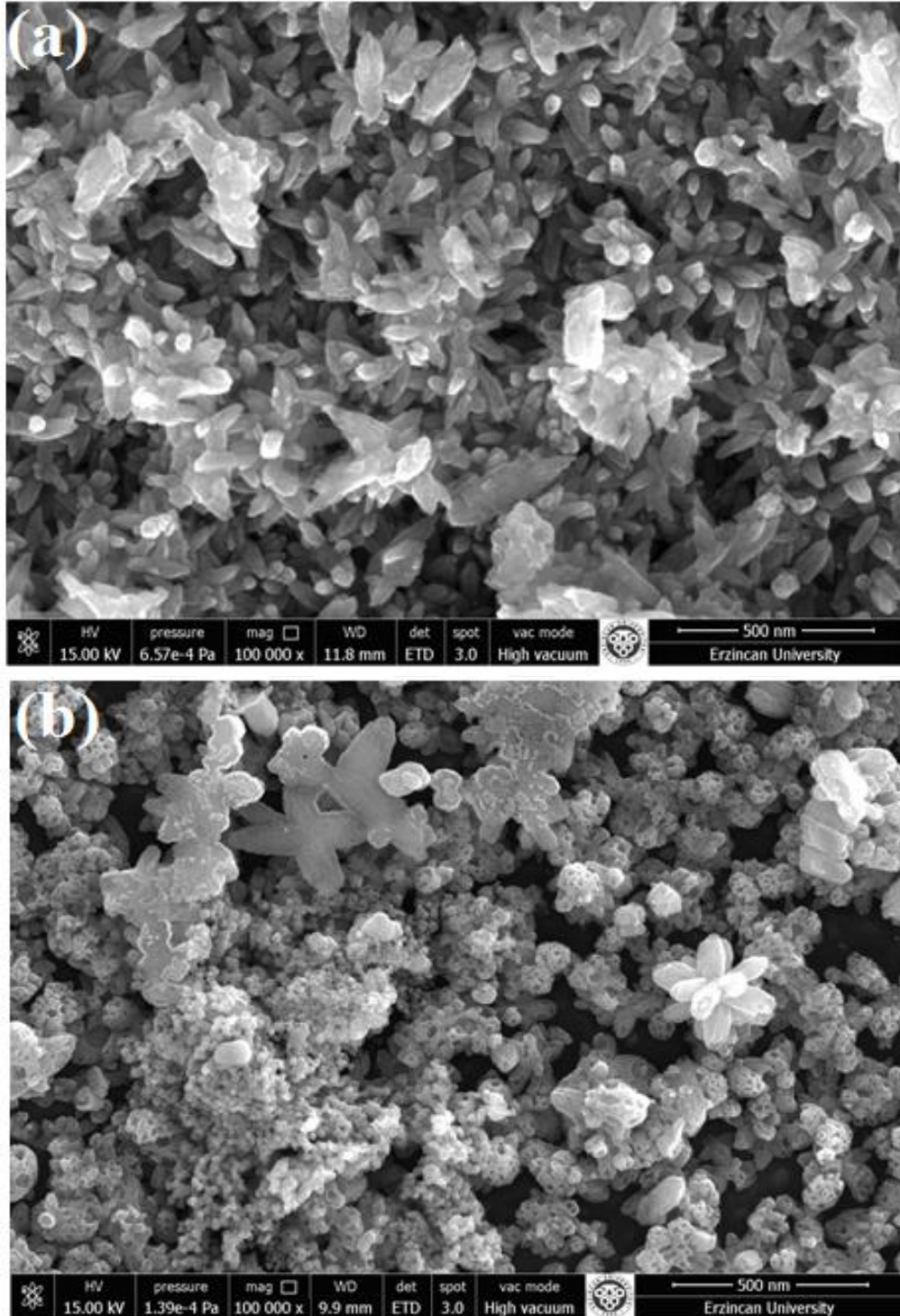


Şekil 6.1. ZnO - $\text{Zn}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{O}$ - $\text{Zn}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}$ - $\text{Zn}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}$ - $\text{Zn}_{0.80}\text{Sn}_{0.20}\text{O}$ sensörlerinin XRD görüntüleri

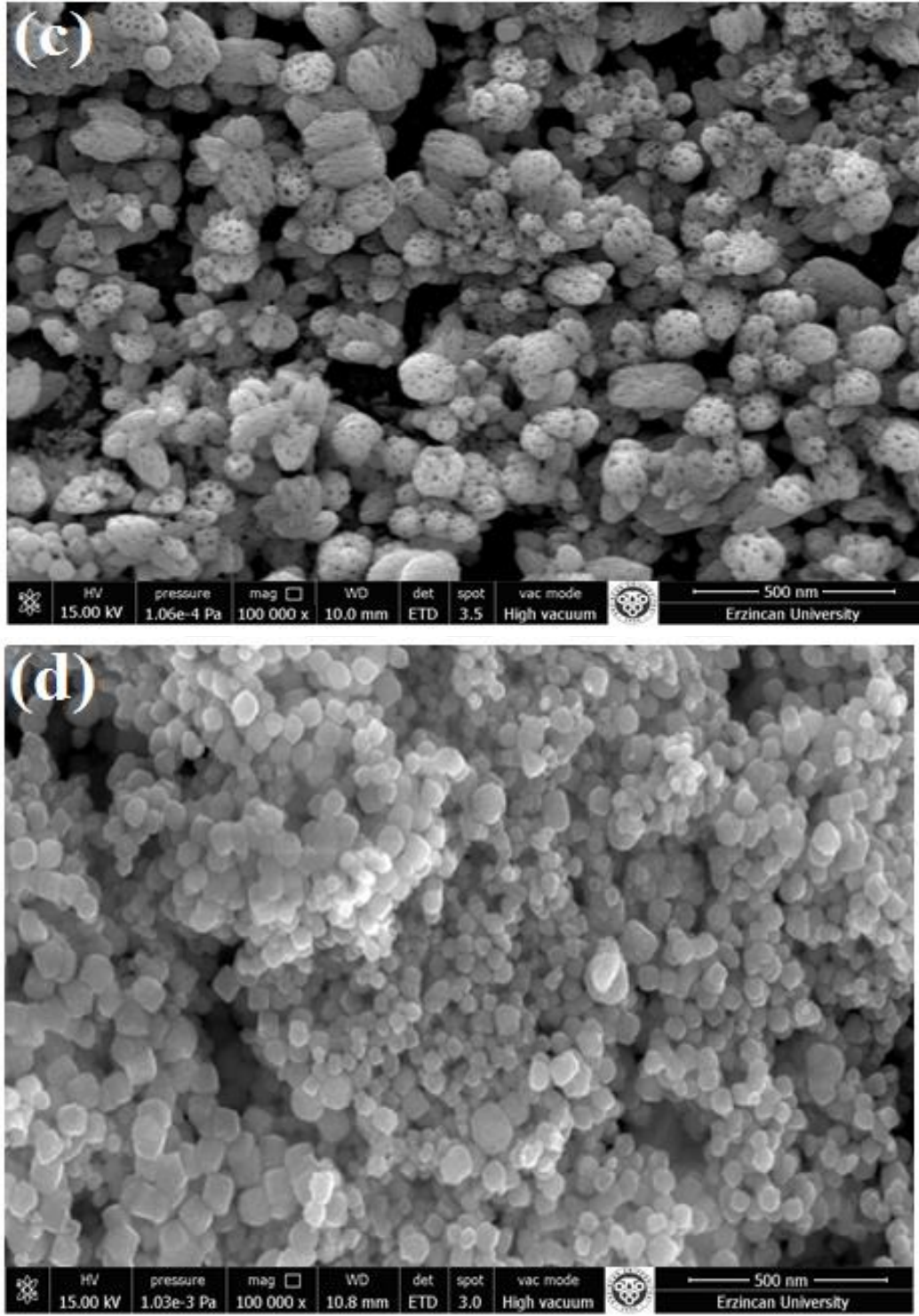
6.2. SEM Analizi Sonuçları

Nanoyapı ince filmlerin yüzey morfolojisi, ince filmlerin sensör uygulamalarında elektrik ve gaz algılama özelliklerini büyük ölçüde etkiler. Bu nedenle, filmlerin yüzey morfolojisini karakterize etmek çok önemlidir. Sensörlerin SEM analiz sonuçları sırasıyla Şekil 6.2. verildi. Şekil 6.2'de görüldüğü gibi, tüm nanoyapı ince filmler kompakt, yoğun bir yüzey morfolojisine sahiptir ve yüzeyi çok iyi örtmektedir. ZnO filmi nanorod yapısına ve yüzey morfolojisi üzerinde lokalize kümelerle sahiptir. SEM analizlerinden görüldüğü gibi parlak bölgelerle birlikte nispeten karanlık bölgeler de görülmektedir. Bu durum farklı yüksekliklerden gelen elektron sinyallerinin sonucudur ve ince filmlerin kalınlık olarak homojen olmadığını göstermektedir. $\text{Zn}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{O}$ filmi gözenekli bir alan ve nanoçiçek benzeri yapılara sahip iken, $\text{Zn}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}$ düzgün ve iyi yetiştirilmiş gözenekli bir küre yapısına sahiptir. $\text{Zn}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}$ ince filmi ise nanoball yapılardan oluşmaktadır. Son olarak $\text{Zn}_{0.80}\text{Sn}_{0.20}\text{O}$ filminin homojenliğinin ve pürüzsüzlüğünün diğerlerine göre azaldığı açıkça görülmektedir. Sonuç olarak, Sn-katkılı ZnO malzemelerin yüzey morfolojisindeki

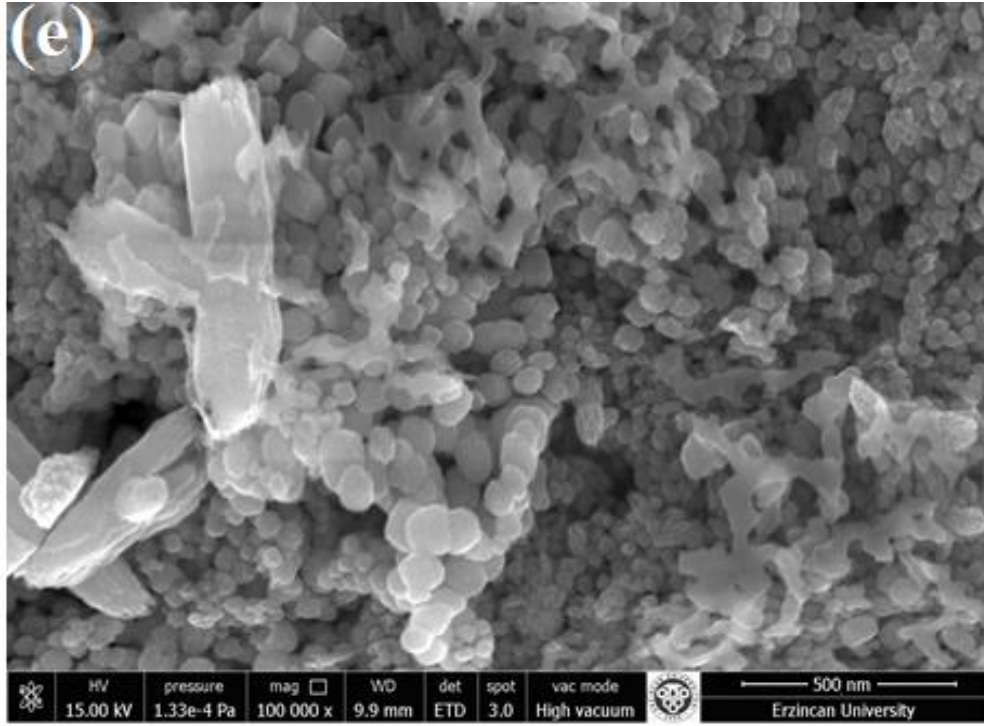
çeşitliliği, gaz sensörlerinin algılama performansında önemli bir faktör olduğunu ortaya koymuştur [95].



Şekil 6.2. a) ZnO b) $\text{Zn}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{O}$ c) $\text{Zn}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}$ d) $\text{Zn}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}$ e) $\text{Zn}_{0.80}\text{Sn}_{0.20}\text{O}$ sensörlerinin SEM görüntüleri



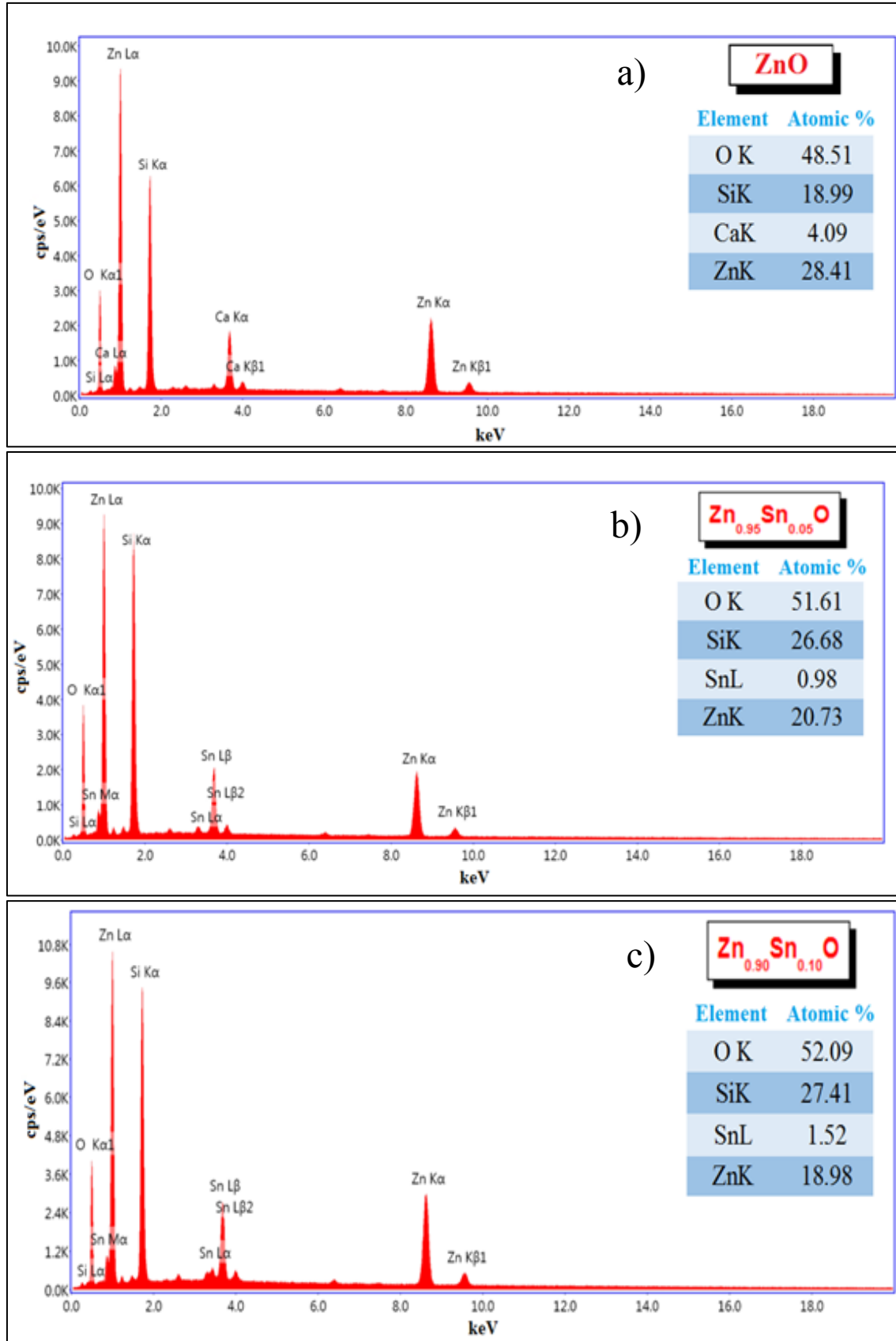
Şekil 6.2. (Devam) a) ZnO b) Zn_{0.95}Sn_{0.05}O c) Zn_{0.90}Sn_{0.10}O d) Zn_{0.85}Sn_{0.15}O e) Zn_{0.80}Sn_{0.20}O sensörlerinin SEM görüntüleri



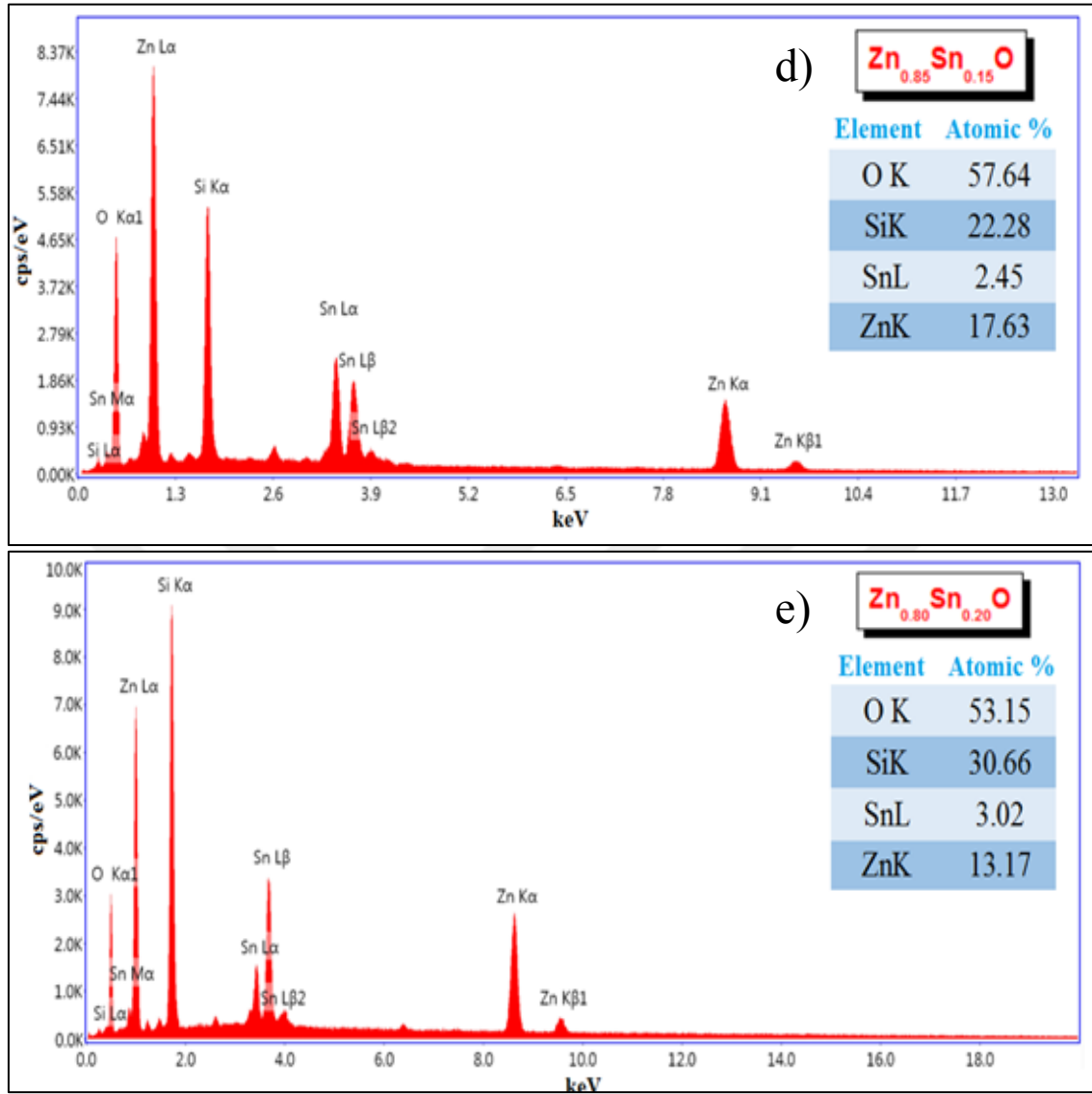
Şekil 6.2. (Devam) a) ZnO b) $\text{Zn}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{O}$ c) $\text{Zn}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}$ d) $\text{Zn}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}$ e) $\text{Zn}_{0.80}\text{Sn}_{0.20}\text{O}$ sensörlerinin SEM görüntüleri

6.3. EDAX Analiz Sonuçları

Şekil 6.3, $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$ ince filmlerin EDAX spektrumlarını göstermektedir. EDAX analizleri SEM görüntülerinin odaklandığı bölgelerden alınmıştır. Bilindiği gibi bölgeden bölgeye değişimler gösterebilmektedir. EDAX analizlerinden, katkı oranına bağlı olarak Zn, Sn ve O elementlerinin numunelerde bulunma oranlarında değişimler gözlenmektedir. Spektrumlardaki Si ve Ca elementlerinin varlığı alttaş olarak kullandığımız cam yüzeyden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 6.3. a) ZnO b) Zn_{0.95}Sn_{0.05}O c) Zn_{0.90}Sn_{0.10}O d) Zn_{0.85}Sn_{0.15}O e) Zn_{0.80}Sn_{0.20}O sensörlerinin EDAX görüntüleri



Şekil 6.3. (Devamı) a) ZnO b) $\text{Zn}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{O}$ c) $\text{Zn}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}$ d) $\text{Zn}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}$ e) $\text{Zn}_{0.80}\text{Sn}_{0.20}\text{O}$ sensörlerinin EDAX görüntüleri

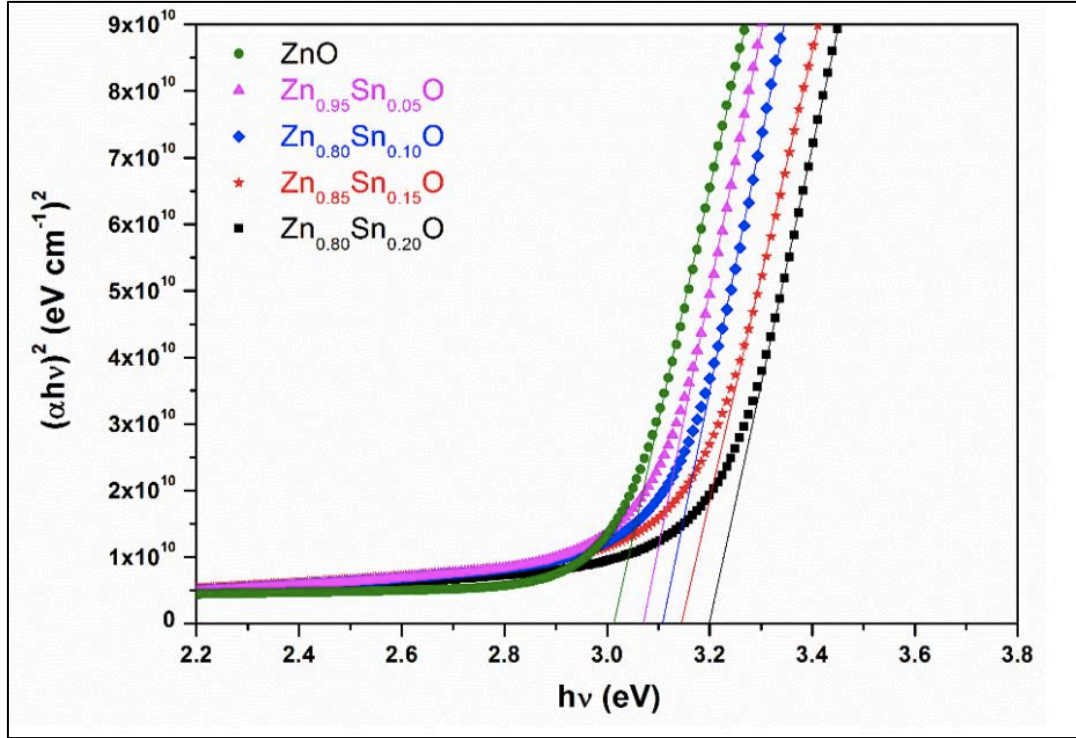
6.4. Optik Soğurma Analiz Sonuçları

$\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$ nanoyapı ince filmlerin optik özellikleri, optik absorpsiyon ölçümleri kullanılarak belirlenmiştir. Filmlerin optiksel bant aralığı, Tauc denklemi [86,96] kullanılarak, $(\alpha h\nu)^2$ ve $(h\nu)$ çizgilerinin doğrusal bölgesinin çıkarımı ile belirlenebilir.

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (7)$$

A'nın bir sabit olduğu durumda, α absorpsiyon katsayısıdır, E_g optik bant aralığı ve $h\nu$ foton enerjisidir. Şekil 6.4, $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$ ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ karşı $(h\nu)$ grafiklerini göstermektedir.

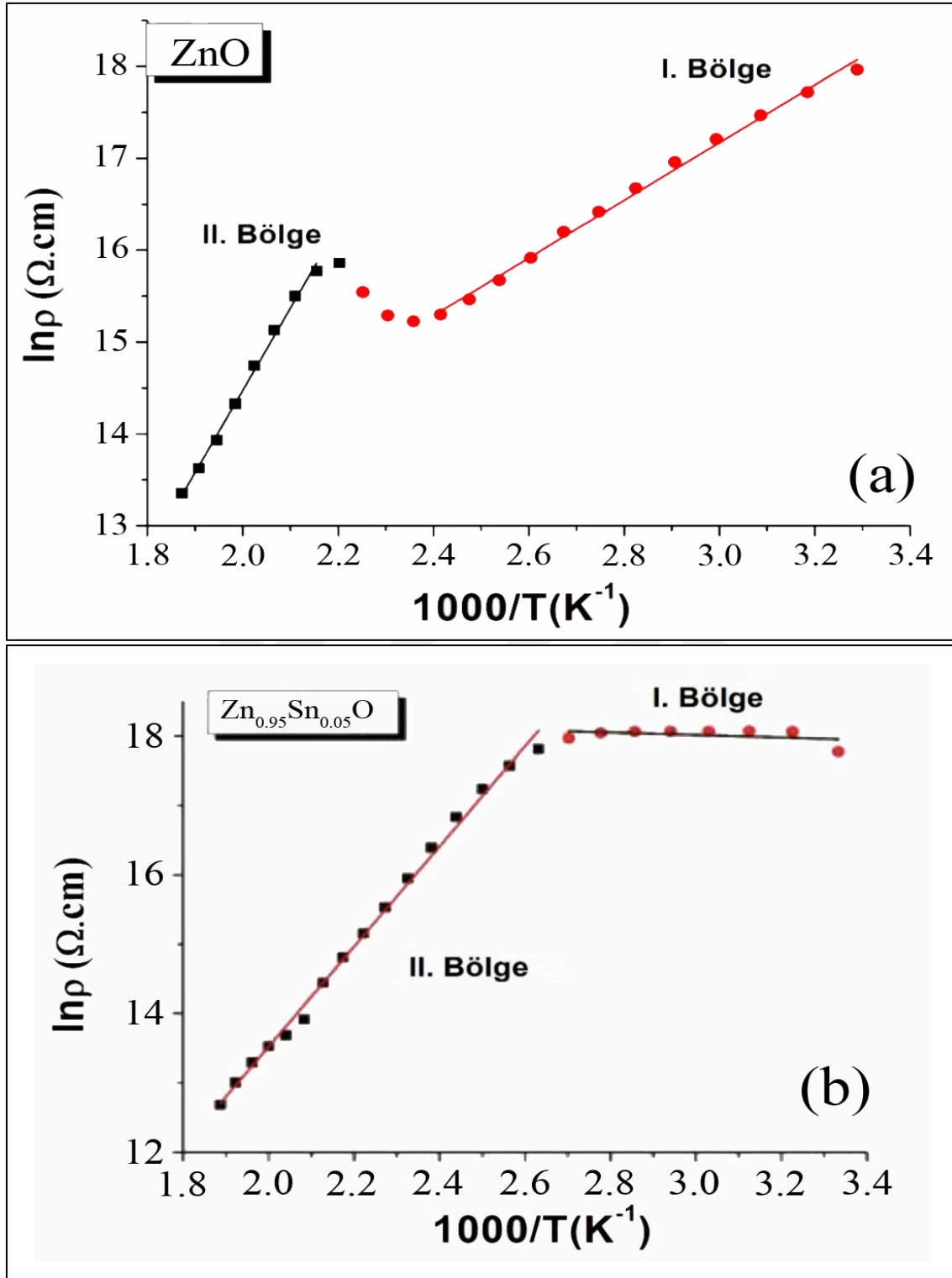
Şekil 6.4'de görüldüğü gibi, bant aralığı değerleri, Sn konsantrasyonunun (x) artmasıyla 3,01'den 3,20 eV'ye yükselmiştir. Sn konsantrasyonu (x) ile bant genişliğinin artması, ZnO ile karşılaştırıldığında SnO₂'nin morfolojik değişiklikler, tane büyüklüğü ve birim hücre büyüklüğüne göre daha geniş bant aralığı nedeniyle açıklanabilir [Zn^{2+} (0,74 Å) ve Sn^{4+} (0,69 Å)]. [86, 89, 91].



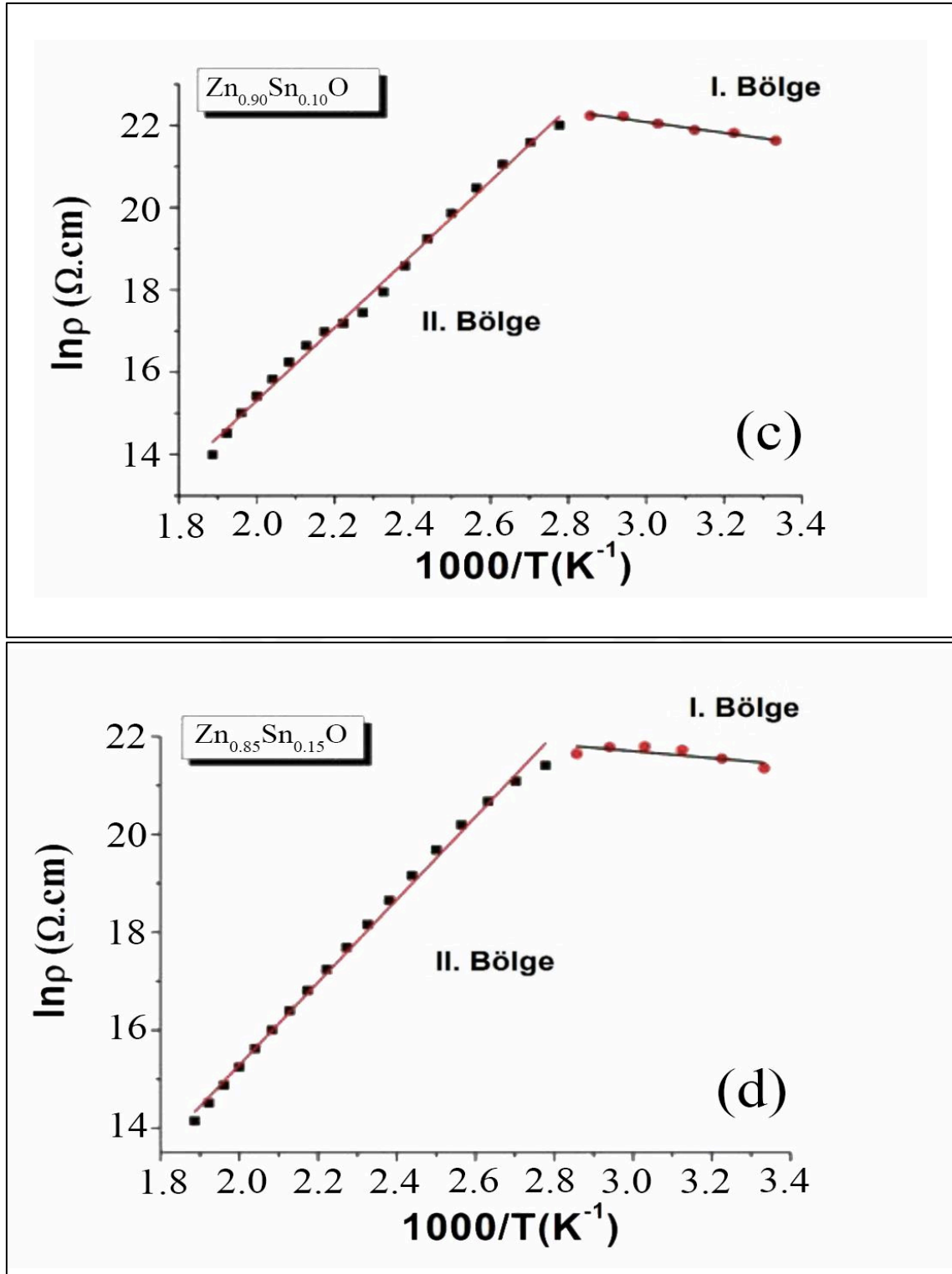
Şekil 6.4. ZnO- Zn_{0.95}Sn_{0.05}O- Zn_{0.90}Sn_{0.10}O- Zn_{0.85}Sn_{0.15}O- Zn_{0.80}Sn_{0.20}O sensörlerinin $(\alpha h\nu)^2(\text{eV cm}^{-1})^2$ 'nin $(h\nu)(\text{eV})$ 'ye karşı grafiği

6.5. Sıcaklığa Bağlı Olarak Yapılan Direnç Ölçümleri

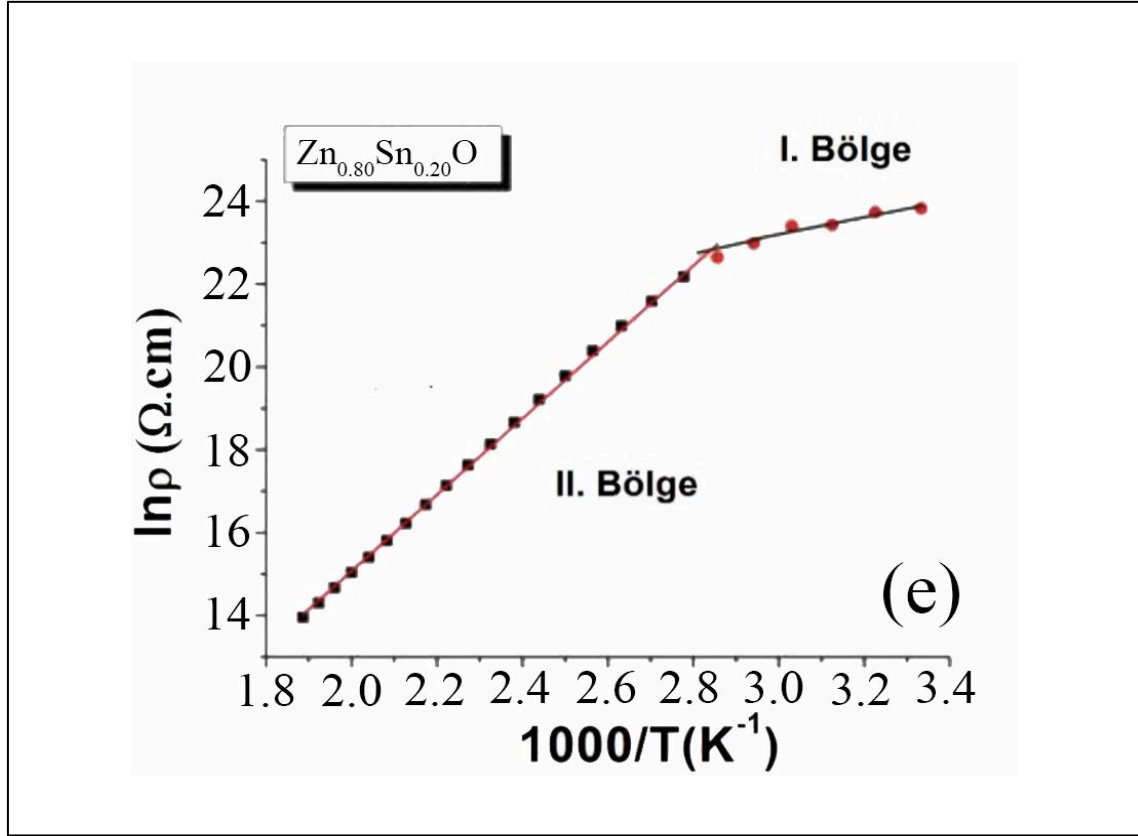
Üretilen sensörlerin elektriksel karakterizasyonu için sıcaklığa bağlı direnç değişimleri gözlemlendi. Bir metal oksit numunenin direnci sıcaklığa bağlı olarak önemli ölçüde değişir. Ölçümler oda sıcaklığı ile 257 °C aralığında gerçekleştirilmiştir. $\ln p$ 'ye karşı $1000 / T$ grafikleri Şekil 6.5.'te gösterilmiştir. Grafikler üzerinde görülen farklı bölgeler, filmlerin yarı iletken yapısını göstermektedir. Sıcaklık arttıkça direnç azalır, bu durum yarı iletkenler için direnç değişikliklerinin sıcaklık bağımlılığı için temel bir koşul olarak görülür. Filmlerin aktivasyon enerjileri Arrhenius denklemiyle hesaplanmıştır [97]. Elde edilen E_I ve E_{II} değerleri yüksek ve düşük bölgelerde hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjileri Çizelge 6.1.'de verilmiştir.



Şekil 6.5. ZnO - $Zn_{0.95}Sn_{0.05}O$ - $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ - $Zn_{0.85}Sn_{0.15}O$ - $Zn_{0.80}Sn_{0.20}O$ sensörlerinin $\ln p - 1000/T (K^{-1})$ grafikleri



Şekil 6.5. (Devam) ZnO - $\text{Zn}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{O}$ - $\text{Zn}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}$ - $\text{Zn}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}$ - $\text{Zn}_{0.80}\text{Sn}_{0.20}\text{O}$ sensörlerinin $\ln p$ - $1000/T$ (K^{-1}) grafikleri



Şekil 6.5. (Devam) ZnO - $\text{Zn}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{O}$ - $\text{Zn}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}$ - $\text{Zn}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}$ - $\text{Zn}_{0.80}\text{Sn}_{0.20}\text{O}$ sensörlerinin $\ln \rho$ - $1000/T$ (K^{-1}) grafikleri

Tüm numuneler için artan sıcaklıkla direnç değerinin düştüğü görülmüştür. Üretilen sensörler yarıiletken davranışı sergilemiştir. Sn^{4+} 'nın iyonik çapı Zn^{2+} iyonik çapından daha küçük olduğu için, ZnO yapısına ZnO^+ iyon bölgelerin de saf ZnO 'ya yapılan kalay katkısı biriktirilir ve aktivasyon enerjisinde artışa neden olabilir [98]. Ancak, direnç grafiğinden görüldüğü gibi, iyonize edilecek potansiyel enerji çinkonun potansiyel enerjisinden daha düşüktür ve kolayca iyonize olabilir. Böylece aktivasyon, direncin düşmesine neden olmasına rağmen, enerjilerde bir artışa yol açabilir.

Çizelge 6.1. $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$ nanoyapı ince filmlerin aktivasyon enerjileri.

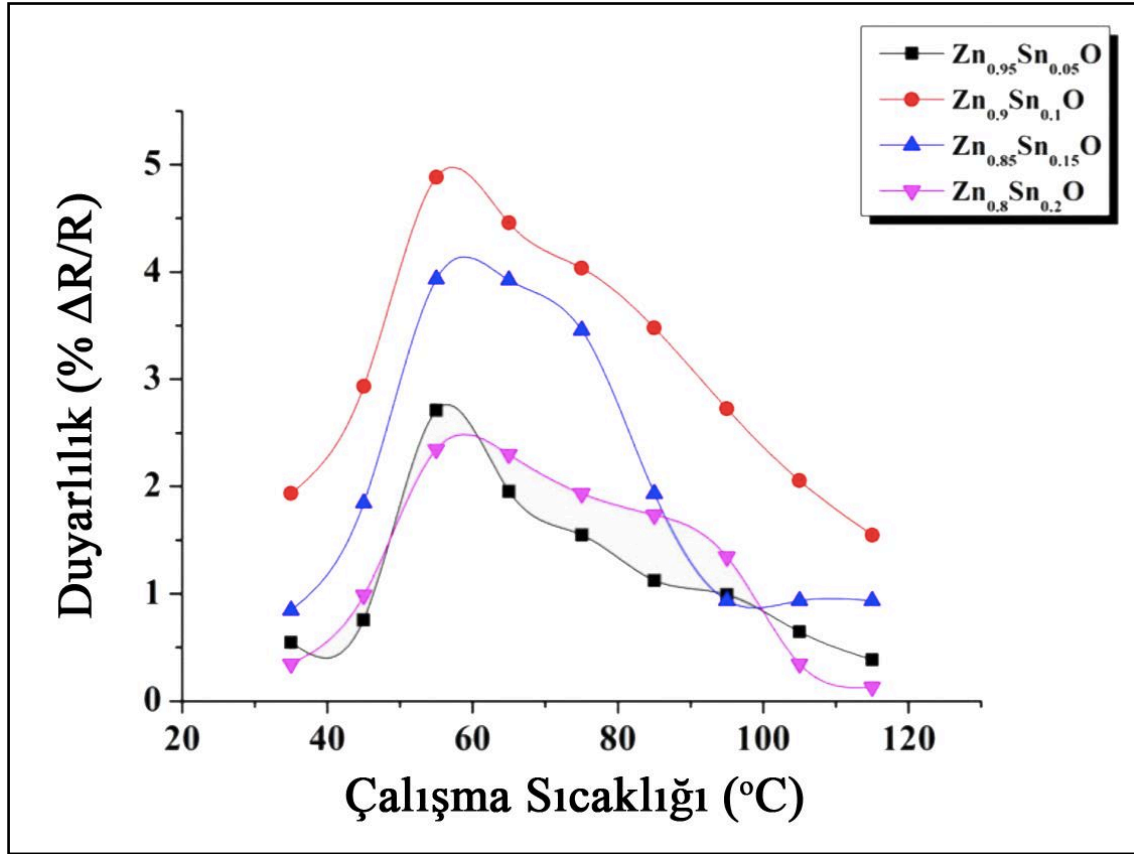
Sensörler	E_i (meV) (I. Bölge)	E_n (eV) (II. Bölge)
$\text{Zn}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{O}$	102	0,23
$\text{Zn}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}$	34	0,25
$\text{Zn}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}$	57	0,33
$\text{Zn}_{0.80}\text{Sn}_{0.20}\text{O}$	69	0,39

6.6. Gaz Algılama Ölçümleri

6.6.1. Sıcaklığa bağlı gaz algılama ölçümleri

Bir gaz sensörünün duyarlılığının tespiti için sensörün çalışma sıcaklığının belirlenmesi gerekmektedir. Sıcaklık artışı hedef gaz moleküllerinin kinetik enerjilerinin artmasına, böylece de gazın yüzeyden desorbe edilmesine neden olmaktadır [99]. Sıcaklığın arttırılması yüzey reaksiyonlarını hızlandırmakta ve duyarlılıklarda artışlara yol açmaktadır. Ancak yüksek sıcaklıklarda çalışan sensörler yüksek güç tüketimine sebep olmaktadır. Bu nedenle algılama yüzeyinin bozulmasına yol açmaktadır. Bu sebepten dolayı sensörün hedef gaza en duyarlı olduğu sıcaklığın tespit edilmesi gerekir. Ayrıca elektron hareketliliğini ve metal oksit malzemenin elektrik iletkenliğini etkiler. Çalışma sıcaklığı gaz-katı arayüzündeki kimyasal dinamikleri etkiler ve böylece duyarlılık, seçicilik, kararlılık, yanıt ve geri dönüş süreleri gibi önemli algılama özelliklerini belirler [100]. Çalışma sıcaklığı, gaz-katı arayüzündeki kimyasal dinamikleri etkiler ve böylece duyarlılık, seçicilik, kararlılık, yanıt ve geri dönüş süreleri gibi önemli algılama özelliklerini belirleyici bir rol oynar [100]. Genellikle, sensörün en yüksek hassasiyeti gösterdiği bir sıcaklık bölgesi vardır.

Üretilen gaz sensörlerin gaz algılama özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla öncelikle optimal çalışma sıcaklığının tespit etmek gerekmektedir. Bu nedenle çalışma sıcaklığının optimizasyonu, 20 ppb NO gaz konsantrasyonunda, 35–115 °C sıcaklık 10 aralığında °C adımlarla gaz algılama ölçümleri gerçekleştirildi. Ölçümlere başlanmadan önce numuneyi kararlı hale getirebilmek için hücre içerisine kuru hava gönderildi. Kuru havanın akış hızı, eş koşullar altında farklı konsantrasyonlarda ki davranışlarını gözlemleyebilmek için tüm deney sabit tutuldu. Şekil 6.6’da sensörlerin sabit 20 ppb NO konsantrasyonunda sıcaklığa bağlı olarak yapılan ölçüm sonuçları verilmektedir.

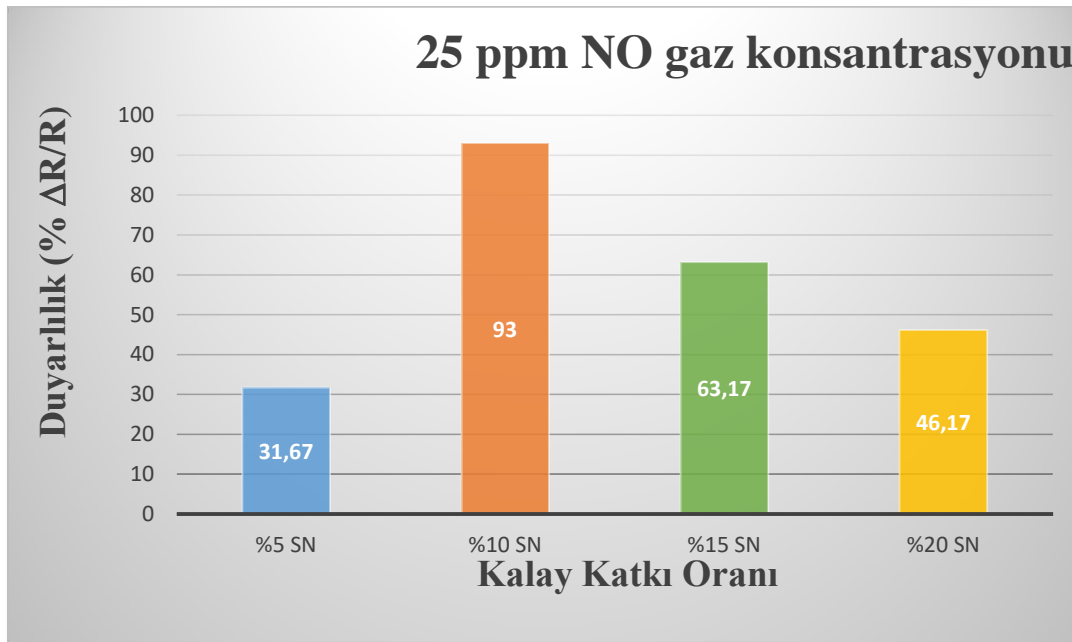


Şekil 6.6. Üretilen sensörlerin 35 °C ile 115 °C arasında sabit 20 ppb NO gaz konsantrasyonuna karşı elde edilen duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği

Üretilen sensörlerde maksimum gaz duyarlılığı 55 °C de elde edildi ve çalışma sıcaklığı 55 °C olarak belirlendi. 20 ppm NO gazına karşı elde edilen duyarlılıklar sırasıyla Zn_{0.90}Sn_{0.05}O sensörü için % 2,7, Zn_{0.90}Sn_{0.10}O sensörü için % 5, Zn_{0.90}Sn_{0.15}O sensörü için % 3,9 ve Zn_{0.90}Sn_{0.20}O sensörü için de % 2,3 olarak tespit edildi.

Çalışma sıcaklığı, gaz adsorpsiyonu / desorpsiyonunun yanı sıra yüzey adsorbe edilmiş oksijen ve NO molekülleri arasındaki kimyasal reaksiyon için çok önemli bir rol oynar. Algılama materyali optimal bir sıcaklıkta hedef gaza doğru maksimum tepki gösterir [101]. Sensör 35 °C'de, NO gazına karşı tepki vermeye başlar ve duyarlılık optimal çalışma sıcaklığı olan 55 °C'ye kadar sıcaklık ile belirgin şekilde artar. Daha sonra sıcaklıktaki artışla beraber duyarlılıkta azalma gerçekleşir. Bu davranış, sıcaklığa bağlı olarak yüzeydeki oksijen iyonlarının ayrışmasına ve adsorpsiyonuna bağlanmıştır [101-102]. Ancak 35 °C ile 55 °C sıcaklık aralığında oksijen kimyasal aktivasyon ve yüzey reaksiyonu aktivasyon enerji bariyerinin üstesinden gelmesi için yeterli enerjiye sahip olduğu için 55 °C'nin üzerindeki çalışma sıcaklığından sonra, desorbe edilen gaz miktarı artacak bu sebeple duyarlılıkta

azalma gerçekleşecektir. Sensörün yüzeyi üzerindeki gaz moleküllerinin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu nedeniyle, tepki değişimi gözlemlenebilir. Sonuç olarak, tüm sensörlerin maksimum duyarlılığı 55 °C'de tespit edildi. Yüzey içeriği, kimyasal ayrışma, adsorpsiyonu hızlandıran faktörler ve diğer reaksiyonlar sıcaklığa bağlı olarak değiştiğinden sensör duyarlılıkları da değişmektedir. Üretilen sensörler oldukça düşük sıcaklık derecelerinde kabul edilebilir duyarlılıklar sergilemişlerdir. Literatür çalışmaları göstermektedir ki oda sıcaklığında çalışan düşük güç tüketimi yapan sensör üretimi araştırmacıların temel hedefleri arasında gelmektedir [103-106].



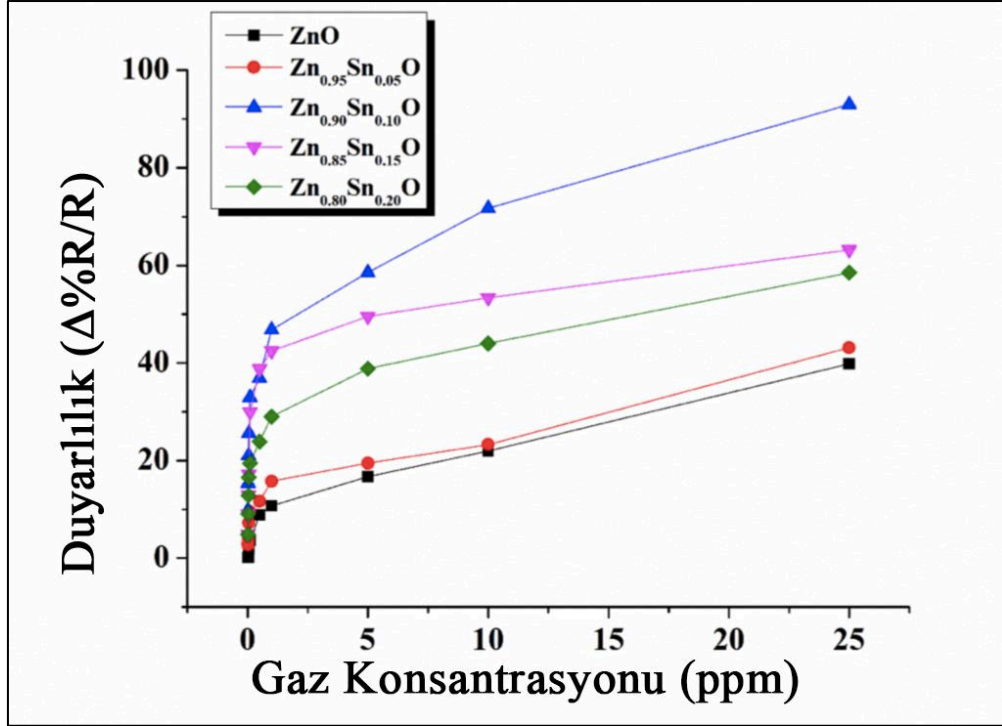
Şekil 6.7. Üretilen sensörlerin kalay katkısı oranı değişimine göre 25 ppm NO gazı varlığına karşı duyarlılık grafiği

Bu sonuçlara ek şekil 6.7.'de de açıkça görüldüğü gibi en yüksek duyarlılık $Zn_{0,90}Sn_{0,10}O$ sensöründe elde edildi. 25 ppm NO gazına karşı elde edilen duyarlılıklar sırasıyla $Zn_{0,90}Sn_{0,05}O$ sensörü için % 31,67, $Zn_{0,90}Sn_{0,10}O$ sensörü için % 93, $Zn_{0,90}Sn_{0,15}O$ sensörü için % 63,17 ve $Zn_{0,90}Sn_{0,20}O$ sensörü için de % 46,17 olarak elde edildi.

6.6.2. Konsantrasyona bağlı gaz algılama ölçümleri

Sıcaklığa bağlı gaz algılama ölçümleri yapılarak optimum çalışma sıcaklığı 55 °C olarak tespit edildi. Optimal çalışma sıcaklığının tespit edilmesinin ardından dinamik gaz ölçümleri 55 °C çalışma sıcaklığında farklı konsantrasyonlarda (20 ppb – 25 ppm) yapıldı.

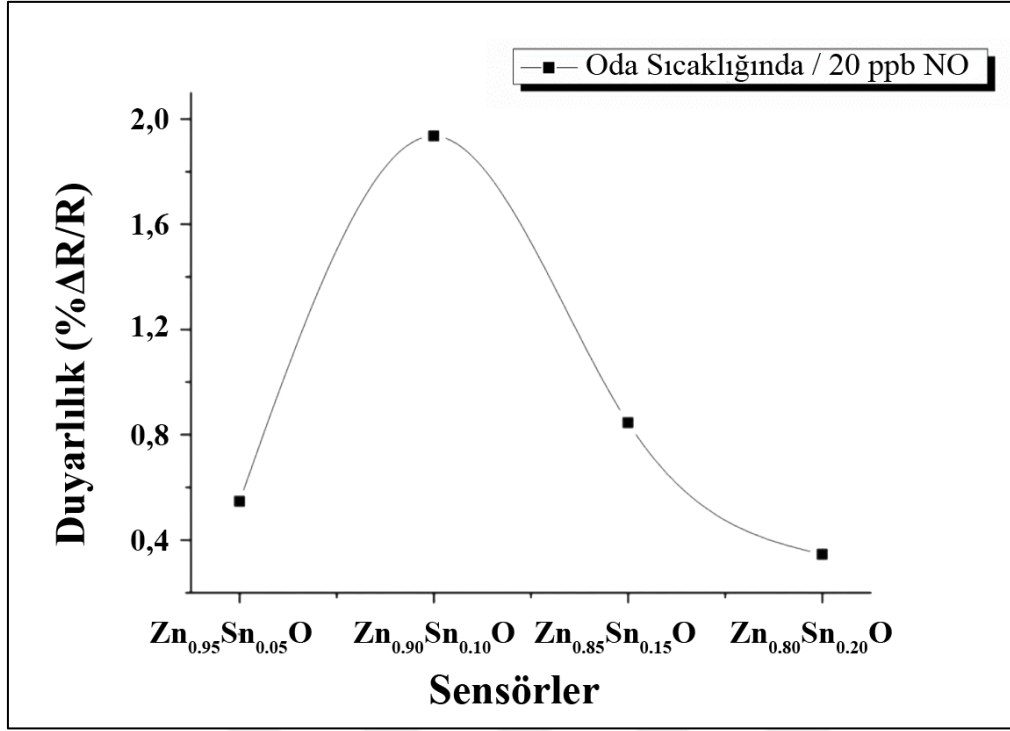
Şekil 6.8.'de üretilen sensörlerin 55 °C'de farklı konsantrasyonlar (20 ppb – 25 ppm) için duyarlılık – gaz konsantrasyonu grafiği verilmektedir. Grafikten görülmektedir ki NO gaz konsantrasyonu arttıkça duyarlılıklarda da artış elde edildi. Sensörlerin her bir gaz konsantrasyonuna karşı seçicilik gösterdiği açıkça gözlemlendi.



Şekil 6.8. Üretilen sensörlerin 20 ppb ile 25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında 55 °C'de duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafikleri

6.6.3. Oda sıcaklığında yapılan gaz algılama ölçümleri

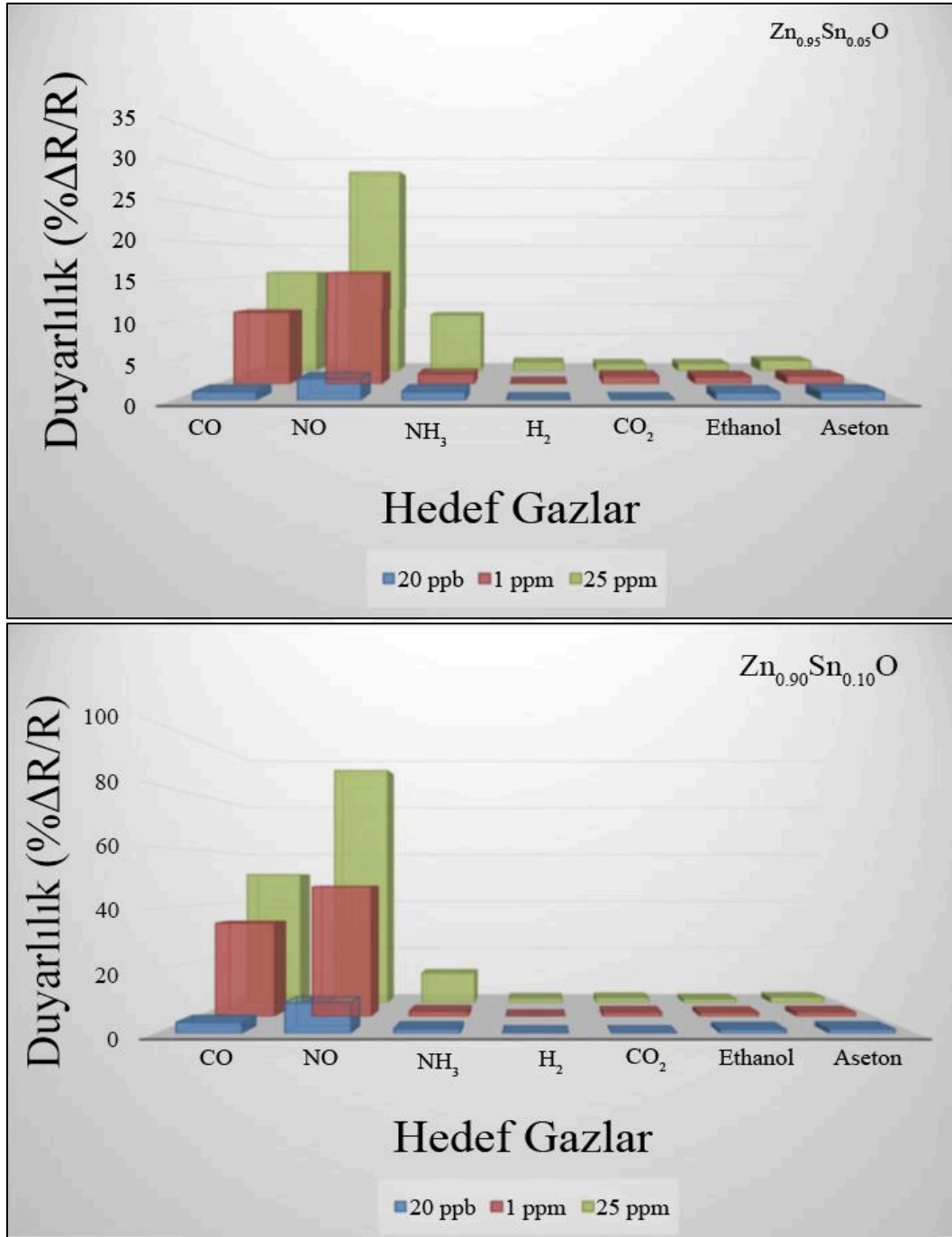
Şekil 6.9.'de ince filmlerin oda sıcaklığında 20 ppb NO gaz konsantrasyonuna karşı tepkilerini göstermektedir. Oda sıcaklığında 20 ppb NO gazına karşı duyarlılıkları, sırasıyla, Zn_{0.95}Sn_{0.05}O için % 0,5, Zn_{0.90}Sn_{0.10}O için % 1,9, Zn_{0.85}Sn_{0.15}O için % 0,8 ve Zn_{0.80}Sn_{0.20}O için % 0,3 olarak hesaplanmıştır. Üretilen sensörlerimiz arasında en yüksek duyarlılığı Zn_{0.90}Sn_{0.10}O numunesi gösterdi. Elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi üretilen sensörlerin 20 ppb NO gazına karşı oda sıcaklığında çok düşük duyarlılık gösterdiği gözlemlenmiştir.



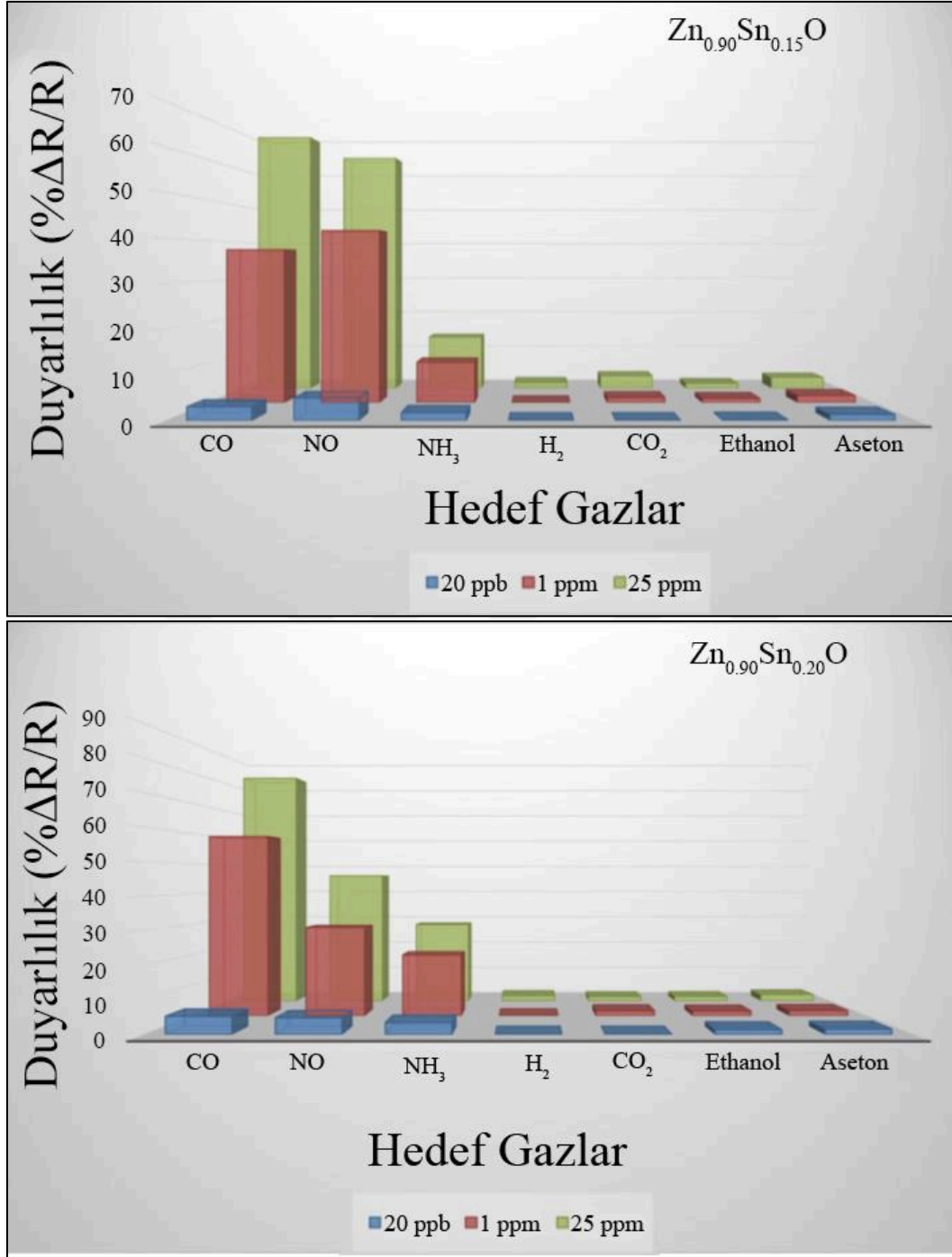
Şekil 6.9. Üretilen sensörler için oda sıcaklığında 20 ppb NO gazının tepkisi

6.6.4. Farklı gazlar için gaz algılama ölçümleri

Gaz sensörlerinde seçicilik parameteresi, ideal bir gaz sensörlerinde bulunması gereken önemli parametrelerin başında gelir. Bu tez çalışmasında üretilen her bir sensörün optimal sıcaklıkta ve 25 ppm farklı gaz konsantrasyonlarında seçicilik özellikleri incelendi. NO gazının yanı sıra kontrol grubu gazları olarak, CO, H₂, CO₂, NH₃, ethanol ve aseton gazları kullanıldı. En yüksek ve en düşük eşik değerleri seçilerek, 20 ppb, 50 ppb, 1 ppm ve 25 ppm gaz konsantrasyonlarında ölçümler yapıldı. Şekil 6.10'da sırası ile Zn_{0,95}Sn_{0,05}O, Zn_{0,90}Sn_{0,10}O, Zn_{0,85}Sn_{0,15}O ve Zn_{0,80}Sn_{0,20}O için 55 °C çalışma sıcaklığında kontrol grubu gazları için duyarlılık grafikleri verilmektedir.



Şekil 6.10. Üretilen sensörlerin sırasıyla $Zn_{0.95}Sn_{0.05}O$ - $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ - $Zn_{0.85}Sn_{0.15}O$ - $Zn_{0.80}Sn_{0.20}O$ 20 ppb, 1 ppm ve 25 ppm konsantrasyonlarda NO, CO, H_2 , CO_2 , NH_3 , etanol ve aseton gazlarına karşı duyarlılık grafiği



Şekil 6.10. (Devam) Üretilen sensörlerin sırasıyla $Zn_{0.95}Sn_{0.05}O$ - $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ - $Zn_{0.85}Sn_{0.15}O$ - $Zn_{0.80}Sn_{0.20}O$ 20 ppb, 1 ppm ve 25 ppm konsantrasyonlarda NO, CO, H_2 , CO_2 , NH_3 , ethanol ve aseton gazlarına karşı duyarlılık grafiği

Şekil 6.10.'da katkılama oranlarına bakıldığında kalay katkısı arttıkça NO duyarlılıklarında önce bir artış ve artan katkı oranına bağlı olarak tekrar azalma görüldü. Kalay katkısı arttıkça NO gazına karşı duyarlılıklarda azalma meydana gelirken, CO gazına karşı duyarlılıklar artış gözlenmeye başlandı. Diğer kontrol grubu gazları için duyarlılık gözlenmedi. Üretilen ve ölçümleri yapılan $Zn_{1-x}Sn_xO$ serisi sensörleri için $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ sensör numunesinin en iyi

sonuçlara sahip olduğu açıkça görülmektedir. Bununla birlikte bu serinin NO gazının yanısıra CO ve NH₃ gazına karşı kabul edilebilir duyarlılıklar gösterdiği görüldü. Grafiklerden görülmektedir ki % 10 kalay katkılı sensör NO gazına en yüksek duyarlılık gösterdi. CO₂, H₂, ethanol ve aseton gazına karşı % 1'in altında duyarlılıklar elde edildi.

6.7. Empedans Ölçümleri

Farklı katkı elementlerinin sensör karakteristikleri üzerindeki ayrıştırıcı etkisini araştırmak için empedans spektroskopi tekniği kullanıldı. Çalışma sinyalinin frekansı değiştirilerek, hem tanecik hem de tanecik sınırının farklı koşullar altında sensörün davranışına katkısı tespit edilebilir [104]. Empedans spektrumu kazanç ve kayıp faktörleri göz önünde bulundurularak genellikle kompleks formda ifade edilir.

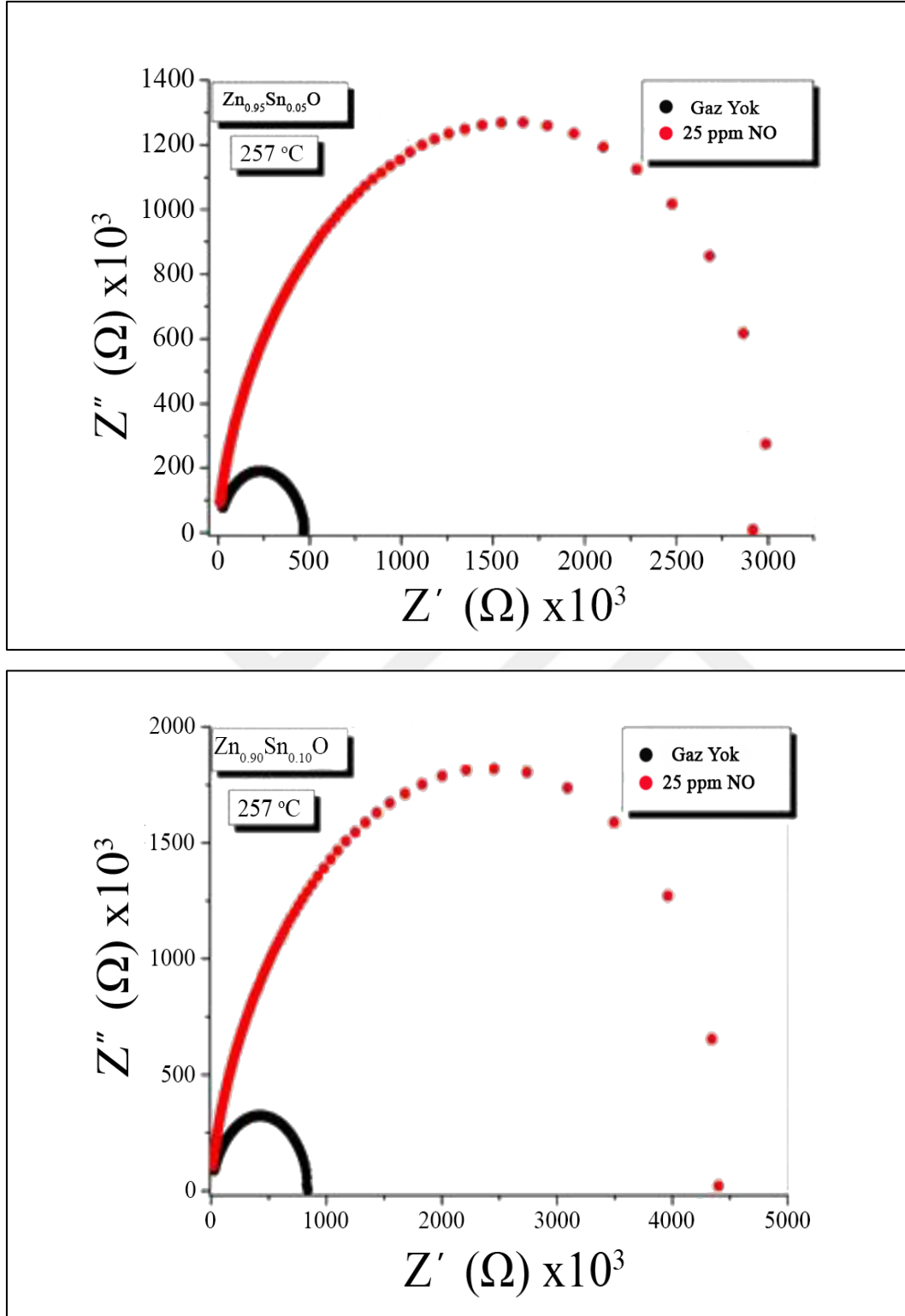
$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (8)$$

Empedans vektörünün mutlak büyüklüğü ve faz açısı aşağıdaki gibi olur.

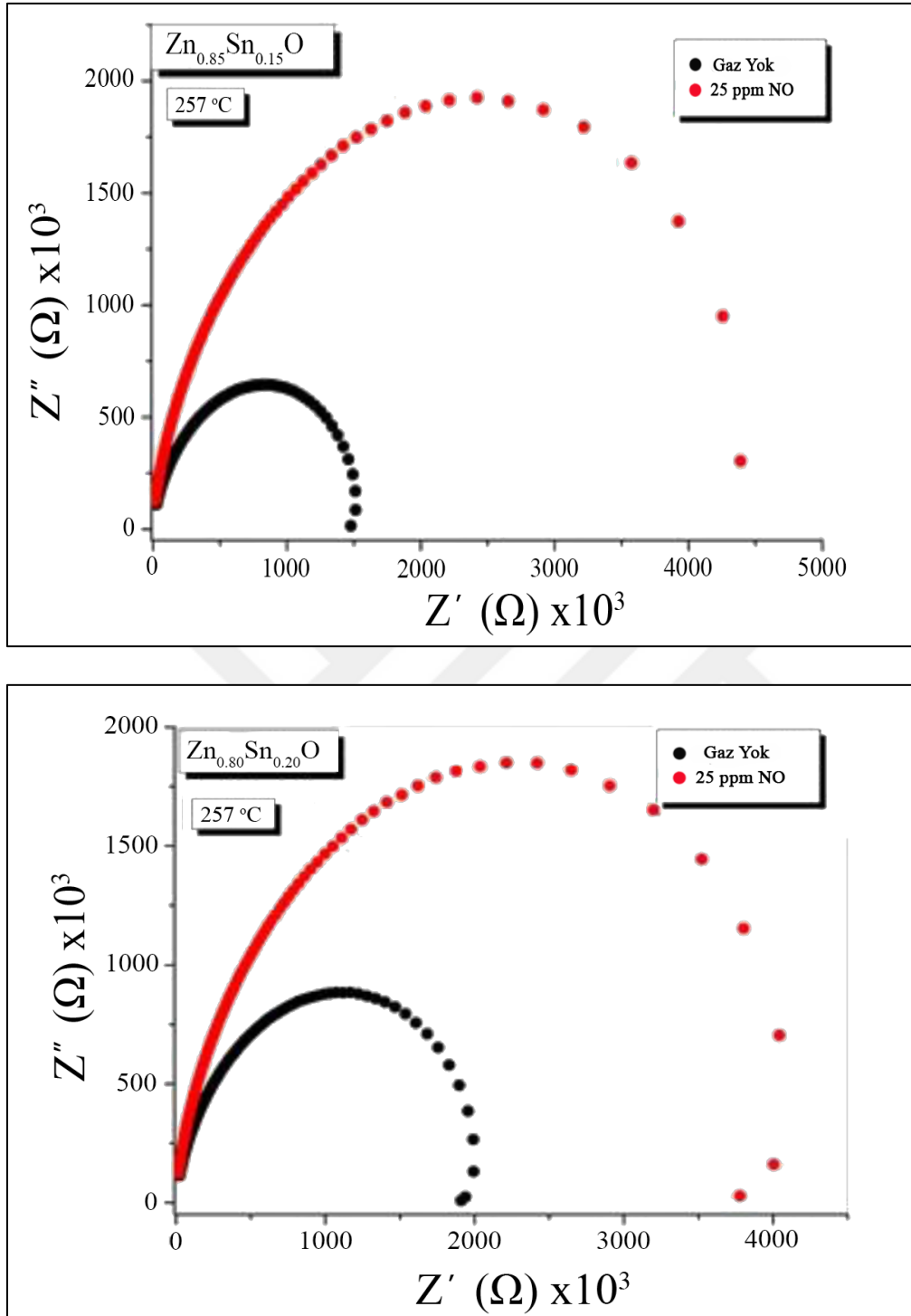
$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad ; \quad \tan\theta = Z'' / Z' \quad (9)$$

Denklem (8) kullanılarak empedans ölçümünden alınan Z ve θ verileriyle $Z'(\omega)$ ve $Z''(\omega)$ parametreleri hesaplandı. Hesaplanan bu parametreler kullanılarak Şekil 6.11.'de verilen her bir sensör için Cole-Cole diyagramları çizildi.

Numunenin gazın varlığında ve yokluğunda alınan empedans ölçümleri, tek merkeze sahip iki farklı yarı daireden oluşan Nyquist grafiklerini verir. Nyquist parsellerindeki yarı daire eşdeğer bir paralel RC devresine karşılık geldiğinden, her iki koşul için elde edilen eğriden empedans parametrelerinin değerlerini belirlemek için paralel bir RC model uygulanır. Şekil 6.11'de, 257 °C NO gazı varlığında ve yokluğunda ince filmlerin Nyquist grafiklerini göstermektedir.



Şekil 6.11. Üretilen sensörlerin 25 ppm NO gazı varlığında ve yokluğunda cole-cole diyagramları



Şekil 6.11. (Devam) Üretilen sensörlerin 25 ppm NO gazı varlığında ve yokluğunda cole cole diyagramları

257 °C sıcaklığında sensörlerin Z ve θ ölçümleri yapıldıktan sonra eşdeğer devre modellemesi ile çizilen Cole-Cole eğrilerine bakıldığında yüksek frekans bölgesinde yığılma olduğu, düşük frekans bölgesinde ise alınan verilerin azaldığı görülmektedir. 25 ppm NO gazı varlığında ve yokluğunda alınan Z ve θ verilerin çizilen Cole-Cole eğrilerinden her bir

sensörün gazın varlığında empedans değerlerinde artış olduğu ve gazın varlığına en yüksek empedans duyarlılığını $\text{Zn}_{0,90}\text{Sn}_{0,10}\text{O}$ sensörünün verdiği görüldü.

Sensör malzemelerinde NO etkisi ile empedanslarda artış gözlenmektedir. Üretilen sensörler incelendiğinde NO gazı varlığındaki en yüksek duyarlılığın $\text{Zn}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}$ sensör malzemesinde olduğu görülmektedir. %0.1 kalay katkı oranından sonra yapılan katkılamlardaki sensör malzemeleri için NO gazı varlığındaki kıyaslamalara bakıldığında düşüş olduğu gözlenmiştir.

Empedans ölçümlerinden elde edilen duyarlılık sonuçları gaz ölçümlerinden elde edilenler ile uyum içerisindedir. Sensör analizlerinde gaz sensör ölçümlerinden bağımsız olarak empedans analizleri de yaygın olarak kullanılan ölçüm tekniklerinden biridir. Empedans analizlerinde ortama gönderilen gazın varlığına bağlı olarak, gazın indirgeyici veya yükseltgeyici, ince filmlerin empedans değerlerinde değişimler olmaktadır. Savu ve ark., ürettikleri SnO_2 ince filmleri oksijen ve nitrojen varlığı altında empedans analizlerini yapmışlardır. Oksijen gibi yükseltgeyici bir gaz varlığında empedans değerlerinde yükselmeler gözlemlendiğini, nitrojen gibi inert bir gaz yardımıyla oksijenlerin yüzeyden uzaklaştırıldığını ve üretilen ince filmlerin dirençlerinde düşmeler olduğunu rapor etmişlerdir [80].

Mariappan ve ark., ürettikleri ZnO ince filmlerin farklı kalınlıklara bağlı olarak amonyak gaz algılama özelliklerini incelemişlerdir. Farklı sürelerde amonyak gazı göndermişler ve empedans değerlerindeki değişimleri elde etmişlerdir [107].

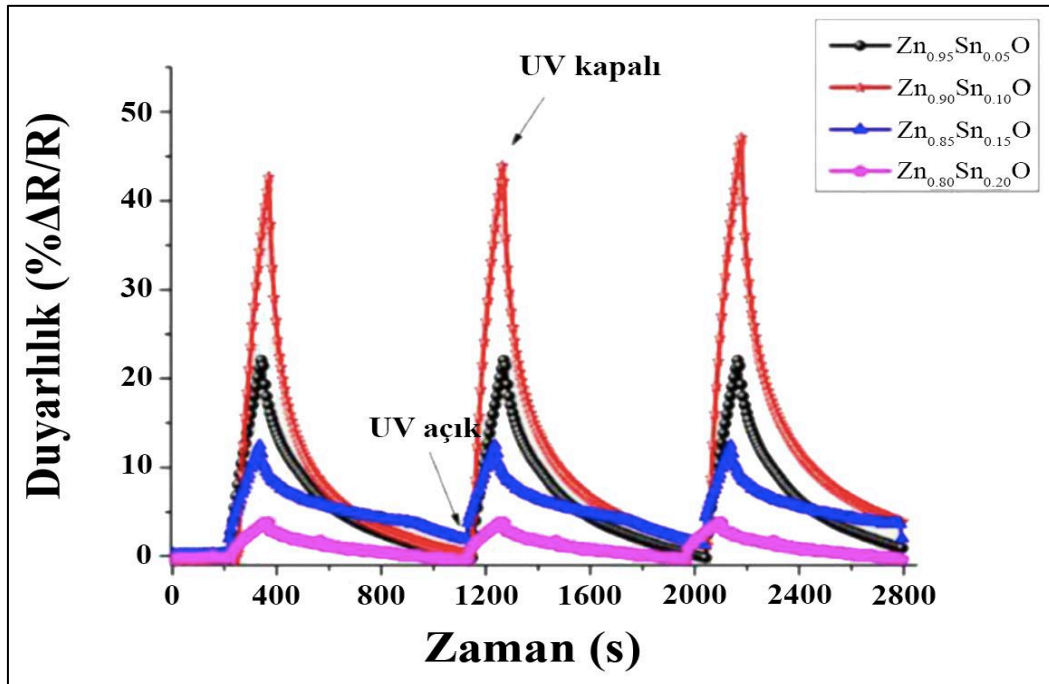
Betty ve ark., NH_3 , H_2S ve NO_2 gibi farklı özelliklerdeki gazların büyüttükleri SnO_2 filmler üzerindeki etkilerini incelemişler ve gönderilen gazın özelliğine bağlı olarak empedans değerlerinde artma ya da azalma olduğunu görmüşlerdir. Yükseltgeyici bir gaz olan NO_2 gazı altında empedans değerlerinde yükselme gözlenirken, indirgeyici bir gaz olan NH_3 gazı altında empedans değerlerinde düşmeler meydana geldiğini bildirmişlerdir [108].

Xu ve ark., Ni katkılı ZnO nanorods üretmişler ve ethanol gazı algılama özelliklerini incelemişlerdir. Ethanol gazı varlığı altında frekans ve empedanstaki değişimleri incelemişlerdir [109].

6.8. UV Işık Altında Oda Sıcaklığında NO Gaz Ölçümleri

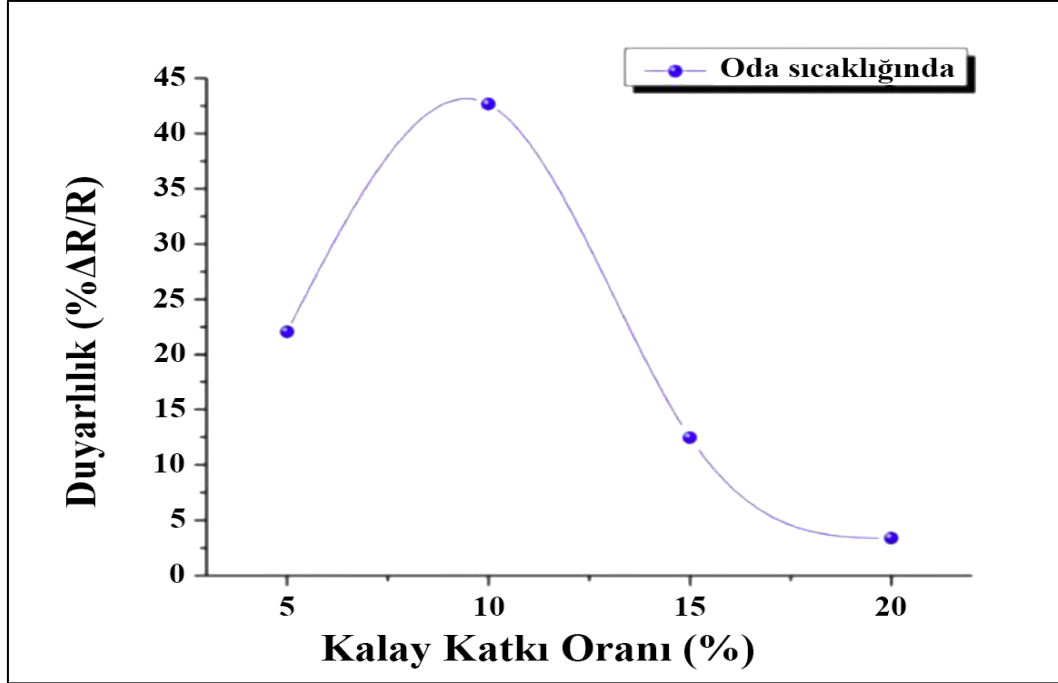
UV ışık ışınlamı, gaz algılama özelliğini etkiler ve oda sıcaklığında yüksek duyarlılıklara yol açarak taşıyıcı konsantrasyonunu artırır [110]. Sensörleri UV ışınlarına maruz bırakmak, oda sıcaklığında ve düşük sıcaklıklarda güçlü bir duyarlılık bir artışına neden olur. Bu amaçla, tüm deneylerde 365 nm ışık UV kaynağı kullanılarak % 25 sabit nem ortamında yapıldı. Düşük nemde, iletim prosesi esas olarak elektriksel iletkenlikle baskındır, yüksek nemde, proton iletimi toplam iletkenliği artırmada rol oynayacaktır ve emilen suyun ayrışması ve polarizasyonu hakimdir. Ayrıca, adsorbe edilmiş su, elektronları ve UV ışınlamının yüksek nemli ortamda ürettiği deşikleri yakalar [111,112]. Bu nedenle sabit nem ortamında ölçümler alınarak nemin etkisi elimine edilmiş yalnızca UV ışığın gaz algılama özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. İlk olarak sensörlerin sabit bir 20 ppb NO konsantrasyonunda UV ışık varlığında ve yokluğunda elde edilen duyarlılıklar Şekil 6.12 ile verildi.

$Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$, 20 ppb NO gazına en yüksek duyarlılığı sergiledi. UV ışığı olmaksızın duyarlılık % 1,9 olarak hesaplanmış iken, $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ ince film için UV ışığı altında büyük bir artış gözlemlenmiş ve duyarlılık % 43 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.12. Üretilen sensörlerin oda sıcaklığında 20 ppb NO gaz ortamında duyarlılık grafiği

Şekil 6.13, katkılama ile duyarlılık arasındaki ilişkiyi gösteren grafik verilmiştir. Duyarlılıklar katkılanan konsantrasyon ile değişmektedir. Katkılama oranlarına bakıldığında kalay katkısı arttıkça NO duyarlılıklarında önce bir artış ve artan katkı oranına bağlı olarak tekrar azalma görüldü. Optimal katkılama oranı % 10 olarak elde edildi.

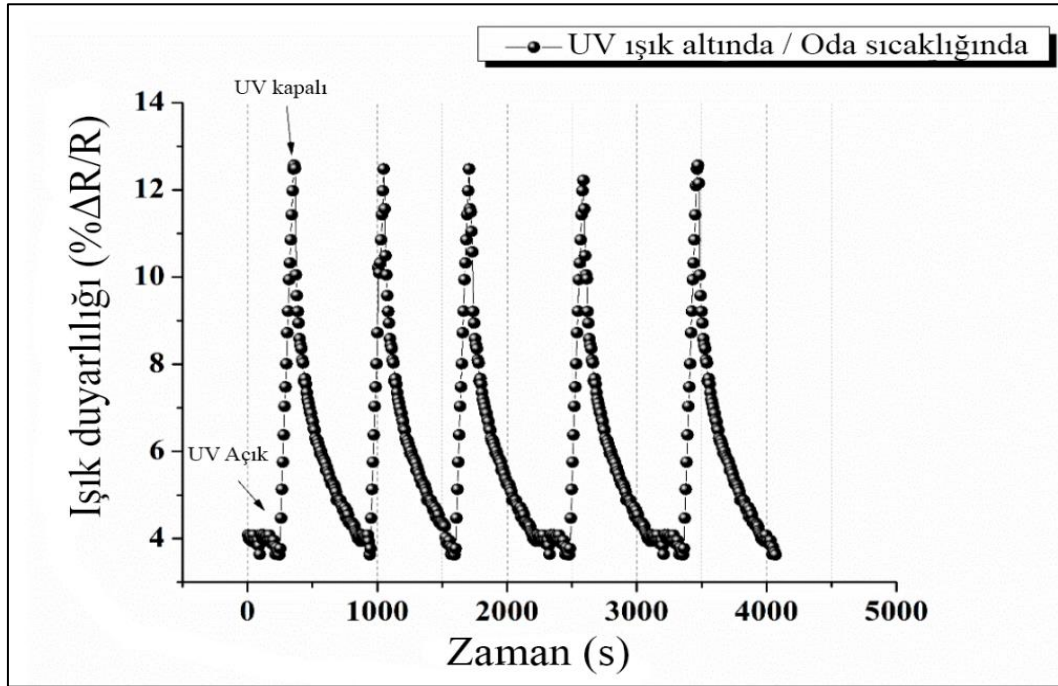


Şekil 6.13. UV ışık altında farklı katkılama oranına göre sensörlerin gösterdiği duyarlılık grafiği

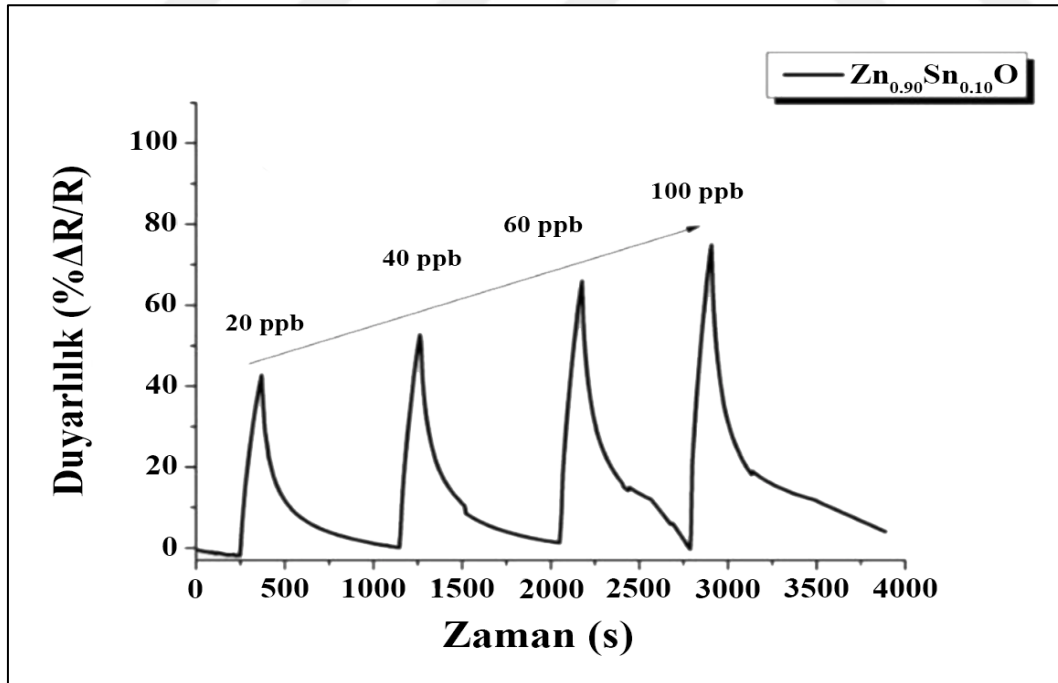
Yapılan optimizasyonlar sonucunda en yüksek performans gösteren sensörün $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ olduğu belirlendi. Şekil 6.14'de UV ışık altında $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ sensörün tekrarlanabilirlik ölçümü verildi. Sensör 5 döngü için UV ışık altında mükemmel kararlılık sergiledi. UV ışığı kapatıldığında, duyarlılık başlangıç değerine döndüğü gözlemlendi. Böylelikle üretilen sensörün UV ışık altında yapısal bozulma göstermediği ve tekrar başlangıç duyarlılık değerlerine döndüğü gözlemlendi. Literatür çalışmalarından görülmektedir ki UV ışık kullanılarak oda sıcaklığında çalışan yüksek duyarlılıklar sergileyen gaz sensörleri çalışmaları hızla artmaktadır [47, 48, 57, 113, 114].

Daha sonra UV ışık altında dinamik gaz algılama ölçümlerine $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ sensörü kullanılarak devam edildi. Şekil 6.15'da oda sıcaklığında UV ışık altında yapılan dinamik gaz algılama ölçümlerini göstermektedir. Duyarlılıklar, artan gaz konsantrasyonları ile

artmaya devam ettiği gözlemlendi. 40 ppb için % 53, 60 ppb için % 70 ve 100 ppb NO gazı için % 80 duyarlılık gösterdi.



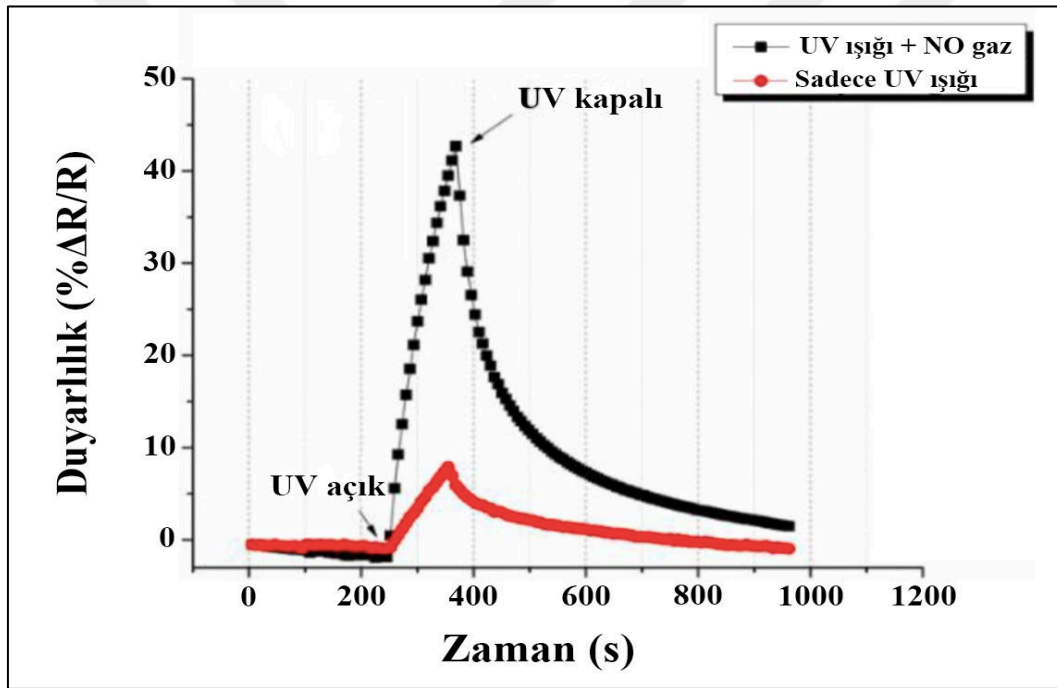
Şekil 6.14. UV ışık ortamında ile $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ ince filmin kararlılığı



Şekil 6.15. $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ sensörünün 20 ila 100 ppb arasında dinamik gaz algılama ölçümleri.

Şekil 6.16'de, $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ sensörü için UV ışığı varlığında ve yokluğunda 20 ppb NO gazının yanıt ve geri dönüş sürelerinin hesaplanmasını göstermektedir. Yanıt süresi, geri dönüş süresinden çok daha hızlı olduğu görüldü.

$Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ sensörün yanıt zamanı 5 s geri dönüş zamanı ise 13 s olarak hesaplandı. Diğer üretilen sensörler için sırasıyla $Zn_{0.95}Sn_{0.05}O$, $Zn_{0.85}Sn_{0.15}O$ ve $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ sensörünün 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için yanıt zamanları sırasıyla 6 sn, 6 sn ve 11 sn olarak, geri dönüş zamanları ise 14 sn, 18 sn ve 22 sn olarak hesaplandı [Çizelge 6.2.]. UV ışık altında hızlı yanıt ve geri dönüş zamanlarına sahip olan sensor çalışmaları literatürde verilmektedir [115-116].



Şekil 6.16. $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ ince film için UV ışığı ortamında ve UV ışığı olmayan ortamda 20 ppb NO gazına karşı yanıt ve geri dönüş grafiği

Tüm sensörler için, yanıt ve geri dönüş süreleri, 30 °C ve 55 °C çalışma sıcaklıklarında ve 30 °C'de UV ışık altında, Çizelge 6.2'de verilen şekilde hesaplanmıştır. Yanıt ve geri dönüş sürelerinin katkı konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiği görülmüştür. 30 °C ve 55 °C çalışma sıcaklıklarında ve 30 °C'de UV ışık ışınlamı altında yapılan ölçümler sonucunda en hızlı yanıt veren ve geri dönüş süresi en kısa olan %10 kalay katkılı $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ sensörümüzde tespit edildi.

Çizelge 6.2. Yanıt ve geri dönüş sürelerinin karşılaştırılması

20 ppb NO gaz Ortamında			30 °C		55 °C		30 °C UV Işık Ortamında	
Sensörler	Yanıt Süresi	Geri Dönüş Süresi	Yanıt Süresi	Geri Dönüş Süresi	Yanıt Süresi	Geri Dönüş Süresi	Yanıt Süresi	Geri Dönüş Süresi
Zn _{0.95} Sn _{0.05} O	18	20	6	15	6	14		
Zn _{0.90} Sn _{0.10} O	16	29	5	13	5	13		
Zn _{0.85} Sn _{0.15} O	20	32	8	15	6	18		
Zn _{0.80} Sn _{0.20} O	21	35	9	16	11	22		

Yanıt ve geri dönüş süreleri gaz sensörlerinin başlıca özelliklerindendir. Sensörün hedef gazı hızlı bir şekilde algılaması ve hızla yüzeyden uzaklaştırması istenmektedir. Üretilen sensörümüz düşük gaz konsantrasyon çalışması isteniyorsa hızlı yanıt süresi önemli parametrelerin başında gelmektedir [117]. İdeal bir sensör, seçicilik, kararlılık, yüksek duyarlılık ve yanıt süresi ile uzun bir ömre sahip olmalıdır. Bu parametrelerin hepsi sensörleri karakterize etmek için kullanılmaktadır [118]. Çizelge 6.2. farklı sıcaklıklarda ve UV ışık varlığında ve yokluğunda yanıt ve geri dönüş zamanları verilmektedir. Sensörler oldukça hızlı yanıt ve geri dönüş zamanları sergilemişlerdir. Çizelgeden görülmektedir ki numunenin yanıt ve geri dönüş mekanizmaları oldukça hızlıdır. Bu üretilen numunelerin NO gazını hızlı bir şekilde algılayabildiğini göstermektedir.

Büyütülen $Zn_{1-x}Sn_xO$ gaz sensörlerinin, diğer araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalara ait sonuçları ile literatür kıyaslanması yapmak amacıyla ZnO tabanlı sensörlerinin üretim metodu ve kullanılan teknikleri, NO gazı konsantrasyonunun aralığı, çalışma sıcaklıkları ve maksimum duyarlılıkları çizelge 6.3'de verildi. Tablodan görüldüğü gibi farklı büyütme teknikleri ile üretilen ZnO temelli sensörlerin farklı çalışma sıcaklıklarında ve farklı NO gaz konsantrasyonlarında, sahip oldukları duyarlılıklar değişmektedir. Bu tez çalışmasında eniyilenen $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ sensörü için optimal çalışma sıcaklığını 25 °C ve NO gazına karşı 20 ppb gibi düşük gaz konsantrasyonunda elde edilen duyarlılık değerlerinin literatürle kıyaslandığında oldukça başarılı olduğu açıkça görülmektedir.

Çizelge 6.3. ZnO sensörlerinin NO gazı algılaması için yapılan çalışmalar

No	Numune	Üretim Metodu ve Kullanılan Teknikler	Gaz Aralığı	Duyarlılık (%)	Sıcaklık	Referans
1	ZnO nanofiberler	Elektron spin yöntemi	2–12 ppm	700 (12ppm)	200 °C	[119]
2	ZnO nanoçubuk	Karbotermal indirgeme	500 ppb– 60 ppm	6.5 (50 ppm)	28 °C	[120]
3	İçi Boş Yarım Küre	Yaş kimya yöntem	30 ppb– 200 ppb	12 (200 ppb)	200 °C	[121]
4	Al katkılı ZnO	Solüsyon	20ppm– 800 ppm	11 (20 ppm)	100 °C	[122]
5	$Zn_{0,90}Sn_{0,10}O$	SILAR	0,02-25 ppm	5 (20 ppb) 93 (25 ppm)	55 °C	Bu çalışma
		UV ışık etkisi ile	0,02-25 ppm	43 (20ppb) 80 (100ppb)	25 °C	

7. SONUÇ

Metal oksit yarıiletken gaz sensörlerinin temel çalışma prensibi hedef gaz molekülleri ile sensörün yüzeyindeki yük alışverişine bağlıdır. Elektronlar, iletkenlik bandından adsorbe edilmiş oksijen atomlarıyla transferi sonucunda sensörün yüzeyinde oksijen atomları tutunur. Böylece yük azalma (tüketim) bölgesi oluşturulmasına neden olur. Bu azalma bölgesi iletkenlik bandındaki elektronların yoğunluğuna ve oksijen atomlarının sayısı ile ilişkilidir. Oksijen atomları yarıiletken için bir yüzey tuzağıdır. O^- iyonları, hedef gaz ile reaksiyona girerek, gazın cinsine göre (yükseltgeyici veya indirgeyici) elektronları iletkenlik bandına salar veya iletkenlik bandından koparır. Böylelikle elektriksel dirençte bir değişim meydana gelir. Bu sebeple yüzeydeki yapının verimli olması, daha güçlü etkileşimlerin olmasını sağlayacaktır. Böylelikle de elde edeceğimiz duyarlılıklar yüksek seviyelerde olacaktır.

Maksimum duyarlılığın belirlenmesi için ilk olarak sensörün en uygun çalışma sıcaklığı belirlenmelidir. Yapılan araştırmalar göstermektedir ki gaz sensörü numunelerinin çalışma sıcaklığı çok yüksektir (yaklaşık 50-900 °C aralığında). UV ışık kaynağı kullanma, nano tanecikli yapılar üretmek, gözenekli yüzey ve radyasyona tabii tutma vb. yöntemler üretilen sensörlerin çalışma sıcaklıklarını düşürmek için en çok tercih edilen yöntemler arasında gelmektedir.

UV ışık kaynağı kullanmak gibi dış parametreler, moleküllerin enerjilerini arttırmakta ve oda sıcaklığında duyarlılıklar elde edilebilmesini sağlamaktadır. Aynı zamanda UV ışık kaynağı yardımıyla oluşan elektron-deşik çiftleri ayrışmakta ve yüzey yük yoğunluklarını arttırarak dirençte değişimlere neden olmaktadır. Böylelikle oda sıcaklığında istenilen yüksek duyarlılıklar elde edilmektedir.

Fotokatalizör, ışık ile etkileştiğinde aktif hale geçerek, kuvvetli yükseltgen veya indirgen aktif yüzeyler oluşturan bir yarı iletkenidir. Işığın absorblanması ile oluşan elektron ve boşluğun oluşturduğu gerilim ortamdaki elektron alıcı ve verici moleküler yapılarla güçlü bir etkileşime girerek fotoreaksiyonu tetiklemektedir. Malzeme üzerine düşen fotonların yarıiletken malzemenin içinde ilerlemesi, ışığın dalga boyuna bağlıdır. Böylelikle UV ışığı adsorbe eden fotokatalizör malzemeler oda sıcaklığında düşük güç tüketimi yapan gaz sensörü malzemeleri elde edilebilmektedir.

Bu tez çalışmasında, oda sıcaklığında çalışan, düşük güç tüketimi yapan, yüksek duyarlılıklı, hızlı seçiciliği olan, kararlı NO gaz sensör üretimi hedeflendi. Bu amaçla cam alttaş üzerine kompleks metal oksit yarıiletken (MOS) $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörler 40 SILAR döngüsünde gaz sensörleri üretildi. X değeri, % 5 oranında arttırıldı.

XRD analizlerinde; $Zn_{1-x}Sn_xO$ nanoyapı ince filmlerin XRD desenleri incelendiğinde, tüm nanoyapılı ince filmler, polikristal yapılı ve ZnO ve SnO_2 'ye ait piklerine sahip olduğunu gözlemlendi. Saf ZnO filmi ($x = 0$), (100), (002), (101), (102), (110) ve (103) kırınım pikleri (JPCDS Kart No: 36-1451) ile altıgen wurtzit faza sahiptir ve sonuçların literatürle örtüştüğü saptandı. Üretilen sensörlerin morfolojisi SEM ile incelendi. ZnO filmi nanorod yapısına ve yüzey morfolojisi üzerinde lokalize kümelerle sahip olduğu, $Zn_{0.95}Sn_{0.05}O$ filmi gözenekli bir alan ve nanoçiçek benzeri yapıya dönüştüğünü $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ film, düzgün ve iyi yetiştirilmiş gözenekli bir küre yapısına sahip olduğunu, $Zn_{0.85}Sn_{0.15}O$ filminin, çok sayıda tek tip nanoball'den oluştuğunu, $Zn_{0.80}Sn_{0.20}O$ filminin homojenliğinin ve pürüzsüzlüğün diğerlerine göre azaldığı gözlemlendi. Katkılamaya bağlı olarak yüzey morfolojisinde değişimler olduğu ve katkılamanın etkisinin önemi vurgulandı. EDAX analizleri incelendiğinde Zn, Sn, O, Si ve Ca elementlerinin varlığı gözlemlendi. Si ve Ca elementlerinin varlığı cam alttaştan gelmektedir. Sensörlerin optik soğurma ölçümleri incelendiğinde, yasak enerji aralığı değerlerinin 3,01-3,20 eV arasında değiştiği ve artan kalay katkısıyla birlikte yasak enerji aralıklarının arttığı görüldü. Sensörlerin elektriksel karakterizasyonu çalışmalarından, düşük sıcaklıklarda direnç değeri yüksek iken artan sıcaklıkla beraber direnç değerlerinde düşüş olduğu gözlemlendi. Yapılan sıcaklığa bağlı direnç ölçümlerinden her bir sensörün aktivasyon enerjileri hesaplandı. Kalay katkısının artmasıyla birlikte aktivasyon enerjilerinde artış gözlemlendi.

Tüm sensörlerin NO gazı algılama özellikleri incelendiğinde, üretilen sensörlerde optimal çalışma sıcaklığımız $55^{\circ}C$ de tespit edildi ve bu sıcaklıkta maksimum duyarlılıklar elde edildi. Sıcaklık arttırıldığında başlangıçta duyarlılıklarda artış olurken optimal çalışma sıcaklığından sonra duyarlılıklarda düşüş gözlemlendi. Bu durum, gaz molekülleri ile oksijen iyonları arasındaki reaksiyonun çok hızlı bir şekilde olmasından ve yüzeye hedef gaz moleküllerinin difüzyonunun yeterli miktarda olmamasından kaynaklanır. Optimal çalışma sıcaklığı olan $55^{\circ}C$ 'de 20 ppb NO gazına karşı elde edilen duyarlılıklar sırasıyla şu şekildedir; $Zn_{0.95}Sn_{0.05}O$ sensörü için % 2,7, $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ sensörü için % 5, $Zn_{0.85}Sn_{0.15}O$

sensörü için % 3,9 ve $Zn_{0,80}Sn_{0,20}O$ sensörü için de % 2,3 olarak hesapladı. İncelenen tüm sensörler içerisinde $Zn_{0,90}Sn_{0,10}O$ sensörünün en yüksek duyarlılığa sahip olduğu görüldü.

Sensörlerin dinamik ölçümlerine bakıldığında sensörlerin 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için düşük duyarlılıklar sergilediği ve artan NO gazı konsantrasyon miktarıyla duyarlılıkların arttığı görüldü. Üretilen sensörlerin optimal çalışma sıcaklığında 20 ppb – 25 ppm NO gazına karşı duyarlılıkları; $Zn_{0,95}Sn_{0,05}O$ sensörü için 20 ppb’de % 2,7 iken, 25 ppm % 31,67’ye, $Zn_{0,90}Sn_{0,10}O$ sensörü için 20 ppb’de %5 iken 25 ppm % 93’e, $Zn_{0,85}Sn_{0,15}O$ sensörü için 20 ppb’de %3,9 iken 25 ppm’de % 63,17’ye, $Zn_{0,80}Sn_{0,20}O$ sensörü 20 ppb’de % 2,3 iken 25 ppm’de % 46,17 olarak hesaplandı. Sensörlerin optimal çalışma sıcaklığında 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için yanıt zamanları sırasıyla $Zn_{0,95}Sn_{0,05}O$ sensörü için 6 sn, $Zn_{0,90}Sn_{0,10}O$ sensörü için 5 sn, $Zn_{0,85}Sn_{0,15}O$ sensörü için 8 sn ve $Zn_{0,80}Sn_{0,20}O$ sensörü için 9 sn olarak hesaplandı. Üretilen sensörlerin optimal çalışma sıcaklığında 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için geri dönüş zamanları ise $Zn_{0,95}Sn_{0,05}O$ sensörü için 15 sn, $Zn_{0,90}Sn_{0,10}O$ sensörü için 13 sn, $Zn_{0,85}Sn_{0,15}O$ sensörü için 15 sn ve $Zn_{0,80}Sn_{0,20}O$ sensörü için 16 sn olarak hesaplandı. Seçicilik grafiklerinden tüm sensörlerin NO gazına karşı yüksek duyarlılığa sahip olduğu görüldü. Bununla birlikte CO ve NH_3 için düşük seviyede olmakla birlikte kabul edilebilir duyarlılıklar gösterirken H_2 , CO_2 , etanol ve aseton gazları için kabul edilebilir duyarlılık göstermedi. Sonuç olarak üretilen sensörler NO gazına karşı yüksek oranda seçicilik sergilemektedir.

257 °C sıcaklığında sensörlerin Z ve θ ölçümleri yapıldıktan sonra eşdeğer devre modellemesi ile çizilen Cole-Cole eğrilerine bakıldığında yüksek frekans bölgesinde yığılma olduğu, düşük frekans bölgesinde ise alınan verilerin azaldığı görülmektedir. 25 ppm NO gazı varlığında ve yokluğunda alınan Z ve θ verilerin çizilen Cole-Cole eğrilerinden her bir sensörün gazın varlığında empedans değerlerinde artış olduğu ve gazın varlığına en yüksek empedans duyarlılığını $Zn_{0,90}Sn_{0,10}O$ sensörünün verdiği görüldü.

Üretilen sensörler oda sıcaklığında 20 ppb NO konsantrasyonunda ve UV ışık altında incelendi. $Zn_{0,90}Sn_{0,10}O$, 20 ppb NO gazına en yüksek duyarlılığı gösterdi. UV ışığı yokluğunda duyarlılık % 1.9 olarak hesaplanmasına karşın, $Zn_{0,90}Sn_{0,10}O$ ince film için UV ışığı altında ise % 43 olarak hesaplandı ve büyük bir artış gözlemlendi. Duyarlılıkların katkılanan konsantrasyon ile değiştiği gözlemlendi. Ayrıca Sn katkı oranı % 10 olduğunda numunenin duyarlılığının arttığı belirlendi. Fakat %10’dan sonra katkı oranının artmasıyla

birlikte duyarlılıklarda azalma olduğu gözlemlendi. UV ışık altında % 43 ile en yüksek duyarlılığı veren $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ ince film için dinamik gaz algılama ölçümleri gerçekleştirildi. Duyarlılıklar, artan gaz konsantrasyonları ile arttı. Duyarlılık 100 ppb NO gazı için yaklaşık % 80 olarak hesaplandı. $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ ince film için yalnızca UV ışığı gönderince duyarlılık % 13 olarak tespit edildi. Daha sonra $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ sensöre hem UV ışığı hemde NO gazına maruz bırakıldı ve böylece sensörümüzün duyarlılığının % 13'ten % 43'e çıktığı gözlemlendi. Dolayısıyla, NO gazının algılama yüzeyini etkilediği ve gaz tepkisini arttırdığı açıkça görülebilir.

Özetle, SILAR yöntemi ile $Zn_{1-x}Sn_xO$ ince filmleri üretildi ve oda sıcaklığında ince filmler çok düşük NO gazına düşük tepkiler gösterdi. İnce filmler, oda sıcaklığında 20 ppb NO gaza karşı 365 nm UV ışık altında oda sıcaklığında mükemmel bir tepki gösterdi. $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ ince film, diğer örneklerle kıyasla en iyi gaz algılama özelliklerini sergiledi. $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$, bu nedenle oda sıcaklığında düşük NO konsantrasyonlarında gazları tespit etmek için kullanılabilir.

KAYNAKLAR

1. Turktas, H, Oguzulgen, IK, Kokturk, N, Memis, L, Erbas, D. (2003). Correlation of exhaled nitric oxide levels and airway inflammation markers in stable asthmatic patients, *Journal Asthma*, 40 (4), 425-430.
2. Oğuzülgen İ. K. (2013). Ekspirasyon Havasında Nitrik Oksid Ölçümü, *Turk Toraks Dergisi*, 14, 37-40.
3. Oguzulgen, IK, Turktas, H., Erbas, D. (2000). Airway inflammation in premenstrual asthma, *Journal of Asthma*, 39 (6), 517–522.
4. Çorlu, T. (2017). “ $Zn_{1-x}Cu_xO$ kompleks MOS sensörlerinde sıcaklığa bağlı gaz algılama özelliklerinin incelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-89.
5. Alizadeh, T., Hamedsoltani, L. (2016). Managing of gas sensing characteristic of a reduced graphene oxide based gas sensor by the change in synthesis condition: A new approach for electronic nose design. *Materials Chemistry and Physics*, 183, 181-190.
6. Rahimzadeh, H., Sadeghi, M., Ghasemi-Varnamkhasti, M., Mireei, S. A., Tohidi, M. (2019). On the feasibility of metal oxide gas sensor based electronic nose software modification to characterize rice ageing during storage. *Journal of food engineering*, 245, 1-10.
7. Liang, K., Wang, Y., He, J., Meng, H., Chen, S., Chang, J., Gao, J., Wang, J., Feng, L. (2019). An Electronic Nose Based on Copper Oxide Heterojunctions for Rapid Assessment of Liquor. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 47 (7), 19073-19080.
8. Nguyen, K., Hung, C. M., Ngoc, T. M., Le, D. T. T., Nguyen, D. H., Van, D. N., Van, H. N. (2017). Low-temperature prototype hydrogen sensors using Pd-decorated SnO_2 nanowires for exhaled breath applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 253, 156-163.
9. Le Maout, P., Wojkiewicz, J. L., Redon, N., Lahuec, C., Seguin, F., Dupont, L., Pud, A. (2018). Polyaniline nanocomposites based sensor array for breath ammonia analysis. Portable nose approach to non-invasive diagnosis of chronic kidney disease. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 274, 616-626.
10. Naderi, H., Hajati, S., Ghaedi, M., Dashtian, K., Sabzehmeidani, M. M. (2020). Sensitive, selective and rapid ammonia-sensing by gold nanoparticle-sensitized $V_2O_5/CuWO_4$ heterojunctions for exhaled breath analysis. *Applied Surface Science*, 501, 144270.
11. Karaduman, I. (2017). “Kompakt zeolit modifiyeli gaz sensörünün tasarımı üretimi ve karakterizasyonu” Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara. 1-89.

12. Demir, A. U., Karakaya, G., Bozkurt, B., Şekerel, B. E., & Kalyoncu, A. F. (2004). Asthma and allergic diseases in schoolchildren: third cross-sectional survey in the same primary school in Ankara, Turkey. *Pediatric allergy and immunology*, 15(6), 531-538.
13. Kosay, S., Bayındır, O., Ülker, S. (1996). *Nitrik oksit'in patolojik olaylardaki rolü*. İzmir, Ege Üniversitesi Basımevi, 7-28.
14. İnternet: Zararlı gazların etkileri. URL:<http://acikerisim.deu.edu.tr/xmlui/bitstream/handle/12345/7711/328342.pdf?sequence=1&isAllowed=y/>, Son Erişim Tarihi: 25.06.2017.
15. Liu, X., Cheng, S., Liu, H., Hu, S., Zhang, D., Ning, H. (2012). A survey on gas sensing technology. *Sensors*, 12 (2), 9635-9665.
16. Shiloh M., Gutman J. (1971). Growth Of ZnO Single Crystals By Chemical Vapour Transport, *Journal of Crystal Growth*, 11 (2), 105-109.
17. Li, Y., Trinchì, A., Wlodarski, W., Galatsis, K., Kalantar-zadeh, K. (2003). Investigation of the oxygen gas sensing performance of Ga₂O₃ thin films with different dopants. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 93 (1-3), 431-434.
18. Lei, Y. J. (1993). Sensors for toxic gas detection platinum metals perform an important role. *Platinum Metals Review*. 37 (3), 146-150.
19. Rogéa V., Guignard C., Lamblin G., Laporte F., Fehete I., Garin F., Dinia A., Lenoble D. (2018). Photocatalytic degradation behavior of multiple xenobiotics using MOCVD synthesized ZnO nanowires. *Catalysis Today*, 306, 215-222.
20. Anlı, S. T. (2019). “Fiziksel buhar biriktirme (PVD) metodu ile kalay oksit (SnO₂) filmlerin üretilmesi ve mekanik özelliklerinin incelenmesi.” Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir. 40-41.
21. Taşaltın, N. (2010). “Palladyum, Niobyum, Tantalyum nanotellerin üretilmesi ve hidrojen gazını algılama özelliklerinin incelenmesi.” Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Gebze, 7-9.
22. Mohandoss, R., Dhanuskodi, S., Renganathan, B., Sastikumar, D. (2013). Gas sensing property of lithium tetraborate clad modified fiber optic sensor. *Current Applied Physics*, 13 (6), 957-963.
23. İnternet: (QCM) Tabanlı Sensör. URL:http://www.biyoklinikder.org/TIPTEKNO16_Bildiriler/108.pdf/, Son Erişim Tarihi: 30.12.2019.
24. Konash, P. L., Bastiaans, G. J. (1980). Piezoelectric crystals as detectors in liquid chromatography, *Analytical Chemistry*, 52 (12), 1929-1931.
25. Kanazawa, K. K., Gordon, J. G. (1985). Frequency of a quartz microbalance in contact with liquid, *Analytical Chemistry*, 57 (8), 1770-1771.

26. Kanazawa, K. K., Gordon, J. G. (1985). The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with liquid, *Analytica Chimica Acta*, 175, 99-105.
27. Martin, S. J., Granstaff, V. E., Frye, G. C. (1991). "Characterization of a quartz crystal microbalance with simultaneous mass and liquid loading," *Analytical Chemistry*, 63 (20), 2272-2281.
28. Noyan, M. A., (2013). "Fabrication and characterization of zinc oxide based surface acoustic wave devices". Yüksek Lisans Tezi, Bilkent Üniversitesi Malzeme Bilim ve Nanoteknoloji, Ankara, 35.
29. Kim, W., Baek, M., Yong, K. (2016). Fabrication of ZnO/CdS, ZnO/CdO core/Shell nanorod arrays and investigation of their ethanol gas sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 223, 599-605.
30. 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, Gebze, 22.
31. Wang, C., Yin, L., Zhang, L., Xiang, D., Gao, R. (2010). Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. *Sensors*, 10 (3), 2088-2106.
32. Shishiyanu, S. T., Shishiyanu, T. S., Lupan, O. I. (2005). Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as NO₂ gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 107 (1), 379-386.
33. Soltabayev, B. (2019). "ZnO Yarıiletkenine Nikel ve İndiyum Katkılamasının Gaz Sensör Algılama Özelliklerine Etkisi" Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 3.
34. Yewale, A. K., Raulkar, K. B., Wadatkar, A. S., Lamdhade, G. T. (2011). Application of metal oxide thick film as a NH₃ gas sensor. *Journal of Electron Devices*, 11, 544-550.
35. İnternet: Kimyasal Adsorbsiyon. URL: <http://depo.btu.edu.tr/dosyalar/kimyamuh/Dosyalar/KMLI-D2.pdf/>, Son Erişim Tarihi: 30.12.2019.
36. Barsan N., Koziej D., Weimar U. (2007). Metal Oxide-Based Gas Sensor Research: How To?, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 121 (1), 18-35.
37. Seiyama T., Kato A., Fujiishi K., Nagatani M. (1962). A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films, *Analytical Chemistry*, 34 (11), 1502-1503.
38. Şennik E., Çolak Z., Kılınç N., Öztürk Z. Z. (2010). Synthesis of Highly Ordered TiO₂ Nanotubes for a Hydrogen Sensor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (9), 4420-4427.
39. Fine G. F., Cavanagh L. M., Afonja A., Binions R. (2010). Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors in Environmental Monitoring, *Sensors*, 10 (6), 5469.

40. Wetchakun, K., Samerjai, T., Tamaekong, N., Liewhiran, C., Siri Wong, C., Kruefu, V., Wisitsoraat, A., Tuantranont, A., Phanichphant, S. (2011). Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases. *Sensors And Actuators B*, 160 (1), 580-591.
41. Günkaya, G. (2008). “*Nanokristalin SnO₂ sentezlenmesi ve elektroforez kaplama yöntemiyle sensör üretimi*”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 33-34.
42. Gonga, F., Gonga, Y., Liua, H., Zhanga, M., Zhanga, Y., Li, F. (2016). Porous In₂O₃ nanocuboids modified with Pd nanoparticles for chemical sensors. *Sensors and Actuators B*, 223 (2), 384-391.
43. Bochenkov, V. E., Sergeev, G. B. (2010). Sensitivity, selectivity, and stability of gassensitive metal-oxide nanostructures. *Metal oxide nanostructures and their applications*, 3,31-52.
44. Li, H. Y., Cai, X. Z., Ding, C. J., Guo, X. (2015). Gigantically enhanced NO sensing properties of WO₃/SnO₂ double layer sensors with Pd decoration. *Sensors and Actuators B*, 220 (2), 398-405.
45. Yan, W., Hu, M., Wang, D., Li, C. (2015). Room temperature gas sensing properties of porous silicon V₂O₅ nanorods composite. *Applied Surface Science*, 346 (2),398-405.
46. Sypien, L. B., Radecka, M., Rekas, M., Swierczek, K., Mauke, M. K., Graule, T., Zakrzewska, K. (2015). Grain size dependent gas sensing properties of TiO₂ nanomaterials. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 211 (2), 67-76.
47. Espid, E., Taghipour, F. (2017). Development of highly sensitive ZnO/In₂O₃ composite gas sensor activated by UV-LED. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 241,828-839.
48. Karaduman, I., Yıldız, D. E., Sincar, M. M., Acar, S. (2014). UV light activated gas sensor for NO₂ detection. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 28, 43-47.
49. Takata M., Tsubone D., Yanagida H. (1976). Dependence of Electrical Conductivity of ZnO on Degree of Sintering, *Journal of the American Ceramic Society*, 59 (1-2), 4-8.
50. Durrani, S. M. A., Al-Kuhaili, M. F., (2008). Effect of biasing voltages and electrode metals and materials on the sensitivity of electron beam evaporated HfO₂ thin film CO sensor. *Materials Chemistry And Physics*, 109 (1), 56-60.
51. Öztürk, Z. Z., Şahin, Y., Kösemen, A., Torun, İ., Kılınç, N., Öztürk, S. (2014). Hydrogen sensing properties of ZnO nanorods effects of annealing, temperature and electrode structure. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 39(10), 5194-5201.
52. Shaikh, S. K., Ganbavle, V.V., Inamdar, S. I., Rajpure, K.Y. (2016). Multifunctional zinc oxide thin films for high performance UV photodetectors and nitrogen dioxide gas sensors. *RSC Advances*, 6 (31), 25641-25650.

53. Taştaltın, C. (2013). *Zn, Ti, Sn oksit yapılarının saw transduser ile gaz algılama özelliklerinin incelenmesi, sensör verilerinin analizi*. Doktora Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 21-23.
54. Tek, B. S. (2014). *TiO₂ ve azot katkılı TiO₂ ile p-Anisaldehyt, 2,5-Furandikarbaldehyt ve vanilin'in çevre dostu koşullarda fotokatalitik sentezi*. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon, 25-32.
55. Tezcan, M. (2013). *Fotovoltaik özellikli TiO₂/Polimerik Jel kompozit yapıların üretilmesi ve atık su arıtımında kullanılabilirliği*. Yüksek Lisans Tezi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla, 15-19.
56. Çulhanoglu, S. (2015). *Bor ve azot katkılı TiO₂ ince filmlerin fotovoltaik aktivitelerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 11-13.
57. Park, S., Ko, H., Kim S., Lee, C. (2014). UV-activated room temperature NO₂ gas sensing using In₂Ge₂O₇. *Materials Research Bulletin*, 58, 97–101.
58. Trocino, S., Frontera, P., Donato, A., Busacca, C., Scarpino, A. L., Antonucci, P., Neri, G. (2014). Gas sensing properties under UV radiation of In₂O₃ nanostructures, Processed by Electrospinning. *Materials Chemistry and Physics*, 147, 35-41.
59. Xie, T., Sullivan, N., Steffens, K., Wen, B., Liu, G., Debnath, R., Davydov, A., Gomez, R., Motayed, A. (2013). UV-assisted room-temperature chemiresistive NO₂ sensor based on TiO₂ thin film. *Journal of Alloys and Compounds*, 653, 255-259.
60. Gonzalez, O., Roso, S., Calavia, R., Vilanova, X., Liobet, E. (2015). NO₂ sensing properties of thermally or UV activated In₂O₃ nanooctahedra. *Procedia Engineering*, 773 – 776.
61. Park, S., An, S., Mun, Y., Lee, C. (2014). UV-activated gas sensing properties of ZnS nanorods functionalized with Pd. *Current Applied Physics*, 14, 57-62.
62. Liu, Y.L., Xing, Y., Yang, H.F., Liu, Z.M., Yang, Y., Shen, G.L., Yu, R.Q. (2004). Ethanol gas sensing properties of nano-crystalline cadmium stannate thick films doped with Pt. *Analytica chimica acta*, 527 (1), 21-26.
63. Li, X., Wang, J., Lin, S. (2015). Highly sensitive and selective room-temperature formaldehyde sensors using hollow TiO₂ microspheres. *Sensors and Actuators B*, 219, 158–163.
64. Takeuchi, M., Kashimura, S., Ozawa, S. (1990). Photoconductive and gas sensitive properties of ultrafine ZnO particle layers prepared by a gas evaporation technique. *Vacuum*, 41 (7–9), 1636-1637
65. Mun, Y., Park, S., An, S., Lee, C., Kim, W. H. (2013). NO₂ gas sensing properties of Au-functionalized porous ZnO nanosheets enhanced by UV irradiation. *Ceramics International*, 39 (8), 8615–8622.

66. Koo, W.T., Choi, S.J., Kim, N.H., Jang, J.S., Kim, I.D. (2016). Catalyst-decorated hollow WO₃ nanotubes using layer-by-layer self-assembly on polymeric nanofiber templates and their application in exhaled breath sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 223, 301-310.
67. Srinivasan, P., Prakalya, D., Jeyaprakash, B. G. (2019). UV-activated ZnO/CdO nn isotype heterostructure as breath sensor. *Journal of Alloys and Compounds*, 152985.
68. Er, I. K., Çağırtekin, A. O., Çorlu, T., Yildirim, M. A., Ateş, A., Acar, S. (2019). Low-level NO gas sensing properties of Zn_{1-x}Sn_xO nanostructure sensors under UV light irradiation at room temperature. *Bulletin of Materials Science*, 42 (1), 32.
69. Saidi, T., Palmowski, D., Babicz-Kiewicz, S., Welearegay, T. G., El Bari, N., Ionescu, R., Bouchikhi, B. (2018). Exhaled breath gas sensing using pristine and functionalized WO₃ nanowire sensors enhanced by UV-light irradiation. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 273, 1719-1729.
70. Gionco C., Fabbri D., Calza P., Paganini M. C. (2016). "Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Tests of N-Doped Zinc Oxide: A New Interesting Photocatalyst". *Journal of Nanomaterials* 10, 1155.
71. Nause, J. E. (1999). ZnO broadens the spectrum. *III-Vs Review*, 12(4), 28-31.
72. Shiloh M., Gutman J. (1971). "Growth Of ZnO Single Crystals By Chemical Vapour Transport", *Journal of Crystal Growth*, 11 (2), 105.
73. Sekiguchi, T., Miyashita, S., Obara, K., Shishido, T., Sakagami, N. (2000). Hydrothermal growth of ZnO single crystals and their optical characterization. *Journal of Crystal Growth*, 214, 72-76.
74. 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.
75. Pearton, S. J., Norton, D. P., Ip, K., Heo, Y. W., Steiner, T. (2005). Recent progress in processing and properties of ZnO. *Progress in materials science*, 50 (3), 293-340.
76. Coman T., Timpu D., Nica V., Catalin V., Rambu A. P., Stoian G., Olaru M., Ursu (2017). "Sequential PLD in oxygen/argon gas mixture of Al-doped ZnO thinfilms improved electrical and optical properties". *Applied Surface Science*, 418, 456-462.
77. Güney H., Coşkun C., Meral K., 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 and Microstructures*, 94, 178-186.
78. Ghosh, B., Das, M., Banerjee, P., Das, S. (2008). Fabrication and optical properties of SnS thin films by SILAR method. *Applied surface science*, 254 (20), 6436-6440.

79. Pathan, H. M., Lokhande, C. D. (2004). Deposition of metal chalconide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Bulletin of Materials Science*, 27 (2), 85-111.
80. Savua R., Ponceb M. A., Joannia E., Buena P. R., Castrob M., Cilensea M., Varelaa J. A., Longo E. (2009). Grain size effect on the electrical response of SnO₂ thin and thick film gas sensors. *Materials Research*, 12(1), 83-87.
81. Mian, A., Law, J. (2010). Computational investigation of van der Pauw structures for MEMS pressure sensors. *Computational Materials Science*, 49 (3), 652-662.
82. İnternet: Sem Cihazı. URL: <https://www.taek.gov.tr/tr/sik-sorulan-sorular/148-malzeme-teknolojisi-sss/948-taramali-elektron-mikroskobu-sem-nasil-calisir.html/>, Son Erişim Tarihi: 30.12.2019.
83. Aksoy, S. (2006). “*Kalay Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri.*” Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 29-45.
84. 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.
85. Şen, Z. (2019). “*Grafen-ftalosiyenin kompozit yapılarının gaz sensör özelliklerinin incelenmesi*”, Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 16.
86. Yıldırım, M.A., Yıldırım, S.T., Ateş, A. (2017). Cadmium concentration effect on structural, optical and electrical properties of nanostructured Cd_xZn_{1-x}O thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 701, 37-42.
87. Çorlu T., Karaduman I., Yildirim M. A., Ateş A., 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.
88. Caglar, Y., Oral, D.D., Caglar, M., Ilcan, S., Thomas, M.A., Wu, K., Sun, Z. Cui, J. (2012). Synthesis and characterization of (CuO)_x (ZnO)_{1-x} composite thin films with tunable optical and electrical properties. *Thin Solid Films*, 520 (21), 6642-6647.
89. İnternet: XRD Ölçüm Sonuçları. URL: https://www.webelements.com/periodicity/ionic_radius_2_tet/. Son Erişim Tarihi: 19.03.2017.
90. Zhang, Z., Yi, J.B., Ding, J., Wong, L.M., Seng, H.L., Wang, S.J., Tao, J.G., Li, G.P., Xing, G.Z., Sum, T.C., Alfred Huan, C.H. (2008). Cu-doped ZnO nanoneedles and nanonails: morphological evolution and physical properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (26), 9579-9585.
91. Ma, Q., Buchholz, D.B., Chang, R.P. (2008). Local structures of copper-doped ZnO films. *Physical Review B*, 78 (21), 214429.

92. Yoo, R., Cho, S., Song, M.J., Lee, W. (2015). Highly sensitive gas sensor based on Al doped ZnO nanoparticles for detection of dimethyl methylphosphonate as a chemical warfare agent simulant. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 221, 217-223.
93. Panda, J., Sasmal, I.i Nath, T.K. (2016). Magnetic and optical properties of Mn-doped ZnO vertically aligned nanorods synthesized by hydrothermal technique. *AIP Advances*, 6 (3), 035118.
94. Yıldırım, M.A., Akaltun, Y., Ateş, A. (2012). Characteristics of SnO₂ thin films prepared by SILAR. *Solid State Sciences*, 14 (9), 1282-1288.
95. Lai, T. Y., Fang, T. H., Hsiao, Y. J., Chan, C. A. (2019). Characteristics of Au-doped SnO₂ ZnO heteronanostructures for gas sensing applications. *Vacuum*, 166, 155-161.
96. Ziabari, A.A., Ghodsi, F.E. (2011). Synthesis and characterization of nanocrystalline CdZnO thin films prepared by sol-gel dip-coating process. *Thin Solid Films*, 520 (4), 1228-1232.
97. Ilican, S., Caglar, Y., Caglar, M., Kundakci, M., Ates, A. (2009). Photovoltaic solar cell properties of Cd_xZn_{1-x}O films prepared by sol-gel method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (12), 5201-5207.
98. Ajili, M., Castagné, M., Turki, N.K. (2013). Study on the doping effect of Sn-doped ZnO thin films. *Superlattices and Microstructures*, 53, 213-222.
99. Gómez-Pozos, H., Arredondo, E., Maldonado Álvarez, A., Biswal, R., Kudriavtsev, Y., Pérez, J., Casallas-Moreno, Y., Olvera Amador, M. (2016). Cu-Doped ZnO thin films deposited by a sol-gel process using two copper precursors: Gas-sensing performance in a propane atmosphere. *Materials*, 9 (2), 87.
100. Sonker, R.K. Sabhajeet, S.R., Singh, S., Yadav, B.C. (2015). Synthesis of ZnO nanopetals and its application as NO₂ gas sensor. *Materials Letters*, 152, 189-191.
101. 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. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 186, 117-125.
102. Sharma, A., Tomar, M., Gupta, V. (2011). SnO₂ thin film sensor with enhanced response for NO₂ gas at lower temperatures. *Sensors and actuators B: chemical*, 156 (2), 743-752.
103. Wang, J., Fan, S., Xia, Y., Yang, C., Komarneni, S. (2020). Room-temperature gas sensors based on ZnO nanorod/Au hybrids: Visible-light-modulated dual selectivity to NO₂ and NH₃. *Journal of hazardous materials*, 381, 120919.
104. Dun, M., Tan, J., Tan, W., Tang, M., Huang, X. (2019). CdS quantum dots supported by ultrathin porous nanosheets assembled into hollowed-out CO₃O₄ microspheres: A room temperature H₂S gas sensor with ultra-fast response and recovery. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 298, 126839.

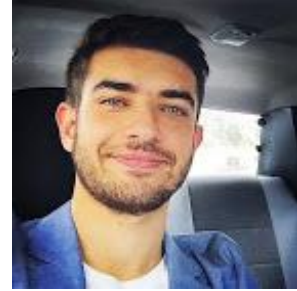
105. Tian, X., Yang, X., Yang, F., Qi, T. (2019). A visible-light activated gas sensor based on perylenediimide-sensitized SnO₂ for NO₂ detection at room temperature. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 578, 123621.
106. Yin, M., Zhu, Z. (2019). Mesoporous NiO as an ultra-highly sensitive and selective gas sensor for sensing of trace ammonia at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 789, 941-947.
107. Mariappan, R., Ponnuswamy, V., Suresh, P., Ashok, N., Jayamurugan, P., Bose, A. C. (2014). Influence of film thickness on the properties of sprayed ZnO thin films for gas sensor applications. *Superlattices and Microstructures*, 71, 238-249.
108. Betty, C. A., Choudhury, S., Girija, K. G. (2012). Discerning specific gas sensing at room temperature by ultrathin SnO₂ films using impedance approach. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 173, 781-788.
109. Xu, M., Li, Q., Ma, Y., Fan, H. (2014). Ni-doped ZnO nanorods gas sensor: enhanced gas sensing properties, AC and DC electrical behaviors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 199, 403-409.
110. Geng, Q., He, Z., Chen, H., Dai, W., Wang, X. (2013). Gas sensing property of ZnO under visible light irradiation at room temperature. *Sensors And Actuators B*, 188, 293-297.
111. Karaduman, I., Barin, Ö., Yıldız, D.E., Acar, S. (2015). The effect of ultraviolet irradiation on the ultra-thin HfO₂ based CO gas sensor. *Journal of Applied Physics*, 118 (17), 174501.
112. Xie, W., Liu, B., Xiao, S., Li, H., Wang, Y., Cai, D., Wang, D., Wang, L., Liu, Y., Li, Q., Wang, T. (2015). High performance humidity sensors based on CeO₂ nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 215, 125-132.
113. Li, W., Guo, J., Cai, L., Qi, W., Sun, Y., Xu, J. L., Ren, T. (2019). UV light irradiation enhanced gas sensor selectivity of NO₂ and SO₂ using rGO functionalized with hollow SnO₂ nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 290, 443-452.
114. Gao, R., Ying, Z., Sheng, W., Zheng, P. (2018). Gas sensors based on ZnO/silk fibroin film for nitrogen dioxide detection under UV light at room temperature. *Materials Letters*, 229, 210-212.
115. Espid, E., Noce, A. S., Taghipour, F. (2019). The effect of radiation parameters on the performance of photo-activated gas sensors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 374, 95-105.
116. Chinh, N. D., Kim, C., Kim, D. (2019). UV-light-activated H₂S gas sensing by a TiO₂ nanoparticulate thin film at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 778, 247-255.

117. Nguyen L.Q., Phan P.Q., Duong H.N., Nguyen C.D., Nguyen L.H. (2013). Enhancement of NH₃ gas sensitivity at room temperature by carbon nanotube-based sensor coated with co nanoparticles. *Sensors*, 13, 1754-1762.
118. Korotcenkova G., Cho B.K. (2011). Instability of metal oxide-based conductometric gas sensors and approaches to stability improvement. *Sensors and Actuators B*, 156, 527–538.
119. Kim, O.K., Kim, H., Kim, D. (2012). Electrospun Non-Directional Zinc Oxide Nanofibers as Nitrogen Monoxide Gas Sensor. *Korean Journal of Materials Research*, 22 (11), 609-614.
120. Kaur, M., Kailasaganapathi, S., Ramgir, N., Datta, N., Kumar, S., Debnath, A.K., Aswal, D.K., Gupta, S.K. (2017). Gas dependent sensing mechanism in ZnO nanobelt sensor. *Applied Surface Science*, 394, 258-266.
121. Hieu, H.N., Vuong, N.M., Jung, H., Jang, D.M., Kim, D., Kim, H., Hong, S.K. (2012). Optimization of a zinc oxide urchin-like structure for high-performance gas sensing. *Journal of Materials Chemistry*, 22 (3), 1127-1134.
122. Navale, S.C., Ravi, V., Mulla, I.S., Gosavi, S.W., Kulkarni, S.K. (2007). Low temperature synthesis and NO_x sensing properties of nanostructured Al-doped ZnO. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 126 (2), 382-386.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : Çağırtekin, Ali Orkun
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 15.10.1992, Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 536 609 02 32
 e-mail : aliorkuncagirtekin@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Fizik	Devam Ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi /Fizik	2016
Lise	İncirli Lisesi	2010

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2018	Tevfik İleri Anadolu İmam Hatip Lisesi	Fizik Öğretmenliği
2018-2019	Gazi Üniversitesi	Laboratuvar Asistanı

Yabancı Dil

İngilizce

SCI kapsamında Taranan Dergilerde Yapılan Yayınlar

1. Er, I. K., Çağırtekin, A. O., Çorlu, T., Yildirim, M. A., Ateş, A., Acar, S. (2019). Low-level NO gas sensing properties of $Zn_{1-x}Sn_xO$ nanostructure sensors under UV light irradiation at room temperature. *Bulletin of Materials Science*, 42 (1), 32.

2. Er, I. K., Nurtayeva, T., Sbeta, M., Çağırtekin, A. O., Acar, S., & Yıldız, A. (2019). Carbon monoxide gas sensing performance of ZnO: Al thin films prepared using different solvent–stabilizer combinations. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1-11.
3. Yıldırım, M. A., Yıldırım, S. T., Çağırtekin, A. O., Karademir, M., Er, I. K., Coşkun, A., Acar, S. (2019). The effect of deposition time on the structural, morphological and H₂S gas sensing properties of the V₂O₅ nanostructures deposited by hydrothermal method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30 (13), 12215-12223.

Bildiriler

1. Tuğba Çorlu, Irmak Karaduman, Ali Orkun Çağırtekin, Memet Ali Yıldırım, Aytunç Ateş, Selim Acar. (2017). Impedance Spectroscopy Analysis of Sn-Doped ZnO Sensors for NO Gas Detection. *International Congress on Chemistry and Materials Science (ANCON 2017)*, Ankara.
2. Ali Orkun Çağırtekin, Hakan Sural, Irmak Karaduman, Memet Ali Yıldırım, Aytunç Ateş, Selim Acar. (2017). Ppb Level No Gas Detection Using Zn_{0.90}Ni_{0.10}O Films With Different Contact Material. 2. *International Conference on Material Science and Technology in Cappadocia (IMSTEC 2017)*, Nevşehir.
3. Togzhan Nurtayeva, Ali Orkun Çağırtekin, Baktiyar Soltabayev, Mohamed Sbeta, Irmak Karaduman, Abdullah Yıldız, Selim Acar. (2018). The effect of stabilizers on dielectric properties of ZnO nanoparticles. *1st International Symposium on Graduate Research in Science (ISGRS 2018)*, İstanbul.
4. Ali Orkun Çağırtekin, Baktiyar Soltabayev, Mohamed Sbeta, Togzhan Nurtayeva, Irmak Karaduman, Abdullah Yıldız, Selim Acar. (2018). Al doped ZnO thin film gas sensor for CO gas. *1st International Symposium on Graduate Research in Science (ISGRS 2018)*, İstanbul.
5. Mohamed Sbeta, Togzhan Nurtayeva, Ali Orkun Çağırtekin, Baktiyar Soltabayev, Irmak Karaduman, Abdullah Yıldız, Selim Acar. (2018). Study of the solvent influence on the structural, morphological and optical properties of ZnO thin films coated Sol-Gel method. *1st International Symposium on Graduate Research in Science (ISGRS 2018)*, İstanbul.
6. Baktiyar Soltabayev, Togzhan Nurtayeva, Ali Orkun Çağırtekin, Memet Ali Yıldırım, Selim Acar. (2019). Enhanced gas sensing properties of Indium doped ZnO thin films by fabricated SILAR method. *2nd International Congress on Engineering and Life Science (ICELIS 2019)*, Kastamonu.

Hobiler

Futbol, Satranç



GAZİ GELECEKTİR..