



**ASTIM HASTALIĞININ TAYİNİNDE KULLANILAN ELEKTRONİK BURUN SİSTEMİ İÇİN  
YÜKSEK DUYARLIKLİ KOMPAKT ZEOLİT MODİFİYELİ GAZ SENSÖRÜNÜN TASARIMI,  
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Proje No: 115M658**

Proje Yürütücüsü:

**Prof. Dr. Selim ACAR**

Araştırmacı:

Prof. Dr. Aytunç ATEŞ

Prof. Dr. Metin ÖZER

Doç. Dr. Burcu AKATA KURÇ

Doç. Dr. Memet Ali YILDIRIM

Danışman:

Prof. Dr. Bahtiyar SALAMOV

Doç. Dr. Hasan ÖRKÇÜ

Bursiyerler:

Irmak KARADUMAN

Tuğba ÇORLU

Ali Orkun ÇAĞIRTEKİN

KASIM 2017

ANKARA

## ÖNSÖZ

TÜBİTAK tarafından TÜBİTAK 1001 kapsamında desteklenen bu projede, astım hastalığının tayini için kullanılan elektronik burun sistemleri için azotmoksit (NO) gazına karşı yüksek duyarlılık ve seçiciliğe sahip sensörler, Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) tekniği ile üretilmiştir. Bakır, nikel ve kalay katkıları olmak üzere üç farklı seri şeklinde ( $Zn_{1-x}Cu_xO$ ,  $Zn_{1-x}Ni_xO$  ve  $Zn_{1-x}Sn_xO$ ) katkı oranı, SILAR döngü sayısı (kalınlık) ve tavlama sıcaklıkları değiştirilerek üretilen sensörlerde sistematik bir çalışma ile NO gazı için eniyileme yapılmıştır.

Üretilen numuneler, X-ışını Kırınım Cihazı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Enerji Dağılımlı X-ışını Analizi (EDAX) ve Optik Soğurma UV metotlarıyla incelenerek yapısal, morfolojik ve optik olarak karakterize edilmiştir. Öncelikle sıcaklığa bağlı olarak NO gazı için gaz algılama ölçümleri yapılarak sensörlerin çalışma sıcaklıkları belirlenmiştir. Her bir sensör için belirlenen çalışma sıcaklıklarında farklı konsantrasyonlarda NO ve diğer kontrol grubu gazlar için gaz algılama ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler 20, 30 ve 40 SILAR döngüsünde üretilen, tavlammamış, 200 °C ve 300 °C tavlaman sensörler için tekrarlanarak eniyileme işlemleri yapılmıştır. Eniyilenen numunenin yüzeyine seçiciliği arttırmak için, filtre olarak zeolit A ince filmler (ZİF) ikincil büyütme yöntemi ile kaplandıktan sonra gaz algılama ölçümleri yapılmış duyarlılık, seçicilik ve yenilenme zamanları belirlenmiştir. Eniyilenen sensör için oda sıcaklığında 5-50 ppb aralığında duyarlılık elde edilmiş ve böylece proje hedefleri olan 5-50 ppb NO gazı için yüksek duyarlılık ve seçiciliğe sahip sensör üretilmiştir. Ayrıca zeolit filtreler gümüş ve bakır iyon/nanoparçacıklar ile modifiye edilmiş ve etkileri incelenmiştir.

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından desteklenmiş olup, projede dört öğretim üyesi araştırmacı olarak, iki öğretim üyesi danışman olarak, bir doktora ve sırayla iki yüksek lisans öğrencisi ise bursiyer olarak görev almıştır. Projenin konusu aynı zamanda proje bursiyerleri Doktora Öğrencisi İrmak KARADUMAN ve yüksek lisans öğrencisi Tuğba ÇORLU'nun tez çalışmalarıdır. Proje kapsamında iki yüksek lisans tezi ve bir doktora tezi yürütülmüş ve tamamlanmıştır. Proje süresince SCI kapsamındaki dergilerde toplam 5 adet makale yayınlanmış, uluslararası kongrelerde 25 sözlü ve poster bildiri sunulmuştur. Ayrıca bir adet kitap bölümü hazırlanmıştır. Projeye verdikleri destekten dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                 | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------|-------|
| ÖNSÖZ .....                                                                     | iv    |
| İÇİNDEKİLER.....                                                                | v     |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ .....                                                        | ix    |
| ÇİZELGELERİN LİSTESİ .....                                                      | xxi   |
| AKIŞ DİYAGRAMLARININ LİSTESİ .....                                              | xxii  |
| ÖZET .....                                                                      | xxiii |
| ABSTRACT .....                                                                  | xxiv  |
| 1.GİRİŞ .....                                                                   | 1     |
| 2. NEFES ANALİZİ İLE İLGİLİ HASTALIKLAR .....                                   | 9     |
| 2.1. Giriş .....                                                                | 9     |
| 2.2. Nefes Analizi .....                                                        | 9     |
| 2.2.1. Astım Hastalığı.....                                                     | 10    |
| 2.3. Nefes ile İlişki Hastalıkların Tayininde Kullanılan Metotlar .....         | 12    |
| 3. LİTERATÜR ÖZETİ .....                                                        | 13    |
| 3.1. Giriş .....                                                                | 13    |
| 3.2. Elektronik Burun Sistemi .....                                             | 13    |
| 3.3. Elektronik Burun Sisteminde Kullanılan Sensörler .....                     | 14    |
| 3.4. Elektronik Burun Sisteminde Kullanılan Algılayıcı Birim Çeşitleri .....    | 16    |
| 3.4.1. Yüzey Akustik Dalga (Surface Acoustic Wave Devicies) (SAW) .....         | 16    |
| 3.4.2. Kuvars Kristal Mikrobalsans (Quartz Crystal Microbalance) (QCM) .....    | 16    |
| 3.4.3. Optik (Optical ) Sensörler.....                                          | 17    |
| 3.4.4. Metal Oksit Yarıiletken Sensörler .....                                  | 17    |
| 3.5. Nanoyapılı Metal Oksit Yarıiletken Sensör Malzemelerinin Üretilmesi .....  | 17    |
| 3.6. Nanoyapılı Metal Oksit Yarıiletken Gaz Sensörlerinin Çalışma Prensibi..... | 19    |

|                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.7. Nanoyapılı Metal Oksit Yarıiletken Gaz Sensörlerinin Karakteristikleri .....                          | 20 |
| 3.8. ZnO Tabanlı Metal Oksit Yarıiletken Sensör .....                                                      | 21 |
| 3.8.1. ZnO Metal Oksit Yarıiletkenler .....                                                                | 21 |
| 3.8.2. ZnO İnce Filmlerin Bant Yapısı .....                                                                | 21 |
| 3.9. Kristal Kusurları.....                                                                                | 22 |
| 3.9.1. Noktasal Kusurlar .....                                                                             | 22 |
| 3.9.2. Kristal kusurlarının gaz algılama özelliklerine etkileri .....                                      | 24 |
| 3.10. Filtreler .....                                                                                      | 25 |
| 3.10.1. Aktif Karbon .....                                                                                 | 26 |
| 3.10.2. Silika .....                                                                                       | 26 |
| 3.10.3. Polimerler .....                                                                                   | 26 |
| 3.10.4. Zeolitler .....                                                                                    | 27 |
| 3.11. Zeolit Filtreler ve Özellikleri.....                                                                 | 27 |
| 3.11.1. Adsorpsiyon.....                                                                                   | 32 |
| 3.11.2. İyon Değişirme.....                                                                                | 33 |
| 4. GEREÇ VE YÖNTEM .....                                                                                   | 34 |
| 4.1. Giriş.....                                                                                            | 34 |
| 4.2. Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction (SILAR)<br>Tekniği ile Çözeltilerin Hazırlanması ..... | 35 |
| 4.2.1. $Zn_{1-x}Cu_xO$ Numunelerinin Büyütülmesi.....                                                      | 36 |
| 4.2.2. $Zn_{1-x}Ni_xO$ Numunelerinin Büyütülmesi.....                                                      | 37 |
| 4.2.3. $Zn_{1-x}Sn_xO$ Numunelerinin Büyütülmesi .....                                                     | 38 |
| 4.3. Üretilen İnce filmlerin Yapısal, Optiksel ve Morfolojik<br>Karakterizasyonu.....                      | 39 |
| 4.4. Üretilen İnce Filmlerde Tavlama İşleminin Yapılması.....                                              | 42 |
| 4.5. Gaz Algılama Ölçümleri .....                                                                          | 42 |
| 4.6. Temel Bileşenler Analizi .....                                                                        | 45 |

|                                                                                                         |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.BULGULAR .....                                                                                        | 46  |
| 5.1. Giriş.....                                                                                         | 46  |
| 5.2. Tavlanmamış İnce Filmlerin XRD Analizleri .....                                                    | 46  |
| 5.3. Tavlanmamış İnce Filmlerin SEM Analizleri .....                                                    | 48  |
| 5.4. Tavlanmamış İnce Filmlerin EDAX Analizleri .....                                                   | 53  |
| 5.5. Tavlanmamış İnce Filmlerin Optik Analizleri .....                                                  | 58  |
| 5.6. Üretilen Sensörlerin Sıcaklığa Bağlı Gaz Algılama Ölçümleri.....                                   | 62  |
| 5.7. Tavlanmamış sensörlerin sabit çalışma sıcaklığında ölçülen<br>dinamik gaz algılama ölçümleri ..... | 66  |
| 5.7.1. Tavlanmamış sensörlerin yanıt ve geri dönüş .....                                                | 78  |
| 5.7.2. Tavlanmamış sensörlerin seçicilik ölçümleri.....                                                 | 81  |
| 5.8. Tavlanmış İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik Ve Optik Analizleri .....                             | 83  |
| 5.8.1. Tavlanmış İnce Filmlerin XRD Analizleri .....                                                    | 84  |
| 5.8.2. Tavlanmış İnce Filmlerin SEM Analizleri .....                                                    | 84  |
| 5.8.3. Tavlanmış İnce Filmlerin EDAX Analizleri .....                                                   | 86  |
| 5.8.4. Tavlanmış İnce Filmlerin Optik Analizleri.....                                                   | 88  |
| 5.9. Tavlanmış sensörlerin Gaz Algılama Ölçümleri.....                                                  | 89  |
| 5.9.1. Sıcaklığa Bağlı Olarak Yapılan Ölçümler .....                                                    | 89  |
| 5.9.2. Gaz Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Yapılan Ölçümler .....                                         | 91  |
| 5.9.3. Tavlanmış sensörlerin yanıt ve geri dönüş zamanları .....                                        | 93  |
| 5.9.4. Tavlanmış sensörlerin seçicilik ölçümleri.....                                                   | 95  |
| 5.10.Küçük katkılı Olarak üretilen İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik Ve<br>Optik Analizleri.....       | 97  |
| 5.10.1. Küçük Katkılı İnce Filmlerin XRD Analizleri .....                                               | 97  |
| 5.10.2. Küçük Katkılı İnce Filmlerin SEM Analizleri .....                                               | 98  |
| 5.10.3. Küçük Katkılı İnce Filmlerin EDAX Analizleri .....                                              | 99  |
| 5.10.4. Küçük Katkılı İnce Filmlerin Optik Analizleri .....                                             | 100 |

|                                                                                                                                    |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.11. Küçük katkılı sensörlerin Gaz algılama ölçümleri .....                                                                       | 102 |
| 5.11.1. Sıcaklığa Bağlı Olarak Yapılan Ölçümler .....                                                                              | 102 |
| 5.11.2. Gaz Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Yapılan Ölçümler .....                                                                   | 104 |
| 5.11.3. Küçük Katkılı sensörlerin yanıt ve geri dönüş zamanları .....                                                              | 107 |
| 5.11.4. Küçük Katkılı sensörlerin seçicilik ölçümleri .....                                                                        | 109 |
| 5.12. Üretilen Sensörlerin Empedans Analizleri .....                                                                               | 111 |
| 5.12.1. Tavlanmış Büyük Katkılı $Zn_{1-x}Cu_xO$ Serisi Empedans Analizi .....                                                      | 112 |
| 5.12.2. Tavlanmış Büyük Katkılı $Zn_{1-x}Ni_xO$ Serisi Empedans Analizi .....                                                      | 113 |
| 5.12.3. Tavlanmış Büyük Katkılı $Zn_{1-x}Sn_xO$ Serisi Empedans Analizi .....                                                      | 114 |
| 5.12.4. Tavlanmış Küçük Katkılı $Zn_{1-x}Cu_xO$ Serisi Empedans Analizi .....                                                      | 115 |
| 5.12.5. Tavlanmış Küçük Katkılı $Zn_{1-x}Ni_xO$ Serisi Empedans Analizi .....                                                      | 116 |
| 5.12.6. Tavlanmış Küçük Katkılı $Zn_{1-x}Sn_xO$ Serisi Empedans Analizi .....                                                      | 117 |
| 5.13. Farklı Kontak Materyalleri ile üretilen sensörlerin Gaz Algılama<br>Özelliklerinin incelenmesi .....                         | 119 |
| 5.14. Temel Bileşen Analizi .....                                                                                                  | 126 |
| 5.15. Üretilen Sensörlerin Farklı Nem oranlarında Gaz Algılama Özelliklerinin<br>İncelenmesi.....                                  | 136 |
| 5.16. Üretilen Sensörlerin üzerine Zeolit İnce Filmlerin büyütülmesi.....                                                          | 140 |
| 5.16.1.Üretilen ZIF kaplı sensörlerin gaz algılama ölçümleri.....                                                                  | 145 |
| 5.16.2.Sensör Üzerine İkincil Büyütme ile Oluşturulan Zeolit A Filminde<br>Gümüş Nanoparçacık İle modifiye edilmesi.....           | 161 |
| 5.16.3. $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ Sensörlerinin Üzerine İkincil Büyütme Yapılması ve<br>$Ag^+$ , $Cu^{+2}$ ve $Cu^0$ Katkılanması..... | 170 |
| 6. TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....                                                                                                       | 172 |
| 7. KAYNAKLAR .....                                                                                                                 | 176 |

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| Şekil                                                                                                                                        | Sayfa |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 2.1. Elektronik Burun Uygulama Alanları.....                                                                                           | 9     |
| Şekil 3.1.Sensör Sistemi ve Temel Elemanları.....                                                                                            | 14    |
| Şekil 3.2. a) $\text{SiO}_4$ ve b) $\text{AlO}_4$ dörtyüzlülerinin yapısı.....                                                               | 27    |
| Şekil 3.3. Moleküler Elek olarak zeolit filtreler.....                                                                                       | 32    |
| Şekil 4.1. Interdigital kontaklar için hazırlanan maskeler.....                                                                              | 34    |
| Şekil 4.2.Hazırlanan cam alttaşların maskeye yerleştirilmesi ve altın IDT elektrot kaplı Alttaşlar.....                                      | 35    |
| Şekil 4.3. SILAR Büyütme Yöntemi.....                                                                                                        | 37    |
| Şekil 4.4. Laboratuvarımızde SILAR Metot ile Yapılan İnce Film Büyütme Çalışmaları.....                                                      | 38    |
| Şekil 4.5.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....                                                                                            | 39    |
| Şekil 4.6. X-Işınları Kırınımı Cihazı.....                                                                                                   | 41    |
| Şekil 4.7.Optik Soğurma Cihazı.....                                                                                                          | 42    |
| Şekil 4.8. Tavlama Fırını.....                                                                                                               | 42    |
| Şekil 4.9. Gaz ölçüm sisteminin blok diyagramı.....                                                                                          | 43    |
| Şekil 5.1. (a) 20 döngü (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ ince filmlerin XRD analizleri.....        | 47    |
| Şekil 5.2. (a) 20 döngü (b) 30 döngü ve (c)40 döngü üretilen $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ince filmlerin XRD analizleri.....         | 47    |
| Şekil 5.3. (a) 20döngü (b) 30 döngü ve (c)40 döngü üretilen $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$ ince filmlerin XRD analizleri.....          | 48    |
| Şekil 5.4. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen katkısız $\text{ZnO}$ ince filmlerin SEM analizleri.....                      | 48    |
| Şekil 5.5. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen $\text{Zn}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}$ ince fimlerin SEM analizleri.....  | 49    |
| Şekil 5.6. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen $\text{Zn}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}\text{O}$ ince fimlerin SEM analizleri.....  | 49    |
| Şekil 5.7. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen $\text{Zn}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{O}$ ince fimlerin SEM analizleri ..... | 49    |

| Şekil                                                                                                                    | Sayfa |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 5.8. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen CuO ince fimlerin SEM Analizleri .....                    | 49    |
| Şekil 5.9. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$ ince fimlerin SEM analizleri.....   | 50    |
| Şekil 5.10. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen $Zn_{0.50}Ni_{0.50}O$ ince fimlerin SEM analizleri.....  | 50    |
| Şekil 5.11. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$ ince fimlerin SEM analizleri.....  | 51    |
| Şekil 5.12. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen NiO ince fimlerin SEM analizleri.....                    | 51    |
| Şekil 5.13. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ ince fimlerin SEM analizleri.....  | 51    |
| Şekil 5.14. (a) 20 döngü , (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ ince fimlerin SEM analizleri..... | 52    |
| Şekil 5.15. (a) 20 döngü , (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ ince fimlerin SEM analizleri..... | 52    |
| Şekil 5.16. (a) 20 döngü , (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen $SnO_2$ ince fimlerin SEM analizleri.....               | 52    |
| Şekil 5.17. 20,30 ve 40 döngü ZnOsensörlerin EDAX analizleri.....                                                        | 53    |
| Şekil 5.18. 20,30 ve 40 döngü $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ sensörlerin EDAX analizleri.....                                     | 53    |
| Şekil 5.19. 20,30 ve 40 döngü $Zn_{0.50}Cu_{0.50}O$ sensörlerin EDAX analizleri.....                                     | 54    |
| Şekil 5.20. 20,30 ve 40 döngü $Zn_{0.25}Cu_{0.75}O$ sensörlerin EDAX analizleri.....                                     | 54    |
| Şekil 5.21. 20,30 ve 40 döngü CuOsensörlerin EDAX analizleri.....                                                        | 55    |
| Şekil 5.22. 20,30 ve 40 döngü $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$ sensörlerin EDAX analizleri.....                                     | 55    |
| Şekil 5.23. 20,30 ve 40 döngü $Zn_{0.50}Ni_{0.50}O$ sensörlerin EDAX analizleri.....                                     | 56    |
| Şekil 5.24. 20,30 ve 40 döngü $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$ sensörlerin EDAX analizleri.....                                     | 56    |
| Şekil 5.25. 20,30 ve 40 döngü NiOsensörlerin EDAX analizleri.....                                                        | 56    |
| Şekil 5.26. 20,30 ve 40 döngü $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörlerin EDAX analizleri.....                                     | 57    |
| Şekil 5.27. 20,30 ve 40 döngü $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ sensörlerin EDAX analizleri.....                                     | 57    |
| Şekil 5.28. 20,30 ve 40 döngü $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ sensörlerin EDAX analizleri.....                                     | 58    |

| Şekil                                                                                                                                                                                                                                                   | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 5.29. 20,30 ve 40 döngü SnO <sub>2</sub> sensörlerin EDAX analizleri.....                                                                                                                                                                         | 58    |
| Şekil 5.30. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen Zn <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> O ince fimlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2$ (eVcm <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup> 'nin enerjiye bağlı grafikleri..... | 59    |
| Şekil 5.31. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen Zn <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> O ince fimlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2$ (eVcm <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup> 'nin enerjiye bağlı grafikleri..... | 60    |
| Şekil 5.32. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen Zn <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> O ince fimlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2$ (eVcm <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup> 'nin enerjiye bağlı grafikleri..... | 61    |
| Şekil 5.33. 20, 30 ve 40 döngü üretilen Zn <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> O sensörlerinin sabit 25 ppm NO gaz konsantrasyonunda duyarlılık-sıcaklık grafiği.....                                                                                        | 63    |
| Şekil 5.34. 20, 30 ve 40 döngü üretilen Zn <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> O sensörlerin sabit 25 ppm NO gaz konsantrasyonunda duyarlılık-sıcaklık grafiği.....                                                                                          | 64    |
| Şekil 5.35. 20, 30 ve 40 döngü üretilen Zn <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> O sensörlerin sabit 25 ppm NO gaz konsantrasyonunda duyarlılık-sıcaklık grafiği.....                                                                                          | 65    |
| Şekil 5.36. Katkısız 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c) ZnO sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu (d) grafiği.....                                                   | 66    |
| Şekil 5.37. 30 döngü (a) ve 40 döngü (c) Zn <sub>0.75</sub> Cu <sub>0.25</sub> O sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu (c) grafiği.....                                    | 67    |
| Şekil 5.38. 20 döngü (a) ve 40 döngü (c) Zn <sub>0.50</sub> Cu <sub>0.50</sub> O sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu (c) grafiği.....                                    | 68    |
| Şekil 5.39. 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c) Zn <sub>0.25</sub> Cu <sub>0.75</sub> O sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu (d) grafiği.....                        | 69    |
| Şekil 5.40. 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c) CuO sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafiği.....                                                                                                 | 70    |
| Şekil 5.41. 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c) Zn <sub>0.75</sub> Ni <sub>0.25</sub> O sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri Ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (d).....             | 71    |
| Şekil 5.42. 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c) Zn <sub>0.50</sub> Ni <sub>0.50</sub> O sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (d) .....            | 72    |

| Şekil                                                                                                                                                                                                                     | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 5.43. 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c) $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$ sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (d)..... | 73    |
| Şekil 5.44. 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c) $NiO$ sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (d) .....                | 74    |
| Şekil 5.45. 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c) $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörlerin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (d).....  | 75    |
| Şekil 5.46. 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c) $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ sensörlerin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (d).....  | 76    |
| Şekil 5.47. 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c) $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ sensörlerin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (d).....  | 77    |
| Şekil 5.48. 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c) $SnO_2$ sensörlerin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (d).....                | 78    |
| Şekil 5.49. 40 döngü $Zn_{1-x}Cu_xO$ sensörlerinin (a) yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu ve (b) geri dönüş-gaz konsantrasyonu grafiği.....                                                                                  | 79    |
| Şekil 5.50. 40 döngü $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerinin (a) yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu ve (b) geri dönüş-gaz konsantrasyonu grafiği.....                                                                                  | 80    |
| Şekil 5.51. 40 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerinin (a) yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu ve (b) geri dönüş-gaz konsantrasyonu grafiği.....                                                                                  | 80    |
| Şekil 5.52. 40 döngü $Zn_{1-x}Cu_xO$ sensörlerinin seçicilik grafikleri (a) $ZnO$ , (b) $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ , (c) $Zn_{0.50}Cu_{0.50}O$ , (d) $Zn_{0.25}Cu_{0.75}O$ ve (e) $CuO$ .....                                  | 81    |
| Şekil 5.53. 40 döngü $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerinin seçicilik grafikleri (a) $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$ , (b) $Zn_{0.50}Ni_{0.50}O$ , (c) $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$ ve (d) $NiO$ .....                                              | 82    |
| Şekil 5.54. 40 döngü $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerinin seçicilik grafikleri (a) $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ , (b) $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ , (c) $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ ve (d) $SnO_2$ .....                                            | 83    |
| Şekil 5.55. $Zn_{1-x}Cu_xO$ (a) $Zn_{1-x}Ni_xO$ (b) ve $Zn_{1-x}Sn_xO$ (c) ince filmlerin XRD analizleri.....                                                                                                             | 84    |
| Şekil 5.56. $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ (a) $Zn_{0.50}Cu_{0.50}O$ (b) $Zn_{0.25}Cu_{0.75}O$ (c) ve $CuO$ (d) ince filmlerin SEM analizleri.....                                                                                 | 85    |
| Şekil 5.57. $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$ (a) $Zn_{0.50}Ni_{0.50}O$ (b) $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$ (c) ve $NiO$ (d) ince filmlerin SEM analizleri .....                                                                                | 85    |

| Şekil                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Sayfa |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 5.58. ZnO (a), Zn <sub>0.25</sub> Sn <sub>0.75</sub> O (b) Zn <sub>0.50</sub> Sn <sub>0.50</sub> O (c) Zn <sub>0.75</sub> Sn <sub>0.25</sub> O (d) ve SnO <sub>2</sub> (e) ince filmlerin SEM analizleri.....                                                                                          | 86    |
| Şekil 5.59. Zn <sub>0.25</sub> Cu <sub>0.75</sub> O (a) Zn <sub>0.50</sub> Cu <sub>0.50</sub> O (b) Zn <sub>0.75</sub> Cu <sub>0.25</sub> O (c) ve CuO(d) ince filmlerin EDAX analizleri.....                                                                                                                | 87    |
| Şekil 5.60. Zn <sub>0.25</sub> Ni <sub>0.75</sub> O (a) Zn <sub>0.50</sub> Ni <sub>0.50</sub> O (b) Zn <sub>0.75</sub> Ni <sub>0.25</sub> O (c) ve NiO(d) ince filmlerin Analizleri.....                                                                                                                     | 87    |
| Şekil 5.61. Zn <sub>0.25</sub> Sn <sub>0.75</sub> O (a) Zn <sub>0.50</sub> Sn <sub>0.50</sub> O (b) Zn <sub>0.75</sub> Sn <sub>0.25</sub> O (c) ve SnO <sub>2</sub> (d) ince filmlerin EDAX analizleri.....                                                                                                  | 88    |
| Şekil 5.62. Tavlanmış Zn <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> O, Zn <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> O ve Zn <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> O ince filmlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2$ (eVcm <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup> 'nin enerjiye bağlı grafikleri.....                   | 88    |
| Şekil 5.63. Zn <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> O sensörlerin duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği.....                                                                                                                                                                                                        | 89    |
| Şekil 5.64. Zn <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> O sensörlerin duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği.....                                                                                                                                                                                                        | 90    |
| Şekil 5.65. Zn <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> O sensörlerin duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği.....                                                                                                                                                                                                        | 90    |
| Şekil 5.66. Zn <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> O sensörlerin duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (a) katkısız ZnO, (b) Zn <sub>0.75</sub> Cu <sub>0.25</sub> O, (c) Zn <sub>0.50</sub> Cu <sub>0.50</sub> O, (d) Zn <sub>0.25</sub> Cu <sub>0.75</sub> O, (e) CuO ve (f) duyarlılık gaz konsantrasyonu..... | 91    |
| Şekil 5.67. Zn <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> O sensörlerin duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (a) Zn <sub>0.75</sub> Ni <sub>0.25</sub> O, (b) Zn <sub>0.50</sub> Ni <sub>0.50</sub> O, (c) Zn <sub>0.25</sub> Ni <sub>0.75</sub> O, (d) NiO ve (f) duyarlılık gaz konsantrasyonu.....                   | 92    |
| Şekil 5.68. Zn <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> O sensörlerin duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği(a) Zn <sub>0.75</sub> Sn <sub>0.25</sub> O, (b) Zn <sub>0.50</sub> Sn <sub>0.50</sub> O, (c) Zn <sub>0.25</sub> Sn <sub>0.75</sub> O, (d) SnO <sub>2</sub> ve (f) duyarlılık gaz Konsantrasyonu.....       | 93    |
| Şekil 5.69. Zn <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> O sensörlerinin (a) yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu ve (b) geri dönüş zamanı-gaz konsantrasyonu grafiği.....                                                                                                                                                   | 93    |
| Şekil 5.70. Zn <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> O sensörlerinin (a) yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu ve (b) geri dönüş zamanı-gaz konsantrasyonu grafiği.....                                                                                                                                                   | 94    |
| Şekil 5.71. Zn <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> O sensörlerinin (a) yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu ve (b) geri dönüş zamanı-gaz konsantrasyonu grafiği.....                                                                                                                                                   | 94    |
| Şekil 5.72. Zn <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> O sensörlerinin seçicilik grafikleri (a) ZnO, (b) Zn <sub>0.75</sub> Cu <sub>0.25</sub> O, (c) Zn <sub>0.50</sub> Cu <sub>0.50</sub> O, (d) Zn <sub>0.25</sub> Cu <sub>0.75</sub> O ve (e) CuO.....                                                            | 95    |
| Şekil 5.73. Zn <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> O sensörlerinin seçicilik grafikleri (a) Zn <sub>0.75</sub> Ni <sub>0.25</sub> O, (b) Zn <sub>0.50</sub> Ni <sub>0.50</sub> O, (c) Zn <sub>0.25</sub> Ni <sub>0.75</sub> O ve (d) NiO.....                                                                     | 96    |
| Şekil 5.74. Zn <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> O sensörlerinin seçicilik grafikleri (a) Zn <sub>0.75</sub> Sn <sub>0.25</sub> O, (b) Zn <sub>0.50</sub> Sn <sub>0.50</sub> O, (c) Zn <sub>0.25</sub> Sn <sub>0.75</sub> O ve (d) SnO <sub>2</sub> .....                                                       | 96    |

| Şekil                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Sayfa |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 5.75. Küçük katkı (a) $Zn_{1-x}Cu_xO$ , (b) $Zn_{1-x}Ni_xO$ ve (c) $Zn_{1-x}Sn_xO$ ince fimlerin XRD analizleri.....                                                                                                                                                                      | 97    |
| Şekil 5.76. Küçük katkı (a) $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$ (b) $Zn_{0.90}Cu_{0.10}O$ (c) $Zn_{0.85}Cu_{0.15}O$ (d) $Zn_{0.80}Cu_{0.20}O$ ince filmlerin SEM analizleri.....                                                                                                                              | 98    |
| Şekil 5.77. Küçük katkı (a) $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ (b) $Zn_{0.90}Ni_{0.10}O$ (c) $Zn_{0.85}Ni_{0.15}O$ (d) $Zn_{0.80}Ni_{0.20}O$ ince filmlerin SEM analizleri.....                                                                                                                              | 98    |
| Şekil 5.78. Küçük katkı (a) $Zn_{0.95}Sn_{0.05}O$ (b) $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ (c) $Zn_{0.85}Sn_{0.15}O$ (d) $Zn_{0.80}Ni_{0.20}O$ ince filmlerin SEM analizleri.....                                                                                                                              | 99    |
| Şekil 5.79. Küçük katkı (a) $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$ (b) $Zn_{0.90}Cu_{0.10}O$ (c) $Zn_{0.85}Cu_{0.15}O$ (d) $Zn_{0.80}Cu_{0.20}O$ ince filmlerin EDAX analizleri.....                                                                                                                             | 99    |
| Şekil 5.80. Küçük katkı (a) $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ (b) $Zn_{0.90}Ni_{0.10}O$ (c) $Zn_{0.85}Ni_{0.15}O$ (d) $Zn_{0.80}Ni_{0.20}O$ ince filmlerin EDAX analizleri.....                                                                                                                             | 100   |
| Şekil 5.81. Küçük katkı (a) $Zn_{0.95}Sn_{0.05}O$ (b) $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ (c) $Zn_{0.85}Sn_{0.15}O$ (d) $Zn_{0.80}Ni_{0.20}O$ ince filmlerin EDAX analizleri.....                                                                                                                             | 100   |
| Şekil 5.82. Küçük katkı $Zn_{1-x}Cu_xO$ , $Zn_{1-x}Ni_xO$ ve $Zn_{1-x}Sn_xO$ ince fimlerin sırasıyla optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2$ (eVcm <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup> 'nin enerjiye bağlı grafikleri.....                                                      | 101   |
| Şekil 5.83. Küçük katkı $Zn_{1-x}Cu_xO$ sensörlerinin 25 ppm NO gaz konsantrasyonunda duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği.....                                                                                                                                                                 | 103   |
| Şekil 5.84. Küçük katkı $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerinin 25 ppm NO gaz konsantrasyonunda duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği.....                                                                                                                                                                 | 103   |
| Şekil 5.85. Küçük katkı $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerinin 25 ppm NO gaz konsantrasyonunda duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği.....                                                                                                                                                                 | 104   |
| Şekil 5.86. Küçük katkı $Zn_{1-x}Cu_xO$ sensörlerinin; (a) $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$ , (b) $Zn_{0.90}Cu_{0.10}O$ , (c) $Zn_{0.85}Cu_{0.15}O$ ve (d) $Zn_{0.80}Cu_{0.20}O$ 20 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği ve (e) duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği..... | 105   |
| Şekil 5.87. Küçük katkı $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerinin; (a) $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ , (b) $Zn_{0.90}Ni_{0.10}O$ , (c) $Zn_{0.85}Ni_{0.15}O$ ve (d) $Zn_{0.80}Ni_{0.20}O$ 20 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği (e) duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği.....    | 106   |
| Şekil 5.88. Küçük katkı $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerinin; (a) $Zn_{0.95}Sn_{0.05}O$ , (b) $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ , (c) $Zn_{0.85}Sn_{0.15}O$ ve (d) $Zn_{0.80}Sn_{0.20}O$ 20 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği (e) duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği.....    | 107   |
| Şekil 5.89. Küçük katkı $Zn_{1-x}Cu_xO$ sensörlerinin (a) yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu ve (b) geri dönüş zamanı -gaz konsantrasyonu grafiği.....                                                                                                                                             | 107   |

| Şekil                                                                                                                                                                                                                                                   | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 5.90. Küçük katkılı $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerinin (a) yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu ve (b) geri dönüş zamanı -gaz konsantrasyonu grafiği.....                                                                                                   | 108   |
| Şekil 5.91. Küçük katkılı $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerinin (a) yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu ve (b) geri dönüş zamanı -gaz konsantrasyonu grafiği...                                                                                                     | 109   |
| Şekil 5.92. Küçük katkılı $Zn_{1-x}Cu_xO$ sensörlerinin seçicilik grafikleri (a) $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$ , (b) $Zn_{0.90}Cu_{0.10}O$ , (c) $Zn_{0.85}Cu_{0.15}O$ ve (d) $Zn_{0.80}Cu_{0.20}O$ .....                                                       | 110   |
| Şekil 5.93. Küçük katkılı $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerinin seçicilik grafikleri (a) $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ , (b) $Zn_{0.90}Ni_{0.10}O$ , (c) $Zn_{0.85}Ni_{0.15}O$ ve (d) $Zn_{0.80}Ni_{0.20}O$ .....                                                       | 110   |
| Şekil 5.94. Küçük katkılı $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerinin seçicilik grafikleri (a) $Zn_{0.95}Sn_{0.05}O$ , (b) $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ , (c) $Zn_{0.85}Sn_{0.15}O$ ve (d) $Zn_{0.80}Sn_{0.20}O$ .....                                                       | 111   |
| Şekil 5.95. Tavllanmış (a) $ZnO$ (b) $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ (c) $Zn_{0.5}Cu_{0.5}O$ (d) $Zn_{0.25}Cu_{0.75}O$ ve (e) $CuO$ sensörlerinin 530 °K çalışma sıcaklığında NO gazının varlığında ve yokluğunda çizilmiş Cole-Cole grafikleri.....              | 113   |
| Şekil 5.96. Tavllanmış (a) $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$ (b) $Zn_{0.5}Ni_{0.5}O$ (c) $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$ ve (d) $NiO$ sensörlerinin 530 °K çalışma sıcaklığında NO gazının varlığında ve yokluğunda çizilmiş Cole-Cole grafikleri .....                       | 114   |
| Şekil 5.97. Tavllanmış (a) $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ (b) $Zn_{0.5}Sn_{0.5}O$ (c) $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ ve (d) $SnO_2$ sensörlerinin 530 °K çalışma sıcaklığında NO gazının varlığında ve yokluğunda çizilmiş Cole-Cole grafikleri .....                     | 115   |
| Şekil 5.98. Tavllanmış a) $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$ b) $Zn_{0.90}Cu_{0.10}O$ c) $Zn_{0.85}Cu_{0.15}O$ ve d) $Zn_{0.80}Cu_{0.20}O$ sensörlerinin 530 °K çalışma sıcaklığında NO gazının varlığında ve yokluğunda çizilmiş Cole-Cole grafikleri .....         | 116   |
| Şekil 5.99. 300 °C'de tavlanan a) $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ b) $Zn_{0.90}Ni_{0.10}O$ c) $Zn_{0.85}Ni_{0.15}O$ ve d) $Zn_{0.80}Ni_{0.20}O$ sensörlerinin 530 °K çalışma sıcaklığında NO gazının varlığında ve yokluğunda çizilmiş Cole-Cole grafikleri ..... | 116   |
| Şekil 5.100. Tavllanmış a) $Zn_{0.95}Sn_{0.05}O$ b) $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ c) $Zn_{0.85}Sn_{0.15}O$ ve d) $Zn_{0.80}Sn_{0.20}O$ sensörlerinin 530 K çalışma sıcaklığında NO gazının varlığında ve yokluğunda çizilmiş Cole-Cole grafikleri....           | 118   |
| Şekil 5.101. Pt elektrot üzerine $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$ , $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$ ve $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$ sensörlerinin XRD analizleri.....                                                                                                                     | 119   |
| Şekil 5.102. Pd elektrot üzerine $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$ , $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$ ve $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$ sensörlerinin XRD desenleri.....                                                                                                                      | 120   |
| Şekil 5.103. Pt elektrot üzerine (a) $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$ (b) $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$ ve (c) $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$ ince filmlerin SEM analizleri .....                                                                                                         | 121   |
| Şekil 5.104. Pd elektrot üzerine (a) $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$ (b) $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$ ve (c) $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$ ince filmlerin SEM analizleri.....                                                                                                          | 121   |

| Şekil                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Sayfa |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 5.105. Pt elektrot üzerine (a) $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$ (b) $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$ ve (c) $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$ sensörlerinin EDAX analizleri.....                                                                                                                                             | 122   |
| Şekil 5.106. Pd elektrot ile üretilen (a) $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$ (b) $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$ ve (c) $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$ ince filmlerin EDAX analizleri.....                                                                                                                                       | 122   |
| Şekil 5.107. Pt elektrot ile üretilen $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$ , $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$ ve $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$ sensörleri 35 °C ile 135 °C arasında sabit 25 ppm NO gaz konsantrasyonuna karşı elde edilen duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği                                                    | 123   |
| Şekil 5.108. Pt elektrot üzerine büyütülen eniyileme yapılan (a) $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$ , $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$ ve $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$ sensorleri için 20 ppb ile 25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman ve (b) duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafikleri.....                 | 124   |
| Şekil 5.109. Pt elektrot ile üretilen $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$ , $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$ ve $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$ sensör malzemelerinin 20 ppb ile 25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında yanıt zamanı ve geri dönüş grafiği .....                                                                   | 125   |
| Şekil 5.110. Pd elektrot ile üretilen $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$ , $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$ ve $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$ sensorleri için duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği.....                                                                                                                           | 125   |
| Şekil 5.111. Pd elektrot ile üretilen (a) $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$ , $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$ ve $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$ sensorleri için 20 ppb ile 25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık- zaman ve (b) duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafikleri.....                                       | 126   |
| Şekil 5.112. Büyük katkılı (a) $Zn_{1-x}Cu_xO$ , (b) $Zn_{1-x}Ni_xO$ ve (c) $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin 25 ppm NO gazı için yapılan temel bileşenler analizi (yuvarlağa alınan şekiller farklı sensörleri temsil etmektedir.)..... | 127   |
| Şekil 5.113. Küçük katkılı (a) $Zn_{1-x}Cu_xO$ , (b) $Zn_{1-x}Ni_xO$ ve (c) $Zn_{1-x}Sn_xO$ sensörlerinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin 25 ppm NO gazı için yapılan temel bileşenler analizi (yuvarlağa alınan şekiller farklı sensörleri temsil etmektedir.)..... | 127   |
| Şekil 5.114. Büyük katkılı (a) $ZnO$ ve (b) $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin NO ve diğer kontrol grubu gazları için yapılan temel bileşenler analizi.....                                                                             | 128   |
| Şekil 5.115. Büyük katkılı (a) $Zn_{0.5}Cu_{0.5}O$ ve (b) $Zn_{0.25}Cu_{0.75}O$ serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin NO ve diğer kontrol grubu gazları için yapılan temel bileşenler analizi.....                                                               | 128   |
| Şekil 5.116. Büyük katkılı $CuO$ sensör malzemesinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin NO ve diğer kontrol grubu gazları için yapılan temel bileşenler analizi.....                                                                                                    | 129   |
| Şekil 5.117. Büyük katkılı (a) $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$ ve (b) $Zn_{0.5}Ni_{0.5}O$ serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin NO ve diğer kontrol grubu gazları için yapılan temel bileşenler analizi.....                                                               | 130   |

| Şekil                                                                                                                                                                                                                          | Sayfa |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 5.118. Büyük katkılı (a) $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$ ve (b) $NiO$ serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin NO ve diğer kontrol grubu gazları için yapılan temel bileşenler analizi.....                 | 130   |
| Şekil 5.119. Büyük katkılı (a) $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ ve (b) $Zn_{0.5}Sn_{0.5}O$ serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin NO ve diğer kontrol grubu gazları için yapılan temel bileşenler analizi.....   | 131   |
| Şekil 5.120. Büyük katkılı (a) $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ ve (b) $SnO_2$ serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin NO ve diğer kontrol grubu gazları için yapılan temel bileşenler analizi.....               | 132   |
| Şekil 5.121. Küçük katkılı (a) $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$ ve (b) $Zn_{0.90}Cu_{0.10}O$ serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin NO ve diğer kontrol grubu gazları için yapılan temel bileşenler analizi..... | 133   |
| Şekil 5.122. Küçük katkılı (a) $Zn_{0.85}Cu_{0.15}O$ ve (b) $Zn_{0.80}Cu_{0.20}O$ serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin NO ve diğer kontrol grubu gazları için yapılan temel bileşenler analizi..... | 133   |
| Şekil 5.123. Küçük katkılı (a) $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ ve (b) $Zn_{0.90}Ni_{0.10}O$ serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin NO ve diğer kontrol grubu gazları için yapılan temel bileşenler analizi..... | 134   |
| Şekil 5.124. Küçük katkılı (a) $Zn_{0.85}Ni_{0.15}O$ ve (b) $Zn_{0.80}Ni_{0.20}O$ serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin NO ve diğer kontrol grubu gazları için yapılan temel bileşenler analizi..... | 134   |
| Şekil 5.125. Küçük katkılı (a) $Zn_{0.95}Sn_{0.05}O$ ve (b) $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin NO ve diğer kontrol grubu gazları için yapılan temel bileşenler analizi..... | 135   |
| Şekil 5.126. Küçük katkılı (a) $Zn_{0.85}Sn_{0.15}O$ ve (b) $Zn_{0.80}Sn_{0.20}O$ serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin NO ve diğer kontrol grubu gazları için yapılan temel bileşenler analizi..... | 135   |
| Şekil 5.127. $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensöründe, farklı nem oranlarında 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için duyarlılık-zaman grafiği.....                                                                                          | 136   |
| Şekil 5.128. % 100 nem ortamında 20 ppb NO gaz konsantrasyonunda $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörü için duyarlılık grafiği.....                                                                                                    | 137   |
| Şekil 5.129. $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ sensöründe, farklı nem oranlarında 50 ppb NO gaz konsantrasyonu için duyarlılık-zaman grafiği.....                                                                                          | 137   |
| Şekil 5.130. % 100 nem ortamında 50 ppb NO gaz konsantrasyonu için $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ sensöründe duyarlılık grafiği.....                                                                                                    | 138   |
| Şekil 5.131. $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$ sensöründe, farklı nem oranlarında 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için duyarlılık-zaman grafiği.....                                                                                          | 138   |

| Şekil                                                                                                                                                                                                                                                                | Sayfa |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 5.132. $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$ sensöründe, % 100 nem ortamında 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için duyarlılık grafiği.....                                                                                                                                         | 139   |
| Şekil 5.133. $Zn_{0.5}Cu_{0.50}O$ sensör malzemesine zeolit A kaplanması.....                                                                                                                                                                                        | 141   |
| Şekil 5.134. ITO cam yüzeye yapılan 9 saatlik ikincil büyütmenin SEM görüntüsü...                                                                                                                                                                                    | 142   |
| Şekil 5.135. 30 döngü $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ sensör üzerinde yapılan 9 saatlik ikincil büyütmenin SEM görüntüsü.....                                                                                                                                                  | 142   |
| Şekil 5.136. 40 döngü $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ sensör üzerinde yapılan 9 saatlik ikincil büyütmenin SEM görüntüsü.....                                                                                                                                                  | 143   |
| Şekil 5.137. $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ filmi üzerinde yapılan 6 saatlik ikincil büyütmenin SEM görüntüsü.....                                                                                                                                                            | 143   |
| Şekil 5.138. $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ filmi üzerinde yapılan 9 saatlik ikincil büyütmenin SEM görüntüsü.....                                                                                                                                                            | 144   |
| Şekil 5.139. $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ filmi üzerinde yapılan 24 saatlik ikincil büyütmenin SEM görüntüsü.....                                                                                                                                                           | 144   |
| Şekil 5.140. $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ sensör üzerinde yapılan 9 saatlik ikincil büyütmenin SEM görüntüsü.....                                                                                                                                                           | 145   |
| Şekil 5.141. ZIF filtre ile modifiye edilmeyen $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ sensör malzemesinin NO ve diğer kontrol grubu gazlara karşı gösterdiği duyarlılıklar.....                                                                                                       | 145   |
| Şekil 5.142. $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ sensörü için sabit 20 ppb gaz konsantrasyonu altında NO, CO ve $NH_3$ gazları için oda sıcaklığında alınan duyarlılık-zaman grafiği (Şeklin iç kısmında CO ve $NH_3$ gazları içinde hesaplanan duyarlılıklar verilmektedir.)..... | 146   |
| Şekil 5.143. $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ sensörü için sabit 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için alınan tekrarlanabilirlik grafiği.....                                                                                                                                       | 147   |
| Şekil 5.144. ZIF modifiyeli $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ sensörü için sabit 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için farklı zamanlarda alınan duyarlılık-zaman grafiği                                                                                                             | 148   |
| Şekil 5.145. ZIF modifiyeli $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ sensörü için sabit 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için 45 günlük duyarlılık ölçüm grafiği.....                                                                                                                       | 149   |
| Şekil 5.146. 350 K sıcaklıkta $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ sensörü için 20 ppb gaz konsantrasyonu altında NO, CO ve $NH_3$ gazları için alınan duyarlılık-zaman grafiği.....                                                                                                | 150   |
| Şekil 5.147. 400 K sıcaklıkta $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ sensörü için 20 ppb gaz konsantrasyonu altında NO, CO ve $NH_3$ gazları için alınan duyarlılık-zaman grafiği.....                                                                                                | 150   |
| Şekil 5.148. ZIF modifiyeli $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ sensörü için sabit 20 ppb gaz konsantrasyonu altında NO gazının varlığı ve yokluğu altında Cole-Cole grafikleri.....                                                                                               | 151   |

| Şekil                                                                                                                                                                  | Sayfa |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 5.149. ZIF kaplı $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörün duyarlılık-zaman grafiği.....                                                                                    | 152   |
| Şekil 5.150. ZIF kaplı $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörün tekrarlanabilirlik grafiği.....                                                                                  | 153   |
| Şekil 5.151. ZIF kaplı $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörün yenilenme (regeneration) grafiği..                                                                               | 154   |
| Şekil 5.152. ZIF modifiyeli $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörü için sabit 20 ppb gaz konsantrasyonu altında NO gazının varlığı ve yokluğu altında Cole-Cole grafikleri..... | 155   |
| Şekil 5.153. ZIF kaplı $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$ sensörün duyarlılık-zaman grafiği.....                                                                                    | 156   |
| Şekil 5.154. ZIF kaplı $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$ sensörün tekrarlanabilirlik grafiği.....                                                                                  | 156   |
| Şekil 5.155. ZIF kaplı $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$ sensörün yenilenme (regeneration) grafiği.....                                                                            | 157   |
| Şekil 5.156. ZIF modifiyeli $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$ sensörü için sabit 20 ppb gaz konsantrasyonu altında NO gazının varlığı ve yokluğu altında Cole-Cole grafikleri..... | 157   |
| Şekil 5.157. ZIF modifiyeli $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensöründe 5, 10, 20 ve 50 ppb NO gaz konsantrasyonları için duyarlılık zaman grafiği (% 25 nem) .....               | 159   |
| Şekil 5.158. ZIF kaplı $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörün 5 ppb NO, CO ve $NH_3$ gazları için duyarlılık-zaman grafiği (Seçicilik) .....                                   | 159   |
| Şekil 5.159. ZIF modifiyeli $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensöründe gaz yokken ve 5, 10, 20 ve 50 ppb NO gaz konsantrasyonları altında Cole-Cole grafikleri (% 25 nem) .....  | 160   |
| Şekil 5.160. ZIF modifiyeli $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensör prototipi.....                                                                                                | 160   |
| Şekil 5.161. Üzerine zeolit A büyütülmüş $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ sensörünün SEM görüntüsü .....                                                                          | 162   |
| Şekil 5.162. Üzerine zeolit A büyütülmüş $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ sensörünün $Ag^0$ NP modifikasyonu sonrası SEM görüntüsü .....                                          | 162   |
| Şekil 5.163. Üzerine zeolit A büyütülmüş $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ sensörünün $Ag^0$ NP modifikasyonu öncesi ve sonrası XRD kırınım desenleri.....                         | 164   |
| Şekil 5.164. Üzerine zeolit A büyütülmüş $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ sensörünün $Ag^0$ NP modifikasyonu sonrası UV-vis spektrasi .....                                       | 165   |
| Şekil 5.165. ZIF kaplı $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ sensörünün $Ag^0$ NP modifikasyonu sonrası duyarlılık- zaman grafiği .....                                                | 166   |
| Şekil 5.166. Büyütülen $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörlerin 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için 55 °C sıcaklıkta duyarlılık-zaman grafiği .....                             | 166   |
| Şekil 5.167. İkincil büyütme yöntemi ile zeolit A kaplanan $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörlerinin SEM görüntüsü .....                                                     | 167   |

| Şekil                                                                                                                   | Sayfa |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 5.168. İkincil büyütme yöntemi ile zeolit A kaplanan $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ sensörlerinin XRD kırınım deseni ..... | 168   |
| Şekil 5.169. $Ag^+$ , $Cu^{+2}$ ve $Cu^0$ katkılamaları yapılan zeolit A kaplı sensörlerin SEM görüntüleri .....        | 169   |
| Şekil 5.170. $Ag^+$ , $Cu^{+2}$ ve $Cu^0$ katkılamaları yapılan zeolit A kaplı sensörlerin XRD kırınım desenleri .....  | 169   |
| Şekil 5.171. $Ag^+$ , katkılaması yapılan zeolit A kaplı sensörün Cole-Cole eğrileri (% 25 nem) .....                   | 170   |
| Şekil 5.172. $Cu^+$ , katkılaması yapılan zeolit A kaplı sensörün Cole-Cole eğrileri (% 25 nem) .....                   | 171   |
| Şekil 5.173. $Cu^0$ , katkılaması yapılan zeolit A kaplı sensörün Cole-Cole eğrileri (% 25 nem) .....                   | 171   |

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

| Çizelge                                                                                                                                | Sayfa |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Çizelge 2.1. Nefeste Oluşan Gaz Molekülü ve İlişkili Hastalıklar [7].....                                                              | 10    |
| Çizelge 2.2. İnsan nefesindeki FeNO değerleri [13].....                                                                                | 11    |
| Çizelge 5.1. Üzerine zeolit A büyütülmüş $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ sensörünün $Ag^0$ NP modifikasyonu öncesi ve sonrası EDX sonuçları..... | 154   |

## AKIŞ DİYAGRAMLARININ LİSTESİ

|                                                                                                      | Sayfa |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Akış Diyagramı.1. İnterdigital Elektrotların Üretilmesi .....                                        | 2     |
| Akış Diyagramı.2. Katkısız ZnO Metal Oksit Malzemelerin Hangi Kalınlıklarda Üretildiği .....         | 2     |
| Akış Diyagramı.3. Proje Kapsamında Sırasıyla Yapılan Yapısal ve Optiksel Analizler .....             | 3     |
| Akış Diyagramı.4 Proje Kapsamında Sırasıyla Yapılan Elektriksel Karakterizasyonlar .....             | 3     |
| Akış Diyagramı.5. Proje Kapsamında Sırasıyla Bakır Katkılı Olarak Üretilen Sensörler .....           | 4     |
| Akış Diyagramı.6. Proje Kapsamında Sırasıyla Nikel Katkılı Olarak Üretilen Sensörler .....           | 5     |
| Akış Diyagramı.7. Proje Kapsamında Sırasıyla Kalay Katkılı Olarak Üretilen Sensörler .....           | 5     |
| Akış Diyagramı.8. Proje Kapsamında Sırasıyla Küçük Bakır Katkılı Olarak Üretilen Sensörler .....     | 6     |
| Akış Diyagramı.9 Proje Kapsamında Sırasıyla Küçük Nikel Katkılı Olarak Üretilen Sensörler .....      | 6     |
| Akış Diyagramı.10.Proje Kapsamında Sırasıyla Küçük Kalay Katkılı Olarak Üretilen Sensörler .....     | 7     |
| Akış Diyagramı.11. Proje kapsamında zeolit kaplanan sensörler.....                                   | 8     |
| Akış Diyagramı 12. Proje kapsamında zeolit kaplanan ve iyon değiştirme işlemi yapılan sensörler..... | 8     |

## ÖZET

Bu proje çalışmasında, astım hastalığının teşhisinde kullanılan elektronik burun sistemleri için sensör olarak kullanılacak algılayıcı yüzey metal oksit yapılar büyütüldü ve karakterizasyonu yapıldı. Katkı oranına ve SILAR döngü sayısına bağlı olarak gaz algılama özellikleri üzerindeki etkilerini inceleyebilmek için farklı döngülerde bakır, nikel ve kalay ile katkılanan ZnO yapıları Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) tekniği ile büyütüldü. 20, 30 ve 40 SILAR döngüsünde büyütülen sensörlerin yapısal ve optik özellikleri X-ışını Kırınım Cihazı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Optik Soğurma yöntemleri kullanılarak incelendi. Üretilen yapıların gaz sensörü olarak çalışma sıcaklıklarının belirlenmesi için 30-135°C sıcaklık aralığında gaz algılama ölçümleri yapıldı. Katkılama oranına ve döngü sayısına bağlı olarak NO gaz algılama özellikleri incelendi. NO gaz algılama özelliklerinden sonra seçicilik ölçümleri yapıldı. Böylelikle üretilen sensörlerin diğer hedef gazlara karşı gösterdiği duyarlılıklar incelendi.

Üretilen sensörlerin eniyileme çalışmaları sonucunda 40 döngü olarak üretilen sensörlerin maksimum duyarlılık sergilediği görüldü. 40 döngü olarak üretilen sensörler 300 °C sıcaklıkta azot gazı ortamında tavlandı. Böylelikle tavlamanın NO gaz algılama özellikleri üzerindeki etkileri incelendi. Tavlama işleminden sonra sensörlerin yapısal ve optik özellikleri X-ışını Kırınım Cihazı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Optik Soğurma ile tekrar incelendi. Eniyilenen numuneler için NO gaz algılama ve seçicilik ölçümleri tekrarlandı. Temel Bileşen Analizi ile tavlanan sensörlerin tekrarlanabilirlik özellikleri incelendi. Farklı katkılamalarla üretilen sensörler içerisinde,  $Zn_{0,75}Sn_{0,25}O$ ,  $Zn_{0,90}Ni_{0,10}O$  ve  $Zn_{0,90}Cu_{0,10}O$  sensörlerinin en yüksek duyarlılık sergiledikleri belirlendi.

Üretilen tüm sensörler arasında en yüksek duyarlılık ise  $Zn_{0,75}Sn_{0,25}O$  sensöründe elde edildi. Seçiciliği arttırmak için, eniyilenen  $Zn_{0,75}Sn_{0,25}O$  sensör üzerine zeolit A filtre kaplanarak seçicilik özellikleri incelendi. Sensörlerin en yüksek duyarlılık gösterdiği NO gazının yanı sıra kaplamadan önce kabul edilebilir düzeyde duyarlılık gösteren CO ve  $NH_3$  gazlarına karşı da gaz algılama ölçümleri yapıldı. Zeolit A filtre kaplanarak yapılan ölçümler sonucunda sensörün NO gazına karşı yüksek duyarlılık sergilerken, CO ve  $NH_3$  gazlarını elimine ettiği görüldü. Sonuç olarak, proje hedefleri olan 5-50 ppb NO gazı için yüksek duyarlılık ve seçiciliğe sahip sensör üretildi.  $Zn_{0,75}Sn_{0,25}O$  sensörüne gümüş ve bakır iyon/nanoparçacık ile modifiye edilerek seçicilik özellikleri üzerinde etkileri incelendi.

**Anahtar Kelimeler:** metal oksit yarıiletken, elektronik burun, SILAR, NO gaz, zeolit

## ABSTRACT

In this project study, the metal oxide structures to be used as sensors for electronic nose systems used in the diagnosis of asthma disease were grown and characterized. ZnO structures doped with copper, nickel, and tin in different cycles were grown by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) technique to investigate the effects on the gas sensing properties depending on the dopant rate and the number of SILAR cycles. Structural and optical properties of the sensors grown in 20, 30 and 40 SILAR cycles were investigated by using X-ray diffraction device (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), UV-Absorption methods. Gas detection measurements were made at 30-135°C temperature range to determine the operating temperatures of the produced structures as gas sensors. NO gas detection properties were examined depending on the rate of dopant and the number of cycles. Selectivity measurements were made after NO gas sensing properties. The sensitivities of the produced sensors to other target gases were examined.

As a result of the optimization studies of the sensors produced, it was observed that the sensors produced in 40 cycles exhibited maximum sensitivity. The sensors, produced in 40 cycles, were annealed in a nitrogen atmosphere at a temperature of 300 °C. Thus, the effects of annealing on NO gas sensing properties were investigated. After annealing, the structural and optical properties of the sensors were carried out by X-ray diffraction device (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), UV-Absorption, again. NO gas detection and selectivity measurements were repeated for the optimized samples. The reproducibility properties of the sensors annealed by the Principal Component Analysis were investigated. Among the sensors produced with different dopants, the highest sensitivity indications of  $\text{Zn}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}$  and  $\text{Zn}_{0.90}\text{Cu}_{0.10}\text{O}$  sensors were determined.

The highest sensitivity among all sensors produced was obtained on the  $\text{Zn}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{O}$  sensor. In order to increase the selectivity, the optimized  $\text{Zn}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{O}$  sensor was coated with zeolite filter for enhancing the selectivity. The selectivity properties were examined by coating the zeolite filter on the optimized. Gas detection measurements were made against CO and  $\text{NH}_3$  gases as well as NO gas sensors with the highest sensitivity. As a result of measurements made by zeolite filter coating, it was observed that the sensor was highly sensitive to NO gas and eliminated CO and  $\text{NH}_3$  gases. Main goal of the project is obtained, the sensor which has the maximum response and selectivity for 5-50 ppb NO gas concentrations was produced. The  $\text{Zn}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{O}$  sensor was modified with silver and copper ion/nanoparticle to investigate the effect on selectivity properties.

**Keywords:** Metal Oxide Semiconductor, Electronic Nose, SILAR, NO gas, Zeolite



## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

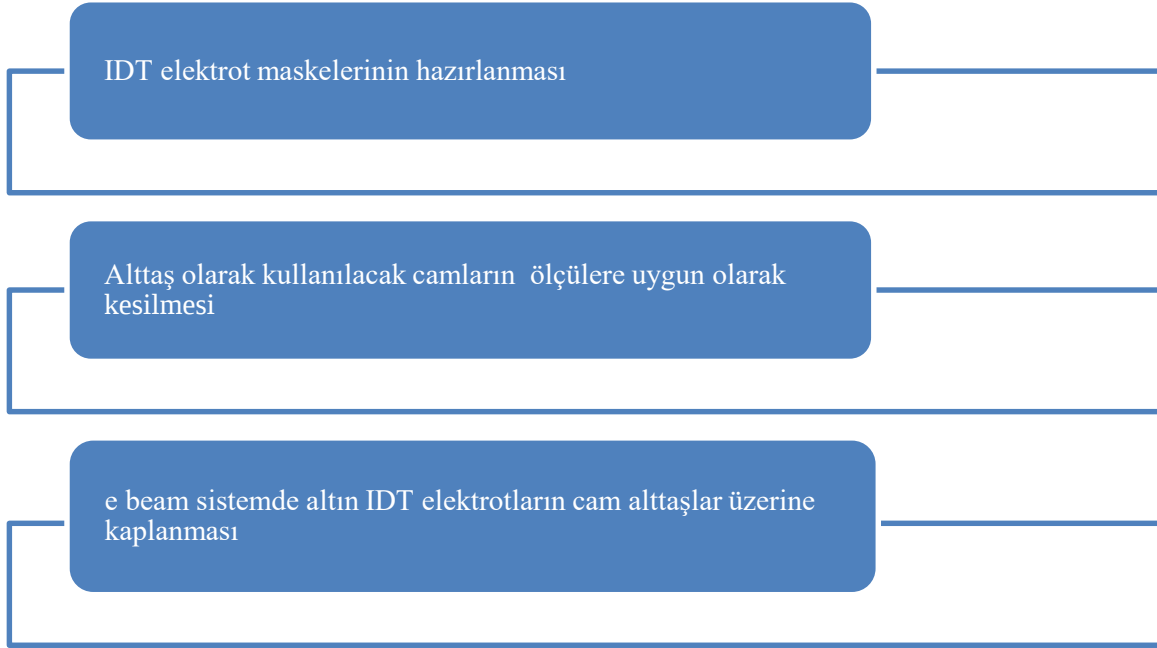
İnsan nefesi, geniş oranda oksijen, karbon dioksit, su buharı, nitrik oksit ve çeşitli uçucu organik bileşiklerden(UOB)oluşmaktadır. Bu bileşenlerin her biri hastalık bilgisini de ifade edebilmektedir. Kişi hastalandığında, hastalık çeşidine bağlı olarak nefeste bulunan gazların oranları değişmektedir.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

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

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

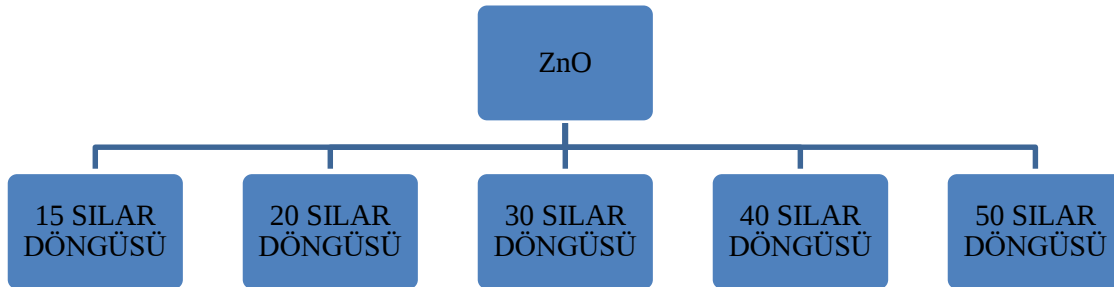
Proje kapsamında yapılan çalışmalar aşağıda akış diyagramları şeklinde verilmiştir. Akış Diyagramı 1’de interdigital elektrotların üretilmesi aşamasında yapılanlar çalışmalar verilmiştir.

#### Akış Diyagramı 1. Interdigital Elektrotların Üretilmesi



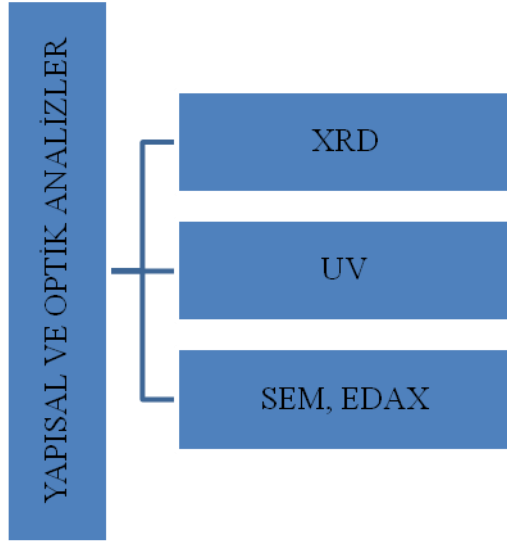
Numune büyütme işlemine öncelikle tüm çalışmaya temel oluşturacak saf ZnO metal oksit yarıiletken büyütülerek başlanmıştır. Akış Diyagramı 2’de katkısız ZnO metal oksit malzemelerin hangi SILAR döngü sayılarında üretildiği verilmektedir.

#### Akış Diyagramı 2. Katkısız ZnO Metal Oksit Malzemelerin Üretildiği SILAR Döngü Sayıları

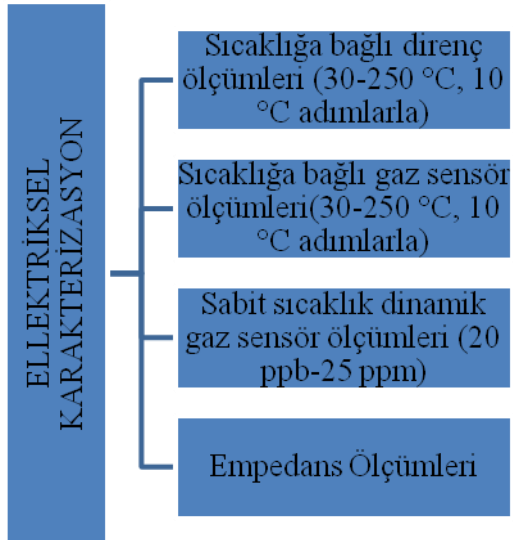


Farklı SILAR döngülerinde büyütülen numunelerde aşağıda verilen analizler yapılmıştır. Akış Diyagramı 3’te yapılan yapısal ve optik analizler verilmektedir, Akış Diyagramı 4’te ise yapılan elektriksel karakterizasyonlar sırasıyla verilmektedir.

### Akış Diyagramı 3. Proje Kapsamında Sırasıyla Yapılan Yapısal ve Optik Analizler



### Akış Diyagramı 4. Proje Kapsamında Sırasıyla Yapılan Elektriksel Karakterizasyonlar

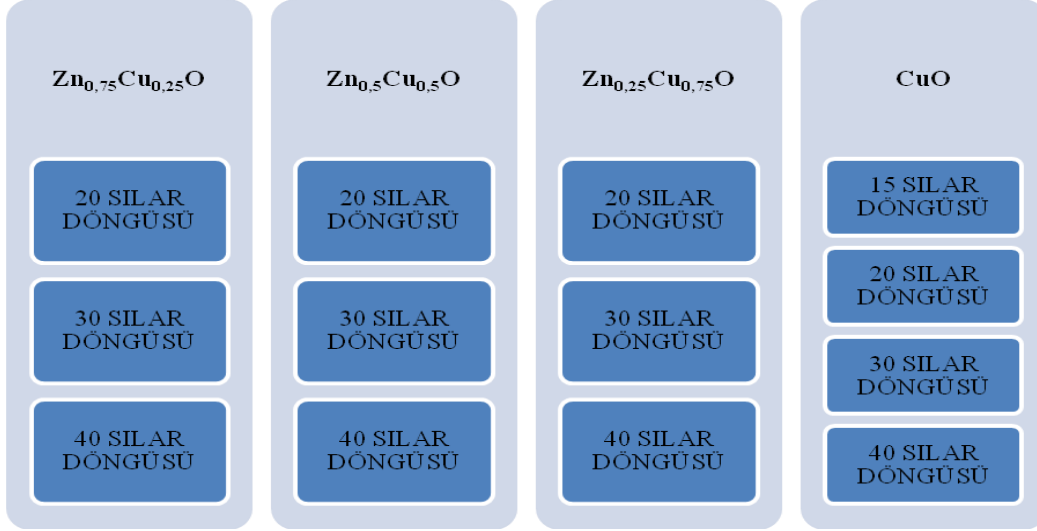


Katkısız ZnO numunelerin büyütülmesi ve analizlerinin yapılmasının ardından SILAR büyütme tekniği için gerekli optimizasyon yapılmış ve büyütme şartları belirlenmiştir. Bu işlemlerin ardından Cu katkılı seri için numuneler büyütülmüştür.

### **Cu katkılı numuneler;**

Akış Diyagramı 5.'de proje kapsamında sırasıyla bakır katkılı olarak üretilen sensörler verilmektedir.

### **Akış Diyagramı 5. Proje Kapsamında Sırasıyla Bakır Katkılı Olarak Üretilen Sensörler**



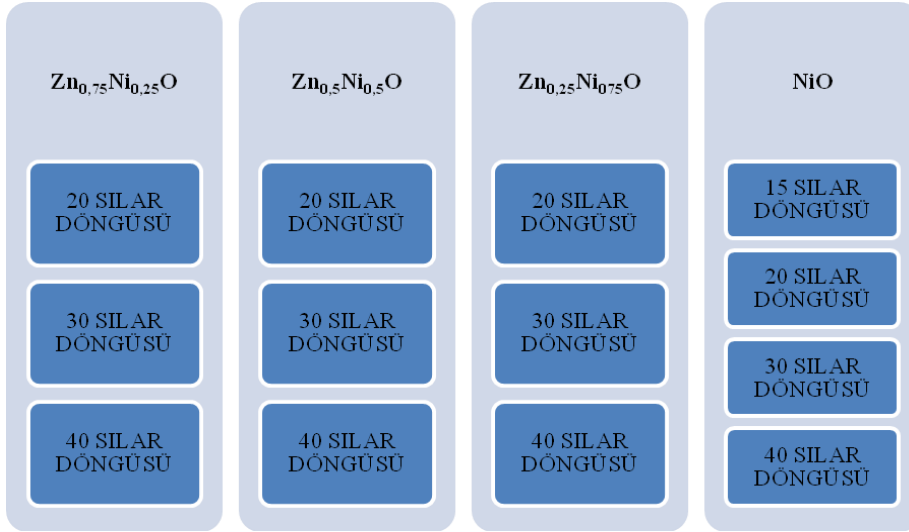
Cu katkılı olarak numuneler büyütüldükten sonra yukarıda verilen yapısal ve elektriksel karakterizasyonu içeren tüm ölçümler büyütülen tüm numuneler için tekrar yapılmıştır. Bu işlemler yapıldıktan sonra, tavlamanın NO gaz duyarlılığı üzerindeki etkilerini incelemek amacı ile katkısız ve katkılı tüm numuneler 200 °C sıcaklıkta, azot gazı ortamında 13 dakika tavlama yapılmıştır. Tavlama işleminin ardından yukarıdaki analizlerin tamamı tekrarlanmıştır. Tavlamanın etkisi için çalışmalara devam edilerek tüm numuneler 300 °C sıcaklıkta, azot gazı ortamında 13 dakika tavlama yapılmıştır. Tavlama işleminin ardından yukarıdaki analizlerin tamamı tekrarlanmıştır. 300 °C üzerinde tavlama işlemine devam edilmiş fakat sensör karakteristiklerinin kötüye gittiği gözlemlenmiştir. Böylece elde edilen sonuçlardan bakır katkı oranına, döngü sayısına ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak numuneler sistematik olarak incelenmiştir. Bu çalışmanın sonucundan tavlama sıcaklığı için 300 °C, bakır katkı oranı için 0,25 ve SILAR döngüsü için 40 döngüde büyütülen numunenin NO gazı için en yüksek duyarlılık gösterdiği belirlenmiştir.

Bakır katkılı serinin ardından nikel ve kalay katkılı serideki numuneler büyütülmüştür.

### **Ni katkılı numuneler;**

Akış Diyagramı 6.'da proje kapsamında sırasıyla nikel katkı olarak üretilen sensörler verilmektedir.

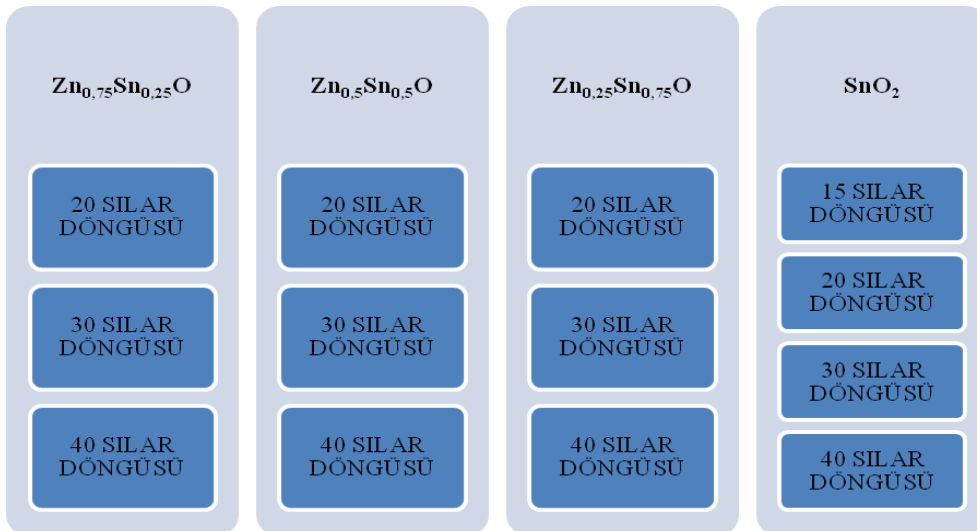
#### Akış Diyagramı 6. Nikel Katkılı Olarak Üretilen Sensörler



#### Sn katkıli numuneler:

Akış Diyagramı 7.'de proje kapsamında sırasıyla kalay katkı olarak üretilen sensörler verilmektedir.

#### Akış Diyagramı 7. Kalay Katkılı Olarak Üretilen Sensörler



Yukarıdaki akış diyagramlarına göre nikel ve kalay katkıli numuneler büyütüldükten sonra tüm numuneler için yapısal ve elektriksel karakterizasyonları yapılmıştır. Daha sonra nikel ve kalay katkıli serideki en yüksek duyarlılığa sahip 40 SILAR döngüdeki tüm numuneler 300 °C

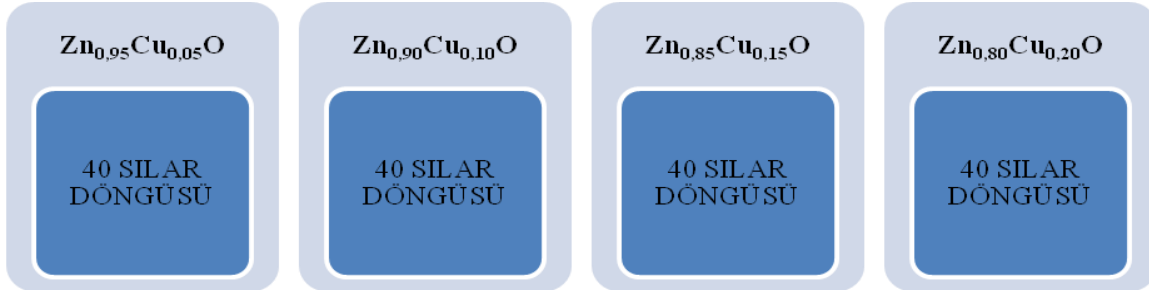
sıcaklıkta, azot gazı ortamında 13 dakika tavlama işlemi yapılmıştır. Tavlama işleminin ardından yukarıdaki analizlerin tamamı tekrarlanmıştır. Böylece elde edilen sonuçlardan nikel ve kalay katkı oranına, döngü sayısına ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak numuneler sistematik olarak incelenmiştir. Bu serilerdeki çalışmaların sonucundan, 0,25 katkı oranına sahip ve 40 SILAR döngüde büyütülen, 300 °C de tavlama işlemi yapılan numuneler NO gazı için en yüksek duyarlılığı gösterdiği belirlenmiştir ( $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$  -  $Zn_{0,75}Sn_{0,25}O$ ). Her üç seride de 0,25 katkı oranına sahip numunelerin yüksek NO gaz duyarlılığı göstermesi üzerine 0 ile 0,25 katkı oranları arasında ki oranlara (0,05-0,10-0,15-0,20) sahip olacak şekilde her üç seriden numuneler sadece 40 ar döngüde büyütülerek bu aralık taranmıştır. Bu seriler küçük katkı serileri olarak ayrıca isimlendirilmiştir.

### **Küçük katkı olarak üretilen Sensör Serileri**

#### **Cu katkıli numuneler**

Akış Diyagramı 8.'de proje kapsamında küçük bakır katkıli olarak üretilen sensörler verilmektedir.

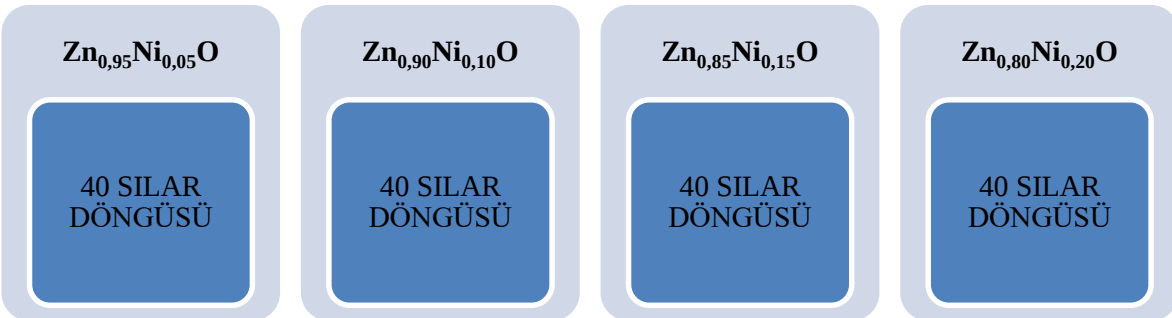
#### **Akış Diyagramı 8. Bakır Katkıli Olarak Üretilen Sensörler**



#### **Ni katkıli numuneler**

Akış Diyagramı 9.'de proje kapsamında küçük nikel katkıli olarak üretilen sensörler verilmektedir.

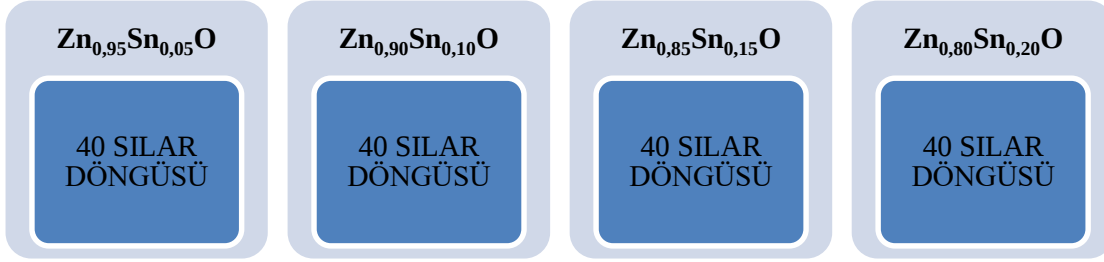
#### **Akış Diyagramı 9. Nikel Katkıli Olarak Üretilen Sensörler**



#### **Sn katkıli numuneler**

Akış Diyagramı 10.'da proje kapsamında sırasıyla küçük kalay katkılı olarak üretilen sensörler verilmektedir.

**Akış Diyagramı 10. Kalay Katkılı Olarak Üretilen Sensörler**



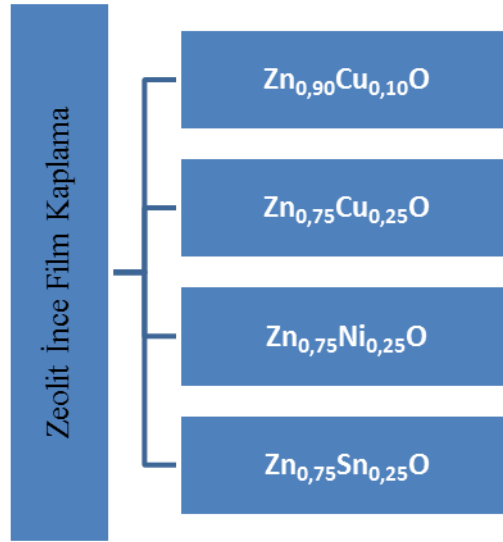
Küçük katkılı serilerdeki numuneler üretildikten sonra tüm numuneler için yapısal ve elektriksel karakterizasyonlar yapılmıştır. Daha sonra her üç serideki küçük katkılı tüm numuneler 300 °C sıcaklıkta, azot gazı ortamında 13 dakika tavlansmıştır. Tavlama işleminin ardından yukarıdaki analizlerin tamamı tekrarlanmıştır. Tüm analizlerin sonucunda  $Zn_{0,90}Cu_{0,10}O$  -  $Zn_{0,90}Ni_{0,10}O$  ve  $Zn_{0,75}Sn_{0,25}O$  numuneleri en yüksek NO gaz duyarlılığı sergilediği gözlenmiştir. **Tüm numuneler içerisinde ise  $Zn_{0,75}Sn_{0,25}O$  numunesi en yüksek duyarlılık sergilemiştir. En iyilenen sensör 55 °C sıcaklıkta NO gazı için en yüksek duyarlılığı gösterirken CO ve  $NH_3$  gazları için de kabul edilebilir düzeyde duyarlılık göstermiş diğer kontrol grubu gazlara ise duyarlılık göstermemiştir.**

**Nanogözenekli Zeolit filtrelerin büyütülmesi**

Eniyilenen sensörün üzerine proje önerisinde belirtildiği gibi NO gaz seçiciliğini arttırmak amacı ile Zeolit filtre kaplanmıştır. **Eniyilenen numunenin  $Zn_{0,75}Sn_{0,25}O$  olmasına rağmen hem ön çalışma hem de kıyaslanabilecek daha fazla veri olması amacı ile  $Zn_{0,90}Cu_{0,10}O$ ,  $Zn_{0,75}Cu_{0,25}O$  ve  $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$  numuneleri üzerine de zeolit filtre kaplanmış, yapısal, optiksel ve gaz algılama ölçümleri yapılmıştır.**

Zeolit filtre kaplanması ile gaz algılama özelliklerinde önemli derecede iyileşme elde edilmiştir. Sensörlerin çalışma sıcaklığı oda sıcaklığına düşerken, hem duyarlılık artmış hem de NO gaz seçiciliği sağlanmıştır. Benzer sonuçlar her dört sensörde de elde edilmiştir. (Zeolit filtre kaplanmış  $Zn_{0,90}Cu_{0,10}O$  ve  $Zn_{0,75}Cu_{0,25}O$  sensörü ile elde edilen veriler SCI kapsamındaki dergilerde yayınlanmıştır). Proje kapsamında zeolit kaplanan sensörler aşağıdaki akış diyagramında verilmiştir.

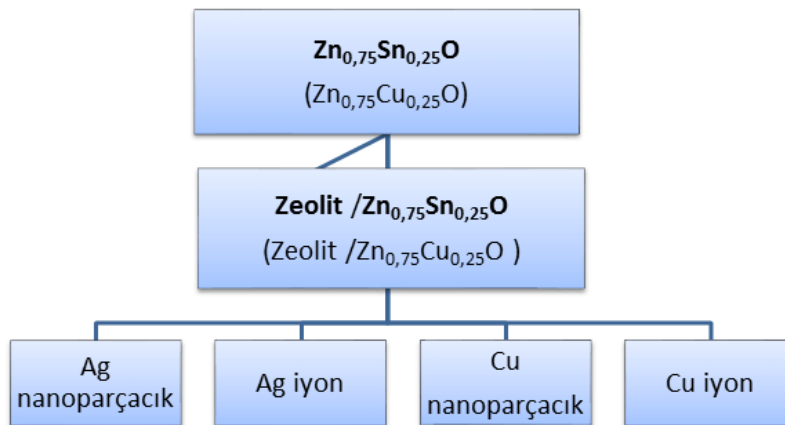
**Akış Diyagramı 11.** Proje kapsamında zeolit kaplanan sensörler



### İyon değiştirme işlemi

Proje önerisinde verilen hedeflere ulaşılmasına rağmen zeolit kaplı sensörler üzerinde ayrı ayrı gümüş nanoparçacık, gümüş iyon, bakır nanoparçacık ve bakır iyon ile iyon değiştirme yapılmış gaz sensör özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Aşağıdaki akış diyagramında iyon değişim işlemleri verilmiştir.

**Akış Diyagramı 12.** Proje kapsamında zeolit kaplanan ve iyon değiştirme işlemi yapılan sensörler



İyon değişim işlemlerinin ardından yapısal, optiksel ve gaz algılama ölçümleri ile empedans ölçümleri yapılmıştır.

## BÖLÜM 2

### NEFES ANALİZİ İLE İLGİLİ HASTALIKLAR

#### 2.1.Giriş

Kan ve idrar tahlillerinin hastalık tanısına ışık tutmasının yanı sıra koku parametresi de son zamanlarda bilim adamlarının dikkatini çekmiş ve koku ile ilgili pek çok araştırma yapılmaya başlanmıştır [LaForce vd., 2014]. Akciğerlerde kanın temizlenmesi esnasında kandaki gazlar alveoller vasıtasıyla nefese geçmektedir. Dolayısıyla vücutla ilgili pek çok parametre nefeste mevcuttur. Nefes yoluyla dışarı verilen gazlar çeşitli bileşenlerden oluşmaktadır. Bu bileşenlerin her biri hastalık bilgisini de ifade edebilmektedir. Sağlıklı bir insan nefesinde bulunan gazlar ve oranları belirlenmiştir. Şayet insan hastalanırsa, hastalanma sebebi ile ilgili olarak nefeste bulunan gazların oranları değişmektedir. Bu da oluşan hastalığın belirtisidir ve nefesten bu gazların oranlarının değişimi tanımlanabilirse hastalığın tanısı konulabilir [Türktaş vd., 2003].

#### 2.2.Nefes Analizi

Nefes analiz testleri gün geçtikçe önemi artan hastalıkların tanısı ve hasta insanların değerlendirilmesinde kullanılan bir metot haline gelmektedir (non-invaziv metot) [Oğuzülgen 2013, Oğuzülgen vd., 2003]. Ayrıca hastaları zorlayan kan testleri ve diğer zaman kaybettiren testlere ihtiyaç duyulmamasını sağlamaktadır. Bunun yanında sağlık bakım harcamalarının da azalmasına yol açacaktır.



**Şekil 2.1.** Elektronik Burun Uygulama Alanları

İnsan nefesinde en çok görülen iki yüz ila dört yüz arasında farklı gaz bulunmaktadır. Bunlar inorganik gazlar ( $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$  ve  $\text{CS}_2$ ), organik gazlar (etanol, aseton, pentan ve benzen) ve diğer uçucu gazlar (izoprostanlar, peroksinitrit, sitokinler ve azot) olarak tanımlanabilmektedir

[Olin vd., 2006; Moncada vd., 1989]. Bu gaz moleküller hem endojen hem de dış kaynaklı olarak çeşitli izler bırakmaktadır (breath print). Bu gaz moleküllerinin kompozisyonları doğru analiz edilirse mevcut sağlık durumu hakkında ve gelecekteki oluşabilecek sağlık sorunları hakkında bilgi sağlamak için kullanılabilir [Palmer vd., 1989]. Çizelge 2.1’de nefeste oluşan gaz molekülü ve ilişkili hastalıklar için örnekler verilmiştir [Olin vd., 2006].

**Çizelge 2.1.** Nefeste Oluşan Gaz Molekülü ve İlişkili Hastalıklar [Olin vd., 2006]

| Hastalık                                       | Nefeste oluşan Gaz Molekülü                                     |
|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Astım                                          | NO                                                              |
| Akciğer Hastalığı                              | CO, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ve eser miktarda NO           |
| Kistik Fibroz                                  | 8-İsoprostan, eser miktarda CO ve H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |
| Diyabet                                        | Ethanol                                                         |
| Akciğer Kanseri                                | Organik uçucu buharlar (alkan, alkan türevleri, benzen)         |
| Böbrek Hastalığı                               | Amonyak                                                         |
| Akciğer transferi sırasında oluşan hastalıklar | CS <sub>2</sub>                                                 |
| Böbrek transferi sırasında oluşan hastalıklar  | Sülfür kaynaklı gazlar (H <sub>2</sub> S)                       |
| Akut solunum bozukluğu                         | Ethan ve pentan                                                 |

### 2.2.1. Astım hastalığı

Astım hastalığı, kronik yani süreklilik gösteren ve ataklar halinde seyir gösteren bir hava yolu hastalığıdır. Hastalığın en karakteristik özelliği hava yolundaki değişkenlik gösteren daralmalardır. Bronşlardaki aşırı duyarlılık, astım hastalığının klinik tablosunu etkileyen bir diğer temel sorundur. Astımlı hastaların yakınmaları ve hastalığa ait bulguları bu iki sorun ile yakından ilişkilidir. Astımda oluşan kronik inflamasyon solunum yolu aşırı hassasiyetine neden olarak öksürük, hışıltılı solunum, dispnea, uyku düzeninin bozulması ve astım ataklarının gelişmesine neden olmaktadır [Gao 2003, Gustafsson vd., 1991].

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

programı uygulanması büyük önem taşımaktadır [Gustafsson vd., 1991].

NO solunum havasında ilk olarak 1991'de rapor edilmiştir. Astımlı hastalarda hava yollarında enzim salınımını ve buna bağlı NO salınımının arttığı görülmüştür. Astımda NO, büyük oranda alt solunum yollarından ve NOS II aktivasyonundaki artışla oluşmaktadır [Kosay vd., 1996]. Günümüzde nitrik oksidin astım tanı ve takibindeki rolü tartışmasıdır. Astım hastalıklarında nefes içerisindeki NO ölçümünden faydalanılmaktadır. Bu analizler fraksiyone ekshale (FeNO) ölçümleri olarak isimlendirilir iken insan nefesi içerisindeki NO miktarı belirlenmektedir. Steroid tedavisi almamış astımlı hastalarda sağlıklı kişilere göre FeNO değerlerinin yüksek olduğu pek çok çalışma ile gösterilmiştir. 2005 yılında Amerikan Toraks Derneği ve Avrupa Solunum Derneği uzlaşısı raporu ile NO ölçüm yöntemleri standartize edilmiştir [Pearce vd., 2003; Ampuero vd., 2003]. Farklı yaş grupları için standardize edilmiş FeNO değerleri Çizelge 2'de verilmiştir.

Astım ataklarında, kontrol altında olmayan astımda, steroide dirençli astım olgularında ve antiinflamatuvar ilaç dozunun azaltıldığı olgularda FeNO düzeylerinin yüksek bulunduğu gösterilmiştir. Fraksiyone ekshale NO (FeNO) ölçüm birimi milyardaki parça miktarı (parts per billion: ppb) olarak ifade edilir [Ampuero vd., 2003]. FeNO ölçümü ekspirasyon sırasında es zamanlı NO analizörü tarafından solugun örneklenmesi ve bir kontrol grubu eşliğinde yapılabileceği gibi (online), hastalar bir balona üfletilerek burada toplanan havanın sonradan değerlendirilmesi şeklinde (offline) de yapılabilir. Akciğerlerde makrofajlar, nötrofiller, mast hücreleri, endotel ve epitel hücreleri gibi değişik hücrelerden sentezlenen NO, ekspire edilen havada ölçülebilmektedir. Tüm bu nedenlerden dolayı gelişen teknolojiyle birlikte duyarlılığı ve özgüllüğü yüksek, fazla para ve zaman kaybına neden olmayan ve hasta uyumunu güçleştirmeyen yeni tanı yöntemi geliştirilmektedir.

**Çizelge 2.2.** İnsan nefesindeki FeNO değerleri [LaForce vd., 2014]

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

Çizelge 2.2’de görüldüğü gibi, sağlıklı insanların nefesinde 5–20 ppb seviyelerinde olan NO konsantrasyonu, astım hastalarının nefesinde 50 ppb seviyesinin üzerinde bulunmaktadır. **Literatürdeki klinik çalışmalar dikkate alındığında hem yetişkinler hem de çocuklar için astım hastalığının varlığına işaret eden minimum değer 20 ppb olarak karşımıza çıkmaktadır [Taylor vd. 2006; Taylor vd., 2011 ; Cristescu vd. 2013 ].** Taylor ve ark., NO gazı ölçümleri ile astım hastalığının tanısı için yaptıkları klinik çalışmalarda 10 ppb ve altında ki değerlerin klinik olarak öneme sahip olmadığını açık bir şekilde rapor etmişlerdir, ayrıca 19.8 ppb ve üstündeki değerlerin astım için anlam kazandığını belirtmişlerdir [Taylor vd., 2011]. **20 ppb NO gaz konsantrasyonuna karşı duyarlılık gösteren sensör kullanılarak astım hastalığının tanısının yapılabileceği bir gerçektir. Bu gerekçe ile proje kapsamında, eniyileme çalışmalarında 20 ppb NO gazı kritik değer olarak ele alınmıştır.**

### 2.3. Nefes İle İlişkili Hastalıkların Tayininde Kullanılan Metotlar

Nefes ile ilişkili hastalıkların belirlenmesinde kütle spektroskopisi, gaz kromatografisi, lazer kaynaklı spektroskopi metotları ve elektronik burun sistemleri kullanılmaktadır. Gaz Kromatografi ve Kütle Spektrometrisi (Gas Chromatography and Mass Spectroscopy (GC/MS)) gibi cihazlar eskiden yaygın olarak kullanılan cihazlardır [Kharitonov vd., 2001]. Gaz kromatografi cihazları yardımıyla bu sorunun yanıtını bulmak zor değildir. Gaz kromatografi cihazları özellikle gıda sektöründe kullanıldığından birçok gıda mühendisliği fakültesinde bulunmaktadır. Bu cihazlar nefes havası içerisindeki organik uçucu gazların tespitini yapabilmektedir. Hangi hastalık ile ilgili çalışmak isteniyorsa belli sayıda o hastalığa ait olan nefes örneği toplanarak normal insanlardan alınmış nefes örnekleri ile cihaz yardımıyla karşılaştırılmakta ve hasta kişilerin nefesinde bulunan farklı gaz profilleri bu şekilde tespit edilebilmektedir. Ancak gaz kromatografi cihazları pahalı, taşınması zor, performansları göreceli olarak yavaş olan ve gerçek zamanlı olarak nadiren uygulanabilen yöntemler içermektedir [Öztürk, 2008]. Bu yüzden geleneksel metotlardan daha hızlı bir yöntem olan gaz sensörlerinden oluşmuş Elektronik Burun kullanımı oldukça önem arz etmektedir. Elektronik burun yöntemi noninvazif olması ve aynı zamanda yüksek duyarlılığa ve nispeten yüksek özgünlüğe sahip olması nedeniyle özellikle tarama amaçlı bu tür olguların ayırımında kullanılabilir gibi gözükmemektedir. Teknolojinin daha da geliştirilmesi ile bu yöntemin yakın zamanda yaygınlaşarak rutin kullanıma gireceğini tahmin edilmektedir [Şenyücel, 2013].

## BÖLÜM 3

### LİTERATÜR ÖZETİ

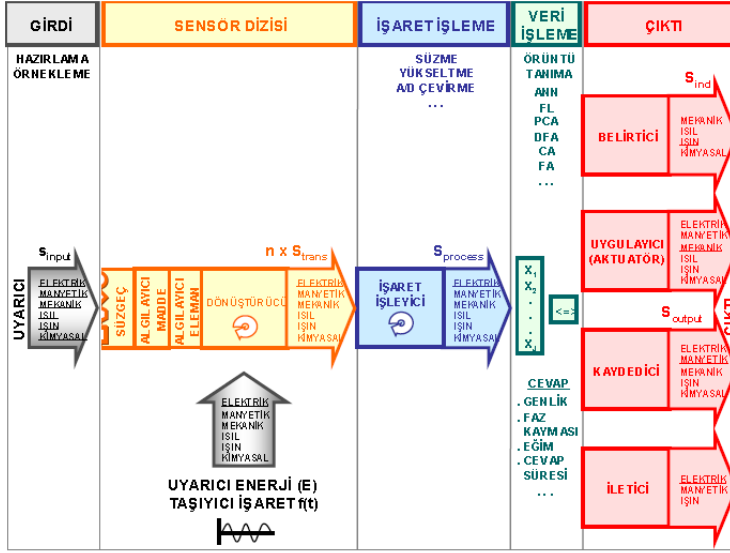
#### 3.1.Giriş

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

#### 3.2.Elektronik Burun Sistemi

Elektronik burun, yapı olarak gaz algılayıcı sensörlerden ve bu sensörlerin kullanımına uygun veri izleyiciden oluşmaktadır [Barsan vd., 2007]. Sensörler alınan veriyi elektronik sinyallere çevirirler. Elektronik burun içerisinde bulunan mikrodenetleyiciler, insan beyninin koku algılama ve analiz etme birimini taklit edecek şekilde programlanırlar. Ve dolayısıyla, sensörlerden alınan bilgiyi izleme, analiz etme ve görüntülemek için kullanılırlar. Elektronik burunun çalışma hassasiyeti, kullanılan sensörün algılama özelliğine ve sinyal izleme ünitesinin çözünürlüğüne bağlıdır. Sensörler, ne kadar iyi algılasa o kadar kesin sonuç elde edilir. Kullanılacak olan sensör, kullanım amacı ve yeri göz önünde bulundurularak çok iyi seçilmelidir. Sensörlerin hedef gaza olan hassasiyeti, sensörün yapıldığı materyale ve sensörün çalışma şekline bağlıdır [Korotcenkov, 2007]. Sensör dizisinden oluşan bir denetim sistemi, denetlenecek ortamı algılayabilmek için çok farklı yapıda veya aynı tipte farklı algılama özelliklerine sahip sensörleri içermektedir. Günümüzde algılama için tek bir sensör kullanımının yerine sensör dizileri tercih edilmektedir. Genellikle bu sensörlerin tercih edilmesinin sebebi düşük konsantrasyonlarda yüksek duyarlılık vermeleri ve daha uzun süre kalibrasyona ihtiyaç duyulmamasındandır.

Bir sensör sisteminin temel elemanları şunlardır: Uyarıcı, süzgeç, algılayıcı madde, uyarıcı enerji/taşıyıcı işaret, dönüştürücü, işaret işleyici, belirtici (ya da uygulayıcı, kaydedici, iletici). Ancak bu elemanlardan bazıları her sensörde bulunmayabilir. Bunlara ilave olarak bir “akıllı” (smart) sensör sisteminde, elde edilen veriler bir mikroişlemci tarafından işlenebilir [Korotcenkov, 2007]. Şekil 3.1.’desensör sistemi ve temel elemanları verilmektedir.



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

### 3.3. Elektronik Burun Sisteminde Kullanılan Sensörler

Algılayıcı birimin temel elemanı kimyasal sensörlerdir. Bir kimyasal sensör kimyasal bir büyüklüğü bu büyüklüğün özelliğine bağlı olarak bir elektriksel işarete dönüştürür ve böylece sınıflandırılacak olan elektriksel işaret elde edilmiş olur [Korotcenkov vd., 1999]. Nanoteknolojide malzeme üretmek için geliştirilmiş çeşitli yöntemler mevcuttur. Özellikle yüksek vakum içeren sistemlerde oldukça iyi morfolojiye ve kristal yapısına sahip nano filmlerin büyütülmesi mümkündür. Bununla birlikte bu sistemler oldukça pahalı sistemlerdir. Solüsyon tabanlı sistemlerle ise daha ucuz ve kolay yöntemlerle nanomalzeme ve nano kalınlıkta filmler üretilmesi mümkündür. Yapılan çalışmalarda yeni yaklaşım nanoyapılı malzemelerin doğasında olan özelliklerin; örneğin makroskopik yapılarla karşılaştırıldığında sıra dışı yüksek yüzey alanına sahip nanopartiküllerden oluşan film tabakasının kullanımıdır [Rashid, 2013]. Kimyasal sensörün gaza karşı etkisi genellikle yüzeydeki algılayıcı film tabakası ile gazın etkileşimine bağlı olduğundan algılayıcı film tabakasının artan yüzey alanı ile sensörün hassasiyet değeri ve tepki hızı gelişecektir [Çolak, 2008]. Bununla birlikte sensör özelliklerine nanopartiküllerin boyut dağılımı ve tane sınırlarında etki etmektedir. Nanoyapılı malzemelerin bir faydası da malzeme hazırlama ve işlem süreci olarak karşımıza çıkmıştır. Nanoyapılı malzemelerin üretilmesi ile daha verimli sensör algılayıcı tabakalarının geliştirilmesi mümkündür [Kim vd., 2016]. Son yıllarda zararlı gaz algılama sistemlerinde gaz dedektörleri yerine farklı tiplerde tasarlanmış elektronik burun sistemleri kullanılmaya başlanmıştır. Elektronik burun hızlı tanıma uygulamalarında, sadece tanıma zamanı değil sensörlerin tepki-yanıt süresi de dikkate alınması gereken başka bir parametredir. Sensörlerin zararlı gazlara

karşı daha hızlı tepkime vermesi için elektronik burunun algılama ünitesi içinde analiz edilecek hava karışım yoğunluğunun artırılması için yeni donanımlar ve yöntemler geliştirilmesi gerekmektedir. Ayrıca elektronik burun performansı doğru sensör seçimi ve kokuların türüne göre doğru örüntü tanıma algoritması seçilmesiyle artmaktadır [Baytöre, 2013].

Gaz sensörünün duyarlılığının artırılması özellikle farklı algılayıcı yüzeylerin kullanılması ile sağlanabilmektedir. Algılayıcı yüzeylerin üretilmesi ve optimizasyonu, gaz algılama ölçümlerinin temel taşıdır [Karaduman, 2013]. Spesifik gazlar için sensörün ayırım yapabilirliliğini 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 parametreye bağlıdır. İdeal bir sensörün sahip olması gereken özellikler; seçicilik, tekrarlanabilirlik, kararlılık, uzun kullanım ömrü, hızlı cevap zamanı, hızlı geriye dönme zamanı, basitlik ve düşük maliyet, yüksek duyarlılık vb. olarak söylenebilir [Liu vd., 2012]. Ancak yarıiletken malzemelerde temel olarak seçicilik parametresinde eksiklikler vardır. Bu yarıiletken mekanizma genel olarak, redoks reaksiyonu gazların bir dizisi için geçerlidir, tek bir gaza özel bir yanıt mevcut değildir. CO, etanol, aseton ya da NO<sub>x</sub> gibi gazlarının hepsine indirgeyici veya oksitleyici birçok farklı çeşitte yanıt verebilir.

Genellikle elektronik burunda sensör biriminde metal oksit malzeme kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan metal oksitler TiO<sub>2</sub>, ZnO, CuO gibi metal oksit malzemelerdir. Ancak bu malzemeler saçırma, kimyasal buhar biriktirme gibi yüksek maliyetli ve pahalı vakum sistemleri gerektiren metotlarla üretilmektedirler. Üretilen malzemeler ise istenilen miktarlarda olmamakta ve yüksek miktarlarda üretim maliyeti arttırmaktadır. Sensör üretimindeki temel amaçlardan biri düşük maliyetli olması ve istenilen miktarda üretilmesidir [Grossmann vd., 2013 ; Yongxiang vd., 2003]. Son zamanlarda farklı üretim metotları kullanarak yüksek duyarlılığa sahip özgün numuneler üretilmeye çalışılmaktadır. Bu özgün numunelerin başında ikili ve üçlü (binary ve ternary yapılı) yapıda kompleks metal oksit malzemelerin üretilmesi gelmektedir. Kompleks MOS yapılar, geleneksel MOS yapılardan farklı olarak yüksek elektron mobilitesine, yüksek elektriksel iletkenliğe, yüksek optiksel geçirgenliğe sahiptirler [Yongxiang vd., 2003]. Üretim metotlarına göre farklılık gösteren bu malzemeler, endüstriyel ve sanayi alanlarında yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Uyarıcı ile seçimli bir şekilde fiziksel ya da kimyasal etkileşime giren katı, sıvı veya gaz halindeki maddelerdir. Genellikle bir tabaka halinde olup, bazen çözelti şeklinde de olabilir. Tabaka halinde olması durumunda “şekillendirilebilir” olması; algılayıcı eleman üzerine homojen olarak “kaplanabilir” olması; (ısı, kimyasal vb.) uyarımlar sonucu bozulmaması yani “kararlı” olması; uyarım kaldırıldığında tekrar ilk durumuna dönebilmesi yani “geri dönüşümlü” olması; genelde sadece istenilen uyarıma duyarlı bunun dışındakilere az yada hiç duyarlı olmaması yani “seçici” olması

vb. gibi özelliklere sahip olmaları istenilir (Algılayıcı madde olarak kullanılan bazı maddeler: Katı veya sıvı bir adsorban, iletken bir polimer, elektrolitik bir çözelti vs.) [Lei, 1993; Kita vd., 2015].

Bir kimyasal bileşiğin algılanma mekanizması, algılayıcı eleman ile temas halindeki algılayıcı maddenin birçok fiziksel ya da kimyasal özelliğinin değişmesi prensibine dayanır. İstenilen “duyarlık” ve “seçiciliğin” sağlanması, algılayıcı maddenin seçimiyle yakından ilgilidir [Kita vd., 2015]. Bunlara ek olarak bir sensörün duyarlılığı, seçiciliği kaplama yöntemlerine de bağlı olabilir. Her kaplama maddesi için, her kaplama yöntemi kullanılamamaktadır. Seçilen algılayıcı madde ile analit molekülleri arasındaki etkileşmelerin kuvvetli olması durumunda duyarlık ve seçicilik artarken, sensörün “geri dönüşümlülüğü” azalmaktadır. Bu etkileşmelerin zayıf olması durumunda, sensör iyi bir geri dönüşümlülük gösterirken, bu kez duyarlık ve seçicilik zayıflamaktadır. Bununla beraber algılayıcı maddelerin, maksimum duyarlık ve geri dönüşümün sağlandığı sıcaklıklara ısıtılması durumunda, yapısal değişikliklere uğramaması yani “kararlılık” da istenilen bir özelliktir [Durrani vd., 2008].

### **3.4.Elektronik Burun Sisteminde Kullanılan Algılayıcı Birim Çesitleri**

Elektronik Burun’ da kullanılan algılayıcı birim çeşitleri [Durrani vd., 2008 ; Öztürk vd., 2014] başlıklar halinde verilmektedir.

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

Yüzey Akustik Dalga (Surface Acoustic Wave) sensörler; piezoelektrik bir yüzey üzerine konulmuş bir giriş dönüştürücüsü, sensör yüzeyini kaplayan tutucu malzeme ve çıkış dönüştürücüsünden oluşur. SAW sensörler; organofosfatları, hidrokarbonları, ketonları, alkoller, aromatik hidrokarbonları, doymuş hidrokarbonları ölçmek için kullanılabilir [Taştaltın 2010].

#### **3.4.2.Kuvars kristal mikrobalsans (Quartz Crystal Microbalance) (QCM)**

QCM, kuvars kristal rezonatörünün mikronlar mertebesindeki hareket değişiminin hesaplanarak ölçüm bilgisi elde edildiği sensörlerdir. Salınım frekansları, üzerlerindeki kütlenin ağırlığı ile ters orantılı olarak değişir [Taştaltın 2010]. QCM sensörler kaplama malzemesi ile kaplanmadan önce, belirli bir frekansta salınım yapar. Sensör yüzeyi hedef gaze duyarlı malzeme ile kaplandığında salınım frekansı bir miktar düşer. Bunun sebebi sensör yüzeyine kaplanan malzemenin ağırlığıdır. QCM sensör kaplandıktan sonra; sensör yüzeyine hedef gaz uygulandığında, sensörün yüzeyindeki hedef gaze duyarlı kaplama, hedef gazdan belirli bir

miktar üzerinde tutar. Bu sayede QCM sensörün salınım yapan mekanizmasının kütlesi değişir. Bu kütle değişimine binaen sensörün salınım frekansı daha da aşağı düşer. Bu şekilde sensör yüzeyine yapışan malzemenin miktarına göre sensör salınım frekansının düşmesinin miktarına bakılarak, sensörün maruz kaldığı gazın yoğunluğu belirlenmeye çalışılır [Mirzaei vd., 2016]

### **3.4.3. Optik (Optical) sensörler**

Optik sensörler, kızılötesi ışın teknolojisi (IR) ile çalışan sensörlerdir. Kızıl ötesi ışının, farklı gazlar tarafından farklı miktarlarda absorbe edilmesi mantığıyla çalışırlar. Kızıl ötesi ışık içerisinden geçen gazlar, ışık enerjisinin bir miktarını absorbe ederek alıcı devresine ulaşmasını engeller. Böylece alıcı devresinde, gaz geçişi olmadan önce gözlenen ışık Şiddeti seviyesinden daha düşük bir seviye gözlenir. Oluşan ışık gücü fark seviyelerine bakılarak, hangi gazdan ne miktarda bulunduğu tespit edilmeye çalışılır [Wetchakun vd., 2011].

### **3.4.4. Metaloksit yarıiletken sensörler**

Yarıiletken gaz sensörlerinde elektrik direncinin direkt ölçülmesi ile hedef gaz konsantrasyon değişimi nicel bir şekilde yapılabilir. Yarıiletken malzemenin yüzeyi üzerinde serbest elektronlar bulunmakta ve böylece yarıiletken elektrik akımını iletebilmektedir. Yarıiletken malzeme hava ile temas ettiğinde, yüzeyi tarafından oksijen atomları tutulur ve serbest elektronlar oksijen atomlarına bağlanırlar. Sonuç olarak hava ile temas eden yarıiletken malzemede elektriksel iletkenlik azalma eğilimi gösterir. Yarıiletken malzemenin yüzeyi gaz ile karşılaştığında oksijen atomları serbest kalır. Dolayısıyla yarıiletken elektronları da serbest konuma geçeceğinden elektriksel iletkenlik tekrar yükselir [Wetchakun vd., 2011; Şennik, 2009].

### **3.5. Nanoyapılı Metal Oksit Yarıiletken Sensör Malzemelerinin Üretilmesi**

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

sensörlerin geliştirilmesi önem kazanmıştır [Günkaya, 2008]. Kimyasal sensörün gaza karşışgenellikle yüzeydeki algılayıcı film tabakası ile gazın etkileşimine bağılı olduğundan algılayıcı film tabakasının artan yüzey alanı ile sensörün hassasiyet değeri ve tepki hızı gelişecektir. Bununla birlikte sensör özelliklerine nanopartiküllerin boyut dağılımı ve tane sınırları da etki etmektedir. Nanoyapılı malzemelerin bir faydası da malzeme hazırlama ve işlem süreci olarak ortaya çıkar [Gonga vd, 2016; Günkaya 2008]. Nanoboyutlu ve mikroboyutlu mimarinin çeşitli yöntemlerle eldesi ile daha verimli sensör algılayıcı tabakalarının geliştirilmesi mümkündür. Her ne kadar cihazlardaki film tabakaları mikron boyutunda olsa da nanoteknolojinin kullanılmasıyla bunları oluşturan yapılar nanoboyutta olmaya başlamıştır. Böylece yeni nesil cihazların üretiminde ve özelliklerinde çeşitli avantajlar sağlayacak yeni yöntemlerin daha aktif olarak kullanımı söz konusudur [Gonga vd., 2016].

Sensör gaz hassasiyeti kristalit boyutunun azalmasıyla artmaktadır. Özellikle malzemenin kristalit boyutu kritik değerin (her metal oksit malzeme için farklı değerler almaktadır) altına indiğinde, gaz hassasiyeti katsayısında önemli ölçüde bir artış gözlenmektedir. Bu yüzden, kristalit boyutu kritik değerin altında olan malzemelerde bütün kristalitte uzay yükü bölgesinin eşit genişliklerde oluşmasından dolayı malzemenin elektriksel direncinde ve buna bağılı olarak gaz hassasiyetinde önemli bir artış görölmektedir. Kritik kristalit boyutunun ( $D < 2L$ ) olduğu durumda gaz hassasiyetindeki önemli artış tane geometrisine göre ön görülen 3 çeşit iletim modeliyle açıklanabilir. Büyük kristalit boyutuna sahip tanelerde  $D \gg 2L$ , malzemenin elektriksel iletkenliği tane sınırlarındaki Schottky bariyerleriyle sınırlanır. Bu durumda gaz hassasiyeti kristalit boyutuna bağılı değildir [Tulun 2016]. Kristalit boyutu  $D \geq 2L$  olduğu durumda, taneler arası boyun bölgelerinde elektriksel iletim kanalları oluşur ve toplam iletkenliği az da olsa etkiler. Bu durumda boyun sayısı tane temas sayısından çok daha fazladır ve elektriksel iletkenliği boyun bölgelerindeki iletim kanallarıyla kontrol edilir. Eğer kristalit boyutu  $D < 2L$  ise iletkenlik her bir tane tarafından kontrol edilir ve uzay yükü bölgeleri her bir tanede (yüzey ve çekirdek) oluşur. Uzay yükü bölgeleri yüksek elektriksel dirence sahipken, çekirdek bölgeleri düşük elektriksel iletkenliğe sahiptir [Tulun 2016; Nasirian vd., 2015]. Dolayısıyla, tane kontrol modeliyle kontrol edilen tane yapılarında ( $D < 2L$ ), en yüksek gaz hassasiyeti gözlenmektedir. Sonuç olarak, bir gaz sensörünün gaz hassasiyeti onun hava ortamındaki direncinin indirgeyici gaz ortamındaki direncine oranıyla hesaplanır ve kritik kristalit boyutunun altındaki malzemelerde gaz hassasiyeti önemli ölçüde artmaktadır [Tulun 2016].

### 3.6. Nanoyapılı Metal Oksit Yariiletken Gaz Sensörlerinin Çalışma Prensibi

Metal oksit bir sensör yüksek sıcaklıkta hava ile temas ettiği zaman, yüzeyi oksijen anyonları ile kaplanır ve metal oksit yüzeyinde bir yük tabakası meydana gelir. Kaplanma gaz ile yüzey arasındaki elektron alışverişinden kaynaklanmaktadır [Li vd., 2015]. Bu şekilde kimyasal bağlanma ile bir tabaka oluşur ve bu tabaka elektriksel yük taşımaktadır. Bu yük tabakası debye tabakası olarak adlandırılır [Li vd., 2015]. Bir metal oksitte gaz algılama mekanizması redoks reaksiyonu ile olur. Ya yüzeye tutunarak yükseltgeyici karakterine göre bağ yapan bir gaz, ya da iletim bandındaki oksijen ile reaksiyona girerek yükseltgeme davranışı gösteren bir gaz söz konusu olur ve her iki durumda da gerek yukarı gerekse aşağı yönlü bir direnç değişimi söz konusudur. Bu ise gazı algılamayı sağlayacaktır [Yan vd., 2018].

Metal oksit yarı iletken gaz sensörleri gazları ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  v.b.), elektriksel dirençlerindeki değişimle algırlar [Barin, 2016]. Yarı iletken oksit yüzeyine tutunan (absorbe olan) negatif yüklü oksijen iyonları indirgeyici (zehirli ve yanıcı olmayan) gazların algılanmasında önemli bir rol oynar. Genel olarak, hava ortamında  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^-$  ve  $\text{O}^{2-}$  formlarındaki oksijen iyonları yarı iletken metal oksitin yüzeyini kaplar [Barin, 2016]. Oksijen formları arasında,  $\text{O}^-$  iyonları, sensör çalışma sıcaklığı aralığında indirgeyici gazlarla reaksiyonu açısından en reaktif olanıdır. n-tip yarı iletken metal oksitlerde, yüzeye tutunan oksijen iyonları metal oksit tanelerinin yüzeylerinde uzay yükü boşluğu bölgesi oluşmasına neden olur. Bunun sonucunda, tane yüzeylerinden yüzeye tutunan oksijenlere doğru elektron transferinden dolayı aşağıdaki reaksiyona göre elektronca fakir yüzey tabakası oluşur [Barin, 2016]. Bu yüzden, her bir tane sınırında elektronik iletkenliğe karşı oluşan potansiyel bariyer nedeniyle hava ortamında n-tip yarı iletken malzemenin elektriksel direnci daha yüksektir. Eğer metal oksit gaz sensörü yüksek sıcaklıklarda indirgeyici (zehirli ve yanıcı olmayan) gaz ortamına ( $\text{CO}$  gibi) maruz bırakıldığında, yüzeye tutunan oksijen iyonlarının azalmaya başladığı görülür. Yüzeye tutunan oksijen iyonlarının tüketilmesiyle birlikte, oksijen iyonları tarafından hapsedilmiş elektronlar serbest kalır ve tane içersine geri döner. Böylelikle, tane sınırlarındaki potansiyel bariyer düşer ve dolayısıyla malzemenin elektriksel direnci azalmış olur [Sincar, 2016]. Yani tane içersine giren serbest elektronlar malzemenin elektriksel iletkenliğinin artmasına neden olmaktadır. Yükseltgeyici gaz ortamına ( $\text{NO}$  gibi) maruz bırakıldığında ise yüzeyden elektron koparılmaya başlar. Böylelikle yüzeye tutunan oksijen miktarında da artış olmaya başlar. Bunun sonucunda tane sınırlarında potansiyel bariyer yükselir ve dolayısıyla malzemenin elektriksel direncinde artış olur [Sincar, 2016].

### 3.7. Nanoyapılı Metal Oksit Yarıiletken Gaz Sensörlerinin Karakteristikleri

**Duyarlılık-tepkisellik:** Hedef gazın yüzeye gönderilmesi sonucunda sinyalde meydana gelen değişimdir. Başka bir deyişle kalibrasyon grafiğinin eğimidir. Şekil 3.2.'de bir sensörün gösterdiği algılayıcı gaz karşı gösterdiği duyarlılık grafiği verilmektedir.

**Seçicilik:** Sensörün seçici olarak tek bir analit için olabileceği gibi bir grup için tepki verebilme kabiliyetidir .

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

**Algılama limiti:** Belirli koşullarda sensörün tepki verebildiği minimum analit konsantrasyonunun bir ölçüsüdür .

**Dinamik algılama aralığı:** Deteksiyon limiti ile ölçebildiği maksimum konsantrasyon değeri arasındaki analit yoğunluğunun ölçüsüdür.

**Doğrusallık:** Deneysel veriler kullanılarak oluşturulmuş kalibrasyon grafiğinin eğimi sabit olan ideal bir çizgiden sapmasının ölçüsüdür.

**Çözünürlük:** Sensör tarafından algılanabilen en düşük konsantrasyon değişiminin ölçüsüdür .

**Yanıt süresi:** Sıfır konsantrasyondan herhangi bir konsantrasyonunun basamak değerine tepki verme süresidir.

**Geri dönüş süresi:** Herhangi bir konsantrasyonun, basamak şeklinde sıfır değerine düşmesi durumunda, sensörün de başlangıçtaki sıfır konsantrasyon için verdiği sinyali yakalama süresidir.

**Çalışma sıcaklığı:** Genellikle en yüksek duyarlılığın olduğu sıcaklık olarak tanımlanır.

**Ömür:** Sensörün sürekli olarak çalışabileceği zaman diliminin ölçüsüdür [Acar, 2017].

Bütün bu parametreler sensörü karakterize etmek için kullanılırlar. İdeal bir kimyasal sensör, yüksek duyarlılık, dinamik algılama aralığı, seçicilik ve stabilite; düşük algılama limiti, iyi bir doğrusallık; düşük histerisis ve tepki süresi ile uzun bir ömüre sahip olmalıdır [Acar, 2017 ; Açıksarı, 2014]. Bu özelliklerin tek sensörde aynı anda olması pek mümkün değildir ve gerçekte uygulama alanında da bütün bu özelliklerin mükemmel olmasına ihtiyaç duyulmamaktadır. Genellikle uygulama alanına göre bu özelliklerden bir kısmı seçilir ve onların iyileştirilmesi üzerinde durulur. Örneğin endüstri alanında kullanılan bir gaz sensörünün milyarda bir (ppb) seviyelerinden bir hassasiyete sahip olması gerekmezken, ondan beklenen asıl özellik tepki süresinin saniyeler mertebesinde olmasıdır. Çevre uygulamalarında kullanılan gaz sensörleri, analit konsantrasyonlarını değişimi görece daha uzun sürdüğü için düşük tepki süresine sahip olmaları beklenmezken, deteksiyon limitinin düşük olması istenecektir [Açıksarı, 2014].

### **3.8. ZnO Tabanlı Metal Oksit Yarıiletken Sensör**

### 3.8.1. ZnO metal oksit yarıiletkenler

ZnO n-tipi bir yarıiletkenidir ve elektriksel özellikleri ısıtma işlemi veya uygun katkı ile tamamen değiştirilebilmektedir. Katkı atomu olarak genelde  $\text{Sn}^{+4}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{In}^{+3}$  ve  $\text{Ga}^{+3}$  vb. metal katkıları kullanılmaktadır [Pearton vd., 2005]. Katkılı ZnO ince filmlerinin kullanıldığı pek çok uygulama alanı vardır. Sn katkılı ZnO ince filmlerin pratikte kullanılabilmesi için uygun olan özelliklere bakarsak bunlardan birincisi, geçirgenliklerinde artışın gözlenmesidir. İkincisi ise Sn katkılı ZnO ince filmlerinin öz dirençlerindeki değişim gözlenmesidir ki, bu son zamanlarda üzerinde pek çok araştırma çalışmaları için çok avantajlı durumdur. ZnO bileşiği hekzagonal yapıda kristallenmektedir ve örgü sabitleri  $a=3,24 \text{ Å}$ ,  $c=5,20 \text{ Å}$ 'dır [Sekiguchi vd., 2000]. ZnO bileşiği görünür bölgede yaklaşık %80-%90 optik geçirgenliğe ve  $10^{-3}$ - $10^{+2} \Omega \cdot \text{cm}$  bölgesinde bir elektriksel dirence sahiptir. Serbest taşıyıcı yoğunluğu  $5 \times 10^{17}$ - $3 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ , mobilite  $180 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  ve kırılma indisi 1,95-2,1 arasında değişmektedir [Shiloh vd., 1971].

### 3.8.2. ZnO ince filmlerin bant yapısı

Bir yarıiletkenin potansiyel özelliklerinin tespitinde, bant yapısının büyük önemi vardır. ZnO bileşiğinin her üç formunun bant yapısının hesaplanması için birkaç teori mevcuttur. ZnO oda sıcaklığında 3.4 eV yasak bant aralığına sahiptir. Bu özelliği ZnO bileşiğine, düşük elektronik gürültü, yüksek sıcaklık ve güç uygulamalarındaki kullanılabilirlik özelliği kazandırmaktadır [Pathan, 2004].

Pek çok araştırmacının çalışmalarında yaptığı temel vurgu herhangi bir katkılama olmadığı durumda bile ZnO materyalinin n-tipi karaktere sahip olduğudur [Söyleyici, 2011].  $10^{-3}$  ile  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  aralığında elektriksel dirence sahip, kontrol edilebilir n-tipi karakter ise Zn'nin yerine 3A grubu elementlerinden Al, Ga, In ya da oksijenin yerine VII-A grubu elementlerinden Cl veya I katkılanarak elde edilir [Söyleyici, 2011]. Tatmin edici p-tipi karakterde ZnO elde etmek halazordur. Bu zorluk, p-tipi katkıların örgüye katılma oranlarının düşük olmasından ve bunların çok sayıdaki n-tipi safzıklıklar tarafından telafi edilmesinden kaynaklanmaktadır. Bilinen p-tipi katkı elementleri, I-A grubundan Li, Na, K ve V-A grubundan N, P, As, Cu ve Ag elementleridir [Ferhat vd., 2009].

### 3.9. Kristal Kusurları

Kristal yapı birbirine özdeş yapıların ard arda eklenmesi ile oluşur. Bu yapıtaşları tekatomlar veya atom grupları olabilir. Bir kristal bu atom ve atom gruplarının yerleştiği varsayılan üç boyutlu örgüden oluşur ve kristaller bu üç boyutlu örgü noktalarının yerleşen atomların periyodik dizilişi ile meydana gelir [Sarkar vd., 2017]. İdeal bir kristalde atomların örgüdeki dizilişi mükemmeldir. Fakat bir yarıiletkenin  $10^{22}\text{cm}^{-3}$  yoğunluğunda atom olduğu düşünülürse bütün atomların kristal örgüde yerleşmeleri gereken yerde bulunmaları beklenemez. Her zaman bazı atomlar kristal örgüde olmaları gereken yerde olmazlar. Sonuç olarak gerçekte mükemmel bir kristal örgü sistemi olmadığı gibi, kristal kusurlar ve bazı eksiklikler içerir. Bu kusurların varlığı malzemenin özelliklerini çok az etkileyebileceği düşünülebilir. Fakat açıktır ki katıların elektriksel dirençleri, mekanik özellikleri gibi bazı parametreleri örgüdeki belirli türdeki kusurların varlığı ile belirlenir. Bir kristaldeki kusurlar ikiye ayrılır; bunlar son derece konumlanmış olan ve atomik boyutta olanlardır [Dönmez, 2015]. Atomik boyutta olan kusurlar noktasal kusurlardır. Diğer konumlanmış (dislokasyonlar) kusurlar ise genellikle boyutlarına göre incelenir. Bunlar çizgisel kusurlar, düzlemsel kusurlar (dislokasyonlar) ve hacimsel kusurlardır [Dönmez, 2015]. Bir kristalde kusurların oluşmasında etkin olan önemli bir faktörde stokiometridir. Genellikle bir AB şeklindeki bileşiğin eşit sayıda A ve B atomu içerdiğini düşünülür. Bu tip bir kristalin stokiometrik olduğu söylenir. Anyon katyon oranı birden farklı olan kristaller stokiometrik değildir. Stokiometrinin birden farklı olması birçok katı için iyi bir üstünlük olmadığı gibi bu tip bileşik yarıiletkenler, yapılarını boşluklar, arayer atomları ya da her ikisi ile birlikte dengelerler [Sarkar vd., 2017].

### 3.9.1. Noktasal kusurlar

Bir katıdaki noktasal kusurlar başlıca iki gruba ayrılabilir. Bunlar kirlilikler (yabancı atomlar) ve doğal nokta kusurlarıdır. Nokta kusurların maksimum boyutları birkaç atomik aralıktan fazla değildir. Kirlilik atomları katının elektriksel özellikleri, optik, manyetik, termal ve mekanik özellikleri üzerinde birçok etkiye sahiptir. İmpurite atomları özellikle metal olmayan iletkenler üzerinde baskın bir etkiye sahiptirler. Ayrıca doğal kusurların denge konsantrasyonlarını etkilerler. Noktasal kusurları kendi aralarında üçe ayırırlar [Sarkar vd., 2017].

Bunlar;

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

#### **Boşluklar**

Boşluklar en basit doğal kusur türüdürler ve basitçe örgüde bir atomun bulunması gereken

yerde bulunmaması ve yüzeye ilave bir atom yerleşmesi ile oluşur. Eğer örgüde atomik dizilişin tamamen düzgün olduğunu varsayarsak örgüden bir atomu ayırmak için Ev enerjisi gereklidir. Bununla birlikte bu atomun kristal yüzeyine yerleşmesi ile Esenerjisi serbest bırakılır. Düzenli bir örgüde bir boşluğun oluşum enerjisi (Ev-Es)'dir veya yaklaşık olarak 10eV/boşluk'tur. Örgü tam olarak düzgün ve değişmez yapıya sahip olmadığından boşluğun etrafındaki bölgede atomik düzenin tekrar ayarlanması için bireğilim olacak ve bütün komşu atomların yerlerinden bir miktar hareketi ile örgügevşeyecektir ve örgü gevşemesi ile Ev-Es enerjisinin bir kısmı geri alınır. Bu gevşemesonucunda kristal örgüsü değişmiş olur.Kristal örgüde boşluğun varlığı atomları kristalin bir kısmından diğerine oldukça kolaybir şekilde hareket etmesini sağlar ve atom örgüde ayrıldığı yerde bir boşluk bırakır [Ongül, 2010]. Atomların bu hareketi boşlukların hareket yönünün tersi istikamettedir. İyonik birkristalde pozitif iyon konumunda bir boşluğun varlığı kristalin elektriksel nötralliğini bozar ve boşluk etkin negatif yüke sahip olur. Bu da sistemin elektrostatik enerjisini artırır. Sonuç olarak elektriksel nötralliğin sağlanması için pozitif ve negatif iyon boşlukları eş olarak bulunur [Çankaya, 2015].

### **Arayer atomu**

Fazla bir atom örgüde yerleşebileceği uygun bir yer yokken örgüye yerleşmesi için zorlanırsa örgünün sıkıştırılması ile örgü dışına yerleşir. Bu noktasal kusur arayer atomu olarak adlandırılır [Kim vd., 2016]. Bir arayer atomu kusurunun oluşması için gerekli olan enerjigenellikle bir boşluk kusurunun oluşması için gerekli olan enerjiden daha fazladır (5 ile10 kat arasında). Sonuçta verilen bir T sıcaklığında arayer kusuru konsantrasyonu boşluk konsantrasyonuna göre daha azdır. Bununla birlikte arayer atomları kristalin hızlı iyonlar ve nötronlar tarafından bombardıman edilmesi ile oluşturulabilirler [Tulun, 2016].

### **Derin seviye kusurları**

Bir yarıiletkendeki kusurlar yasak enerji aralığında bulundukları yere göre derin veyayüzeysel seviyeler diye ikiye ayrılır. Yüzeysel seviyeler basit hidrojenik kirlilikler ilebenzer alınabilir [Gür, 2007]. Hidrojenik kirliliklerde elektron uygun bant kenarında etkin kütleylegenişletilmiş seviyede Coulomb potansiyeli ile hafifçe bağlıdır. Bu tip dışındaki diğerseviyeler derindir ve kirlilik potansiyelinin daha güçlü şekilde konumlanmasıelektronların sıkıca bağlanmasına sebep olur ve bir enerji seviyesi oluşumuylassonuçlanır. Genel yarıiletkenler için (Si, GaAs) derin seviyeler bant kenarından yaklaşıkolarak 0.05 eV'dan daha büyüktür ve termal olarak iyonize olmazlar [Gür, 2007 ; Çankaya, 2015].

Eğer derin seviye kirliliği yeterli derecede büyük bir konsantrasyonda bulunuyorsa, bellisıcaklık aralıkları üzerinde Fermi seviyesinin pozisyonu belirler. Derin seviyeler üzerineyapılan çalışmaların çoğunluğu bazı malzeme özelliklerinden yararlanılarak yapılmıştır. Örnek olarak

azınlık taşıyıcı tekrar birleşme ömrü bu merkezlerin çok düşük konsantrasyonu ile kontrol edilebilir. Bu aslında büyük bir öneme sahiptir. Çünkü azınlık taşıyıcı ömrü birçok yarıiletken aletin kalitesini belirler. Birçok durumda derin seviye konsantrasyonu yüzeysel seviye konsantrasyonundan birkaç mertebe küçüktür. Dolayısıyla genellikle Fermi seviyesi pozisyonu ve serbest taşıyıcı konsantrasyonu yüzeysel seviyeler ile kontrol edilir [Gür, 2007].

### 3.9.2. Kristal kusurlarının gaz algılama özelliklerine etkileri

Algılayıcı yüzey olarak üretilen sensör malzemelerinde boşlukların ve kristal kusurlarının gaz algılama özelliklerini arttırdığı literatürde geniş olarak incelenmektedir. Özellikle sensör malzemelerinde bulunan oksijen boşlukları aktif bölgeler olarak davranmakta ve gaz algılama özelliklerini artırıcı etkide bulunmaktadır.

**Zhao ve ark.,** Li katkılı ZnO ( $Zn_{1-x}Li_xO$ ) nanoparçacıklar üretmişler ve metanol ile formaldehit gaz algılama özelliklerini incelemişlerdir. Ürettikleri nanoparçacıklarda lityum katkısı ile oksijen boşluklarının arttığını ve bu oksijen boşluklarının aktif algılayıcı bölgeler olarak davrandığını, yüksek oksijen boşluklarına sahip olan nanoparçacıkların en yüksek gaz duyarlılığına sahip olduğunu rapor etmişlerdir [Zhao vd., 2015].

**Zou ve ark.,** Co katkılı ZnO:Co nanorodlar üretmişler ve  $NO_2$  gaz algılama özelliklerini incelemişlerdir. % 3,1 Co katkısı olan nanorod malzemesinin % 88 duyarlılık sergilerken, artan Co katkısı ile bu duyarlılıkların düşmeye başladığını rapor etmişlerdir. Yapıdaki oksijen boşluklarının yoğunluğunun elektriksel iletkenliği değiştirdiği ve gaz algılama özelliklerini arttırdığını bildirmişlerdir. Artan oksijen boşlukları ile  $NO_2$  gaz konsantrasyonundaki duyarlılıklarda artış gözlenmiştir [Zou vd., 2015].

**Kim ve ark.,** ZnO ince film ve ZnO nanorod üretmişler ve  $H_2O_2$  yüzey modifikasyonu ile tavlamanın etanol gaz algılama özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir.  $H_2O_2$  yüzey modifikasyonu ile tavlamanın yüzeydeki oksijen boşluklarını arttırdığını bildirmişlerdir. En yüksek oksijen boşluğuna sahip olan ZnO numunelerinde 1 ppm etanol gazı için kabul edilebilir duyarlılıklar elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Artan oksijen boşlukları ile gaz duyarlılıklarında artış olduğunu gözlemlemişlerdir [Kim vd., 2015].

**Zhang ve ark.,**  $ZnO_{1-x}$  kaplamaları üretmişler ve numunelerindeki oksijen boşluklarının farklılıklarına göre  $NO_2$  gaz algılama özelliklerini incelemişlerdir. Ürettikleri sensörlerin oda sıcaklığında 0.9 ppm  $NO_2$  gaz konsantrasyonuna karşı yüksek duyarlılıklar sergilediğini rapor etmişlerdir. En yüksek oksijen boşluğuna sahip olan kaplamanın en yüksek  $NO_2$  gaz duyarlılığına sahip olduğunu bildirmişlerdir [Zhang vd., 2017].

**Pati ve ark.,** ZnO ince filmler üretmişler ve CO gaz algılama özelliklerini incelemişlerdir. Ürettikleri ZnO filmlerdeki oksijen boşluklarının CO gaz algılama özelliklerini kontrol ettiğini ve

yüksek oksijen boşluğuna sahip filmin en yüksek duyarlılığa sahip olduğunu rapor etmişlerdir. Ek olarak ürettikleri filmlerde kalınlığın etkisini incelemişler ve optimal kalınlığa sahip olan sensör filminin en yüksek duyarlılığa sahip olduğunu, kalınlık arttıkça duyarlılıklarda azalma olduğunu bildirmişlerdir [Pati vd., 2012].

**Li ve ark.,** seryum katkılı ve katkısız ZnO nanofiber yapılar üretmişler ve aseton gaz algılama özelliklerini incelemişlerdir. Seryum katkısı ile duyarlılıklarda artış olduğunu ve nanofiber yapıların daha yüksek bir seçicilik özelliği sergilediğini bildirmişlerdir. Çinko yapısının seryum ile katılanması sonucunda seryum +4 iyonlarının çinko iyonları ile yer değiştirdiğini ve yapıda kristal kusurları oluşturduğunu, yapıdaki nötrallığın tekrar sağlanabilmesi için seryum iyonlarının iletkenlik bandına iki tane elektron saldırdığını rapor etmişlerdir. Böylelikle artan elektron konsantrasyonu ile çinko oksit nanofiber yapısındaki duyarlılıklarda artış meydana geldiğini bildirmişlerdir [Li vd., 2015].

**Bai ve ark.,** Demir katkılı ve katkısız mikroçiçek ZnO yapıları üretmişler ve NO<sub>2</sub> gaz algılama özelliklerini incelemişlerdir. Demir katkılı ZnO yapısında duyarlılıklarda artış olduğunu rapor etmişlerdir. XPS analizlerinden de yola çıkarak demirin çinko yapısında boşluklar oluşturduğunu ve bu boşlukların gaz algılama özelliklerini arttırdığını bildirmişlerdir. Böylelikle kusurlardan ve oksijen boşluklarından kaynaklanan artan gaz duyarlılıklarının ZnO gaz algılama özelliklerini arttırdığını rapor etmişlerdir [Bai vd., 2014].

**Sun ve ark.,** WO<sub>3</sub>:Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> numunelerini farklı katkı oranlarında üretmişler ve NO gaz algılama özelliklerini incelemişlerdir. 300 °C çalışma sıcaklığında yaptıkları ölçümlerde 20 ppm CO gaz karışımı içerisindeki 18 ppb NO gazını tespit edebildiklerini rapor etmişlerdir. Ürettikleri numunelerin çok düşük NO gaz konsantrasyonlarında bile seçicilik özelliği sergilediğini bildirmişlerdir [Sun vd., 2013].

### 3.10.Filtreler

Ölçüm ünitesine veya doğrudan sensör yapısına dahil edilmiş ilave çeşitli fiziksel / pasif ve katalitik olarak aktif / kimyasal filtrelerin kullanımı hem sensör seçiciliğini hem de sensör direncini arttırmak için kullanılan en etkili yöntemlerden biridir [Hieu vd., 2012]. Gaz sensörlerine dahil edilen filtre veya adsorban, düşük seçicilik ve sensör performansını arttırmak için kullanılmaktadır. Fiziksel filtreler aktif karbon, silica, polimer ve zeolit malzemelerdir. Kimyasal filtreler ise soy metaller ve gözenekli silisyum malzemelerdir [Berry vd., 2010]. Bununla birlikte, kimyasal filtre olarak kullanılan metalik kaplamaların, gaz algılayıcıyla doğrudan temas halinde kullanılması yarı iletken etkisini oldukça karmaşık hale getirebilir. Kalın metalik bir kaplama algılayıcı sensör malzemesinin etkilerini azaltabilir.

### 3.10.1. Aktif karbon

Aktifleştirilmiş karbon, çok gözenekli, amorf bir katı olup mikro kristalitlerden oluşan bir grafit kafes yapısıdır. Etkin yüzey alanı ve gözenek boyutu gibi koşullaraktivasyon kuvvetine bağlıdır. Aktif karbondaki inorganik bileşenlerin içeriği% 2 ile % 25 arasında değişir, ancakortalama% 7 civarındadır. Etkili yüzey alanı genellikle 300 ile 1,500 m<sup>2</sup>/ g arasındadır [Berry vd., 2010]. Kimyasal (örneğin yüzey grupları) ve fiziksel özellikleri (örn. gözenek boyutu dağılımı veya yüzey alanı) kullanım alanına bağlı olarak değiştirilebilir. Ancak üretim aşamasında uzun işlemler ve pahalı ekipmanlar gerektirmektedir. Genel olarak havadan azot uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır [Berry vd., 2010].

### 3.10.2. Silika

Günümüzde çeşitli silika formları mevcuttur - silika jeli, gözenekli borosilikat camı veyaaerojeller. Silika jeli, kimyasal olarak inert, toksik olmayan, kutupsal ve boyutsal olarak kararlı(<400 ° C) şekilsiz SiO<sub>2</sub> şeklindedir. Sodyum silikat ile asetik asit arasındaki reaksiyon ile hazırlanır. Bunu yaşlanma ve asitleme gibi bir dizi işlemi takip eder. Bu işlemler ardından yapılan işlemler çeşitli gözenek boyut dağılımlarına neden olur [Yan vd., 2018]. Etkili yüzey alanları 300 ile 900 m<sup>2</sup> / g aralığındadır, buna bağlı olarak farklı yoğunluklarda bulunabilir. Silika jelin ve gözenekli camın en geniş kullanımı bir kurutucu olarak kullanılmasıdır. Ağır hidrokarbonların doğal gazdan ayrılmasında filtre olarak kullanılmaktadır. Ancak gazfazı uygulamaları için ön hazırlık (özellikle bir kurutucu olarak) yaklaşık 200 °C'ye kadar ısıtmayı gerektirir [Yan vd., 2018].

### 3.10.3. Polimerler

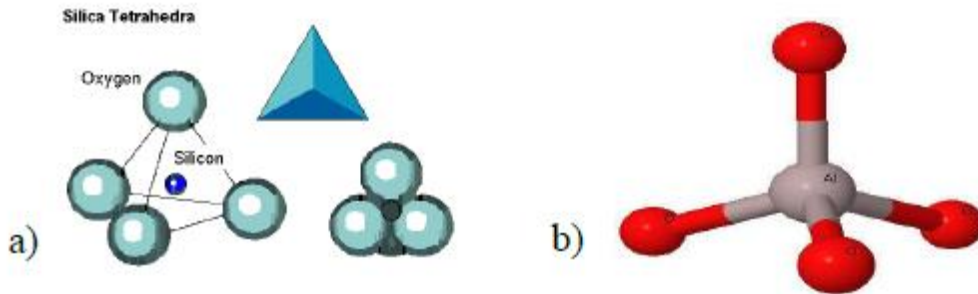
Etkili yüzey alanı genellikle aktif karbondan daha küçüktür, 5-800 m<sup>2</sup> / g. Gözenek çapları yaklaşık 0.3 ile 200 nm arasında değişir [Wisser vd., 2016]. Bazıları hidrofilikkurutucu olarak kullanılabilirken diğerleri oldukça hidrofobik özellikler sergilemektedir.Diğer filtrelerle kıyasla daha yüksek bir fiyat gerektirmesi nedeniyle uygulama alanı biraz sınırlandırılmıştır. Ana uygulama alanı olarakorganik uçucu buharların atık gazdan uzaklaştırılmasını içermektedir [Wisser vd., 2016].

### 3.10.4. Zeolitler

Zeolitler moleküler boyutta boşluklar ve gözenek içeren kristalin alimünasilikatlardır. Zeolitlerin genel formülleri,  $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$  şeklindedir [Satsuma vd., 2011]. M kation (genellikle Na, K, Li veya Ca, Mg, Ba, Sr), n kationun yükseltgenmebasamağı, z zeolit içindeki su molekülü sayısı, x/y ise Al-Si oranıdır ve zeolit türüne göre değişmektedir. Zeolite kristalleri moleküler boyutta gözeneklidir ve bunların yapıları düzenli kanal ve boşluklar içerir (3-15 Å). Su ya da diğer konuk moleküller zeolit boşluklarını doldurarak nano büyüklükte labirentler yaratabilirler. Bunun sonucunda moleküler eleközelliği göstererek seçici ayırma prosesleri (iyon değişim, sorpsiyon) için değişik tipte yeni özellikler kazanabilir [Satsuma vd., 2011].

### 3.11. Zeolit Filtreler ve Özellikleri

Zeolitler gözenekli kristallerdir, alkali veya alkali metallerin (özellikle Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba) hidratlanmış alüminosilikatlarıdır. Yapısal olarak, oksijenlerin hepsinin birbirleri ile paylaşıldığı  $AlO_4$  ve  $SiO_4$  dörtyüzlülerinin, üç boyutta sonsuz bağlanmaları ile oluşan, temel silikat yapısına sahiptirler [Bekkum vd., 1991]. Zeolit matrisi açıktır; kation ve su molekülleri tarafından işgal edilen kanallar ve birbiri ile bağlantılı boşluklar içerir. Kasyonlar oldukça hareketlidir ve genellikle farklı derecelerde diğer kasyonlarla değiştirilebilir. Bu kasyonlar, zeolitlerin adsorpsiyon ve gaz ayırma özelliklerini belirlemede çok önemli rol oynar [Köseoğlu, 2013]. Bu özellikler, gözenekli yapıdaki kasyonların büyüklüğüne, yük yoğunluğuna ve dağılımına büyük ölçüde bağlıdır. Şekil 3.2'de a)  $SiO_4$  ve b)  $AlO_4$  dörtyüzlülerinin yapısı verilmektedir.



**Şekil 3.2.** a)  $SiO_4$  ve b)  $AlO_4$  dörtyüzlülerinin yapısı [Köseoğlu, 2013]

Sentetik ve doğal zeolitlerin, adsorpsiyon, katalitik ve iyon değişim reaksiyon bölgeleri kristal yapısı içindedir. Si' un Al ile eş biçimli yer değiştirmesi, zeolit yapısında negatif yüke neden olmakta ve bu negatif yük zeolit yapısının bölgelerinde tek, çift veya üç değerlikli kasyonların değişimi ile dengelenmektedir [Cansever, 2004]. Hareketli kasyonlar, kanal duvarlarındaki boşluklarda yerleşmiştir ve kanal içerisindeki su molekülleri ile düzenlenmektedir. Zeolit

yapısal formülü, kristalografik birim hücre için  $(M^+, M^{+2}).((AlO_2)_x (SiO_2)_y).wH_2O$  şeklinde açıklanmaktadır. Burada;  $M^+$ veya  $M^{+2}$ , hareketli katyonları; w, su moleküllerinin sayısını, y/x oranı ise Si/Al oranını göstermektedir [Köseoğlu, 2013].

Su moleküllerinin konumu, kanal ve boşlukların büyüklüğüne, şekline ve yapıdaki katyonların doğasına ve sayısına bağlıdır. Su molekülleri, değişebilen katyonların yerini etkiler ve yapı içinde mobilitelerini düzenler. Ekstra matris katyonları hidratlandığında, su moleküllerinin bir kısmını veya tümünü çıkaracağı bölgelere doğru yer değiştirmeye zorlanır [Köseoğlu 2013].

Zeolitler, katyonlar (metal iyonları, amonyum iyonları veya hidrojen iyonları) ve alüminosilikat anyon matrisinden oluşan kristal alüminosilikatlardır. Negatif yüklü parçacıklardan oluşan matris, su molekülleri ve matrise zayıf bir şekilde bağlı olan Ca, K, Na, Mg gibi alkali ve toprak alkali metallerin pozitif yüklü katyonları ile dengelenmesi gereken net negatif yüke sahiptir. Su molekülleri, ısınma ve boşalma ile alüminosilikat matrisi hemen hemen hiç değiştirmeden yapıdan kolaylıkla ayrılabilir. Zeolit gözenekleri, düzenli kanal aralıklarına sahiptir [Köseoğlu 2013]. **Gözenekler, “pencereler” (0,26-0,27 nm) aracılığıyla birbirlerine bağlanırlar ve içi boş kanal zinciri oluştururlar. Zeolitlerde; adsorpsiyon, iyon-değişim olayının yanı sıra, elektron emisyonu, gözeneklerde elektron çoğalması ve gaz boşalması, farklı gazlar ve sıvılar ile dielektrik ve elektrik özellikleri incelenebilir.**

Zeolitler, kristal silikatlar grubundadır ve gaz adsorpsiyonu, su adsorpsiyonu/desorpsiyonu, iyon değiştirme ve katalitik özellikleri gibi fonksiyonel özelliklerinden yararlanılarak çeşitli alanlarda kullanımları sağlanmaktadır [Bekkum vd., 1991]. Aktive edilmiş doğal zeolitlerin bazılarında, zeolitin % 47'si yapılarında bulunan kanallardan gözenekler oluşturabilmekte ve bu zeolitlerin yüzey alanları  $500 m^2 /g$  değerine kadar ulaşabilmektedir. Böylece oldukça yüksek gaz adsorplama değerleri elde edilebilmektedir. Bu özellikleri sayesinde zeolitler koku giderilmesi ve kontrolünde, bazı gazların, gaz karışımlarından seçici olarak ayrılmasında kullanılmaktadır [Köseoğlu,2013].

**Sentetik ve doğal zeolitlerin, adsorpsiyon, katalitik ve iyon değişim reaksiyon bölgeleri kristal yapısı içindedir.**

Si' un Al ile eş biçimli yer değiştirmesi, zeolit yapısında negatif yüke neden olmakta ve bu negatif yük zeolitin yapısal bölgelerinde tek, çift veya üç değerlikli katyonların değişimi ile dengelenmektedir. Hareketli katyonlar, kanal duvarlarındaki boşluklarda yerleşmiştir ve kanal içerisindeki su molekülleri ile düzenlenmektedir. Zeolitin yapısal formülü, kristalografik birim hücre için  $(M^+, M^{+2}).((AlO_2)_x (SiO_2)_y).wH_2O$  şeklinde açıklanmaktadır. Burada;  $M^+$  genellikle  $Na^+$  veya  $K^+$  ;  $M^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ , nadiren de  $Ba^{+2}$ ,  $Li^{+2}$  olmaktadır. w, su moleküllerinin sayısı, y/x oranı Si/Al oranıdır.

**Zeolitlerin moleküler elek özelliği de yine bu halkalar sayesinde gerçekleşmektedir.**

Zeolitlerin yeterince mekaniksel sertliği, yüksek sıcaklık, yıkıcı ortam ve iyonizasyon ısınım etkisine karşı dayanıklılığı, hapsedme kabiliyeti ve moleküler elek özelliği gibi özel parametrelere sahip olması onun kullanıldığı alanları artırmaktadır. Katyonlar kristal yapı içerisinde hareket ederler ve dağılım gösterirler. Gözeneklerde bulunan katyonlar, başka iyonları içeren çözeltilerle temas gelmeleri durumunda bu iyonlarla yer değiştirebilir (iyon değişim özelliği). Bu yöntemle üretilen bir zeolit değişik katyonlar içeren türleri hazırlanabilir. Sulu ortamlarda rahatça hareket edebilen katyonlar, Zeolitlerin yapısındaki su ısıtılarak yapıdan uzaklaştırıldığında, gözenek ve kanallarında belli yerleri seçerler ve sabit duruma geçerler. Katyonlarca seçilen bu yerler Zeolit yapısının gözeneklerinin yapısını değiştirebilmektedir [Meiner vd., 1987]. (seçilen katyonların boyutlarına bağlı olarak değişmektedir.) Böylece katyon değiştirme ile aynı Zeolit yapısının değişik gözenek boyutlarına sahip ve dolayısıyla değişik moleküler elek özelliklerine sahip türleri hazırlanmaktadır. Ayrıca Zeolit gözeneklerinde bulunan katyonların türü, sayısı ve yerleri gözenek içindeki elektrik yük dağılımını etkilemektedir. Polar olan gazlara seçiciliğin artırılması sağlanmaktadır. **Ancak bir zeolit film sensör materyalinin üzerine kaplanır veya katkılanırsa, filtre elemanı olarak görev yapar.** Ayrıca zeolit tabanlı malzemeler kullanılarak seçiciliğin artırılacağı yapılan çalışmalarda da görülmektedir [Şener, 2013; Mir vd., 2017 ; Franke vd., 2003 ]. Zeolit kristalinin dış yüzeyine tutunan molekül miktarı kristal yapıdaki boşlukların içine giren ve bu boşlukları dolduran molekül miktarına göre çok düşük olduğundan zeolitlerde adsorplama olayını bir yüze tutunma olarak değil bir boşluğu doldurmak şeklinde değerlendirilebilir. Çünkü, zeolitinin dış yüzeyine tutunan moleküllerin miktarı, boşlukları dolduran moleküllerin %1'i kadardır. Bir gaz ya da sıvı ile temas ettirilen kuru zeolitinin gözenekleri bu moleküller tarafından hızla doldurulmaktadır. Zeolitinin diğer adsorbenlere göre tercih edilmesindeki etmenlerden birisi de düşük kısmi basınçlarda bile bazı maddeler için sahip oldukları yüksek adsorplama yetenekleridir. Adsorplama kapasitelerinin diğer adsorbanlara göre yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorplama kapasitelerinin olmasıdır [Şener, 2013].

Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri iyon değişimidir. Fakat, bu özellikten sorumlu mikroskopik mekanizmalarının anlaşılması hala tartışılmakta ve cevaplanması gereken çok soru bulunmaktadır. Örneğin, katyon seçiciliğinde kilit rol oynayan, zeolitlerin iç yüzeyinde ekstra matris katyonlarının yerleşiminin önemi sorgulanabilir. Bu durum ya 1) yapısal etkiler ya da 2) enerjik faktörler nedenleriyle olabilir. 2)' de katyonik değişim, ekstra matris katyonu/matris ve ekstra matris katyonu/su etkileşimleri arasındaki yarışa dayalıdır [Çanlı, 2013]. İyon

değişimi bir çözeltideki veya eriyikteki iyonlarla doğal zeolitın alümina silikat yapısındaki katyonların yer değiştirmesi işlemidir. Zeolitler tetrahedral yapılardan oluşmuş iskelete zayıf bağlarla bağlanmış olan katyonlarla kolaylıkla yer değiştirebilirler. İyon değiştirme kapasitesi, iskelet yapısındaki +4 değerlikli Si yerine +3 değerlikli Al miktarının bir fonksiyonudur. Yani Al miktarı arttıkça daha fazla yük eksikliği ortaya çıkacak, sonuçta da yapıdaki alkali ve toprak alkali elementlerinin miktarı artacaktır. Zeolitın iyon değiştirme kapasiteleri 3–4 meq/g'a kadar çıkarılabilmektedir. Genel olarak İyon değişimi tersinir bir işlemdir. İyon değişimi, sorpsiyonu kapsar. Her iki durumda da çözünen iyonlar katı tarafından tutulur. İyon değişimi stokiometrik bir işlem olması dolayısıyla sorpsiyondan farklı olarak kabul edilmektedir. İyon değişiminde, çözeltiden uzaklaşan her iyon, aynı işaretli diğer iyonik türlerin eşdeğer miktarıyla yer değiştirir. İyon değiştiriciler, kimyasal bağlarla veya örgü enerjisiyle bir araya getirilmiş çatıya sahiptir. Bu çatı, karşit iyon adı verilen zıt işaretli iyonlarla dengelenen pozitif veya negatif elektriksel yük fazlalığını taşır. Karşit iyonlar çatıda serbestçe hareket ederler ve aynı işaretli diğer iyonlarla yer değiştirebilirler.

İyon değiştirici, gözeneklerinde karşit iyonların yüzdüğü bir sünger görüntüsü sergiler. Sünger bir çözeltiliye batırıldığında, karşit iyonlar gözenekleri terk edebilirler. Bu işlemde elektriksel nötrlüğün korunması gerekir. Süngerin elektriksel yük fazlalığı, her an, gözeneklerdeki karşit iyonların stokiometrik olarak eşdeğer sayısı ile dengelenmelidir. Böylece, anlık olarak, diğer bir karşit iyon girdiğinde ve çatıdaki yükün dengelenmesi koşuluyla, karşit iyon süngeri terk edebilir. İyon değişim kapasitesi adı verilen bir iyon değiştiricinin karşit iyon içeriği, çatı yükünün büyüklüğü ile verilen ve karşit iyonun doğasına bağlı olmayan bir sabittir. İyon değiştirici çözeltiliye temasta olduğunda, gözenekler yalnızca karşit iyonlar tarafından değil, çözücü ve çözünen tarafından da işgal edilir. Giren çözücünün artışı iyon değiştiricisinin şişmesine yol açar. Giren çözünenin artışı sorpsiyon adı verilen bir olguya neden olur. Yani gözenekler sıvısı ve değiştiricinin dışındaki çözelti şeklindeki iki sıvı faz arasında çözünenin dağılımı değişir [McCusker vd, 2001].

Elektrolitin sorpsiyonu, iyon değiştiricinin karşit iyon içeriğini artırır. Çatıdaki yükü dengeleyen yüklere ilaveten sorplanan karşit iyonlar, es-iyonların eşdeğer miktarı ile bir arada bulunurlar. Es-iyon terimi, değiştirici çatısıyla aynı yük işaretli bütün hareketli iyonik türler anlamına gelmektedir. Bu nedenle, bir iyon değiştiricisinin karşit iyon içeriği yalnızca, çatıdaki yükün büyüklüğüne değil, es-iyon içeriğine de bağlıdır. İyon değişimi stokiometrik bir işlemdir ve kapasitesi karşit iyonun doğasına bağlı değildir. Her iki sorunun fiziksel nedeni elektriksel nötrlük koşuludur. Burada tanımlanan iyon değişim modeli, iyon değişiminin aslında gözenek sıvısı ve dışarıdaki çözelti arasındaki karşit iyonların istatistiksel yeniden dağılımı olduğunu

göstermektedir. Yani ne çatı ne de es iyonların yer almadığı bir işlem şeklinde iyon değişimini tanımlayabiliriz. İyon değişimi bir difüzyon işlemidir. Difüzyon hızı, karşıt iyonların mobilitesine bağlıdır.

Elektriksel kuvvetler, iyonların akısını etkiler ve akıtsa sapmalar olur. İyon değişim dengesinde, iyon değiştirici ve çözeltideki karşıt iyon türlerinin konsantrasyon oranları aynı değildir. Bir iyon türünün tercih edilmesinin çeşitli nedenleri olabilir.

- 1- Yüklü çatı ve karşıt iyonlar arasındaki elektrostatik etkileşmeler, karşıt iyonun boyutuna ve özellikle değerliğine bağlıdır.
- 2- Elektrostatik kuvvetlere ilaveten iyonlar ve çevresi arasındaki diğer etkileşmelerde etkilidir.
- 3- Büyük karşıt iyonlar, iyon değiştiricinin dar gözeneklerine giremezler

Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenerken yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder.

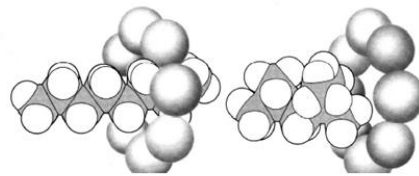
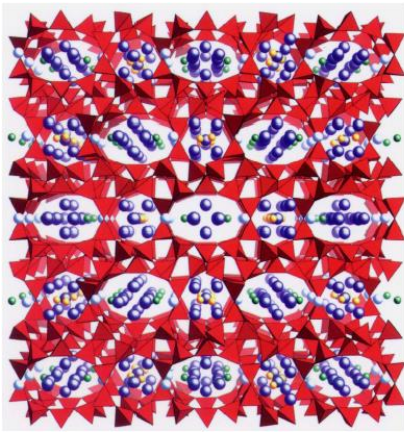
**Zeolitlerin adsorpsiyon yapmasında en önemli özelliklerinden biri bal peteğine benzeyen mikro gözenekli bir yapıya sahip olmasıdır. Mikro pencereler birleşerek bir boşluk ve kanal sistemi oluştururlar** [Köseoğlu,2013]. Bu boşluklara uygun büyüklükteki gaz ve sıvı molekülleri ile doldurulabilir. **Ancak zeolitlerin, homojen bir mikro petekler ve kanal giriş çapına sahip olmaları nedeniyle, sadece bu gözeneklerden geçebilecek büyüklükteki bir gaz veya sıvı molekülleri adsorplanabilir. Daha büyük moleküller bu gözeneklerin dışında kalır. Bu özelliklerinden dolayı zeolitlere moleküler elek adı verilir** [Yücel ve Çulfaz 1984, Breck, 1974]. Zeolitlerde adsorpsiyon yüzeye moleküllerin tutunmasından çok, mikro gözeneklerin içine dolmasından kaynaklanır. **Adsorpsiyon olayını denetleyen mikro gözeneklerin alanı, birkaç yüz m<sup>2</sup>/g mertebesinde**dir. Zeolitler yaklaşık olarak kuru ağırlıklarının % 30'una kadar gaz veya sıvı molekülünü adsorplayabilir [Çetinel,1993]. Zeolitlerin adsorpsiyonu çeşitli parametrelere bağlıdır. Bunlar [Kurama, 1994]:

- ✓ Mikro gözenekler içine girebilme imkânı
- ✓ gözenek boyutları ve geometrisi
- ✓ Sıcaklık
- ✓ Basınç
- ✓ İçyapısındaki katyonların boyutu ve düzeni
- ✓ Adsorbe olan gazın veya sıvının molekül yapısı ve büyüklüğü

Zeolitlerin katalizör olarak kullanılabilmeleri ise onların yüksek asidik özellikleri, yüzey ve gözenek özellikleri ile ilişkilidir. Başka bir deyişle zeolitler Brönsted ve Lewis asidi özelliği gösterirler. Zeolit mineralleri alkanların parçalanması ve izomerleşmesi, aromatik hidrokarbonların alkinlenmesi gibi karbonyum iyonunun olduğu tepkimeler için mükemmel katalizörlerdir. Katalitik etkinlik gösteren merkezler çoğunlukla yapıdaki katyonların bulunduğu yerler olarak gösterilebilir.

### 3.11.1.Adsorpsiyon

Zeolitlerin adsorpsiyon yapmasında en önemli özelliklerinden biri bal peteğine benzeyen mikro gözenekli bir yapıya sahip olmasıdır. Mikro pencereler birleşerek bir boşluk ve kanalsistemi oluştururlar. Bu mikro gözenekler, normal oda sıcaklığında su molekülleri ile doludur [Hugon vd., 2000]. Zeolitik su olarak adlandırılan bu su molekülleri, zeolitler ısıtıldığında yapıdan uzaklaşırlar. Bu boşluklara uygun büyüklükteki gaz ve sıvı molekülleri ile doldurulabilir. Ancak zeolitlerin, homojen bir mikro petekler ve kanal giriş çapına sahip olmaları nedeniyle, sadece bugözeneklerden geçebilecek büyüklükteki bir gaz veya sıvı molekülleri adsorplanabilir. Daha büyük moleküller bu gözeneklerin dışında kalır. Bu özelliklerinden dolayı zeolitler moleküler elek adı verilir [Breck, 1974]. Zeolitlerde adsorpsiyon yüzeye moleküllerin tutunmasından çok, mikro gözeneklerin içine dolmasından kaynaklanır. Adsorpsiyon olayını denetleyen mikro gözeneklerin alanı, birkaç yüz  $m^2/g$  mertebesinde dir. Zeolitler yaklaşık olarak kuru ağırlıklarının % 30'una kadar gaz veya sıvı molekülünü adsorplayabilir [Vilaseca vd., 2007].



**Şekil 3.3.** Moleküler Elek olarak zeolit filtreler [Vilaseca vd., 2007]

Eğer zeolit film algılayıcı yüzey üzerine büyütülürse, yüzeye gönderilen gazlar ile algılayıcı yüzey arasında bir bariyer görevi görür. Böylelikle gaz moleküllerinin algılayıcı yüzey ile etkileşimini engeller. Ancak zeolit kanallarından daha küçük boyutlara sahip olan gaz moleküllerinin geçişini sağlar. Literatür de gaz sensör uygulamalarında seçiciliği arttırmak için

kullanılan bir metot olarak yer almaktadır. Pd katkılı  $\text{SnO}_2$  sensör üzerine LTA zeolite filmin büyütülmesi [Vilaseca vd., 2007],  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  sensörü üzerine Pd depolanmış MFI zeolite filmin büyütülmesi [Sahner vd., 2006],  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Au/SnO}_2$  sensörü üzerine FER zeolite filmin büyütülmesi [Fukui vd., 1997],  $\text{SnO}_2$  sensörü üzerine MOR zeolit filmin büyütülmesi [Hugon vd., 2000] vb. çalışmalar literatürde mevcuttur. Bir diğer önemli optimizasyon parametresi ise büyütülen zeolit filmin kalınlığıdır. Zeolit filmin kalınlığı sensör zamanını, duyarlılığı ve seçiciliği etkileyen önemli bir faktördür. Kalın zeolit filmlerde seçicilik artırılabilir ancak sensör zamanı ve duyarlılıklarında düşmeler görülmektedir. Sahner ve ark., zeolit filmin kalınlığı arttıkça  $\text{NO}+\text{propan}$  karışımındaki propan seçiciliğinin arttığını ancak sensör zamanının dakikalar mertebesine çıktığını ve duyarlılıklar da düşme gözlemlendiğini rapor etmişlerdir [Sahner vd., 2008].

### 3.11.2. İyon Değişirme

İyon değişimi bir çözeltideki veya eriyikteki iyonlarla doğal zeolit alümina silikat yapısındaki katyonların yer değiştirmesi işlemidir. Zeolitler tetrahedral yapılardan oluşmuş iskelete zayıf bağlarla bağlanmış olan katyonlarla kolaylıkla yer değiştirebilirler. Zeolit in iyon değişirme kapasiteleri 3–4 meq/g'a kadar çıkarılabilmektedir. İyon değişirme kapasitesi, iskelet yapısındaki +4 değerlikli Si yerine +3 değerlikli Al miktarının bir fonksiyonudur. Yani Al miktarı arttıkça daha fazla yük eksikliği ortaya çıkacak, sonuçta da yapıdaki alkali ve toprak alkali elementlerinin miktarı artacaktır [Sahner vd., 2008].

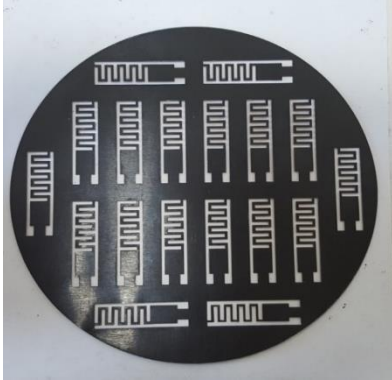
## BÖLÜM 4

### MATERYAL VE YÖNTEM

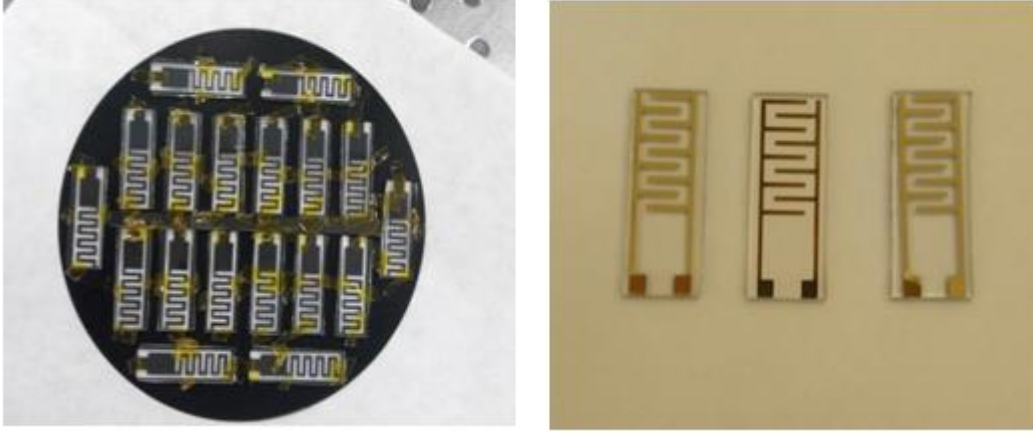
#### 4.1. Altaşların Hazırlanması

Büyütülecek numunelerin altaşı olarak cam kullanıldı. Cam altaş malzemeler, 8 mm genişlikte ve 25 mm uzunlukta kesildi. Kesim işleminin ardından cam altaşlar, öncelikle 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 altaş malzemeler daha sonra azot gazında kurutuldu. Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra altaşlar üzerine altın interdigital (IDT) kontakların üretimi için gerekli çalışmalar yürütüldü.

Öncelikle Ostim organize sanayi bölgesinde lazer sistem ile IDT kontaklar için Şekil4.1.'de gösterildiği gibi metal levhalar üzerinde maske hazırlandı. Elektrot kalınlığı 1 mm olarak seçildi. IDT kontak yapımları için VAKSIS marka PVD Vapor 3T model Thermal Evaporation cihazı kullanıldı. İlk olarak % 99,9 saflıkta altın, maske üzerine Şekil 4.2.'deki gibi yerleştirilen cam yüzeyler üzerine buharlaştırıldı.



**Şekil 4.1.** Interdigital kontaklar için hazırlanan maskeler



**Şekil 4.2.** Hazırlanan cam alttaşların maskeye yerleştirilmesi ve altın IDT elektrot kaplı alttaşlar

#### **4.2. Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction (SILAR) Tekniği ile Çözeltilerin Hazırlanması**

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

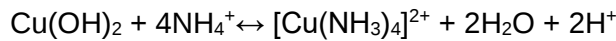
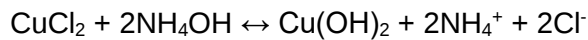
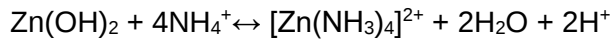
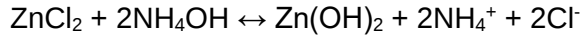
SILAR, alttaş ile çözelti arasında bir dizi ardışık reaksiyonları içeren sulu çözelti tekniği olup alttaş olarak kullanılan malzemenin üzerine büyütülecek bileşik yarıiletkenin her bir türünün iyonlarını içeren sulu çözeltiler içerisinde belli bir sıra ile daldırılmasıdır [Yıldırım, 2010]. SILAR tekniğinde, alttaş üzerine büyütülecek malzemenin kalınlığının kontrol edilebilmesi SILAR döngü sayısının belirlenebilmesi ile mümkündür ve bu durum SILAR ince film büyütme yönteminde en önemli parametrelerden biridir. Döngü sayısı arttıkça film kalınlığı artar ve daha kararlı bir yapı elde edilir. Ancak SILAR döngü sayısının çok fazla olması da uygun değildir. Çünkü film kalınlığı belli bir değerin üzerine ulaştıkça iyonlar tortu şeklinde yüzeyde birikmeye başlayacak bunun sonucunda kopmalar daha kolaylaşacak ve filmin kalitesi düşecektir [Pathan vd., 2004].

SILAR tekniği, uygulama olarak basit olmasının yanında birçok avantaja sahiptir: Bunlar; (i) Filmi, herhangi bir elementin herhangi bir oranında katkılanmak için, sadece onu katyonik veya anyonik çözeltinin bazı formlarına katmak yeterlidir ve bu oldukça kolay bir yoldur. (ii) SILAR, ne yüksek kalitede hedef veya altlık, ne de herhangi bir aşamada vakum gerektirmemektedir ki bu durum ince film büyütme teknikleri ile kıyaslandığında büyük kolaylık ve düşük maliyet

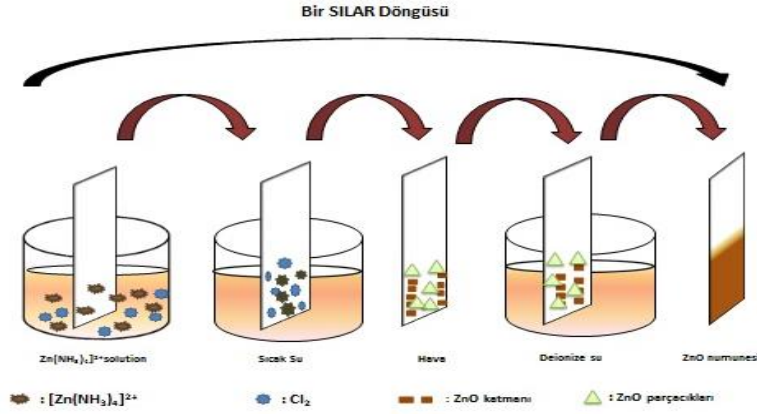
sağlar. (iii) Üretilecek ince filmin kalınlığı, SILAR döngüsü sayısını değiştirmek suretiyle rahatlıkla kontrol edilebilir. (iv) Oda sıcaklığında yapılan işlemlerle, film büyütülebilir. (v) Yüksek enerjili yöntemlerinden farklı olarak çökeltilen materyal için zararlı olabilecek ısınmalara yol açmaz. (vi) Altlık malzeme, boyutlar ve yüzey profili ile ilgili neredeyse hiçbir sınırlama yoktur. Bundan başka diğerlerine göre ucuz, basit ve geniş alanda çökeltme yapmak için kullanışlıdır [Çorlu vd., 2017]. Cam beherler içerisinde, oda sıcaklığında kolaylıkla büyütme işlemi gerçekleştirilebilir. Büyütme işlemi yapılacak kimyasal malzemeler ucuzdur ve kolay bulunabilir. Kimyasal bir yöntem olmasından dolayı hem ucuz hem de çeşitli altlıklar kullanılabilir. Çözeltilerin kolaylıkla ulaşabileceği herhangi bir çözünmez yüzey ince film üretimi için tercih edilmelidir. Temel yapı malzemeleri atomlar yerine iyonlar olduğu için, hazırlık parametreleri kolaylıkla kontrol edilebilir, en iyi yönelim ve tanecik yapısı elde edilebilir [Yıldırım vd., 2016].

#### 4.2.1 Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O Numunelerinin Büyütülmesi

Her bir altın interdigital kontaklı cam alttaşlar temizlendi. Temizleme işleminden sonra istenilen katkı oranında çözeltiler hazırlandı. ZnO, Zn<sub>0,75</sub>Cu<sub>0,25</sub>O, Zn<sub>0,50</sub>Cu<sub>0,50</sub>O, Zn<sub>0,25</sub>Cu<sub>0,75</sub>O ve CuO ince filmlerin SILAR tekniğiyle büyütülme yöntemi ile büyütüldü. İstenilen katkı oranında çözeltiler hazırlandı. Büyütme aşamasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar aşağıda verildi:



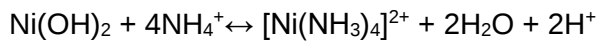
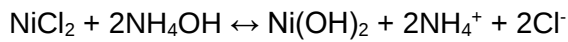
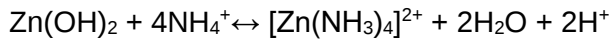
ZnCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> ve NH<sub>3</sub> çözeltileri karıştırıldığında yukarıdaki reaksiyonlar gerçekleşir ve [Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> ve ([Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>) (pH≈10) kompleksi oluşur. Alttaş malzemesi [Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> ve ([Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>) çözeltisi içerisinde 20 saniye bekletildi ve sulu ince film alttaş taban malzeme yüzeyine kaplandı. Taban malzemesi çözelti içerisinde çıkarılıp ve 90 °C sıcaklığındaki saf su içerisinde 7 saniye bekletildi. Burada amaç, Cu(OH)<sub>2</sub>→CuO ve Zn(OH)<sub>2</sub>→ZnO dönüşümünü sağlamaktır. Sıcak sudan çıkarılan alttaşlar hava ortamında 60 saniye bekletildi. Daha sonra 30 saniye boyunca oda sıcaklığındaki saf suda bekletildi. Böylelikle bir SILAR döngüsü tamamlanmış oldu ve alttaşlar üzerine Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O filmleri büyütüldü.



**Şekil 4.3.** SILAR Büyütme Tekniği

#### 4.2.2 $Zn_{1-x}Ni_xO$ Numunelerinin Büyütülmesi

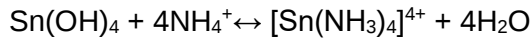
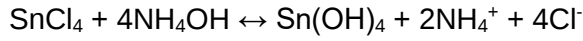
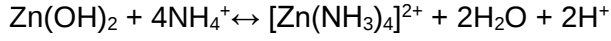
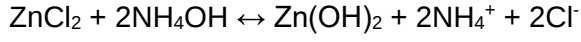
Her bir altın interdigital kontaklı cam alttaşılar temizlendi. Temizleme işleminden sonra istenilen katkı oranında çözeltiler hazırlandı.  $ZnO$ ,  $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$ ,  $Zn_{0,50}Ni_{0,50}O$ ,  $Zn_{0,25}Ni_{0,75}O$  ve  $NiO$  ince filmlerin SILAR tekniğiyle büyütülme yöntemi ile büyütüldü. İstenilen katkı oranında çözeltiler hazırlandı. Büyütme aşamasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar aşağıda verildi:



$ZnCl_2$ ,  $NiCl_2$  ve  $NH_3$  çözeltileri karıştırıldığında yukarıdaki reaksiyonlar gerçekleşir ve  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  ve  $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$  ( $pH \approx 10$ ) kompleksi oluşur. Alttaş malzemesi  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  ve  $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$  çözeltisi içerisinde 20 saniye bekletildi ve sulu ince film alttaş taban malzeme yüzeyine kaplandı. Alttaş malzemesi çözelti içerisinde 7 saniye bekletildi. Burada amaç,  $Ni(OH)_2 \rightarrow NiO$  dönüşümünü sağlamaktır. Sıcak sudan çıkarılan alttaşlar hava ortamında 60 saniye bekletildi. Daha sonra 30 saniye boyunca oda sıcaklığındaki saf suda bekletildi. Böylelikle bir SILAR döngüsü tamamlanmış oldu ve alttaşlar üzerinde  $Zn_{1-x}Ni_xO$  filmleri büyütüldü. Küçük katkılanan numuneler için aynı işlemler katkı oranları değişerek tekrarlanmıştır.

#### 4.2.3 $Zn_{1-x}Sn_xO$ Numunelerinin Büyütülmesi

Her bir altın interdigital kontaklı cam alttaşlar temizlendi. Temizleme işleminden sonra istenilen katkı oranında çözeltiler hazırlandı.  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{0,50}\text{Sn}_{0,50}\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{0,25}\text{Sn}_{0,75}\text{O}$  ve  $\text{SnO}_2$  ince filmlerin SILAR tekniğiyle büyütülme yöntemi ile büyütüldü. İstenilen katkı oranında çözeltiler hazırlandı. Büyütme aşamasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar aşağıda verildi:



$\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$  ve  $\text{NH}_3$  çözeltileri karıştırıldığında yukarıdaki reaksiyonlar gerçekleşir ve  $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}$  ve  $([\text{Sn(NH}_3)_4]^{4+})$  ( $\text{pH} \approx 10$ ) kompleksi oluşur. Alttaş malzemesi  $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}$  ve  $([\text{Sn(NH}_3)_4]^{4+})$  çözeltisi içerisinde 20 saniye bekletildi ve sulu ince film tabakası taban malzeme yüzeyine kaplandı. Taban malzemesi çözelti içerisinde çıkarılıp ve  $90^\circ\text{C}$  sıcaklığındaki saf su içerisinde 7 saniye bekletildi. Burada amaç,  $\text{Sn(OH)}_4 \rightarrow \text{SnO}_4$  dönüşümünü sağlamaktır. Sıcak sudan çıkarılan alttaşlar hava ortamında 60 saniye bekletildi. Daha sonra 30 saniye boyunca oda sıcaklığındaki saf suda bekletildi. Böylelikle bir SILAR döngüsü tamamlanmış oldu ve alttaşlar üzerinde  $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$  filmleri büyütüldü. Küçük katkılanan numuneler için aynı işlemler katkı oranları değişerek tekrarlanmıştır.

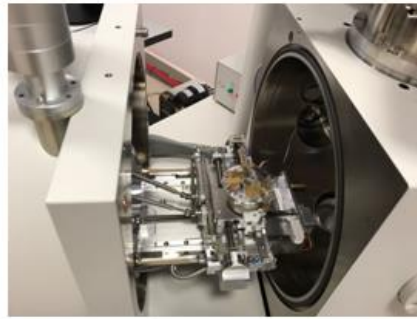


**Şekil 4.4.** Laboratuvarımızda SILAR Tekniği ile Yapılan İnce Film Büyütme Çalışmaları

#### 4.3. Üretilen İnce filmlerin Yapısal, Optik ve Morfolojik Karakterizasyonu

**Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)**, odaklanmış bir elektron demeti ile numunelerin yüzeyini tarayarak numunelerin yüzey görüntülerini elde eden bir elektron mikroskobu türüdür [Söyleyici, 2011]. Numune yüzeylerinden görüntü elde edebilmek için cihaz içerisinde bulunan elektron tabancasının V-şeklindeki tungsten filamanı vakum içerisinde yaklaşık 2800 °C'lik sıcaklığa kadar ısıtılır. Termoiyonik olayla tungstenden elektronlar salınır ve bunlar ~ 30 kV'luk negatif bir potansiyel yardımıyla filamandan itilirler. Havası boşaltılmış tüp içerisinde geçen elektronlar, tüpün etrafına yerleştirilmiş olan elektromanyetik mercekler (2 veya 3 tane) yardımıyla numune üzerine odaklanırlar. Tarayıcı bobinler odaklanmış elektron demetinin, numuneyi bir baştan bir başa taramasını sağlar. Numuneden yayınlanan elektronlar detektörler tarafından toplanarak, gelen demet ile eş zamanlı olarak taranan, katot ışınları tüpü üzerinde görüntü oluştururlar. Görüntü kontrastı, elektronik kontrol düğmelerinin ayarlanması ile geniş ölçüde değiştirilebilir [Memişoğlu, 2010].

Genel olarak bir SEM cihazında elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif mercek, bu merceğe bağlı çeşitli çapta aparatlar ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri bulunur. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır [Söyleyici, 2011]. Bu çalışmada yüzey kaplama gerektirmediği için oda sıcaklığında Quanta FEG 450 SEM cihazı kullanılarak, üretilen numunelerin SEM ölçümleri Erzincan Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda yapıldı.



**Şekil 4.5.** Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

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

kullanılan malzeme tahrip olmaz. XRD ölçümleri ile elde edilen desenler üretilen numunelerin karakteristik bir özelliğidir ve her numune için farklı bir kırınım deseni elde edilir [Dönük, 2012]. Desenlerdeki piklerin şiddetleri ve pik genişlikleri baz alınarak filmlerin kristalleşme seviyeleri, tanecik boyutları hakkında bilgi edinilebilir. Katıların kristal yapıları, katıyı oluşturan atom, atom grupları ve moleküllerin üç boyutlu uzayda belirli bir geometrik düzende sıralanarak bir araya gelmesiyle oluşur. Kristal yapıların analizinde X-ışınlarının kırınımından yararlanılmaktadır. X-ışınları, uygun şartlarda kristal içerisinde kırınıma uğrarlar. Kırınıma uğrayan ışınların doğrultusu; kristalin birim hücresinin şekli ve boyutları hakkında, bu ışınların şiddeti ise; birim hücredeki atomların konumları hakkında bilgi vermektedir [Dönük, 2012].

Kristallerde kırınım olayı Bragg kanunu ile fiziksel bir model oluşturur. Bir birine paralel olan atomik düzlemlere tek dalga boylu X-ışınları gönderildiğinde ışınlar yansımaya uğrar. Gelen ışınla yansıyan ışın arasındaki yol farkı;  $n\lambda = 2d \sin\theta$  şeklinde olur. Bragg bağıntısı basit fakat deneysel sonuçlarla uyumlu olan tek ifadedir. X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması durumunda yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, dalga boyunun ( $\lambda$ ) tam katlarına eşit olacağından, ışınlar aynı faza sahip olur. Kırınıma uğrayan, yani atom düzlemlerinden yansıyan x-ışınlarının aynı fazda olması durumunda difraksiyon deseni oluşur. Bu kırınım olayında X-ışınları elastik olarak saçılır ve dolayısıyla enerjisi değişmez [Dönük, 2012].

Üretilen numunelerin XRD ölçümleri Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde Şekil 4.6.'de fotoğrafı görülen dalga boyu  $\lambda = 1,5405 \text{ Å}$  olan  $\text{CuK}\alpha$  olan XRD cihazı ile yapıldı. Ölçümler oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında yapıldı.



**Şekil 4.6.** X-Işınları Kırınımı Cihazı

**Optik soğurma ölçümleri,** bir yarıiletkenin yasak enerji aralığını belirlemek için en çok kullanılan metotlardan birisidir. Eğer yasak enerji aralığı belirlenecek numune üzerinden ışın geçirilmesine uygun bir malzeme ise bu yöntem kullanılır. Yapılan bu ölçümler, üretilen numuneler ölçüm sırasında ve öncesinde herhangi bir zarar görmediği için oldukça tercih edilir. Kaynaktan gelen ışın monokromatörden geçerek ışın bölücüye gelir, ışın bölücü de birisi referans diğeri numune hücrelerine gönderilmek üzere gelen ışını ikiye ayırır [Çankaya, 2015]. Ayrılan ışınlar aynalar vasıtasıyla referans ve numune hücrelerine gönderilir. İnce filmlerde tamamen filmden gelen soğurmayı ölçmek için spektrometrenin referans gözü üzerine film büyütülen taban malzemenin konulması gerekir. Böylece soğurulduktan sonra her iki fotodedektöre gelen ışınlar fark yükseltecinde kıyaslanarak bilgisayara gönderilir. Filmden gelen soğurma bilgisayardaki uygun yazılım sonucunda ölçülür [Çankaya, 2015]. Üretilen numunelerin optik soğurma ölçümleri ise Şekil 4.7.'de gösterilen UV-VIS 1800 Shimadzu 523 nm dalgaboylu cihazı kullanılarak yapıldı.



**Şekil 4.7.**Optik Soğurma Cihazı

#### 4.4. Üretilen İnce Filmlerde Tavlama İşleminin Yapılması

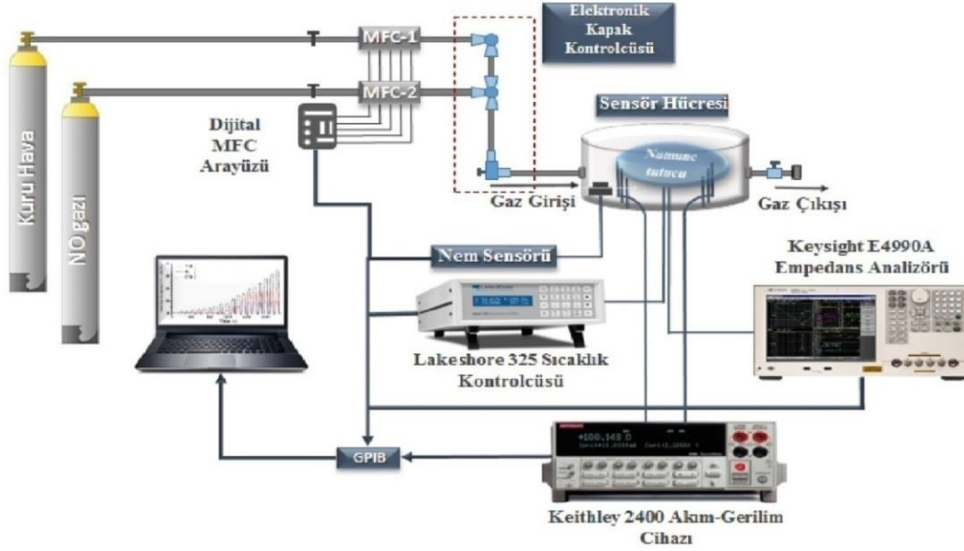
Büyütme işleminin ardından gaz ölçümleri yapılan sensör malzemeleri tavlama fırınında farklı sıcaklıklarda (250 °C, 300 °C ve 350 °C sıcaklıklarda) 13 dakika azot gazı ortamında tavlandı.



**Şekil 4.8.** Tavlama Fırını

#### 4.5. Gaz Algılama Ölçümleri

Bilgisayar kontrollü gaz algılama ölçüm sisteminin blok diyagramı Şekil 4.9'da verildi. Bu ölçüm sistemi Keithley 2400, gaz ölçümleri için modifiye edilmiş sensör hücresi, LakeShore 325 sıcaklık kontrol cihazı, MKS marka kütle akış kontrolcüler (MFC), Keysight E4990A empedans ölçüm cihazı, GPIB arabirimi, yüksek saflıkta kuru hava, NO gazı ve vakum pompasından oluşmaktadır.



**Şekil 4.9.** Gaz ölçüm sisteminin blok diyagramı

Gaz sensör sistemi; nem kontrolcüsü, numune tutucu, hedef gazın giriş ve çıkışını sağlayan gaz vanaları ve sensörün Keithley 2400 cihazı ile Keysight E4990A empedans cihazına bağlanabilmesi için BNC konnektörlerden oluşur. Sıcaklık kontrolünün sağlanabilmesi için Lakeshore 325 sıcaklık kontrolcüsüne ait bağlantı uçları sensör hücresinde mevcuttur. Tüm ölçüm cihazları GPIB arabirim üzerinden bilgisayara bağlıdır ve Labview tabanlı bilgisayar programı tarafından kontrol edilmektedir. Program yardımıyla hücre içerisindeki nem oranı kontrol edilmekte ve hücre içerisindeki sensörlerin %25 ile %100 nem arasındaki oranlarda gaz algılama ölçümleri yapılabilmektedir. Gaz algılama ölçümleri Keithley 2400 cihazı kullanılarak yapıldı. Öncelikle büyütülen sensörler sensör hücresine yerleştirildi. Lakeshore 325 sıcaklık kontrolcüsü kullanılarak hücreye yerleştirilen sensörler belirlenen sabit sıcaklık ortamında tutuldu. Sensör yüzeyine gaz akışı, (MKS) kütle akış kontrolcülerini kullanılarak sağlandı. Akış kontrolcülerini kullanılarak istenilen hedef gaz konsantrasyonları ayarlandı ve gaz algılama ölçümleri yapıldı. Ölçüm esnasında bilgisayar programı sayesinde zamana bağlı akım değerleri dosyaya kaydedilirken eş zamanlı olarak sonuçların ekranda görülmesi sağlanır. Empedans ölçümleri Keysight E4990A (20 Hz - 10 MHz) cihazı kullanılarak gazın yokluğunda ve farklı konsantrasyonlardaki NO gazı varlığında empedans ölçümleri yapıldı.

Şekilden görüldüğü gibi ölçümler esnasında sensörün bulunduğu gaz sensör ölçüm hücresine giren hava/gaz oranı MKS marka kütle akış kontrolcülerini (Mass Flow Controller (MFC)) kullanılarak bilgisayar programı yardımıyla kontrol edilmektedir. Bu kütle akış kontrolcülerini ölçüm sistemine ve bilgisayara ara birim üzerinden bağlıdır. Kütle akış kontrolcülerinden bir tanesi (MFC1) kuru hava akışını kontrol ederken diğeri (MFC2) hedef gazın (azot monoksit

(NO)) akışını kontrol etmektedir. Kuru hava akışı bilgisayar programının belirlediği oranda MFC1 tarafından kontrol edilirken tercih edilen ppb düzeyindeki hedef gaz seviyesini oluşturacak kadar NO gazı diğer kontrolcü MFC2 den geçiş yapılmaktadır. Gaz akış hızı kütle akış kontrolcüsü tarafından SCCM (Standard Cubic Centimeters (per) Minute) cinsinden kontrol edilir. Bilgisayar programında gerekli denklemler kullanarak hesaplamalar yapılır ve SCCM cinsinden ppm cinsine çevrilerek ölçümler bilgisayar programı yardımıyla yapılır. Ölçüm sistemimizde MKS gaz akış kontrolcülerini ve üretici firmanın vermiş olduğu kodlara sahip bilgisayar programı kullanılmaktadır. **Gaz akış kontrol sistemi 1 ppb ile 50 ppm arasındaki gaz konsantrasyonları için tasarlanmıştır. Ayrıca MFC1 ve MFC2 nin hassasiyet özellikleri ve bu aralığa uygun olacak şekilde seçilmiştir.** Gaz ölçüm deneyleri yapılırken çalıştırılan programda gazın cinsi (NO, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, CO vb) ve tercih edilen gaz konsantrasyon oranı ppm (ppb) cinsinden seçilir. Bundan sonrası bilgisayar programı yardımı ile program içine gömülü gerekli gaz bağıntıları ve yine sistem içerisindeki kütüphanede saklı gazların özellikleri ile gerekli komutlar sağlanarak kütle akış kontrolcülerini kontrol edilir. Böylece tercih edilen oranda hava/gaz konsantrasyonu sağlanmış olur. Kütle akış kontrolcülerinin çalışma sistemi aşağıda anlatılmıştır

MKS akış kontrol teknolojisi, kütüphanesinde depolanmış gaz parametrelerinin bir bilgisayar kullanarak kullanıcıya kolayca yapılandırmasına ve gaz akış hızını kontrol etmesine olanak tanıyan üstün özelliklere sahip bir yazılıma sahiptir. Mevcut MKS gaz ve fonksiyon kütüphanesi sayısı 90'ın üzerindedir ve ortak (yaygın) kullanılan gazları içerir. Araştırmacıların çalışma verimini artırmasına yardımcı olmak için MKS gaz akış kontrolcüler, yüksek işlevselliğe ve performansa sahip teknolojik gelişmeleri içerir. Gelişmiş Dijital Algoritmalar yardımıyla gerçek zamanlı doğru akış kontrolünü, proses gazı akışının doğruluk ve tekrarlanabilirliğin gerçek zamanlı kontrolünün sağlanmasını PID tabanlı akış kontrolcülerini ile sağlar. En iyi kontrol performansı için arabirimi aracılığıyla cihazın giriş basıncını belirtebilir. MFC, akış okumasını ayar noktasına kıyaslar ve vanayı ayarlar.

Gaz kütle ve akış kontrolcülerini; dört ana bölümden oluşur:

- Kütle akış transduser
- Kontrol elektroniği
- Kontrol vanası
- Akış sistemi (akışı MFC tarafından kontrol edilir)

Kütle akış transduseri patentli bir MKS sistemidir. Ancak akış kontrol sırasında gazın kütle akışını ölçmek için kullanılan üstün sensör tasarımına sahiptir. Kontrol elektroniği, kütle akışı

transduserindeki birbirleri arasındaki yakın döngüsel etkileşimi etkili biçimde koordine eder ve sistemini kontrol etmek için ana makine kontrolöründen orantılı bir kontrol vana ile hızlı ve doğru gaz akışı sağlar.

Gaz, kontrol vana vasıtasıyla hareket eder, verilen değer noktasına göre de bir oranını düzenler ve cihazı kontrol sistemine bağlar, daha sonar gaz kurulu akış hızında kontrolcüden çıkar. Gerçek akış hızı okunması istenen değerden düşük olduğunda, MFC vanayı açarak sisteme giren gaz miktarını ayarlamaya başlar. Vana açıldıkça, yeterli diferansiyel basınç varsayılır. Akış kontrolöründen, gaz ölçüm haznesine girer, ayar noktası değerini karşılamak üzere yükselir. Gerçek akış hızı okunması istenen değerden fazla olduğunda, MFC, vanayı kısarak sisteme giren gaz miktarını azaltır. Vana kısıldığında, hücreye giren az miktarda gaz akışı vardır. Böylece akış oranı ayar noktası değerini karşılayacak şekilde azalır. İstenen düzeyde hedef gaz akışı sağlanmış olur. [Bkz. MKS firmasının MFC kullanım kılavuzu]

#### **4.6. Temel Bileşen Analizleri**

Temel Bileşenler Analizi, temel faktörlerin ya da bir genel nedensel faktörün etkisiyle ortaya çıkan, değişkenler arasındaki ilişkileri tanımlamaya yarayan bir tekniktir. Temel bileşenler analizinde değişkenlere keyfi ağırlık verilmesinden kurtulunurken, çok sayıda değişkenden, bu değişkenlerin sahip oldukları bilginin büyük bir kısmını taşıyan daha az sayıda yeni değişkenler elde edilerek, değişkenler arası bağımlılık yapısı ortadan kaldırılmaktadır. Ayrıca, sonuçlar üzerinde istatistiki anlamlılık testleri de yapılabilir. Diğer taraftan, seçilen, daha doğrusu veri tabanı bulunabilen bütün değişkenlerin belirlendiği uzayda illerin yerlerini tespit edip, bunlar arasındaki farklılıkları herhangi bir uzaklık tanımına göre belirlemek anlamlı olmamaktadır. Çünkü böyle durumlarda, değişkenler arasındaki karşılıklı ilişki dikkate alınamamakta, göstergelerin seçimi aşamasında bile tek bir olayın farklı ölçümleri tekrar değerlendirilerek, gelişmişliğin bir boyutu önceden ağırlıklandırılmış olmaktadır [Tatlıdil, 1992].

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

## BÖLÜM 5

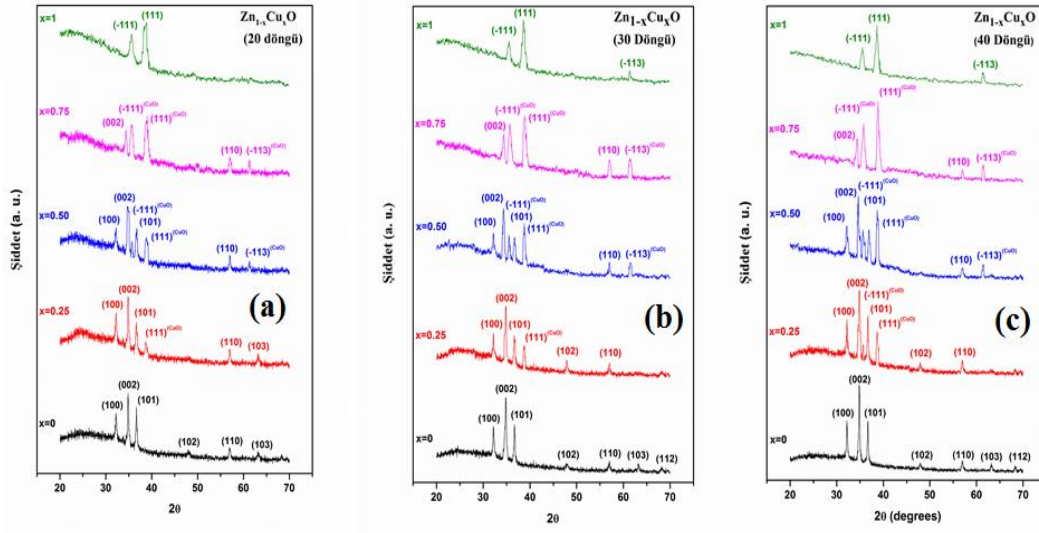
### BULGULAR

#### 5.1. Giriş

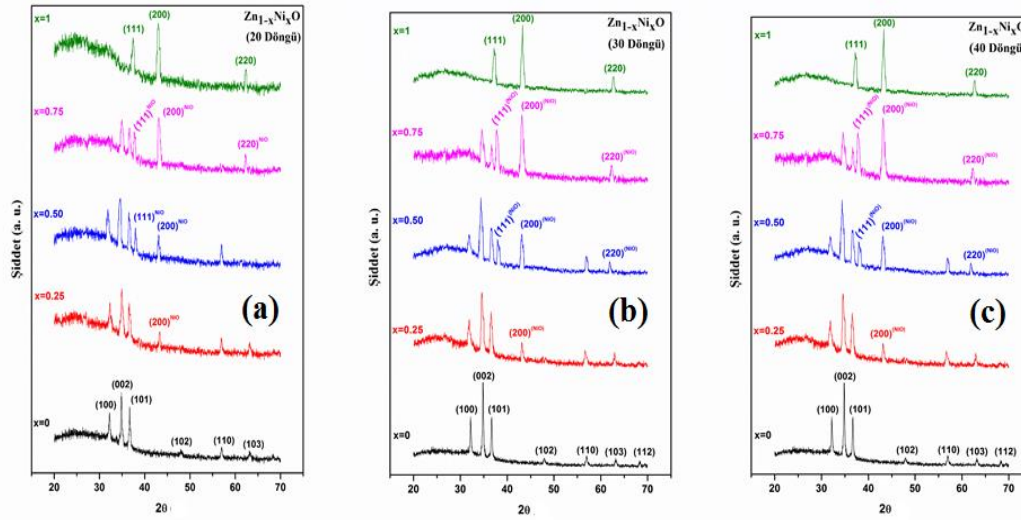
Bu bölümde farklı SILAR döngülerde üretilen  $Zn_{1-x}Cu_xO$ ,  $Zn_{1-x}Ni_xO$  ve  $Zn_{1-x}Sn_xO$  ince filmlerin XRD, SEM, EDAX ve optik soğurma analizleri yapıldı ve sonuçlar yorumlandı. Öncelikle numunelerin gaz sensörü olarak çalışma sıcaklığını belirlemek için sıcaklığa bağlı gaz algılama ölçümleri yapıldı. Duyarlılığın en yüksek olduğu sıcaklık çalışma sıcaklığı olarak belirlendi ve farklı gaz konsantrasyonlarında dinamik gaz sensör ölçümleri yapıldı. Daha sonra üretilen sensörlerin seçicilik ölçümleri yapıldı. Daha sonra sensörler farklı sıcaklıklarda tavlansak tüm analizler yeniden yapıldı. İnce filmlerin XRD, SEM, EDAX ve UV optik soğurma analizleri tekrar yapıldı. Böylelikle tavlamanın ince filmler üzerindeki etkileri incelendi. Gaz algılama ve seçicilik ölçümleri tekrarlanarak maksimum duyarlılık sergileyen sensörler belirlendi. Temel bileşen analizi ile sensörlerin seçicilik ve tekrarlanabilirlik özellikleri incelendi. Maksimum duyarlılık sergileyen sensör üzerine seçiciliği arttırmak için zeolit ince filmler büyütüldü. ZIF ince filmler yardımıyla seçicilik ölçümleri tekrarlandı. Tüm ölçümler sonucunda  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensör filminin maksimum seçicilik ile hızlı yanıt ve geri dönüş zamanlarına sahip olduğu görüldü.

#### 5.2. Tavlansamamış ince filmlerin XRD analizleri

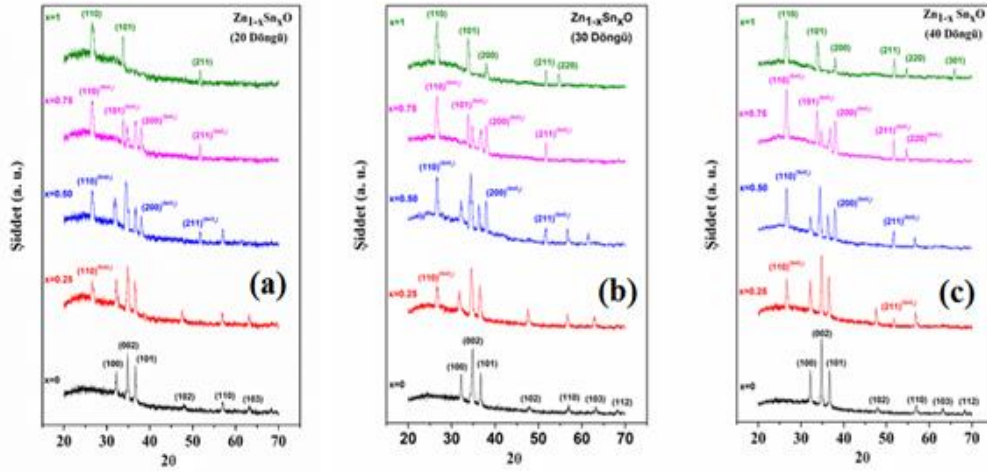
Şekil 5.1., Şekil 5.2. ve Şekil 5.3.'te 20, 30 ve 40 SILAR döngüsü ile üretilen sırasıyla  $Zn_{1-x}Cu_xO$ ,  $Zn_{1-x}Ni_xO$  ve  $Zn_{1-x}Sn_xO$  ince filmlerin XRD analizleri verilmektedir. SILAR döngü sayısı arttıkça filmlerin pik şiddetlerinde artış ve yarıpik genişliklerinde azalma olduğu görüldü. Bu da SILAR döngü sayısı arttıkça filmlerin kristal yapılarının iyileştiğini göstermiştir. Ayrıca, filmlerdeki katkılama oranı (x) arttıkça katkısız filmlere (ZnO) kıyasla pik şiddetlerinde azalma ve yarıpik genişliklerinde artma gözlemlendi. Bakır katkılı ince filmlerde hekzagonal ZnO fazından monoklinik CuO fazına, Nikel katkılı ince filmlerde hekzagonal ZnO fazından kübik NiO fazına, Kalay katkılı ince filmlerde ise hekzagonal ZnO fazından tetragonal  $SnO_2$  fazına doğru geçiş olduğu görüldü. XRD desenlerinden görüldüğü gibi, katkılama oranı arttıkça ZnO fazına ait piklere ilaveten CuO, NiO ve  $SnO_2$  fazlarına ait piklerde kırınım desenlerinde gözlemlendi.



**Şekil 5.1.** (a) 20 döngü (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ince filmlerin XRD analizleri



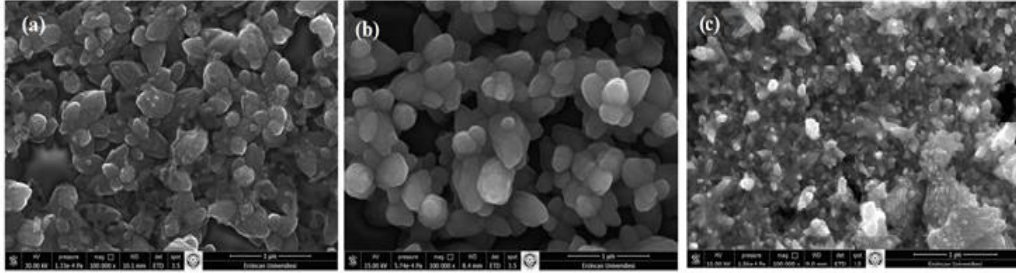
**Şekil 5.2.** (a) 20 döngü (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen  $Zn_{1-x}Ni_xO$  ince filmlerin XRD analizleri



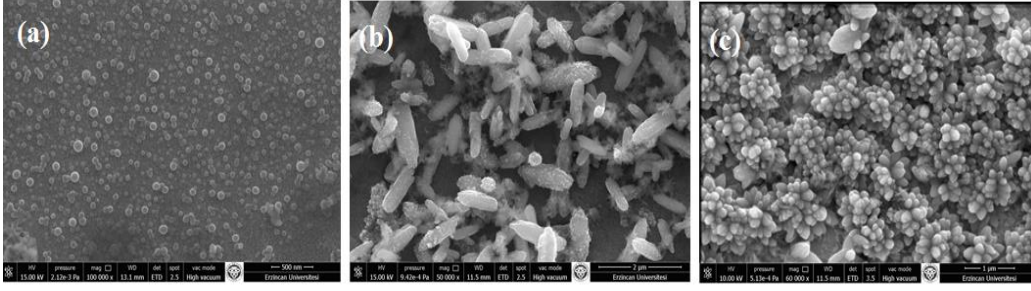
**Şekil 5.3.** (a) 20döngü (b) 30 döngü ve (c)40 döngü üretilen  $Zn_{1-x}Sn_xO$  ince filmlerin XRD analizleri

### 5.3. Tavlanmamış ince filmlerin SEM analizleri

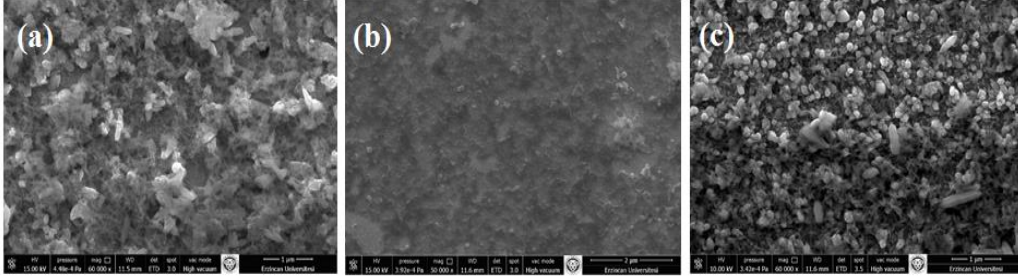
Her bir katkılama oranına bağlı olarak ve farklı SILAR döngülerde üretilen ince filmlerin analizleri sırasıyla yapıldı. Şekil5.4.'ten Şekil 5.8.'e kadar olan grafiklerde 20, 30 ve 40 döngüde üretilen  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ince fimlerin SEM analizleri verilmektedir.



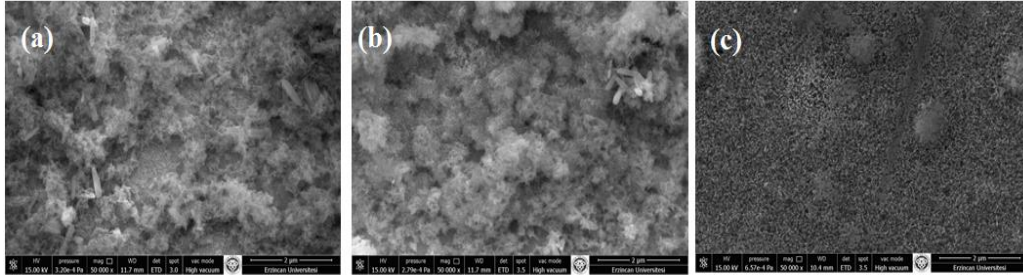
**Şekil 5.4.** (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen katkısız ZnO ince filmlerin SEM analizleri



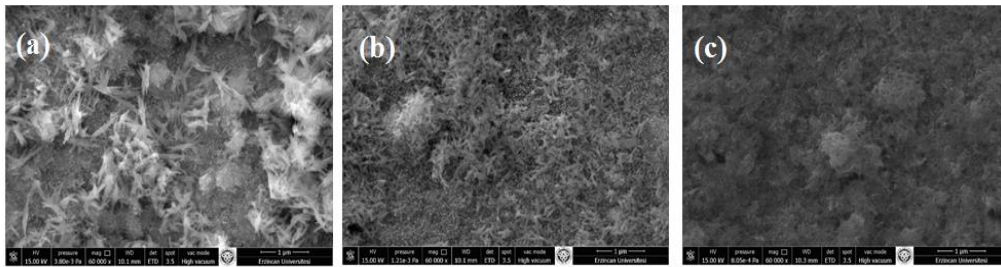
**Şekil 5.5.** (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen Zn<sub>0.75</sub>Cu<sub>0.25</sub>O ince fimlerin SEM analizleri



**Şekil 5.6.** (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen Zn<sub>0.50</sub>Cu<sub>0.50</sub>O ince fimlerin SEM analizleri

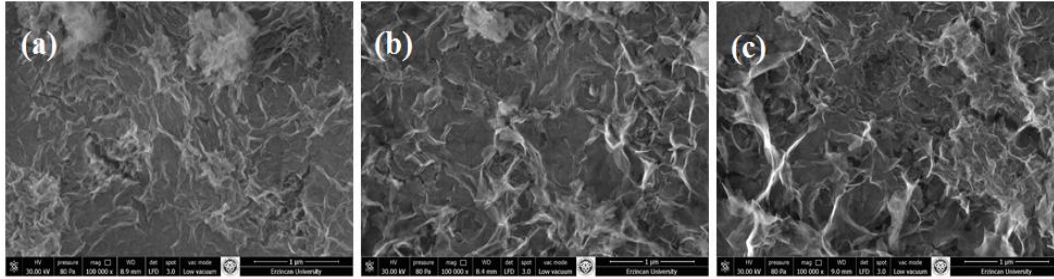


**Şekil 5.7.**(a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen Zn<sub>0.25</sub>Cu<sub>0.75</sub>O ince fimlerin SEM analizleri

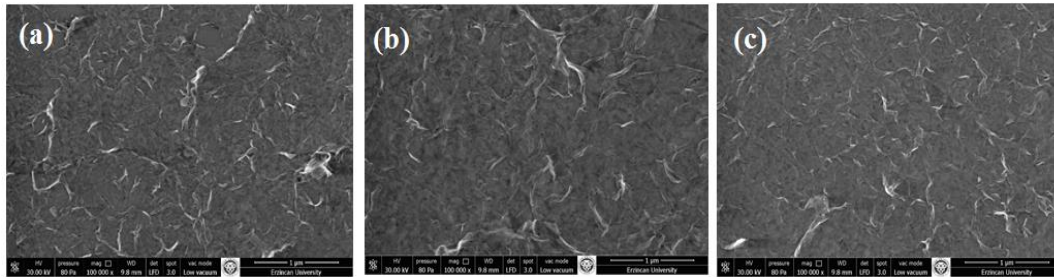


**Şekil 5.8.** (a) 20 döngü, (b) 30 döngüve (c) 40 döngü üretilen CuO ince fimlerin SEM analizleri

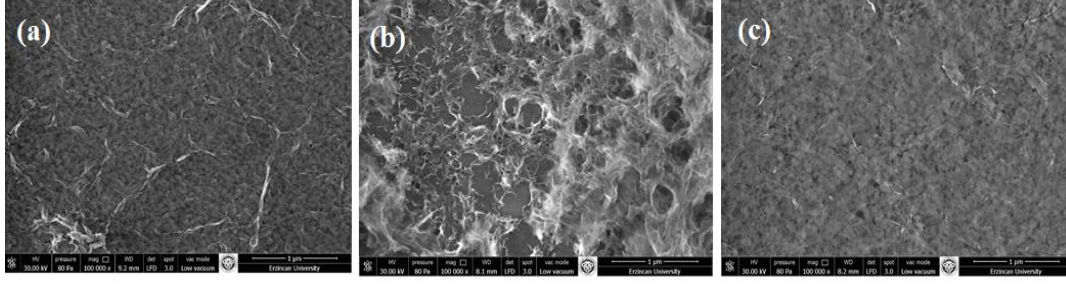
SEM analizlerinden görüldüğü üzere katkılama ve SILAR döngü artışı ile filmlerin morfolojik özelliklerinde değişimler meydana gelmektedir. Alttaş malzemeler yüzeyinde yoğun bir tabakalaşma olduğu görülmektedir. Katkısız ZnO filmlerde nanoçiçek yapılar meydana geldiği görülmektedir. SILAR döngü sayısı arttıkça tane boyutunda artış ve kısmi yığılımların (kümeleşmelerin) olduğu belirlenmiştir.  $x=0,25$  bakır katkısı ile üretilen ince filmlerde 20 döngüde istenilen numune büyümesi gözlenmedi. 30 döngüde nanorod yapısı oluşurken 40 döngü de nanorod ve nanoçiçek yapılardan oluşan bir film elde edildiği gözlemlendi.  $x=0,50$  ve 0.75 bakır katkısı ile filmlerin yüzey homojenliğinin azaldığı ve SILAR döngü sayısı arttıkça yüzey homojenliğinin arttığı gözlemlendi. Katkısız CuO filmlerde ise birbirine bağlı nanorodların ve kısmi yığılımların olduğu ve SILAR döngü arttıkça yüzey homojenliğinin arttığı gözlemlendi. Şekil 5.9.'dan Şekil 5.12.'ye kadar olan grafiklerde 20, 30 ve 40 döngü üretilen  $Zn_{1-x}Ni_xO$  ince filmlerin SEM analizleri verilmektedir.



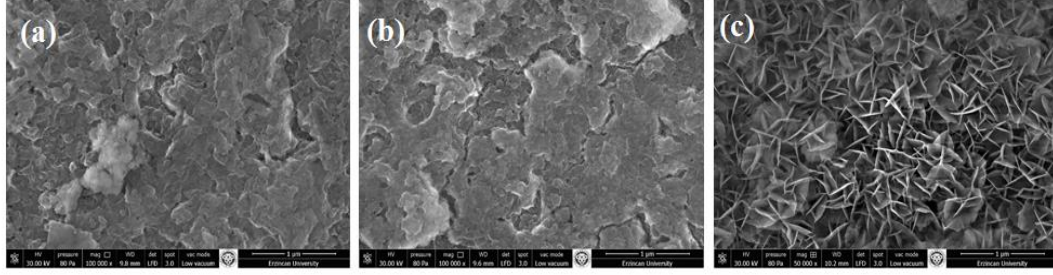
**Şekil 5.9.** (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$  ince filmlerin SEM analizleri



**Şekil 5.10.** (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen  $Zn_{0.50}Ni_{0.50}O$  ince filmlerin SEM analizleri

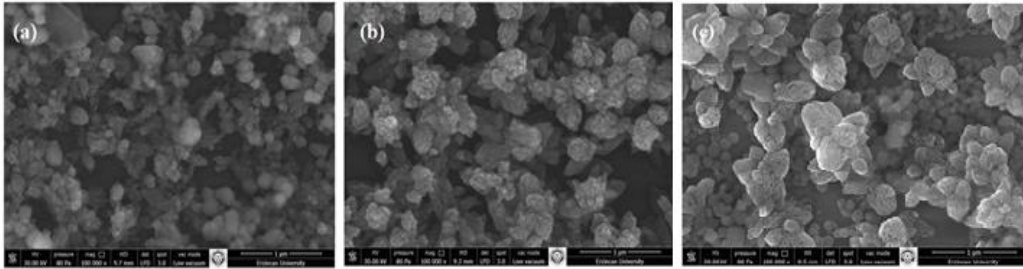


**Şekil 5.11.** (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen Zn<sub>0.25</sub>Ni<sub>0.75</sub>O ince fimlerin SEM analizleri

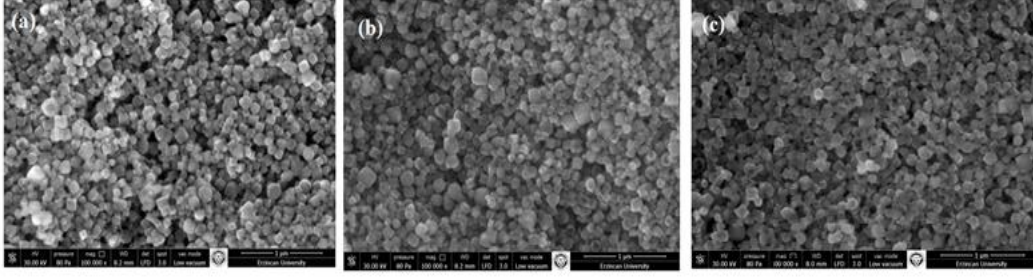


**Şekil 5.12.** (a) 20 döngü, (b) 30 döngüve (c) 40 döngü üretilen NiO ince fimlerin SEM analizleri

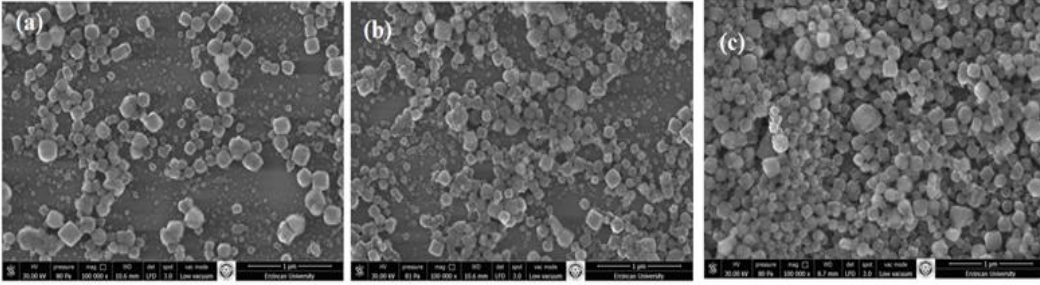
Bu görüntülerde parlak bölgelerle birlikte nispeten karanlık bölgeler de görülmektedir. Bu durum farklı yüksekliklerden gelen elektron sinyallerinin sonucudur ve ince filmlerin kalınlık olarak homojen olmadığını göstermektedir. Filmlerdeki daha karanlık görülen bölgelerdeki oluşumlar daha küçük tanelerden veya boşluklardan oluşmakta, nispeten daha kalın olan parlak bölgelerdeki oluşumlar ise daha büyük tanelerden oluştuğu görülmektedir. Üretilen ince filmlerin SEM görüntüsünden, taban malzeme yüzeyinde yoğun bir tabakalaşmanın ve homojenliği bozan büyümenin olduğu görülmektedir. Film kalınlığı arttıkça boşlukların ve yüzey pürüzlülüğünün azaldığı, bölgesel yığılmaların birbirleriyle birleşerek daha homojen ve düzgün bir tabakalaşmanın oluştuğu gözlenmiştir. Şekil 5.13.'den Şekil 5.16.'ya kadar olan grafiklerde 20, 30 ve 40 döngü üretilen Zn<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O ince fimlerin SEM analizleri verilmektedir.



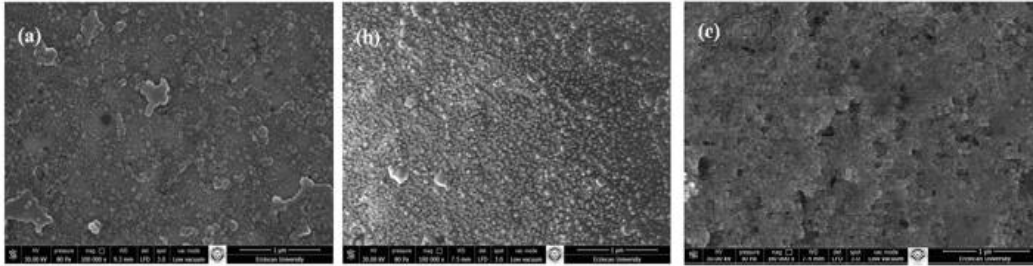
**Şekil 5.13.** (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen Zn<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>O ince fimlerin SEM analizleri



**Şekil 5.14.** (a) 20 döngü , (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen Zn<sub>0.50</sub>Sn<sub>0.50</sub>O ince fimlerin SEM analizleri



**Şekil 5.15.** (a) 20 döngü , (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen Zn<sub>0.25</sub>Sn<sub>0.75</sub>O ince fimlerin SEM analizleri



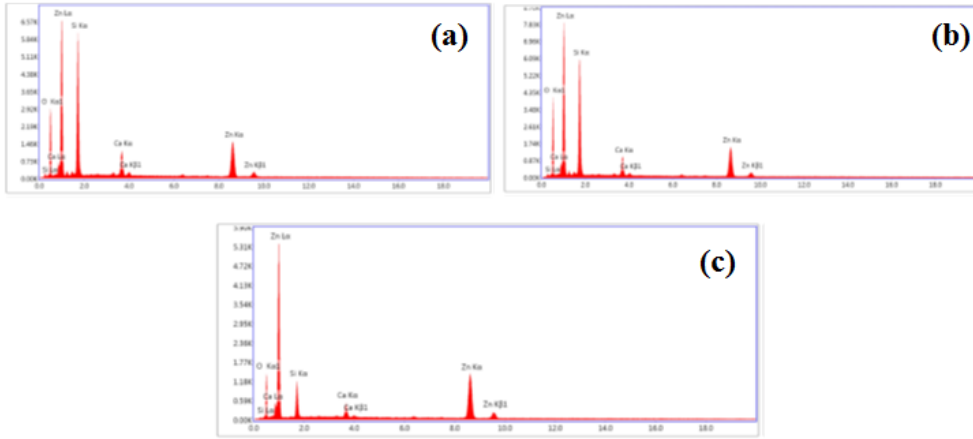
**Şekil 5.16.** (a) 20 döngü , (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen SnO<sub>2</sub> ince fimlerin SEM analizleri

SEM analizleri katkılama oranları arttıkça tane (grain) boyutlarının küçüldüğü ve bu küçülmenin özellikle  $x=0.50$  ve üstü katkılmalarda dikkat çektiği belirtilmiştir. SILAR döngü (tur) sayısı da kaliteli film büyütülmesi için önemlidir. Döngü sayısı film kalınlığının kontrol edilmesinde etkilidir. Eğer döngü sayısı az olursa film kalınlıkları oldukça ince olacağından dolayı amorf yapıda filmler elde edilecektir. Döngü sayısı arttıkça, film kalınlığı arttığı için daha kararlı bir yapı oluşacağından dolayı, yapı içerisine dışarıdan girmek isteyen yabancı atomların yapıya girmelerine izin verilmez ve tanecikler arasındaki boşluklar daha da azalacaktır [Yıldırım, 2010]. Böylece daha kaliteli ince filmler elde edilebilir. Yüksek SILAR döngü sayısı da uygun

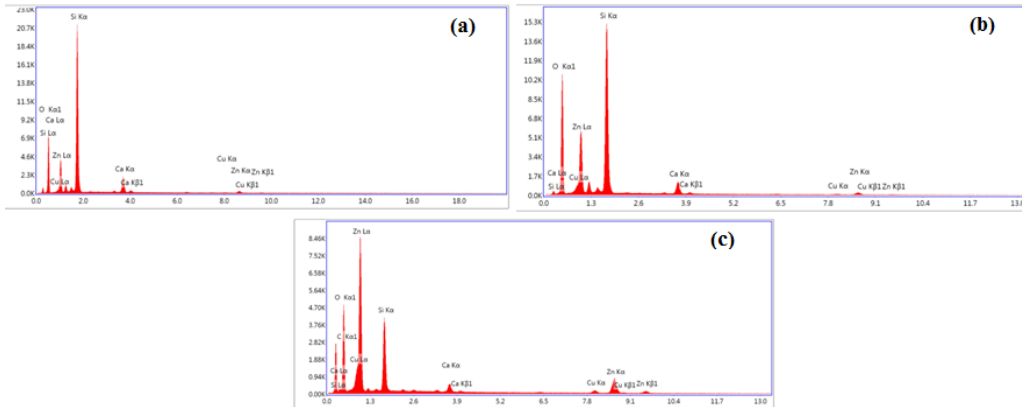
değildir. Çünkü film kalınlığı belli bir değerin üzerine ulaşınca bu defa iyonlar artık tortu şeklinde yüzeyde birikmeye başlayacaklar ve böylece filmlerin kalitesi kötüleşecektir [Yıldırım, 2010].

#### 5.4. Tavlanmamış ince filmlerin EDAX analizleri

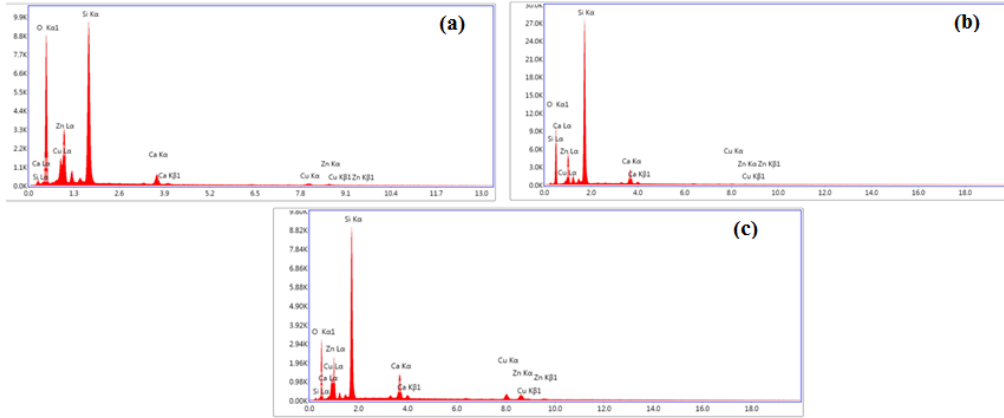
Şekil 5.17.'den Şekil 5.21'e kadar olan grafiklerde  $Zn_{1-x}Cu_xO$  filmlerin EDAX analizleri verilmektedir. EDAX analizlerinden görüldüğü gibi, katkı oranına bağlı olarak Zn, Cu ve O elementlerinin numunelerde bulunma oranlarında değişimler gözlenmektedir. EDAX analizlerinde Si, Ca ve C elementlerinin varlığı alttaş malzemesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, EDAX analizleri  $Zn_{1-x}Cu_xO$  numunelerinin SILAR tekniği ile stokiyometrik olarak uygun katkılama oranlarında üretildiğini göstermektedir.



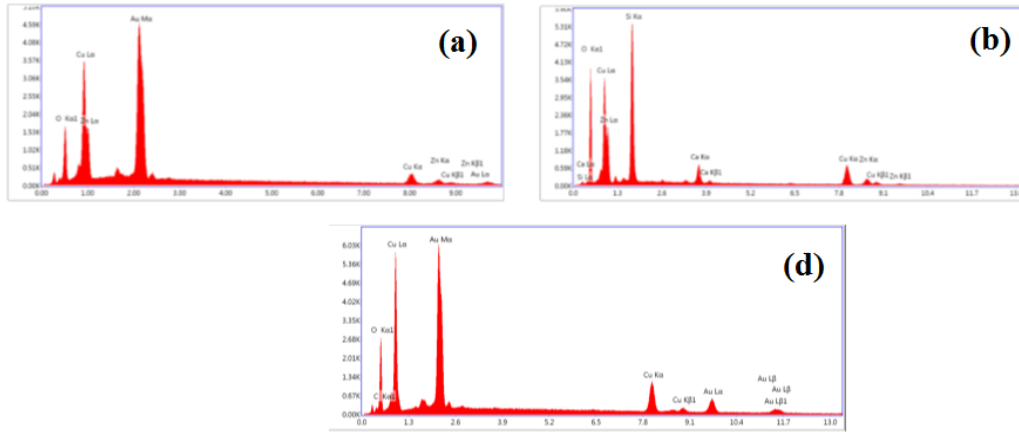
Şekil 5.17. 20,30 ve 40 döngü ZnO sensörlerin EDAX analizleri



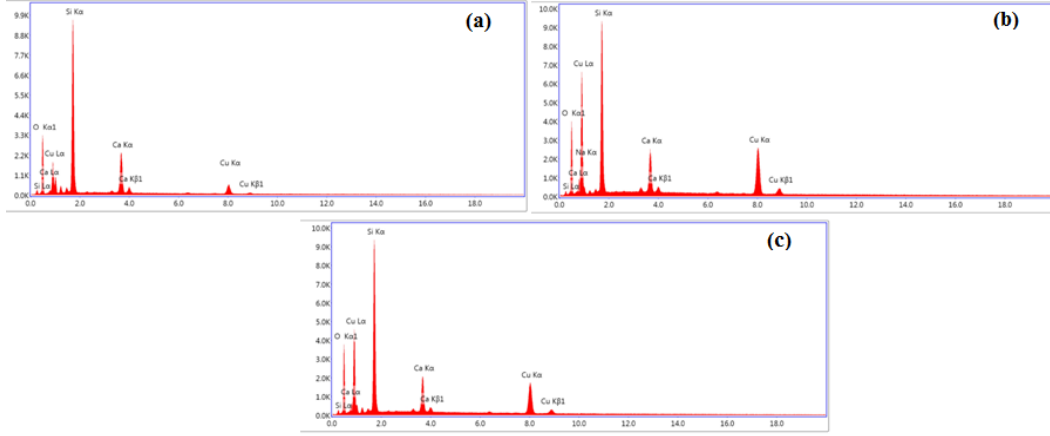
Şekil 5.18. 20,30 ve 40 döngü  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensörlerin EDAX analizleri



**Şekil 5.19.** 20,30 ve 40 döngü  $\text{Zn}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}\text{O}$  sensörlerin EDAX analizleri

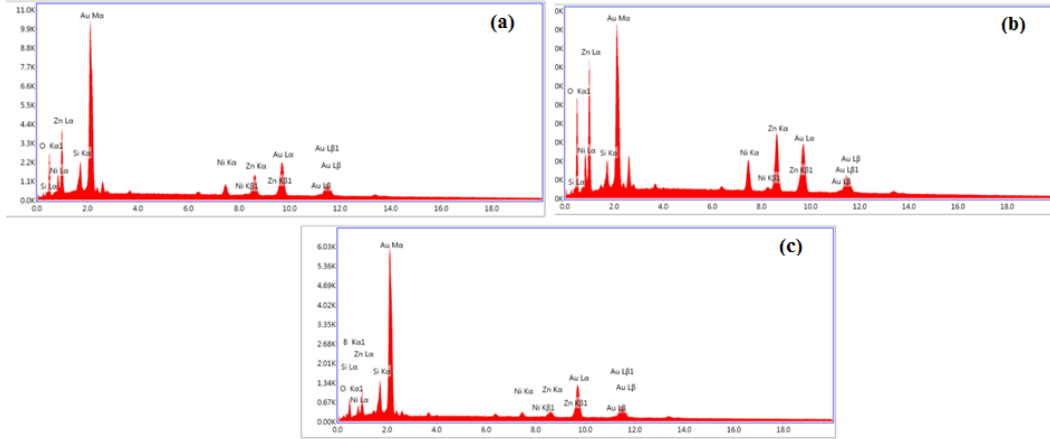


**Şekil 5.20.** 20,30 ve 40 döngü  $\text{Zn}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{O}$  sensörlerin EDAX analizleri

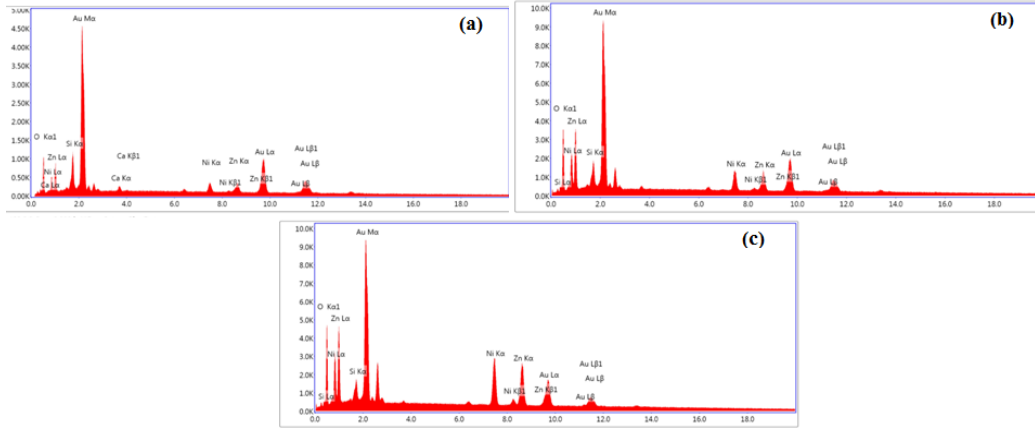


**Şekil 5.21.** 20,30 ve 40 döngü CuO sensörlerin EDAX analizleri

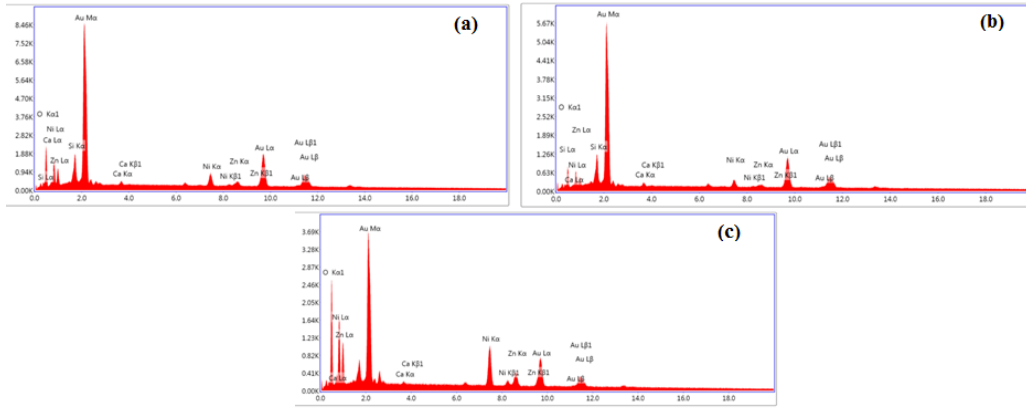
Şekil 5.22'den Şekil 5.25'e kadar olan grafiklerde  $Zn_{1-x}Ni_xO$  filmlerin EDAX analizleri verilmektedir. EDAX analizlerinden görüldüğü gibi, katkı oranına bağlı olarak Zn, Ni ve O elementlerinin numunelerde bulunma oranlarında değişimler gözlenmektedir.



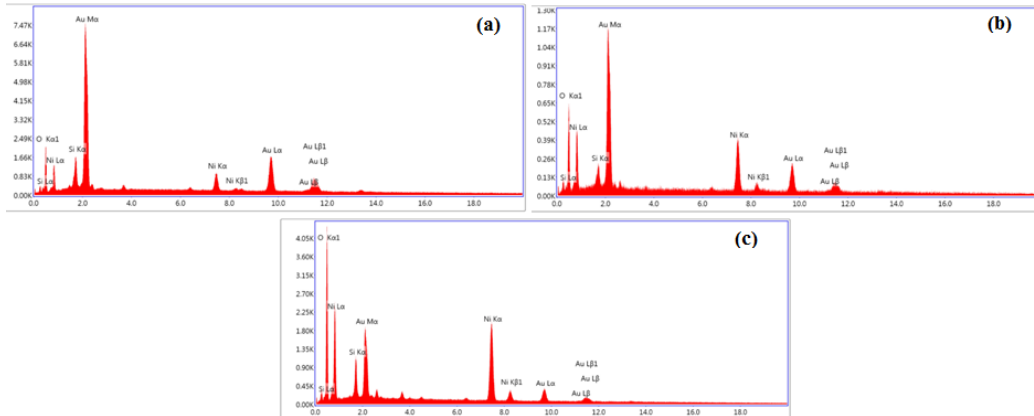
**Şekil 5.22.** 20,30 ve 40 döngü  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$  sensörlerin EDAX analizleri



**Şekil 5.23.** 20,30 ve 40 döngü  $Zn_{0.50}Ni_{0.50}O$  sensörlerin EDAX analizleri

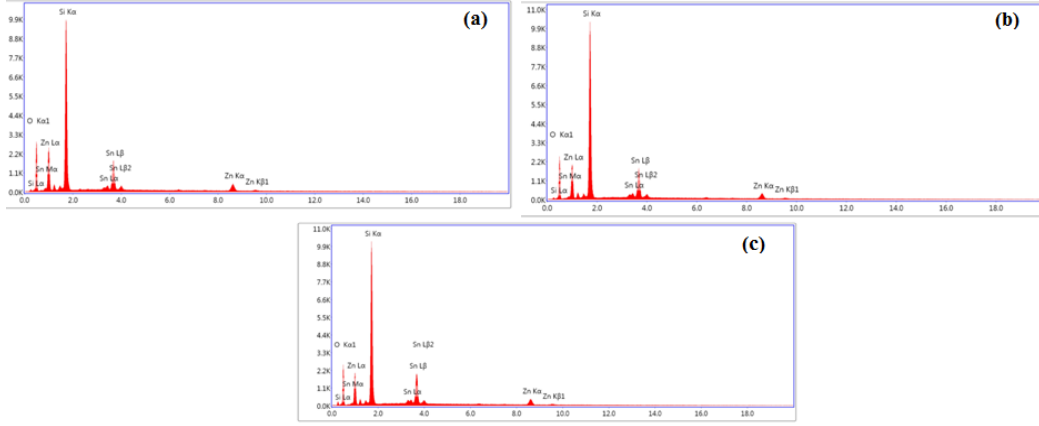


**Şekil 5.24.** 20,30 ve 40 döngü  $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$  sensörlerin EDAX analizleri

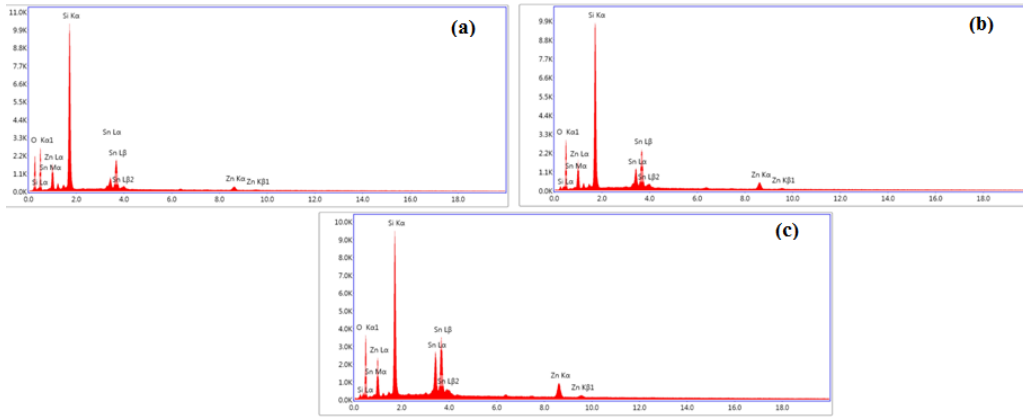


**Şekil 5.25.** 20,30 ve 40 döngü NiO sensörlerin EDAX analizleri

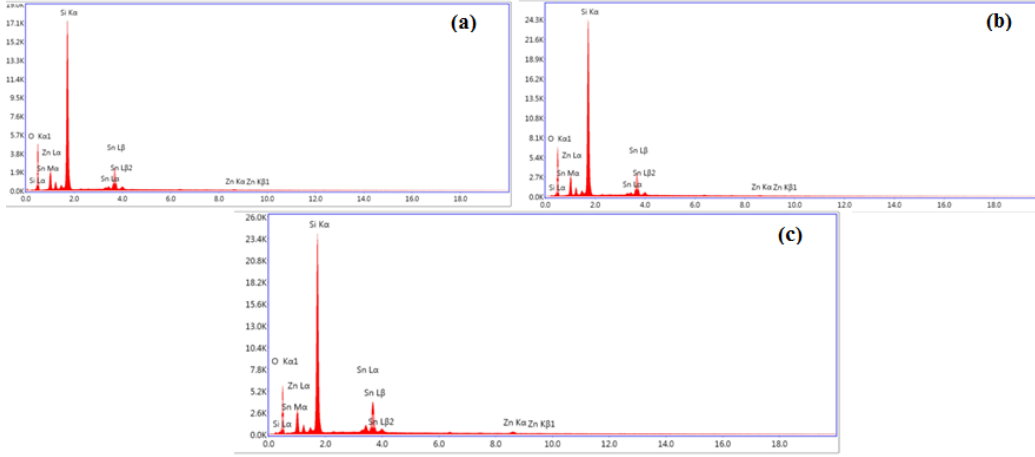
Şekil 5.26'dan Şekil 5.29'a kadar olan  $Zn_{1-x}Sn_xO$  filmlerin EDAX analizleri verilmektedir. EDAX analizlerinden görüldüğü gibi, katkı oranına bağlı olarak Zn, Sn ve O elementlerinin numunelerde bulunma oranlarında değişimler gözlenmektedir. Katkılama oranı arttıkça Sn katkısında artış olduğu görülmektedir.



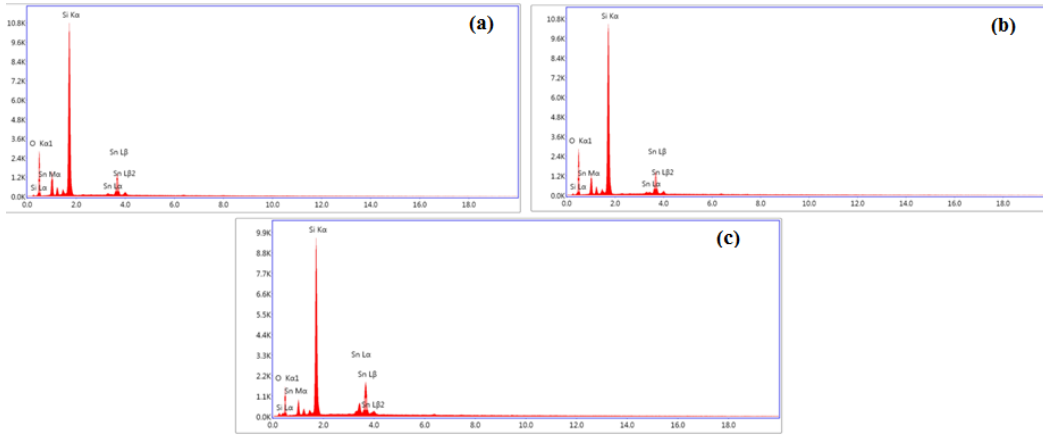
**Şekil 5.26.** 20,30 ve 40 döngü  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörlerin EDAX analizleri



**Şekil 5.27.** 20,30 ve 40 döngü  $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$  sensörlerin EDAX analizleri



**Şekil 5.28.** 20,30 ve 40 döngü  $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$  sensörlerin EDAX analizleri



**Şekil 5.29.** 20,30 ve 40 döngü  $SnO_2$  sensörlerin EDAX analizleri

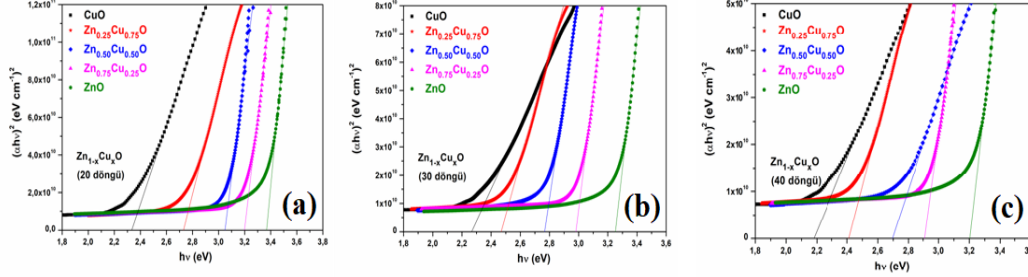
### 5.5. Tavlanmamış ince filmlerin optik analizleri

Filmlerin soğurma katsayısı hesaplanarak ve değerlik ve iletim bandı arasındaki geçişlerin direk olduğu dikkate alınarak optik bant aralığı hesapları aşağıdaki formüle dayanarak hesaplanmıştır [Kırmızıgül, 2008; Varunkumar vd., 2017].

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (5.1)$$

$h\nu$ , foton enerjisi, A sabit ve  $n=1$  (direk geçişler için)'dir. Hesaplamalar, Eşitlik 5.1'e dayanarak,  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  grafiğinin lineer olan bölgesinin  $h\nu$  (enerji) eksenini kestiği noktanın,  $E_g$  değerini verdiği göz önünde bulundurularak yapılmıştır.

Şekil 5.30'da 20, 30 ve 40 döngü üretilen  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ince fimlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2$  ( $eVcm^{-1}$ )<sup>2</sup>'nin enerjiye bağlı grafikleri verilmektedir.



**Şekil 5.30.** (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ince fimlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2$  ( $eVcm^{-1}$ )<sup>2</sup>'nin enerjiye bağlı grafikleri

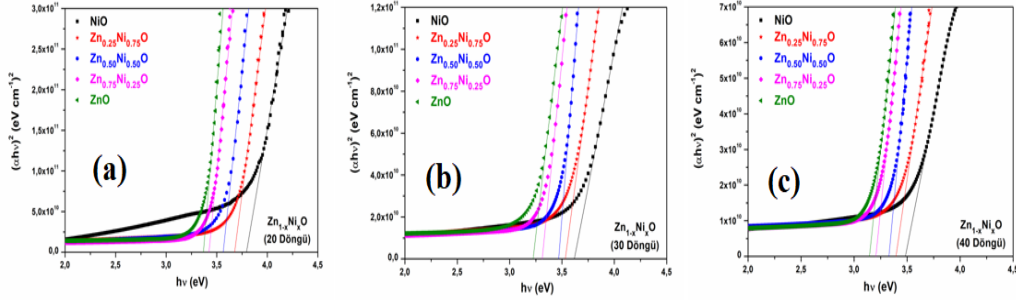
Çizelge 5.1.'de  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ince fimlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2$  ( $eVcm^{-1}$ )<sup>2</sup>'nin enerjiye bağlı grafiklerinden hesaplanan yasak enerji değerleri verilmektedir.

**Çizelge 5.1.**  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ince fimlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2$  ( $eVcm^{-1}$ )<sup>2</sup>'nin enerjiye bağlı grafiklerinden hesaplanan yasak enerji değerleri

| $E_g$ (eV)                              | 20 Döngü | 30 Döngü | 40 Döngü |
|-----------------------------------------|----------|----------|----------|
| ZnO                                     | 3,36     | 3.25     | 3.20     |
| Zn <sub>0.75</sub> Cu <sub>0.25</sub> O | 3,19     | 2.97     | 2.90     |
| Zn <sub>0.50</sub> Cu <sub>0.50</sub> O | 3,05     | 2.76     | 2.69     |
| Zn <sub>0.25</sub> Cu <sub>0.75</sub> O | 2,73     | 2.47     | 2.41     |
| CuO                                     | 2,33     | 2.26     | 2.18     |

Çizelge 5.1'den  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ince fimlerin yasak enerji aralığı değerlerinin katkılama (x) ve SILAR döngüsü (film kalınlığı) ile değişimi verilmiştir. Katkılama oranının ve SILAR döngü sayısının artması (kalınlığın artması) ile filmlerin yasak enerji aralığı değerleri azalmaktadır. Katkı oranının artması ile yasak enerji aralığındaki azalma ZnO (oda sıcaklığında  $E_g=3,37$  eV) fazından CuO (oda sıcaklığında  $E_g \sim 1,2$  eV-2,1 eV) fazına geçişten kaynaklandığı düşünülmektedir [Alamdari vd., 2017, Çorlu vd., 2017]. Film kalınlığının (SILAR döngüsünün) artması ile yasak enerji aralığındaki azalma kristal yapıdaki iyileşmeye, morfolojik değişimlere, tane boyutu ve atomik uzaklıklardaki değişime atfedilebilir. Ayrıca, büyütme işlemi sırasında oluşan bazı kusur seviyelerinin film kalınlığının artması ile iletkenlik veya valans bandı ile birleşerek yasak enerji aralığının azalmasına sebep olmaktadır. Şekil 5.31'de 20, 30 ve 40

döngü üretilen  $Zn_{1-x}Ni_xO$  ince fimlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2$  ( $eVcm^{-1}$ )<sup>2</sup>'nin enerjiye bağlı grafikleri verildi.



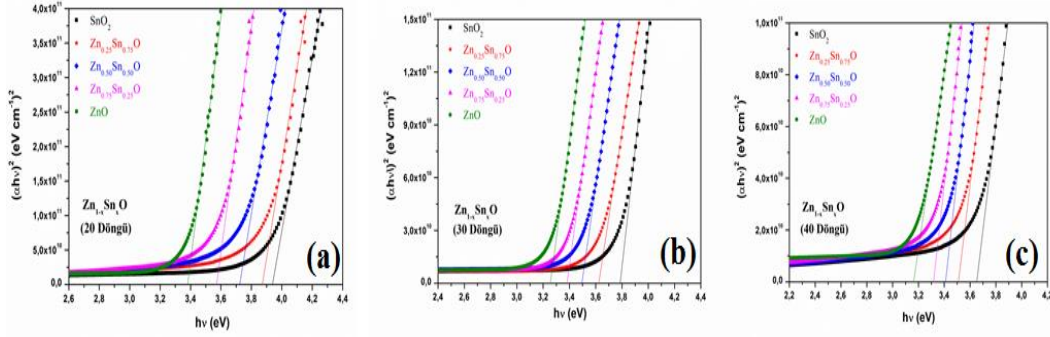
**Şekil 5.31.** (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen  $Zn_{1-x}Ni_xO$  ince fimlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2$  ( $eVcm^{-1}$ )<sup>2</sup>'nin enerjiye bağlı grafikleri  
Çizelge 5.2.'de 20, 30 ve 40 döngüde üretilen  $Zn_{1-x}Ni_xO$  ince fimlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2$  ( $eVcm^{-1}$ )<sup>2</sup>'nin enerjiye bağlı grafiklerinden hesaplanan yasak enerji değerleri verilmektedir.

**Çizelge 5.2.**  $Zn_{1-x}Ni_xO$  ince fimlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2$  ( $eVcm^{-1}$ )<sup>2</sup>'nin enerjiye bağlı grafiklerinden hesaplanan yasak enerji değerleri

| $E_g$ (eV)            | 20 Döngü | 30 Döngü | 40 Döngü |
|-----------------------|----------|----------|----------|
| ZnO                   | 3,36     | 3,25     | 3,16     |
| $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$ | 3,41     | 3,31     | 3,25     |
| $Zn_{0.50}Ni_{0.50}O$ | 3,55     | 3,47     | 3,33     |
| $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$ | 3,66     | 3,53     | 3,40     |
| NiO                   | 3,78     | 3,62     | 3,48     |

Çizelge 5.2'den  $Zn_{1-x}Ni_xO$  ince fimlerin yasak enerji aralığı değerlerinin katkılama (x) ve SILAR döngüsü (film kalınlığı) ile değişimi verilmiştir. Katkılama oranının artması ile filmlerin yasak enerji aralığı değerleri artarken, SILAR döngü sayısının artması (kalınlığın artması) ile filmlerin yasak enerji aralığı değerleri azalmaktadır. Katkı oranının artması ile yasak enerji aralığındaki artış ZnO (oda sıcaklığında  $E_g=3,37$  eV) fazından NiO (oda sıcaklığında  $E_g \sim 3,6$  eV-4,0 eV) fazına geçişten kaynaklandığı düşünülmektedir. Film kalınlığının (SILAR döngüsünün) artması ile yasak enerji aralığındaki azalma kristal yapıdaki iyileşmeye, morfolojik değişimlere, tane

boyutu ve atomik uzaklıklardaki değişime atfedilebilir. Ayrıca, büyütme işlemi sırasında oluşan bazı kusur seviyelerinin film kalınlığının artması ile iletkenlik bandı ile birleşerek yasak enerji aralığının azalmasına sebep olmaktadır. Şekil 5.32’de 20, 30 ve 40 döngü üretilen  $Zn_{1-x}Sn_xO$  ince fimlerin sensörlerinin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2$  ( $eVcm^{-1}$ )<sup>2</sup>’nin enerjiye bağlı grafikleri verildi.



**Şekil 5.32.** (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen  $Zn_{1-x}Sn_xO$  ince fimlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2$  ( $eVcm^{-1}$ )<sup>2</sup>’nin enerjiye bağlı grafikleri

Çizelge 5.3.’te  $Zn_{1-x}Sn_xO$  ince fimlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2$  ( $eVcm^{-1}$ )<sup>2</sup>’nin enerjiye bağlı grafiklerinden hesaplanan yasak enerji değerleri verilmektedir.

**Çizelge 5.3.**  $Zn_{1-x}Sn_xO$  ince fimlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2$  ( $eVcm^{-1}$ )<sup>2</sup>’nin enerjiye bağlı grafiklerinden hesaplanan yasak enerji değerleri

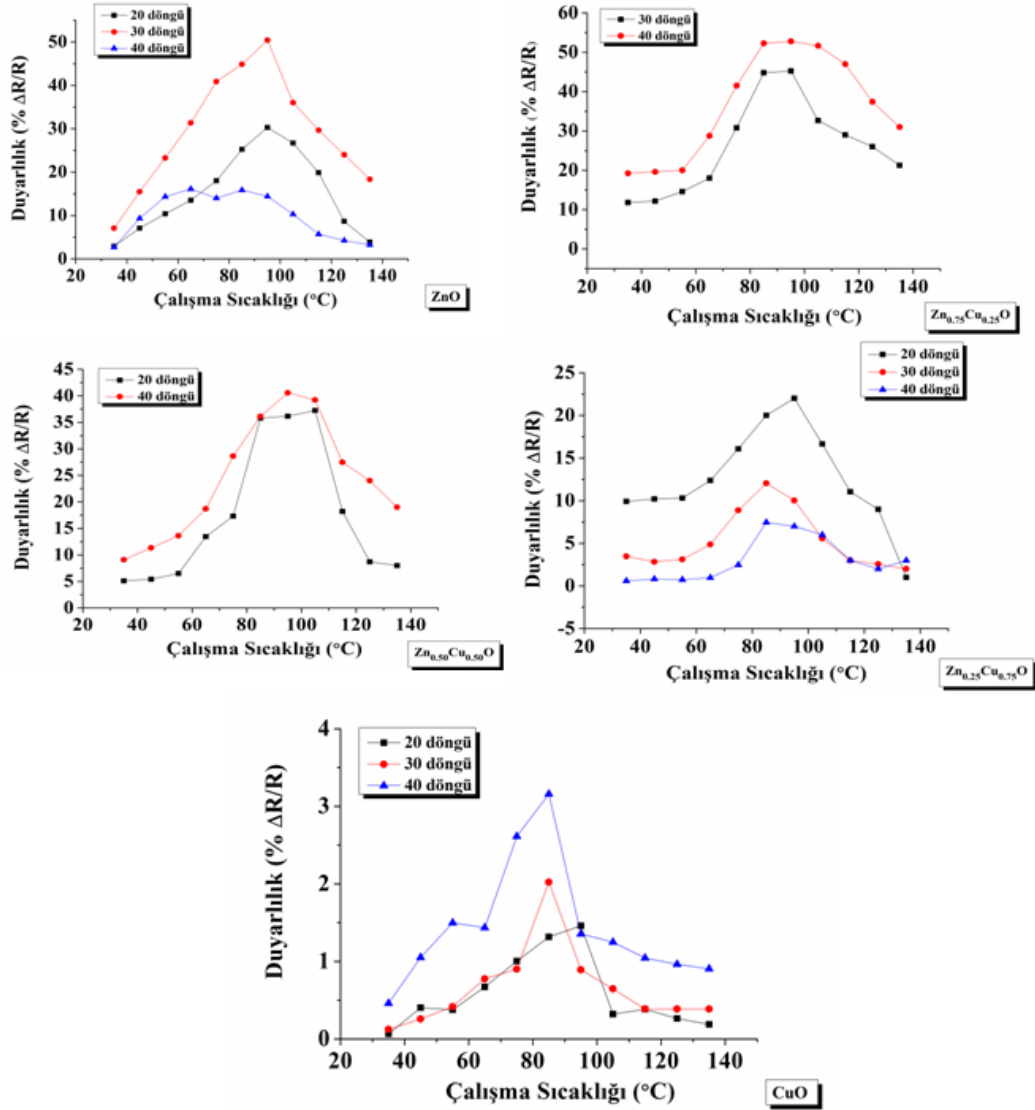
| $E_g$ (eV)            | 20 Döngü | 30 Döngü | 40 Döngü |
|-----------------------|----------|----------|----------|
| ZnO                   | 3.36     | 3.25     | 3.16     |
| $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ | 3.57     | 3.38     | 3.31     |
| $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ | 3.72     | 3.49     | 3.40     |
| $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$ | 3.87     | 3.62     | 3.50     |
| $SnO_2$               | 3.93     | 3.79     | 3.64     |

Çizelge 5.3’ten  $Zn_{1-x}Sn_xO$  ince fimlerin yasak enerji aralığı değerlerinin katkılama (x) ve SILAR döngüsü (film kalınlığı) ile değişimi verilmiştir. Katkılama oranının artması ile filmlerin yasak enerji aralığı değerleri artarken, SILAR döngü sayısının artması (kalınlığın artması) ile filmlerin yasak enerji aralığı değerleri azalmaktadır. Katkı oranının artması ile yasak enerji aralığındaki artış ZnO (oda sıcaklığında  $E_g=3,37$  eV) fazından  $SnO_2$  (oda sıcaklığında  $E_g \sim 3,6$  eV) fazına

geçişten kaynaklandığı düşünülmektedir. Film kalınlığının (SILAR döngüsünün) artması ile yasak enerji aralığındaki azalma kristal yapıdaki iyileşmeye, morfolojik değişimlere, tane boyutu ve atomik uzaklıklardaki değişime atfedilebilir. Ayrıca, büyütme işlemi sırasında oluşan bazı kusur seviyelerinin film kalınlığının artması ile iletkenlik bandı ile birleşerek yasak enerji aralığının azalmasına sebep olmaktadır. Yapısal (XRD), morfolojiksel (SEM), optik ve elemental (EDAX) analizler dikkate alındığında elde edilen bulgular literatürle uyum içerisindedir.

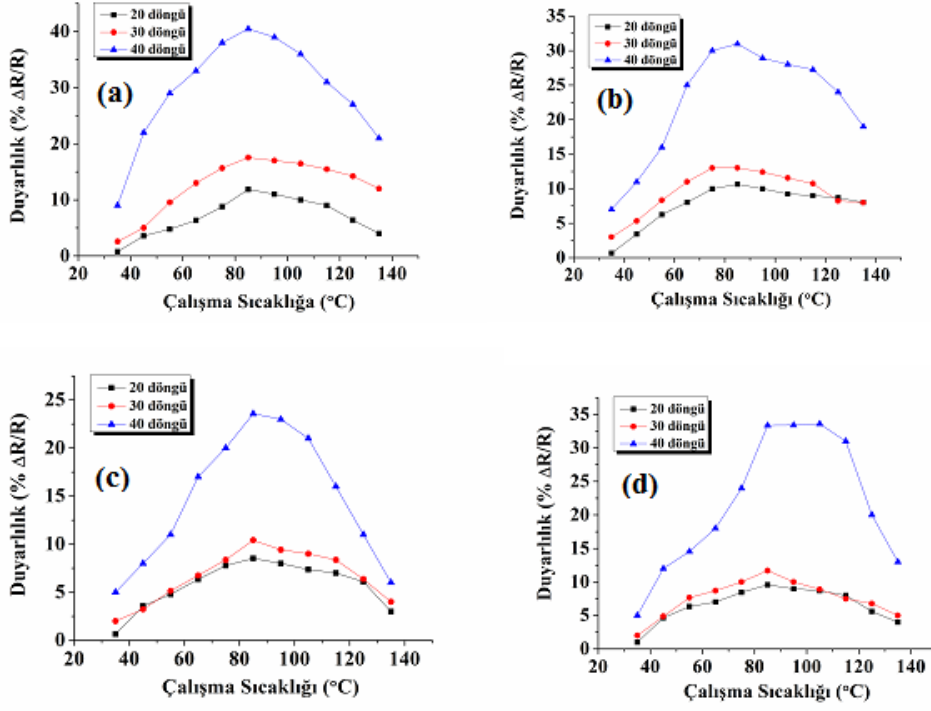
## 5.6. Üretilen sensörlerin sıcaklığa bağlı gaz algılama ölçümleri

Bir gaz sensörünün çalışma sıcaklığı, sensörün duyarlılık tespitindeki başlıca faktörlerden birisidir. Hedef gaz molekülleri artan sıcaklık ile birlikte yüzeyden desorbe edilir. Sıcaklığın arttırılması yüzey reaksiyonları ve kayda değer bir duyarlılık elde etmek için gereklidir []. Ancak çok yüksek sıcaklıklar malzeme yapısını bozabilmekte ve sensörün çalışması ile ömrünü etkileyebilmektedir [Gomez-Pozos vd., 2016; Choi vd., 2006]. Bu sebeple gaz algılama özellikleri incelenen sensör malzemelerinin çalışma sıcaklıklarının tespit edilmesi gereklidir. Üretilen sensörlerin gaz algılama özelliklerinin incelenebilmesi için ilk olarak optimum çalışma sıcaklığı tespit edilmesi için 35°C ile 135°C sıcaklık aralığında 10°C adımlarla 25 ppm NO gaz konsantrasyonunda gaz algılama ölçümleri yapıldı. Optimum çalışma sıcaklığından sonra duyarlılıklarda düşme gözlenmeye başlandı, bu sebeple ölçümlerin hepsi 135 °C çalışma sıcaklığından sonra sonlandırıldı. Ölçümlere başlanmadan önce numuneyi kararlı hale getirebilmek için 30 dakika boyunca hücre içerisine kuru hava gönderildi. Kuru havanın akış hızı, aynı koşullar altında farklı konsantrasyon davranışlarını gözlemleyebilmek için daima sabit tutuldu. Şekil 5.33.' de  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ince fimlerin sabit 25 ppm NO gaz konsantrasyonuna karşı her bir döngü için duyarlılık-sıcaklık grafiği verilmektedir.



**Şekil 5.33.** 20, 30 ve 40 döngü üretilen  $Zn_{1-x}Cu_xO$  sensörlerinin sabit 25 ppm NO gaz konsantrasyonunda duyarlılık-sıcaklık grafiği

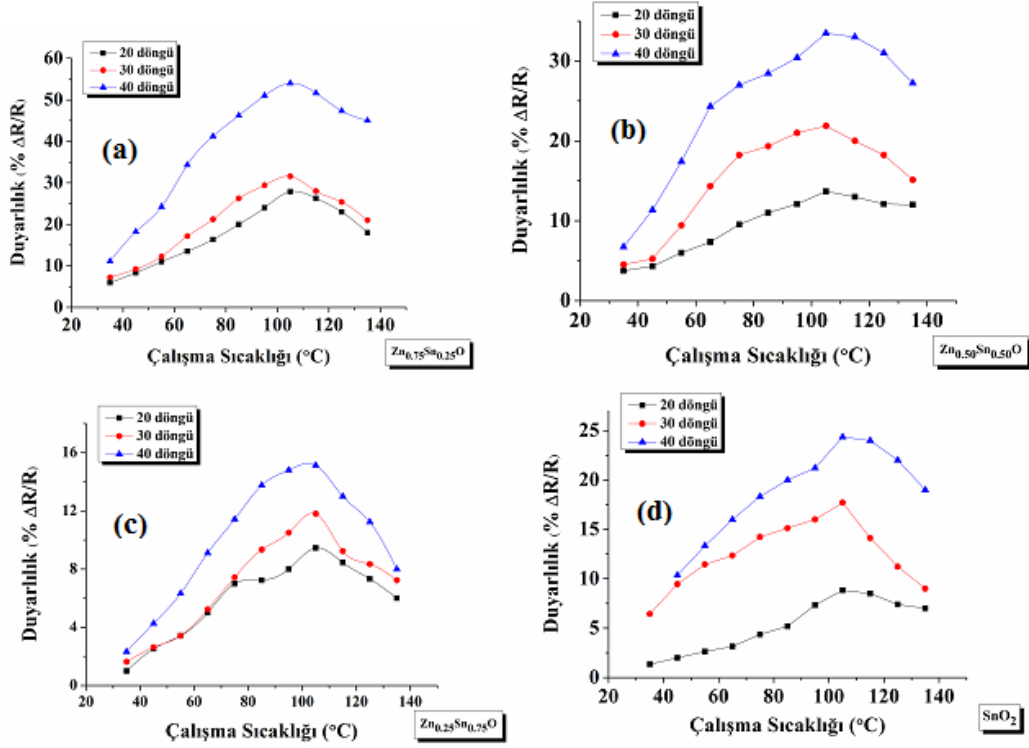
Katkısız ZnO sensörlerinde çalışma sıcaklığı 95 °C iken bakır katkılı seride çalışma sıcaklığı 85 °C olarak belirlenmiştir. Kalınlık arttıkça duyarlılıklarda artış olmasına rağmen katkı oranına bağlı olarak duyarlılık önce artmış sonra azalmıştır. Maksimum duyarlılık  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensörü için elde edilmiştir.  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensörü için %53 duyarlılık elde edilirken, sırasıyla  $Zn_{0.50}Cu_{0.50}O$ ,  $Zn_{0.25}Cu_{0.75}O$  ve CuO sensörleri için %40, %22 ve % 4 duyarlılıklar elde edilmiştir. Şekil 5.34'te 20, 30 ve 40 döngü üretilen  $Zn_{1-x}Ni_xO$  sensörlerin sabit 25 ppm NO gaz konsantrasyonunda duyarlılık-sıcaklık grafiği verilmektedir.



**Şekil 5.34.** 20, 30 ve 40 döngü üretilen  $Zn_{1-x}Ni_xO$  sensörlerin sabit 25 ppm NO gaz konsantrasyonunda duyarlılık-sıcaklık grafiği

Sensörlerin çalışma sıcaklığı 85 °C olarak tesbit edilmiştir.  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$  sensöründe maksimum duyarlılık elde edilmiştir. Kalınlık arttıkça duyarlılıklarda artış gözlenmiştir.  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$  sensöründe % 40 duyarlılık elde edilirken, sırasıyla  $Zn_{0.50}Ni_{0.50}O$ ,  $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$  ve  $NiO$  sensörleri için %31, %24 ve %33 duyarlılıklar elde edilmiştir. Şekil 5.35’de  $Zn_{1-x}Sn_xO$  ince fimlerin sabit 25 ppm NO gaz konsantrasyonuna karşı her bir döngü için ölçülen sıcaklık-duyarlılık grafiği verilmektedir.  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensöründe maksimum duyarlılık elde edilmiştir. Sensörlerin çalışma sıcaklığı 105 °C olarak tesbit edilmiştir. Kalınlık arttıkça duyarlılıklarda artış gözlenmiştir.  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensöründe % 54 duyarlılık elde edilirken, sırasıyla  $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ ,  $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$  ve  $SnO_2$  sensörleri için %34, %15,13 ve %24,3 duyarlılıklar elde edilmiştir. Belirli bir sıcaklığın altında duyarlılığın olmamasının asıl nedeni elektriksel olarak kararsızlıktır. Elektriksel kararsızlığın sebebi ortamdaki karışık oksit fazlarıdır ve buna bağlı olarak çalışma sıcaklığının etkisi ile kimyasal olarak adsorblanan moleküler oksijen tipi  $O^{-2}$ ,  $O^{-}$  veya  $O$  şeklinde olup yüzeydeki taşıyıcı elektron sayısını değiştirmeleridir [Hong vd., 2016 ; Lin vd., 2017]. Sıcaklık artışı ile birlikte karışık oksit fazlarının azalması ile birlikte kararsızlık kaybolmaktadır. Ancak dikkat edilmesi gereken nokta 105 °C’den sonra duyarlılıklarda düşme gözlenmiştir. Bu nedenle ölçümler 135 °C’de bitirilmiştir. Belli bir sıcaklığın üstünde numunelerde duyarlılıkların azalmasının nedeni numunede bozulmalar meydana gelmeye

başlamış olmasıdır. Aynı zamanda yüzeye gönderilen oksijen atomlarının enerjisindeki artış kararsızlığa yol açmakta ve hedef gaz ile istenilen reaksiyona girilmesine engel olmaktadır. Bu nedenle gaz sensör malzemelerinin her biri kendisine özgü belirli bir çalışma sıcaklığına sahip olmaktadır [Sonker vd., 2015 ; Sun vd., 2013].

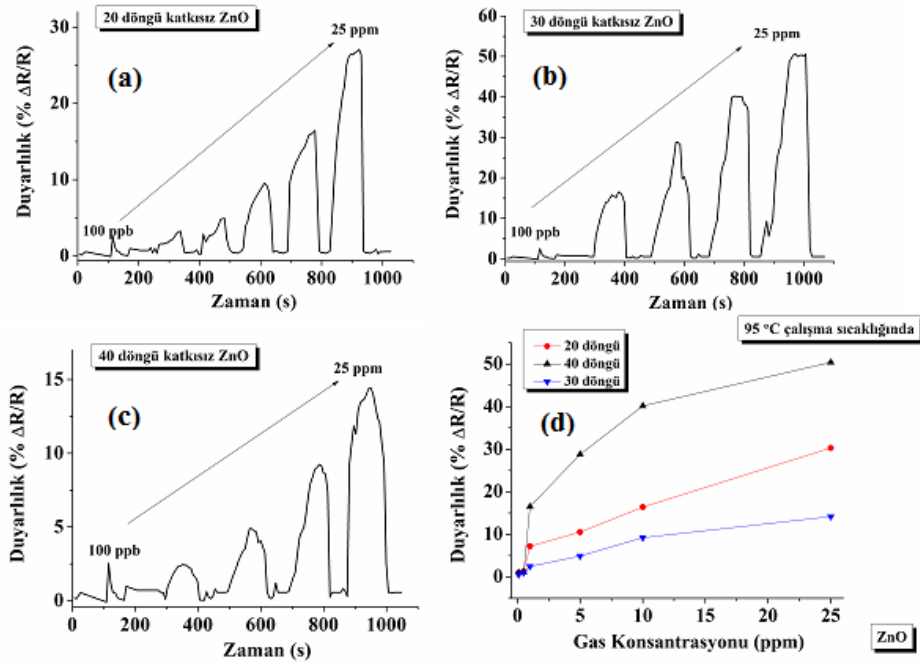


**Şekil 5.35.** 20, 30 ve 40 döngü üretilen  $Zn_{1-x}Sn_xO$  sensörlerin sabit 25 ppm NO gaz konsantrasyonunda duyarlılık-sıcaklık grafiği

Metal oksit yarıiletken gaz sensörlerinde, elektronların iletkenlik bandından adsorbe edilmiş oksijenlere transferi sonucunda yüzeye oksijen tutunur ve bu bir yük azalma bölgesi (uzay yük bölgesi) oluşturulmasına sebep olur. Bu azalma bölgesi iletkenlik bandındaki elektronların yoğunluğuna ve oksijen parçacıklarına bağlıdır. Oksijen yarıiletken için bir yüzey tuzağıdır. Yükseltgeyici bir gaz potansiyel bariyerde (tanecikler arasında) bir artış meydana getirir.  $O^-$  iyonları yardımıyla elektronları metal oksit yüzeyinden koparır. Yüzeyde adsorbe olmuş oksijen iyonlarının nötürleşmesi ile elektriksel dirençte bir değişim gözlenir. Bu gözlenen direnç değişiminden duyarlılık hesaplanmıştır [Yang vd., 2015 ; Sutka vd., 2014; Wang vd., 2016].

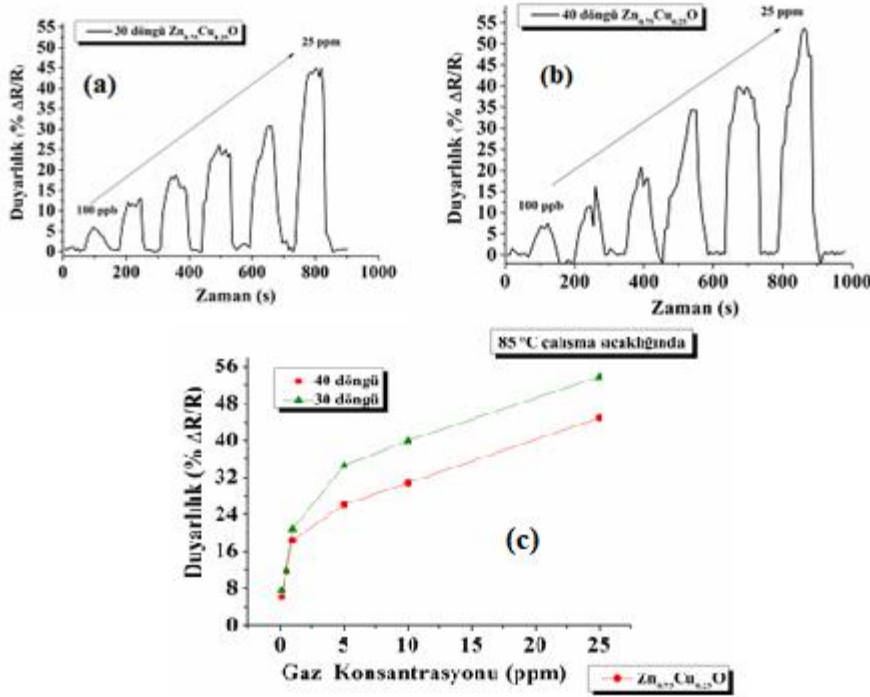
## 5.7. Tavlanmamış sensörlerin sabit çalışma sıcaklığında ölçülen dinamik gaz algılama ölçümleri

Farklı sıcaklıklarda yapılan ölçümlerde bakır ve nikel katkılı numunelerin çalışma sıcaklığı 85 °C olarak tesbit edilirken, kalay katkılı numunelerin çalışma sıcaklığı 105 °C olarak tespit edildi. Bu nedenle bakır ve nikel katkılı sensörler sabit 85 °C sıcaklıkta ölçümleri alınırken, kalay katkılı numunelerin 105 °C farklı konsantrasyonlarda (50 ppb'den 25 ppm'e) ölçümler yapıldı. Şekil 5.36'da katkısız 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c) ZnO sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu (d) grafiği verilmektedir. Gaz konsantrasyonu arttıkça duyarlılıklarda artış olduğu görüldü. 1 ppm NO gaz konsantrasyonunun altındaki konsantrasyonlarda duyarlılık elde edilemediği görüldü. 40 döngü katkısız ZnO sensöründe maksimum duyarlılıklar elde edildi.



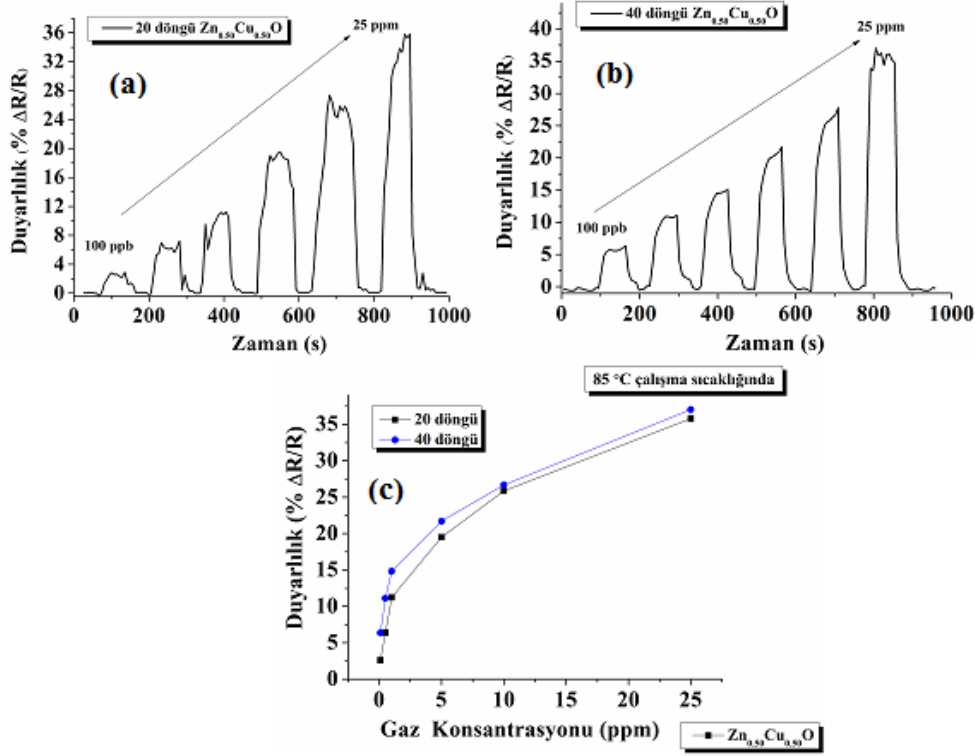
**Şekil 5.36.** Katkısız 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c) ZnO sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu (d) grafiği

Şekil 5.37.'de 30 döngü (a), 40 döngü (b)  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu (c) grafiği verilmektedir. 20 döngü olarak üretilen sensörde bir duyarlılık gözlenmemiştir. SEM analizlerinden de görülmektedir ki yapı tam olarak oluşmamıştır. Bu nedenle 20 döngü olarak üretilen sensör grafiklere eklenmemiştir.



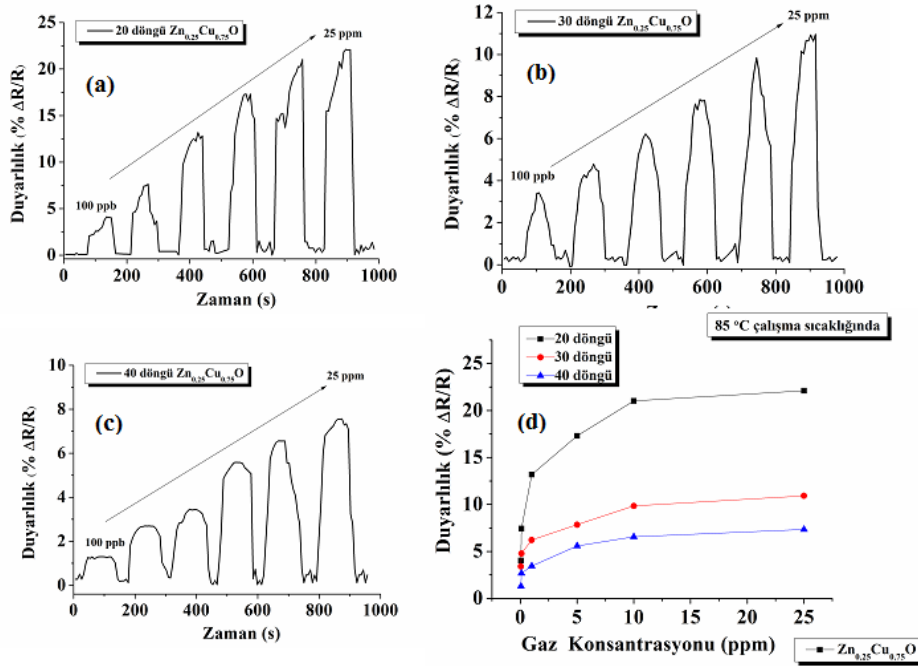
**Şekil 5.37.** 30 döngü (a) ve 40 döngü (c)  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu (c) grafiği

40 döngü  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensöründe maksimum duyarlılıklar elde edildi. 100 ppb NO gaz konsantrasyonu için 30 döngü ve 40 döngü  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensörlerinde duyarlılıklar sırasıyla 6,07 % ve 7,51 % olarak hesaplandı. Şekil 5.38.'de 20 döngü (a) ve 40 döngü (c)  $Zn_{0.50}Cu_{0.50}O$  sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu (c) grafiği verilmektedir. 30 döngü olarak üretilen sensörde bir duyarlılık gözlenmemiştir. SEM analizlerinden de görülmektedir ki yapı tam olarak oluşmamıştır. Bu nedenle 30 döngü olarak üretilen sensör grafiklere eklenmemiştir.



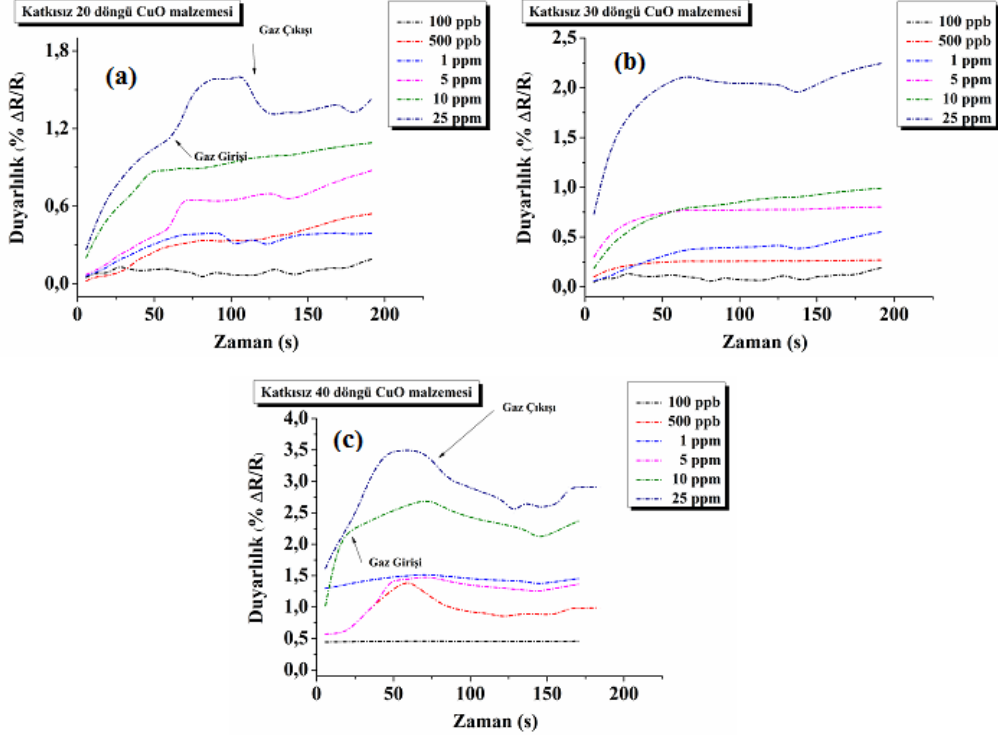
**Şekil 5.38.** 20 döngü (a) ve 40 döngü (c)  $Zn_{0.50}Cu_{0.50}O$  sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu (c) grafiği

40 döngü  $Zn_{0.50}Cu_{0.50}O$  sensöründe maksimum duyarlılıklar elde edildi. 100 ppb NO gaz konsantrasyonu için 20 döngü ve 40 döngü  $Zn_{0.50}Cu_{0.50}O$  sensörlerinde duyarlılıklar sırasıyla 2,6 % ve 6,34 % olarak hesaplandı. Şekil 5.39.'da 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c)  $Zn_{0.25}Cu_{0.75}O$  sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu (d) grafiği verilmektedir.



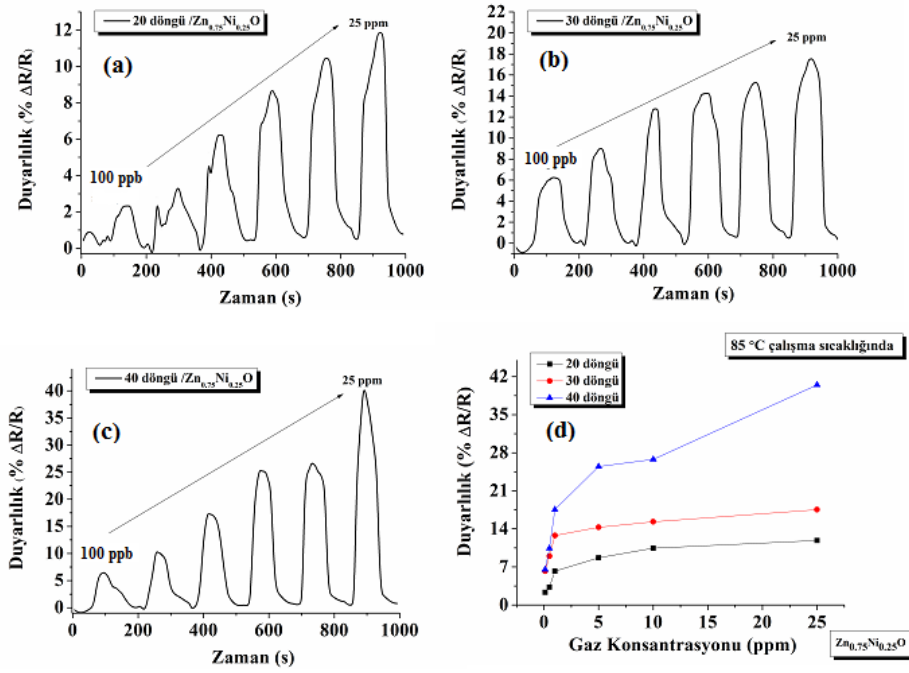
**Şekil 5.39.** 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c)  $Zn_{0.25}Cu_{0.75}O$  sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu (d) grafiği

20 döngü  $Zn_{0.25}Cu_{0.75}O$  sensöründe maksimum duyarlılıklar elde edildi. Kalınlık artışı ile  $Zn_{0.25}Cu_{0.75}O$  sensörlerinde duyarlılıklarda azalma gözlemlendi. 100 ppb NO gaz konsantrasyonu için 20 döngü, 30 döngü ve 40 döngü  $Zn_{0.25}Cu_{0.75}O$  sensörlerinde duyarlılıklar sırasıyla 4,04 %, 3,41 % ve 1,29 % olarak hesaplandı. Şekil 5.40.'da 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c)  $CuO$  sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu (d) grafiği verilmektedir. Grafiklerden görülmektedir ki katkısız  $CuO$  sensörleri neredeyse NO gazına karşı hiç tepki göstermemiştir. NO gazına karşı duyarlılıklar artan bakır konsantrasyonu ile önce artmış ve 0,25 bakır katkısı oranından sonra duyarlılıklarda düşme gözlemlenmiştir. Maksimum duyarlılık 0,25 bakır katkılı sensör malzemesinde elde edilmiştir.



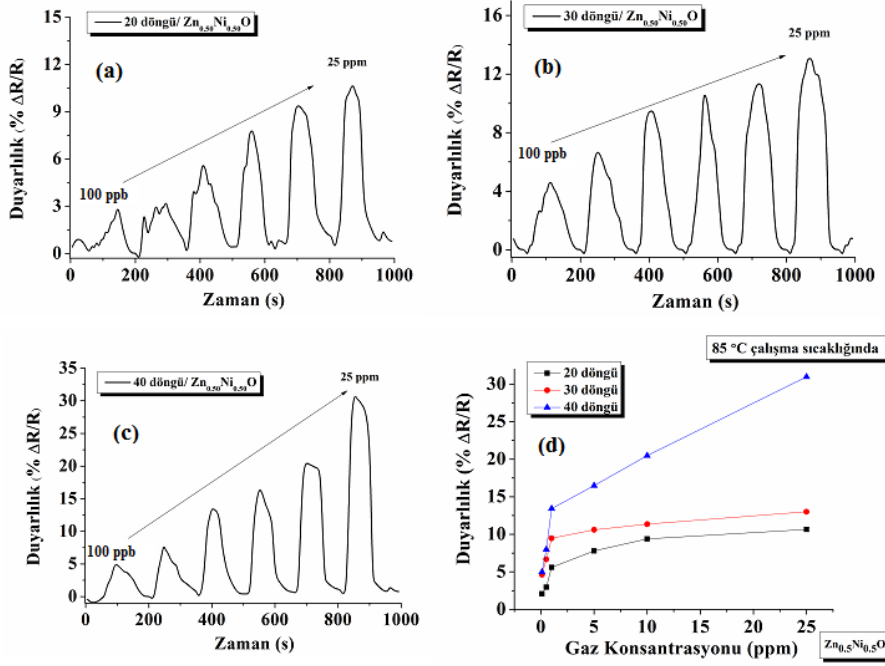
**Şekil 5.40.** 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c) CuO sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafiği

Şekil 5.41.'de 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c)  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$  sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (d) verilmektedir. 100 ppb NO gaz konsantrasyonu için 20, 30 ve 40 döngü  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$  sensörlerinde sırasıyla 2,32 %, 6,23 % ve 6,51 % olarak hesaplanmıştır. 40 döngü  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$  sensöründe maksimum duyarlılıklar elde edilmiştir.



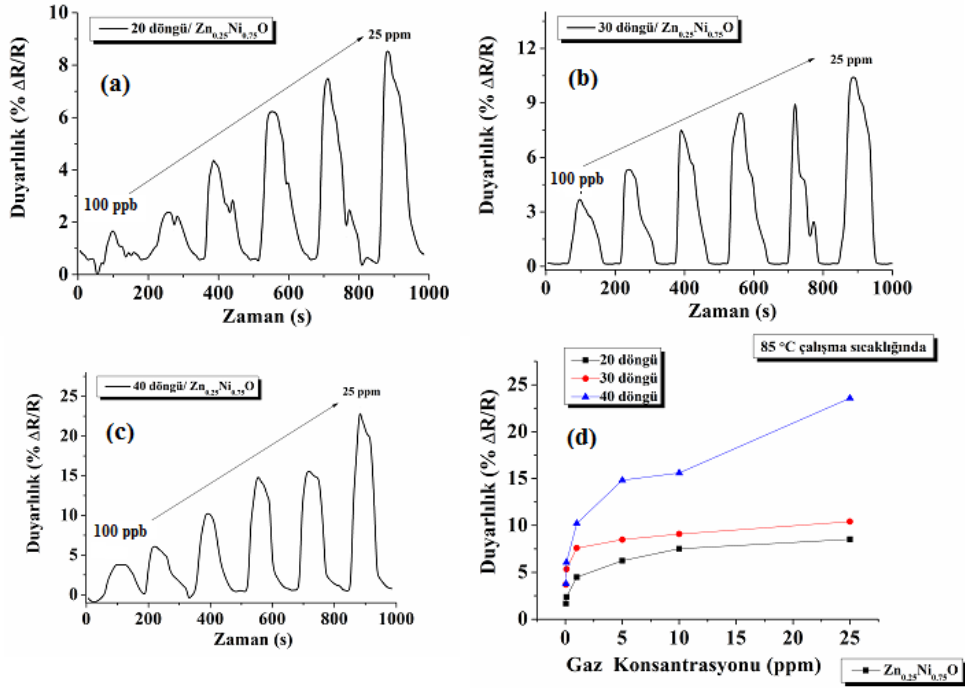
**Şekil 5.41.** 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c)  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$  sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (d)

Şekil 5.42.'de 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c)  $Zn_{0.50}Ni_{0.50}O$  sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (d) verilmektedir. 100 ppb NO gaz konsantrasyonu için 20, 30 ve 40 döngü  $Zn_{0.50}Ni_{0.50}O$  sensörlerinde sırasıyla 2,08 %, 4,62 % ve 4,98 % olarak hesaplanmıştır. 40 döngü  $Zn_{0.50}Ni_{0.50}O$  sensöründe maksimum duyarlılıklar elde edilmiştir.



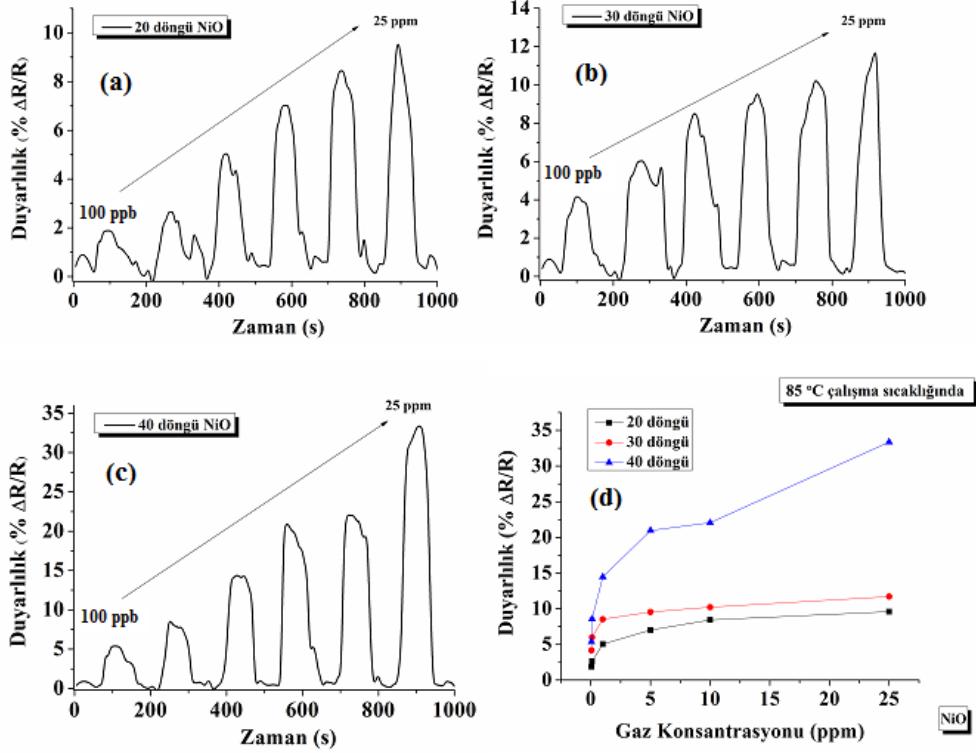
**Şekil 5.42.** 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c)  $Zn_{0.50}Ni_{0.50}O$  sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (d)

Şekil 5.43.'de 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c)  $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$  sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (d) verilmektedir. 100 ppb NO gaz konsantrasyonu için 20, 30 ve 40 döngü  $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$  sensörlerinde sırasıyla 1,66 %, 3,69 % ve 3,79 % olarak hesaplanmıştır. 40 döngü  $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$  sensöründe maksimum duyarlılıklar elde edilmiştir.



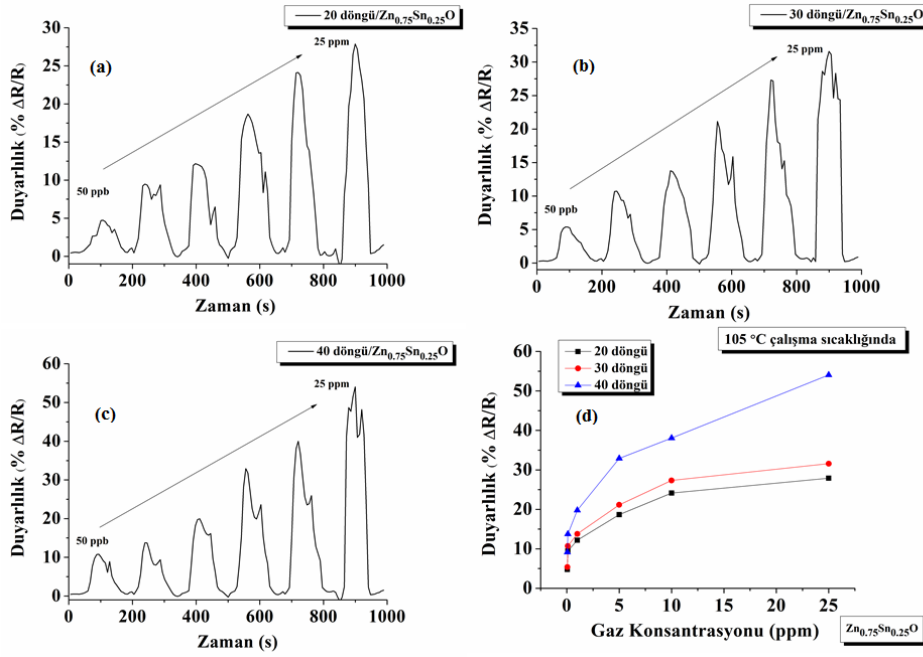
**Şekil 5.43.** 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c)  $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$  sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (d)

Şekil 5.44.'de 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c) NiO sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (d) verilmektedir. 100 ppb NO gaz konsantrasyonu için 20, 30 ve 40 döngü NiO sensörlerinde sırasıyla 1,87 %, 4,15 % ve 5,37 % olarak hesaplanmıştır. 40 döngü NiO sensöründe maksimum duyarlılıklar elde edilmiştir.



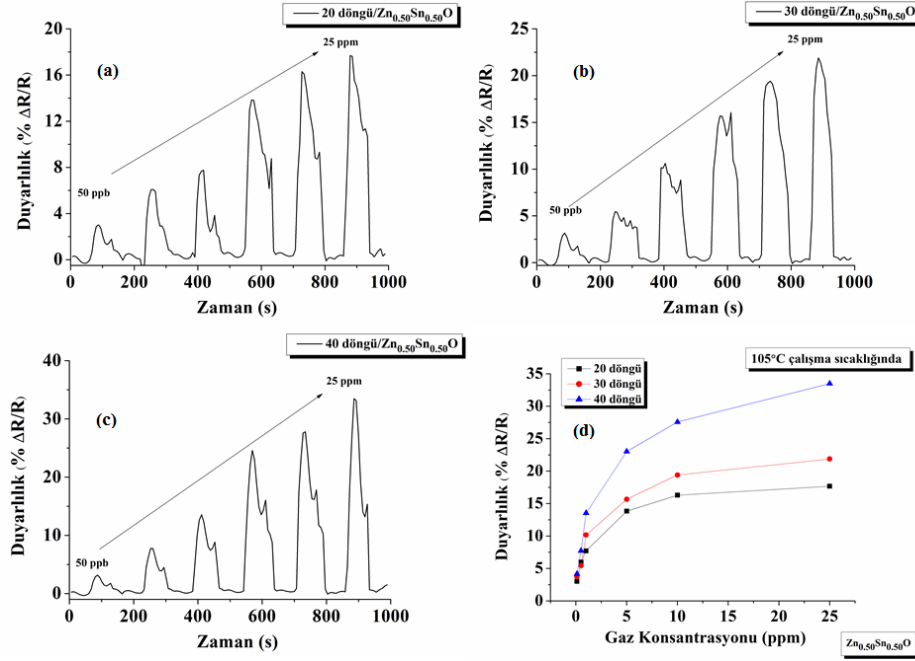
**Şekil 5.44.** 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c) NiO sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (d)

Şekil 5.45.'de 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c)  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörlerin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (d) verilmektedir. 50 ppb NO gaz konsantrasyonu için 20, 30 ve 40 döngü  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörlerinde sırasıyla 4,74 %, 5,37 % ve 9,15 % olarak hesaplanmıştır. 40 döngü  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensöründe maksimum duyarlılıklar elde edilmiştir.



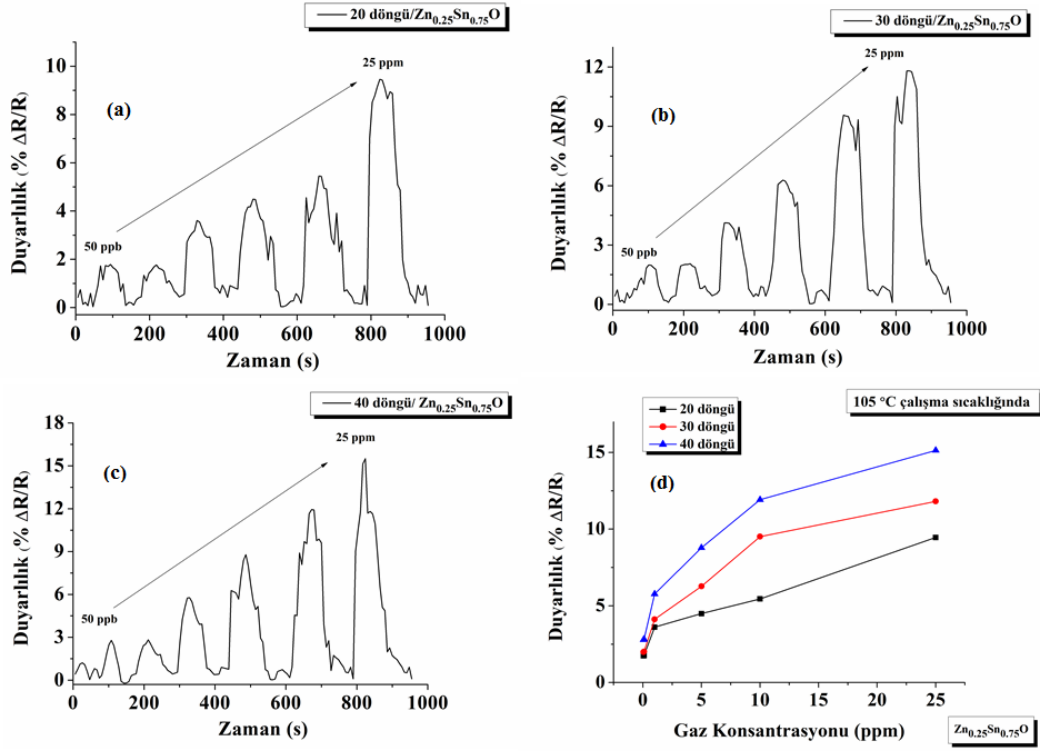
**Şekil 5.45.** 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c)  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörlerin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (d)

Şekil 5.46.'de 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c)  $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$  sensörlerin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (d) verilmektedir. 50 ppb NO gaz konsantrasyonu için 20, 30 ve 40 döngü  $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$  sensörlerinde sırasıyla 3,01 %, 3,74 % ve 4,16 % olarak hesaplanmıştır. 40 döngü  $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$  sensöründe maksimum duyarlılıklar elde edilmiştir.



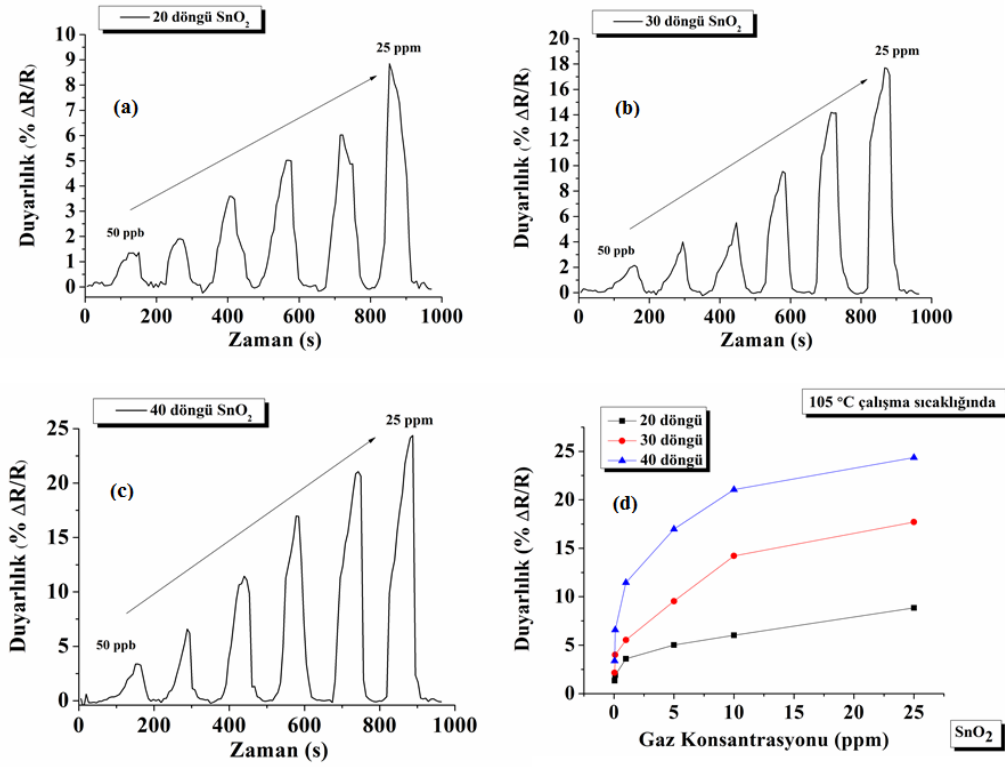
**Şekil 5.46.** 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c)  $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$  sensörlerin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (d)

Şekil 5.47.'de 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c)  $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$  sensörlerin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (d) verilmektedir. 50 ppb NO gaz konsantrasyonu için 20, 30 ve 40 döngü  $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$  sensörlerinde sırasıyla 1,74 %, 1,98 % ve 2,78 % olarak hesaplanmıştır. 40 döngü  $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$  sensöründe maksimum duyarlılıklar elde edilmiştir.



**Şekil 5.47.** 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c)  $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$  sensörlerin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (d)

Şekil 5.48.'de 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c)  $SnO_2$  sensörlerin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (d) verilmektedir. 50 ppb NO gaz konsantrasyonu için 20, 30 ve 40 döngü  $SnO_2$  sensörlerinde sırasıyla 1,34 %, 2,15 % ve 3,37 % olarak hesaplanmıştır. 40 döngü  $SnO_2$  sensöründe maksimum duyarlılıklar elde edilmiştir.



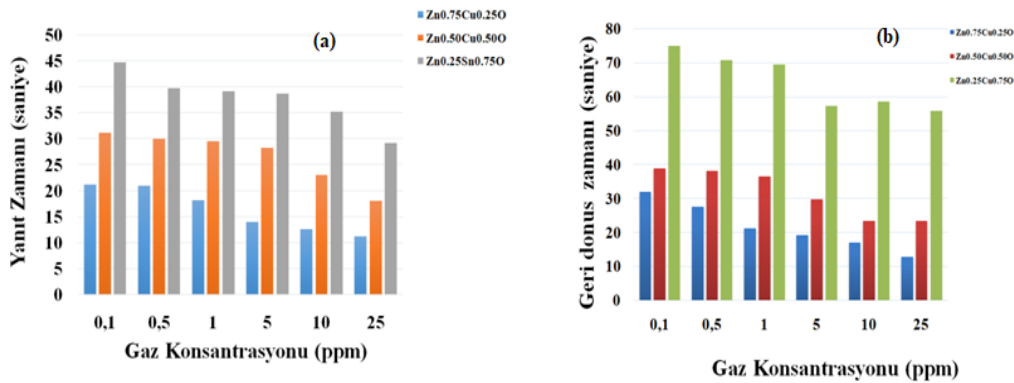
**Şekil 5.48.** 20 döngü (a), 30 döngü (b), 40 döngü (c) SnO<sub>2</sub> sensörlerin 50 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (d)

### 5.7.1. Tavlanmamış sensörlerin yanıt ve geri dönüş zamanları

Sensörün hedef gazı hızlı bir şekilde algılaması ve hedef gazı aynı hızla yüzeyden uzaklaştırması istenir. Özellikle düşük gaz konsantrasyon çalışmalarında hızlı yanıt zamanı büyük önem taşımaktadır. Yanıt ve geri dönüş zamanları gaz algılama uygulamalarının temel parametrelerindendir [Xiong vd., 2018; Tan vd., 2017]. Bütün bu parametreler sensörü karakterize etmek için kullanılırlar. İdeal bir sensör, yüksek duyarlılık, dinamik algılama aralığı, seçicilik ve stabilite, tepki süresi ile uzun bir ömüre sahip olmalıdır [Tan vd., 2017]. Ancak bütün bu özellikler sensörlerin kullanım alanlarına ve uygulama alanlarına bağlı olarak da bütün bu özelliklerin olmasına ihtiyaç duyulmamaktadır. Genellikle uygulama alanına göre bu özelliklerden bir kısmı seçilir ve onların iyileştirilmesi üzerinde durulur. Örneğin endüstri alanında kullanılan bir gaz sensörünün milyarda bir (ppb) seviyesinde bir hassasiyete sahip olması gerekmezken, ondan beklenen asıl özellik tepki süresinin saniyeler mertebesinde kısa olmasıdır. Çevre uygulamalarında kullanılan gaz sensörleri, gaz konsantrasyonlarının değişimine göre daha uzun sürdüğü için düşük tepki süresine sahip olmaları beklenmez ve dakikalarla ölçülebilecek bir tepki süresi makul görünürken, dedeksiyon limitinin düşük olması istenecektir. Sağlık uygulamalarında kullanılan sensörlerin hastalık tayinlerinde

kullanılmalarından dolayı duyarlılıklarının yüksek ve dedeksiyon limitlerinin de çok düşük olması gerekmektedir [Tshabalala vd., 2017; Rajkumar vd., 2015; Wang vd., 2017]. Bu nedenle astım hastalığı tayininde kullanılacak elektronik burun sistemlerinde kullanılacak algılayıcı sensörlerin hızlı yanıt ve geri dönüş zamanlarına sahip sensör malzemelerine ihtiyaç vardır. Dinamik gaz ölçümleri sonucunda 40 döngü olarak üretilen sensörlerin maksimum duyarlılık verdiği görüldü. Eniyileme çalışması kapsamında 40 döngü sensörlerin yanıt ve geri dönüş zamanları çalışma sıcaklığındaki ölçümlerden hesaplandı.

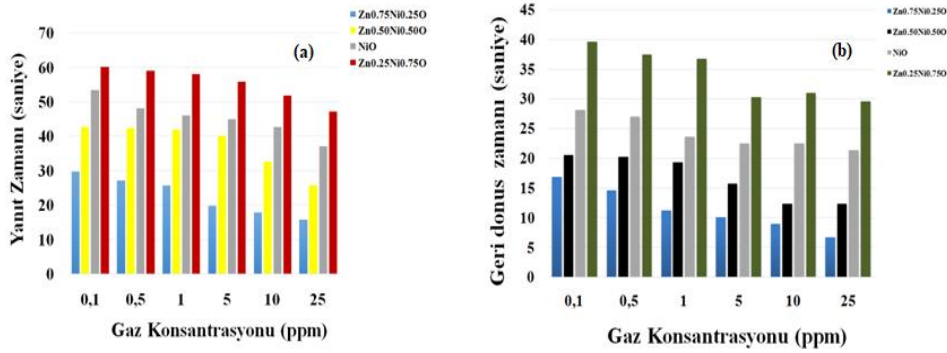
Şekil 5.49'de 40 döngü  $Zn_{1-x}Cu_xO$  sensörlerinin yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu (a) ve geri dönüş-gaz konsantrasyonu grafikleri verilmektedir.  $CuO$  numunesinde  $NO$  gazına karşı kabul edilebilir duyarlılıklar elde edilememiştir. Bu nedenle yanıt ve geri dönüş hesaplamaları yapılamamıştır.  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ ,  $Zn_{0.50}Cu_{0.50}O$  ve  $Zn_{0.25}Cu_{0.75}O$  sensörlerinde, 100 ppb  $NO$  gaz konsantrasyonu için yanıt zamanları sırasıyla 21, 32 ve 44 s olarak hesaplanırken, 25 ppm  $NO$  gaz konsantrasyonu için yanıt zamanları 11, 18 ve 29 s olarak hesaplandı.  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensörünün en hızlı yanıt zamanlarına sahip olduğu görüldü.  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ ,  $Zn_{0.50}Cu_{0.50}O$  ve  $Zn_{0.25}Cu_{0.75}O$  sensörlerinde, 100 ppb  $NO$  gaz konsantrasyonu için geri dönüş zamanları sırasıyla 21, 32 ve 44 s olarak hesaplanırken, 25 ppm  $NO$  gaz konsantrasyonu için yanıt zamanları 11, 18 ve 29 s olarak hesaplandı.



**Şekil 5.49.** 40 döngü  $Zn_{1-x}Cu_xO$  sensörlerinin (a) yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu ve (b) geri dönüş-gaz konsantrasyonu grafiği

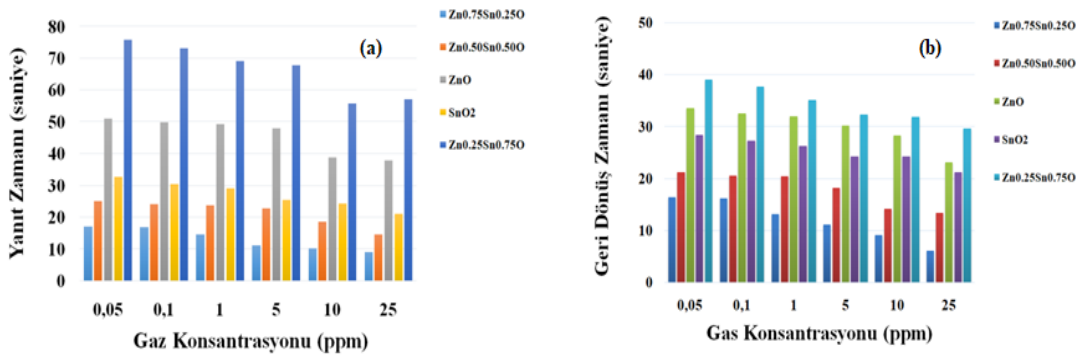
Şekil 5.50'de 40 döngü  $Zn_{1-x}Ni_xO$  sensörlerinin yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu grafiği verilmektedir.  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$ ,  $Zn_{0.50}Ni_{0.50}O$ ,  $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$  ve  $NiO$  sensörlerinde, 100 ppb  $NO$  gaz konsantrasyonu için yanıt zamanları sırasıyla 30, 42, 60 ve 53 s olarak hesaplanırken, 25 ppm  $NO$  gaz konsantrasyonu için yanıt zamanları 15, 26, 47 ve 37 s olarak hesaplandı.  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$  sensörünün en hızlı yanıt zamanlarına sahip olduğu görüldü.  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$ ,  $Zn_{0.50}Ni_{0.50}O$ ,  $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$  ve  $NiO$  sensörlerinde, 100 ppb  $NO$  gaz konsantrasyonu için geri dönüş zamanları

sırasıyla 17, 21, 40 ve 29s olarak hesaplanırken, 25 ppm NO gaz konsantrasyonu için geri dönüş zamanları 6, 12, 21 ve 30 s olarak hesaplandı.



**Şekil 5.50.** 40 döngü Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O sensörlerinin (a) yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu ve (b) geri dönüş-gaz konsantrasyonu grafiği

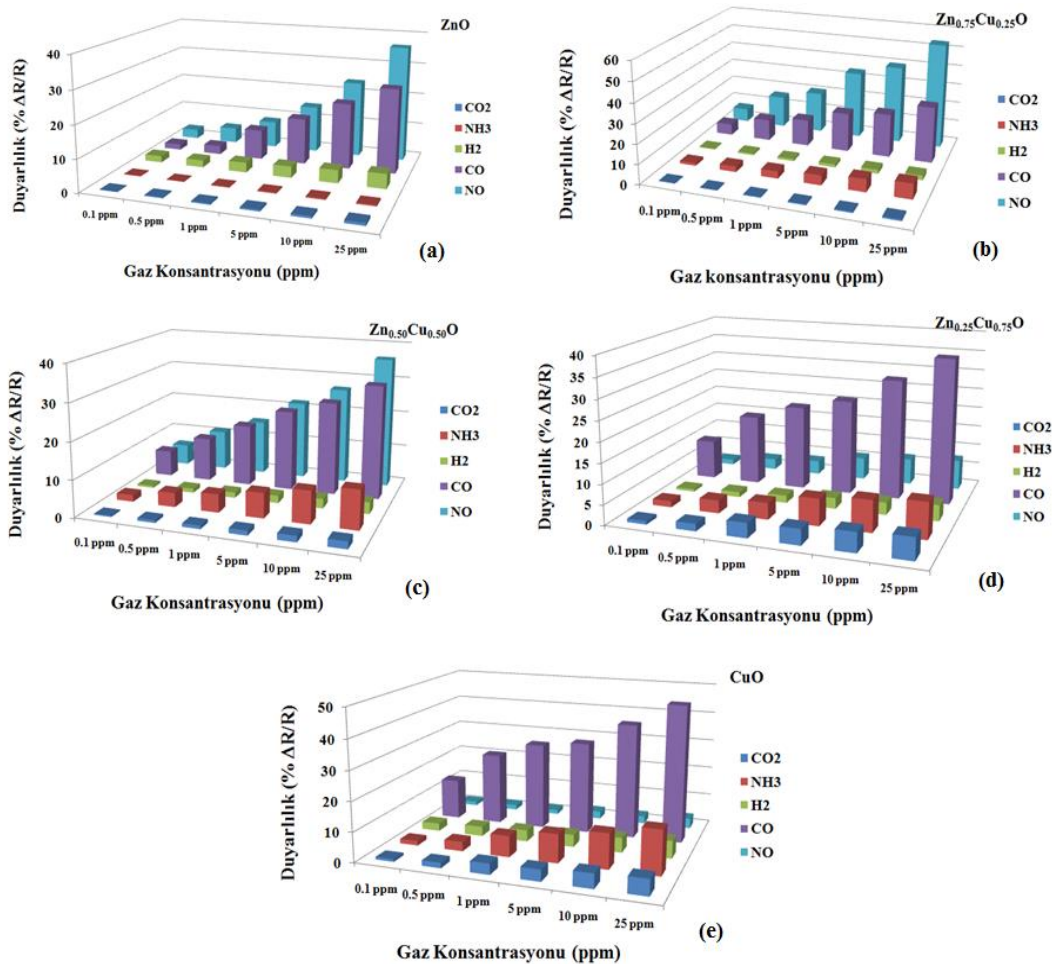
Şekil 5.51’de 40 döngü Zn<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O sensörlerinin (a) yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu ve (b) geri dönüş zamanı-gaz konsantrasyonu grafiği verilmektedir. Zn<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>O, Zn<sub>0.50</sub>Sn<sub>0.50</sub>O, ZnO, SnO<sub>2</sub> ve Zn<sub>0.25</sub>Sn<sub>0.50</sub>O sensörlerinde, 50 ppb NO gaz konsantrasyonu için yanıt zamanları sırasıyla 17, 25, 51, 32 ve 76 s olarak hesaplanırken, 25 ppm NO gaz konsantrasyonu için yanıt zamanları 9, 15, 37, 33 ve 75 s olarak hesaplandı. Zn<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>O, Zn<sub>0.50</sub>Sn<sub>0.50</sub>O, ZnO, SnO<sub>2</sub> ve Zn<sub>0.25</sub>Sn<sub>0.50</sub>O sensörlerinde, 50 ppb NO gaz konsantrasyonu için geri dönüş zamanları sırasıyla 16, 21, 33, 28 ve 38 s olarak hesaplanırken, 25 ppm NO gaz konsantrasyonu için geri dönüş zamanları 6, 13, 23, 21 ve 30 s olarak hesaplandı. Zn<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>O sensörünün en hızlı geri dönüş zamanlarına sahip olduğu görüldü.



**Şekil 5.51.** 40 döngü Zn<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O sensörlerinin (a) yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu ve (b) geri dönüş-gaz konsantrasyonu grafiği

### 5.7.2. Tavlınmamış sensörlerin seçicilik ölçümleri

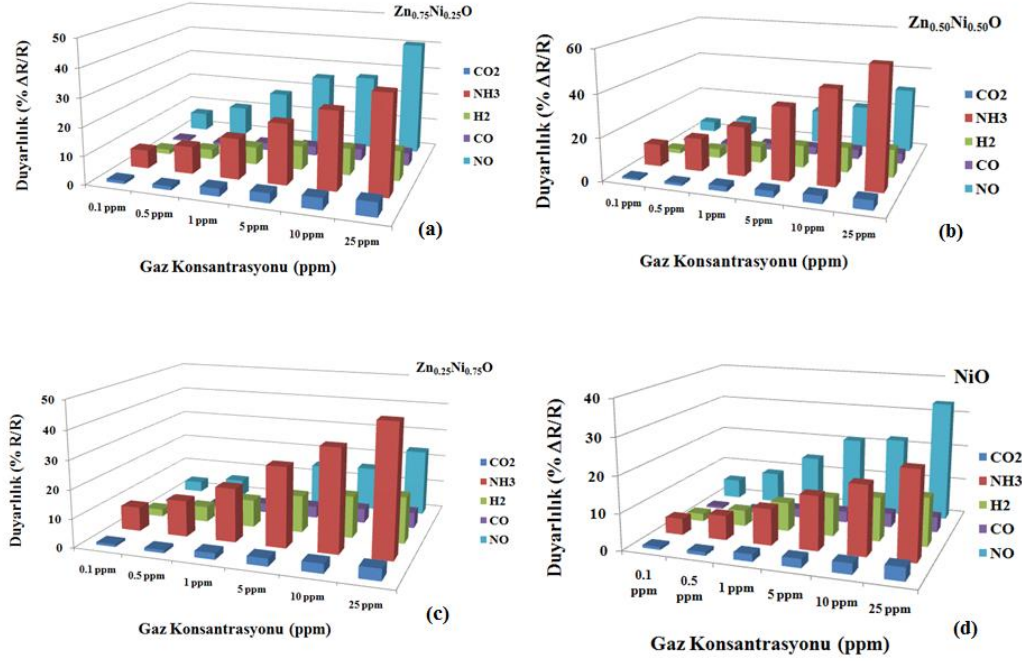
Dinamik gaz ölçümleri tamamlandıktan sonra 40 döngü olarak verilen sensörlerin maksimum duyarlılık verdiği görüldü. Gaz sensörleri için temel karakteristikleri ortaya koyduktan sonra, metal oksit sensörlerde seçicilik gibi ölçümleri etkileyen faktörlerden birinin üzerinde durulmaya devam edildi. NO gaz konsantrasyonu için eniyileme yapıldıktan sonra üretilen sensörlerin diğer gazlar için gösterdiği duyarlılıklar incelendi. NO, CO, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> gazları için seçicilik ölçümleri yapıldı. Ölçümler çalışma sıcaklığında gerçekleştirildi. Böylelikle üretilen sensörlerin NO gazından farklı olarak diğer hedef gazlar içinde gösterdiği duyarlılıklar incelendi. Şekil 5.52’de 40 döngü Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O sensörlerinin seçicilik grafikleri verilmektedir.



**Şekil 5.52.** 40 döngü Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O sensörlerinin seçicilik grafikleri (a) ZnO, (b) Zn<sub>0.75</sub>Cu<sub>0.25</sub>O, (c) Zn<sub>0.50</sub>Cu<sub>0.50</sub>O, (d) Zn<sub>0.25</sub>Cu<sub>0.75</sub>O ve (e) CuO

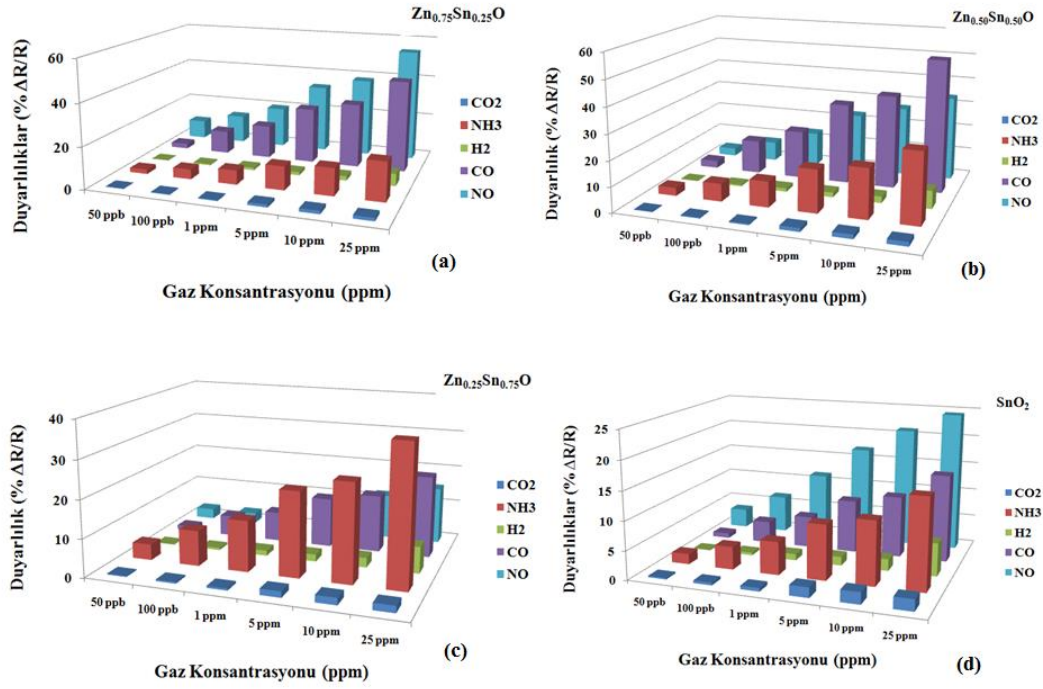
Ölçüm sonuçlarından üretilen sensörlerin NO, CO ve NH<sub>3</sub> gazlarına karşı duyarlılık gösterirken H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gazlarına karşı hiç duyarlılık göstermediği görüldü. Yapılan katkılama oranlarına

bağlı olarak NO, CO ve NH<sub>3</sub> gazlarına karşı gösterdiği duyarlılıklarda değişim olduğu gözlemlendi. Zn<sub>0.75</sub>Cu<sub>0.25</sub>O sensörü NO gazına karşı maksimum duyarlılık gösterirken, Zn<sub>0.50</sub>Cu<sub>0.50</sub>O sensörünün NH<sub>3</sub>, CuO sensörünün ise CO gazına karşı maksimum duyarlılıklar gösterdiği gözlemlendi. Şekil 5.53'de 40 döngü Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O sensörlerinin seçicilik grafikleri verilmektedir



**Şekil 5.53.** 40 döngü Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O sensörlerinin seçicilik grafikleri (a) Zn<sub>0.75</sub>Ni<sub>0.25</sub>O, (b) Zn<sub>0.50</sub>Ni<sub>0.50</sub>O, (c) Zn<sub>0.25</sub>Ni<sub>0.75</sub>O ve (d) NiO

Ölçüm sonuçlarından üretilen sensörlerin NO, CO ve NH<sub>3</sub> gazlarına karşı duyarlılık gösterirken H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gazlarına karşı hiç duyarlılık göstermediği görüldü. Çalışma sıcaklığının H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gazları için yeterli sıcaklık olmadığı gözlemlendi. Yapılan katkılama oranlarına bağlı olarak NO ve NH<sub>3</sub> gazlarına karşı gösterdiği duyarlılıklarda değişim olduğu gözlemlendi. Zn<sub>0.75</sub>Ni<sub>0.25</sub>O sensörü NO gazına karşı maksimum duyarlılık gösterirken, Zn<sub>0.50</sub>Ni<sub>0.50</sub>O sensörünün NH<sub>3</sub> gazına karşı maksimum duyarlılıklar gösterdiği görüldü. Şekil 5.54'de 40 döngü Zn<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O sensörlerinin seçicilik grafikleri verilmektedir.



**Şekil 5.54.** 40 döngü Zn<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O sensörlerinin seçicilik grafikleri (a) Zn<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>O, (b) Zn<sub>0.50</sub>Sn<sub>0.50</sub>O, (c) Zn<sub>0.25</sub>Sn<sub>0.75</sub>O ve (d) SnO<sub>2</sub>

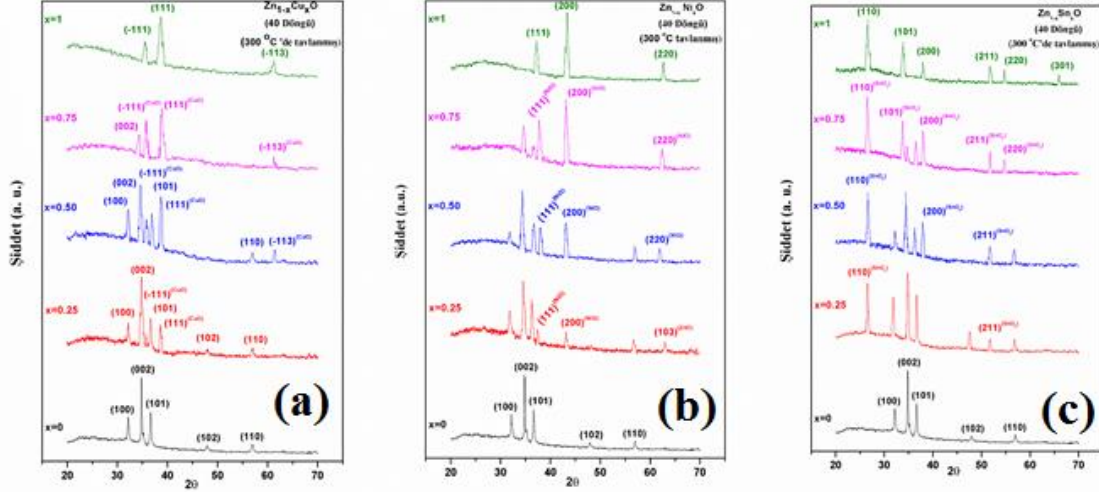
Ölçüm sonuçlarından üretilen sensörlerin NO, CO ve NH<sub>3</sub> gazlarına karşı duyarlılık gösterirken H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gazlarına karşı hiç duyarlılık göstermediği görüldü. Çalışma sıcaklığının H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gazları için yeterli sıcaklık olmadığı gözlemlendi. Yapılan katkılama oranlarına bağlı olarak CO, NO ve NH<sub>3</sub> gazlarına karşı gösterdiği duyarlılıklarda değişim olduğu gözlemlendi. Zn<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>O sensörü NO gazına karşı maksimum duyarlılık gösterirken, Zn<sub>0.25</sub>Ni<sub>0.75</sub>O sensörünün CO gazına karşı maksimum duyarlılıklar gösterdiği görüldü.

## 5.8. Tavllanmış İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik Ve Optik Özellikleri

Yapılan ölçümler sonucunda 40 döngüde üretilen sensör malzemelerinin en yüksek duyarlılık verdiği görülmüştür. Yapılan ön çalışmalar sonucunda optimal tavlama sıcaklığının 300 °C olduğu belirlendi. Bu nedenle tavlama işlemi 300 °C'de 40 döngü olan numunelerde yapılmıştır. Eniyileme işlemine 40 döngü olan sensör malzemelerinde devam edilmiştir. Tavlanan numunelerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri verilmiştir. Daha sonra gaz ölçümlerine devam edilmiştir.

### 5.8.1 Tavlanmış ince filmlerin XRD analizleri

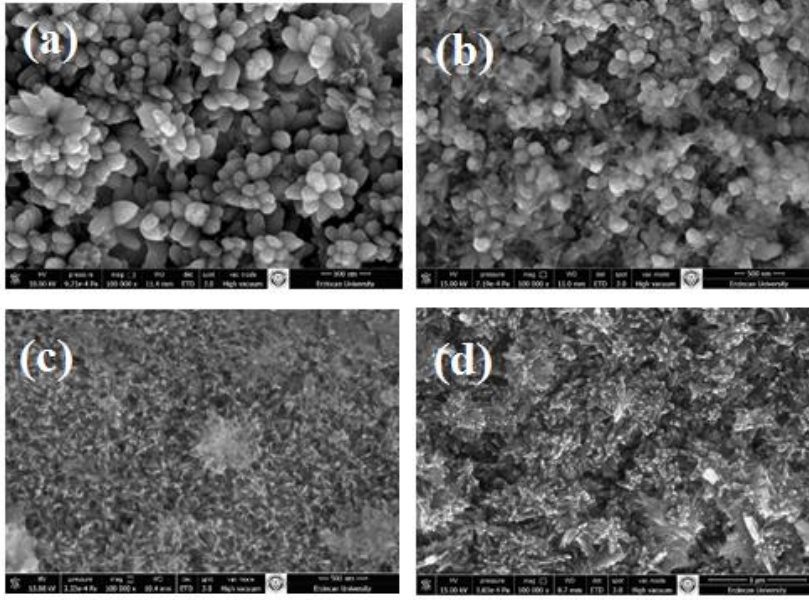
Şekil 5.55'te tavlanmış  $Zn_{1-x}Cu_xO$ ,  $Zn_{1-x}Ni_xO$  ve  $Zn_{1-x}Sn_xO$  ince filmlerin XRD analizleri verilmektedir. Şekil 5.55'ten görüldüğü gibi tavlanmamış filmlere kıyasla tavlama sıcaklığı ince filmlerin kristal yapılarını iyileştirdiği ve tavlama sıcaklığı ile numunelerin daha kararlı hale gelmesi sağlanmıştır.



**Şekil 5.55.**  $Zn_{1-x}Cu_xO$  (a)  $Zn_{1-x}Ni_xO$  (b) ve  $Zn_{1-x}Sn_xO$  (c) ince filmlerin XRD analizleri

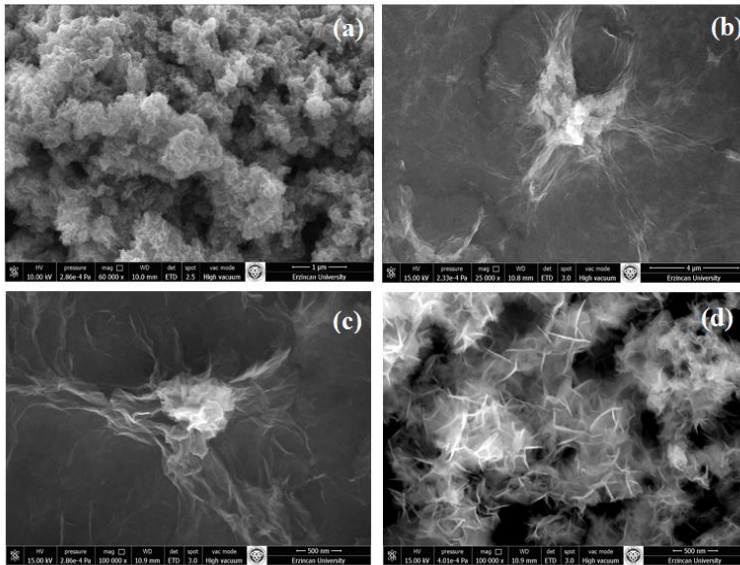
### 5.8.2. Tavlanmış ince filmlerin SEM analizleri

Şekil 5.56'da tavlanmış  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ince filmlerin SEM analizleri verilmektedir. Tavlama sıcaklığı ile filmlerin yüzey morfolojisinde belirgin bir şekilde iyileştiği gözlenmektedir. Tavlama sıcaklığı ile filmlerin yüzeyi daha homojen ve daha yoğun olmuştur. Tane boyutlarında artış gözlenmiştir [Tshabalala vd., 2017]. Tavlama sıcaklığı ile morfolojideki bu iyileşme numunelerin optik olarak daha iyi soğurucu ve sensör ölçümleri için gaz molekülleri ile daha iyi etkileşim içinde olmasına neden olmuştur [Wang vd., 2017]. Bu durum, optik soğurma grafiklerinde ve sensör ölçümlerinde de açık bir şekilde görülmektedir.



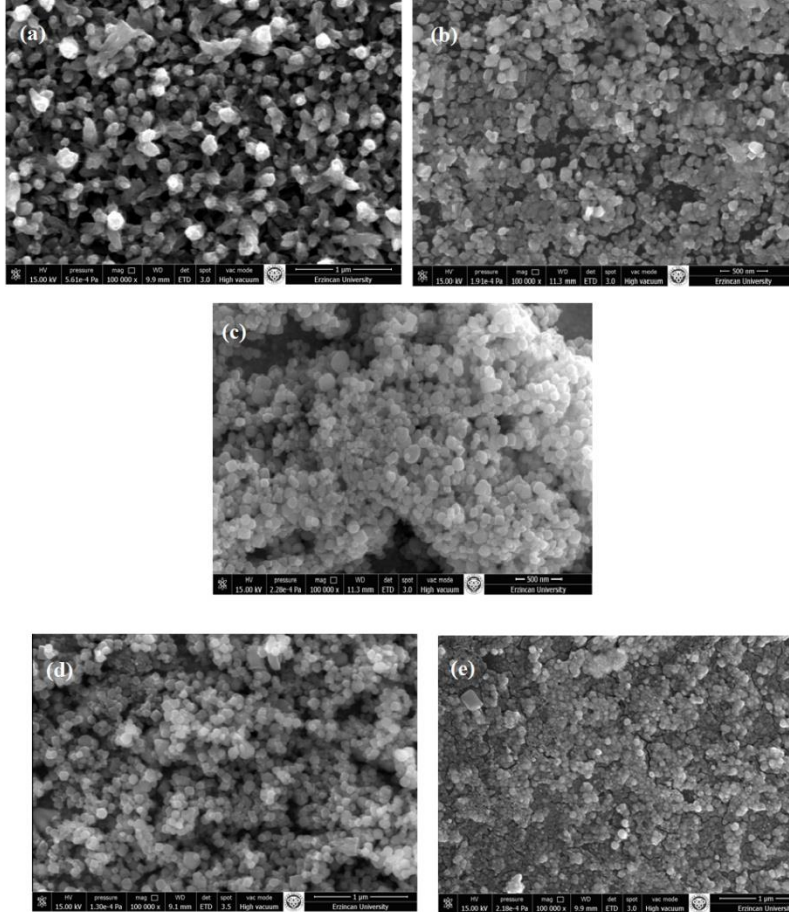
**Şekil 5.56.**  $\text{Zn}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}$  (a)  $\text{Zn}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}\text{O}$  (b)  $\text{Zn}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{O}$  (c) ve  $\text{CuO}$  (d) ince filmlerin SEM analizleri

Şekil 5.57’de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$  ince filmlerin SEM analizleri verilmektedir. Tavlama sıcaklığı ile filmlerin morfolojik özelliklerinin belirgin bir şekilde değiştiği gözlenmektedir. Tavlama sıcaklığı ile numunelerin yüzey pürüzlülüğü azalırken bazı bölgelerde kısmi yığılımlar bulunmaktadır.  $\text{NiO}$  filmi nanotel ağ yapısına sahip olduğu görülmektedir.



**Şekil 5.57.**  $\text{Zn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}$  (a)  $\text{Zn}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}$  (b)  $\text{Zn}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}$  (c) ve  $\text{NiO}$  (d) ince filmlerin SEM analizleri

Şekil.5.58’de  $Zn_{1-x}Sn_xO$  ince filmlerin SEM analizleri verilmektedir. ZnO (Şekil 5.58 (a)) yapısında alttaş yüzeyine dikey ve yoğun olarak büyümüş nanorod yapılar mevcuttur.  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  (Şekil 5.58 (d)) ince filminde küresel ve dar aralıklarla yerleşmiş taneler mevcut olup yer yer yaklaşık küp görünümlü tanelerde görülmektedir. Tavlama sıcaklığı ile yüzey homojenliği ve tane boyutu artmaktadır.

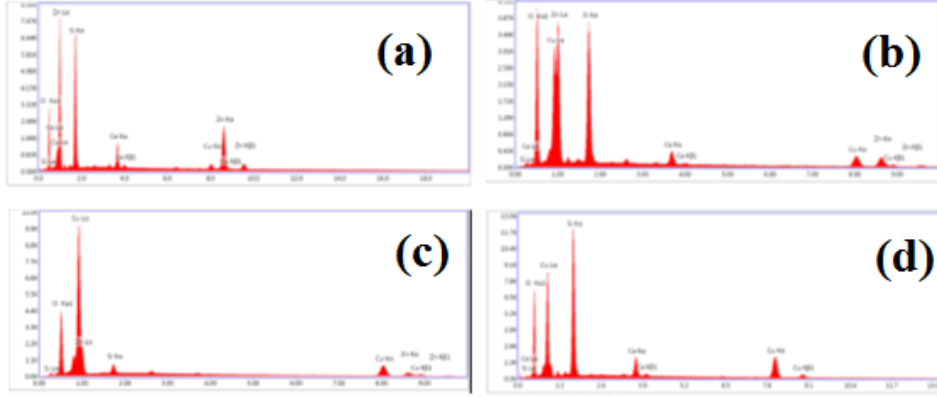


**Şekil 5.58.** ZnO (a),  $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$  (b)  $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$  (c)  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  (d) ve  $SnO_2$  (e) ince filmlerin SEM analizleri

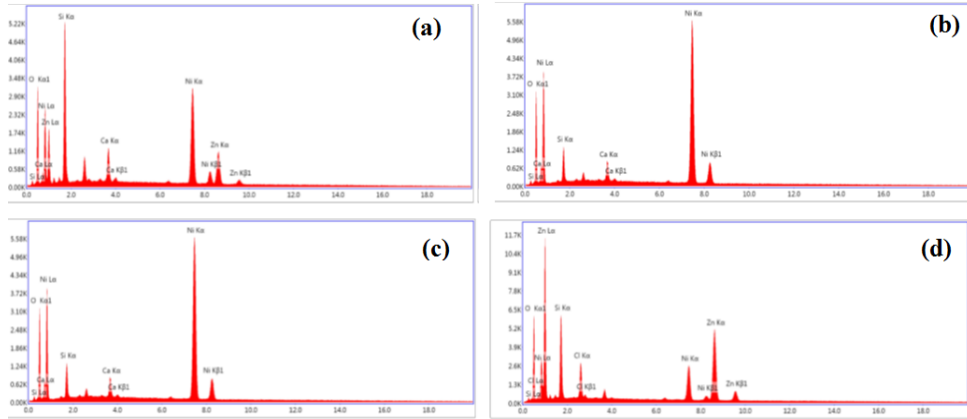
### 5.8.3.Tavlanmış ince filmlerin EDAX analizleri

Şekil 5.59’dan Şekil 5.61’e kadar verilen grafiklerde sırasıyla tavlanmış  $Zn_{1-x}Cu_xO$ ,  $Zn_{1-x}Ni_xO$  ve  $Zn_{1-x}Sn_xO$  ince filmlerin EDAX analizleri verilmektedir. Katkı oranına ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak Zn, Cu, Ni, Sn ve O elementlerinin filmlerde bulunma oranlarında değişimler gözlenmektedir. EDAX analizlerinde Si, Ca ve C elementlerinin varlığı ölçüm sisteminden ve alttaş malzemesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, EDAX analizleri  $Zn_{1-x}Cu_xO$ ,  $Zn_{1-x}Ni_xO$  ve

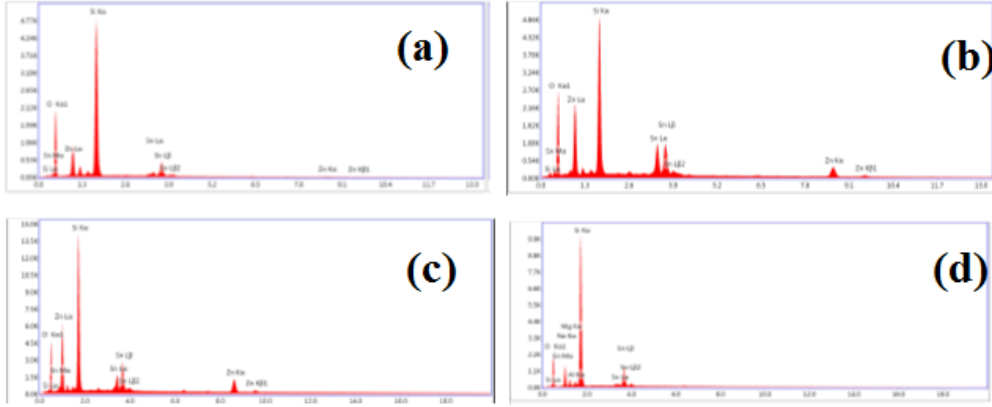
$Zn_{1-x}Sn_xO$  filmlerinin SILAR tekniği ile stokiyometrik olarak uygun katkılama oranlarında üretildiğini göstermektedir.



**Şekil 5.59.**  $Zn_{0.25}Cu_{0.75}O$  (a)  $Zn_{0.50}Cu_{0.50}O$  (b)  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  (c) ve  $CuO$ (d) ince filmlerin EDAX analizleri



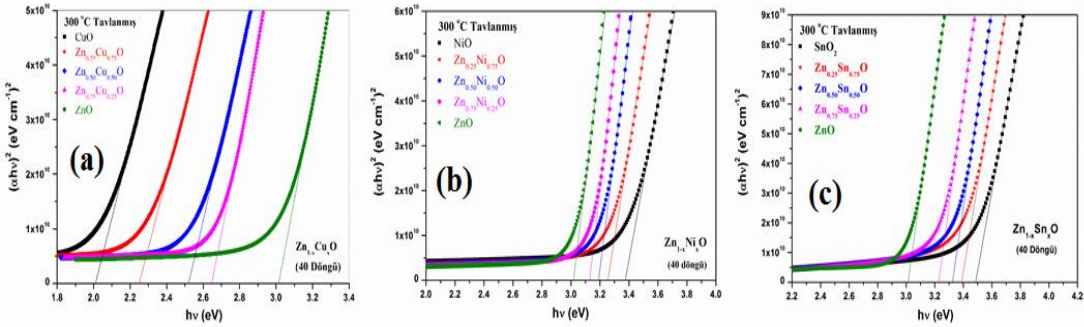
**Şekil 5.60.**  $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$  (a)  $Zn_{0.50}Ni_{0.50}O$  (b)  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$  (c) ve  $NiO$ (d) ince filmlerin EDAX analizleri



**Şekil 5.61.**  $\text{Zn}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{O}$  (a)  $\text{Zn}_{0.50}\text{Sn}_{0.50}\text{O}$  (b)  $\text{Zn}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{O}$  (c) ve  $\text{SnO}_2$  (d) ince filmlerin EDAX analizleri

#### 5.8.4. Tavllanmış ince filmlerin optik analizleri

Şekil 5.62’de sırasıyla tavllanmış  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$  ve  $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$  ince filmlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2$  ( $\text{eVcm}^{-1}$ )<sup>2</sup>’nin enerjiye bağlı grafikleri verilmektedir.



**Şekil 5.62.** Tavllanmış  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$  ve  $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$  ince filmlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2$  ( $\text{eVcm}^{-1}$ )<sup>2</sup>’nin enerjiye bağlı grafikleri

Çizelge 5.4.’te tavllanmış  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$  ve  $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$  ince filmlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2$  ( $\text{eVcm}^{-1}$ )<sup>2</sup>’nin  $h\nu$  (enerjiye)bağlı grafiklerinden hesaplanan yasak enerji değerleri verilmektedir. Filmlerin yasak enerji aralığı değerlerinin katkılama ve tavlama sıcaklığı ile değiştiği belirlenmiştir. Tavlama sıcaklığı ile filmlerin yasak enerji aralığı değerleri azalmaktadır ve soğurma kenarının daha keskinleştiği ve soğurma şiddetinin arttığı görülmüştür. Yasak enerji aralığının tavlama sıcaklığı ile azalması, film kristalliliğinin ve yüzey özelliklerinin iyileşmesi ve tane boyutunun artmasına atfedilebilir.

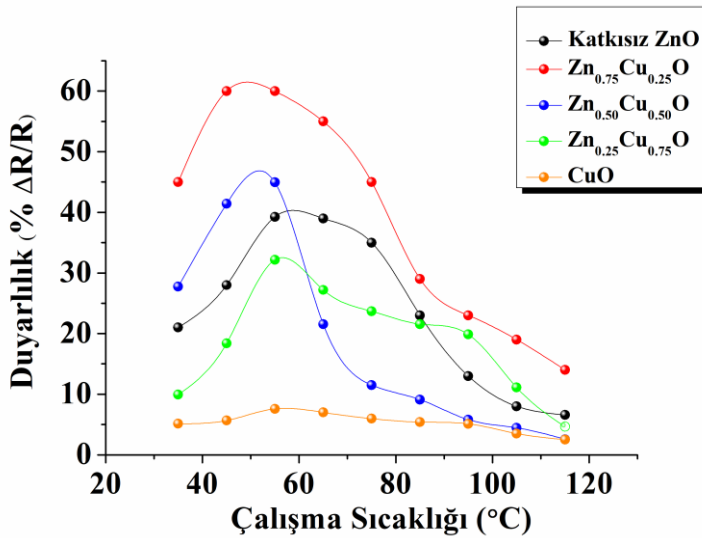
**Çizelge 5.4.** Tavlanmış  $Zn_{1-x}Cu_xO$ ,  $Zn_{1-x}Ni_xO$  ve  $Zn_{1-x}Sn_xO$  ince filmlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2$  ( $eVcm^{-1}$ )<sup>2</sup>'nin enerjiye bağlı grafiklerinden hesaplanan yasak enerji değerleri

| $E_g$ (eV)<br>(300 °C Tavlanmış) |      | $E_g$ (eV)<br>(300 °C Tavlanmış) |      | $E_g$ (eV)<br>(300 °C Tavlanmış) |      |
|----------------------------------|------|----------------------------------|------|----------------------------------|------|
| CuO                              | 2.01 | NiO                              | 3.37 | SnO <sub>2</sub>                 | 3.48 |
| $Zn_{0.25}Cu_{0.75}O$            | 2.24 | $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$            | 3.25 | $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$            | 3.38 |
| $Zn_{0.50}Cu_{0.50}O$            | 2.51 | $Zn_{0.50}Ni_{0.50}O$            | 3.19 | $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$            | 3.31 |
| $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$            | 2.64 | $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$            | 3.13 | $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$            | 3.22 |
| ZnO                              | 3.01 | ZnO                              | 3.01 | ZnO                              | 3.01 |

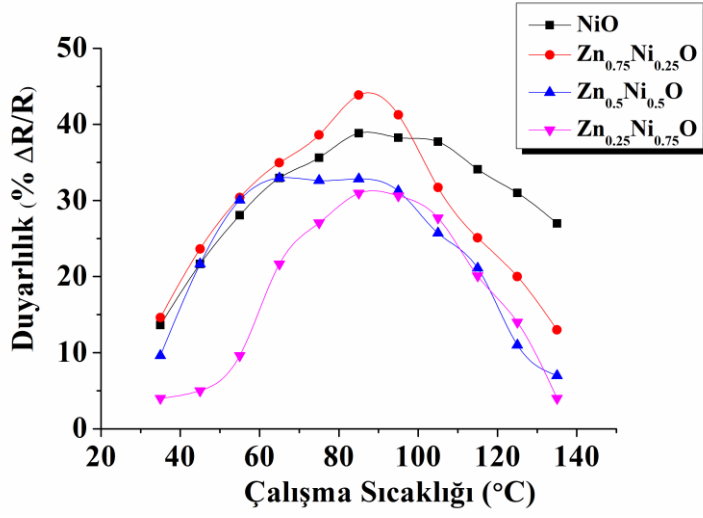
## 5.9. Tavlanmış İnce Filmlerin Gaz Algılama Ölçümleri

### 5.9.1. Sıcaklığa bağlı olarak yapılan ölçümler

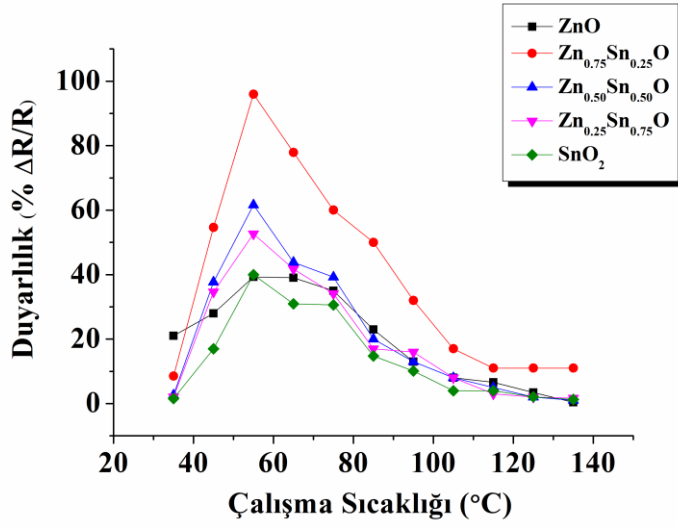
Tavlanmış sensörlerin sıcaklığa bağlı olarak yapılan ölçümlerine devam edilmiştir. Böylelikle tavlama işlemi sonrasında sensörlerin çalışma sıcaklığı tespit edilmiştir. Şekil 5.63'den Şekil 5.65'e kadar olan grafiklerde sırasıyla  $Zn_{1-x}Cu_xO$ ,  $Zn_{1-x}Ni_xO$  ve  $Zn_{1-x}Sn_xO$  sensörlerin duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafikleri verilmektedir.



**Şekil 5.63.**  $Zn_{1-x}Cu_xO$  sensörlerin duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği



**Şekil 5.64.** Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O sensörlerin duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği

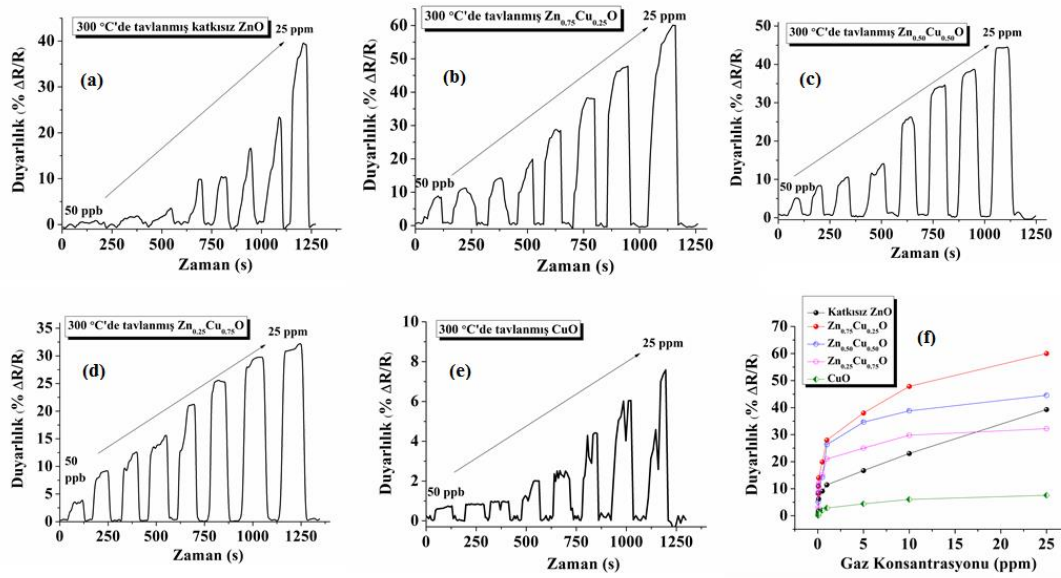


**Şekil 5.65.** Zn<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O sensörlerin duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği

Bakır ve kalay katkılı seride çalışma sıcaklığı 55 °C olarak tesbit edilirken nikel katkılı seri için 85 °C olarak tesbit edilmiştir. Bu çalışma sıcaklıklarında elde edilen maksimum duyarlılıklar Zn<sub>0.75</sub>Cu<sub>0.25</sub>O sensörü için % 60 olarak hesaplanırken, Zn<sub>0.75</sub>Ni<sub>0.25</sub>O % 43 ve Zn<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>O % 96 olarak hesaplanmıştır. Zn<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>O sensöründe maksimum duyarlılık elde edilmiştir.

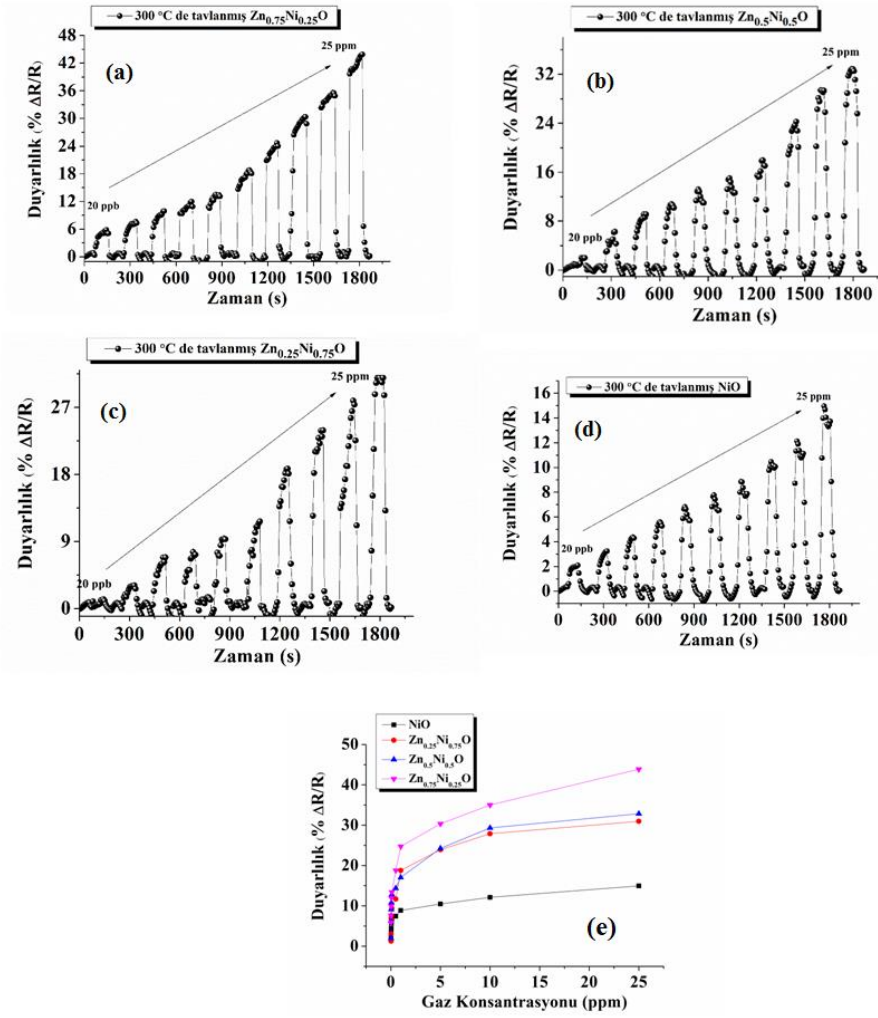
### 5.9.2. Gaz konsantrasyonuna bağlı olarak yapılan ölçümler

Farklı sıcaklıklarda yapılan ölçümlerde bakır ve kalay katkılı numunelerin çalışma sıcaklığı 55 °C olarak tesbit edilirken, nikel katkılı numunelerin çalışma sıcaklığı 85 °C olarak tespit edildi. Bu nedenle bakır ve kalay katkılı sensörler sabit 55 °C sıcaklıkta ölçümleri alınırken, nikel katkılı numunelerin 85 °C de, farklı konsantrasyonlarda (20 ppb'den 25 ppm'e) ölçümler yapıldı. Bakır katkılı seride 20 ppb NO gazı için duyarlılık elde edilememiştir. 50 ppb gaz konsantrasyonunu en düşük konsantrasyonu olarak algılamıştır. Şekil 5.66.'da  $Zn_{1-x}Cu_xO$  sensörlerin duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafikleri verilmektedir.



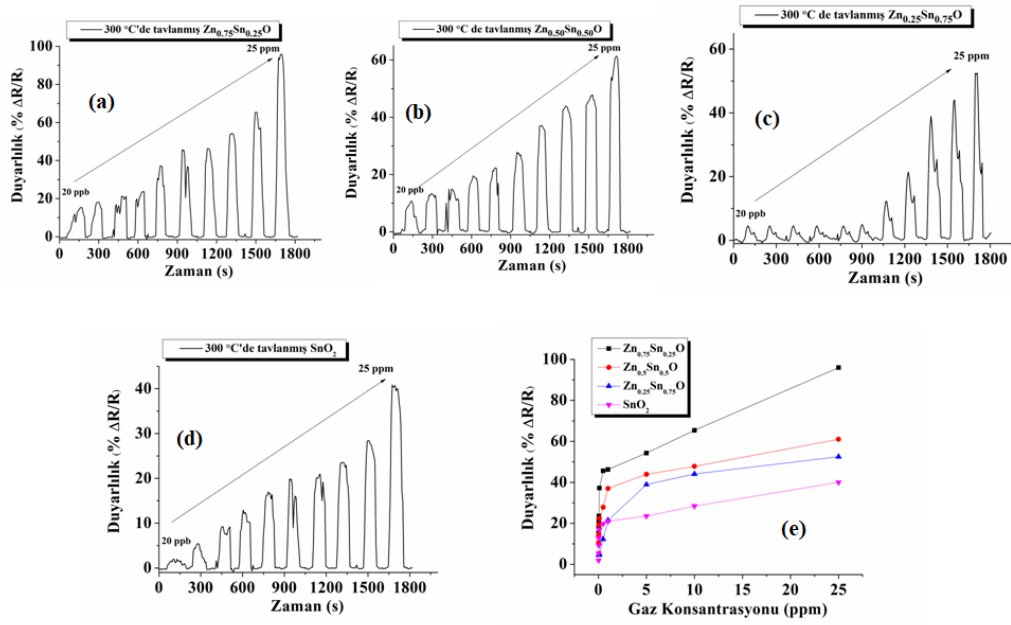
**Şekil 5.66.**  $Zn_{1-x}Cu_xO$  sensörlerin duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (a) katkısız ZnO, (b)  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ , (c)  $Zn_{0.50}Cu_{0.50}O$ , (d)  $Zn_{0.25}Cu_{0.75}O$ , (e) CuO ve (f) duyarlılık gaz konsantrasyonu

50 ppb NO gaz konsantrasyonu için duyarlılıklar sırasıyla katkısız ZnO,  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ ,  $Zn_{0.50}Cu_{0.50}O$ ,  $Zn_{0.25}Cu_{0.75}O$  ve CuO sensörleri için %0,76, %8,21, %5, %3 ve %0,7 olarak hesaplanmıştır.  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensörü maksimum duyarlılık göstermiştir. Şekil 5.67'de  $Zn_{1-x}Ni_xO$  sensörlerin duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafikleri verilmektedir. Ölçüm sonuçlarından görülmektedir ki Ni katkılı seri 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için kabul edilebilir duyarlılıklar sergilemiştir.



**Şekil 5.67.**  $Zn_{1-x}Ni_xO$  sensörlerin duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (a)  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$ , (b)  $Zn_{0.50}Ni_{0.50}O$ , (c)  $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$ , (d)  $NiO$  ve (e) duyarlılık gaz konsantrasyonu

20 ppb NO gaz konsantrasyonu için sırasıyla  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$ ,  $Zn_{0.50}Ni_{0.50}O$ ,  $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$  ve  $NiO$  sensörleri için %5,84 %1,99, %1,23 ve % 2,09 olarak hesaplanmıştır. En yüksek duyarlılık  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$  sensörü için elde edilmiştir. Şekil 5.68.'de  $Zn_{1-x}Sn_xO$  sensörlerin duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafikleri verilmektedir. Sensörler 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için kabul edilebilir duyarlılıklar sergilemiştir.

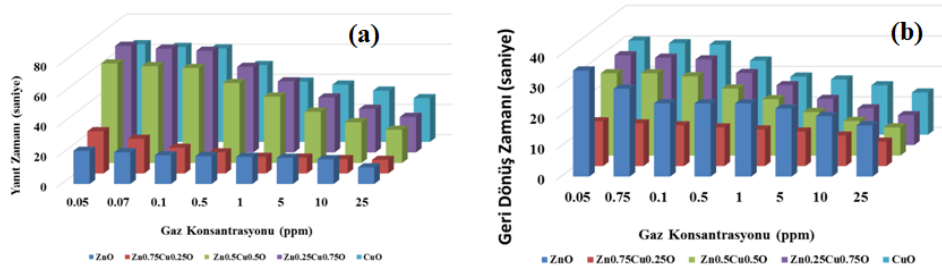


**Şekil 5.68.** Zn<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O sensörlerin duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (a) Zn<sub>0,75</sub>Sn<sub>0,25</sub>O, (b) Zn<sub>0,50</sub>Sn<sub>0,50</sub>O, (c) Zn<sub>0,25</sub>Sn<sub>0,75</sub>O, (d) SnO<sub>2</sub> ve (e) duyarlılık gaz konsantrasyonu

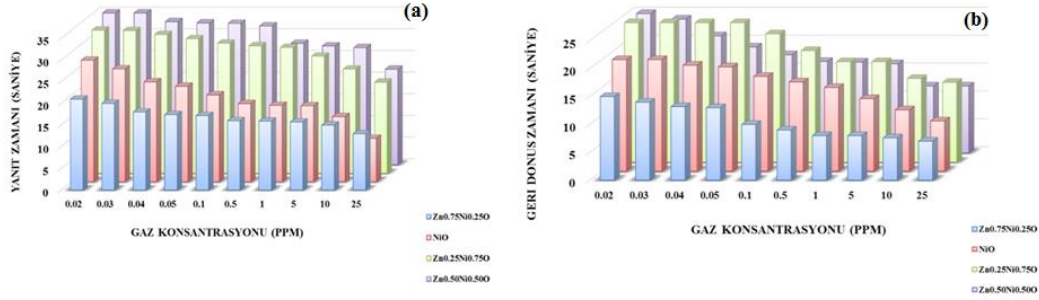
20 ppb NO gaz konsantrasyonu için sırasıyla Zn<sub>0,75</sub>Sn<sub>0,25</sub>O, Zn<sub>0,50</sub>Sn<sub>0,50</sub>O, Zn<sub>0,25</sub>Sn<sub>0,75</sub>O ve SnO<sub>2</sub> sensörleri için %15,34, %10,6, % 4,56 ve % 1,94 olarak hesaplanmıştır. Maksimum duyarlılık Zn<sub>0,75</sub>Sn<sub>0,25</sub>O sensörü için elde edilmiştir. Yapılan eniyileme çalışmaları sonucunda tüm katkılı seriler içerisinde en yüksek duyarlılığın Zn<sub>0,75</sub>Sn<sub>0,25</sub>O sensörü için elde edildiği görüldü.

### 5.9.3 Tavlanmış ince filmlerin yanıt ve geri dönüş zamanları

Hızlı algılama uygulamalarında, sadece duyarlılıklar değil aynı zamanda sensörlerin yanıt-geri dönüş zamanları da dikkate alınması gereken diğer önemli parametrelerdir. Şekil 5.69'dan Şekil 5.71'e kadar olan grafiklerde sırasıyla Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O, Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O ve Zn<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O sensörlerinin yanıt ve geri dönüş zamanları verilmektedir.

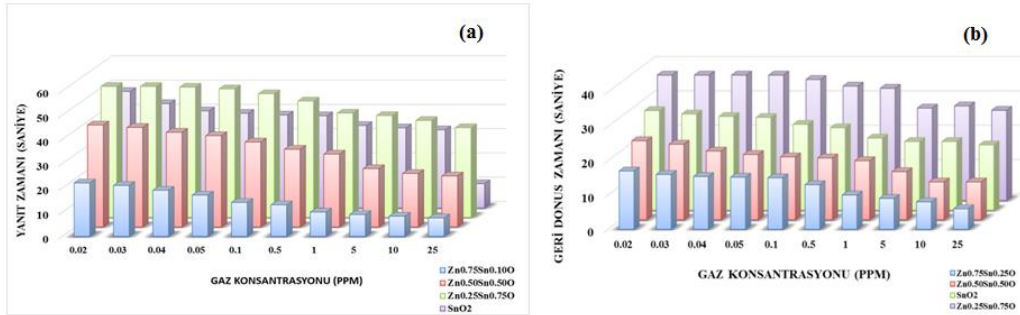


**Şekil 5.69.** Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O sensörlerinin (a) yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu ve (b) geri dönüş zamanı-gaz konsantrasyonu grafiği



**Şekil 5.70.** Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O sensörlerinin (a) yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu ve (b) geri dönüş zamanı-gaz konsantrasyonu grafiği

Grafiklerden görüldüğü gibi Zn<sub>0.75</sub>Ni<sub>0.25</sub>O, Zn<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O, Zn<sub>0.25</sub>Ni<sub>0.75</sub>O ve NiO sensör serisinde yanıt zamanları 20 ppb NO gazı için sırasıyla 21 s, 35 s, 33 s ve 28 s olarak hesaplanırken, 25 ppm NO gazı için sırasıyla 13 s, 22 s, 21 s ve 10 s olarak hesaplanmıştır. Zn<sub>0.75</sub>Ni<sub>0.25</sub>O, Zn<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O, Zn<sub>0.25</sub>Ni<sub>0.75</sub>O ve NiO sensör serisinde geri dönüş zamanları 20 ppb NO gazı için sırasıyla 15 s, 25 s, 27 s ve 20 s olarak hesaplanırken, 25 ppm NO gazı için sırasıyla 7 s, 12 s, 14.3 s ve 9 s olarak hesaplanmıştır. Zn<sub>0.75</sub>Ni<sub>0.25</sub>O sensör malzemesinin en hızlı yanıt ve geri dönüş zamanlarına sahip olduğu görülmektedir.

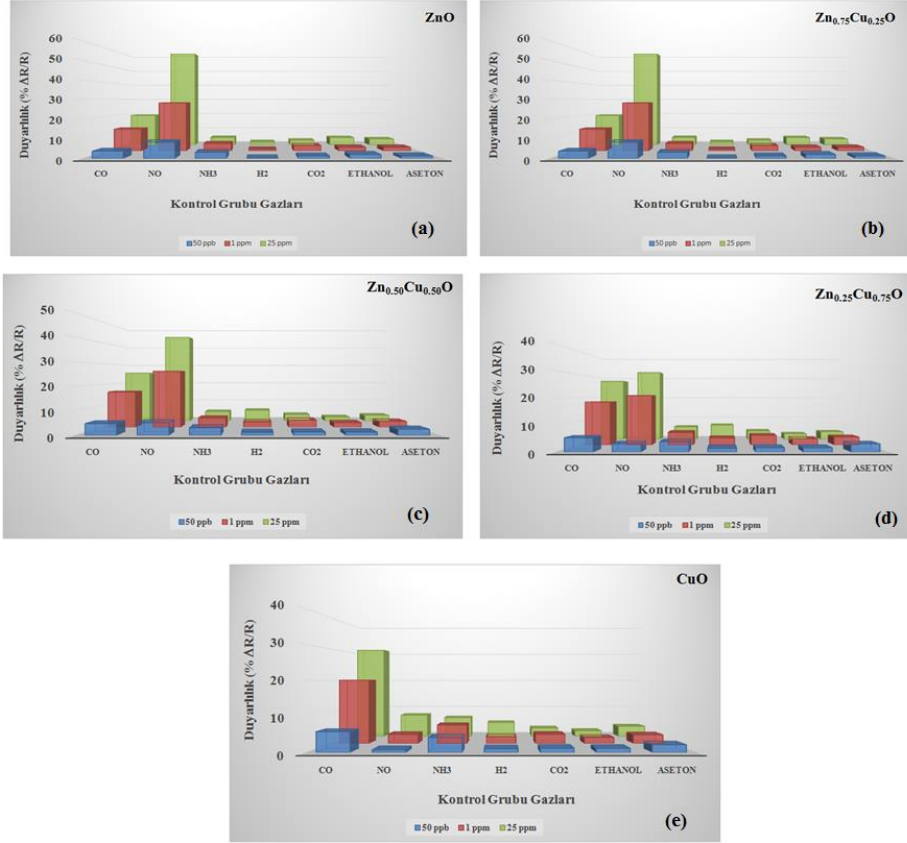


**Şekil 5.71.** Zn<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O sensörlerinin (a) yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu ve (b) geri dönüş zamanı-gaz konsantrasyonu grafiği

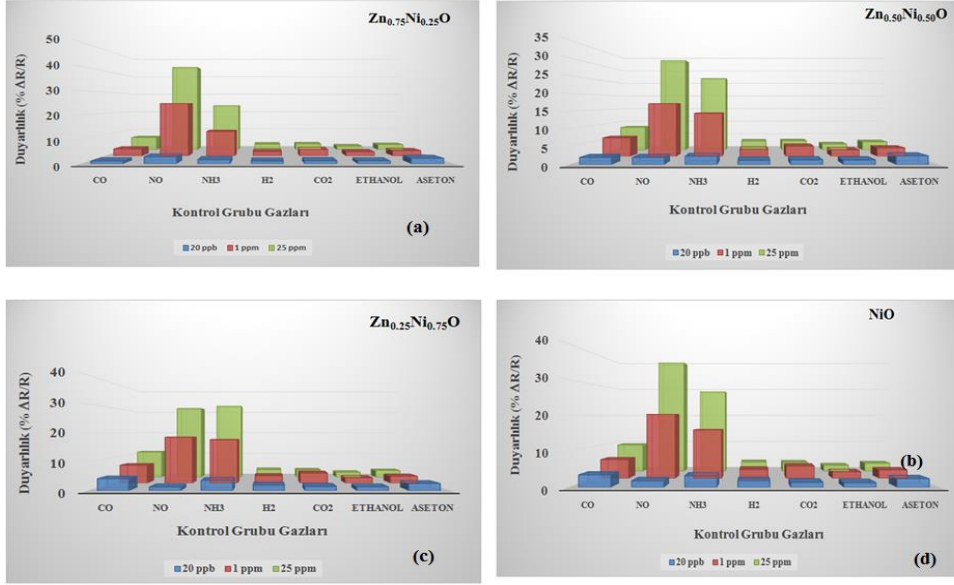
Grafik sonuçlarından görülmektedir ki Zn<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>O, Zn<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.5</sub>O ve Zn<sub>0.25</sub>Sn<sub>0.75</sub>O ve SnO<sub>2</sub> sensör serisinde yanıt zamanları 20 ppb NO gazı için sırasıyla 22 s, 42 s, 54 s ve 48 s olarak hesaplanırken, 25 ppm NO gazı için sırasıyla 7.6 s, 21 s, 37 s ve 10 s olarak hesaplanmıştır. Zn<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>O, Zn<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.5</sub>O, Zn<sub>0.25</sub>Sn<sub>0.75</sub>O ve SnO<sub>2</sub> sensör serisinde yanıt zamanları 50 ppb NO gazı için sırasıyla 17 s, 23 s, 36 s ve 29 s olarak hesaplanırken, 25 ppm NO gazı için sırasıyla 6 s, 11 s, 26 s ve 19 s olarak hesaplanmıştır. Zn<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>O sensör malzemesinin en hızlı yanıt ve geri dönüş zamanlarına sahip olduğu görülmektedir.

#### 5.9.4. Tavlanmış ince filmlerin seçicilik ölçümleri

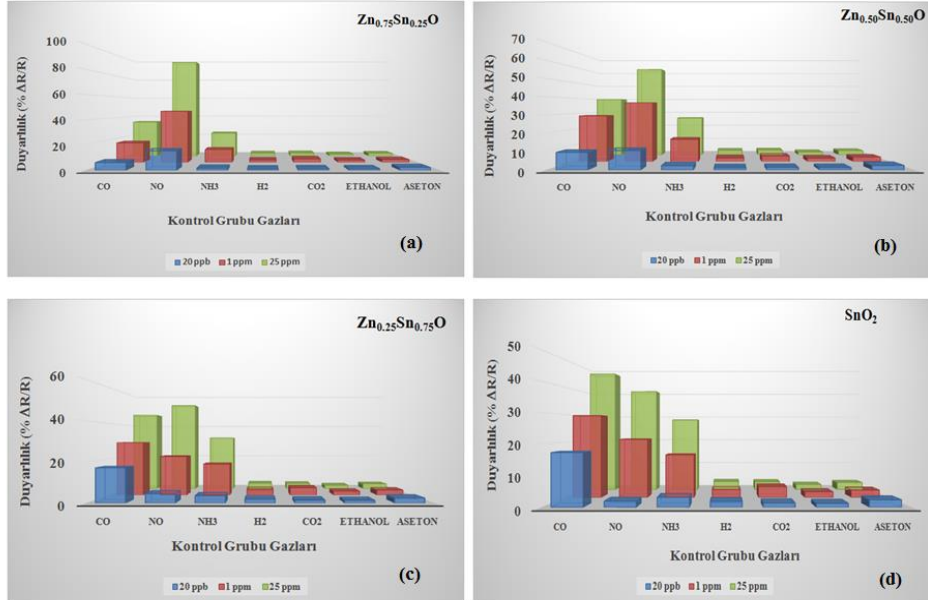
NO gazı için dinamik gaz ölçüm çalışmaları tamamlandıktan sonra seçicilik ölçümlerine geçilmiştir. Tavlanmamış sensörlerde NO, CO, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> kullanılan gazların yanına ek olarak insan nefesinde bulunan etanol ve aseton gazları içinde seçicilik ölçümleri yapıldı. Şekil 5.72.'den Şekil 5.74'e kadar olan grafiklerde sırasıyla Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O, Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O ve Zn<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O, sensörlerinin seçicilik grafikleri verilmektedir.



**Şekil 5.72.** Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O sensörlerinin seçicilik grafikleri (a) ZnO, (b) Zn<sub>0.75</sub>Cu<sub>0.25</sub>O, (c) Zn<sub>0.50</sub>Cu<sub>0.50</sub>O, (d) Zn<sub>0.25</sub>Cu<sub>0.75</sub>O ve (e) CuO



**Şekil 5.73.**  $Zn_{1-x}Ni_xO$  sensörlerinin seçicilik grafikleri (a)  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$ , (b)  $Zn_{0.50}Ni_{0.50}O$ , (c)  $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$  ve (d)  $NiO$



**Şekil 5.74.**  $Zn_{1-x}Sn_xO$  sensörlerinin seçicilik grafikleri (a)  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ , (b)  $Zn_{0.50}Sn_{0.50}O$ , (c)  $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$  ve (d)  $SnO_2$

Ölçüm sonuçları göstermektedir ki sensörler NO gazının yanı sıra CO ve  $NH_3$  gazlarına karşı da kabul edilebilir duyarlılıklar sergilemişlerdir. Ek olarak  $H_2$ ,  $CO_2$ , etanol ve aseton gazlarına karşı duyarlılık göstermemesi ise üretilen sensörlerin seçiciliğinin yüksek olduğunun bir kanıtıdır. Ancak amacımız astım hastalığının tayininde kullanılacak NO gazına karşı seçiciliği

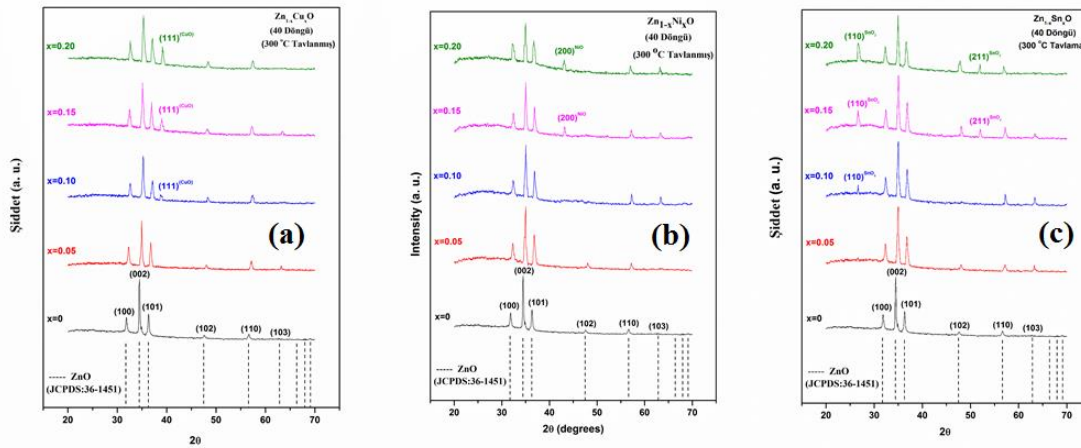
gösterebilecek sensör malzemesi üretmektedir. Bu nedenle eniyileme çalışmalarına devam edilmiştir.

### 5.10. Küçük Katkılı Üretilen İnce filmlerin Yapısal, Morfolojik ve Optik Analizleri

Daha yüksek duyarlılık ve seçicilik elde edebilmek için üretilen ince filmlerin katkı oranları düşürülmüş ve  $x=0,25$  katkı oranının altındaki oranlarda katkılama yapılarak  $0 < x < 0,25$  aralığında bir tarama yapılmıştır. Tavlanmış ince filmlerin çalışma sıcaklığının düşmesi ve NO gaz duyarlılıklarında artışlar görülmesinden dolayı küçük katkılanan ince filmler 40 SILAR döngüsü olarak büyütüldü ve 300 °C'de tavlandı. Üretilen ince filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve gaz algılama ölçümleri tekrarlandı.

#### 5.10.1. Küçük Katkılı İnce Filmlerin XRD Analizleri

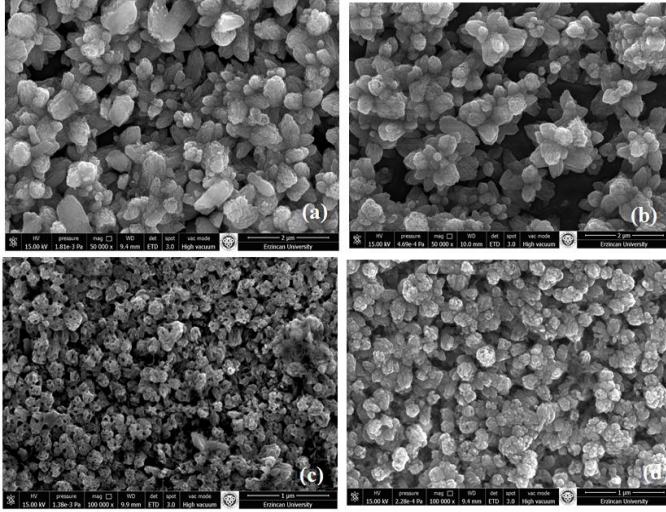
Şekil 5.75'te küçük katkı  $Zn_{1-x}Cu_xO$ ,  $Zn_{1-x}Ni_xO$  ve  $Zn_{1-x}Sn_xO$  ince filmlerin sırasıyla XRD analizleri verilmektedir. Katkılama ile XRD piklerinin şiddetlerinde değişimlerin olduğu görüldü. XRD deseninden tüm filmlerde (100), (002) ve (101) ZnO piklerinin baskın olduğu ve tüm piklerin JPCDS Kart No:36-1451 kart ile birebir örtüştüğü görüldü. Birim hücrelerin farklı yönelimdeki dizilişlerinden büyütülen filmlerin polikristal ve hekzagonal wurtzite yapıda kristalleştiği görülmektedir. Bakır, kalay ve nikel katkısıyla birlikte katkı oranının  $x=0,10$  değerine kadar herhangi bir katkı fazı görülmemiştir.  $x=0,10$  katkı oranından sonra katkı fazlarına ait pikler görülmeye başlamıştır. Bunun nedeni olarak katkının çok düşük olması, bunun yanısıra katkı atomlarının hekzagonal örgüde çinko ile yer değiştirmesi, katkı atomlarının tane sınırlarında kristallenmeyen bölgeye ayrıldığı veya her iki işlemin meydana geldiği söylenebilir.



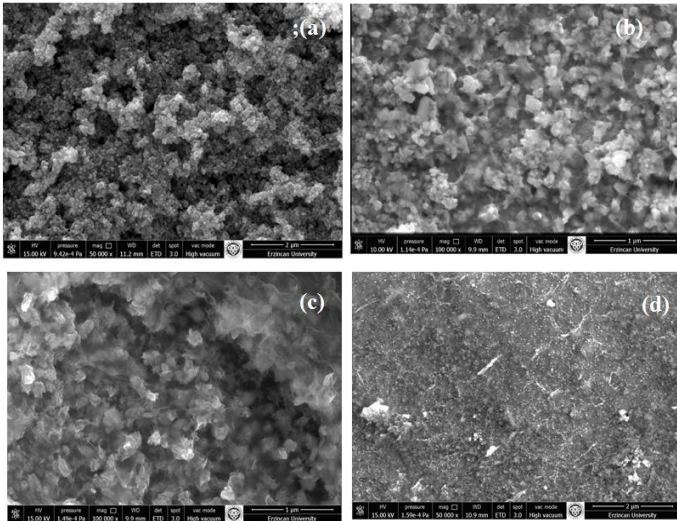
**Şekil 5.75.** Küçük katkı (a)  $Zn_{1-x}Cu_xO$ , (b)  $Zn_{1-x}Ni_xO$  ve (c)  $Zn_{1-x}Sn_xO$  ince filmlerin XRD analizleri

### 5.10.2. Küçük Katkılı İnce Filmlerin SEM Analizleri

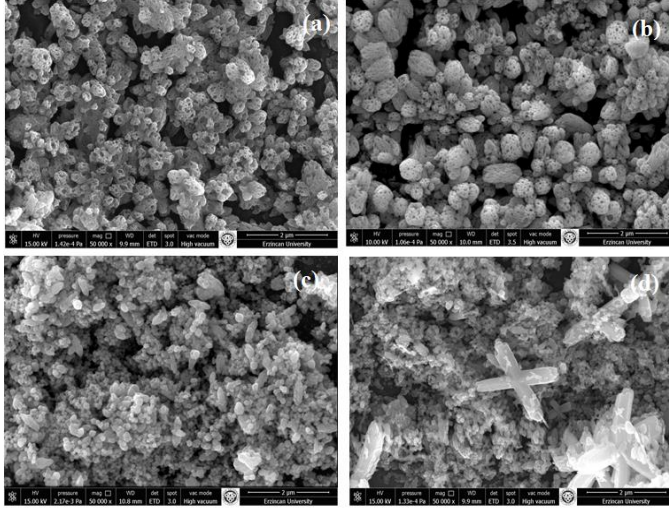
Şekil 5.76'dan Şekil 5.78'e kadar sırasıyla küçük katkılı  $Zn_{1-x}Cu_xO$ ,  $Zn_{1-x}Ni_xO$  ve  $Zn_{1-x}Sn_xO$  ince filmlerin SEM analizleri verilmektedir. Küçük katkılı ince filmlerin ( $x=0,05$ ;  $0,10$ ;  $0,15$ ;  $0,20$ ) yüzey özellikleri büyük katkılı ince filmlerin ( $x=0,25$ ;  $0,50$ ;  $0,75$ ;  $1,0$ ) yüzey özelliklerinden daha iyi, yoğun, homojen ve tane boyutlarının daha büyük olduğu belirlenmiştir. Analizlerden katkı oranı arttıkça morfolojik değişimler olduğu görülmektedir. Ek olarak katkı oranı arttıkça daha homojen, yüzeye daha yoğun dağılmış yapılar elde edilmiştir.



**Şekil 5.76.** Küçük katkılı (a)  $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$  (b)  $Zn_{0.90}Cu_{0.10}O$  (c)  $Zn_{0.85}Cu_{0.15}O$  (d)  $Zn_{0.80}Cu_{0.20}O$  ince filmlerin SEM analizleri



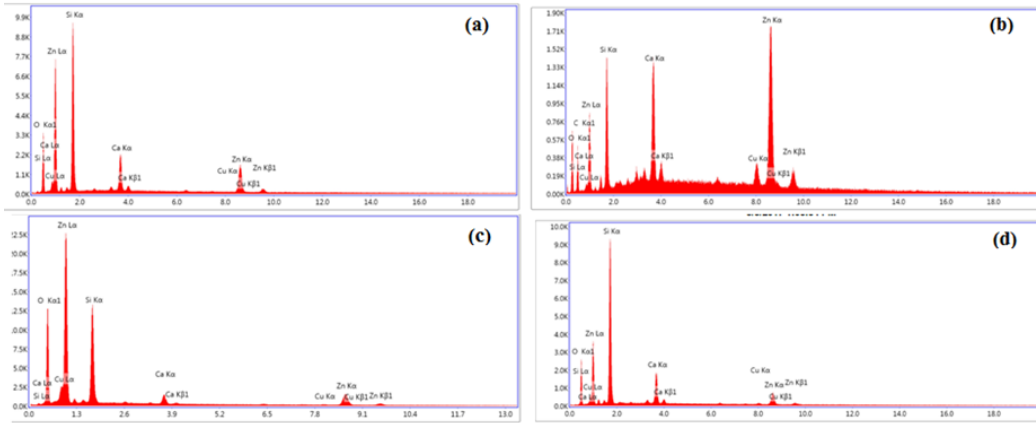
**Şekil 5.77.** Küçük katkılı (a)  $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$  (b)  $Zn_{0.90}Ni_{0.10}O$  (c)  $Zn_{0.85}Ni_{0.15}O$  (d)  $Zn_{0.80}Ni_{0.20}O$  ince filmlerin SEM analizleri



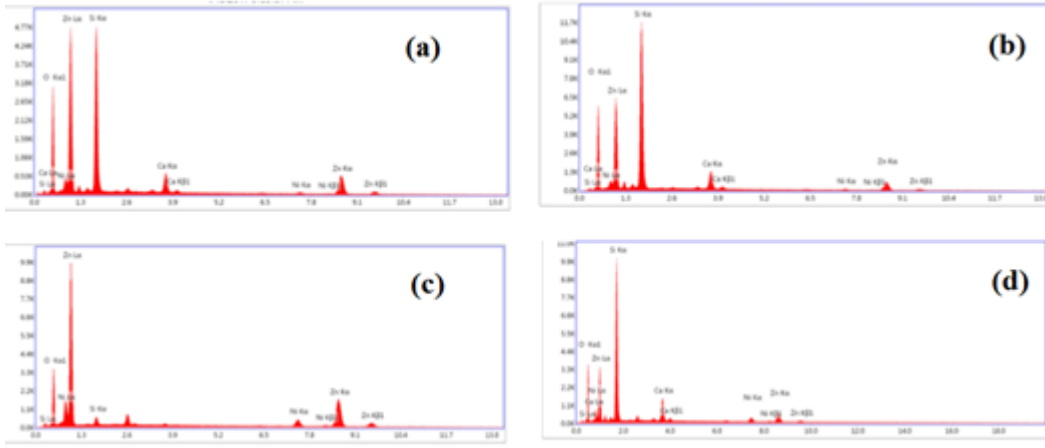
**Şekil 5.78.** Küçük katkı (a)  $\text{Zn}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{O}$  (b)  $\text{Zn}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}$  (c)  $\text{Zn}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}$  (d)  $\text{Zn}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}$  ince filmlerin SEM analizleri

### 5.10.3. Küçük Katkılı İnce Filmlerin EDAX Analizleri

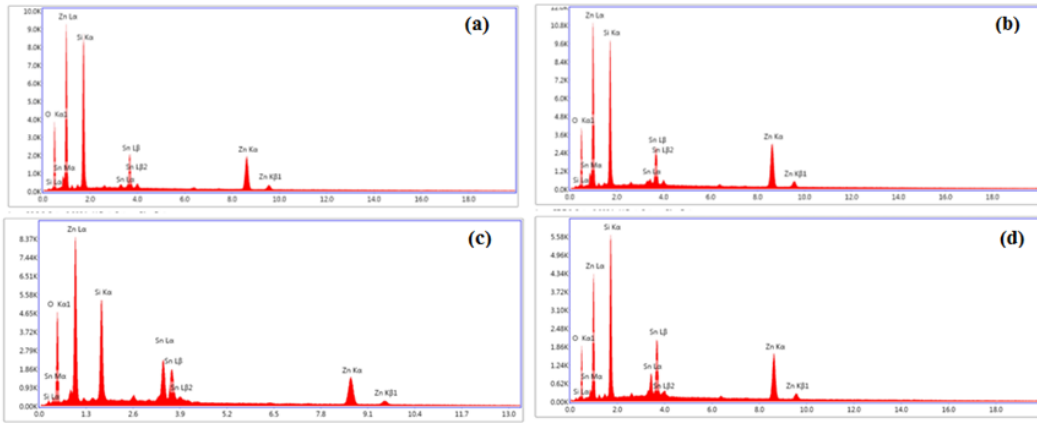
Şekil 5.79'dan Şekil 5.81'e kadarküçük katkı  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$  ve  $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$  ince filmlerin EDAX analizleri verilmektedir. EDAX analizleri küçük katkı  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$  ve  $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$  filmlerinin SILAR tekniği ile stokiometrik olarak uygun katkılama oranlarında üretildiğini göstermektedir.



**Şekil 5.79.** Küçük katkı (a)  $\text{Zn}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}$  (b)  $\text{Zn}_{0.90}\text{Cu}_{0.10}\text{O}$  (c)  $\text{Zn}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}\text{O}$  (d)  $\text{Zn}_{0.80}\text{Cu}_{0.20}\text{O}$  ince filmlerin EDAX analizleri



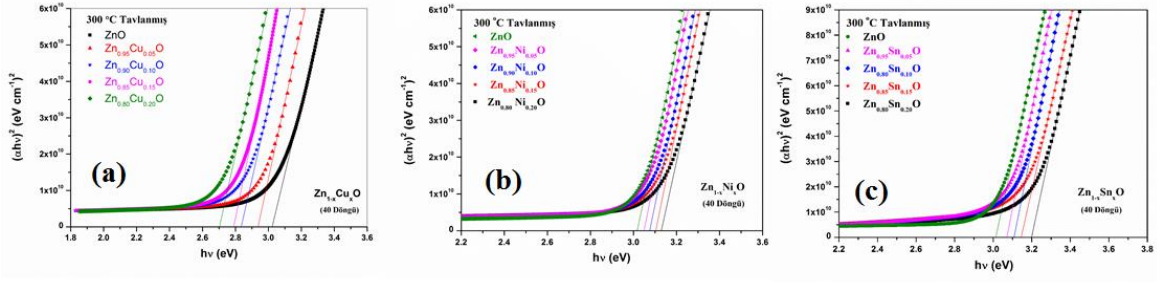
**Şekil 5.80.** Küçük katkı (a)  $\text{Zn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}$  (b)  $\text{Zn}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}$  (c)  $\text{Zn}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}$  (d)  $\text{Zn}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}$  ince filmlerin EDAX analizleri



**Şekil 5.81.** Küçük katkı (a)  $\text{Zn}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{O}$  (b)  $\text{Zn}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}$  (c)  $\text{Zn}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}$  (d)  $\text{Zn}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}$  ince filmlerin EDAX analizleri

#### 5.10.4. Küçük Katkılı İnce Filmlerin optik Analizleri

Şekil 5.82’de sırasıyla küçük katkı  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$  ve  $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$  ince filmlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2$  ( $\text{eVcm}^{-1}$ )<sup>2</sup>’nin enerjiye bağlı grafikleri verilmektedir.



**Şekil 5.82.** Küçük katkılı  $Zn_{1-x}Cu_xO$ ,  $Zn_{1-x}Ni_xO$  ve  $Zn_{1-x}Sn_xO$  ince fimlerin sırasıyla optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2$  ( $eVcm^{-1}$ )<sup>2</sup>'nin enerjiye bağlı grafikleri

Farklı kalınlıklarda üretilen ince filmlerin yasak enerji aralıkları aşağıdaki çizelgede verilmektedir. Çizelge 5.4.'de  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ince fimlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2$  ( $eVcm^{-1}$ )<sup>2</sup>'nin enerjiye bağlı grafiklerinden hesaplanan yasak enerji değerleri verilmektedir.

**Çizelge 5.4.**  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ince fimlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2$  ( $eVcm^{-1}$ )<sup>2</sup>'nin enerjiye bağlı grafikleri

| $E_g$ (eV)            | 300 °C<br>Tavlannmış | $E_g$ (eV)            | 300 °C<br>Tavlannmış | $E_g$ (eV)            | 300 °C<br>Tavlannmış |
|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| ZnO                   | 3.01                 | ZnO                   | 3.01                 | ZnO                   | 3.01                 |
| $Zn_{0.98}Cu_{0.02}O$ | 2.93                 | $Zn_{0.98}Ni_{0.02}O$ | 3.05                 | $Zn_{0.98}Sn_{0.02}O$ | 3.06                 |
| $Zn_{0.90}Cu_{0.10}O$ | 2.83                 | $Zn_{0.90}Ni_{0.10}O$ | 3.07                 | $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ | 3.11                 |
| $Zn_{0.88}Cu_{0.12}O$ | 2.78                 | $Zn_{0.88}Ni_{0.12}O$ | 3.10                 | $Zn_{0.88}Sn_{0.12}O$ | 3.14                 |
| $Zn_{0.80}Cu_{0.20}O$ | 2.70                 | $Zn_{0.80}Ni_{0.20}O$ | 3.12                 | $Zn_{0.80}Sn_{0.20}O$ | 3.20                 |

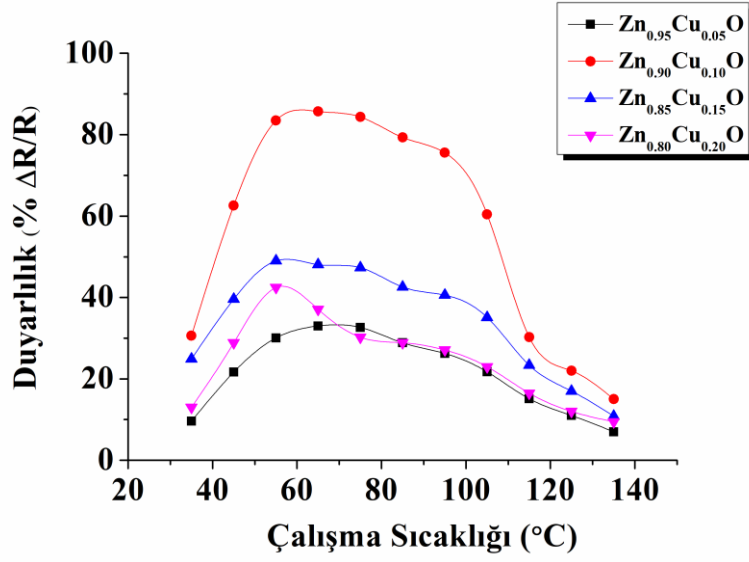
SEM analizlerinden elde edilen sonuçlar göstermektedir ki; SILAR tekniği ile üretilen ince filmlerde katkılama ile ilgili olarak yüzey morfolojisinde değişimler olduğu görülmektedir. Üretilen numunelerin katkıyla yapılarında değişiklikler meydana gelmektedir. Yüzey hacim oranının artırılması, gözenekli yüzeylerin oluşturulması, yüzeydeki aktif oksijen boşluklarının oluşturulması, farklı morfolojilerdeki nanoyapıların üretilmesi vb. parametreler gaz sensör uygulamalarında duyarlılıkların artırılması ve düşük sıcaklıkta düşük gaz konsantrasyonlarında kabul edilebilir duyarlılıklar elde edilebilmesi için önemli olan parametrelerdendir [Liu vd., 2015]. Özellikle farklı morfolojilere sahip nanorod, nanotel ve nanotop (nanospheres) tarzı yapılar yüzeye gönderilen hedef gazın etkileşim yüzeyini arttırmaktadır. Böylelikle küçük tanecik boyutlarına sahip olan bu morfolojideki yapılarda, hedef gaz yalnızca yüzeye gelip yüzeydeki moleküllerle değil, oluşturulan yapının her tarafındaki moleküllerle etkileşime girebilmektedir. Bunun sonucunda yüzeydeki iletim kanallarındaki

taşıyıcı konsantrasyonlarının sayısı artmakta ve iletkenlikte önemli değişimler elde edilebilmektedir. Böylelikle hedeflenen gaz konsantrasyonlarında yüksek duyarlılıklar elde edilebilmekte ve ppb seviyesinde gaz konsantrasyonlar için ölçümler alınabilmektedir. Tavlamanın etkisi ile yüzey morfolojisinde değişimler olduğu görülmüştür. Sonuçlar XRD sonuçları ile uyum içerisinde. Tavlama işleminin azot ortamında olmasına bağlı olarak sonuçlarda değişim gözlenmektedir. Azot ortamında yapıdan oksijenler uzaklaşmakta ve oksijen boşluklarında artışlar gözlenmektedir. Böylelikle hedef gaz ile oksijenin etkileşiminde artışlar olmaktadır. Tavlama sıcaklığının yüzey morfolojisi üzerindeki etkisi literatür ile uyum içerisinde [Yang vd., 2015]. SEM analizlerinden görülmektedir ki  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensör malzemesinde nanorod ve nanoflower tarzı yüzey hacim oranı oldukça yüksek yapılar oluşmuştur.  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$  sensör malzemelerinde nanotel tarzı tiftik yapılar,  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensör malzemelerinde ise nanotop (nanospheres) tarzı yapılar oluşmuştur. Küçük katkıli numunelerde ise benzer yapılar oluşmuş ve özellikle 0,10 katkıli numuneler ön plana çıkmıştır. Küçük tanecik boyutlarına ve geniş bir yüzey hacim oranına sahip olan malzemelerde en yüksek duyarlılıklar elde edilmesi beklenen bir durumdur. Elde edilen sonuçların literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir.

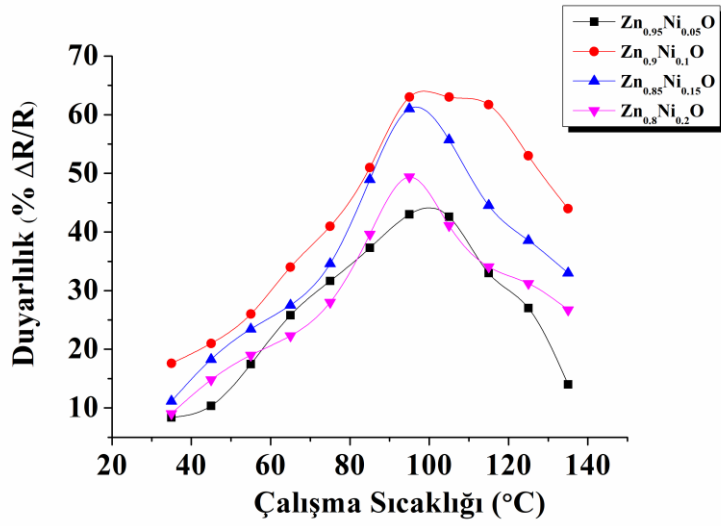
## **5.11. Küçük katkıli sensörlerin gaz algılama ölçümleri**

### **5.11.1. Sıcaklığa bağlı yapılan ölçümler**

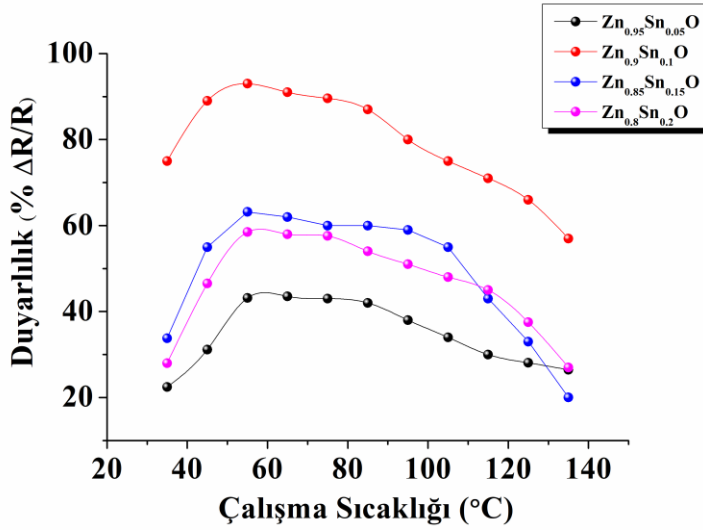
Üretilen sensörlerin gaz algılama özelliklerinin incelenbilmesinde ilk olarak optimum çalışma sıcaklığı tespit edilmesi için 35°C ile 135°C sıcaklık aralığında 10°C adımlarla 25 ppm NO gaz konsantrasyonunda gaz algılama ölçümleri yapıldı. Optimum çalışma sıcaklığından sonra duyarlılıklarda düşme gözlenmeye başlandı, bu sebeple ölçümlerin hepsi 135 °C çalışma sıcaklığında bitirildi. Ölçümlere başlanmadan önce numuneyi kararlı hale getirebilmek için 30 dakika boyunca hücre içerisine kuru hava gönderildi. Kuru havanın akış hızı, aynı koşullar altında farklı konsantrasyon davranışlarını gözlemleyebilmek için daima sabit tutuldu. Şekil 5.83.'de Şekil 5.85'ya kadar olan grafiklerde sırasıyla küçük katkıli  $Zn_{1-x}Cu_xO$ ,  $Zn_{1-x}Ni_xO$  ve  $Zn_{1-x}Sn_xO$  sensörlerin sabit 25 ppm NO gaz konsantrasyonlarında 35 °C-135 °C çalışma sıcaklığı altındaki duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafikleri verilmektedir.



**Şekil 5.83.** Küçük katkılı Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O sensörlerinin 25 ppm NO gaz konsantrasyonunda duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği



**Şekil 5.84.** Küçük katkılı Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O sensörlerinin 25 ppm NO gaz konsantrasyonunda duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği

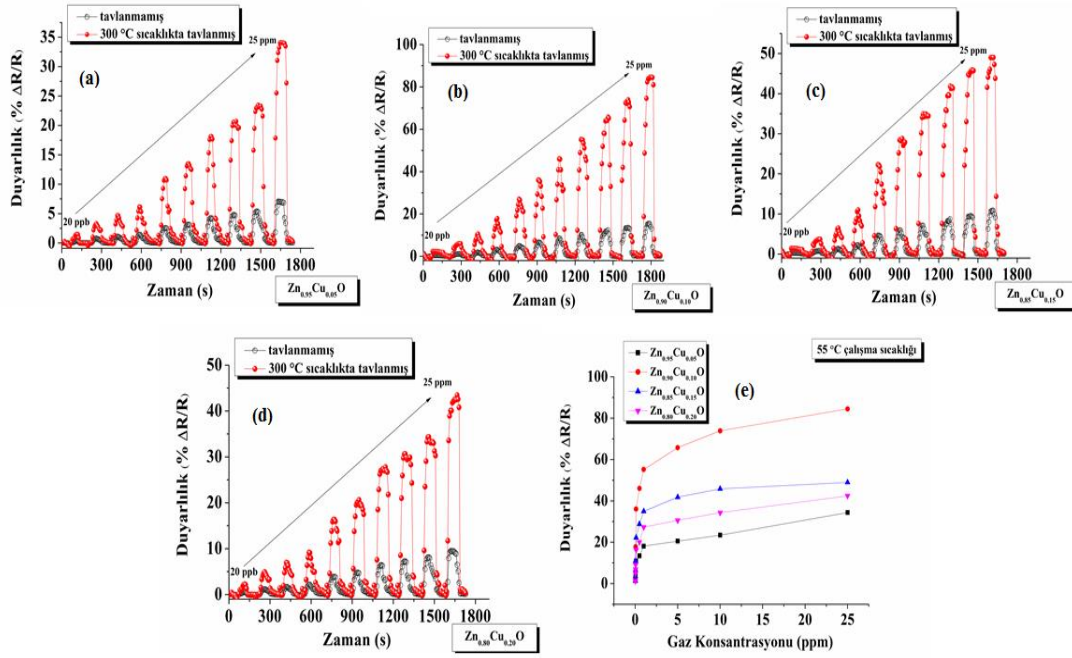


**Şekil 5.85.** Küçük katkılı Zn<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O sensörlerinin 25 ppm NO gaz konsantrasyonunda duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği

Çalışma sıcaklığı küçük katkılı Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O seride 55 °C olarak elde edilirken, Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O serisinde 85 °C ve Zn<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O serisinde ise 55 °C olarak elde edilmiştir. Bu çalışma sıcaklıklarında maksimum duyarlılıklar Zn<sub>0,90</sub>Cu<sub>0,10</sub>O sensörü için %85, Zn<sub>0,90</sub>Ni<sub>0,10</sub>O sensörü için %63 ve Zn<sub>0,90</sub>Sn<sub>0,10</sub>O sensörü için % 93 olarak hesaplanmıştır.

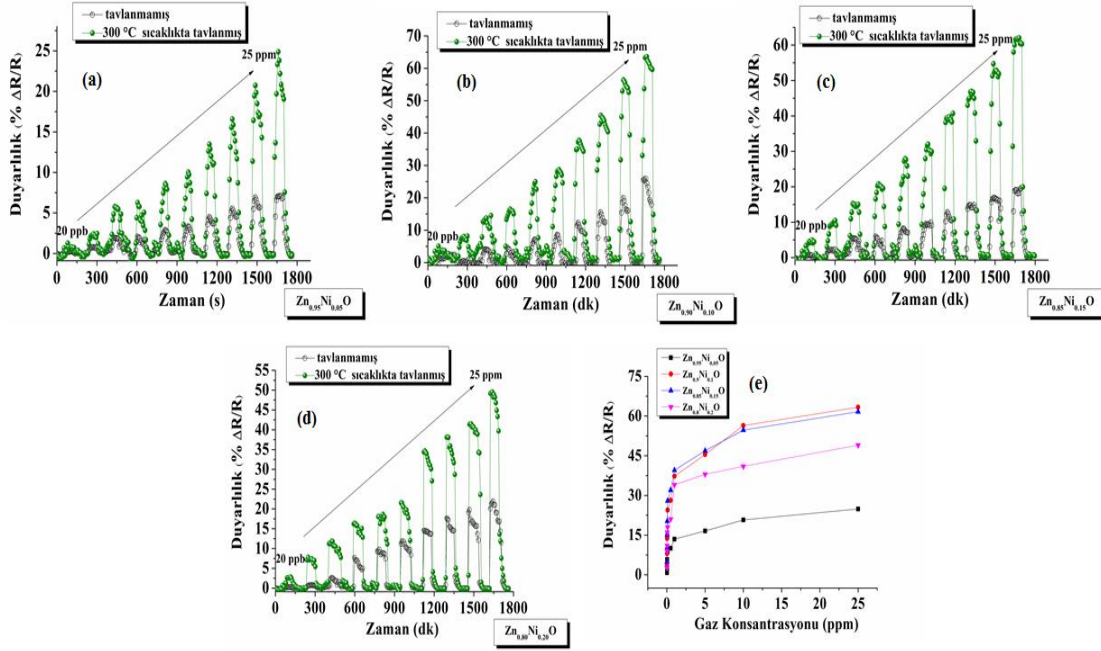
### 5.11.2. Gaz Konsantrasyonuna bağlı yapılan ölçümler

Farklı sıcaklıklarda yapılan ölçümlerde bakır ve kalay katkılı numunelerin çalışma sıcaklığı 55 °C olarak tesbit edilirken, nikel katkılı numunelerin çalışma sıcaklığı 85 °C olarak tespit edildi. Bu nedenle bakır ve kalay katkılı sensörler 55 °C sıcaklıkta ölçümleri alınırken, nikel katkılı numunelerin 85 °C farklı konsantrasyonlarda (20 ppb'den 25 ppm'e) ölçümler yapıldı. 20 ppb gaz konsantrasyonu algılanabilen en düşük gaz konsantrasyonu olarak tespit edilmiştir. Şekil 5.86.'de küçük katkılı Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O sensörlerinin duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafikleri verilmektedir.



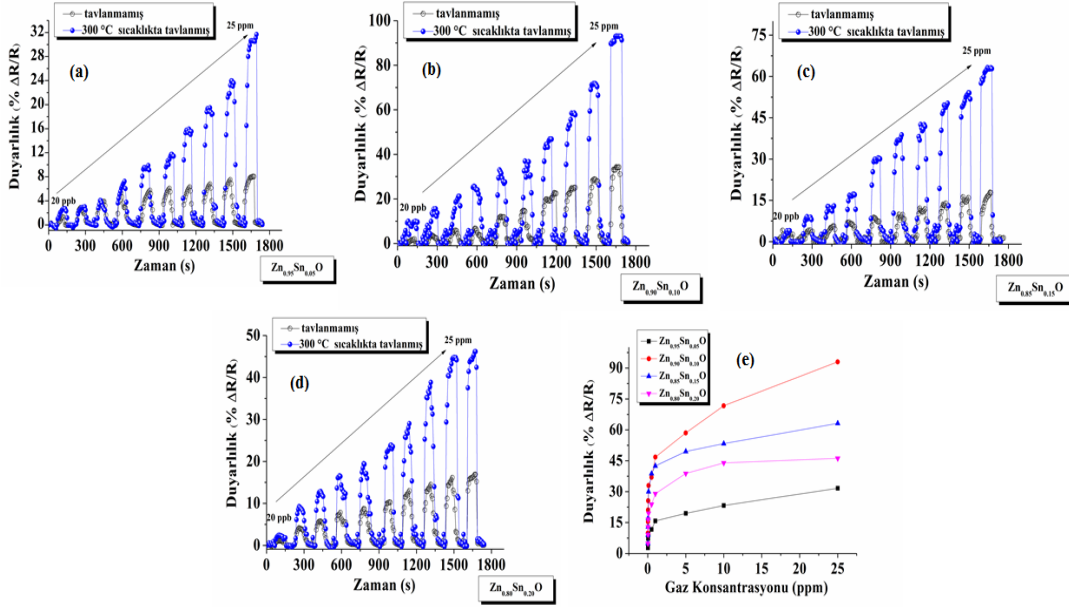
**Şekil 5.86.** Küçük katkılı  $Zn_{1-x}Cu_xO$  sensörlerinin; (a)  $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$ , (b)  $Zn_{0.90}Cu_{0.10}O$ , (c)  $Zn_{0.85}Cu_{0.15}O$  ve (d)  $Zn_{0.80}Cu_{0.20}O$  20 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği ve (e) duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği

20 ppb NO gaz konsantrasyonu duyarlılıkları sırasıyla  $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$ ,  $Zn_{0.90}Cu_{0.10}O$ ,  $Zn_{0.85}Cu_{0.15}O$  ve  $Zn_{0.80}Cu_{0.20}O$  sensörleri için % 1.49, % 2.23, %1.38 ve % 1.23 olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.87.'de küçük katkılı  $Zn_{1-x}Ni_xO$  sensörlerinin duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafikleri verilmektedir.



**Şekil 5.87.** Küçük katkılı Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O sensörlerinin; (a) Zn<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>O, (b) Zn<sub>0.90</sub>Ni<sub>0.10</sub>O, (c) Zn<sub>0.85</sub>Ni<sub>0.15</sub>O ve (d) Zn<sub>0.80</sub>Ni<sub>0.20</sub>O 20 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği (e) duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği

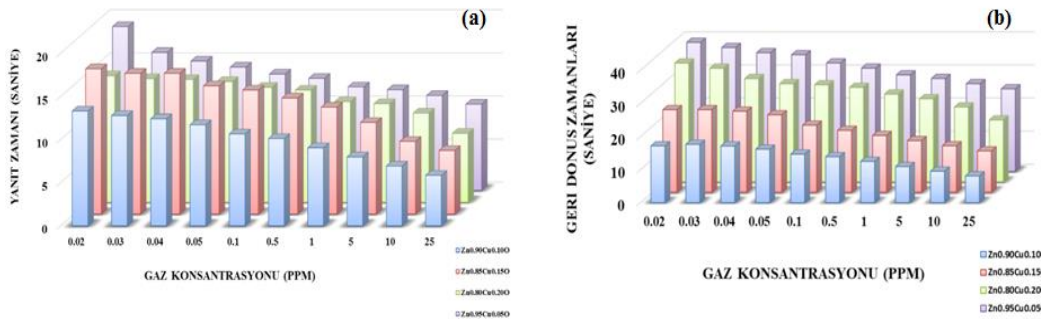
20 ppb NO gaz konsantrasyonu duyarlılıkları sırasıyla Zn<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>O, Zn<sub>0.90</sub>Ni<sub>0.10</sub>O, Zn<sub>0.85</sub>Ni<sub>0.15</sub>O ve Zn<sub>0.80</sub>Ni<sub>0.20</sub>O sensörleri için % 0.77, % 3.60, % 4.90 ve % 2.57 olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.88'de küçük katkılı Zn<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O sensörlerinin duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafikleri verilmektedir. 20 ppb NO gaz konsantrasyonu duyarlılıkları sırasıyla Zn<sub>0.95</sub>Sn<sub>0.05</sub>O, Zn<sub>0.90</sub>Sn<sub>0.10</sub>O, Zn<sub>0.85</sub>Sn<sub>0.15</sub>O ve Zn<sub>0.80</sub>Sn<sub>0.20</sub>O sensörleri için % 2.71, % 10, % 4.93 ve % 4.82 olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 5.88.** Küçük katkılı  $Zn_{1-x}Sn_xO$  sensörlerinin; (a)  $Zn_{0.95}Sn_{0.05}O$ , (b)  $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ , (c)  $Zn_{0.85}Sn_{0.15}O$  ve (d)  $Zn_{0.80}Sn_{0.20}O$  20 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman grafiği (e) duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği

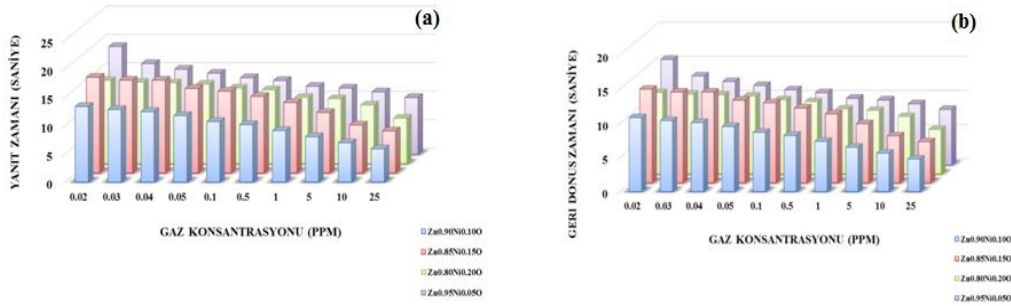
### 5.11.3. Küçük katkılı sensörlerin yanıt ve geri dönüş zamanları

Şekil 5.89.'de küçük katkılı  $Zn_{1-x}Cu_xO$  sensörlerinin (a) yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu ve (b) geri dönüş zamanı-gaz konsantrasyonu grafiği verilmektedir.



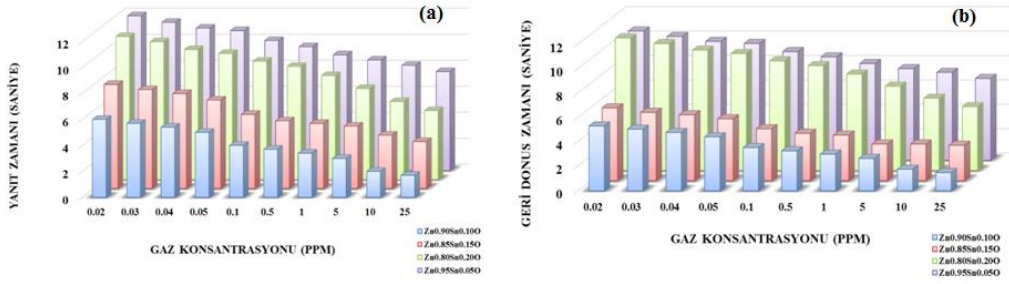
**Şekil 5.89.** Küçük katkılı  $Zn_{1-x}Cu_xO$  sensörlerinin (a) yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu ve (b) geri dönüş zamanı -gaz konsantrasyonu grafiği

$\text{Zn}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{0.90}\text{Cu}_{0.10}\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}\text{O}$  ve  $\text{Zn}_{0.80}\text{Cu}_{0.20}\text{O}$  sensör malzemeleri için 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için yanıt zamanları sırasıyla 19 s, 13 s, 17 s ve 15 s olarak hesaplanmıştır. Gaz konsantrasyonu arttıkça yanıt sürelerinde hızlanma gözlenmiştir. 25 ppm NO gaz konsantrasyonları için yanıt zamanları ise sırasıyla 10 s, 6 s, 7 s ve 8 s olarak hesaplanmıştır.  $\text{Zn}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{0.90}\text{Cu}_{0.10}\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}\text{O}$  ve  $\text{Zn}_{0.80}\text{Cu}_{0.20}\text{O}$  sensör malzemeleri için 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için geri dönüş zamanları sırasıyla 39 s, 17 s, 25 s ve 36 s olarak hesaplanmıştır. Gaz konsantrasyonu arttıkça geri dönüş sürelerinde hızlanma gözlenmiştir. 25 ppm NO gaz konsantrasyonları için geri dönüş zamanları ise sırasıyla 25 s, 8 s, 13 s ve 18 s olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.90.'da küçük katkılı  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$  sensörlerinin (a) yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu ve (b) geri dönüş zamanı -gaz konsantrasyonu grafiği verilmektedir.



**Şekil 5.90.** Küçük katkılı  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$  sensörlerinin (a) yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu ve (b) geri dönüş zamanı -gaz konsantrasyonu grafiği

$\text{Zn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}$  ve  $\text{Zn}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}$  sensör malzemeleri için 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için yanıt zamanları sırasıyla 31 s, 22 s, 27 s ve 24 s olarak hesaplanmıştır. Gaz konsantrasyonu arttıkça yanıt sürelerinde hızlanma gözlenmiştir. 25 ppm NO gaz konsantrasyonları için yanıt zamanları ise sırasıyla 16 s, 10 s, 12 s ve 13 s olarak hesaplanmıştır.  $\text{Zn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}$  ve  $\text{Zn}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}$  sensör malzemeleri için 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için geri dönüş zamanları sırasıyla 11 s, 13 s, 12 s ve 16 s olarak hesaplanmıştır. Gaz konsantrasyonu arttıkça geri dönüş sürelerinde hızlanma gözlenmiştir. 25 ppm NO gaz konsantrasyonları için geri dönüş zamanları ise sırasıyla 4 s, 6 s, 6.5 s ve 8.1 s olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.91.'da küçük katkılı  $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$  sensörlerinin (a) yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu ve (b) geri dönüş zamanı -gaz konsantrasyonu grafiği verilmektedir.

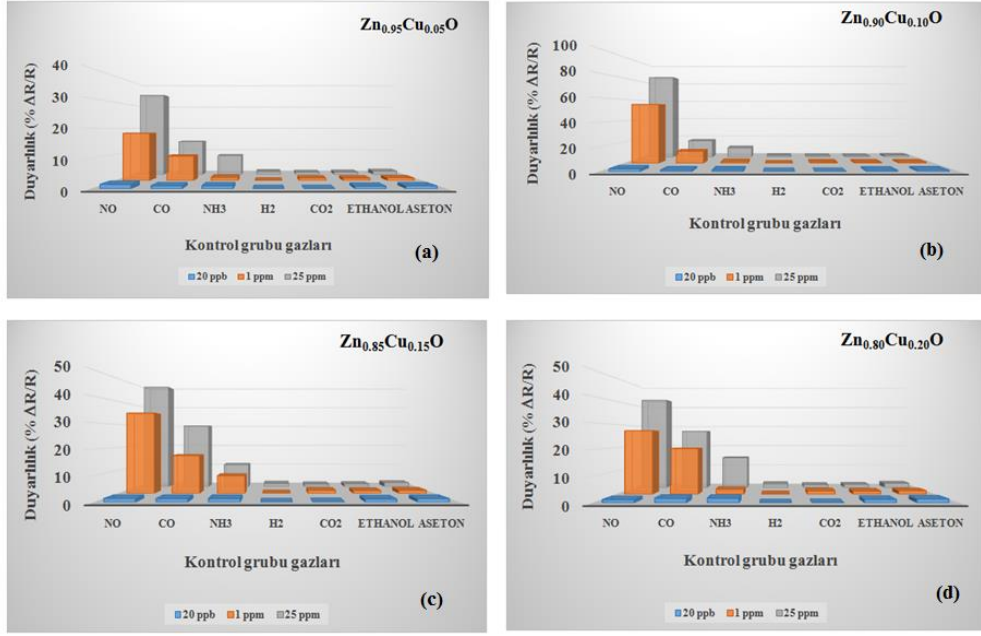


**Şekil 5.91.** Küçük katkılı Zn<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O sensörlerinin (a) yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu ve (b) geri dönüş zamanı -gaz konsantrasyonu grafiği

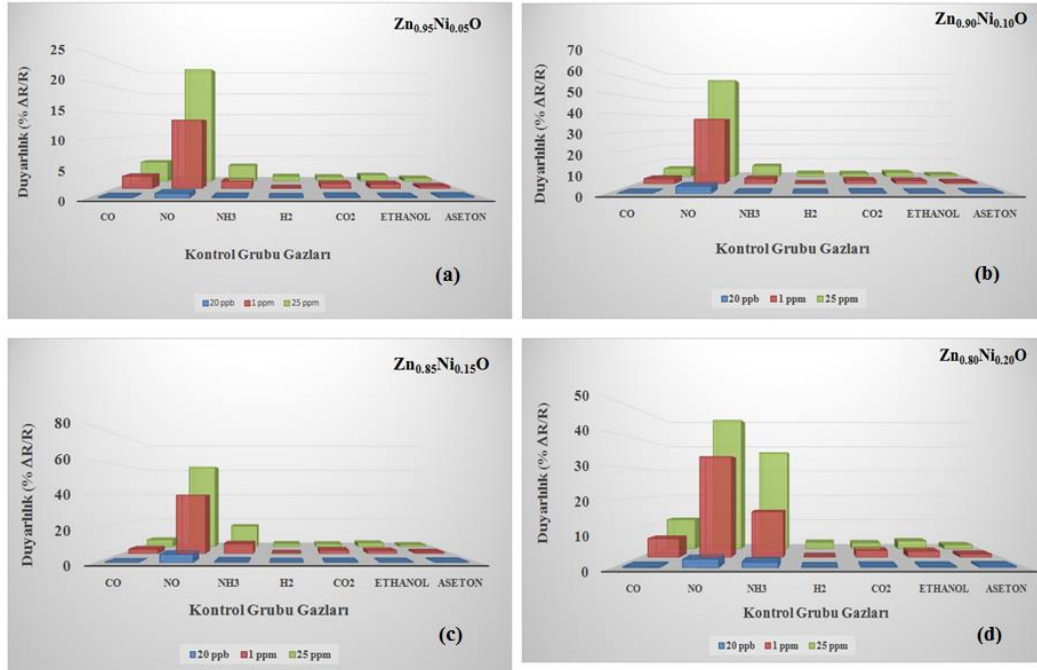
Zn<sub>0.95</sub>Sn<sub>0.05</sub>O, Zn<sub>0.90</sub>Sn<sub>0.10</sub>O, Zn<sub>0.85</sub>Sn<sub>0.15</sub>O ve Zn<sub>0.80</sub>Sn<sub>0.20</sub>O sensör malzemeleri için 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için yanıt zamanları sırasıyla 12 s, 6 s, 8 s ve 12 s olarak hesaplanmıştır. Gaz konsantrasyonu arttıkça yanıt sürelerinde hızlanma gözlenmiştir. 25 ppm NO gaz konsantrasyonları için yanıt zamanları ise sırasıyla 8 s, 2 s, 3.6 s ve 5 s olarak hesaplanmıştır. Zn<sub>0.95</sub>Sn<sub>0.05</sub>O, Zn<sub>0.90</sub>Sn<sub>0.10</sub>O, Zn<sub>0.85</sub>Sn<sub>0.15</sub>O ve Zn<sub>0.80</sub>Sn<sub>0.20</sub>O sensör malzemeleri için 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için yanıt zamanları sırasıyla 10,5 s, 5 s, 6 s ve 10,8 s olarak hesaplanmıştır. Gaz konsantrasyonu arttıkça geri dönüş sürelerinde hızlanma gözlenmiştir. 25 ppm NO gaz konsantrasyonu için geri dönüş zamanları ise sırasıyla 6.7 s, 1.5 s, 2.9 s ve 5.2 s olarak hesaplanmıştır. Eniyileme sonucunda 0,10 katkı yapılan numunelerde en yüksek duyarlılıklar elde edildiği görülmüştür.

#### 5.11.4. Küçük katkılı sensörlerin seçicilik ölçümleri

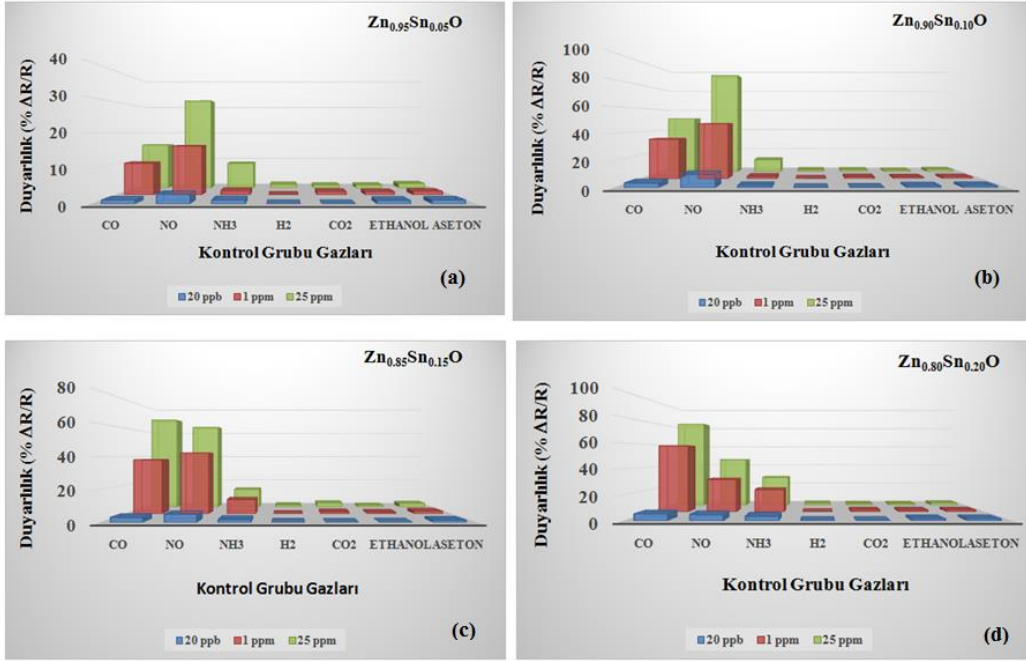
Şekil 5.92'den Şekil 5.94' kadar olan grafiklerde sırasıyla küçük katkılı Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O, Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O ve Zn<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O katkılı serilerin seçicilik ölçümleri verilmiştir. Ölçümler her bir serinin çalışma sıcaklığında NO, CO, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, ethanol ve aseton gazları için yapılmıştır.



**Şekil 5.92.** Küçük katkılı  $Zn_{1-x}Cu_xO$  sensörlerinin seçicilik grafikleri (a)  $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$ , (b)  $Zn_{0.90}Cu_{0.10}O$ , (c)  $Zn_{0.85}Cu_{0.15}O$  ve (d)  $Zn_{0.80}Cu_{0.20}O$



**Şekil 5.93.** Küçük katkılı  $Zn_{1-x}Ni_xO$  sensörlerinin seçicilik grafikleri (a)  $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ , (b)  $Zn_{0.90}Ni_{0.10}O$ , (c)  $Zn_{0.85}Ni_{0.15}O$  ve (d)  $Zn_{0.80}Ni_{0.20}O$



**Şekil 5.94.** Küçük katkılı  $Zn_{1-x}Sn_xO$  sensörlerinin seçicilik grafikleri (a)  $Zn_{0.95}Sn_{0.05}O$ , (b)  $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ , (c)  $Zn_{0.85}Sn_{0.15}O$  ve (d)  $Zn_{0.80}Sn_{0.20}O$

## 5.12. Üretilen Sensörlerin Empedans Analizleri

Empedans genel olarak kapalı elektriksel bir devreye uygulanan AC gerilim sonucu devreden geçen akımın karşılaştığı frekans bağımlı ve/veya bağımsız tüm direnç etkilerini ifade eder. Ara yüzey tuzaklarının incelenmesinde, sığanın hesaplanmasında [Ponce vd., 2008], dielektriklerin araştırmalarında ve birçok alanda empedans spektroskopisi kullanılmaktadır. 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. Empedans teorisi, herhangi bir devrenin frekans bağımlı olarak alternatif akım ya da gerilime karşı gösterdiği davranışı açıklayan bir yaklaşım sunar. Empedans, reel ve sanal kısımlardan oluşan kompleks bir ifadedir [Ponce vd., 2008]. 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. AC gerilimin uygulandığı devrelerde direnç ( $R$ ) yerine empedans ( $Z$ ) kavramı kullanılır. Yani Ohm Kanunu, AC analizde aşağıdaki ifadeye dönüşür:

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

Tipik bir ac akım veya gerilim dalgasının gerçel ve sanal sanal bileşenleri seçilen referans dalga formuna göre tanımlanır. Gerçel bileşen, referans dalga formu ile aynı fazda iken sanal

bu referans dalga formunun 90 ötesindedir [Lou vd., 2016].Referans dalga formu bu nedenle gerilim ve akım formlarının bir vektör olarak aynı koordinat ekseninde gösterilmesine izin verir. Aşağıdaki ifade ile verilir [Akgül, 2011];

$$Z = \frac{V^I + V^{II}}{I^I + I^{II}} = Z^I + Z^{II}$$

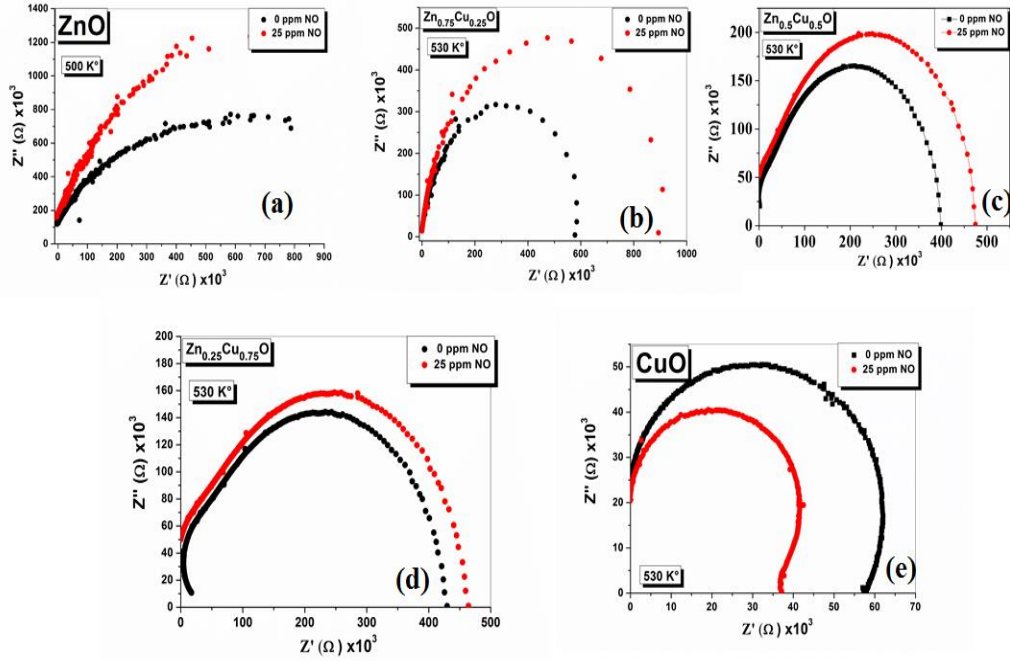
$$\tan\theta = Z^{II}/Z^I$$

Yarıiletken malzemelerin ve aygıtların empedans karakteristikleri deneysel olarak ölçülen  $Z$  ve  $\theta$  verileri kullanılarak belirlenebilir ve incelenen fiziksel yapının eşdeğer devre biçimi modellenenebilir. 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, devrenin zaman sabiti  $\tau$ , 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.

Empedans ölçümleri Keysight E4990A (20Hz-10 MHz) cihazı ile yapılmıştır. Üretilen sensör malzemeleri gaz algılama ölçüm hücresine yerleştirilmiş ve sıcaklık kontrolcüsü yardımıyla belirlenen sıcaklıkta sabit tutulmuştur. Empedans ölçümleri 530 °K' sıcaklıkta NO gazı varlığında ve yokluğunda 20 Hz – 1.5MHz frekans aralığında 501 adımda yapılmıştır.

#### 5.12.1. Tavlanmış Büyük Katkılı $Zn_{1-x}Cu_xO$ serisi Empedans Analizleri

Şekil. 5.95'da 300 °C'de tavlanan (a) ZnO (b)  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  (c)  $Zn_{0.5}Cu_{0.5}O$  (d)  $Zn_{0.25}Cu_{0.75}O$  ve (e) CuO sensörlerinin 530 °K çalışma sıcaklığında NO gazının varlığında ve yokluğunda çizilmiş Cole-Cole grafikleri verilmektedir.

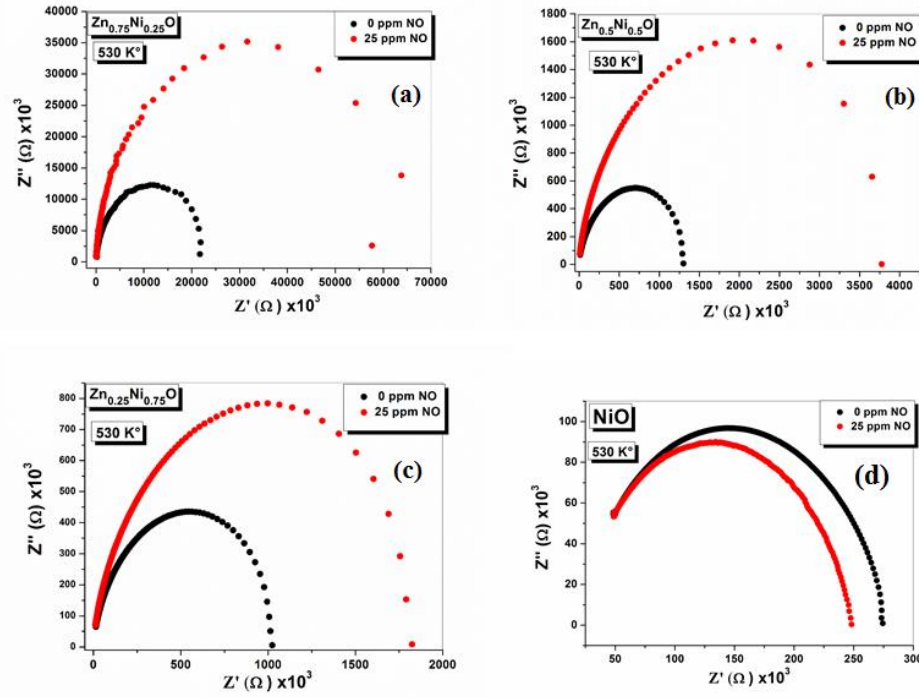


**Şekil 5.95.** Tavlanmış (a) ZnO (b)  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  (c)  $Zn_{0.5}Cu_{0.5}O$  (d)  $Zn_{0.25}Cu_{0.75}O$  ve (e) CuO sensörlerinin 530 °K çalışma sıcaklığında NO gazının varlığında ve yokluğunda çizilmiş Cole-Cole grafikleri

Cole-Cole eğrilerinde yarım çemberin çapı empedansın büyüklüğünü gösterir. Bilindiği gibi n tipi numuneler NO gibi yükseltgeyici gazlara maruz kaldığında empedans değerlerinde artış gözlenirken p tipi numunelerde bu durum tam tersidir. Grafiklerden görüldüğü gibi sensör malzemelerinde NO gazının varlığında empedanslarda artış gözlenmiştir. Gazın varlığında ve yokluğundaki empedanstaki değişimler gaz duyarlılığını göstermektedir. Bu seride, NO gazı varlığında en yüksek duyarlılığı  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensör malzemesinde elde edilirken, %25 bakır katkılama oranından sonra NO gazı varlığında duyarlılıklarda azalma görülmüştür. Katkısız CuO malzemesinde NO gazının varlığında empedans düşmüştür. CuO numunesi p tipi metal-oksit olduğu için bu beklenen bir durumdur.

### 5.12.2. Tavlanmış Büyük Katkılı $Zn_{1-x}Ni_xO$ serisi Empedans Analizleri

Şekil 5.96'de Tavlanmış (a)  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$  (b)  $Zn_{0.5}Ni_{0.5}O$  (c)  $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$  ve (d) NiO sensörlerinin 530 °K çalışma sıcaklığında NO gazının varlığında ve yokluğunda çizilmiş Cole-Cole grafikleri verilmektedir.

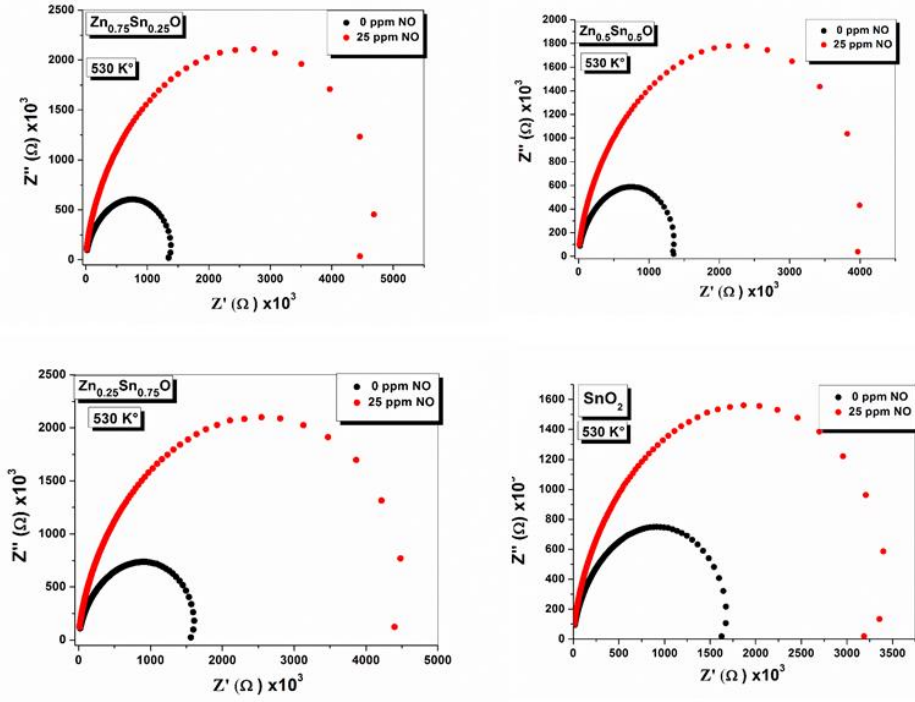


**Şekil 5.96.** Tavlanmış (a)  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$  (b)  $Zn_{0.5}Ni_{0.5}O$  (c)  $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$  ve (d)  $NiO$  sensörlerinin 530 °K çalışma sıcaklığında NO gazının varlığında ve yokluğunda çizilmiş Cole-Cole grafikleri

Grafiklerden görülmektedir ki sensör malzemelerinde NO etkisi ile empedanslarda artış gözlenmektedir. Nikel katkılama oranı arttıkça da empedans değerlerinde düşüş gözlenmektedir. Katkısız  $NiO$  sensör malzemesinin empedans değeri başlangıç değerinin altındadır. Bu durum  $NiO$  numunesini p tipi özellik göstermesi ile ilişkilidir.

### 5.12.3. Tavlanmış Büyük Katkılı $Zn_{1-x}Sn_xO$ serisi Empedans Analizleri

Şekil 5.97'de 300 °C'de tavlanan (a)  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  (b)  $Zn_{0.5}Sn_{0.5}O$  (c)  $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$  ve (d)  $SnO_2$  sensörlerinin 530 °K çalışma sıcaklığında NO gazının varlığında ve yokluğunda çizilmiş Cole-Cole grafikleri verilmektedir.

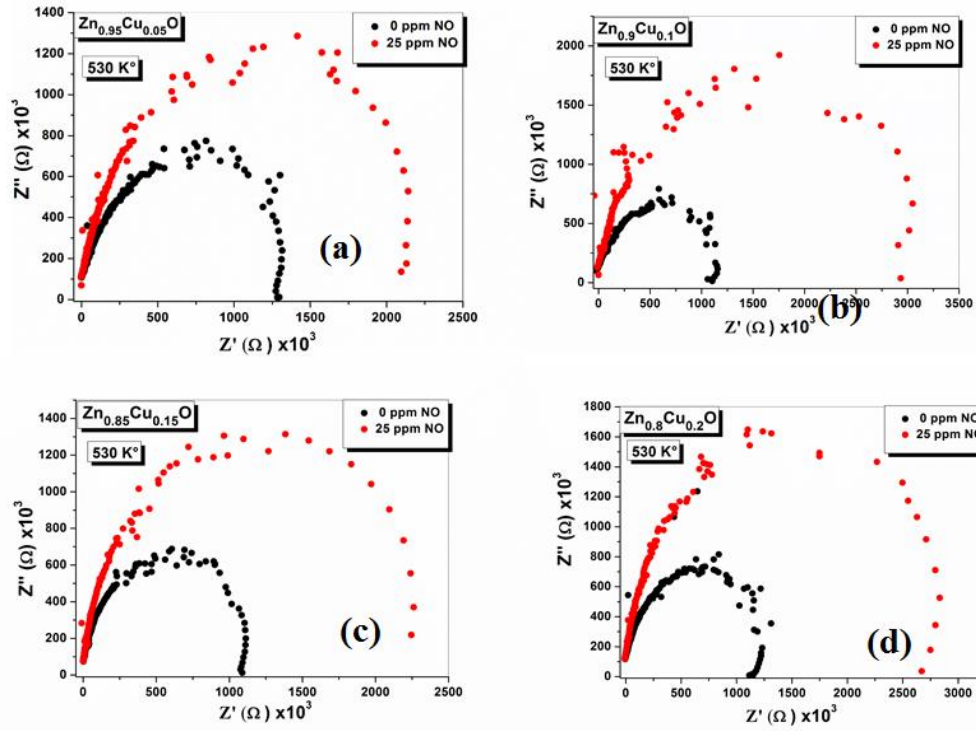


**Şekil 5.97.** Tavllanmış (a)  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  (b)  $Zn_{0.5}Sn_{0.5}O$  (c)  $Zn_{0.25}Sn_{0.75}O$  ve (d)  $SnO_2$  sensörlerinin 530 °K çalışma sıcaklığında NO gazının varlığında ve yokluğunda çizilmiş Cole-Cole grafikleri

Grafiklerden görüldüğü gibi sensör malzemelerinde NO etkisi ile empedanslarda artış gözlenmektedir. Bu seri içerisinde  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensör malzemesinde NO gazı varlığındaki en yüksek duyarlılık elde edilmiştir.

#### 5.12.4. Tavllanmış Küçük Katkılı $Zn_{1-x}Cu_xO$ serisi Empedans Analizleri

Şekil 5.98’da tavllanmış a)  $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$  b)  $Zn_{0.90}Cu_{0.10}O$  c)  $Zn_{0.85}Cu_{0.15}O$  ve d)  $Zn_{0.80}Cu_{0.20}O$  sensörlerinin 530 °K çalışma sıcaklığında NO gazının varlığında ve yokluğunda çizilmiş Cole-Cole grafikleri verilmektedir.

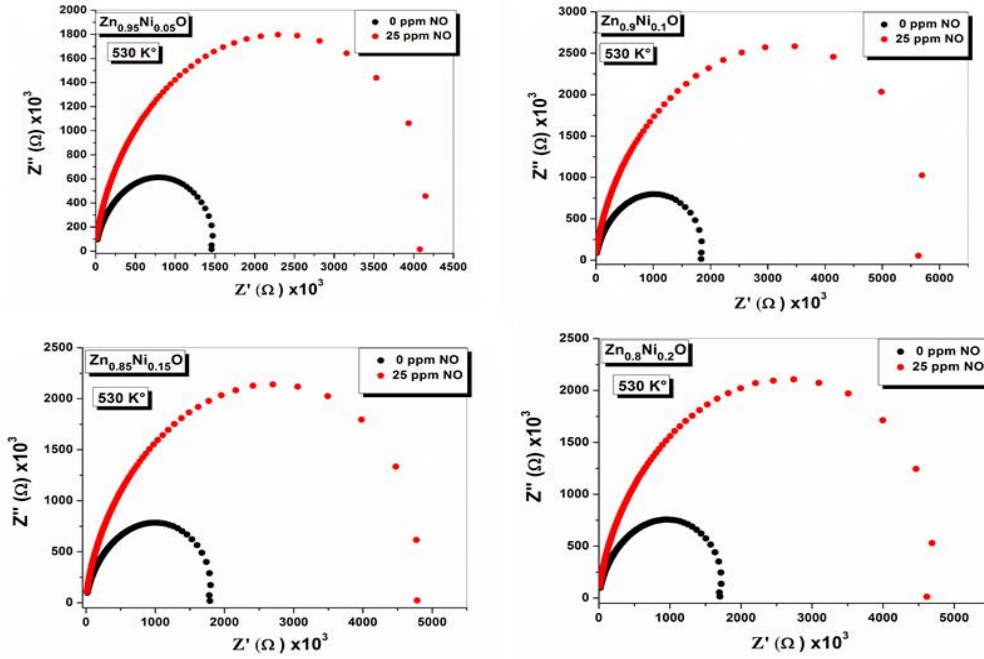


**Şekil 5.98.** Tavlanmış a)  $\text{Zn}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}$  b)  $\text{Zn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$  c)  $\text{Zn}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}\text{O}$  ve d)  $\text{Zn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}$  sensörlerinin 530 °K çalışma sıcaklığında NO gazının varlığında ve yokluğunda çizilmiş Cole-Cole grafikleri

Grafiklerden görülmektedir ki sensör malzemelerinde NO gazının varlığında empedanslarda artış gözlenmektedir. Seri incelendiğinde NO gazı varlığındaki en yüksek duyarlılığın  $\text{Zn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$  sensör malzemesinde olduğu görülmektedir. Bu gaz ölçüm sonuçlarına da bakıldığında beklenen bir durumdur. %0.1 bakır katkı oranından sonraki katkılmalardaki sensör malzemeleri için NO gazı varlığındaki kıyaslamalara bakıldığında düşüş olduğu gözlenmiştir.

#### 5.12.5. Tavlanmış Küçük Katkılı $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ serisi Empedans Analizleri

Şekil 5.99'de tavlanmış a)  $\text{Zn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}$  b)  $\text{Zn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}$  c)  $\text{Zn}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}$  ve d)  $\text{Zn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}$  sensörlerinin 530 °K çalışma sıcaklığında NO gazının varlığında ve yokluğunda çizilmiş Cole-Cole grafikleri verilmektedir.

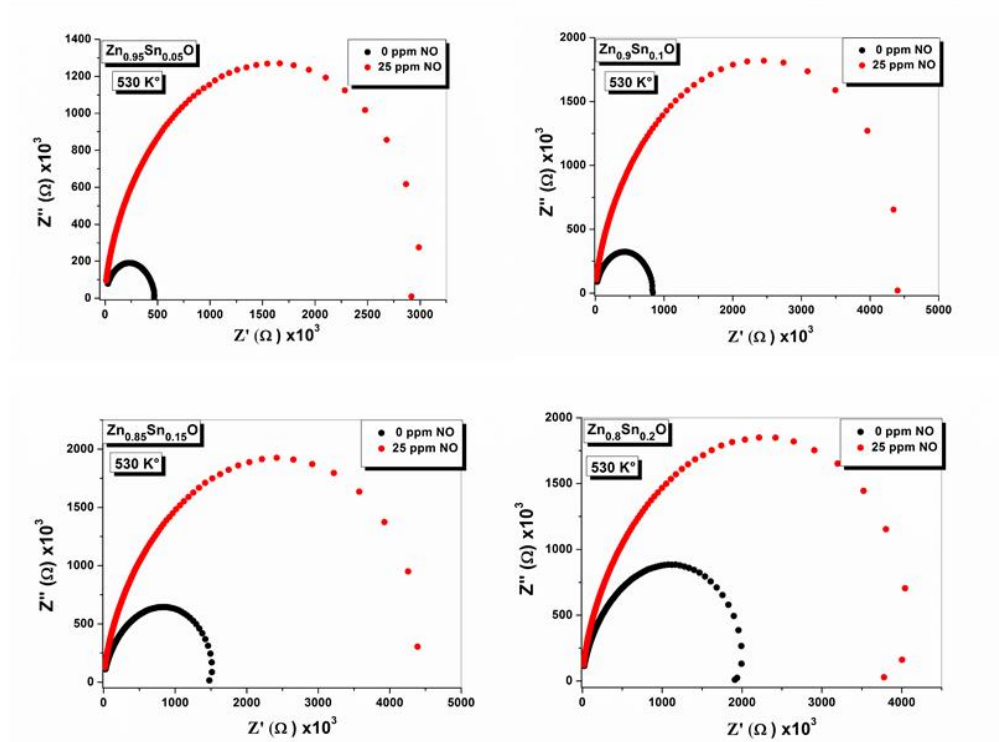


**Şekil 5.99.** 300 °C'de tavlanan a)  $\text{Zn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}$  b)  $\text{Zn}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}$  c)  $\text{Zn}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}$  ve d)  $\text{Zn}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}$  sensörlerinin 530 °K çalışma sıcaklığında NO gazının varlığında ve yokluğunda çizilmiş Cole-Cole grafikleri

Sensör malzemelerinde NO etkisi ile empedanslarda artış gözlenmektedir. Seri incelendiğinde NO gazı varlığındaki en yüksek duyarlılığın  $\text{Zn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}$  sensör malzemesinde olduğu görülmektedir. %0.1 nikel katkı oranından sonraki katkılmalardaki sensör malzemeleri için NO gazı varlığındaki kıyaslamalara bakıldığında düşüş olduğu gözlenmiştir.

#### 5.12.6. Tavlanmış Küçük Katkılı $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$ serisi Empedans Analizleri

Şekil 5.100'de tavlanmış a)  $\text{Zn}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{O}$  b)  $\text{Zn}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}$  c)  $\text{Zn}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}$  ve d)  $\text{Zn}_{0.80}\text{Sn}_{0.20}\text{O}$  sensörlerinin 530 K çalışma sıcaklığında NO gazının varlığında ve yokluğunda çizilmiş Cole-Cole grafikleri verilmektedir.



**Şekil 5.100.** Tavlanmış a)  $\text{Zn}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{O}$  b)  $\text{Zn}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}$  c)  $\text{Zn}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}$  ve d)  $\text{Zn}_{0.80}\text{Sn}_{0.20}\text{O}$  sensörlerinin 530 K çalışma sıcaklığında NO gazının varlığında ve yokluğunda çizilmiş Cole-Cole grafikleri

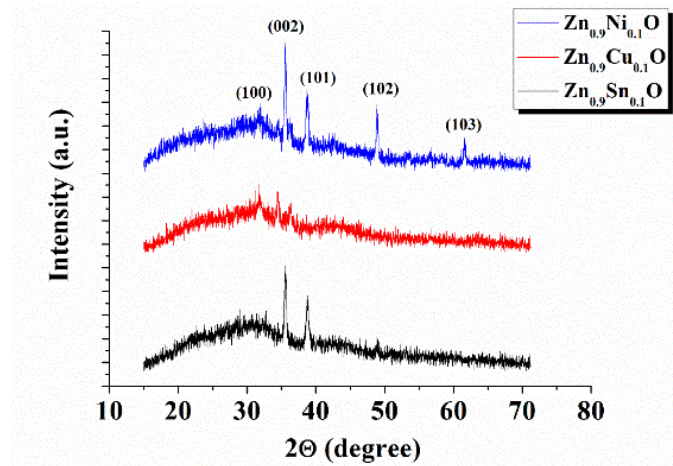
Sensör malzemelerinde NO etkisi ile empedanslarda artış gözlenmektedir. Seri incelendiğinde NO gazı varlığındaki en yüksek duyarlılığın  $\text{Zn}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}$  sensör malzemesinde olduğu görülmektedir. %0.1 kalay katkı oranından sonra yapılan katkılamlardaki sensör malzemeleri için 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  $\text{SnO}_2$  ince filmleri oksijen ve nitrojen varlığı altında empedans analizlerini yapmışlardır. Oksijen gibi yükseltgeyici bir gaz varlığında empedans değerlerinde yükselmeler gözlemlendiğini söylerken nitrojen gibi inert bir gaz yardımıyla oksijenlerin yüzeyden uzaklaştırıldığını ve üretilen ince filmlerin dirençlerinde düşmeler olduğunu rapor etmişlerdir [Savu vd., 2009]. **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 [Mariappan vd., 2014]. **Betty ve ark.**,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  ve

$\text{NO}_2$  gibi farklı özelliklerdeki gazların büyüttükleri  $\text{SnO}_2$  filmler üzerindeki etkilerini incelemişler ve gönderilen gazın özelliğine bağlı olarak empedans değerlerinde artma ya da azalma olduğunu görmüşlerdir. Yükseltgeyici bir gaz olan  $\text{NO}_2$  gazı altında empedans değerlerinde yükselme gözlenirken, İndirgeyici bir gaz olan  $\text{NH}_3$  gazı altında empedans değerlerinde düşmeler meydana geldiğini bildirmişlerdir [Betty vd., 2012]. **Hardan ve ark.**, Cr katkılı ZnO malzemelerinin oksijen gazı algılama özelliklerini incelemişlerdir. Oksijen gazı altında empedans değerlerinde artış olduğunu ve oksijen konsantrasyonu arttıkça empedans değerlerinde artış olduğunu rapor etmişlerdir [Hardan vd., 2011]. **Xu ve ark.**, Ni katkılı ZnO nanorods üretmişler ve ethanol gazı algılama özelliklerini incelemişlerdir. Ethanol gazı varlığı altında frekans ve empedanstaki değişimleri incelemişlerdir [Xu vd., 2014].

### 5.13. Farklı Metal Elektrotları ile üretilen sensörlerin Gaz Algılama Özelliklerinin incelenmesi

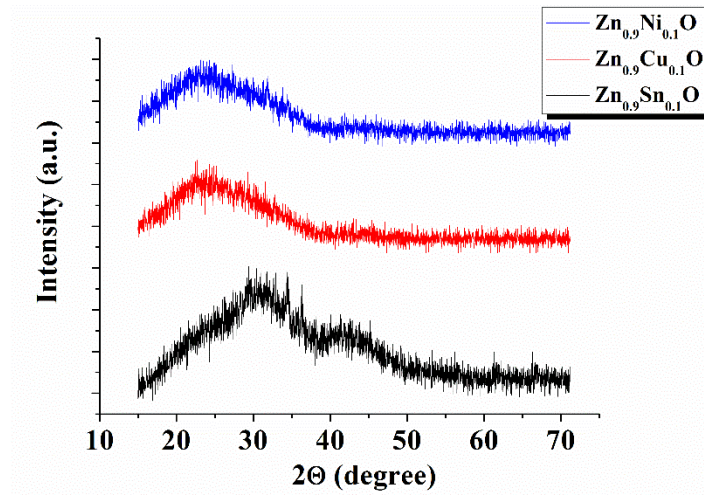
Bu kısımda farklı metal elektrotların NO gaz duyarlılığına etkisi araştırılmıştır. Bir yarı iletken gaz sensörünün elektrotu sadece sensörün elektriksel özelliklere etkisi olmaz, aynı zamanda algılamanın katalitik özelliklerini değiştirir. Bu nedenle altın kontak dışında platin ve paladyum IDT elektrotlar üzerine sensor malzemeleri büyütülmüştür. Büyütme işlemi benzer şartlarda gerçekleştirilmiştir. Her bir kontak malzemesinin kendisine özgü ilk olarak büyütülen malzemelerin yapısal karakterizasyonu yapılmıştır. Şekil 5.101'de Pt elektrot üzerine üretilen  $\text{Zn}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$  ve  $\text{Zn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}$  ince filmlerin XRD desenleri verilmektedir.



**Şekil 5.101.** Pt elektrot üzerine  $\text{Zn}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$  ve  $\text{Zn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}$  sensörlerinin XRD analizleri

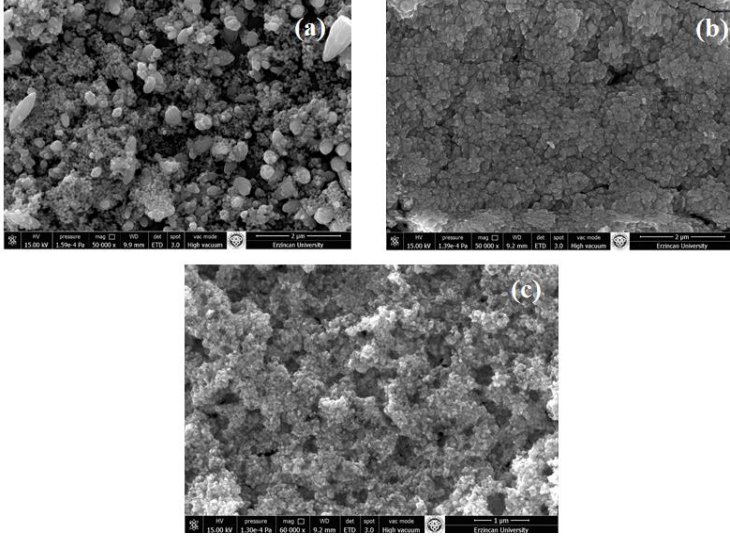
Şekil 5.101'den görüldüğü gibi kırınım deseninde bulunan farklı şiddetlere sahip pikler filmlerin ZnO fazına ait hekzagonal wurtzite yapıda (JPCDS Kart No:36-1451) kristalleştiğini

göstermektedir. XRD analizleri, küçük katkılama değerlerinin ZnO hekzagonal wurtzite kristal yapısını değiştirmedeği ve katkı fazlarına ait piklerin bulunmadığını göstermektedir. Ancak, katkılama ile ZnO fazına ait piklerin açısı değerlerinin bir miktar kaymasına ve piklerin şiddetlerinde değişimler meydana getirmektedir. Böylelikle yapıdaki safsızlıklar artmakta ve yapının kristal özelliklerinde değişimlere yol açmaktadır. Şekil 5.102 'de Pd elektrot üzerine  $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$ ,  $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$  ve  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$  ince filmlerin XRD desenleri verilmektedir.



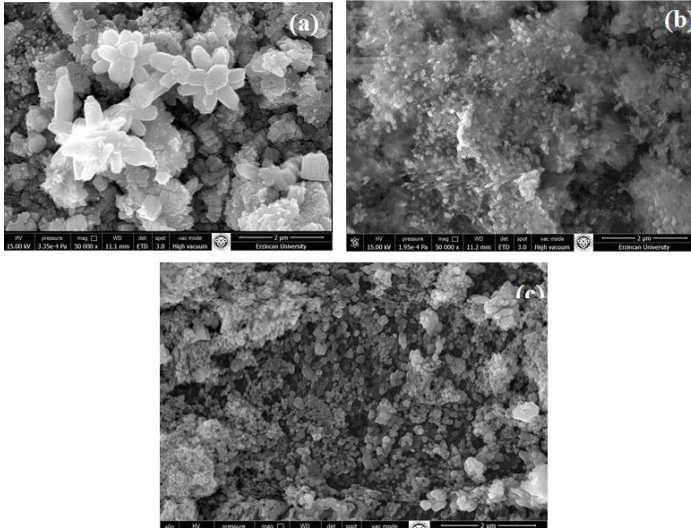
**Şekil 5.102.** Pd elektrot üzerine  $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$ ,  $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$  ve  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$  sensörlerinin XRD desenleri

Şekil 5.102'den görüldüğü gibi oluşturulan yapılar amorf yapıda büyümüştür. Sonuçlar literatür ile uyumludur. **Yao ve ark.,** Sn katkılı ZnO malzemeleri üretmişler ve organik uçucu buhar gazlarının tesbitinde kullanmışlardır. XRD sonuçlarından görülmektedir ki kalay katkısı arttıkça yapı amorf yapıya kaymaktadır. Kalayın ZnO yapısına girmesiyle XRD piklerinde kaymalar meydana geldiğini rapor etmişlerdir. Kalay oranı arttıkça nanoball tarzındaki yapılarında değişimler olduğunu SEM analizleri ile göstermişlerdir [Yao vd.,2014 ]. **Chu ve ark.,** Cr katkılı ZnO malzemelerini üretmişler ve TMA gaz sensörü uygulamalarında kullanmışlardır.XRD sonuçlarından görülmektedir ki Cr'a dair hiçbir pik elde edilmemiştir. Bunun sebebi olarak kromun iyonik yarıçapının çinkoya çok yakın olduğu ve bu nedenle XRD piklerinde baskın olmadığı şeklinde rapor etmişlerdir. Katkı oranı arttıkça SEM analizlerindeki değişimleri bildirmişlerdir. Gaz sensör uygulamalarında %3 katkı oranında maksimum duyarlılıklar elde etmişler ve belli bir katkı oranından sonra duyarlılıklarda düşme gözlemişlerdir. Böylelikle katkının belli bir orana kadar duyarlılıkta artışa neden olduğunu belli bir orandan sonra duyarlılıkta düşmelere yol açtığını rapor etmişlerdir [Chu vd., 2011 ]. Şekil 5.103 'de Pt elektrot üzerine (a)  $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$  (b)  $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$  ve (c)  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$  ince filmlerin SEM analizleri verilmektedir.



**Şekil 5.103.** Pt elektrot üzerine (a)  $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$  (b)  $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$  ve (c)  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$  ince filmlerin SEM analizleri

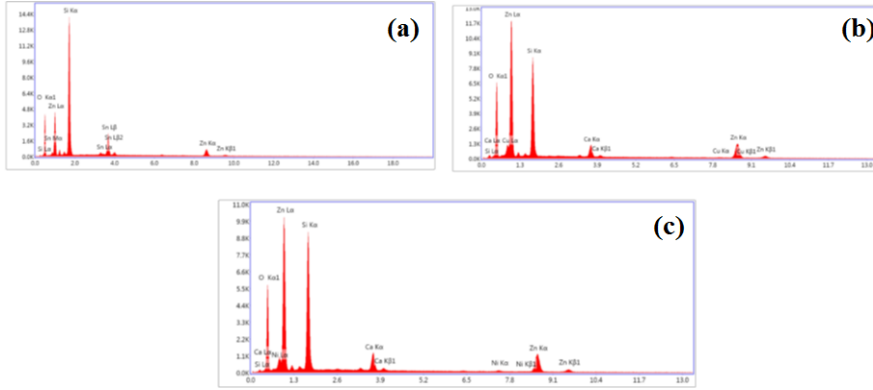
Bakır ve nikel katkılanması ile homojen yüzeye dağılan bir yapı elde edilmiş, kalay katkılanması ile nanoball (nanotop ) tarzı yapılar oluşmuştur. Bu durum oluşturulan yapının yüzey hacim oranının daha fazla olmasına yol açmıştır. Elde edilen gaz ölçümleri sonuçları da SEM analizleri ile uyumludur. Şekil 5.104 'de Pd elektrot üzerine a)  $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$  (b)  $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$  ve (c)  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$  ince filmlerin SEM analizleri verilmektedir.



**Şekil 5.104.** Pd elektrot üzerine (a)  $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$  (b)  $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$  ve (c)  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$  ince filmlerin SEM analizleri

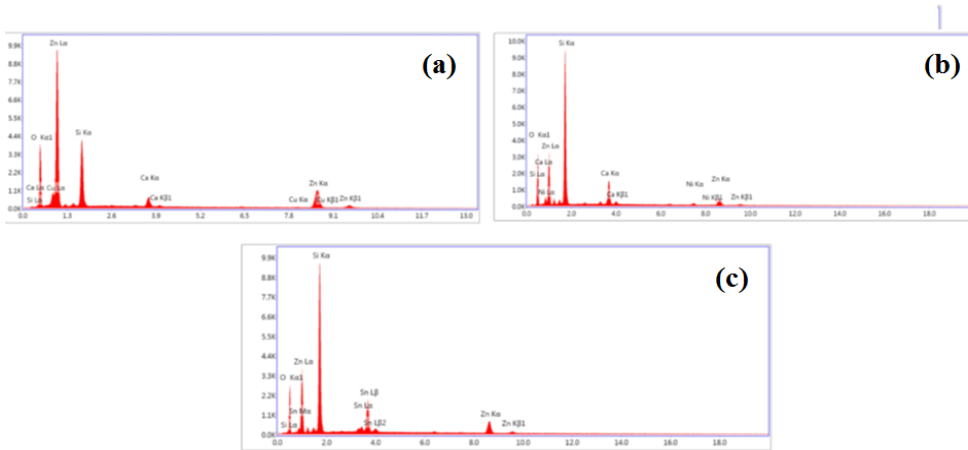
Kalay katkılanması ile nanoçiçek ve nanotop tarzı yapılar oluşmuş, nikel ve bakır katkılanması ile homojen bir yüzey ve kısmi yığılımlar gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki

kullanılan elektrotlara tutunma özelliklerine bağlı olarak büyütülen nanoyapılı malzemelerin morfolojik özelliklerinde değişimler gözlenmektedir. Bakır katkısı ile büyütülen ZnO malzemelerin platin elektrot üzerine büyümesi ile palladium elektrot üzerine büyümesi arasında morfolojik farklılıklar meydana gelmiştir. Bu durum farklı gaz algılama özelliklerine sahip olduklarının en büyük kanıtıdır. Şekil 5.105'de Pt elektrot üzerine (a)  $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$  (b)  $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$  ve (c)  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$  ince filmlerin EDAX analizleri verilmektedir.



**Şekil 5.105.** Pt elektrot üzerine (a)  $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$  (b)  $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$  ve (c)  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$  sensorlerinin EDAX analizleri

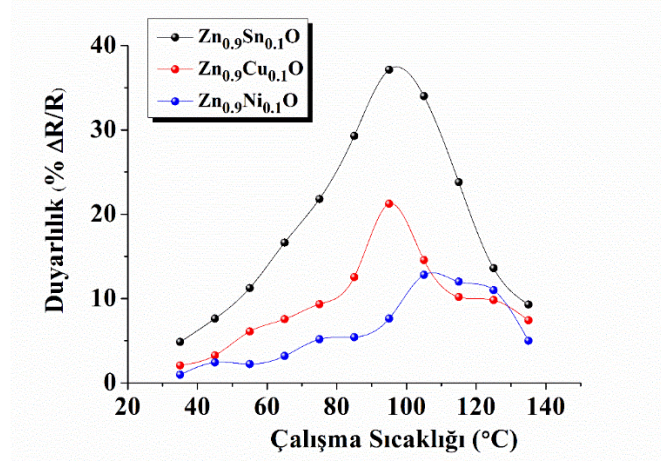
Şekil 5.106'de Pd elektrot üzerine (a)  $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$  (b)  $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$  ve (c)  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$  ince filmlerin EDAX analizleri verilmektedir.



**Şekil 5.106.** Pd elektrot ile üretilen (a)  $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$  (b)  $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$  ve (c)  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$  ince filmlerin EDAX analizleri

Pt ve Pd IDT kontaklar üzerine 0,10 katkı oranlarında üretilen bakır, kalay ve nikel katkılı malzemelerin gaz sensör ölçümleri yapılmıştır. İlk olarak platin katkılanan sensörlerde ölçümlere başlanmıştır. Şekil 5.107'de Pt elektrot ile üretilen  $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$  ,  $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$  ve

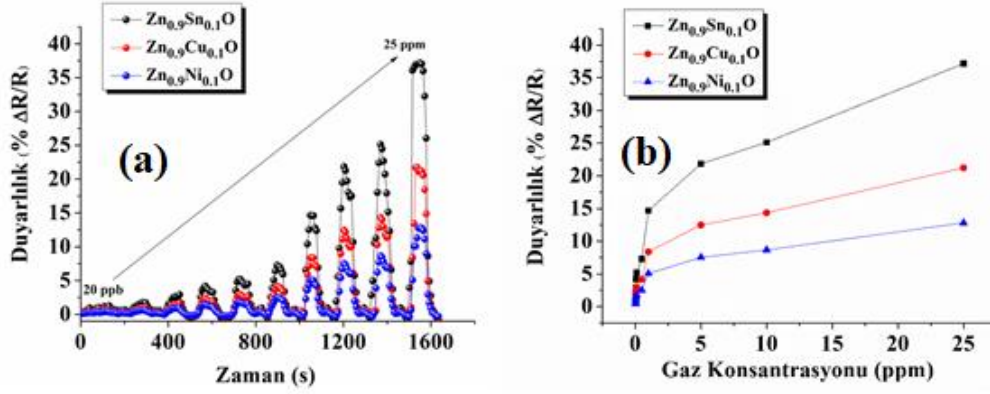
$Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$  sensörleri için 35 °C ile 135 °C arasında sabit 25 ppm NO gaz konsantrasyonuna karşı elde edilen duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği verilmektedir.



**Şekil 5.107.** Pt elektrot ile üretilen  $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$ ,  $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$  ve  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$  sensorleri 35 °C ile 135 °C arasında sabit 25 ppm NO gaz konsantrasyonuna karşı elde edilen duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği

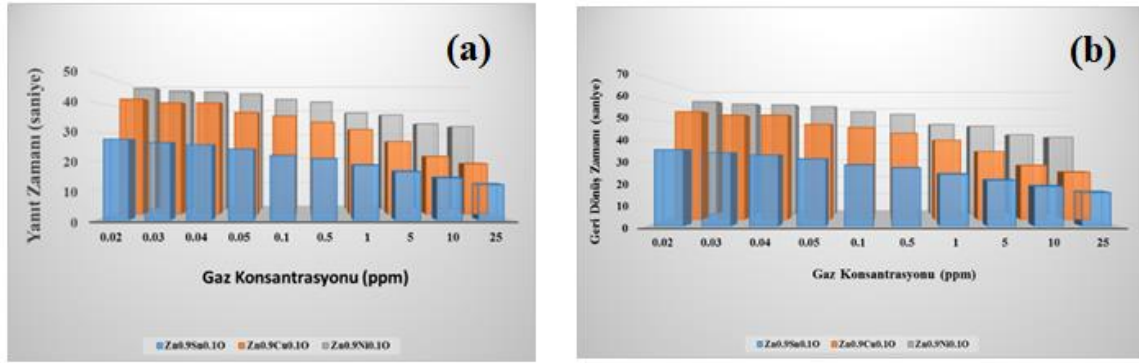
Beklenildiği gibi sensörler farklı optimal çalışma sıcaklıklarında yüksek duyarlılıklar göstermişlerdir. Capone ve ark., Altın ve Platin elektrotları farklı geometrilerde kullanarak ürettikleri ince filmlerin CO gaz algılama özelliklerini incelemişlerdir. Altın elektrotlu ince filmler için 300 °C çalışma sıcaklığı elde ederken, platin elektrotlu ince filmler için 450 °C çalışma sıcaklığı elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Platin elektrota göre altın elektrotlu ince filmlerin CO gazına karşı daha duyarlı olduğunu görmüşlerdir [Capone vd., 2011]. Durrani ve ark., gümüş, altın, alüminyum ve platin kontaklar kullanarak ürettikleri ince filmlerin CO gaz algılama özelliklerini incelemişler ve altın elektrotlu filmlerin en yüksek duyarlılık verdiklerini görmüşlerdir [Durrani vd., 2006]. Literatür çalışmaları göstermektedir ki farklı elektrot materyalleri kullanarak üretilen ince filmlerde farklı duyarlılıklar elde edilmektedir [Basu vd., 2004; Salehi vd., 2007; Pandis vd., 2007].  $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$  sensör malzemesinde en yüksek duyarlılık elde edilmiştir.  $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$ ,  $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$  ve  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$  sensörleri için sırası ile %40, %20 ve %13 duyarlılıklar elde edilmiştir. Bu duyarlılıklar altın elektrotlu numuneler ile kıyaslandığında daha düşük olmuştur. Altın elektrotlar platin elektrota göre daha yüksek duyarlılık vermiştir. Altının gaz sensör ölçümlerinde reaksiyonlar sonucunda  $Au^0$  formuna dönerken, Pd ve Pt malzemeleri PdO ve PtO formlarına dönmektedir. Metalik özellik gösteren altında reaksiyonlar hızlanırken, Pd ve Pt reaksiyonlarında yavaşlama gözlenmektedir. Böylelikle daha yüksek katalitik özelliğe sahip olan altının daha yüksek duyarlılıklar verdiği görülmektedir [Liu vd., 2015]. Şekil 5.108’de Pt elektrot ile üretilen eniyileme yapılan (a)  $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$ ,  $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$  ve  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$  sensorleri için 20 ppb ile 25 ppm NO gaz

konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman ve(b) duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafikleriverilmektedir.



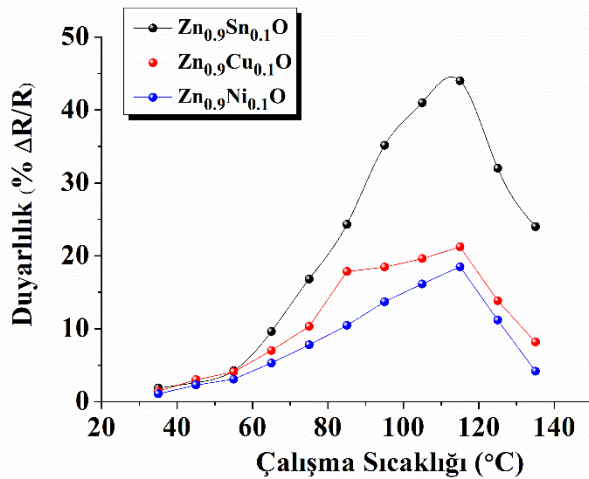
**Şekil 5.108.** Pt elektrot üzerine büyütülen eniyileme yapılan (a) $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$ ,  $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$  ve  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$  sensorleri için 20 ppb ile 25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman ve (b) duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafikleri

Grafiklerden görülmektedir ki sensör malzemeleri 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için kabul edilebilir duyarlılıklar sergilemiştir.  $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$  sensör malzemesinde en yüksek duyarlılık elde edilmiştir. Tüm sensörlerin hedef moleküllere maruz bırakılması durumunda sensör duyarlılığının hızlı bir şekilde arttığı, sensörlerin yüzeyinin kuru hava ile yıkanması aşamasında ise duyarlılığın başlangıç değerine döndüğü gözlemlenmiştir. Her bir dinamik ölçüm sonrası duyarlılıklar başlangıç değerlerine geri döndüğü ve hedef gaz ile etkileşime girdiklerinde duyarlılıklarda tekrar artış olduğu görülmektedir. Gaz konsantrasyonu arttıkça duyarlılıklarda artma gözlenmiştir. Şekil 5.109'de Pt elektrot ile üretilen sensorleri için 20 ppb ile 25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında yanıt zamanı ve geri dönüş zamanı kolon grafikleri verilmektedir.



**Şekil 5.109.** Pt elektrot ile üretilen  $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$  ,  $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$  ve  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$  sensor malzemelerinin 20 ppb ile 25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında yanıt zamanı ve geri dönüş grafiği

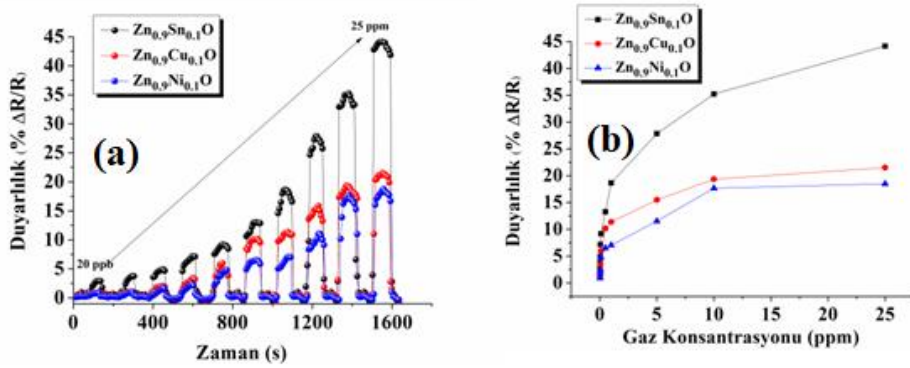
Paladyum kontak metali ile üretilen sensörlerde ölçümler yapılmıştır. Üretilen sensörlerin çalışma sıcaklığını tespit edebilmek için 35 °C ile 135 °C arasında sabit 25 ppm NO gaz konsantrasyonu altında ölçümler alınmıştır. Şekil 5.110'de Pd elektrot ile üretilen  $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$  ,  $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$  ve  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$  sensorleri için duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği verilmektedir.



**Şekil 5.110.** Pd elektrot ile üretilen  $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$  ,  $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$  ve  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$  sensorleri için duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği

Sensörlerin çalışma sıcaklığı 115 °C olarak tespit edilmiştir. 25 ppm NO gaz konsantrasyonu için duyarlılıkları  $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$ ,  $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$  ve  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$  sensorleri için sırasıyla % 44, % 21 ve % 18 olarak hesaplanmıştır. Bakır ve Ni katkılı sensörlerin duyarlılıkları birbirine oldukça yakın çıktığı görülmektedir. Sensörlerin çalışma sıcaklıkları tespit edildikten sonra farklı gaz konsantrasyonları için ölçümler yapılmıştır. 20 ppb ile 25 ppm NO gaz konsantrasyonu arasında 115 °C çalışma sıcaklığında ölçümler alınmıştır. Şekil 5.111'de Pd elektrot ile üretilen

(a)  $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$ ,  $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$  ve  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$  sensorleri için 20 ppb ile 25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman ve(b) duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafikleriverilmektedir.

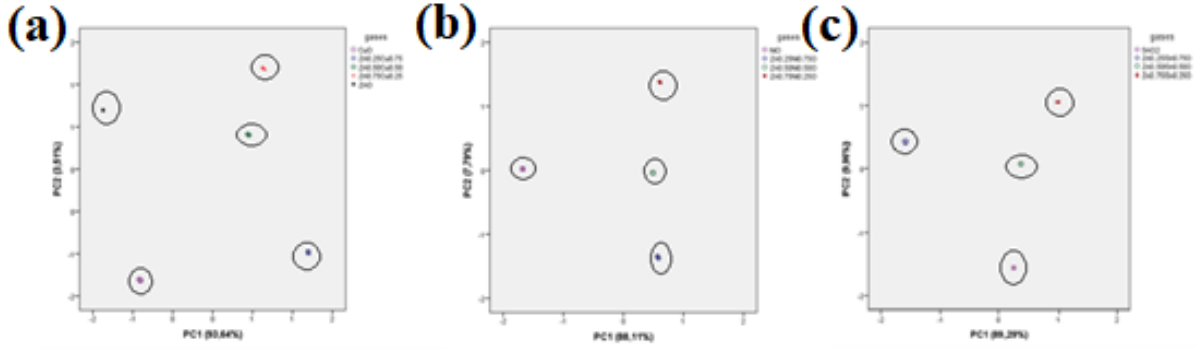


**Şekil 5.111.** Pd elektrot ile üretilen (a) $Zn_{0.9}Sn_{0.1}O$ ,  $Zn_{0.9}Cu_{0.1}O$  ve  $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$  sensorleri için 20 ppb ile 25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında duyarlılık-zaman ve(b) duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafikleri

Grafiklerden görülmektedir ki sensör malzemeleri 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için kabul edilebilir duyarlılıklar sergilemiştir.  $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$  sensör malzemesinde en yüksek duyarlılık elde edilmiştir. Tüm sensörlerin hedef moleküllere maruz bırakılması durumunda sensör duyarlılığının hızlı bir şekilde arttığı, tekrar kuru hava gönderildiğinde ise duyarlılığın başlangıç değerine döndüğü gözlemlenmiştir. Her bir dinamik ölçüm sonrası duyarlılıklar başlangıç değerlerine geri döndüğü ve hedef gaz ile etkileşime girdiklerinde duyarlılıklarda tekrar artış olduğu görülmektedir. Gaz konsantrasyonu arttıkça duyarlılıklarda artma gözlenmiştir.

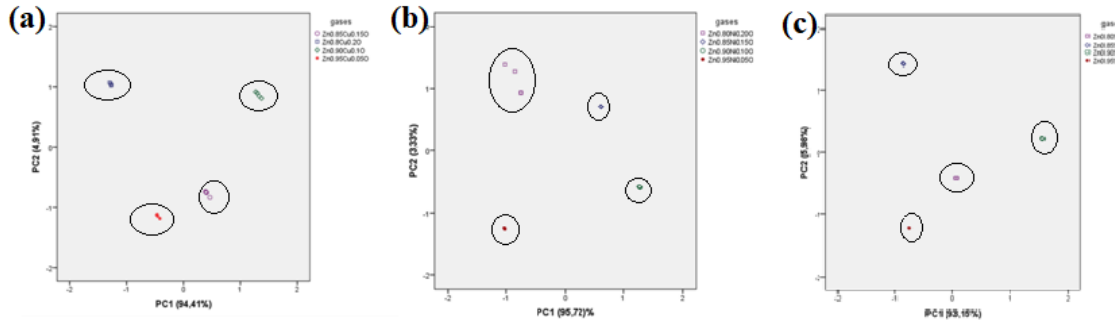
#### 5.14. Temel Bileşen Analizi

Temel bileşen analizleri SPSS programı kullanılarak yapılmıştır. Analize başlarken Varimax (faktör döndürme yöntemi) kullanılmıştır. Kontrol grubu gazları temel alınmış ve 4'lük tekrar temel alınarak, 24x6'lık bir matrix ile temel bileşen analizleri yapılmıştır. Ölçüm analizlerinde temel değişken tekrarlanabilirlik olarak alınmış ve üretilen numunelerin farklı gazlara karşı gösterdiği seçicilikler incelenmiştir. Şekil 5.112 'de büyük katkılı  $Zn_{1-x}Cu_xO$ ,  $Zn_{1-x}Ni_xO$  ve  $Zn_{1-x}Sn_xO$  sensörlerinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensörlerin 25 ppm NO gazı için yapılan temel bileşenler analizi verilmektedir.



**Şekil 5.112.** Büyük katkılı (a)  $Zn_{1-x}Cu_xO$ , (b)  $Zn_{1-x}Ni_xO$  ve (c)  $Zn_{1-x}Sn_xO$  sensörlerinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin 25 ppm NO gazı için yapılan temel bileşenler analizi (yuvarlağa alınan şekiller farklı sensörleri temsil etmektedir.)

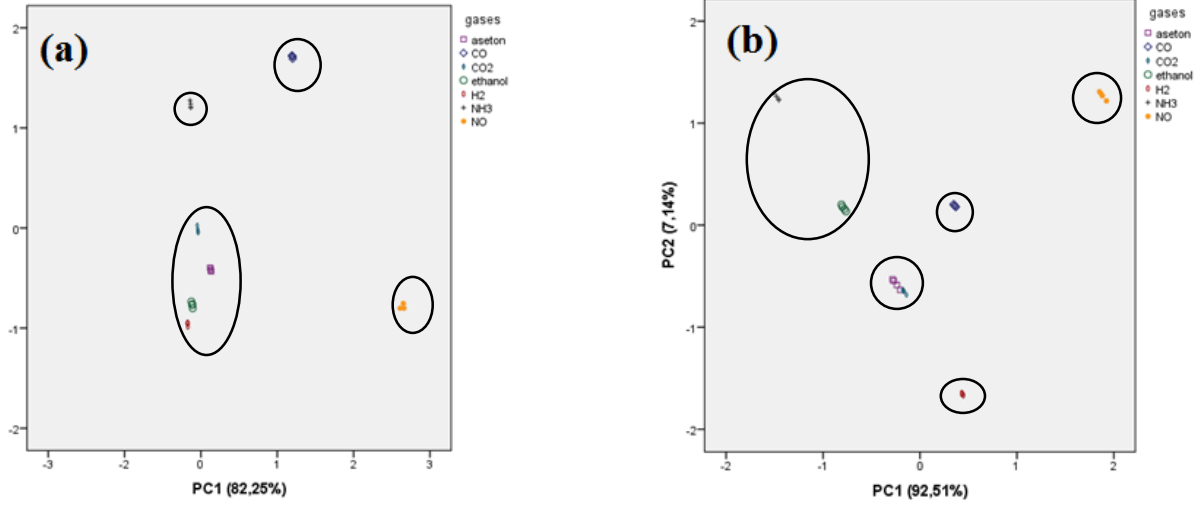
Analizlerden görüldüğü üzere sensör malzemeleri NO gazına karşı birbirlerinden farklı profil sergilemişlerdir. %25 katkılı sensör malzemelerinin diğer sensör malzemelerinden ayrıştığı ve daha yüksek bir seçicilik profili sergilediği görülmektedir. Bütün sensörlerin 25 ppm NO gazına karşı tekrarlanabilirlik özelliklerinin yüksek olduğu elde edilmiştir. Şekil 5.113'de küçük katkılı  $Zn_{1-x}Cu_xO$ ,  $Zn_{1-x}Ni_xO$  ve  $Zn_{1-x}Sn_xO$  sensörlerin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin 25 ppm NO gazı için yapılan temel bileşenler analizi verilmektedir.



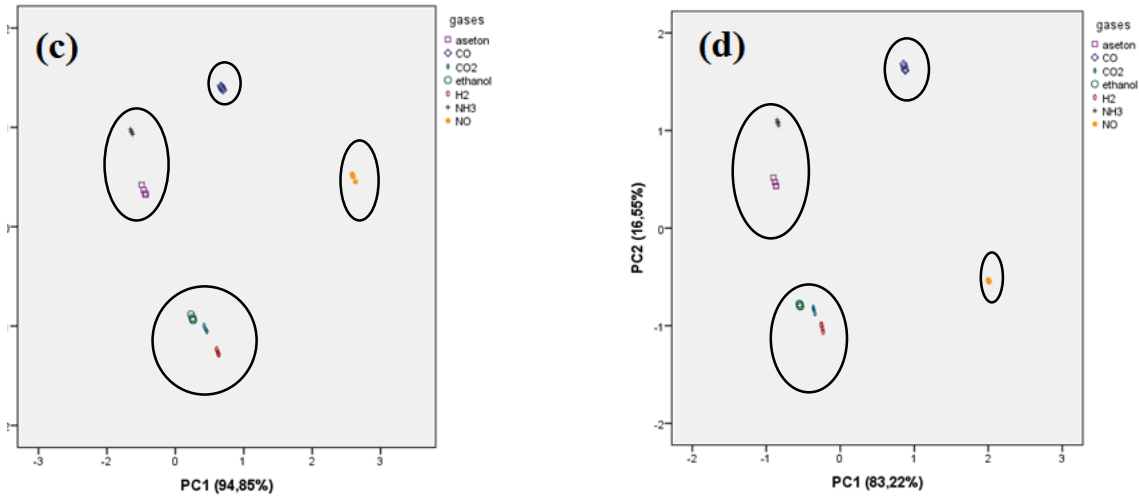
**Şekil 5.113.** Küçük katkılı (a)  $Zn_{1-x}Cu_xO$ , (b)  $Zn_{1-x}Ni_xO$  ve (c)  $Zn_{1-x}Sn_xO$  sensörlerinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin 25 ppm NO gazı için yapılan temel bileşenler analizi (yuvarlağa alınan şekiller farklı sensörleri temsil etmektedir.)

Analizlerden görüldüğü üzere sensör malzemeleri NO gazına karşı birbirlerinden farklı profil sergilemişlerdir. Ancak nikel katkılı sensör malzemelerinin tekrarlanabilirlik özelliğinin az olduğu görülmektedir. Yapılan eniyileme sonucunda kalay katkılıması yapılan sensör malzemelerinde daha yüksek bir seçicilik profili olduğu özellikle %10 kalay katkılı sensör malzemesinin diğer sensör malzemelerinden ayrıştığı ve daha yüksek bir seçicilik sergilediği

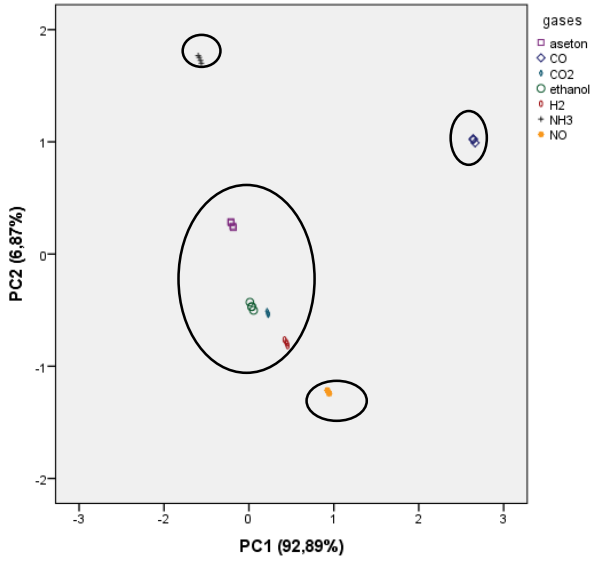
görülmektedir. Şekil 5.114, Şekil 5.115 ve Şekil 5.116'da büyük katkılı  $Zn_{1-x}Cu_xO$  serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin önce NO ve diğer kontrol grubu gazları için temel bileşenler analizleri verilmektedir.



**Şekil 5.114.** Büyük katkılı (a) ZnO ve (b) Zn<sub>0.75</sub>Cu<sub>0.25</sub>O serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin NO ve diğer kontrol grubu gazları için yapılan temel bileşenler analizi

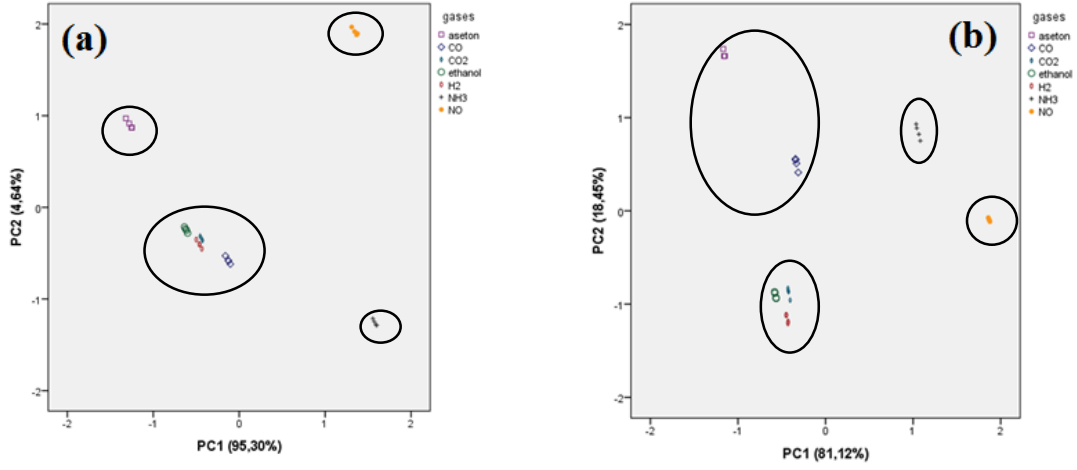


**Şekil 5.115.** Büyük katkılı (a) Zn<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O ve (b) Zn<sub>0.25</sub>Cu<sub>0.75</sub>O serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin NO ve diğer kontrol grubu gazları için yapılan temel bileşenler analizi

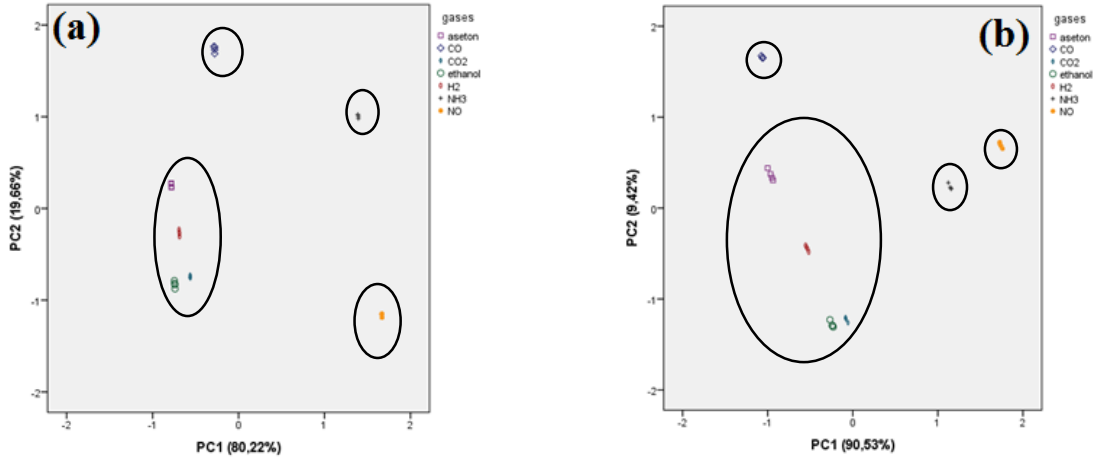


**Şekil 5.116.** Büyük katkılı CuO sensör malzemesinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin NO ve diğer kontrol grubu gazları için yapılan temel bileşenler analizi

ZnO ve Zn<sub>0.75</sub>Cu<sub>0.25</sub>O sensör malzemeleri için NO, CO ve H<sub>2</sub> gazları farklı gaz konsantrasyonlar için analiz sonucunda profili farklılık gösterirken, CO<sub>2</sub> ve NH<sub>3</sub> gazlarının profillerinin birbirine yakın olduğu belirlenmiştir. Zn<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O ve Zn<sub>0.25</sub>Cu<sub>0.75</sub>O sensör malzemeleri ise NO ve CO gazlarının farklı gaz konsantrasyonlar için analiz sonucunda farklı profili gösterirken, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve NH<sub>3</sub> gazlarının profilleri için birbirine yakın olan profiller sergilemiştir. Katkı oranının değişmesi ile NO ve CO için farklı profiller sergilenmiştir. CuO sensör malzemesinin ise neredeyse NO gazına karşı hiçbir seçici profil sergilemediği görülmektedir. Katkı oranı arttıkça seçicilik profilinde düşüş gözlenmektedir. Yapılan analizler sonucunda görülmüştür ki, Zn<sub>0.75</sub>Cu<sub>0.25</sub>O sensör malzemesinin kontrol grubu gazlarına karşı yapılan ölçümlerde NO gazına karşı en yüksek seçiciliğe sahip olduğu görülmektedir. Şekil 5.117 ve Şekil 5.118'de büyük katkılı Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin önce NO ve diğer kontrol grubu gazları için temel bileşenler analizleri verilmektedir.



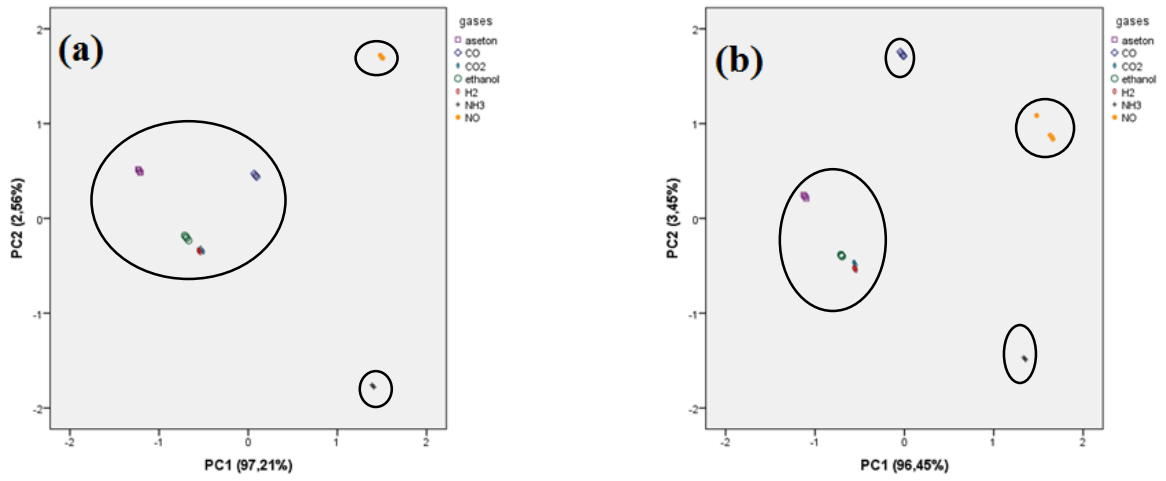
**Şekil 5.117.** Büyük katkılı (a)  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$  ve (b)  $Zn_{0.5}Ni_{0.5}O$  serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin NO ve diğer kontrol grubu gazları için yapılan temel bileşenler analizi



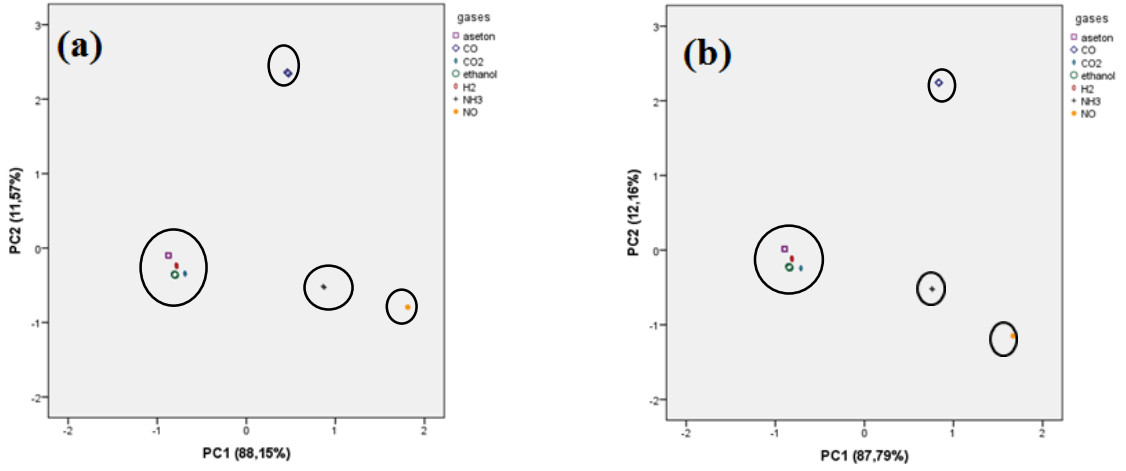
**Şekil 5.118.** Büyük katkılı (a)  $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$  ve (b)  $NiO$  serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin NO ve diğer kontrol grubu gazları için yapılan temel bileşenler analizi

$Zn_{1-x}Ni_xO$  serisinin NO ve  $NH_3$  gazına karşı diğer kontrol grubu gazlarına kıyasla daha yüksek seçicilikte bir profil sergilediği görülmektedir.  $NiO$  ve  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$  sensör malzemelerinin profillerine bakıldığında tekrarlanabilirlik özelliğine daha uygunluk gösterdiği, NO ve  $NH_3$  gazına karşı ayırmanın daha yüksek olduğu görülmektedir.  $Zn_{0.5}Cu_{0.5}O$  ve  $Zn_{0.25}Cu_{0.75}O$  sensör

malzemelerine bakıldığında ayrışmaların daha çok olduğu ve hedef gazlar için 4 kez tekrarlanan ölçümler için birbirlerinden oldukça farklı duyarlılıklar verdikleri görülmektedir. Bu da bize üretilen sensör malzemelerinin katkı oranına bağlı olarak hedef gazlara karşı duyarlılık ve gaz konsantrasyonlarında farklılıklara sahip olduğunu göstermektedir. NiO ve  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$  sensör malzemesinin kontrol grubu gazlarına karşı yapılan ölçümlerde NO gazına karşı en yüksek seçiciliğe ve kararlılığa sahip olduğu görülmektedir. Şekil 5.119 ve Şekil 5.120’de büyük katkı  $Zn_{1-x}Ni_xO$  serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin önce NO ve diğer kontrol grubu gazları için temel bileşenler analizleri verilmektedir.



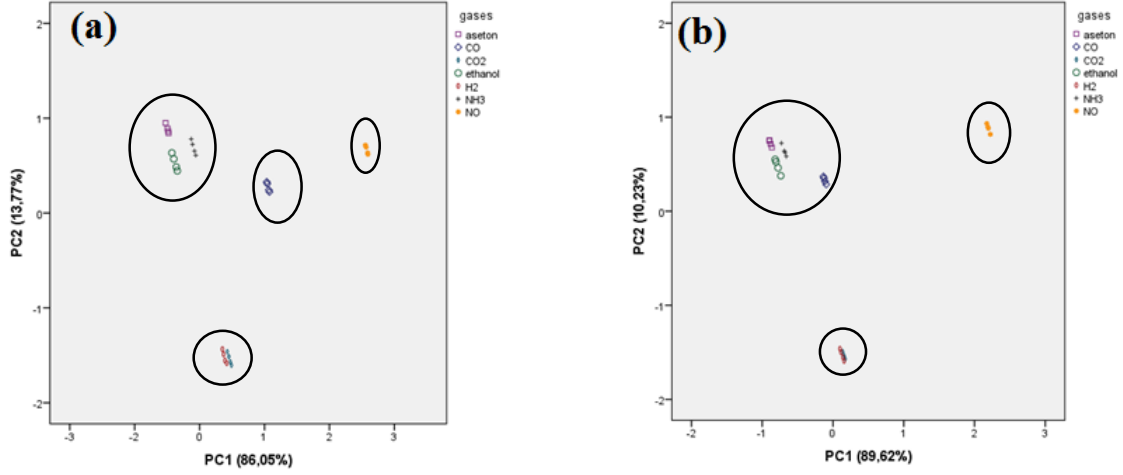
**Şekil 5.119** . Büyük katkı (a)  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  ve (b)  $Zn_{0.5}Sn_{0.5}O$  serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin NO ve diğer kontrol grubu gazları için yapılan temel bileşenler analizi



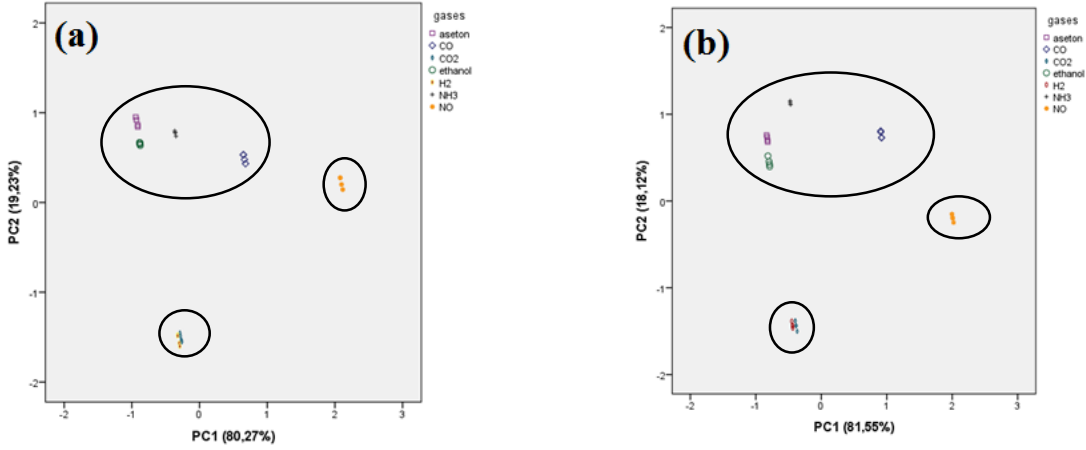
**Şekil 5.120.** Büyük katkılı (a) Zn<sub>0.25</sub>Sn<sub>0.75</sub>O ve (b) SnO<sub>2</sub> serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin NO ve diğer kontrol grubu gazları için yapılan temel bileşenler analizi

Zn<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O serisinin NO ve NH<sub>3</sub> gazına karşı diğer kontrol grubu gazlarına kıyasla daha yüksek seçicilikte bir profil sergilediği görülmektedir. SnO<sub>2</sub> ve Zn<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>O sensör malzemelerinin profillerine bakıldığında tekrarlanabilirlik özelliğine daha uygunluk gösterdiği, CO, NO ve NH<sub>3</sub> gazına karşı ayırımın oldukça yüksek olduğu görülmektedir. CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> gazında ise yığılmalar meydana gelmiştir. Özellikle Zn<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>O sensör malzemesinde, NO gazının analiz sonucunda diğer gazlardan oldukça fazla seçicilik gösterdiğine dikkat edilmelidir. Zn<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.5</sub>O ve Zn<sub>0.25</sub>Sn<sub>0.75</sub>O sensör malzemelerine bakıldığında saçılmaların daha çok olduğu ve gazların birbirlerine daha yakın duyarlılıklar sergilediği görülmektedir. Bu da bize üretilen sensör malzemelerinin katkı oranına bağlı olarak hedef gazlara karşı duyarlılık ve gaz konsantrasyonlarında farklılıklara sahip olduğunu göstermektedir. SnO<sub>2</sub> ve Zn<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>O sensör malzemesinin kontrol grubu gazlarına karşı yapılan ölçümlerde NO gazına karşı en yüksek seçiciliğe sahip olduğu görülmektedir.

Şekil 5.121 ve Şekil 5.122’de , Küçük katkılı Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin önce NO ve diğer kontrol grubu gazları için temel bileşenler analizleri verilmektedir.

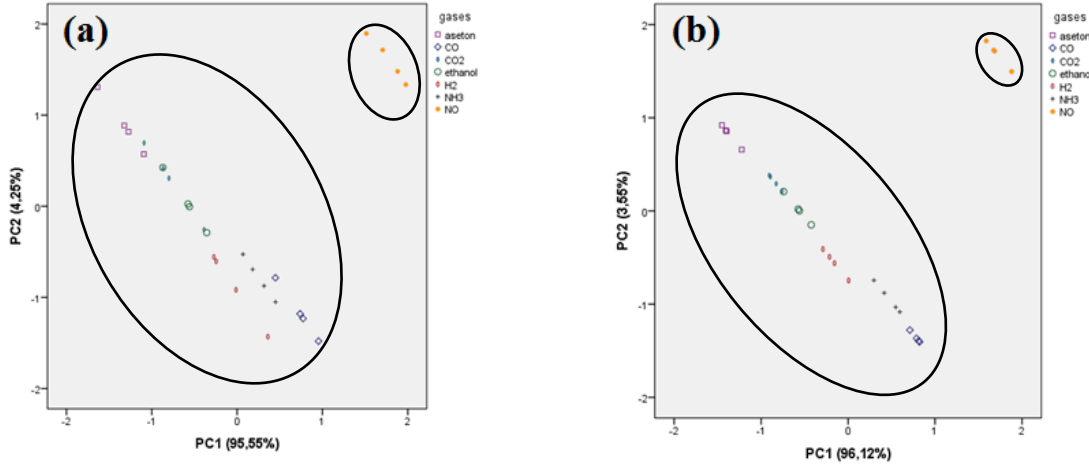


**Şekil 5.121.** Küçük katkılı (a)  $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$  ve (b)  $Zn_{0.90}Cu_{0.10}O$  serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin NO ve diğer kontrol grubu gazları için yapılan temel bileşenler analizi

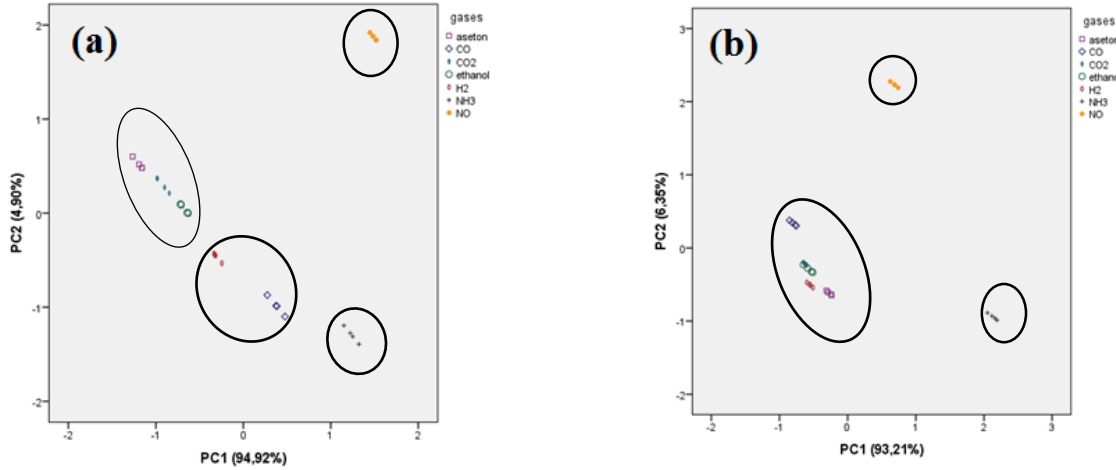


**Şekil 5.122.** Küçük katkılı (a)  $Zn_{0.85}Cu_{0.15}O$  ve (b)  $Zn_{0.80}Cu_{0.20}O$  serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin NO ve diğer kontrol grubu gazları için yapılan temel bileşenler analizi

Grafiklerden görüldüğü üzere, sensör malzemeleri CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, aseton, ethanol ve H<sub>2</sub> gazları için seçici bir profil sergilemezken, NO gazına karşı ayırışma göstermiştir. Şekil 5.123 ve Şekil 5.124'de küçük katkılı  $Zn_{1-x}Ni_xO$  serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin önce NO ve diğer kontrol grubu gazları için temel bileşenler analizleri verilmektedir.



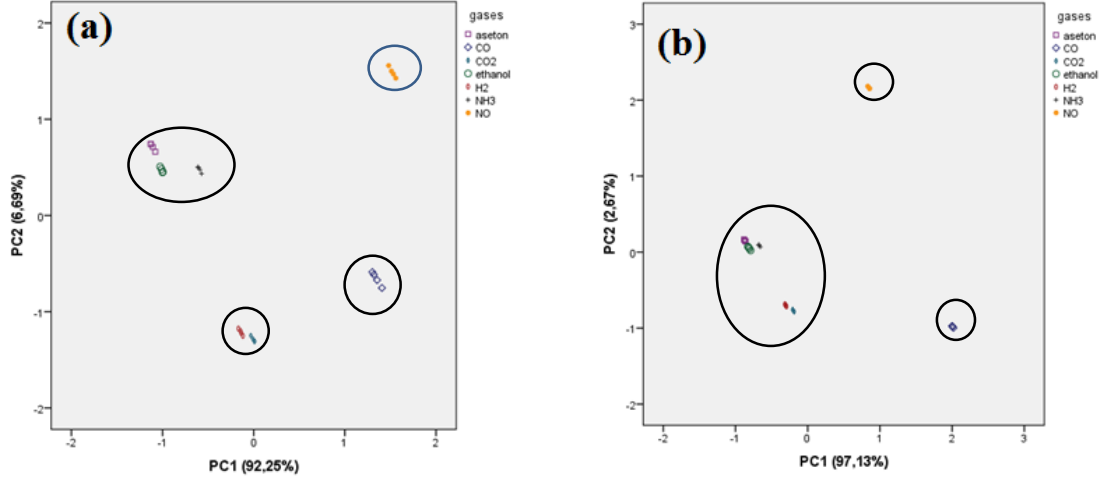
**Şekil 5.123.** Küçük katkı (a)  $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$  ve (b)  $Zn_{0.90}Ni_{0.10}O$  serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin NO ve diğer kontrol grubu gazları için yapılan temel bileşenler analizi



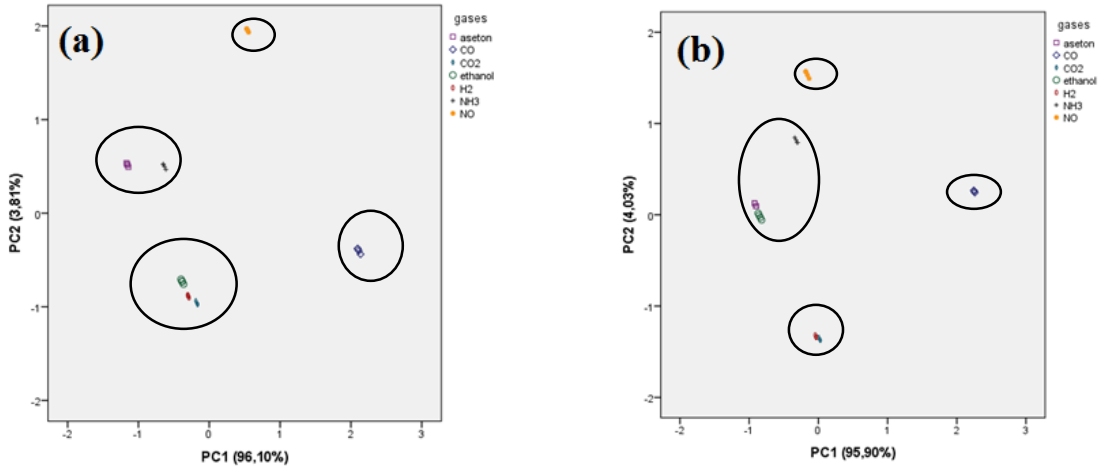
**Şekil 5.124.** Küçük katkı (a)  $Zn_{0.85}Ni_{0.15}O$  ve (b)  $Zn_{0.80}Ni_{0.20}O$  serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin NO ve diğer kontrol grubu gazları için yapılan temel bileşenler analizi

Grafiklerden görüldüğü üzere, sensör malzemeleri CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, aseton, ethanol ve H<sub>2</sub> gazları için seçici bir profil sergilemezken, NO gazına karşı ayrışma göstermiştir. Ancak gaz ölçümlerinden elde edilen duyarlılıklarının daha düşük olmasına rağmen TBA analizinde  $Zn_{0.85}Ni_{0.15}O$  ve  $Zn_{0.80}Ni_{0.20}O$  sensör malzemelerinde NO gazına karşı daha yüksek bir seçicilik profili segilenmiştir.  $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$  sensör malzemesinde tüm kontrol grubu gazları için tekrarlanabilirlik ve seçicilik profilinin oldukça düşük olduğu görülmektedir. Şekil 5.125. ve Şekil 5.126'de küçük katkı  $Zn_{1-x}Sn_xO$  serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör

malzemelerinin önce NO ve diğer kontrol grubu gazları için temel bileşenler analizleri verilmektedir.



**Şekil 5.125.** Küçük katkılı (a)  $Zn_{0.95}Sn_{0.05}O$  ve (b)  $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$  serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin NO ve diğer kontrol grubu gazları için yapılan temel bileşenler analizi



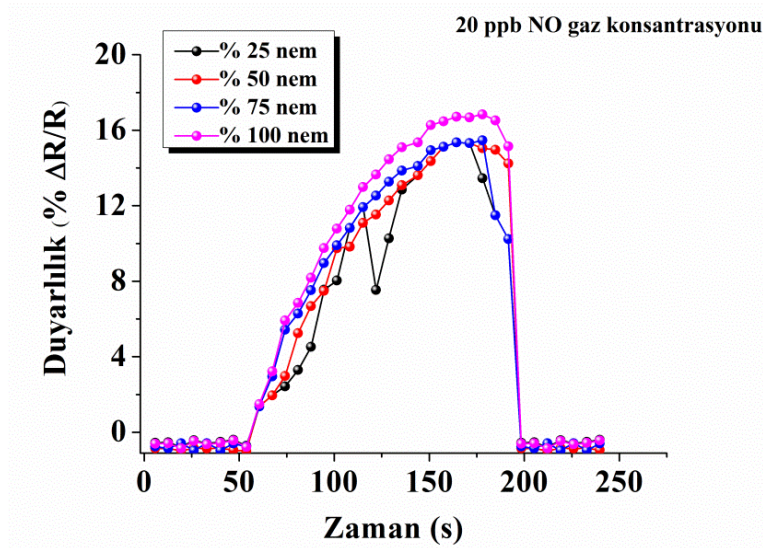
**Şekil 5.126.** Küçük katkılı (a)  $Zn_{0.85}Sn_{0.15}O$  ve (b)  $Zn_{0.80}Sn_{0.20}O$  serisinin 40 döngü olarak büyütülmüş olan sensör malzemelerinin NO ve diğer kontrol grubu gazları için yapılan temel bileşenler analizi

Grafiklerden görüldüğü üzere  $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$  sensör malzemesi diğer sensör malzemelerine göre NO gazına karşı daha yüksek bir seçicilik profili sergilemiştir. Diğer sensör malzemelerinde de seçicilik profili yüksek olmasına rağmen diğer kontrol grubu gazları temel alındığında  $Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$  sensör malzemesinde en yüksek seçicilik profili gözlenmektedir.

$Zn_{0.90}Sn_{0.10}O$  sensör malzemesi için diğer kontrol grubu gazları benzer özellikler gösterip aynı grupta toplanmıştır.

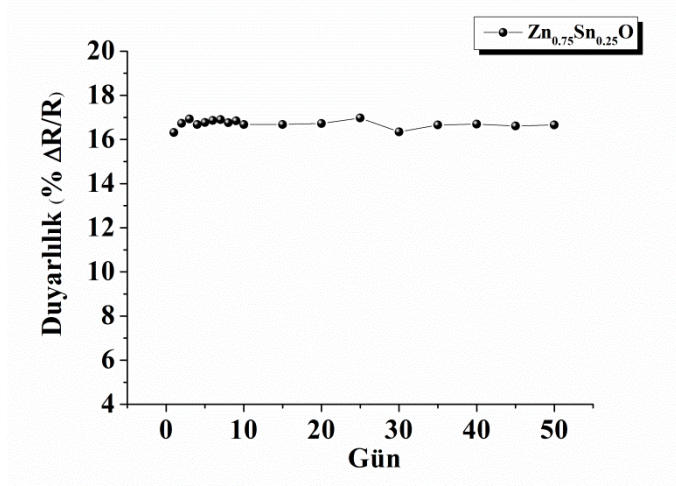
### 5.15. Üretilen Sensörlerin Farklı Nem oranlarında Gaz Algılama Özelliklerinin İncelenmesi

Nefes analiz sistemlerinde kullanılacak olan algılayıcı malzemenin nem değişimine karşı yapıdaki bozulmanın en az seviyede olması tercih edilir. Böylelikle üretilen algılayıcı malzemelerin nem etkisi altında bozulmasının en az düzeyde olması ve yüksek maliyete yol açmaması beklenir. Yapılan eniyileme çalışmaları sonucunda  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörünün maksimum duyarlılık sergilediği gözlenmiştir. Nem değerleri % 50, % 75 ve % 100 oranlarına çıkarılarak farklı nem ortamlarında ölçümler alınmıştır. Duyarlılık elde edilen en düşük gaz konsantrasyonlarında nem değerleri değiştirilerek üretilen sensörlerin elektronik burun sistemleri için uygulanabilirliği gösterilmiştir. Şekil 5.127.'de  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensöründe farklı nem oranlarında 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için duyarlılık-zaman grafiği verilmektedir.



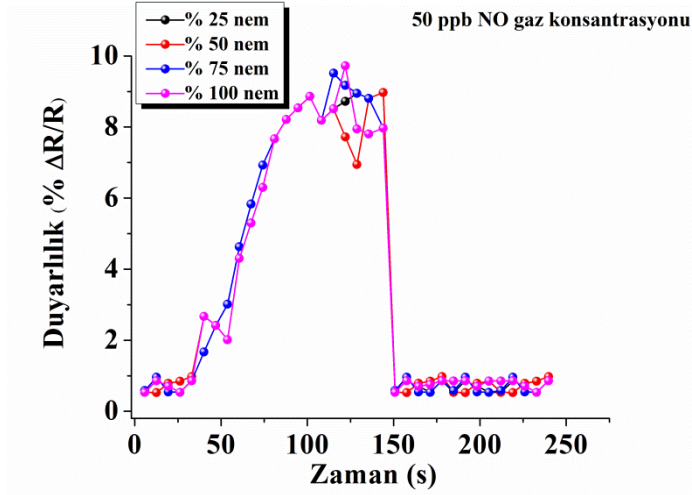
**Şekil 5.127.**  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensöründe, farklı nem oranlarında 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için duyarlılık-zaman grafiği

Grafikten görüldüğü gibi sensör, farklı nem oranlarında duyarlılıklarında çok az değişim göstermiştir. Böylelikle üretilen sensörün farklı nem ortamlarında kolaylıkla kullanılabileceği gözlenmiştir. Nem artışı ile elde edilen pikte düzelme olmaya başlamıştır. Böylelikle sensörün farklı dış etkenler karşısında bozulmadan kullanılabileceği görülmektedir. Sensörün uzun ömür tekrarlanabilirlik ölçümleri %100 nem ortamında yapılmıştır. Ölçümler 50 günlük süre içerisinde tekrarlanarak 20 ppb NO gaz konsantrasyonunda yapılmıştır. Şekil 5.128.'de % 100 nem ortamında 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için tavanmış yapılan 50 günlük duyarlılık grafiği verilmektedir. Grafikten üretilen sensörün stabilitesinin yüksek olduğu görülmüştür.



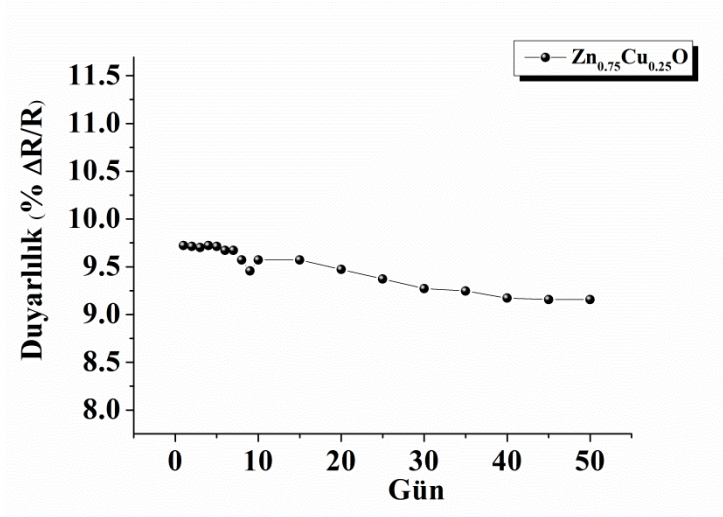
**Şekil 5.128.** % 100 nem ortamında 20 ppb NO gaz konsantrasyonunda  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörü için duyarlılık grafiği

Şekil 5.129.'de  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensöründe 50 ppb NO gaz konsantrasyonunda farklı nem oranlarında duyarlılık-zaman grafiği verilmektedir



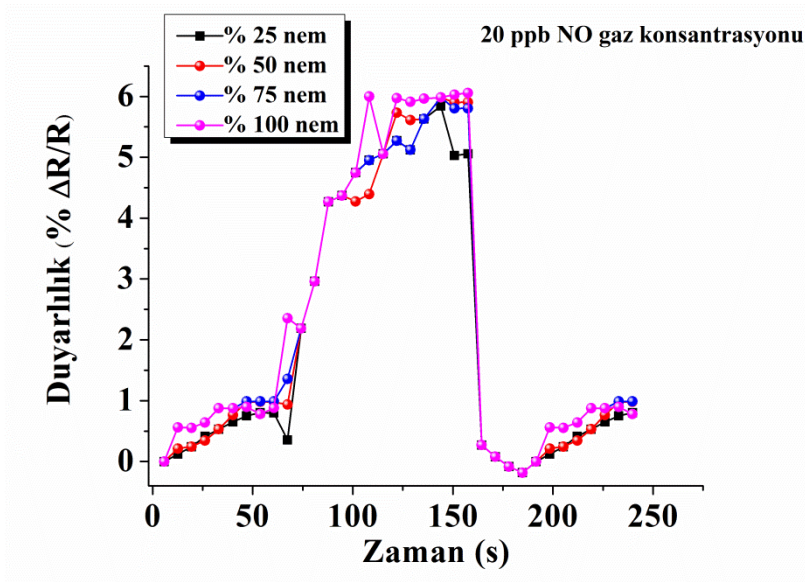
**Şekil 5.129.**  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensöründe, farklı nem oranlarında 50 ppb NO gaz konsantrasyonu için duyarlılık-zaman grafiği

$Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensörün stabilite ölçümleri %100 nem ortamında 50 günlük süre için yapılmıştır. Şekil 5.130'da 50 günlük duyarlılık grafiği verilmektedir. 50 gün ölçüm sonunda sensörün duyarlılığındaki değişim % 10'un altında kalmıştır.



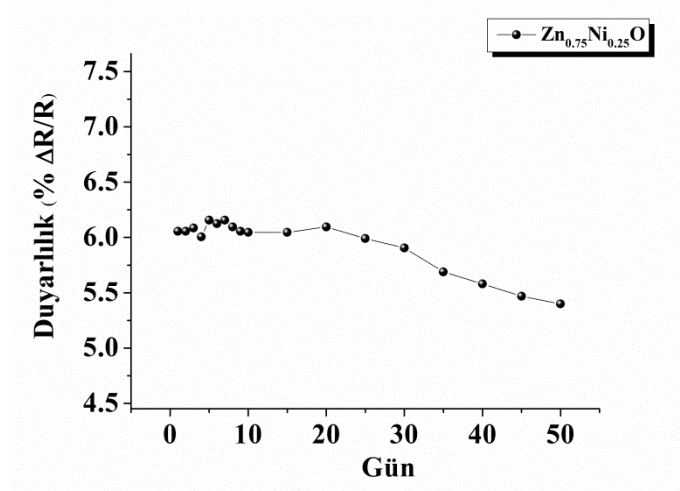
**Şekil 5.130.** % 100 nem ortamında 50 ppb NO gaz konsantrasyonu için Zn<sub>0.75</sub>Cu<sub>0.25</sub>O sensöründe duyarlılık grafiği

Şekil 5.131.'de Zn<sub>0.75</sub>Ni<sub>0.25</sub>O sensöründe, farklı nem oranlarında 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için duyarlılık-zaman grafiği verilmektedir.



**Şekil 5.131.** Zn<sub>0.75</sub>Ni<sub>0.25</sub>O sensöründe, farklı nem oranlarında 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için duyarlılık-zaman grafiği

Zn<sub>0.75</sub>Ni<sub>0.25</sub>O sensörün stabilite ölçümleri %100 nem ortamında 50 günlük süre için yapılmıştır. Şekil 5.130'da 50 günlük duyarlılık grafiği verilmektedir. 50 gün ölçüm sonunda sensörün duyarlılığındaki değişim % 15'in altında kalmıştır



**Şekil 5.132.**  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$  sensöründe, % 100 nem ortamında 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için duyarlılık grafiği

İnsan nefesinde %90-%100 nem bulunmasından dolayı neme karşı stabil özellik göstermeyen sensör malzemelerinin elektronik devrelere entegre edilmesi oldukça zordur. Nefes analiz sistemleri için üretilecek olan sensör malzemesinin farklı nem ortamlarında duyarlılıkların değişmemesi/çok az değişimler göstermesi ve neme karşı direnç göstermesi beklenir [Gatty vd., 2015; Kumar vd., 2016]. Nem etkisini ortadan kaldırmak için farklı metotlar bulunmaktadır, bunların arasında hidrofobik yüzeylerin üretilmesi ve farklı metallerle katkılar yapılması gibi metotlar da bulunmaktadır.  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörünün hidrofobik özellik göstermesi ve kalay katkısının nem ölçümleri için en uygun katkı olduğu görülmüştür. Literatür çalışmaları göstermektedir ki hidrofobik özellik gösteren yüzeyler neme karşı oldukça yüksek kararlılık göstermekte ve duyarlılıklarında değişimler gözlenmemek ya da çok az miktarda değişimler gözlenmektedir. Sensörlerin lineerliklerinde kaymalar meydana gelmemektedir. Ayrıca katkılama, sensör malzemesinin gözenek boyutları, pürüzlü yapıya sahip olması, yüzey-hacim oranındaki değişimler vb. özellikler nem ortamındaki ölçümleri etkileyen parametrelerden bazılarıdır. Righettoni ve ark.,  $Si:WO_3$  tabanlı sensör malzemelerini diyabet teşhisinde kullanılabilecek sensör malzemesi amacıyla üretmişler ve aseton gaz algılama özelliklerini incelemişlerdir. Ürettikleri sensör malzemelerinin neme karşı dirençli olduğunu ve artan nemle duyarlılıklarında değişim olmadığını gözlemişlerdir [Righettoni vd., 2010]. Di Natale ve ark., metal oksit yarıiletken gaz sensörleri kullanılan nefes analiz sistemleri için geniş bir araştırma çalışması yapmışlar ve neme karşı duyarlılıkları değişmeyen sensör malzemeleri olduğunu rapor etmişlerdir [Di Natale vd., 2014]. Huang ve ark. ise hidrofobik ZnO yüzeylerin farklı metotlarla üretilebileceğini ve bu metotlarla üretilen sensörlerde nem etkisinin çok düşük miktarlarda olacağını göstermişlerdir [Huang vd., 2015].

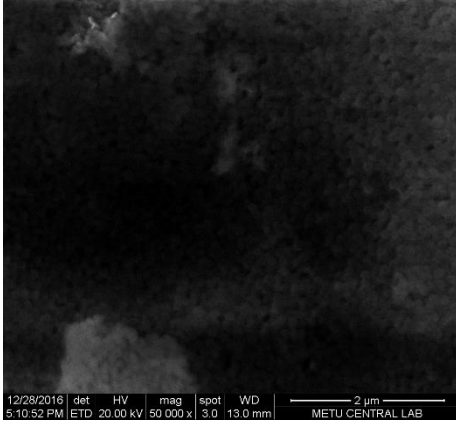
### 5.16. Üretilen Sensörlerin üzerine Zeolit İnce Filmlerin büyütülmesi

Bu bölümde eniyilenen sensör malzemeleri üzerine zeolit ince filmlerin (ZİF) filtreler kaplanmış ve üretilen malzemelerin seçicilik özelliğine bakılmıştır. Ancak eniyilenen numunelerden önce birkaç sensör malzemesi üzerinde büyütme deneyleri yapılmıştır. Böylelikle ZIF filtrelerin büyümesi konusunda gereken parametreler belirlenmiştir. ZİF kaplanan sensör malzemelerinde gazı bağılı ölçümler yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

İki set ile Zeolit ince film büyütme çalışması yapıldı. İlk sette 7 adet altın elektrot bulunmayan üzerine  $Zn_{0.25}Cu_{0.25}O$ , büyütülen örnekler alındı ve ilk zeolit A ikincil büyütme denemeleri yapıldı. Yapılan kaplamanın oksit örnekler üzerinden dökülmediği, büyütmenin başarılı olduğu görüldükten sonra ikinci set üzerinde parametrik çalışma yapıldı. İkinci sette Altın IDT elektrot bulunan 3 adet örnek kullanıldı.  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ , numunesinde reaksiyon süresi gibi ikincil büyütme parametreleri değiştirildi. Yapılan bu çalışma ile filmin kaplanma miktarı ve filmin kalınlığının değişip değişmediğine bakıldı. Buna ek olarak, ikinci sette altın elektrot kaplanmış sensör üzerine de ikincil büyütme çalışması yapıldı.

#### ZIF filmlerin üretilmesi

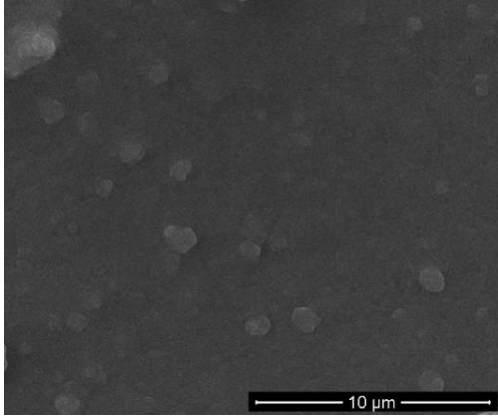
İkincil büyütme çalışmasının ilk aşamasında, seed kristali olarak kullanılacak nano boyuttaki zeolit A örnekleri sentezlendi. Bu çalışmada Fan et al.'ın [1]  $11.25 SiO_2: 1.8 Al_2O_3: 13.4 (TMA)_2O: 0.6 Na_2O: 700 H_2O$  formülü kullanıldı. TMAOH (25 % wt.), alüminyum isopropoksit (98 %), sodyum hidroksit (98 %) ve TEOS (98 %) kullanıldı. 15 saat yaşlandırma (aging) ve 100 °C'de 8 saat reaksiyona tabi tutuldu. Kristaller santrifüjle 4 kere yıkanıp 50 °C'de kurutuldu. Hazırlanan cam üzerine kaplanmış oksit filmleri, zeolit A seed kristalleri ile kaplamak için döndürerek kaplama cihazı (spin coater) kullanıldı. Bu aşamada, daha önceden sentezlenen yaklaşık 100 nm boyutundaki zeolit A kristalleri kütlece % 5 olacak şekilde etanol içerisinde süspansiyon haline getirildi ve sonicator içerisinde en az 1 saat karışması sağlandı. Döndürerek kaplama cihazının parametreleri 5000 rpm de 30 sn olacak şekilde ayarlandı ve oksit filmler etanol içindeki zeolit A süspansiyonu ile 2 kere kaplandı. Seed kristalleri ile kaplanan filmler, kristallerin cama iyi tutunmasını sağlamak amacıyla 350°C'de 9 saat kalsine edildi. Kalsinasyon sıcaklığı oksit tabakaya zarar verilmemesi amacı ile 500°C'den daha düşük derecede tutuldu. Oksit filmin yüzeyinin tamamının eksiksiz olarak zeolit A ile kaplanıp kaplanmadığı SEM ile kontrol edildi. Şekil 5.133.'de  $Zn_{0.5}Cu_{0.5}O$  sensör malzemesine zeolit A kaplanmış SEM görüntüsü verilmektedir.



**Şekil 5.133.**  $Zn_{0.5}Cu_{0.5}O$  sensör malzemesine zeolit A kaplanması

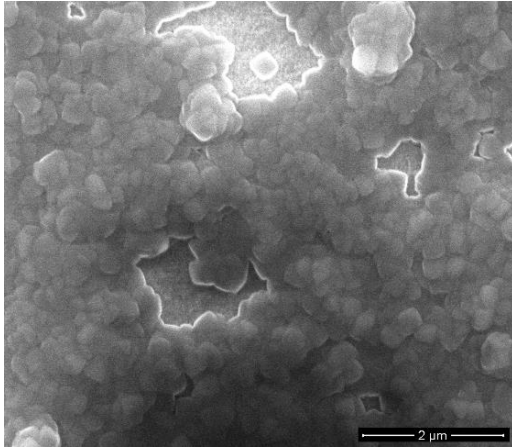
Oksit filmler cam üzerine kaplandığı ve daha sonra tekrar kullanılacağı için SEM çalışmalarında kaplama yapılması tercih edilmedi. Bu sebeple elektriklenme (charging) probleminden dolayı görüntüler karanlık olsada filmin yüzeyinin tamamının zeolit kristalleri ile kaplandığı görülmüştür.

Çalışmanın ikinci aşamasında, seed kristaller ile kaplanan oksit filmler ikincil büyütmeye tabi tutulmuştur. İkincil büyütmede  $0.12 Na_2O: 5.0 SiO_2: 0.72 Al_2O_3: 5.8 (TMA)_2O: 250 H_2O$  formülü kullanılmıştır [Mintova vd., ]. TMAOH (25 % wt.), aluminyum isopropoksit (98 %), sodium hidroksit (98 %) ve silika solüsyonu (30 wt. %) kullanıldı. İlk setteki seed ile kaplanmış E29 ve E30 kodlu oksit filmler 24 saat yaşlandırma (aging) ve  $100\text{ }^{\circ}C$ 'de 9 saat reaksiyona tabi tutuldu. İlk setin ikincil büyütme solüsyonunda, oksit örneklerin yanı sıra seed kaplanmış ITO cam da kontrol deneyi olarak konulmuştur. Burada amaç, ikincil büyütmenin başarısızlıkla sonuçlanması durumunda bunun oksit yüzeylerden mi yoksa ikincil büyütme solüsyonundan mı kaynaklandığının anlaşılmasıydı. ITO camdaki seed kristallerinin de birbirinin içe doğru büyüdükleri görülmüştür. Bu kontrol deneyinden ikincil büyütme solüsyonun büyütme yapabilme için uygun bir süspansiyon olduğuna karar verilmiştir. Şekil 5.134.'da ITO cam yüzeye yapılan 9 saatlik ikincil büyütmenin SEM görüntüsü verilmektedir.

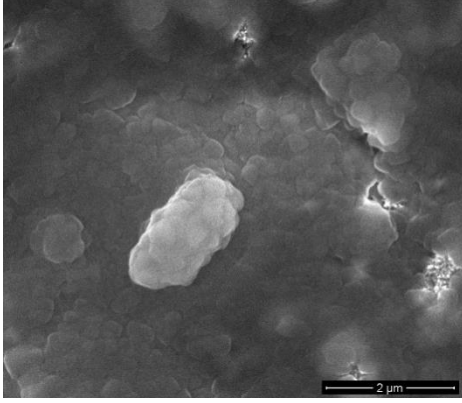


**Şekil 5.134.** ITO cam yüzeye yapılan 9 saatlik ikincil büyütmenin SEM görüntüsü.

Aynı şekilde, ilk setteki nano zeolit A seed kristalleri ile kaplanmış 20 döngü  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  ve 40 döngü  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensörler 24 saat yaşlandırma (aging) ve 100 °C’de 9 saat reaksiyona tabi tutuldu. Yapılan SEM analizlerinde bu filmlerdeki seed kristallerin de birbirinin içine büyüdüğü ve ikincil büyütmenin başarılı olduğu görülmüştür. Şekil 5.135 ve Şekil 5.136’de 30 ve 40 döngü  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensörler üzerinde yapılan 9 saatlik ikincil büyütmenin SEM görüntüleri verilmektedir.

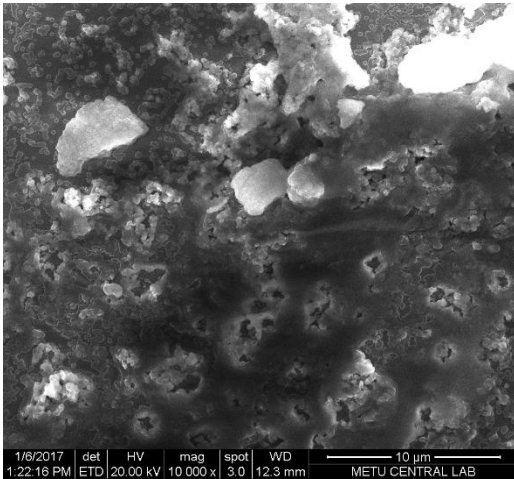


**Şekil 5.135.** 30 döngü  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensör üzerinde yapılan 9 saatlik ikincil büyütmenin SEM görüntüsü.

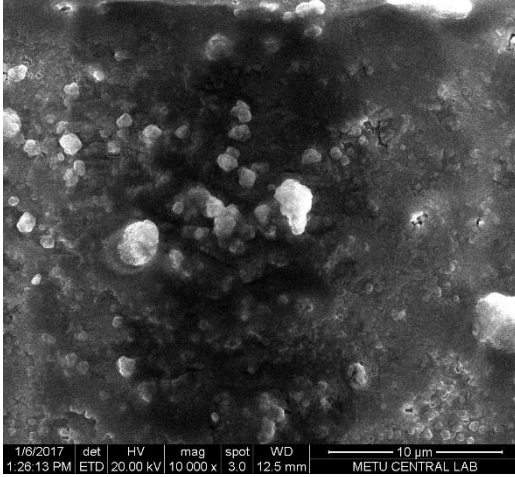


**Şekil 5.136.** 40 döngü  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensör üzerinde yapılan 9 saatlik ikincil büyütmenin SEM görüntüsü.

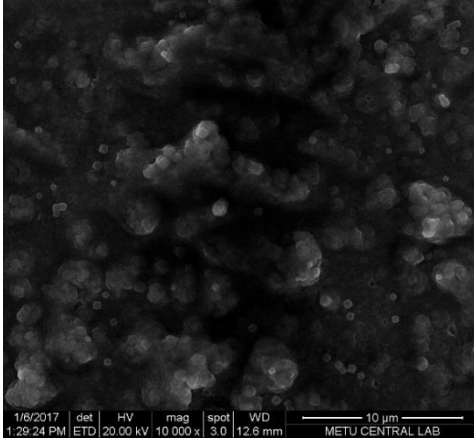
İlk sette yapılan kaplamanın oksit örnekler üzerinden dökülmediği, büyütmenin başarılı olduğu görüldükten sonra ikinci set üzerinde parametrik çalışma yapıldı. İkinci sette 40 döngü  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  için reaksiyon süresi gibi ikincil büyütme parametreleri değiştirildi. Yapılan bu çalışma ile filmin kaplanma miktarı ve filmin kalınlığının değişip değişmediğine bakıldı. Yapılan bu çalışmada reaksiyon süreleri 6 saat, 9 saat ve 24 saat olarak denenmiştir. Sensörlerin bazı bölgelerinde boşluklar olsa da, reaksiyon süresi arttıkça filmlerin kaplanma miktarlarında artış gözlenmiştir. Şekil 5.137, Şekil 5.138 ve Şekil 5.139'de 40 döngü  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  filmi üzerinde yapılan 6, 9, ve 24 saatlik büyütme yapılması sonrası elde edilen SEM görüntüleri verilmektedir.



**Şekil 5.137.**  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  filmi üzerinde yapılan 6 saatlik ikincil büyütmenin SEM görüntüsü.

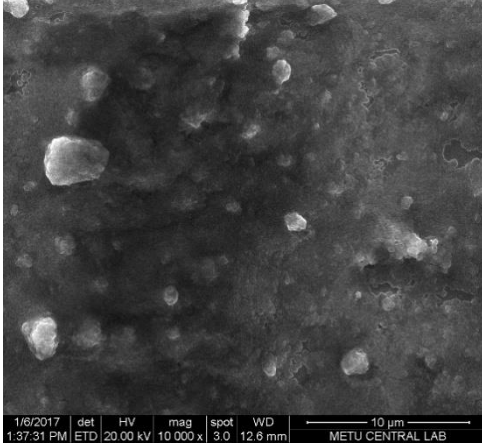


**Şekil 5.138.**  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  filmi üzerinde yapılan 9 saatlik ikincil büyütmenin SEM görüntüsü.



**Şekil 5.139.**  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  filmi üzerinde yapılan 24 saatlik ikincil büyütmenin SEM görüntüsü.

Yukarıdaki SEM görüntüleri incelendiğinde, reaksiyon süresinin filmin kaplanma miktarları üzerindeki etkisi açıkça görülmektedir. 6 saatlik çalışmada boşlukların miktarları daha fazla iken 9 saatlik reaksiyonda bu boşlukların çok daha az olduğu, 24 saatlik örnekte ise neredeyse hiç boşluk olmadığı gözlemlenmiştir. Fakat 24 saatlik örnekte reaksiyon süresinin uzunluğundan dolayı filmin yüzeyinin daha pürüzlü olduğu tespit edilmiştir. Buna ek olarak, 24 saatlik örnekte ikincil büyütme reaksiyon solüsyonu içerisinde oluşan zeolit A kristallerinin filmin yüzeyine tutunduğu gözlemlenmiştir. Bu sebeple, 9 saatlik reaksiyon süresi ideal kabul edilmiş ve altın IDT elektrotlu sensör örneği için 9 saatlik reaksiyon süresi kullanılmıştır. Şekil 5.140.'de Altın IDT elektrotlu  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensör üzerinde yapılan 9 saatlik ikincil büyütmenin SEM görüntüsü verilmektedir.

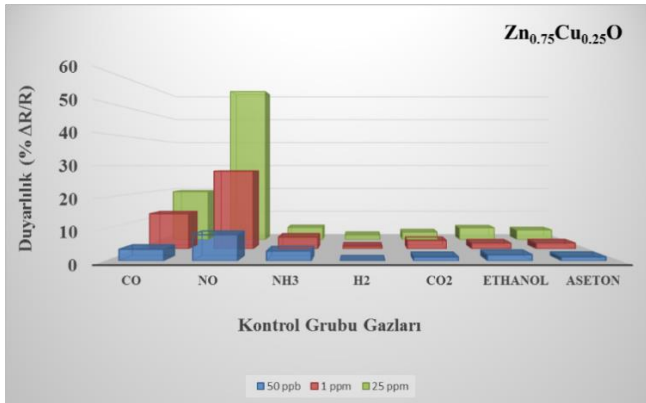


**Şekil 5.140.**  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensör üzerinde yapılan 9 saatlik ikincil büyütmenin SEM görüntüsü.

Altın IDT elektrotlu sensör üzerine yapılan 9 saatlik ikincil büyütme çalışması göstermiştir ki, filmin yüzeye tutunmasıyla ilgili bir problem oluşmamıştır. Ayrıca, seed kristallerinin yüzeye tutunması için yapılan kalsinasyon işlemi ile ikincil büyütme çalışması sırasında oluşan yüksek basınç ve yüksek pH ortamının sensöre zarar vermediği de tespit edilmiştir.

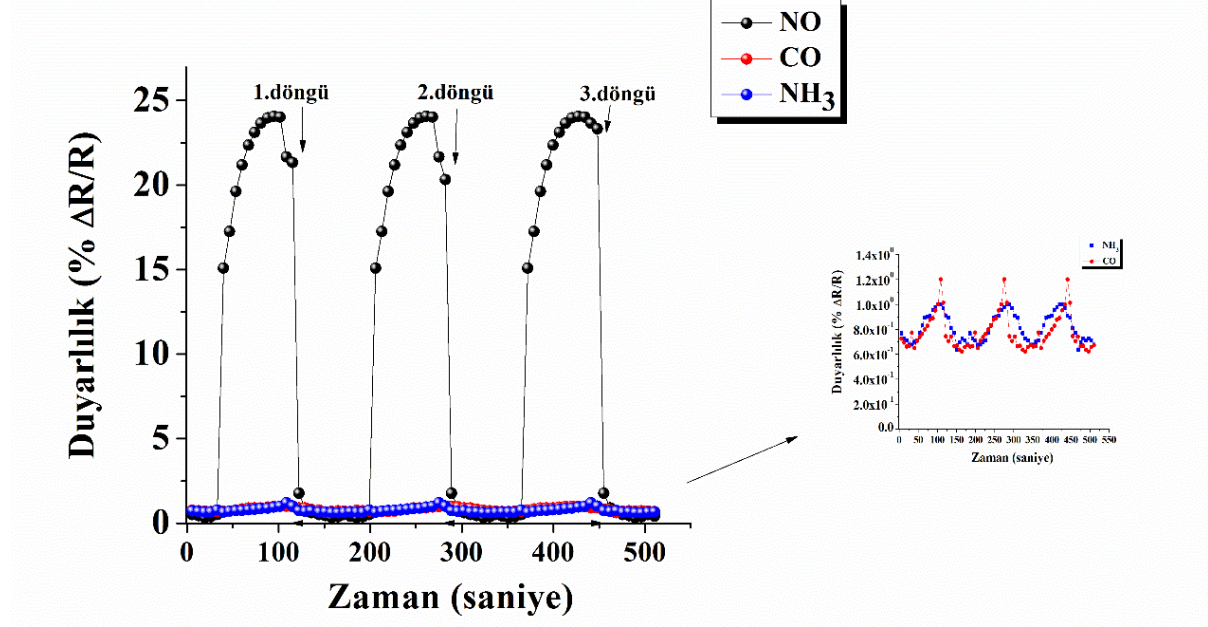
#### 5.16.1. Üretilen ZIF kaplı sensörlerin gaz algılama ölçümleri

% 25 bakır katkılı ZnO sensör malzemesinin zeolit kaplanmadan önceki 55 °C’de NO ve diğer kontrol grubu gazlara karşı gösterdiği duyarlılıklar aşağıdaki grafikte verilmiştir (Şekil 5.141). Sensör malzemesi NO gazına karşı yüksek duyarlılık göstermesine karşın CO ve  $NH_3$  gazları içinde kabul edilebilir duyarlılıklar göstermiştir.



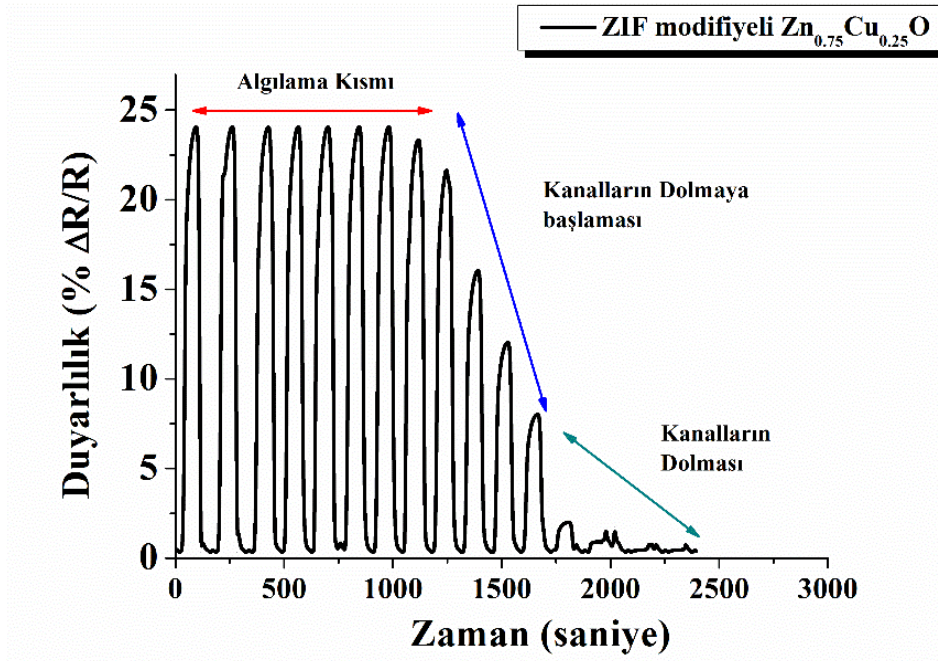
**Şekil 5.141.** ZIF filtre ile modifiye edilmeyen  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensör malzemesinin NO ve diğer kontrol grubu gazlara karşı gösterdiği duyarlılıklar

Eniyileme yapılarak ZIF büyütülen sensör malzemelerinde gaz ölçümlerine  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  malzemesi ile başlanmıştır. NO, CO ve  $NH_3$  gazları kullanılarak ZIF malzemelerin seçicilik özelliği incelenmiştir. Oda sıcaklığında % 25 sabit nem altında ölçümler yapılmıştır. Şekil 5.142'de oda sıcaklığında  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  malzemesi için sabit 20 ppb gaz konsantrasyonu altında NO, CO ve  $NH_3$  gazları için alınan duyarlılık-zaman grafiği verilmektedir.



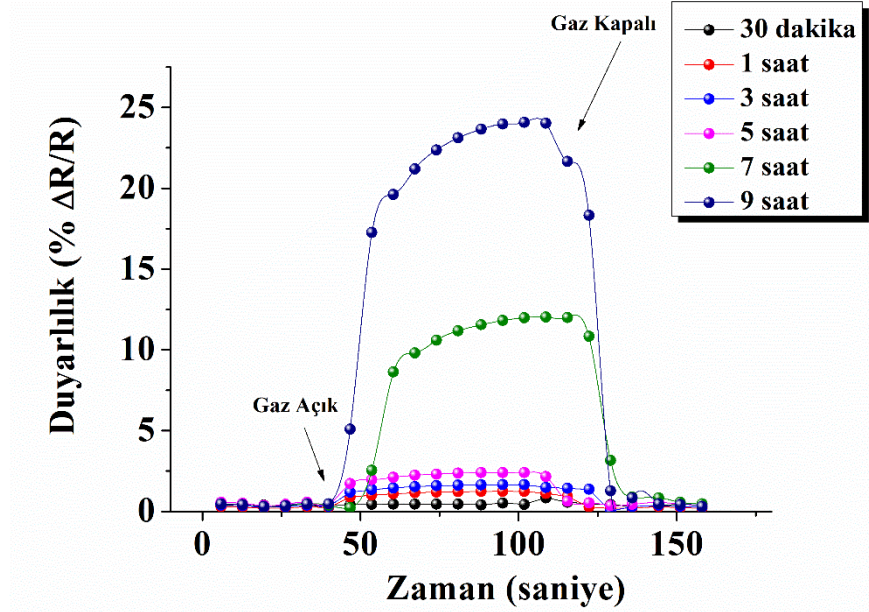
**Şekil 5.142.**  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensörü için sabit 20 ppb gaz konsantrasyonu altında NO, CO ve  $NH_3$  gazları için oda sıcaklığında alınan duyarlılık-zaman grafiği (Şeklin iç kısmında CO ve  $NH_3$  gazları içinde hesaplanan duyarlılıklar verilmektedir. )

Grafikten görüldüğü gibi ZIF filtre NO gazını yüzeyden geçirirken CO ve  $NH_3$  gazlarını elimine etmiştir. Grafiğin içinde CO ve  $NH_3$  gazları içinde elde edilen duyarlılıklar eklenmiştir Bu iki gaz için duyarlılıklar son derece düşük kalmıştır. Şekil 5.143'de  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  malzemesi için sabit 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için alınan tekrarlanabilirlik grafiği verilmektedir.



**Şekil 5.143.**  $\text{Zn}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}$  sensörü için sabit 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için alınan tekrarlanabilirlik grafiği

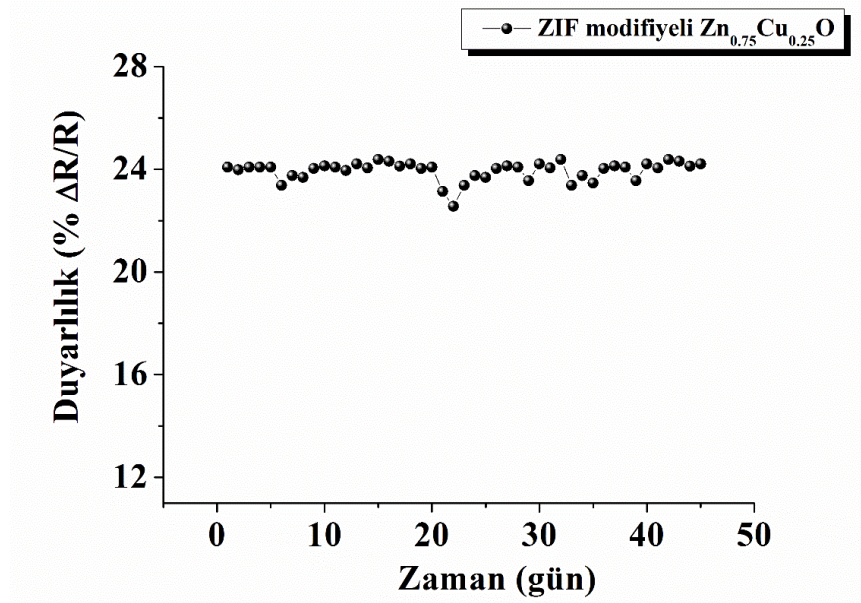
Grafikten görüldüğü üzere yaklaşık 23 dakika süresince sensör malzemesi iyi bir tekrarlanabilirlik özelliği göstermektedir. Ardından ilerleyen ölçümlerde 10 dakika boyunca duyarlılıklarda düşmeler gözlenmeye başlanmış ve bu zamandan sonrasında kabul edilebilir duyarlılık elde edilememiştir. Zeolitler yaklaşık olarak kuru ağırlıklarının % 30'una kadar gaz veya sıvı molekülünü adsorplayabilir. Bir süre gaza maruz kaldıktan sonra adsorpsiyon özelliğinde meydana gelen düşmeye bağlı olarak duyarlılık değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Daha sonra ölçümler belirli sürelerde tekrarlanarak **zeolit filtrenin kendisini yenileyip yenilemeyeceği** özelliği incelenmiştir. Bu nedenle ilk ölçüm yapıldıktan sonra 30 dakika, 1, 3, 5, 7 ve 9 saat aralıklarla ölçümler tekrarlanmıştır. 30 dakika, 1, 3 ve 5 saat sonra yapılan ölçümlerde duyarlılıklarda hiçbir artış gözlenmemiştir. 7 saat sonra zeolit filtre NO gazına karşı duyarlılık göstermiş ve 9 saat sonunda tekrar eski duyarlılık değerine dönmüştür. Şekil 5.144'da ZIF modifiyeli  $\text{Zn}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}$  malzemesi için sabit 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için farklı zamanlarda alınan duyarlılık-zaman grafiği verilmektedir.



**Şekil 5.144.** ZIF modifiyeli  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensörü için sabit 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için farklı zamanlarda alınan duyarlılık-zaman grafiği

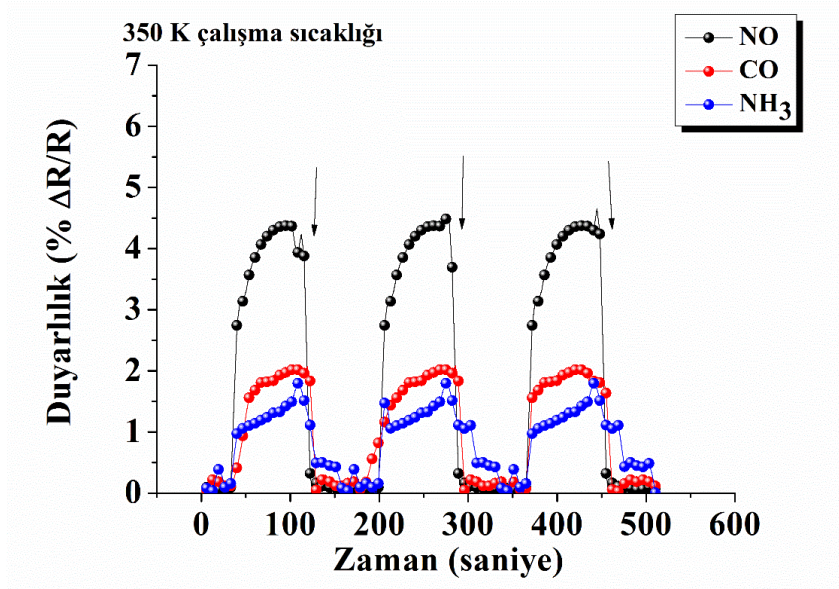
**Sonuç olarak 23 dakika süresince peş peşe ölçümlerin yapılabileceği bundan sonra yapılacak kısa zamanlı ölçümlerde adsorbsiyon özelliğinden doyum noktasına geldiği için ölçüm yapılamayacağı ancak 9 saat bekledikten sonra zeolitın yenilenmesine bağlı olarak ölçüm yapılabileceği anlaşılmaktadır.**

Bilindiği gibi e-burun sistemlerinde kullanılan sensörlerin filtreleri tek kullanımlık olup her ölçümün sonunda yeni filtre takılması gerekmektedir. Son zamanlarda araştırmacılar bu konu üzerinde durarak kendi kendini yenileyen filtreler geliştirmek için çalışmalar yapmaktadırlar. Bu anlamda düşünüldüğünde proje kapsamında böylesine kendi kendini yenileyebilen yenilikçi bir çalışma daha yapılmış olmaktadır. Bu husus araştırma ve geliştirmeye açık bir konudur. Üretilen ZIF modifiyeli sensör malzemelerinin ömrünü (long-term stability) hesaplayabilmek için 45 gün süreyle ölçümler alınmıştır. Ölçümler sırasında bütün parametreler sabit tutulmuştur. Şekil 5.145'da ZIF modifiyeli  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  malzemesi için sabit 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için 45 günlük duyarlılık ölçüm grafiği verilmektedir.

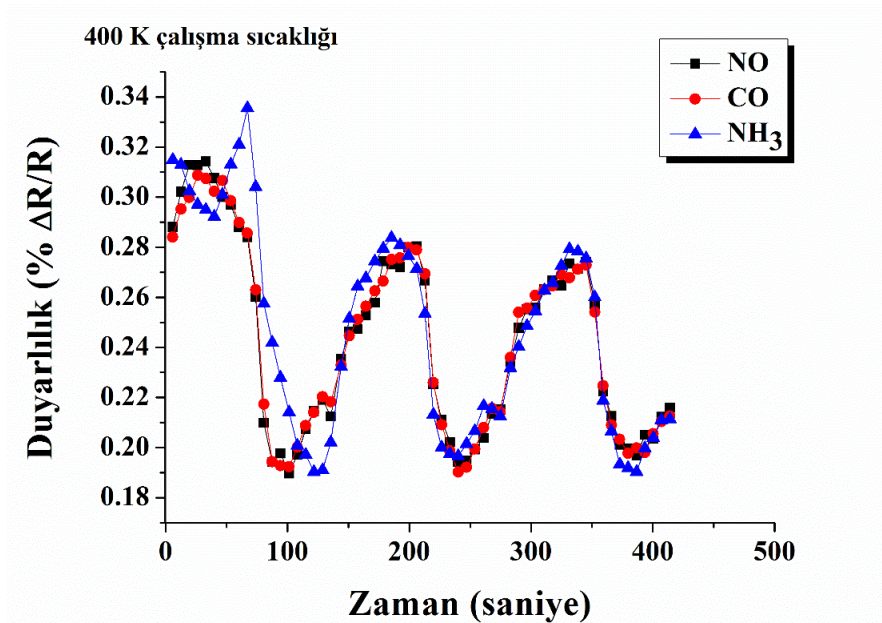


**Şekil 5.145.** ZIF modifiyeli  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensörü için sabit 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için 45 günlük duyarlılık ölçüm grafiği

Grafikten görüldüğü gibi, ZIF modifiyeli sensör malzemesi 25 ppb NO gaz konsantrasyonuna karşı 45 gün boyunca yaklaşık olarak aynı duyarlılıkları sergilemiştir. Böylelikle üretilen malzemelerin uzun ömürlü olduğu ve dış etkenlerden çok fazla etkilenmediği görülmektedir. Yapılan ölçümler oda sıcaklığında alınmıştır ve oda sıcaklığında elde edilen duyarlılıklardan dolayı yüksek sıcaklıklara çıkılmamıştır. Ancak üretilen ZIF filterlerin sıcaklığa bağlı özelliklerini incelemek için ölçümlerin ikinci kısmında sıcaklık değerleri arttırılmış ve 350 K ile 400 K sıcaklıklarında 25 ppm gaz konsantrasyonunda NO, CO ve  $NH_3$  gazları için aynı ölçümler tekrarlanmıştır. Şekil 5.146 ve Şekil 5.147 'de sırasıyla 350 K ve 400 K sıcaklıklarda  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  malzemesi için sabit 20 ppb gaz konsantrasyonu altında NO, CO ve  $NH_3$  gazları için alınan duyarlılık-zaman grafikleri verilmektedir.



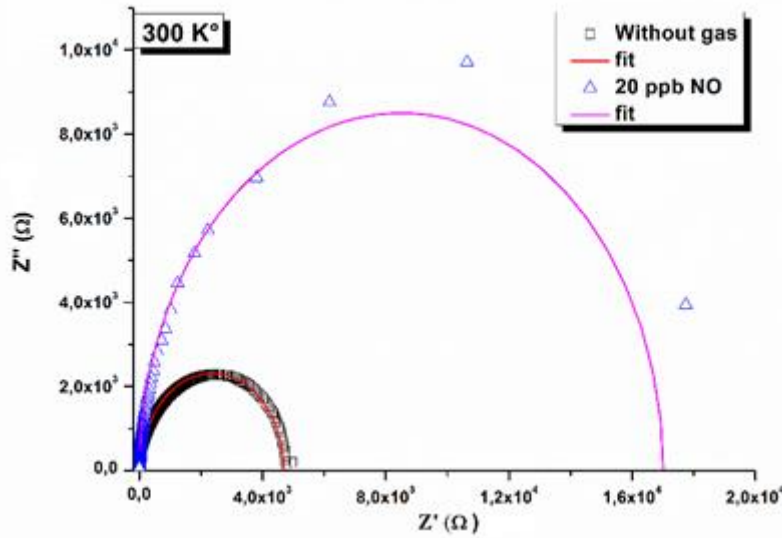
**Şekil 5.146.** 350 K sıcaklıkta  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensörü için 20 ppb gaz konsantrasyonu altında NO, CO ve  $NH_3$  gazları için alınan duyarlılık-zaman grafiği



**Şekil 5.147.** 400 K sıcaklıkta  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensörü için 20 ppb gaz konsantrasyonu altında NO, CO ve  $NH_3$  gazları için alınan duyarlılık-zaman grafiği

Yüksek sıcaklıklarda büyütülen filtrenin gözenekleri gaz seçiciliğine karşı istenilen duyarlılığı gösterememektedir. Bunun sebebi aşağıdaki gibi açıklanmıştır. DC iletkenliğine neden olan iyon geçişleri, boşluklar ve kanal duvarları boyunca gerçekleşmektedir. Klinoptilolitte iyon mobilitesi, temel örgü ile bağlantılı enerjiye bağlıdır. İletkenlik süresince, termal hareketin etkisi altındaki bu iyonlar, yerleşmiş merkezlerinden sökülürler ve daha serbest duruma geçerler.

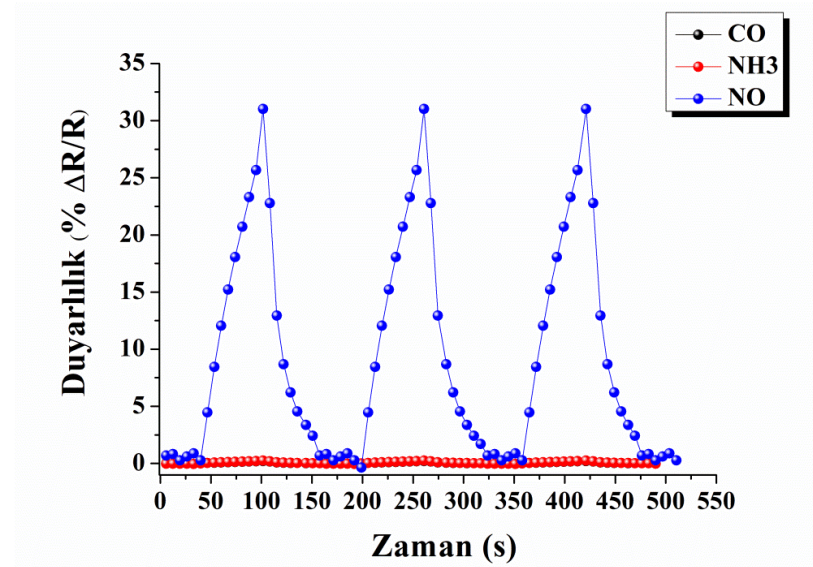
Bu iyonlar, iyonları tutan potansiyel bariyerini yenmelidirler. İyonlar, boşluktan boşluğa yani bir potansiyel kuyusundan diğerine hareket etmek zorundadırlar. Su molekülleri ve katkılar, boşluklarda adsorbe edilebilmektedir (örgü kusurları). Adsorpsiyonda en derin potansiyel kuyuları doldurulmaktadır. Böylece, derin kuyularda iyonların hareketi için boşluklar azalacaktır. Sıcaklık arttıkça, değişebilen katyonların aktivasyon enerjisinin azalmasına yol açan boşlukların sayısı azalacaktır [Köseoğlu 2013]. Değişebilen bütün katyonlar, potansiyel iletkenlik taşıyıcıları olduğundan, daha az etkili yük taşıyıcıları iletkenliği azaltacaktır. Ayrıca, ekstra matris katyon bölgelerinin mesafelerindeki artma, iletkenlikten sorumlu olan katyon atlamalarının ortalama uzunluğunu artırır ve böylece iyonik iletkenlik azalır [Köseoğlu 2013]. Şekil 5.148’de ZIF modifiyeli  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  malzemesi için NO gazının yokluğu ve 20 ppb NO gazına maruz kaldığı zaman empedans ölçümlerinden elde edilen Cole-Cole grafikleri verilmektedir. Ölçümler % 25 nem oranında yapılmıştır.



**Şekil 5.148.** ZIF modifiyeli  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensörü için sabit 20 ppb gaz konsantrasyonu altında NO gazının varlığı ve yokluğu altında Cole-Cole grafikleri

Grafikten görüldüğü gibi, NO gazına maruz kaldığı zaman empedans değerlerinde artış gözlenmektedir. Oda sıcaklığında yapılan gaz sensör ölçümlerine ait sonuçlar ele alındığında 20 ppb NO gazı için %24 oranında duyarlılık elde edilmiştir. Tüm sensörler içerisinde en yüksek duyarlılığı gösteren  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörü üzerine ZIF kaplanmış, sensör ZIF kaplandıktan sonra yapısal ölçümler tekrarlanmış ve zeolit filmin büyüdüğü görülmüştür. Daha sonra gaz ölçümlerine devam edilmiştir. ZIF modifiyeli  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensör için oda sıcaklığında 20 ppb gaz konsantrasyonu için ölçümler alınmıştır. Şekil 5.149.’de ZIF kaplı

$Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörün 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için duyarlılık-zaman grafiği verilmektedir.

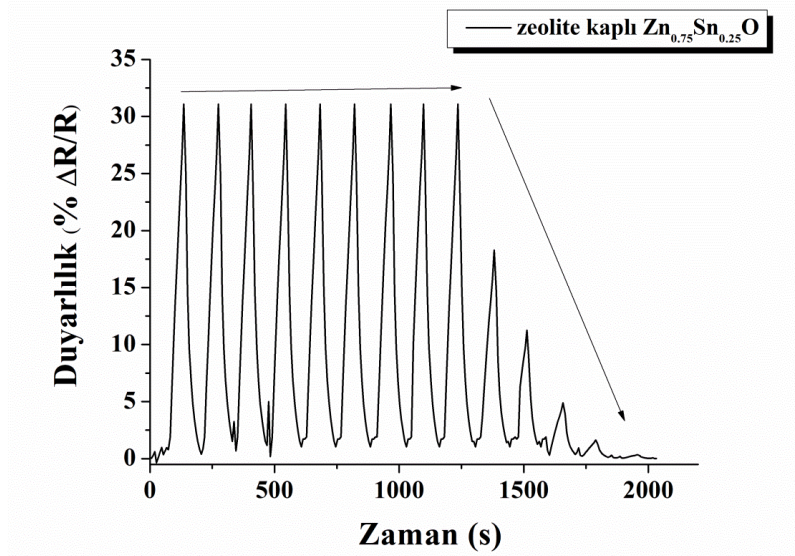


**Şekil 5.149.** ZIF kaplı  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörün duyarlılık-zaman grafiği

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

Oda sıcaklığında hidrofilik zeolit A, zeolit gözeneklerinde ve kristalin boşlukların duvarlarında adsorbe edilen suya sahiptir ve diğer moleküllerin geçişini engeller [Xu vd., 2006].  $NH_3$  ( $NH_3$ , 0.41 nm'lik zeolit A gözenek boyutundan daha küçük 0.326 nm'lik kinetik çaplara sahip olsa da) zeoliti geçebilir [Vilaseca vd., 2003]. Oda sıcaklığında zeolit A gözeneklerinde adsorbe edilen su büyük ihtimalle  $NH_3$  geçişini engellediği düşünülmektedir. Vilaseca ve ark. LTA tipi zeolit modifiye sensörlerin filtreleme kapasitesinin, nem içeren beslemeler kullanıldığında (yani, % 50 RH'ye karşı kuru besleme) ilave bloklama molekülleri [Vilaseca vd., 2008] sağlayarak önemli ölçüde iyileştirdiğini kanıtladı. CO algılaması durumunda, ürün gazı, ayrıca zeolit gözenekleri üzerinde adsorbe edilebilen  $CO_2$  idi (su ve  $CO_2$ , 0.41 nm'lik zeolit A gözenek boyutundan küçük olan sırasıyla 0.265 ve 0.33 nm kinetik çaplarına sahiptir) [Freeman vd., 2010]. Hidrofilik zeolit A üzerinde su ve  $CO_2$ 'nin bloke edici etkisi hem sensör seçiciliğinde gözlenen değişikliklere katkıda bulunabildiğini gösterdiler. NO durumunda (NO'nun kinetik çapı 0,317 nm), çalışma sıcaklığı oda sıcaklığından beri su etkisini bloke etmenin beklenmesine rağmen NO gazı zeolit A gözeneklerinden geçirildi.  $NH_3$ , CO ve NO gazlarına yönelik gaz algılamada gözlenen seçicilik farklılıkları farklı difüzyon oranları ve bu gazların zeolit filmi

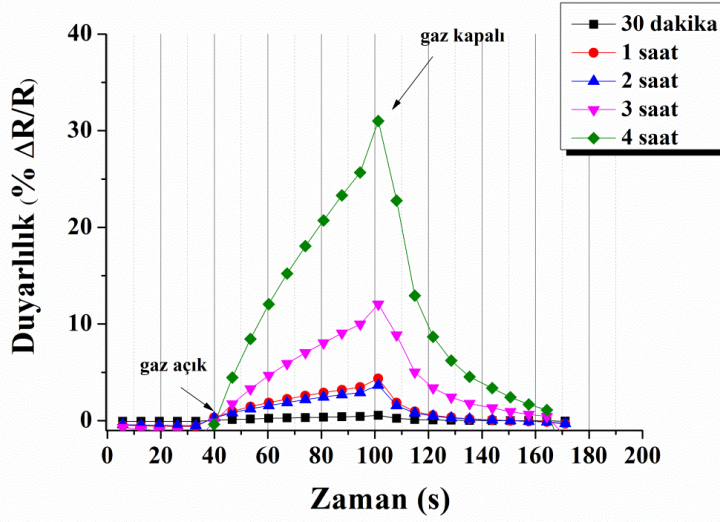
boyunca geçirgenlikleri nedeniyle olabilir [Samotaev vd., 2013]. Ek olarak sensör malzemesinin zeolit A film kaplama sürecinde kimyasallara maruz kaldığı için modifikasyona uğradığı düşünülmektedir. Böylelikle çalışma sıcaklığı düşmüş ve 20 ppb gazına karşı oldukça yüksek bir duyarlılık sergilemiştir. Zeolit A film kaplanmayan  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörü 20 ppb NO gazına karşı % 9 duyarlılık sergilerken, zeolit A film kaplı olan sensör % 31 duyarlılık sergilemiştir. Şekil 5.150'de ZIF kaplı  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörün tekrarlanabilirlik grafiği verilmektedir.



**Şekil 5.150.** ZIF kaplı  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörün tekrarlanabilirlik grafiği

Grafikten görülmektedir ki zeolit A film kaplı sensörde 10 ölçümden sonra duyarlılıklarda düşme başlamaktadır. Bir süre sonra zeolit kanallarının dolmaya başladığı ve duyarlılık özelliğini kaybettiği düşünülmektedir. Bir sensörün bir gaza verdiği tepki, buharın algılama malzemesine olan difüzyonundan etkilenir [Khairnar vd., 2014]. Zeolitler, zeolit kristalleri içerisinde iyi tanımlanmış mikro gözeneklere bağlı olarak yüksek yüzey alanına sahiptir. Sensör mikroyapısının, sensör yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonların kinetiğinde önemli bir rol oynadığı öne sürüldü; daha gözenekli bir mikroyapı algılama elemanına yüksek bir alan-hacim oranı getirir ve sonuç olarak algılama sisteminin genel iletkenliğinin geliştirilmesine katkıda bulunan yüzey-reaktif sitelerin konsantrasyonunu artırır [Shakur vd., 2010]. Böylelikle elde edilen yüksek yüzey alanı, zeolit A kaplı  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensör tepkimesini, modifiye edilmemiş  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensöre göre artırmıştır. Dahası, literatürde serigrafik baskı, daldırma kaplama ve mikro düşürme teknikleriyle karşılaştırıldığında, ikincil büyüme yöntemi uygulayarak daha kompakt ve birleşik büyüyen zeolit tabakası oluşturduğu görülmüştür. Sensörün tepkisinin yüksek derecede kristal-süreklilik ile artırılabilirliği önerilmiştir [Zhang vd., 2017]. Belirli bir ölçüm sayısından sonra kanallarda dolma gözlenmesinden dolayı NO gazı kapatılmış ve zeolit filmin tekrar başlangıç değerine dönmesi beklenmiştir. Bekleme süreleri değiştirilerek ölçümler

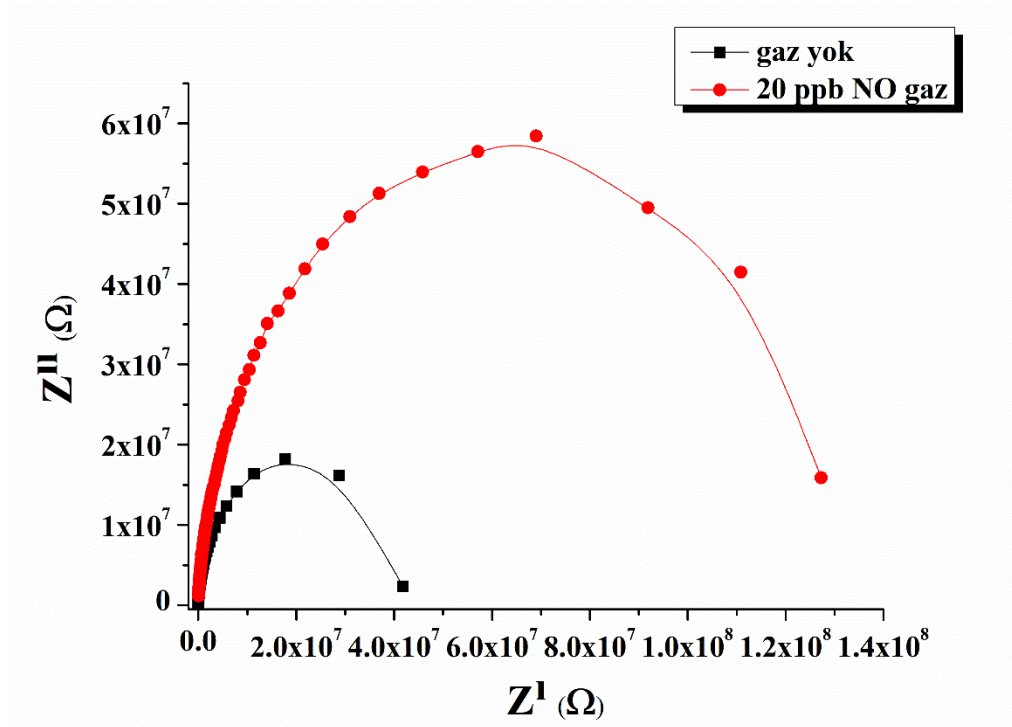
tekrarlanmıştır. Şekil 5.151'de ZIF kaplı  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörün yenilenme (regeneration) grafiği verilmektedir.



**Şekil 5.151.** ZIF kaplı  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörün yenilenme (regeneration) grafiği

Sensör başlangıç duyarlılık değerine 4 saat bekleme süresinden sonra geri dönmüştür. Adsorpsiyon koşullarında, adsorpsiyon hızı desorpsiyon oranına kıyasla artırıldığından, hedef gaz adsorbe edilebilen sensör katmanı tarafından "geri dönüşümsüz" olarak adsorbe edilir ve gaz birikimine bağlı olarak en az bir maddi özelliğin değişimine neden olur [Liu vd., 2016]. Tanımlanan koşullar altında kısa bir rejenerasyon adımı, önceden adsorbe edilen gaz molekülleri adsorbentten salınır ve adsorpsiyon kapasitesi geri kazanılır [Liu vd., 2016].

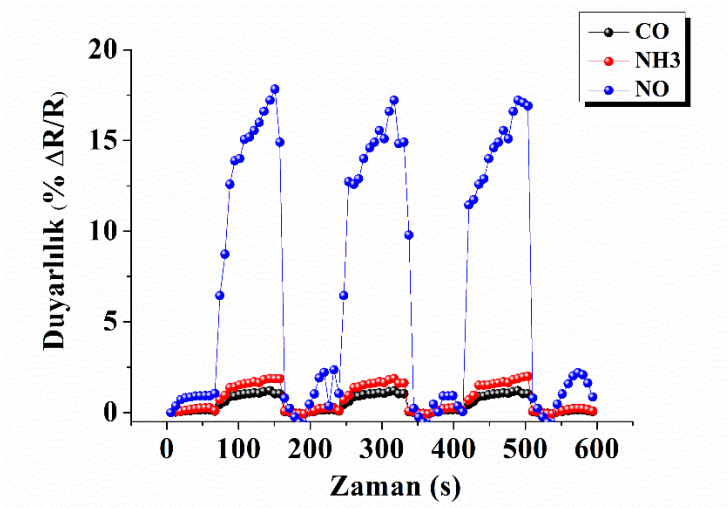
MOS teknolojisine dayalı ticari elektronik burun sistemlerinde her bir ölçüm için sisteme ayrı bir filtre takılmaktadır. Tek kullanımlık olan bu filtreler her yeni ölçümde değiştirilmelidir, bu ise sensör maliyetini arttırmaktadır [129]. Çalışmamızda üretilen sensör malzemesi başlangıç değerine 4 saatte geri dönmüştür. Böylelikle filtrenin her ölçüm sonucunda değiştirilmesine gerek kalmadığı için maliyetin azalacağı düşünülmektedir. Şekil 5.152'de ZIF modifiyeli  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  malzemesi için NO gazının yokluğu ve 20 ppb NO gazına maruz kaldığı zaman empedans ölçümlerinden elde edilen Cole-Cole grafikleri verilmektedir.



**Şekil 5.152.** ZIF modifiyeli  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörü için sabit 20 ppb gaz konsantrasyonu altında NO gazının varlığı ve yokluğu altında Cole-Cole grafikleri(% 25 nem)

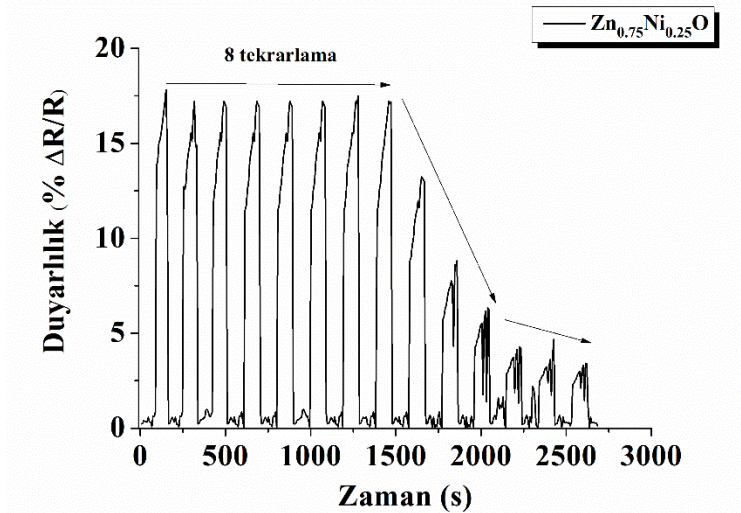
Grafikten görüldüğü gibi Sensör empedansı 20 ppb NO gazı varlığında önemli ölçüde değişmiştir. Sensör oda sıcaklığında 20 ppb NO gazı için duyarlılık göstermiştir. ZIF modifiyeli  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörü için yapılan ölçümlerden sonra  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$  sensörü üzerine ZIF kaplanmış, sensör ZIF kaplandıktan sonra yapısal ölçümler tekrarlanmış ve zeolit filmin büyüdüğü görülmüştür. Daha sonra gaz ölçümlerine devam edilmiştir.

ZIF modifiyeli  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$  sensör için oda sıcaklığında 20 ppb gaz konsantrasyonu için ölçümler alınmıştır. Şekil 5.152.'de ZIF kaplı  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörün 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için duyarlılık-zaman grafiği veilmektedir.



**Şekil 5.153.** ZIF kaplı  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$  sensörün duyarlılık-zaman grafiği

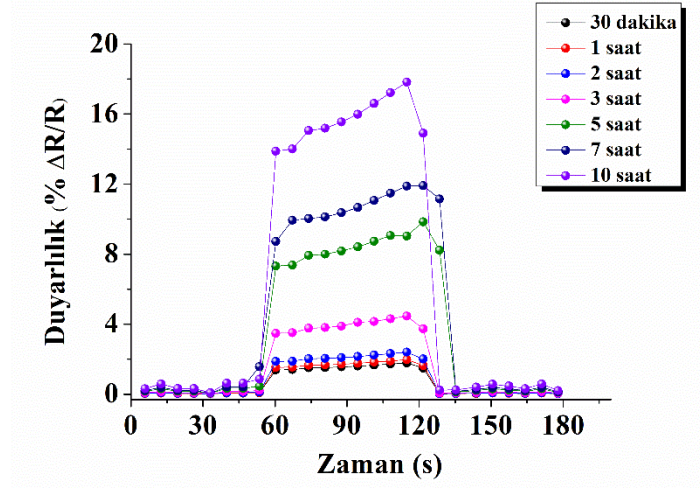
Grafikten görüldüğü üzere 20 ppb NO gazına karşı ZIF kaplı sensör % 17 duyarlılık göstermiştir. ZIF kaplanmadan önce % 6 duyarlılık gösterirken duyarlılık değerinde önemli bir yükselme gözlenmiştir. Ölçümler 95 °C'den oda sıcaklığına kaymıştır. Ek olarak sensör malzemesinin zeolit A film kaplama süresinde bir takım kimyasallara maruz kaldığı için modifikasyona uğradığı düşünülmektedir. Böylelikle çalışma sıcaklığı düşmüş ve 20 ppb gazına karşı oldukça yüksek bir duyarlılık sergilemiştir. Şekil 5.153'de ZIF kaplı  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$  sensörün tekrarlanabilirlik grafiği verilmektedir.



**Şekil 5.154.** ZIF kaplı  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$  sensörün tekrarlanabilirlik grafiği

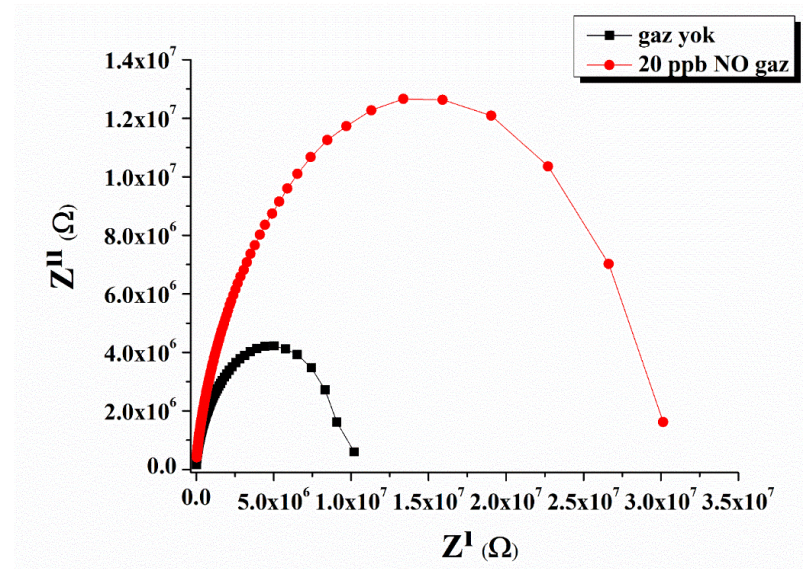
Tekrarlanabilirlik ölçümlerinden 8 tekrar sonrasında kanalların dolmaya başladığı ve duyarlılıklar düşme gözlenmeye başladığı görülmüştür. 10. Tekrardan sonra kararsızlıklar başlamış ve piklerde titreşimler elde edilmiştir. Belirli bir ölçüm sayısından sonra kanallarda

dolma gözlenmesinden dolayı NO gazı kapatılmış ve zeolit filmin tekrar başlangıç değerine dönmesi beklenmiştir. Bekleme süreleri değiştirilerek ölçümler tekrarlanmıştır. Şekil 5.154'da ZIF kaplı  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$  sensörün yenilenme (regeneration) grafiği verilmektedir.



**Şekil 5.155.** ZIF kaplı  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$  sensörün yenilenme (regeneration) grafiği

Sensör başlangıç duyarlılık değerine 10 saat bekleme süresinden sonra geri dönmüştür. Şekil 5.156'de ZIF modifiyeli  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$  malzemesi için NO gazının yokluğu ve 20 ppb NO gazına maruz kaldığı zaman empedans ölçümlerinden elde edilen Cole-Cole grafikleri verilmektedir. Sensör oda sıcaklığında 20 ppb NO gazı için duyarlılık göstermiştir.



**Şekil 5.156.** ZIF modifiyeli  $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$  sensörü için sabit 20 ppb gaz konsantrasyonu altında NO gazının varlığı ve yokluğu altında Cole-Cole grafikleri (% 25 nem)

Tüm sensör ölçümleri göstermiştir ki zeolit filtrenin yanı sıra metal oksit sensörün özelliklerine bağlı olarak da duyarlılıklar değişmekte ve sensörler farklı özellikler sergilemektedirler.

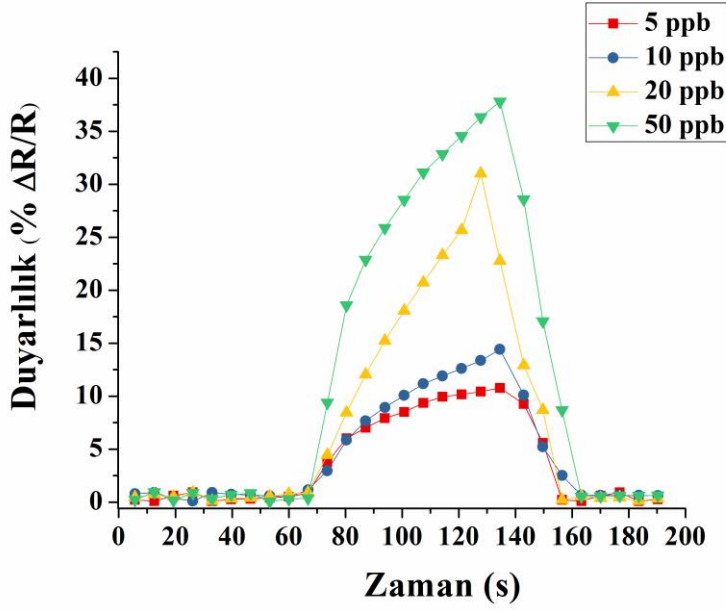
**ZİF ile kaplama sonucunda oda sıcaklığında klinik olarak öneme sahip 20 ppb NO gazı için yüksek duyarlılık elde edilirken diğer kontrol grubu gazlar için de tam bir seçicilik sağlanmıştır. Böylelikle projede hedeflenen ppb seviyelerinde NO gazı için yüksek duyarlılık, seçicilik hızlı cevap ve geridönüş ile uzun ömür özelliklerine sahip sensör geliştirilmiştir.**

**Tüm sensörler içinde en hızlı yenilenme zamanını ve en yüksek duyarlılığı  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörü göstermiştir.**

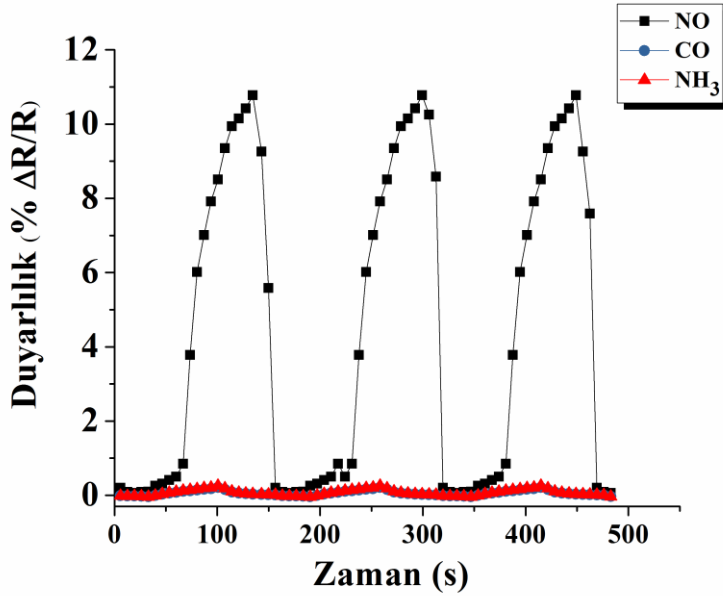
Proje önerisinde ve çizelge 2.2’de belirtildiği gibi, sağlıklı insanların nefesindeki NO konsantrasyonu 5–20 ppb seviyelerinde iken astım hastalarının nefesinde yaklaşık 50 ppb seviyesinde bulunmaktadır. LaForce ve arkadaşlarının astım hastalığının tanısı için yaptıkları klinik çalışmalardan (v.b) açıkça görüldüğü gibi, sağlıklı insanların nefes analizlerinde, çocuklarda 15-20 ppb (yetişkinlerde 20-25 ppb) NO gaz düzeyi normal değerler arasında kabul edilir ve astım hastalığının varlığına işaret etmez. Çocuklarda 15-35 ppb (yetişkinlerde 20-50 ppb) NO gazı varlığı ortalama değerlerdir ve astım tanısı destekler. NO gaz seviyesinin çocuklarda 35 ppb ve yetişkinlerde 50 ppb seviyesinin üzerinde olması yüksek değerler olduğu kabul edilir ve astım tanısını desteklemektedir. [LaForce vd., 2014 ]. Taylor vd., NO gazı ölçümleri ile astım hastalığının tanısı için yaptıkları klinik çalışmalarda 10 ppb ve altında ki değerlerin klinik olarak öneme sahip olmadığını açık bir şekilde rapor etmişlerdir, ayrıca 19,8 ppb ve üstündeki değerlerin astım için anlam kazandığını belirtmişlerdir [Taylor vd. 2011]. **Literatür dikkate alındığında hem yetişkinler hem de çocuklar için astım hastalığının varlığına işaret eden minimum değer 20 ppb olarak karşımıza çıkmaktadır[Taylor vd. 2006; Taylor vd., 2011 ; Cristescu vd. 2013 ]. 20 ppb NO gaz konsantrasyonuna karşı duyarlılık gösteren sensör kullanılarak astım hastalığının tanısının yapılabileceği bir gerçektir.** Bu nedenle proje sürecinde yapılan tüm çalışmalarda ve eniyileme çalışması kapsamında bu kritik değer dikkate alınarak **20 ppb seviyesinde en yüksek duyarlılık gösteren sensörün karakteristik özellikleri ön plana çıkarılmıştır.**

Bununla birlikte 5-50 ppb aralığındaki NO gazı seviyeleri için sensör davranışını belirlemek amacı ile en yüksek duyarlılığa sahip olan **ZİF kaplı  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörü için 5, 10, 20 ve 50 ppb NO gaz konsantrasyonları için duyarlılık-zaman grafiği Şekil 157’ de verilmiştir.** Şekilden görüldüğü gibi 5 ppb NO gazı için duyarlılık elde edilmiştir. Artan NO gaz konsantrasyonu ile duyarlılıklarda artış gözlenmiştir. Şekil 158’de NO, CO ve  $NH_3$  gazları

için duyarlılık zaman grafiği verilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi 5 ppb NO gazı için kabuledilebilir (%10) duyarlılık ve seçicilik elde edilmiştir.

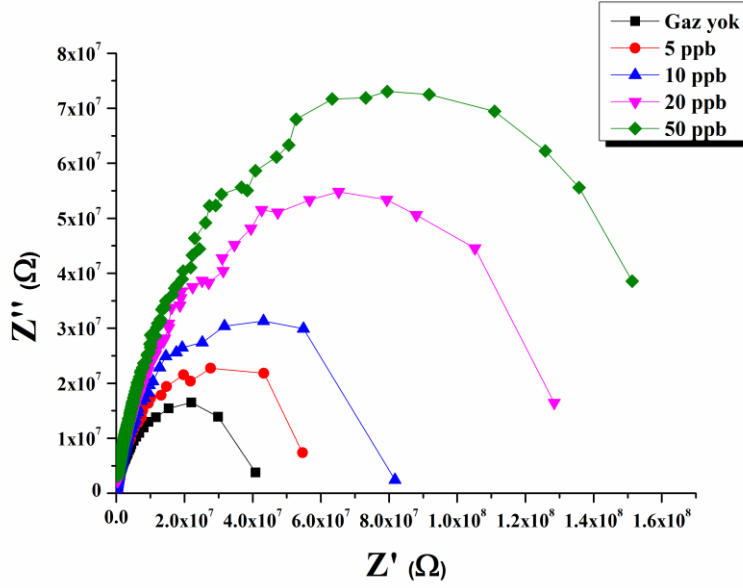


**Şekil 5.157.** ZIF modifiyeli  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensöründe 5, 10, 20 ve 50 ppb NO gaz konsantrasyonları için duyarlılık zaman grafiği (% 25 nem)



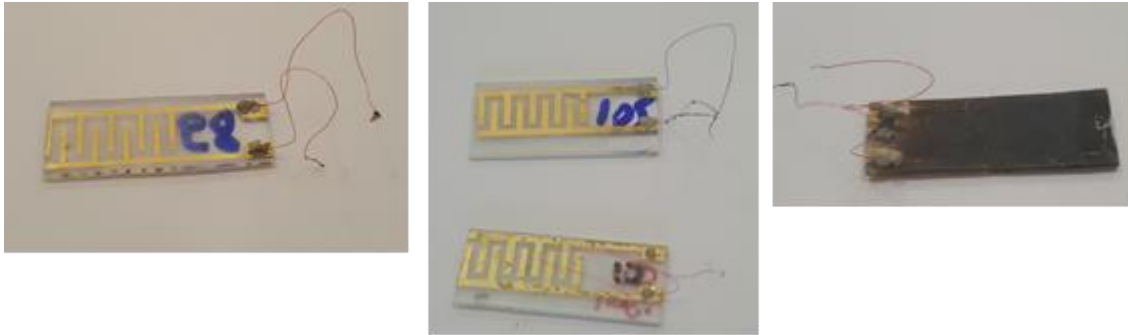
**Şekil 5.158.** ZIF kaplı  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörün 5 ppb NO, CO ve  $NH_3$  gazları için duyarlılık-zaman grafiği (Seçicilik)

Ayrıca Şekil 159'da ZIF modifiyeli  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörü için NO gazının yokluğu ve 5-50 ppb NO gazına maruz kaldığı zaman yapılan empedans ölçümlerinden elde edilen Cole-Cole grafikleri verilmektedir.



**Şekil 5.159.** ZIF modifiyeli  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensöründe gaz yokken ve 5, 10, 20 ve 50 ppb NO gaz konsantrasyonları altında Cole-Cole grafikleri (% 25 nem)

Bilindiği gibi Cole-Cole eğrilerinde yarı çemberlerin çapları empedans ile orantılıdır. Grafikten görüldüğü gibi Sensör empedansı artan NO gaz konsantrasyonuna bağlı olarak artmıştır. Empedans analizlerinden elde edilen veriler gaz algılama ölçümlerini destekler niteliktedir. **Sensör oda sıcaklığında 5-50 ppb aralığındaki NO gazı için duyarlılık göstermiştir.** Elde edilen veriler proje hedeflerine ulaşıldığının bir göstergesidir. Şekil 160'da ZIF modifiyeli  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensör prototibinin resmi verilmiştir.



**Şekil 160)** ZIF kaplı  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  b) ZIF kaplı  $Zn_{0.90}Ni_{0.10}O$  c) ZIF kaplı  $Zn_{0.90}Cu_{0.10}O$  sensörleri

### 5.16.2.Sensör Üzerine İkincil Büyütme ile Oluşturulan Zeolit A Filminde Gümüş Nanoparçacık İle modifiye edilmesi

ZİF büyütme işleminden **sonra ZİF' lerin yeterli seçicilik sağlamaması veya yeterli seçicilik sağlaması durumunda seçiciliğin artırılması amacı** ile Cu, Ag iyon ve nanoparçacıklar ile modifiye edilmesi düşünülmüştür. Sonuçlardan görüldüğü gibi sensör üzerine ZİF kaplama işleminde başarılı olunmuş yüksek duyarlılık ve seçicilik elde edilmiştir. Bu duyarlılık ve seçiciliği daha da yükseltebilmek amacı ile Cu, Ag nanoparçacıklar/iyon ile iyon değişimi yapılmıştır ve bu çalışmalardan önemli ölçüde yeni deneysel veriler elde edilmiştir. Başvuru aşamasında bu çalışma 36 ay olarak öngörülmüştü, yoğun bir çalışma ve özveri ile iyon modifikasyon işlemleri proje toplam süresi olan 24 ay gibi kısa bir sürede yapılmış, umut verici ve literatüre yeni katkılar sağlayacak sonuçlar elde edilmiştir. Bu elde edilen veriler doğrultusunda numunelerin akım iletim mekanizmaları ve gaz algılama özellikleri üzerine etkileri tartışılacaktır.

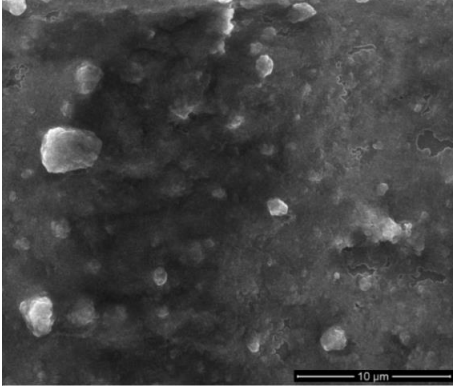
#### **Deneysel Çalışmalar ve Sonuçlar:**

zeolit A ikincil büyütmesi kısmında ayrıntıları açıklandığı gibi  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensörü üzerine yapılan zeolit A ikincil büyütme çalışmasının ilk aşamasında, seed kristali olarak kullanılacak nano boyuttaki zeolit A örnekleri sentezlendi. Daha sonra, ikinci aşamada seed kristaller ile kaplanan sensör ikincil büyütme tabi tutuldu. İkincil büyütmenin yapısal karakterizasyonları XRD ve SEM analizleri ile yapıldıktan sonra gümüş nanoparçacık oluşturma işlemlerine başlandı.

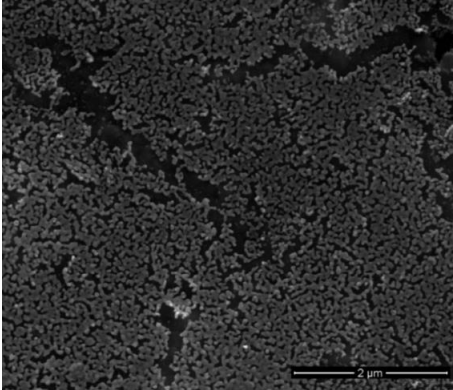
Zeolit A içerisinde gümüş nanoparçacık ( $Ag^0$ ) oluşturulması iki aşamalı olarak yapılmıştır. Önce, zeolit A filmi içerisinde bulunan değiştirilebilir  $Na^+$  katyonları iyon değişimi yöntemi kullanılarak  $Ag^+$  iyonları ile değiştirilmiştir. Daha sonra bu  $Ag^+$  iyonlarının  $Ag^0$  nanoparçacıklarına dönüştürülmesi sodyum borohidrat ( $NaBH_4$ ) kullanılarak yapılmıştır. Zeolit A ikincil büyütmesi yapılmış sensörün, gümüş nitrat solüsyonu içerisinde iyon değişiminin yapılabilmesi için el yapımı teflon bir aparat kullanılmıştır.  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensörünün üzerine büyütülen zeolit A filmindeki  $Ag^+$  iyonlarını değiştirmek için, sensör 1 mM gümüş nitrat ( $AgNO_3$ ) çözeltisinin içerisine 4 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra film bir cımbız yardımıyla çıkarılarak 1L deiyonize su (direnci 18.18  $M\Omega.cm$ ) ile yıkanmıştır.  $Ag^+$  iyon değişimi yapılmış bu filmde  $Ag^0$  nanoparçacıklarını oluşturmak için 0,1 M  $NaBH_4$  çözeltisi hazırlanmıştır. İyon değişimi yapılmış sensör cımbız yardımıyla tutularak bu çözeltiye 40 sn batırılmış ve  $Ag^+$  iyonları  $Ag^0$ 'a indirgenmiştir. Daha sonra film 1L deiyonize su ile yıkanmış ve 50 °C'lik fırında 12 saat kurumaya bırakılmıştır.

Üzerine zeolit A büyütülmüş  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensöründe  $Ag^0$  modifikasyonu yapıldıktan sonra SEM, EDX ve XRD ile yapısal karakterizasyonları, UV-vis spektrometresi ile de optik karakterizasyonu yapılmıştır. Şekil 5.161 zeolit A büyütülmüş  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensöründe  $Ag^0$

NP modifikasyonu yapılmadan önceki durumu Şekil 5.162’de ise  $\text{Ag}^0$  NP modifikasyonu yapıldıktan sonraki durumu gösterilmiştir. Şekil 5.161 ve Şekil 5.162’de görülen SEM sonuçları göstermiştir ki,  $\text{Ag}^0$  nanoparçacıkları çoğunlukla zeolit A filminin yüzeyinde oluşmuştur.



**Şekil 5.161.** Üzerine zeolit A büyütülmüş  $\text{Zn}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}$  sensörünün SEM görüntüsü.



**Şekil 5.162.** Üzerine zeolit A büyütülmüş  $\text{Zn}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}$  sensörünün  $\text{Ag}^0$  NP modifikasyonu sonrası SEM görüntüsü.

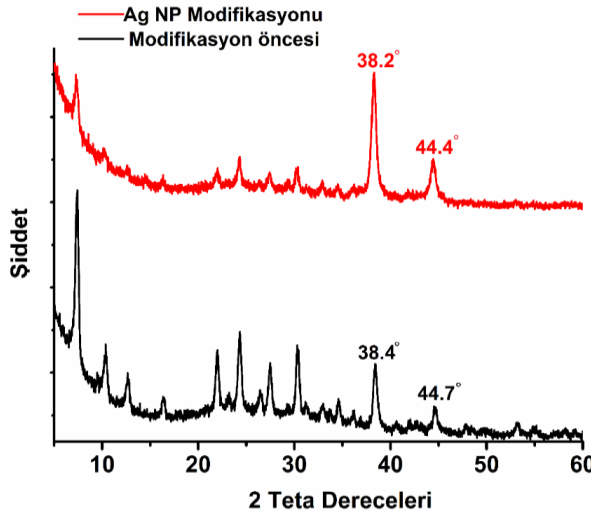
Yüzeyde görülen nanoparçacıkların  $\text{Ag}^0$  nanoparçacıkları olduğunu kanıtlamak ve buna ek olarak yapılan modifikasyonların yapısal bir hasar yapıp yapmadığının kanıtlanması açısından 20.000 kV voltajda SEM-EDX analizi yapılmıştır. Yapılan EDX analizi göstermiştir ki Şekil 5.156’de görülen yüzeydeki nanoparçacıklar gümüştür ve kütlece  $\% 6.4 \pm 1,2$  değişim yapılmıştır (Tablo 1). Bilindiği üzere zeolitler, kafes yapılarında bulunan ve yapılacak iyon değişimi gibi sentez sonrası yöntemlerle değiştirilemeyecek Si/Al oranı üzerinden tanımlanırlar. Her zeolit ailesinin tanımlanmış Si/Al oranları vardır. Zeolit in asidik, katalitik özellikleri, suyu sevme/itme gibi bir çok özelliği bu Si/Al oranına bağlı olarak değişir. LTA ailesinden olan zeolit A’nın ideal olarak tanımlanmış Si/Al oranı 1’dir [Xu vd., 2007]. Deneysel hatalar ve sentez koşulları göz önüne alındığında 1 ile 1,4 arasında olan Si/Al oranları kabul edilebilir oranlar olabilmektedir. Bu oranın, sentez sırasında değiştirilmediği sürece, iyon

değişimi yapılıncaya değışmemesi beklenir. Çizelge 5.1’de görüldüğü gibi  $Ag^0$  NP modifikasyonu yapılmadan önce 1,3 olan Si/Al oranı işleminden sonra 1,2 olarak bulunmuştur. Bu da yapısal olarak bir hasar verilmediğinin göstergesidir. Bu veriyi desteklemek için XRD analizleri de yapılmıştır. Üzerine zeolit A büyütölmüş  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensörünün  $Ag^0$  NP modifikasyonu öncesi ve sonrası XRD kırınım desenleri incelenmiştir.

**Çizelge 5.1.** Üzerine zeolit A büyütölmüş  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensörünün  $Ag^0$  NP modifikasyonu öncesi ve sonrası EDX sonuçları.

| Numune                                                                    | Si/Al Oranı | Ag Oranı (kütlece %) |
|---------------------------------------------------------------------------|-------------|----------------------|
| Zeolit A kaplı $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ sensörü                              | 1.3         | -                    |
| Ag NP modifikasyonu yapılmış zeolit A kaplı $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$ sensörü | 1.2         | $6.4 \pm 1.2$        |

Şekil 5.163’de görölen XRD analizi, sadece sensörün üzerine büyütölen zeolitten sinyal alabilmek için ince film aparatı kullanılarak yapılmıştır. X-ışınının örneğe gelme açısı  $0.3^\circ$  tutularak sensörün üzerine büyütölen zeolit film incelenmiştir. Şekil 5.163’de XRD sonuçları görölmektedir. Sensörün  $Ag^0$  indirgemesi yapılmadan önceki (siyah) ve modifikasyon yapıldıktan sonraki (kırmızı) XRD’leri incelenmiştir. Modifikasyon yapılmadan önceki filmin XRD deseninin, katalogtaki zeolit A için tanımlanmış JCPDS-97-002-4901 kodunu vermesi ispatlamıştır ki, sensörün üzerine büyütölen film zeolit A’dır ve başka faz içermemektedir.  $Ag^0$  modifikasyonundan sonra çekilen XRD deseni incelendiğinde, modifikasyon yapılmadan önceki örnekle aynı kırınım deseni gözlemlendiği için örneğin yapısal olarak bozunuma uğramadığı tespit edilmiştir. Fakat,  $Ag^0$  NP modifikasyonundan sonra XRD desenindeki şiddetin gözle görölür miktarda azaldığı gözlenmiştir. Bu beklenen bir durumdur çünkü yapılan iyon değişimi yönteminde 4 saat boyunca solösyon içerisinde karıştırma ve daha sonra uygulanan  $NaBH_4$  ile sıvı ortamda indirgeme yapılmıştır. Çekilen SEM analizleri ve yapılan diğer analizler, zeolit filminin yüzeyden dökölmediğini net bir şekilde göstermiştir. Fakat yine de modifikasyon ile örnek rahatsız edilmiştir. Bu da şiddetin düşmesini açıklamaktadır. Buna ek olarak, ince film aparatının kullanılması ve yüzeyden (X-ışınının örneğe gelme açısı  $0.3^\circ$ ) çok düşük sinyal alınması da şiddetin azalmasına sebep olmuştur.

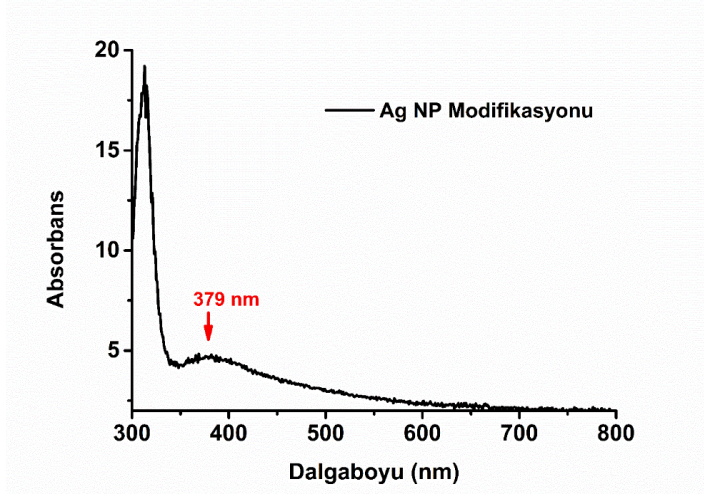


**Şekil 5.163.** Üzerine zeolit A büyütülmüş  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensörünün  $Ag^0$  NP modifikasyonu öncesi ve sonrası XRD kırınım desenleri.

Şekil 5.159’de görülen XRD analizleri  $Ag^0$  nanoparçacık oluşturulması açısından incelenirse yapılan modifikasyon ile  $Ag^0$  nanoparçacıklarının oluşturulduğu gözlemlenebilir. Literatürden bilindiği üzere [Agasti vd., 2004], yüzey merkezli küpsel (fcc) yapıdaki metalik gümüşün (111), (200), (220) and (311) XRD yansımaları  $38.2^\circ$ ,  $44.3^\circ$ ,  $64.5^\circ$  and  $77.5^\circ$   $2\theta$  derecelerinde görülür. XRD deseninde bu yansımaların görülmesi yapıda  $Ag^0$  nanoparçacık oluşturulduğunun göstergesidir. Şekil 5.157 incelendiğinde, zeolit A’nın  $38.4^\circ$  ve  $44.7^\circ$ ’de piklerinin olduğu görülmektedir. Bu değerler gümüş piklerine çok yakın olduğu için net analiz yapılmasını zorlaştırmaktadır. Fakat,  $Ag^0$  NP modifikasyonu yapılan örneğin XRD deseni incelendiğinde yapıda  $Ag^0$  NP oluşturulduğu anlaşılmaktadır çünkü diğer bütün piklerde modifikasyon yapılmamış örneğe göre şiddette azalma gözlenmesine karşın, modifikasyon sonrası  $38.2^\circ$  ve  $44.4^\circ$   $2\theta$  derecelerinde görece anlamlı bir artış olduğu ve metalik gümüş piklerinin olduğu tarafa (sola) doğru kaydığı gözlemlenmiştir. Matematiksel olarak, çakışan iki pik daha şiddetli geniş bir pik olarak gözlenir ve piklerin ortalama noktasına doğru kayar. Bu sonuç, yapıda  $Ag^0$  nanoparçacık oluşturulduğunu göstermiştir. Bu yapısal analizlere ek olarak, UV-vis spektrometresi ile optik karakterizasyon yapılarak  $Ag^0$  NP modifikasyonu ile ilgili olarak net bir sonuca varılmıştır.

Zeolitler görünür bölgede absorbands vermezler, onun yerine UV bölgede, 250-320 nm civarında geniş bir absorbands gösterirler [Aurbach vd., 2003]. Literatürden bilindiği üzere, nanometrik boyuttaki metalik parçacıklar (gümüş, altın ve bakır gibi) görünür bölgede yüzey plazmon rezonansından (surface plasmon resonance) dolayı absorbands gösterirler [Evanoff Jr., 2005]. Şekil 5.164’de açıkça görülmektedir ki, pik noktası 379 nm civarında belirgin bir

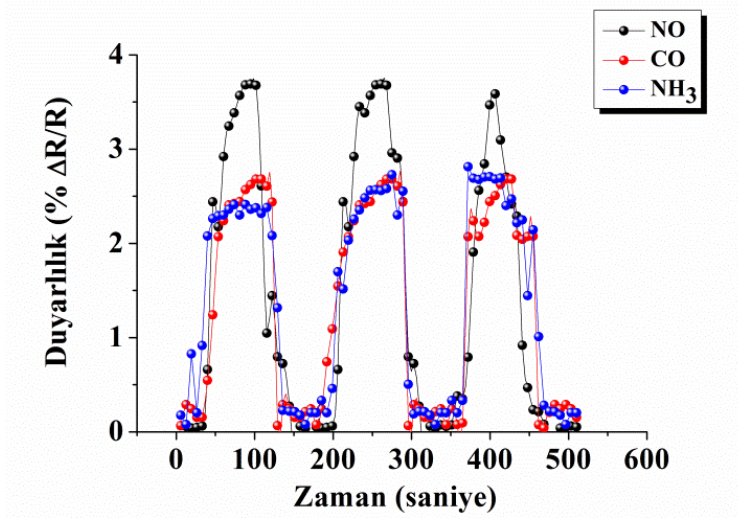
absorbans vardır. Bu absorbans, üzerine zeolit A büyütülmüş  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensöründe nanometrik boyutta  $Ag^0$  oluşturulduğunun kesin kanıtıdır.



**Şekil 5.164.** Üzerine zeolit A büyütülmüş  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensörünün  $Ag^0$  NP modifikasyonu sonrası UV-vis spektrası.

Sonuç olarak yapılan yapısal ve optik karakterizasyonlar göstermiştir ki, üzerine zeolit A büyütülmüş  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensörünün  **$Ag^0$  NP modifikasyonu başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.** Yapıda nanometrik boyutta gümüş nanaoparçacıkları oluşturulmuş ve zeolit filminde yapısal bir bozulma olmamıştır. Bu karakterizasyonlar tamamlandıktan sonra sensör ölçümlerine başlanmıştır.

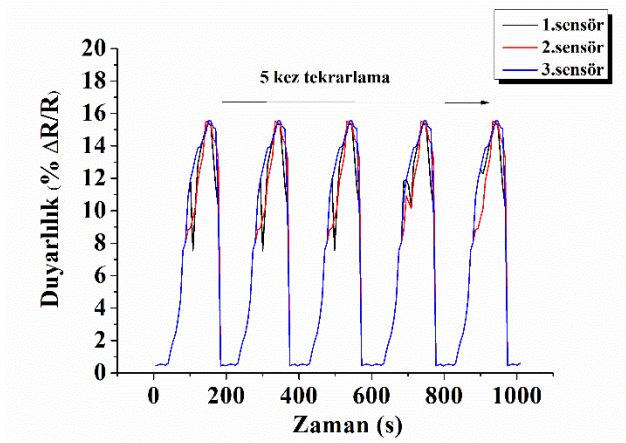
Üzerine zeolit A büyütülmüş  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensöründe  $Ag^0$  modifikasyonu yapıldıktan sonra gaz sensör ölçümleri tekrarlanmıştır. Ölçüm şartları değiştirilmeden oda sıcaklığında 20 ppb NO gaz konsantrasyonunda ölçümler yapılmıştır.  $Ag^0$  modifikasyonu yapıldıktan elde edilen duyarlılık zaman grafiği Şekil 5.165’de verilmiştir. Ölçüm sonuçları sensörün  $Ag^0$  modifikasyonu ile NO gazı duyarlılığının düştüğü görülmüştür. Sensörün NO gazı için düşük duyarlılık göstermesi  $Ag^0$  modifikasyonunun molar oranına bağlı olarak gümüş iyonlarının zeolit gözeneklerinin çaplarını daralttığı düşünülmüştür.



**Şekil 5.165.** ZIF kaplı  $Zn_{0.75}Cu_{0.25}O$  sensörünün  $Ag^0$  NP modifikasyonu sonrası duyarlılık-zaman grafiği

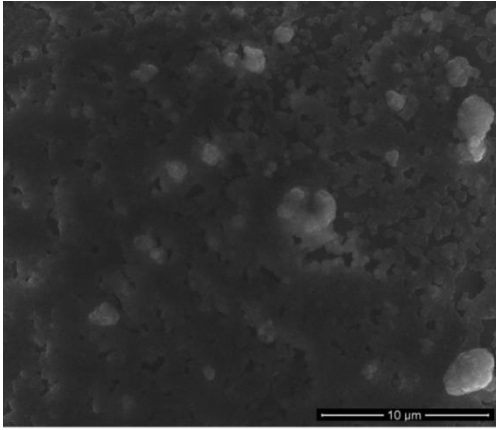
### 5.16.3. $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ Sensörlerinin Üzerine İkincil Büyütme Yapılması ve $Ag^+$ , $Cu^{+2}$ ve $Cu^0$ Katkılması

Yapılan analizler sonucunda ZIF kaplı sensörlerden en yüksek duyarlılık veren sensörün ZIF kaplı  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörü olduğu görülmüştür. Bundan dolayı  $Ag^+$ ,  $Cu^{+2}$  ve  $Cu^0$  katkılaması işlemi ZIF kaplı  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörü için yapılmıştır.  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörleri katkılama yapılması için tekrar büyütülmüştür. Tekrar büyütülen sensörlerin 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için 55 °C sıcaklıkta ölçümleri alınmış ve sensörlerin tekrarlanabilirliği incelenmiştir. Şekil 5.166'de büyütülen  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörlerin 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için 55 °C sıcaklıkta duyarlılık-zaman grafiği verilmektedir.



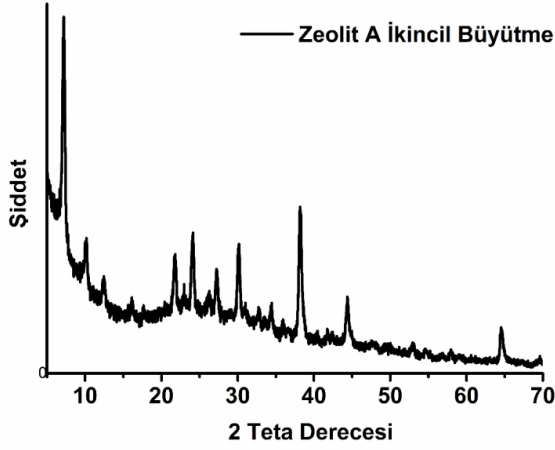
**Şekil 5.166.** Büyütülen  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörlerin 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için 55 °C sıcaklıkta duyarlılık-zaman grafiği

Daha sonra sensörlerin üzeri ikincil büyütme yöntemi kullanılarak zeolit A ile kaplanmıştır. Bunun için iki aşamalı bir yöntem kullanılmıştır. İlk önce yaklaşık 100 nm boyutunda zeolit A sentezlenmiş ve döndürerek kaplama (spin coating) yöntemi kullanılarak  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörlerinin yüzeyi kaplanmıştır. Sıkı tutunum sağlansın diye 350 °C'de tavlama yapılmıştır. Daha sonraki aşamada, ikinci bir sentez solüsyonu hazırlanmış ve zeolit A tohum tabakası (seed layer) kaplı sensörler otoklavın içerisine yerleştirilmiştir. 100 °C'deki 9 saatlik büyütmeden sonra filmler solüsyondan çıkarılmış ve iyonlardan arındırılmış saf su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutmaya bırakılmıştır. İkincil büyütme yapılan sensörler SEM ve XRD analizleri ile karakterize edilmiştir. SEM görüntülerinde filmin bazı yerlerinde boşluklar gözlenirse de  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörlerinin yüzeylerinde zeolit A ikincil büyütmesi başarılı bir şekilde yapılmıştır. Şekil 5.167.'de ikincil büyütme yöntemi ile zeolit A kaplanan  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörlerinin SEM görüntüsü verilmektedir.



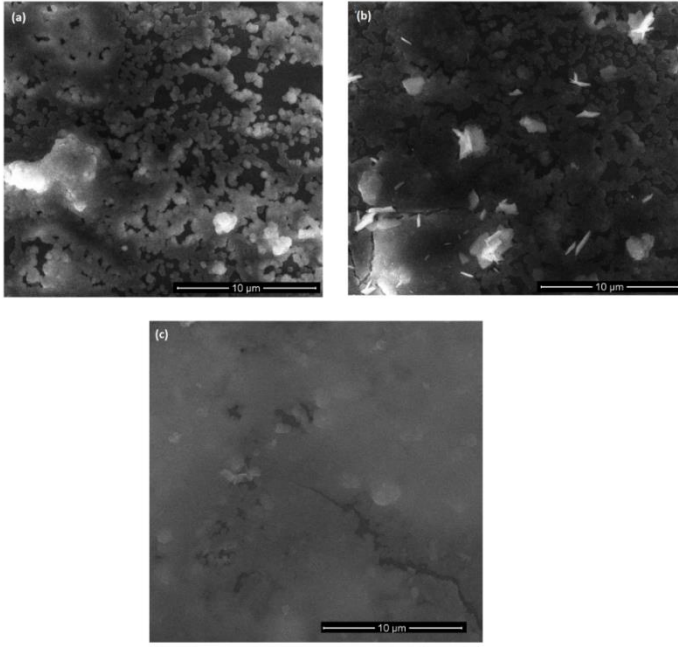
**Şekil 5.167.** İkincil büyütme yöntemi ile zeolit A kaplanan  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörlerinin SEM görüntüsü.

Şekil 5.168'da ikincil büyütme yöntemi ile zeolit A kaplanan  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörlerinin XRD kırınım deseni verilmektedir. XRD kırınım deseninin, katalogtaki zeolit A için tanımlanmış JCPDS-97-002-4901 kodunu vermesi ispatlamıştır ki, sensörün üzerine büyütülen film zeolit A'dır ve başka faz içermemektedir.



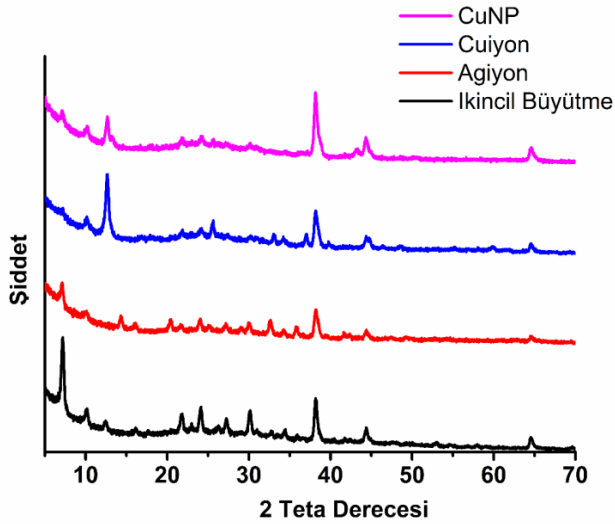
**Şekil 5.168.** İkincil büyüme yöntemi ile zeolit A kaplanan  $\text{Zn}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{O}$  sensörlerinin XRD kırınım deseni.

İkincil büyüme yöntemi ile zeolit A kaplanan sensörlerin başka bir faz içermediği anlaşıldıktan sonra, sensör üzerindeki zeolit A filmlerine projede belirtilen gümüş iyon ( $\text{Ag}^+$ ), bakır iyon ( $\text{Cu}^{+2}$ ) ve bakır nanoparçacık ( $\text{Cu}^0$ ) katkılamaları yapılmıştır. İyon değişimi katkılamaları için  $\text{AgNO}_3$  ve  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  solüsyonları kullanılmıştır. El yapımı özel teflon aparat üzerine yerleştirilen zeolit A kaplı sensörler, 1mM'lık  $\text{AgNO}_3$  ve  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  solüsyonları ile kaplanmış ve manyetik karıştırıcıda 4 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra filmler iyonlarından arındırılmış saf su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Böylece zeolit A filminde sentezlendiğinde içinde bulunan  $\text{Na}^+$  iyonları,  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{Cu}^{+2}$  iyonları ile değiştirilmiştir. Zeolit A filmleri içerisinde  $\text{Cu}^0$  nanoparçacık katkılaması oluşturmak için ise,  $\text{Cu}^{+2}$  iyon değişimi yapılmış filmler 0.1 M sodyum borohidrat ( $\text{NaBH}_4$ ) solüsyonu içerisine 40 sn boyunca batırılmış ve daha sonra iyonlarından arındırılmış saf su ile yıkaması yapılmıştır. Filmler 1 gece boyunca 55 °C'lik fırında kurutulmuştur.  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Cu}^0$  katkılamaları yapılan zeolit A kaplı sensörler SEM, SEM-EDX ve XRD analizleri ile karakterize edilmiştir (Şekil 5.169). SEM-EDX analizlerinden  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Cu}^0$  katkılamalarının sırasıyla kütlece % 10,1, % 2,6 ve % 1,53 olduğu bulunmuştur. SEM görüntüleri göstermiştir ki, katkılamalardan sonra zeolit A filminin yüzeyden dökülmesi gibi bir sorunla karşılaşılmamıştır.



**Şekil 5.169.**  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Cu}^0$  katkılamaları yapılan zeolit A kaplı sensörlerin SEM görüntüleri.

Şekil 5.170.'da  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Cu}^0$  katkılamaları yapılan zeolit A kaplı sensörlerin XRD kırınım desenleri verilmektedir. XRD kırınım desenleri incelenen  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Cu}^0$  katkılı zeolit A kaplı sensörlerinde katkılamanın yapısal olarak yapıyı rahatsız ettiği fakat tam bir bozunum yaratmadığı sonucuna varılmıştır.

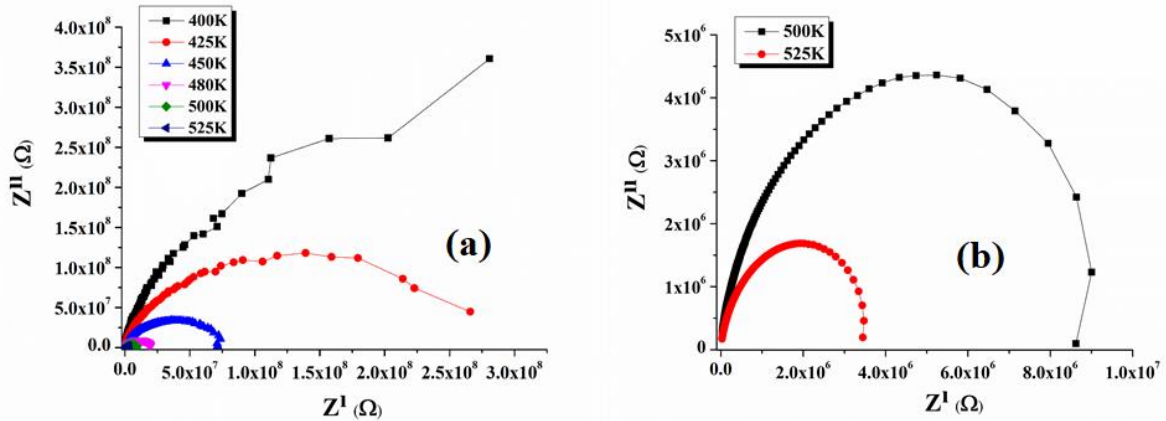


**Şekil 5.170.**  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Cu}^0$  katkılamaları yapılan zeolit A kaplı sensörlerin XRD kırınım desenleri.

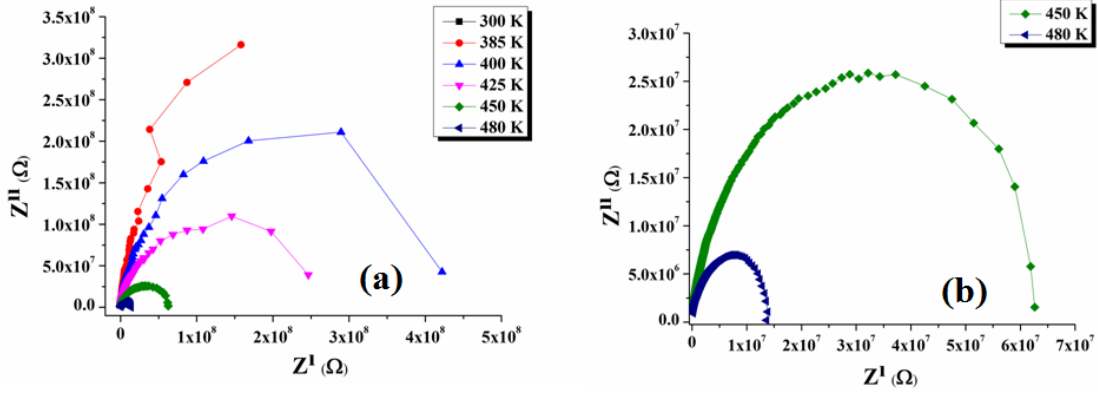
Sonuç olarak yapılan yapısal ve optik karakterizasyonlar göstermiştir ki, üzerine zeolit A büyütülmüş  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörünün  **$Ag^+$ ,  $Cu^{+2}$  ve  $Cu^0$  modifikasyonu başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.**

#### 5.16.4. $Ag^+$ , $Cu^{+2}$ ve $Cu^0$ Katkılması yapılan ZIF modifiyeli $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$ Sensörlerin gaz algılama ölçümleri

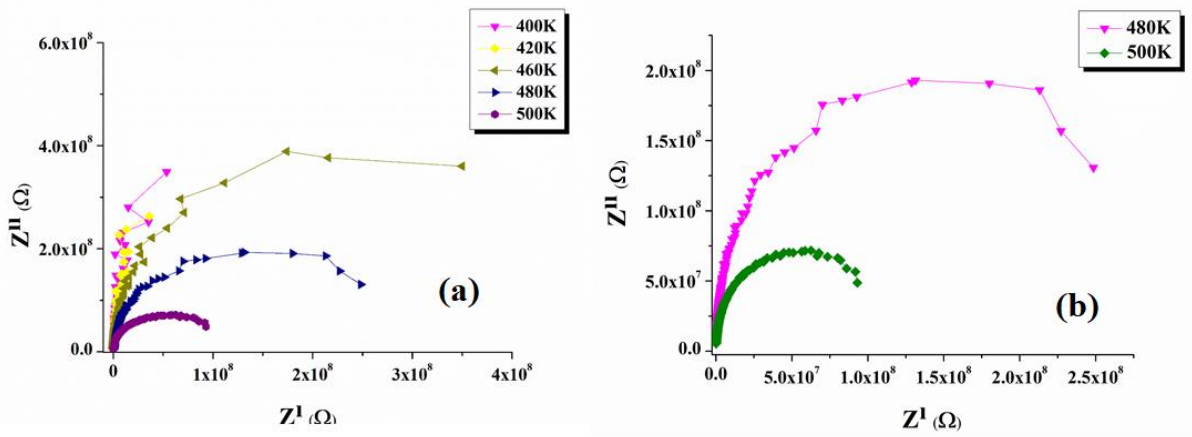
Başarılı bir şekilde iyon ve nanoparçacık değişimi yapılan tüm sensörlerde oda sıcaklığında gaz algılama ölçümleri yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalardan iyon değişim işlemi sonucunda gaz algılama özelliklerinde iyileşme görülmemiştir. Ayrıca oda sıcaklığı ile 525K sıcaklıkları arasında sıcaklığa bağlı empedans ölçümleri yapılmıştır. Empedans ölçümlerinden Cole-Cole eğrileri elde edilmiştir. İyon modifikasyon işlemleri sonucunda akım iletim mekanizmaları hakkında literatüre yeni katkılar sağlayacak sonuçlar elde edilmiştir.  $Ag^+$ ,  $Cu^{+2}$  ve  $Cu^0$  iyon ve nanoparçacık ile modifikasyonu yapılan zeolit A kaplı  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensörlerin Cole-Cole eğrileri aşağıdaki şekillerde sırası ile verilmiştir.  $Ag^0$  katkılaması yapılan numunede direncin çok düşük olması nedeni ile Cole-Cole eğrileri çizilememiştir. Şekil 5.171, 5.172 ve 5.173’de sensörlerin empedans analizleri verilmektedir.



**Şekil 5.171.**  $Ag^+$ , katkılaması yapılan zeolit A kaplı sensörün Cole-Cole eğrileri(% 25 nem)



**Şekil 5.172.** Cu<sup>+</sup>, katkılanması yapılan zeolit A kaplı sensörün Cole-Cole eğrileri(% 25 nem)



**Şekil 5.173.** Cu<sup>0</sup>, katkılanması yapılan zeolit A kaplı sensörün Cole-Cole eğrileri (% 25 nem)

Şekillerden açıkça görüldüğü gibi iyon ve nanoparçacık modifikasyonu ile numunelerin iletkenliklerinde değişimler meydana gelmiştir. İyon ve nanoparçacık modifikasyonunun iletkenlik üzerindeki etkileri ile ilgili çalışmalarımız devam etmekte ve bir makale hazırlığı yapmaktayız.

## BÖLÜM 6

### TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Astım, gerek ülkemizde gerekse dünyada insanların yaşam kalitesini düşüren önemli bir hastalıktır. Tedavi edilmediğinde, kişinin yaşamını önemli ölçüde sınırladığı ve bazen de ölümcül olabileceği bilinmektedir. Astım hastalığını tanısı için, NO ölçümleri gaz kromatografi (GK) ve elektronik burun (e-burun) gibi cihazlar kullanılarak yapılır. Gaz kromatografi cihazı hassas ölçüm alabilmesine karşın, pahalı ve taşınabilen bir cihaz değildir. Elektronik burun sistemi ise gaz kromatografi cihazına oranla hem daha hafif hem de daha ucuzdur. Bu nedenle astım hastalığının tanısı için elektronik burun sisteminin kullanımı oldukça pratiktir.

Elektronik burun, içerisinde algılayıcı birim olarak sensör barındıran ve spesifik gazlara karşı istenilen gaz konsantrasyonlarında algılama yapan sistemdir. Algılayıcı birimde kullanılacak sensörün, düşük konsantrasyon, belli sıcaklık ve nem oranı ve bunun yanı sıra özellikle istenilen gazlara karşı duyarlılık konusunda güçlü olması gerekmektedir. Metal oksit gaz sensörleri yüksek hassasiyet ve düşük maliyetli oldukları için bu çalışmada koku tanıma sistemlerinde kullanımı önerilmiştir. Metal oksit yarıiletken gaz sensörlerinde, temel çalışma prensibi yüzey ile gaz molekülü arasındaki yük alışverişine dayalıdır. Elektronlar iletkenlik bandından adsorbe edilmiş oksijenlere transferi sonucunda yüzeye oksijen tutunur ve bu bir yük azalma bölgesi (uzay yük bölgesi) oluşturulmasına sebep olur. Bu azalma bölgesi iletkenlik bandındaki elektronların yoğunluğuna ve oksijen parçacıkların sayısına bağlıdır. Oksijen yarıiletken için bir yüzey tuzağıdır. İndirgeyici bir gaz, potansiyel engelinde (tanecikler arasında) bir azalma meydana getirirken oksitleyici bir gaz ise potansiyel engelinde (tanecikler arasında) bir artış meydana getirir.  $O^-$  iyonları, gönderilen gaz ile reaksiyona girerek, gazın cinsine göre (indirgeyici veya yükseltgeyici) elektronları iletkenlik bandına salar veya iletkenlik bandından koparır. Böylelikle elektriksel dirençte bir değişim meydana gelir.

Gaz sensörü uygulamalarında duyarlılığı arttırıcı bir unsur olarak tavlama işlemi oldukça önemli bir yer taşımaktadır. Tavlama işlemi, sıcaklığa ve ortama bağlı olarak atomların yeniden dağılmalarına, tane büyümesine ve/veya film stokiyo metrisinin modifikasyonuna yardımcı olur. Biriktirme koşulları ve tavlama parametreleri kontrol edilerek, metal oksit filmlerin stabilitesinin arttırılmasının yanında optik ve elektriksel özellikleri modifiye edilebilir. Metal oksit ince filmlerin tavlama işlemleri genel olarak nitrojen, hidrojen, argon ya da reaktif gaz bulunmayan vakum ortamı gibi indirgeyici ortamlarda ya da oksijen ortamı gibi oksitleyici (yükseltici) ortamlarda gerçekleştirilir. Yüksek sıcaklıklara tavlama işlemi ile film-altlık ara yüzünün yeniden yapılması doğal olarak film yapısında ve özelliklerinde modifikasyonların yapılması mümkün

olabilir. Termodinamik olarak metal oksitlerin Oksijen/Metal oksit oranı indirgeyici bir ortamda, tavlama sıcaklığı arttıkça azalır. Böylelikle yüzeydeki oksijen boşluklarının sayısında artış olur. Bu projede, astım hastalığının teşhisinde kullanılan elektronik burun sistemleri için sensör olarak kullanılacak algılayıcı yüzey metal oksit yapılar SILAR tekniği ile büyütüldü ve karakterizasyonu yapıldı. Katkı oranına ve SILAR döngü sayısına bağlı olarak gaz algılama özellikleri üzerindeki etkilerini inceleyebilmek için farklı konsantrasyonlarda ve döngülerde bakır, nikel ve kalay ile katkılanan ZnO yapıları Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) tekniği ile büyütüldü. Büyütülen sensörlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri X-ışını Kırınım Cihazı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Optik Soğurma yöntemleri kullanarak incelendi. Üretilen yapıların gaz sensörü olarak çalışma sıcaklığının belirlenmesi için 30-135 °C sıcaklık aralığında gaz algılama ölçümleri yapıldı. Katkılama oranına ve döngü sayısına bağlı olarak NO gaz algılama özellikleri incelendi. Numunelerin optimum çalışma sıcaklıkları belirlendi. Bu çalışma sıcaklıklarında farklı gaz konsantrasyonlarında dinamik gaz algılama ölçümleri yapıldı. Üretilen sensörlerin eniyileme çalışmaları sonucunda 40 döngü olarak üretilen sensörlerde maksimum duyarlılık elde edildiği görüldü. Tavlamanın etkisini araştırmak için farklı sıcaklıklarda tavlama işlemleri gerçekleştirildi. 40 döngü olarak üretilen sensörler 300 °C sıcaklıkta azot gazı ortamında tavlama sonucunda en iyi değerler elde edildi. Tavlama işleminden sonra sensörlerin yapısal, morfolojik özellikleri X-ışını Kırınım Cihazı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), ve optik soğurma ile tekrar incelendi. Tavllanmış sensörlerde NO gaz algılama özellikleri tekrarlanarak eniyileme işlemine devam edildi. Tavlama işlemi ile birlikte çalışma sıcaklığının düştüğü ve duyarlılıkların arttığı görülmüştür. Eniyilenen numuneler için NO gaz algılama ve seçicilik ölçümleri tekrarlandı. Bununla birlikte sensörlerin NO gazı varlığında ve yokluğunda empedans analizleri yapıldı ve NO gaz algılama özellikleri incelendi. Temel Bileşen Analizi ile tavlanan sensörlerin tekrarlanabilirlik özellikleri incelendi. Sensörlerin NO gazına karşı yüksek seçicilik gösterirken, tekrarlanabilir özelliklerinin de olduğu görüldü. Tavlanan sensör malzemeleri içerisinde  $Zn_{0,75}Sn_{0,25}O$  sensörünün en yüksek duyarlılık gösterdiği belirlendi.  $Zn_{0,75}Sn_{0,25}O$  sensörü NO gazına karşı oldukça yüksek duyarlılık göstermesinin yanı sıra diğer kontrol grubu gazlarına duyarlılık göstermezken CO ve  $NH_3$  gazlarına karşı da kabul edilebilir düzeyde duyarlılık gösterdi. Seçiciliği arttırmak için,  $Zn_{0,75}Sn_{0,25}O$  sensör üzerine zeolit A filtre kaplanarak seçicilik özellikleri incelendi. En yüksek duyarlılık gösterilen NO gazının yanı sıra CO ve  $NH_3$  gazları kullanılarak seçicilik ölçümleri yapıldı. Zeolit A filtre kaplanarak yapılan ölçümler sonucunda sensörlerin NO gazına karşı yüksek duyarlılık sergilerken, CO ve  $NH_3$  gazlarını elimine ettiği görüldü.

**Sonuç olarak zeolit A film kaplı  $Zn_{0.75}Sn_{0.25}O$  sensöründe oda sıcaklığında 5-50 ppb aralığındaki NO gazı seviyeleri için duyarlılık elde edilmiştir. Bunun yanı sıra özellikle diğer kontrol grubu gazlar için de tam bir seçicilik sağlanmıştır. Böylelikle projede hedeflenen ppb seviyelerinde NO gazı için yüksek duyarlılık, seçicilik hızlı cevap ve geridönüş ile uzun ömür özelliklerine sahip sensör geliştirilmiştir. Öngörülen proje hedeflerine tam olarak ulaşılmıştır.**

TÜBİTAK projemiz, astım hastalığının tanısında kullanılan elektronik burun sistemleri için kullanılabilecek NO gazına karşı yüksek duyarlılığa ve seçiciliğe sahip gaz sensörlerinin temelini oluşturacak algılayıcı yüzeylerin üretilmesi ve bunların sanayiye yönelik kullanılabileceğine dair bilimsel çalışmalara olanak sağlamıştır. Üretilen sensörlerin geliştirilerek elektronik devreye entegre edilmesi ve bir cihaz haline getirilmesi ile ilgili çalışmalarımız devam edecektir.

#### **Proje çıktıları ve yaygın etki**

1. Isıtıcı gerektirmediği için düşük güç tüketimi yapan ve oda sıcaklığında 5-50 ppb gibi çok düşük seviyede NO gaz konsantrasyonlarında duyarlılık sergileyen gaz sensörü sistematik bir çalışmanın sonucunda tasarlanmış ve üretilmiştir.
2. Proje önerisinde verilen tüm iş paketleri başarı ile tamalanmış verilen hedefe ulaşılmıştır.
3. Proje kapsamında elde edilen sonuçlar 25 adet sözlü ve poster bildiri ile uluslararası kongrede sunulmuştur.
4. SCI kapsamında ki dergilerde 5 adet makale yayınlanmıştır.
5. Projeden üretilmek üzere 1 adet doktora tezi ve 2 adet yüksek lisans tezi tamamlanmıştır.
6. Bir adet kitap bölümü hazırlanmıştır.
7. Proje desteği ülkemizin ihtiyaç duyduğu bu alanda bilgi birikimine sahip genç bilim insanlarının yetiştirilmesine önemli ölçüde katkıda bulunmuştur.
8. Genç bilim insanları yarıileken teknolojileri, numune büyütme, tavlama, yapısal ve elektriksel karakterizasyon ile gaz sensör ölçümleri konularında deneyim kazanmışlardır.
9. Çalışmalarımız yoğun bir şekilde devam etmektedir. Projeden elde edilen verilerden hazırlanan bir adet makale hakem değerlendirmesindedir. Ayrıca iki adet makalenin de hazırlığı devam etmektedir.
10. Patent başvurusu için hazırlıklarımız başlamıştır.

**Proje kapsamında SCI indeksli dergilerde yayınlanan makaleler**

1. Çorlu, T., Karaduman I., Yıldırım M. A., Ateş A., Acar S. 2017. “Effect of Doping Materials on the Low-Level NO Gas Sensing Properties of ZnO Thin Films”, J. Electron. Mater., 46, 3995–4002.
2. Çorlu, T., Karaduman I., Yıldırım M. A., Ateş A., Acar S. 2017. “NH<sub>3</sub> sensing properties of nanostructure ZnO thin film prepared by silar method”, High Temperatures-High Pressures, 46,155–165.
3. Karaduman, I., Çorlu T., Yıldırım M. A., Ateş A., Acar S. 2017. “Hydrogen Gas Sensing Characteristics of Nanostructured NiO Thin Films Synthesized by SILAR Method” , J. Electron. Mater., 46, 4017-4023.
4. Galioglu, S., Karaduman I., Çorlu T., Akata B., Yıldırım M. A., Ateş A., Acar S. 2017. “Zeolite A coated Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O MOS sensors for NO gas detection”, J Mater Sci: Mater Electron, DOI 10.1007/s10854-017-8042-8.
5. Corlu T., karaduman I., Galioglu S., Akata B., Yıldırım M. A., Ateş A., Acar S., Low Level NO Gas Sensing Properties Of Cu Doped Zno Thin Films Prepared By SILAR Method, Materials Letters 212 (2018) 292–295

**6. Proje kapsamında tamamlanan lisansüstü tezler**

1. Karaduman I., KOMPAKT ZEOLİTE MODİFİYELİ GAZ SENSÖRÜNÜN TASARIMI ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Ekim 2017.
2. Çorlu T., Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O KOMPLEKS MOS SENSÖRLERİNDE SICAKLIĞA BAĞLI GAZ ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Ağustos 2017.
3. Sürel H., Ni KATKILI ZnO METAL OKSİT YARIİLETKENLERDE GAZ SENSÖR PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Ekim 2017.

**TEŞEKKÜR**

Bu projenin yürütülebilmesi için mali destek sağlayan TÜBİTAK kurumuna teşekkür ederim. Proje önerimizden itibaren her adımda desteklerini gördüğümüz Mühendislik Araştırma Destek grubu üyelerine, personeline ve raporları değerlendiren bilim adamlarına ayrı ayrı teşekkür ederim.

## Kaynaklar

Acar, U., 2017. "Development Of MWCNT Nano-Composite Materials As Gas Sensor", Izmir Katip Celebi University, Graduate School Of Natural And Applied Sciences, 25-29

Açıksari, C.,2014. "Gaz Sensörü Üretiminde Hedef Malzeme Olarak Kullanılmak Üzere Yüksek Saflikta Nano Boyutlu SnO<sub>2</sub> Toz Üretimi", Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 14-20

Akgül F.S. 2011. "Alternatif Akım İmpedans Tekniğinde Uygulanan Farklı Genliklerin İmpedans Parametreleri Üzerine Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.

Alamdari S., Jafar Tafreshi M., Sasani and Ghamsari M., 2017. "The effects of indiumprecursors on the structural, optical and electrical properties of nanostructured thin ZnO films", Materials Letters 197, 94–97.

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

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

Barin Ö.,2016. "Ultraviyole Işık Altında HfO<sub>2</sub> Yarıiletken Numunelerinin Gaz Algılama Özelliklerinin Belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 15-27.

Barsan, N., Koziej, D. And Weimar, U. 2007. "Metal oxide-based gas sensor research: How to?", Sens. Actuators B, 121, 18–35.

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

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

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

Betty C.A., Choudhury S., Girij K.G., 2012. "Discerning specific gas sensing at room temperature by ultrathin SnO<sub>2</sub> films using impedance approach", Sensors and Actuators B 173, 781– 788.

Breck, D. W. 1974. "Zeolite molecular sieves structure, chemistry and use", Wiley-Interscience, New York.

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

Choi, G., Satyanarayana, L. and Park, J. 2006. "Effect of process parameters on surface morphology and characterization of PE-ALD SnO<sub>2</sub> thin films for gas sensing". Applied Surface Science, 252, 7878-7883.

Cristescu S.M., Mandon J., Harren F.J.M., Merilainen P., Hogman M., "Methods of NO detection in exhaled breath", J. Breath Res. 7 (2013) 017104

Çanlı Murat, 2013. " Zeolitin Modifiye Edilmesi Ve Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Çankaya A. 2015. "Farklı Yöntemlerle Büyütülen ZnO İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı

Çetinel G. 1993. "Dünya'da ve Türkiye'de Zeolit". MTA Fizibilite Etüd Dairesi, Maden Ekonomisi Birimi, Ankara, 1-31 s.

Çolak, Z. 2008. "Anodik Oksidasyon Yöntemi ile Üretilen Titanyum Oksit Nanotüplerin Hidrojen Gazı Algılama Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü Mühendislikve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 33-39.

Çorlu T., Karaduman I., Yıldırım M. A., Ateş A., And Acar S. 2017. “Effect of Doping Materials on the Low-Level NO Gas Sensing Properties of ZnO Thin Films, Journal of Electronic Materials”, 46(7), 3995-4002.

Di Natale C., Paolesse R., Martinelli E. and Capuano R. 2014. “Solid-state gas sensors for breath analysis: A review”, Analytica Chimica Acta 824, 1–17

Dönmez A., 2015. “Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Tabanlı Güneş Pillerinde Gövde İçive Ara Yüzey Tuzak Durumlarının İncelenmesi”, Doktora Tezi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, 32-37.

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

Durrani, S. M. A. and Al-Kuhaili, M. F. 2008. “Effect of biasing voltages and electrode metals and materials on the sensitivity of electron beam evaporated HfO<sub>2</sub> thin CO sensor”, Materials Chemistry And Physics, 109(2), 56-60.

Ferhat, M. and Ahuja, R. 2009. “Magnetism and band gap narrowing in Cu-doped ZnO”, Appl. Surf. Sci., 94, 142502.

Franke, M.E., Simon, U., Moos, R., Knezevic, A., Müller, R., Plog, C. 2003. “Development and working principle of an ammonia gas sensor based on a refined model for solvate supported proton transport in zeolites”, Phys. Chem Phys. 5, 5195–5198.

Freeman, B. and Yampolskii, Y. 2010. “Membrane and Gas Separation”, John Wiley & Sons, Ltd. Publication, UK.

Fukui, K. and Nishida, S. 1997. “CO gas sensor based on Au–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> added SnO<sub>2</sub> ceramics with siliceous zeolite coat”, Sens. Actuators B, 45, 10.

Gao, Z. 2003. “The anti-oxidant effect of nitric oxide”, Iowa University. Free radical and radiation biology program, 2.

Gatty H.K., Leijonmarck S., Antelius M., Stemme G., Roxhed N. 2015. “An amperometric nitric oxide sensor with fast response and ppb-level concentration detection relevant to asthma monitoring”, *Sensors and Actuators B* 209, 639–644

Grossmann K., Weimar U. and Barsan N. 2013. “Semiconductors and Semimetals”, Chapter Eight – Semiconducting Metal Oxides Based Gas Sensors, 261–282.

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

Gonga, F., Gonga, Y., Liua, H., Zhanga, M., Zhanga, Y. and Li, F. 2016. “Porous  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanocuboids modified with Pd nanoparticles for chemical sensors”, *Sensors and Actuators B*, 223(2), 384-391.

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

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

Günkaya, G. 2008. “Nanokristalin  $\text{SnO}_2$  sentezlenmesi ve elektroforez kaplama yöntemiyle sensor üretimi”, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 33-34.

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

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

Hong,L.-Y., Ke,H.-W., Tsai,C.-E. and Lin,H.-N. 2011. “Low concentration NO gas sensing under ambient environment using Cu<sub>2</sub>O nanoparticle modified ZnO nanowires”, Mater. Lett., 185,243–246.

Huang Y., Sarkar D.K. and Chen X-G. 2015. “Superhydrophobic nanostructured ZnO thin films on aluminum alloy substrates by electrophoretic deposition process”, Applied Surface Science 327, 327–334

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

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

Karaduman, I. 2013. “Grafen yapıların karbonoksit ortamında elektriksel karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Ankara, 24-32.

Kim J., Choi S.-W., Lee J.-H., Chung Y., Byun Y.T. 2016. “Gas sensing properties of defect-induced single-walled carbon nanotubes”, Sensors and Actuators B 228, 688–692

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

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

Kirmizigül F. 2008. “CdO İnce Filmlerin Püskürtme Yöntemi İle Hazırlanması”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı

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

Korotchenkov, G.S., Dmitriev, S.V. and Brynzari, V.I. 1999. "Processes development for low cost and low power consuming SnO<sub>2</sub> thin film gas sensors (TFGS)", Sensors and Actuators B, 54, 202–209.

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

Kosay, S., Bayındır, O., Ülker, S. (1996). "Nitrikoksit'in patolojik olaylardaki rolü", İzmir, Ege Üniversitesi Basımevi, 35-44.

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

Kumar A., Sanger A., Kumar A., Ramesh C., 2016. "Highly sensitive and selective CO gas sensor based on a hydrophobic SnO<sub>2</sub>/CuO bilayer", RSC Adv., 6, 47178.

Kurama H. 1994. "Doğal Zeolit (Klinoptilolit) ile Atık Sulardan Ağır Metal iyonlarının Uzaklaştırılması", Doktora Tezi, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Osman Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

LaForce C., Brooks E., Herje N., Dorinsky P., Rickard K., "Impact of exhaled nitric oxide measurements on treatment decisions in an asthma specialty clinic", Ann Allergy Asthma Immunol 113 (2014) 619-623

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

Li, H. Y., Cai, X. Z., Ding, C. J. and Guo, X. 2015. "Gigantically enhanced NO sensing properties of WO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> double layer sensors with Pd decoration", Sensors and Actuators B, 220; (2), 398-405.

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

Lin, Z., Li, N., Chen, Z. and Fu, P. 2017. "The effect of Ni doping concentration on the gas sensing properties of Ni doped SnO<sub>2</sub>, Sensors and Actuators B, 239, 501-510.

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

Liu, C., Kuang, Q., Xie, Z. and Zheng, L., 2015. The effect of noble metal (Au, Pd and Pt) nanoparticles on the gas sensing performance of SnO<sub>2</sub>-based sensors: a case study on the {221} high-index faceted SnO<sub>2</sub> octahedra, Cryst Eng Comm, 17, 6308

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

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

Mariappan R., Ponnuswamy V., Suresh P., Ashok N., Jayamurugan P., Chandra Bose A. 2014. "Influence of film thickness on the properties of sprayed ZnO thin films for gas sensor applications", Superlattices and Microstructures 71, 238-249.

Mccusker L. B., Liebau F., Engelhardt D, G. 2001. "Nomenclature Of Structural And Compositional Characteristics Of Ordered Microporous And Mesoporous Materials With Inorganic Hosts", Pure Appl. Chem., 73, 2, 381-394.

Memişoğlu G. 2010. Mavi Işık Yayan Bir Organik Diyotta Perilen Diimid Türevi Kullanımının Etkisi Üzerine Bir Empedans Çalışması, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Güneş Enerjisi Anabilim Dalı

Mintova S., Mo S., Bein T., 2001. Humidity Sensing with Ultrathin LTA-Type Molecular Sieve Films Grown on Piezoelectric Devices, Chemistry of Materials, 13, 901-905.

Mir, M.A., Bhat, M. A, Naikoo, R. A., Bhat, R. A., Shaik, M., Kumar, P., Sharma, P.K., Tomar, R., 2017. Utilization of zeolite/polymer composites for gas sensing: A review, Sensors and Actuators B 242, 1007-1020

Mirzaei A., Park, S., Sunb, G. J.,Kheel, H. and Lee, C. 2016. CO gas sensing properties of  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{TeO}_2$  composite nanoparticle sensors, J. Hazar. Mater., 305(2), 130-138.

MKS firmasına ait MFC kullanım Kılavuzu

[https://www.lesker.com/newweb/process\\_instruments/pdf/manuals/mks-mfc-gseries-manual.pdf](https://www.lesker.com/newweb/process_instruments/pdf/manuals/mks-mfc-gseries-manual.pdf)

Son Erişim Tarihi: 09.01.2018

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

Nasirian, S. and Moghaddam, M. H. 2015. Polyaniline assisted by  $\text{TiO}_2\text{:SnO}_2$  nanoparticles as a hydrogen gas sensor at enviromental conditions, Appl. Surf. Sci., 328(2), 395-404.

Nimbalkar, A.R. and Patil, M.G. 2017. Synthesis of highly selective and sensitive Cu-doped ZnO thin film sensor for detection of  $\text{H}_2\text{S}$  gas, Materials Science in Semiconductor Processing, 71, 332–341.

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

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

Olin, A.C., Andelid, K., Vikgren, J., Rosengren, A., Larsson, S., Bake, B. and Ekberg-Jansson, A. 2006. Single breath  $\text{N}_2$ -test and exhaled nitric oxide in men. Respiratory Medicine, 100, 1013–1019.

Ongül, F. 2010. CdZnTe, ve CdZnS İnce Filmlerin Hazırlanması Ve İncelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, 48-52

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

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

Pal B., Sarkar D. and Giri P.K. 2015. Structural, optical, and magnetic properties of Ni doped ZnO nanoparticles: Correlation of magnetic moment with defect density, *Applied Surface Science* 356, 804–811

Pathan, H. M. and 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.

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

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

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

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

Ponce, M. A., Bueno, P. R., Varela, J., Castro, M. S. and Aldao, C. M. 2008. Impedance spectroscopy analysis of SnO<sub>2</sub> thick-films gas sensors, *J Mater Sci: Mater Electron*, 19, 1169–1175.

Rajkumar, P.V., Ravichandran, K., Baneto, M., Ravidhas, C., Sakthivel, B. and Dineshbabu N. 2015. Enhancement of optical and electrical properties of SILAR deposited ZnO thin films through fluorine doping and vacuum annealing for photovoltaic applications, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 35, 189-196.

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

Righettoni M., Tricoli A., and Pratsinis S.E. 2010. Si:WO<sub>3</sub> Sensors for Highly Selective Detection of Acetone for Easy Diagnosis of Diabetes by Breath Analysis, Anal. Chem. 82, 3581–3587.

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

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

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

Sahner, K., Schönauer, D., Moos, R., Matam, M. and Post, M. 2006. Effect of electrodes and zeolite cover layer on hydrocarbon sensing with p-type perovskite SrTi<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> thick and thin films, J. Mater. Sci. 41, 5828.

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

Sarkar, A., Maity, S., Bhunia, C.Ti., Pratim, Sahu P., 2017. “Responsivity optimization of methane gas sensor through the modification of hexagonal nanorod and reduction of defect states”, Superlattices and Microstructures, 102, 459-446

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

Savu R., Adolfo P.M., Joanni E., Bueno R. P., Castro M., Cilense M., Varela J.A., Longo E., 2009. "Grain Size Effect on the Electrical Response of SnO<sub>2</sub> Thin and Thick Film Gas Sensors", Materials Research, 12, 1, 83-87.

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

Şener A. G. 2013. Zeolit Süspansiyonunun Farklı Değerlikli Katyonlara Sahip İnorganik Tuzlar İle Koagülasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, 3-13

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

Sincar, M.M., 2016. Si Temelli Yarıiletken Gaz Sensörlerinde Azotdioksit (NO<sub>2</sub>) Gazı İçin Elektriksel Karakterizasyon, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 13-22

Sonker, R.K., Sabhajeet, S.R., Singh, S. and Yadav, B.C. 2015. Synthesis of ZnO nanopetals and its application as NO<sub>2</sub> gas sensor, Mater. Lett. 152, 189–191

Söyleyici, M. 2011. Ir katkılı ZnO filmlerinin üretilmesi ve bazı fiziksel özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Eskişehir, 78-81.

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

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

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

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

Tan, W., Tan, J., Li, L., Dun, M. and Huang, X. 2017. Nanosheets-assembled hollowed-out hierarchical  $\text{Co}_3\text{O}_4$  microrods for fast response/recovery gas sensor, Sens. Actuators B, 249, 66-75.

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

Taylor D.R., Palmay R., Cowan J.O., Herbison G.P., “Long term performance characteristics of an electrochemical nitric oxide analyser”, Respiratory Medicine (2011) 105, 211-217.

Taylor D.R., Pijnenburg M.W., Smith A.D., De Jongste J.C., “Exhaled nitric oxide measurements: clinical application and interpretation”, Thorax. (2006) , 61(9), 817-27.

Tatlıdil, H. 1992. Uygulamalı Çok Değişkenli İstatiksel Analiz, Akademi Mat-Ankara, 131.

Tshabalala, Z.P., Shingange, K., Dhonge, B.P., Ntwaeaborwa, O.M., Mhlongo, G.H. and Motaung, D.E. 2017. Fabrication of ultra-high sensitive and selective  $\text{CH}_4$  room temperature gas sensing of  $\text{TiO}_2$  nanorods: Detailed study on the annealing temperature. Sensors Actuators B, 238, 402–419.

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.

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

Varunkumar K., Hussain R., Hegde G. and Ethiraj A.S., 2017. Effect of calcination temperature on Cu doped NiO nanoparticles prepared via wet-chemical method: Structural, optical and morphological studies, Materials Science in Semiconductor Processing 66, 149–156

Vilaseca, M., Coronas, J., Cirera, A., Cornet, A., Morante, J.R. and Santamaria, J. 2007. Gas detection with SnO<sub>2</sub> sensors modified by zeolite films, *Sens. Actuators B*, 124, 99.

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

Vilaseca, M., Coronas, J., Cirera, A., Cornet, A., Morante, J.R. and Santamaria, J. (2008). Development and application of micromachined Pd/SnO<sub>2</sub> gas sensors with zeolite coatings, *Sensors and Actuators B*, 133, 435-441.

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

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

Yıldırım M. A., Yıldırım S.T., Cavanmirza, I, Ates, A., Chemically synthesis and characterization of MnS thin films by SILAR method, *Chemical Physics Letters* 647 2016 73–78

Yongxiang L., Adrian T., Wojtek W., Kosmas G. and Kourosh K. 2003. Investigation of the oxygen gas sensing performance of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films with different dopants *Sensors Actuators B*, 93, 431–434.

Yücel H, Çulfaz A. 1984. “Doğal ve yapay zeolitlerin kullanım alanları”. *ODTÜ Uygulamalı Araştırmalar Dergisi*, 3, 10, 1-20.

Wang, C., Ding, M., Kou, X., Guo, L., Feng, C., Li, X., Zhang, H., Sun, P., Sun, Y. and Lu, G. 2016. Detection of nitrogen dioxide down to ppb levels using flower-like tungsten oxide nanostructures under different annealing temperatures , *Journal of Colloid and Interface Science* 483, 314–320.

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

Wang, C.,Zeng, W., Luo, L., Zhang, P. and Wang, Z. 2016. Gas-sensing properties and mechanisms of Cu-doped SnO<sub>2</sub> spheres towards H<sub>2</sub>S, *Ceramics International* 42, 10006–10013.

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

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

Xiong,Y., Xu,W., Ding,D., Lu,W., Zhu,L., Zhu,Z., Wang,Y. and Xue,Q. 2018. Ultra-sensitive NH<sub>3</sub> sensor based on flower-shaped SnS<sub>2</sub> nanostructures with sub-ppm detection ability, *Journal of Hazardours Materials*, 341, 159–167.

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* 199, 403–409.

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

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

Zhang, C., Geng, X., Li, J., Luo, Y. and Lu, P. 2017. Role of oxygen vacancy in tuning of optical, electrical and NO<sub>2</sub> sensing properties of ZnO<sub>1-x</sub> coatings at room temperature, *Sens. Actuators B* 248, 886–893.

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

Zhou,Z., Kato, K., Komaki, T., Yoshino, M., Yukawa, H., Morinaga, M. and Morita, K. 2003. Electrical Conductivity of Cu-Doped ZnO and its Change with Hydrogen Implantation, Journal of Electroceramics, 11, 73–79.

Zou,C., Liang, F. and Xue, S. 2015. Synthesis and oxygen vacancy related NO<sub>2</sub> gas sensing properties of ZnO:Conanorods arrays by a hydrothermal method, Appl. Surf. Sci., 353, 1061–1069.

**TÜBİTAK**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

|                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Proje Yürütücüsü:                       | Prof. Dr. SELİM ACAR                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Proje No:                               | 115M658                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Proje Başlığı:                          | Astım Hastalığının Tayininde Kullanılan Elektronik Burun Sistemi İçin Yüksek Duyarlıklılı Kompakt Zeolit Modifiyeli Gaz Sensörünün Tasarımı, Üretimi Ve Karakterizasyonu                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Proje Türü:                             | 1001 - Araştırma                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Proje Süresi:                           | 24                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Araştırmacılar:                         | METİN ÖZER,<br>BURCU AKATA KURÇ,<br>MEMET ALİ YILDIRIM,<br>AYTÜNÇ ATEŞ                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Danışmanlar:                            | HACI HASAN ÖRKÜ,<br>BAHTİYAR SALAMOV                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: | GAZİ Ü. FEN F. FİZİK B.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:  | 01/11/2015 - 01/11/2017                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Onaylanan Bütçe:                        | 401200.0                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Harcanan Bütçe:                         | 296873.09                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Öz:                                     | <p>Bu proje çalışmasında, astım hastalığının teşhisinde kullanılan elektronik burun sistemleri için sensör olarak kullanılacak algılayıcı yüzey metal oksit yapılar büyütüldü ve karakterizasyonu yapıldı. Katkı oranına ve SILAR döngü sayısına bağlı olarak gaz algılama özellikleri üzerindeki etkilerini inceleyebilmek için farklı döngülerde bakır, nikel ve kalay ile katkılanan ZnO yapıları Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) tekniği ile büyütüldü. 20, 30 ve 40 SILAR döngüsünde büyütülen sensörlerin yapısal ve optik özellikleri X-ışını Kırınım Cihazı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM), Optik Soğurma yöntemleri kullanılarak incelendi. Üretilen yapıların gaz sensörü olarak çalışma sıcaklıklarının belirlenmesi için 30-135°C sıcaklık aralığında gaz algılama ölçümleri yapıldı. Katkılama oranına ve döngü sayısına bağlı olarak NO gaz algılama özellikleri incelendi. NO gaz algılama özelliklerinden sonra seçicilik ölçümleri yapıldı. Böylelikle üretilen sensörlerin diğer hedef gazlara karşı gösterdiği duyarlılıklar incelendi.</p> <p>Üretilen sensörlerin eniyileme çalışmaları sonucunda 40 döngü olarak üretilen sensörlerin maksimum duyarlılık sergilediği görüldü. 40 döngü olarak üretilen sensörler 300 °C sıcaklıkta azot gazı ortamında tavlandı. Böylelikle tavlamanın NO gaz algılama özellikleri üzerindeki etkileri incelendi. Tavlama işleminden sonra sensörlerin yapısal ve optik özellikleri X-ışını Kırınım Cihazı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM), Optik Soğurma ile tekrar incelendi. Eniyilenen numuneler için NO gaz algılama ve seçicilik ölçümleri tekrarlandı. Temel Bileşen Analizi ile tavlamanın sensörlerin tekrarlanabilirlik özellikleri incelendi. Farklı katkılamalarla üretilen sensörler içerisinde, Zn<sub>0,75</sub>Sn<sub>0,25</sub>O, Zn<sub>0,90</sub>Ni<sub>0,10</sub>O ve Zn<sub>0,90</sub>Cu<sub>0,10</sub>O sensörlerinin en yüksek duyarlılık sergiledikleri belirlendi.</p> <p>Üretilen tüm sensörler arasında en yüksek duyarlılık ise Zn<sub>0,75</sub>Sn<sub>0,25</sub>O sensöründe elde edildi. Seçiciliği arttırmak için, eniyilenen Zn<sub>0,75</sub>Sn<sub>0,25</sub>O sensör üzerine zeolit A filtre kaplanarak seçicilik özellikleri incelendi. Sensörlerin en yüksek duyarlılık gösterdiği NO gazının yanı sıra kaplamadan önce kabul edilebilir düzeyde duyarlılık gösteren CO ve NH<sub>3</sub> gazlarına karşı da gaz algılama ölçümleri yapıldı. Zeolit A filtre kaplanarak yapılan ölçümler sonucunda sensörün NO gazına karşı yüksek duyarlılık sergilerken, CO ve NH<sub>3</sub> gazlarını elimine ettiği görüldü. Zn<sub>0,75</sub>Sn<sub>0,25</sub>O sensörüne gümüş ve bakır iyon/nanoparçacık ile modifiye edilerek seçicilik özellikleri üzerinde etkileri incelendi.</p> |
| Anahtar Kelimeler:                      | metal oksit yarıiletken, elektronik burun, SILAR, NO gaz, zeolit                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:  | Hayır                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |

|                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Proje Yapan Yayınlar: | <p>1- Hydrogen Gas Sensing Characteristics of Nanostructured NiO Thin Films Synthesized by SILAR Method (Makale - Diğer Hakemli Makale),</p> <p>2- Effect of Doping Materials on the Low-Level NO Gas Sensing Properties of ZnO Thin Films (Makale - Diğer Hakemli Makale),</p> <p>3- NH<sub>3</sub> sensing properties of nanostructure ZnO thin film prepared by silar method (Makale - Diğer Hakemli Makale),</p> <p>4- NO GAS SENSING PROPERTIES OF Zn<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O NANOSTRUCTURE THIN FILMS SYNTHESIZED BY SILAR METHOD (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>5- Impedance Analysis and NO Gas Sensing Performance of Zeolite Deposited Zn<sub>0.75</sub>Cu<sub>0.25</sub>O Thin Film (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>6- Effect of Ni Doping on the Gas Sensing Properties of ZnO Nanostructures (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>7- NH<sub>3</sub> Sensing Properties of ZnO Thin Film Grown By Silar Method (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>8- Structural Morphological and Gas Sensing Properties of Zn<sub>(0.25)</sub>Cu<sub>(0.75)</sub>O Thin Films (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>9- Toward a Low Concentration NO Sensor for Exhaled Breath Sensing Measurements (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>10- NO Gas Sensing Properties of CuO Nanostructure at Low Operating Temperature (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>11- CO Gas Sensing Properties of CuO Thin Film Grown by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Method (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>12- Effect of Doping Materials on The Gas Sensing Properties of The ZnO Nanostructures (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>13- The Influence of Deposition Cycle on the Gas Sensing Properties of NiO Nanostructures Grown By Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Method (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>14- Temperature Dependence of Metal Oxide Based Gas Sensing Properties Thin Films Grown By Silar Method (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>15- H<sub>2</sub> Gas sensing Properties of Silar Deposited Nanocrystalline NiO Thin Films (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>16- Effect of Temperature on Low-Cost CuO Thin Film Gas Sensing Properties Grown by Successive Ionic Layer Adsorption Reaction (Silar) Method (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>17- Acetone Gas Sensor Based on ZnO Nanostructure Produced by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (Silar) Method (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),</p> <p>18- Zeolite A coated Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O MOS sensors for NO gas detection (Makale - İndeksli Makale),</p> <p>19- Impedance Spectroscopy Analysis of Sn-Doped ZnO Sensors for NO Gas Detection (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>20- THE EFFECT OF DEPOSITION CYCLES ON THE NO GAS SENSING CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURE Zn<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>O FILMS (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>21- Effect of Film Thickness on NO Gas Sensing Properties of Ni-Doped ZnO Thin Film Grown by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Method (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>22- Nitric oxide sensing properties of Ni doped ZnO thin films for low gas concentrations (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>23- Principal component analysis of ZnO sensors in electronic noses for identification of asthma (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>24- Selective Zn<sub>0.95</sub>Sn<sub>0.05</sub>O nanostructure thin film for exhaled breath sensing (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>25- Effect of annealing procedure on the electrical and NO gas sensing properties of Ni doped ZnO nanostructured thin films (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>26- PPB LEVEL NO GAS DETECTION USING Zn<sub>0.90</sub>Ni<sub>0.10</sub>O FILMS WITH DIFFERENT CONTACT MATERIAL (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>27- Fabrication Of Zeolite Modified Cu Doped ZnO Films And Their Response Towards Nitrogen Monoxide (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>28- EXHALED BREATH ANALYSIS WITH Sn-DOPED ZnO SENSORS FOR THE IDENTIFICATION AND CHARACTERIZATION OF ASTHMA DISEASE (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),</p> <p>29- Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O Thin Films For NO Gas Detection Deposited By Silar Method (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),</p> |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

|  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|--|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | <p>30- KOMPAKT ZEOLİT MODİFİYELİ GAZ SENSÖRÜNÜN TASARIMI ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU (Tez (Araştırmacı Yetiştirilmesi) - Doktora Tezi),</p> <p>31- <math>Zn_{1-x}Cu_xO</math> KOMPLEKS MOS SENSÖRLERİNDE SICAKLIĞA BAĞLI GAZ ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ (Tez (Araştırmacı Yetiştirilmesi) - Yüksek Lisans Tezi),</p> <p>32- Ni KATKILI <math>ZnO</math> METAL OKSİT YARIİLETKENLERDE GAZ SENSÖR PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ (Tez (Araştırmacı Yetiştirilmesi) - Yüksek Lisans Tezi),</p> |
|--|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

TÜBİTAK