



**T.C.
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA
TEZİ**

**ZnO YARIİLETKENİNE NİKEL VE İNDİYUM
KATKILAMANIN GAZ SENSÖR ALGILAMA
ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

BAKTİYAR SOLTABAYEV

FİZİK ANA BİLİM DALI

EKİM 2019



**ZnO YARIİLETKENİNE NİKEL VE İNDİYUM KATKILAMANIN GAZ
SENSÖR ALGILAMA ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

Baktiyar SOLTABAYEV

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

EKİM 2019

Baktiyar SOLTABAYEV tarafından hazırlanan “ZnO YARIİLETKENİNE NİKEL VE İNDİYUM KATKILAMANIN GAZ SENSÖR ALGILAMA ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Fizik Ana Bilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Selim ACAR

Fizik Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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



Başkan: Prof. Dr. Aytunç ATEŞ

Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yıldırım Beyazıt Üniversitesi

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



Üye: Prof. Dr. Metin ÖZER

Fizik Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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



Üye: Prof. Dr. Abdullah YILDIZ

Enerji Sistemleri Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yıldırım Beyazıt Üniversitesi

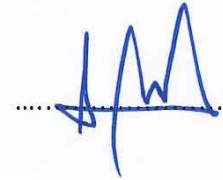
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.



Üye: Prof. Dr. Haluk KORALAY

Fizik Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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



Tez Savunma Tarihi: 24/10/2019

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

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

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

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



Baktiyar SOLTABAYEV

24/10/2019

ZnO YARIİLETKENİNE NİKEL VE İNDİYUM KATKILAMANIN GAZ SENSÖR ALGILAMA ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

(Doktora Tezi)

Baktiyar SOLTABAYEV

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ekim 2019

ÖZET

İnsan nefesinde belirli bir konsantrasyonun üzerindeki varlığı astım hastalığını işaret eden NO gazı ayrıca yanma sonucunda açığa çıkan hava kirliliğine en çok neden olan zararlı gazlardan biridir. Bu önemli iki sebepten dolayı bu tez çalışmasında, düşük seviyede NO gaz konsantrasyonlarını algılayabilecek gaz sensörleri geliştirildi. Gaz sensörü olarak iki farklı seride metal oksit yarıiletken yapılar büyütüldü ve karakterizasyonları yapıldı. Katkı metalinin ve oranının gaz algılama özellikleri üzerindeki etkisini inceleyebilmek ve eniyileme yapabilmek için farklı konsantrasyonlarda nikel ile katkılanan ZnO ($Zn_{1-x}Ni_xO$) ve indiyum ile katkılanan ZnO ($Zn_{1-x}In_xO$) yapıları Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) metodu ile büyütüldü. Büyütülen sensörler 300 °C sıcaklıkta azot gazı ortamında tavlandı. Üretilen ince filmlerin yapısal ve morfolojik özellikleri X-ışını Kırınım Cihazı (XRD), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) ve Optik Soğurma ile incelendi. X-ışını kırınım desenlerinden, üretilen sensörlerin indiyum ve nikel konsantrasyon oranı değiştiğinde amorf yapıdan polikristal yapısına gittiği belirlendi. SEM görüntülerinden katkı konsantrasyonuna bağlı olarak üretilen sensörlerin morfolojik özelliklerinin değiştiği gözlemlendi. AFM görüntülerinden üretilen sensörlerin (RMS) yüzey pürüzlülüğünün indiyum katkılanması ile azaldığı görüldü. Optik soğurma ölçümlerinden katkılama oranı arttıkça yasak enerji aralıklarında değişim gözlemlendi. Ayrıca 27-250 °C sıcaklık aralığında, 20 Hz – 1,5 MHz frekans aralığında empedans ölçümleri yapıldı. Üretilen $Zn_{1-x}Ni_xO$ yapıların gaz sensörü olarak çalışma sıcaklığının belirlenmesi için 30-140 °C sıcaklık aralığında, $Zn_{1-x}In_xO$ sensörlerin ise 30-187 °C sıcaklık aralığında gaz algılama ölçümleri yapıldı. $Zn_{1-x}Ni_xO$ yapıların optimum çalışma sıcaklığı 85 °C olarak, $Zn_{1-x}In_xO$ yapıların ise 167 °C olarak belirlendi. Her iki seri sensörler için optimum çalışma sıcaklıklarında farklı gaz konsantrasyonlarında gaz algılama ölçümleri yapıldı. Üretilen sensörlerin 20 ve 100 ppb NO gaz konsantrasyonuna karşı duyarlılık gösterdiği görüldü. Üretilen sensörler içerisinde en yüksek duyarlılık Ni katkılı ZnO numunelerinde $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$ nikel katkılı sensöründe, In katkılı ZnO numunelerinde ise IZO-3 indiyum katkılı sensöründe elde edildi. Bu tez çalışmasında astım hastalığının tayininde kullanılan düşük seviyede NO gaz konsantrasyonlarını algılayabilecek gaz sensörleri geliştirildi.

Bilim Kodu : 20226

Anahtar Kelimeler : Gaz sensör, ZnO, NO gaz, SILAR

Sayfa Adedi : 129

Danışman : Prof. Dr. Selim ACAR

THE EFFECT OF NICKEL AND INDIUM DOPANT ON GAS SENSING PROPERTIES
OF ZnO SEMICONDUCTOR

(Ph.D. Thesis)

Baktiyar SOLTABAYEV

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

October 2019

ABSTRACT

Detecting low concentrations of NO gas is challenging, especially when these minute concentrations could elevate asthma and combustion in the open air. For these two important reasons, gas sensors have been developed in this thesis that can detect low NO gas concentrations. Metal oxide semiconductor structures were synthesized and characterized in two different series as gas sensors. In order to investigate the effect of doping metal and its ratio on gas sensing properties and to optimize, ZnO structures doped with nickel ($\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$) and indium ($\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}$) at different concentrations were grown with Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) method. The grown sensors were annealed in a nitrogen gas atmosphere at 300 °C temperature. Structural and morphological properties of the produced thin films were examined by X-ray Diffraction (XRD), Atomic Force Microscope (AFM), Scanning Electron Microscope (SEM), Optical Absorption. X-ray films are said to be made of polycrystalline amorphous structure, while the sensors produced show a change in indium and nickel concentration. Depending on the SEM image, it was observed that the morphological properties of the producing sensors changed. AFM images showed that surface roughness (RMS) of the sensors decreased with the addition of indium doping content. Looking at the optical absorption measurements, it was observed to fall in the band gap ranges due to the effect of the doping element. Also, the impedance properties of samples were investigated at the temperature of 27-250 °C in 20–1,5 MHz frequency range. The gas detection measurements were made at different temperature range to determine the working temperature of the produced gas sensor. In order to determine the operating temperature of the sensors, the gas detection measurements were made in the temperature range of 27-140 °C for $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ structures and in the temperature range of 27-187 °C for $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}$ structures. The optimum working temperature of $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{In}_x\text{ZnO}$ samples were determined as 85 °C and 167 °C, respectively. The gas sensing measurements were taken at optimal operating temperatures at different gas concentrations for both sensors. It was observed that the sensors produced were receptive to 20 and 100 ppb NO gas concentration. In this thesis, gas sensors detecting low levels of NO gas concentrations used in diagnosing asthma were developed.

Science Code : 20226

Key Words : Gas sensors, ZnO, NO gas, SILAR

Page Number : 129

Supervisor : Prof. Dr. Selim ACAR

TEŞEKKÜR

Gerek özel yaşıntımda gerekse tez çalışmam sırasında engin bilgi ve deneyimleriyle her sorunumda elinden gelen her türlü desteğini esirgemeyen, sabrını, insani ilişkilerini ve çalışkanlığını örnek aldığım tez danışmanım ve değerli hocam Prof. Dr. Selim ACAR'a en içten duygularıyla teşekkür ve şükranlarımı sunarım. Tez çalışmamın her aşamasında yardım ve desteklerini benden esirgemeyen, numuneler üretimi ve karakterizasyonu aşamasında yardımda bulunan Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Metalurji Malzeme Mühendisliği Bölümü Öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Aytunç ATEŞ'e ve Erzincan Üniversitesi Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü Öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Memet Ali YILDIRIM'a çok teşekkür ederim. Tez çalışmam sırasında bilgilerini ve deneyimlerini paylaşan, deney sistemleri kullanımında ve tez yazım süresince yardımları ve fikirlerini esirgemeyen Çankırı Karatekin Üniversitesi Eldivan Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu Dr. Öğretim üyesi Irmak KARADUMAN ER'e, Süleyman Demirel Üniversitesi Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi Öğretim görevlisi Tuğba ÇORLU'ya, Laboratuvar çalışma arkadaşlarım Gazi Üniversitesi Yüksek Lisans Öğrencileri Togzhan NURTAYEVA'ya, Ali Orkun ÇAĞIRTEKİN'e ve çalışmalarımnda katkıda bulunan Polat NARİN'e, Özkan ÖZTOPRAK'a teşekkür ederim. Varlıklarıyla daima bana huzur ve güven veren, her daim yanımda olamasalar da seslerini duyduğum anda kendimi güvende hissetmeme neden olan sevgili annem Aiman KALTENOVA'ya, sevgili babam Dauletbek SOLTABAYEV'e, canım ablam Aigerim SOLTABAYEVA'ya, canım kardeşim Azamat DAULETBEK'e gönülden teşekkürü bir borç bilirim. Bu zorlu süreçte, gülen yüzünü benden esirgemeyen, en sıkıntılı anlarımda bana olan sabrı ve konuşmaları ile beni motive eden, bana sevgisi ve saygısıyla her türlü zorluğa katlanıp uzakta olsa da varlığını hep yanımda hissettiren sevgilim, eşim, yoldaşım Gulzhan BAYAKHMETOVA'ya en içten duygularıyla çok teşekkür ederim. Bu tez çalışması TÜBİTAK-115M658 no'lu araştırma projesi ve 05/2016-21 no'lu Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimi tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Türkiyede iyi bir eğitim almam için böyle bir imkân sağlayan, tüm uluslararası öğrencilere her konuda destek veren ve yardım eden “Türkiye Bursları” programının tüm değerli personellerine ve Türkiye Cumhuriyeti'ne sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Son olarak, bu doktora tez çalışmamı beni her durumda koşulsuz destekleyen, daima yanımda olan sevgili annem'e, babam'a ve eşime manevi olarak hediye ediyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
RESİMLER LİSTESİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. NO GAZININ İNSAN SAĞLIĞI VE ÇEVRE ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ.....	5
2.1. Giriş.....	5
2.2. Azot Oksit (NO _x) Gazları	6
2.3. Azot Oksitlerin (NO _x) Oluşumu	7
2.4. Azot Oksitlerin (NO _x) Sağlığa ve Çevreye Olumsuz Etkileri	9
2.5. Elektronik Burun ve Astım Hastalığı	11
3. GAZ SENSÖRLERİ.....	13
3.1. Sensörünün Genel Tanımı	13
3.2. Gaz Sensörleri Uygulama Alanları	15
3.3. Gaz Sensörü Çeşitleri	16
3.3. Gaz Sensörlerinin Karakteristikleri.....	17
3.4. Metal Oksit Gaz Sensörleri	20
3.5. Gaz Sensörlerinin Algılama Mekanizması.....	21
3.5.1. Oksijenin adsorpsiyonu.....	23
3.5.2. Yüzey iletkenliği	23

	Sayfa
3.6. Gaz Algılama Özelliklerinin Geliştirilmesi	25
3.6.1. Nano yapı etkisi	25
3.6.2. Katkılamanın etkisi	27
3.7. ZnO'nun Genel Tanıtımı	27
3.7.1. ZnO'nun fiziksel ve kimyasal özellikleri	29
3.7.2. ZnO'nun örgü parametreleri	31
3.7.3. ZnO'nun elektronik bant yapısı	32
3.7.4. ZnO'nun kullanım alanları	32
4. GENEL TEORİK BİLGİLER.....	35
4.1. İnce Film Büyütme Yöntemleri	35
4.1.1. Tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu (SILAR) büyütme yöntemi.....	35
4.2. Yapısal Karakterizasyon Teknikleri.....	37
4.2.1. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)	37
4.2.2. X-ışını kırınımı tekniği (XRD)	39
4.2.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	41
4.2.4. Optik soğurma ölçümü.....	42
4.3. Gaz Algılama ve Empedans Ölçümleri.....	43
4.3.1. Gaz algılama ölçüm sistemi	43
4.3.2. Empedans ölçümü	45
5. MATERYAL VE YÖNTEM	47
5.1. Metal Oksit İnce Filmlerin SILAR Yöntemi ile Büyütülmesi	47
5.2. Taban Malzemelerinin Hazırlanması	47
5.3. ZnO İnce Filmlerinin Büyütülmesi	47
5.4. Ni katkılı ZnO Numunelerinin Büyütülmesi.....	49
5.5. In Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Büyütülmesi.....	50
5.6. Üretilen İnce Filmlerde IDT Kontakların Alınması.....	51

	Sayfa
5.7. Üretilen İnce Filmlerde Tavlama İşleminin Yapılması.....	52
6. ARAŞTIRMA BULGULARI	53
6.1. Giriş.....	53
6.2. Tavlanmamış Zn _{1-x} Ni _x O İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik ve Optik Özellikleri.....	53
6.2.1. Tavlanmamış Zn _{1-x} Ni _x O ince filmlerin XRD analizleri	53
6.2.2. Tavlanmamış Zn _{1-x} Ni _x O ince filmlerin SEM analizleri	54
6.2.3. Tavlanmamış Zn _{1-x} Ni _x O ince filmlerin EDAX analizleri.....	57
6.2.4. Tavlanmamış Zn _{1-x} Ni _x O ince filmlerin optik analizleri	62
6.3. Tavlanmamış Zn _{1-x} Ni _x O Sensörlerin Gaz Algılama Ölçümleri.....	64
6.3.1. Tavlanmamış Zn _{1-x} Ni _x O sensörlerin sıcaklığa bağlı ölçümleri	64
6.3.2. Tavlanmamış Zn _{1-x} Ni _x O sensörlerin gaz konsantrasyona bağlı ölçümleri	66
6.3.3. Tavlanmamış Zn _{1-x} Ni _x O sensörlerin yanıt ve geri dönüş zamanları	70
6.3.4. Tavlanmamış Zn _{1-x} Ni _x O sensörlerin seçicilik ölçümleri.....	71
6.4. Tavlanmış Zn _{1-x} Ni _x O İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik Ve Optik Özellikleri.....	72
6.4.1. Tavlanmış Zn _{1-x} Ni _x O ince filmlerin XRD analizleri	72
6.4.2. Tavlanmış Zn _{1-x} Ni _x O ince filmlerin SEM analizleri	73
6.4.3. Tavlanmış Zn _{1-x} Ni _x O ince filmlerin EDAX analizleri	74
6.4.4. Tavlanmış Zn _{1-x} Ni _x O ince filmlerin optik analizleri	76
6.5. Tavlanmış Zn _{1-x} Ni _x O Sensörlerin Gaz Algılama Ölçümleri	77
6.5.1. Tavlanmış Zn _{1-x} Ni _x O sensörlerin sıcaklığa bağlı ölçümleri	77
6.5.2. Tavlanmış Zn _{1-x} Ni _x O sensörlerin gaz konsantrasyonuna bağlı ölçümleri	78
6.5.3. Tavlanmış Zn _{1-x} Ni _x O sensörlerin yanıt ve geri dönüş zamanları	79
6.5.4. Tavlanmış Zn _{1-x} Ni _x O sensörlerin seçicilik ölçümleri.....	80
6.6. In katkılı ZnO İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik Ve Optik Özellikleri	81

	Sayfa
6.6.1. In katkılı ZnO ince filmlerin SEM analizleri	81
6.6.2. In katkılı ZnO ince filmlerin AFM analizleri.....	83
6.6.3. In katkılı ZnO ince filmlerin EDAX analizleri	84
6.6.4. In katkılı ZnO ince filmlerin XRD analizleri.....	85
6.6.5. In katkılı ZnO ince filmlerin optik analizleri	90
6.7. In katkılı ZnO İnce Filmlerin Sıcaklığa Bağlı Direnç Ölçümleri	92
6.8. In katkılı ZnO Sensörlerin Gaz Algılama Ölçümleri	94
6.8.1. Sıcaklığa bağlı gaz algılama ölçümleri	95
6.8.2. Gaz konsantrasyona bağlı gaz algılama ölçümleri.....	97
6.8.3. Yanıt ve geri dönüş zamanlarının hesaplanması.....	101
6.9. Empedans Ölçümü Sonuçları	101
7. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	109
KAYNAKLAR	115
ÖZGEÇMİŞ	127

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. NO gazının insan sağlığı üzerine etkisi	10
Çizelge 2.2. FeNO değerleri	11
Çizelge 3.1. Sensör çeşitleri ve özellikleri	15
Çizelge 3.2. Gaz sensörlerinin uygulama alanları	16
Çizelge 3.3. Bazı metal oksitlerin gaz algılama davranışları	21
Çizelge 3.4. Hedef gaza göre dirençte meydana gelen değişim	22
Çizelge 3.5. ZnO'nun fiziksel özellikleri.....	31
Çizelge 3.6. Wurtzite yapıdaki ZnO'nun örgü parametreleri	32
Çizelge 6.1. Zn _{1-x} Ni _x O ince filmlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen ($\alpha h\nu$) ² (eVcm ⁻¹) ² 'nin enerjiye bağlı grafiklerinden hesaplanan yasak enerji değerleri	64
Çizelge 6.2. Tavlanmış Zn _{1-x} Ni _x O ince filmlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen ($\alpha h\nu$) ² (eVcm ⁻¹) ² 'nin enerjiye bağlı grafiklerinden hesaplanan yasak enerji değerleri	77
Çizelge 6.3. XRD desenlerinden elde edilen ZnO ve In katkılı ZnO ince filmlerin yapısal parametreleri	88
Çizelge 6.4. İndiyum katkı oranına bağlı tane boyutunun değişimi	89
Çizelge 6.5. Üretilen ince filmlerin Eg ve Eu enerjilerin indiyum katkısına göre değişimleri.....	90
Çizelge 6.6. Numunelerin I. ve II. bölgelerdeki aktivasyon enerjileri.....	94
Çizelge 6.7. ZnO temelli sensörlerinin NO gazı algılaması için yapılan çalışmalar	100

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. NO _x emisyonlarının kaynakları.....	5
Şekil 2.2. Azot ve oksijen bileşikleri	7
Şekil 2.3. NO'nun hızlı oluşum mekanizması	8
Şekil 3.1. Gaz sensörler	13
Şekil 3.2. Çalışma prensiplerine göre sensörlerin sınıflandırılması	14
Şekil 3.3. Gaz sensörü uygulamalarında kullanılan metal oksitlerin dağılımı	20
Şekil 3.4. Hava ve NO gaz ortamlarında n-tipi ZnO:In metal oksite ait yüzey tüketim bölgesi oluşumu	22
Şekil 3.5. Oksijenin kimyasal olarak adsorbe edilmesi sonucunda meydana gelen bant bükülmesi	24
Şekil 3.6. Tanecik boyutu ile ilgili modelleme: a) $D \gg L$ (parçacık sınır kontrolü), b) $D \geq 2L$ (boyun kontrolü), c) $D < 2L$ (parçacık kontrolü)	26
Şekil 3.7. Başlığında ZnO terimi geçen makale sayısının yıllara göre değişimi	29
Şekil 3.8. ZnO'nun kristal yapıları a) kübik kaya tuzu b) kübik çinko sülfür c) hekzagonal wurtzite	30
Şekil 3.9. Wurtzit yapıdaki bir ZnO kristalinin şematik gösterimi.....	30
Şekil 4.1. SILAR ince film büyütme yönteminin şeması	36
Şekil 4.2. Taramalı elektron mikroskopunun şematik görünüşü	38
Şekil 4.3. Bragg kanununun şematik gösterimi	39
Şekil 4.4. Gaz sensör ölçüm sisteminin blok diyagramı	44
Şekil 5.1. ZnO ince filmlerin SILAR tekniğiyle büyütülme mekanizması.....	48
Şekil 5.2. In katkılı ZnO ince filmi	50
Şekil 6.1. (a) 20 döngü (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen Zn _{1-x} Ni _x O ince filmlerin XRD analizleri	54
Şekil 6.2. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen katkısız ZnO ince filmlerin SEM analizleri.....	56
Şekil 6.3. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen Zn _{0,75} Ni _{0,25} O ince filmlerin SEM analizleri.....	56

Şekil	Sayfa
Şekil 6.4. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen $Zn_{0,50}Ni_{0,50}O$ ince fimlerin SEM analizleri.....	56
Şekil 6.5. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen $Zn_{0,25}Ni_{0,75}O$ ince fimlerin SEM analizleri.....	57
Şekil 6.6. Devam (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen NiO ince fimlerin SEM analizleri.....	57
Şekil 6.7. (a) 20, (b) 30 ve (c) 40 döngü $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$ sensörlerin EDAX analizleri.....	58
Şekil 6.8. (a) 20, (b) 30 ve (c) 40 döngü $Zn_{0,50}Ni_{0,50}O$ sensörlerin EDAX analizleri.....	59
Şekil 6.9. (a) 20, (b) 30 ve (c) 40 döngü $Zn_{0,25}Ni_{0,75}O$ sensörlerin EDAX analizleri.....	60
Şekil 6.10. (a) 20, (b) 30 ve (c) 40 döngü NiO sensörlerin EDAX analizleri.....	61
Şekil 6.11. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen $Zn_{1-x}Ni_xO$ ince fimlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2$ ($eVcm^{-1}$) ² 'nin enerjiye bağlı grafikleri.....	62
Şekil 6.12. (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 sensörlerinin sabit 25 ppm NO gaz konsantrasyonunda duyarlılığa karşı çalışma sıcaklık grafiği.....	65
Şekil 6.13. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü, (c) 40 döngü ZnO sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri ve (d) duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği.....	67
Şekil 6.14. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü, (c) 40 döngü $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$ sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve (d) duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği.....	67
Şekil 6.15. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü, (c) 40 döngü $Zn_{0,50}Ni_{0,50}O$ sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve (d) duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği.....	68
Şekil 6.16. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü, (c) 40 döngü $Zn_{0,25}Ni_{0,75}O$ sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve (d) duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği.....	69
Şekil 6.17. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü, (c) 40 döngü NiO sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve (d) duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği.....	69
Şekil 6.18. 40 döngü $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerinin (a) yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu ve (b) geri dönüş-gaz konsantrasyonu grafiği.....	70
Şekil 6.19. 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.....	72

Şekil	Sayfa
Şekil 6.20. Tavlanmış $Zn_{1-x}Ni_xO$ ince filmlerin XRD analizleri	73
Şekil 6.21. (a) $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$ $Zn_{0,50}Ni_{0,50}O$ (b) $Zn_{0,25}Ni_{0,75}O$ (c) ve NiO (d) ince filmlerin SEM analizleri	74
Şekil 6.22. (a) $Zn_{0,25}Ni_{0,75}O$ (b) $Zn_{0,50}Ni_{0,50}O$ (c) $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$ ve (d) NiO ince filmlerin EDAX analizleri.....	75
Şekil 6.23. Tavlanmış $Zn_{1-x}Ni_xO$ ince filmlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2$ ($eVcm^{-1}$) ² 'nin enerjiye bağlı grafiği	76
Şekil 6.24. $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerin duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği	77
Şekil 6.25. $Zn_{1-x}Ni_xO$ 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.....	78
Şekil 6.26. $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerinin (a) yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu ve (b) geri dönüş zamanı-gaz konsantrasyonu grafiği.....	79
Şekil 6.27. $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerinin seçicilik grafikleri (a) $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$, (b) $Zn_{0,50}Ni_{0,50}O$,	80
Şekil 6.28. In katkılı ZnO ince filmlerin SEM görüntüleri: a) ZnO, b) IZO-1, c) IZO-3, d) IZO-5 ve e) IZO-7	82
Şekil 6.29. ZnO, IZO-1, IZO-3, IZO-5 ve IZO-7 numunelerin AFM görüntüleri.....	83
Şekil 6.30. In katkılı ZnO ince filmlerin EDAX görüntüleri: a) ZnO, b) IZO-1, c) IZO-3, d) IZO-5 ve e) IZO-7	85
Şekil 6.31. ZnO, IZO-1, IZO-3, IZO-5 ve IZO-7 numunelerinin XRD deseni	86
Şekil 6.32. XRD desenlerinden elde edilen ince filmlerin (002) düzlemindeki 2θ (derece), FWHM (tam maksimum yarı genişliği) ve şiddetleri.....	87
Şekil 6.33. ZnO, IZO-1, IZO-3, IZO-5 ve IZO-5 ince filmlerin soğurma spektrumu ve soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen yasak enerji aralığı (E_g) a) Urbach enerji c) yasak enerji aralığı ve Urbach enerji ile birlikte olan grafikleri.....	91
Şekil 6.34. Üretilen numunelerinin $\ln R-1000/T$ (K^{-1}) grafiği ve indiyum katkı oranına bağlı direnç değişimi.....	93
Şekil 6.35. Üretilen a) ZnO b) IZO-1 c) IZO-3 d) IZO-5 ve e) IZO-7 numunelerinin $\ln R-1000/T$ (K^{-1}) grafiği	93
Şekil 6.36. Üretilen a) IZO-1 b) IZO-3 c) IZO-5 ve d) IZO-7 numunelerinin sabit 50 ppm NO konsantrasyonunda sıcaklığa bağlı grafiği.....	96

Şekil	Sayfa
Şekil 6.37. Üretilen numunelerin 167 °C’de 50 ppm konsantrasyonunda yapılan direnç – zaman grafiği	97
Şekil 6.38. IZO-3 için 167 °C sabit sıcaklığında 10 ppb ile 100 ppm NO gaz konsantrasyonları aralığında elde edilen duyarlılık-zaman grafiği.....	98
Şekil 6.39. IZO-3 için 10 ppb ile 100 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında 167 °C’de duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği.....	99
Şekil 6.40. IZO-3 numunesi için 50 ppm NO gaz konsantrasyonunda 167 °C’de yanıt ve geri dönüş zamanları	101
Şekil 6.41. Üretilen ZnO, IZO-1, IZO-3, IZO-5 ve IZO-7 numunelerin 300 - 525 K sıcaklık aralığında frekansa bağlı $Z'(\Omega)$ grafiği.....	103
Şekil 6.42. Üretilen ZnO, IZO-1, IZO-3, IZO-5 ve IZO-7 numunelerin 300 - 525 K sıcaklık aralığında frekansa bağlı $Z''(\Omega)$ grafiği.....	104
Şekil 6.43. Üretilen ZnO, IZO-1, IZO-3, IZO-5 ve IZO-7 numunelerin 300 - 525 K sıcaklık aralığında Cole-Cole grafiği	106
Şekil 6.44. Üretilen ZnO, IZO-1, IZO-3, IZO-5 ve IZO-7 numunelerin 450 K sıcaklığında Cole-Cole grafiği	107

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Taramalı elektron mikroskobu.....	38
Resim 4.2. X-ışınları kırınımı cihazı.....	40
Resim 4.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM WORKSHOP TT-2)	41
Resim 4.4. Optik soğurma cihazı.....	43
Resim 4.5. Gaz sensör ölçüm sistemi (a) ve sensör hücresi (b).....	44
Resim 4.6. Keysight E4990A empedans cihazı.....	45
Resim 5.1. Laboratuarda SILAR yöntemi ile yapılan ince film büyütme çalışmaları....	49
Resim 5.2. SILAR yöntemi ile büyütülen ince filmler	50
Resim 5.3. Interdijital kontak üretimi için hazırlanan metal maskeler	51
Resim 5.4. Termal buharlaştırma cihazı	51
Resim 5.5. Tavlama fırını	52

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
$\text{\AA}$	Angstrom
cm^3	Santimetre küp
d	Numune kalınlığı
g	Gram
I	Akım
M	Molarite
mm	Milimetre
nm	Nanometre
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece
$^{\circ}\text{K}$	Kelvin
R	Direnç
R_g	Gaz ortamındaki direnç
R_h	Hava ortamındaki direnç
V	Voltaj
Z	Empedans
ρ	Özdirenç
Ω	Ohm
π	Pi
Kısaltmalar	Açıklamalar
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
Au	Altın
CH₄	Metan
esd	Eşik Sınır Değeri
In	Indium
In(NH₃)₄	Indium-amonyak

Kısaltmalar**Açıklamalar****MIS**

Metal-Yalıtkan-Yarıiletken

Ni

Nikel

NH₃

Amonyak

NO

Azot Monoksit

NO₂

Azot Dioksit

NO_x

Azot Oksitleri

O₂

Oksijen

OH

Hidroksit

ppb

Milyarda Bir

ppm

Milyonda Bir

RMS

Yüzey Pürüzlüğü

SEM

Taramalı Elektron Mikroskobu

SILAR

Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyonu yöntemi

vb

Ve Benzeri

Zn(NH₃)₄

Çinko-amonyak

ZnO

Çinko Oksit

ZnCl₂

Çinko Klorür

XRD

X-Işını Kırınımı

1. GİRİŞ

Son yıllarda dünyada endüstriyellemenin artması sonucunda endüstriyel kaynaklı kirleticiler çevre kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Bu kirleticiler çok çeşitli olup birçok kaynaktan meydana gelerek çevreyi kirletmekte ve dolayısıyla insan ve diğer canlıların sağlığını olumsuz etkilemektedir. Hava kirliliği, insan sağlığını direkt etkileyen maruz kalınması en yaygın olan çevre kirlenmesidir. Endüstriyel kaynaklı birçok zehirli kirletici içermektedir. Özellikle yanma işlemleri sırasında yanmanın tam gerçekleşmemesi sonucu açığa çıkan zararlı gazlar gibi faktörler çevreyi kirletmekte, hava kirleticileri arttırmakta ve bundan dolayı insan sağlığı da etkilenmektedir [1,2].

Hava kirliliğine en çok neden olan zararlı gazlar ve maddeler [3];

- Karbonoksitler (CO_x),
- Azotoksitler (NO_x),
- Kükürtoksitler (SO_x),
- Asılı partiküller (parçacıklar – tozlar),
- Diğer kirletici maddelerdir.

Birçok zararlı gazların arasında en yaygın ve en zararlı hava kirleticileri SO_x , CO_x ve NO_x olmak üzere çevreye ve insan sağlığına olumsuz etki eden gazlardır [4]. Bilim insanları tarafından son yıllarda azot oksitlerinin sağlık üzerindeki etkileri araştırılmaktadır [5]. Hava kirliliği ve insan sağlığına olumsuz etkisi konusunda azotoksit bileşiklerinin en önemli iki tanesi azotmonoksit (NO) ve azotdioksit (NO_2) gazları büyük önem taşımaktadır [6]. NO gazı yağda çözünen, hücre zarlarından kolaylıkla geçebilen, kısa yarı ömre sahip, renksiz ve son derece toksik bir gazdır [7]. Düşük konsantrasyon da iken NO gazı toksik değildir ve önemli fizyolojik işlevlerin gerçekleşmesinde büyük önem alır. Genelde NO gazı atmosferde doğal gaz çevrimine girerek, nitrik asit (HNO_3) oluşumuyla sonuçlanan zincirleme reaksiyonları tamamlar. Atmosferdeki HNO_3 oluşumu ise asit yağışının oluşmasına neden olur ve çevreye olumsuz etki eder. Aynı zamanda NO gazı hava ile temas ettiğinde hızla oksijen ile reaksiyona girerek NO_2 gazına dönüşür. NO_2 gazı NO gazına göre dokuya daha fazla hasar verebilecek toksik bir gazdır. Ayrıca NO gazı, insanlar tarafından solunduktan sonra akciğerler aracılığıyla kana geçmekte ve kırmızı kan hücrelerinin içerisinde bulunan

dokulara oksijen taşıyan hemoglobinle bağlanmaktadır. NO molekülleri hemoglobin ile birleşmesi sonucunda vücudumuzda varolan oksijen azalarak NO ile yer değiştirmekte ve kalp, beyin ve diğer organlarımızı çalışmaz hale getirilmektedir [8]. Bu nedenle zararlı NO gazının algılanması, kontrolün sağlanması, özellikle insanların sağlığı için önem taşımaktadır. Yaşanılan ortamın hava kalitesi iyi olması sağlık açısından çok önemli olduğundan bilim insanları çeşitli gaz sensörleri geliştirerek havada bulunan zehirli gazların tespit edilmesi konusunda yoğun bir şekilde çalışmaktadırlar [9].

Astım hastalığı, çocukluk çağına en sık rastlanan, kronik bir akciğer hastalığıdır [10]. Astım hastalığına neden olan en önemli üç faktör; alerji, solunum yolu enfeksiyonu ve insan sağlığını olumsuz etkileyen zehirli gazlardır. Özellikle sanayileşmenin ve motorlu taşıtların sayısının artmasıyla, NO gibi zararlı gazların oluşumu artmaktadır. Bu konu, hava kirliliğini giderek daha da önemli bir sorun haline getirmiştir.

Wilhelm Siemens tarafından 1860 yılında imal edilen ilk sensör nikel bir telin elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa bağlı değişimini incelemiştir. Günümüzde insan sağlığının ve çevre kirliliğinin önemli bir yer tutması nedeniyle yanıcı, patlayıcı ve zehirleyici gazların algılanmasına yönelik araştırmalar artmaktadır. Bu doğrultuda sensörlerin önemi ortaya çıkmaktadır [11]. Sensörler çevredeki bir uyarıcıdan gelen ve insan duyu organları ile hissedilmeyen veya çok az hissedilebilen kimyasal ve fiziksel uyarıları hassas bir şekilde algılayıp ölçülebilen niceliklere çeviren elektronik devre elemanlarıdır [12]. Gaz ortamında çalışabilen ve bu ortamdaki gazın varlığını, cinsini veya yoğunluğunu algılayabilen sensörlere ise gaz sensörleri denir [13]. Gaz sensörleri atmosferik gazların algılama, ortaya çıkarma ve analiz edilmesini sağlar. Bu nedenle gaz sensörleri birçok endüstriyel uygulamalarda kullanılır. Örneğin maden ocaklarında zehirli ve patlayıcı gazların ortaya çıkarılmasında, kalıntı gaz sızıntılarının önlenmesi ve atmosferik kirliliği kontrol etmek için kullanılır.

Gaz sensörlerinin çalışma prensibi genel olarak hedef gazın, algılayıcı yüzeye tutunması sonucunda algılayıcı yüzeyin fiziksel özelliklerinin (elektriksel, hacim, titreşim) değiştirmesine dayanmaktadır [14]. Gaz sensörleri yapımında yarıiletken malzemeler gün geçtikçe daha çok tercih edilmektedir. Yarıiletken gaz sensörlerinde diğer gaz sensörlerinde farklı olarak elektrik direncinin direkt ölçülmesi ile hedef gaz konsantrasyon değişimi nicel

bir şekilde yapılabilir [15,16]. Metal oksit yarıiletken gaz sensörleri (MOS) gaz sensörlerinde, kolay üretilmesi, ucuz olması ve değişik gazlara karşı yüksek duyarlılıklar elde edilebilmesi nedeniyle en çok kullanılan sensör çeşididir [17]. Bir metal oksit yarıiletken gaz sensöründe serbest elektronların hedef gaz molekülleri ile etkileşmesi sonucu elektriksel karakterizasyon değişmektedir. Bu değişim, yarıiletken gaz sensörünün hedef gazı algılama biçimi olarak tanımlanır. Hedef gaz molekülleri ile sensör yüzeyi arasındaki etkileşmeler, adsorpsiyon ve absorpsiyon olaylarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca farklı tipte gaz sensörlerine kıyasla MOS sensörü hızlı tepki süresine sahip olduğu bilinmektedir [18].

Farklı üretim metotları, katkılama, tavlama, farklı kontakt materyalleri, farklı metal oksit yüzeylerinin kullanılması MOS gaz sensörlerinin duyarlılıklarına etki etmektedir. Yapılan literatür çalışmaları göstermektedir ki farklı üretim metodları farklı duyarlılıklara yol açmaktadır. Örneğin gaz sensör malzemesi olarak kullanılan nanoyapılı ince filmleri üretmek için kimyasal buhar biriktirme, Atomic layer deposition (ALD, atomik tabaka biriktirme) [19], termal buharlaştırma, püskürtme, sol-jel, Spin Coating (SC, döndürme ile kaplama) ve Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR, Ardışık İyonik Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyonu) gibi birkaç fiziksel ve kimyasal büyütme teknikleri geliştirilmiştir. Bu teknikler arasında SILAR, ucuz, güvenli, kolay uygulanabilir ve sentez süresince değişik parametrelerin kolaylıkla kontrol edilebilmesine imkân tanıma gibi avantajlara sahip olan bir yöntemdir. SILAR, diğer yöntemlere kıyasla son yıllarda oldukça çok kullanılmaktadır [20]. Gaz sensörleri için nanoyapılı ince filmlerin fiziksel performanslarını geliştirmek amacıyla çeşitli parametrelere başvurulmaktadır. Bu parametrelerden önemli olan bir tanesi katkılama [21]. Katkılama işlemi nanoyapılı metaloksit yarıiletken malzemelerinin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerini değiştirerek iyi kalitelere sahip yeni malzemeler elde etme imkanını sağlayan bir tekniktir [22]. Üstelik malzemelerin başlıca fiziksel ve kimyasal özelliklerini artırmak için Ni, Al, Fe, Cu, Sn ve In gibi birçok katkılama elementi araştırmacılar tarafından kullanılmaktadır [23,24]. Bunların farklı konsantrasyonlarının fiziksel ve kimyasal özelliklere etkisi birçok araştırmacı için bir odak noktası haline gelmiştir.

Bu tez çalışmasında ilk olarak Ni katkılı ZnO ince filmleri 20, 30 ve 40 döngüde SILAR yöntemi ile üretilmiştir. $Zn_{1-x}Ni_xO$ üretilen numunelerde yapısal, optiksel, elektriksel ve NO gaz algılama özellikleri incelendi. Uzun ömürlü olması, kimyasal ve termal olarak kararlı özellik

göstermesi nedenlerinden dolayı metaloksit sensör malzemesi olarak çinkooksit metaloksit (ZnO) tercih edildi. Analizlerin sonunda 40 döngüde üretilen numunelerin daha yüksek NO gaz duyarlılığı gösterdiği tespit edildi. Ardından 40 döngüde üretilen numuneler 300 °C azot gazı ortamında 13 dakika tavlandıktan sonra tüm analizler tekrar yapıldı. İkinci olarak indiyum (In) katkılı ZnO numuneleri 40 döngüde üretilerek 300 °C azot gazı ortamında 13 dakika tavlandıktan sonra yapısal, optiksel, elektriksel ve NO gaz algılama özellikleri sistematik bir şekilde incelendi.

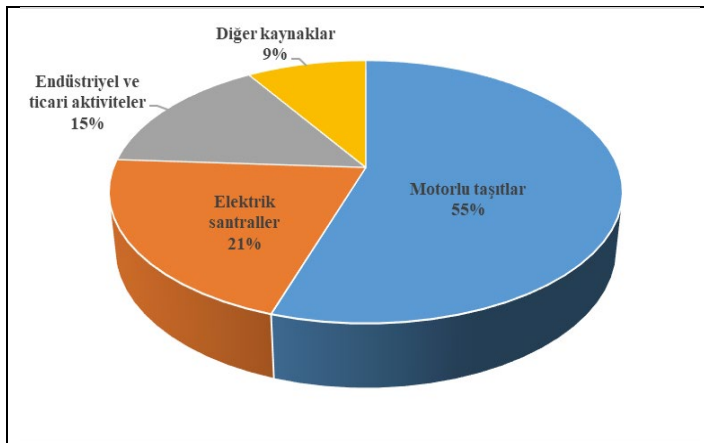
Üretilen ince filmlerin arasında nikel katkılı sensöründe ($Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$) 25 ppm NO gaz konsantrasyonunda 85 °C çalışma sıcaklığında % 40 duyarlılık elde edildi. Bütün elde edilen bu sonuçların literatür ile uyumlu olduğu ve bununla birlikte SEM, XRD ve EDX analizleri ele alındığında ince filmlerin taban malzeme üzerine başarı ile büyütüldüğü görüldü. Bu çalışmada üretilen numuneler insan sağlığına ve çevreye zarar veren zehirli NO gazının tespitinde kullanılacak gaz sensörleri için umut verici bir malzeme olması hedeflenmiştir.

Bu tez çalışması yedi bölümden oluşmaktadır. Bölüm 1’de tez çalışmasının amacı ve genel bilgiler verilmektedir. Bölüm 2’de NO gazının insan sağlığı ve çevre üzerindeki etkileri hakkında bilgilendirme yapıldı. Bölüm 3’te ise gaz sensörleri hakkında önemli bilgiler verildi. Bunun yanı sıra gaz sensörlerinin genel özellikleri, karakteristikleri, algılama mekanizması ve gaz sensörleri için ZnO malzemesinin kullanılması hakkında bilgiler verilmektedir. Bölüm 4’te tez çalışmasında ince film büyütme yöntemi ve numunelerin yapısal, morfolojik, elektriksel ve optiksel analizlerinde kullanılan yöntemler anlatıldı ve deneysel ölçüm sisteminden bahsedildi. Bölüm 5’te SILAR büyütme yöntemi ile numunelerin büyütülmesi ve inter dijital kontak üretimi anlatılmaktadır. Bölüm 6’da ise elde edilen araştırma bulguları verilmektedir. Bölüm 7’de de tartışma ve sonuç tartışılmaktadır.

2. NO GAZININ İNSAN SAĞLIĞI VE ÇEVRE ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ

2.1. Giriş

Genel olarak azot oksit (NO_x) gazları en tehlikeli hava kirleticileri arasındadır [25]. Toksikolojik açıdan en önemli azot oksitlerden ikisi azot monoksit (NO) ve azot dioksittir (NO_2). İnsan ve canlıların sağlığına son derece zararlı oldukları ve ayrıca hava kirliliğinin temel bir nedeni olduğu bilinmektedir. NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) bir yanma işleminde olduğu gibi, yüksek sıcaklıklarda yakıt yakıldığında NO_x gazları meydana gelir [25]. Şekil 2.1'de gösterildiği gibi, NO_x 'in açığa çıkmasından başta motorlu taşıtlar olmak üzere, elektrik santraller, diğer endüstriyel fabrikalar ve fosil yakıtlar sorumludur. NO_x gazları ve kükürt oksitler, SO_2 ve SO_3 , asit yağmuru için öncüdür ve başlangıçta üretildikleri yerden bir kaç km uzaklığa dağılabilirler. Bu gazlar sırasıyla nitrik asit (HNO_3) ve sülfürik asit (H_2SO_4) oluşturmak için reaksiyona girer. Asit yağmuru çevreyi etkiler ve bununla birlikte birçok doğal biyolojik sistemi etkilemiş olur. Asit yağmurlarının sonuçları olarak orman yangınları, binaların aşınması, insanlarda ve hayvanlarda solunum sorunları olarak görülmektedir [1]. NO_x gazları da fotokimyasal sislenmeye neden olur ve bu nedenle, troposferdeki ozon tabakasının tahrip olması için önemli bir faktördür [2]. Büyük şehir alanlarında yaygın olarak görülen duman oluşumu, NO_x türleri ve ultraviyole (UV) ışıkla reaksiyona giren hidrokarbonların bir kombinasyonundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.1. NO_x emisyonlarının kaynakları

NO yüksek konsantrasyonlarda toksik olmasına rağmen, yaşam süreçleri için az miktarda NO gereklidir [9,25]. Biyomedikal alanda NO ve NO₂'nin sağlık ve fizyolojik etkileri üzerine birçok çalışma yapılmıştır [1-3,5,7]. Biyokimyasal işlemlerde NO'nun kritik bir rol oynadığı tespit edilmiştir.

NO_x gazlarının tespiti ve ölçümü, hem çevre korumada hem de insan sağlığında büyük öneme sahiptir. NO_x sensörleri, hem yanma sistemlerinin geri besleme kontrolü hem de hava kalitesinin kontrol edilmesi için çok önemlidir. Yanma egzoz kontrolünde, NO gazının tespiti NO₂'den daha önemli olarak bilinmektedir. Bu nedenle, NO tespiti için oldukça seçici bir malzeme gerekmektedir. NO_x karışımındaki NO konsantrasyonu, oksijensiz koşullar altında (yağsız yanma koşulları) ve 150-550 °C'ye kadar çalışma sıcaklıklarında 0 ila 1000 ppm arasında değişebilir. Bu nedenle, NO_x tespiti için zorlu ortamlarda kararlı ve net bir sinyal sağlayabilen sensörlere ihtiyaç duyulur.

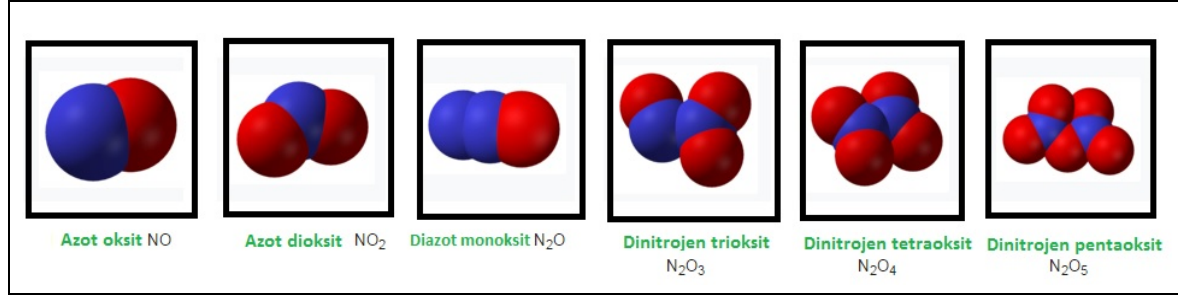
Hava kalitesi izleme sistemleri için, NO₂ ve NO için eşik sınır değeri (TLV), Amerikan Devlet Endüstriyel Hijyenisti Konferansı'nın (ACGIH) güvenlik standartlarında listelenen sırasıyla 3 ve 25 ppm'dir. ACGIH göre NO ve NO₂ gazları tespit edilecek ana gazlar sırasındadır. İnsan vücudu için ciddi toksisite sınırı olan düşük konsantrasyon (0-150 ppm) aralığında NO_x tespit edilmesi gerekir. ZnO, SnO₂, WO₃ veya In₂O₅ gibi gaz sensör cihazlarında kullanılan tipik metal oksitler, nispeten düşük NO₂ konsantrasyonlarına maruz kalsalar bile, NO₂'ye kıyasla NO'dan çok daha duyarlıdır. Bununla birlikte bu oksitlerle NO'ya kabul edilebilir sensör tepkileri de elde edilir [26].

2.2. Azot Oksit (NO_x) Gazları

Genel olarak en çok bilinen azot oksitlerin bileşikleri şunlardır: azot monoksit (NO), azot dioksit (NO₂), diazot monoksit (N₂O), diazot trioksit (N₂O₃), diazot tetraoksit (N₂O₄) ve diazot pentaoksit (N₂O₅). Bunlardan NO ve NO₂ en önemli kirletici gazlardır [27]. Azot ve oksijen bileşikleri Şekil 2.2'de verilmektedir.

Yüksek ($T \geq 1200$ °C) sıcaklıklarda oluşan NO_x gazları oldukça reaktiftir. NO_x bazı türü renksiz ve kokusuzdur. Bundan dolayı elimine edilmeden solunum yollarının en uç kısımlarına kadar teneffüs edilir ve zarar verirler. Yaklaşık 1200 – 1300 °C sıcaklıklar

arasında yanma sonucu NO ve NO₂ gazları oluşurlar. Havaya salınan NO havadaki oksijen ile reaksiyona girerek hızlı bir sürede NO₂'ye değişir. NO yağda çözünen, hücre zarlarından kolaylıkla geçebilen, kısa yarı ömre sahip, renksiz ve son derece toksik bir gazdır. Düşük konsantrasyonlar (10 ppb ve 5 ppm arası) da iken NO toksik değildir ama önemli fizyolojik işlevlerin gerçekleşmesinde rol alır.



Şekil 2.2. Azot ve oksijen bileşikleri

2.3. Azot Oksitlerin (NO_x) Oluşumu

NO_x'in atmosferdeki varlığının yaklaşık olarak %50'si araba motorlarından ve sabit yakma tesislerinden meydana gelmektedir [25]. NO_x yakıt içindeki azotlu maddelerden olduğu gibi, yüksek sıcaklıkta yakma santrallerinde kullanılan azotun oksijenle birleşmesinden de meydana gelmektedir. Kentsel bölgelerde araba sayısındaki artışa bağlı olarak NO_x konsantrasyonları da artmaktadır. Genel olarak bazı ülkelerde SO₂ ve CO₂ azalma gösterirken, artan motorlu arabaların sayısı ve sanayileşme nedeniyle NO_x artış göstermektedir [25,28]. NO_x yanma olaylarından sonra hava ortamına atılan en önemli kirlenici maddeler olarak bilinmektedir.

B. B. Zeldovich, 1940'larda yanma sırasında azot oksit oluşum mekanizmasının açıklamasını önermiştir. NO_x oluşumunun üç ana mekanizması bilinmektedir [29]:

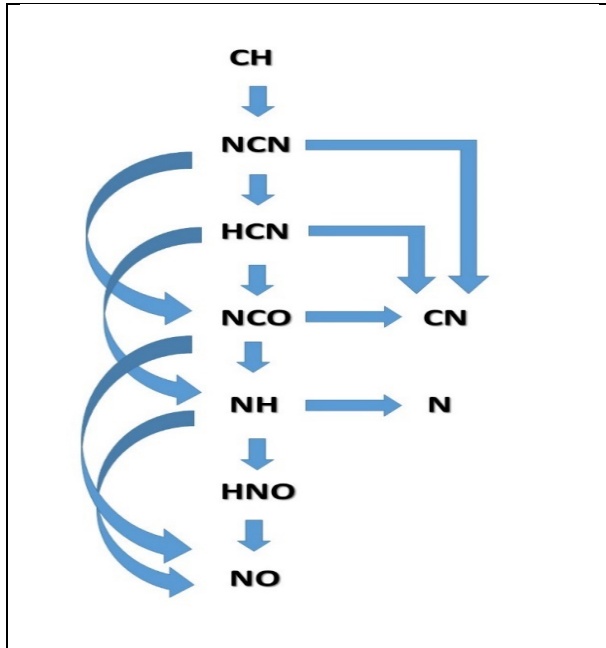
- Termal mekanizma veya Zeldovich'in yüksek sıcaklık mekanizması
- Kimyasal olarak da adlandırılan hızlı mekanizma
- Azot içeren yakıt bileşenlerinden NO_x oluşumuyla ilişkili yakıt mekanizma

NO oluşumunun ek yolları, azot oksit N₂O ve NH radikalinin reaksiyonlarıyla ilişkilidir [2].

Zeldovich mekanizması

Yanma bölgesindeki yüksek sıcaklıktaki azot oksidasyon mekanizması, 1940'ların ortalarında B. Zeldovich tarafından önerildi ve yanma sırasında azot oksitlerin oluşumu için ana mekanizma olarak kabul edildi. Bu mekanizma Şekil 2.3'te gösterildiği gibi temel aşamaları içerir.

Yanma sırasında oksijen (O_2) ikiye bölünerek $2O$ oluşur ve sonra aşağıdaki denklemlerine göre serbest radikallerle NO ve NO_2 oluştuğu kabul edilmektedir [29].



Şekil 2.3. NO'nun hızlı oluşum mekanizması

NO havanın içinde bulunan nem ile birleşerek nitrat asidine dönüşür ve bu asidin de canlıların sağlığı üzerinde önemli etkileri bulunmaktadır. NO emisyonları atmosferde nitrik asit (HNO_3) oluşumuyla sonuçlanan zincirleme reaksiyonları tamamlarlar. Yüksek ısılarda ve yıldırım çakması sırasında hava ortamında kendiliğinde NO oluşabilir. Aşağıdaki

denkleme göre NO hava ile reaksiyona girdikten sonra kısa bir zamanda NO₂'ye dönüşür ve NO₂ suda kolay çözünerek asit çözeltisi oluşturabilir [29].



2.4. Azot Oksitlerin (NO_x) Sağlığa ve Çevreye Olumsuz Etkileri

NO ve NO₂ gazları diğer zararlı gazlar arasında özellikle insan sağlığına etkisi daha yüksektir. NO insan sağlığı üzerindeki en önemli etkisi hemoglobin ile bağlanma yeteneğinin CO'den 1000 kat daha fazla olmasıdır. Atmosferdeki NO ve NO₂ gazları birlikte bulunur, bu nedenle insan vücudu üzerindeki ortak etkileri bilim insanları tarafından daha çok araştırılmaktadır. Otomobillerde ve termik santrallerde yakıtın yanması sırasında, azot monoksit formunda yaklaşık %90'ı azot oksitler oluşur ve kalan %10 azot dioksittir. Bununla birlikte, kimyasal reaksiyonlar sırasında, NO'nin önemli bir kısmı çok daha tehlikeli bir bileşik olan N₂O'ya dönüştürülür. NO gazı renksiz bir gazdır ve hava yollarını tahriş etmez ve bu nedenle bir kişi NO gazını hissetmeyebilir [30]. NO gazı solunduğunda, CO gibi hemoglobine hızlı bir şekilde bağlanır. Bu durumda, Fe²⁺ iyonu Fe³⁺ iyonuna dönüşürken hızlı bir şekilde methemoglobine dönüşen dengesiz bir nitroso bileşiği oluşur. Fe³⁺ iyonu O₂'yi ters şekilde bağlanamaz ve bu nedenle oksijen transfer sürecinden çıkar. Metemoglobin kan konsantrasyonunun %60-70'i öldürücü olarak kabul edilir [3]. Ancak böyle bir sınır değeri yalnızca kapalı alanlarda ortaya çıkabilir ve açık havada mümkün değildir.

Patolojik etkileri ise NO₂'nin bir kişiyi solunum yolu hastalıklarına neden olan patojenlere karşı daha duyarlı hale getirmesiyle ortaya çıkar. Yüksek konsantrasyonlarda azot dioksit ortamında maruz kalan kişilerin üst solunum yolu nezlesi, bronşit, grip ve zatürre geçirme olasılığı daha yüksektir. Ek olarak, kendi içinde azot dioksit solunum hastalıklarına neden olabilir. İnsan vücudunda NO₂ gazı nem ile temas ettiği zaman, akciğerlerin alveollerinin duvarlarını aşındıran NO ve HNO₃ oluşturur. Aynı zamanda alveollerin ve kan, kılcal damarlarının duvarları, kan serumu lümen boşluğuna geçecek kadar geçirgen hale gelir. Solunan hava, bu akışkan içinde çözünerek, daha fazla gaz değişimini önleyen bir köpük oluşturur. Pulmoner ödem, genellikle ölümcül olan ortaya çıkar. Azot oksitlere uzun süre

maruz kalmak bronş köklerinde hücrelerin genişlemesine (alveollerin solunum yollarının ince dalları), akciğerlerin bakterilere karşı direncinin bozulmasına ve alveollerin genişlemesine neden olur. Bazı araştırmacılar, atmosferde azot dioksit içeriği yüksek olan alanlarda, kalp ve kanser hastalıklarından kaynaklanan ölümlerin arttığını ispat etmişlerdir.

NO₂ nemli bir yüzeyle (gözün mukoza zarları, burun, bronşlar) temas ettiğinde, nitrik ve azot asitleri oluşur, mukoza zarlarını tahriş eder ve akciğerlerin alveoler dokusunu etkiler. Yüksek konsantrasyonlarda azot oksitlerde, astımlı bulgular ve pulmoner ödem ortaya çıkar. Azot oksit içeren havanın düşük konsantrasyonlarda solunması, bir kişinin rahatsız edici etkileri yoktur ve olumsuz sonuçlara yol açmaz. Normu aşan konsantrasyonlarda azot oksitlere uzun süre maruz kaldığında insanlar kronik bronşit hastalığına yakalanır, gastrointestinal mukozanın iltihaplanması kalp rahatsızlığı ve sinir rahatsızlıklarından muzdariptir. Ayrıca NO₂ havadan ağırdır, bu nedenle çöküntülerde toplanır, hendeklenir ve araç bakımı sırasında büyük tehlike oluşturur [31].

Çizelge 2.1. NO gazının insan sağlığı üzerine etkisi

NO gaz konsantrasyonu	Etkiler
25 ppm	Uzun süre maruziyet için en fazla izin verilebilen konsantrasyondur
25-60 ppm	Kısa sürede boğaz tahrişi
60-100 ppm	Öksürük
100-200 ppm	Kısa süreli maruziyet için bile tehlikelidir
≥200 ppm	Kısa sürede ölüm

Ölüme yol açan hastalıklar sıralamasında, solunum sistemi hastalıkları 4. sırada yer almaktadır. Havadan gelen zararlı gazlar ilk olarak insanın üst solunum sistemine girer. Zararlı gazlar akciğerlerden geçerek dolaşım sistemine girerler ve bu sebepten dolayı diğer fizyolojik işlemlere zarar verirler.

Sis (smog) ve asit yağmuru oluşumunda NO_x gazların rolü çok büyüktür. Sis, özellikle çocuklar ve yaşlılar, kalp ve akciğer defekti, bronşit, astım, amfizem hastaları için tehlikelidir. Sis nefes darlığı, zorluk ve solunum durması, uykusuzluk, baş ağrısı ve öksürüğe neden olabilir. Aynı zamanda gözler, burun ve gırtlak mukozalarının iltihaplanmasına ve

bağışıklık sisteminin zayıflamasına neden olur. 200 ppm'den daha fazla atmosferik havadaki azot oksitlerin içeriği, bazı bitki türlerine zarar verir. Ayrıca, NO_x vejetasyon üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir, yaprak plakalarında nitrik ve azotlu asit çözeltileri oluşturur. Aynı özellik azot oksitlerin yapı malzemeleri ve metal yapılar üzerindeki etkisinden de kaynaklanmaktadır [31].

2.5. Elektronik Burun ve Astım Hastalığı

1970 yılında elektronik burun ile ilgili araştırmalar ilk olarak İngiltere’de başlamıştır. Warwick Üniversitesi’nde araştırma ve ilk örnekler üretilmiştir. Elektronik burun, yapı olarak gaz algılayıcı sensörlerin kullanımına uygun veri izleyiciden meydana gelmektedir. Elektronik burun sisteminde bulunan gaz sensörleri toplanan verileri elektrik sinyaline çevirirler. Elektronik burun sistemiyle birlikte üretilen gaz sensörlerin boyutları azalmakta ve maliyeti bakımından da daha uygun bütçeye gelmektedir. Başta sağlık sektöründe olmak üzere, hava kirliliğinin tayininde, askeriye ve gıda alanında kullanılmaktadır [6,32].

İnsan nefesinde belirli bir konsantrasyonun üzerindeki varlığı astım hastalığını işaret eden NO gazı ayrıca yanma sonucunda açığa çıkan hava ve kirliliğine en çok neden olan zararlı gazlardan biridir. Astım hastalarında hava yollarında enzim salınımı gerçekleşir ve NO gazının salınımının arttığı gözlemlenmiştir. Sağlıklı bir insanın nefesinde FeNO değeri 5-20 ppb konsantrasyonunda kabul edilebilir seviyelerdir. Astım hastalığı olan insanlarda ise bu seviyeler yaklaşık olarak 50 ppb seviyesindedir [33]. Çizelge 2.2’de FeNO değerleri verildi. Bu sebepten dolayı bu tez çalışmasında astım hastalığının tayininde kullanılan düşük seviyede NO gaz konsantrasyonlarını algılayabilecek gaz sensörleri geliştirildi.

Çizelge 2.2. FeNO değerleri

<i>FeNO (ppb)</i>	<i>Normal</i>	<i>Ortalama</i>	<i>Yüksek</i>
Yetişkinler	<20-25	20/25-50	>50
Çocuklar	<15-20	15/20-35	>35
Tanı Kılavuzu	Astım tanımı desteklemez	Astım tanımı destekler	Astım tanımı destekler
Takip	-	2-4 haftada FeNO seviyesinin ölçülmesi	2-4 haftada FeNO seviyesinin ölçülmesi

3. GAZ SENSÖRLERİ

3.1. Sensörünün Genel Tanımı

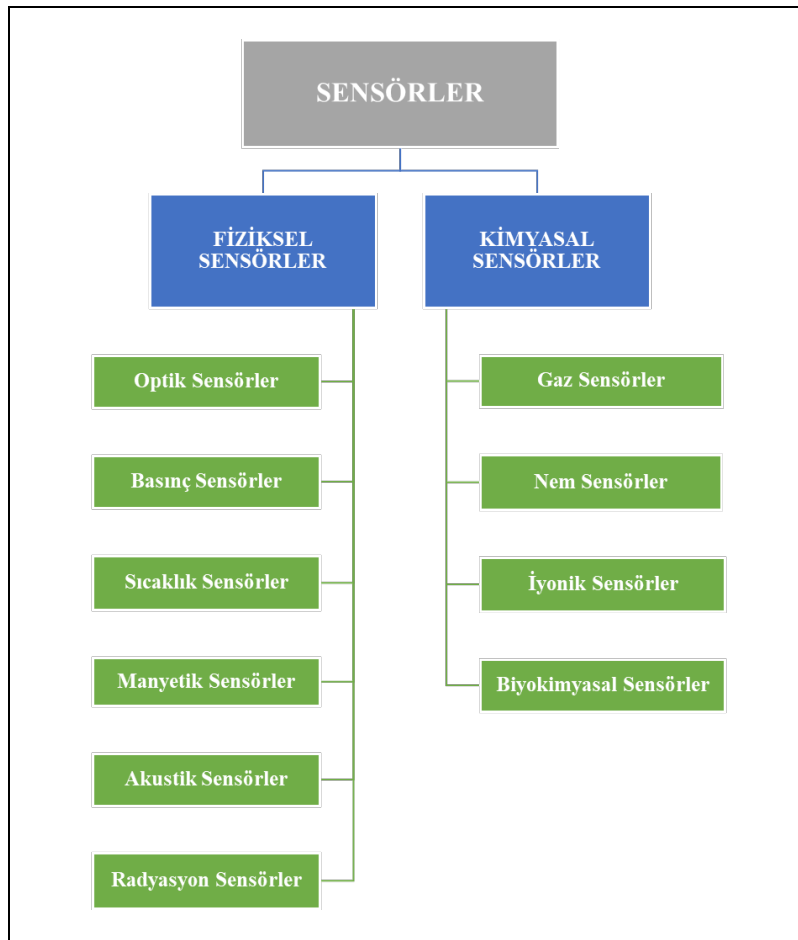
Sensör genel bir tanım ile, maruz kaldığı etkileri farklı tepkiler halinde uyarılar olarak gösteren bir cihazdır. Diğer bir tanımı ise giriş değişkenlerini uygun sinyallere dönüştüren bir ölçüm zincirinin parçasıdır. Bu yüzden sensörler çevremizde meydana gelen değişimleri algılayabilmek adına farklı uygulama alanlarında farklı amaçlar için kullanılır [34]. Gaz sensörleri söz konusu olduğunda ise, gaz ortamında ki fiziksel ve kimyasal değişimleri elektrik sinyaline dönüştüren aygıtlardır. Bir gaz sensörünün, bulunduğu ortamda bir gaza maruz kaldığında; elektriksel, kütsel, optik ya da ısı özelliklerinde meydana gelen değişimler sonucu ortaya çıkardığı tepkileri sensör tepkisi olarak tanımlamak mümkündür [35]. Ticari olarak kullanılan gaz sensörlerinin çoğu, direnç ya da iletkenlikte yakalanan değişimi bir elektriksel sinyale dönüştürerek algılama prensibine dayanmaktadır.

Sensörler otuz yılı aşkın süredir birçok alanda kullanılmaktadır. Sensörlerin özellikle otomasyon ve robot teknolojilerinde kullanımı günümüzde en yaygın kullanım alanıdır. Sensörlerin kullanım alanlarının her geçen gün artması birçok şirketin ve araştırma kurumunun çalışmalarını bu yöne kaydırmasına sebep olmuştur [36]. Şekil 3.1’de çeşitli gaz sensörleri gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Gaz sensörler

Sensörler sinyalleri dönüştürme prensiplerine, amaçlarına, çıkış sinyallerine, malzeme ve üretim teknolojilerine göre sınıflandırılmaktadır. Şekil 3.2’de görüldüğü gibi çalışma prensiplerine göre fiziksel ve kimyasal sensörler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Fiziksel sensörler piezoelektrik, iyonizasyon, termoelektrik, fotoelektrik gibi fiziksel etkilerle çalışmaktadır. Kimyasal sensörler ise kimyasal adsorbsiyon ve elektrokimyasal reaksiyonlar ile çalışmaktadır [37]. Kimyasal sensörlerin gelişmesi ile birlikte yüksek performanslı cihazların üretimi ve buna bağlı olarak daha düşük enerji ile çalışan cihazlarda artış beklenmektedir.



Şekil 3.2. Çalışma prensiplerine göre sensörlerin sınıflandırılması

Kullanım amaçlarına göre ise sensörler basınç ve kuvvet sensörü, seviye sensörü, hız sensörü, titreşim sensörü, manyetik alan sensörü, sıcaklık sensörü, nem sensörü, biyosensör ve gaz sensörleri olarak sınıflandırılırlar. Sensör ile gaz molekülleri arasındaki etkileşimler sonucu sensörün fiziksel, kimyasal ve yapısal özelliklerinde meydana gelen değişiklikler gaz ölçüm sisteminin çalışma prensibini oluşturmaktadır. Sensörün etkileşimine göre iletkenlik,

potansiyel, kapasite, ısı, kütle, optik özellikler, renk değişimi, polimerleşme gibi birçok fiziksel ve kimyasal özellikleri kapsayabilir. Çizelge 3.1’de bazı sensör çeşitleri ve özellikleri verilmiştir [38].

Çizelge 3.1. Sensör çeşitleri ve özellikleri

<i>Sensör tipi</i>	<i>Sensör maddesi</i>	<i>Fiziksel, Kimyasal ve Yapısal değişimi</i>
Yarıiletken metal oksit	Yarıiletken metal oksitleri (ZnO, WO ₃ , TiO ₂ , SnO ₂ , In ₂ O ₃)	Direnç değişimi
Kuartz kristal mikrobalsans (QCM) ve yüzey akustik dalga (SAW)	Organik ve inorganik ince film tabakaları	Kütle değişimi sonucu frekansın değişimi
İletken polimerler	Modifiye edilmiş iletken polimerler	Direnç değişimi
Katalitik alan etkili sensörler	Katalitik metaller	Çalışma fonksiyonunun değişimi
Elektrokimyasal hücreler	Katı veya sıvı elektrolitler	Akım-gerilim değişimi

Gaz ölçüm sistemlerinin gelişmesinin başlıca sebeplerinden birisi de yarıiletken teknolojisinin gelişimi ve sensör uygulamalarında kullanılmasıdır. Fakat gaz ölçüm sistemlerinde hassaslık, uzun ömürlü olma ve pratik uygulamaya sahip olması gibi özellikler arandığı için çalışmalar daha çok gaz sensörü üretme üzerine yoğunlaşmıştır [39].

3.2. Gaz Sensörleri Uygulama Alanları

Gelişen teknolojiye bağlı olarak gaz sensörleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Gaz sensörlerinin uygulama alanları Çizelge 3.2’de bazı başlıklar altında verilmiştir.

Çizelge 3.2. Gaz sensörlerinin uygulama alanları

Çevresel uygulamalar	Hava kirliliği tespiti ve ayrıntılı rapor alınmasında (baca, egzoz gazları), yangın ve güvenlik alarmı, hastahane, ev, laboratuvar vb. yerlerde patlayıcı ve yanıcı gazların tespitinde,
Sağlık uygulamaları	Tıbbi uygulamalar (anestezi ve klinik teşhis), kimyasal ve biyokimyasal analizlerde,
Ticari uygulamalar	Güvenlik ihtiyaçları, kimyasal fabrika ve rafinerilerde işlem kontrolünde, atık gazların ve gaz kaçağının kontrolünde, zararlı gazların veya kimyasalların bulunduğu fabrikalarda veya işyerlerinde çalışma alanları güvenliğinde ve çalışanların sağlığının korunması amacıyla,
Askeri uygulamalar	Askeri alanlarda kimyasal ve zararlı gazlardan korunmak amacıyla kullanılmaktadır.

3.3. Gaz Sensörü Çeşitleri

Günümüzde farklı uygulamalar için optik gaz sensörleri, spektroskopik gaz sensörleri, yarıiletken gaz sensörleri gibi çalışma prensiplerinde farklılıklar gösteren çeşitli gaz sensörleri kullanılmaktadır.

Optik gaz sensörü

Optik gaz sensörlerinin temel çalışma prensibi hedef gaz ile kullanılan ışığın reaksiyonu sonucu absorbsiyon spektrumunda meydana gelen değişimin ölçülmesi prensibine dayanır. Yüksek hassasiyet sağlanması, düşük gürültü ve yanıcı gazların tespit edilmesi gibi avantajları olsa da oldukça pahalı sistemler olması ve günlük kullanım için uygun olmaması gibi olumsuz tarafları bulunmaktadır [40].

Spektroskopik gaz sensörleri

Spektroskopik gaz sensörleri ise hedef gazın titreşim ya da kütle spektrumunun ölçülmesi ilkesine dayanır ve farklı gazların tespiti için kullanılabilir. Hafif elementlere karşı duyarlılığının düşük olması, diğer sensör türlerine göre kalibrasyonun daha zahmetli olması gibi dezavantajları bulunmaktadır [41].

Akustik sensörleri

Yüzey akustik dalga (SAW) sensörleri, ilk olarak 1965'te icat edildi. Televizyon ve cep telefonu gibi tüketici ürünlerinde kullanılan band geçiren filtreler bu cihazların en yaygın kullanım alanıdır. Akustik sensörler hem kimyasal hemde biyolojik algılayıcı olarak da kullanılabilir. Akustik sensörler, küçük boyutlu, yüksek hassasiyette ve dayanıklı olmalarından dolayı daha çok tercih edilirler [42]

Yarıiletken gaz sensörleri

Yarıiletken gaz sensörlerinin çalışma mekanizması ise atmosferdeki gaz molekülleri ile sensör yüzeyi arasında meydana gelen reaksiyonlar sonucu kapasitans, kütle, optik özellikler gibi değişimlerin iletkenlik üzerindeki etkisinin takip edilerek anlamlı sinyallere dönüştürülmesi prensibine dayanır [43].

Bir sensörün çalışmasını tanımlayan, bunları belli bir matematiksel sisteme oturtan ve sensörün bu açılardan pozitif bir şekilde değerlendirilmesine zemin hazırlayan karakteristik özelliklere “sensör karakteristikleri” adı verilir. Sensör karakteristiklerinden en önce gelen duyarlılık (sensitivity), seçicilik, cevap zamanı ve geri dönüş zamanıdır. Bu terimler ölçülebilir parametrelerle ifade edilebildikleri ve bir sensörün çalışma alanını ana hatlarıyla belirledikleri için önemli parametrelerdir.

3.3. Gaz Sensörlerinin Karakteristikleri

Gaz sensör performansını karakterize etmek için bir takım parametre kullanılmaktadır. En önemlileri ve tanımları aşağıda verilmiştir:

Seçicilik

Bulunması gereken en önemli özelliklerin başında gelir. Eğer sensörün seçiciliği çok iyi değilse ek işlemler yapılması gerekeceğinden seçicilik sensörlerde daha fazla önem arz eder. Sensörün seçiciliği bir spesifik bileşene duyarlılığıyla ölçülür [33].

Duyarlılık

Duyarlılık, bir sensörün algılayabileceği en düşük konsantrasyondaki gazı ifade eder. Resistif (direnç esasına göre çalışan) sensörler için bir gaza duyarlılığı sensör mekanizması üzerinden ölçümlendirilir. Metal oksit yarıiletken sensör için sensör mekanizması en genel haliyle metal oksitin direnç değişimi olarak tanımlanabilir. Bu bağlamda metal oksitin yarıiletken sensörü, hedef gazına karşı göstermiş olduğu direnç değişimi, duyarlılık ile orantılı olacaktır. Duyarlılık ifadesi gaz sensörünün algılayıcı tabakasının yüzeyi ile gaz molekülleri arasında meydana gelen etkileşime bağlı olarak iki farklı şekilde hesaplanmaktadır. Bir yarıiletken sensörün duyarlılığı aşağıda verilen denklemlerle hesaplanır:

$$S = \left(\frac{R_{gaz} - R_{hava}}{R_{hava}} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

$$S = \left(\frac{R_{hava} - R_{gaz}}{R_{hava}} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

Burada, R_{hava} havadaki sensörün direnci ve R_{gaz} hedef gazına maruz kalan sensörün direnci. Denklem (3.1) indirgeyici gazlar ve (3.2) ise oksitleyici gazlar için kullanılır [44,45].

Tekrarlanabilirlik

Tekrarlanabilirlik gaz sensörünün performansı incelenirken önem kazanan parametrelerden bir diğeridir. Bir gaz sensöründen belirli bir hedef gaza karşı yapılan ölçümler sonucunda elde edilen değerlerin daha sonra yapılacak olan ölçümlerde de elde edilmesi beklenilmektedir. Bir gaz sensörün karakterizasyon çalışması yapılırken mutlaka tekrarlanabilirliğinin ölçülmesi gerekmektedir. Tekrarlanabilirlik ne kadar fazla ise sensörün o denli iyi olduğu söylenebilir.

Kararlılık

Kararlılık kullanılan materyalin fiziksel dayanıklılığına bağlıdır. Ayrıca pH, nem, ortam, ısı, O_2 derişimi gibi etkenlerde kararlılığı etkilemektedir. Kararlılığın yüksek olması sensörün ideal gaz sensör olması için gereklidir.

Kalibrasyon Gereksinimi

Normalde bir sensörün ideal olması için ya hiç ya da en çok bir kere kalibrasyona ihtiyaç duyması istenir. Fakat teorikteki bu olay pratikte pek mümkün olmamıştır. Kullanımları boyunca gaz sensörler sık sık kalibre edilmektedir [46].

Hızlı cevap süresi

Hızlı cevap süresi genellikle gaz yoğunluğundaki değişimi takip eden son direnç değişiminin (yikanma sürecinin) %90'a ulaşması için gereken zaman olarak tanımlanır. Buna rağmen, tepki zamanı ilk başlarda oldukça hızlı olduğundan ve bu aşamadan sonra kararlı değere ulaşmak için uzunca ve aslında düz sayılabilecek bir çizgiyi takip ettiğinden bazen son zamanın %50 veya %70'i ile de ifade edilmektedir. Bu durumda tepki zamanı aslında ölçülmesi oldukça zor bir parametre haline gelir ve aslında bir sensörün gerçek hayata uygulanabilirliği ile ilgili çok önemli bir ölçüdür.

Hızlı geri dönme süresi

Geri dönüş süresi bir sensörün bir gazı algıladıktan sonra başlangıç fiziksel özelliklerini gösterebilme yeteneğidir. Bu şekilde yeniden gaz algılayabilir hale gelir [47].

Kullanım ömrü

Bir gaz sensörün ömrü; sıcaklık, nem, toz ve yüksek gaz konsantrasyonu gibi faktörlerden etkilenir. Yüksek gaz konsantrasyonuna maruz bırakılırsa, sensörün performansı kısalmır. Ayrıca sensörün ömrü gaz sensörün kalibrasyon sıklığı, kararlılık, tekrarlanabilirlik gibi diğer parametrelerini de etkilemektedir.

Çalışma Sıcaklığı

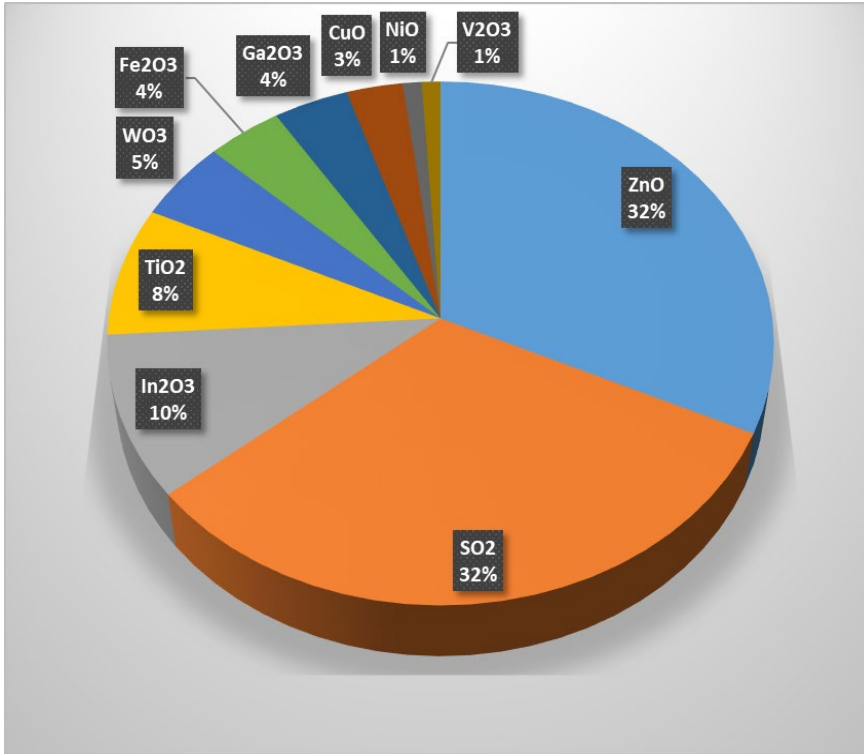
Gaz sensörün en yüksek duyarlılık verdiği sıcaklık olarak tanımlanır. Son zamanlarda yapılan çalışmalar göstermektedir ki hızlı seçicilik ve uzun ömürlü sensörlerin çalışma sıcaklığı olarakta oda sıcaklığında olması istenilmektedir.

Düşük Maliyet

İdeal bir gaz sensörü üretirken tasarımı basit, pratik kullanımlı ve maliyetin düşük olması istenir [48].

3.4. Metal Oksit Gaz Sensörleri

1962 yılında Seiyama ve arkadaşları tarafından ZnO ince filmlerin yeni nesil gaz sensörü olarak kullanabilmek için yaptığı çalışmadan bugüne kadar metal oksit malzemeler kolay üretimleri, doğada bol miktarda bulunmaları, ucuz olmaları, geniş yelpazede bir gaz algılama performansı sergileyebilmeleri gibi nedenlerden dolayı gaz sensörü uygulamalarında sıklıkla tercih edilen malzeme gruplarındandır [49]. Başta ZnO, SnO₂, In₂O₃, TiO₂, WO₃, Fe₂O₃, Ga₂O₃, CuO, NiO, V₂O₅ olmak üzere pek çok farklı metal oksit malzeme gaz sensörü uygulamalarında kullanılmaktadır [39]. Şekil 3.3'te farklı metal oksitlerin gaz sensörü uygulamalarında kullanım yüzdeleri içeren bir grafik yer almaktadır. Grafikte görüldüğü gibi gaz sensör uygulamalarında başlıca malzeme olarak %32 ile ZnO ve SnO₂ kullanılmaktadır [50].



Şekil 3.3. Gaz sensörü uygulamalarında kullanılan metal oksitlerin dağılımı

Gaz sensörü uygulamalarında kullanılan her bir metal oksitin farklı gazlara karşı algılama yeteneği bulunmaktadır. Farklı gazlara karşı metal oksitlerin gaz algılama davranışları Çizelge 3.3'te verilmiştir [51].

Çizelge 3.3. Bazı metal oksitlerin gaz algılama davranışları

Gaz	Metal Oksit								
	Al	Zn	Sn	Ti	Cu	Fe	W	Co	In
Aseton		X	X	X		X			
Asetaldehid			X						
Amonyak		X	X	X			X	X	X
Arsin			X						
Azotdioksit		X	X	X			X	X	X
Azotmonoksit		X	X	X			X	X	X
Benzen		X	X						
Bütan		X	X			X			X
Bütanol		X	X					X	X
Karbondioksit		X	X	X	X	X	X	X	
Karbonmonoksit		X	X	X	X	X			
Etanol	X	X	X		X	X			X
Hidrojen	X	X	X	X	X		X		
Hidrojen sülfür		X	X	X	X	X			
LPG		X	X				X		X
Metan		X	X			X	X		
Metanol	X		X			X		X	
Oksijen	X	X	X		X				
Ozon		X	X	X		X	X		X
Propan		X	X	X	X				X
Sülfür dioksit			X						

3.5. Gaz Sensörlerinin Algılama Mekanizması

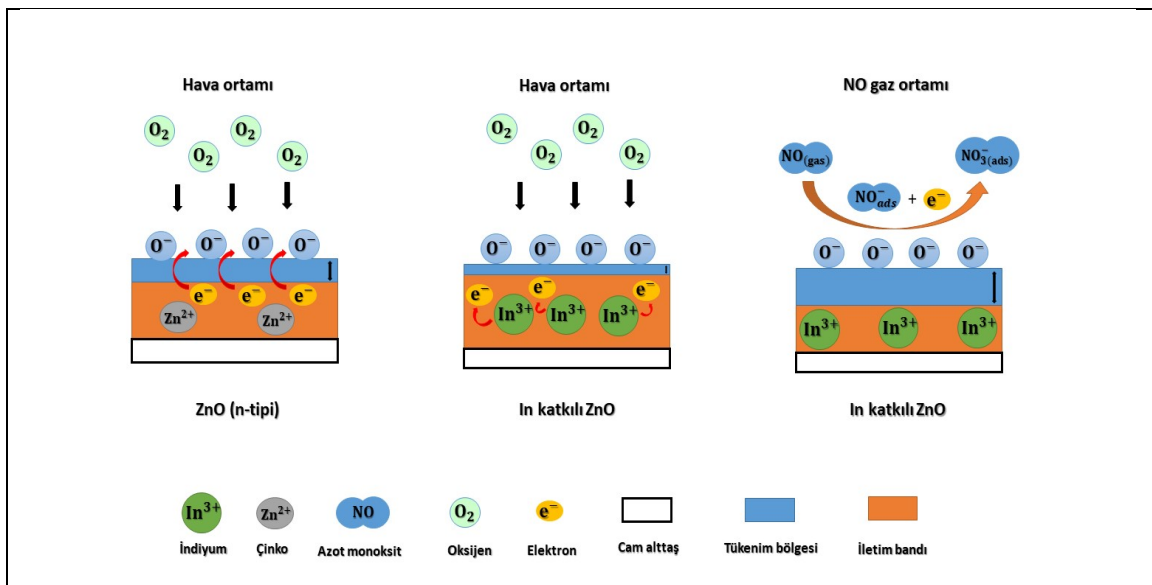
Gaz sensör uygulamalarında sıklıkla kullanılan ZnO, SnO₂, WO₃ başta olmak üzere metal oksit malzemelerde gaz algılama mekanizmasının detaylı şekilde incelendiği çalışmalar literatürde mevcuttur [34,52,53]. Metal oksit malzemelerde gaz algılama mekanizmasının temeli; metal oksitin yüzeyi ile atmosferdeki gaz molekülleri arasında meydana gelen ve metal oksitin elektriksel iletkenliğinde değişime neden olan kimyasal reaksiyonlara dayanmaktadır. Metal oksit gaz sensörlerinde algılama mekanizması incelenirken oksijenin

kimyasal olarak soğurulması önemli bir rol oynamaktadır. Molekül halindeki oksijen, metal oksitin iletkenlik bandındaki elektron tarafından yakalanarak yüzeye tutunur. Kimyasal olarak soğurulan oksijen ile hedef gaz arasında gerçekleşen yük transferi metal oksitin iletkenliğini değiştirir [54]. Bu yük transferi boyunca elektron alınması ya da verilmesi; hedef gazın yükseltgeyici ya da indirgeyici olmasına ve algılayıcı tabaka olarak kullanılan metal oksidin p-tipi ya da n-tipi olmasına göre farklılık göstermektedir. Dirençteki değişimin hedef gaz ve metal oksit türü ile ilişkisi Çizelge 3.4’te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Hedef gaza göre dirençte meydana gelen değişim

Metal Oksit Türü	Yükseltgeyici Gaz	İndirgeyici Gaz
n-tipi	Direnç artar	Direnç azalır
p-tipi	Direnç azalır	Direnç artar

Şekil 3.4’te de görüldüğü gibi çoğunluk yük taşıyıcısı elektronlardan oluşan (n-tipi) bir metal oksit olarak ZnO:In; ilk önce hava ortamında ZnO üzerinde oksit tabakası oluşur bundan dolayı oksijen molekülü iletim bandından elektron koparır ve tükenim bölgesi oluşmasına neden olur. Böylece iletkenlik azalır. Eğer ZnO:In yükseltgeyici bir NO gazı ile reaksiyona girdiğinde iletkenliği tekrar artarken, indirgeyici bir gaz ile reaksiyona girdiğinde iletkenliği azalır.



Şekil 3.4. Hava ve NO gaz ortamlarında n-tipi ZnO:In metal oksite ait yüzey tükenim bölgesi oluşumu

3.5.1. Oksijenin adsorpsiyonu

Metal oksit yarıiletken sensörlerde iletkenlik, atmosferik oksijenin kısmi basıncı ile orantılı olarak değişmektedir ve bu durum aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir:

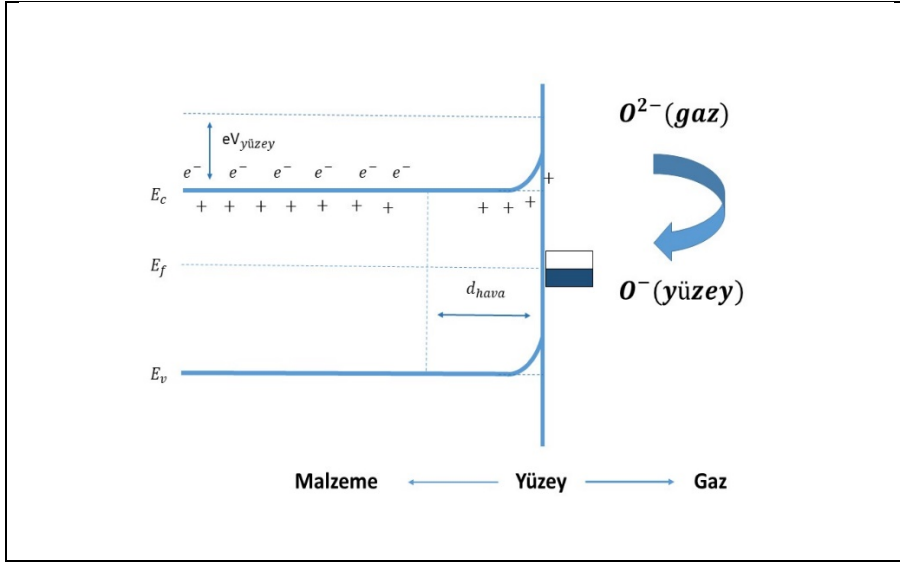
$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) p(O_2)^{1/n} \quad (3.3)$$

Bu ifadede, σ ; elektriksel iletkenliği, k ; Boltzmann sabitini, T ; sıcaklığı (K), E_a ; aktivasyon enerjisini, $p(O_2)$ ise oksijen gazının kısmi basıncını simgelemektedir [51]. Aktivasyon enerjisi iyonik kusurlar için gereken enerjinin toplamıdır. Denklem 3.3’de yer alan n değeri ise oksijen ayrılmasından kaynaklanan nokta kusurlara bağlıdır. Burada nokta kusurlar oksijen boşluklarını ifade etmektedir.

3.5.2. Yüzey iletkenliği

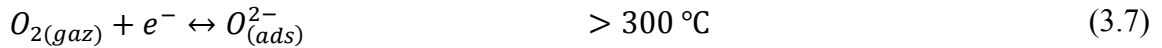
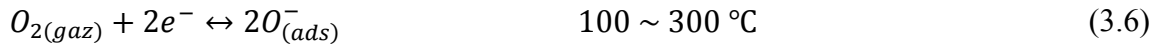
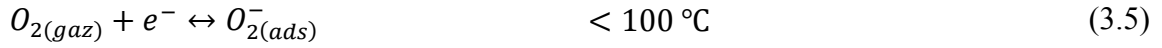
Sıcaklığa bağlı olarak O_2^- , O^- , O^{2-} formundaki iyonların metal oksidin yüzeyinde adsorbe edilerek iletkenlik bandındaki elektronlara tutunması genel olarak kabul edilen bir yaklaşımdır [55]. Bu negatif yüklerin oksijen tarafından hapsedilmesi bir bant bükülmesine yol açmaktadır. Buna bağlı olarak bir hedef gazın algılanmasında adsorbe edilen oksijen türlerinin önemi büyüktür. Oksijen türlerinin adsorbe edilmesi sonucu oluşan bant bükülmesi Şekil 3.5’te yer alan şema ile gösterilmiştir. Burada E_c ; iletkenlik bandının enerjisini, E_v ; valans bandının enerjisini, E_f ; Fermi seviyesini, d_{hava} ise uzay yük bölgesinin genişliğini simgelemektedir. Şekil 3.5’te da görüldüğü gibi oksijen türleri metal oksitin yüzeyinden adsorbe oldukları zaman iletkenlik bandındaki (E_c) elektronları hapsedmektedir [56]. Bu durum bant bükülmesi ile birlikte elektron tükenim bölgesi oluşmasına neden olacaktır.

Oksijen iyonlarının türü; metal oksit gaz sensörlerinde çalışma sıcaklığına bağlıdır. Oksijen 100 °C ile 500 °C arasındaki sıcaklık değerlerinde yüzeyde iyonize olmuş oksijen molekülleri (O_2^-) ya da atomları (O^- , O^{2-}) şeklinde bulunabilir. Bu işlemler aşağıdaki reaksiyonlar ile gösterilebilir. 150 °C altındaki sıcaklıklarda moleküler form baskınken; üstündeki sıcaklıklarda iyonik türler baskın haldedir [57].



Şekil 3.5. Oksijenin kimyasal olarak adsorbe edilmesi sonucunda meydana gelen bant bükülmesi

Metal oksitin yüzeyine oksijenin adsorbe olması aşağıda yer alan denklemler ile açıklanmaktadır [57]:



Yarıiletken metal oksit sensörlerin yüzeyinde negatif yüklenmiş adsorplanan oksijen iyonları ve pozitif olarak yüklenmiş yüzey bir tükenim bölgesi oluşturmaktadır. Bu yüzden n -tipi metal oksit gaz sensörlerinde direnç hava ortamında potansiyel bariyerdeki değişimin bir sonucu olarak artış göstermektedir. Yüzeydeki elektron tükenim bölgesi bir uzay-yük bölgesi oluşturma eğiliminde form alır.

Yüzeye gönderilen gazın indirgeyici ve yükseltgeyici olması sebebiyle reaksiyonlar da farklılıklar gözlemlenebilir. Metal oksitler sensörünün dış yüzeylerinde oksijen adsorpsiyon reaksiyonundan sonra, sensör yüzeyinde daha yüksek bir dirence sahip olan bir elektron tükenme tabakası oluşur. Sensör NO gazına maruz kaldığında, iletken banttaki ilave elektronların çekiciliği nedeniyle, elektron tükenme katmanının kalınlığının artmasına ve

sensörün direncinin artmasına neden olur. NO gazının *n*-tipi bir yarıiletken yüzey ile etkileşime girmesi aşağıdaki denklem ile gösterilebilir [1].



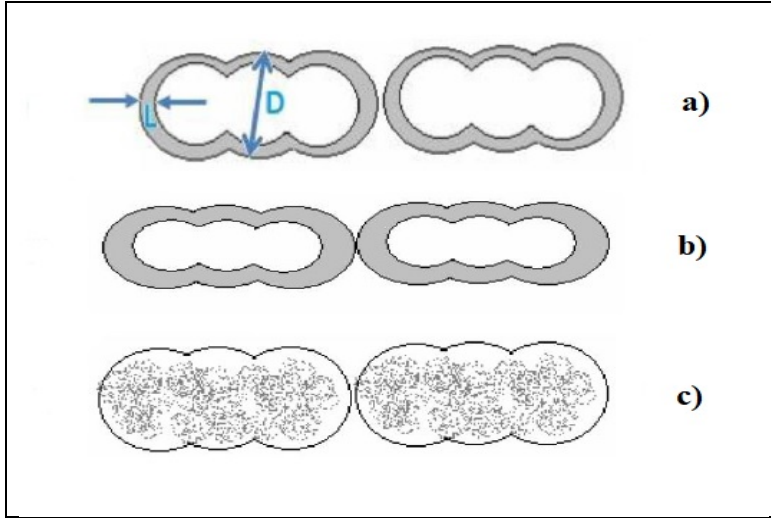
Absorbe edilen oksijen miktarı ve aktivasyon enerjisi, elektron transferini ve gaz duyarlılığını etkileyen önemli faktörlerdir. Örneğin, sıcaklık düşük olduğunda, hedef gaz kimyasal yollarla adsorbe edilemez, bu da elektronları oksitlere taşıyabilir veya oksitlenen malzemelerin yüzeyinde adsorbe edilmiş oksijenle reaksiyona girebilir. Bu durumda, gaz algılama gerçekleşmeyecektir. Sıcaklık arttığında, aktivasyon enerjisi düşer ve hedef gazlar, sensör yüzeyinde adsorbe edilmiş oksijenle reaksiyona girebilir. Böylece, metal oksit gazı sensörünün direnci, elektron transferiyle artar. Yüksek reaksiyon aktivitesi yüksek duyarlılığa büyük ölçüde katkıda bulunur. Sıcaklık çok yükseldiğinde, adsorbe edilen oksijen azalır ve bu da gaz duyarlılığında azalmaya yol açar. Bu işlem nedeniyle, çoğu oksit gazı materyali «artış-maksimum-azalma» özelliği gösterir [58].

3.6. Gaz Algılama Özelliklerinin Geliştirilmesi

Metal oksitler, gaz sensörü uygulamalarında sıklıkla tercih edilen bir malzeme olmasına rağmen düşük konsantrasyona karşı yüksek duyarlılık gerektiren durumlarda ya da hedef gaza karşı seçiciliğin sağlanmak istenildiği durumlarda tek başına yetersiz kalmaktadır. Bu durum ise araştırmacıları algılayıcı tabaka olan metal oksit malzemeler üzerinde farklı teknikler yardımıyla bazı geliştirmeler üzerine çalışmalar yapmaya sevk etmektedir.

3.6.1. Nano yapı etkisi

‘Small size effect’ olarak bilinen metal oksidin tanecik boyutunun gaz algılama performansı üzerine olan etkisi literatürde pek çok farklı çalışmada gösterilmiştir [39]. Bu olayı açıklayabilmek adına Yamazoe ve çalışma ekibi Şekil 3.6’da gösterilen çok sayıda boyundan ve az sayıda tane sınır temas noktasından oluşan bir model geliştirmişlerdir. Tanecik boyutu (L) ve uzay-yük katmanın (D) birbirine göre durumları incelendiğinde ortaya farklı durumlar çıkmaktadır [39].



Şekil 3.6. Tanecik boyutu ile ilgili modelleme: a) $D \gg L$ (parçacık sınır kontrolü), b) $D \geq 2L$ (boyun kontrolü), c) $D < 2L$ (parçacık kontrolü)

$D \gg L$ (parçacık sınır kontrolü)

Tüm metal oksidin iletkenliği hareketli iç yük taşıyıcılara bağlıdır ve elektriksel iletkenlik bariyer yüksekliğine bir üstel fonksiyon olarak bağlıdır.

$D \geq 2L$ (boyun kontrolü)

Her boynun etrafındaki uzay-yük katmanı bölgesi, her bir küme içinde büzülmüş bir iletim kanalı oluşturur. Sonuç olarak iletkenlik sadece taneciğin sınır bariyerlerine değil aynı zamanda bu kanalların kesit alanına da bağlıdır ve bu nedenle reaksiyona karşı hassastır. Bu bağlamda tanecikler çevresindeki gaz bileşimine duyarlıdır.

$D < 2L$ (parçacık kontrolü)

Uzay-yük katmanı bölgesi tüm parçacığa hakimdir ve hareketli yük taşıyıcılar neredeyse tamamen tükenmiştir. Parçacığın içinde herhangi bir yük hareketi yüzey etkisine duyarlı hale gelmektedir. Her bir parçacığın dış tarafı gazlara karşı iç tarafından daha duyarlı olduğu için tüm elektriksel direnç ve gaz hassasiyeti uzay-yük katmanının kendisi tarafından kontrol edilmektedir. Tüm bunlarla birlikte daha genel bir ifade ile özetlemek gerekirse tanecik boyutunun azalması metal oksidin yüzey alanında bir artışa neden olmakta ve bununla

birlikte gaz molekülleri ile reaksiyona girebileceği alanı artırmaktadır. Buna bağlı olarak gaz algılama özellikleri üzerinde olumlu yönde bir etki olmaktadır [39].

3.6.2. Katkılamanın etkisi

Katkılama işlemi, metal oksit yarıiletkenlerde fiziksel ve elektriksel özelliklerini geliştirmek için ve aynı zamanda gaz sensörlerinin duyarlılığın arttırmak için araştırmacılar tarafından çok yaygın olarak kullanılmaktadırlar. ZnO ince filmi Ni ile katkıladığımız zaman, ince film yüzeyindeki reaksiyona giren gaz adsorpsiyonunu artırabilir, bu aynı zamanda gaz reaksiyonlarını artırarak gaz duyarlılığını da artırır [59]. Ni katkı malzemesi NO ile adsorpsiyon ve kimyasal reaksiyonla desorpsiyonu kolaylaştırmak için bir katalizör gibi davranır. Literatürde Ni katkılanması gaz sensörü uygulamaları üzerinde önemli bir etkisi olduğu ve reaksiyonları hızlandığı da belirtilmiştir. Lin ve arkadaşları %8 Ni katkı oranı ile üretilen SnO₂ ince film gaz sensörlerinin NO ve NO₂ gazına karşı çalışma sıcaklığını düşürdüğünü ve seçiciliği artırdığını bildirmişlerdir [60]. Ganesh ve arkadaşları Ni katkılı ZnO mikrodiskleri üretmişlerdir ve Ni katkısının gaz sensörlerinin gaz algılama özellikleri üzerindeki etkilerini %2 ile %10 arasında katkılama yaparak araştırdılar. Ni'nin en etkili katkı maddesi olduğunu ve bu katkı maddesinin ZnO özelliklerini değiştirdiğini ve özellikle ZnO'nun elektriksel ve optik özelliklerini geliştirdiğini bildirdiler. %6 Ni katkılı numunesi için maksimum duyarlılık elde etmişlerdir [61]. Wang ve arkadaşları In katkılı (%1, %3, %5, %7 ve %10) ZnO ince filmleri üretmişlerdir. In katkılı ZnO ince filmlerinin ethanol gaz algılama özelliklerini incelediler. Üretilen ince filmler arasında en yüksek duyarlılık 250 °C sıcaklığında %5 In katkılı için bulmuşlardır. Katkılama işlemi gaz algılama özelliklerinin geliştirilmesi için etkili bir yol olduğunu söylemişlerdir. Ayrıca, katkılama ile ZnO yüzeyine adsorbe edilmiş oksijenin miktarını arttırmada yardımcı olacağını ve daha yüksek bir duyarlılığa yol açacağını vurgulamışlardır [62]. S.P.Bharath ve arkadaşları Indiyum katkılı ZnO (In_xZn_{1-x}, 0 ≤ x ≤ 0,5) ince filmleri spreylendirilerek kullanılarak büyütmişlerdir. En yüksek duyarlılık %81 olarak In_{0,03}Zn_{0,97}O numunesi için bulmuşlardır. In katkısının (%3) yüzey etkinliğini arttırdığını, gaz sensörlerinin yanıt ve geri dönüş sürelerini hızlandığını bildirmişlerdir [63].

3.7. ZnO'nun Genel Tanıtımı

ZnO araştırılmaya başlandığı ilk zamanlar sadece boya maddesi olarak kullanılmakta ve

“beyaz çinko”, “çin beyazı” veya “çiçek beyazı” olarak adlandırılmaktaydı. Çinko oksit, bakırın eritilmesinden ortaya çıkan bir yan ürün olarak bilinmekteydi. Romalılar ise “cadmia” olarak adlandırmışlar ve pirinç elde etmekte, melhem yapımında kullanmışlardır. Bununla birlikte Roma’daki tüm kimyacılar cadmia’nın altına dönüştürülebileceğini düşünmüşlerdir [64].

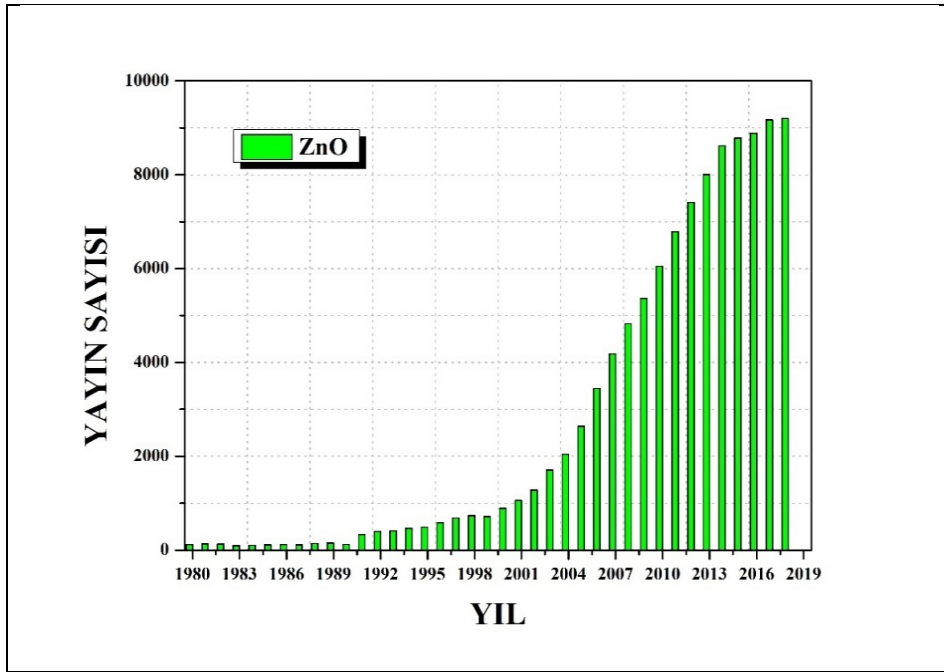
ZnO bileşiği;

- Geniş bir eksiton bağlanma enerjisine sahiptir.
- ZnO tabanlı aygıtlar için kristal büyütme teknolojisi içinde en pratik olan yarıiletkendir.
- ZnO tüm asit ve alkalilerde kolaylıkla aşındırılabilir ve küçük boyutlu aygıtların üretimi için bir fırsat sağlar.
- Direk ve geniş bant aralığına sahiptirler.
- Yüksek boyutlarda örgü sabiti ve ısısal genleşme sorunu olmaz.
- Yüksek enerjili elektromanyetik radyasyona bilinen en dayanıklı yarıiletkendir.

Çinko oksit (ZnO), onlarca yıldır araştırılan önemli bir yarıiletkendir. ZnO pek çok benzersiz optik ve elektriksel özelliğe sahip olan sensör alanında ümit verici malzemelerden biridir. Yarıiletken, piezoelektrik ve piroelektrik çoklu özellikler sergileyen eşsiz bir malzemedir. ZnO’nun üç önemli avantaja sahiptir, doğrudan geniş bant aralığı (3.3 eV) ve büyük bir uyarma bağlanma enerjisine (60 meV) sahip olan bir *n*-tipi yarıiletkendir [65]. Ultraviyole emisyonuna yakın ve yüksek iletkenlik gösteren önemli bir fonksiyonel oksittir. İkincisi, gaz sensör ve transdüserlerin yapımında önemli bir özelliğe sahip olan piezoelektrik etkisini gösteren malzemedir. Son olarak ZnO biyo-güvenli ve biyouyumludur. ZnO, gelecekteki nanomalzemeler arasında, gaz sensör uygulamalarında en çok tercih edilen malzeme olması beklenmektedir. ZnO nanoyapılı malzemeleri, yüzey akustik dalga filtreleri [66], fotonik kristaller [67], fotoğraf dedektörleri [68], ışık yayan diyotlar [69], fotodiyotlar [70], optik modülatör dalga kılavuzları [71] gibi çok çeşitli yüksek teknoloji uygulamalarında kullanılmaktadır. Ayrıca, güneş pilleri [72-74] varistörler [75], lazer diyotlar (LD’ler) [76] ve beyaz ışık yayıcıları [77], yüksek yoğunluklu veri depolama sistemlerinde çok tercih edilmektedir [78].

ZnO, ferroelektrik olmayan bir bileşiktir ve oldukça büyük bir elektromekanik çiftlenim

katsayısına sahiptir. Bundan dolayı ZnO Delay Line cihazları ve yüzey akustik dalga cihazları (SAW) için bir transduser olarak kullanılan ve iyi bilinen bir piezoelektrik malzemedir [79-81]. ZnO ince filmler gaz sensörleri, güneş pilleri, optoelektronik cihazlar, şeffaf iletkenler ve optik dalga kılavuzları gibi birçok uygulamada çok kullanılmaktadır [82]. Son zamanlarda ZnO üzerine yapılan araştırma projelerindeki artışa ve ilgili yayın sayılarına bakıldığında bu alanda yoğun bir ilginin var olduğu görülmektedir. Başlığında ZnO geçen makale sayısının yıllara göre değişimi Şekil 3.7’de gösterilmiştir [83].

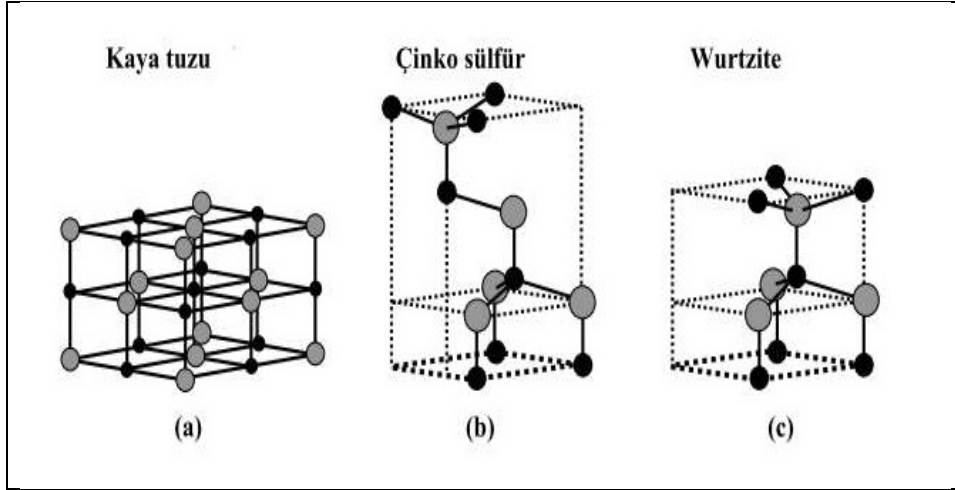


Şekil 3.7. Başlığında ZnO terimi geçen makale sayısının yıllara göre değişimi

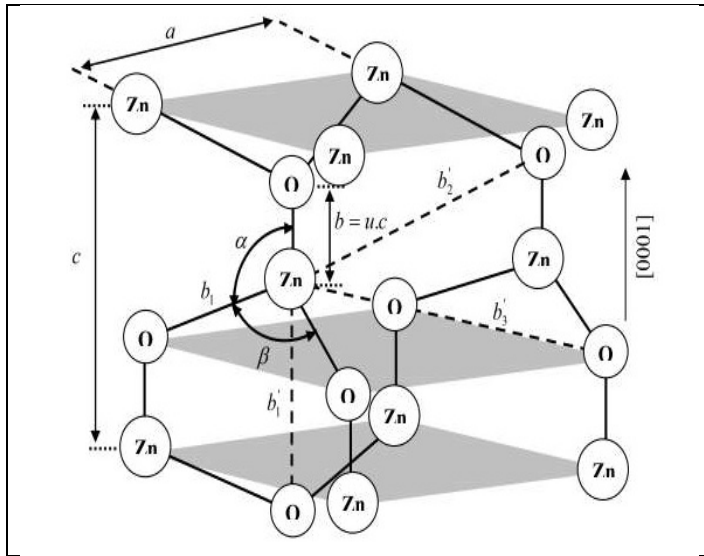
3.7.1. ZnO'nun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Bir II-VI bileşiği olarak ZnO, zinc-blend, vürtzit (wurtzite) ve kaya tuzu (rocksalt) şeklindeki kristal yapılarına sahiptir. Temelde II-VI bileşikler kübik zinc-blende veya hegzagonal-vürtzite kristal yapısını alırlar. Ancak ZnO'nun normal ortamda termodinamik olan kararlı fazı vürtzit olarak görünür [84]. ZnO'nun çinko-blend, wurtzite ve kaya tuzu (rocksalt) şeklindeki üç çeşit kristal yapıları Şekil 3.8'de gösterilmektedir. Şekil 3.9'da ise sadece wurtzit yapıdaki bir ZnO kristalinin şematik olarak gösterimi verilmektedir. Şekil 3.8'de görüldüğü gibi gri küreler okijen (O) atomlarını siyah küreler ise çinko (Zn) atomlarını göstermektedir. Çinko-blend ZnO yapısı sadece kübik substratlardaki büyüme ile stabilize edilebilir ve kaya salçası (NaCl) yapısı nispeten yüksek basınçlarda elde edilebilir

[85]. Bilim insanlarını ve araştırmacıları ZnO ve ilgili alanlarda çalışmalara iten en önemli etken ZnO'nun 300 °K'de $E_g \approx 3.33$ eV gibi geniş bir direkt bant aralığına sahip olması ve dolayısıyla da optoelektronik ve gaz sensör uygulamalarda potansiyel bir yarıiletken malzeme olarak görülmektedir [86].



Şekil 3.8. ZnO'nun kristal yapıları a) kübik kaya tuzu b) kübik çinko sülfür c) hekzagonal wurtzite



Şekil 3.9. Wurtzit yapıdaki bir ZnO kristalinin şematik gösterimi

Hekzagonal wurtzit yapıdaki ZnO'nun fiziksel özellikleri Çizelge 3.5'te detaylı olarak verilmektedir. Wurtzit yapısı, a ve c olan iki örgü parametresi ile hekzagonal birim hücreye sahip bir yapıdır. İki latis parametresi a ve c , hekzagonal yapı için; 1,633'lük bir orana sahip olmasına karşın, ZnO'da bu oran 1,602'dir ve yapı iç içe geçmiş iki adet sıkı paket

hegzagonal gruptan oluşmaktadır ($c/a = 8/3 = 1,633$) [65, 85]. Bu gruplar ardışık üçgensel Zn ve O çiftleri gibi çift atomlu sıkı paketli (0001) düzlemler olarak karşımıza çıkarlar. Bu düzlemlerin paketlenme doğrultuları da aynı doğru üzerinde ve çiftli örgü şeklinde (AaBbAaBb) bir yapı göstermektedir.

Çizelge 3.5. ZnO'nun fiziksel özellikleri

Örgü Yapısı	Hegzagonal Wurtzit
Örgü Sabiti	$a=3,246 \text{ Å}$; $c=5,13 \text{ Å}$; $c/a=1,60 \text{ Å}$;
Molekül ağırlığı	Zn=65,38; O=16; ZnO=81,38 gm
Yoğunluğu	$5,67 \text{ gr/cm}^3$
Erime noktası	$T=1975 \text{ °C}$
Yasak enerji aralığı	$3,43 \text{ eV}$ (0 °K); $3,3 \text{ eV}$ (300 °K)
Eksiton bağlanma enerjisi	60 meV
Elektron mobilitesi	$200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (300 °K)
Elektron etkin kütlesi	$0,24 m$
Boşluk mobilitesi	$5,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (300 °K)
Boşluk etkin kütlesi	$0,59 m$
Örgü enerjisi	965 Kcal/mol

ZnO wurtzit, yapısal olarak Şekil 3.9'te görüldüğü gibi 2 ayrı iç içe geçmiş hegzagonal sıkı paket yapıdan oluşmaktadır [87]. Her bir elementin atomu diğer elementten 4 atomla çevrilidir ve oluşan bu yapıda, ara latisler meydana gelir. İdeal olmayan koşullar altında, noktasal ve çizgisel hatalar ve sıcaklığın etkisiyle değişkenlik gösterse de genel olarak kafes parametresi de değişiklik gösterebilmektedir. Wurtzit yapıda var olan ZnO'lar terslenme simetrisine sahip değildirler. Dolayısıyla bu yapılar kristal bağların doğrultusunu gösteren bir polariteye sahiptirler.

3.7.2. ZnO'nun örgü parametreleri

Bir yarıiletkenin örgü parametreleri genellikle aşağıda verilen faktörlere bağlıdır;

- İletim bandında bulunan elektronların konsantrasyonu

- Yabancı atom ve kusurlarının konsantrasyonu
- Dış zorlamalar (örn: Hidrostatik basınç)
- Örgü sıcaklığı

Herhangi bir kristalin örgü parametreleri genellikle en doğru bir şekilde yüksek çözünürlüklü X-ışını kırınımı kullanılarak ölçülür. Örgünün genleşmesindeki en önemli faktör serbest elektron konsantrasyonudur. Noktasal ve çizgisel kusurlar ise ikincil dereceden faktörlerdir. Wurtzit yapılarında kristalize olan ZnO için ölçülen ve hesaplanan örgü parametreleri c/a ve u parametrelerinin karşılaştırılması Çizelge 3.6'da verilmektedir [88].

Çizelge 3.6. Wurtzite yapıdaki ZnO'nun örgü parametreleri

a (Å)	c (Å)	c/a	U
3,2496	5,2042	1,6033	0,3819
3,2501	5,2071	1,6018	0,3817
3,2860	5,2410	1,5950	0,383
3,2458	5,2066	1,6021	-
3,2475	5,2075	1,6035	-
3,2457	5,2060	1,600	-

3.7.3. ZnO'nun elektronik bant yapısı

Yarıiletken malzemelerinde bant yapısının çok büyük bir önemi vardır. ZnO'nun oda sıcaklığında 3,3 eV yasak bant aralığına sahiptir. ZnO yapıyı oluşturan atomlardan Zn'nin elektronik konfigürasyonuna bakılırsa 12 ve O'nun elektronik konfigürasyonuna bakılırsa 6 tane değerlik elektronu olduğu görülür. ZnO'nun toplam 18 değerlik elektronu vardır. Pauli ilkesi gereği bu elektronlar dolu seviyeleri ikili gruplar halinde dolduracaklarından toplam 9 dolu seviye olmalıdır. T=0 °K'de elektronik band yapısında, değerlik bandları iletkenlik bandlarından bir boşlukla ayrılıklar. Bu boşluğa enerji band aralığı denir.

3.7.4. ZnO'nun kullanım alanları

ZnO; fotovoltaiik güneş pilleri, hidrojen üretimi ve depolama, optik dalga kılavuzu, kapasitörler, fotonik kristaller, mikro elektronik cihazlar, gaz sensörler, oroziona karşı

korumalı kaplamalar gibi farklı uygulamalar için kullanılan bir malzemedir [66-72, 82]. ZnO malzemeler; nano yapıda üretilmeye uygun olmaları, geniş bir gaz algılama yelpazesine sahip olmaları gibi nedenlerle gaz sensörü uygulamalarında da kullanılabilir bir malzemedir. Özellikle oda sıcaklığında oksijene olan duyarlılığı yıllardır bilinmektedir. Bununla birlikte hidrojen başta olmak üzere etanol, aseton, BTEX (benzen, tolüen, etil benzen, ksilen) grubu gibi uçucu organik bileşikler, NO, NO₂, NH₃ gibi gazlar da ZnO'nin algılayabildiği gazlar içinde yer almaktadır. Literatürde ZnO'nin gaz sensörü uygulamalarında kullanımına dair pek çok çalışma yer almaktadır [89-100].

4. GENEL TEORİK BİLGİLER

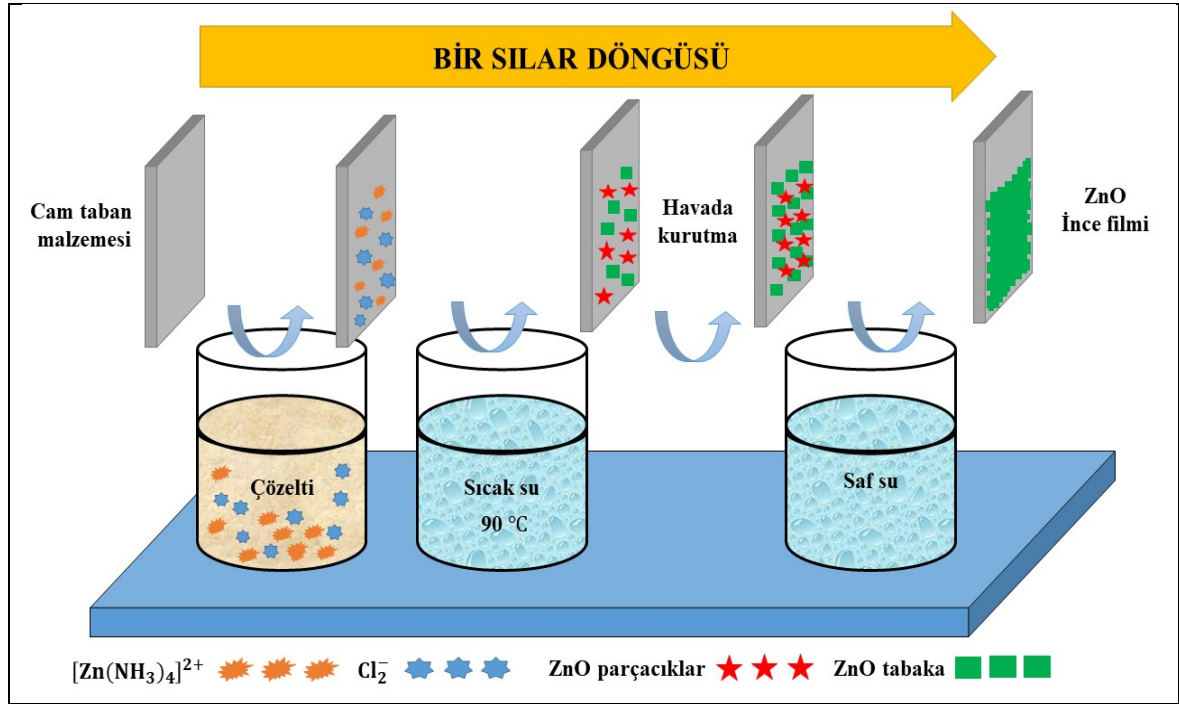
4.1. İnce Film Büyütme Yöntemleri

İnce filmlerin kaplama malzemesinin ve alttaşın fiziksel durumu incelenerek katı halden, sıvı halden, çözeltiden veya buhar fazından olmak üzere dört temel yöntemle elde edilirler. Yöntem seçiminde vakum gerektirip gerektirmediği, temiz oda ihtiyacı gibi fiziksel, kimyasal, teknolojik, teknik ve ekonomik özellikler rol oynar. İnce film büyütme teknikleri arasında Moleküler Işın Epitaksi (MBE), Atomik Katman Kaplama (ALD) [101], Sol-Jel [102], Döndürme ile Kaplama (spin coating) ve Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyonu (SILAR) büyütme yöntemi gösterilebilir [103, 104]. Bu tez çalışmasında ince film büyütme tekniklerinden SILAR tekniği vakum ve sıcaklık gibi özel şartlar gerektirmediğinden dolayı tercih edildi.

4.1.1. Tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu (SILAR) büyütme yöntemi

Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) tekniği yarı iletken film büyütme yöntemleri içerisinde vakum gibi pahalı donanımlar gerektirmediğinden daha pratik, daha ucuz ve büyütme aşamasında az zaman harcanması gibi özelliklerinden dolayı son yıllarda oldukça çok tercih edilmektedir. Ek olarak, SILAR yöntemi yüksek kaliteli ZnO ince filmleri elde etmek için en uygun imalat koşullarını sağlar [105]. Bu sulu kimyasal yöntem, temiz oda-süstratın alternatif katyonik çözelti, su, anyonik çözelti ve tekrar oda sıcaklığında suya daldırılmasını içeren dört aşamalı bir işlem içerir. ZnO ince filmlerin SILAR tekniği ile sentezi hakkında çok sayıda bilimsel araştırma rapor edilmiştir [106-108].

SILAR yönteminde, alttaş üzerine büyütülecek malzemenin kalınlığının kontrol edilebilmesi SILAR döngü sayısının belirlenebilmesi ile mümkündür ve bu durum SILAR ince film büyütme yönteminde en önemli parametrelerden biridir. İnce filmlerin SILAR yöntem ile büyütme şeması Şekil 4.1’de verilmektedir. SILAR yönteminde, döngü sayısı arttıkça numune kalınlığı artar ve kararlı bir yapı elde edilir. Fakat SILAR döngü sayısının fazla olması numunenin kalitesini bozulacaktır. Bunun nedeni numune kalınlığı belli bir değerin üzerine ulaşınca iyonlar tortu şeklinde yüzeyde birikmeye başlayacak ve bunun sonucunda kopmalar kolaylaşacaktır.



Şekil 4.1. SILAR ince film büyütme yönteminin şeması

SILAR yöntemi, uygulama olarak basit olmasının yanında birçok avantaja sahiptir. Bunlar:

- Filmi, herhangi bir elementin herhangi bir oranında katkılanmak için, sadece onu katyonik veya anyonik çözeltinin bazı formlarına katmak yeterlidir.
- SILAR, yüksek kalitede altlık ve büyütme aşamasında vakum gerektirmemektedir. İnce film büyütme teknikleri arasında maliyet ve büyütme açısından kolaylık sağlar.
- Büyütülecek ince filmin kalınlığı, çökeltme döngüsü sayısını değiştirerek rahatlıkla kontrol edilebilir.
- Yüksek enerjili yöntemlerinden farklı olarak çökeltilen malzeme için zarar verici ısınmaları yoktur.
- Alttaş, boyutlar ve yüzey profili ile ilgili hiçbir sınırlama yoktur.

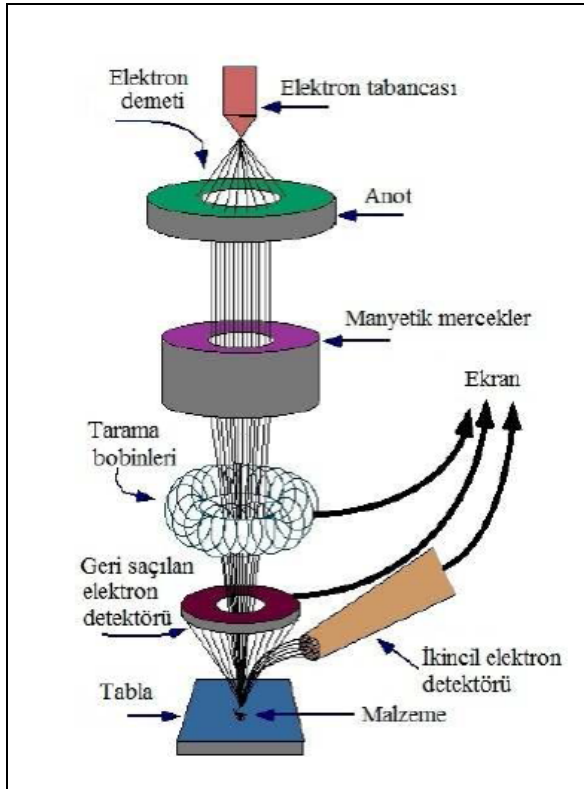
Bundan başka diğer büyütme tekniklerine göre ucuz, pratik ve geniş alanda çökeltme yapmak için kullanışlıdır. Cam beherler içerisinde, oda sıcaklığında kolaylıkla büyütme işlemi gerçekleştirilebilir. Büyütme işlemi yapılacak kimyasal malzemeler ucuzdur ve kolay bulunabilir. Kimyasal bir yöntem olmasından dolayı hem ucuz hem de çeşitli alttaşlar kullanılabilir. Çözeltinin kolaylıkla ulaşabileceği herhangi bir çözünmez yüzey ince film üretimi için tercih edilmelidir [109].

4.2. Yapısal Karakterizasyon Teknikleri

4.2.1. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

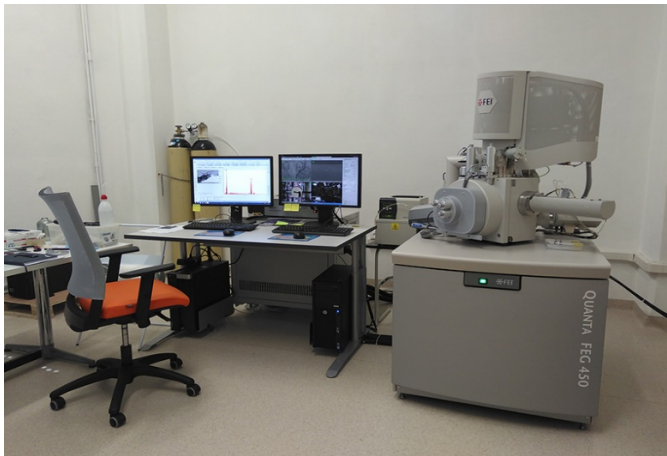
Bir taramalı elektron mikroskopu (SEM), yüzeyi odaklanmış bir elektron ışını ile tarayarak numunenin görüntülerini üreten bir elektron mikroskop türüdür. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşime girerek yüzey topografyası ve numunenin bileşimi hakkında bilgi içeren çeşitli sinyaller üretir. Elektron ışını raster tarama düzeninde taranır ve ışının konumu, bir görüntü üretmek için algılanan sinyalin yoğunluğu ile birleştirilir. En yaygın SEM modunda, elektron ışını tarafından uyarılan atomların yaydığı ikincil elektronlar, Everhart-Thornley dedektörü kullanılarak tespit edilir. Tespit edilebilecek ikincil elektronların sayısı ve dolayısıyla sinyal yoğunluğu, diğer şeylerin yanı sıra, örnek topografyasına bağlıdır. SEM cihazı ile 1 nanometreden daha iyi çözünürlük sağlayabilir. Örnekler konvansiyonel SEM'de yüksek vakumda veya değişken basınç veya çevresel SEM'de düşük vakum veya ıslak koşullarda ve özel aletlerle çok çeşitli kriyojenik veya yüksek sıcaklıklarda gözlenir. SEM cihazının yapısı Şekil 4.2'de şematik görünüşü verilmektedir.

Genelde SEM cihazında Şekil 4.2'de görüldüğü gibi ilk elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için manyetik mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için odaklama mercekler, geri saçılan elektron detektörü, ikinci elektron detektörü, odaklama merceğe bağlı farklı aparatlar ve tarama bobinleri bulunur. Mercek sistemleri elektromanyetik alanla elektron demetini numune üzerine odaklanmaktadır [110].



Şekil 4.2. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünüşü

Herhangi bir numune veya numune üzerinde elementel kompozisyonu tanımlamak için Enerji yayımlı X-ışını Analizi (EDAX) kullanılır. EDAX genel olarak SEM cihazında kullanılan bir tekniktir. Numune üzerine taramalı elektron demeti gönderilerek analiz işlemi gerçekleştirilir.



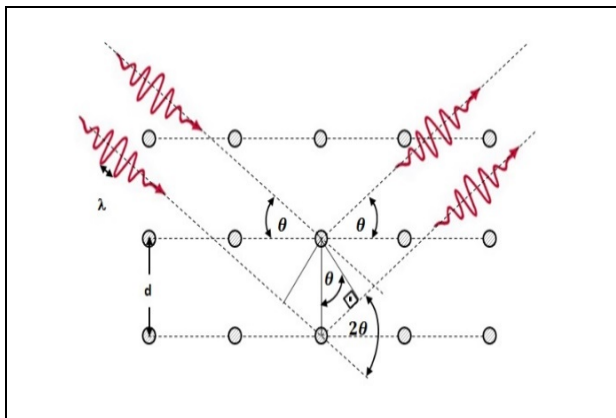
Resim 4.1. Taramalı elektron mikroskobu

Bu tez çalışmasında yüzey kaplama gerektirmediği için oda sıcaklığında Resim 4.1’de fotoğrafı verilen Quanta FEG 450 SEM cihazı kullanılarak, üretilen ince filmlerin SEM ve EDAX ölçümleri Erzincan Üniversitesi Merkez Laboratuvarı’nda yapıldı.

4.2.2. X-ışını kırınımı tekniği (XRD)

Başka bir karakterizasyon tekniği ise X-ışınları kırınımıdır. 1895 yılında Alman fizikçisi Wilhelm Röntgen tarafından X-ışınları keşfedilmiştir [111]. X-Işını Kırınımı tekniği (XRD), bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik düzen içerisinde kırması esasına dayanır. XRD’de kullanılacak malzemenin az miktardaki parçası analiz için yeterlidir. XRD analizi sırasında kullanılan malzeme bozulmaz. XRD cihazı ile kristal ve toz halindeki malzemelerin, numunelerin ve polimerlerin incelemeleri yapılabilir. XRD cihazı ile elde edilen desenler büyütülen ince filmlerin karakteristik bir özelliğidir ve her ince film için farklı bir kırınım deseni elde edilir. XRD desenlerdeki pik genişlikleri (FWHM) ve piklerin şiddetleri baz alınarak ince filmlerin kristalleşme kalitesi, tanecik (grain) boyutları hakkında birçok bilgi edinilebilir [112]. Bununla birlikte, X-ışınları bir kristal üzerine saçıldığı zaman, ışınlar kristal yüzeyinden tam yansımaya uğrar ve kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılır. Kristal yapıda görülen bu saçılımlar kırınım olarak isimlendirilir. X-ışınları kırınımı Bragg kanunu ile açıklanabilir. Şekil 4.3’te şematik olarak gösterilen Bragg kanununun en basit şekli aşağıda denklem 4.1’de verilmektedir.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.1)$$



Şekil 4.3. Bragg kanununun şematik gösterimi

Örgü düzlemleri arasındaki mesafe d , θ -bragg açısı, n saçılma mertebesi, λ dalgaboyudur. Bu kanuna dayanan X ışını kırınımı bir malzemenin atomik yapısı hakkında bilgi verir. XRD, özellikle kristal ve amorf materyalleri ayırt etmek için malzeme karakterizasyonu alanında son derece önemli bir tekniktir. Faz içeriğin birçok mineral ve malzemede belirlemek için de kullanılabilir. Ayrıntılı bir ince film hazırlama gerektirmemesi ve malzeme bozucu etkisi olmayan yöntemlerinden birisi olduğu için ince filmlerin kristalografik yapısını belirlemede etkili bir yöntemdir [113].

XRD alttaş üzerine büyütülen ince filmlerin karakterizasyonu için çok kullanılan bir tekniktir. X-ışınları, malzemeleri delip geçer ve böylece hem filmin hem de alttaşın özelliklerini belirlemek için bilgi verebilir. Genel olarak XRD; goniometre, tüp, ölçümler için gerekli slit sistem, numune tutucu ve dedektörden oluşur. Bu birim dikey ve yatay olarak radyasyon koruması yerleşmesinde veya ayırma masasında yüklenir. Bu tez çalışmasında üretilen numunelerin XRD ölçümleri Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji Malzeme Mühendisliği Bölümünde'nde Resim 4.2'de fotoğrafı görülen dalgaboyu $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ($\text{CuK}\alpha$) olan D8 Advance XRD cihazı ile yapıldı. Ölçümler oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında yapıldı.



Resim 4.2. X-ışınları kırınımı cihazı

4.2.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), Binnig, Quate ve Gerber tarafından 1986 yılında üretilmiştir. AFM ile malzeme yüzeyi analizleri yapılmaktadır. AFM'nin en önemli özellikleri; özel örnek hazırlanması, vakum v.b. şartları gerektirmeyen, incelenen numune yüzeyinin moleküler veya atomik seviyede üç boyutlu görüntüsünü verebilmesidir.

AFM örnek yüzeyi tarayan ve uzaysal bilgi toplayan esnek bir ince bir iğne (prob) kullanılır. İğne ve yüzey atomları arasında atomik boyutta bir uzaklık bulunur ve iğne numunenin yüzey üzerinde hareket ettikçe atomlar arası potansiyeller numune yüzünden tekrar çubuğu hareket eder. Böylece atomlar arası potansiyel kuvvetlerin denge çubuğu tarafından ölçülmesi ile yüzey topografisi angstrom seviyesinden 100 mikrona kadar ölçebilmektedir. Bazı durumlarda AFM tek bir molekülün hatta tek bir atomun iki veya üç boyutlu görüntüsünü alabilir [114].



Resim 4.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM WORKSHOP TT-2)

AFM, özellikle başta çevre ve tıp teknolojileri olmak üzere telekomünikasyon, biyomedikal, elektronik, kimyasal ve uzayve enerji gibi alanları etkileyen geniş bir teknoloji aralığında malzeme problemlerini çözmek için kullanılmaktadır [114]. AFM ile incelenen malzemeler,

seramikler, camlar, biyolojik membranlar, polimerler ve yarıiletkenleri içermektedir. AFM tekniği ile tanecik büyüklüğü ve ince filmlerin yüzey pürüzlülüğünün (RMS) nicel ölçümlerini de sağlayabilir.

Bu tez çalışmasında büyütülen ince filmlerin yüzey görüntüleri Resim 4.3'te fotoğrafı görülen AFM cihazı ile yüzey karakterizasyonu yapılmıştır. Üretilen numunelerin AFM ölçümleri Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Düşük-boyutlu Malzemeler ve Aygıtlar Araştırma Laboratuvarı'nda AFM WORKSHOP TT-2 cihazı ile oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında yapıldı.

4.2.4. Optik soğurma ölçümü

Optik soğurma ölçümleri, bir yarıiletkenin yasak enerji aralığını belirlemek için en çok kullanılan metotlardan birisidir. Eğer yasak enerji aralığı belirlenecek numune üzerinden ışın geçirilmesine uygun bir malzeme ise bu yöntem kullanılır. Yapılan bu ölçümler, üretilen numuneler ölçüm sırasında ve öncesinde herhangi bir zarar görmediği için oldukça tercih edilir.

Optik soğurma ölçümleri, bir numune ile etkileşimi nedeniyle, frekans veya dalga boyunun bir fonksiyonu olarak radyasyonun emilimini ölçen spektroskopik teknikleri ifade eder. Numune, enerjiyi, yani ışınım alanından fotonları emer. Soğurma yoğunluğu, frekansın bir fonksiyonu olarak değişir ve bu varyasyon, absorpsiyon spektrumudur. Optik soğurma, bir numunede belirli bir maddenin varlığını belirlemek ve birçok durumda mevcut madde miktarını ölçmek için analitik bir kimya aracı olarak kullanılır. Kızılötesi ve ultraviyole görünür spektroskopi, analitik uygulamalarda özellikle yaygındır. Optik soğurma ayrıca moleküler ve atom fiziği, astronomik spektroskopi ve uzaktan algılama çalışmalarında kullanılır [113].

Bu tez çalışmasında üretilen numunelerin optik soğurma ölçümleri Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü Optik Malzeme Üretim ve Karakterizasyon Laboratuvarı'nda Resim 4.4'te gösterilen UV-VIS 1800 Shimadzu cihazı ile yapıldı.



Resim 4.4. Optik soğurma cihazı

4.3. Gaz Algılama ve Empedans Ölçümleri

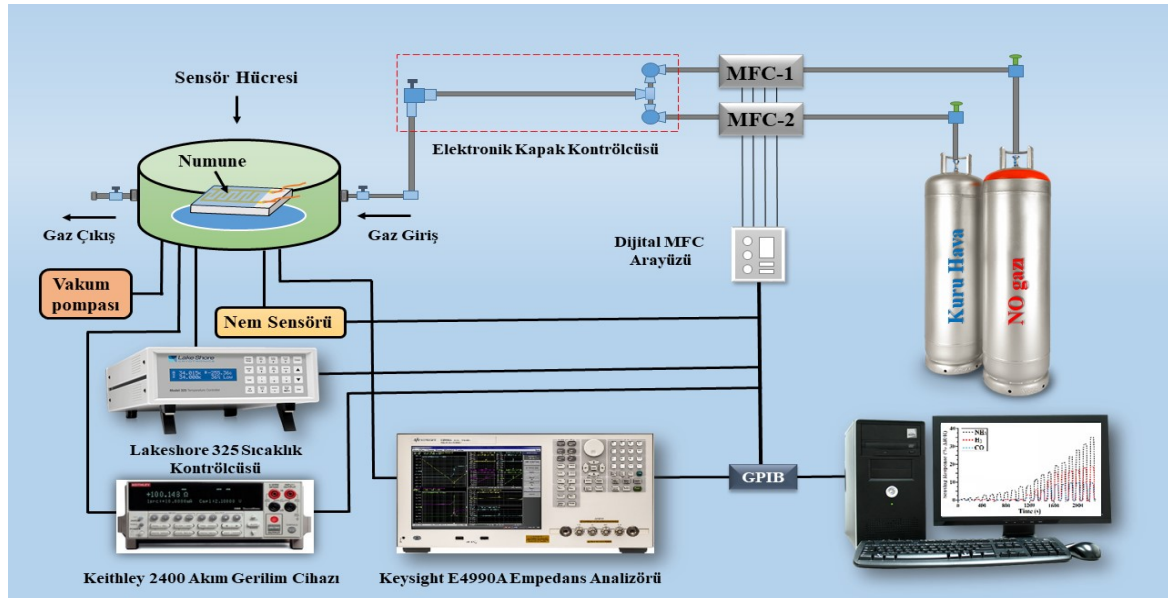
Üretilen her bir sensörün gaz algılama ve empedans özelliklerin incelemesi için Şekil 4.4’te gösterilen gaz ölçüm sisteminde sıcaklığa bağlı direnç değişimi ölçümleri, gaz ölçümleri ve empedans ölçümleri yapıldı.

4.3.1. Gaz algılama ölçüm sistemi

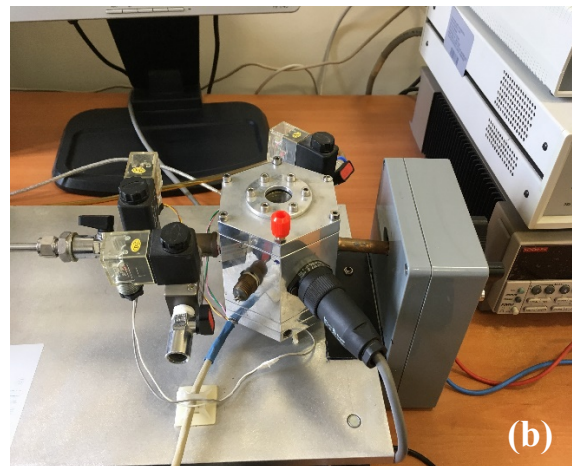
Sensörler, bulundukları ortamdaki fiziksel veya kimyasal değişimleri elektrik sinyaline dönüştürebilen aygıtlardır. Gaz sensörleri, gaz ortamında çalışan ve gazların varlığını tespit etmeye yönelik aygıtlardır. Gaz algılama ölçüm sisteminin blok diyagramı aşağıdaki Şekil 4.4’te verildi. Gaz sensör ölçüm sistemi Keithley 2400, LakeShore 325 sıcaklık kontrol cihazı, Keysight E4990A empedans ölçüm cihazı, MKS akış kontrolcüler (MFC), gaz ölçümleri için modifiye edilmiş sensör hücresi, kuru hava, NO gazı ve vakum pompasından oluşmaktadır.

Gaz sensör hücresi; numune tutucu, hedef gazın giriş ve çıkışını sağlayan gaz vanaları ve sensörün Keithley 2400 cihazı ile Keysight E4990A empedans cihazına bağlanabilmesi için BNC konektörlerden oluşmaktadır. Sensörün sıcaklığını tespit edebilmek için yarıiletken sensör bağlantı uçları, numunenin gerektiğinde ısıtılabilmesi için Lakeshore 325 sıcaklık kontrolcüsüne ait bağlantı uçları da ayrıca sensör hücresinde mevcuttur. Gaz sensör ölçüm sistemi ve sensör hücresi Resim 4.5’te verilmektedir.

NO gaz algılama ölçümleri Keithley 2400 cihazı kullanılarak yapıldı. İlk önce büyütülen sensörler, sensör hücresine yerleştirildi. Lakeshore 325 sıcaklık kontrolcüsü kullanarak hücreye yerleştirilen sensörler belirlenen sabit sıcaklık ortamında tutuldu. Sensör yüzeyine gaz akışı, (MKS) gaz basınç ve akış kontrolcülerini kullanarak sağlandı [115]. Akış kontrolcülerini kullanarak istenilen hedef gaz konsantrasyonları ayarlandı ve gaz ölçümleri yapıldı. Gaz ölçümlerinin ardından empedans ölçümleri yapıldı.



Şekil 4.4. Gaz sensör ölçüm sisteminin blok diyagramı



Resim 4.5. Gaz sensör ölçüm sistemi (a) ve sensör hücresi (b)

4.3.2. Empedans ölçümü

Empedans genel olarak kapalı elektriksel bir devreye uygulanan AC gerilim sonucu devreden geçen akımın karşılaştığı frekans bağımlı veya bağımsız tüm direnç etkilerini ifade eder. Ara yüzey tuzaklarının incelenmesinde, sığanın hesaplanmasında, dielektriklerin araştırmalarında ve birçok alanda empedans spektroskopisi kullanılmaktadır [116, 117]. Empedans spektroskopisi Resim 4.6’da verilmektedir.

Empedans, reel ve sanal kısımlardan oluşan kompleks bir ifadedir. Empedansın reel Z' bileşenini, sanal Z'' ’nın gerçek bileşeninin bir fonksiyonu olarak tanımlayan bir Cole-Cole eğrisi (Nyquist eğrisi) olarak görülebilir. Numunelerin ölçülen kompleks empedansı $Z^*(\omega)$ aşağıdaki gibi ifade edilebilir;



Resim 4.6. Keysight E4990A empedans cihazı

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (4.2)$$

$Z'(\omega)$ ve $Z''(\omega)$ frekans fonksiyonu olarak reel ve sanal empedans bileşenleridir.

Yarıiletken malzemelerin ve aygıtların empedans karakteristikleri deneysel olarak ölçülen $Z'(\omega) - Z''(\omega)$ verileri kullanılarak belirlenebilir ve incelenen fiziksel yapının eşdeğer devre biçimi modellenebilir. Bu modeller için de genellikle Cole-Cole olarak adlandırılan

Çizim ve analiz yöntemi kullanılmaktadır. Yarım ember Şeklindeki bu grafik vasıtasıyla empedansın açısal frekansa göre büyüklüğü, Z , faz açısı θ , ve devrenin zaman sabiti τ , ve R_s & R_p parametreleri kolaylıkla saptanabilir. Cole-Cole grafiğinin en belirgin zelliğ Őudur; yarım çemberin gerçel empedans eksenini ilk kestiğ noktada frekans değeri en üst limitine ulaşır ve bu nokta R_s direnci verir. Yarım çemberin sağında kalan ikinci kesilen nokta ise düşük frekans değeri karşılık gelir ve $R_s + R_p$ toplam direnç değeri eşit olur [113].

Bu tez çalışmasında üretilen numunelerin empedans lmleri Keysight E4990A 20 Hz - 10 MHz cihazı kullanılarak yapıldı. Büyütülen sensörler gaz algılama ölçüm hücresine yerleştirildi ve sıcaklık kontrolcüsü yardımıyla sensörler belirlenen sıcaklıkta tutuldu. lm hücresine bağlanılan empedans ölçüm cihazıyla oda sıcaklığından 250 C sıcaklığa 25 C adımıyla 20 Hz – 1,5 MHz frekans aralığında empedans ölçümleri yapıldı.

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Metal Oksit İnce Filmlerin SILAR Yöntemi ile Büyütülmesi

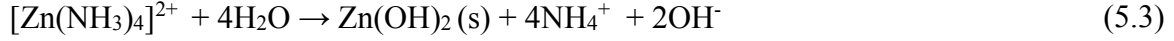
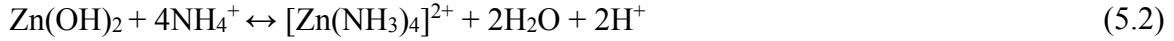
SILAR ince film yöntemi 1985 yılında Nicolau tarafından bildirilen nispeten yeni ve daha az araştırılmış bir yöntemdir [118]. Ayrıca, ince filmlerin büyütülmesinde en pratik ve çok kullanışlı yöntemlerinden birisi olarak bilinmektedir. İnce film büyütme yöntemi olarak SILAR ucuz, yüksek kaliteli yüzeyler gerektirmeyen, oda sıcaklığında vakum gerektirmeden çalışabilen bir yöntemdir. SILAR oda sıcaklığında veya oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda ve yarıiletken, metal, yalıtkan gibi çeşitli taban malzemeler kullanılabilir. Bununla birlikte, herhangi bir alt tabaka malzemesine (çözünmez) veya yüzey profiline kolay adapte olabilir. SILAR ile iyi kalitede ince filmler elde etmek için gerekli olan parametreler, döngü sayısı, durulama zamanı, çözeltilerin konsantrasyonu ve adsorpsiyonu gibi hazırlama şartlarını düzenlemektir [109]. Bu tez çalışmasında numuneler SILAR ince film büyütme yöntemi ile büyütüldü ve büyütme işlemi detaylı olarak aşağıdaki kısımlarda detaylı anlatıldı.

5.2. Taban Malzemelerinin Hazırlanması

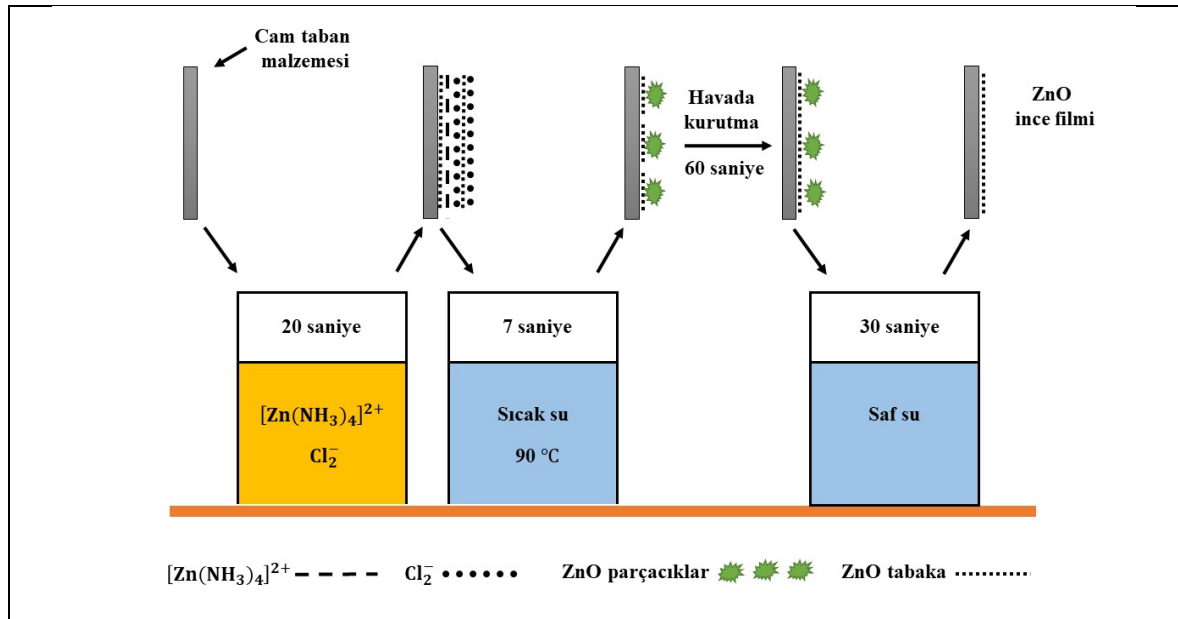
Büyütülecek numunelerin taban malzemesi olarak cam (mikroskop lam) kullanıldı. Cam taban malzemeler, 9 mm genişlikte ve 25 mm uzunlukta kesildi. Kesim işleminin ardından cam taban malzemeler, öncelikle kirlerden arındırılmak için sabunlu suda iyice yıkandı. Yıkama işleminden sonra cam taban malzemeler aseton içinde 10 dakika ultrasonik banyoda temizlendi. Daha sonra bire bir (1:1) etanol su karışımı içinde 10 dakika ultrasonik banyoda temizlendi. Temizlenen cam taban malzemeler daha sonra azot gazında kurutuldu ve SILAR yöntemi ile büyütülmesi için hazır hale getirildi.

5.3. ZnO İnce Filmlerinin Büyütülmesi

ZnO ince filmlerinin büyütülmesi için $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ çinko-amonyak çözelti kullanıldı. Çinko-amonyak kompleksini hazırlamak için 0,1M $ZnCl_2$ ($pH \approx 5,5$) ve %25-28 NH_3 çözeltileri $[Zn:NH_3=1:10]$ molar oranında karıştırıldı. ZnO ince filmlerin SILAR metodu ile büyütülme mekanizması Şekil 5.1’de şematik olarak gösterilmiştir. Büyüme aşamasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:



ZnCl_2 ve NH_3 çözeltileri karıştırıldığında yukarıdaki reaksiyonlar gerçekleşir ve $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}$ (pH≈10) kompleksi oluşur. Cam taban malzemesi $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}$ çözeltisi içerisinde 20 saniye bekletilir ve $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}$ kompleksini içeren bir sulu ince film tabakası cam taban malzeme yüzeyine kaplanır. Cam taban malzemesi çözelti içerisinde çıkarılır ve 90 °C sıcaklığındaki saf su içerisinde 7 saniye bekletilir. Burada amaç, $\text{Zn(OH)}_2 \rightarrow \text{ZnO}$ dönüşümünü sağlamaktır.

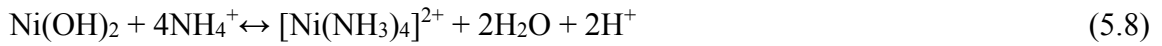
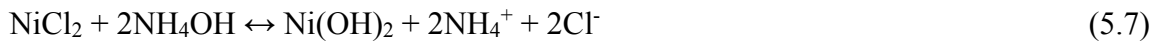
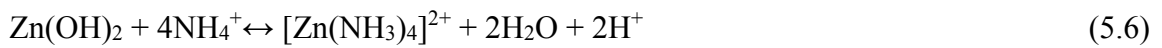


Şekil 5.1. ZnO ince filmlerin SILAR tekniğiyle büyütülme mekanizması

Cam taban malzemesi 90 °C sıcaklığındaki saf su içerisinde çıkartılarak 60 saniye boyunca hava ortamında kurutulur. Son olarak cam taban malzemesi oda sıcaklığındaki saf su içerisinde 30 saniye çalkalanır. Böylece bir SILAR turu tamamlanarak katı bir ZnO tabakası elde edilir [108, 109, 119].

5.4. Ni katkılı ZnO Numunelerinin Büyütülmesi

Ni katkılı ZnO numunelerinin büyütülmesi için cam taban malzemesi hazırlandı ve sonra cam alttaşlar temizlendi. Temizleme işleminden sonra istenilen katkı oranında çözeltiler hazırlandı. $Zn_{1-x}Ni_xO$ ince filmlerin SILAR büyütme yöntemi ile ince filmler büyütüldü. 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. Cam taban malzemesi $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ ve $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ çözeltisi içerisinde 20 saniye bekletildi ve sulu ince film cam taban malzeme yüzeyine kaplandı. Cam taban malzemesi çözelti içerisinden çıkarılıp ve 90 °C sıcaklığındaki saf su içerisinde 7 saniye bekletildi. Buradaki hedef, $Ni(OH)_2 \rightarrow NiO$ 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 cam taban malzeme üzerinde $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$, $Zn_{0,50}Ni_{0,50}O$, $Zn_{0,25}Ni_{0,75}O$ ve NiO ince filmleri büyütüldü. SILAR yöntemi ile yapılan ince film büyütme çalışmaları ve büyütülen ince filmler fotoğrafları Resim 5.1 ve 5.2’de verilmektedir.



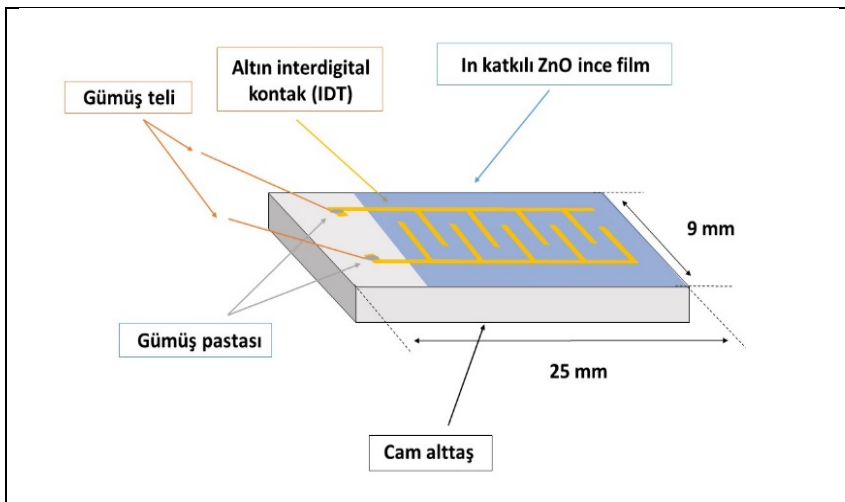
Resim 5.1. Laboratuarda SILAR yöntemi ile yapılan ince film büyütme çalışmaları



Resim 5.2. SILAR yöntemi ile büyütülen ince filmler

5.5. In Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Büyütülmesi

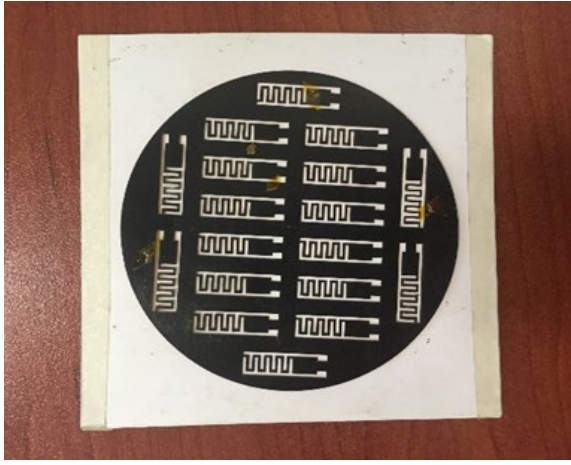
In katkılı ZnO ince filmlerinin büyütülmesi için $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ çinko-amonyak kompleksi ve $[\text{In}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ indiyum-amonyak kompleksi kullanılır. $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ve $[\text{In}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ komplekslerini hazırlamak için 0,1M ZnCl_2 (pH $\approx$ 5,5), 0,1M InCl_3 (pH $\approx$ 5,5) ve %25-28 NH_3 çözeltileri kullanılır. %1, %3, %5 ve %7 In katkı oranlarına göre $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ve $[\text{In}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ kompleksleri uygun oranlarda karıştırılarak In katkılı ZnO ince filmler yukarıdaki büyütme aşamaları yapılarak büyütüldü. Böylece In katkılı ZnO ince filmler SILAR yöntemi ile %1, %3, %5 ve %7 In katkı oranlarına göre In-ZnO ince filmler elde edildi. Büyütülen numuneler indiyum katkı oranına bağlı olarak IZO-1, IZO-3, IZO-5 ve IZO-7 diye adlandırıldı. Şekil 5.2’de In katkılı ZnO ince filmin şeması verilmektedir.



Şekil 5.2. In katkılı ZnO ince filmi

5.6. Üretilen İnce Filmlerde IDT Kontakların Alınması

Büyütme işlemi tamamlandıktan sonra altın inter dijital (IDT) kontakların üretimi için gerekli çalışmalar yapıldı. Öncelikle lazer sistem ile IDT kontaklar için Resim 5.3'te gösterildiği gibi metal levha üzerinde maske hazırlandı. Elektrot kalınlığı 1 mm'dir. IDT kontak yapılması için Resim 5.4'te gösterilen VAKSIS marka PVD Vapor 3T model Termal Buharlaştırma cihazı kullanıldı. İlk olarak % 99,9 saflıkta altın, maske üzerine yerleştirilen numunelerin üzerine buharlaştırıldı.



Resim 5.3. Inter dijital kontak üretimi için hazırlanan metal maskeler



Resim 5.4. Termal buharlaştırma cihazı

5.7. Üretilen İnce Filmlerde Tavlama İşleminin Yapılması

SILAR büyütme işleminin ardından gaz ölçümleri yapılan sensör malzemeleri tavlama fırınında 300 °C sıcaklıklarda 13 dakika azot gazı ortamında tavlandı. Tavlama işlemi yapılırken fırın 300 °C'ye getirildi ve numuneler tavlama fırını içine yerleştirildi. Resim 5.5'te tavlama fırını verilmektedir.



Resim 5.5. Tavlama fırını

6. ARAŞTIRMA BULGULARI

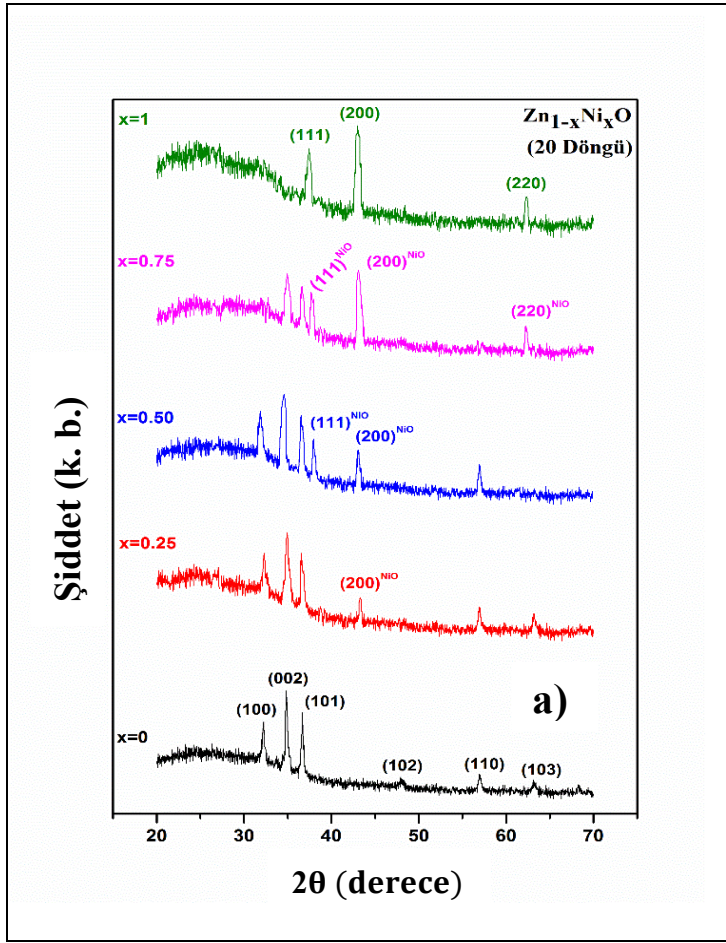
6.1. Giriş

İlk olarak bu bölümde farklı SILAR döngülerde üretilen $Zn_{1-x}Ni_xO$ ince filmlerin XRD, SEM, EDAX ve optik soğurma analizleri yapıldı ve sonuçlar yorumlandı. Öncelikle numunelerin gaz sensörü olarak çalışma sıcaklığını belirlemek için sıcaklığa bağlı NO gaz algılama ölçümleri yapıldı. Duyarlılığın en yüksek olduğu sıcaklık, çalışma sıcaklığı olarak belirlendi ve farklı gaz konsantrasyonlarında dinamik gaz ölçümleri yapıldı. Daha sonra üretilen sensörlerin seçicilik ölçümleri yapıldı. Bu işlemlerden sonra sensörler 300 °C sıcaklıkta 13 dakika azot gazı ortamında tavlansak tüm analizler yeniden yapıldı. İnce filmlerin XRD, SEM, EDAX ve UV optik soğurma analizleri tekrar yapıldı. Böylelikle tavlamanın ince filmler üzerindeki etkileri incelendi. İkinci olarak SILAR yöntemi ile 40 döngüde üretilen ve 300 °C sıcaklıkta tavlansak In katkılı ZnO numunelerinin XRD, SEM, EDAX ve optik soğurma analizleri yapıldı ve NO gaz algılama özellikleri sistematik bir şekilde incelendi. Yanıt ve geri dönüş zamanları gaz sensörlerinde duyarlılık kadar önemli iki parametredir. Optimum çalışma sıcaklıkta yapılan gaz ölçümleri ile yanıt ve geri dönüş zamanları hesaplandı.

6.2. Tavlanmamış $Zn_{1-x}Ni_xO$ İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik ve Optik Özellikleri

6.2.1. Tavlanmamış $Zn_{1-x}Ni_xO$ ince filmlerin XRD analizleri

Şekil 6.1’de 20, 30 ve 40 SILAR döngüsü ile üretilen $Zn_{1-x}Ni_xO$ 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. Nikel katkılı ince filmlerde hegzagonal ZnO fazından kübik NiO fazına doğru geçiş olduğu görüldü. XRD desenlerinden görüldüğü gibi, katkılama oranı arttıkça ZnO fazına ait piklere ilaveten NiO fazına ait piklerde kırınım desenlerinde gözlemlendi.

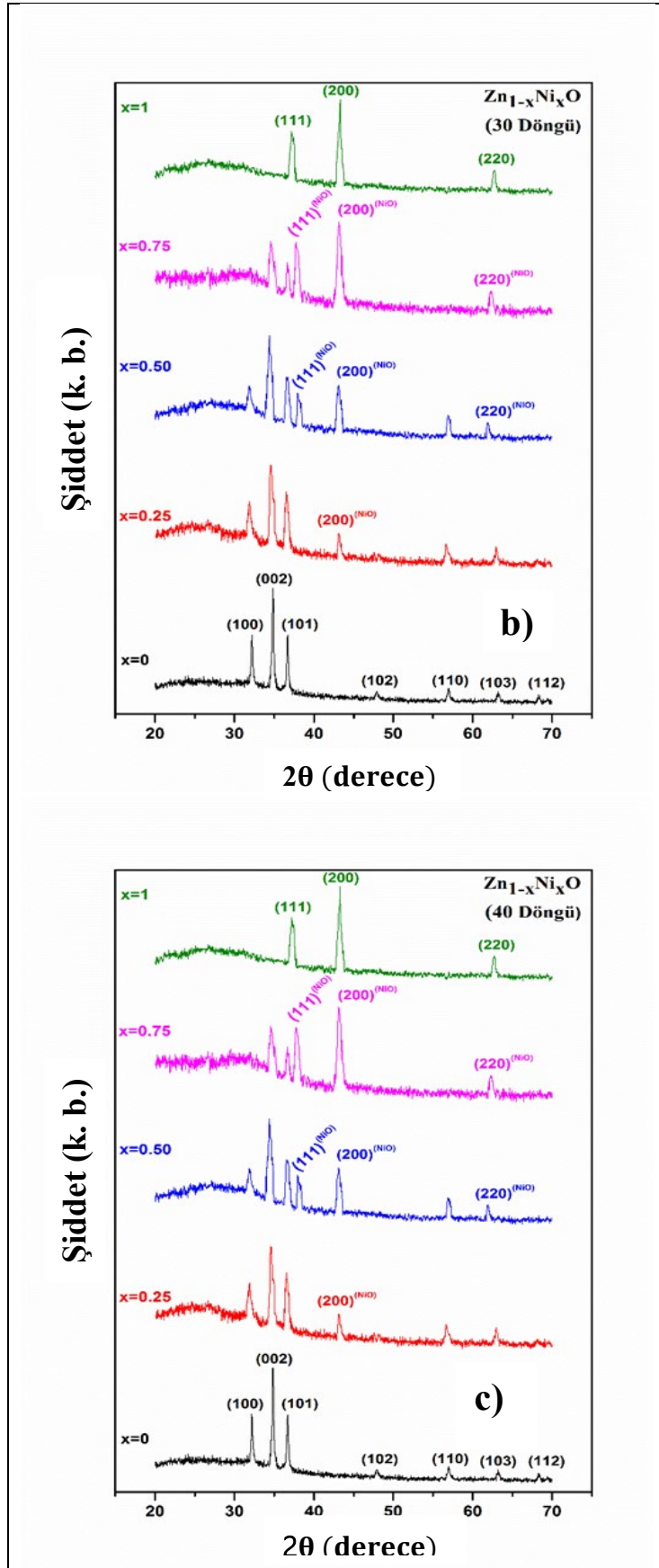


Şekil 6.1. (a) 20 döngü (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen $Zn_{1-x}Ni_xO$ ince filmlerin XRD analizleri

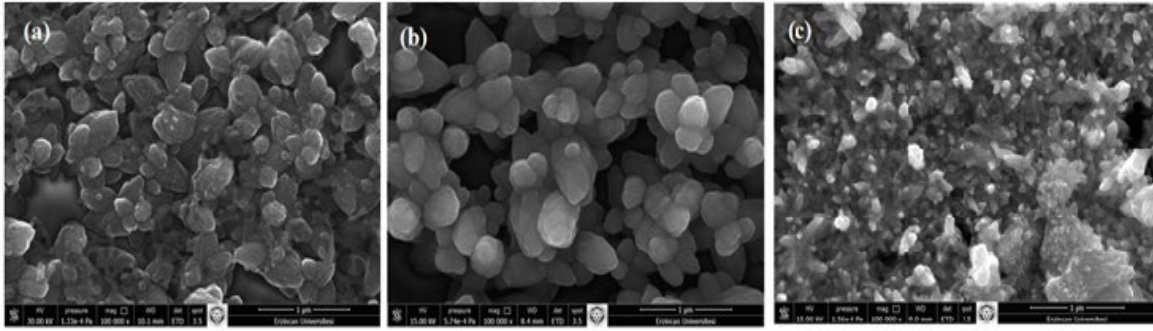
6.2.2. Tavlanmamış $Zn_{1-x}Ni_xO$ ince filmlerin SEM analizleri

Her bir katkılama oranına bağlı olarak ve farklı SILAR döngülerde üretilen ince filmlerin analizleri sırasıyla yapıldı. Şekil 6.2’den Şekil 6.6’ya kadar olan grafiklerde 20, 30 ve 40 döngü üretilen $Zn_{1-x}Ni_xO$ ince filmlerin SEM analizleri verilmektedir. Tüm SEM görüntülerinde skala aynı 100.000× kez büyütülmüştür.

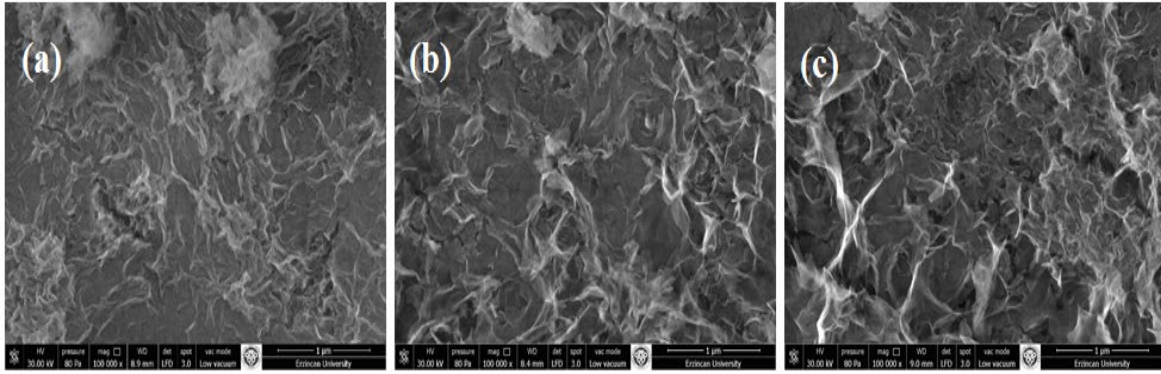
SEM analizlerinden görüldüğü gibi parlak bölgelerle birlikte nispeten karanlık bölgeler de görülmektedir. Bu durum farklı yüksekliklerden gelen elektron sinyallerinin sonucudur ve ince filmlerin kalınlık olarak homojen olmadığını göstermektedir.



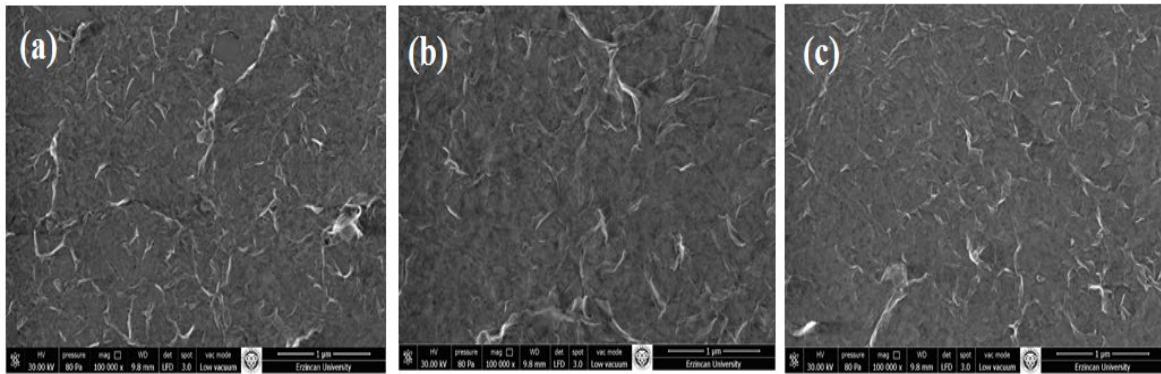
Şekil 6.1. Devam (a) 20 döngü (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen Zn_{1-x}Ni_xO ince filmlerin XRD analizleri



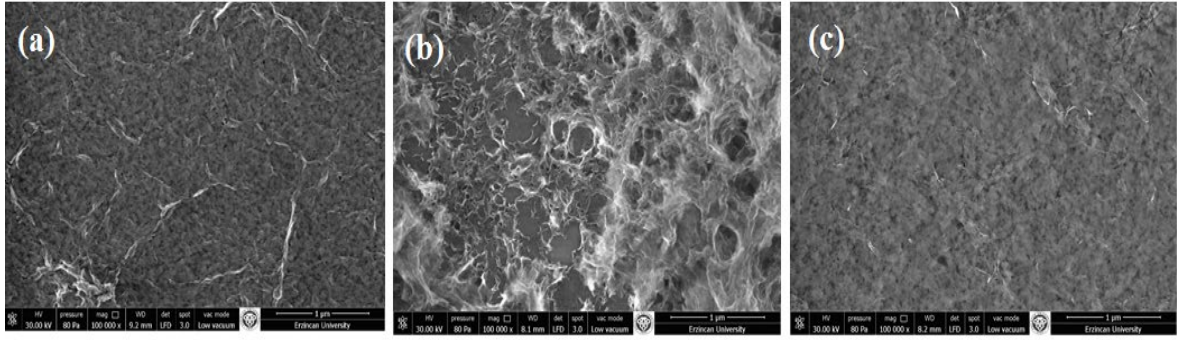
Şekil 6.2. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen katkısız ZnO ince fimlerin SEM analizleri



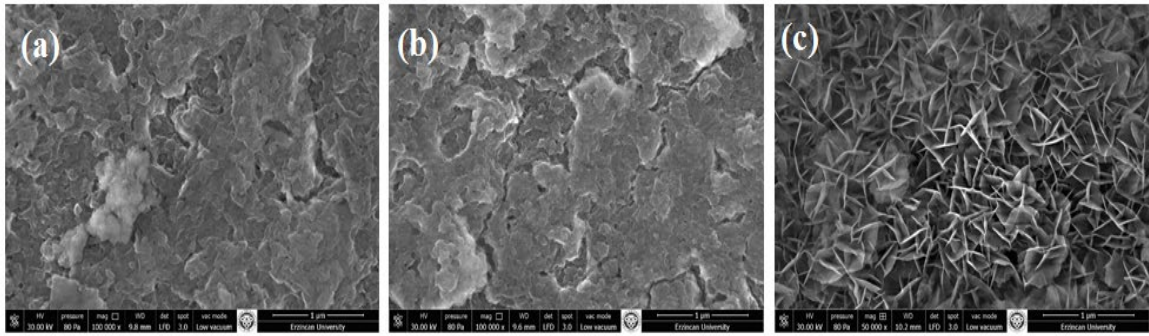
Şekil 6.3. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen Zn_{0,75}Ni_{0,25}O ince fimlerin SEM analizleri



Şekil 6.4. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen Zn_{0,50}Ni_{0,50}O ince fimlerin SEM analizleri



Şekil 6.5. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$ ince fimlerin SEM analizleri

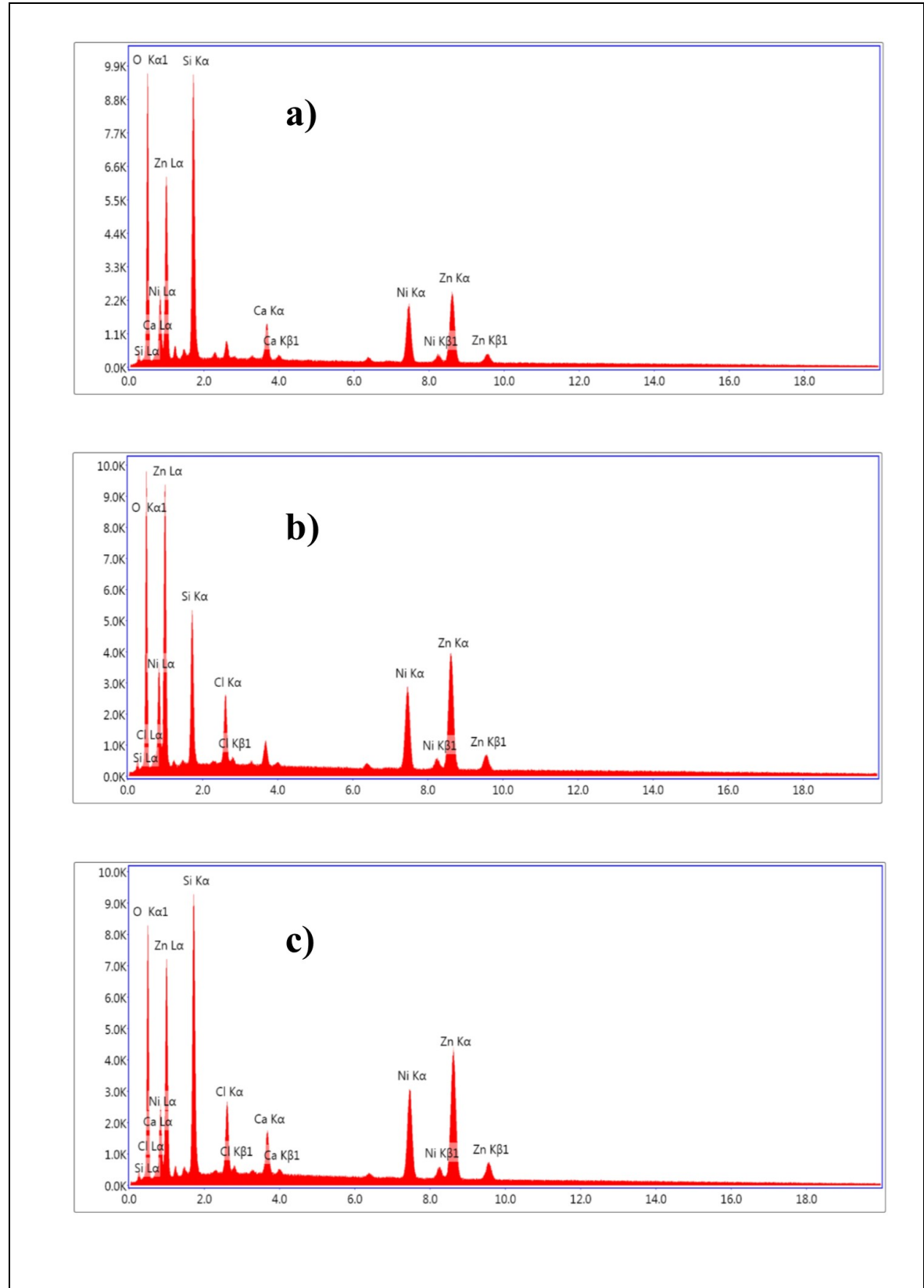


Şekil 6.6. Devam (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen NiO ince fimlerin SEM analizleri

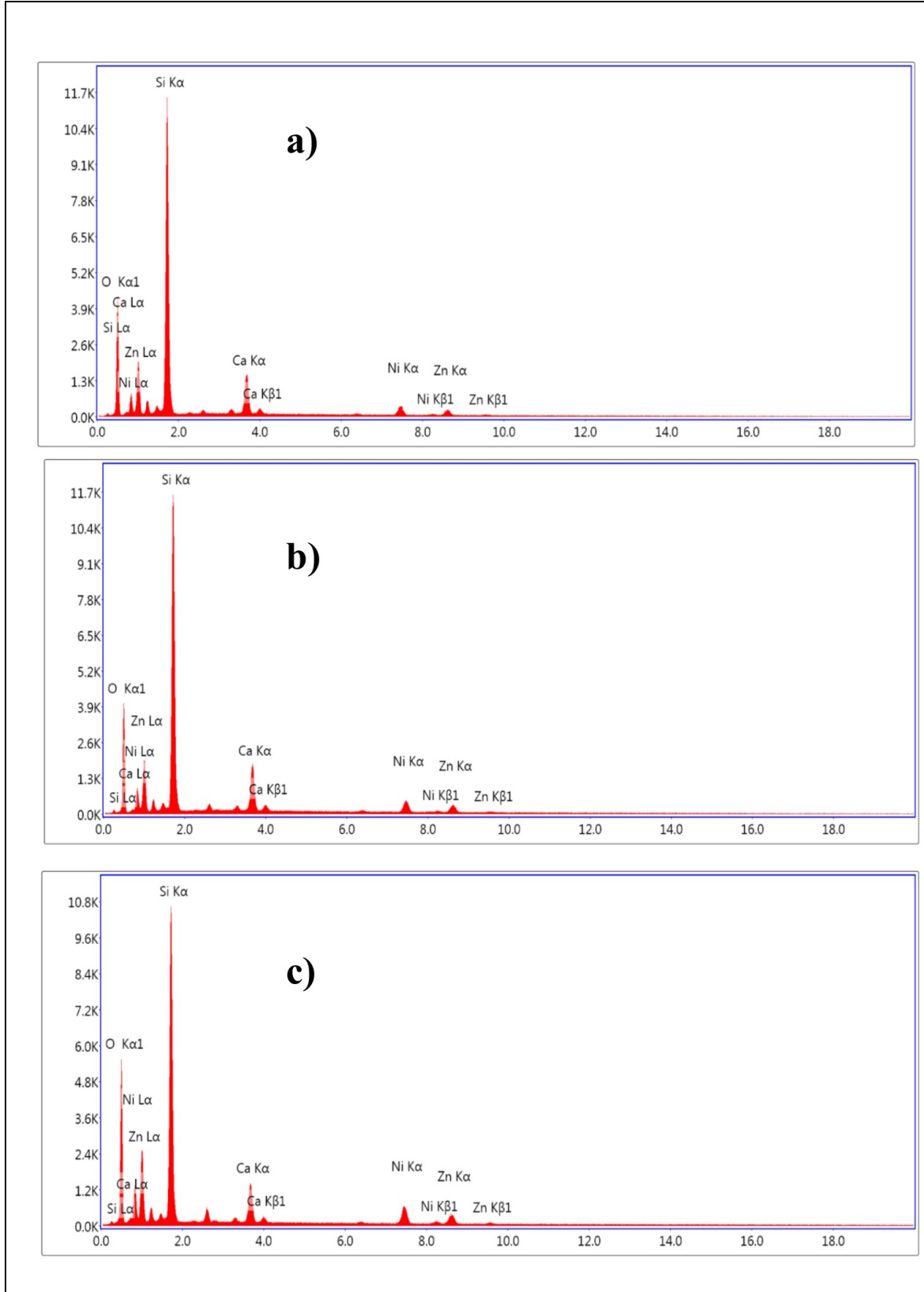
Filmlerdeki daha karanlık görülen bölgelerdeki oluşumlar daha küçük tanelerden veya boşluklardan oluşmakta, nispeten daha kalın olan parlak bölgelerdeki oluşumlar ise daha büyük tanelerden oluştuğu görülmektedir. Üretilen ince filmlerin SEM görüntüsünden, taban malzeme yüzeyinde yoğun bir tabakalaşmanın ve homojenliği bozan büyümenin olduğu görülmektedir.

6.2.3. Tavlanmamış $Zn_{1-x}Ni_xO$ ince filmlerin EDAX analizleri

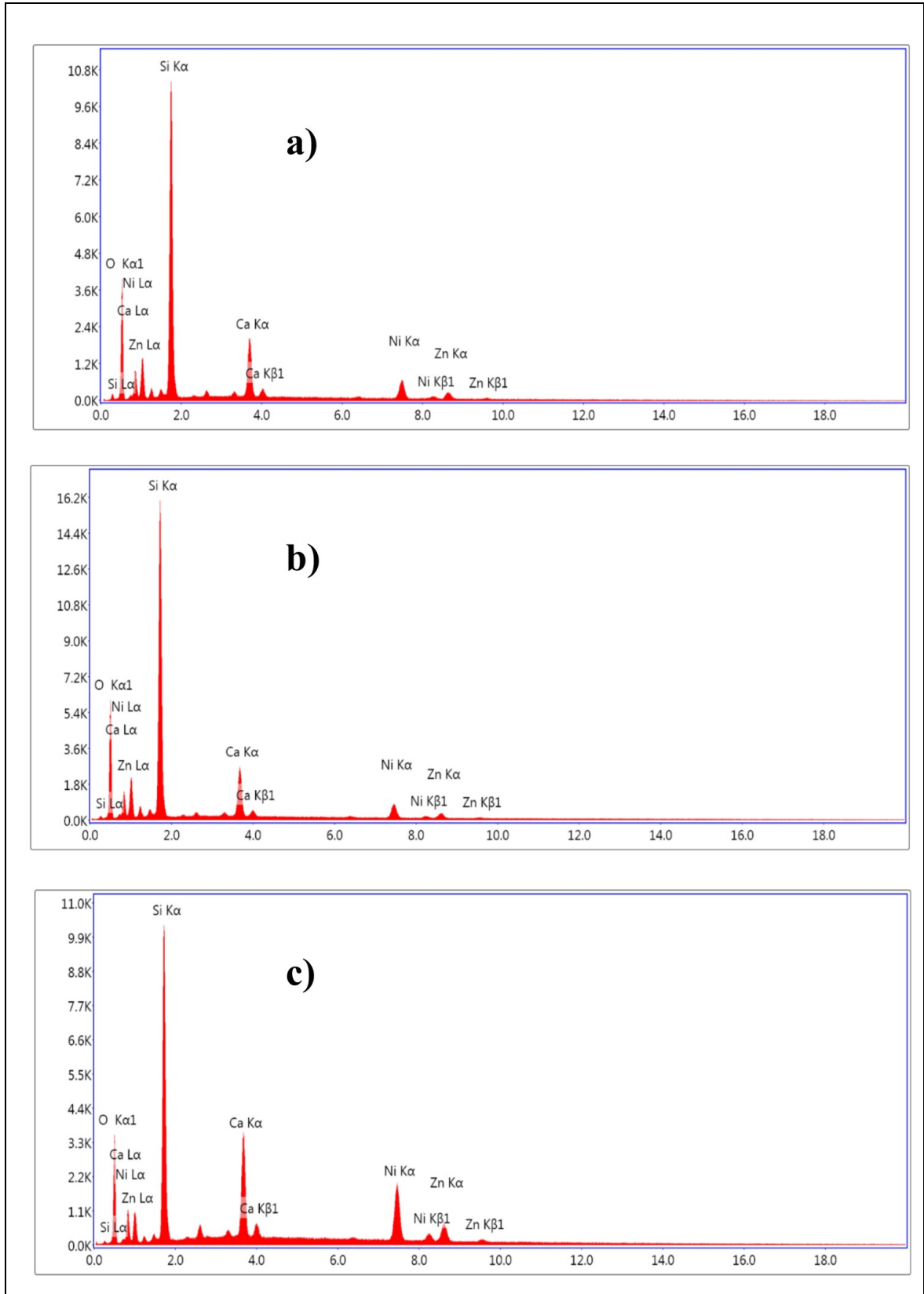
Şekil 6.7'den Şekil 6.10'a kadar olan grafiklerde $Zn_{1-x}Ni_xO$ filmlerin EDAX analizleri verilmektedir. EDAX analizleri SEM görüntülerinin odaklandığı bölgelerden alınmıştır. Bilindiği gibi bölgeden gölgeye değişimler gösterebilmektedir. Genel bir fikir edinmek amacı ile bu analizler yapılmıştır. EDAX analizlerinden, katkı oranına bağlı olarak Zn, Ni ve O elementlerinin numunelerde bulunma oranlarında değişimler gözlenmektedir. EDAX analizlerinde Si, Ca ve C elementlerinin varlığı alttaşı malzemesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, EDAX analizleri $Zn_{1-x}Ni_xO$ numunelerinin SILAR tekniği ile stokiyometrik olarak uygun katkılama oranlarında üretildiğini göstermektedir.



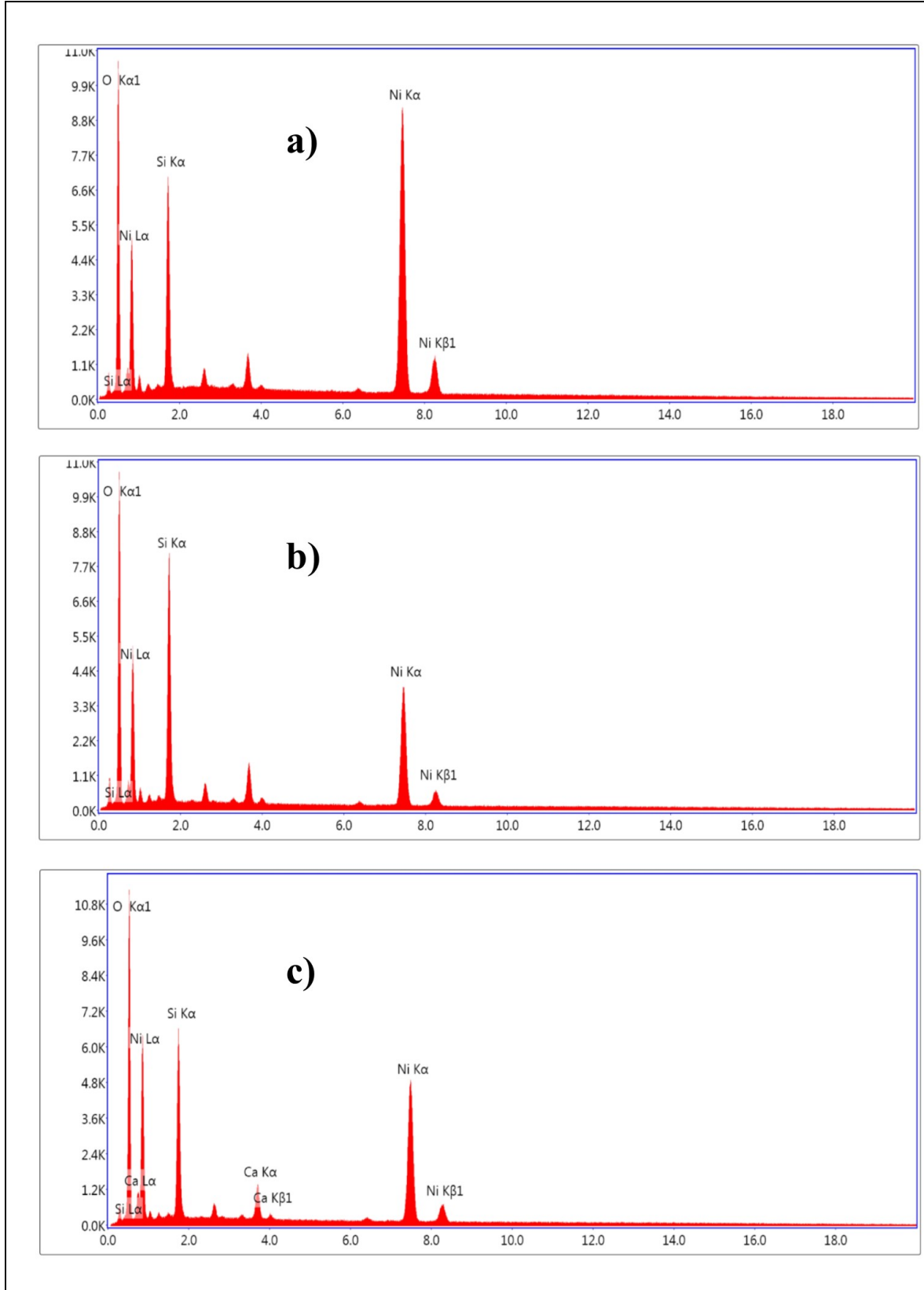
Şekil 6.7. (a) 20, (b) 30 ve (c) 40 döngü $\text{Zn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}$ sensörlerin EDAX analizleri



Şekil 6.8. (a) 20, (b) 30 ve (c) 40 döngü $\text{Zn}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}$ sensörlerin EDAX analizleri



Şekil 6.9. (a) 20, (b) 30 ve (c) 40 döngü $\text{Zn}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}$ sensörlerin EDAX analizleri



Şekil 6.10. (a) 20, (b) 30 ve (c) 40 döngü NiO sensörlerin EDAX analizleri

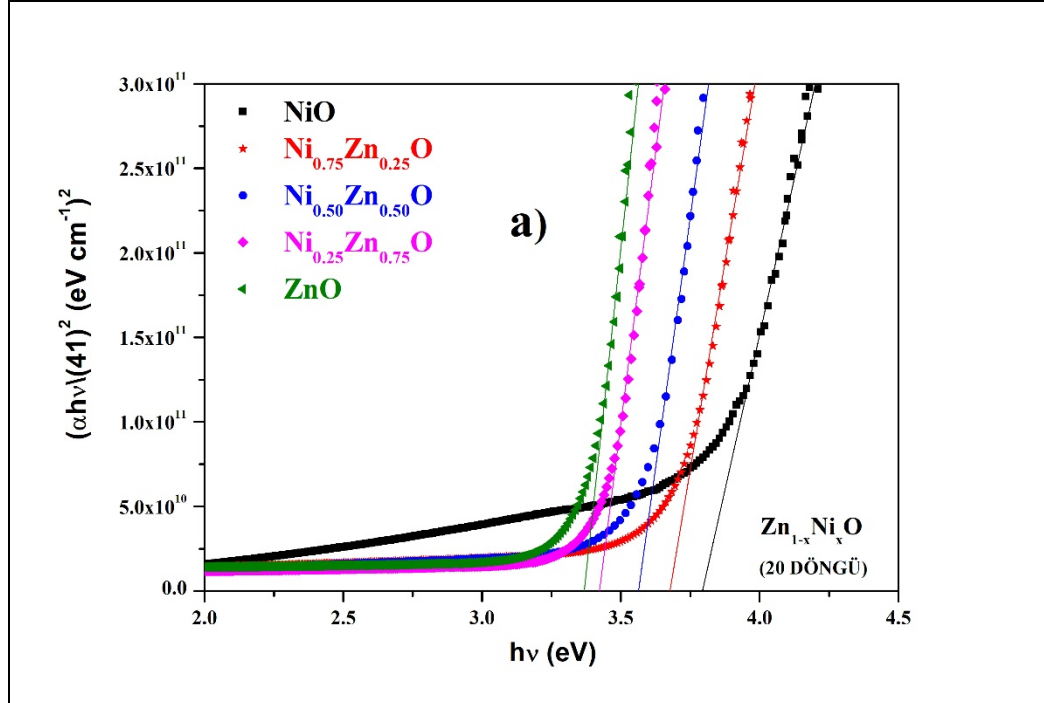
6.2.4. Tavlanmamış $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ince filmlerin optik analizleri

Filmlerin soğurma katsayısı hesaplanarak ve değerlik ve iletim bandı arasındaki geçişlerin direk olduğu dikkate alınarak optik bant aralığı hesapları aşağıdaki formüle dayanarak hesaplanmıştır [63].

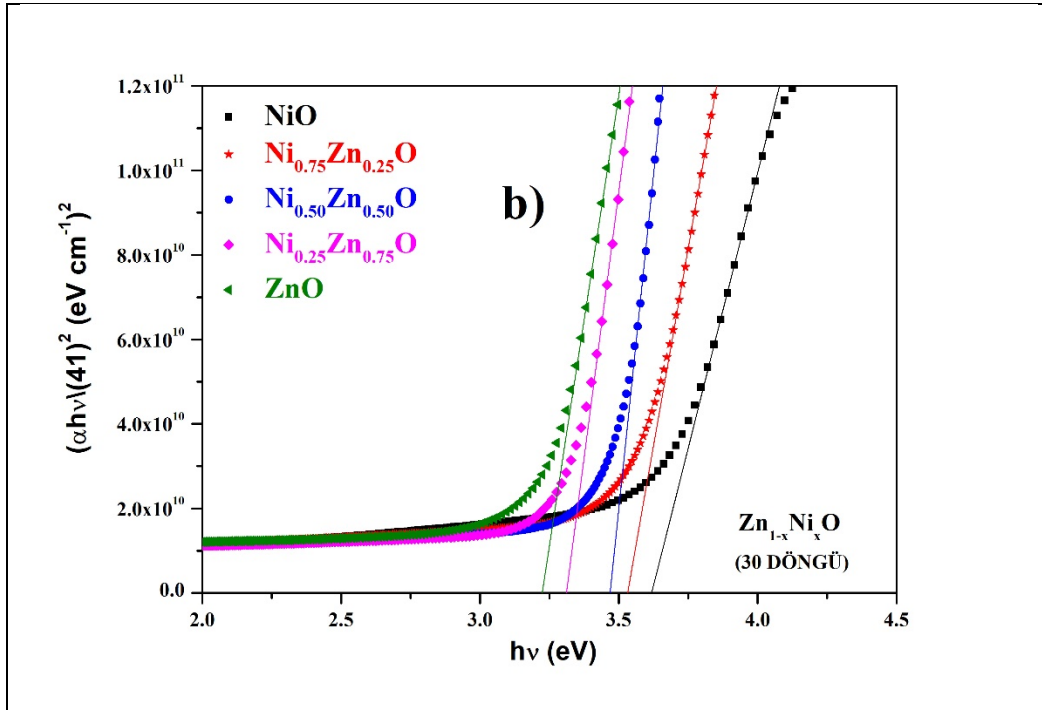
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (6.1)$$

$h\nu$, foton enerjisi, A 10^7 ile 10^8 m^{-1} arasında enerjiden bağımsız bir sabit ve $n=1/2$ (direk geçişler için)'dir. Hesaplamalar, Eşitlik 6.1'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.

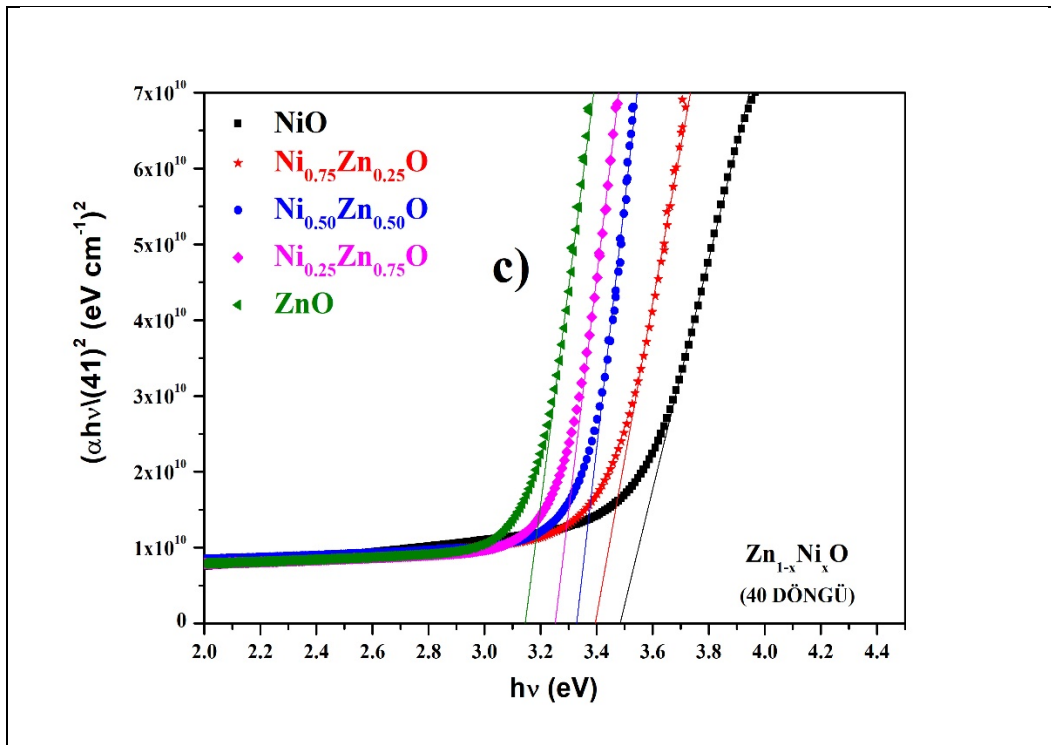
Şekil 6.11'de 20, 30 ve 40 döngü üretilen $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ince fimlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2 (\text{eVcm}^{-1})^2$ 'nin enerjiye bağlı grafikleri verildi.



Şekil 6.11. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ince filmlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2 (\text{eVcm}^{-1})^2$ 'nin enerjiye bağlı grafikleri



Şekil 6.11. Devam (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ince filmlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2$ ($\text{eV cm}^{-1})^2$ 'nin enerjiye bağlı grafikleri



Şekil 6.11. Devam (a) 20 döngü, (b) 30 döngü ve (c) 40 döngü üretilen $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ince filmlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2$ ($\text{eV cm}^{-1})^2$ 'nin enerjiye bağlı grafikleri

Çizelge 6.1’de 20, 30 ve 40 döngüde üretilen $Zn_{1-x}Ni_xO$ ince fimlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2$ ($eVcm^{-1}$)²’nin enerjiye bağlı grafiklerinden hesaplanan yasak enerji değerleri verilmektedir.

Çizelge 6.1. $Zn_{1-x}Ni_xO$ ince fimlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2$ ($eVcm^{-1}$)²’nin enerjiye bağlı grafiklerinden hesaplanan yasak enerji değerleri

	E_g (eV) 20 Döngü	E_g (eV) 30 Döngü	E_g (eV) 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 6.1’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 $E_g \approx 3,6$ 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 [120]. Ayrıca, büyüme işlemi sırasında oluşan bazı kusur seviyelerinin film kalınlığının artması ile iletkenlik bandı ile birleşerek yasak enerji aralığının azalmasına sebep olmaktadır.

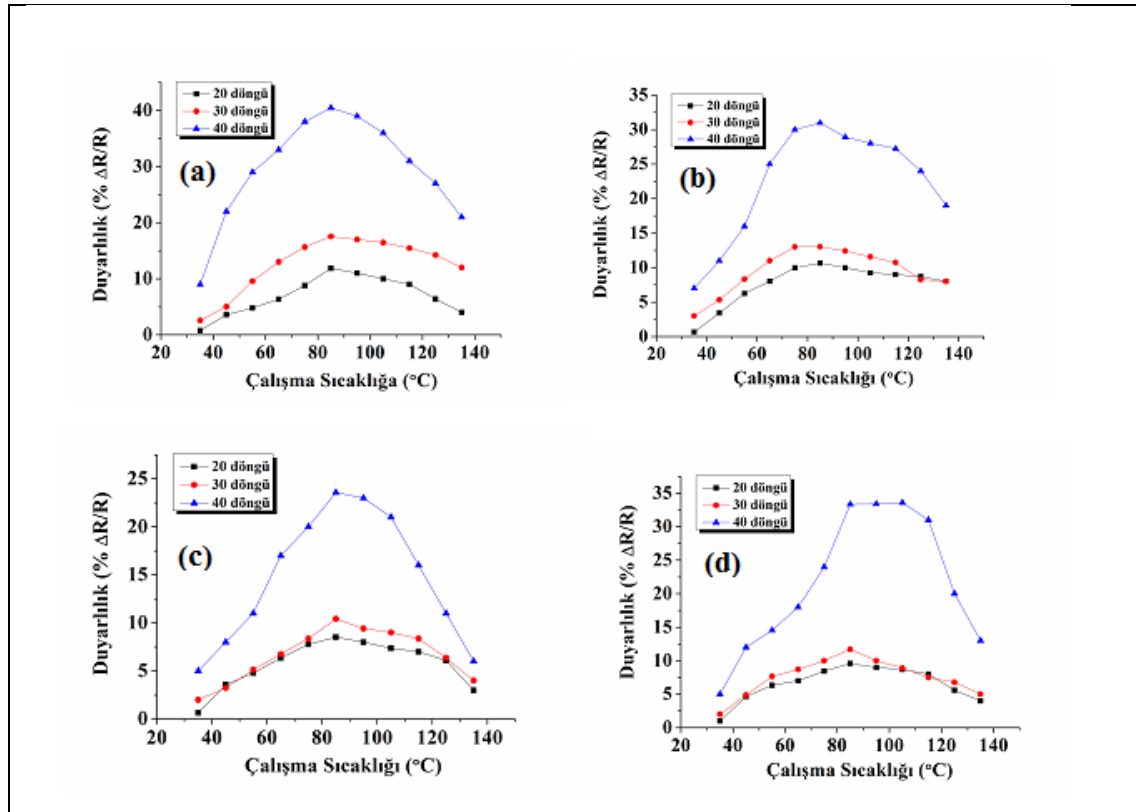
6.3. Tavlanmamış $Zn_{1-x}Ni_xO$ Sensörlerin Gaz Algılama Ölçümleri

6.3.1. Tavlanmamış $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerin sıcaklığa bağlı ölçümleri

Bir gaz sensörünün çalışma sıcaklığı, sensörün duyarlılık tespitindeki en önemli 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 etkiyebilmektedir [113]. Bu sebeple gaz algılama özellikleri incelenen sensör malzemelerinin çalışma sıcaklıklarının tespit edilmesi gereklidir. Üretilen sensörlerin gaz algılama özelliklerinin incelenebilmesi ve 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 6.12’de 20, 30 ve 40 döngü üretilen $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerin sabit 25 ppm NO gaz konsantrasyonunda duyarlılığa karşı çalışma sıcaklık grafiği verilmektedir.



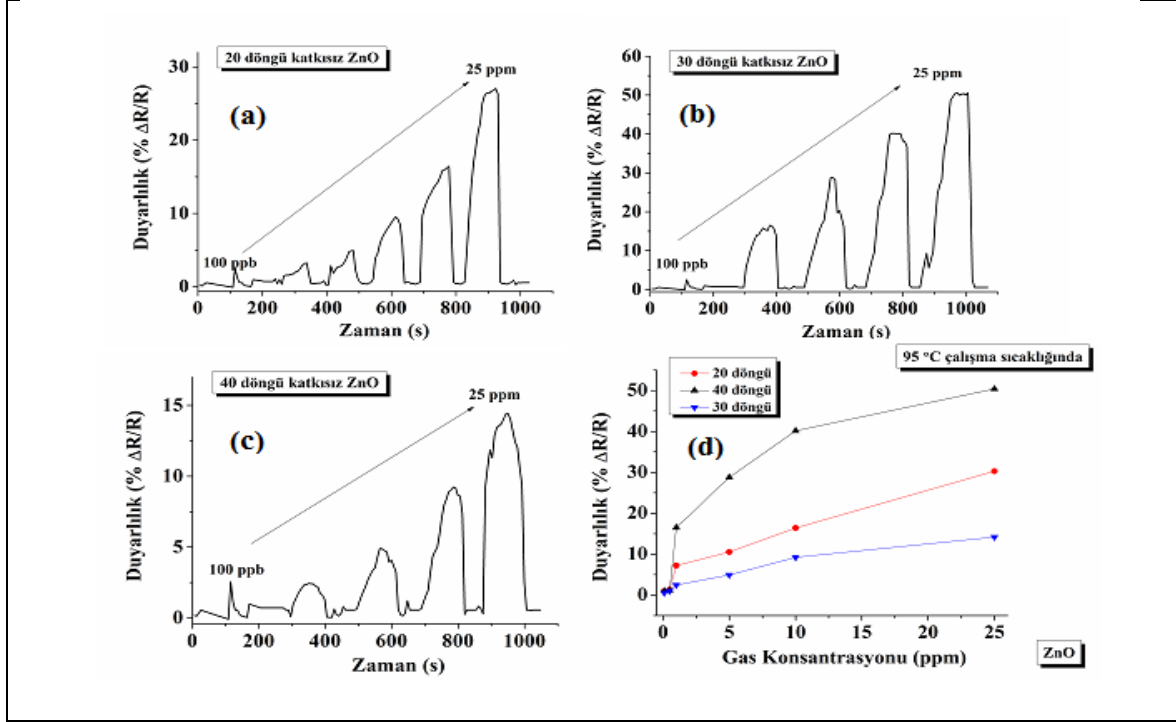
Şekil 6.12. (a) $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$, (b) $Zn_{0.50}Ni_{0.50}O$, (c) $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$ ve (d) NiO sensörlerinin sabit 25 ppm NO gaz konsantrasyonunda duyarlılığa karşı çalışma sıcaklık grafiği

Yukarıda verilen grafiklerden açıkça görüldüğü gibi maksimum duyarlılıklar 85 °C de elde edilmiştir. $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$ sensörü maksimum duyarlılığa sahiptir. Nunume kalınlığı 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.

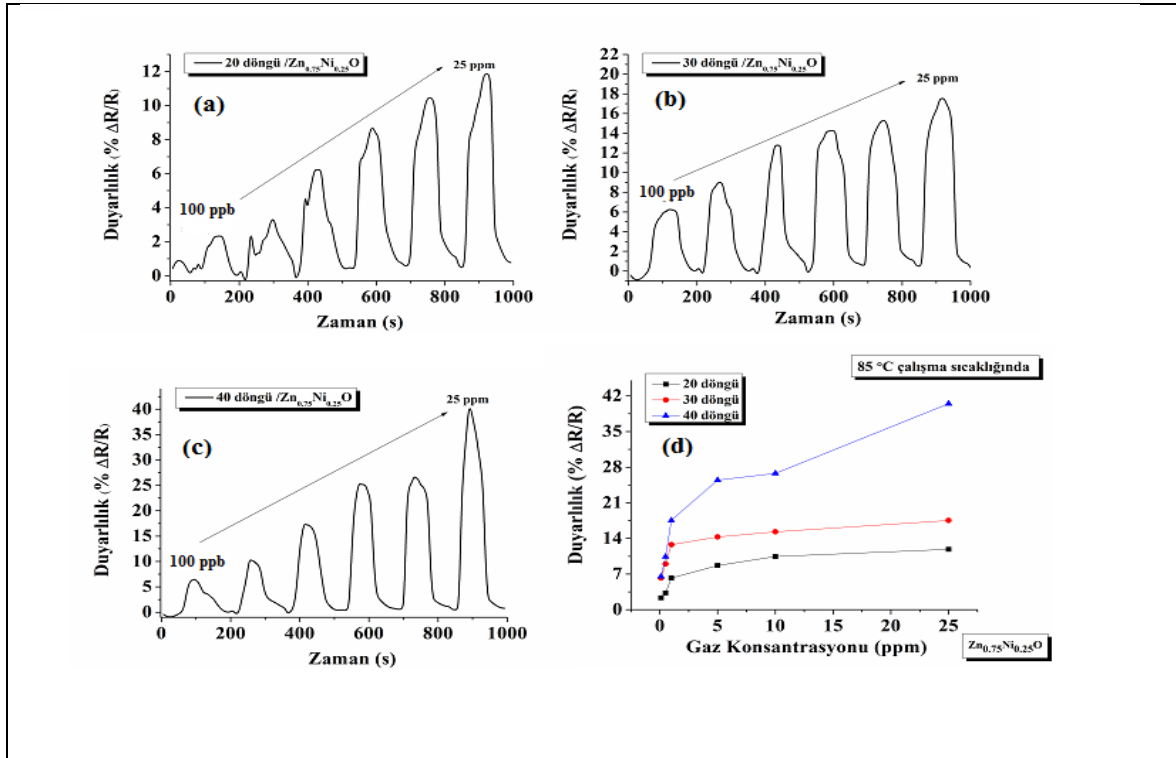
Belirli bir sıcaklığın altında duyarlılığın olmamasının asıl nedeni elektriksel olarak kararsızlıktır [113]. Elektriksel kararsızlığın sebebi ortamdaki karışık oksit fazlarıdır ve buna bağlı olarak çalışma sıcaklığının etkisi ile kimyasal olarak adsorblanan moleküler oksijen tipi O_2 , O_2^- veya O^- şeklinde olup yüzeydeki taşıyıcı elektron sayısını değiştirmeleridir [57]. Sıcaklık artışı ile birlikte karışık oksit fazlarının azalması ile birlikte kararsızlık kaybolmaktadır. Ancak dikkat edilmesi gereken nokta 85 °C'den sonra duyarlılıklarda düşme gözlenmiştir. Bu nedenle ölçümler 135 °C'de bitirilmiştir. Belli bir sıcaklığın üstünde duyarlılıkların azalma meydana gelmiştir. 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.

6.3.2. Tavlanmamış $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerin gaz konsantrasyona bağlı ölçümleri

Farklı sıcaklıklarda yapılan ölçümlerde $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerin çalışma sıcaklığı 85 °C olarak tespit edildi. Bu nedenle nikel katkılı sensörler sabit 85 °C sıcaklıkta ve farklı konsantrasyonlarda (50 ppb'den 25 ppm'e) ölçümler yapıldı. Şekil 6.13'te (a) 20 döngü, (b) 30 döngü, (c) 40 döngü için ZnO sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri ve (d) duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği verilmektedir. Gaz konsantrasyonu arttıkça duyarlılıklarda artış olduğu ve 1 ppm NO gaz konsantrasyonunun altındaki konsantrasyonlarda duyarlılık elde edilemediği görüldü. 40 döngü katkısız ZnO sensöründe maksimum duyarlılıklar elde edildi. Şekil 6.14'te (a) 20 döngü, (b) 30 döngü, (c) 40 döngü için $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$ sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve (d) duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği verilmektedir. 100 ppb NO gaz konsantrasyonu için 20, 30 ve 40 döngü $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$ sensörlerinde sırasıyla duyarlılıkları %2,32, %6,23 ve %6,51 olarak hesaplanmıştır. 40 döngü $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$ sensöründe maksimum duyarlılıklar elde edilmiştir.

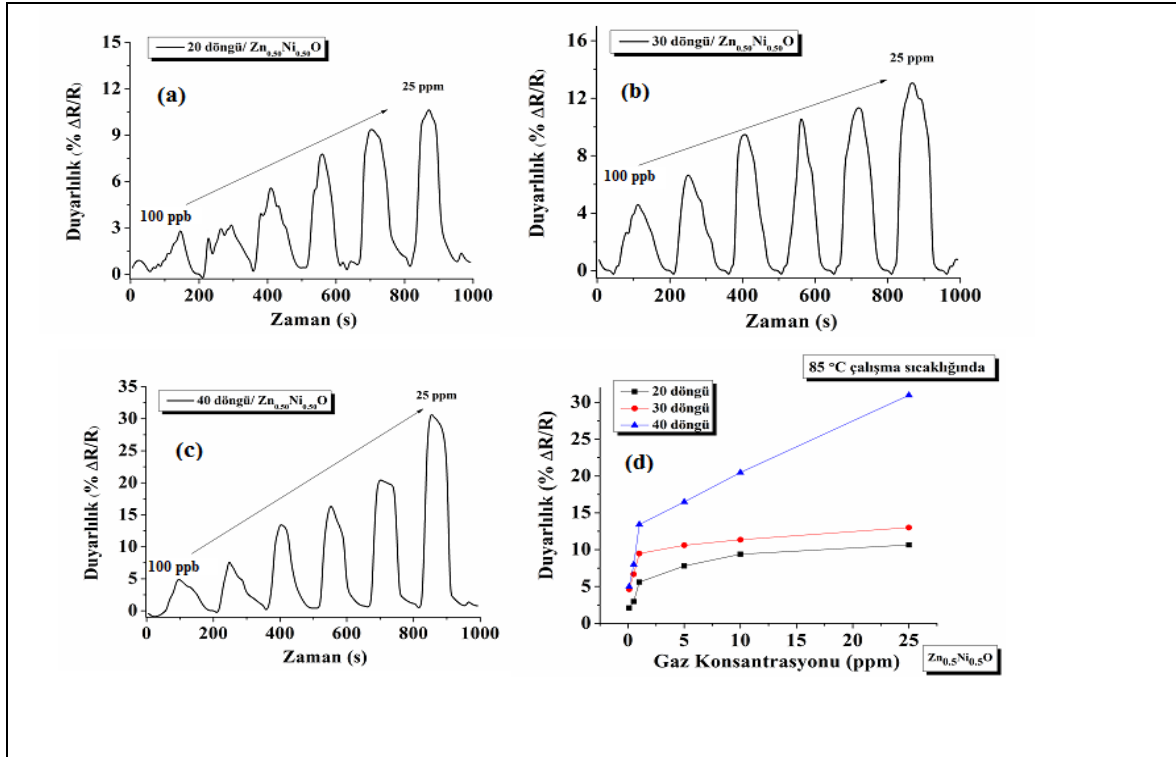


Şekil 6.13. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü, (c) 40 döngü ZnO sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri ve (d) duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği



Şekil 6.14. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü, (c) 40 döngü $\text{Zn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}$ sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve (d) duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği

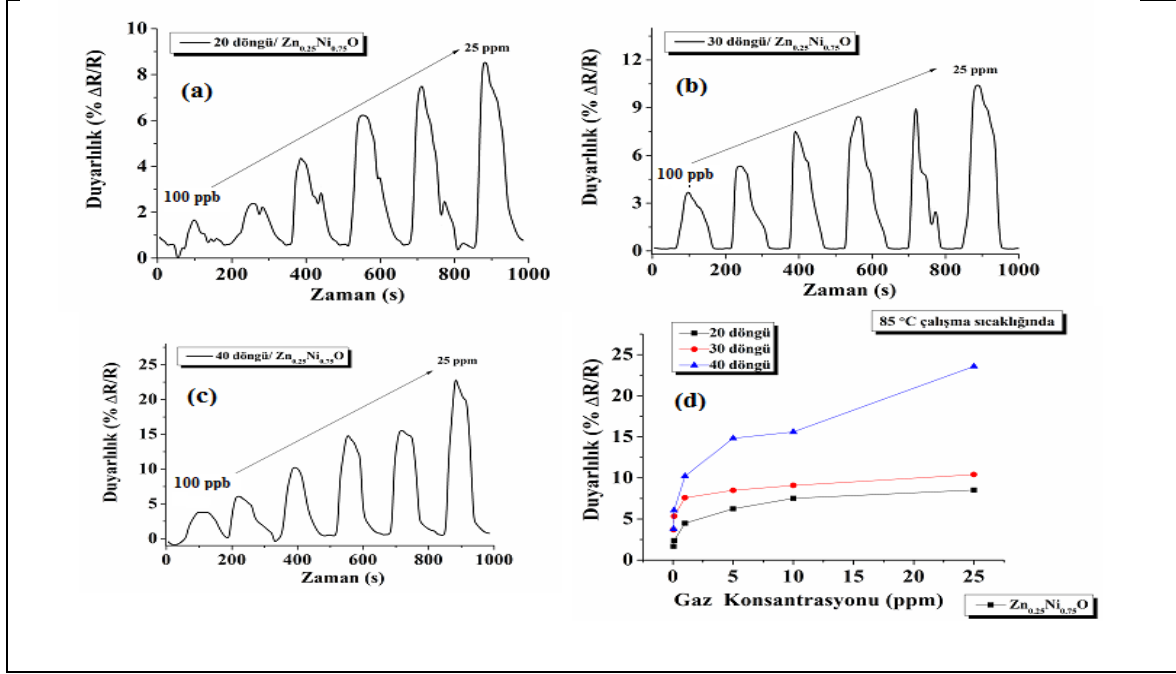
Şekil 6.15'te (a) 20 döngü, (b) 30 döngü, (c) 40 döngü için $Zn_{0,50}Ni_{0,50}O$ sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve (d) duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği verilmektedir. 100 ppb NO gaz konsantrasyonu için 20, 30 ve 40 döngü $Zn_{0,50}Ni_{0,50}O$ sensörlerinde duyarlılıkları sırasıyla %2,08, %4,62 ve %4,98 olarak hesaplanmıştır. 40 döngü $Zn_{0,50}Ni_{0,50}O$ sensöründe maksimum duyarlılıklar elde edilmiştir.



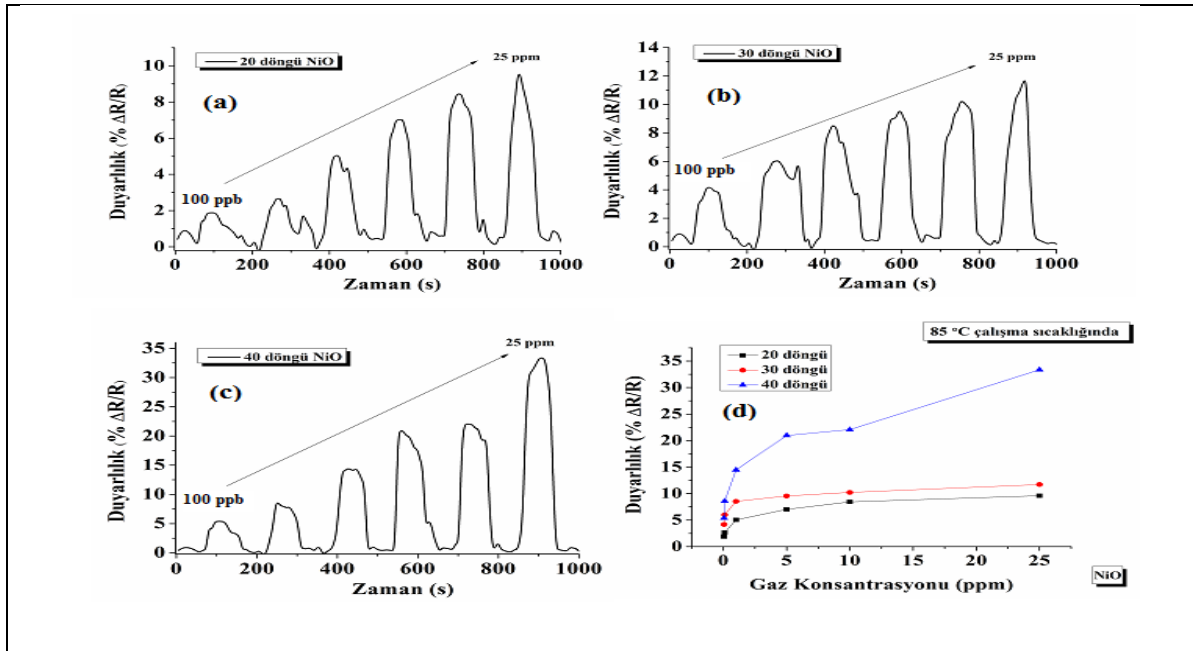
Şekil 6.15. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü, (c) 40 döngü $Zn_{0,50}Ni_{0,50}O$ sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve (d) duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği

Şekil 6.16'de (a) 20 döngü, (b) 30 döngü, (c) 40 döngü için $Zn_{0,25}Ni_{0,75}O$ sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve (d) duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği verilmektedir. 100 ppb NO gaz konsantrasyonu için 20, 30 ve 40 döngü $Zn_{0,25}Ni_{0,75}O$ sensörlerinde duyarlılıkları 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 6.17'de (a) 20 döngü, (b) 30 döngü, (c) 40 döngü için NiO sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve (d) duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği verilmektedir. 100 ppb NO gaz konsantrasyonu için 20,

30 ve 40 döngü NiO sensörlerinde duyarlılıkları sırasıyla %1,87, %4,15 ve %5,37 olarak hesaplanmıştır. 40 döngü NiO sensöründe maksimum duyarlılıklar elde edilmiştir.



Şekil 6.16. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü, (c) 40 döngü $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$ sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve (d) duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği



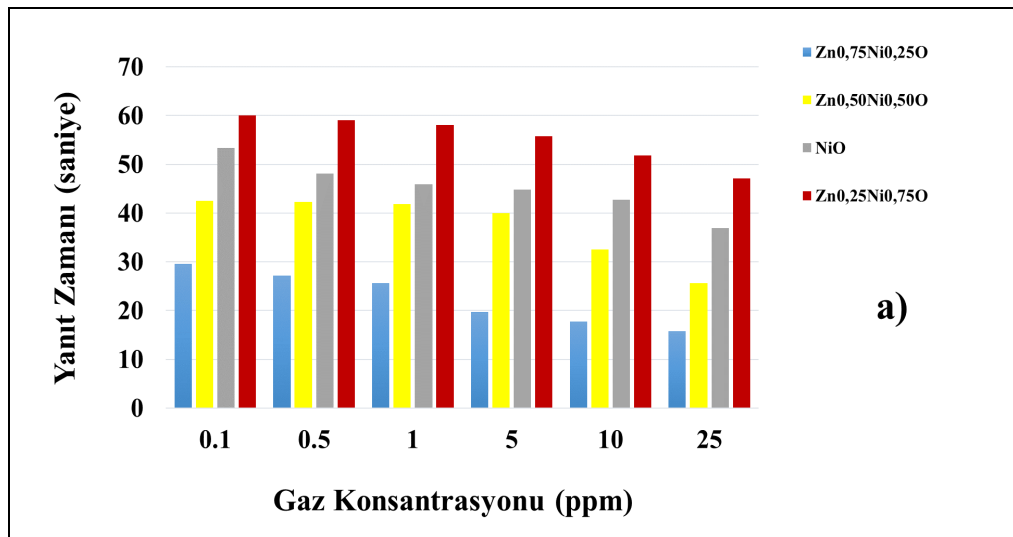
Şekil 6.17. (a) 20 döngü, (b) 30 döngü, (c) 40 döngü NiO sensörlerin 100 ppb-25 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında dinamik gaz ölçümleri grafikleri ve (d) duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği

6.3.3. Tavlanmamış $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerin yanıt ve geri dönüş zamanları

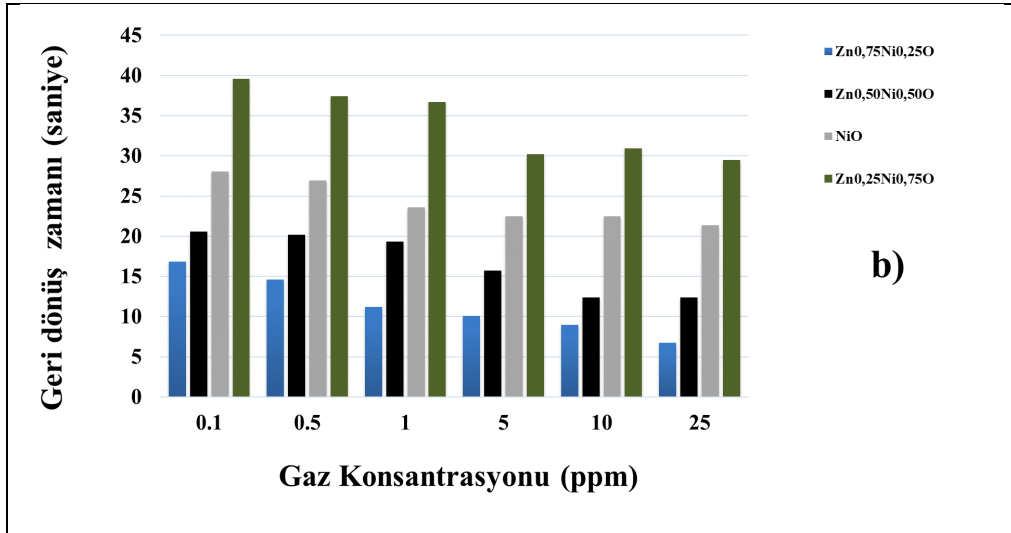
Sensörün hedef gazı hızlı bir şekilde algılaması ve hedef gazı aynı hızla yüzeyden uzaklaştırması istenir. Özellikle düşük gaz konsantrasyon çalışmalarında hızlı yanıt zamanı büyük önem taşımaktadır. Yanıt ve geri dönüş zamanları gaz algılama uygulamalarının temel parametrelerindendir. Bütün bu parametreler sensörü karakterize etmek için kullanılırlar. İdeal bir sensör, yüksek duyarlılık, dinamik algılama aralığı, seçicilik ve stabilite, tepki süresi ile uzun bir ömüre sahip olmalıdır [39, 113].

Dinamik gaz ölçümleri sonucunda 40 döngü olarak üretilen $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerin maksimum duyarlılık sergilediği görüldü. Eniyileme çalışması kapsamında 40 döngü sensörlerin yanıt ve geri dönüş zamanları çalışma sıcaklığındaki ölçümlerden hesaplandı.

Şekil 6.18'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 29 s olarak hesaplanırken, 25 ppm NO gaz konsantrasyonu için geri dönüş zamanları 6, 12, 21 ve 30 s olarak hesaplandı.



Şekil 6.18. 40 döngü $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerinin (a) yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu ve (b) geri dönüş-gaz konsantrasyonu grafiği

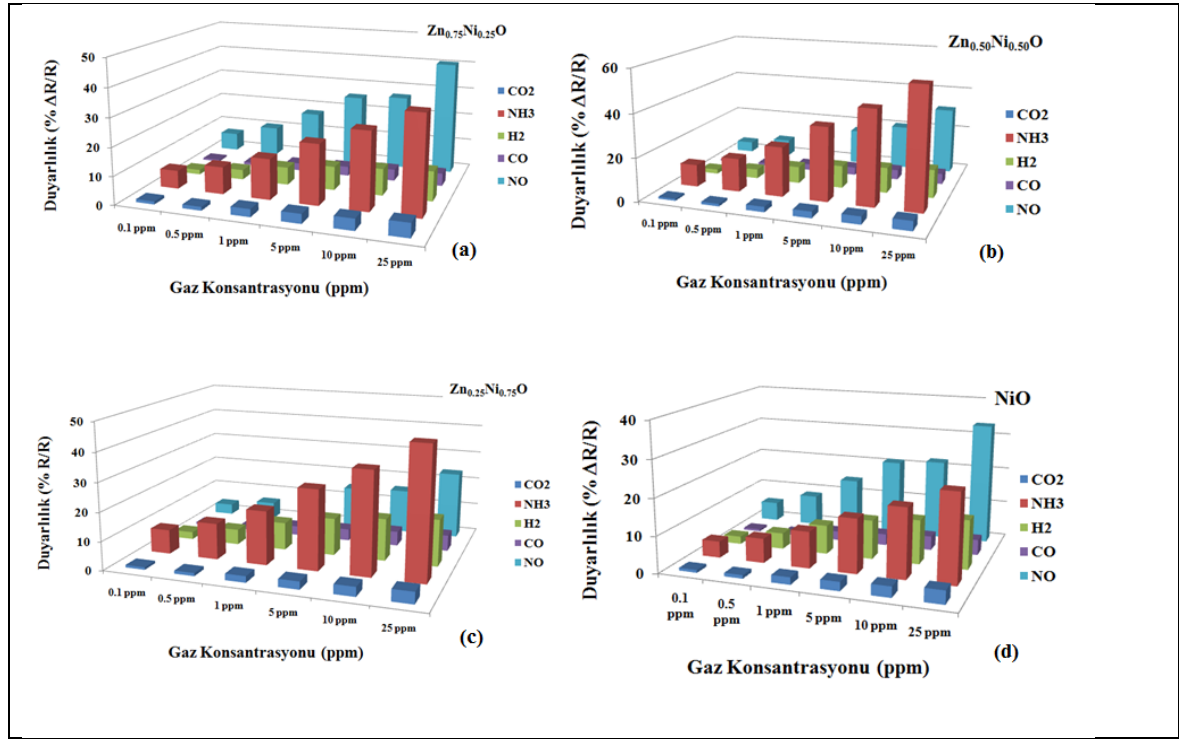


Şekil 6.18. (Devam) 40 döngü $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerinin (a) yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu ve (b) geri dönüş-gaz konsantrasyonu grafiği

6.3.4. Tavlanmamış $Zn_{1-x}Ni_xO$ 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_3 , CO_2 ve H_2 gazları için seçicilik ölçümleri yapıldı. Ölçümler çalışma sıcaklığında gerçekleştirildi. Böylelikle üretilen sensörlerin NO gazından farklı olarak diğer hedef gazlar içinde gösterdiği duyarlılıklar incelendi. Şekil 6.19’da 40 döngü $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerinin seçicilik grafikleri verilmektedir.

Ölçüm sonuçlarından üretilen sensörlerin NO, CO ve NH_3 gazlarına karşı duyarlılık gösterirken H_2 ve CO_2 gazlarına karşı hiç duyarlılık göstermediği görüldü. Çalışma sıcaklığının H_2 ve CO_2 gazları için yeterli sıcaklık olmadığı gözlemlendi. Yapılan katkılama oranlarına bağlı olarak NO ve NH_3 gazlarına karşı gösterdiği duyarlılıklarda değişim olduğu gözlemlendi. $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$ sensörü NO gazına karşı maksimum duyarlılık gösterirken, $Zn_{0.50}Ni_{0.50}O$ sensörünün NH_3 gazına karşı maksimum duyarlılıklar gösterdiği görüldü.



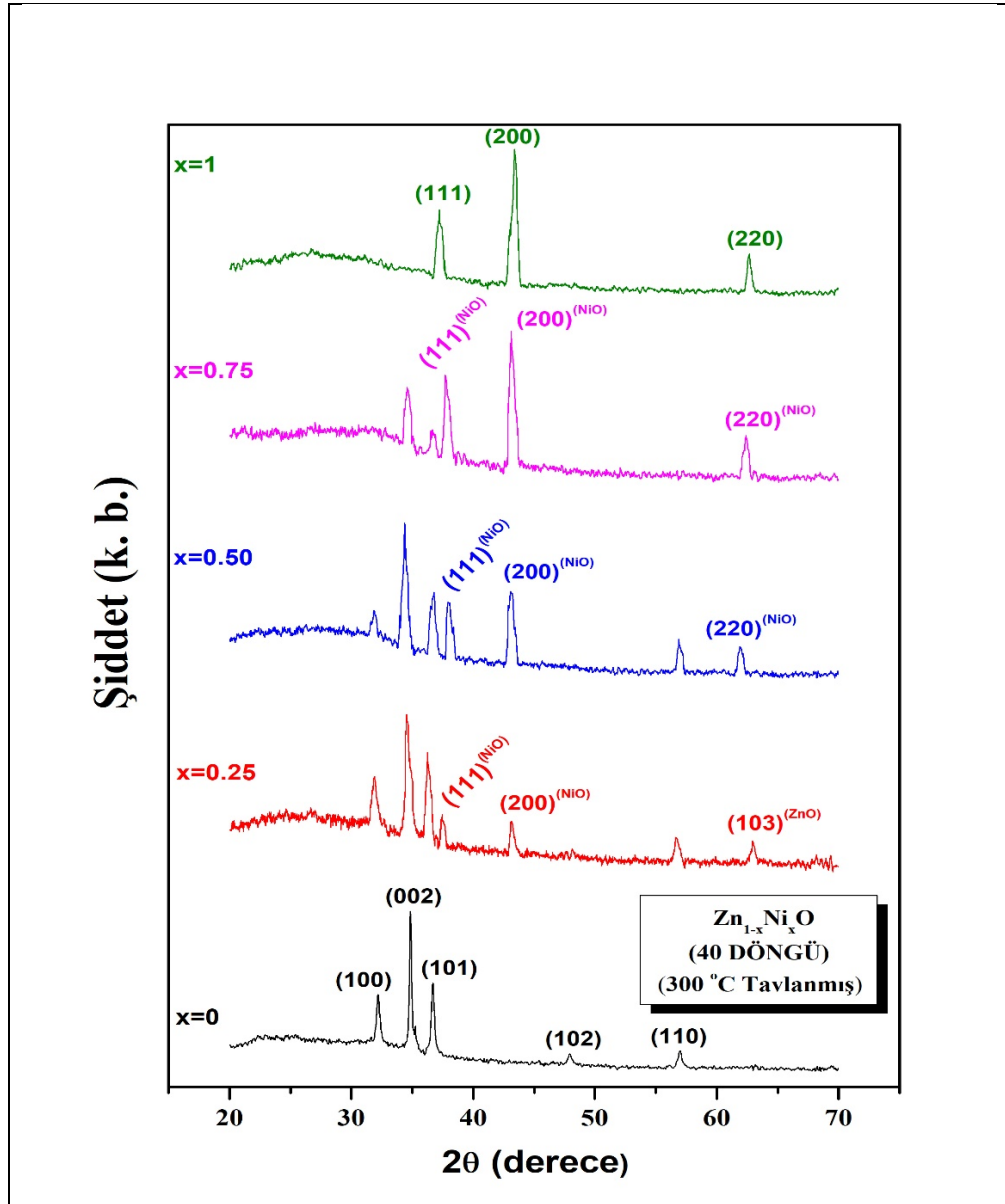
Şekil 6.19. 40 döngü $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerinin seçicilik grafikleri (a) $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$, (b) $Zn_{0.50}Ni_{0.50}O$, (c) $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$ ve (d) NiO

6.4. Tavlanmış $Zn_{1-x}Ni_xO$ İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik Ve Optik Özellikleri

Yapılan ölçümler sonucunda 40 döngüde üretilen sensör malzemelerinin en yüksek duyarlılık verdiği görülmüştür. Yapılan ön çalışmalar sonucunda optimum 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.

6.4.1. Tavlanmış $Zn_{1-x}Ni_xO$ ince filmlerin XRD analizleri

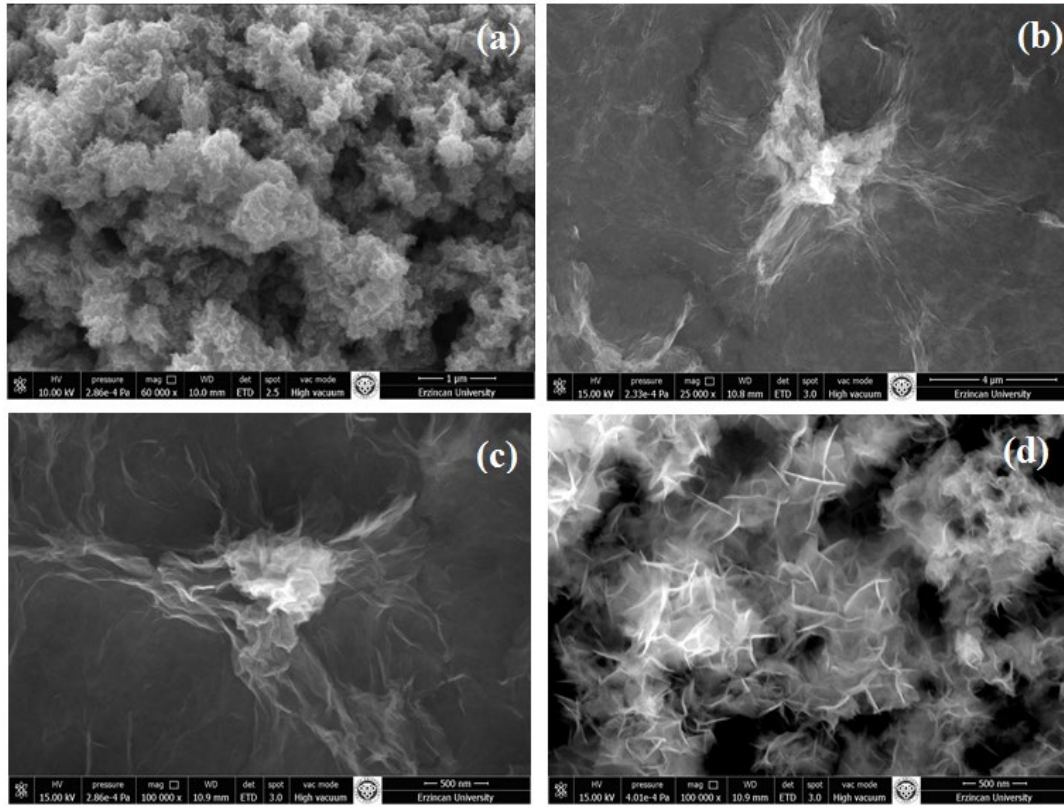
Şekil 6.20’de tavlanmış $Zn_{1-x}Ni_xO$ ince filmlerin XRD analizleri verilmektedir. Şekil 6.20’den görüldüğü gibi tavlanmamış filmlere kıyasla tavlama sıcaklığı ince filmlerin kristal yapılarını iyileştirdiği ve tavlama sıcaklığı ile numunelerin daha kararlı hale gelmesi sağlanmıştır.



Şekil 6.20. Tavlanmış $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ince filmlerin XRD analizleri

6.4.2. Tavlanmış $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ince filmlerin SEM analizleri

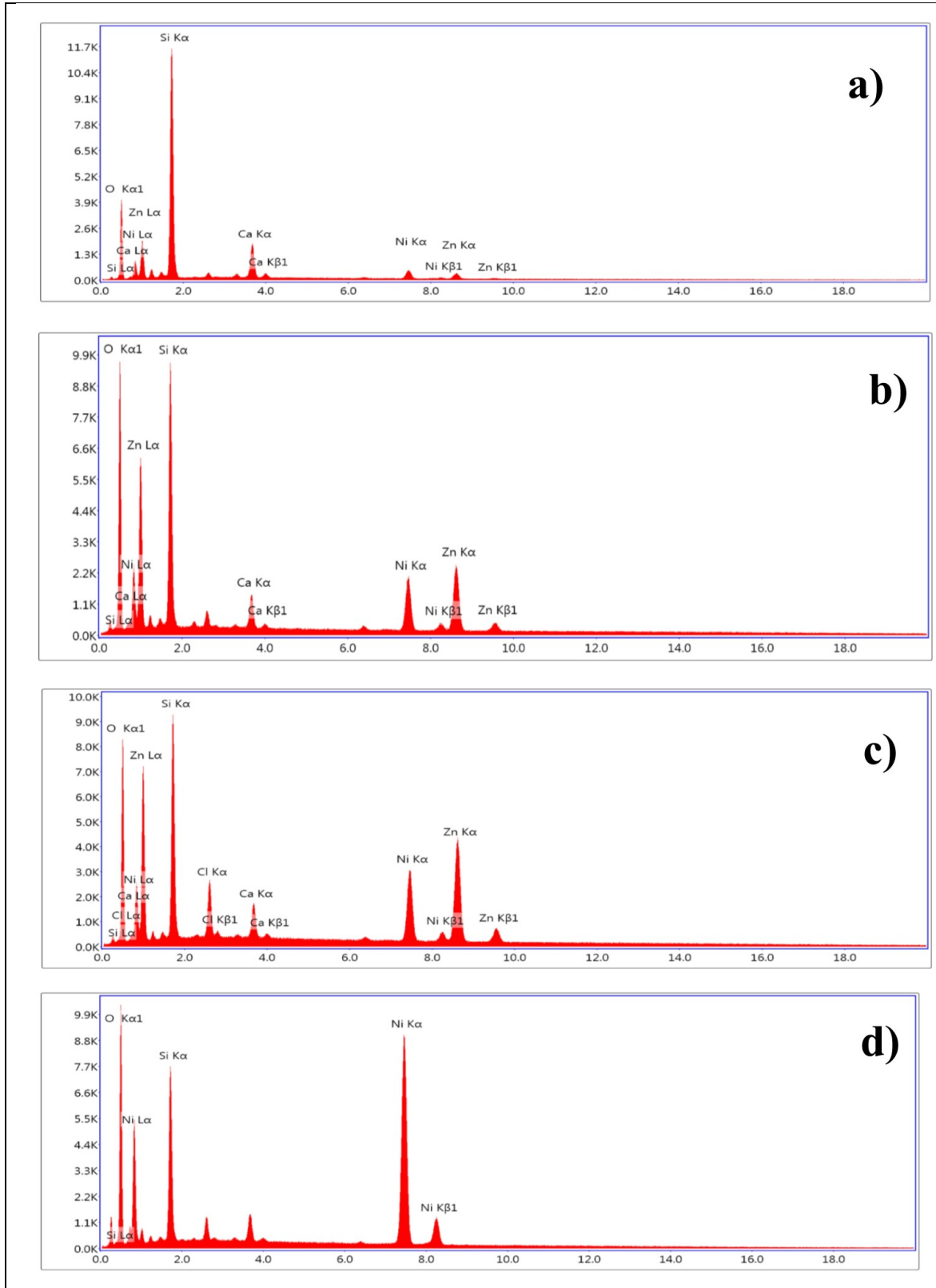
Şekil 6.21’de $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ incefilmlerin SEM analizleri verilmektedir. Tavlama sıcaklığı ile filmlerin morfolojik özelliklerinin belirgin bir şekilde değiştiği gözlenmektedir. NiO filmin nanoyaprak ağ yapısına sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 6.21. (a) $\text{Zn}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}$ (b) $\text{Zn}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{O}$ (c) ve (d) NiO ince filmlerin SEM analizleri

6.4.3. Tavlanmış $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ince filmlerin EDAX analizleri

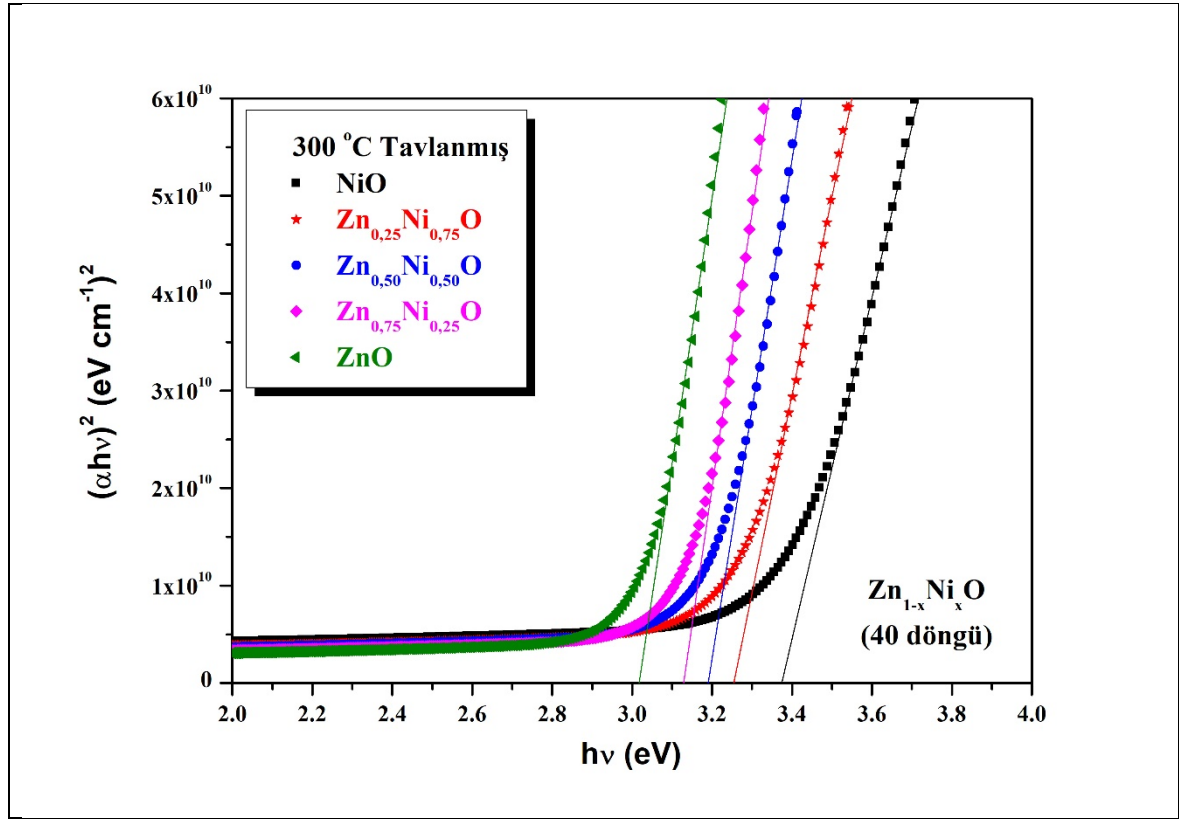
Şekil 6.22’de verilen grafikte tavlanmış $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ince filmlerin EDAX analizleri verilmektedir. Katkı oranına ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak Zn, Ni ve O elementlerinin filmlerde bulunma oranlarında değişimler gözlenmektedir. EDAX analizlerinde Si, Ca ve C elementlerinin varlığı ölçüm sisteminden ve alttaş malzemesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, EDAX analizleri $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ filmlerinin SILAR tekniği ile stokiometrik olarak uygun katkılama oranlarında üretildiğini göstermektedir.



Şekil 6.22. (a) $\text{Zn}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}$ (b) $\text{Zn}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}$ (c) $\text{Zn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}$ ve (d) NiO ince filmlerin EDAX analizleri

6.4.4. Tavlanmış $Zn_{1-x}Ni_xO$ ince filmlerin optik analizleri

Şekil 6.23'te tavlanmış $Zn_{1-x}Ni_xO$ ince filmlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2$ ($eVcm^{-1}$)²'nin enerjiye bağlı grafikleri verilmektedir.



Şekil 6.23. Tavlanmış $Zn_{1-x}Ni_xO$ ince filmlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2$ ($eVcm^{-1}$)²'nin enerjiye bağlı grafiği

Çizelge 6.2'te tavlanmış $Zn_{1-x}Ni_xO$ ince filmlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2$ ($eVcm^{-1}$)²'nin $h\nu$ (enerjiye) bağlı grafiklerinden hesaplanan yasak enerji değerleri verilmektedir. Filmlerin yasak enerji aralığı değerlerinin katkılama ve tavalama 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.

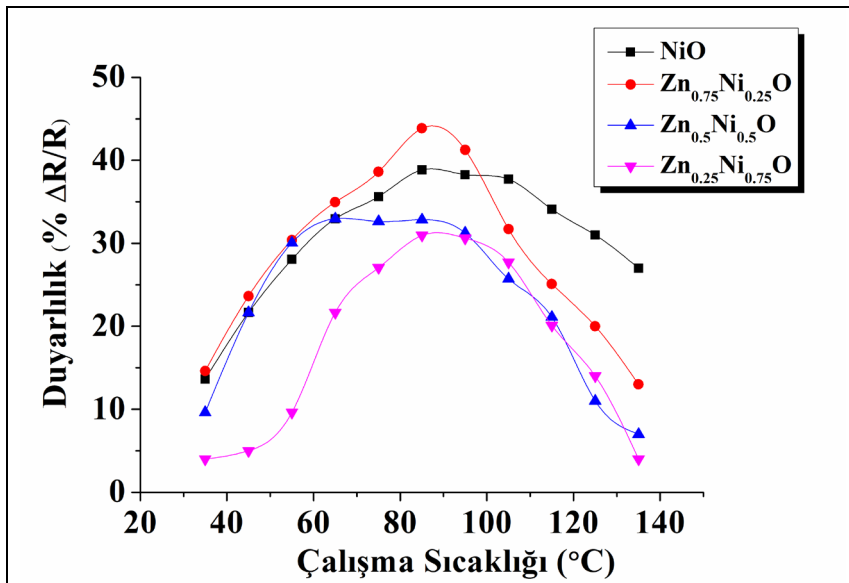
Çizelge 6.2. Tavlanmış $Zn_{1-x}Ni_xO$ ince filmlerin optik soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2$ ($eVcm^{-1}$)²'nin enerjiye bağlı grafiklerinden hesaplanan yasak enerji değerleri

	E_g (eV) (300 °C tavlanmış)	E_g (eV)
ZnO	3,01	3,16
$Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$	3,13	3,25
$Zn_{0,50}Ni_{0,50}O$	3,19	3,33
$Zn_{0,25}Ni_{0,75}O$	3,25	3,40
NiO	3,37	3,48

6.5. Tavlanmış $Zn_{1-x}Ni_xO$ Sensörlerin Gaz Algılama Ölçümleri

6.5.1. Tavlanmış $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerin sıcaklığa bağlı ölçümleri

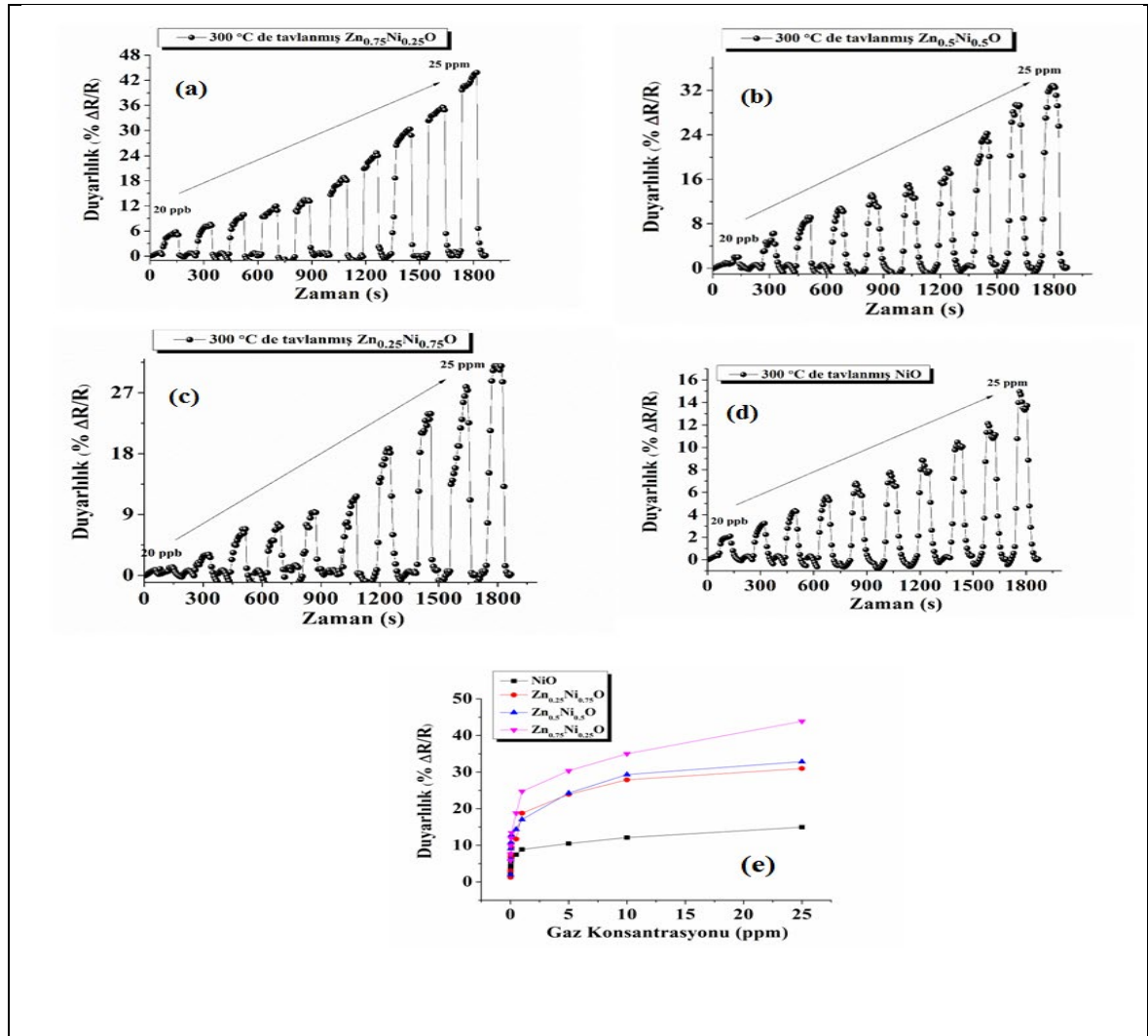
Tavlanmış sensörlerin sıcaklığa bağlı olarak yapılan ölçümlerine devam edilmiştir. Böylelikle tavlama işlemi sonrasında sensörlerin çalışma sıcaklığı tespit edilmiştir. Şekil 6.24'te $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerin duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği verilmektedir. $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerin çalışma sıcaklığı 85 °C olarak tesbit edilmiştir. Bu çalışma sıcaklıklarında elde edilen maksimum duyarlılık $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$ %45 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.24. $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerin duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği

6.5.2. Tavllanmış $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerin gaz konsantrasyonuna bağlı ölçümleri

Farklı sıcaklıklarda yapılan ölçümlerde nikel katkılı numunelerin çalışma sıcaklığı $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak tespit edildi. Bu nedenle nikel katkılı numunelerin $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ de, farklı konsantrasyonlarda (20 ppb'den 25 ppm'e) ölçümler yapıldı. Şekil 6.25'te $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerin duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafikleri verilmektedir. Ölçüm sonuçlarından görülmektedir ki Ni katkılı seri 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için kabul edilebilir duyarlılıklar sergilemiştir.



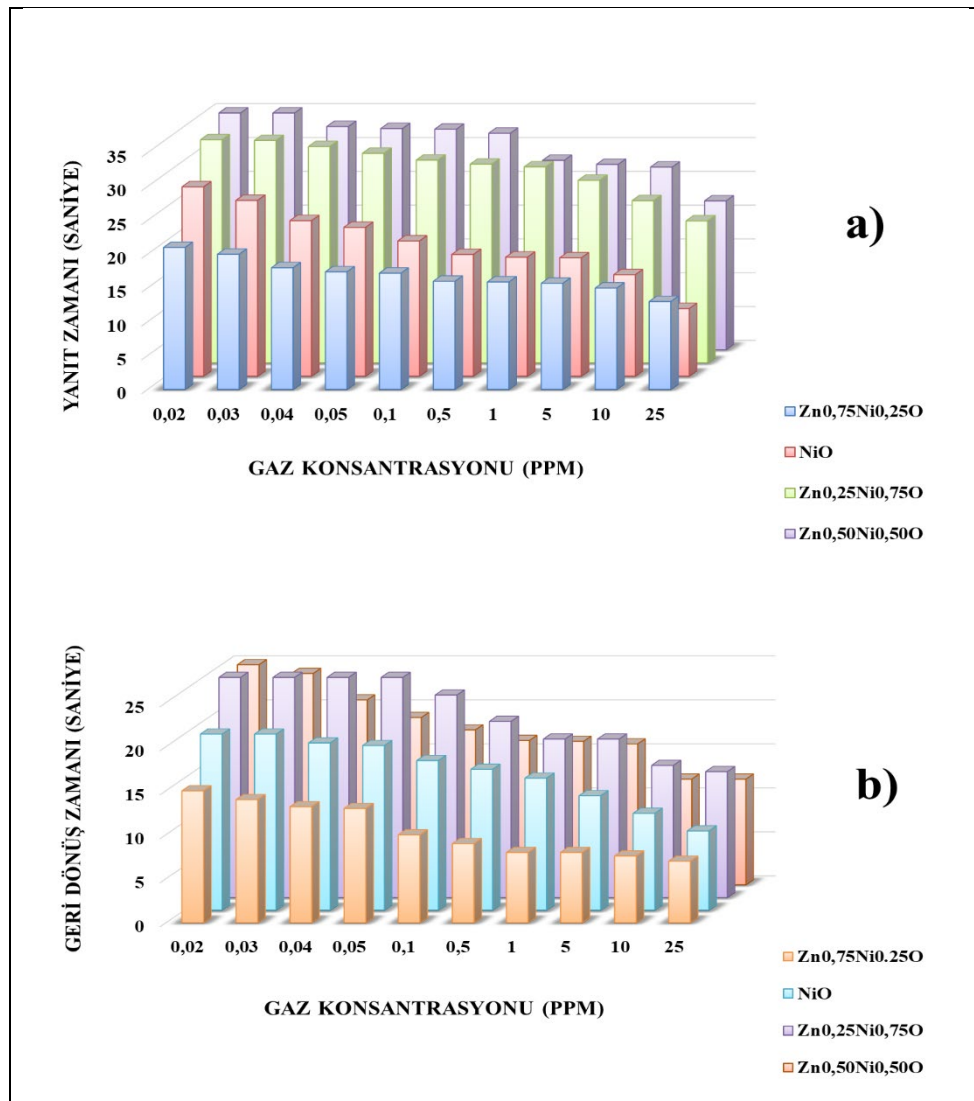
Şekil 6.25. $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerin duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği (a) $Zn_{0.75}Ni_{0.25}O$, (b) $Zn_{0.50}Ni_{0.50}O$, (c) $Zn_{0.25}Ni_{0.75}O$, (d) NiO ve (e) duyarlılık gaz konsantrasyonu

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 duyarlılıklar %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 6.25'te $Zn_{1-x}Sn_xO$

sensörlerin duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafikleri verilmektedir. Sensörler 20 ppb NO gaz konsantrasyonu için kabul edilebilir duyarlılıklar sergilemiştir.

6.5.3. Tavlanmış $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerin 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 6.26'da $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerinin yanıt ve geri dönüş zamanları verilmektedir.

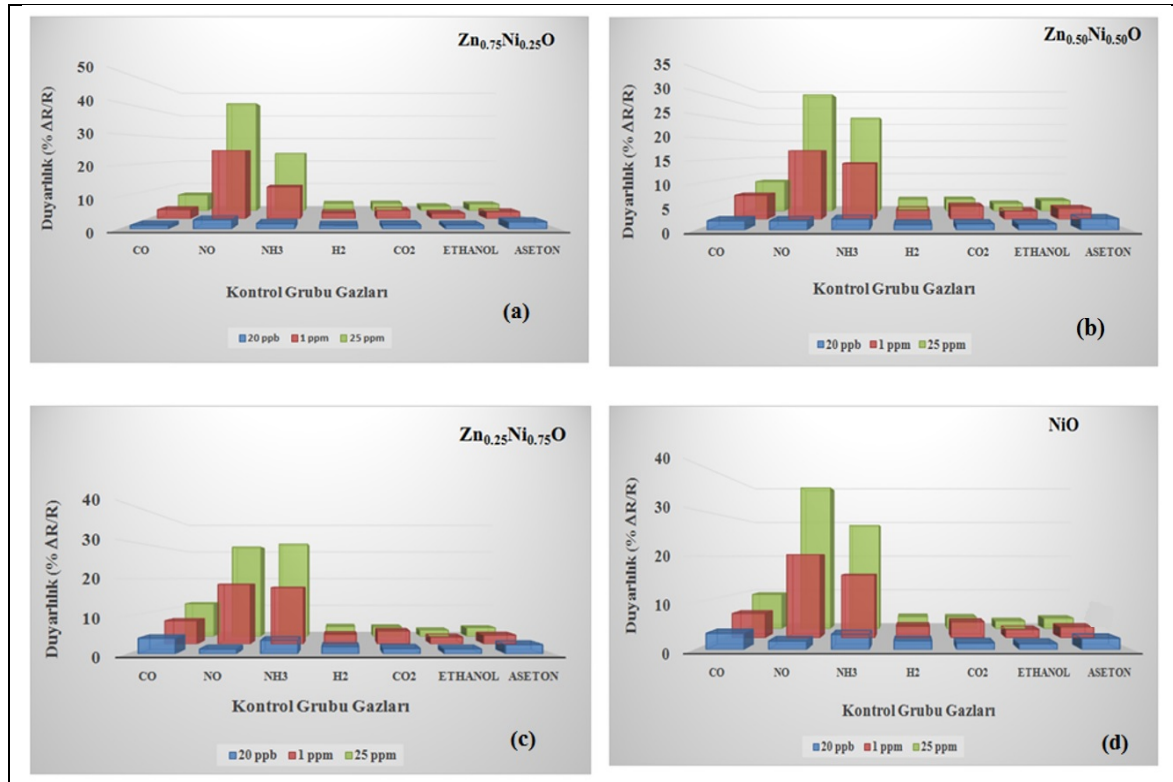


Şekil 6.26. $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerinin (a) yanıt zamanı-gaz konsantrasyonu ve (b) geri dönüş zamanı-gaz konsantrasyonu grafiği

Grafiklerden görüldüğü gibi $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$, $Zn_{0,5}Ni_{0,5}O$, $Zn_{0,25}Ni_{0,75}O$ 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. $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$, $Zn_{0,5}Ni_{0,5}O$, $Zn_{0,25}Ni_{0,75}O$ 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. $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$ sensör malzemesinin en hızlı yanıt ve geri dönüş zamanlarına sahip olduğu görülmektedir.

6.5.4. Tavlanmış $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerin seçicilik ölçümleri

NO gazı için dinamik gaz ölçüm çalışmaları tamamlandıktan sonra seçicilik ölçümlerine geçilmiştir. Tavlanmamış sensörlerde NO, CO, NH_3 , CO_2 ve H_2 kullanılan gazların yanına ek olarak insan nefesinde bulunan ethanol ve aseton gazları içinde seçicilik ölçümleri yapıldı. Şekil 6.27’de $Zn_{1-x}Ni_xO$ sensörlerinin seçicilik grafikleri verilmektedir.



Şekil 6.27. $Zn_{1-x}Ni_xO$ 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

Seçicilik lm sonuçları göstermektedir ki sensörler NO gazının yanı sıra CO ve NH₃ gazlarına karşı da kabul edilebilir duyarlılıklar sergilemişlerdir. Ek olarak H₂, CO₂, etanol ve aseton gazlarına karşı duyarlılık göstermemesi ise üretilen sensörlerin seçiciliğinin yüksek olduğunun bir kanıtıdır.

Tüm analizler ele alındığında Ni katkılı ZnO ince filmlerin taban malzeme üzerine başarı ile büyütüldüğü ve katkılama işlemleri ile ince filmlerin kristal yapılarını, yüzey przlğn, tanecik boyutlarını ve yasak enerji aralıklarını değıştirdiğ görüldü. SILAR yöntemi ile 40 döngüde üretilen numunelerin en yüksek NO gaz duyarlılığı gsterdiğ gözlemlendi. Üretilen Zn_{1-x}Ni_xO sensörlerde optimum çalışma sıcaklığı 85 C olarak tespit edildi. En yüksek duyarlılık Zn_{0,75}Ni_{0,25}O sensöründe görüldü. Tavlama sıcaklığının etkisi ile tüm sensörlerde duyarlılıkların arttığı ve aynı zamanda yanıt ve geri dönüş sürelerinin azaldığı tespit edildi. Ayrıca, retilen Zn_{1-x}Ni_xO sensörler NO gazına karşı seçiciliğinin yüksek olduğ gözlemlendi.

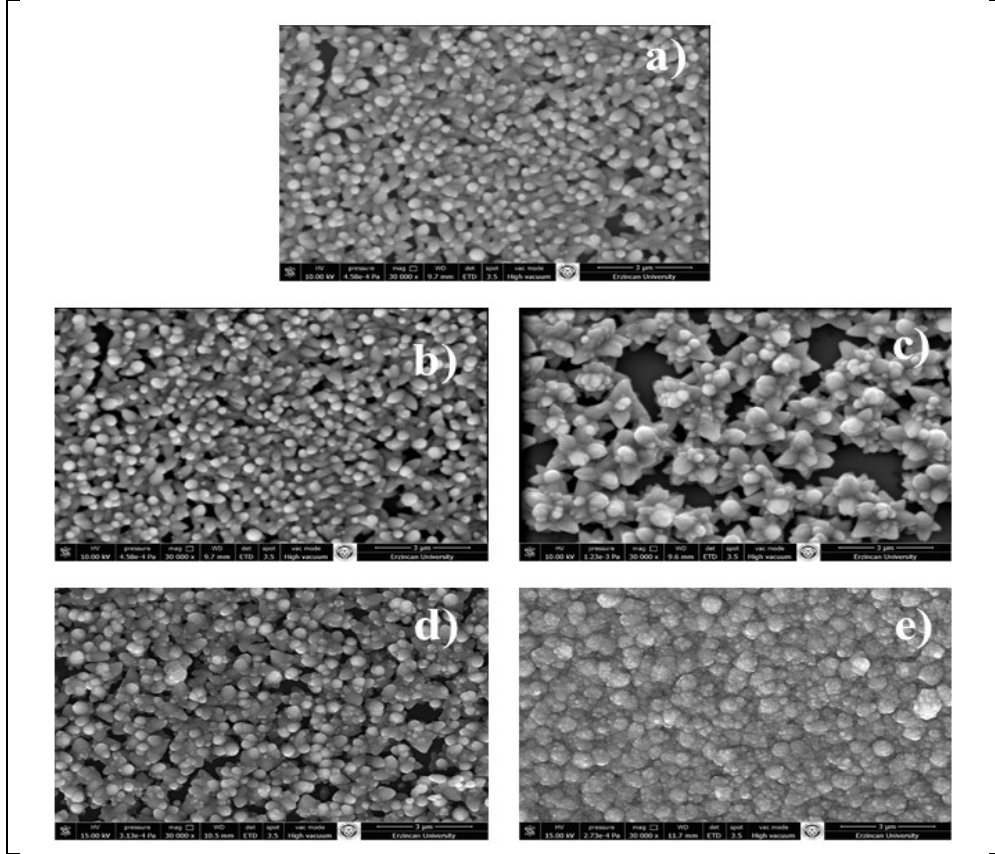
6.6. In katkılı ZnO İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik Ve Optik zellikleri

Ni katkılı numunelerinde yapılan ölçümler sonucunda 40 döngüde üretilen numunelerinin en yüksek duyarlılık verdiğ görülmüştür. Yapılan alışmalar sonucunda optimum tavlama sıcaklığının 300 C olduğ belirlendi. Bu nedenle 40 döngüde SLAR yöntemi ile katkı oranına bağlı olarak %1, %3, %5 ve %7 indiyum katkılı ince filmler üretildi. Başarılı büyütülen numuneler 300 C sıcaklıkta 13 dakika azot gazı ortamında tavlandı. Üretilen indiyum katkılı ZnO numuneler IZO-1, IZO-3, IZO-5 ve IZO-7 olarak isimlendirildi. Üretilen In katkılı ZnO ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik analizleri yapılmıştır. Daha sonra NO gazına karşı gaz algılama ve empedans ölçümlerine devam edilmiştir.

6.6.1. In katkılı ZnO ince filmlerin SEM analizleri

Numunelerin SEM analizi sonuçları Şekil 6.28’de verilmektedir. Ölçümler atmosferik sabit basınçta ve temassız (non-kontak) mod da yapıldı. Tüm sensörlerin SEM analizleri 3 m boyutunda ve 10.00 kV geriliminde yapıldı. Yarıiletken ince film numunelerinin morfolojisini daha iyi detaylı anlamak için SEM morfoloji analizi yapıldı. Katkısız ve indiyum katkılı ZnO numunelerin yüzey morfolojileri Şekil 6.28’de verildi. Indiyum katkısının, numunelerin morfolojilerinde yol açtığı değışiklik açıktır. Numunelerin sırasıyla SEM görüntüleri ele alındığında, %1 indiyum katkılı olan ZnO ince film yapısının tanecikli

yapıya sahip olduğu ve %3 indiyum katkılı numune ise nanoçiçek yapısına dönüştüğü görüldü. Ayrıca %5 indiyum katkı oranından sonra ince filmlerin nanoçiçek yapıların bozularak gözenekli ve tanecikli yapıya dönüştüğü gözlemlendi.

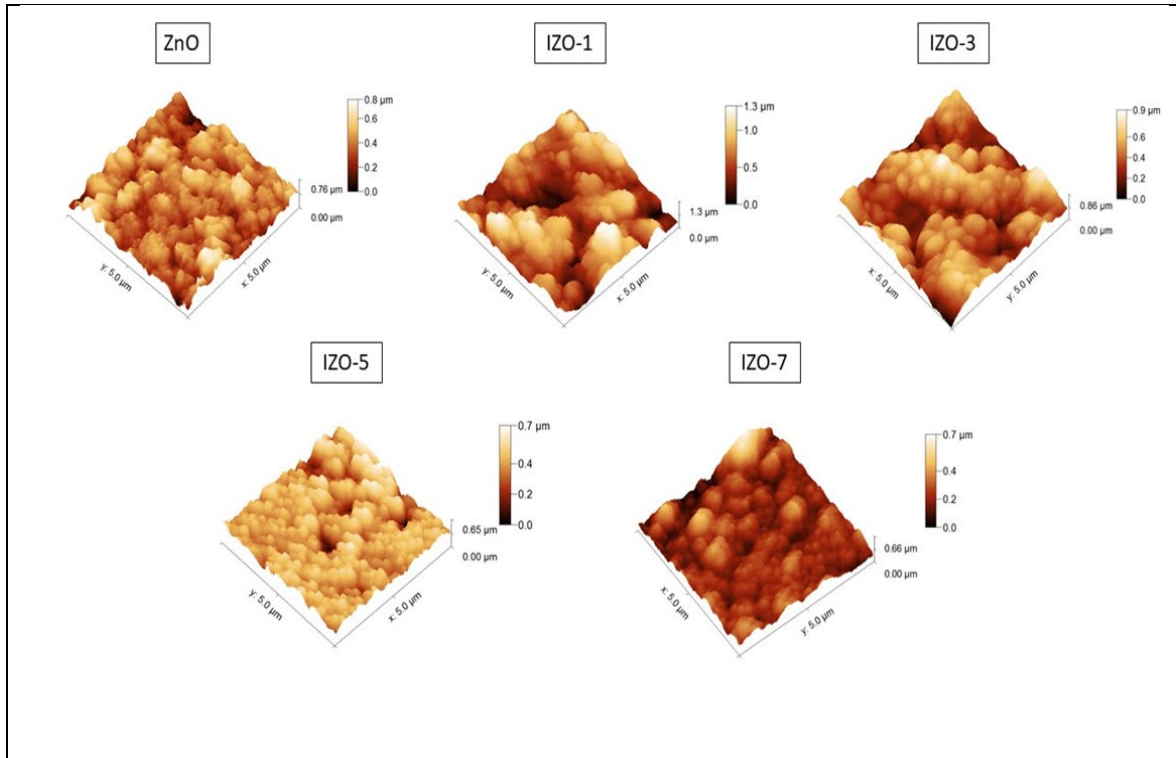


Şekil 6.28. In katkılı ZnO ince filmlerin SEM görüntüleri: a) ZnO, b) IZO-1, c) IZO-3, d) IZO-5 ve e) IZO-7

Bununla birlikte, indiyum içeriği arttıkça ortalama tane boyutu daha da küçük olduğu görüldü. Bütün indiyum katkılı numunelerin SEM görüntüleri içerisinde, %3 indiyum katkılı olan numunenin nanoçiçek yapısının daha belirgin olduğu ve yapıdaki bazı boşluklardan dolayı malzemenin amorf özelliklere sahip olabileceği gözlemlendi. Yüzey–hacim oranının yüksek olmasından dolayı nanoçiçek yapısının gaz algılama ölçümlerinde duyarlılığı arttırdığı bilinmektedir. Prabhakar ve ark. nanoçiçek yapısının NO_x gaz sensör uygulamalarında yüksek duyarlılığa neden olduğunu bildirdiler [89].

6.6.2. In katkılı ZnO ince filmlerin AFM analizleri

Bu tez çalışmasında üretilen In katkılı ZnO numunelerin AFM ölçümleri Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Düşük-boyutlu Malzemeler ve Aygıtlar Araştırma Laboratuvarı'nda AFM WORKSHOP TT-2 cihazı ile yüzey karakterizasyonu yapılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında yapıldı. Şekil 6.29'da sırasıyla ZnO, IZO-1, IZO-3, IZO-5 ve IZO-7 numunelerin AFM görüntüleri verilmiştir.



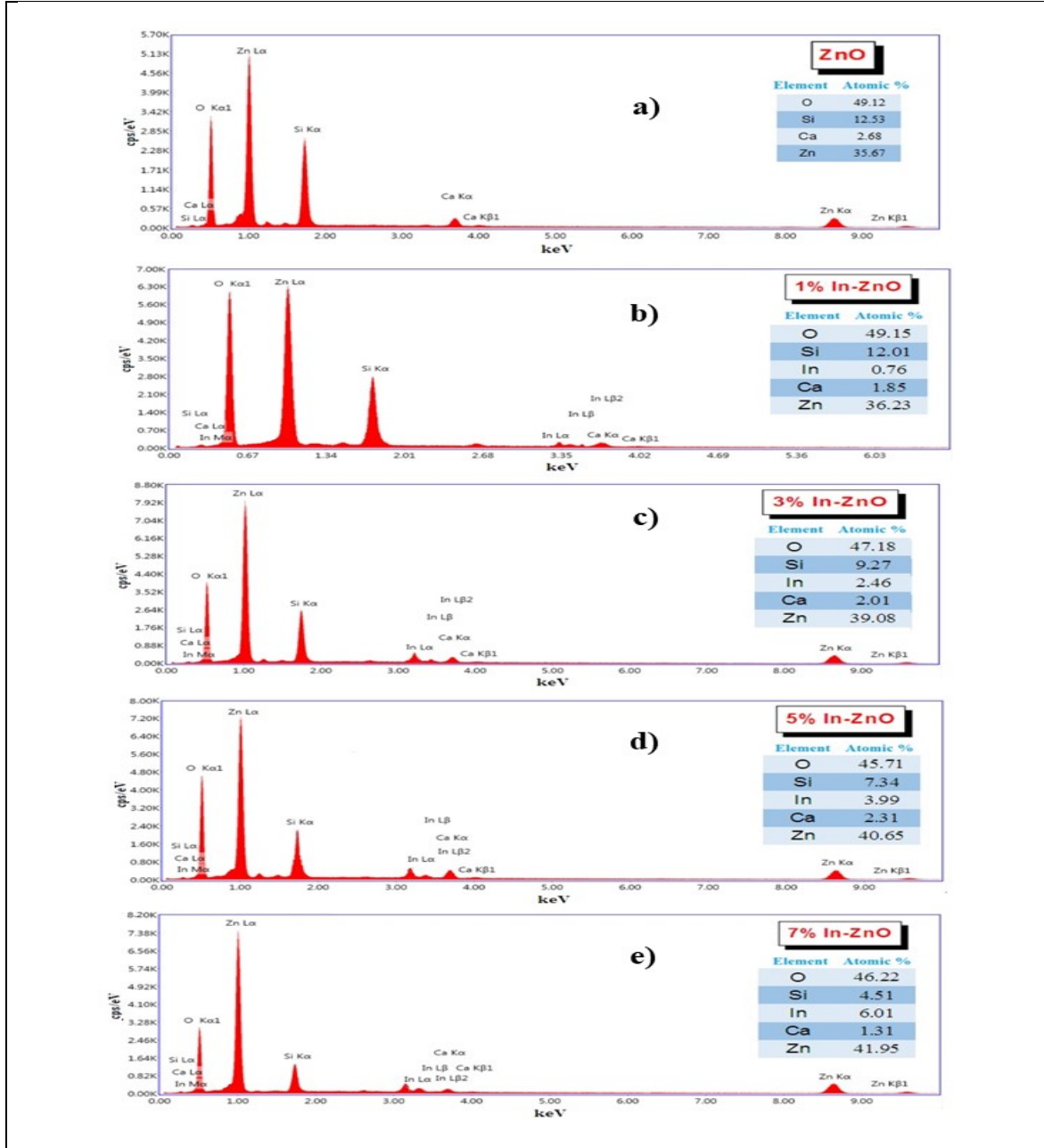
Şekil 6.29. ZnO, IZO-1, IZO-3, IZO-5 ve IZO-7 numunelerin AFM görüntüleri

Şekil 6.29'da farklı In oranlarına sahip ZnO ve IZO ince filmlerinin AFM görüntüleri verilmektedir. Üretilen numunelerin RMS (Square Surface Roughness) değerleri sırasıyla ZnO, IZO-1, IZO-3, IZO-5 ve IZO-7 numuneleri için 108, 246, 192, 81, and 79 nm olarak hesaplanmıştır. Filmlerin yüzey pürüzlülüğünün katkılı filmlere In eklenmesiyle azaldığı ve bu pürüzlülüğün azalmasının, katkı oranındaki artış ile tane büyüklüğündeki azalmaya bağlı olduğu görülmektedir. M. Thambidura ve arkadaşları In katkılı ZnO yaptıkları çalışmada artan indiyum katkı oranına bağlı olarak RMS değerlerinin azaldığını buldular [121]. Daha yüksek katkı oranı filmlerin RMS'si (IZO-5 ve IZO-7) saf ZnO'dan çok daha küçüktür. Bu davranış, büyüme süreci sırasında indiyum, çekirdeklenme yapısını homojenden heterojen hale değiştiren ve kristal yapıyı yüksek katkı seviyesinde bozan yeni çekirdeklenme

merkezleri yaratır. Sonuç olarak, katkılı ZnO filmlerinin yüzey morfolojisinin indiyum katkı atomlarının oranına bağlı olduğunu söylenebilir. Ayrıca, AFM görüntülerinden, hiçbir çatlama olmadan filmlerin homojen olduğu ve teneciklerin, In katkı oranı artmasıyla neredeyse pürüzsüz hale geldiği görülmektedir. Singh ve ark. In çinko oksit filmlerdeki etkisini araştırmışlardır ve indiyum katkılama ile üretilen filmlerin parçacık boyutları ve pürüzlülüğü azaldığını ayrıca yapıda çatlama olmadığını bildirmişlerdir [122].

6.6.3. In katkılı ZnO ince filmlerin EDAX analizleri

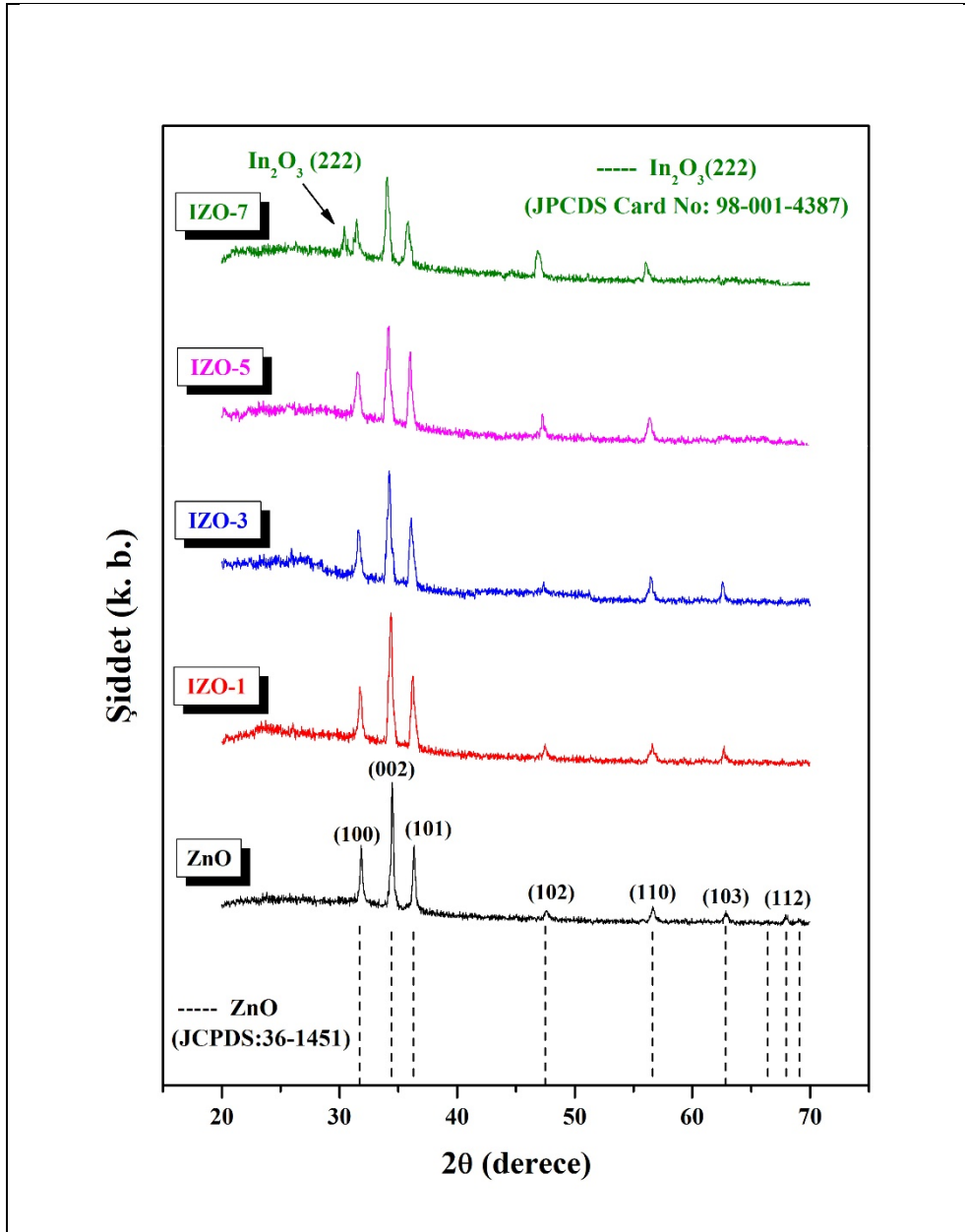
Büyütülen In katkılı ZnO numunelerin elemental katkısının ve oluşan kompozisyon oranlarının anlaşılması için EDAX ölçümleri yapıldı ve görüntüleri Şekil 6.30'da verildi. Numunelerin EDAX spektrumlarından In, Zn ve O elementlerinin varlığını görülmektedir. Spektrumlardaki Ca ve Si elementlerinin varlığı, sentez işlemindeki öncü materyallerden ve cam alttaştan kaynaklanmaktadır.



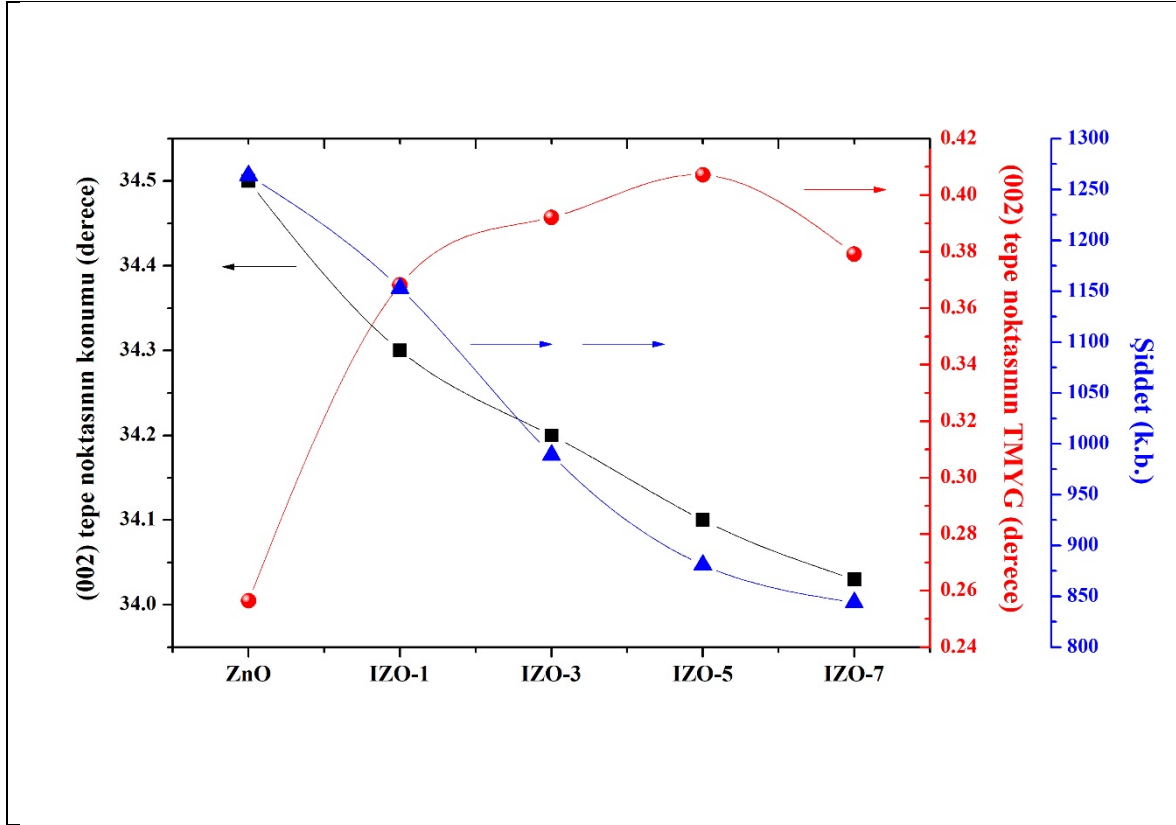
Şekil 6.30. In katkılı ZnO ince filmlerin EDAX görüntüleri: a) ZnO, b) IZO-1, c) IZO-3, d) IZO-5 ve e) IZO-7

6.6.4. In katkılı ZnO ince filmlerin XRD analizleri

Şekil 6.31’de sırasıyla ZnO, IZO-1, IZO-3, IZO-5 ve IZO-7 numunelerinin XRD deseni verilmektedir. Şekil 6.32’de ise XRD desenlerinden elde edilen ince filmlerin (002) düzlemindeki 2θ (derece), FWHM (tam maksimum yarı genişliği) ve şiddetleri verilmektedir.



Şekil 6.31. ZnO, IZO-1, IZO-3, IZO-5 ve IZO-7 numunelerinin XRD deseni



Şekil 6.32. XRD desenlerinden elde edilen ince filmlerin (002) düzlemindeki 2θ (derece), FWHM (tam maksimum yarı genişliği) ve şiddetleri

Düzlemler arası uzaklığı olan “d” Bragg denklemi (6.2) kullanılarak hesaplanır.

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (6.2)$$

Burada, n tam sayı, θ Bragg saçılma açısı, X-ışınının dalga boyu ve hkl Bragg yansıması için Miller indisleridir. Altıgen yapılar için örgü parametreleri olan a, c ve örgü gerilimi (ε) aşağıdaki denklemler (6.3, 6.4) ile hesaplanabilir [62].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (6.3)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4\tan\theta} \quad (6.4)$$

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (6.5)$$

Burada, λ , X-ışını dalga boyudur, θ - Bragg kırınım açısı ve β - tam maksimum yarı genişliğidir (radian). Çizelge 6.4'te açıkça görüldüğü gibi indiyum katkı oranına bağlı olarak tane büyüklüğünün azaldığı görüldü. Bunun gibi değişimler bütün indiyum katkılama işlemlerinde gözlenir. Bunun açıklanması In^{3+} iyonlarının ZnO örgüsün bozması ile daha küçük kristal boyutunun oluşumuna yol açar ve daha fazla çekirdeklenme alanı (küçük gözenekler) oluşur [62].

Çizelge 6.3. XRD desenlerinden elde edilen ZnO ve In katkılı ZnO ince filmlerin yapısal parametreleri

Numune adı	(hkl)	2θ	FWHM (radian)	d (Å)	Örgü parametresi (Å)		Örgü gerilimi ε (%)	Şiddet
					a=b	c		
ZnO	100	31,8	0,29588	2,836	3,274	-	0,26	751
	002	34,5	0,25734	2,626	-	5,252	0,20	1264
	101	36,3	0,27123	2,471			0,21	735
IZO-1	100	31,7	0,34782	2,819	3,255	-	0,25	637
	002	34,3	0,37537	2,611	-	5,223	0,30	1153
	101	36,2	0,40271	2,478			0,31	716
IZO-3	100	31,6	0,36548	2,827	3,264	-	0,32	601
	002	34,2	0,40058	2,618	-	5,236	0,32	989
	101	36,1	0,40785	2,485			0,31	685
IZO-5	100	31,5	0,42364	2,836	3,274	-	0,37	582
	002	34,1	0,41644	2,622	-	5,244	0,34	881
	101	36,1	0,35536	2,491			0,34	703
IZO-7	100	31,4	0,3339	2,845	3,285	-	0,29	554
	002	34,3	0,38688	2,631	-	5,262	0,30	844
	101	35,7	0,40112	2,512			0,31	540
	222	30,4	0,22086	2,936			0,20	506

Çizelge 6.4'te ise indiyum katkılama oranına bağlı olarak tane boyutunun değişimi verilmektedir. "D" tanecik büyüklüğü Scherrer denklemi (6.5) kullanılarak hesaplandı [62].

Çizelge 6.4. İndiyum katkı oranına bağlı tane boyutunun değişimi

İndiyum katkı oranı (%)	D (nm)
0	37,57
1	29,68
3	25,00
5	23,03
7	22,33

Şekil 6.31’de sırasıyla ZnO, IZO-1, IZO-3, IZO-5, IZO-7 numunelerin XRD deseni verilmektedir. XRD deseninden tüm numunelerde $31,4^\circ$ ve $36,3^\circ$ açılar arasında (100), (002) ve (101) çinko piklerinin baskın olduğu ve tüm piklerin JPCDS No:36-1451 kart ile birebir örtüştüğü görüldü. XRD sonuçlarından, ZnO numunenin yüksek saflıkta kristal faz ZnO olduğunu ve In katkısının kristal fazı değiştirmediğini göstermektedir. Ayrıca hücrelerin farklı yönelimdeki dizilişlerinden büyütülen numunelerin polikristal ve hekzagonal wurtzite yapıda kristalleştiği görülmektedir. İndiyum katkısıyla birlikte baskın pikler değişmedi, %5 indiyum katkı oranına kadar farklı pik görülmedi. Bunun nedeni olarak indiyum katkısının çok düşük olması, bunun yanı sıra In atomlarının hekzagonal örgüde çinko ile yer değiştirmesi, indiyumun tane sınırlarında kristallenmeyen bölgeye ayrıldığını veya her iki işlemin meydana geldiği söylenebilir [63].

Şekil 6.32’de görüldüğü gibi numunelerin (002) düzlemini temsil eden piklerin şiddeti azalmaktadır, ZnO numunesinde ZnO: In numunelerine göre daha yüksektir; Bu fark, indiyum katkısının filmlerin kristalinitesini düşürdüğünü gösterir. Bununla birlikte, %7 In katkılı numunede (222) düzlemini temsil eden bir pik görüldü. Bu pik In_2O_3 yapısına karşılık gelmektedir (JPCDS Kart No:98-001-4387). Ayrıca, In konsantrasyonunun artışı ile (101) ve (100) piklerinin sola doğru kayma gözlenmektedir. Özellikle, (002) pik noktasının konumu, düşük açığa doğru kaymaktadır ve aynı zamanda kırınım pikinin tam maksimum yarı genişliği (FWHM) artmaktadır. Çizelge 6.3’de görüldüğü gibi indiyum katkısı ile örgü parametreleri, örgü gerilimi ve düzlemler arası uzaklığının arttığı görüldü. Bunun açıklanması da In^{3+} ’nın Zn^{2+} ’dan (0,074 nm) daha büyük iyonik yarıçapa (0,081 nm) sahip olmasıdır [62, 121].

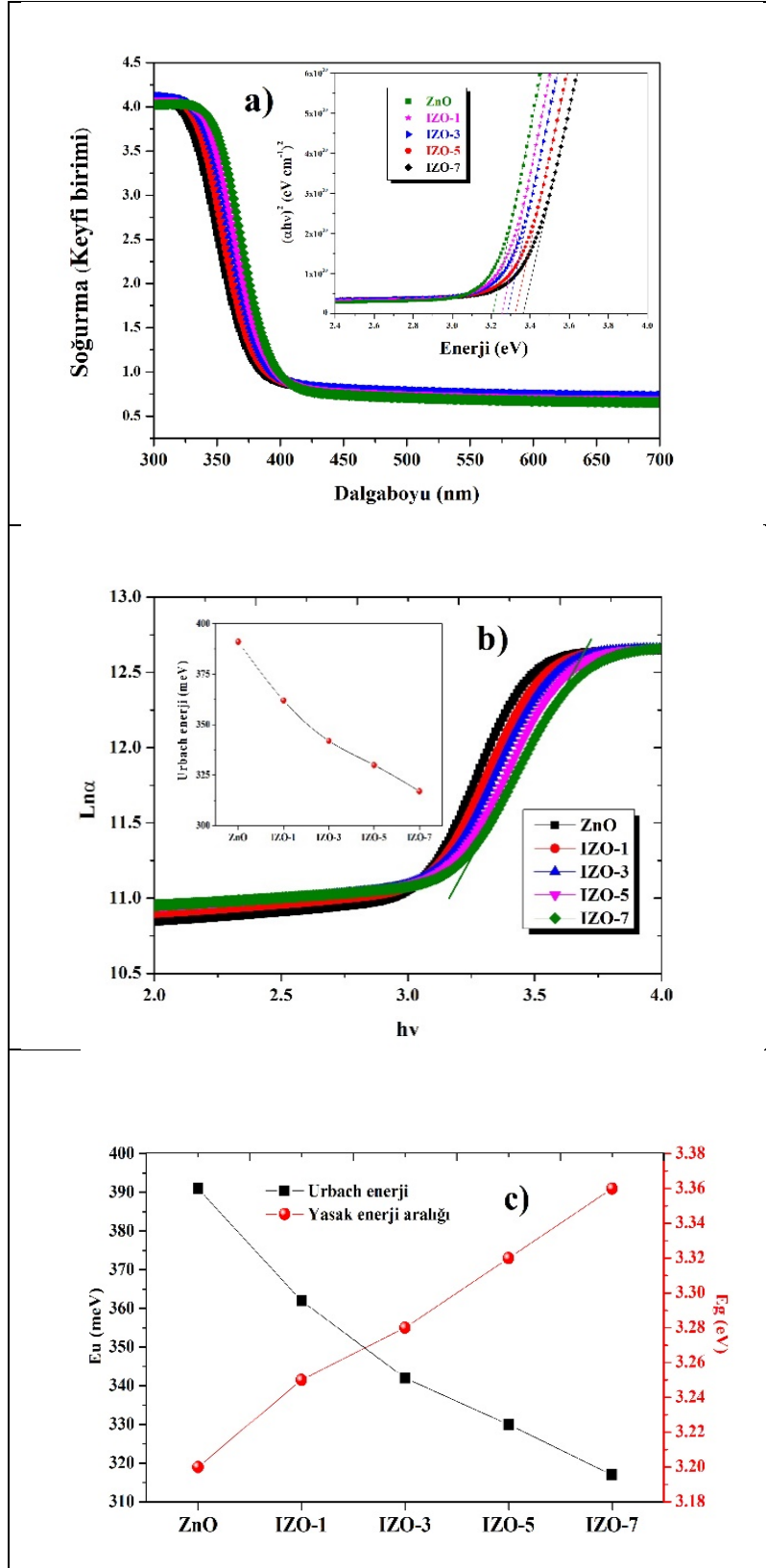
Chava ve ark. çinko oksit malzemesine düşük oranlarda ve düşük sıcaklıkta sulu çözelti yöntemi ile indiyum katkılamışlar. Bu çalışmada indiyum katkı oranı arttıkça numunelerin XRD (100), (002) ve (101) desenlerinde bir kayma ve şiddetlerin de ise bir azalma gözlemlendiler [123]. Z. Wang ve ark. çinko oksit malzemesine %1, %3, %5, %7 ve %10 gibi farklı oranlarda indiyum katkılamışlar ve indiyum katkılamasıyla yapıdaki değişimleri incelemişlerdir. Yapılan çalışmada artan indiyum katkısıyla birlikte filmlerin kristalinitesini düşürdüğünü ve şiddetleri de indiyum katkı oranı arttıkça tüm numunelerin XRD deseninde bir düşüş oluştuğunu gözlemlemişlerdir [62]. SEM, EDX ve XRD analizlerine ele alındığında filmlerin alttaşlar üzerine başarıyla büyütüldüğü ayrıca katkılama işleminin de başarılı olduğu görüldü.

6.6.5. In katkılı ZnO ince filmlerin optik analizleri

SILAR tekniği büyütülen In katkılı ZnO ince filmi için oda sıcaklığında alınan soğurma ölçüleri kullanılarak çizilen soğurma spektrumu Şekil 6.33'te verilmiştir. Ayrıca, yapılan soğurma ölçümleri kullanılarak $(\alpha h\nu)^2$ (eVcm^{-1})²'nin enerjiye bağlı grafiği Şekil 6.33 a)'da çizildi ve grafiklerden filmlerin yasak enerji aralıkları (E_g) hesaplandı. Şekil 6.33 b)'de ise liner bölgelerin eğimlerinden $\ln\alpha$ 'nin $(h\nu)$ 'ye karşı Urbach enerji (E_u) hesaplandı. Indiyum katkı oranına bağlı olarak Urbach enerji değişimi grafiğinin içinde ayrıca verildi. Şekil 6.33 c)'de ise indiyum katkısı arttığı zaman E_g değerlerinde bir artış ve E_u değlerinde bir azalma gözlemlenmektedir. Elde edilen değerler aşağıdaki Çizelge 6.5'te üretilen ince filmlerin E_g ve E_u enerjileri indiyum katkı oranına göre değişimleri verilmektedir.

Çizelge 6.5. Üretilen ince filmlerin E_g ve E_u enerjilerin indiyum katkısına göre değişimleri

Numune adı	E_g (eV)	E_u (meV)
ZnO	3,20	391
IZO-1	3,25	362
IZO-3	3,28	342
IZO-5	3,32	330
IZO-7	3,36	317



Şekil 6.33. ZnO, IZO-1, IZO-3, IZO-5 ve IZO-5 ince filmlerin soğurma spektrumu ve soğurma ölçümleri kullanılarak çizilen yasak enerji aralığı (E_g) a) Urbach enerji c) yasak enerji aralığı ve Urbach enerji ile birlikte olan grafikleri

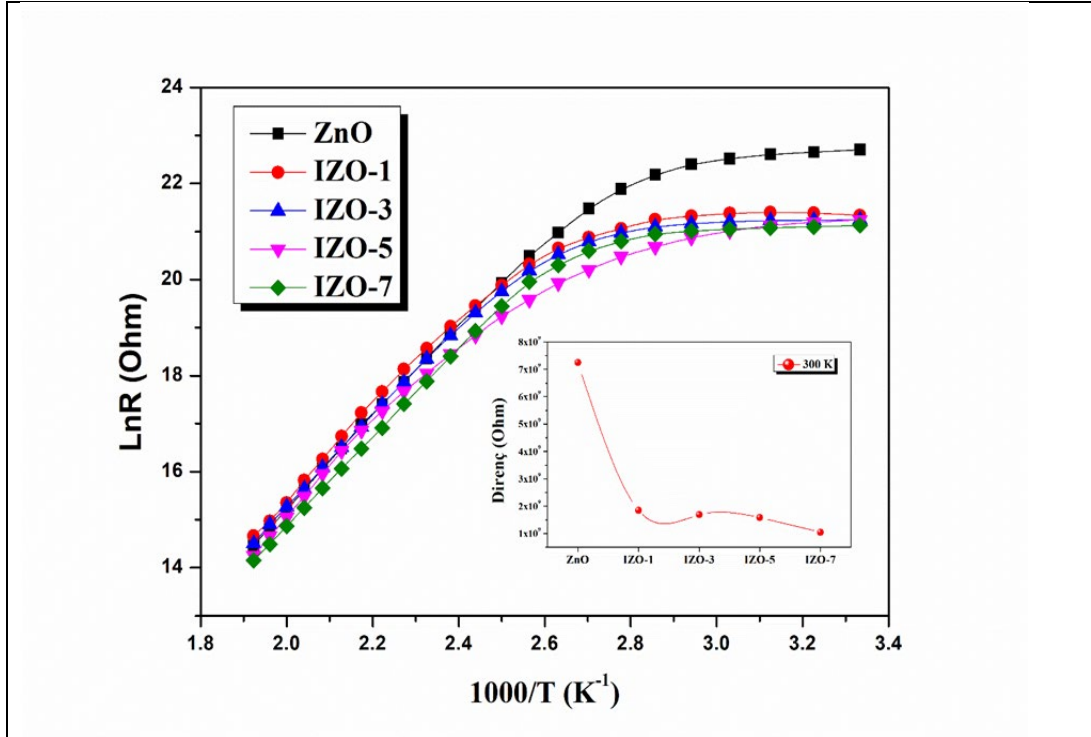
Çizelge 6.5'te görüldüğü gibi, indiyum katkı oranındaki artışla ince filmlerin yasak enerji aralıklarının arttığı görüldü. Aynı zamanda, üretilen ince filmlerin indiyum katkı oranına göre E_u değerlerinde bir azalma gözlemlendi. Şekil 6.33 c)'de açıkça görüldüğü gibi indiyum katkı oranına bağlı olarak E_g değerlerinde bir artış ve E_u değerlerinde ise bir azalma meydana gelmektedir. Indiyum katkılanmasıyla birlikte E_g 'nin artması ve E_u 'nin azalması beklenen bir durumdur [124]. In katkılı ZnO ince filmlerin yasak bant enerji aralığı ZnO ince filmde büyüktür ve bu Bursteine-Moss kaymasıyla açıklanabilir [121]. Yani artan indiyum katkısı ile ZnO:In'nin Fermi enerji seviyesi iletim bandına doğru kaymakta ve bundan dolayı yasak enerji aralığında bir artma gözlenir. M. Thambidurai ve arkadaşları sol-gel metodu ile çinko oksit malzemesini indiyum ile katkılanmışlardır. Yapılan çalışmada katkılanan ince filmin saf ZnO ince filmine göre daha yüksek yasak enerji aralığına sahip olduğunu bildirmişlerdir. Bunun nedeni olarak tane büyüklüğünün azalmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir ve Bursteine-Moss kayması ile atfetmişlerdir [121].

6.7. In katkılı ZnO İnce Filmlerin Sıcaklığa Bağlı Direnç Ölçümleri

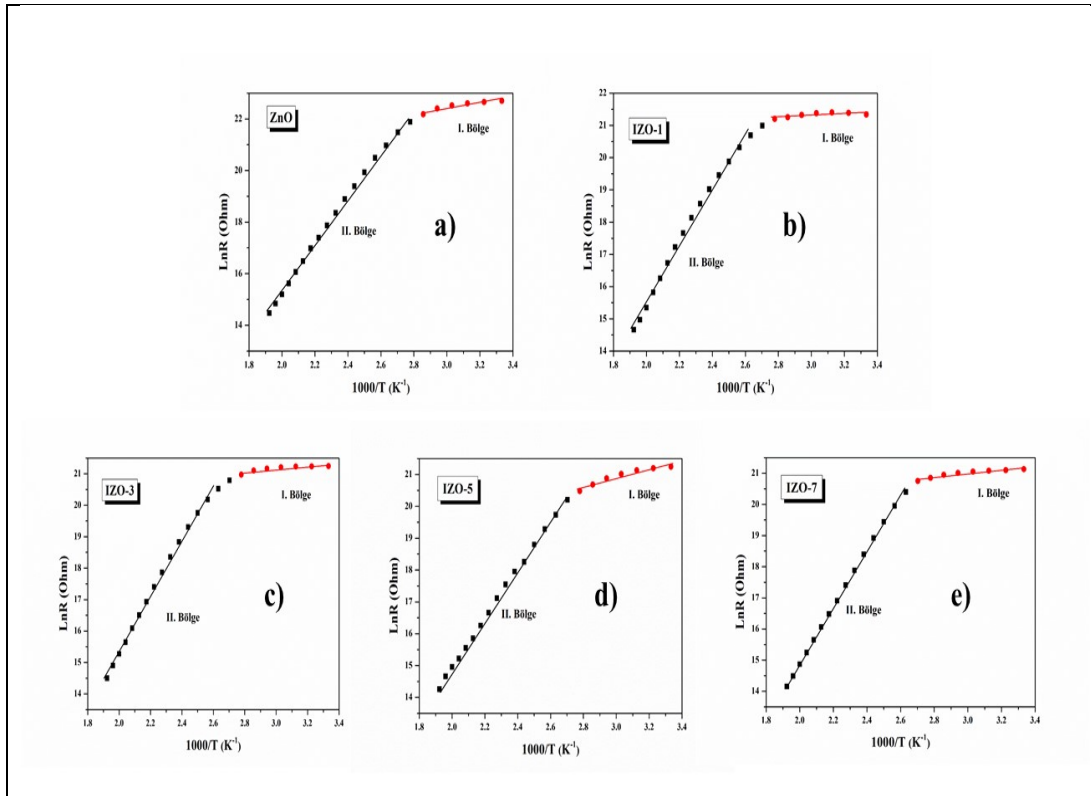
Üretilen numunelerin elektriksel karakterizasyonu için sıcaklığa bağlı direnç ölçümleri yapıldı. Bir metal oksit numunenin direnci sıcaklığa bağlı olarak büyük ölçüde değişir. Genellikle metallerin direnci sıcaklık arttıkça artar, yarıiletkenlerin direnci ise sıcaklık arttıkça azalır. Büyütülen numunelerin oda sıcaklığı ile 250 °C sıcaklık arasında sıcaklığa bağlı olarak direnç ölçümleri yapıldı ve direnç değişimleri incelendi. $1000/T$ 'ye karşı $\ln R$ grafikleri çizildi ve üretilen numunelerin düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerinde aktivasyon enerjileri Arrhenius (6.6) denklemini kullanarak hesaplandı [125].

$$R = R_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (6.6)$$

Katkılama oranına bağlı olarak aktivasyon enerjilerinin değişimleri çizelge halinde verildi. Tüm üretilen numunelerin sıcaklığa bağlı direnç değişimleri toplu bir şekilde Şekil 6.34'te verilmiştir. Şekil 6.35'te ise In katkılı numunelerin sıcaklığa bağlı direnç değişimleri ayrı ayrı verilmektedir.



Şekil 6.34. Üretilen numunelerinin $\text{LnR}-1000/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$ grafiği ve indiyum katkı oranına bağlı direnç değişimi



Şekil 6.35. Üretilen a) ZnO b) IZO-1 c) IZO-3 d) IZO-5 ve e) IZO-7 numunelerinin $\text{LnR}-1000/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$ grafiği

Şekillerden görüldüğü gibi artan sıcaklık ile direnç değerleri düşmüştür. Bu durum genel yarıiletken davranışına uygundur. In katkı oranına bağlı olarak direnç değişimlerini kıyaslayabilmek amacı ile tüm numunelerin oda sıcaklığındaki direnç değişimi Şekil 6.34'nin içinde ayrıca verilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi numuneler In katkılanması ile numunelerin direnç değerlerinin azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni, In^{+3} iyonlarının ZnO örgüsünde Zn^{+2} iyonları ile yer değiştirmesi ile açıklanabilir. Bu durum elektron konsantrasyonunda artışa neden olur böylece direnç değerinde azalma olur. Elektron konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak dirençte azalma görüldü. Oda sıcaklığında en yüksek direnç değerine sahip IZO-7 numunesi olduğu görüldü. A. Hafdallah ve ark. yaptığı çalışmada ZnO numuneleri %2 adımlarla %2-8 aralığında In katkılarak direnç değişimlerini incelemiştir [124]. Bu çalışmada %6 In katkı oranına kadar dirençte bir azalma görülürken %6 oranından sonra %8 oranında direnç değerinde artma başlamıştır.

Şekillerden düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerinde (I. ve II.) fit yapılarak eğrilerin eğimlerinden numunelerin aktivasyon enerjileri (6.6) denklemi kullanarak hesaplandı. Hesaplanan aktivasyon enerjileri Çizelge 6.6'da verildi.

Çizelge 6.6. Numunelerin I. ve II. bölgelerdeki aktivasyon enerjileri

Numune adı	E_a (eV) (II. Bölge)	E_a (eV) (I. Bölge)
ZnO	0,79	0,12
IZO-1	0,80	0,058
IZO-3	0,77	0,054
IZO-5	0,75	0,045
IZO-7	0,71	0,033

Çizelgeden görüldüğü gibi indiyum katkısı arttıkça aktivasyon enerjilerinde düşme gözlenmektedir.

6.8. In katkılı ZnO Sensörlerin Gaz Algılama Ölçümleri

Bir gaz sensörünün duyarlılığının tespiti için sensörün çalışma sıcaklığının belirlenmesi gerekmektedir. Optimum çalışma sıcaklığının belirlenebilmesi için sensörlerin gaz algılama ölçümleri geniş bir sıcaklık aralığında yapılır. Sıcaklık artışı hedef gaz moleküllerinin

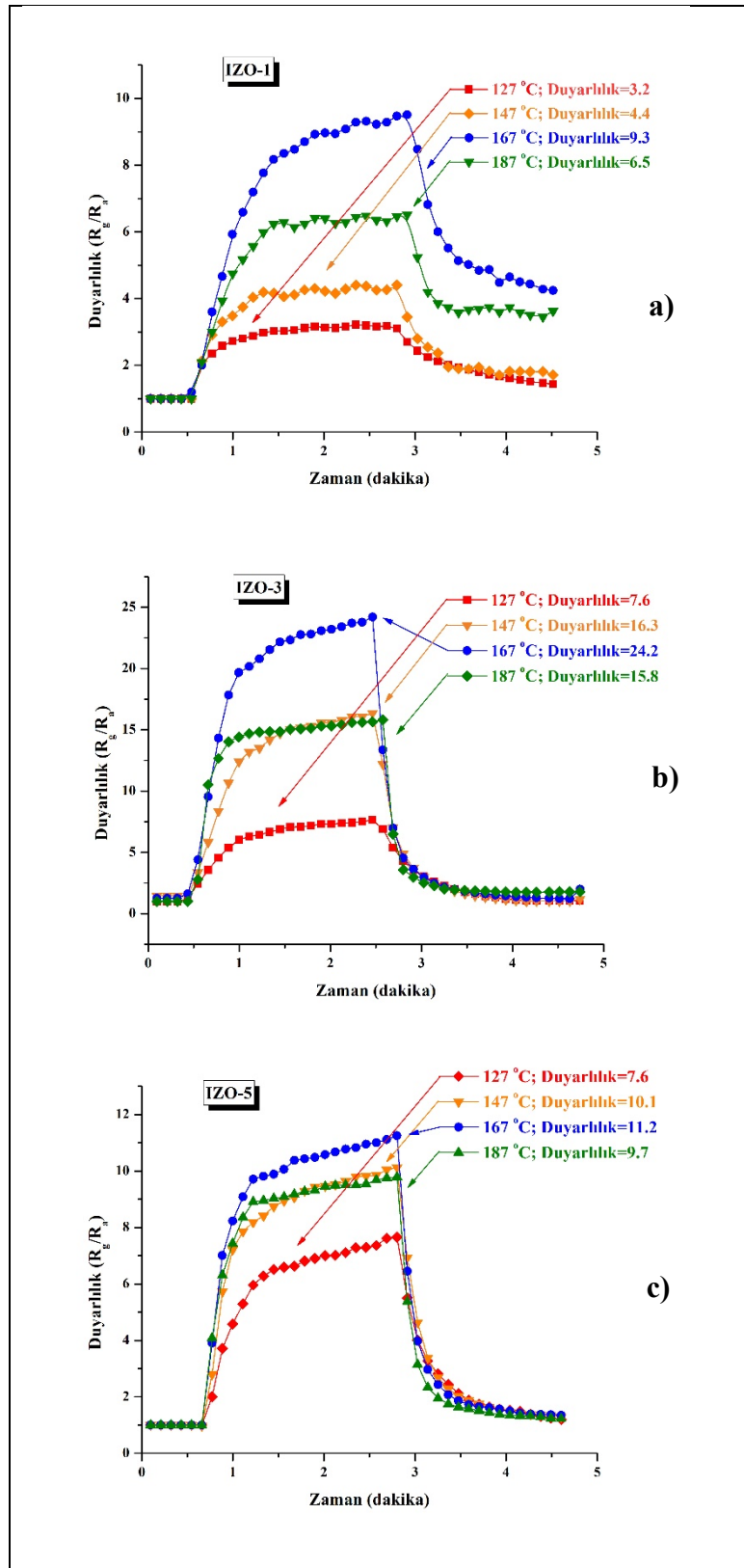
kinetik enerjilerinin artmasına, böylece de gazın yüzeyden desorbe edilmesine neden olur. Sıcaklığın arttırılması yüzey reaksiyonları ve kayda değer bir duyarlılık elde etmek için gereklidir. Ancak çok yüksek sıcaklıklar malzeme yapısını bozabilmekte ve sensörün çalışması ile ömrünü etkileyebilmektedir. Bundan ötürü sensörün hedef gaza en duyarlı olduğu sıcaklığın tespit edilmesi gerekir [126].

6.8.1. Sıcaklığa bağlı gaz algılama ölçümleri

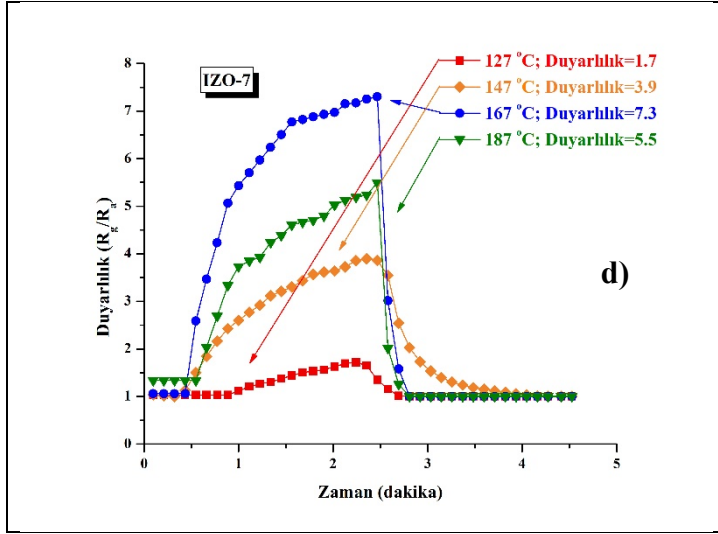
Optimum çalışma sıcaklığını belirleyebilmek için sabit 50 ppm NO gaz konsantrasyonunda, oda sıcaklığı ile 187 °C sıcaklık aralığında 20 °C adımlarla gaz algılama ölçümleri yapıldı. Şekil 6.36'da numunelerin sabit 50 ppm NO konsantrasyonunda sıcaklığa bağlı olarak yapılan ölçümler sonucunda elde edilen duyarlılık zaman grafiği verilmektedir. Burada duyarlılık R_{gaz}/R_{hava} alınarak hesaplanmıştır. Ayrıca, kıyaslayabilmek amacı ile Şekil 6.37'de numunelerin 167 °C'de 50 ppm konsantrasyonunda yapılan gaz algılama ölçümlerinden elde edilen zamana bağlı direnç değişim grafiği gösterilmektedir.

Üretilen ince filmlerde 167 °C'de maksimum duyarlılık gözlemlendi. Sıcaklık artışıyla birlikte tüm sensörlerin gaz duyarlılıklarında artma, optimum çalışma sıcaklık değerinden sonra artan sıcaklıkla birlikte duyarlılıklarda düşme gözlemlendi. Optimum çalışma sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda duyarlılık gözlenmedi. Bunun nedeni elektriksel olarak kararsızlıktır. Elektriksel kararsızlık ortamdaki karışık oksit fazlarından kaynaklanır ve buna bağlı olarak çalışma sıcaklığının etkisi ile kimyasal olarak adsorblanan moleküler oksijen tipi O_2^- , O^- veya O^{2-} şeklinde olup yüzeydeki taşıyıcı elektron sayısı değişir [55, 57]. Yüzey içeriği, adsorpsiyonu hızlandıran faktörler, kimyasal ayrışma ve diğer reaksiyonlar sıcaklığa bağlı olarak değiştiğinden sensör duyarlılıkları da değişmektedir.

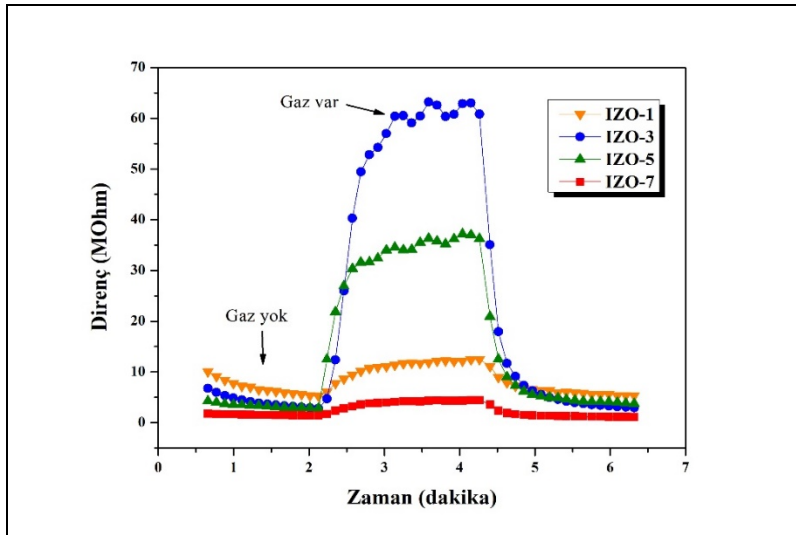
Eğer sıcaklık çok düşükse, gaz molekülleri ile oksijen iyonları arasındaki reaksiyon çok yavaş olabilir ve yeterli bir algılanma sağlanmayabilir. Sıcaklık artışı ile yapıdaki elektronlar kinetik enerji kazanmakta, taşıyıcı konsantrasyonu artmakta ve akım iletimi meydana gelmektedir. Bu yüzden sıcaklık arttıkça duyarlılıkta artış gözlenmektedir. Ancak sıcaklık çok yüksekse, gaz molekülleri ile oksijen iyonları arasındaki reaksiyon çok hızlı bir şekilde olabilir ve yüzeye gaz moleküllerinin difüzyonu yeterli miktarda olmaz. Optimum çalışma sıcaklığından yüksek sıcaklıklarda, yük taşıyıcı konsantrasyonu artar ve dolayısıyla sonuç olarak duyarlılıklarda azalma gözlenir [113].



Şekil 6.36. Üretilen a) IZO-1 b) IZO-3 c) IZO-5 ve d) IZO-7 numunelerinin sabit 50 ppm NO konsantrasyonunda sıcaklığa bağlı grafiği



Şekil 6.36. Devam Üretilen a) IZO-1 b) IZO-3 c) IZO-5 ve d) IZO-7 numunelerinin sabit 50 ppm NO konsantrasyonunda sıcaklığa bağlı grafiği



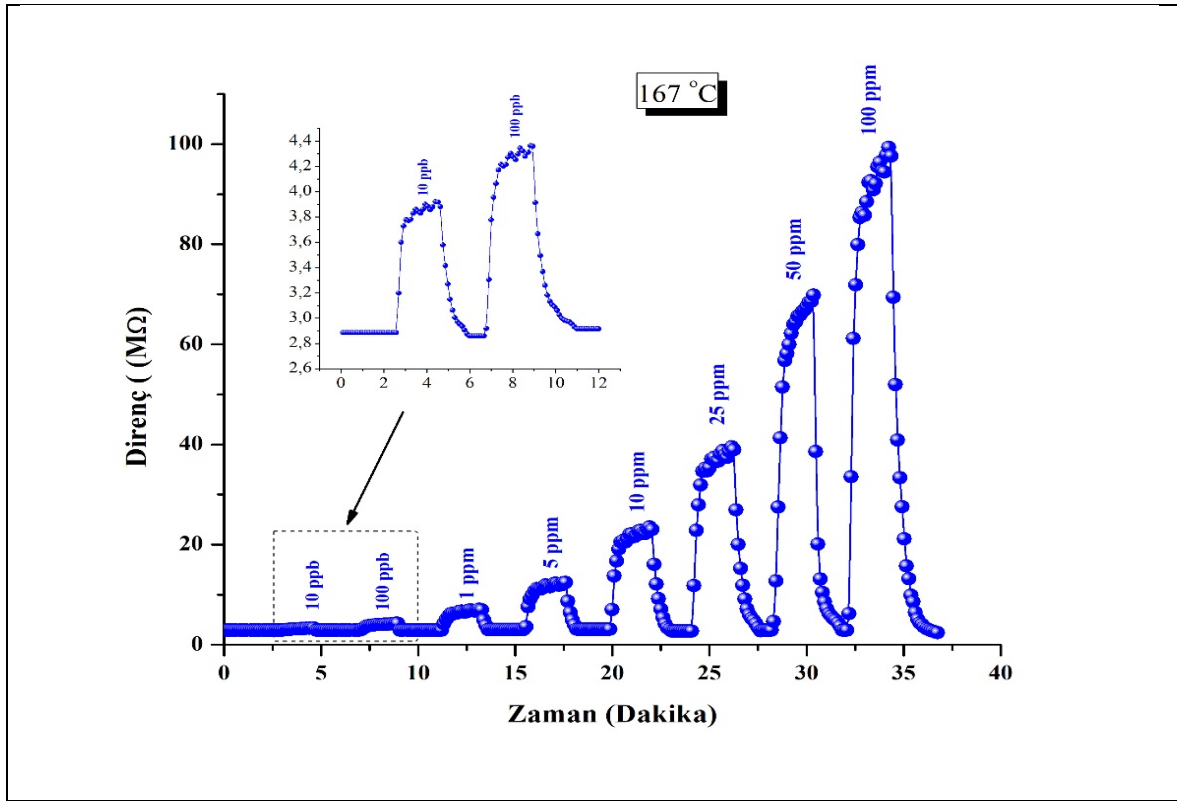
Şekil 6.37. Üretilen numunelerin 167 °C’de 50 ppm konsantrasyonunda yapılan direnç – zaman grafiği

Bununla birlikte Şekil 6.36’da ve Şekil 6.37’de açıkça görüldüğü gibi en yüksek duyarlılık IZO-3 sensöründe elde edilmiştir. 50 ppm NO gazına karşı elde edilen duyarlılıklar sırasıyla şu şekildedir: IZO-1 sensörü için 9,3; IZO-3 sensörü için 24,2; IZO-5 sensörü için 10,1 ve IZO-7 sensörü için de 7,3.

6.8.2. Gaz konsantrasyona bağlı gaz algılama ölçümleri

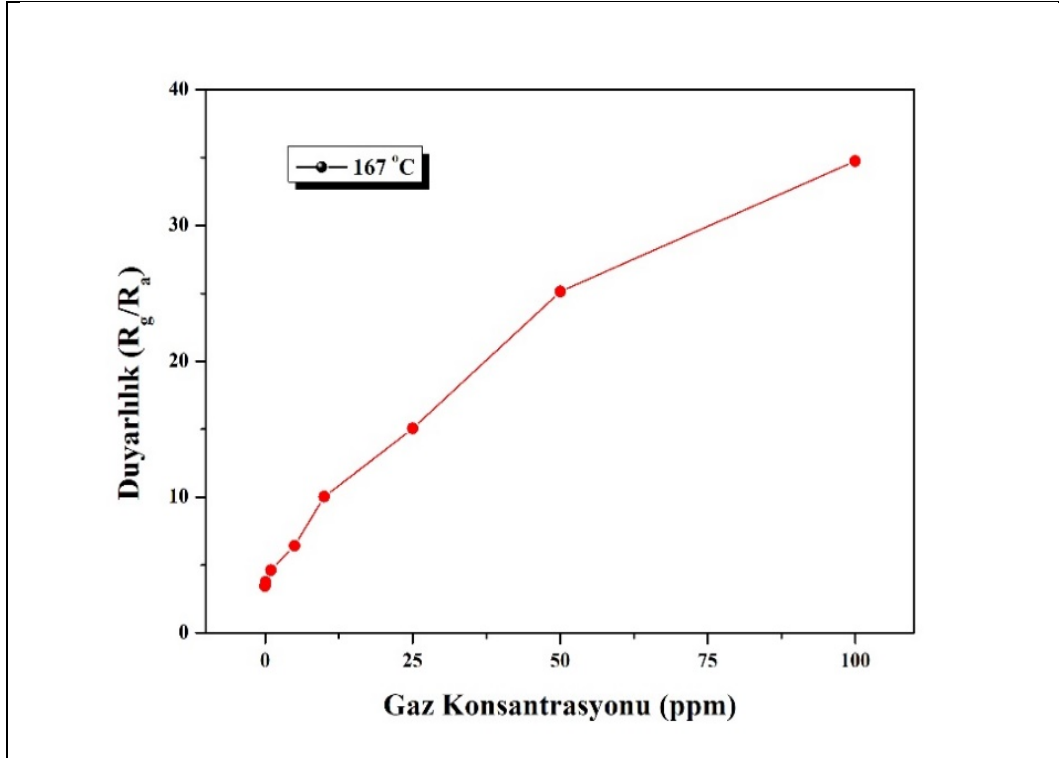
Sıcaklığa bağlı gaz algılama ölçümleri yapılmıştı ve optimum çalışma sıcaklığı 167 °C olarak

tespit edilmişti. Bu çalışmada optimum çalışma sıcaklığının tespit edilmesinin ardından dinamik gaz ölçümleri duyarlılığı en yüksek olan IZO-3 numunesi için 167° C çalışma sıcaklığında farklı konsantrasyonlar da (10 ppb – 100 ppm) yapıldı. Şekil 6.38’de IZO-3 numunesi için 167 °C’de farklı konsantrasyonlarda (10 ppb – 100 ppm) duyarlık – zaman grafiği verilmektedir. Aşağıdaki grafikten görüldüğü gibi IZO-3 numunesi için 10 ppb’den ve 100 ppm’e kadar NO gaz konsantrasyonları için duyarlık sergiledi. Artan NO gazı konsantrasyon miktarıyla duyarlılıklarda artış gözlemlendi. En önemlisi sensör 10 ve 100 ppb NO gazına karşı duyarlık gösterdi.



Şekil 6.38. IZO-3 için 167 °C sabit sıcaklığında 10 ppb ile 100 ppm NO gaz konsantrasyonları aralığında elde edilen duyarlılık-zaman grafiği

Hedef gaz moleküllere maruz bırakılması durumunda sensör duyarlılığının hızlı bir şekilde arttığı, yüzeyin kuru havaya maruz kalması durumunda ise duyarlılığın başlangıç değerine döndüğü gözlemlendi. NO gaz konsantrasyonu arttıkça sensörün duyarlılıklarında artış gözlemlendi. Şekil 6.39’da IZO-3 numunesi için duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği verilmektedir. Gaz konsantrasyonu ile duyarlılık arasında linnere yakın bir ilişki bulundu.



Şekil 6.39. IZO-3 için 10 ppb ile 100 ppm NO gaz konsantrasyonu aralığında 167 °C’de duyarlılık-gaz konsantrasyonu grafiği

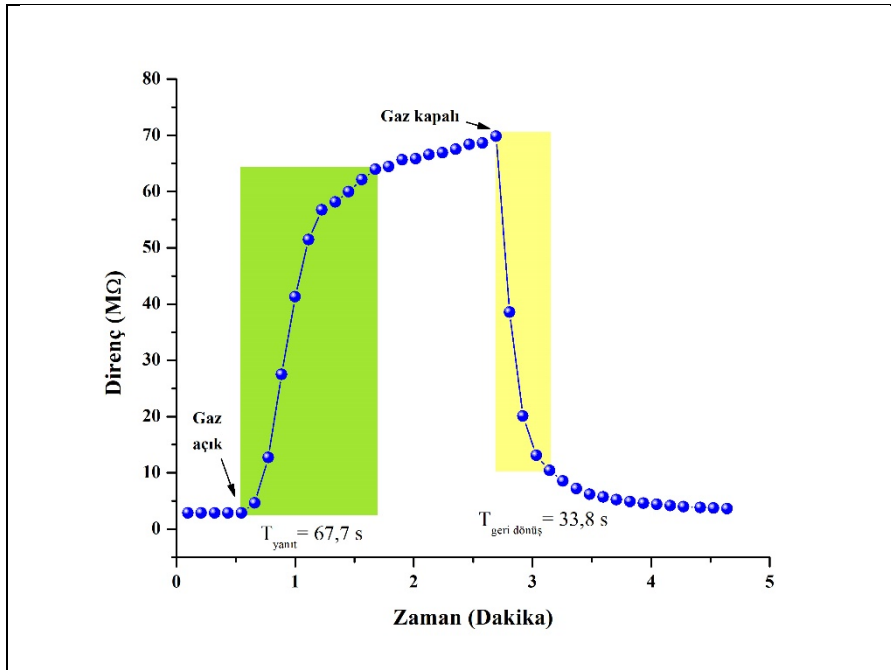
Bu çalışmada elde edilen sonuçları kıyaslayabilmek için diğer araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalara ait sonuçlar ile birlikte Çizelge 6.7’de verilmiştir. Literatür taramalarından görüldüğü kadarı ile NO gazı için İn katkılı ZnO sensör ile yapılan bir çalışma bulunmamaktadır. İn katkılı ZnO sensöründe NO gaz algılama özellikleri ilk defa bu çalışmada incelenmiştir. Çizelgenin ilk bölümünde İn katkılı ZnO sensörlerin farklı gazlar için optimum çalışma sıcaklıkları ve duyarlıkları verildi. Çizelgenin ikinci bölümünde ise NO gazı için ZnO temelli sensörler ile ilgili çalışmalar verildi. Farklı büyütme teknikleri ile üretilen İn katkılı ZnO temelli sensörler CO, CO₂, etanol ve aseton gibi gazlara 225 °C ile 350 °C sıcaklık aralığında oldukça yüksek çalışma sıcaklıklarında duyarlıklar göstermektedir. Bununla birlikte, NO ve NO₂ gazları için yapılan diğer çalışmalarda ise çalışma sıcaklıkları 85 °C ile 300 °C arasında değişmektedir. Bu tez çalışmasında üretilen IZO-3 sensörü için 167 °C’de 24,2 duyarlık elde edilirken, Zn_{0,75}Ni_{0,25}O numunesinde ise 85 °C %45 duyarlık elde edilmiştir. Elde edilen bu duyarlılık değerlerinin literatürle kıyaslandığında oldukça başarılı olduğu açıkça görülmektedir.

Çizelge 6.7. ZnO temelli sensörlerinin NO gazı algılaması için yapılan çalışmalar

Sensör numunesi	Üretim Metodu	Hedef Gazı	Çalışma sıcaklığı [°C]	Gaz Konsant-rasyonu [ppm]	Gaz Duyar lığı [%]	Gaz Duyarlık denklemi	Referans
İndiyum katkılı ZnO	Sol-Gel	CO	250	50	5	$S = \frac{R_a}{R_g} * 100\%$	[93]
İndiyum katkılı ZnO	Sprey piroliz	Aseton	350	250	75	$S = \frac{R_a - R_g}{R_a} * 100\%$	[63]
İndiyum katkılı ZnO	Çökelt me	Etanol	250	100	88	$S = \frac{R_g}{R_a}$	[62]
İndiyum katkılı ZnO	Sol-Gel	CO ₂	225	200	15	$S = \frac{R_a}{R_g} * 100\%$	[127]
Co katkılı ZnO	Hydrot hermal	NO ₂	180	150	60	$S = \frac{R_g}{R_a} * 100\%$	[128]
Çiçek yapılı ZnO	Hydrot hermal	NO ₂	300	20	10	$S = \frac{R_g}{R_a} * 100\%$	[89]
Cu katkılı ZnO	SILAR	NO	85	50	18	$S = \frac{R_a - R_g}{R_a} * 100\%$	[105]
ZnO nanoteller	Carboth ermal	NO	100	40	6	$S = \frac{R_g}{R_a}$	[129]
İndiyum katkılı ZnO	SILAR	NO	167	50	24,2	$S = \frac{R_g}{R_a}$	Bu Çalışma
Ni katkılı ZnO	SILAR	NO	85	25	45	$S = \frac{R_a - R_g}{R_a} * 100\%$	Bu Çalışma

6.8.3. Yanıt ve geri dönüş zamanlarının hesaplanması

Yanıt ve geri dönüş zamanları gaz sensörlerinde duyarlılık kadar önemli parametrelerdir [130]. Optimum sıcaklıkta 50 ppm NO gazı konsantrasyonunda yapılan gaz ölçümleri ile IZO-3 için yanıt ve geri dönüş zamanları hesaplandı. Şekil 6.40'ta IZO-3 numunesi için yanıt ve geri dönüş zamanları verilmektedir. Sensörün 50 ppm NO gaz konsantrasyonu için yanıt ve geri dönüş zamanları sırasıyla 67,7 s ve 33,8 s olarak hesaplandı.



Şekil 6.40. IZO-3 numunesi için 50 ppm NO gaz konsantrasyonunda 167 °C'de yanıt ve geri dönüş zamanları

Sensörün hedef gazın varlığında hızlı bir şekilde algılaması ve hedef gazın kaybolması ile hızlı bir şekilde başlangıç değerine geri dönmesi oldukça önemlidir. Sensörün algılama ve geri dönüş mekanizmaları oldukça hızlı olduğu grafikten açıkça görülmektedir.

6.9. Empedans Ölçümü Sonuçları

Empedans spektroskopisi, dielektrik davranışı, dinlenme süreci ve iletkenlik vb. gibi yarı iletken malzemelerin elektriksel özelliklerini karakterize etmek için yaygın olarak kullanılan güçlü bir tekniktir. Empedans tekniği, sıcaklık ve frekans arasındaki toplu etki ve arayüzlerin anlaşılmasını sağlar [113, 131].

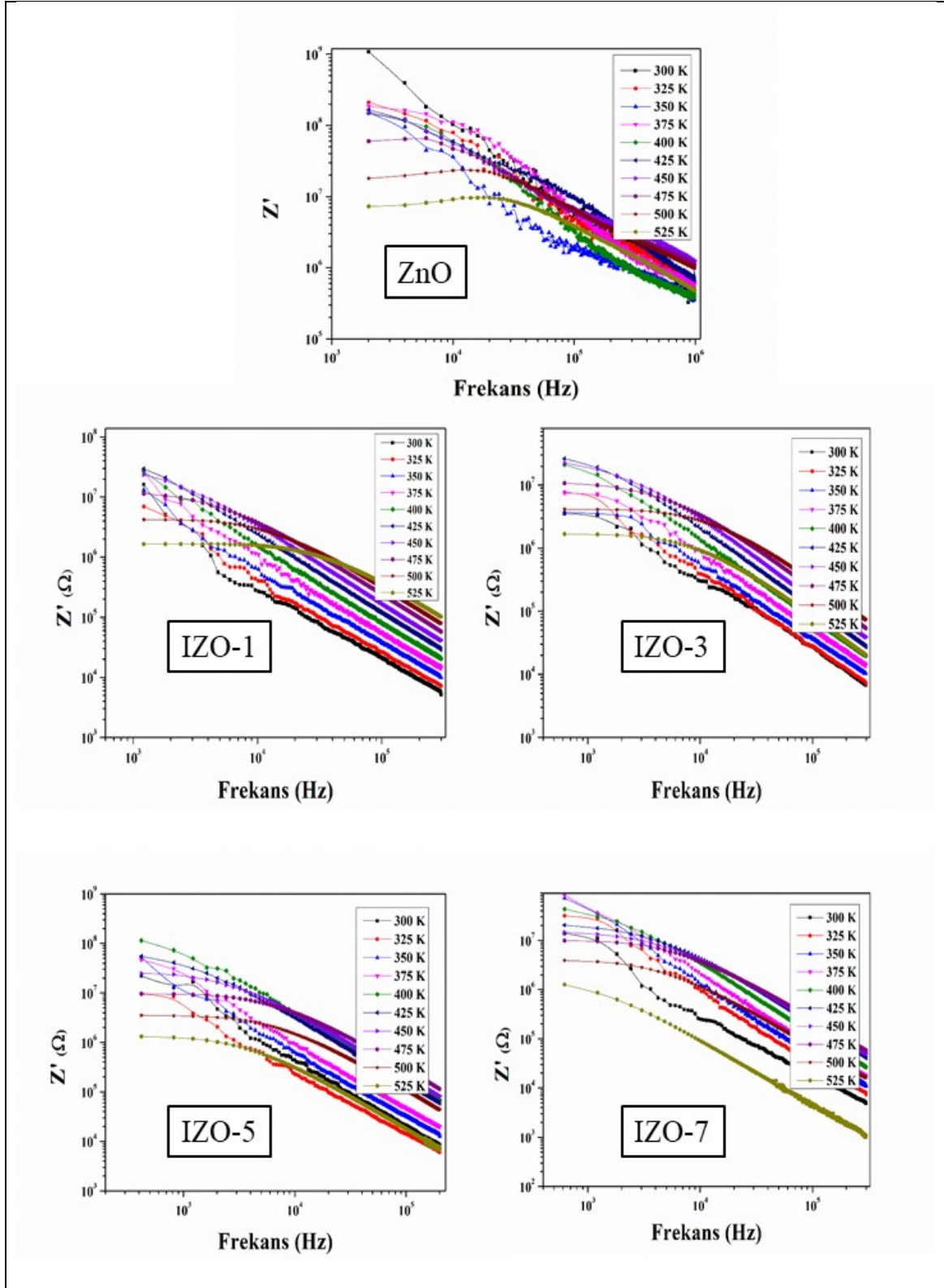
Empedansın reel ve sanal kısımları aşağıdaki denklemi kullanılarak hesaplanır;

$$Z = Z' + iZ'' (i^2 = -1) \quad (6.6)$$

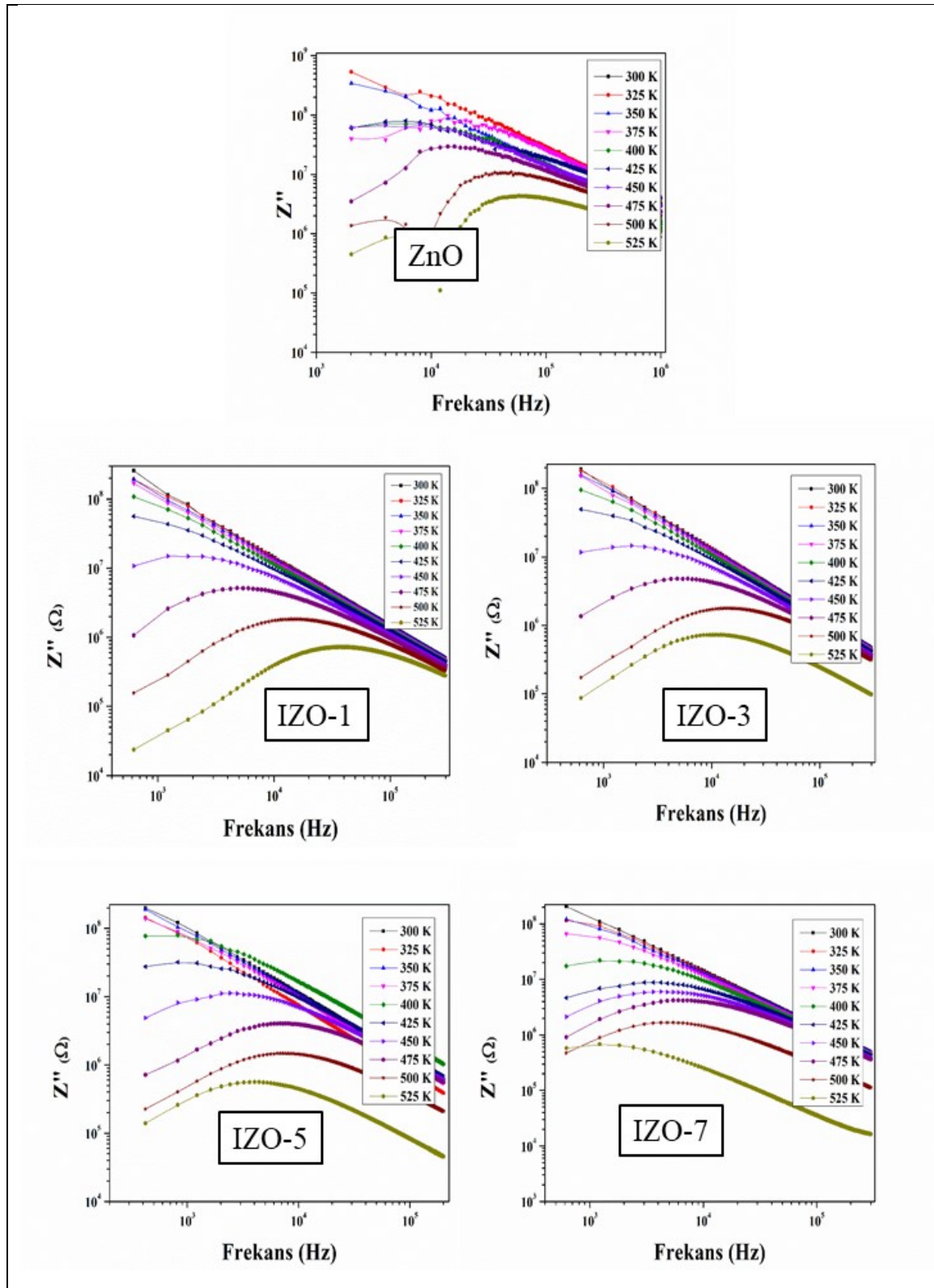
Burada, $Z' = Z \cos \theta$ reel ve $Z'' = -Z \sin \theta$ ise empedansın sanal bir kısmıdır. Empednas ölçümlerinden alınan Z ve θ veriler ile $Z'(\Omega)$ ve $Z''(\Omega)$ parametreleri denklem (6.6) kullanarak hesaplandı.

Üretilen her bir numunelerin empedans ölçümleri 300 K'den 525 K sıcaklığa kadar 25 K adımla 20 Hz - 1,5 MHz frekans aralığında yapıldı. Şekil 6.41'de 300 - 525 K sıcaklık aralığında frekansa bağlı ZnO, IZO-1, IZO-3, IZO-5 ve IZO-7 numunelerin $Z'(\Omega)$ grafiği verilmektedir. Şekil 6.42'de ise 300 - 525 K sıcaklık aralığında frekansa bağlı ZnO, IZO-1, IZO-3, IZO-5 ve IZO-7 numunelerin $Z''(\Omega)$ grafiği verilmektedir. Şekil 6.41'de görüldüğü gibi Z' değerlerinde, bütün numunelerde frekans arttıkça, azaldığı gözlemlendi. Aynı zamanda Z' değerlerinde, yüksek (375 K'dan sonra) sıcaklıklara gidildikçe bükülmeler gözlemlendi. Z' en yüksek değeri IZO-5 numunesinde görüldü. Düşük frekanslarda daha yüksek bir Z' değeri, numunede büyük kutuplanma (polarizasyon) olduğunu gösterir. Z'' 'deki zirveye karşılık gelen sıcaklık değeri, frekans arttıkça yüksek sıcaklık bölgesine doğru kaydığı görüldü. Ayrıca, Z'' 'in değerinin sıcaklık arttıkça azaldığı gözlemlendi. Tüm Z' lerin birleştiği ve neredeyse frekanstan bağımsız hale geldiğini söyleyebiliriz. Bu, daha yüksek frekansta alan yükü polarizasyonunun azalmasından kaynaklanabilir [132].

Şekil 6.42'de görüldüğü gibi frekans arttıkça Z'' değerinde azalmalar gözlemlendi. Z'' değerlerinde yüksek (375 K'den sonra) sıcaklıklara gittikçe bükülmeler meydana geldi. Ayrıca IZO-1 numunesi için Z'' değeri yüksek frekanslara gidildikçe frekanstan bağımsız hale geldiği gözlemlendi. Z'' değerinin en yüksek değeri IZO-3'te görüldü. 325-450 K sıcaklık aralığında gevşeme zirvesinin (relaxation time) ortaya çıkması sıcaklığa bağlı gevşemenin varlığını gösterir [132, 133]. Tüm numunelere bakıldığında zaman Z' ve Z'' değerlerinin frekans arttıkça bu değerlerde azalmalar görüldü. İletim mekanizmasının tamamını anlamak için, Z' 'ye karşı Z'' çizilerek karmaşık empedans Cole-Cole grafiği elde edilir [134]. Cole-Cole grafiğine göre, dağıtım iki katmanlı model temelinde açıklanabilir. Cole-Cole grafiği genellikle iki yarım daire şeklindeki yaydan oluşur [132].



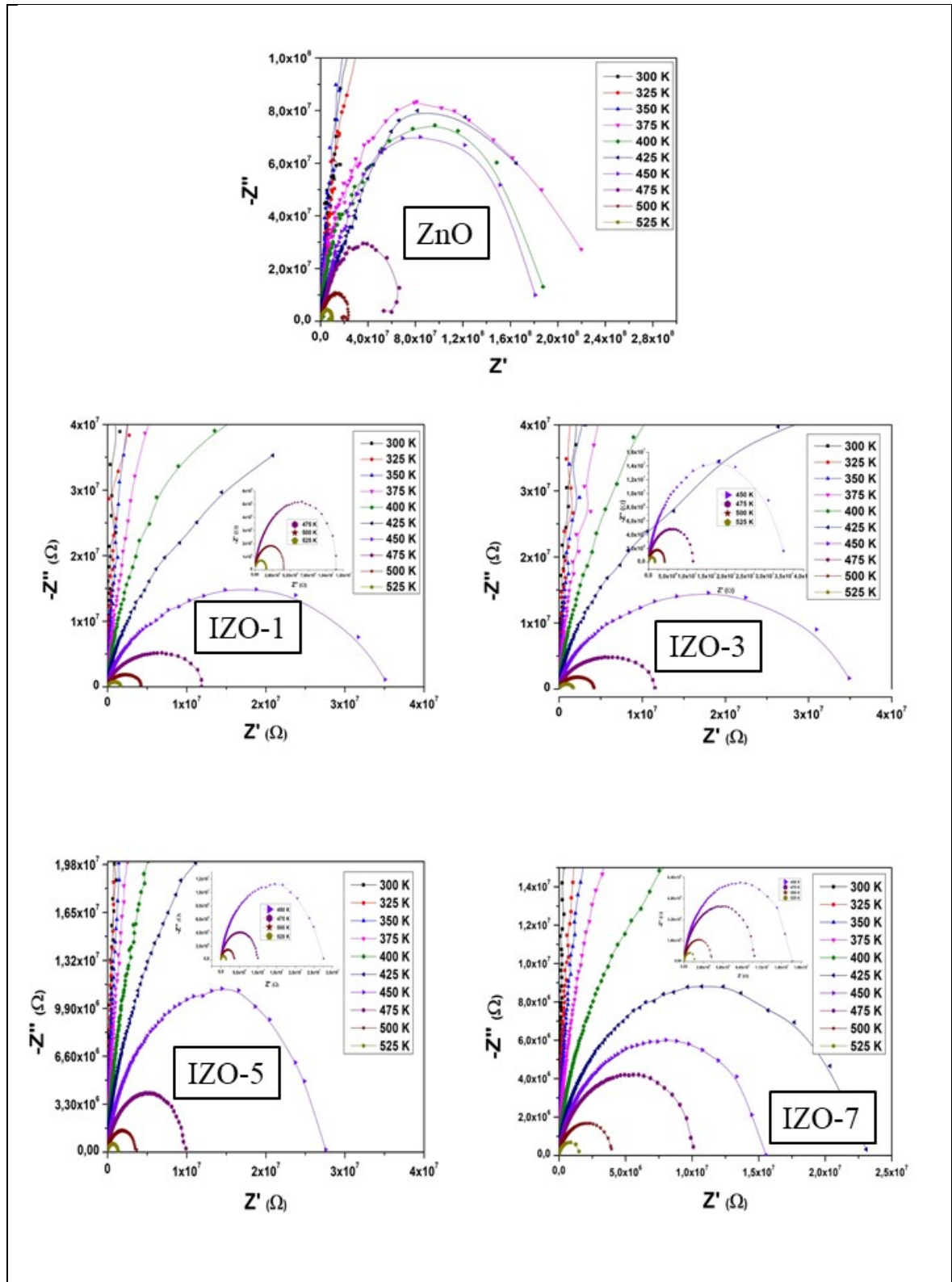
Şekil 6.41. Üretilen ZnO, IZO-1, IZO-3, IZO-5 ve IZO-7 numunelerin 300 - 525 K sıcaklık aralığında frekansa bağlı Z' (Ω) grafiği



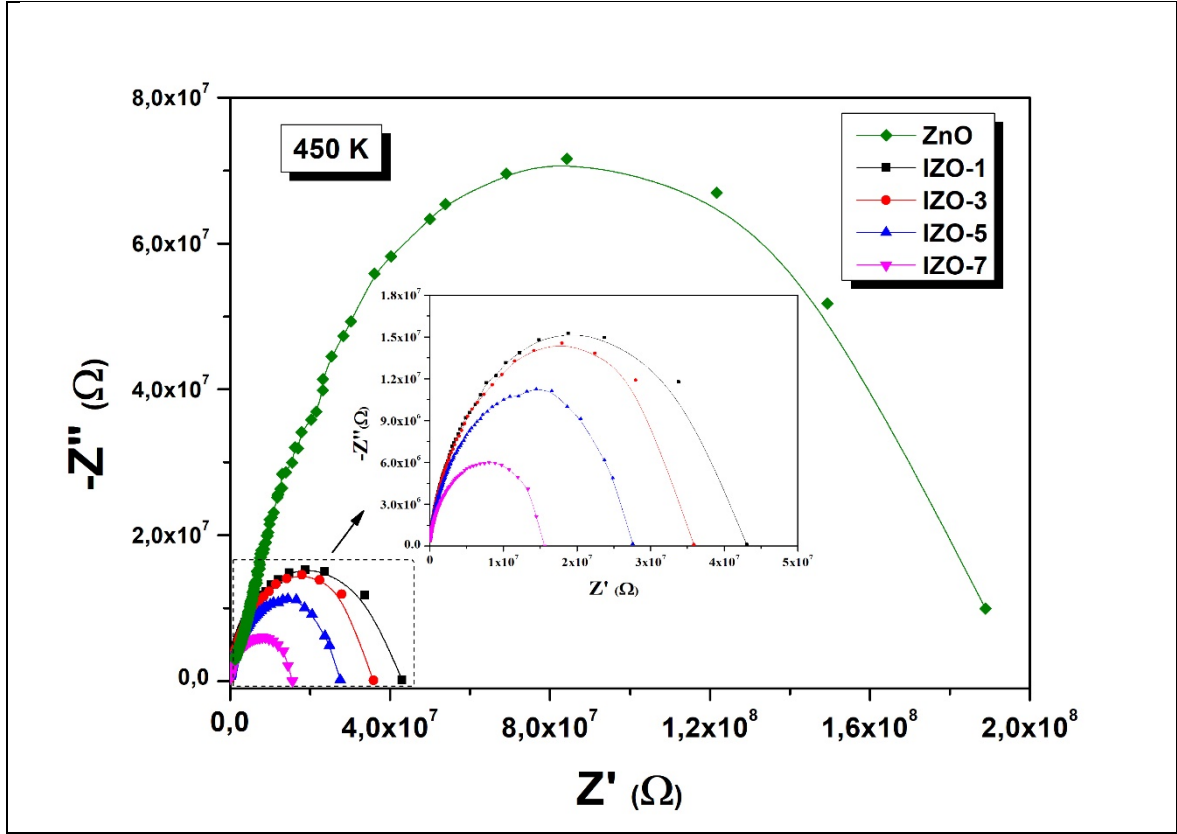
Şekil 6.42. Üretilen ZnO, IZO-1, IZO-3, IZO-5 ve IZO-7 numunelerin 300 - 525 K sıcaklık aralığında frekansa bağlı $Z''(\Omega)$ grafiği

Düşük frekans alandaki yarım daire şeklindeki yay, tanecik (grain) sınır katkısı ve yüksek frekans alandaki yarım daire şeklindeki yay, tanecik katkısından kaynaklanmaktadır. Cole-Cole grafiğinin davranışı da tanecik büyüklüğüne bağlıdır. Daha küçük tanecik büyüklüğünde olan malzeme bir yarım daire şeklindeki yayı gösterir ve aynı zamanda daha büyük tanecik büyüklüğüne sahip olan iki yarım daire şeklindeki yayı gösterir [113, 132].

Hesaplanan bu parametreleri kullanarak tüm numuneler için Cole-Cole grafiği Şekil 6.43'te verilmektedir. Tüm numunelerde Cole-Cole eğrilerinde 425 K'den sonra tam yarı daireler elde edildi. Ayrıca, Cole-Cole eğrilerinde yüksek frekans bölgelerinde yığılmalar gözlemlendi. Şekil 6.44'te görüldüğü gibi numunelerin kendi aralarında kıyaslamak amacıyla Cole-Cole grafiği ayrıca verilmiştir. 450 K'de çizilen grafikte indiyum katkı oranı arttıkça yarı dairelerin yarıçaplarında azalmalar gözlemlendi. Elde edilen yarım daire yaylar, sistemde sunulan gevşeme (relaxation) mekanizmalarının Debye tipini belirler [132]. Debye gevşeme mekanizması tanecik büyümesinde homojenliği ve malzemede tekli durumla zamanın varlığını belirliyen yarım daire yay oluşumunu açıklar. Cole-Cole grafiğindeki yarım daire çapı empedansın büyüklüğünü temsil eder [135]. Üretilen numunelerin tüm Cole-Cole grafiklerine bakıldı zaman, yarı dairelerin yarıçapının sıcaklık artışıyla birlikte azaldığı görülmektedir. Bu azalma pratik olarak, katkılı numunenin yarıiletken davranışı ortaya çıkaran negatif sıcaklık direnç katsayısına sahip olduğu görülür.



Şekil 6.43. Üretilen ZnO, IZO-1, IZO-3, IZO-5 ve IZO-7 numunelerin 300 - 525 K sıcaklık aralığında Cole-Cole grafiği



Şekil 6.44. Üretilen ZnO, IZO-1, IZO-3, IZO-5 ve IZO-7 numunelerin 450 K sıcaklığında Cole-Cole grafiği

7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında ilk aşamada $Zn_{1-x}Ni_xO$ ince filmleri 20, 30 ve 40 döngüde SILAR yöntemi ile üretildi. $Zn_{1-x}Ni_xO$ üretilen numunelerde yapısal, optiksel ve NO gaz algılama özellikleri incelendi. Analizlerin sonunda 40 döngüde üretilen numunelerin daha yüksek NO gaz duyarlılığı gösterdiği tespit edildi. Ardından 40 döngüde üretilen numuneler 300 °C azot gazı ortamında 13 dakika tavlandıktan sonra tüm analizler tekrar yapıldı.

Yapılan ölçümler sonucunda 40 döngüde üretilen $Zn_{1-x}Ni_xO$ ince filmleri en yüksek duyarlılık verdiğinden dolayı ikinci aşamada $Zn_{1-x}In_xO$ numuneleri 40 döngüde üretilerek 300 °C azot gazı ortamında 13 dakika tavlandı. Numunelerde yapısal, optiksel, morfolojik ve NO gaz algılama özellikleri sistematik bir şekilde incelendi. XRD, SEM, AFM ve EDX analizleri ele alındığında ince filmlerin taban malzeme üzerine başarı ile büyütüldüğü görüldü. Bu çalışmada üretilen numunelerin nefes analizleri ile astım hastalığının tayin edilebilmesi için kullanılabilecek ve insan sağlığı ile çevreye zarar veren zehirli NO gazının tespitinde kullanılacak gaz sensörleri için kullanılabılır olduğu görüldü.

XRD analizi

Tavlınmamış $Zn_{1-x}Ni_xO$ ince filmlerin XRD analizlerinde SILAR döngü sayısı arttıkça filmlerin pik şiddetlerinde artış ve yarıpik genişliklerinde azalma olduğu görüldü. Ayrıca, filmlerdeki katkılama oranı (x) arttıkça katkısız filmlere (ZnO) kıyasla pik şiddetlerinde azalma ve yarıpik genişliklerinde artış gözlemlendi. Nikel katkılı ince filmlerde hekzagonal ZnO fazından kübik NiO fazına doğru geçiş olduğu görüldü. XRD desenlerinden katkılama oranı arttıkça ZnO fazına ait piklere ilaveten NiO fazına ait piklerde kırınım desenlerinde gözlemlendi. Tavlınmamış $Zn_{1-x}Ni_xO$ numuneler için (100), (002) ve (101) olmak üzere üç farklı karakteristik pike karşılık gelen düzlemlerin literatür ile örtüştüğü saptandı. Tavlınmış $Zn_{1-x}Ni_xO$ ince filmlerin XRD desenleri ele alındığında tavlınmamış filmlere kıyasla tavlama sıcaklığı ince filmlerin kristal yapılarını iyileştirdiği ve tavlama sıcaklığı ile numunelerin daha kararlı hale geldiği görüldü.

$Zn_{1-x}In_xO$ numunelerin XRD deseninden tüm numunelerde 31.4° ve 36.3° açılar arasında (100), (002) ve (101) çinko piklerinin baskın olduğu ve tüm piklerin JPCDS Kart NO:36-

1451 kart ile birebir örtüştüğü görüldü. XRD sonuçlarından, ZnO numunenin yüksek saflıkta kristal faz ZnO olduğunu ve In katkısının kristal fazı değiştirmedığı görüldü.

SEM analizi

Üretilen $Zn_{1-x}Ni_xO$ 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 olduğu gözlenmiştir. Tavlanmış $Zn_{1-x}Ni_xO$ ince filmlerin SEM görüntüleri ele alındığında tavlama sıcaklığı ile filmlerin morfolojik özelliklerinin belirgin bir şekilde değiştiği gözlenmektedir. Tavlama sıcaklığı ile numunelerin yüzey pürüzlülüğü azalırken bazı bölgelerde kısmi yığılımlar bulunmaktadır. NiO numunesi nanoyaprak ağ yapısına sahip olduğu görülmektedir.

In katkılı ZnO numunelerin sırasıyla SEM görüntülerine bakıldığı zaman, %1 indiyum katkılı olan ZnO ince film yapısının tanecikli yapıya sahip olduğu ve %3 indiyum katkılı numune ise nanoçiçek yapısına dönüştüğü görüldü. Ayrıca %5 indiyum katkı oranından sonra ince filmlerin nanoçiçek yapıların bozularak gözenekli ve tanecikli yapıya dönüştüğü gözlemlendi. Bununla birlikte, indiyum katkı oranı arttıkça ortalama tane boyutu daha da küçüldüğü görüldü. Bütün indiyum katkılı numunelerin SEM görüntülerini karşılaştırdığımız zaman, %3 indiyum katkılı olan numune nanoçiçek yapısının daha belirgin olduğu ve yapıdaki bazı boşluklardan dolayı malzemenin amorf özelliklere sahip olabileceği görülmüştür.

Optik analizi

$Zn_{1-x}Ni_xO$ ince filmlerin optik soğurma ölçümleri sonucundan katkılama oranının artması ile filmlerin yasak enerji aralığı değerleri arttığı gözlenmektedir. Ayrıca, 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 $E_g=3,6$ eV - $4,0$ eV) fazına geçişten kaynaklandığı düşünülmektedir. Tavlanmış $Zn_{1-x}Ni_xO$ ince filmlerin 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 tanecik boyutunun artmasına atfedilebilir.

Üretilen In katkılı ZnO ince filmlerin yasak enerji aralığının indiyum katkı oranındaki artışla ince filmlerin yasak enerji aralıklarının arttığı görüldü. Indiyum katkılanmasıyla birlikte yasak enerji aralıklarının artması beklenen bir durumdur. In katkılı ZnO ince filmlerin yasak bant enerji aralığı ZnO ince filmde büyüktür ve bu Bursteine-Moss kaymasıyla açıklanabilir [121].

EDAX analizi

EDAX analizlerinden, katkı oranına ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak Zn, Ni ve O elementlerinin numunelerde bulunma oranlarında değişimler gözlenmektedir. EDAX analizlerinde Si, Ca ve C elementlerinin varlığı alttaş malzemesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, EDAX analizleri $Zn_{1-x}Ni_xO$ numunelerinin SILAR tekniği ile stokiometrik olarak uygun katkılama oranlarında üretildiğini göstermektedir.

In katkılı ZnO numunelerin EDAX spektrumlarından, büyütülen numunelerin içinde In, Zn ve O elementlerinin varlığı görülmektedir. Spektrumlardaki Ca ve Si elementlerinin varlığı, sentez işlemindeki öncü materyallerden ve cam alttaştan kaynaklanmaktadır.

AFM analizi

Üretilen numunelerin AFM görüntülerine bakıldığında, ince filmlerin yüzey pürüzlülüğünün katkılı filmlere indiyum eklenmesiyle azaldığı ve bu pürüzlülüğün azalmasının, katkı konsantrasyonundaki artış ile tanecik büyüklüğündeki azalmaya bağlı olduğu görülmektedir. Üretilen numunelerin RMS değerleri sırasıyla ZnO, IZO-1, IZO-3, IZO-5 ve IZO-7 numuneleri için 108, 246, 192, 81 ve 79 nm olarak hesaplanmıştır. Daha yüksek katkı konsantrasyonlu filmlerin RMS'i saf ZnO'dan çok daha küçüktür. Ayrıca, AFM görüntülerinden, hiçbir çatlama olmadan filmlerin homojen olduğu görülmektedir. G. Singh ve ark. indiyumun çinko oksit filmlerdeki etkisini araştırmışlardır ve indiyum katkılanması ile üretilen filmlerin partikül boyutları ve pürüzlülüğü azaldığını bulmuşlardır [122].

İnce Filmlerin Sıcaklığa Bağlı Direnç Ölçümleri

İnce filmlerin elektriksel karakterizasyonuna bakıldığında, artan sıcaklık ile direnç değerleri düşmüştür. In katkı oranına bağlı olarak direnç değişimlerini kıyaslayabilmek amacı ile tüm numunelerin oda sıcaklığındaki direnç değişimi ayrıca yapılmıştır ve numuneler In katkılama ile numunelerin direnç değerlerinin azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni, In^{+3} iyonlarının ZnO örgüsünde Zn^{+2} iyonları ile yer değiştirmesi ile açıklanabilir [124]. Bu durum elektron konsantrasyonunda artışa neden olur böylece direnç değerinde azalma olur. Yapılan sıcaklığa bağlı direnç ölçümlerinden her bir numunenin aktivasyon enerjileri hesaplandı ve indiyum katkısı arttıkça aktivasyon enerjilerinde bir azalış gözlenmiştir.

Üretilen tüm sensörlerin NO gazı algılama özellikleri incelendiğinde,

- 20, 30 ve 40 SILAR döngüde üretilen sensörlerin NO gazı algılama özellikleri incelendi. 40 SILAR döngüde üretilen numunelerin daha yüksek NO gaz duyarlılığı gösterdiği tespit edildi.
- $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ sensörlerde optimum çalışma sıcaklığı $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak tespit edildi. Ni katkılı sensörler içerisinde en yüksek duyarlık $\text{Zn}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}$ sensöründe elde edildi. $\text{Zn}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}$ sensöründe %40 duyarlık elde edilirken, sırasıyla $\text{Zn}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{O}$, $\text{Zn}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{O}$ ve NiO sensörleri için %31, %24 ve %33 duyarlıklar elde edildi.
- En yüksek duyarlıklar 40 SILAR döngüsünde üretilen sensörlerde görüldüğü için sensörler $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tavlandı. Tavlanmış $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ sensörlerde optimum çalışma sıcaklığı $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak tespit edildi. Bu çalışma sıcaklığında $\text{Zn}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}$ sensöründe maksimum %45 duyarlık elde edilirken, sırasıyla $\text{Zn}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{O}$, $\text{Zn}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{O}$ ve NiO sensörleri için %33, %31 ve %38 duyarlıklar elde edildi.
- Tavlama sıcaklığının etkisi ile tüm sensörlerde duyarlıkların arttığı görüldü. Tavlama bağlı olarak 25 ppm NO gazına karşı $\text{Zn}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}$ sensörü için duyarlık %40'tan %45'e çıktı. Bununla birlikte en önemli gelişme düşük gaz konsantrasyon seviyesinde görüldü. Tavlamadan önce sensör en düşük 100 ppb NO gazına kararsız bir şekilde %2 civarında duyarlık gösterirken tavlamadan sonra sensör 20 ppb NO gazı için oldukça kararlı bir şekilde %6 duyarlık sergiledi.

- İndiyum katkılı $Zn_{1-x}In_xO$ sensörler 40 SILAR döngüsünde üretildi ve 300 °C’de tavlandı. Bu seride optimum çalışma sıcaklığı 167 °C olarak tespit edildi. En yüksek duyarlılık IZO-3 sensöründe elde edildi. IZO-3 sensörü 167 °C sıcaklıkta 10 ppb NO gazı için 4, 100 ppm NO gazı için 24,2 duyarlık sergiledi. Bu değerler literatür ile kıyaslandığında bu tez kapsamında üretilen IZO-3 sensörün emsallerinden oldukça daha iyi olduğu açıkça görülmüştür.
- Tavlanmamış $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$, $Zn_{0,50}Ni_{0,50}O$, $Zn_{0,25}Ni_{0,75}O$ 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. $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$, $Zn_{0,50}Ni_{0,50}O$, $Zn_{0,25}Ni_{0,75}O$ ve NiO sensörlerinde, 100 ppb NO gaz konsantrasyonu için geri dönüş zamanları sırasıyla 17, 21, 40 ve 29 s olarak hesaplanırken, 25 ppm NO gaz konsantrasyonu için geri dönüş zamanları 6, 12, 21 ve 30 s olarak hesaplandı.
- Tavlanmış $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$, $Zn_{0,50}Ni_{0,50}O$, $Zn_{0,25}Ni_{0,75}O$ ve NiO sensörlerinde 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. $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$, $Zn_{0,50}Ni_{0,50}O$, $Zn_{0,25}Ni_{0,75}O$ ve NiO sensörlerinde 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. $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$ sensörün en hızlı yanıt ve geri dönüş zamanlarına sahip olduğu görülmektedir.
- Eniyileme çalışması kapsamında 40 döngü sensörlerin yanıt ve geri dönüş zamanları çalışma sıcaklığındaki ölçümlerden hesaplandı. Bütün tavlanmamış ve tavlanmış sensörlerine bakıldığı zaman $Zn_{0,75}Ni_{0,25}O$ sensörünün en hızlı yanıt ve geri dönüş zamanlarına sahip olduğu görüldü. Ayrıca, tavlama sıcaklığının etkisi ile yanıt ve geri dönüş sürelerinin azaldığı görüldü.
- IZO-3 sensörü için 50 ppm NO gaz konsantrasyonunda yanıt ve geri dönüş zamanları sırasıyla 67,7 s ve 33,8 s olarak hesaplandı.
- Seçicilik grafiklerinden açıkça görüldüğü gibi üretilen sensörler NO gazının yanı sıra CO ve NH_3 gazlarına karşı da kabul edilebilir duyarlılıklar sergilemişlerdir. Ek olarak

H₂, CO₂, ve ethanol gazlarına karşı duyarlılık göstermemesi ise üretilen sensörlerin seçiciliğinin yüksek olduğunun bir kanıtıdır. Sonuç olarak üretilen sensörler NO gazına karşı yüksek oranda seçicilik sergilemektedir.

Sensörlerin empedans analizleri incelendiğinde,

- Üretilen numunelerin Z' ve Z'' değerlerinin frekans artışı ile azaldığı görüldü. 375 K'den düşük sıcaklıklarda Z' ve Z'' değerleri artan frekans ile azaldı. 375 K'den yüksek sıcaklıklarda yaklaşık 20 kHz frekans civarlarına kadar sabit kalırken bu frekanstan sonra azalma görüldü.
- Çizilen Cole-Cole eğrilerinin yarım daireler oluşturduğu görüldü. Bilindiği gibi yarım çemberin yarıçapı numunelerin tanecik boyutlarından kaynaklanan dirençlerini vermektedir. Çizilen Cole-Cole eğrilerinden görüldüğü gibi numunelerin direnç değerleri katkı oranına bağlı olarak azaldı. Elde edilen yarım daire yayılar, sistemde sunulan gevşeme (relaxation) mekanizmalarının Debye tipini belirler. Debye gevşeme mekanizması tanecik büyümesinde homojenliği ve malzemede tekli durulma zamanının varlığını belirleyen yarım daire yay oluşumunu açıklar. Üretilen numunelerin tüm Cole-Cole grafiklerine bakıldı zaman, yarı dairelerin yarıçapının sıcaklık artışıyla birlikte azaldığı görülmektedir. Bu durumda artan sıcaklıkla direnç azaldığı söylenebilir. Ayrıca, artan indiyum katkısına bağlı olarak Cole-Cole yarı dairelerinin yarıçapları azalmaktadır. Bu durumda indiyum katkısı ile direnç değrlerinin azaldığını gösterdi. Elde edilen veriler DC ölçümlerden elde edilen sonuçlar ile uyum içerisinde.

Bütün elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, nikel ve indiyum katkılarının ve tavlama etkisinin NO gaz algılamasını iyileştirdiği görüldü. ZnO malzemesine yapılan nikel ve indiyum katkısının saf ZnO malzemesine göre daha fazla NO gazı duyarlılığı vermesi açıkça görülmektedir. Tavlamanın etkisiyle de NO gazı duyarlılıklarında iyileşme olduğu görüldü. Bu doktora tez çalışmasında eniyilenen Zn_{0,75}Ni_{0,25}O ve IZO-3 numuneleri için elde edilen duyarlılık değerlerinin literatür ile kıyaslandığında oldukça başarılı olduğu açıkça görülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Cai, Z., Li, H., Yang, X., Guo, X. (2015). Chemical NO sensing by single crystalline WO₃ nanowires. *Sensors and Actuators B*, 219(4), 346–353.
2. Wang, X.-X, Tian, K, Li, H.-Y, Cai, Z-X, Guo, X. (2015), Bio-templated fabrication of hierarchically porous WO₃ microspheres from lotus pollens for NO gas sensing at low temperatures. *RSC Advances*, 15(7), 29428–29432.
3. Watts R. N., Ponka P., Richardson D. R. (2003). Effects of nitrogen monoxide and carbon monoxide on molecular and cellular iron metabolism: mirror-image effector molecules that target iron. *Biochemical Journal*, 369, 429-432.
4. Ünal K., Sefa A. (2108). Hava Kalitesi Ölçüm Amaçlı Kullanılan Metal-oksit Gaz Sensörlerinin Sıcaklık ve Nem Etkileşimlerinin Belirlenmesi. *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi*, 6 (1), 91–97.
5. Oğuzülgen İ. K., (2013). Ekspirasyon Havasında Nitrik Oksid Ölçümü. *Türk Toraks Dergisi*, 14 (2), 37-40.
6. Oguzulgen, I.K, Turktas, H., Erbas, D. (2000). Airway inflammation in premenstrual asthma. *Journal of Asthma*, 39(6), 517–22.
7. Olin, A.C., Andelid, K., Vikgren, J., Rosengren, A., Larsson, S., Bake, B. ve Ekberg-Jansson, A., (2006). Single breath N₂-test and exhaled nitric oxide in men. *Respiratory Medicine*, 100, 1013–1019.
8. Gao, Z. (2003). *The anti-oxidant effect of nitric oxide*. Free radical and radiation biology program, (5), Iowa 2.
9. Gustafsson L.E, Leone A.M, 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.
10. Turktas, H, Oguzulgen, I.K, Kokturk, N, Memis, L, Erbas, D. (2003). Correlation of exhaled nitric oxide levels and airway inflammation markers in stable asthmatic patients. *Journal of Asthma*, 40(4), 425-30.
11. Korotcenkov, G. (2007). Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?, *Materials Science and Engineering*, 139, 1-23.
12. Korotchenkov, G.S., Dmitriev, S.V., Brynzari, V.I., (1999). Processes development for low cost and low power consuming SnO₂ thin film gas sensors (TFGS). *Sensors and Actuators B*, 54, 202–209.
13. Barsan, N., Koziej, D., Weimar, U., (2007). Metal oxide-based gas sensor research: How to?, *Sensors and Actuators*, 121, 18–35.

14. Çolak, Z. (2008). *Anodik Oksidasyon Yöntemi ile Üretilen Titanyum Oksit Nanotüplerin Hidrojen Gazı Algılama Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Gebze, 33-39.
15. 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.
16. Baytöre, C. (2013). *Değişik fonksiyonel gruplara sahip kaliksaren molekülleri kullanılarak organik uçucu gaz sensörlerinin geliştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 16-21.
17. Karaduman, I. (2013). *Grafen yapıların karbon oksit ortamında elektriksel karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Ankara, 24-32.
18. Grossmann K., Weimar U., Barsan N. (2013). Semiconductors and Semimetals. *Semiconducting Metal Oxides Based Gas Sensors*, 8, 261–282.
19. Johnson, Richard W. Hultqvist, Adam Bent, Stacey F. (2014). A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications. *Materials Today*, 7(5), 236-246.
20. Gao, X.D., Li, X.M., Yu, W.D. (2004). Deposition of polycrystalline ZnO thin films by successive ionic layer adsorption and reaction process (SILAR). *Wuji Cailiao Xuebao/Journal of Inorganic Materials*, 19(5): 85–111.
21. Yongxiang L., Adrian T., Wojtek W., Kosmas G., Kourosh K., (2003). Investigation of the oxygen gas sensing performance of Ga₂O₃ thin films with different dopants. *Sensors and Actuators B*, 93, 431–434.
22. Kyung H. K.,Y. Yoshihara,Y. Abe, M. Kawamura, T. Kiba, T. Endo. (2015). Effects of Ni dopant on structural properties of zinc oxide nanorods. *Superlattices and Microstructures*, 77, 101-107.
23. Paraguay D., Yoshida M.F., Morales M., Solis J., Estrada L. W. (2000). Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants on the response of thin film ZnO gas sensor to ethanol vapour. *Thin Solid Films*, 373, 137–140.
24. Shao, C., Chang, Y., Long, Y. (2014). High performance of nanostructured ZnO film gas sensor at room temperature. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 204, 666–672.
25. İnternet: Hava Kirliliği ve Kirleticiler, URL: <http://www.sahakk.sakarya.edu.tr/>, Son Erişim Tarihi: 16.01.2018.
26. Taştaltın, N. (2010). *Palladyum, Niobyum, Tantalyum nanotellerin üretilmesi ve hidrojen gazını algılama özelliklerinin incelenmesi*. Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Gebze, 7-9.

27. Wetchakun, K., Samerjai, T., Tamaekong, N., Liewhiran, C., Siriwong, C., Kruefu, V., Wisitsoraat, A., Tuantranont, A. and Phanichphant, S. (2011). Semiconducting metal oxides as sensors for enviromentally hazardous gases. *Sensors And Actuators B*, 160(2), 580-591.
28. İnternet: Oksit Emisyonları Azot Oksit Emisyonları ve Çevresel Açidan Değerlendirilmesi, URL: <http://akademikpersonel.kocaeli.edu.tr/>, Son Erişim Tarihi: 25.05.2018.
29. Kılıç K., Behçe R., Aydın S., Aydın H. (2009). *Dizel motorlarında azot oksitlerinin oluşumu ve kontrol yönetimleri*. 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu, (IATS'09), 1-9.
30. Constantin S.L., Mitu D.E. (2013). *Simplified mechanism used to estimate the NO_x emission of Diesel engine*. *Proceedings of the 2nd International Conference on Manufacturing Engineering*. Quality and Production Systems, 5, 81-93.
31. İnternet: Kirleticilerin insan sağlığı ve çevre üzerindeki etkileri, URL: <http://www.yildiz.edu.tr/>, Son Erişim Tarihi: 24.05.2019.
32. Ampuero, S., Bosset, J.O. (2003). The electronic nose applied to dairy products: a review. *Sensors and Actuators B*, 94, 1-12.
33. Karaduman I. (2017). *Kompleks zeolit modifiyeli gaz sensörünün tasarımı ve karakterizasyonu*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Ankara, 5-8.
34. Pugh D.C., Luthra V., Singh A., Parkin I.P. (2015). Enhanced gas sensing performance of indium doped zinc oxide nanopowders. *RSC Advance*, 5, 85767-85774.
35. Yan, W., Hu, M., Wang, D. and Li, C. (2015). Room temperature gas sensing properties of porous silicon V₂O₅ nanorods composite. *Applied Surface Science*, 346(2), 398-405.
36. Hassan M.M., Khan W., Mishra P., Islam S.S., Naqvi A.H. (2017). Enhancement in alcohol vapor sensitivity of Cr doped ZnO gas sensor. *Materials Research Bulletin*, 93, 391-400.
37. Zhang B., Gao P.X. (2019). Metal oxide nanoarrays for chemical sensing: A review of fabrication methods, sensing modes, and their inter-correlations. *Frontiers in Materials*, 6, 3-10.
38. Yuan Z., Li R., Meng F., Zhang J., Zuo K., Han E. (2019). Approaches to enhancing gas sensing properties: A review. *Sensors*, 19, 2-25.
39. Dey A. (2018). Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Materials Science & Engineering B*, 229, 206-217.

40. Brook T.E., Narayanaswamy R. (1998). Polymeric films in optical gas sensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 51, 77–83.
41. Kosterev A.A., Tittel F.K., Serebryakov D. V., Malinovsky A.L., Morozov I. V. (2005). Applications of quartz tuning forks in spectroscopic gas sensing. *Review of Scientific Instruments*, 76, 043105-043123.
42. Reindl L.M., Pohl A., Scholl G., Weigel R. (2001). SAW-Based radio sensor systems. *IEEE Sensors Journal*, 1, 69–78.
43. Sypien, L. B., Radecka, M., Rekas, M., Swierczek, K., Mauke, M. K., Graule, T. and Zakrzewska, K. (2015). Grain size dependent gas sensing properties of TiO₂ nanomaterials. *Sensors and Actuators B*, 211(2), 67-76.
44. Karaduman I., Demir M., Yıldız D.E., Acar S. (2015). CO₂ gas detection properties of a TiO₂/Al₂O₃ heterostructure under UV light irradiation. *Physica Scripta*, 90, 055802-055812.
45. Cantalini C., Valentini L., Lozzi L., Armentano I., Kenny J.M., Santucci S. (2003). NO₂ gas sensitivity of carbon nanotubes obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 93, 333–337.
46. Wang, Z., Hu, M., Wei, Y., Liu, J. and Qin, Y. (2016). Low temperature NO₂ sensing properties and morphology controllable solvothermal synthesis of tungsten oxide nanosheets nanorods. *Applied Surface Science*, 362(2), 525-531.
47. Gionco C., Fabbri D., Calza P., Paganini M. C. (2016). Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Tests of N-Doped Zinc Oxide: A New Interesting Photocatalyst. *Journal of Nanomaterials* 10, 1155-1157.
48. Coman T., Timpu D., Nica V., Catalin V., Rambu A. P., Stoian G., Olaru M., Ursu C. (2017). Sequential PLD in oxygen/argon gas mixture of Al-doped ZnO thinfilms with improved electrical and optical properties. *Applied Surface Science*, 2, 13-21.
49. Seiyama, T., Kato, A., Fujiishi, K. and Nagatani, M. (1962). *A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films*. *Analytical Chemistry*, 34, 1502-1503.
50. Choi K.J., Jang H.W. (2010). One-dimensional oxide nanostructures as gas-sensing materials: Review and issues. *Sensors*, 10, 4083–4099.
51. Kılıç A. (2018). *Nefesten biyomarker tespiti için metal oksit tabanlı kimyasal sensörlerin araştırılması ve geliştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Gebze, 8-11.
52. Pearton S. J., Norton D. P., Ip K., Heo Y. W., and Steiner T. (2005). Recent progress in processing and properties of ZnO. *Progress in Materials Science*, 50(3), 293–340.

53. Zhou, Q., Chen, W. Xu, L., Kumar, R., Gui, Y., Zhao, Z., Tang, C., Zhu, S. (2017). Highly sensitive carbon monoxide (CO) gas sensors based on Ni and Zn doped SnO₂ nanomaterials. *Ceramics International*, 44, 4392–4399.
54. Wang, C., Yin, L., Zhang, L., Xiang, D., Gao, R. (2010). Metal oxide gas sensors: Sensitivity and influencing factors. *Sensors*, 10, 2088–2106.
55. Gawali S.R., Patil V.L., Deonikar V.G., S.S. Patil, D.R. Patil, P.S. Patil, J. Pant. (2018). Ce doped NiO nanoparticles as selective NO₂ gas sensor.. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 114, 28–35.
56. Fomekong, R., Kamta, H. M., Lambi, J., Lahem, D., Eloy, P., Debliquy, M., Delcorte, A. (2018). A sub-ppm level formaldehyde gas sensor based on Zn-doped NiO prepared by a co-precipitation route. *Journal Alloys and Compound*, 731, 1188–1196.
57. Urasinska-Wojcik B., Vincent T.A., Chowdhury M.F., Gardner J.W. (2017). Ultrasensitive WO₃ gas sensors for NO₂ detection in air and low oxygen environment. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 239, 1051–1059.
58. Luo Y., Zhang C., Zheng B., Geng X., Debliquy M. (2017). Hydrogen sensors based on noble metal doped metal-oxide semiconductor: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 20386–20397.
59. Rambu A.P., Ursu L., Iftimie N., Nica V., Dobromir M., Iacomi F. (2013). Study on Ni-doped ZnO films as gas sensors. *Applied Surface Science*, 280, 598–604.
60. Lin, Z., Li, N., Chen, Z., Fu, P. (2017). The effect of Ni doping concentration on the gas sensing properties of Ni doped SnO₂. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 239, 501–510.
61. Ganesh, R. S., Durgadevi, E., Navaneethan, M., Patil, V. L., Ponnusamy, S., Muthamizhchelvan, C., Kawasaki, S., Patil, P. S., Hayakawa, Y. (2017). Controlled synthesis of Ni-doped ZnO hexagonal microdiscs and their gas sensing properties at low temperature. *Chemical Physics Letters*, 689, 92–99.
62. Wang, Z., Tian, Z., Han, D., Gu, F. (2016). Highly Sensitive and Selective Ethanol Sensor Fabricated with In- Doped 3DOM ZnO. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8, 5466-5474.
63. Bharath, S. P., Bangera, K. V, Shivakumar, G. K. (2018). Enhanced gas sensing properties of indium doped ZnO thin films. *Superlattices and Microstructures*, 124, 72–78.
64. Nause, J. (1999). ZnO Broadens The Spectrum. *Review*, 12(9), 28-29.

65. Tutlu, F. (2016). *Gaz algılayıcı olarak kullanılmak üzere ZnO tetrapod nanoyapıların CDV yöntemiyle üretilmesi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze, 2-11.
66. Guo Y.J., Zhao C., Zhou X.S., Li Y., Zu X.T., Gibson D., Fu Y.Q. (2015). Ultraviolet sensing based on nanostructured ZnO/Si surface acoustic wave devices. *Smart Materials and Structures*, 24, doi:10.1088/0964-1726/24/12/125015.
67. Scharrer M., Wu X., Yamilov A., Cao H., Chang R.P.H.. (2005). Fabrication of inverted opal ZnO photonic crystals by atomic layer deposition. *Applied Physics Letters*, 86, 1–3.
68. Liang S., Sheng H., Liu Y., Huo Z., Lu Y., Shen H. (2001). ZnO Schottky ultraviolet photodetectors. *Journal of Crystal Growth*, 225, 110–113.
69. Ryu Y., Lee T.S., Lubguban J.A., White H.W., Kim B.J., Park Y.S., Youn C.J. (2006). Next generation of oxide photonic devices: ZnO-based ultraviolet light emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 88, 86–89.
70. Ryu Y.R., Lee T.S., Lubguban J.A., White H.W., Park Y.S., Youn C.J. (2005). ZnO devices: Photodiodes and p-type field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 87, 1–3.
71. Koch R.N., Timbrel M H., Lamb P Y. (1995). The influence of film crystallinity on the coupling efficiency of ZnO optical modulator waveguides. *Semiconductor Science and Technology*, 10, 1523–1527.
72. Zhang Q., Dandeneau C.S., Zhou X., Cao C. (2009). ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells. *Advanced Materials*, 21, 4087–4108.
73. Lee Y.J., Ruby D.S., Peters D.W., McKenzie B.B., Hsu J.W.P. (2008). ZnO nanostructures as efficient antireflection layers in solar cells. *Nano Letters*, 8, 1501–1505.
74. Oseni S.O., Kaviyarasu K., Maaza M., Sharma G., Pellicane G., Mola G.T. (2018). ZnO:CNT assisted charge transport in PTB7:PCBM blend organic solar cell. *Journal of Alloys and Compounds*, 748, 216–222.
75. Meng P., Gu S., Wang J., Hu J., He J. (2018). Improving electrical properties of multiple dopant ZnO varistor by doping with indium and gallium. *Ceramics International*, 44, 1168–1171.
76. Myzaferi A., Reading A.H., Cohen D.A., Farrell R.M., Nakamura S., Speck J.S., Denbaars S.P. (2016). ZnO oxide clad limited area epitaxy semipolar III-nitride laser diodes. *Optics Express*, 25 (10), 12490–12498.

77. Layek A., Stanish P.C., Chirmanov V., Radovanovic P. V. (2015). Hybrid ZnO-based nanoconjugate for efficient and sustainable white light generation. *Chemistry of Materials*, 27, 1021–1030.
78. Song J., Zhang Y., Xu C., Wu W., Wang Z.L. (2011). Polar charges induced electric hysteresis of ZnO nano/microwire for fast data storage. *Nano Letters*, 11, 2829–2834.
79. Du X.Y., Fu Y.Q., Tan S.C., Luo J.K., Flewitt A.J., Maeng S., Kim S.H., Choi Y.J., Lee D.S., Park N.M., Park J., Milne W.I. (2007). ZnO film for application in surface acoustic wave device. *Journal of Physics: Conference Series*, 76, 012035.
80. Wasa K., Tsubouchi K., Mikoshiba N. (1980). Photoacoustic measurement of non-radiative states and defects in CdS and Si with ZnO transducer. *Japanese Journal of Applied Physics*, 19, 475–478.
81. Bhatia D., Sharma H., Meena R.S., Palkar V.R. (2016). A novel ZnO piezoelectric microcantilever energy scavenger: Fabrication and characterization. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 9, 45–52.
82. Aoun Y., Benhaoua B., Benramache S., Gasmi B. (2015). Effect of annealing temperature on structural, optical and electrical properties of zinc oxide (ZnO) thin films deposited by spray pyrolysis technique. *Optik*, 126, 5407–5411.
83. İnternet: ZnO metal oxide, URL: <http://webofknowledge.com/ZnO-metal-oxide/>, Son Erişim Tarihi: 04.05.2019.
84. Çoban, Ö. (2012). *ZnO ince filmlerin gaz sensör özelliğinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Erzurum, 6-9.
85. Gençyılmaz, O. (2013). *ZnO Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Co Katkısının Etkisi*. Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Eskişehir, 5-9.
86. Ozgur Ü., Hofstetter D., Morkoç H. (2010). ZnO devices and applications: A review of current status and future prospects. *Proceedings of the IEEE*, 98, 1255–1268.
87. Aydın H. (2013). *ZnO esaslı nanoyapılı yarıiletken ince filmlerin büyütülmesi ve gaz sensörlerinin üretilmesi*. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Elâzığ, 4-8.
88. Ioffe B.L., Fadin V.S., Lipatov L.N., Ioffe B.L., Fadin V.S., Lipatov L.N. (2010). General properties of ZnO. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, doi:10.1017/cbo9780511711817.002.

89. Prabhakar R., Sudarsan R., Ko K.J., Park K.K., Yu Y.T. (2013). Synthesis of flower-like ZnO microstructures for gas sensor applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 178, 107–112.
90. Zhu, L., Zeng, W. (2017). Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review. *Sensors and Actuators A: Physical*, 267, 242–261.
91. Ramgir N.S., Ghosh M., Veerender P., Datta N., Kaur M., Aswal D.K., Gupta S.K. (2011). Growth and Gas Sensing Characteristics of p- and n- type ZnO Nanostructures. *Sensors and Actuators B*, 156, 875–880.
92. Korotcenkova G., Cho B.K., (2011). Instability of metal oxide-based conductometric gas sensors and approaches to stability improvement (short survey). *Sensors and Actuators B*, 156, 527–538.
93. Hjiri, M., Dhahri, R., El Mir, L., Alamri, H., Bonavita, A., Iannazzo, D., Leonardi, S. G., Neri, G. (2017). CO sensing characteristics of In-doped ZnO semiconductor nanoparticles. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2, 34–40.
94. Kaur M., Kailasaganapathi S., Ramgir N., Datta N., Kumarb S., Debnath A.K., Aswal D.K., Gupta S.K. (2017). Gas dependent sensing mechanism in ZnO nanobelt sensor, *Applied Surface Science*, 394, 258–266.
95. Oh E., Choi H.Y., Jung S.H., Cho S., Kim J.C., Lee K.H., Kang S.W., Kim J., Yun J.Y., Jeong S.H. (2009). High-performance NO₂ gas sensor based on ZnO nanorod grown by ultrasonic irradiation. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 141, 239–243.
96. Xu J., Han J., Zhang Y., Sun Y., Xie B. (2008). Studies on alcohol sensing mechanism of ZnO based gas sensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 132, 334–339.
97. Shen W., Zhao Y., Zhang C. (2005). The preparation of ZnO based gas-sensing thin films by ink-jet printing method. *Thin Solid Films*, 483, 382–387.
98. Devi G. S., Subrahmanyam V. B., Gadkari S.C., Gupta S.K. (2006). NH₃ gas sensing properties of nanocrystalline ZnO based thick films. *Analytica Chimica Acta*, 568, 41–46.
99. Oliveira R.M., Vieira M.S., Silva M.M. (2019). Enhancement of acetylene gas sensing properties for a ZnO-based gas sensor produced by plasma immersion ion implantation and deposition. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 93, 339–344.
100. Zhu L., Zeng W., Ye H., Li Y. (2018). Volatile organic compound sensing based on coral rock-like ZnO. *Materials Research Bulletin*, 100, 259–264.
101. Leskelä M., Ritala M. (2002). Atomic layer deposition (ALD): From precursors to thin film structures. *Thin Solid Films*, 409, 138–146.

102. Salavati-Niasari, M., Soofivand, F., Sobhani-Nasab, A., Shakouri-Arani, M., Yeganeh Faal, A., Bagheri, S. (2016). Synthesis, characterization, and morphological control of ZnTiO₃ nanoparticles through sol-gel processes and its photocatalyst application. *Advanced Powder Technology*, 27, 2066–2075.
103. 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. *Journal of Electronic Materials*, 46, 4017–4023.
104. Yildirim, M. A., Yildirim, S. T., Sakar, E. F., Ateş, A. (2014). Synthesis, characterization and dielectric properties of SnO₂ thin films. *Spectrochimica Acta-Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133, 60–65.
105. Çorlu, T., Karaduman, I., Yildirim, M. A., Ateş, A., Acar, S. (2017). Effect of Doping Materials on the Low-Level NO Gas Sensing Properties of ZnO Thin Films. *Journal of Electronic Materials*, 2017, 46, 3995–4002.
106. Patil, V. L., Vanalakar, S. A., Patil, P. S., Kim, J. H. (2016). Fabrication of nanostructured ZnO thin films based NO₂ gas sensor via SILAR technique. *Sensors Actuators, B Chemical*, 239, 1185–1193.
107. Gao X.D., Li X.M., Yu W.D. (2004). Synthesis and optical properties of ZnO nanocluster porous films deposited by modified SILAR method. *Applied Surface Science*, 229, 275–281.
108. Lupan, O., Shishiyau, S., Chow, L., Shishiyau, T. (2008). Nanostructured zinc oxide gas sensors by successive ionic layer adsorption and reaction method and rapid photothermal processing. *Thin Solid Films*, 516, 3338–3345.
109. Yıldırım, M. A. (2010). *SILAR tekniği ile büyütülen ZnO ve CdO ince filmlerinin karakterizasyonu ve sandviç yapılarda kullanılması*. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Erzurum, 67-72.
110. İnternet: Scanning Electron Microscope. URL: <http://biosciencenotes.com/scanning-electron-microscope-sem/>, Son Erişim Tarihi: 16.06.2018.
111. İnternet: Wilhelm Röntgen discovers the X-ray, November 8, 1895, URL: <https://www.edn.com>, Son Erişim Tarihi: 08.11.2018.
112. Monshi A., Foroughi M. R., Monshi M. R. (2012). Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2, 154-160.
113. Çorlu, T. (2017). *Zn_{1-x}C_xO kompleks MOS sensörlerinde sıcaklığa bağlı gaz algılama özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Ankara, 32-36.

114. Barin Ö. (2016). *Ultraviyole ışık altında HfO₂ yarıiletken numunelerinin gaz algılama özelliklerinin belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Ankara, 32-34.
115. Soltabayev B., Yildirim M.A., Ates A., Acar S. (2019). The effect of indium doping concentration on structural, morphological and gas sensing properties of IZO thin films deposited SILAR method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 101, 28–36.
116. Memişoğlu, G. (2010). *Mavi ışık yayan bir organik diyotta perilen diimid türevi kullanımının etkisi üzerine bir empedans çalışması*. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 1-2.
117. Dönmez A. (2008). *PN ve PIN eklem tipi aygıtlarda empedans analizi*. Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Muğla, 32-38
118. Ubale A.U., Dhokne R.J., Chikhlikar P.S., Sangawar V.S., Kulkarni D.K. (2006). Characterization of nanocrystalline cadmium telluride thin films grown by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Bulletin of Materials Science*, 29, 165–168.
119. Pathan H. M. and Lokhande C. D. (2004). Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Bulletin of Materials Science*, 27(2), 85-111.
120. Major S., Banerjee A., Chopra K.L., Nagpal K.C. (1986). Thickness-dependent properties of indium-doped ZnO films. *Thin Solid Films*, 142(1), 19-30.
121. Thambidurai, M., Young, J., Kang, C., Muthukumarasamy, N., Song, H., Song, J., Ko, Y., Velauthapillai, D., Lee, C. (2014). Enhanced photovoltaic performance of inverted organic solar cells with In-doped ZnO as an electron extraction layer. *Renewable Energy*, 66, 433–442.
122. Singh, G., Shrivastava, S. B., Jain, D., Pandya, S., Shripathi, T., Ganesan, V. (2010). Effect of indium doping on zinc oxide films prepared by chemical spray pyrolysis technique. *Bulletin of Materials Science*, 33, 581–587.
123. Chava, R. K., Kang, M. (2017). Improving the photovoltaic conversion efficiency of ZnO based dye sensitized solar cells by indium doping. *Journal of Alloys and Compounds*, 692, 67–76.
124. Hafdallah, A., Yanineb, F., Aida, M. S., Attaf, N. (2011). In doped ZnO thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 7267–7270.
125. Caglar, Y., Zor, M., Caglar, M., Ilcan, S. (2006). Influence of the indium incorporation on the structural and electrical properties of zinc oxide films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 8, 1867–1873.

126. Tarwal, N. L., Patil, A. R., Harale, N. S., Rajgure, A. V, Suryavanshi, S. S., Bae, W. R.; Patil, P. S., Kim, J. H., Jang, J. H. (2014). Gas sensing performance of the spray deposited Cd-ZnO thin films. *Journal of Alloys Compounds*, 598, 282–288.
127. Shokry Hassan H., Kashyout A.B., Morsi I., Nasser A.A., Ali I. (2014). Synthesis, characterization and fabrication of gas sensor devices using ZnO and ZnO:In nanomaterials. *Journal of Basic and Applied Sciences*, 3, 216–221.
128. Zou C., Liang F., Xue S. (2015). Synthesis and oxygen vacancy related NO₂ gas sensing properties of ZnO:Co nanorods arrays grown by a hydrothermal method. *Applied Surface Science*, 353, 1061–1069.
129. Kaur M., Chauhan S.V.S., Sinha S., Bharti M., Yakhmi J. V., Mohan R., Gupta S.K. (2009). Application of Aligned ZnO Nanowires/Nanobelts as a Room Temperature NO Gas Sensor. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9, 5293–5297.
130. Godavarti U., Mote V.D., Dasari M. (2017). Precipitated nickel doped ZnO nanoparticles with enhanced low temperature ethanol sensing properties. *Modern Electronic Materials*, 3, 179–185.
131. Chandrasekhar M., Kumar D.K., Pattanayak R., Kumar P. (2017). Dielectric relaxation and conduction mechanism studies of BNT-BT-BKT ceramics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 111, 160–166.
132. Pradhan A. K., Nath T. K., Saha S. (2017). Impedance spectroscopy and electric modulus behavior of Molybdenum doped Cobalt–Zinc ferrite. *Materials Research Express*, 4, 076107.
133. Chaari M., Belgacem R.B., Matoussi A. (2017). Impedance analysis, dielectric relaxation and modulus behaviour of ZnO-Sn₂O₃ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 726, 49-56.
134. Kumar M., Shankar S., Brijmohan A., Kumar S., Thakur O.P., Ghosh A.K. (2017). Impedance spectroscopy and conductivity analysis of multiferroic BFO–BT solid solutions. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, 381 379–386.
135. Patel M., Kim J. (2017). Optical properties and impedance spectroscopy analyses for microscale Si pillar solar cells. *Data in Brief*, 14, 1–5.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : SOLTABAYEV, Baktiyar
 Uyuğu : Kazakistan
 Doğum tarihi ve yeri : 28.06.1988, Kazakistan
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (539) 460 59 99
 e-mail : baktiyar.soltabayev@gazi.edu.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi, Türkiye / Fizik	Devam Ediyor
Yüksek lisans	L.N. Gumilev Avrasya Milli Üniversitesi / Nükleer Fizik	2013
Lisans	L.N. Gumilev Avrasya Milli Üniversitesi, Astana, Kazakistan / Nükleer Fizik	2011
Lise	Üstün Yetenekli Çocuklar İçin Fizik ve Matematik Lisesi	2006

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2013-2014	Kazakistan Cumhuriyeti Sanayi ve Yeni Teknolojiler Bakanlığı, Atom Enerjisi Kurumu, Astana, Kazakistan	Kamu Görevlisi
2012-2013	L.N. Gumilev Avrasya Milli Üniversitesi, Astana, Kazakistan	Laboratuvar Asistanı

Yabancı Dil

Kazakça, Rusça, İngilizce

Hobiler

Yüzme, Masa Tenisi, Voleybol, Futbol, Satranç, Kitap Okuma

SCI kapsamında Taranan Dergilerde Yapılan Yayınlar

1. Soltabayev B., Karaduman Er I., Surel H., Coşkun A., Yıldırım M.A., Ateş A., Acar S.. (2019). Influence of Ni doping on the nitric oxide gas sensing properties of $Zn_{1-x}Ni_xO$ thin films synthesized by silar method. *Materials Research Express*, 6, 086419. doi:10.1088/2053-1591/ab1dce.
2. Soltabayev B., Hilal Kurt H., Acar S., Salamov B.G.. (2019). Influence of Temperature on the Peculiarities of Electret State in Microporous Zeolite, *Journal of Electronic Materials*, 25, 1-9. doi:10.1007/s11664-019-07210-w.
3. Soltabayev B., Yıldırım M.A., Ateş A., Acar S.. (2019). The effect of indium doping concentration on structural, morphological and gas sensing properties of IZO thin films deposited SILAR method, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 101, 28–36. doi:10.1016/j.mssp.2019.05.026.

Bildiriler

1. Soltabayev B., Özer M., Bunyatova U., Koçum I.C., Salamov B.G., Acar S.. (2017). *The effect of electric field on the transport properties of the porous zeolite microstructure*. 1th International conference on advances in science and arts (ICASA 2017), İstanbul.
2. Sürel H., Çağırtekin A.O., Soltabayev B., Yıldırım M.A., Ateş A., Acar S. (2017). *The Effect of Electrode Materials on the Gas Sensing Properties of Ni Doped ZnO Films*. International Congress on Chemistry and Materials Science (ANCON 2017), Ankara.
3. Soltabayev B., Sbeta M., Nurtayeva T., Çağırtekin A.O., Karaduman I., Yıldız A., Acar S. (2018). *Temperature dependence complex impedance analyzes of Al doped ZnO*. 1st International Symposium on Graduate Research in Science (ISGRS 2018), İstanbul.
4. Nurtayeva T., Çağırtekin A.O., Soltabayev B., Sbeta M., Karaduman I., Yıldız A., Acar S. (2018). *The effect of stabilizers on dielectric properties of ZnO nanoparticles*. 1st International Symposium on Graduate Research in Science (ISGRS 2018), İstanbul.
5. Çağırtekin A., Soltabayev B., Sbeta M., Nurtayeva T. Karaduman I., Yıldız A., Acar S. (2018). *Al doped ZnO thin film gas sensor for CO gas*. 1st International Symposium on Graduate Research in Science (ISGRS 2018), İstanbul.
6. Sbeta M., Togzhan T., Çağırtekin A.O., Soltabayev B., Karaduman I., Yıldız M, Acar S. (2018). *Study of the solvent influence on the structural, morphological and optical properties of ZnO thin films coated Sol-Gel method*. 1st International Symposium on Graduate Research in Science (ISGRS 2018), İstanbul.
7. Soltabayev B., Nurtayeva T, Çağırtekin A.O., Yildirim M.A., Acar S. (2019). *Enhanced gas sensing properties of Indium doped ZnO thin films by fabricated SILAR method*. 2nd International Congress on Engineering and Life Science (ICELIS 2019), Kastamonu.

8. Nurtayeva T, Soltabayev B., Çağırtekin A.O., Sbeta M., Yıldız A., Acar S.. (2019). *Investigation of electrical properties of Al-doped ZnO thin films with different solvents*. 2nd International Congress on Engineering and Life Science (ICELIS 2019), Kastamonu.
9. Horoz B., Yıldırım S.T., Soltabayev B., Yıldırım M.A., Ateş A., Acar S. (2019). *CO gas sensing properties of In₂O₃ thin films synthesized by SILAR method*. MAS European International Congress On Mathematics-Engineering-Natural&Medical Sciences-V, Erzurum.
10. Soltabayev B., Karaduman Er I., Yıldırım M.A., Ateş A., Acar S. (2019). *Influence of the indium doping concentration on the structural and electrical properties of ZnO*. 4th International Conference on Material Science and Technology in Kızılcahamam (IMSTEC 2019), Ankara.



GAZİ GELECEKTİR..



Gazî gelecektir...

