

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NEFESTEN BİYOMARKER TESPİTİ İÇİN METAL OKSİT
TABANLI KİMYASAL SENSÖRLERİN ARAŞTIRILMASI VE
GELİŞTİRİLMESİ**

ALP KILIÇ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2018

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NEFESTEN BİYOMARKER TESPİTİ İÇİN
METAL OKSİT TABANLI KİMYASAL
SENSÖRLERİN ARAŞTIRILMASI VE
GELİŞTİRİLMESİ

ALP KILIÇ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. ZAFER ZİYA ÖZTÜRK

GEBZE
2018

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**RESEARCH AND DEVELOPMENT OF
METAL OXIDE BASED CHEMICAL
SENSORS FOR DETECTION OF
BIOMARKERS IN EXHALED BREATH**

ALP KILIÇ
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE**
DEPARTMENT OF PHYSICS

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. ZAFER ZİYA ÖZTÜRK

GEBZE
2018

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27/06/2018 tarih ve 2018/33 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 13../07../2018 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Alp KILIÇ'ın tez çalışması Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Zafer Ziya ÖZTÜRK



ÜYE

: Prof. Dr. Lütfi ARDA



ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Serkan BÜYÜKKÖSE



ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Bu tez çalışması kapsamında; nefes analizi uygulamalarında kullanılmak üzere farklı nano yapılara sahip TiO_2 malzemeler, anodizasyon ve hidrotermal yöntemleri kullanılarak üretilip sensör özelliklerinin geliştirilmesi için Ag, Pd gibi metaller ve Co_3O_4 parçacıklar ile fonksiyonel hale getirilmişlerdir. Üretilen örneklerin yapısal ve morfolojik özellikleri X-ışınları kırınımı analizi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi (EDX) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi(XPS) yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Ardından üretilen örneklerin sensör yapısını alabilmesi için yüzeyleri termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak Au elektrotlar ile kaplanmıştır. Gaz sensör testleri ise insan nefesinde hastalık belirteci özelliği gösteren asetona ve bu gazla aynı ortamda bulunabilen hidrojen, etanol, tolüen, ksilen gibi interferans gazlara karşı farklı çalışma sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Yüzeyi Ag ile fonksiyonel hale getirilmiş TiO_2 nano çubuklar 0,25 ppm asetonu algılayıp aynı zamanda seçici bir özellik göstererek 0,035 ppm etanole karşı duyarsız kalmasıyla nefes analizi uygulamalarında diyabet hastalığının teşhisi için kullanılmaya aday bir sensör özelliği sergilemiştir. Yapılan gaz ölçüm sonuçlarına göre katkısız ve fonksiyonel hale getirilmiş farklı TiO_2 nano yapıdaki gaz sensörlerinin algılama özellikleri tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Nefes Analizi, Fonksiyonelleştirme, TiO_2 , Nano Çubuk, Nano Tüp, Gaz Sensörü.

SUMMARY

In this thesis, different nanostructured TiO₂ samples as nanotubes and nanorods were synthesized with hydrothermal and anodization methods for using human exhaled breath analysis applications. Then, the surface functionalization was held with noble metals (Ag, Pd) and Co₃O₄ particles via thermal evaporation and cathodic deposition, respectively. X-ray diffraction analysis (XRD), scattering electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectrometry (EDX) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to characterize fabricated samples. For gas sensor measurements, Au electrodes was deposited on the surface of the samples by thermal evaporation method. Fabricated sensors were exposed to some of the human breath markers such as acetone and various interference gases (hydrogen, ethanol, toluene, xylene) at different operation temperatures. TiO₂ nanorods with functionalised Ag sensors was sensed extremely low concentration (0,25 ppm) of acetone while wasn't sensed ethanol. Thus, it could be a candidate sensor for using human exhaled breath analysis. According the sensor measurement results, the sensing properties of the different nanostructural TiO₂ sensors was discussed.

Key Words: Human Exhaled Breath Analysis, Functionalization, TiO₂, Nanorod, Nanotube Gas Sensor.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bilgisini ve sabrını hiçbir zaman eksik etmeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Zafer Ziya ÖZTÜRK'e,

Tez çalışmam boyunca yönlendirmeleri ile her zaman yanımda olarak tecrübelerini aktaran değerli hocam Dr. Serkan BÜYÜKKÖSE'ye,

Yüksek lisans tez jürimde yer alan Prof. Dr. Lütfi ARDA'ya,

Karakterizasyon işlemleri sırasında yardımlarını eksik etmeyen Doç. Dr. Leyla ÇOLAKEROL ASLAN, Dr. Derya ATAÇ ve Ahmet Nazım'a,

Gebze Teknik Üniversitesi Sensör Grubu'na dahil olduğum ilk andan itibaren tüm bildiklerini eksiksiz olarak aktarmaya çalışan ve tez çalışmalarımın başladığı ilk günden tamamlandığı ana kadar sergilediği arkadaşça ve öğretici tavrıyla yanımda olan Onur ALEV'e,

Başta Çiğdem ÇAKIRLAR ve Dr. Neslihan SARICA olmak üzere Sensör Grubu'nda yer alan tüm çalışma arkadaşlarıma,

Yüksek lisans eğitimim boyunca derslerini aldığım, bilgilerinden faydalandığım Gebze Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü hocalarına, Prof. Dr. Numan AKDOĞAN'a,

Bu tez çalışmasına konu olan 116M201 numaralı 'Nefeste Biyomarker Molekül Tespiti için Kimyasal Sensör Dizisi Geliştirilmesi' isimli projede çalışmama olanak sağlayarak maddi desteklerini sunan TÜBİTAK'a,

Ve son olarak eğitim hayatım boyunca her zaman yanımda olan aileme desteklerini her zaman hissettirdikleri için,

sonsuz sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım...

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Gaz Sensörünün Genel Tanımı ve Gaz Sensörü Çeşitleri	3
2.2. Kimyasal Gaz Sensörleri	4
2.3. Gaz Sensörünün Parametreleri	4
2.3.1. Hassasiyet	5
2.3.2. Dayanıklılık ve Tekrarlanabilirlik	6
2.3.3. Tepki ve Temizlenme Süreleri	6
2.4. Metal Oksit Gaz Sensörleri	7
2.4.1. TiO ₂ Tabanlı Gaz Sensörleri	9
2.4.2. Gaz Algılama Mekanizması	10
2.4.2.1. Oksijenin Adsorpsiyonu	11
2.4.2.2. Yüzey İletkenliği	12
2.4.3. Gaz Algılama Özelliklerinin Geliştirilmesi	15
2.4.3.1. Nano Yapı Etkisi	15
2.4.3.2. Yüzeyi Fonksiyonelleştirme	16
2.5. Metal Oksit Gaz Sensörlerinin Uygulama Alanları	17
2.5.1. Nefes Analizi	17
3. DENEYSEL YÖNTEM ve BULGULAR	19
3.1. Katkısız TiO ₂ Nano Tüplerin ve TiO ₂ /Co ₃ O ₄ Hetero Yapıların Üretilmesi	19

3.1.1. Katkısız TiO_2 Nano Tüplerin ve $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ Hetero Yapıların Yapısal Karakterizasyonları	20
3.2. Katkısız ve Yüzeyi Fonksiyonel Hale Getirilmiş TiO_2 Nano Çubukların Üretilmesi	24
3.2.1. Katkısız TiO_2 Nano Çubukların Üretilmesi ve Yapısal Karakterizasyonu	24
3.2.2. TiO_2 Nano Çubukların Yüzeyinin Fonksiyonel Hale Getirilmesi ve Yapısal Karakterizasyonu	31
3.3. Üretilen Nano Yapıların Gaz Sensörü Aygıtına Dönüşmesi	33
3.4. Gaz Sensörü Ölçümleri	34
3.4.1. Katkısız TiO_2 Nano Tüplerin ve $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ Hetero Yapıların Gaz Ölçüm Sonuçları	36
3.4.2. Katkısız TiO_2 Nano Çubukların Gaz Ölçüm Sonuçları	38
3.4.3. Yüzeyi Pd ile Fonksiyonel Hale Getirilmiş TiO_2 Nano Çubukların Gaz Ölçüm Sonuçları	40
3.4.4. Yüzeyi Ag ile Fonksiyonel Hale Getirilmiş TiO_2 Nano Çubukların Gaz Ölçüm Sonuçları	42
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	46
KAYNAKLAR	48
ÖZGEÇMİŞ	54
EKLER	55

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
TiO ₂	: Titanyum dioksit
Ag	: Gümüş
Pd	: Paladyum
Pt	: Platin
XRD	: X-ışınları kırınımı analizi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi
IDE	: İnter dijital elektrot
HCN	: Hidrojen siyanür
ppm	: Milyonda bir parçacık
ppb	: Milyarda bir parçacık
Ppt	: Trilyonda bir parçacık
ZnO	: Çinko oksit
SnO ₂	: Kalay oksit
CuO	: Bakır oksit
QCM	: Kuvartz kristal mikro balans
SAW	: Yüzey akustik dalga
WO ₃	: Tungsten oksit
CO ₂	: Karbon dioksit
NH ₃	: Amonyak
H ₂ S	: Hidrojen sülfür
NO	: Nitrik oksit
CO	: Karbon monoksit
Al ₂ O ₃	: Alüminyum oksit
HCl	: Hidroklorik asit
Au	: Altın

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 : Atmosferdeki gaz konsantrasyon dağılımları.	2
2.2 : Asetona karşı verilen bir sensör tepkisi.	7
2.3 : Gaz sensörü uygulamalarında kullanılan metal oksitlerin dağılımı.	7
2.4 : TiO_2 'ye ait anataz ve rutil fazın kristal yapısı.	9
2.5 : Atmosfer ve hidrojen ortamlarında n-tipi metal okside ait yüzey tükenim bölgesi oluşumu.	11
2.6 : Oksijenin kimyasal olarak adsorbe edilmesi sonucunda meydana gelen bant bükülmesi.	13
2.7 : Metal oksitlerde tanecik modeli ile bant modeli arasındaki ilişki: a) normal atmosfer ortamı, b) hedef gaz ortamı.	14
2.8 : Tanecik boyutu ile ilgili modelleme: a) $D \gg L$ (parçacık sınır kontrolü), b) $D \geq 2L$ (boyun kontrolü), c) $D < 2L$ (parçacık kontrolü).	15
2.9 : a) WO_3 ve $Pt-WO_3$ nano fiberlerin algılama karşılaştırılması, b) $Pt-WO_3$ nano fiberlerin gaz ölçüm sonuçları.	17
2.10 : Sağlıklı ve hasta bireylerden toplanan nefes örneklerine göre bazı gazların konsantrasyonlarındaki değişiklikler.	18
3.1 : Üretilen a) katkısız TiO_2 nano tüplere, b) CT1, c) CT2 ve d) CT3 örneklerine ait SEM görüntüleri.	20
3.2 : a) CT1, b) CT2'ye ait EDX mapping görüntüleri ve c) CT1, d) CT2'ye ait EDX spektrumları.	21
3.3 : TiO_2 , CT1, CT2 ve CT3'e ait XRD spektrumu.	22
3.4 : CT1 (mavi), CT2 (kırmızı), CT3 (siyah) örneklerine ait Co 2p bölgelerinden yansıyan XPS spektrumları (CT2'ye ait kırmızı eğrinin şiddeti 10 kat artırılmıştır).	22
3.5 : O1 bölgesine ait XPS spektrumları; a) CT1, b) CT2 ve c) CT3.	23
3.6 : Spin kaplama işlemini gösteren bir şema.	25
3.7 : Hidrotermal hücresi.	26

3.8	: Yapılan ilk optimizasyonun ardından üretilen farklı örneklerle ait SEM görüntüleri: a) A42, b) A41, c) A182, d) A181.	27
3.9	: 2. optimizasyonun ardından üretilen farklı örneklerle ait SEM görüntüleri: a) A42a, b) A42b, c) A182a, d) A182b.	28
3.10	: A182a kodlu örneğe ait kesit SEM görüntüsü.	29
3.11	: 3. optimizasyonun ardından üretilen farklı örneklerle ait SEM görüntüleri: a) A43a, b) A43b.	30
3.12	: TiO ₂ nano çubuklara ait XRD spektrumu.	30
3.13	: Termal buharlaştırma yöntemini gösteren bir şema.	31
3.14	: Yüzeyi Pd ile fonksiyonel hale getirilmiş TiO ₂ nano çubuklara ait a) SEM, b) EDX mapping görüntüleri.	32
3.15	: Yüzeyi Ag ile fonksiyonel hale getirilmiş TiO ₂ nano çubuklara ait a) SEM, b) EDX mapping görüntüleri.	32
3.16	: TiO ₂ nano çubukların üzerinde elektrot yapısının oluşturulması.	33
3.17	: TiO ₂ nano tüplerin üzerinde elektrot yapısının oluşturulması.	34
3.18	: Gaz ölçüm sistemi.	34
3.19	: Owlstone V-OVG gaz jeneratörü.	35
3.20	: 200°C çalışma sıcaklığında sensörlerin ölçümü yapılan tüm gazlara karşı verdiği sensör tepkileri.	36
3.21	: a) 200°C çalışma sıcaklığında farklı hidrojen konsantrasyonlarında ve b) 1000 ppm hidrojene karşı farklı çalışma sıcaklıklarında sensörlerin verdiği tepkiler.	37
3.22	: 200°C çalışma sıcaklığında TiO ₂ nano çubukların a) hidrojen, b) aseton, c) tolüen ve d) ksilen ortamlarında verdiği sensör tepkisi eğrileri.	38
3.23	: TiO ₂ nano çubukların a) 200°C'de asetona ve b) 300°C'de etanole karşı verdiği sensör tepkisi eğrileri.	39
3.24	: TiO ₂ nano çubukların 50-300°C sıcaklık aralığında a) 4 ppm asetona ve b) 0,6 ppm etanole karşı verdiği sensör tepkileri.	40
3.25	: 200°C çalışma sıcaklığında Pd/TiO ₂ nano çubukların a) hidrojen, b) etanol, c) aseton, d) ksilen ve e) tolüen ortamlarında verdiği sensör tepkisi eğrileri.	41

3.26	:	200°C çalışma sıcaklığında Ag/TiO ₂ nano çubukların a) hidrojen, b) ksilen ve c) tolüen ortamlarında verdiği sensör tepkisi eğrileri.	43
3.27	:	200°C çalışma sıcaklığında Ag/TiO ₂ nano çubukların 4 ppm asetona karşı verdiği sensör tepkisi eğrisi.	44
3.28	:	Ag/TiO ₂ nano çubukların 50-300°C sıcaklık aralığında 4 ppm asetona karşı verdiği sensör tepkileri.	45
3.29	:	a) 200°C, b) 150°C çalışma sıcaklıklarında katkısız ve yüzeyi fonksiyonel hale getirilmiş TiO ₂ nano çubukların 4 ppm asetona ve 0,6 ppm etanole karşı verdiği sensör tepkileri.	45

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 : Gaz algılama prensibine göre katı hal gaz algılama sensörleri.	4
2.2 : Bazı metal oksitlerin gaz algılama davranışları.	8
2.3 : TiO ₂ 'nin fazlarına ait bazı parametreler.	10
2.4 : Hedef gaza göre iletkenlikte meydana gelen değişim.	10
3.1 : İlk optimizasyonda kullanılan deneysel parametreler.	21
3.2 : 2. optimizasyonda kullanılan deneysel parametreler.	23
3.3 : 3. optimizasyonda kullanılan deneysel parametreler.	24
3.4 : Yüzeyi Ag ile fonksiyonel hale getirilen TiO ₂ nano çubukların yüzeyine ait elemental dağılım.	28
3.5 : Gaz ölçüm testlerinin ardında TiO ₂ nano çubuklara ait bazı sensör özellikleri.	32
3.6 : Gaz ölçüm testlerinin ardından Pd/TiO ₂ nano çubuklara ait bazı sensör özellikleri.	34
3.7 : Gaz ölçüm testlerinin ardında Ag/TiO ₂ nano çubuklara ait bazı sensör özellikleri.	35

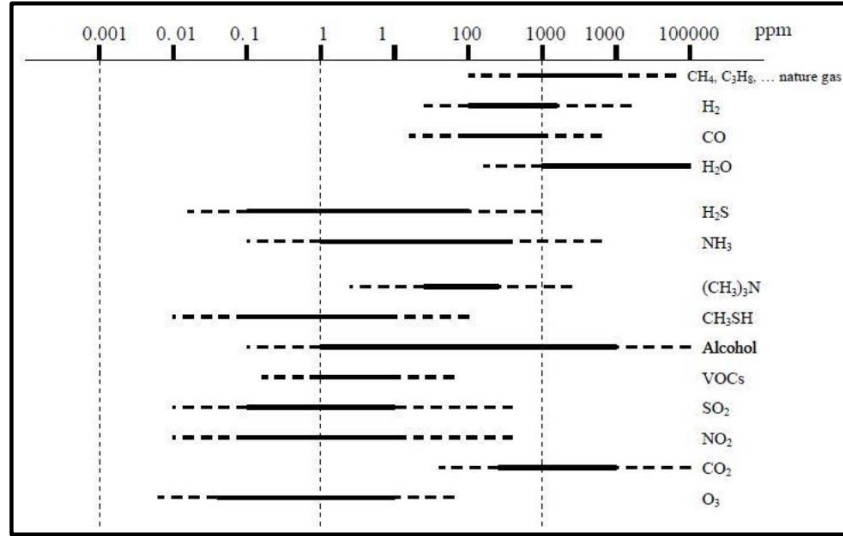
1. GİRİŞ

Nefes; tıpkı kan, idrar ve ter gibi insan vücudunun çalışma sistematığının bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Metabolizmanın çalışması ve onu oluşturan sistemlerdeki olası hastalık belirtileri hakkında birtakım bilgileri barındırmaktadır. İnsan nefesinde bulunan bazı gazların konsantrasyon değerlerinin normalinden farklı olması; o gaz ile ilişkilendirilen bazı hastalıkların göstergesi konumundadır [1,2]. Bu yüzden insan nefesi analiz edilerek bazı hastalıkların belirlenmesi mümkündür. Son yıllarda, araştırmacılar bu noktadan yola çıkarak nefes analizi uygulamalarında kullanılabilecek yüksek hassasiyete sahip, seçici ve güvenilir gaz sensörleri üzerinde çalışmalarını sürdürmektedir. Bu bağlamda gazı iyi adsorbe edebilmeleri, kolay üretilebilmeleri, ucuz olmaları ve doğada bol miktarda bulunmaları gibi nedenlerden dolayı ilgi, metal oksit gaz sensörleri üzerinde yoğunlaşmaktadır [3,4]. Başta ZnO, SnO₂, TiO₂, CuO olmak üzere farklı pek çok metal oksit malzeme, gaz sensörü uygulamalarında kullanılmaktadır [5].

Gaz sensörü uygulamalarında metal oksit malzemeler sıklıkla tercih edilmesine rağmen bazı durumlarda tek başlarına yetersiz kalmaktadır. Özellikle nefes analizi gibi uygulamalarda hedef gaza karşı seçicilik, düşük konsantrasyonlarda istenilen yüksek hassasiyet gibi durumlar söz konusu olduğunda sensör özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Daha yüksek yüzey-hacim oranına sahip olması ve buna bağlı olarak gaz algılamada bir artış sağlaması nedeniyle algılama tabakası olarak kullanılan metal oksit malzemeler; nano tüp, nano çubuk, nano tel gibi yapılarda üretilmektedir [6]. Bu sayede nano yapıda üretilen metal oksit malzemeler hassasiyet, tepki süresi, sensör çalışma sıcaklığı gibi bazı sensör özellikleri üzerinde olumlu yönde etkiler sunmaktadır. Yine hedef gaza karşı seçiciliği sağlamak söz konusu olduğunda metal oksit malzemelerin yüzeyini katalizör görevi üstlenebilecek olan Ag, Pd, Pt gibi bir metal ile fonksiyonel hale getirmek gaz algılama özelliklerinin geliştirilmesinde etkili olabilmektedir [7-10].

2. GENEL BİLGİLER

Yaşadığımız atmosfer ortamında doğal olarak bulunan ya da yapay etkiler sonucu oluşan pek çok farklı gaz türü bulunmaktadır. Bu gazlardan bazıları yaşayan organizmalar için önemli bir gereksinim konumundayken bazıları oldukça tehlikeli olabilmektedir. Aşağıda yer alan tabloda atmosferde bulunan gazların hacimsel olarak ve konsantrasyon olarak dağılımları yer almaktadır [11].



Şekil 2.1: Atmosferdeki gaz konsantrasyon dağılımları.

Özellikle teknolojik olarak geline son noktayla birlikte yapılan üretimlerin hemen her aşamasında gazların endüstriyel anlamda kullanımları artmıştır. Sanayinin pek çok farklı alanında, tıpta, farklı bilimsel araştırma alanlarında, kısacası gündelik yaşamı oluşturan çoğu temel alanda geniş bir yelpazede gaz türleri kullanılmaktadır. Bu kadar yaygın oranda gaz kullanımı beraberinde bu gazların neden olduğu sorunlar üzerinde düşünülmesi gereksinimini de ortaya çıkarmıştır [12,13]. Gerek yaşadığımız çevre gerek insan sağlığı gerekse iş güvenliği gibi konular söz konusu olduğunda gazların ortaya çıkardığı zararlı etkilerin tespit edilerek öneminin vurgulanması oldukça elzem bir hal almıştır [14,15].

Diğer taraftan son yıllarda farklı disiplinlerden araştırmacıların bir araya gelerek yürüttüğü çalışmalar sonucunda aseton, HCN, amonyak gibi bazı gazların insan nefesinde bulunması gereken düzeyin üzerinde olduğu durumlarda bazı hastalıkların tespiti konusunda yol gösterici olabileceği ortaya çıkmıştır [1,2].

Bu bağlamda yüksek doğrulukla çalışan, güvenilir, zamanlı olarak tespit yapmaya olanak sağlayan ve aynı zamanda düşük maliyetli ve farklı uygulamalar için kullanılabilen gaz sensörleri üzerinde araştırmalar ilgi odağı konumuna gelmiştir.

2.1. Gaz Sensörünün Genel Tanımı ve Gaz Sensörü Çeşitleri

Sensör genel bir tanım ile maruz kaldığı etkileri farklı tepkiler halinde uyarılar olarak gösteren bir cihazdır. Bu yüzden sensörler çevremizde meydana gelen değişimleri algılayabilmek adına farklı uygulama alanlarında farklı amaçlar için kullanılır [7]. Gaz sensörleri söz konusu olduğunda ise verilen uyarıya neden olan etki sensörlerin maruz kaldığı gaz molekülleri olmaktadır. Bir gaz sensörünün, bulunduğu ortamda bir gaza maruz kaldığında; elektriksel, kütle, optik ya da ısı özelliklerinde meydana gelen değişimler sonucu ortaya çıkardığı tepkileri sensör tepkisi olarak tanımlamak mümkündür [16]. Ticari olarak kullanılan gaz sensörlerinin çoğu, direnç ya da iletkenlikte yakalanan değişimi bir elektriksel sinyale dönüştürerek algılama prensibine dayanmaktadır.

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

Optik gaz sensörlerinin temel çalışma prensibi hedef gaz ile kullanılan ışığın reaksiyonu sonucu absorpsiyon spektrumunda meydana gelen değişimin ölçülmesi prensibine dayanır. Yüksek hassasiyet sağlaması, 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 [17].

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 [18].

Katı hal 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 [19]. Katı hal gaz sensörleri aşağıda yer alan tabloda da görüldüğü üzere çalışma prensibine göre çeşitlere ayrılmaktadır [20].

Tablo 2.1: Gaz algılama prensibine göre katı hal gaz sensörü türleri.

<i>Sensör Türü</i>	<i>Çalışma Prensibi</i>
Yarıiletken Gaz Sensörleri	Elektriksel iletkenlik/direnç
Katalitik Gaz Sensörleri	Isı/Sıcaklık
Elektrokimyasal Gaz Sensörleri (potensiyometrik ya da amperometrik)	Elektromotor kuvveti/Elektrik akımı
Alan Etkili Gaz Sensörleri (diyot, kapasitör)	İş fonksiyonu (elektrik polarizasyonu)
Piezoelektrik Gaz Sensörleri (QCM, SAW)	Kütle

2.2. Kimyasal Gaz Sensörleri

Herhangi bir hedef gazı yüksek hassasiyetle doğru bir şekilde algılamak söz konusu olduğunda kimyasal gaz sensörleri; gazı iyi absorbe edebilmeleri, kolay üretimleri, ucuz olmaları ve farklı uygulama alanları için kullanılabilir olmaları gibi nedenlerden dolayı birçok farklı disiplin tarafından üzerinde yoğun olarak çalışılan konulardandır [21-24]. Genel hatları ile düşünüldüğünde kimyasal gaz sensörleri bir algılayıcı tabaka ve bu algılayıcı tabaka ile birlikte çalışan transduser (dönüştürücü) kısmından meydana gelir. Algılayıcı tabaka tarafından absorbe edilen gaz molekülleri bu tabakada elektriksel iletkenlik ya da direnç üzerinde değişime neden olur ve bu değişimler dönüştürücü kısım tarafından elektrik sinyallerine dönüştürülerek anlamlı hale getirilir. Ardından bu sinyaller değerlendirilerek sonuca varılır. Kimyasal gaz sensörlerinde algılayıcı tabaka olarak metal alaşımlar, polimerler, metal oksitler, karbon nano tüpler gibi farklı pek çok malzeme kullanılabilir [25-29]. Bu malzemeler içinden kimyasal gaz sensörlerinde algılayıcı tabaka olarak kullanıma en uygun malzeme konusunda çalışmalar halen devam etmekle birlikte metal oksit malzemeler, diğerlerine kıyasla geliştirilebilir özellikleri ve geniş bir yelpazede gaza karşı sergiledikleri algılama hassasiyeti gibi nedenlerden dolayı ön plana çıkmaktadır.

2.3. Gaz Sensörünün Parametreleri

Bir gaz algılama tabakası ve dönüştürücü kısmın bir araya gelerek oluşturduğu gaz sensörlerinin farklı uygulama amaçları için kullanılabilirliğini denetlemek ve gaz algılama özelliklerinde geliştirmeler yapabilmek için hassasiyet, seçicilik, dayanıklılık, tepki ve temizlenme süresi gibi bazı parametreler tanımlanmıştır

[16,28,30,31]. Araştırmacılar bu parametreler üzerinde geliştirmeler yaparak farklı uygulama alanları için kullanılabilir en uygun sensörün üretilmesini amaçlamaktadır.

2.3.1. Hassasiyet

Hassasiyet gaz sensörünün bulunduğu ortamdaki gaz molekülleri ile etkileşmeye başladığı an elde edilen sinyal ile etkileşimi tamamladığı an elde edilen sinyal arasındaki farkın kullanılan gaz konsantrasyonuna oranı olarak tanımlanmaktadır. İletkenlik değişimini esas alan çalışma prensibine sahip gaz sensörlerinde; sensörün başlangıçta sahip olduğu iletkenlik değeri ile gaz ile etkileşime girdiği durumda ulaştığı en yüksek iletkenlik değeri arasındaki orandır.

Hassasiyet ifadesi gaz sensörünün algılayıcı tabakasının yüzeyi ile gaz molekülleri arasında meydana gelen etkileşime bağlı olarak iki farklı şekilde hesaplanmaktadır.

Ölçümü yapılan hedef gazın bulunduğu ortamda sensör sinyallerinin şiddetinde bir artış meydana geliyorsa:

$$S = \frac{R_0}{R_{Gaz}} \quad (2.1)$$

Ölçümü yapılan hedef gazın bulunduğu ortamda sensör sinyallerinin şiddetinde bir azalma meydana geliyorsa:

$$S = \frac{R_{Gaz}}{R_0} \quad (2.2)$$

Burada S ile ifade edilen değer; hassasiyeti, R_0 ile ifade edilen değer; sensörün bulunduğu normal atmosfer ortamında herhangi bir gaz ile reaksiyona girmediği durumda elde edilen sensör sinyalini, R_{Gaz} ise sensörün ölçümü yapılmak istenilen hedef gaz ile reaksiyona girdikten sonra elde edilen en yüksek (ya da düşük) sensör sinyalini ifade etmektedir. Gaz sensörünün hedef gaz ile reaksiyona girdikten sonra sensör sinyalinde meydana gelen değişimi elde etmek ve sensör tepkisi olarak isimlendirilen değere ulaşmak için ise aşağıda verilen ifade kullanılır:

$$R_s(\%) = \frac{R_{Gaz} - R_0}{R_0} \quad (2.3)$$

2.3.2. Dayanıklılık ve Tekrarlanabilirlik

Gaz sensörlerinden hedef gazı algılayabilme konusunda sağladığı güvenilirlikle birlikte farklı uygulama alanlarında kullanım gereksinimlerinden dolayı çalıştığı ortamın koşullarına da dayanabilmesi ve bu bağlamda uzun ömürlü bir kullanım imkânı sunması beklenir. Kullanıldığı alana göre gaz sensörlerinin sıcaklık, basınç, nem gibi farklı fiziksel ve kimyasal şartlar altında yüksek performansta çalışması beklenir. Algılayıcı tabaka olarak düşünüldüğünde metal oksit malzemeler sıcaklıktan etkilenmemesine bağlı olarak gaz sensörü uygulamalarında tercih edilebilir malzeme gruplarından olmaktadır [20].

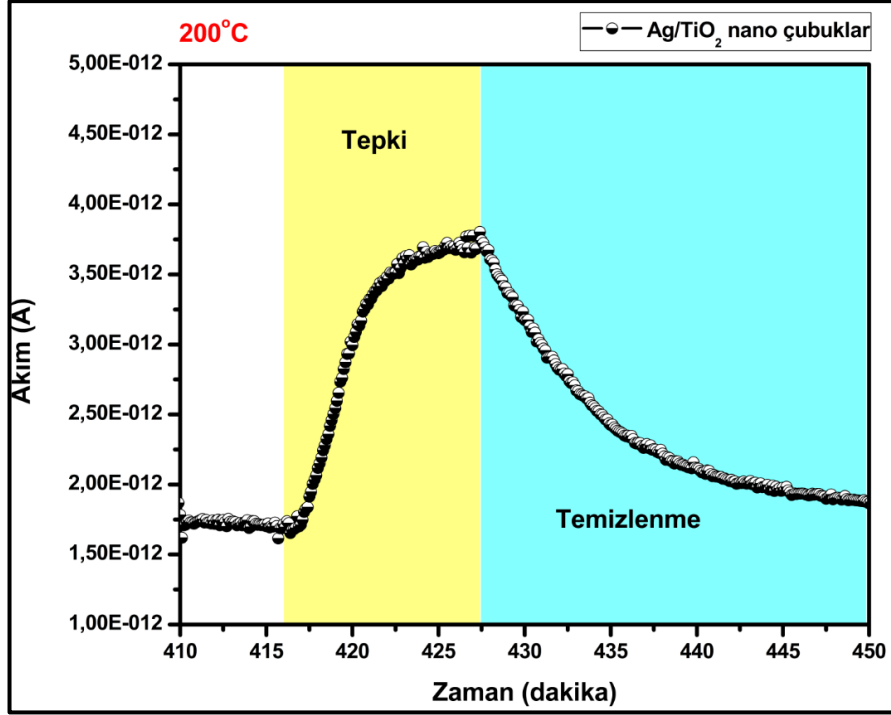
Tekrarlanabilirlik gaz sensörünün performansı incelenirken önem kazanan parametrelerden bir diğeridir. Bir gaz sensöründen belirli bir hedef gaza karşı yapılan ölçümler sonucunda elde edilen değerlerin daha sonra yapılacak olan ölçümlerde de elde edilmesi beklenilmektedir. Bu parametre gaz sensörlerinin kullanım ömrü ile de doğrudan ilişkilidir.

2.3.3. Tepki ve Temizlenme Süreleri

Tepki süresi ölçümü yapılmak istenilen hedef gazın sensör ile reaksiyona girmeye başladıktan sonra sensör sinyalindeki değişimin doyuma ulaştığı ana kadar geçen süre olarak tanımlanmaktadır [32]. Gaz molekülleri sensörün yüzeyi ile reaksiyona girmeye başladığı andan itibaren sensör sinyali değişmeye başlar ve belirli bir süre sonra doyuma ulaşır. Doyum süresi esnasında zaman kaybını önlemek adına sensör sinyalindeki değişimin %90'lık değerine ulaşması için geçen süre tepki süresi olarak kullanılır ve $t_{90\%}$ değeri olarak da tanımlanır.

Temizlenme süresi ise sensörün bulunduğu ortamdan ölçüm yapılan hedef gaz çekilerek ortama başlangıçtaki gibi normal atmosfer ortamı dolmaya başladığı durumda sensör sinyalinin tekrar başlangıç değerini almasına kadar geçen süre olarak tanımlanır.

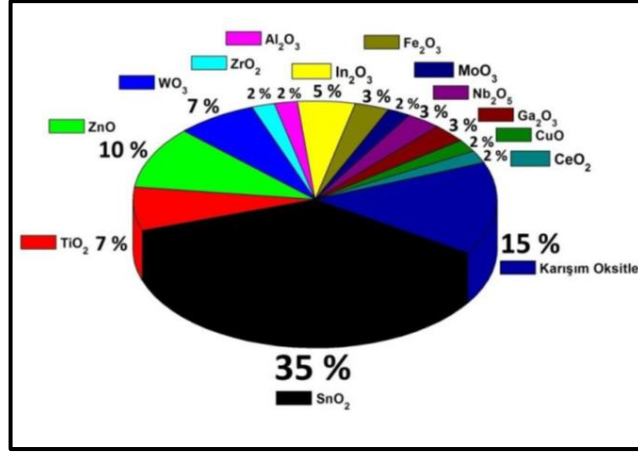
Gaz ölçüm testleri yapılmış bir sensörün verdiği beklenen tepkileri içeren bir grafik aşağıdaki şekilde verilmiştir.



Şekil 2.2: Asetona karşı verilen bir sensör tepkisi.

2.4. Metal Oksit Gaz Sensörleri

1962 yılında Seiyama ve ekibi tarafından ZnO ince filmlerin yeni nesil gaz detektörü olarak kullanılabileceği üzerine yaptığı çalışmadan bugüne 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 gruplarından [33]. Başta ZnO, TiO₂, SnO₂, CuO, WO₃ olmak üzere pek çok farklı metal oksit malzeme gaz sensörü uygulamalarında kullanılmaktadır. Şekil 2.3’de farklı metal oksitlerin gaz sensörü uygulamalarında kullanım yüzdelерini içeren bir grafik yer almaktadır [34].



Şekil 2.3: 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 Tablo 2.2’de verilmiştir [35].

Tablo 2.2: 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						
Otomobil egzoz gazı			X						
Benzen			X						
Bütan	X	X	X			X			X
Bütanol		X	X						X
Karbondioksit	X	X	X	X	X	X		X	
Karbonmonoksit		X	X	X	X	X	X	X	X
Klor			X						X
Dimetil disülfür		X	X						
Dimetilamin		X		X			X		X
Etan		X	X						
Etanol	X	X	X	X	X	X	X		X
Nem	X	X	X			X	X		
Hidrokarbon			X						
Hidrojen	X	X	X	X	X	X	X		X
Hidrojen sülfür		X	X		X		X		
Parlayıcı gazlar			X						
Sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG)		X	X			X			
Metan		X	X	X		X		X	
Metanol	X		X	X					

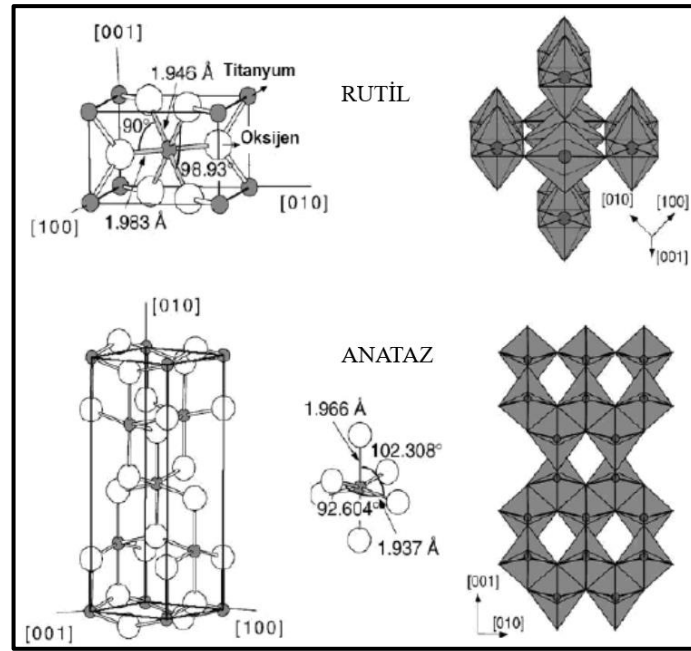
Tablo 2.2: Devam.

Metil merkaptan			X						
Azot oksit ve türevleri		X	X	X		X	X	X	X
Oksijen	X	X	X	X	X	X	X	X	
Ksilen			X						
Ozon		X	X	X		X	X		X
Petrol / Benzin		X	X				X		
Fosfin			X						
Propan		X	X		X	X		X	X
Propanol		X	X	X					X
Duman			X						
Sülfür dioksit			X						
Trimetilamin		X	X	X			X		

2.4.1. TiO₂ Tabanlı Gaz Sensörleri

Titanyum dioksit (TiO₂); fotovoltaiik güneş pilleri, hidrojen üretimi ve depolama, optik dalga kılavuzu, kapasitörler, fotonik kristaller, mikro elektronik cihazlar, sensörler, korozyona karşı korumalı kaplamalar gibi farklı uygulamalar için kullanılan bir malzemedir [36-39]. TiO₂ 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 bilinmekle birlikte hidrojen başta olmak üzere etanol, aseton, BTEX (benzen, tolüen, etil benzen, ksilen) grubu gibi uçucu organik bileşikler, CO (karbon monoksit), CO₂ (karbon dioksit), NH₃ (amonyak) gibi gazlar da TiO₂'nin algılayabildiği gazlar içinde yer almaktadır. Literatürde TiO₂'nin gaz sensörü uygulamalarında kullanımına dair pek çok çalışma yer almaktadır [40-43].

TiO₂ doğada anataz (tetragonal; a=b=3,782 Å; c=9,502 Å), rutil (tetragonal, a=b=4,584 Å; c=2,953 Å) ve brokit (ortorombik, a=5,436 Å; b=9,166 Å; c=9,502 Å) olmak üzere 3 temel kristal yapıda bulunmaktadır. TiO₂'nin anataz ve brokit fazı kararsız iken, rutil fazı kararlı yapıdadır. Anataz ve brokit fazları ısıtılma işlemlerin ardından rutil faza dönerek kararlı yapıya ulaşmaktadır. Şekil 2.4'de TiO₂'ye ait anataz ve rutil fazın kristal yapısı Tablo 2.3'de ise üç farklı kristal yapıya ait bazı parametreler yer almaktadır [35]. Bu iki faz, gaz sensörü uygulamalarında kullanılmaktadır [40].



Şekil 2.4: TiO₂'ye ait anataz ve rutil fazın kristal yapısı.

Tablo 2.3: TiO₂'nin fazlarına ait bazı parametreler.

	Rutil	Anataz	Brokit
Kristal Yapısı	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
Örgü Sabitleri (Å)	a=4,5936	a=3,784	a=9,184
	c=2,9587	c=9,515	b=5,447 c=5,145
Molekül/birim hücre	2	4	8
Hacim/molekül (Å ³)	31,2160	34,061	32,172
Yoğunluk (g/cm ³)	4,13	3,79	3,99
O-Ti-O bağ açısı	81,2°~90,0°	77,7°~92,6°	77,0°~105°
Ti-O bağ uzunluğu (Å)	1,949 (4 tane)	1,937 (4 tane)	1,87~2,04
	1,980 (2 tane)	1,965 (2 tane)	

2.4.2. Gaz Algılama Mekanizması

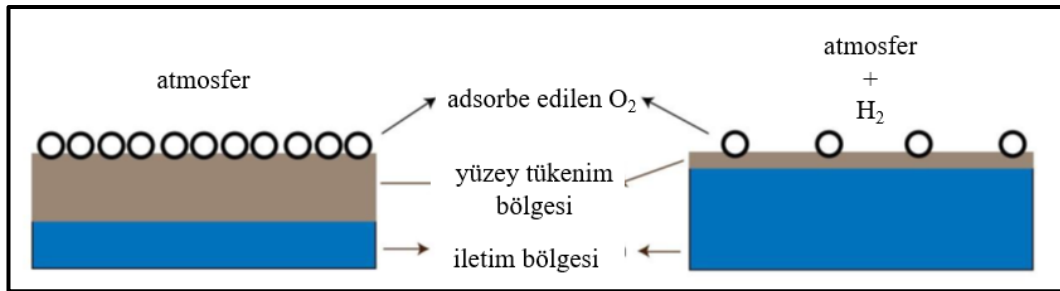
Gaz sensörü uygulamalarında sıklıkla kullanılan TiO₂, SnO₂, ZnO başta olmak üzere metal oksit malzemelerde gaz algılama mekanizmasının detaylı şekilde incelendiği çalışmalar literatürde mevcuttur [16, 28, 33, 41]. Metal oksit malzemelerde gaz algılama mekanizmasının temeli; metal oksitin yüzeyi ile atmosferdeki 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 [44]. 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. İletkenlikteki değişimin hedef gaz ve metal oksit türü ile ilişkisi Tablo 2.4’de verilmiştir.

Tablo 2.4: Hedef gaza göre iletkenlikte meydana gelen değişim.

Metal Oksit Türü	Yükseltgeyici Gaz	İndirgeyici Gaz
n-tipi	<i>iletkenlik azalır</i>	<i>iletkenlik artar</i>
p-tipi	<i>iletkenlik artar</i>	<i>iletkenlik azalır</i>

Şekil 2.5’de de görüldüğü gibi çoğunluk yük taşıyıcısı elektronlardan oluşan (n-tipi) bir metal oksit olarak TiO_2 ; indirgeyici bir gaz ile reaksiyona girdiğinde iletkenliği artarken, yükseltgeyici bir gaz ile reaksiyona girdiğinde iletkenliği azalır.



Şekil 2.5: Atmosfer ve hidrojen ortamlarında n-tipi metal oksite ait yüzey tükenim bölgesi oluşumu.

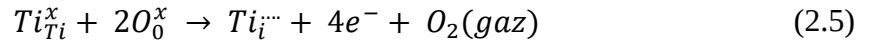
2.4.2.1. Oksijenin Adsorpsiyonu

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

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) p(O_2)^{1/n} \quad (2.4)$$

Bu ifadede, σ ; elektriksel iletkenliği, k ; Boltzmann sabitini, T ; sıcaklığı ($^{\circ}\text{K}$), E_a ; aktivasyon enerjisini, $p(O_2)$ ise oksijen gazının kısmi basıncını simgelemektedir. Aktivasyon enerjisi iyonik kusurlar için gereken enerjinin toplamıdır [45]. Denklem (2.4)'de yer alan n değeri ise oksijen ayrılmasından kaynaklanan nokta kusurlara bağlıdır [45]. Burada nokta kusurlar oksijen boşluklarını ifade etmektedir.

Yüksek sıcaklık değerlerinde oksijen ortamına maruz kaldığında TiO_2 'de meydana gelen kimyasal kusurları anlamak için aşağıdaki denklemleri incelemek uygun olacaktır [45]:



Denklem (2.5)'de $\text{Ti}_i^{\bullet\bullet}$ ifadesi oksijen boşluklarına sahip titanyum türünü tanımlamak için kullanılmaktadır. Yükün nötr hale gelmesiyle birlikte:

$$4 \times [\text{Ti}_i^{\bullet\bullet}] = n \quad (2.6)$$

İndirgeme reaksiyonunda denge sabiti:

$$K_R = [\text{Ti}_i^{\bullet\bullet}] \times n^4 \times p(O_2) \quad (2.7)$$

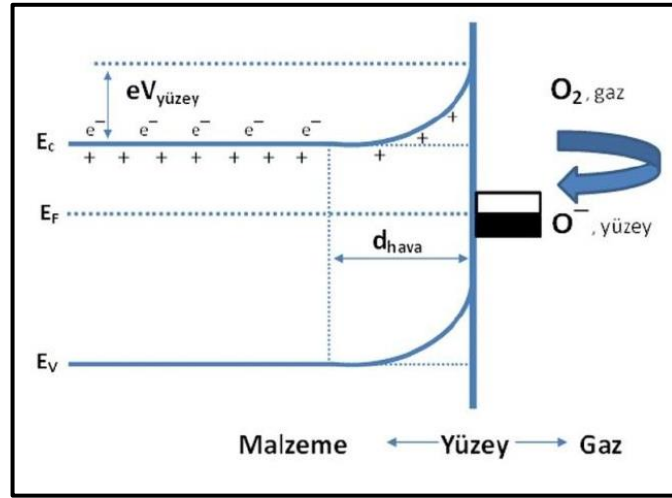
Denklem (2.6) ve (2.7) birleştirilip gereken düzenlemeler yapıldığı zaman:

$$n = 4 \times [\text{Ti}_i^{\bullet\bullet}] = (4K_R)^{1/5} \times p(O_2)^{-1/5} \quad (2.8)$$

TiO_2 'deki kusurlar $n=-5$ değerindeki oksijen basıncına bağlıdır. Bu yüzden TiO_2 sensörlerin iletkenliği; $p(O_2)$ kadar sıcaklığa da bağlıdır. Metal oksit malzemelerde oksijen türleri ile örgü arasındaki ilk denge durumu algılama mekanizması üzerinde bir etkiye sahiptir [19,25]. Yüzey iletkenliği ise metal oksitin yüzeyi ile hedef gaz arasında gerçekleşen reaksiyona dayanmaktadır.

2.4.2.2. Yüzey İletkenliği

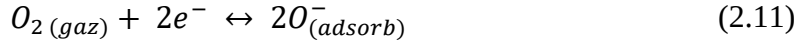
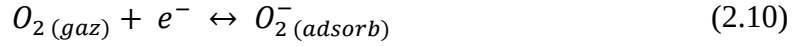
Sıcaklığa bağlı olarak O_2^- , O^- , O^{2-} formundaki iyonların metal oksidin yüzeyinde adsorbe edilerek iletkenlik bandındaki elektronlara tutunması genel olarak kabul edilen bir yaklaşımdır [46,47]. Bu negatif yüklerin oksijen tarafından hapsedilmesi bir bant bükülmesine yol açmaktadır. Buna bağlı olarak bir hedef gazın algılanmasında adsorbe edilen oksijen türlerinin önemi büyüktür. Oksijen türlerinin adsorbe edilmesi sonucu oluşan bant bükülmesi Şekil 2.6'da yer alan şema ile gösterilmiştir. Burada E_C ; iletkenlik bandının enerjisini, E_V ; valans bandının enerjisini, E_F ; Fermi seviyesini, Δ_{hava} ise uzay-yük bölgesinin genişliğini simgelemektedir. Şekil 2.6'da da görüldüğü gibi oksijen türleri metal oksitin yüzeyinden adsorbe oldukları zaman iletkenlik bandındaki (E_C) elektronları hapsedmektedir [28]. Bu durum bant bükülmesi ile birlikte elektron tükenim bölgesi oluşmasına neden olacaktır.



Şekil 2.6: Oksijenin kimyasal olarak adsorbe edilmesi sonucunda meydana gelen bant bükülmesi.

Oksijen iyonlarının türü; metal oksit gaz sensörlerinde çalışma sıcaklığına bağlıdır. Oksijen 100°C ile 500°C arasındaki sıcaklık değerlerinde yüzeyde iyonize olmuş oksijen molekülleri (O_2^-) ya da atomları (O^- , O^{2-}) şeklinde bulunabilir. 150°C altındaki sıcaklıklarda moleküler form baskınken; üstündeki sıcaklıklarda iyonik türler baskın haldedir [48].

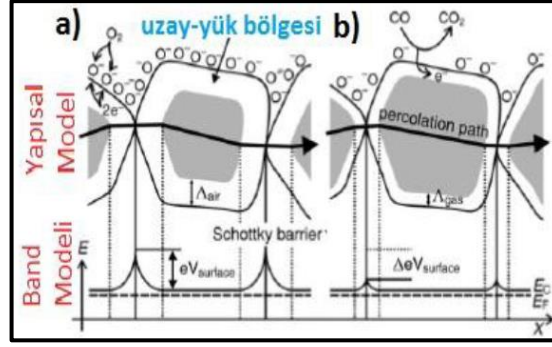
Metal oksitin yüzeyine oksijenin adsorbe olması aşağıda yer alan denklemler ile açıklanmaktadır [46]:



Yarıiletken metal oksit malzemelerin yüzeyinde negatif yüklenmiş adsorplanan oksijen iyonları ve pozitif olarak yüklenmiş yüzey bir tükenim bölgesi halini almaktadır. 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. Uzay-yük bölgesinin kalınlığı olan λ_D (Debye uzunluğu) aşağıda verilen denklem ile tanımlanmaktadır [46]:

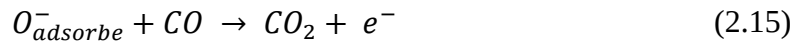
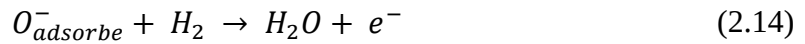
$$\lambda_D = \frac{Q_s}{e \cdot N_D} = \left[\frac{2 \cdot K \cdot \epsilon_0 V_s}{e \cdot N_D} \right]^{1/2} \quad (2.13)$$

Burada Q_s , yüzey yük yoğunluğunu; N_D , hacim başına iyonize olmuş donör sayısını; e , taşıyıcı yükü; K , oksitin statik dielektrik sabitini; ϵ_0 , vakumun elektriksel geçirgenliğini ve V_s ise yüzey potansiyel bariyerin yüksekliğini ifade etmektedir. Uzay yük bölgesi malzemenin tümüne göre daha az iletkendir. Uzay-yük bölgesinin oluşumunun her bir tanecik ve tanecikler arası temaslarla ilgili olduğu bilinmektedir [45]. Tanecik modelinin bant modeli ile olan ilişkisi ise Şekil 2.7’de verilmiştir [45].



Şekil 2.7: Metal oksitlerde tanecik modeli ile bant modeli arasındaki ilişki: a) normal atmosfer ortamı, b) hedef gaz ortamı.

Potansiyel bariyer tanecikler arası temasların bir sonucu olarak oluşur ve bu bariyerin potansiyeli adsorbe edilen oksijen miktarına bağlıdır. Taşıyıcılar eV_s ile ifade edilen bariyeri aşmak için gereklidir. Bu bariyer (V_s) sıcaklık ve atmosferik oksijen basıncının bir fonksiyonudur. Uzay-yük tabakasının kalınlığı ile metal oksitin yüzeyine adsorbe edilen oksijen arasında bir doğru orantı vardır. Bu yüzden iletkenlik, Schottky bariyerinin azalması nedeniyle artmaktadır [28]. Yüksek sıcaklıklarda hidrojen, CO gibi indirgeyici gazlarla ile n-tipi metal oksit malzemelerin yüzeyi arasında gerçekleşen reaksiyonlar boyunca, oksijen molekülleri adsorbe olduğu yüzeyden ayrılır. Yüksek sıcaklıklarda bu reaksiyon aşağıdaki denklemler ile açıklanabilir:

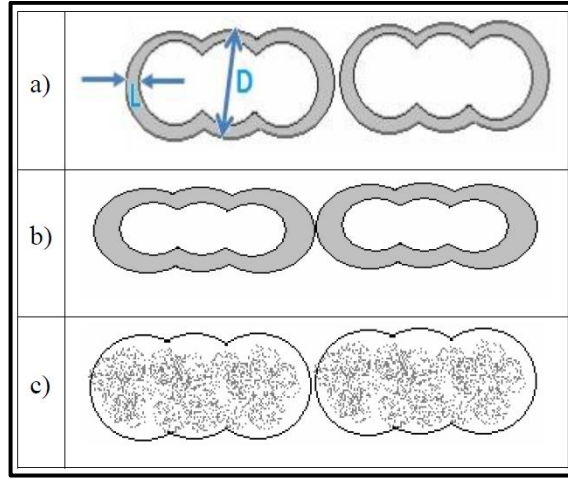


2.4.3. Gaz Algılama Özelliklerinin Geliştirilmesi

Metal oksitler, gaz sensörü uygulamalarında sıklıkla tercih edilen bir malzeme olmasına rağmen düşük konsantrasyona karşı yüksek hassasiyet 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.

2.4.3.1. Nano Yapı Etkisi

‘Small size effect’ olarak bilinen metal oksidin tanecik boyutunun gaz algılama performansı üzerine olan etkisi literatürde pek çok farklı çalışmada gösterilmiştir [49]. Bu olayı açıklayabilmek adına Yamazoe ve çalışma ekibi Şekil 2.8’de tasvir edilen çok sayıda boyundan ve az sayıda tane sınır temas noktasından oluşan bir model geliştirmişlerdir [49]. Tanecik boyutu (L) ve uzay-yük katmanının (D) birbirine göre durumları incelendiğinde ortaya farklı durumlar çıkmaktadır.



Şekil 2.8: Tanecik boyutu ile ilgili modelleme: a) $D \gg L$ (parçacık sınır kontrolü), b) $D \geq 2L$ (boyun kontrolü), c) $D < 2L$ (parçacık kontrolü).

i) $D \gg L$ (parçacık sınır kontrolü)

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

ii) $D \geq 2L$ (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.

iii) $D < 2L$ (parçacık kontrolü)

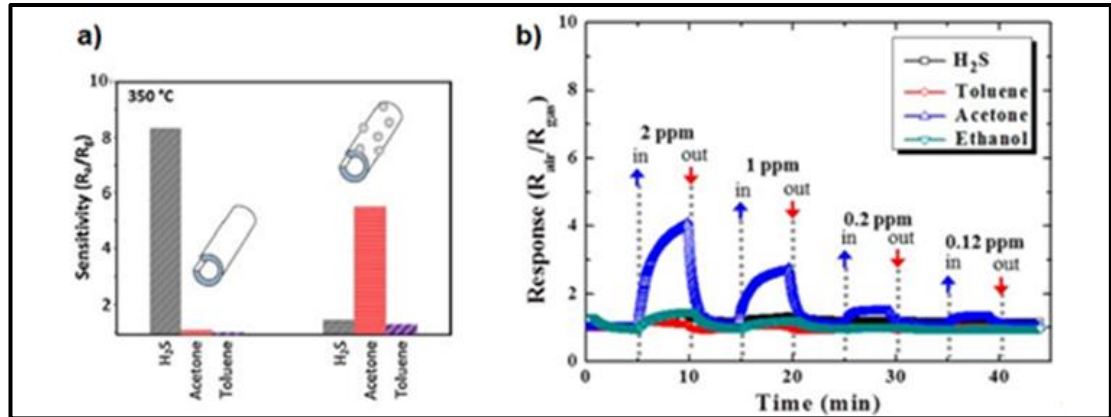
Uzay-yük katmanı bölgesi tüm parçacığa hakimdir ve hareketli yük taşıyıcılar neredeyse tamamen tükenmiştir. Parçacığın içince herhangi bir yük hareketi yüzey

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 bu durumda gaz molekülleri ile reaksiyona girebileceği alanı artırmaktadır. Buna bağlı olarak gaz algılama özellikleri üzerinde olumlu yönde bir etki oluşmaktadır.

2.4.3.2. Yüzeyi Fonksiyonelleştirme

Düşük konsantrasyonları algılayabilen seçici bir gaz sensörü üretmek için pek çok farklı yöntem literatürde mevcuttur [50,51]. Bu yöntemlerden en etkin olanı nano yapıda üretilen metal oksidin yüzeyini katalizör görevi üstlenecek olan malzemelerle fonksiyonel hale getirmektir. Yüzeyi fonksiyonel hale getirmek için kullanılan malzemeler polimerler ya da metal malzemeler olabilmektedir. Polimerler yüksek sıcaklıklarda deforme olarak özelliklerini kaybetmektedir. Gerek uygulamada basitlik gerekse katalizör olarak iyi sonuçlar vermesi nedeniyle yüzeyi metal ile fonksiyonel hale getirme işlemi tercih sebebi olmaktadır [28,52-54].



Şekil 2.9: a) WO_3 ve $Pt-WO_3$ nano fiberlerin algılama karşılaştırılması, b) $Pt-WO_3$ nano fiberlerin gaz ölçüm sonuçları.

Şekil 2.9'da katkısız ve yüzeyi Pt ile fonksiyonel hale getirilmiş WO_3 nano fiberlere ait gaz ölçüm sonuçlarını gösteren grafikler yer almaktadır [55]. Katkısız WO_3 nano fiberler aseton ile beraber H_2S gazını da algılayabilmektedir. Yüzeye yapılan Pt katkısı ile sensör H_2S gazına karşı duyarsız hale gelirken asetonu duymaya

devam etmiştir. Yüzeyin Pt ile fonksiyonel hale getirilmesi sensörü asetona karşı seçici hale getirmiştir. Literatürde yüzeyi fonksiyonel hale getirmenin gaz algılama hassasiyeti üzerinde ve seçiciliği artırıcı yönde bir etki sağlandığını gösteren çok sayıda çalışma bulunmaktadır [7-10].

2.5. Metal Oksit Gaz Sensörlerinin Uygulama Alanları

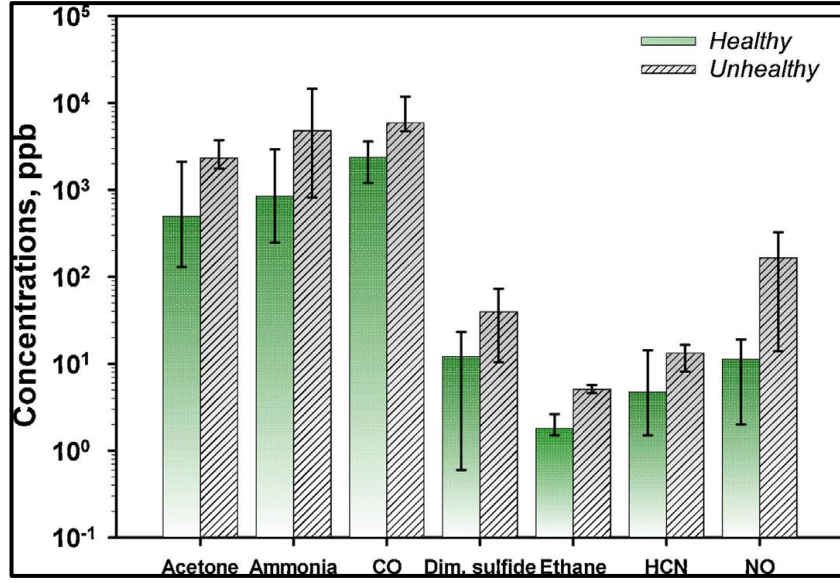
Metal oksit gaz sensörleri kullanılmaya başlanıldığı ilk andan itibaren farklı uygulama alanlarına yönelik bir güvenlik çözümü olarak düşünülebilir. Patlayıcı gazların tespit edilmesine olanak sağlayarak iş güvenliği gerektiren uygulamalarda, çevre kirleticiler gazların tespiti hususunda kullanılarak çevre kirliliğinin tespit edilmesi gibi uygulamalarda, uçucu organik bileşiklerin tespit edilmesine olanak sağlayarak otomobil, sınıf, ev gibi kapalı alanların iç hava kalitesinin kontrol altında tutulması gibi uygulamalarda, bazı kimyasal savaş ajanı gazların tespitine olanak sağlayarak askeri güvenlik uygulamalarında kullanıldığı gibi nefes analizine olanak sağlayarak sağlık uygulamalarında da kullanılmaktadır [56,57].

2.5.1. Nefes Analizi

İnsan nefesi toplam hacmi itibariyle ppt seviyesinden ppm seviyesine kadar değişen konsantrasyonlarda azot, oksijen, su ve uçucu organik bileşikler de dahil olmak üzere farklı gaz çeşitlerinin bir karışımı olarak tanımlanabilir. İnsan nefesini oluşturan bu karışımın içinde yaklaşık 1756 adet uçucu organik bileşik türünün olduğu yapılan araştırmalar ile ortaya konulmuştur [1]. Bu bileşiklerin çoğu vücut tarafından üretilmezken, ilaçlar ya da çevresel kirlilik sonucu dışarıdan alınır.

Sağlıklı ve hasta bireylerden toplanan nefes örnekleri kıyaslandığında; hasta bireylerin nefesindeki bazı gazların, sağlıklı bireylerin nefesinde olması gerekenden daha yüksek konsantrasyonda olması bazı hastalıkların belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır [1,2,58].

Şekil 2.10'da yer alan bar diyagramlarında sağlıklı ve hasta bireylerden toplanan nefes örnekleri yer almaktadır [1].



Şekil 2.10: Sağlıklı ve hasta bireylerden toplanan nefes örneklerine göre bazı gazların konsantrasyonlarındaki değişiklikler.

İnsan nefesinde 500 ppb üzerindeki aseton, diyabet hastalığına; 700 ppb üzerindeki amonyak, böbrek rahatsızlıklarına; 1 ppm üzeri CO, akciğer hastalıklarına; 7 ppb üzeri HCN, bakteriyel enfeksiyona; 10 ppb üzeri NO, astım hastalıklarına; 10 ppb üzeri dimetil sülfat ise karaciğer rahatsızlıklarına işaret etmektedir [1].

Hastalıkların belirlenmesinde erken teşhisin de önemi göz önüne alındığında, kan testi gibi ağırlı ve hasta için zor süreçleri kapsayan geleneksel teşhis yöntemlerine oranla daha zahmetsiz ve kolay olması düşünülürse; nefes analizi oldukça avantajlı bir yöntem olarak dikkat çekmektedir. Bu bağlamda nefes analizi uygulamaları için düşük konsantrasyonlarda yüksek hassasiyet konusunda güvenilir ve seçici gaz sensörlerinin üretilmesi oldukça önemli bir hal almaktadır.

3. DENEYSEL YÖNTEM ve BULGULAR

3.1. Katkısız TiO₂ Nano Tüplerin ve TiO₂/Co₃O₄ Hetero Yapıların Üretilmesi

Nefes analizi uygulamalarında kullanılmak amacıyla TiO₂ nano tüpler üretilerek yüzeyleri farklı konsantrasyonlarda Co₃O₄ ile fonksiyonelleştirilmiştir. Ardından yüzey morfolojisi ve yapısal karakterizasyonu farklı teknikler yardımıyla incelenmiştir.

Yapılan tüm deneylerde, amonyum florür (NH₄F; %99,9 saflıkta, Sigma-Aldrich), etilen glikol (%99,8 saflıkta, Sigma-Aldrich), kobalt II nitrat heksahidrat (%99,99 saflıkta, Sigma-Aldrich), titanyum levha (Sigma-Aldrich) ve deiyonize su (18M Ω) kullanılmıştır.

Üretilen örneklerin yüzey morfolojilerinin incelenmesi için taramalı elektron mikroskopu ve enerji ayırmalı X-ışını spektrometresi (SEM ve EDX; Philips XL 30 SFEG), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kristal yapı tayini için ise X-ışınları kırınımı analizi (XRD; Rikagu Smartlab X-ray diffractometer, Cu-K α radyasyonu, λ = 0,15418 nm) kullanılmıştır.

Katkısız ve yüzeyi farklı yoğunluklarda Co₃O₄ parçacıklar ile fonksiyonelleştirilen TiO₂ nano tüpler anodizasyon ve katodik depozisyon olarak adlandırılan iki aşamadan oluşan bir elektrokimyasal işlem yardımıyla üretilmişlerdir [59].

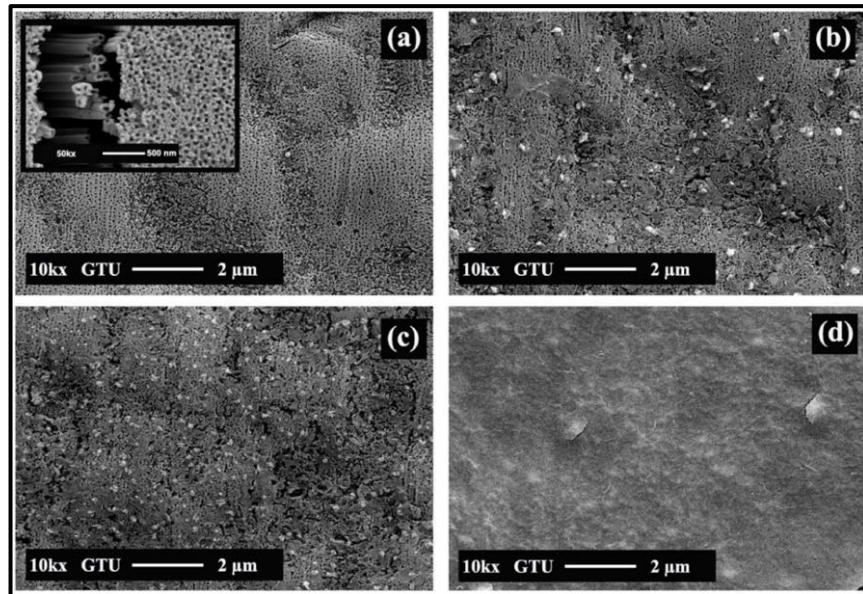
İlk etapta 2 cm boyunda, 1 cm eninde ölçülerle kesilen Ti levhaların üzerine anodizasyon yöntemiyle TiO₂ nano tüpler üretilmiştir. Bu işlem esnasında molar olarak 0,25:2:100 yoğunluğa sahip amonyum florür, deiyonize su ve etilen glikol ile hazırlanan iyonik çözelti elektrolit olarak kullanılmıştır. Ardından sırası ile aseton, izopropil alkol ve saf su ile titreştirilerek azot ile kurutulan Ti levhalar anot olarak, Pt ise katot olarak kullanılmıştır. Daha sonra 20°C sabit sıcaklık altında 1 saat boyunca elektrotlar üzerine 50 V sabit gerilim uygulanmıştır. Elektrotlar arasında oluşan elektrik alanda hareketlenerek Ti levha üzerini flor iyonlarının aşındırması ile başlayan süreç, levha üzerinde TiO₂ nano tüplerin oluşumu ile tamamlanmıştır. Anodizasyon işleminde uygulanan gerilim, süre, hazırlanan çözeltinin konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametreler oluşan nano tüpler üzerinde doğrudan etkilidir.

Ardından katodik depozisyon yöntemi kullanılarak üretilen TiO_2 nano tüplerin yüzeyine Co_3O_4 parçacıklar ile katkılama işlemi gerçekleştirilerek $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ hetero yapılar üretilmiştir. Ağırlıkça %0,01 kobalt (II) nitrat hekzahedrat deiyonize su ile karıştırılarak hazırlanan elektrolit çözeltisinin içine üretilen TiO_2 levhalar katot, Pt ise anot olarak daldırılarak 20°C sabit sıcaklık altında işlem uygulanmıştır. Katodik depozisyon işleminde işlemin uygulanma süresi ve uygulanan gerilim yüzeye biriken Co_3O_4 yoğunluğu üzerine doğrudan etki etmektedir. Katodik depozisyon işlemi; 5V, 3 dakika (CT1), 10 V, 1 dakika (CT2) ve 10 V, 3 dakika (CT3) olmak üzere üç farklı koşul kullanılarak uygulanmıştır.

Anodizasyon ve katodik depozisyon işlemlerinden oluşan elektrokimyasal süreçlerin tamamlanmasının ardından üretilen örnekler saf su ile yıkanarak azot ortamında kurutulmuşlardır. Daha sonra kristal yapıya ulaşmaları için 500°C sıcaklıkta 3 saat boyunca tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.1.1. Katkısız TiO_2 Nano Tüplerin ve $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ Hetero Yapıların Yapısal Karakterizasyonları

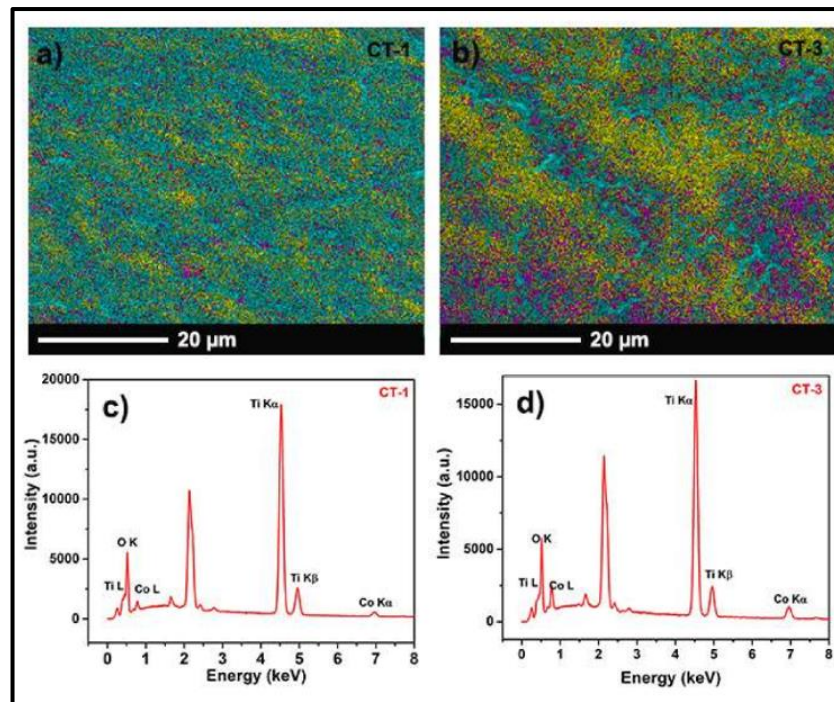
Üretilen TiO_2 nano tüplerin ve $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ hetero yapıların yüzey morfolojisini incelemek için ilk etapta SEM görüntülerinden yararlanılmıştır. Şekil 3.1’de üretilen örneklerle ait SEM görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 3.1: Üretilen a) katkısız TiO_2 nano tüplere, b) CT1, c) CT2 ve d) CT3 örneklerine ait SEM görüntüleri.

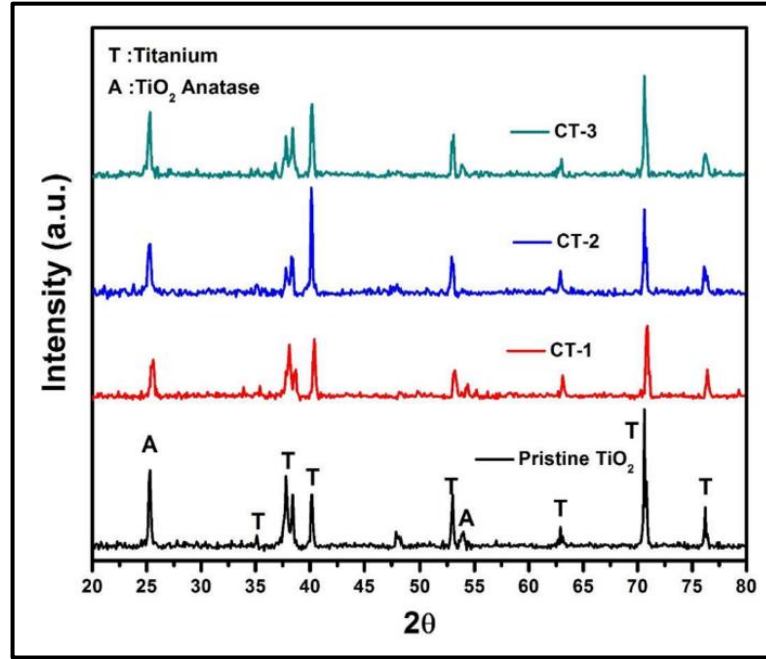
TiO₂ nano tüplerin Ti levha üzerine homojen olarak dikey yönetime sahip bir şekilde büyüdüğü Şekil 3.1 (a)'dan açık bir şekilde anlaşılmaktadır. Yine Şekil 3.1 (a)'da yer alan iç resimden de anlaşılabacağı gibi oluşan nano tüplerin ortalama 80 nm çapa sahip olduğu görülmektedir. CT3'e ait Şekil 3.1 (d)'de yer alan SEM görüntüsünde yüzeyin bir ince film halinde tamamen Co₃O₄ ile kaplı olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 3.1 (b) ve (c) incelendiğinde ise nano tüplerin yüzeyinde farklı yoğunluklarda Co₃O₄ parçacıklarının varlığı görülmektedir. Şekil 3.1 (b)'de yer alan CT1'in yüzeyindeki Co₃O₄ yoğunluğunun Şekil 3.1 (c)'de yer alan CT2'den az olduğu net bir şekilde görülmektedir.

Şekil 3.2'de ise yüzeyi en az yoğunlukta Co₃O₄ ile kaplı olan CT1 ve yüzeyde tamamen Co₃O₄ ince film ile kaplı olan TiO₂ nano tüplere ait EDX mapping görüntüleri ve spektrumları yer almaktadır. Mapping görüntülerinde sarı ile işaretlenmiş noktalar oksijenden, mavi noktalar titanyumdan ve mor noktalar ise kobalttan gelen ışımaları işaret etmektedir. Şekil 3.2 (a) ve Şekil 3.2 (b) kıyaslandığında kobalttan gelen ışımaları yansıtan mor noktaların; yüzeyi tamamen Co₃O₄ ile kaplı olan CT3 örneğinde, CT1'e nazaran oldukça fazla sayıda olduğu açıkça görülmektedir.



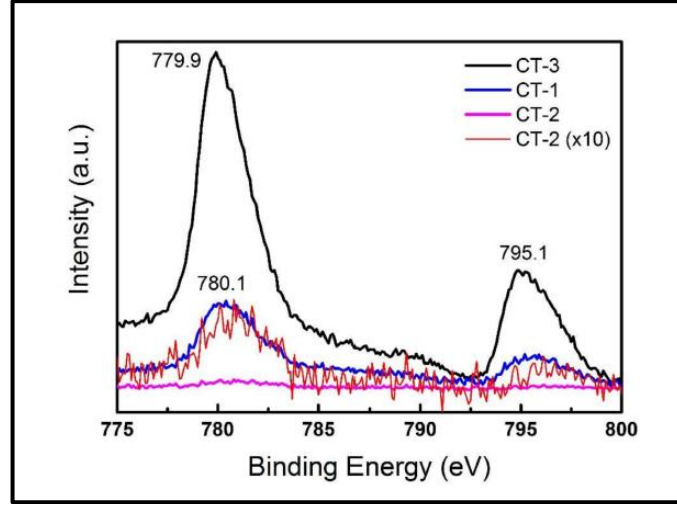
Şekil 3.2: a) CT1, b) CT2'ye ait EDX mapping görüntüleri ve c) CT1, d) CT2'ye ait EDX spektrumları.

Yapısal karakterizasyon için kullanılan XRD spektrumu Şekil 3.3’de yer almaktadır. XRD desenine göre TiO_2 nano tüplerin anataz fazında bir kristal yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır. Yüzeydeki Co_3O_4 parçacıkların kristal yapıda olmadığı için XRD deseninde gözlenemediği düşünülmektedir. Yine bununla beraber $36,32^\circ$ ’de yer alan TiO_2 ’e ait pik ile Co_3O_4 kristallerinden yansıyan pikin çakıştığı için gözlenmediği de olası ihtimaller arasındadır.



Şekil 3.3: TiO_2 , CT1, CT2 ve CT3’e ait XRD spektrumu.

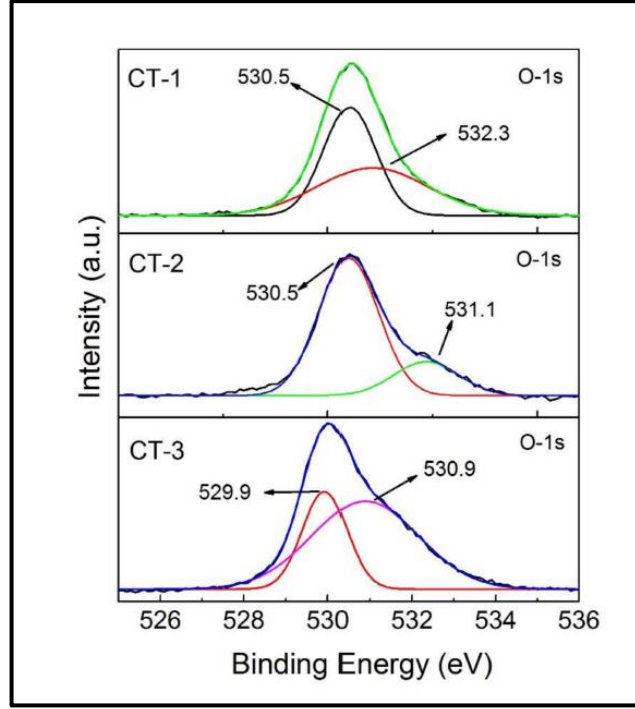
Yüzeydeki kimyasal kompozisyonu ve oksitlenme seviyesini belirlemek için X-ışını fotoelektron spektroskopisi tekniğinden yararlanılmıştır. Şekil 3.4’de Co 2p bölgesine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu yer almaktadır.



Şekil 3.4: CT1 (mavi), CT2 (kırmızı), CT3 (siyah) örneklerine ait Co 2p bölgelerinden yansıyan XPS spektrumları (CT2'ye ait kırmızı eğrinin şiddeti 10 kat artırılmıştır).

XPS spektrumuna göre 780.1 eV ve 795.1 eV değerindeki bağlanma enerjilerindeki pikler sırasıyla Co_3O_4 'in yapısındaki Co 2p_{3/2} ve Co 2p_{1/2}'den gelen yansımaları göstermektedir. Katodik depozisyonda kullanılan koşullar göz önüne alınarak yüzeyin tamamen Co_3O_4 ile ince film halinde kaplı olması öngörüsünün kobalttan yansıyan XPS pik şiddetlerindeki artış ile birlikte doğrulandığı net bir şekilde görülmektedir. Diğer taraftan Co 2p_{3/2} pikinin CT3 örneği için 779.9 eV değerine kayması Co_3O_4 ile kaplı yüzeyin tek katmanlı bölgeler olmaktan çıkıp çoklu katman haline dönüştüğünü göstermektedir.

Şekil 3.5'de ise O 1s bölgesine ait XPS spektrumları yer almaktadır. TiO_2 'nin yapısından kaynaklı T-O bağına ait 530.5 eV bağlanma enerjisine ait temel pik CT1 ve CT2 örneklerinde gözlenmiştir. Sırasıyla CT1 ve CT2'ye ait şiddeti daha düşük 532.3 eV ve 531.1 eV bağlanma enerjisine ait pikler ise Co_3O_4 'ün yapısındaki oksijenden yansıyan piklerdir. İkincil pikler kıyaslandığında CT1'e göre pikin şiddetindeki artış; CT2 örneğinin yüzeyinde biriken Co_3O_4 yoğunluğunun daha fazla olduğunu işaret etmektedir. Yine CT3 örneğine ait spektrum incelendiğinde Co_3O_4 'ün yapısında yer alan Co-O'dan gelen bağlanma enerjisinin 531.1 eV'dan 529.9 eV'a kayması yüzeyin çoklu katman haline dönüştüğünü işaret etmektedir. 530.9 eV'da gözlenen pik ise hazırlanan çözeltide kullanılan kobalt kaynağı malzemedeki O-H bağına işaret etmektedir.



Şekil 3.5: O1 bölgesine ait XPS spektrumları; a) CT1, b)CT2 ve c) CT3.

3.2. Katkısız ve Yüzeyi Fonksiyonel Hale Getirilmiş TiO₂ Nano Çubukların Üretilmesi

Nefes analizi uygulamalarında kullanılmak üzere TiO₂ nano çubukların üretimi gerçekleştirilerek yüzeyleri Ag, Pd gibi metaller ile fonksiyonel hale getirilmiştir. Daha sonra yapısal özelliklerin incelenmesi için farklı karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır.

Yapılan deneyler kapsamında TiO₂ nano çubukların üretilmesi için Ti kaynağı olarak tetra bütül titanat (%99 saflıkta, Alfa Aesar); dietanol amin (%99,5 saflıkta, Merck Millipore,), etanol (%99,9 saflıkta, Sigma-Aldrich), deiyonize su (18M Ω) ve hidroklorik asit (%37 saflıkta, Honeywell Specially Chemistry) kullanılmıştır. Daha sonra üretilen nano çubukların yüzeyini fonksiyonel hale getirmek için ise Pd ve Pt metalleri kullanılmıştır. Katkısız TiO₂ nano çubukların üretimi için hidrotermal yöntem, yüzeyini fonksiyonel hale getirmek için ise termal buharlaştırma yöntemi kullanılmıştır.

Üretilen örneklerin yüzey morfolojilerinin incelenmesi için taramalı elektron mikroskopu ve enerji ayırmalı X-ışını spektrometresi (SEM ve EDX; Philips XL 30 SFEG), kristal yapı tayini için ise X-ışınları kırınımı analizi (XRD; Rikagu Smartlab X-ray diffractometer, Cu-K α radyasyonu, $\lambda = 0,15418$ nm) kullanılmıştır.

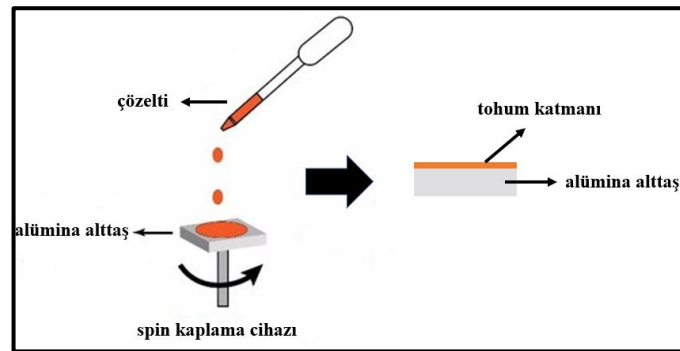
3.2.1. Katkısız TiO₂ Nano Çubukların Üretilmesi ve Yapısal Karakterizasyonu

TiO₂ nano çubuklar hidrotermal yöntem kullanılarak, 2 cm boyunda ve 1 cm eninde ölçülerle kesilmiş Al₂O₃ (alümina) alttaşlar üzerine üretilmişlerdir [60,61]. Deneysel kısmın bu aşamasında gaz algılama özelliklerine olan etkisi bölüm 2.3.4.1’de detaylı bir şekilde tartışılan nano yapı etkisi göz önüne alınarak gaz sensörü uygulamalarında kullanıma en uygun nano yapının üretilmesi için bir takım optimizasyon çalışması yapılmıştır.

Yapılan tüm deneylerden önce kullanılan alttaşlar sırasıyla 10’ar dakika aseton, izopropil alkol ve saf su ortamlarında titreştirici içinde bekletilmiş ardından azot ile kurutularak temizleme protokolü tamamlanmıştır.

Temizlik aşaması tamamlanan Al₂O₃ alttaşlardan bazılarının üzerine, TiO₂ nano çubukların büyümesini kolaylaştırmak ve daha homojen bir büyüme sağlamak için spin kaplama yöntemiyle bir tohum tabakası oluşturulurken diğerlerinde bu işlem yapılmadan hidrotermal yöntem uygulanmıştır.

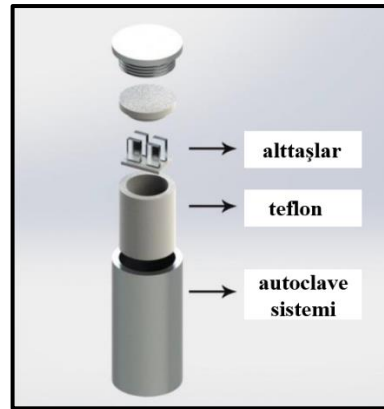
Spin kaplama işlemi için 8,5 ml tetra bütıl titanat; 33,6 ml etanol; 2,45 ml dietanol amin kullanılarak bir çözelti hazırlanmıştır. Yaklaşık 2 saat boyunca oda sıcaklığında karışan çözeltiye 5 ml etanol ve 0,45 ml deiyonize su ile hazırlanan karışım damla damla ilave edilmiştir. Elde edilen son çözelti 2 saat daha karıştıktan sonra yaklaşık 24 saat oda sıcaklığında beklemeye alınmıştır. Daha sonra hazır hale gelmiş çözelti spin kaplama cihazı kullanılarak Al₂O₃ alttaşlar üzerine 2500 rpm hızla; 10 dakika boyunca kaplanmış ve bu işlem 3 kez tekrarlanmıştır. Üzerinde tohum katmanı olan alttaşlar 500°C’de 2 saat boyunca atmosfer ortamında tavlanarak hidrotermal işleme tabii tutulmuşlardır.



Şekil 3.6: Spin kaplama işlemini gösteren bir şema.

Hidrotermal yöntemde kullanılan çözelti, uygulanan sıcaklık ve süre gibi parametrelerin oluşan nano yapının üzerinde önemli bir etken olduğu bilinmektedir [61]. Bu durum göz önüne alınarak nano yapı üzerinde geliştirmeler yapmak için hidrotermal yöneme ait sıcaklık, süre, çözelti konsantrasyonu gibi bazı parametrelerde değişiklikler yapılmıştır.

Uygulanan tüm hidrotermal işlemlerde Ti kaynağı olarak kullanılan tetra bütül titanat (TIB) kullanılmış ve farklı konsantrasyonlarda olacak şekilde, hidroklorik asit (HCl) ve deiyonize sudan (DS) oluşan bir çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti 200 ml hacme sahip bir teflona alınmıştır. Üzerinde tohum katmanı olan ve olmayan Al_2O_3 alttaşlar yere dik bir şekilde çözeltiye daldırılarak teflonun ağzı kapatılmış ve paslanmaz çelikten yapılmış bir hidrotermal hücresine (autoclave) alınarak işlem başlatılmıştır. Hidrotermal yöntemin uygulanması boyunca teflon içinde yüksek sıcaklık sayesinde oluşan buhar basıncının etkisiyle alttaşların üzerinde çekirdeklenme ile başlayan ve zamanla nano çubuk halini alan yapıların oluşumu gözlenmiştir. Ardından farklı sıcaklık, süre ve Ti kaynağı konsantrasyonları için deneyler gerçekleştirilmiş, gaz sensörü özelliği gösterebilecek en uygun nano yapı formuna ulaşılan kadar optimizasyonlara devam edilmiştir.



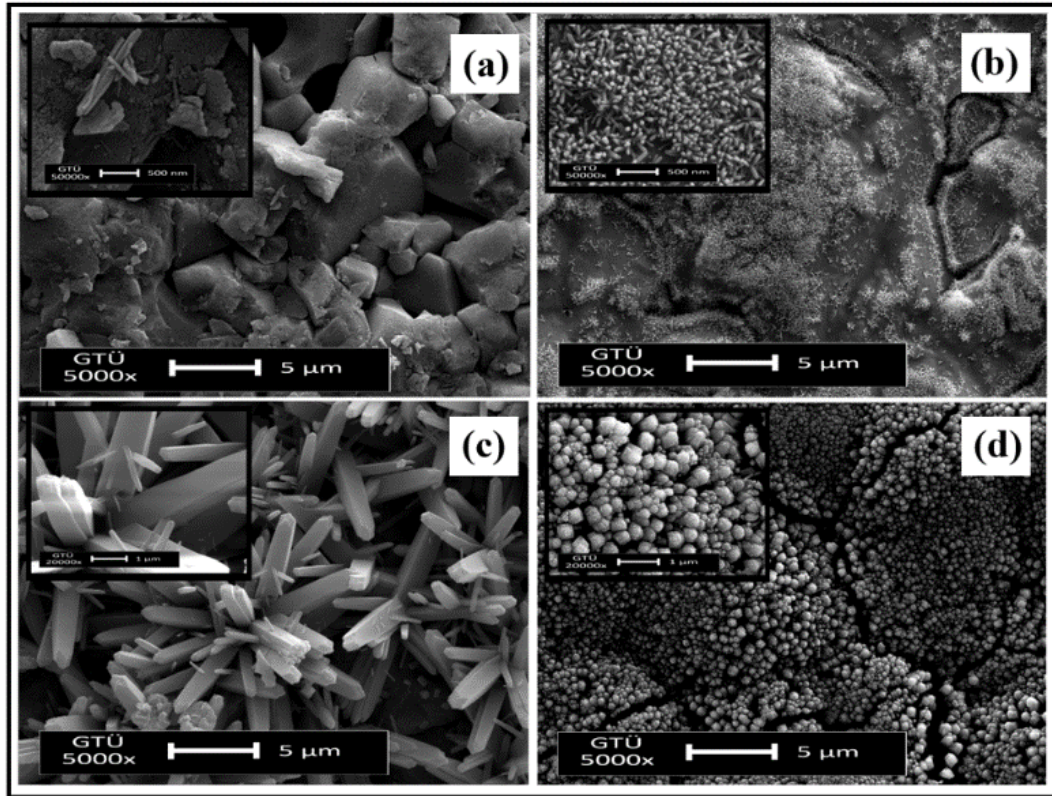
Şekil 3.7: Hidrotermal hücresi.

Yapılan ilk optimizasyonda kullanılan parametreler ve üretilen örneklere ait kodların olduğu tablo ise aşağıda yer almaktadır.

Tablo 3.1: İlk optimizasyonda kullanılan deneysel parametreler.

Örnek Kodu	Tohum Tabakası	Hidrotermal Çözeltisi (TIB: HCl: DS)	Hidrotermal Sıcaklığı (°C)	Hidrotermal Süresi (saat)	Tavlama (°C; saat)
A41	Yok	(1: 40: 40)	150	4	500; 2
A42	Var				
A181	Yok	(1: 30: 30)		18	Yok
A182	Var				

İlk optimizasyonun tamamlanmasının ardından üretilen örneklerin morfolojik analizi için SEM görüntüleri kullanılmıştır. Elde edilen SEM görüntüleri Şekil 3.8’de yer almaktadır.



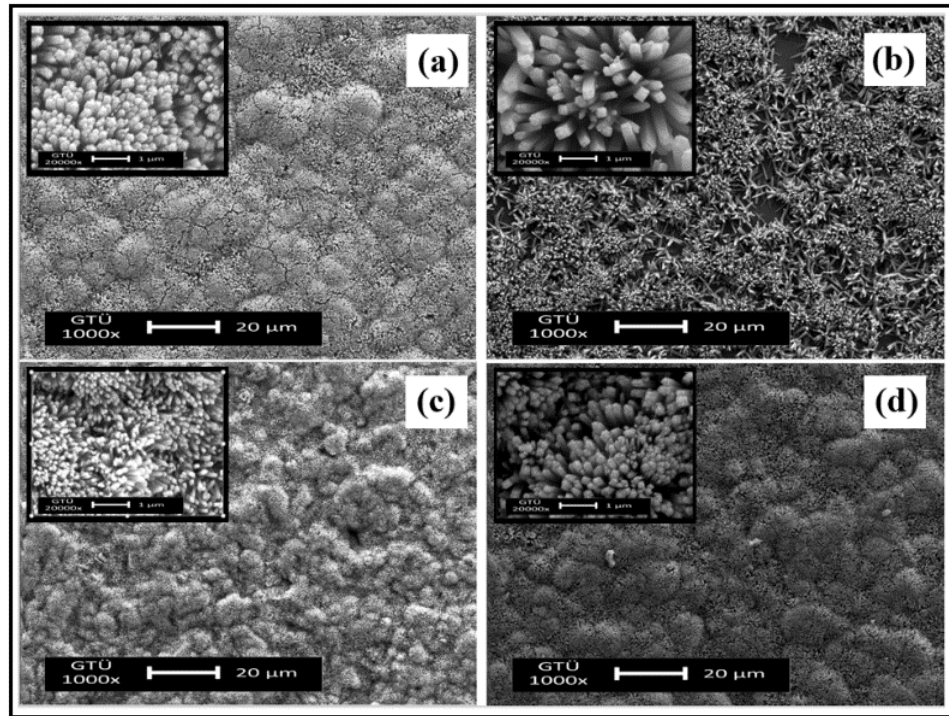
Şekil 3.8: Yapılan ilk optimizasyonun ardından üretilen farklı örneklere ait SEM görüntüleri: a) A42, b) A41, c) A182, d) A181.

Yapılan ilk optimizasyon sonucunda SEM görüntülerinden anlaşılaçağı gibi nano çubuk şeklinde bir oluşum gözlenmemesi ve yine aynı şekilde oluşan nano yapıların homojen olarak yüzeye dağılamaması gibi nedenlerden dolayı tohum

tabakası olmadan hidrotermal işlem uygulanan örnekler üzerinde geliştirme yapılmamıştır. A182 ve A42 koduna sahip örnekler ilk optimizasyon sonucunda elde edilen SEM resimlerinden yola çıkılarak gaz sensörü uygulamalarında kullanılmak üzere nano çubuk şeklinde bir büyüme göstermeleri nedeniyle iyi birer aday olarak dikkat çekmiştir. Oluşan nano çubukların sıklıklarını ve alttaş yüzeyine olan dağılımlarını kontrol edebilmek için uygulanan hidrotermal süresi ve çözeltideki Ti kaynağı konsantrasyonu üzerinde bazı değişiklikler gerçekleştirilerek 2. optimizasyon yapılmıştır.

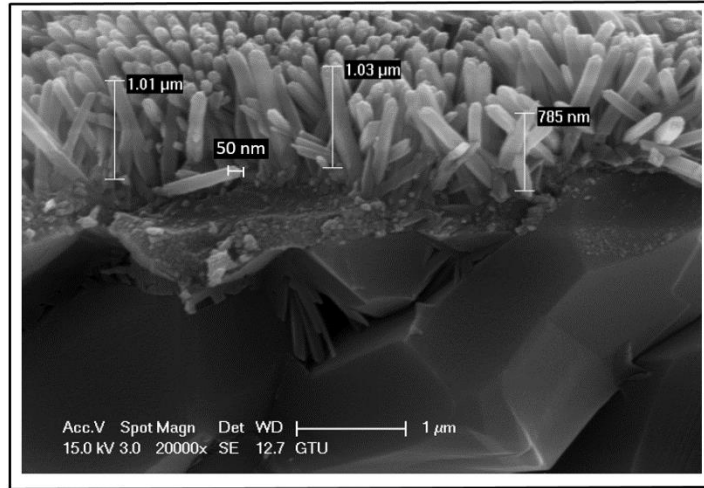
Tablo 3.2: 2. optimizasyonda kullanılan deneysel parametreler.

Örnek Kodu	Tohum Tabakası	Hidrotermal Çözeltisi (TIB: HCl: DS)	Hidrotermal Sıcaklığı (°C)	Hidrotermal Süresi (saat)	Tavlama (°C; saat)
A42a	Var	(1: 30: 30)	150	18	(500; 2)
A42b		(1: 35: 35)			
A182a		(1: 30: 30)		6	Yok
A182b				16	



Şekil 3.9: 2. optimizasyonun ardından üretilen farklı örnekler için SEM görüntüleri: a) A42a, b) A42b, c) A182a, d) A182b.

A42 kodlu örnekte kullanılan çözeltideki Ti kaynağı konsantrasyonun azaltılmasının nano çubuk şeklinin daha belirgin hale gelmesini sağladığı Şekil 3.9 (b)'de görülmektedir. Fakat bu azalmanın nano çubukların alttaş yüzeyine dağılım sıklığı üzerinde olumlu bir etki ortaya koymadığı da Şekil 3.9 (a) ve Şekil 3.9 (b) kıyaslandığında açıkça görülmektedir. A182 kodlu örnekler incelendiği zaman ise uygulanan hidrotermal süresinin azaltılması sonucu nano çubukların çap ve uzunluk gibi parametrelerinde gözle görülür bir değişiklik olduğu da Şekil 3.9 (c) ve Şekil 3.9 (d)'den anlaşılmaktadır. 2. optimizasyon sonucu elde edilen A182a kodlu numune (Şekil 3.9 c) nano çubukların alttaş yüzeyine homojen bir şekilde dağılması ve belirgin bir şekilde nano çubuk olarak alttaş üzerinde büyümelerinden dolayı gaz sensörü uygulamalarında kullanıma uygun olduğu düşünülmüştür. Şekil 3.10'de ise kesit görüntü de yer alan A182a koda sahip örnekleri oluşturan nano çubukların boyu ortalama 1 μm , çapı ise ortalama 50 nm olarak gözlenmiştir.

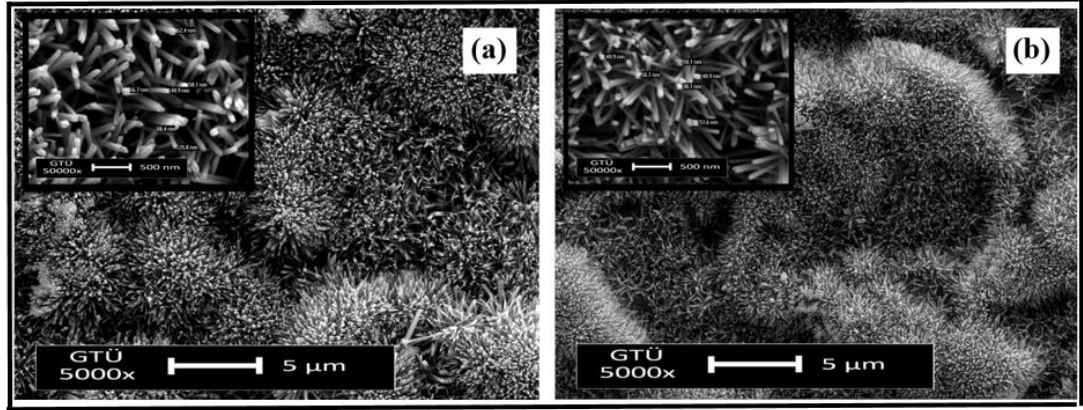


Şekil 3.10: A182a kodlu örneğe ait kesit SEM görüntüsü.

Ardından A42b kodlu örnekte oluşan nano yapıların alttaş üzerinde oluşum sıklığını artırmak ve nano çubukların çap ve boy gibi parametreleri üzerinde geliştirmeler yapmak için son olarak 3. optimizasyon yapılmıştır. 3. optimizasyonda kullanılan parametreler ise Tablo 3.3'de, optimizasyon sonucu elde edilen SEM görüntüleri ise Şekil 3.11'da yer almaktadır.

Tablo 3.3: 3. optimizasyonda kullanılan deneysel parametreler.

Örnek Kodu	Tohum Tabakası	Hidrotermal Çözeltisi (TIB: HCl: DS)	Hidrotermal Sıcaklığı (°C)	Hidrotermal Süresi (saat)	Tavlama (°C; saat)
A43a	Var	(1: 40: 40)	150	12	(500; 2)
A43b	Var			6	

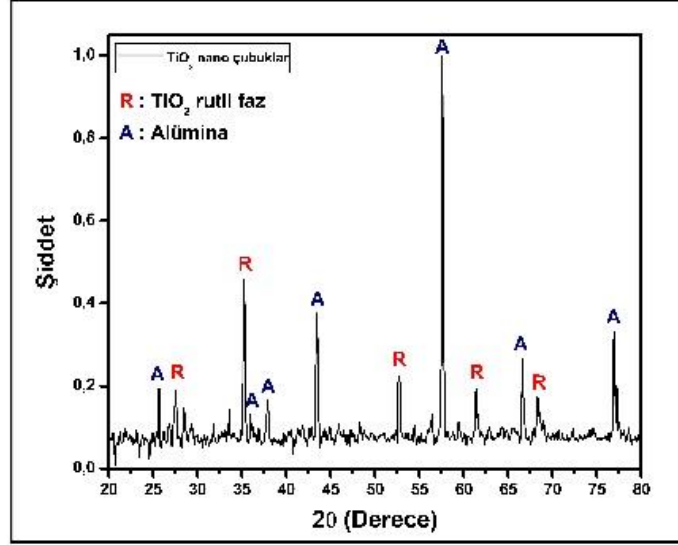


Şekil 3.11: 3. optimizasyonun ardından üretilen farklı örneklere ait SEM görüntüleri: a) A43a, b) A43b.

A42b kodlu örnekte gözlemlenen nano yapıların alttaş üzerinde büyüme sıklığını artırmak için sıcaklık sabit tutularak hidrotermal süresi üzerinde değişiklik yapılması istenilen sonucu vermemiştir. Aynı şekilde nano çubukların çap ve boy gibi parametreleri de bu optimizasyon ile geliştirilememiştir.

Farklı deneysel parametrelerin üzerinde değişiklikler yapılarak uygulanan tüm optimizasyon çalışmalarının ardından A182a kodlu örnek gaz sensörü uygulamalarında kullanıma uygun görülmüştür.

A182a kodlu örneğin kristal yapısına ait bilgi alabilmek için elde edilen XRD deseni Şekil 3.12’de verilmiştir.



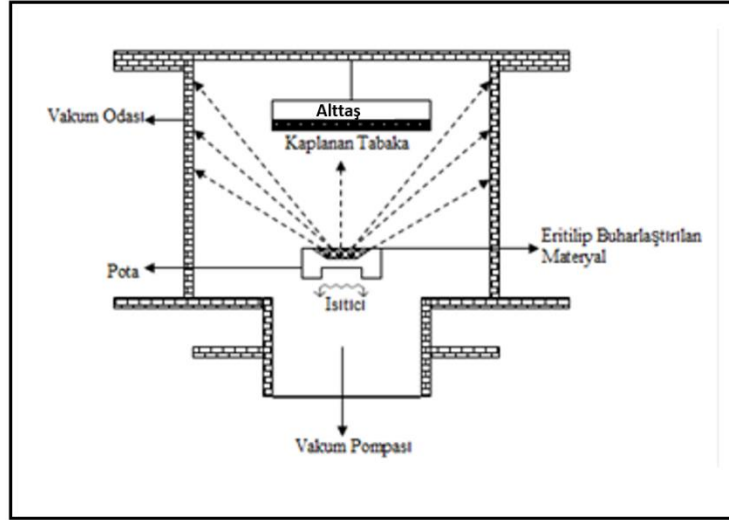
Şekil 3.12: TiO₂ nano çubuklara ait XRD spektrumu.

Şekil 3.12’de verilen spektrumda, alttaş olarak kullanılan malzeme olan Al₂O₃’den gelen pik A; TiO₂ kristalinin rutil fazına ait pik ise R harfleri ile sembolize edilmiştir. XRD spektrumu incelendiğinde TiO₂ nano çubukların rutil fazında bir kristal yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır. Rutil faza ait en şiddetli ve karakteristik pik 35,2°’de gözlenen (101) kristal yönelimine aittir. 27,5°, 52,6°, 61,4° ve 68,2°’de ki piklerin ise sırasıyla (110), (211), (002) ve (112) kristal yönelimlerine ait olduğu anlaşılmaktadır.

3.2.2. TiO₂ Nano Çubukların Yüzeyinin Fonksiyonel Hale Getirilmesi ve Yapısal Karakterizasyonu

Yapılan optimizasyon çalışmalarının ardından Al₂O₃ alttaşlar üzerine hidrotermal yöntem ile büyütülen TiO₂ nano çubukların yüzeyleri gaz algılama özelliklerinin geliştirilmesi için termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak Pd ve Ag metalleri ile fonksiyonel hale getirilmiştir.

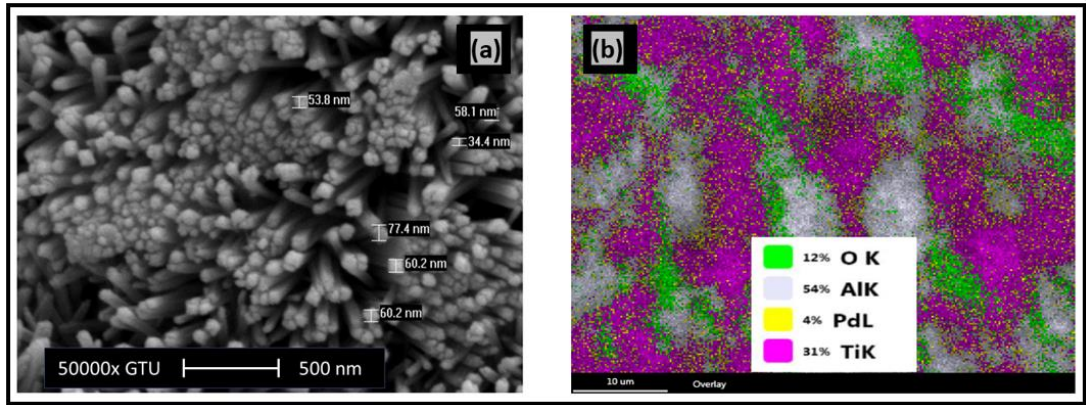
Termal buharlaştırma yönteminde metallerin ayırt edici özelliklerinden biri olan buharlaşma noktası referans alınarak iki elektrot arasına yerleştirilen metalin, sabit bir vakum ortamında üzerinden belirli bir akım geçirilmesi ve bu etkiyle metalin buharlaşmaya başlayarak istenilen yüzeye birikerek kaplanması sağlanır. Alttaş üzerinde elde edilmek istenilen kalınlık, alttaş ile metalin arasındaki mesafe ve uygulanan gerilim gibi parametreler ile doğrudan ilişkilidir.



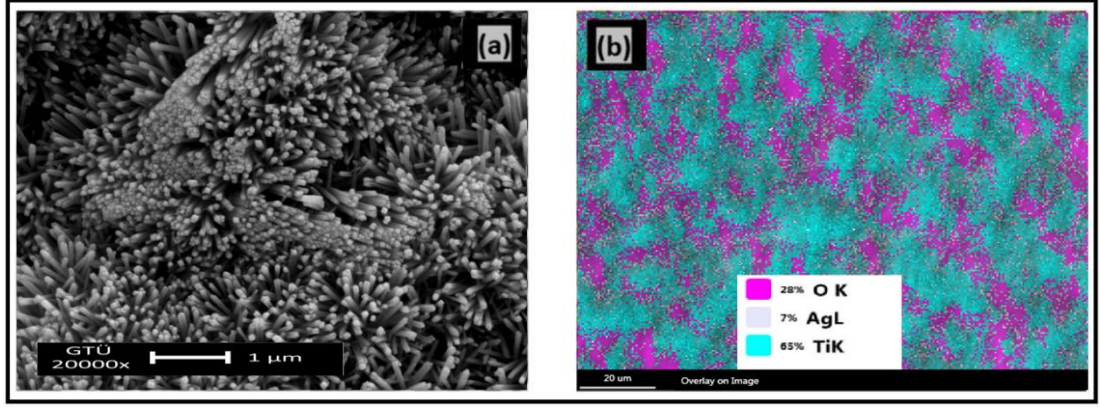
Şekil 3.13: Termal buharlaştırma yöntemini gösteren bir şema.

Termal buharlaştırma yöntemi ile birlikte yaklaşık 10^{-6} torr mertebelerine varan bir başlangıç değerinde vakum ortamında saniyede 0,52 angström kalınlık biriktirerek 15 saniye boyunca Pd ve Ag metalleri TiO_2 nano çubukların üzerine kaplanmıştır.

Yüzeyi Pd ve Ag ile fonksiyonel hale getirilen TiO_2 nano çubukların yüzey morfolojilerini incelemek için SEM ve EDX görüntülerinden yararlanılmıştır.



Şekil 3.14: Yüzeyi Pd ile fonksiyonel hale getirilmiş TiO_2 nano çubuklara ait a) SEM, b) EDX mapping görüntüleri.



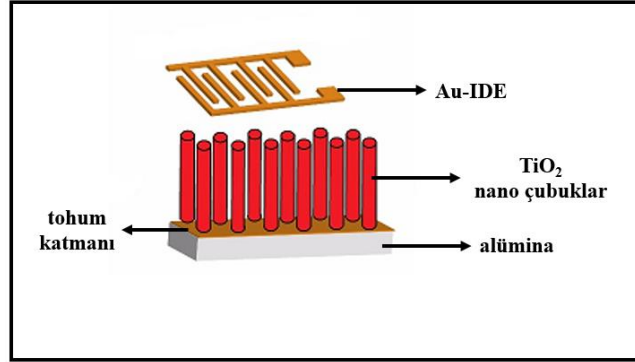
Şekil 3.15: Yüzeyi Ag ile fonksiyonel hale getirilmiş TiO_2 nano çubuklara ait a) SEM, b) EDX mapping görüntüleri.

TiO_2 nano çubukları fonksiyonel hale getirmek amacıyla yüzeylerine termal buharlaştırma ile Pd ve Ag metallerinin biriktirilmesi nano çubukların uzunluklarında, çaplarında ya da büyüme şekillerinde herhangi bir değişime sebep olmamıştır. Şekil 3.14 (a) ve 3.15 (a)'da yer alan SEM resimlerinden görüldüğü üzere Pd ve Ag metalleri, TiO_2 nano çubukların yüzeyine parçalı kısımlar halinde yayılmıştır. Şekil 3.14 (b)'de yüzeyi Pd ile fonksiyonel hale getirilmiş TiO_2 nano çubukların EDX mapping görüntüsü bulunmaktadır. Burada sarı noktalar, Pd metalinden gelen ışımalara işaret etmektedir. Pd metalinin, TiO_2 nano çubukların yüzeyine homojen olarak dağılarak yerleştiği görülmektedir. Şekil 3.14 (b)'de ise yüzeyi Ag ile fonksiyonel hale getirilmiş TiO_2 nano çubuklara ait EDX mapping görüntüsü yer almaktadır. Gümüşten yansıyan ışımalara işaret eden beyaz noktaların yüzeye yayılımında da anlaşılabileceği üzere, Ag; yüzeye homojen bir şekilde dağılmıştır.

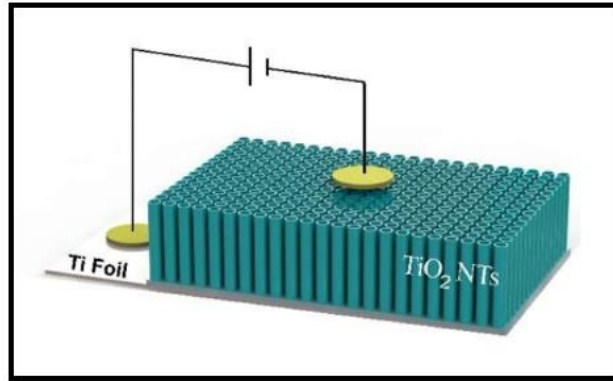
3.3. Üretilen Nano Yapıların Gaz Sensörüne Dönüşmesi

Sensör testleri esnasında gaz ortamında bulunan örneklerde meydana gelen elektriksel değişimlerin takip edilebilmesi için metal elektrot görevi üstlenecek yapılar kullanılmıştır. Bu noktada elektrot olarak seçilen metalin ne olacağı büyük önem taşımaktadır. Genel anlamda bakıldığında, oksitlenmemesi ve oldukça iyi bir elektron sağlayıcısı olması gibi avantajlı özelliklerinden dolayı Au metali elektrot seçilmiştir. Bu bağlamda termal buharlaştırma yöntemiyle katkısız ve yüzeyi fonksiyonel hale getirilmiş TiO_2 nano çubukların yüzeyine Au elektrotlar kaplanarak sensör cihazı haline dönüşmesi sağlanmıştır. Kaplama esnasında gölge maske kullanılarak

örneklerin yüzeyinde parmaklı bir yapıya sahip olan inter dijital elektrot (IDE) formu oluşturulmuştur. IDE yapısında bulunan metal elektrotların genişliği 200 μm ve parmaklar arası mesafe 200 μm 'dir. TiO_2 nano tüpler de ise üretim geometrisine bağlı olarak 100 nm kalınlığındaki nokta Au elektrotlar Ti levha ve TiO_2 yüzeylerinden olacak şekilde yine termal buharlaştırma yöntemiyle oluşturulmuştur.



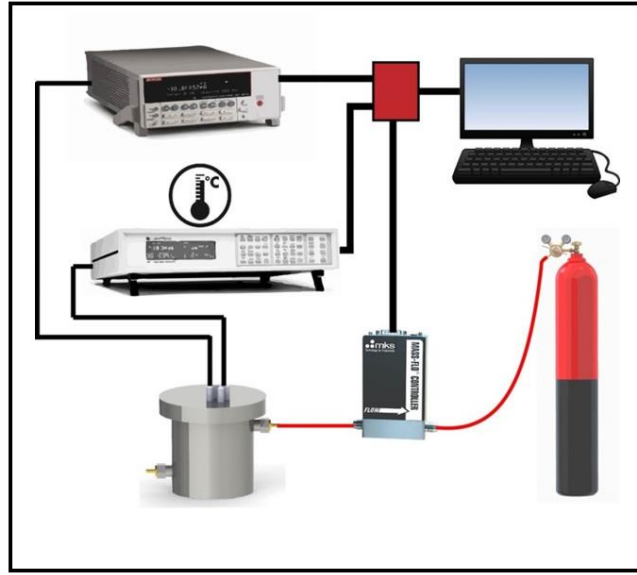
Şekil 3.16: TiO_2 nano çubukların üzerinde elektrot yapısının oluşturulması.



Şekil 3.17: TiO_2 nano tüplerin üzerinde elektrot yapısının oluşturulması.

3.4. Gaz Sensörü Ölçümleri

Gaz sensörü testleri elektrometreler, bir gaz ölçüm hücresi, gazların kontrollü bir şekilde verilebilmesi için gaz akış kontrol cihazı (MKS 647C), her gaz için ayrı kullanılan kütleli akış metreler, gaz tüpleri ve uçucu organik bileşiklerin test edilmesi için bir sıcaklık banyosunu içeren ve bilgisayar kontrollü olarak çalışan yekpare bir sistem içinde yapılmaktadır.



Şekil 3.18: Gaz ölçüm sistemi.

Gaz sensör testleri için başlangıçta gaz ölçüm hücresinin içi yüksek saflıkta kuru hava ortamında tutulmaktadır. Yüksek saflıkta kuru hava, gaz ölçüm hücresinin içine akış metreler yardımıyla debisi kontrol altında tutularak gönderilmekte ve sabit potansiyel altında tutulan sensörlerin yüzeylerinin temizlenmesi ile gözlenmeye başlanan akım ya da direnç değerlerinin sabit bir hale gelmesi beklenmektedir. Bu değer diğer gazların ölçümleri esnasında referans noktası kabul edilmektedir ve 'baseline' ismini almaktadır. Ardından ölçümü yapılmak istenilen hedef gaz ölçüm hücresine gönderilerek referans noktası olarak kabul edilen akım ya da direnç değerindeki değişim gözlenerek ölçümler yapılmaktadır.

Bu tez kapsamında farklı nano yapılarda üretilen katkısız ve fonksiyonel hale getirilmiş TiO_2 tabanlı gaz sensörlerinin insan nefesinde bulunan ve diyabet hastalığının belirteci konumundaki asetona karşı ve bu gazla aynı ortamda bulunma ihtimali olan hidrojen başta olmak üzere, etanol, tolüen, ksilen gibi gazlara karşı sensör testleri gerçekleştirilmiştir.

Hidrojen gazı ölçümlerinde özel olarak hazırlanmış ve ticari olarak satılan gaz tüpünden, gaz akış kontrol cihazı ile kontrollü bir şekilde doğrudan akış sağlanarak 1000 ppm konsantrasyon kullanılmıştır.

Düşük konsantrasyon ölçümlerine geçiş aşamasında sensörlerin gaz algılama eğilimleri üzerinde genel bir görünüm oluşturması açısından uçucu organik bileşik grubu gazlar ilk etap 250-5000 ppm arası konsantrasyon değerlerinde ölçülmüştür. Gaz yıkama şişeleri içine yerleştirilen uçucu organik bileşik analitleri sıcaklık

banyosunda istenilen buhar basıncına ulaşıldıktan sonra gaz akış kontrol sistemi yardımıyla seyreltilerek gaz ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

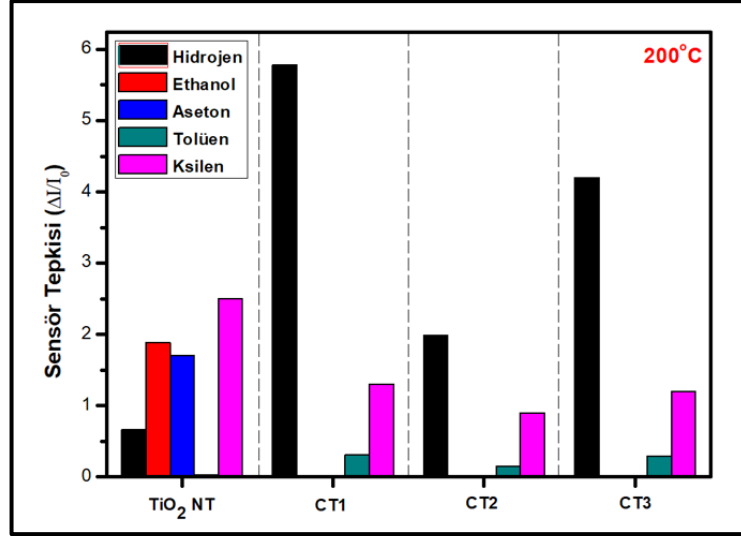
Daha sonra insan nefesinde hastalık belirteci olan aseton ve asetonun interferans gazı niteliğindeki etanole karşı düşük konsantrasyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler geçirimli bir membran yardımıyla çok düşük akış miktarı sağlayabilen tüpler (permeation tube) ve gaz jeneratörü (Owlstone V-OVG) yardımıyla düşük konsantrasyonlardaki analit buharını gaz ölçüm hücresine aktarılması ile gerçekleştirilmiştir. Bu sistem sayesinde 4-0,035 ppm arası konsantrasyon değerlerinde aseton ve etanol ölçümü gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.19: Owlstone V-OVG gaz jeneratörü.

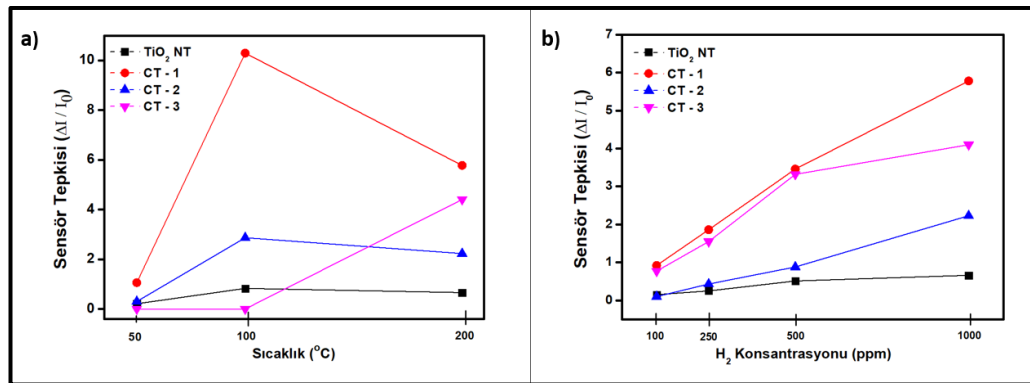
3.4.1. Katkısız TiO_2 Nano Tüplerin ve $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ Hetero Yapıların Gaz Ölçüm Sonuçları

Anodizasyon yöntemi ile üretilip yüzeylerine katodik depozisyon yardımıyla farklı yoğunluklarda Co_3O_4 parçacıklar ile fonksiyonelleştirilen $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ hetero yapıların gaz sensörü testleri 50-200°C çalışma sıcaklığı aralığında 1 V sabit gerilim altında hidrojen, etanol, aseton, tolüen ve ksilene karşı gerçekleştirilmiştir. 200°C’de ölçümü yapılan tüm gazlara karşı sensörlerin verdiği tepkiler Şekil 3.20’de yer almaktadır.



Şekil 3.20: 200°C çalışma sıcaklığında sensörlerin ölçümü yapılan tüm gazlara karşı verdiği sensör tepkileri.

200°C’de katkısız nano tüpler aseton ve etanolü algılarken yüzeye gelen Co₃O₄ parçacıkların etkisiyle Co₃O₄/TiO₂ hetero yapılar aseton ve etanole karşı tepkisiz kalmıştır. Yine Co₃O₄/TiO₂ hetero yapılar katkısız nano tüplerle kıyaslandığında tolüene karşı bir algılama yeteneğine kavuşarak hidrojene karşı daha yüksek sensör tepkileri elde edilmiştir. Özellikle CT1 sensörü, hidrojene karşı yaklaşık 9 kat daha yüksek bir sensör tepkisi vermiştir. Şekil 3.21’de ise 200°C’de farklı hidrojen konsantrasyonlarında sensörlerin verdiği tepkiler ve 1000 ppm hidrojene farklı çalışma sıcaklıklarında elde edilen sensör tepkileri yer almaktadır.



Şekil 3.21: a) 200°C çalışma sıcaklığında farklı hidrojen konsantrasyonlarında ve b) 1000 ppm hidrojene karşı farklı çalışma sıcaklıklarında sensörlerin verdiği tepkiler.

Co₃O₄/TiO₂ hetero yapılar 200°C’de farklı 100-1000 ppm konsantrasyon aralığı taranarak yapılan ölçümlerde Şekil 3.21 (a)’da görüldüğü üzere düşük

konsantrasyonlarda da hidrojene karşı bir algılama yeteneği sergilemiştir. Tüm ölçüm sonuçlarına göre en iyi sensör özelliği gösteren CT1 sensörü tüm çalışma sıcaklıklarında hidrojeni algılayabilmiştir.

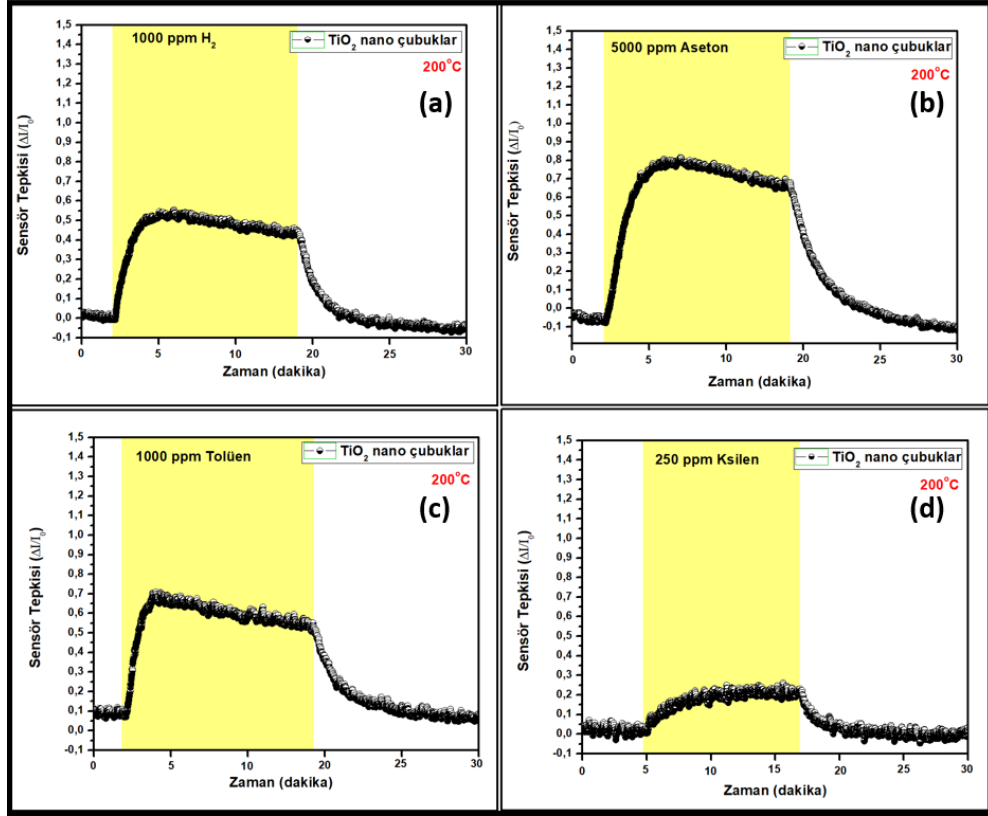
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ hetero yapıların gaz ölçüm sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde yüzeye gelen Co_3O_4 katkısı ile birlikte gaz algılama özellikleri üzerinde iyileştirmeler olduğu açıkça görülmektedir. Bu durum iki farklı nedenle açıklanabilir.

İlk olarak; Co_3O_4 parçacıklar yüzeyde katalitik etkiye neden olarak TiO_2 nano tüplerin hedef gaza maruz kalması durumunda sensör performansı üzerinde olumlu etkilere yol açmaktadır. Diğer taraftan CT3 sensöründe yüzey tamamen Co_3O_4 ince filmle kaplı halde olduğu için gaz algılama tabakası tamamen Co_3O_4 olarak işlemiş ve buna bağlı olarak da gaz algılama performansı üzerinde Şekil 3.20’de görüldüğü gibi bir düşüş yaşanmıştır.

Yüzeyi Co_3O_4 parçacıklar ile fonksiyonelleştirilen TiO_2 nano tüplerin sensör performansının artmasındaki bir diğer neden ise elde edilen hetero yapıdaki p-n ara yüzeyinde gerçekleşen yük transferleridir. Hetero yapıların ara yüzeyinde oluşan iki farklı yarıiletken kaynaklı tükenim bölgeleri, hedef gazın difüzyonu ile birlikte yeniden şekillenerek yüzey direncinde farklılıklara neden olmuş ve buna bağlı olarak da elektriksel iletkenlik değişimleri beraberinde daha iyi sensör tepkileri getirmiştir.

3.4.2. Katkısız TiO_2 Nano Çubukların Gaz Ölçüm Sonuçları

Hidrotermal yöntem ile üretilerek sensör haline dönüştürülen TiO_2 nano çubukların gaz ölçüm testleri 200°C - 50°C aralığında 1 V sabit voltaj uygulanarak 1000 ppm hidrojen, 1000 ppm etanol, 5000 ppm aseton, 1000 ppm tolüen ve 250 ppm ksilen ortamlarında gerçekleştirilmiştir. Yapılan gaz ölçümleri sonucunda 200°C çalışma sıcaklığında elde edilen sensör tepkisi eğrileri Şekil 3.22’de verilmiştir.



Şekil 3.22: 200°C çalışma sıcaklığında TiO_2 nano çubukların a) hidrojen, b) aseton, c) tolüen ve d) ksilen ortamlarında verdiği sensör tepkisi eğrileri.

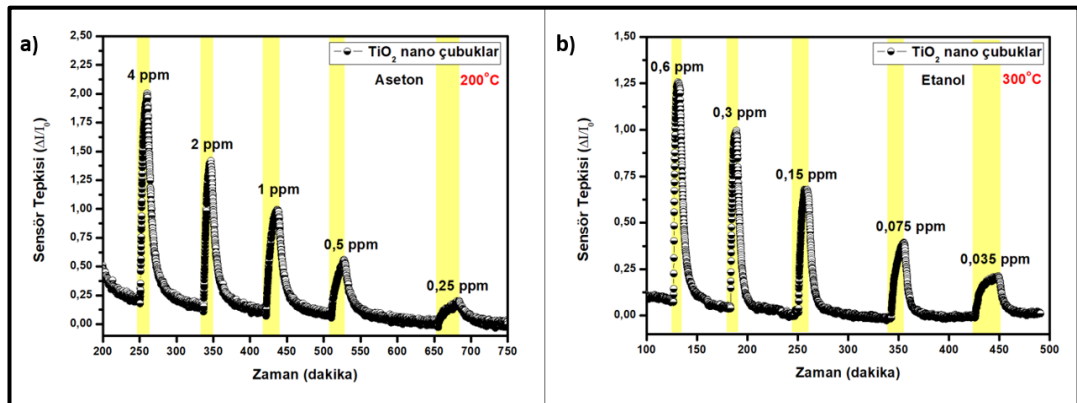
TiO_2 nano çubuklar ölçümü yapılan tüm gaz testleri sonucunda 200°C ve 150°C çalışma sıcaklıklarında 1000 ppm etanole karşı tepki vermezken diğer gazları duymuştur. 100°C ve 50°C 'de yapılan ölçümlerde ise sensörler herhangi bir gaza karşı algılama özelliği sergileyememiştir. Yapılan ölçümler sonucu sensör tepkileri, tepki ve temizlenme süreleri gibi sensör özelliklerinin yer aldığı değerler ise aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 3.5: Gaz ölçüm testlerinin ardında TiO₂ nano çubuklara ait bazı sensör özellikleri.

Sensör Çalışma Sıcaklığı (°C)	Hedef Gaz ve Konsantrasyon	TiO ₂ Nano Çubuklar		
		Sensör Tepkisi ($\Delta I/I_0$)	Tepki Süresi (dakika)	Temizlenme Süresi (dakika)
200	1000 ppm hidrojen	0,54	14,16	11,00
	1000 ppm etanol	-	-	-
	5000 ppm aseton	0,79	13,09	10,17
	1000 ppm tolüen	0,67	15,21	11,53
	250 ppm ksilen	0,22	12,04	11,27
150	1000 ppm hidrojen	1,48	14,09	10,45
	1000 ppm etanol	-	-	-
	5000 ppm aseton	2,74	14,01	11,23
	1000 ppm tolüen	0,41	14,17	12,03
	250 ppm ksilen	0,39	11,45	11,54

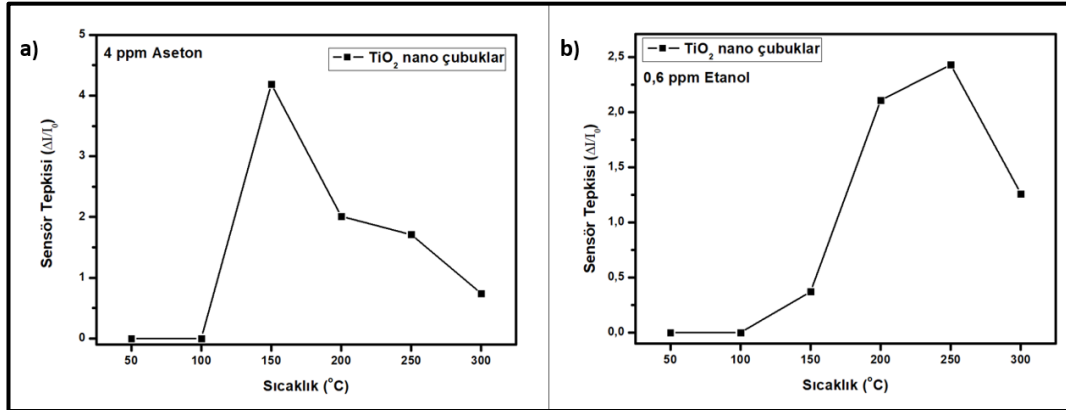
TiO₂ nano çubuklar algıladıkları hedef gazlardan hidrojen, aseton ve ksilene karşı 150°C’de daha yüksek sensör tepkisi vermiştir. Her iki çalışma sıcaklığı baz alındığında ise tepki ve temizlenme süreleri üzerinde çok büyük değişiklikler yaşanmamakla beraber ortalama 12 ile 15 dakika aralığında değişmektedir.

Ardından aseton ve etanole karşı düşük konsantrasyon aralığında gaz sensörü testleri gerçekleştirilmiştir. Sensör testleri aseton için 4-0,25 ppm aralığı etanol için ise 0,6-0,035 ppm konsantrasyon aralıkları taranarak yapılmıştır. Katkısız TiO₂ nano çubukların üzerlerine uygulanan konsantrasyon aralıklarında asetona ve etanole verdiği sensör tepkisi eğrileri Şekil 3.23’de yer almaktadır.



Şekil 3.23: TiO₂ nano çubukların a) 200°C’de asetona ve b) 300°C’de etanole karşı verdiği sensör tepkisi eğrileri.

Katkısız TiO_2 nano çubuklar maruz kaldıkları tüm konsantrasyonlarda asetona ve etanole karşı bir algılama yeteneği sergilemiştir. Konsantrasyon miktarındaki değişim sensör tepkilerine de doğru orantılı olarak yansımıştır. Katkısız TiO_2 nano çubukların aseton ve etanole karşı düşük konsantrasyon ölçümleri esnasında 50-300°C çalışma sıcaklıkları aralığı taratılmıştır. Sensörlerin farklı çalışma sıcaklıkları altında aseton ve etanole karşı verdiği sensör tepkileri ise Şekil 3.24’da yer almaktadır.

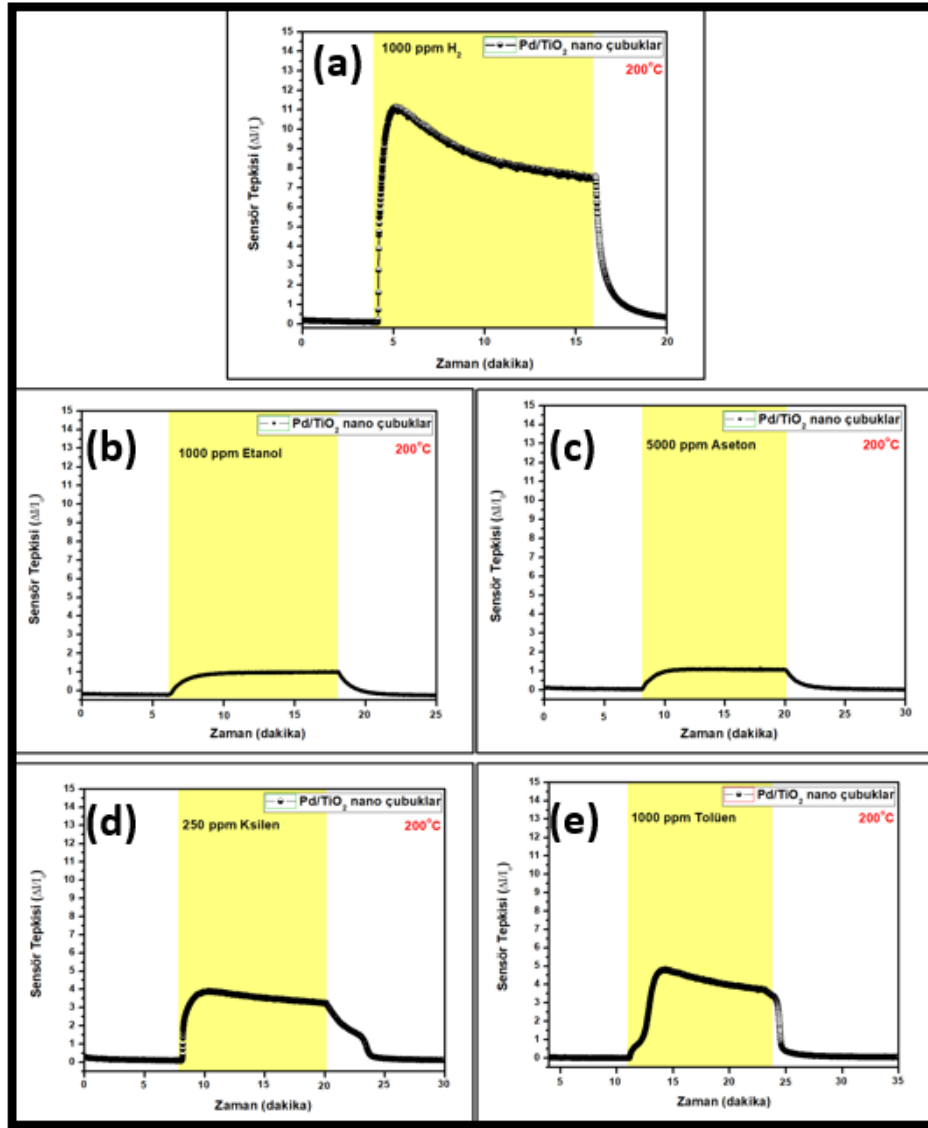


Şekil 3.24: TiO_2 nano çubukların 50-300°C sıcaklık aralığında a) 4 ppm asetona ve b) 0,6 ppm etanole karşı verdiği sensör tepkileri.

Şekil 3.24 incelendiği zaman 50°C ve 100°C çalışma sıcaklıklarında katkısız TiO_2 nano çubuklar aseton ve etanole karşı bir algılama yeteneği gösterememiştir. Diğer taraftan tüm sıcaklık değerleri içinde verdikleri en yüksek sensör tepkisi göz önüne alındığında 150°C; aseton, 250°C ise etanol için optimal çalışma sıcaklığı olarak görülmektedir.

3.4.3. Yüzeyi Pd ile Fonksiyonel Hale Getirilmiş TiO_2 Nano Çubukların Gaz Ölçüm Sonuçları

Literatürde yüzeyi fonksiyonel hale getirmek için sıklıkla kullanılan katalitik metallerin başında Pd gelmektedir [7,9]. Yüzeydeki Pd metalinin özellikle ‘spill-over’ etkisi olarak bilinen ve hidrojeni moleküler formdan atomik forma çevirerek gaz algılama özellikleri üzerinde olumlu etkilere yol açması uzun süredir bilinmektedir [55]. Bu tez kapsamında da yüzeyi fonksiyonel hale getirmek için ilk olarak Pd metali kullanılmıştır. Yapılan gaz ölçüm testlerinin ardından 200°C çalışma sıcaklığında sensörlerin verdiği tepki eğrileri Şekil 3.25’de yer almaktadır.



Şekil 3.25: 200°C çalışma sıcaklığında Pd/TiO₂ nano çubukların a) hidrojen, b) etanol, c) aseton, d) ksilen ve e) tolüen ortamlarında verdiği sensör tepkisi eğrileri.

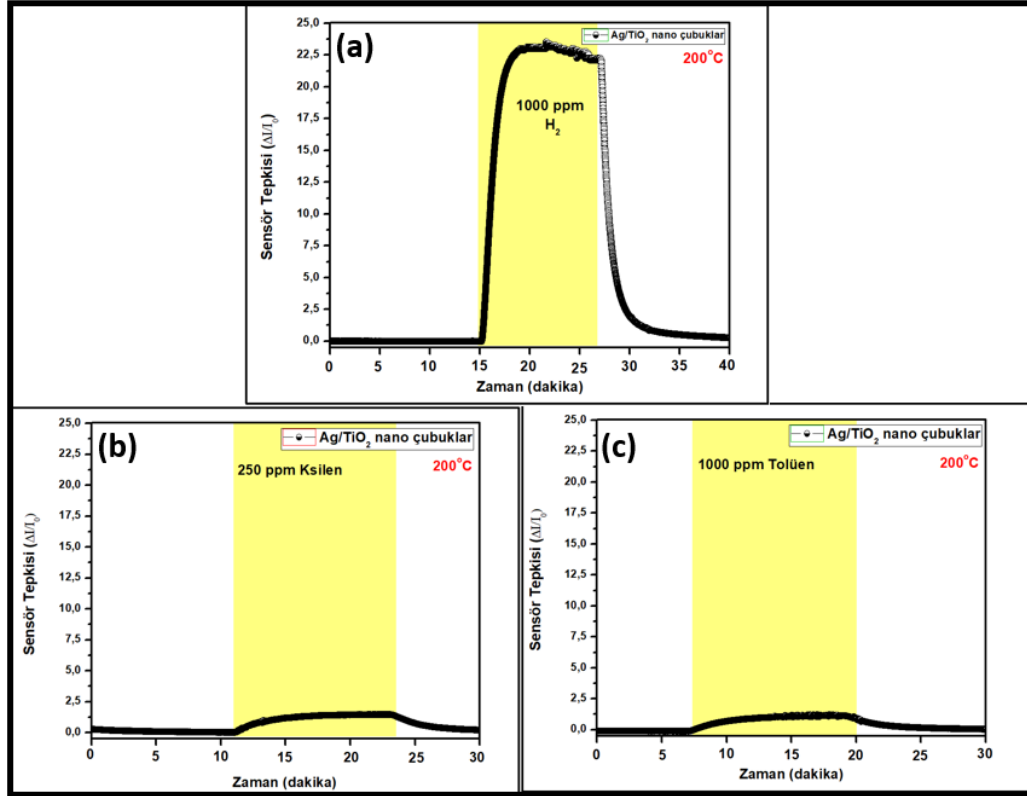
İlk olarak yüzeydeki Pd metalinin etkisi ile sensörlerin katkısız nano çubuklara göre etanole karşı da duyarlı hale geldiği açıkça görülmektedir. Yine aynı şekilde ölçümü yapılan diğer gazlar için de sensör tepkilerinde net bir artış görülmektedir. 100°C’de yapılan ölçümler sonucunda da sensörün ölçümü yapılan hidrojen, etanol, tolüen, ksilen gibi interferans gazlara karşı algılama yeteneği sergilediği gözlenirken 50°C’de hiçbir gaza karşı tepki gözlenmemiştir. Farklı çalışma sıcaklıklarında sensöre ait bazı özelliklerin yer aldığı tablo ise aşağıda verilmiştir. Özellikle 150°C’de hidrojene karşı sensörlerin verdiği tepki, katkısız oranla yüzeye yapılan katalitik etkiyle birlikte yaklaşık 65 kat artış göstermiştir.

Tablo 3.6: Gaz ölçüm testlerinin ardında Pd/TiO₂ nano çubuklara ait bazı sensör özellikleri.

Sensör Çalışma Sıcaklığı (°C)	Hedef Gaz ve Konsantrasyon	Pd/TiO ₂ Nano Çubuklar		
		Sensör Tepkisi ($\Delta I/I_0$)	Tepki Süresi (dakika)	Temizlenme Süresi (dakika)
200	1000 ppm hidrojen	7,63	12,17	11,51
	1000 ppm etanol	0,95	14,01	13,47
	5000 ppm aseton	1,09	14,83	13,56
	1000 ppm tolüen	3,79	11,66	14,16
	250 ppm ksilen	3,36	13,37	14,50
150	1000 ppm hidrojen	35,26	12,04	12,27
	1000 ppm etanol	7,40	13,47	15,33
	5000 ppm aseton	4,31	14,12	13,01
	1000 ppm tolüen	0,72	12,59	14,04
	250 ppm ksilen	1,66	16,01	14,53
100	1000 ppm hidrojen	5,22	14,09	15,46
	1000 ppm etanol	0,23	16,01	15,35
	5000 ppm aseton	0,25	15,58	15,27
	1000 ppm tolüen	0,21	17,01	16,44
	250 ppm ksilen	0,20	16,59	16,03

3.4.4. Yüzeyi Ag ile Fonksiyonel Hale Getirilmiş TiO₂ Nano Çubukların Gaz Ölçüm Sonuçları

Yüzeyi fonksiyonel hale getirerek gaz algılama özellikleri üzerinde geliştirmeler yapmak amacıyla kullanılan bir diğer katalitik metal ise Ag olmuştur. İlk etapta üretilen sensörlerin 1000 ppm hidrojen, 1000 ppm tolüen ve 250 ppm ksilene karşı gaz algılama testleri gerçekleştirilmiştir. Sensörler 200, 150 ve 100°C çalışma sıcaklıklarında hedef gazlara karşı bir algılama yeteneği sergilemiştir. Yapılan ölçüm sonuçlarına göre 200°C’de elde edilen sensör tepkisi eğrileri Şekil 3.26’de yer almaktadır.



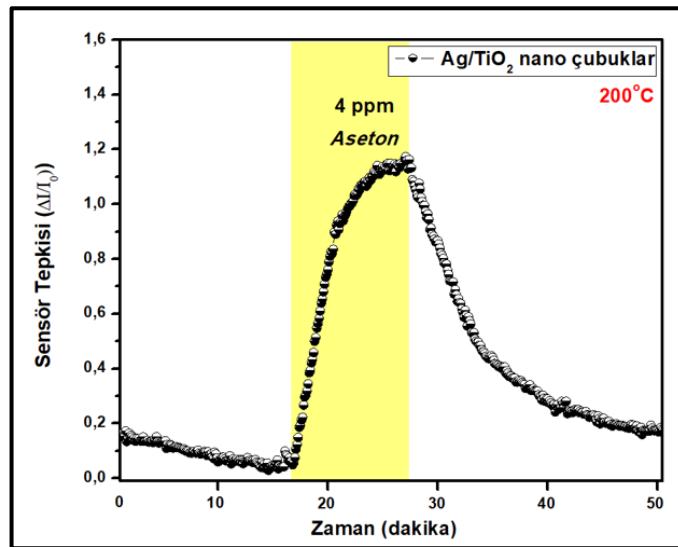
Şekil 3.26: 200°C çalışma sıcaklığında Ag/TiO₂ nano çubukların a) hidrojen, b) ksilen ve c) tolüen ortamlarında verdiği sensör tepkisi eğrileri.

200°C’de üretilen Ag/TiO₂ nano çubuk gaz sensörleri hidrojene karşı oldukça iyi bir sensör tepkisi verirken tolüen ve ksilene karşı birbirine yakın ve nispeten daha düşük sensör tepkisi vermiştir. Diğer sensör çalışma sıcaklıklarında yapılan ölçümler sonucu elde edilen bulgular ise Tablo 3.7’de yer almaktadır. Tıpkı yüzeye Pd katkısında olduğu gibi yüzeydeki Ag parçacıkların katalitik etkisiyle birlikte 100°C çalışma sıcaklığında sensörler hidrojen, tolüen ve ksilene karşı duyarlı hale gelmişlerdir. 200°C’de hidrojene karşı katkısız nano çubuklara oranla sensör tepkisinde yaklaşık 42 kata varan bir iyileştirme gözlenmiştir.

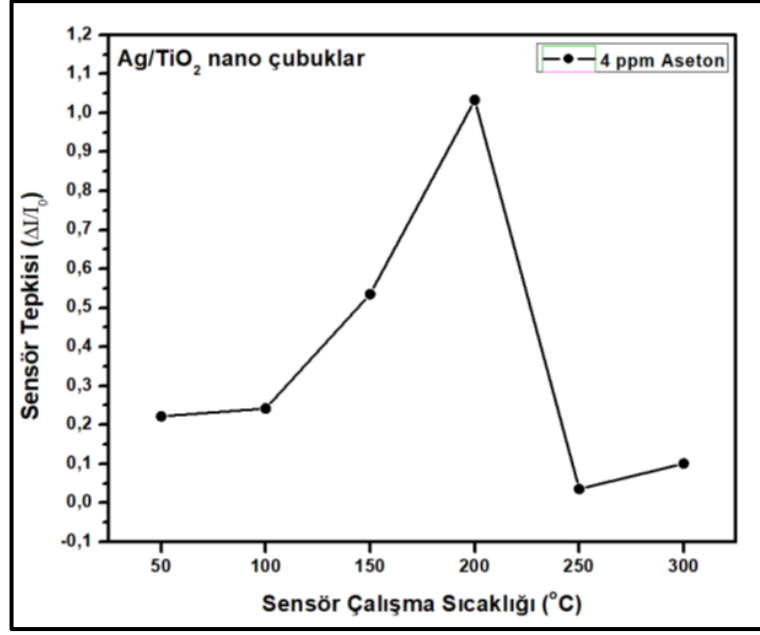
Tablo 3.7: Gaz ölçüm testlerinin ardında Ag/TiO₂ nano çubuklara ait bazı sensör özellikleri.

Sensör Çalışma Sıcaklığı (°C)	Hedef Gaz ve Konsantrasyon	Ag/TiO ₂ Nano Çubuklar		
		Sensör Tepkisi ($\Delta I/I_0$)	Tepki Süresi (dakika)	Temizlenme Süresi (dakika)
200	1000 ppm hidrojen	23,13	12,4	14,01
	1000 ppm tolüen	1,23	11,8	9,6
	250 ppm ksilen	1,57	14,3	11,2
150	1000 ppm hidrojen	20,53	12,1	14,32
	1000 ppm tolüen	0,58	10,58	9,9
	250 ppm ksilen	0,82	15,01	11,09
100	1000 ppm hidrojen	0,34	13,29	15,36
	1000 ppm tolüen	0,05	12,01	11,04
	250 ppm ksilen	0,07	14,27	13,12

Ardından Ag/TiO₂ nano çubuk gaz sensörlerinin düşük konsantrasyonlarda 4 ppm asetona ve 0,6 ppm etanole karşı gaz algılama testleri gerçekleştirilmiştir. Sensörler etanole karşı bir algılama göstermezken asetonu 300-50°C çalışma sıcaklığı aralığında 250°C hariç tüm sıcaklık değerlerinde algılayabilmiştir (Şekil 3.28). Diğer taraftan asetonun interferans gazı niteliğindeki etanolü düşük konsantrasyon değerlerinde algılama yeteneği sergileyememiştir. 200°C çalışma sıcaklığında Ag/TiO₂ nano çubuk sensörlerin asetona karşı verdiği sensör tepkisi eğrisi Şekil 3.27’de yer almaktadır.

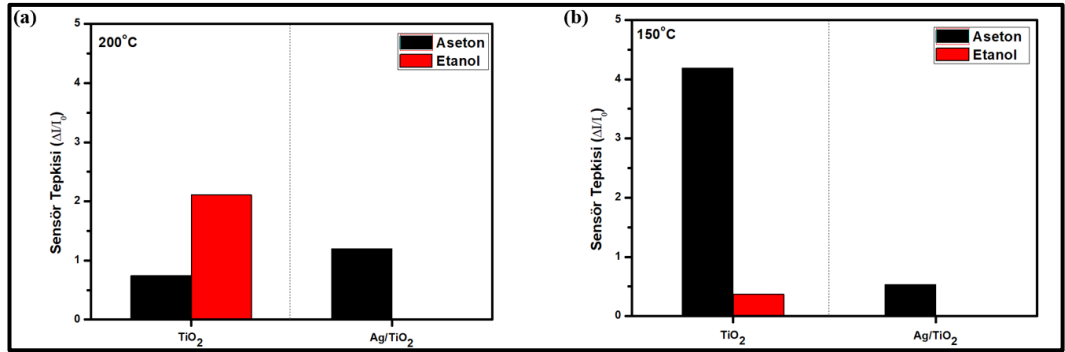


Şekil 3.27: 200°C çalışma sıcaklığında Ag/TiO₂ nano çubukların 4 ppm asetona karşı verdiği sensör tepkisi eğrisi.



Şekil 3.28: Ag/TiO₂ nano çubukların 50-300°C sıcaklık aralığında 4 ppm asetona karşı verdiği sensör tepkileri.

Düşük konsantrasyonda yapılan gaz sensörü testleri genel olarak incelendiğinde ise katkısız ve yüzeyi Ag ile fonksiyonel hale getirilmiş TiO₂ nano çubukların verdiği sensör tepkileri Şekil 3.29’da yer almaktadır.



Şekil 3.29: a) 200°C, b) 150°C çalışma sıcaklıklarında katkısız ve yüzeyi fonksiyonel hale getirilmiş TiO₂ nano çubukların 4 ppm asetona ve 0,6 ppm etanole karşı verdiği sensör tepkileri.

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu tez kapsamında nefes analizi uygulamalarında kullanılmak üzere iki farklı nano yapıda TiO_2 örnekler üretilmiştir. İlk etapta anodizasyon yöntemiyle TiO_2 nano tüpler üretilmiş ardından katodik depozisyon yöntemiyle $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ hetero yapılar oluşturulmuştur. Daha sonra TiO_2 nano çubuklar hidrotermal yöntem ile üretilerek yüzeyleri gaz algılama özelliklerinin geliştirilmesi adına Pd ve Ag metalleri ile termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak fonksiyonel hale getirilmiştir.

Yapılan yapısal ve morfolojik karakterizasyon incelemelerinin ardından TiO_2 nano çubukların rutil fazda bir kristal yönelimine sahip olduğu anlaşılmıştır. Nano çubukların çaplarının ortalama 50 nm, boylarının ise ortalama 1 μm olduğu gözlenmiştir. Gaz algılama özelliklerinin geliştirilmesi için yüzeylerinin fonksiyonel hale getirilmesi amacıyla ve Pd ve Ag metalleri ile fonksiyonel hale getirilen nano çubukların dizilimde, şeklinde ya da boy ve çap gibi fiziksel özelliklerinde bir etkiye neden olmamıştır. Yine katkısı yapılan metallerin yüzeye homojen olarak yayıldığı gözlenmiştir. TiO_2 nano tüplerin ise anataz fazda bir kristal yönelimle büyüğü ve ortalama 80 nm çapa sahip olduğu anlaşılmıştır. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ hetero yapılarda ise yüzeydeki Co_3O_4 miktarı kullanılan katodik depozisyon koşullarına göre farklılık göstermekle beraber gerek EDX gerek ise XPS teknikleri kullanılarak detaylı incelemeler yapılmıştır.

Üretilen farklı nano yapıdaki TiO_2 örnekleri sensör haline dönüştürmek için yüzeylerine termal buharlaştırma tekniği ile elektrot yapısı ile kaplanıp gaz sensörü testlerine geçilmiştir.

Gaz algılama testleri genel olarak bakıldığında iki adımdan oluşmaktadır. İlk olarak üretilen sensörlerin yüksek konsantrasyon değerlerinde aseton gibi biyomarker özelliği gösteren gazlarla aynı ortamda bulunma ihtimali olan hidrojen, etanol, tolüen, ksilen gibi gazlara karşı algılama testleri yapılarak genel bir görünüm elde edilmiş, ardından bu sonuçlardan yola çıkılarak düşük konsantrasyonda nefeste bulunan biyomarker gazlarının algılama testlerine geçilmiştir.

TiO_2 nano tüplerin ve $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ hetero yapıların gaz ölçüm sonuçlarına göre yüzeyde en az yoğunlukta Co_3O_4 parçacıkların bulunduğu (CT1) sensörler, ölçümü yapılan tüm gazlara karşı en iyi algılama özelliği sergilemiştir. Özellikle 200°C çalışma sıcaklığında hidrojene karşı 9 kata varan daha yüksek sensör tepkisi vermiştir.

$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ hetero yapıların sensör testleri genel olarak incelendiğinde yüzeye gelen Co_3O_4 katkısı ile birlikte nano tüpler tolüene karşı da duyarlı hale gelmeye başlamıştır. Yüzeyde tamamen Co_3O_4 ince film kaplı nano tüplerde (CT3) ise Co_3O_4 gaz algılama tabakası olarak davranış sergilemiş ve gaz algılama sonuçlarına göre elde edilen bulguların tamamen Co_3O_4 'e ait olduğu anlaşılmıştır.

Yüzeyi katalitik metal ile fonksiyonel hale getirme işlemi sonucu özellikle hidrojen algılama performansı üzerinde önemli bir etki olduğu açıkça gözlenmiştir. 150°C çalışma sıcaklığında yüzeye yapılan Pd katkısı ile sensör tepkisi yaklaşık olarak 65 kat, 200°C çalışma sıcaklığında ise Ag katkısı ile ise yaklaşık 42 kat artmıştır. Yine yüzeye yapılan katalitik metal katkısı ile sensörler 100°C çalışma sıcaklığında da hidrojene karşı duyarlı hale gelmişlerdir.

Yüksek konsantrasyonda yapılan ölçümler sonucunda ise yüzeyi fonksiyonel hale getirme işlemlerinin ardından oluşan katalitik etki ile beraber nano çubukların 100°C çalışma sıcaklığında da hidrojen, etanol, tolüen, ksilen gibi interferans gazlara karşı duyarlı hale gelmiştir.

Nefeste biyomarker özelliği gösteren asetona ve aseton ile interferans gaz özelliği gösteren etanole karşı düşük konsantrasyonda yapılan ölçümler sonucunda ise Ag/TiO_2 nano çubukların katkısız nano çubuklar ile kıyaslandığında asetona karşı algılama yeteneği devam ederken etanole karşı duyarsız kalarak seçici bir sensör davranışı sergilemiştir.

Yapılan tüm gaz algılama testleri sonucunda ise yüzeyi Ag ile fonksiyonel hale getirilmiş TiO_2 nano çubukların, nefes analizi uygulamalarında diyabet hastalığının teşhisi için asetonun tespiti konusunda kullanılmak üzere oldukça kuvvetli bir aday olduğu açıkça söylenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Righettoni M., Amann A., Pratsinis S. E., (2015), “Breath analysis by nanostructured metal oxides as chemo-resistive gas sensors”, *Materials Today*, 18(3), 163-171.
- [2] Chen P. C., Shen G., Zhou C., (2008), “Chemical sensors and electronic noses based on 1-D metal oxide nanostructures”, *Institute of Electrical and Electronics Engineer Transactions on Nanotechnology*, 7(6), 668-682.
- [3] Göpel W., Hesse J., Zemel J. N., (2008), “Sensors, A Comprehensive Survey, Volume 2-3, Part I-II, Chemical and Biochemical Sensors”, 1st Edition, John Wiley & Sons, Incorporated.
- [4] Comini E., Faglia G., Sberveglieri G., (2009), “Solid State Gas Sensing”, 1st Edition, Springer.
- [5] Wetchakun K., Samerjai T., Tamaekong N., Liewhiran C., Siri Wong C., Kruefu V., Phanichphant S., (2011), “Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 160(1), 580-591.
- [6] Huang L., Liu T., Zhang T., Guo W.W., Zeng W., (2012), “Hydrothermal synthesis of different TiO₂ nanostructures: structure, growth and gas sensor properties”, *Journal of Material Science: Material Electronics*, 23(11), 2024–2029.
- [7] Şennik E., Soysal U., Öztürk Z.Z., (2014), “Pd loaded spider-web TiO₂ nanowires: Fabrication, characterization and gas sensing properties”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 199, 424–432.
- [8] Cheng X., Xu Y., Gao S., Zhao H., Huo L., (2011), “Ag nanoparticles modified TiO₂ spherical heterostructures with enhanced gas-sensing performance”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 155, 716–721.
- [9] Chen N., Deng D., Li Y., Liu X., Xing X., Xiao X., Wang Y., (2017), “TiO₂ nanoparticles functionalized by Pd nanoparticles for gas-sensing application with enhanced butane response performances”, *Scientific Reports*, 7(1), 7692.
- [10] Chomkitichai W., Ninsonthi H., Liewhiran C., Wisitsoraat A., Sriwichai S., Phanichphant S., (2013), “Flame-made Pt-loaded TiO₂ thin films and their application as H₂ gas sensors”, *Journal of Nanomaterials*, 2013, 6.
- [11] Jun J., (2007), “Development of Semiconductor Metal Oxide Gas Sensors Modified by Mesoporous Silica Materials”, Doctoral Thesis, National University of Singapore.

- [12] Bostrom A., Morgan M. G., Fischhoff B., Read D., (1994), "What do people know about global climate change? 1. Mental models", *Risk Analysis*, 14(6), 959-970.
- [13] Oshchepkov S., Bril A., Yokota T., Wennberg P. O., Deutscher N. M., Wunch D., Miller C. E., (2013), "Effects of atmospheric light scattering on spectroscopic observations of greenhouse gases from space. Part 2: Algorithm intercomparison in the GOSAT data processing for CO₂ retrievals over TCCON sites", *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(3), 1493-1512.
- [14] Ness S. A., (1991), "Air monitoring for toxic exposures: an integrated approach", New York: Van Nostrand Reinhold, 113-119.
- [15] Li B., Sauvé G., Iovu M.C., Jeffries-El M., Zhang R., Cooper J., Kowalewski T., (2006), "Volatile organic compound detection using nanostructured copolymers", *Nano Letters*, 6(8), 1598-1602.
- [16] Barsan N., Koziej D., Weimar U., (2007), "Metal Oxide-Based Gas Sensor Research: How To?", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 121, (1), 18-35.
- [17] Jane H., Ralph P. T., (2013), "Optical Gas Sensing: A Review", *Measurement Science and Technology*, 24, (1), 012004.
- [18] Endres H. E., Drost S., Hutter F., (1994), "Impedance Spectroscopy on Dielectric Gas Sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 22 (1), 7-11.
- [19] Comini E., Baratto C., Concina I., Faglia G., Falasconi M., Ferroni M., Galstyan V., Gobbi E., Ponzoni A., Vomiero A., Zappa D., Sberveglieri V., Sberveglieri G., (2013), "Metal Oxide Nanoscience and Nanotechnology for Chemical Sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 179, 3-20.
- [20] Şennik E., (2015), "Katkılı-Katkısız TiO₂ Nanoyapıların Üretimi, Fiziksel ve Gaz Algılama Özelliklerinin İncelenmesi", *Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi*.
- [21] Potje-Kamloth K., (2002), "Chemical gas sensors based on organic semiconductor polypyrrole", *Critical reviews in analytical chemistry*, 32(2), 121-140.
- [22] Moulzolf S. C., LeGore L. J., Lad R. J., (2001) "Heteroepitaxial growth of tungsten oxide films on sapphire for chemical gas sensors", *Thin solid films*, 400(1-2), 56-63.
- [23] Galstyan V., Comini E., Baratto C., Faglia G., Sberveglieri G., (2015), "Nanostructured ZnO chemical gas sensors", *Ceramics International*, 41(10), 14239-14244.
- [24] Alessandri I., Comini E., Bontempi E., Faglia G., Depero L. E., Sberveglieri G., (2007), "Cr-inserted TiO₂ thin films for chemical gas sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 128(1), 312-319.

- [25] Korotcenkov G., (2007), "Metal Oxides for Solid-State Gas Sensors: What Determines Our Choice?", *Materials Science and Engineering: B*, 139, (1), 1-23.
- [26] Chen A. C., Holt-Hindle P., (2010), "Platinum-Based Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications", *Chemical Reviews*, 110, (6), 3767-3804.
- [27] Sun P., Armstrong D. W., (2010), "Ionic Liquids in Analytical Chemistry", *Analytica Chimica Acta*, 661, (1), 1-16.
- [28] Wang C. X., Yin L. W., Zhang L. Y., Xiang D., Gao R., (2010), "Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors", *Sensors*, 10, (3), 2088-2106.
- [29] McCarthy M. C., Varela-Guerrero V., Barnett G. V., Jeong H. K., (2010), "Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework Films and Membranes with Controlled Microstructures", *Langmuir*, 26, (18), 14636-14641.
- [30] Arafat M. M., Dinan B., Akbar S. A., Haseeb A. S. M. A., (2012), "Gas Sensors Based on One Dimensional Nanostructured Metal-Oxides: A Review", *Sensors*, 12, (6), 7207-7258.
- [31] Simon I., Bârsan N., Bauer M., Weimar U., (2001), "Micromachined Metal Oxide Gas Sensors: Opportunities to Improve Sensor Performance", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 73, (1), 1-26.
- [32] Bochenkov V., Sergeev G., 2010, "Sensitivity, Selectivity, and Stability of Gas-Sensitive Metal-Oxide Nanostructures", *Metal-Oxide Nanostructures and Their Applications*, 3, (3), 31-52.
- [33] Seiyama T., Kato A., Fujiishi K., Nagatani M., (1962), "A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films", *Analytical Chemistry*, 34, (11), 1502-1503.
- [34] Eranna G., Joshi B. C., Runthala D. P., Gupta R. P., (2004), "Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors - A Comprehensive Review", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 29 (3-4), 111-188.
- [35] Cömert B., (2015), "TiO₂ İnce Film Gaz Sensörlerinin Geliştirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.
- [36] Chen X., Mao S. S., (2007), "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications", *Chemical Reviews*, 107, 2891-2959.
- [37] Fujishima A., Honda K., (1972), "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *Nature*, 238, 37-38.
- [38] Khataee A. R., Mansoori G. A., (2012), "Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation and Applications", 1st Edition, World Scientific.

- [39] Reyes-Cornado D., Rodriguez-Gattorno G., Espinosa-Pesqueira M. E., Cab C., de Coss R. D., Oskam G., (2008), "Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile", *Nanotechnology*, 19 (14), 145605.
- [40] Yahya K.Z., (2010), "Characterization of Pure and dopant TiO₂ thin films for gas sensors applications", Doctoral Thesis, Ministry of Higher Education and Scientific Research University of Technology.
- [41] Şennik E., Çolak Z., Kılınç N., Öztürk Z. Z., (2010), "Synthesis of Highly-Ordered TiO₂ Nanotubes for a Hydrogen Sensor", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (9), 4420-4427.
- [41] Kılınç N., Şennik E., Öztürk Z. Z., (2011), "Fabrication of TiO₂ Nanotubes by Anodization of Ti Thin Films for VOC Sensing", *Thin Solid Films*, 520 (3), 953-958.
- [42] Sennik E., Kilinc N., Ozturk Z. Z., (2014), "Electrical and VOC Sensing Properties of Anatase and Rutile TiO₂ nanotubes", *Journal of Alloys and Compounds*, 616 (0), 89-96.
- [43] Çolak Z., (2008), "Anodik Oksidasyon Yöntemi ile Üretilen Titanyum Oksit Nanotüplerin Hidrojen Algılama Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [44] Fine G. F., Cavanagh L. M., Afonja A., Binions R., (2010), "Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors in Environmental Monitoring", *Sensors*, 10, (6), 5469.
- [45] Sadek A. B. M., (2008), "Investigation of Nanostructured Semiconducting Metal Oxide and Conducting Polymer Thin Films for Gas Sensing Applications", Doctoral Thesis, Royal Melbourne Institute of Technology University.
- [46] Sze S. M., Kwok K. Ng., (2007), "Physics of Semiconductor Devices", 2nd Edition, Wiley-Interscience.
- [47] Sze S. M., (1994), "Semiconductor Sensors", 1st Edition, Wiley.
- [48] Takata M., Tsubone D., Yanagida H., (1976), "Dependence of Electrical Conductivity of ZnO on Degree of Sintering", *Journal of the American Ceramic Society*, 59, (1-2), 4-8.
- [49] Xu C., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N., (1991), "Grain Size Effects on Gas Sensitivity of Porous SnO₂-based Elements", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 3 (2), 147-155.
- [50] Navale S. T., Yang Z. B., Liu C., Cao P. J., Patil V. B., Ramgir N. S., Stadler, F. J., (2018), "Enhanced acetone sensing properties of titanium dioxide nanoparticles with a sub-ppm detection limit", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255, 1701-1710.

- [51] Kida T., Seo M. H., Suematsu K., Yuasa M., Kanmura Y., Shimanoe K., (2013), "A micro gas sensor using TiO₂ nanotubes to detect volatile organic compounds", *Applied Physics Express*, 6(4), 047201.
- [52] Gong J., Li Y., Hu Z., Zhou Z., Deng Y, (2010), "Ultrasensitive NH₃ gas sensor from polyaniline nanograin enched TiO₂ fibers", *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(21), 9970-9974.
- [53] Park S., Park S., Jung J., Hong T., Lee S., Kim H. W., Lee C., (2014), "H₂S gas sensing properties of CuO-functionalized WO₃ nanowires", *Ceramics International*, 40(7), 11051-11056.
- [54] Penza M., Martucci C., Cassano G., (1998), "NO_x gas sensing characteristics of WO₃ thin films activated by noble metals (Pd, Pt, Au) layers", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 50(1), 52-59.
- [55] Choi S. J., Lee I., Jang B. H., Youn D. Y., Ryu W. H., Park C. O., Kim, I. D., (2013), "Selective diagnosis of diabetes using Pt-functionalized WO₃ hemitube networks as a sensing layer of acetone in exhaled breath", *Analytical chemistry*, 85(3), 1792-1796.
- [56] Utriainen M., Kärpänä E., Paakkanen H., (2003), "Combining miniaturized ion mobility spectrometer and metal oxide gas sensor for the fast detection of toxic chemical vapors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 93(1-3), 17-24.
- [57] Wilson A. D., Baietto M., (2009), "Applications and advances in electronic-nose technologies", *Sensors*, 9(7), 5099-5148.
- [58] Gouma P., Sood S., (2013), "3-sensor array for hand held breath diagnostic tool", *MRS Online Proceedings Library Archive*, 1533.
- [59] Alev O., Kılıç A., Çakırlar Ç., Büyükköse S., Öztürk Z.Z., (2018), "Gas sensing properties of p-Co₃O₄/n-TiO₂ nanotube heterostructures", *Sensors*, 18(4), 956.
- [60] Yang H. Y., Cheng X. L., Zhang X. F., Zheng Z. K., Tang X. F., Xu Y. M., Huo L. H., (2014), "A novel sensor for fast detection of triethylamine based on rutile TiO₂ nanorod arrays", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 205, 322-328.
- [61] Alev O., Şennik E., Kılınç N., Öztürk, Z. Z., (2015), "Gas sensor application of hydrothermally growth TiO₂ nanorods", *Procedia engineering*, 120, 1162-1165.

ÖZGEÇMİŞ

Alp KILIÇ, 1990 yılında Kuşadası'nda doğdu. 2016 yılında Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nden mezun olduktan sonra aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. Zafer Ziya ÖZTÜRK'ün danışmanlığında Sensör Grubu'nda kimyasal gaz sensörlerinin farklı uygulama alanları için üretilmesi ve geliştirilmesi üzerine çalışmaya başladı. 2017 yılı mart ayından günümüze kadar 116M201 numaralı TÜBİTAK projesinde çalışmaktadır.

EKLER

EK A: Tez Süresinde Yapılan Yayınlar ve Bildiriler

Alev O., Kılıç A., Çakırlar Ç., Büyükköse S., Öztürk Z.Z., (2018), “Gas Sensing Properties of p-type Co_3O_4 /n-type TiO_2 Nanotube Heterostructures”, *Sensors*, 1424-8220, 18(4), 956.

Kılıç A., Alev O., Çakırlar Ç., Büyükköse S., Öztürk Z.Z., “Mikrofabrikasyon ile Üretilmiş Metal Oksit Gaz Sensörlerinin Uçucu Organik Bileşikler Algilama Özelliklerinin İncelenmesi”, Sözlü Sunum, Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu ve Tanıtım Günleri, Kocaeli/TÜRKİYE 14-16 Mayıs 2018.

Kılıç A., Alev O., Öztürk Z.Z., (2017), “Noble Metal-Loaded TiO_2 Nanorods for Detection of Volatile Organic Compounds”, Sözlü Sunum, 13th Nanoscience and Nanotechnology Conference, Antalya/TÜRKİYE, 22-25 Ekim 2017.

Kılıç A., Alev O., Öztürk Z.Z., (2017), Electrical and Gas Sensing Properties of p-type Co_3O_4 Loaded n-type TiO_2 Nanotube Heterostructures”, Poster Bildirisi, 5th International Symposium on Sensor Science, Barselona/İSPANYA, 27-29 Eylül 2017.

Kılıç A., Alev O., Öztürk Z.Z., (2017), “Farklı Nano Yapılarda Üretilmiş TiO_2 Tabanlı Gaz Sensörlerinin Hidrojen Gazı Algılama Performanslarının Mukayese Edilmesi”, Sözlü Sunum, Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu ve Tanıtım Günleri, Kocaeli/TÜRKİYE, 17-18 Mayıs 2017.

Kılıç A., Alev O., Öztürk Z.Z., (2017), “Kobalt Katkılı Titanyum Dioksit Nano Çubukların Üretilmesi, Karakterizasyonu ve Hidrojen Gazı Algılama Performansının İncelenmesi”, Sözlü Sunum, 2. İnovatif Kimya Bilimi Öğrenci Kongresi, Kocaeli/TÜRKİYE, 7 Nisan 2016.