

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NEFES ANALİZİ İÇİN METALOKSİT TABANLI
GAZ SENSÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

İMREN TORUN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NEFES ANALİZİ İÇİN METALOKSİT
TABANLI GAZ SENSÖRLERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ

İMREN TORUN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. ZAFER ZİYA ÖZTÜRK

GEBZE
2019

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

**DEVELOPMENT OF METAL OXIDE
BASED GAS SENSORS FOR BREATH
ANALYSIS**

İMREN TORUN
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSİCS

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. ZAFER ZİYA ÖZTÜRK

GEBZE
2019



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26/12/2018 tarih ve 2018/63 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 17/01/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan İmren TORUN'un tez çalışması Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

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

ÜYE

: Prof. Dr. Savaş BERBER

ÜYE

: Doç. Dr. Sadullah ÖZTÜRK

[Handwritten signatures of Prof. Dr. Zafer Ziya ÖZTÜRK, Prof. Dr. Savaş BERBER, and Doç. Dr. Sadullah ÖZTÜRK]

ONAY

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

ÖZET

Bu çalışmada indiyum oksit (In_2O_3) mikroyapıların belirli üretim yöntemi ile üretimi, karakterizasyonları ve gaz algılama özellikleri incelenmiştir. İndiyum oksit (In_2O_3) mikroyapılar hidrotermal üretim yöntemi ile üretilmiştir. Tekrarlanabilir ürünlerin elde edilebilmesi için mikroyapıların altlık üzerindeki dağılımının homojen olmasına özen gösterilmiştir. Yapısal karakterizasyon işlemlerinde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X ışınları kırınımı (XRD) yöntemleri kullanılmıştır. Mikro sensör aygıtları fotolitografi yöntemi ile üretilmiştir. Elektriksel karakterizasyon işlemleri ve gaz algılama özellikleri özel olarak tasarlanan ölçüm sisteminde sıcaklığın, gaz konsantrasyonlarının ve uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak incelenmiştir. İndiyum oksit (In_2O_3) tabanlı mikro sensör aygıtları ile Diyabet hastalığı belirteci olan Aseton gazının ölçümleri yapılmıştır. Gaz ölçüm sistemimizde ölçülen Aseton gazı, Diyabet Hastalığı'nın teşhisi için göz önüne alınan (1.8-0.5 ppm) referans aralığındadır.

Anahtar Kelimeler: In_2O_3 Mikro Parçacık, İnce Film, Hidrotermal Yöntem, Nefes Analizi, Mikro Sensör Aygıtlar, Gaz Sensörleri.

SUMMARY

In this study, the production, characterization and gas sensing properties of indium oxide (In_2O_3) microstructures were investigated by a specific production method. Indium oxide (In_2O_3) microstructures were produced by hydrothermal production method. In order to obtain the repeatable products, it has been taken care that the distribution of microstructures is homogeneous on the substrate. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) methods were used for structural characterization processes. Microsensor devices were manufactured by photolithography. Electrical characterization processes and gas detection features were examined as a function of temperature, gas concentrations and applied potential using a measuring system that was specially designed. Measurement of Acetone gas that is an indicator of Diabetes mellitus was performed with indium oxide (In_2O_3) based microsensor devices. Acetone gas measured in our gas measuring system is in the reference range (1.8-0.5 ppm) considered for the diagnosis of Diabetes.

Keys: In_2O_3 Micro Particle, Thin Film, Hydrothermal Method, Breath Analysis, Micro Sensor Devices, Gas Sensors.

TEŞEKKÜR

Tez konumu öneren ve tez çalışmalarında bilgi ve tecrübesini esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Zafer Ziya Öztürk' e

Değerli zamanlarını ayırarak yüksek lisans tez jürimde yer alan bölümümüzün değerli hocalarından Sayın Prof. Dr. Savaş BERBER'e ve Fatih Sultan Mehmet Vakıf Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Biyomedikal Mühendisliği bölümünden değerli hocam Doç. Dr. Sadullah Öztürk'e,

Karakterizasyon işlemlerinde yardımlarını esirgemeyen Öğretim Görevlisi Ahmet Nazım ve Uzman Adem Şen'e,

Gebze Teknik Üniversitesi bünyesinde yer alan değerli tüm hocalarıma, Dr.Öğr. Üyesi Serkan BÜYÜKKÖSE hocama ve sevgili arkadaşlarıma,

Lisans ve yüksek lisans çalışmalarında yer aldığım zaman içerisinde tanıdığım ve üzerimde emeği olan tüm Sensör Grubu arkadaşlarıma,

Bu tez çalışmasına konu olan GTÜ – SÜ – 02 numaralı “Nefes Analizi ile Diyabet Hastalığının Tanısı İçin Nanoyapılı Metal Oksit Mikrosensörlerin Geliştirilmesi” çalışmama olanak sağlayan Gebze Teknik Üniversitesi'ne,

116M201 numaralı ‘Nefeste Biyomarker Molekül Tespiti için Kimyasal Sensör Dizisi Geliştirilmesi’ isimli projede çalışmama olanak sağlayarak maddi desteklerini sunan TÜBİTAK'a,

Her daim sevgisi ve desteğiyle yanımda olan değerli Mehmet Fatih'e,

Merhamet, sevgi, saygı, sabır ve sayamadığım nice güzel niteliklerle dolu duygularla beni saran, büyüten, hayatımın en güzel armağanları olan Canım Ailem'e,

Sonsuz saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Nefes Analizi	3
2.1.1. Gaz Türleri ve Hastalıklar ile Olan İlişkileri	3
2.1.2. Nefes Gaz Tespit Yöntemleri	6
2.2. Nanoteknoloji	8
2.3. Gaz Sensörleri	12
2.4. Metal Oksit Gaz Sensörleri	12
2.4.1. Nanomateryallerin Gaz Sensörlerinde Kullanımı	12
2.4.2. Sensör Yaklaşımı ile Nefes Gazlarının Tespiti ve Analizi	15
2.4.3. Metal Oksitlerin Gaz Sensör Uygulamaları	25
2.4.4. İnce Film	29
2.4.5. Hidrotermal Yöntem	31
2.5. İndiyum Oksit	32
3. MATERYAL VE YÖNTEM	34
3.1. In ₂ O ₃ Tabanlı Sensörlerin Üretimi	34
3.1.1. Altlıkların Temizlenmesi	34
3.1.2. Hidrotermal Yöntem ile İndiyum Oksit	34
Mikro Parçacıkların Üretilmesi	
3.1.3. Mikro Sensör Aygıtlarının Fotolitografi	35
Yöntemi ile Üretimi	
3.1.4. In ₂ O ₃ Mikro Parçacıkların Mikro Sensör	36

Aygıtlar Üzerine Kaplanması	
3.2. In ₂ O ₃ Mikroparçacıkların X-Işınları	36
Kırınımı (XRD) Analizi	
3.3. In ₂ O ₃ Mikro Parçacıkların ve İnce Film	37
Kaplamaların Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	
3.4. Gaz Ölçümü	37
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR	39
4.1. Hidrotermal Yöntem ile Üretilen In ₂ O ₃ Mikroparçacıklar	39
4.2. In ₂ O ₃ Mikro Parçacık ve İnce Filmlerin Yapısal Karakterizasyonları	39
4.3. In ₂ O ₃ İnce Filmlerin Elektriksel Karakterizasyonu	47
4.4. In ₂ O ₃ İnce Filmlerin Gaz Ölçümü	49
5. SONUÇ	53
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	66
EKLER	67

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kisaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
δ_A	: Sürüklenme
δ_M	: Çarpımsal sürüklenme
x_s	: Sensör yanıtı
y_s	: Son sensör yanıtı
Δy	: Sensör çıkış parametresindeki değişiklik
Δx	: Gazın konsantrasyonundaki değişikliğe denk gelen direnç
Δf_p	: Membranın neden olduğu frekans değişimi
c_v	: Buhar konsantrasyonu
K_p	: Bölme katsayısı
ρ_p	: Kullanılan polimer membranın yoğunluğu
Hz	: Hertz
mg	: Miligram
l	: Litre
ppm	: Milyonda bir birim
nm	: Nanometre
R_g	: Sensörün hedef gazdaki direnci
R_a	: Referans gazdaki gaz sensörünün direnci
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat
μm	: Mikrometre
V	: Voltaj
atm	: Atmosfer
Å	: Angstrom
Au	: Altın
AC	: Alternatif Akım
Bi_2O_3	: Bizmut(III) Oksit
CH_4	: Metan
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	: Aseton
CH_3OH	: Metanol
Cl_2	: Diklor

CMOS	: Bütünleyici Metal Oksit Yarı İletken
CO	: Karbon monoksit
Co ₃ O ₄	: Kobalt(II,III) oksit
CO ₂	: Karbondioksit
CuO	: Bakır(II) Oksit
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DNA	: Deoksiribo nükleik asit
DC	: Doğru akım
Fe ₂ O ₃	: Demir (III) Oksit
FID	: Alev iyonizasyon detektörü
FET	: Alan etkili transistör
GC	: Gaz kromatografisi
H ₂	: Hidrojen
H ₂ S	: Hidrojen sülfür
H ₂ O	: Su
In ₂ O ₃	: İndiyum oksit
IMS	: İyon hareketlilik spektrometrisi
IDT	: İnterdigital dönüştürücü
IR	: Kızılötesi ışınlam
Ir	: İridyum
In(OCCH ₃ C HOCH ₃) ₃	: İndiyum asetilasetonat
KF	: Kistik fibroz
KOAH	: Kronik obstrüktif akciğer hastalığı
LiNbO ₃	: Lityum niyobat
MS	: Kütle spektrometresi
MHz	: Megahertz
MOSFET	: Metal Oksit Yarıiletkenli Alan Etkili Transistör
MIS	: Metal Yalıtkan Yarıiletken
N ₂	: Azot
NATO	: Kuzey Atlantik Antlaşması Örgütü
NiO	: Nikel (II) oksit
NH ₃	: Amonyak

NO _x	: Azot oksit türevleri
NO	: Azot oksit
NO ₂	: Azot dioksit
NOS1	: Azot oksit sentaz 1
NOS2A	: Azot oksit sentaz 2A
NOS3	: Azot oksit sentaz 3
O ₂	: Oksijen
Os	: Osmiyum
Pt	: Platin
Pd	: Paladyum
PTR-MS	: Proton transfer reaksiyonu kütle spektrometrisi
PL	: Fotolüminesans
PTR-TOF-MS	: Uçuş kütle spektrometresinin proton-transfer reaksiyon süresi
QCM	: Kuvars kristal mikrobalansı
RF	: Radyo frekansı
SAW	: Yüzey akustik dalga
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SIFT-MS	: Seçilmiş iyon akış tüpü kütle spektrometrisi
SMO	: Yarıiletken metal oksit
SnO ₂	: Kalay oksit
SO ₂	: Kükürt dioksit
TEA	: Trietanolamin
TiO ₂	: Titanyum dioksit
UBT	: Üre nefes testi
UV	: Morötesi ışıınım
V	: Voltaj
VLS	: Au-Katalizörlü buhar-sıvı-katı
VOC	: Uçucu organik bileşikler
WO ₃	: Tungsten trioksit
XRD	: X Işını Kristalografisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Sensör çeşitleri ve yıllara göre yayın sayısı dağılım grafiği; Nefes analizi (mavi), Gaz Kromatografisi ve Kütle Spektrometresi (sarı), Spektroskopi (kırmızı), Nefes analizi için Kimyasal Sensörler(yeşil).	8
2.2: Bir gaza maruz kalan sensörün yanıt grafiği.	15
2.3: İletkenlik sensörünün tipik yapısı.	18
2.4: Yüzey Akustik Dalga(SAW) sensörünün tipik yapısı.	21
2.5: Polimer kaplı kuvars kristal mikrobalsans sensörün tipik yapısı.	22
2.6: Fiber optik sensör.	23
2.7: SiO ₂ üzerine yerleştirilmiş, gaz duyarlı membranlı MOSFET gaz sensörü.	24
2.8: Farklı sensör malzemelerinin NH ₃ gazını algılamasındaki tepki sürelerine göre karşılaştırılması.	29
2.9.: Farklı sensör malzemelerinin NH ₃ algılama için alt saptama sınırlarına göre karşılaştırılması.	29
2.10: İndiyum oksit kristal yapısı.	32
3.1: Litografi yöntemi ile üretilen mikro sensörlerin son üç basamağı.	36
3.2: Gaz ölçüm sistemi.	38
4.1: a) İndiyum oksit; dağıtıcı madde kullanmadan önceki deneysel ürün, b) İndiyum oksit; dağıtıcı madde kullandıktan sonraki deneysel ürün.	39
4.2: İndiyum oksit mikro parçacıkların XRD grafiği.	40
4.3: İndiyum oksit mikro-parçacık a) 50 µm b) 20 µm c) 5 µm d) 2 µm SEM görüntüleri.	41
4.4: İndiyum oksit mikro-parçacık a) 50 µm b) 20 µm c) 20 µm d) 5 µm SEM görüntüleri.	42
4.5. Şekil 4.5: Dağıtıcı madde kullanılmadan kaplanan İndiyum oksit ince filmlerin SEM görüntüleri a) yüzey alanı10µm büyütme, b) yüzey alanı 200nm büyütme, c) kesit alanı.	44

4.6:	İndiyum oksit ince filmlerin SEM görüntüleri; a) mikro sensör aygıt yüzey b) mikro sensör aygıt kesit c) cam alttaş yüzey.	45
4.7:	a) İndiyum oksit; dağıtıcı madde kullanmadan önceki kaplama, b) İndiyum oksit; dağıtıcı madde kullandıktan sonraki kaplama.	46
4.8:	Mikro sensör aygıtlarının üzerine kaplanan In_2O_3 ince filme ait akım-voltaj (I-V) eğrisi.	48
4.9:	Logaritmik iletkenliğin ($\ln$) sıcaklığın tersi ile değişimi ($1000 / T$).	49
4.10:	200 °C çalışma sıcaklığında In_2O_3 ince filmlerin a) aseton, b) etanol ortamlarında verdiği sensör tepkisi eğrileri.	50
4.11:	İndiyum oksit ince filmlerin 100 °C sıcaklıkta farklı konsantrasyonlardaki Aseton gazına maruz bırakılması ile akımın zamana göre değişim grafiği.	51
4.12:	İndiyum oksit ince filmlerin farklı konsantrasyonlardaki Aseton gazına maruz bırakılması ile sensör cevaplarının sıcaklığa bağlı değişim grafiği.	52

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Atmosferde bulunabilen gazlar ve sınır değerleri.	12
2.2: Sensör aktif filmindeki ve elektrik sinyallerine dönüştürmek için kullanılan sensör cihazlarındaki fiziksel değişiklikler.	17
2.3: Çeşitli gaz sensörlerinin karşılaştırılması.	26
2.4: Farklı uygulama alanlarında amonyak gazı sensörleri için gereklilikler.	28

1. GİRİŞ

İnsan vücudunun ürettiği kan, vücut atıkları olan idrar ve gaita, ter, göz yaşı ve saliva (ağız içi sıvısı) insan hastalıkları hakkında önemli bilgiler barındırmaktadır. Kan, idrar ve gaita tahlillerinin hastalık tanısında kullanılan maddelerin yanı sıra koku da son zamanlarda bilim insanlarının dikkatini çekmiş ve koku ile alakalı birçok araştırma yapılmaya başlanmıştır. Bu bağlamda; kan [Fend et al., 2003], idrar [Ryabtsev et al., 1999], [Natale et al., 1999], ter [Natale et al., 2000], [Natale et al., 2005] ve nefes [Fend et al., 2003], [Ryabtsev et al., 1999], [Katzman, 2005] kokuları ile alakalı çalışmalar yapılmaktadır.

Kanın akciğerlerde temizlenmesi esnasında, kanda mevcut olan gazlar alveoller aracılığıyla nefese aktarılmaktadır. Dolayısıyla insan vücudu ile alakalı pek çok parametre nefeste bulunmaktadır [Katzman, 2005], [Phillips, 2001], [Phillips, 1999], [Phillips, 2003a]. Nefes ile dışarı taşınan gazlar, çeşitli aromatik ve alkan bileşenlerden oluşmaktadır. Bu bileşenlerin her biri hastalıkla ilgili bilgileri de ifade edebilmektedir. Bir insan hastalandığı vakit hastalığın türüne bağlı olarak nefeste mevcut olan gazların oranları değişmektedir [Phillips, 2001], [Phillips, 1999], [Phillips, 2003a], [Lin et al., 2001], [Phillips et al., 1997]. Bu değişim de hastalığın belirtisidir. Nefesteki bu gazların oranlarının değişimi tanımlanarak hastalığın tanısı konulabilmektedir.

Gaz sensörleri geniş sıcaklık aralığında, yüzeydeki gazların gerçek zamanlı olarak tespit edilmesinde kullanılan fonksiyonel denetleyicilerden biri olduğu kabul ediliyor. Gaz sensörlerinin performansı algılanacak maddelerin şekline boyutuna ve özgünlüğüne bağlıdır.

Günümüze kadar Fe_2O_3 , NiO , SnO_2 , CuO , TiO_2 , Co_3O_4 , WO_3 , In_2O_3 gibi metal oksit malzemeler, gazlar yoğun olarak çalışılan algılayıcı materyallerdir. Bunların arasında birçok gaza hassasiyeti olan (etanol, H_2 , CO , CH_3OH , NO_x , NH_3 and H_2S) indiyum oksit kendine özgü karakterinden dolayı en çok üzerine çalışılan gaz algılama materyalidir [Yunjing and Jianmin, 2014].]. Örneğin $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ nanolifler, Bi_2O_3 -çekirdek/ In_2O_3 -kabuk nanoçubuklar, $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ hetero-nanolifler, Pt ve Pd nanoparçaçıklarıyla düzenlenmiş çiçek desenli nanodemetler ve diğerleri gibi birleşenler birçok gaz için mükemmel gaz algılama performansı göstermiştir [Yunjing and Jianmin, 2014].

Tez kapsamında In_2O_3 ince filmler mikro sensör aygıtlar üzerine kaplanarak nefes analizi yöntemi ile Diyabet hastalığına yönelik gaz ölçümleri alınmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Nefes Analizi

2.1.1. Gaz Türleri ve Hastalıklar ile Olan İlişkileri

Ekshale nefes testi, hastalık türlerinin ve sağlık durumunun belirlenmesinde kullanılabilecek, invaziv olmayan bu tanı yönteminin önemi giderek artmaktadır. Nefes numuneleri, karmaşık çözüm araçlarına ihtiyaç duymadan bile analiz edilebilir. Eski Yunan hekimleri, insan nefesinde bulunan aromalar ile hastalıkların teşhisleri için ipucu olabileceğini öngörüyorlardı. Örnek olarak, kontrol altına alınamayan diyabetik hastalarının nefesteki aseton varlığından ötürü genellikle “çürük elma” olarak tanımlanırken, böbrek hastalığı için ise “amonyak” kokusu ortaya çıkmaktadır [Schubert et al., 2004] Ayrıca, akciğer apsesine sahip olan hastaların nefesi, anaerobik bakterilerin çoğalması nedeniyle “kanalizasyon kokusu” gibi korkarken, karaciğer hastalığına sahip olan hastaların nefesi “küf veya balık kokusu” benzeri kokmaktadır [Schubert et al., 2004], [Phillips et al. 1999], [Probert et al., 2009], [Patel, 2010].

Nefes verme olayında binlerce molekül havaya atılır. Atılan moleküllerin bileşimi genellikle inorganik gazların (azot oksit (NO), karbon dioksit (CO₂), karbon monoksit (CO), vb.), uçucu organik bileşiklerin (VOC'ler; İzopren, etan, pentan, aseton vb.) ve uçucu olmayan (izoprostanlar, peroksinitrit, sitokinler, azot vb.) bir karışım olarak tanımlanır [Phillips et al., 1999], [Miekisch et al., 2004], [Mukhopadhyay,2004], [Babusikova et al., 2008], [Pleil, 2008], [Popov,2011].

Bu moleküller hem endojen (vücut tarafından üretilen) hem de eksojen (çevresel kirlenici madde) kökenler tarafından üretildiğinden, bu bileşimin ayrıntılı analizi sonucu vücutta, sindirim veya emilim yollarında ortaya çıkan fizyolojik süreçlerin farklı bir imzasını sağlayabilir [Risby and Solga, 2006], [Cao and Duan, 2007]. Mevcut sağlık durumunun geleceğe yönelik sonuçları bu “nefes izi” yöntemi ile yazdırılarak ve doğru bir şekilde analiz edilerek tahmin etme potansiyeli ile bilgi sağlamak için kullanılabilir [Dweik and Amann, 2008].

Mevcut olan diğer geleneksel tıbbi testlere göre nefes testlerinin sahip olduğu avantajlar invazif olmayan yöntemlerin doğallığını ve güvenliğini içermektedir. Son yıllarda nefes testlerinin büyük ilgi görme sebeplerinden ötürü kliniklerdeki teşhis ve

maruz kalma değerlendirmesinde büyük potansiyel taşıması öngörülmektedir [Amann et al., 2004]. Özellikle glisemi ve üre gibi parametrelerin her gün kontrol edilmesi gereken hastalar için bu durumun önemli olması nedeniyle en çok istenilen yöntemlerden biri haline gelmiştir [Guilbault et al., 1995].

Uzun bir gemişıe sahip olan nefes örneklerinin tanı analizi ve bu konudaki çalışmaları; kesitsel ve uzunlamasına yaklaşımları içermektedir. Bazı VOC'ler bu kesitsel çalışmalarda, birçok nefes örneğinden tahmini biyobelirteçler olarak araştırılmaktadır [Phillips et al., 1999], [Spanel et al., 2011]. Uzunlamasına alışmalar ise konulan tanı, hastalığın ilerlemesini değerlendirmek için terapötik müdahale sağlayabilmektedir [Schubert et al., 2004]. Bu yaklaşımlar ile akciğer hastalığını, oksidatif stresi, gastrointestinal (mide-bağırsak) hastalığı, metabolik bozuklukları ve diğer birçok hastalığı teşhis etmek için uygulanmıştır.

Nefes analizi, akciğer hastalıkları (rneğin kronik obstrüktif akciğer hastalığı (KOA), astım, bronsektazi, kistik fibroz (KF) ve interstisyel akciğer hastalığı) için yapılan tıbbi testler sonucuna göre yeni bir limit olarak hızla gelişmektedir [Guilbault et al., 1995], [Chan et al., 2009], [Davis et al., 2010], [Murugan et al., 2009], [Geha et al., 2007]. Astım [Paredi et al., 2000a], KOA [Paredi et al., 2000b], obstrüktif uyku apnesi [Olopade et al., 1997] ve pnömoni [Schubert et al., 1997] hastalığına sahip olanların nefes örneklerinde yüksek seviyede Hidrokarbon (rn., pentan ve etan) tespit edilmiştir. Hidrokarbonlar dışında, ekshale edilen Nitrik oksit (NO), diğer akciğer hastalığı türlerinde (rneğin astım, KOA ve KF) için de yoğun olarak araştırılmıştır [Folke et al., 2003], [Pijnenburg and De Jongste, 2008].

NO, üç farklı gen ile kodlanmıştır. Bu durum NO sentazın  izoformu olarak sentezlenebilir: nitrik oksit sentaz 1 (NOS1), nitrik oksit sentaz 2A (NOS2A) ve nitrik oksit sentaz 3 (NOS3) [Kharitonov, 2004]. NO, astım hastalarının ekshale edilen nefeslerinde yükselir. Bu durum sonucu hava yolu epitel hücrelerinin hasar görmesi ve / veya iltihap ile NOS2'nin aktivasyonu nedeniyle solunum yollarının azaltılmasına yneltirmiştir [Hamid et al., 1993], [Kharitonov et al., 1996], [Saleh et al., 1998], [Amirav and Zacharasiewicz, 2008]. Ayrıca NO seviyelerindeki bu artışlar, astım hastalığını diğer kronik öksürük sebeplerinden ayırarak yararlı bir barometre olabilir [Kharitonov, 2004].

Metabolizma, insan vücudundaki homeostaz ve kararlı durum koşullarının korunmasına yardımcı, sürekli yıkım ve yenilenme sürecine dahil olan tüm kimyasal reaksiyonların toplamı olarak tanımlanabilir [Clarke, 1996]. Bu tipik metabolik

bozukluk türleri diyabet, fenilketonüri, metabolik sendrom, potasyum metabolizma bozukluğu, fosfat metabolizma bozukluğu, magnezyum metabolizma bozukluğu ve asit-baz metabolizma bozukluğu yer alır [Clarke, 1996], [Smith et al., 2011].

Bu metabolik bozukluklar arasında diyabet hastalığı en belirgin sinyalleri sergilemektedir. Çünkü insülin yetersizliği, metabolizmanın karmaşık bir bozukluğuna neden olur [Taylor and Agius 1988]. Glikoz konsantrasyonlarındaki artış veya yoğun lipoliz ile temsil edilen iki metabolik değişiklik söz konusudur [Kalapos, 1999]. Bu tür hastalığa sahip olan kişiler için, kandaki artan aseton konsantrasyonu alveoller hava ile değiştirilebilir. Bu sebepten ötürü diyabet hastaları sağlıklı bireylerle karşılaştırıldığında, diyabet hastalarının nefeslerinde geniş bir aseton aralığı gözlemlenebilir. Bu nedenle, konsantrasyondaki nefes seviyeleri dolaylı olarak diyabetin metabolik ürünleri olarak isimlendirebilir.

Oksidatif stres, retinopati, nefropati, nöropati ve hızlandırılmış koroner arter hastalığı dahil olmak üzere diabetes mellitusun majör komplikasyonlarında rol oynamaktadır [Phillips et al., 2004]. Hücre duvarına, proteinlere ve genetik materyale zarar veren oksidatif maddelerin (örn., Serbest radikaller) kimyasal reaksiyonu ile oluşur [Hansen et al., 2003]. Oksidatif stres kan, idrar ve nefes örneklerinde ölçülebilir [Moretti et al., 2004].

Oksidatif stres için yapılan bir dizi çalışma, nicel ve nitel tanıya olanak sağlamak için nefeste önemli biyobelirteçler olduğunu doğrulamıştır [Moretti et al., 2004], [Phillips et al., 2003b]. Böyle bir uygulama için seçilen biyo-belirteçler, hastalığın ciddiyetini değerlendirmek, komplikasyon riskini tanımlamak ve tedaviye verilen cevabı izlemek için yeterince güçlü olmalıdır. Reaktif oksijen türleri, uçucu solunum bileşenlerinden dışarı atılan alkanlara (etan ve pentan gibi) membranlardaki çoklu doymamış yağ asitlerini okside eder [Kneepkens et al., 1994]. Ayrıca H_2O_2 konsantrasyonu, oksidatif stresin (akciğerlerde) ve kistik fibrozise bağlı hasarlı dokularda oluşan serbest radikaller için de bir belirleyicidir [Lases et al., 2000], [Kostikas et al., 2003].

H_2 , portal dolaşımına katılan bir gaz türü olduğundan nefesle solunabilir [Perman et al., 1991]. Vücudun, tüketilen besinlerden faydalı gıdaları yeteri kadar alamadığı durumlara malabsorbsiyon adı verilir. Genellikle gıdaların yeterli emilemediği durumlarda ortaya çıkar. Karbonhidratların, bakteriyel metabolizmasıyla üretilen karbonhidratların malabsorpsiyonunun varlığı nefes numunelerinde gözlemlenen H_2 varlığından ötürüdür. Bu bilgiler doğrultusunda nefesteki H_2 varlığı

sindirim-emilim, laktaz eksikliği, nişasta malabsorpsiyonu ve ince bağırsak bakteriyelinin aşırı büyümesi gibi klinik bozuklukları teşhis etmek için kullanılabilir [Bauer et al., 2000], [Nieminen et al., 2000].

Ayrıca H₂ nefes testlerine ek olarak, üre nefes testi (UBT) helikobakter pilori enfeksiyonu, früktoz ve laktoz intoleransı, bakteriyelinin gereğinden fazla büyümesi, safra tuzu yıkımı, pankreas yetmezliği, anormal küçük bağırsak geçişi ve karaciğer disfonksiyonu gibi gastroenterik hastalıkların teşhisi için kullanılabilir [Romagnuolo et al., 2002].

Bu hastalıklar arasında en yaygın olarak incelenen ve klinik teşhis testlerinde yaygın kullanılanı helikobakter piloridir. Yayınlanmış birçok raporda, helikobakter pilori enfeksiyonu ve gastrit, duodenum (oniki parmak bağırsağı) ülserler, gastrik ülserler ve mide kanseri gibi hastalıklar arasındaki bağlantı doğrulanmıştır. UBT, genellikle vücut tarafından aşırı miktarda azot varlığından üretilen helikobakter Piloni'nin daha sonra idrar yoluyla atılan üreyi parçalayabilme yeteneğine dayanmaktadır [Katicic et al., 2002].

Uyuşturucu maddelerin takibi genellikle ihmal edilir fakat potansiyel olarak verimli bir alandır. Yasadışı ve çoğu reçete edilmiş uyuşturucu maddeler düşük molekül ağırlığına sahip olup bileşenleri ve metabolitleri nefes testlerinde gözlenlenebilir. Bunun sebebi ise bu maddeler vücut sıcaklığında aynı veya yüksek buhar basıncını koruma eğilimindedir. Bu nedenle, ölçülebilir seviyelerdeki ilaçlar ya da metabolitler bir nefesle ortaya çıkarılabilir [Phillips, 1992]. Alkoller alkolden arındırmak için kullanılan bir ilaç olan Disülfiram (Antabuse), CS₂'ye dönüştürülür. Böyle olmasına karşın bu maddeler nefes testlerinde kolaylıkla saptanırken Disülfiram kullanan hastaların kanında CS₂ gözlenmemiştir [Wells and Koves, 1974].

2.1.2. Nefes Gaz Tespit Yöntemleri

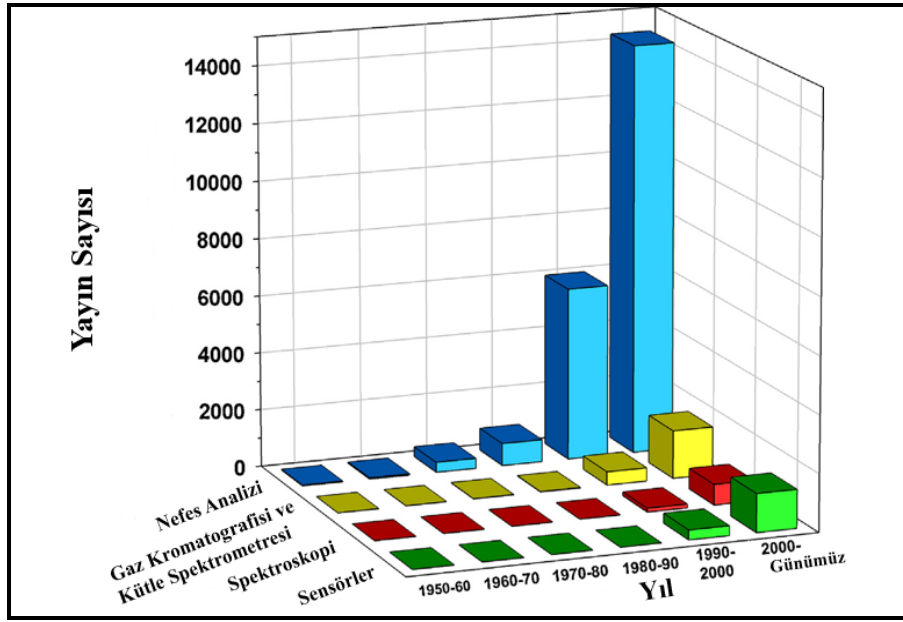
Nefes gaz tespit yöntemleri ele alınmadan önce, nefes örneklemesini ve biriktirilmesini kısaca ele alalım. Bu durum nefes toplama işleminin belirli bir standarta henüz ulaşmadığı için önemlidir. Bu durum, farklı çalışmaların analitik verileri arasındaki değişkenliğe katkıda bulunur [Risby and Solga, 2006]. Bu sebepten ötürü en uygun hale getirilmiş yöntemler, nefes analizi için önemli bir adımdır ve standartlaştırılmış yöntemlerin mevcut olduğu örneğin nefeste NO miktarının

belirlenmesi için standart örnekleme yöntemlerinin uygulanması gerekmektedir [Miekisch et al., 2008].

Nefes gaz tespiti ve ölçümü en fazla üç gruba ayrılabilir. Bu teknikler; Gaz Kromatografisi veya Kütle Spektrometresi, lazer absorpsiyon spektroskopisi teknikleri ve kimyasal sensörler (diziler veya elektronik burunlar) 'dır. Bu yöntemler arasında Gaz Kromatografisi (GC) en çok kullanılan yöntemdir. Ayrıca Kütle spektrometresi (MS) [Phillips et al., 1999], alev iyonizasyon detektörü (FID) [Risby et al., 1999] ve iyon hareketlilik spektrometrisi (IMS) [Lord et al., 2002] gibi diğer yöntemler nefes bileşenlerinin analizi için gaz kromatografisi' ne [Teranishi et al., 1972] bağlanabilir

Bu bilgilere ek olarak proton transfer reaksiyonu kütle spektrometrisi (PTR-MS) [Hansel et al., 1995] ve seçilmiş iyon akış tüpü kütle spektrometrisi (SIFT-MS) [Smith and Spanel, 1996] gibi hem hava hem de nefes içinde birkaç işaretleyici gazın gerçek zamanlı miktarının tespit edilmesi için son zamanlarda daha karmaşık olan analitik yöntemler geliştirilmiştir. Ayrıca, nanomalzemelerden elde edilen kimyasal sensörler, nefeste gaz tespiti için yapılan klinik testlerde ümit verici sonuçlar vermiştir [Tisch and Haick, 2014]. Sensör dizilerine sahip elektronik burunlar (e-burun), Gaz Kromatografisi (GC) ve kütle spektrometrisi (MS) gibi tekniklere göre daha ucuz ve daha kolay bir yol sunmaktadır [Broza Y.Y., Haick, 2013], [Di Natale, 2014]. Sensör dizilerinde en yaygın kullanılan metal nanopartiküller [Peng et al., 2009], tek duvarlı nanotüpler [Haick et al., 2009] ve polimerler [Yu J.B et al., 2005] gibi iletken inorganik nanomalzemelerdir. E-burunlar, gıda analizleri, parfümler, kimya endüstrisi ve çevresel faktörlerin takibinde yaygın olarak kullanılmaktadır [Röck F et al., 2008]. Tıbbi teşhislerde sensör dizileri kullanılarak [Turner and Magan, 2004], 62 gönüllü hasta ile böbrek hastalığının [Marom et al., 2012], 3 gönüllü hasta ile diyabet [Yu J.B et al., 2005], 15 gönüllü hasta ile Alzheimer [Tisch et al., 2013], 30 gönüllü hasta ile Parkinson [Tisch et al., 2013] ve 62 gönüllü hasta ile akciğer kanser [Peng et al., 2009] gibi hastalıkların saptanması ümit verici sonuçlar göstermiştir.

Şekil 2.1'de görüldüğü üzere son on yılda nefes analizi ile ilgili yayınlanmış makalelerin sayısı diğerleri ile birlikte artmıştır. 2000 yılından bu yana nefes analizi ile ilgili yayınların sayısı sürekli artış göstermiştir. Gaz kromatografisi ve kütle spektrometresi, spektroskopi ve sensörlerindeki teknolojik ilerlemeler ve klinik uygulamalarındaki artış nefes analizinin daha da önemli hale gelmesinde etken rol oynamaktadır. Noninvaziv bir yöntem olması yönüyle glisemi ve üre gibi günlük kontrol gerektiren hastalar için özellikle caziptir.



Şekil 2.1: Sensör çeşitleri ve yıllara göre yayın sayısı dağılımı grafiği. Nefes analizi (mavi), Gaz Kromatografisi ve Kütle Spektrometresi (sarı), Spektroskopi (kırmızı), nefes analizi için Kimyasal Sensörler (yeşil).

2.2. Nanoteknoloji

Nanoteknoloji, bir maddenin atom ve moleküler ölçekte kontrol edilmesinin incelenmesidir. Genel olarak, nanoteknoloji, en az bir boyutta 1-100 nanometre arasında boyutlara sahip yapıları inceler. Bu büyüklükteki malzemeleri değiştirmeyi veya geliştirmeyi içerir. Malzemeyi daha açık, daha güçlü, daha hızlı, daha küçük ve daha dayanıklı hale getirir. Nanoteknoloji, moleküler boyut ve hassas bileşenleri çerçeveleme yeteneğini zorunlu kılar. Başka bir deyişle, “nanoteknoloji”, yüksek performanslı ürünler yapmak için tanımlanmış araç ve teknikler kullanarak aşağıdan yukarıya doğru öğeler inşa etme becerisini ifade eder. 1959'da Nobel ödüllü fizikçi R. Feynman işte bu teorik kabiliyeti hayal etmiştir. Richard Feymann nanoteknolojinin kökeni olarak nitelendirilen “Bu Odanın İçinde Harika Bir Dünya Var” [Feynman, 2005] isimli bir konuşma yapmıştır. Konuşmasının içeriği atomik boyutta cihazların ve malzemelerin üretilebileceği üzerinedir.

Ulusal Bilim Vakfı'na göre Nanoteknoloji, maddeyi tek tek atomlar ve moleküller düzeyinde anlama, manipüle etme ve kontrol etme kabiliyetidir [William et al., 2007]. Bilim ve mühendislik, küresel teknolojik rekabetin öncü aracıdır. Nano

ölçekteki doğanın birleştirici özelliklerine dayanan modern bilim, inovasyon, bilgi ve teknolojinin entegrasyonu için yeni bir temel oluşturuyor [William et al., 2007].

Nanoteknoloji bazen genel amaçlı bir teknolojidir, çünkü gelişmiş versiyonunda toplumun hemen hemen tüm alanları ve tüm endüstriler üzerinde önemli bir etkisi olacaktır [Web 1, 2018]. Geniş mühendislik ve bilim alanlarında boylamsal bir yakınsaklık ve uzaklaşma süreci vardır. Örneğin, Rönesans döneminde bilimlerin yakınsaması amaçlanmıştı ve bunu 18. ve 19. yüzyıllarda bilim ve mühendislikte dar disiplin uzmanlığı (NDS) izledi. Nano ölçekteki yakınsama, 2000 yılında kasıtlı olarak büyüdü ve önümüzdeki yıllarda nanosistem mimarisinde bir sapma tahmini oldu.

Birçok nanoteknoloji ürünü mevcuttur. Bu alanda araştırma laboratuvarlarında ve üniversitelerde çok fazla araştırma yapılmaktadır. Petrol, yakıt olmayan emtialar ve tarım için küresel pazarı etkileyecek nanoteknoloji dalları geliştiriliyor.

Nanoteknoloji, halen endüstriyel uygulamalar üzerindeki etkisi bakımından devrimci bir disiplin olarak nitelendirilmektedir. Nanoteknoloji, yayılan nano teknikleri kullanarak çeşitli problemlere olası çözümler sunar. Nanoteknolojinin güçlü paneller arası karakterine bağlı olarak, nanoteknolojiyi içeren çeşitli araştırma alanları ve çeşitli potansiyel uygulamalar bulunmaktadır [Doyle, 2006].

Nano mühendislik; nanoteknolojinin bir koludur. "Nano-mühendislik" adı nanometreden türetilmiş olup bir milyarda bir metreye eşit bir ölçü birimidir. Bu dal, alanın uygulamalı bilim yönünden ziyade mühendisliği vurgular. Taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ve moleküler montaj nano mühendisliğin tekniğidir. Taramalı tünelleme mikroskobu, tek bir atom kadar küçük yapıları kullanmak için kullanılır, moleküler montajla, DNA'nın isteğe bağlı bir dizisi sentezlenebilir ve özel proteinler veya normal amino asit desenleri oluşturmak için kullanılabilir [Web 2, 2018].

Yeşil nanoteknoloji; negatif faset üreten süreçlerin çevresel sürdürülebilirliğini arttıran nanoteknoloji dalıdır. Yeşil Nano ürünleri üretmeyi ve daha sonra bu nano ürünleri kullanarak sürdürülebilirliği desteklemektedir [Web 3, 2018]. Yeşil nanoteknolojinin amacı, nanoteknoloji ürünlerinin kullanımı ile ilişkili gelecekteki çevresel ve insan sağlığı risklerini en aza indirmek ve mevcut ürünlerin daha çevre dostu olan nano ürünlerle değiştirilmesini sağlamaktır. Güneş hücreleri [Web 4, 2018], nano iyileştirme ve su arıtma gibi uygulamalar yeşil nanoteknolojiye dayanmaktadır [Phoenix and Treder, 2003].

Islak nanoteknoloji; küçük kütlelerden büyük kütleler elde ederek çalışmayı ifade eder [Wright, 2007]. W. Eric Drexler, kuru çalışan nano-toplayıcı fikrini ortaya

koydu. Islak nanoteknoloji, bir nano-toparlayıcının ticaret sonuçlarına ulaştığı ilk alan olarak ortaya çıkıyor. İlaç ve biyoloji, ıslak nanoteknolojinin temel özellikleridir [Web 5, 2018]. R.A.L. Jones, doğal nanoteknolojinin bitlerini sentetik bir yapıya sahip biyopeptik nanoteknolojiye sokuyor. Biyomimetik nanoteknolojinin yol gösterici ilkelerini kullanarak, trilyonlarca nanotekst robot, yapısal özelliklerdeki bakterileri andıran ve bir kişinin kan dolaşımına kanser gibi tıbbi tedaviler yapmak için girecek şekilde tasarlanmıştır [Tsuji et al., 2006].

Geçtiğimiz yirmi yıldan bu yana bilim adamları ve mühendisler, materyal olmayanlarla çalışmanın karmaşıklıklarına hâkim oldular ve bu konuda araştırmalar hala devam etmektedir. Günümüzde ürünlerin çoğu nano ölçekli malzemelerle üretilmektedir. Güneş ışınlarını önlemek için ultraviyole ışığı yansıtan nano ölçekli çinko oksit (ZnO) veya titanyum dioksit (TiO₂) içeren güneş panelleri yapılmaktadır. Nano ölçekli kuru bir toz gazı nötrleştirebilir. Bu nedenle, daha fazla güç, daha hızlı ve daha az ısıyı dağıtmak amacıyla, aletler için nano ölçekli malzemelerle piller üretilmektedir. Yaralar için üretilen antibakteriyel pansuman bezleri nano ölçekli gümüş kullanır [Tsuji et al., 2006]. Nanoteknolojinin diğer kullanımları arasında spor ekipmanı, araç parçaları, akülerde güç depolaması, kozmetiklerin nemlendirici etkisi, ilaç üretimi ve nano ölçekli malzemeye dayanan diğer çeşitli teknikler ve ürünler yer almaktadır. Nanoteknolojide kullanılan birçok yapı mevcuttur.

Karbon nanotüpler; silindirik bir nanoyapıya sahip olan karbon allotroplarıdır. Nanotüpler, diğer herhangi bir materyalden çok daha büyük olan, 28×10^{-6} m'e varan uzunluk / çap oranı ile inşa edilmiştir. Bu silindirik karbon molekülleri olağanüstü mukavemet ve benzersiz elektriksel özelliklere sahiptir. Bu yeni özellikler, elektronik, nanoteknoloji, optik, malzeme bilimi ve mimari alanlardaki çeşitli uygulamalarda onları önemli ölçüde faydalı kılar. Ancak son kullanımları potansiyel zehirlilikleriyle sınırlanabilir [Tsuji et al., 2006].

İnce filmler; çeşitli nano ölçekli malzemeler, su itici, UV veya IR dirençli, anti-reflektif, anti-mikrobiyal, kendi kendini temizleyen, buğu önleyici, çizilmeye karşı dayanıklı veya elektriksel olarak iletken hale getirmek için kullanılabilir. Nano filmlerin uygulamaları bilgisayar ekranı, kamera ve gözlükleri içerir [Tsuji et al., 2006].

Bir transistör; elektrik gücünü yükseltmek (veya değiştirmek için) ve elektronik sinyalleri için kullanılan bir yarı iletken elektronik cihazdır. Transistörlerde, daha fazla miktarda elektrik akışını kontrol etmek için küçük bir miktar elektrik kapısı

kullanılmaktadır. Transistör boyutlarının gün geçtikçe küçülmesiyle bilgisayara yerleştirilen transistör sayısı artmaktadır. Bu sayede bilgisayarların çalışma performansı artmış bulunmaktadır. Günümüzde, sektörün en iyi firmaları 45 nm ile en iyi boyutlara sahip transistörleri kullanarak bilgisayar çipleri üretti. Son zamanlardaki duyurular, nanoteknoloji yardımıyla daha küçük boyutlu transistörlerin mümkün olduğunu göstermektedir [Tsuji et al., 2006].

Dendrimerler, kanser tedavisi, ilaç dağıtımı, kataliz, gen transfeksi ve enerji hasadı ve fotoaktivite dahil olmak üzere çok çeşitli uygulamalar için özel olarak tasarlanmış ve üretilmiştir. Farklı materyalleri ve dallarını taşıyan dendrimerler, hastalıklı hücrelerin algılanması, hastalıklı durumların (hücre ölümü dahil) teşhis edilmesi, ilaç verilmesi, lokalizasyonun yeri ve tedavi olaylarının bildirilmesi gibi birçok şeyi bir kerede yapabilmektedir [Tsuji et al., 2006].

Karbon nanotüp bazlı membranlar su sisteminde kirleticileri teşhis etmek için su desalinasyon ve nano ölçekli sensörler için kullanılır. Nano ölçekli titanyum dioksit, su sistemini filtrelemek ve arıtmak için büyük potansiyele sahip olan diğer nano ölçekli bir materyaldir ve aynı zamanda bakteriyi nötralize etmek için güneş koruyucu olarak da kullanılmaktadır [Tsuji et al., 2006].

Nanoteknoloji, küçük parçacıkların bilimidir. Nanoteknoloji, yeni ürünlerin atomik ve moleküler düzeyde tasarlandığı bir dünyada yenilenebilir enerji kaynaklarını korumak ve çevreyi temiz tutmak için gerçekçi ve uygun maliyetli yöntemler sağlamayı öngörüyor. Günümüzde, birçok bilim adamı ve mühendis, dünyayı geliştirmek için nanoteknolojiyi kullanmanın yeni yollarını buluyor. Elektronik, biyoloji, kimya mühendisliği ve robotik elektronik dahil olmak üzere çok sayıda nanoteknoloji uygulaması vardır. Nanoteknolojinin yardımıyla doktorlar en erken aşamalarında hastalığı teşhis etmekte kalp hastalığı, kanser ve diyabet gibi hastalıkları daha etkili ve daha güvenli ilaçlarla tedavi etmektedirler. Araştırmacılar hem sivil hem de askeri güçleri geleneksel ve kimyasal silahlardan korumak için yeni teknolojilerden faydalanıyor. İleride birçok araştırma zorluğu olsa da nanoteknoloji zaten çok çeşitli malzemeler üretiyor ve birçok alanda gelişmeye işaret ediyor. Nanoparçacıkların dünyasına girerek bilimsel araştırmalarda yeni maceraların temelinin atılmasıdır.

2.3. Gaz Sensörleri

Atmosfer, hayatımızın devamını olumlu ya da olumsuz şekilde etkileyebilen pek çok kimyasal gaz türlerini ihtiva etmektedir. Hayatımızın daha kaliteli olabilmesi için nefes alıp verdiğimiz atmosferde bulunan zararlı gaz türlerinin belir seviyelerde olması gerekmektedir. Tablo 2.1’de gaz türleri ve olması gereken konsantrasyonlar verilmiştir [Ameri et al., 2013].

Tablo 2.1: Atmosferde bulunabilen gazlar ve sınır değerleri.

Gazlar	Atmosferde bulunması gereken konsantrasyon (ppm)
CH ₄ , C ₃ H ₈ , ...Doğal Gaz	800-10000
H ₂	100-1000
CO	100-1000
Nem (H ₂ O)	1000-100000
H ₂ S	0.1-100
NH ₃	1-500
(CH ₃) ₃ N	10-200
CH ₃ SH	0.1-10
Alkoller	1-1000
Uçucu Organik Bileşikler (VOCs)	1-10
SO ₂	0.1-10
NO ₂	0.1-10
CO ₂	100-10000
O ₃	0.1-10

2.4. Metal Oksit Gaz Sensörleri

2.4.1. Nanomateryallerin Gaz Sensörlerinde Kullanımı

Son yıllarda gazların tespit edilmesi ve bileşimlerinin belirlenmesine ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Birçok farklı alanda örneğin; endüstriyel emisyon kontrolü, ev

güvenliği, taşıt emisyon kontrolü, çevresel izleme ve nefesten hastalık tanısı gibi durumlar için gaz algılama önem taşımaktadır [Harrison and Webb, 2001], [Abdul-Wahab, 2002], [Lemieux et al., 2004], [Butnar et al., 2007]. Çoğu çalışma, toksisiteleri, atmosfer bileşimi ile ilişkisi veya bazı ortamlarda yüksek seviyelerde bulunabilmeleri nedeniyle CO₂, CO, sülfür dioksit (SO₂), O₂, H₂, argon(Ar), N₂, amonyak (NH₃) ve suyun (H₂O) saptanmasına odaklanmıştır. Diğerlerinin yanı sıra metanol, etanol, izopropanol, benzen ve bazı aminler gibi organik buharlar da tespit edilmiştir. Çoğu çalışma, genel olarak Ar, N₂ veya sentetik havadaki tek bileşenli basit matrislerle yapılmıştır. Bu nedenle, karmaşık örnekler ve matrislerin varlığında belirli bir gazın belirlenmesi için gereken seçicilik, çoğu durumda değerlendirilmelidir. Bu kadar geniş talep görmeleri nedeniyle, sadece sağlam olmaları değil, aynı zamanda uygun sıcaklık koşullarında yüksek hassasiyet, seçicilik ve tersinirliğe sahip olan cihazların geliştirilmesi gerekmektedir. Diğer özelliklerin yanı sıra bunların kompakt olması ve imalat maliyetlerinin düşük olması gerekiyor.

Yarı iletken oksitlerin kullanıldığı gaz tespitinin bugüne kadar önemli bir etkisi olmuştur [Comini, 2005]. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklarda çalışma ihtiyacı genellikle bu tür algılamaların kullanımını sınırlar. Bu nedenlerden ötürü, bazı yapısal parametrelerin, örneğin, kristal şeklinin ve oryantasyonunun değiştirilmesi için öneriler yapılmıştır. Nanoyapılı malzemeler (nanomalzemeler) ayrıca gaz sensörlerin çalışma sıcaklıklarını düşürmek için kullanılarak daha az güç tüketir ve daha güvenli çalışırlar.

Nanometrik materyallerin özelliklerinden biri yüksek yüzey alanı / hacim oranıdır. Bu, sensör üzerindeki gazların adsorpsiyonunu destekler ve cihazın hassaslığını artırabilir. Çünkü analitler ve algılama kısmı arasındaki etkileşim daha yüksektir. Birçok çalışma, nanopartiküller ve nanoteller şeklinde metal oksitlerin boyutunu azaltmaya odaklanmıştır. Bazı organik polimerlerin, metal nanopartiküllerin ve daha yakın zamanlarda karbon nanotüplerin ince filmleri de kullanılmıştır. Tüm bunlar, moleküler veya iyon tanıma olayından sonra algılama katmanının uyarısını aldıklarında, diğerleri arasında elektriksel özelliklerini (örneğin iletkenlik veya empedans) ve optik özelliklerini (örneğin molar emicilik veya kırılma indisi katsayısı) değiştirirler.

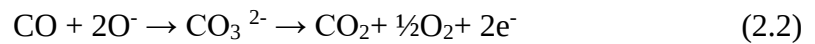
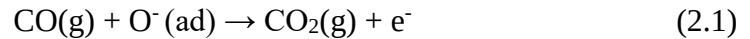
Belirlenecek gazların tanınması için mekanizmalar arasında, özellikle metal oksitler ve karbon nanotüpler olmak üzere absorpsiyon işlemleri ve bazı metal

komplekslerinde olduğu gibi, sensor ve analit arasındaki supramoleküllerin veya kovalent bağların oluşması için spesifik tanıma yer alır.

Nanometre sensörlerin yeni çalışmalarının çoğu kalitatif olduğu ve sonuçların birçok farklı şekilde ifade edildiği için, nanometrik sensörlerin hassasiyet ve seçiciliği gibi kalite parametrelerinin daha büyük ölçekli sensörlerle karşılaştırılması zordur. Bununla birlikte, bazı çalışmalar, film kalınlığı veya metal oksitlerin [Korotcenkov, 2005], [Malyshev and Pislyakov, 2003], [Arshak and Gaidan, 2006] veya organik polimerlerin [Quercia et al., 2004], [Zhang et al., 2006] parçacık boyutu azaldıkça duyarlılığın arttığını veya tepki süresinin azaldığını ileri sürmektedir.

Nano yapılı metal oksitler, gaz sensörlerini imal etmek için kullanılan ana malzeme tiplerinden biridir. Bu bileşiklerin bazılarının yarı iletken doğası, çevredeki atmosferin bileşimi değiştiğinde malzemenin elektriksel iletkenliğinin değişmesini mümkün kılar. Bu durum, cihazların çoğunun iletken ölçüm yapan nanosensörler olarak sınıflandırılabilceği anlamına gelir. Nano boyutlu malzemeler çok uygun bir alan / hacim oranına sahiptir. Bu nedenle, aynı kimyasal bileşim için, nanomateriyaller ne kadar küçükse, sensör daha hassastır.

Standart metal oksit sensörleri [Nicolas and Romain, 2004], [Setkus et al., 2005] ile aynı prensiplere dayanırlar. O_2^- , O^- ve O^{2-} gibi 200 ile 500 °C arasında (metal oksitler için normal çalışma aralığı) yüklü türler metal oksit üzerine adsorbe edilir ve negatif olarak yüklenir [Ge and Liu, (2006), [Rai et al., 2006], [Barsan and Weimar, 2001]. Yüzeyde adsorbe olan diğer gazlar, bir yük transfer reaksiyonuna neden olabilir. CO gibi bir indirgeyici tür mevcutsa, oksitlenir ve negatif bir yük çıkarır, bu da malzemenin iletkenliğini artırır. Örneğin;



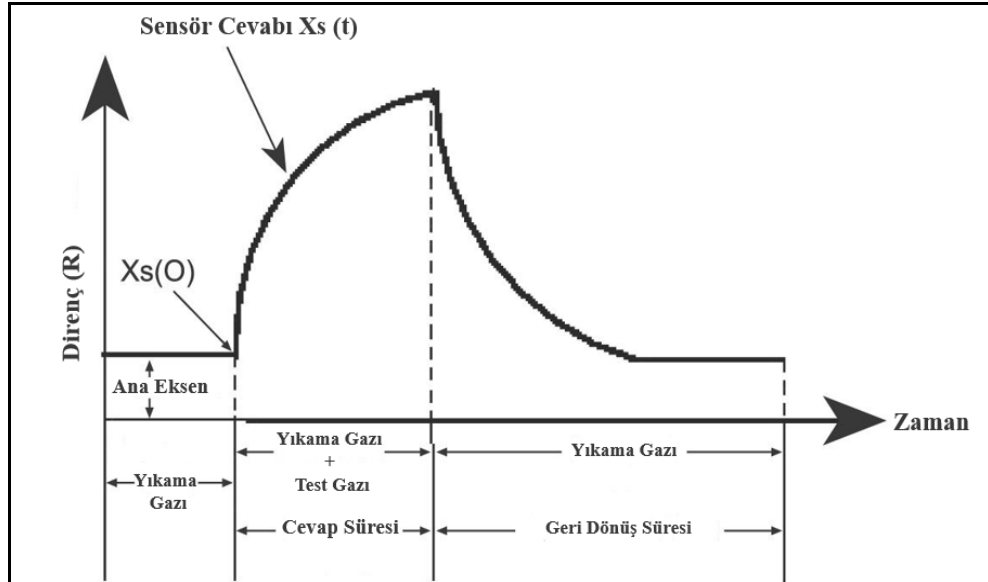
NO_2 gibi bir elektronegatif türün varlığında, yükler, adsorbe edilen moleküle çekilir, bu da malzemenin iletkenliğini azaltır;



Bu mekanizmaların bir adsorpsiyon prosesini, fiziksel özellikleri ve nanosensörün cevabını belirlemek için malzemenin şeklini içerdiği göz önünde bulundurulur. Daha yüksek alan / hacim oranları gaz adsorpsiyonunu (ve iletkenlikte bir değişiklik) destekler, tepki süresini azaltır ve cihazın hassasiyetini artırır. Avantajları nedeniyle, çok çeşitli gazları saptamak için dökme malzeme, nanopartiküller ve metal oksitlerin (1000 nm'den daha az kalın) ince filmleri ile yapılmış aynı sensör üzerinde kullanılmıştır.

2.4.2. Sensör Yaklaşımı ile Nefes Gazlarının Tespiti ve Analizi

Elektronik burun sensörlerinin kokulara karşı verdiği tepkiler genellikle birinci dereceden bir zaman cevabı olarak kabul edilir. Gaz algılamada ilk basamak olarak sensöre referans gazı akıtarak bir hat elde etmektir. Daha sonra sensör hedef kokuya maruz kalarak sensörün kararlı duruma gelene kadar çıkış sinyalinde değişiklikler meydana gelir. Son olarak koku, referans gazı kullanılarak sensörden dışarı akıtılır ve sensör, Şekil 2.2'de gösterildiği gibi, başlangıç çizgisine geri döner. Sensörün kokuya maruz kaldığı süre, tepki süresi ve başlangıç direncine geri dönmesi, iyileşme süresi olarak adlandırılır.



Şekil 2.2: Bir gaza maruz kalan sensörün yanıt grafiği.

Koku analizinde bir sonraki aşama, taban çizgisine (baseline) göre sensör yanıtı belirlemektir. Bu durum gürültü, sürüklenme ve büyük veya küçük sinyalleri telafi eder. Olayı tanımlayan en yaygın üç yöntem aşağıdaki gibidir; [Pearce et al., 2003].

- Diferansiyel

Mevcut $x_s(0)$, mevcut herhangi bir gürültü veya sürüklenmeyi δ_A kaldırmak için sensör yanıtı $x_s(t)$ 'den çıkarılır. Başlangıçtaki cevap $y_s(t)$ tarafından belirlenir;

$$y_s(t) = (x_s(t) + \delta_A) - (x_s(0) + \delta_A) \quad (2.4)$$

$$y_s(t) = x_s(t) - x_s(0) \quad (2.5)$$

- Göreceli

Sensör cevabı taban çizgisine (baseline) bölünür. Bu süreç çarpımsal sürüklenme δ_M 'yi ortadan kaldırır ve boyutsuz bir yanıt $y_s(t)$ elde edilir.

$$y_s(t) = x_s(t) (1 + \delta_M) / x_s(0) (1 + \delta_M) = x_s(t) / x_s(0) \quad (2.6)$$

- Fraksiyonel

$x_s(0)$ taban çizgisi (baseline), $x_s(t)$ sensör tepkisinden çıkarılır ve sonuç tekrar $x_s(0)$ 'e bölünür. Elde edilen sonuç büyük veya küçük sinyalleri dengeleyebilen boyutsuz, normalleştirilmiş bir yanıttır.

$$y_s(t) = \frac{x_s(t) - x_0(0)}{x_0(0)} \quad (2.7)$$

Baseline için ayarlanmış seçimler, kullanılan sensör tipine, sensör uygulamalarına ve araştırmacının tercihinine bağlıdır. Bununla birlikte, ayarlanmış denenmiş tekniklerinin belirli sensör tipleri için daha uygun olduğu saptanmıştır.

Hassasiyet, sensördeki gaz girişinde ve çıkışı arasındaki değişimin ölçüsüdür. Sensörler ile ilgili konularda yazılan çeşitli metinlerde bir sensörün duyarlılığı için verilen standart tanım olarak geçmektedir [Fraden, 1996], [Gopel et al., 1989], [Johnson, 1997]. Elektronik burun sensörlerinde, sensörün kokuya olan hassasiyeti

(S), sensör çıkış parametresindeki değişiklik (Δy), denklemde gösterildiği gibi (Δx) gazın konsantrasyonundaki değişikliğe denk gelen dirençtir. Sonuç olarak S:

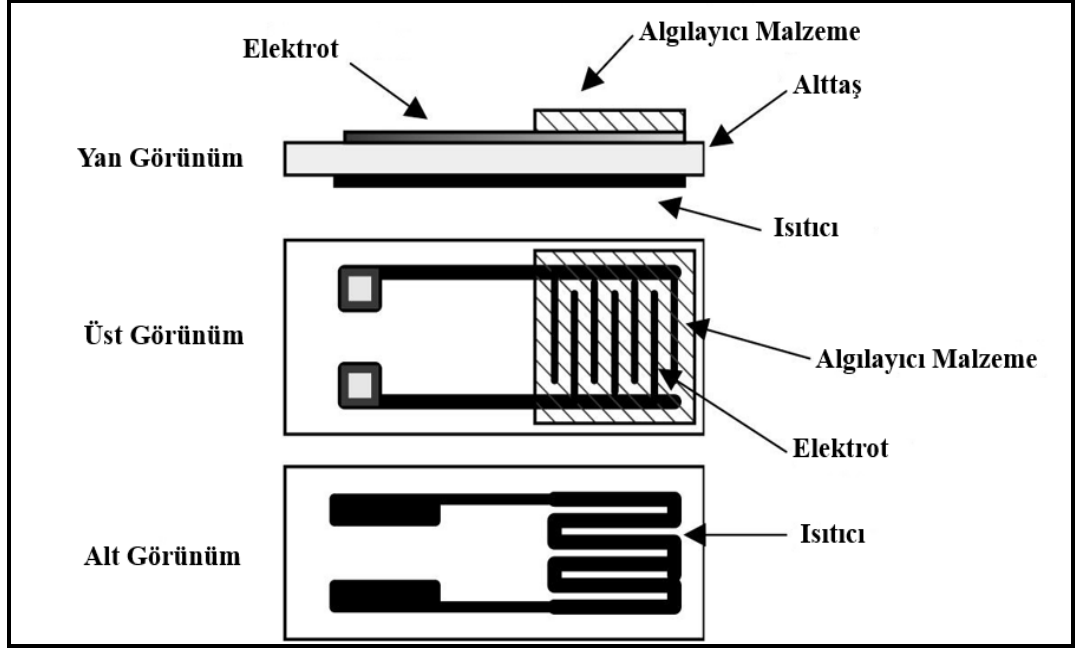
$$S = \frac{\Delta y}{\Delta x} \quad (2.8)$$

Gaz molekülleri, ince veya kalın filmlerle hazırlanan katı hal sensörleri, absorpsiyon, adsorpsiyon veya kimyasal reaksiyonlarla etkileşir. Sensör, meydana gelen bu tepkimelerin sebebini fiziksel ve / veya kimyasal değişiklikler ile tespit eder. Tespit edilen bu değişiklikler bir elektrik sinyali olarak ölçülür. Elektronik burun sensör sistemlerinde kullanılan değişimler ve bunlara karşılık gelen sensör tipleri ile birlikte Tablo 2.2'de gösterilmektedir.

Tablo 2.2: Sensör aktif filmindeki ve elektrik sinyallerine dönüştürmek için kullanılan sensör cihazlarındaki fiziksel değişiklikler.

<i>Fiziksel Değişim</i>	<i>Sensör Cihazları</i>
İletkenlik	İletkenlik Sensörleri
Kütle	Piezoelektrik Sensörler
Optik	Optik Sensörler
İş Fonksiyonu	Mosfet Sensörler

İletkenlik sensörlerinde en yaygın olarak kullanılan algılama malzemeleri iletken kompozit malzemeler, doğal iletken polimerler ve metal oksitlerdir. Bu materyaller, bir gaz / koku ile etkileşime girdiği zaman kullanılan algılama malzemesinin bazı özelliklerinde birtakım değişiklikler meydana gelmesiyle sensör direncinde bir değişikliğe yol açması prensibine dayanmaktadır. Bu direnç değişikliklerine yol açan mekanizmalar her bir malzeme türü için farklılık göstermektedir. Ayrıca bu materyaller kullanılarak hazırlanan iletkenlik sensörlerinin yapısı ve düzeni aynıdır. Genel iletkenlik sensörü tasarımının şeması, Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3: İletkenlik sensörünün tipik yapısı.

Direnç değişiminin ölçüldüğü elektrik bağlantılarını oluşturan, birbirine geçmeli veya iki paralel elektrot üzerine algılayıcı malzemeler biriktirilir. Metal oksitlerin algılayıcı malzeme olarak kullanılması durumunda sistemin bir ısıcıya ihtiyacı vardır. Çünkü metal oksit sensörlerinin etkili çalışması için çok yüksek sıcaklıklar gereklidir.

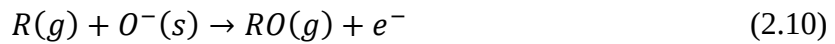
İletken polimer kompozitleri, bir izolasyon polimer matrisine serpiştirilmiş polipirol ve karbon karası gibi iletken parçacıklardan meydana gelmektedir. [Albert and Lewis, 2000]. Bu malzemeler gazlara maruz kaldığında, materyaller direncini değiştirir. Bu değişim poliprolle dolu kompozitlerde sızma etkilerine veya daha karmaşık mekanizmalara bağlıdır. Polimer kompozit sensörüne buhar uygulandığında buharın bir kısmı polimere işlenir ve polimer filmin genişlemesine neden olur. Polimer kompozitin buharla genişmesi sonucu polimer kompozitin elektrik direncinde bir artış meydana gelmektedir. Çünkü polimer genişlediği zaman yük taşıyıcılarının iletkenlik yollarının sayısını azaltmaktadır [Munoz et al., 1999]. Dirençteki bu artış, sızma teorisine uygundur. Koku molekülleri hem yalıtıcı polimerin hem de polipirol parçacıklarının genişlemesine neden olarak polipirol bazlı kompozitlerin daha karmaşık bir genetik sisteme sahip olmasına neden olabilirler. Poliprol parçacıklarının içsel iletkenliğindeki değişiklikler, kokunun iletken polimer omurgası ile kimyasal olarak etkileşmesi durumunda da meydana gelebilir. Bu nedenle, polipirol bazlı

kompozitlerde direnç değışikliklerinin tahmin edilmesi daha zordur [Albert and Lewis, 2000].

Metal oksit sensörlerinin çalışması prensibi ise bir gaz ile etkileşime girerek oksitin iletkenliğindeki değışimdir. Bu değışim genel olarak gazın konsantrasyonuyla orantılıdır. Metal oksit sensörleri iki tür olup bunlar; indirgeyici gazlara tepki veren p-tipi (nikel oksit, kobalt oksit) ve oksitleyici gazlara tepki veren n-tipi (çinko oksit, kalay dioksit, titanyum dioksit veya demir (III) oksit) sensörlerdir [Pearce et al., 2003].

N tipi sensörün çalışma prensibi; havadaki oksijen sensörün yüzeyi ile reaksiyona girer ve yüzeydeki ya da oksit tanelerinin tane sınırlarında bulunan serbest elektronları yakalar. Böylece taşıyıcıların eksikliğinden ötürü bu alanlarda büyük direnç değeri ortaya çıkar ve taneler arasında üretilen potansiyeli ve taşıyıcı hareketliliğini engellemektedir. Ayrıca sensör H₂, metan (CH₄), CO, veya hidrojen sülfür (H₂S) gibi bir indirgeme gazına maruz bırakılırsa, direnç değerinde düşüş gözlemlenir. Çünkü gaz oksijen ile reaksiyona girerek bir elektron açığa çıkartır. Bu durum potansiyel bariyerini düşürür ve elektron akışını sağlar. Böylece iletkenlik artmış olur.

P tipi sensörler ise oksijen (O₂), azot dioksit (NO₂) ve klorin (Cl₂) gibi oksitleyici gazlara tepki verir. Bunun sebebi ise bu gazlar elektronları uzaklaştırır ve delikleri yani yük taşıyıcılarını üretir. Denklemler (2.9) ve (2.10) yüzeyde meydana gelen reaksiyonları tanımlar:



Bu denklemde e⁻ oksitten bir elektron, R (g) indirgeme gazı, g ve s sırasıyla gaz ve yüzeydir [Albert and Lewis, 2000]; [Pearce et al., 2003].

Metal oksit gaz sensörleri üretmek için kalın ve ince film üretimleri genel olarak kullanılan yöntemlerdendir. Metal oksit filmler, serigrafi [Schmid et al., 2003], spin kaplama [Hamakawa et al., 2002], RF püskürtme [Tao and Tsai, 2002] veya kimyasal buhar biriktirme [Dai, 1998] yöntemleriyle alümina, cam, silikon veya başka bir seramikten yapılmış bir düz veya boru tipi alttaşlar üzerine kaplanır. Altın, platin, gümüş veya alüminyum elektrotlar, aynı yöntemlerle alttaşlar üzerine çökeltilir. Çeşitli

elektrot tasarımları vardır, ancak birbirine kenetlenmiş (IDT) yapılar en yaygın olarak kullanılan yaklaşımlardır. Metal oksit gaz sensörleri, genel olarak 200-500 °C gibi sıcaklıklarda çalışması için alt tabakanın arkasına bir ısıtma elemanı yerleştirilir.

Metal oksit sensörlerinin, sensör ve gaz arasındaki etkileşim ve sıcaklık ile hızlı tepki vermeleri ve geri kazanım süreleri en önemli avantajlarından [Penza et al., 2001]. İnce film metal oksit sensörleri küçük ve daha ucuzdur. Doğrudan ölçüm devresine entegre edilebilen bu sensörler kalın film sensörlerine göre daha düşük güç tüketir [Dai, 1998]. Avantajlarının yanı sıra yüksek çalışma sıcaklıklarından dolayı birçok dezavantajı da mevcuttur. Bu durum metal oksitler dışındaki malzemelerden üretilen sensörler üzerinde artan güç tüketimine neden olmaktadır.

Piezoelektrik sensörlerde ise gaz algılamada kullanılan iki tip sensör vardır. Bunlar yüzey akustik dalga (SAW) ve kuvars kristal mikrobalsı (QCM) sensörleridir. SAW, sensörün yüzeyi boyunca hareket eden bir yüzey dalgası üretirken, QCM, sensörün büyük bir kısmı boyunca hareket eden bir dalga üretir.

Bu sensörler gaza maruz kaldığında sensör üzerine kaplanan yapının kütledeki bir değişimin rezonans frekansında bir değişikliğe yol açması prensibine dayanmaktadır [Albert and Lewis, 2000].

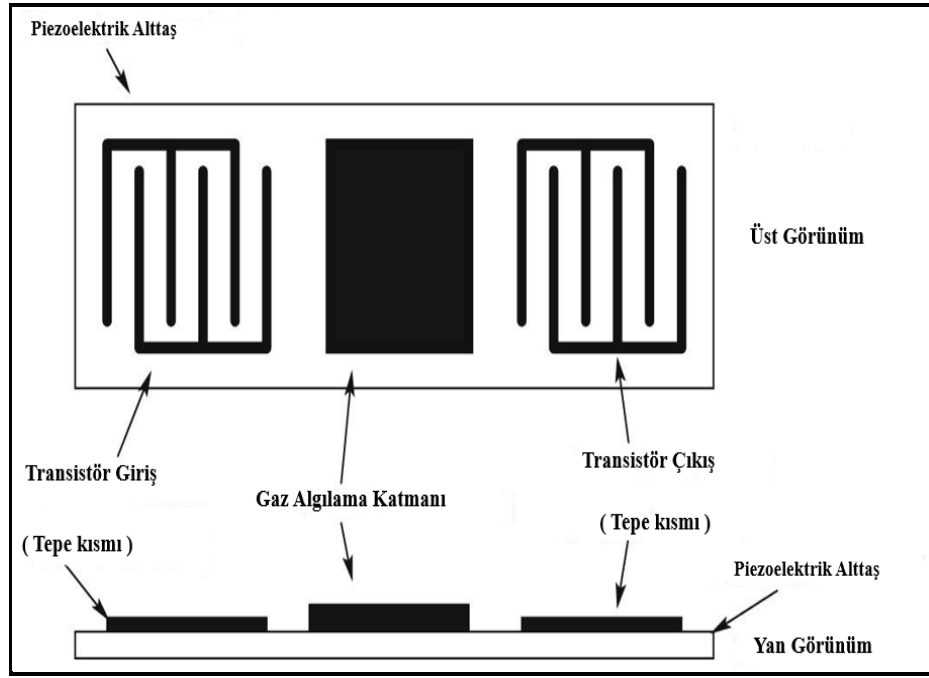
SAW, bir alttaş üstüne yerleştirilmiş bir giriş (iletici) ve bir çıkış (alıcı) birbirine kenetlenmiş dönüştürücülü (IDT) bir piezoelektrik alttaştan oluşur [Khlebarov et al., 1992]. Hassas membran, transdüserler arasına yerleştirilir. Çalışma frekansları 100-400MHz olup bir dalgaboyunun derinliğinde kristalin yüzeyi boyunca yayılan bir akustik iki boyutlu dalga yaratan giriş transdüseri boyunca bir AC sinyali uygulanır [Pearce et al., 2003].

SAW cihazının gaza duyarlı olan membranının kütlesi üzerine gelen analit ile etkileşim halinde geçerek değiştirilir. Bu olay dalganın frekansının değiştirilmesine neden olur.

Bir buharın emilimi ile frekanstaki değişim;

$$\Delta f = \Delta f_p c_v \frac{K_p}{\rho_p} \quad (2.11)$$

Δf_p , membranın neden olduğu frekans değişimi, c_v buhar konsantrasyonu, K_p , bölme katsayısı ve ρ_p , kullanılan polimer membranın yoğunluğudur [Albert and Lewis, 2000], [Nagle et al., 1998], [Pearce et al., 2003].



Şekil 2.4: Yüzey Akustik Dalga(SAW) sensörünün tipik yapısı.

Piezoelektrik alttaşlar çinko oksit (ZnO), lityum niobat ((LiNbO₃)) veya kuartzdan hazırlanır [Pearce et al., 2003]. Genellikle hassas membran polimerik veya sıvı kristaldir. Langmuir-Blodgett teknikleri kullanılarak depolanan fosfolipitler ve yağ asitleri de kullanılmıştır [Albert and Lewis, 2000].

SAW cihazları ticari olarak genellikle fotolitografi yöntemi ile üretilmektedir. Burada püskürtme tabancaları ile ince filmleri [Nagle et al., 1998], [Schaller et al., 1998] yaklaşık olarak 20-30 nm kalınlığında biriktirmek için kullanılır [Groves and Zellers, 2001]. SAW cihazları, serigrafi [White and Turner, 1997], daldırarak kaplama ve spin kaplama gibi teknikler kullanılarak da üretilmiştir.

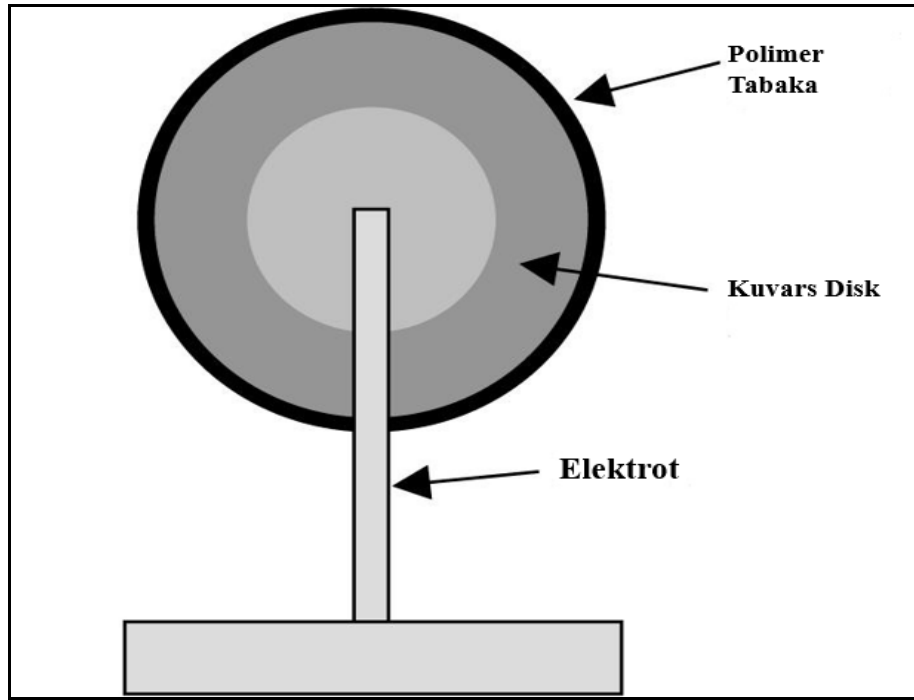
SAW cihazının belirli bir kokuya olan hassasiyeti, hassas membranın türüne bağlıdır. Polimerlerin buhar emilimleri, kompozit iletken polimer sensörleri ile aynı faktörlere bağlıdır. Duyarlılık, $\Delta f_p / \text{ppm}$ olarak tanımlanır [Hierlemann et al., 1995], [Pearce et al., 2003].

SAW cihazları polimer ile kaplandığında oldukça düşük tespit limitlerine sahip olur. Örneğin, tetrakloroetilen, trikloroetilen ve metoksifluran kaplanan sensörler, sırasıyla 0,7, 0,6 ve 4 ppm gibi düşük konsantrasyonlarda olduğu gözlemlenmiştir [Albert and Lewis, 2000].

Kuvars kristal mikro dalgalanma (QCM) gaz sensörleri, SAW cihazları ile aynı prensipte çalışmaktadır. Piezoelektrik kuvars kristali boyunca bir AC voltajı uygulandığında materyal, normalde 10-30 MHz arasında rezonans frekansında salınır [Schaller et al., 1998]. Üretilen üç boyutlu dalga, kristalin tüm kütlelerinde ilerler.

Kristalin yüzeyine bir membran depolanır. Bu tabaka, buhara maruz kaldığında gazı yüzeyde tutarak kütlede bir artışa neden olur. Kütle artışı ile kuartz kristalin rezonans frekansı değişir. Rezonans frekansındaki bu değişim, buharın tespiti için kullanılır (Albert ve Lewis, 2000).

Şekil 2.5'de gösterilen QCM sensör, emici polimer tabakası, polimer / kuvars yapısının her iki tarafına buharlaştırılmış bir dizi altın elektrot ile kaplanmış bir kuvars diskten oluşur. Mikro işlemci, QCM cihazlarını imal etmek için kullanılır. Bu sayede küçük sensör yapılarının üretimi sağlanmış olunur. Kaplamalar 10nm ile 1mm arasında olup spin kaplama, püskürtme tabancaları, inkjet baskı veya daldırarak kaplama yöntemleri kullanılarak uygulanır [Schaller et al., 1998].



Şekil 2.5: Polimer kaplı kuvars kristal mikrobalsans sensörün tipik yapısı.

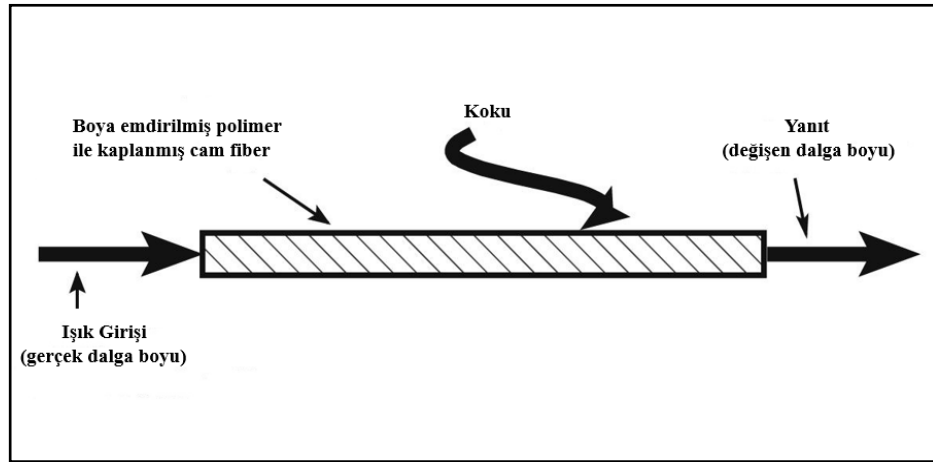
QCM'lerin duyarlılığı;

$$\frac{\Delta f}{\Delta c} = \frac{(-2.3 \times 10^{-6}) f^2}{A} \quad (2.12)$$

formülü ile hesaplanmaktadır. Burada f temel frekans, c konsantrasyon ve A hassas filmin alanıdır [Carey and Kowalski, 1986]. Daha yüksek frekanslar ve daha küçük hassas yüzey alanları duyarlılığı artırır [Carey et al., 1987].

QCM cihazları çok seçici ve çeşitli analitlere duyarlı bir sensördür [Pearce et al., 2003]. Polivinilpirolidon ile hazırlanmış QCM'ler çeşitli organik buharları tespit etmek için kullanılmış ve 7.5-48.2 Hz/mg/l aralığında bir duyarlılığa sahip olduğu gözlemlenmiştir [Mirmohseni and Oladegaragoze, 2003].

Fiber optik sensör dizileri, elektronik burun sistemlerinde gaz algılamada kullanılan diğer bir sensör türüdür. Şekil 2.6'da fiber optik sensör uçları bir polimer bir kalıp ile sarılıp floresan boya ile kaplanmıştır. Floresan boya buharla etkileşime girerek polariteyi değiştirir. Bu değişim ile yoğunluk, spektrum, sensör ömrü veya floresandaki dalga boyu kayması gibi boyaların optik özelliklerini değiştirir [Nagle et al., 1998], [Pearce et al., 2003]. Bu optik değişiklikler gaz algılama için yanıt mekanizması olarak kullanılmaktadır [Grattan and Sun, 2000], [Gopel, 1992].



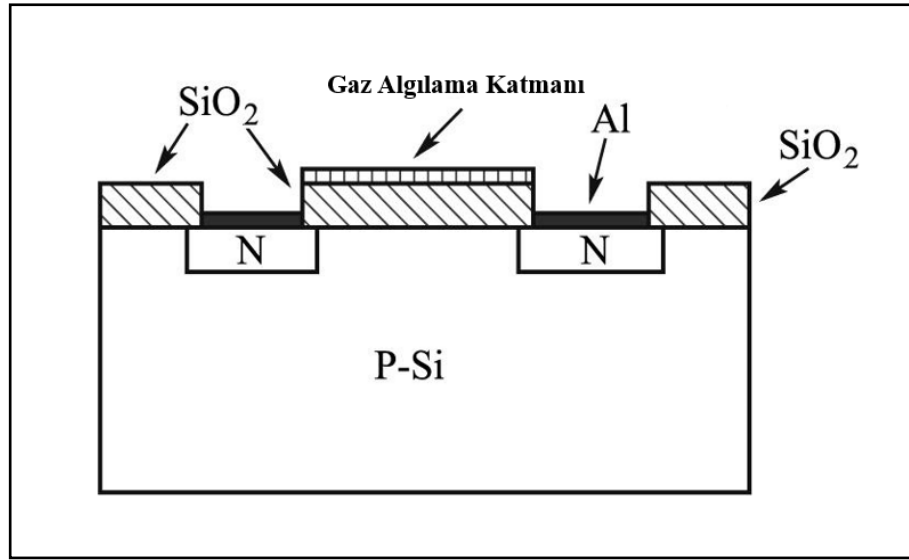
Şekil 2.6: Fiber optik sensör.

Bir gaz fiber optik sensörü koku verici madde ile etkileşir ve yayılan ışık dalgasının dalga boyunda bir kaymaya neden olur.

Bu tür sensörlerde hassasiyet, floresan boya özelliklerine ve boyayı desteklemek için kullanılan polimer özelliklerine bağlıdır [Nagle et al., 1998]. Polimerin yapısı sensör yanıtını kontrol eder. Bu yanıtı etkileyen en önemli faktörler polarite, hidrofobiklik, gözeneklilik ve şişme eğilimidir [Nagle et al., 1998], [Pearce et al., 2003].

Alümina gibi emilimi sağlayan malzemeler, tespit limitlerini azaltarak sensör cevabını iyileştirmek için polimere eklenebilir [Walt et al., 1998]. Ayrıca optik gaz sensörleri, 10 saniyeden daha kısa sürede örnekleme ve analiz yöntemleri için çok hızlı tepki sürelerine sahiptir [Walt et al., 1998].

Metal-oksit-yarı iletken-alan-etkili transistörü (MOSFET), elektornik burunda da tercih edilen bir fiziksel / kimyasal değişimi bir elektrik sinyaline dönüştürmek için kullanılan güç çevirici cihazdır. MOSFET sensörler bir metal yalıtkan yarı iletken (MIS) cihazıdır ve yapısı Şekil 2.7'de gösterilmiştir [Eisele et al., 2001].



Şekil 2.7: SiO₂ üzerine yerleştirilmiş, gaz duyarlı membranlı MOSFET gaz sensörü.

Bu özel sensör, MOSFET sensörünün eşik voltajının geçit (gate) malzemesinin etkileşimi ile değişmesi prensibine dayanır. Genellikle metal ve oksit tabakalarının çalışma fonksiyonlarına karşılık gelen değişikliklere bağlı katalitik bir metaldir. [Pearce et al., 2003].

Çalışma fonksiyonlarındaki değişiklikler, gazın katalitik olarak aktif yüzey ile etkileştiği zaman yüzey polarizasyonu ve katalitik metal ve oksit tabakasının ara yüzüne bağlı olarak meydana gelir [Kalman et al., 2000]. Sensördeki fiziksel değişikliklerin gerçekleşmesi için, metal izolatör ara yüzünün gaza erişebilmesi gerekir. Bu nedenle, gazın malzemeye difüzyonunu kolaylaştırmak için bir gözenekli gaz duyarlı geçit malzemesi kullanılır [Eisele et al., 2001]. Eşik voltajındaki değişimin analitin konsantrasyonu ile orantılı olduğu ve gazın tepki mekanizması olarak kullanıldığı gözlemlenmiştir. Drenaj kaynağı akımındaki değişiklikler ve kapı

voltajıda, MOSFET gaz sensörleri için, çalışma fonksiyonundaki değişikliklerden etkilendikleri için yanıt mekanizmaları olarak kullanılmıştır [Albert and Lewis, 2000], [Nagle et al., 1998].

MOSFET sensörleri, elektronik burun dizilerinde kullanıldığında birtakım avantajlara ve dezavantajlara sahiptir. Gaz algılama MOSFET'leri mikrofabrikasyon ile üretilir, bu nedenle tekrarlanabilirlik oldukça iyidir ve sensör, küçük, düşük maliyetli sensörler ile sonuçlanan Bütünleyici Metal Oksit Yarı İletken (CMOS) teknolojisine dahil edilebilir [Dickinson et al., 1998], [Gu et al., 1998], [Nagle et al., 1998], [Pearce et al., 2003], [Schaller et al., 1998].

2.4.3. Metal Oksitlerin Gaz Sensör Uygulamaları

Yanıcı, zehirli ve egzoz gazlarının tespiti ve izlenmesi hem enerji tasarrufu hem de çevre koruma açısından önemlidir [Anukunprasert et al., 2005], [Zhang et al., 2010]. Gaz sensörleri, evsel ve endüstriyel ortamlarda yanıcı ve zehirli gazların izlenmesi için kullanılmaktadır [Anukunprasert et al., 2005]. Geniş uygulama yelpazesi sayesinde ucuz, güvenilir, küçük ve düşük güç tüketen gaz sensörleri çok talep görmektedir. Daha yüksek selektivite ve hassasiyete sahip daha iyi gaz sensörleri için artan talep ile, gerekli yüzey ve hacim özelliklerine sahip daha uygun malzeme bulmak için çok çaba sarf edilmektedir [Eranna et al., 2004]. SMO gaz sensörleri, bu malzemeler ideal bir sensörün gereksinimini çok iyi bir şekilde karşıladığı için ilgi çekmektedir.

Yarıiletken metal oksit (SMO) gaz sensörleri en çok incelenen gaz sensörü grubudur [Barsan et al., 2007] ve son zamanlarda 1 nm-100 nm aralığında bir boyuta sahip olan SMO'lar, büyüklüklerine bağlı olarak gaz algılama için giderek daha fazla kullanılmaktadırlar. Nanomalzemeler, mekanik, optik, elektrik, katalitik ve manyetik özellikleri nedeniyle benzersizdir. Bunun dışında, bu materyaller ayrıca birim kütle başına yüksek yüzey alanına sahiptir. Ayrıca, parçacıklar nanometre ölçeğinde olduğunda yeni fiziksel ve kimyasal özellikler ortaya çıkar. Malzemenin boyutu azaldığında, belirli yüzey alanı ve yüzey-hacim oranı büyük ölçüde artar. Ayrıca, yarı iletken nanomalzemelerde elektronların ve deliklerin hareketi malzemelerin boyutundan ve geometrisinden etkilenir [Chen et al., 2007]. Yüksek kristal yapı, asil metal doping yeteneği ve rekabetçi üretim oranı, gaz sensörleri gelişimi için nanopartiküller için üretim talebini artırmaktadır [Sahm et al., 2004].

Geçtiğimiz yıllarda, farklı algılama materyallerine ve yöntemlerine dayanan birçok tipte gaz sensörü geliştirilmiştir. Buna göre, gaz sensörleri katalitik yanma, elektrokimyasal, termal iletken, infrared absorpsiyon, paramanyetik, katı elektrolit ve metal oksit yarı iletken sensörler olarak sınıflandırılmıştır [Hooker, 2002]. Liu ve arkadaşları [Liu et al., 2012] gaz sensörlerini algılama yöntemlerine göre sınıflandırmış ve bunları elektriksel özelliklerde varyasyona dayalı yöntemler ve diğer özelliklerde varyasyona dayalı yöntemler olmak üzere ikiye ayırmıştır. Yarı iletken metal oksitler (SMO), karbon nanotüpler ve polimerler gibi malzemeler elektriksel özelliklerde varyasyona bağlı olarak gaz algılar.

Diğer varyasyonlar optik, akustik, gaz kromatografisi ve kalorimetriktir. Comini [Comini, 2006] gaz sensörlerini ölçüm yöntemlerine göre DC kondüktometrik gaz sensörleri, Field-Effect-Transistör(FET) tabanlı gaz sensörleri, Fotolüminesans (PL) tabanlı gaz sensörleri olarak sınıflandırmıştır. Çeşitli tipte gaz sensörlerinin karşılaştırması Tablo 4.1'de verilmiştir [Korotcenkov, 2007].

Tablo 2.3: Çeşitli gaz sensörlerinin karşılaştırılması.

Parametre	Gaz Sensör Çeşitleri				
	Yarıiletken Metal Oksit Gaz Sensörleri	Katalitik Yanma Gaz Sensörleri	Elektro Kimyasal Gaz Sensörleri	Termal İletkenlik Gaz Sensörleri	Kızılötesi Absorpsiyon Gaz Sensörleri
Duyarlılık	M	İ	İ	Z	M
Doğruluk	İ	İ	İ	İ	M
Seçicilik	O	Z	İ	Z	M
Yanıt Süresi	M	İ	O	İ	O
Kararlılık	İ	İ	Z	İ	İ
Dayanıklılık	İ	İ	O	İ	M
Bakım	M	M	İ	İ	O
Maliyet	M	M	İ	İ	O
Portatif Cihazlara Uygunluk	M	İ	O	İ	Z
	M: Mükemmel	İ: İyi	O: Orta	Z: Zayıf	

Gaz sensörlerinin performansı, duyarlılık, seçicilik, tepki süresi, [Korotcenkov, 2007], [Liu et al., 2012], tersinirlik veya geri kazanım süresi [Huang and Wan, 2009],

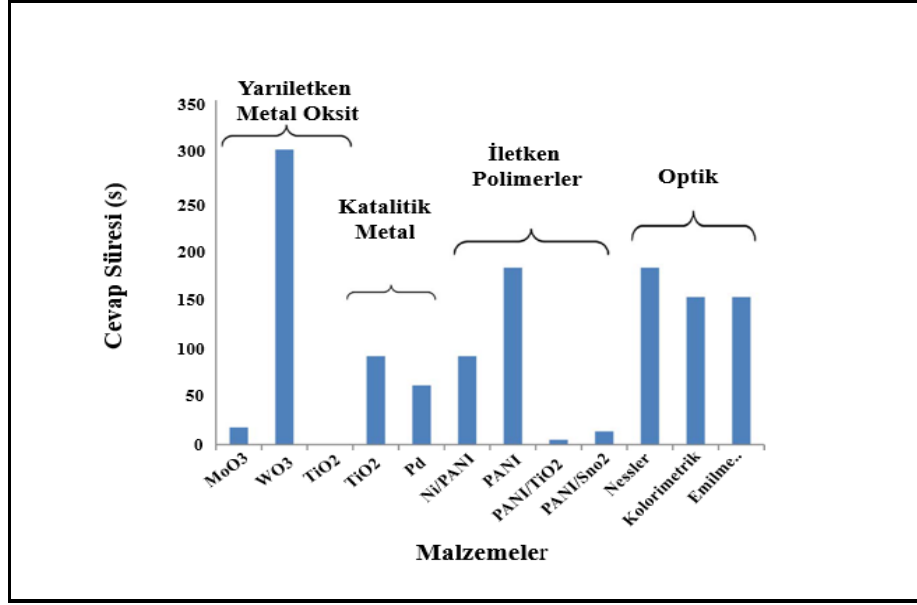
[Bochenkov and Sergeev, 2010], [Liu et al., 2012] imalat maliyeti ve stabilitesi gibi farklı parametrelerle değerlendirilebilir [35]. Duyarlılık, algılama anında algılanabilen hedef gazın en küçük hacim konsantrasyonudur. Hassasiyet, gazların indirgenmesi için R_a / R_g ve oksitleyici gazlar için R_g / R_a olarak tanımlanabilir; burada R_a , referans gazdaki (genellikle hava) gaz sensörünün direncidir ve R_g , sensörün hedef gazdaki direncini gösterir [Huang and Wan, 2009], [Wetchakun et al., 2011]. Bu bir ünite parametresidir ve yüzde duyarlılığı $[(R_a - R_g) / R_a] * \%100$ [Patill et al., 2015] ile ifade edilir. Seçicilik, gaz sensörlerinin, gazların bir karışımı içindeki belirli bir gazı tespit etme kabiliyetidir. Tepki süresi, bir sensör karşılık gelen bir sinyal oluşturduğunda gaz konsantrasyonunun belirli bir değere ulaştığı süreden sonraki dönemdir. Geri dönüşebilirlik, gaz konsantrasyonu normale döndüğünde bir sensörün orijinal durumuna geri dönüp dönmeyeceğidir [Liu et al., 2012]. Geri kazanma süresi, bir konsantrasyon sinyalinin belirli bir konsantrasyon değerinden sıfıra adım adım değiştikten sonra başlangıç değerine geri dönmesi için gereken süredir. Kararlılık, bir gaz sensörünün sonuçları belirli bir süre boyunca yeniden üretme kabiliyetidir. Sonuç, duyarlılığı, seçiciliği, tepki süresini ve iyileşme süresini tutmayı içerir. İdeal bir sensör, yüksek hassasiyet, seçicilik ve stabilite, düşük tepki süresi ve geri kazanım süresi ve düşük üretim maliyetine sahip olmalıdır [Bochenkov and Sergeev, 2010].

Farklı malzemelerin (SMO, Katalitik metal, İletken polimerler, Optik sensörler) performansı, tepki sürelerine ve belirli bir gaz için alt saptama limitine göre karşılaştırılabilir. Bu bölümde, SMO sensörlerinin NH_3 algılamasına dayanan bir katalitik metal, iletken polimerler ve optik sensörler ile performanslarını değerlendirmek için karşılaştırmalı bir çalışma yapılmıştır. Nispeten düşük bir ppb veya alt-ppb seviyesi konsantrasyonunda atmosferde bulunan bir doğal gaz olması nedeniyle NH_3 bu çalışmaya dahil edilmiştir. Son zamanlarda, NH_3 'ün çoğu insan aktivitesi tarafından yayılmaktadır. NH_3 emisyonunun ana kaynaklarından biri, kimyasal tesislerden ve motorlu araçlardan kaynaklanan yanmadır. NH_3 sensörleri, gıda teknolojisi, kimyasal tesisler, tıbbi teşhis ve çevre korumada kullanılmaktadır [Prasad et al., 2003]. NH_3 'ü algılamanın birçok yolu vardır. Yüksek konsantrasyonlar delici kokularla kolayca tespit edilebilir. Daha düşük bir NH_3 konsantrasyonunu belirlemek için gaz sensörleri gereklidir. NH_3 sensörleri otomotiv endüstrisinde, gübre endüstrisi gibi kimya endüstrisinde, özellikle amonyak üretim tesislerinde soğutma sistemleri için geçerlidir. Ayrıca tıbbi uygulamalarda NH_3 sensörleri gereklidir. Nefes darlığı amonyak düzeylerini ölçmek, farklı hastalıklara bağlı üre dengesizliği olan

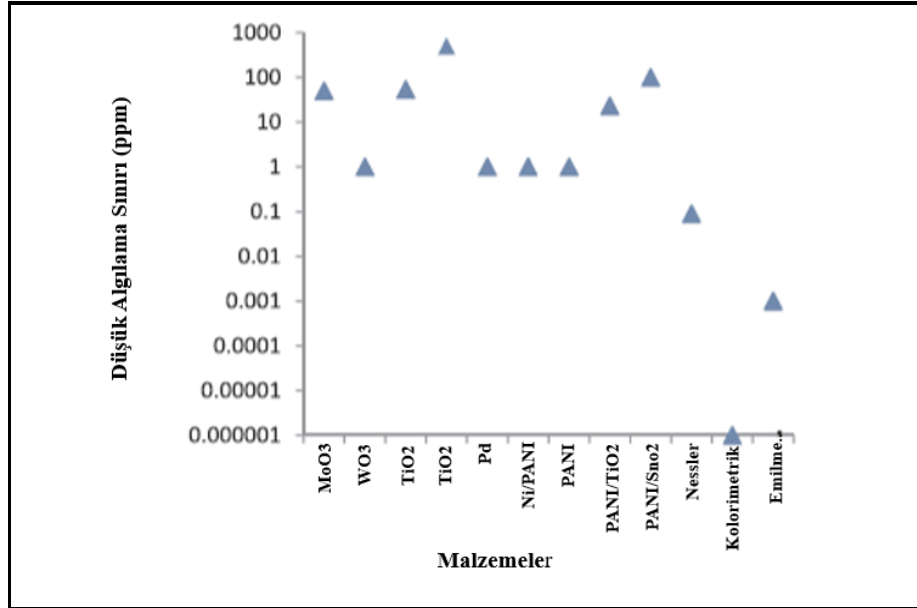
hastalarda daha hızlı tanıya yol açabilir [Timmer et al., 2005]. Tablo 4.2, farklı uygulama alanlarında NH₃ gaz sensörleri gereksinimini göstermektedir. Şekil 2.8 ve Şekil 2.9, farklı sensör materyallerinin tepki sürelerine ve NH₃ gazının algılanması için alt saptama sınırına göre karşılaştırılmasını göstermektedir.

Tablo 2.4: Farklı uygulama alanlarında amonyak gazı sensörleri için gereklilikler.

Uygulama	Tespit Limiti	Gerekli Tepki Süresi	Sıcaklık Aralığı (°C)
<u>Çevre</u>			
Ortam durumunu izleme	0.1 ppb to >200 ppm	Dakika	0-40
Sabit ölçüm	1 to >25 ppm	~1 min	10-40
<u>Otomotiv</u>			
Araçtan NH ₃ emisyonu	4->2000 g/min	Saniye	300 'e kadar
Yolcu kabini hava kontrolü	50 ppm	~1 min	0-40
NH ₃ Kaçağı	1-100 ppm	Saniye	600'e kadar
<u>Kimyasal</u>			
Kaçak alarmı	20 to >1000 ppm	Dakika	500'e kadar
<u>Tıbbi</u>			
Nefes Analizi	50-2000 ppb	~1 min	20-40



Şekil 2.8: Farklı sensör malzemelerinin NH_3 gazını algılamasındaki tepki sürelerine göre karşılaştırılması.



Şekil 2.9: Farklı sensör malzemelerinin NH_3 algılama için alt saptama sınırlarına göre karşılaştırılması.

2.4.4. İnce Film

İnce film, bundan yüzyıllar öncesinde soy metaller ince film olarak seramik ve cam yapıların üzerine dekorasyon olarak kullanılmıştır. 1940'lı yıllarda ince film teknolojisine olan ilgi kat kat artarak günümüzde de devam etmektedir. İnce filmler, mikro ve nano yapılı optoelektronik malzemelerin temelidir. Bu yüzden teknolojik ve

bilimsel araştırmalarda önemi büyüktür. İnce film, günümüzde en çok çalışılan güncel konularındandır.

İnce filmlerde farklı üretim teknikleri kullanılabilir. Bu yöntemlerde temel prensip kaplanacak malzemenin atomları ya da molekülleri, film yapısına katkıda bulunarak filmin bir alttaş üzerine dizilmesi sonucu ince bir tabaka oluşturulur. Bu filmlerin kalınlıkları genel olarak 1 μm 'nin altındadır [Bilgin, 2003]. İnce film nanokristal materyaller ile yapılan malzemelerin kullanımı ile örneğın araçlarda optik, elektriksel ve mekanik gibi karakteristik özelliklerinin mükemmel bir oranda artırılmasına olanak sağlamaktadır. Bu tür malzemelerde parçacık sayısı artarak katı yapıdan moleküler yapıya doğru kademeli bir geçiş gözlenmektedir. Ek olarak ince film, bir malzemenin bant yapısını nanokristal büyüklüğü ile etkilemektedir. Bu sebepten ötürü malzemede bulunan parçacıkların oldukça küçük olması bant yapılarının kesikli enerji seviyelerine ayrışmasına ve yük taşıyıcılarının kuantum sınırında bulunmasına neden olmaktadır [Pejova and Grozdanov, 2006].

İnce film teknolojisi bilgisayarlardan haberleşme sistemlerine kadar çoğu elektronik cihazların yapısında bulunan ve teknolojik gelişmelerin temel ve belirleyici esaslarından biridir. Çeşitli özelliklere sahip olan ince filmler farklı teknolojik uygulamalarda kullanılırlar. İnce filmlerin sahip oldukları elektriksel özellikleri ile yarıiletken/süperiletken cihazlarda, iletim ve yalıtım kaplamalarında, manyetik özelliklerinden dolayı hafıza disklerinde, devre elemanları yapımında, optiksel disklerde, kimyasal özelliklerinden dolayı oksidasyon veya korozyona karşı korumada, girişim filtrelerinde, optiksel özelliklerinden dolayı yansıtıcı ve iletken kaplamalarda, sensörlerde ve bunlar gibi daha birçok uygulamada ince filmler kullanılmaktadır [Horzum, 2005], [Eckertova, 1986]. Günümüzde ince film malzemelerinin değişimi ile teknolojik gelişimler için yeni fırsatlar oluşturmaktadır. Bu sayede çeşitli uygulamalarda kullanılan ince filmlerin performansları ve yapısı ile ilgili temel fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirmek ve iletirmek için birçok deney yapılmış ve model sistemler geliştirilmiştir. Deneysel ve teorik incelemelerin birleştirilmiş sonuçları, yeni ince film sistemlerinin geliştirilmesi ile yapı ve performanslarının şekillendirilmesinde bir önkoşuldur [Thelen, 1969].

İnce film üretimi, entegre edilecek malzemeye göre pahalı olmayan bir yöntemdir. Çünkü kaplanmak istenilen alttaş malzemeye göre kolayca biriktirme işleminin yapılabilen bir yöntemdir. İnce filmler beklenen performansı karşılayabilmeleri için uygun kalınlık ve karakteristik özelliklere sahip olmalıdır.

Dolayısıyla, ince filmlerin farklı üretim yöntemleri ve farklı alttaş malzemelerin üzerine kaplama çalışmaları ile kaliteyi arttırmak hedeflenmektedir.

2.4.5. Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal tekniğin büyük ilerleme kaydetmesine rağmen, tanımı konusunda bir oybirliği yoktur. Genel olarak hidrotermal terimi, normal koşullar altında tamamen çözünmeyen materyalleri çözmek ve yeniden kristalleştirmek için yüksek basınç ve sıcaklık koşulları altında sulu çözücülerin veya mineralizatörlerin mevcudiyetindeki herhangi bir heterojen reaksiyona değinmektedir.

Literatürde hidrotermal sentez için birçok farklı tanım vardır. Örneğin, Rabenau, 100 °C ve 1 bar'ın üzerindeki sulu ortamlarda heterojen reaksiyonlar olarak hidrotermal sentezi tanımlamıştır [Rabenau, 1985]. Laudise'e göre, hidrotermal büyüme, ortamdaki veya çevre koşullarına yakın ortamlarda sulu çözeltiden büyüme anlamına gelir [Laudise, 1970]. Lobachev, bunu kristalizasyonun yüksek basınçlarda aşırı ısıtılmış sulu çözeltilerden yapıldığı bir yöntem grubu olarak tanımlamıştır [Lobachev, 1973].

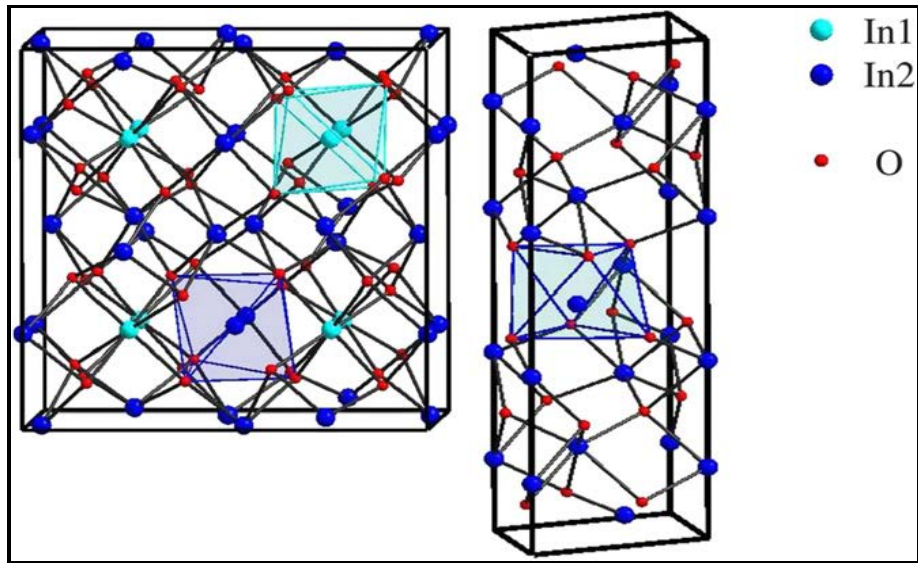
Roy, hidrotermal sentezin suyu bir katalizör olarak ve bazen yüksek sıcaklıkta (>100 °C) ve basınçta (birkaç atmosferden daha fazla) sentezde katı fazların bir bileşeni olarak içerdiğini bildirmektedir [Roy, 1994]. Byrappa, hidrotermal sentezi, oda sıcaklığının üzerinde ve sulu ortamda 1 atm'den daha yüksek bir basınçta yürütülen sulu bir ortamda herhangi bir heterojen reaksiyon olarak tanımlar [Byrappa, 1992]. Yoshimura, kapalı bir sistemdeki sulu çözeltilerde yüksek sıcaklık-yüksek basınç koşulları altında (>100 °C, >1 atm) oluşan reaksiyonlar olarak tanımlamaktadır [Yoshimura and Suda, 1994].

Yukarıdaki tüm tanımlar materyal sentezi için iyidir. Bununla birlikte, sıcaklık ve basınç koşulları için belirli bir alt sınır yoktur. Yazarların çoğu, hidrotermal sentezi 100 °C'nin üstünde ve 1 atm'in üzerinde sabitler. Tüm tanımlara göre, hidrotermal reaksiyon, bir solventin (sulu veya susuz) oda sıcaklığında ve kapalı bir sistemde 1 atm'dan daha büyük basınçlarda varlığında heterojen kimyasal reaksiyon olarak tanımlanabilir [Byrappa and Yoshimura, 2001].

2.5. İndiyum Oksit

In_2O_3 'teki araştırmaların çoğunluğu, 60 yıl önce, Rupprecht'in havadaki yüksek sıcaklıklarda bir buharlaşma birikmiş indiyum tabakasını oksitlediği ve sonuç olarak, polikristalin In_2O_3 'ün şeffaf ve iletken olduğunu bulduğunda başladı. İletkenliği, ortamın oksijen içeriğine yüksek sıcaklıkta bağlıdır ve aydınlatma üzerine bir vakumda değişmiştir [Rupprecht, 1954]. Bu deneysel bulgular, In_2O_3 'ün gaz sensörleri, In_2O_3 ile temas halindeki gaz atmosferine güçlü bir şekilde bağlı olan iletkenlik [Barsan and Weimar, 2001] veya Seebeck katsayısı [Liess and Steffes, 2000] ile aktif madde olarak kullanılmasının temelini oluşturmaktadır.

In_2O_3 esas olarak, sabit bixbyite yapısında (uzay grubu 206, $\text{Ia}\bar{3}$) $a/10.117 \text{ \AA}$ [Marezio, 1966] bir kafes parametresi ile kristalleşir. Bu vücut merkezli kübik yapı, kübik birim hücre başına 16 formül birimi içerir ve sonuç olarak 80 atomdan (8 formül birimi, ilkel birim hücresinde 40 atom) oluşur. Oksijen atomlarının 14'ü ayrılmış ve daha sonra atom pozisyonlarının gevşemesi ile $2 \times 2 \times 2$ (yüz merkezli kübik) florit yapısından türetilmiştir. İndiyum atomları, Şekil 4.3'de gösterildiği gibi, sırasıyla oktahedral ve trigonal prizmatik koordinasyondaki oksijen atomları tarafından çevrelenmiş iki eşdeğer olmayan kafes pozisyonunu işgal eder [Karazhanov et al., 2007]. Şekil 2, sağda, ilkel birim hücre başına $a = 5.487 \text{ \AA}$, $c = 14.510 \text{ \AA}$ ve iki formül birimine (on atom) sahip, ikinci, meta-kararlı, eşkenar dörtgen bir polimorf (uzay grubu 167, $\text{R}3\text{c}$) göstermektedir [Karazhanov et al., 2007].



Şekil 2.10: İndiyum oksit kristal yapısı.

In_2O_3 , ultraviyole içinde 3.7 eV'lik bir doğrudan bant aralığı olarak yorumlanan güçlü bir optik absorpsiyon ile görünür ışığa şeffaftır [Weiher and Ley, 1966]. İndiyum oksit, görünür bölgede yüksek geçirgenlik ve kızılötesi bölgede yüksek yansıtıcı özellik göstermektedir [Predanocy et al., 2010]. Yarıiletkenlerin optik özellikleri iç ve dış etkileri olmak üzere iki sınıfta toplanmaktadır. İç geçişler iletim bandında bulunan elektronlar ile değerlik bandında bulunan holler arasında olmaktadır. Dış geçişler, katkılama veya kusurların malzemenin enerji bant aralığında kesikli enerji seviyelerini oluşturmalarıyla ilişkilidir. Aydınlanmanın sona ermesi ve aydınlanma pikinin genişleme etkileri olduğu için yarıiletkenlerin optik geçişleri düşük sıcaklıklarda gözlenmektedir. Yarıiletkenlerin ölçülerinin küçülmesiyle kuantum etkileri ve yüzey etkilerine bağlı olarak optik özelliklerde ilginç değişimler ortaya çıkar. Yarıiletkenin bant aralığı yarıiletkenin ölçüsüne bağlıdır. Yarıiletkenin ölçüsü küçülürken enerji aralığı büyümektedir. Örneğin; katı silisyumun yayılımı kızıl ötesi bölgedeyken silisyumun 1 nm boyundaki kuantum noktası mor ötesi bölgede yayılım yapmaktadır [Furukawa and Miyasato, 1988]. İndiyum oksit filmlerin direk bant geçişli olduğu bilinmektedir. Oda sıcaklığındaki yasak enerji aralığı değerleri 3,4-3,75 eV gibi geniş bir aralığa sahiptir [Savarimuthu et al., 2007]. In_2O_3 yarıiletken filmler her oksijenin tekli veya çiftli iyonize donör gibi davranmasıyla iyi bir iletkenliği sahip olan bir n-tipi yarıiletkenidir [Savarimuthu et al., 2007]. Özdirenç değerleri 10^{-3} ohm/cm civarındadır [Prince et al., 2002].

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1. In₂O₃ Tabanlı Sensörlerin Üretimi

3.1.1. Altlıkların Temizlenmesi

Hidrotermal yöntemin ardından uygulanan ince film kaplamada altlık olarak cam ve mikro sensör aygıtlar kullanılmıştır. Cam altlıkların ortam koşullarından kaynaklanan yağ, toz, cam parçacıkları gibi kirliliklerin giderilmesi için kimyasal temizlik işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kimyasal temizlik işlemleri 80°C sıcaklıktaki ultrasonik titreştirici içerisine konulan;

- Deterjan (Mikro 90),
- Saf Su,
- Aseton,
- Metanol,
- İzopropil Alkol,
- Saf Su,

banyolarında 15 dakika bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Mikro sensör aygıtlarının üzerindeki rezistif yapıyı kaldırmak için sadece aseton banyosu gerçekleştirilmiştir. Sıvı banyosundan çıkarılan altlıklar bir sonraki temizleme banyosuna daldırılmadan önce yüksek saflıktaki (%99,99) azot gazı ile kurutulmuştur. Temizleme işleminin ardından altlıklar, muhafaza etmek için vakumlu saklama kaplarında bekletilmişlerdir.

3.1.2. Hidrotermal Yöntem ile İndiyum Oksit Mikro Parçacıkların Üretilmesi

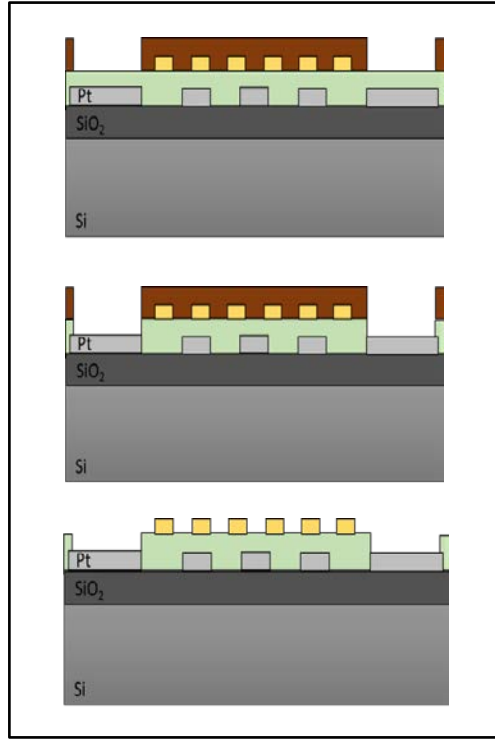
Kimyasal maddelerin kullanım şartlarının hassasiyetinden ötürü sentez glove-box (O₂ ve H₂O <1 ppm) içerisinde gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal ile İndiyum oksit mikro parçacıkların büyütülmesi için 0,15 ml butilamin içerisine eklenen 0,5 gr indiyum asetilasetonat [In(OCCH₃CHOCH₃)₃] tuzundan oluşan çözelti

kullanılmıştır. Çözelti içerisine dahil edilen Trietanolamin, topaklanmayı önlemek için dahil edilmiştir. Bu sayede santrifüj işlemi deneysel yöntemler sıralamasında iptal edilmiştir.

Butilamin içerisindeki tuzun çözünmesi manyetik karıştırıcı yardımıyla yapılmıştır. Karıştırma işlemi glove-box içerisinde 1 saat bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Çözelti, büyütme işlemi esnasında buharlaşmanın engellenmesi ve hidrotermal işlemin gerçekleşmesi için gerekli olan buhar basıncının elde edilmesi için otoklav içerisine konulmuştur. Daha sonra glovebox içerisinden çıkartılarak 140 °C deki fırın içerisine yerleştirilmiştir. Fırın içerisinde 4 saat bekletilerek In₂O₃ mikro parçacıkların büyütmesi gerçekleştirilmiştir. Hem sentez esnasında hem de hidrotermal işleminin sonunda İndiyum oksit mikro parçacıklarının üretimi deney koşullarına kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca üretim sonucunda gözlemlenen İndiyum oksit mikro tozların fiziksel özellikleri literatür ile örtüşmektedir[Karmaoui et al., 2016].

3.1.3. Mikro Sensör Aygıtlarının Fotolitografi Yöntemi ile Üretimi

4 inch boyutunda Si wafer üzerine ilk olarak kimyasal buhar depolama yöntemiyle (Oxford PlazmaLab System 100) 300 nm kalınlıkta SiO₂ katmanı büyütüldü. Isıtıcı elektrotların yapısına uygun olarak tasarlanan maske, fotolitografi yardımıyla SiO₂ tabakasının üzerine işlenerek develop işlemi (AZ 726 Developer) gerçekleştirildi. Magnetron saçtırma tekniği (Vaksis PVD-MT) kullanılarak 200 nm kalınlığında Pt kaplandı. Lift off işlemi yapılarak Pt ısıtıcı elektrot yapıları oluşturuldu. Pt ısıtıcı elektrotların üzerine kimyasal buhar depolama yöntemiyle 300 nm kalınlıkta Si₃N₄ (silisyum nitrat) tabakası oluşturuldu. Bu işlem bir sonraki adımda oluşturulacak olan Au elektrotlardan dolayı iki metalin temasından kaynaklı problemlerin önüne geçmek için gerçekleştirildi. Fotolitografi yardımıyla Au elektrotlar için tasarlanan maske Si₃N₄ tabası üzerine işlenerek develop işlemi yapıldı. Termal buharlaştırma (Leybold Univex 450 Evaporation System) yöntemiyle 100 nm kalınlığında Au kaplandı. Lift off işlemi yapılarak Au elektrot yapıları oluşturuldu. 3. maske yardımıyla Pt ısıtıcı elektrotların üzeri açılarak device son halini almış oldu.



Şekil 3.1: Litografi yöntemi ile üretilen mikro sensörlerin son üç basamağı.

3.1.4. In_2O_3 Mikro Parçacıkların Mikro Sensör Aygıtlar Üzerine Kaplanması

Spin coating yöntemi alttaş üzerine damlatılan çözeltinin belirli hızlarda döndürülmesi prensibine dayanmaktadır. Bu işlemde fazlalık olan çözelti alttaştan uzaklaşır. Film inceldikçe akmaya karşı gösterdiği direnç azalır. Daha sonra düşük sıcaklıklarda alttaşlar üzerinde kalan çözeltiler buharlaştırılır. Son olarak yüksek sıcaklıklardaki fırınlara koyulur. Bu işlem ile organik atıklardan uzaklaşarak ince film elde edilmiş olunur.

İndiyum oksit mikro parçacıkları, hidrotermal yöntem ile üretilmiştir. Temizlenen cam alttaşlar ve mikro sensör aygıt üzerine spin coating yöntemi ile kaplanmıştır. Bu işlemin ardından spin coating yöntemi ile mikro sensör aygıtlarının üzerine tek katman olacak şekilde işlem yapılmıştır. Daha sonra 500 °C sıcaklıktaki fırında 1 saat tavlana may a bırakılmıştır.

3.2. X-Işınları Kırınımı (XRD) Analizi

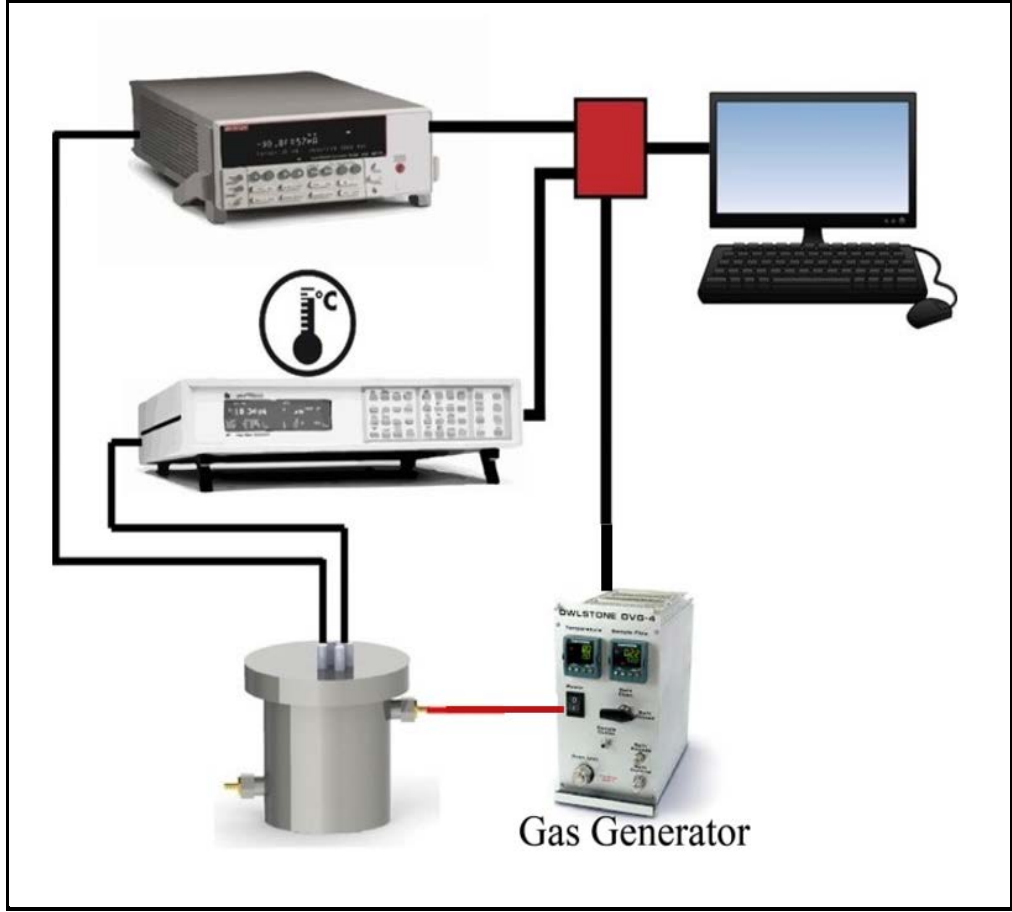
Hidrotermal yöntem ile elde edilen İndiyum oksit ürünlerinin kalsinasyon edilmesi sonucu meydana gelen İndiyum oksit mikro parçacıkların XRD sonuçlarını göstermektedir. XRD verileri, Cu K α radyasyonu (40kV ve 40 mA) kullanılarak 0.02° 2 θ ve adım başına 0.4 sn. sanal adım taraması ile 0-70 ° 2 θ aralığında elde edilmiştir.

3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Hidrotermal işleminin ardından cam ve mikro sensor aygıtlar spin coating yöntemi ile ince film kaplanmıştır. Bu ince film yapılar, görüntüleme öncesi iletkenliği arttırmak için sıçratma (sputter) yöntemiyle çok ince bir altın tabakası ile kaplanmıştır. Üretilen ince filmlerin, Phillips XL 30 SFEG marka Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak hem yüzey hem de kesit alanı incelenmiştir. Yüzey görüntüleri ile mikro/nano çatlaklar, gözenekler ya da kristalleşme olup olmadığı incelenirken, kesit alan görüntüsü ile film kalınlığı bulunmuştur.

3.4. Gaz Ölçümü

Hidrotermal yöntem ile üretilip ardından spin coating yöntemi ile mikro sensör aygıtlara kaplanan In₂O₃ ince filmlerin gaz algılama özellikleri farklı konsantrasyonlardaki Aseton (C₃H₆O) gazına maruz bırakılarak gerçekleştirilmiştir. Aseton gazı testlerinin gerçekleştirilmesi, Owlstone Gaz Jenaratörü kullanılarak düşük konsantrasyonlardaki hedef gazın kütle akış metreleri aracılığıyla ölçüm hücresine aktarılmasıyla olmuştur. Bu ölçümde 0.1 V sabit bias değerinde, Au IDT elektrot yapısı kullanılarak In₂O₃ ince filmlerin elektriksel direncindeki değişim izlenmiştir. Owlstone gaz jeneratörü ve permeation tubelar yardımıyla gaz ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Permeation tüplerde sıvı olarak bulunan analitler buharlaşarak bir membrandan düşük konsantrasyonlarda salınarak ölçüm hücresine transfer edildi. Her analitin kalibre edildiği sıcaklık değerinde permation tüplerden gelen konsantrasyon seviyeleri ölçüm için en yüksek konsantrasyon olarak belirlendi.



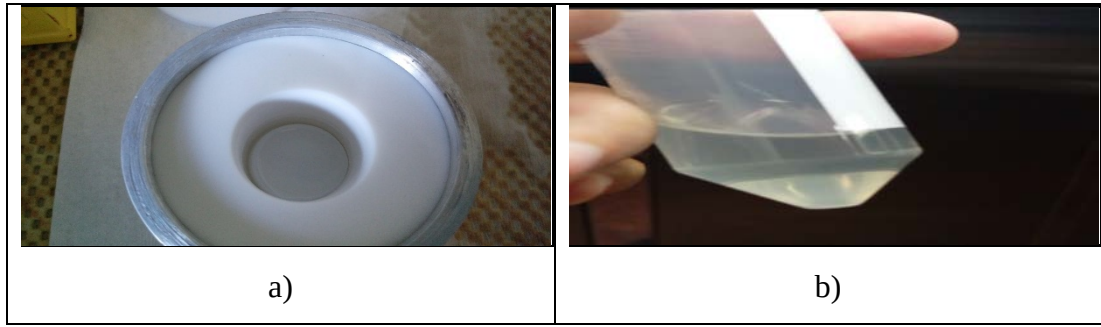
Şekil 3.2: Gaz ölçüm sistemi.

Daha düşük konsantrasyonlara ulaşmak için permeation tüplerden gelen gaz ile kuru hava belirli oranlarda karıştırıldı. Ölçümler 100°C, 150 °C ve 200 °C sıcaklıklarda test edildi. Ayrıca Aseton gaz testlerinde tercih edilen gaz konsantrasyon değerleri 1 ppm, 2 ppm, 3 ppm ve 4 ppm'dir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMALAR

4.1. Hidrotermal Yöntem ile Üretilen In_2O_3 Mikroparçacıklar

İndiyum oksit mikro parçacıkları, hidrotermal yöntemi ile alttaşlara tutunma özelliği göstermemektedir. Bu sebeple mikro parçacıklar hidrotermal yöntem ile üretildikten sonra alttaşlar üzerine tutturulması gerekmektedir. Hidrotermal işlemin çözeltisine dahil edilen Trietanolamin dağıtıcı madde topaklanmayı önlemektedir [Kavanlouei and Akbari, 2018]. Bu sayede hidrotermal işleminden elde edilen İndiyum oksit homojen bir yapıda olup bir alttaş üzerine kolaylıkla kaplanabilmiştir.



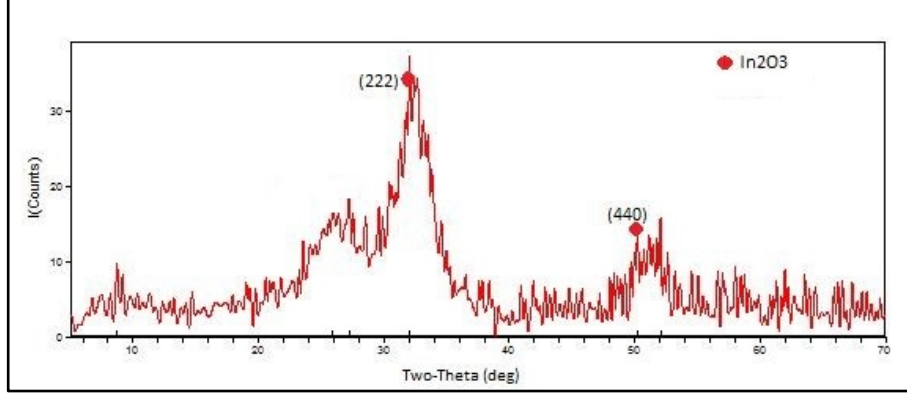
Şekil 4.1: a) İndiyum oksit; dağıtıcı madde kullanmadan önceki deneysel ürün, b) İndiyum oksit; dağıtıcı madde kullandıktan sonraki deneysel ürün.

4.2. In_2O_3 Mikro Parçacık ve İnce Filmlerin Yapısal Karakterizasyonları

Üretilen İndiyum oksit mikro yapılı tozlar ile alttaş üzerine kaplanan ince film metal oksit sensörler için yapısal ve elektriksel karakterizasyonlar gerçekleştirilmiştir. İndiyum oksit mikro yapılı tozların yapısal karakterizasyonu için SEM ve XRD yöntemleri kullanılmış olup ince filmler için ise yapısal karakterizasyonları için SEM yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca İndiyum oksit ince filmlerin elektriksel karakterizasyonları yapılmıştır.

Şekil 4.2’de, hidrotermal yöntem ile elde edilen İndiyum oksit ürünlerinin kalsinasyon edilmesi sonucu meydana gelen İndiyum oksit mikro parçacıkların XRD sonuçlarını göstermektedir. Elde edilen normalize deneysel piklerle veri tabanındaki piklerin birbirine göre şiddetleri karşılaştırıldığında kristal yapısının kübik olduğu

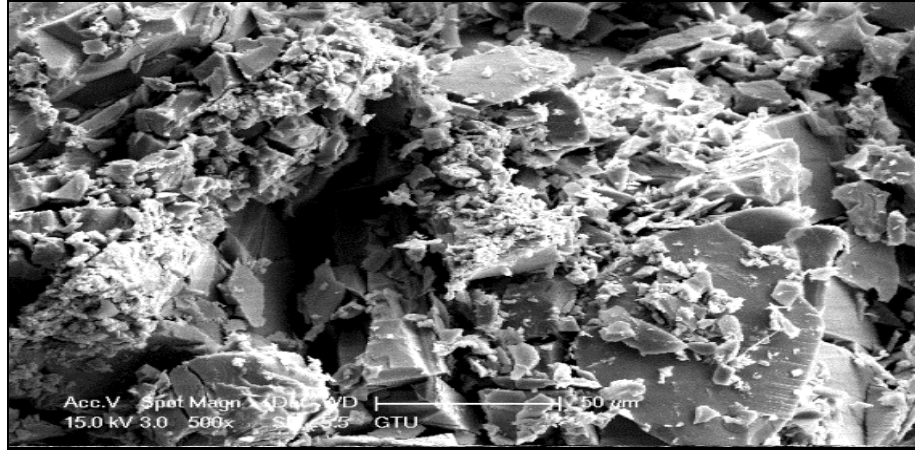
görülmüştür. Belirtilen karakteristik piklerde (222) ve (440) düzlemlerinin İndiyum oksite gözlenmiştir[Hafeezullah et al., 2014]. İndiyum oksit, oluşum basamağının bir önceki adımında yer alan İndiyum hidroksitin kalsinasyonu sonucu elde edilmektedir.



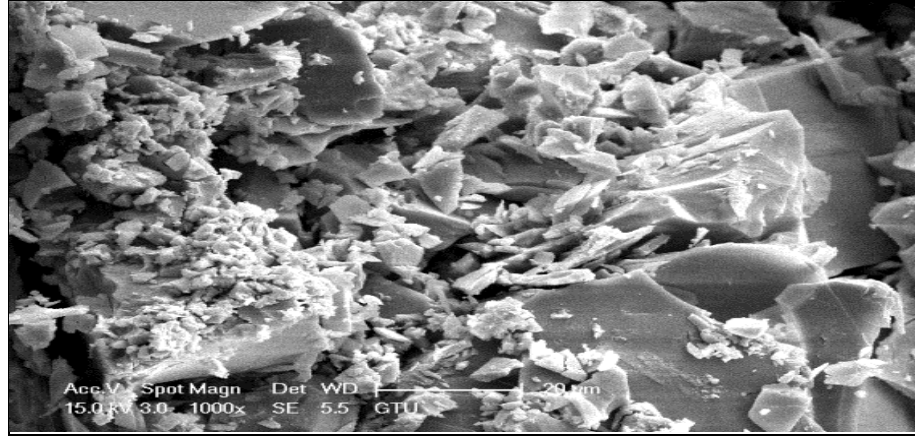
Şekil 4.2: İndiyum oksit mikro parçacıkların XRD grafiği.

İndiyum oksit mikro parçacıkların Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Philips XL 30S) ile elde edilen görüntüleri Şekil 4.3-4.4'te gösterilmiştir. Bu çalışmalarımızda nano boyutlu In_2O_3 parçacıklar üretmeyi hedeflemiştik. Fakat sonuçların mikron boyutlarda olduğu gözlenmiştir. In_2O_3 , hem deneysel koşullara hem de dış etkenlere karşı oldukça hassas bir malzemedir. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4, SEM analizlerindeki farklılığın sebebi olarak gösterilebilir. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te SEM görüntüleri verilen parçacıkların üretimi ard arda yapılan deneysel ile elde edilmiştir. Şekil 4.4'te SEM görüntüleri verilen numuler deneysel koşullara ve dış etkilere karşı alınan önlemler fazlaştıırılarak yapılmıştır. Sonuç olarak parçacıkların mikro lifi andıran görüntüleri elde edilmiştir.

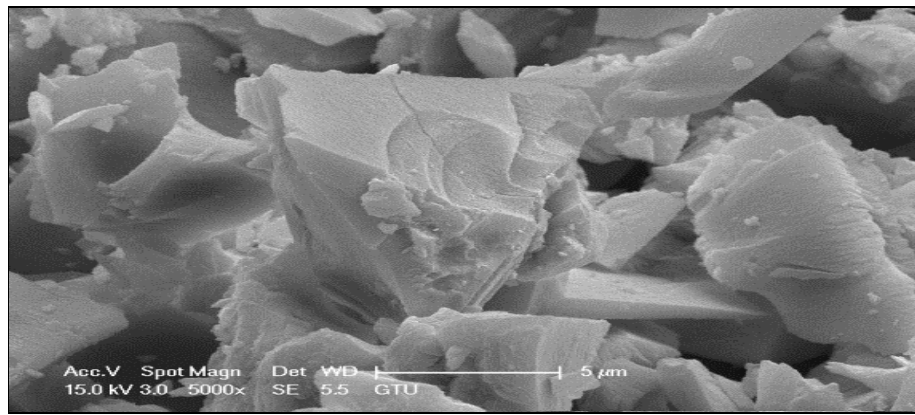
Bir seri üretilen İndiyum oksit (In_2O_3) mikro parçacık SEM örnekleri:



a)

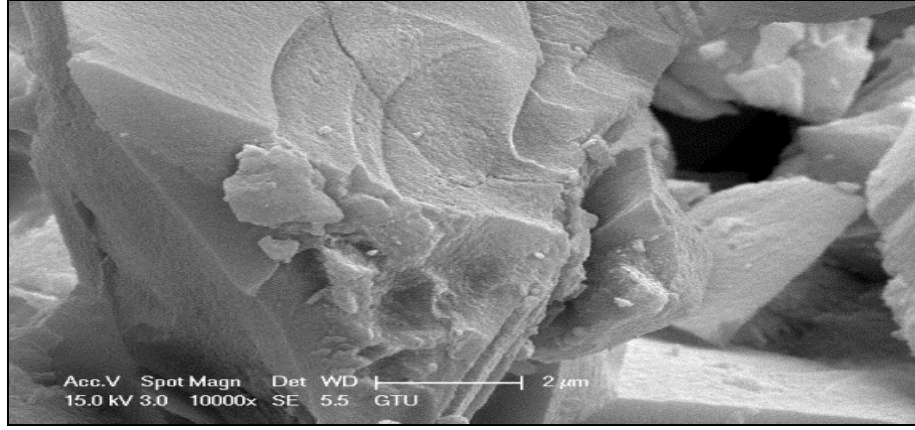


b)



c)

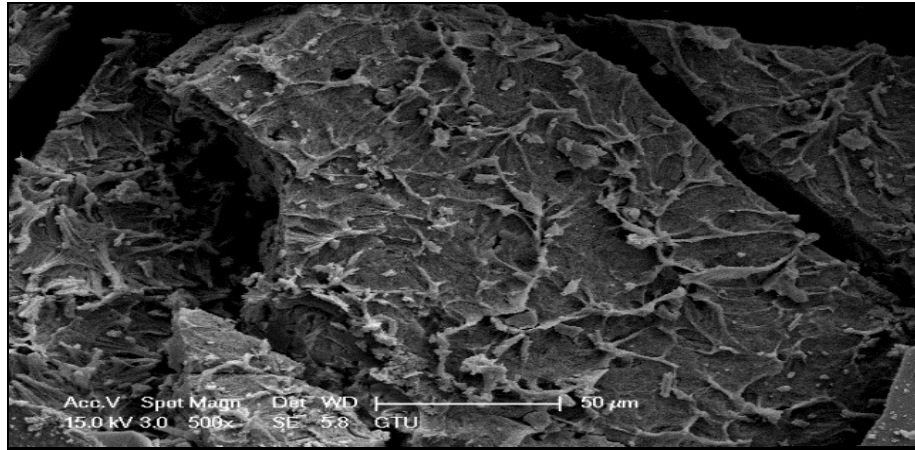
Şekil 4.3: İndiyum oksit mikro-parçacık a) 50 µm b) 20 µm c) 5 µm d) 2 µm SEM görüntüleri.



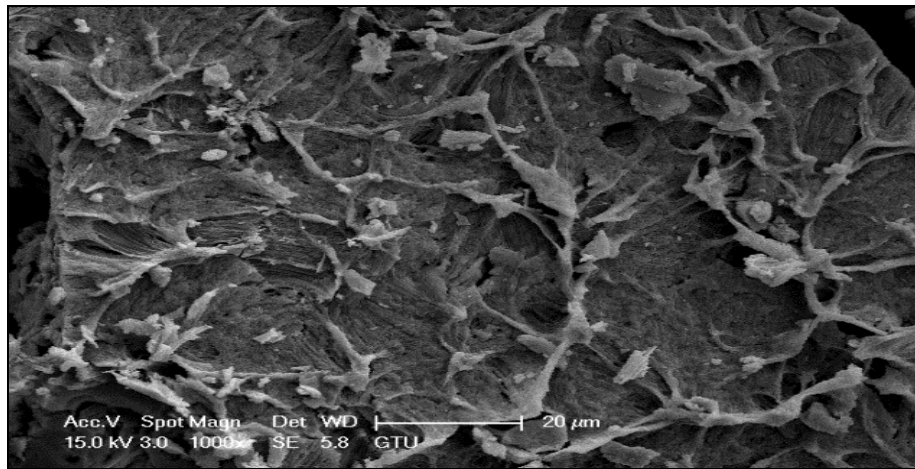
d)

Şekil 4.3: Devam.

Bir seri üretilen İndiyum oksit (In_2O_3) mikro parçacık SEM örnekleri :

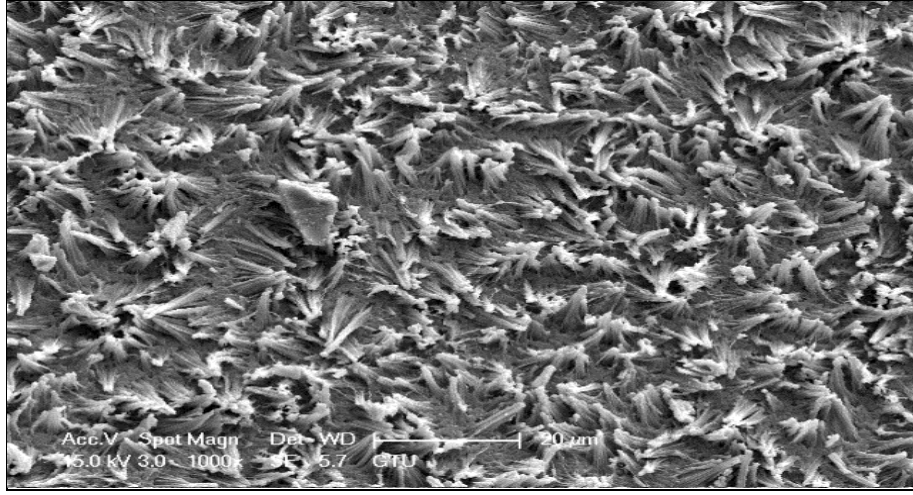


a)

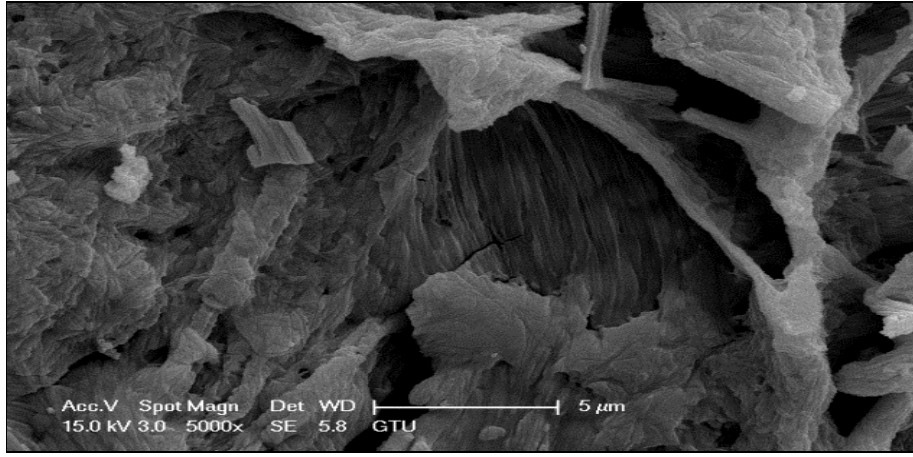


b)

Şekil 4.4: İndiyum oksit mikro-parçacık a) 50 µm b) 20 µm c) 20 µm d) 5 µm SEM görüntüleri.



c)

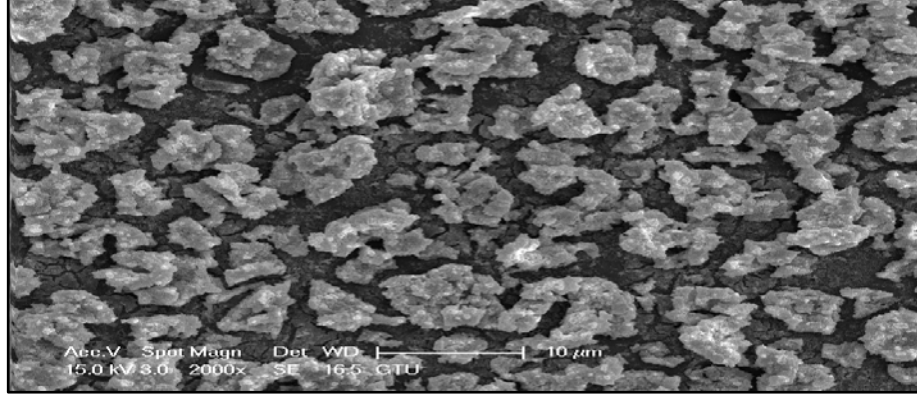


d)

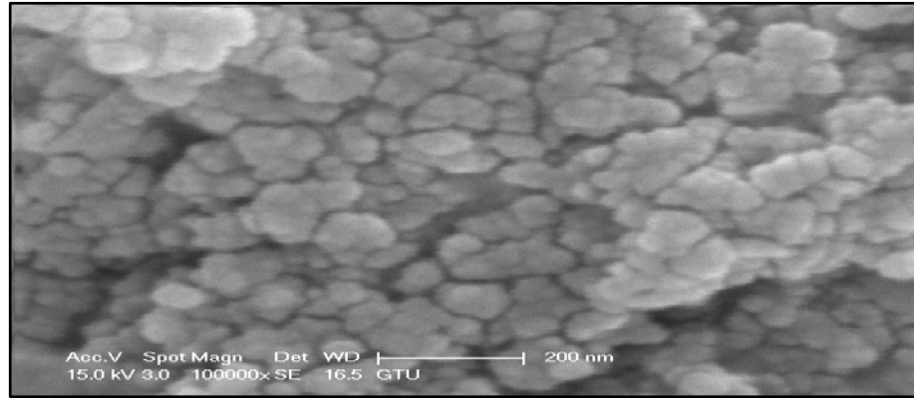
Şekil 4.4: Devam.

Şekil 4.5'te İndiyum oksit ince filmlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Hidrotermal işlemin çözeltisine dahil edilen Trietanolamin dağıtıcı madde topaklanmayı önlemektedir [Kavanlouei and Akbari, 2018]. Bu sayede hidrotermal işleminden elde edilen İndiyum oksit homojen bir yapıda olup bir alttaş üzerine kolaylıkla kaplanabilmektedir. Şekil 4.5a ve Şekil 4.5b' de dispersant malzeme kullanılmadan kaplanan İndiyum oksit ince filmler, Şekil 4.5c'de ise bu filme ait kesit alanı yer almaktadır. Şekil 4.6a'da ise mikro sensör aygıtlarının üzerine kaplanan İndiyum oksit ince filmler ve Şekil 4.6b'de bu sensörlerin kesit alanı gösterilmiştir. Inter dijital transducer (IDT) ile alınan kesitte film kalınlığının yaklaşık olarak 153 nm olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.6c'de ise cam alttaş üzerine kaplanan İndiyum oksit ince film yüzey görüntüsü bulunmaktadır. İnce filmler, farklı üretim teknikleri kullanılarak kaplanacak olan alttaş malzemelerinin atomlarının ya da moleküllerinin kaplanacak

olan filmi destekleyerek filmin oluşumuna yardımcı olurlar. Bu yapıların bir taban üzerine dizilmesi ile ince bir tabaka halinde oluşurlar. Ayrıca kalınlıkları da yaklaşık olarak 1 μm nin altında olan malzemelerdir [Bilgin, 2003].

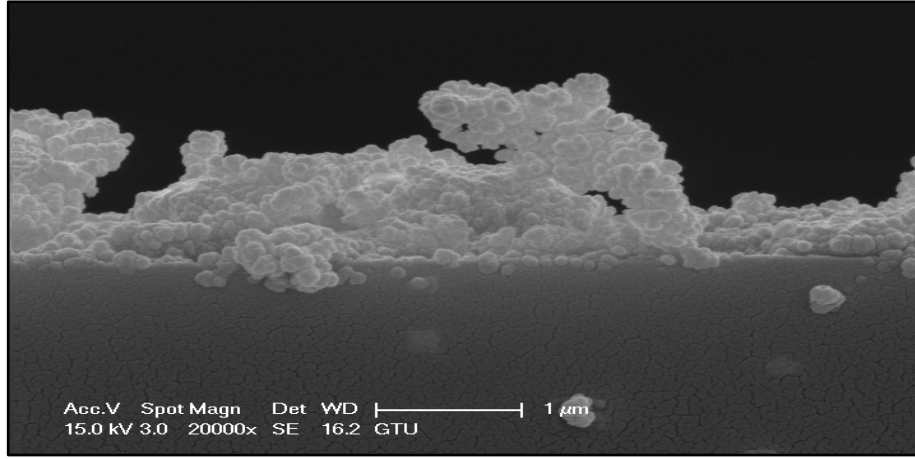


a)



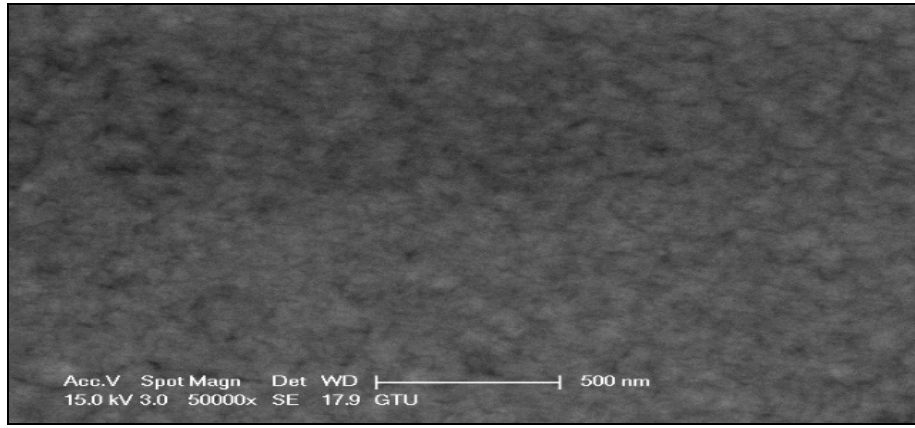
b)

Şekil 4.5: Dağıtıcı madde kullanılmadan kaplanan İndiyum oksit ince filmlerin SEM görüntüleri a) yüzey alanı 10 μm büyütme, b) yüzey alanı 200 nm büyütme, c) kesit alanı.

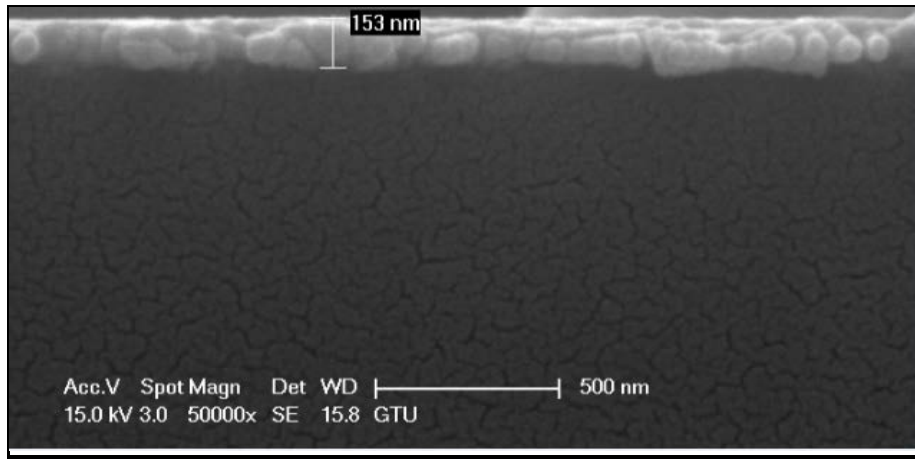


c)

Şekil 4.5: Devam.

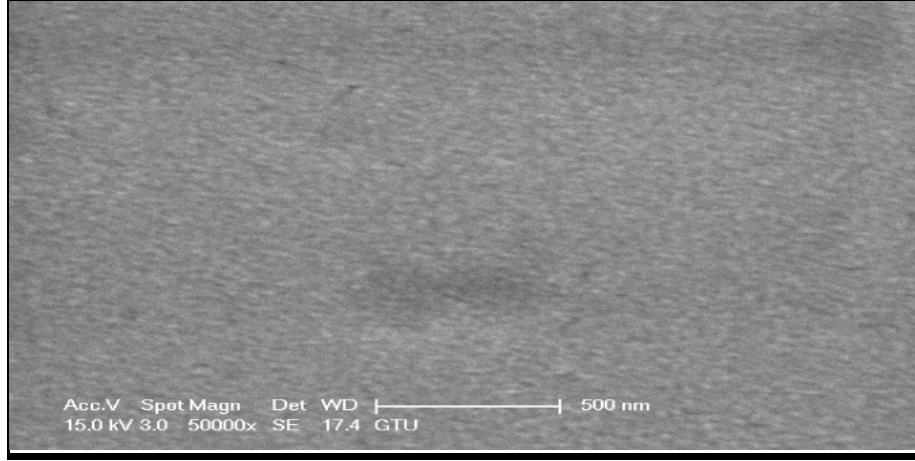


a)



b)

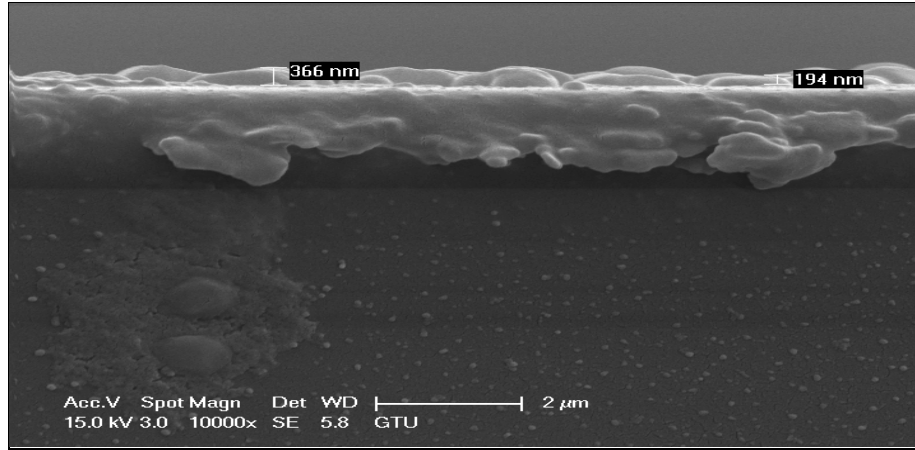
Şekil 4.6: Dispersant ekli İndiyum oksit ince filmlerin SEM görüntüleri; a) mikro sensör aygıt yüzey b) mikro sensör aygıt kesit c) cam alttaş yüzey.



c)

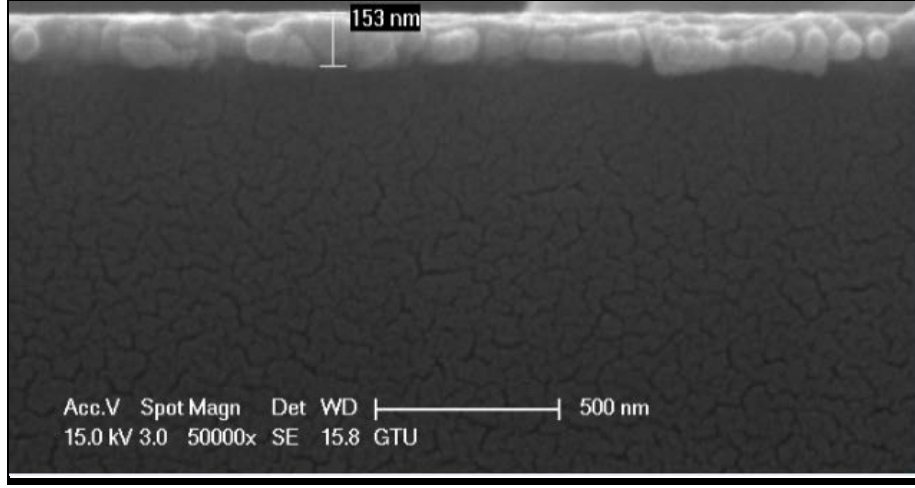
Şekil 4.6: Devam.

Şekil 4.6’da kullanılan dağıtıcının (TEA) etkileri görülmektedir. Şekil 4.6a, dağıtıcı madde kullanmadan önce elde edilen İndiyum oksit’in bir alttaş üzeri kullanımına ait SEM görüntüsü bulunmaktadır. Yüzeyde bulunan topaklanmaların Şekil 4.6b’de bulunan SEM görüntüsü ile giderildiği ve bir ince film elde edildiği görülmektedir.



a)

Şekil 4.7: a) İndiyum oksit; dağıtıcı madde kullanmadan önceki kaplama, b) İndiyum oksit; dağıtıcı madde kullandıktan sonraki kaplama.

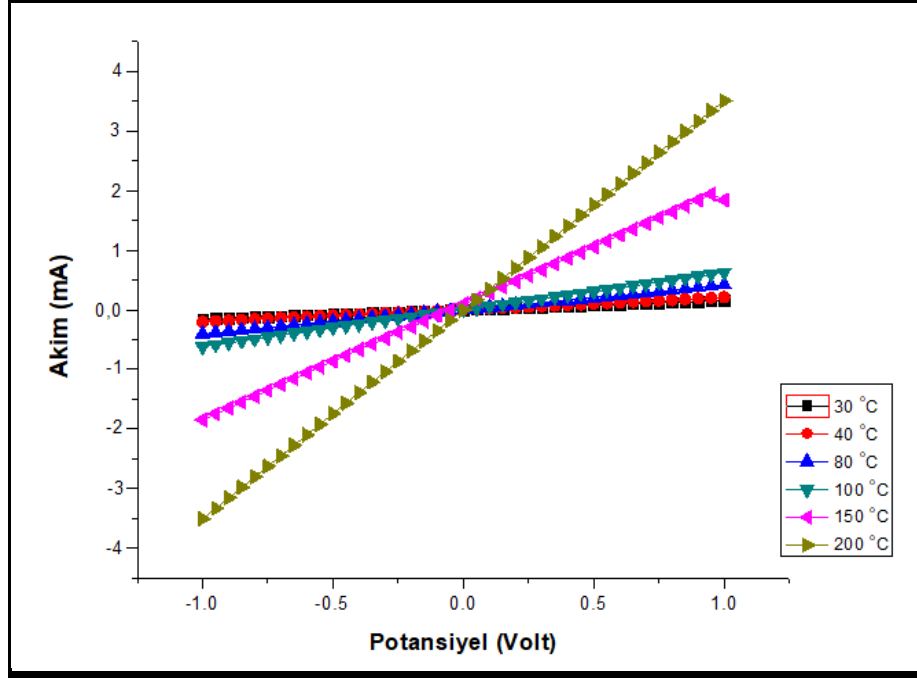


b)

Şekil 4.7: Devam.

4.3. In_2O_3 İnce Filmlerin Elektriksel Karakterizasyonu

In_2O_3 ince filmlerin farklı sıcaklıklardaki akım-voltaj grafiği, sıcaklık ile iletkenliğin artışı Şekil 4.7’de gösterilmektedir. Üretimi gerçekleştirilen mikro sensor aygıtlar üzerine İndiyum oksit ince filmler coating yöntemi ile kaplanmıştır. Numune üzerine 0.05V’luk adımlar ile -1V’tan +1V’a kadar elektriksel potansiyel uygulanmıştır. -1V ile +1V’a kadar yapılan elektriksel karakterizasyon işlemi 30 °C itibaren 10 °C’ lik artışlar ile 200°C sıcaklığa kadar gerçekleştirilmiştir.

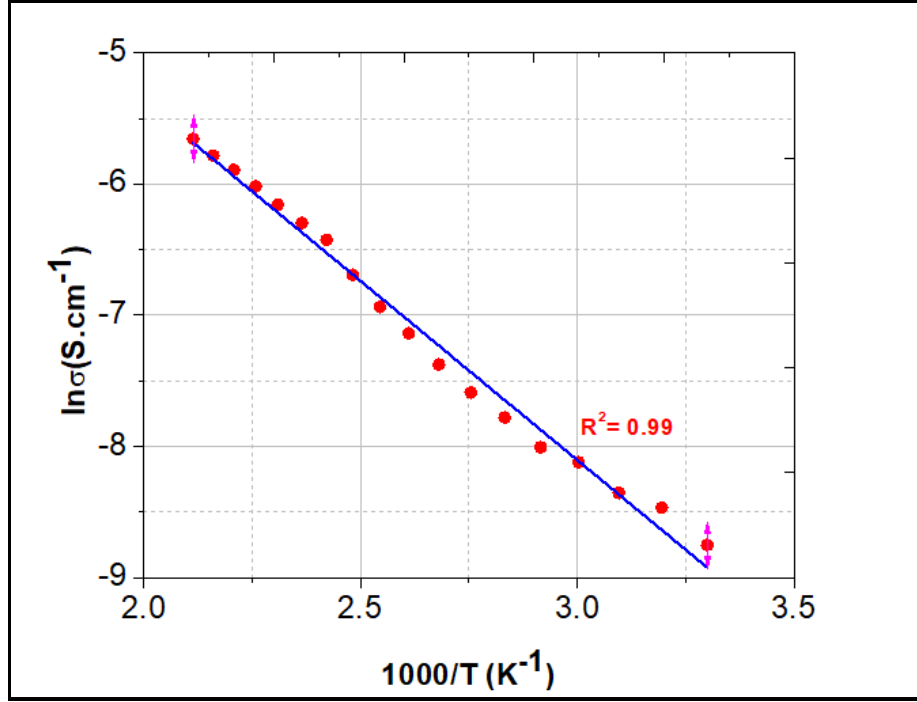


Şekil 4.8: Mikro sensör aygıtlarının üzerine kaplanan In_2O_3 ince filme ait akım-voltaj (I-V) eğrisi.

Elektriksel iletkenlik, karanlık ortamda 303 K ile 473 K sıcaklık aralığında sentetik kuru havada gerçekleştirilen In_2O_3 ince filmin akım-sıcaklık özelliklerinden hesaplandı. Sıcaklık, sabit ısıtma hızı 3 K / dakika ile artarken sabit potansiyel (0.01 V) altında bir In_2O_3 ince film akımı kaydedildi. İletkenlik eğrilerinin genel davranışı, Arrhenius yasasından açık bir sapma olduğu şeklinde yorumlanabilir. Bu durumda, iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı;

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (3.1)$$

E_A aktivasyon enerjisi, T sıcaklık, k Boltzmann sabiti ve σ_0 orantılılık sabitidir. In_2O_3 ince filmin için logaritmik iletkenliğin, sıcaklığın tersine, $1000/T$ 'ye bağımlılığı, Şekil 5a'da gösterilmiştir. $\ln\sigma$ ve $1000/T$ arasındaki ilişki doğrusal ve doğrusallık faktörü, Şekil 5a'da görüldüğü gibi 0.99'dur.

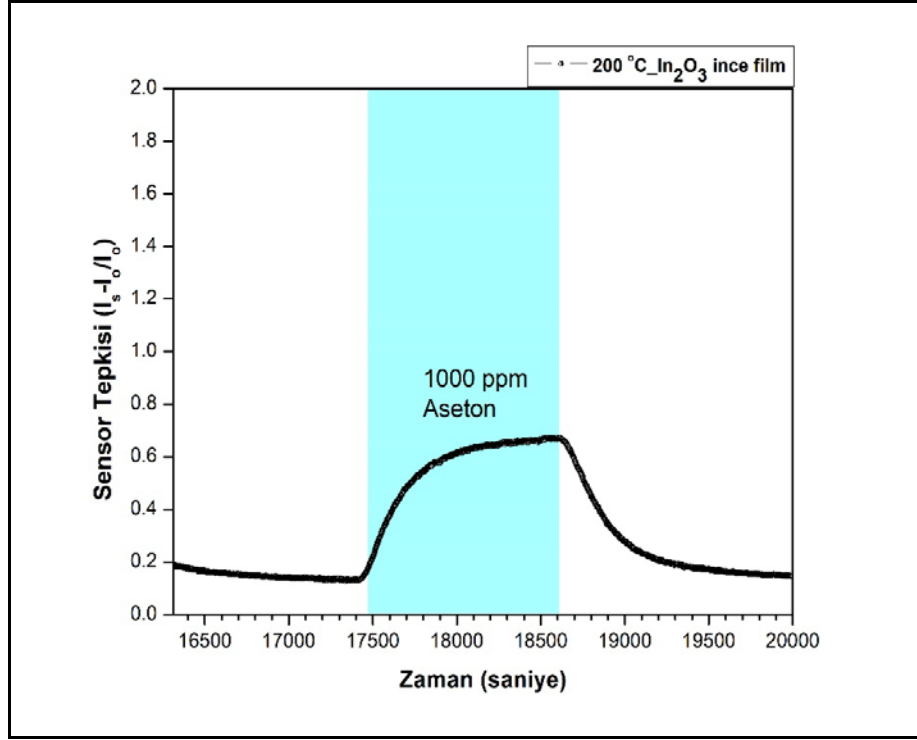


Şekil 4.9: Logaritmik iletkenliğin (ln) sıcaklığın tersi ile değişimi ($1000 / T$).

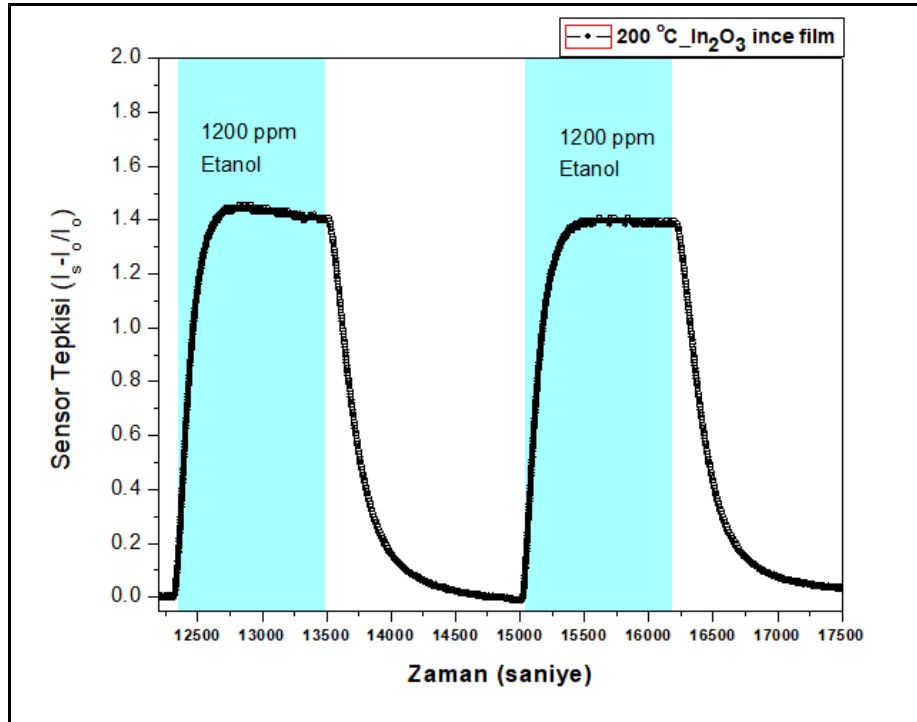
4.4. In_2O_3 İnce Filmlerin Gaz Ölçümü

Hidrotermal yöntem ile üretilip ardından spin coating yöntemi ile mikro sensör aygıtlara kaplanan In_2O_3 ince filmlerin gaz algılama özellikleri farklı konsantrasyonlardaki Aseton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) gazına maruz bırakılarak gerçekleştirilmiştir. Aseton gazı testlerinin gerçekleştirilmesi, Owlstone Gaz Jenaratörü kullanılarak düşük konsantrasyonlardaki hedef gazın kütle akış metreleri aracılığıyla ölçüm hücresine aktarılmasıyla olmuştur. Bu ölçümde 0.1 V sabit bias değerinde, Au IDT elektrot yapısı kullanılarak In_2O_3 ince filmlerin elektriksel direncindeki değişim izlenmiştir.

Düşük konsantrasyon ölçümlerine geçiş aşamasında sensörlerin gaz algılama eğilimleri üzerinde genel bir görünüm oluşturması açısından uçucu organik bileşik grubundan olan aseton ve etanol gazları 200 °C 'de sırasıyla 1000 ppm ve 1200 ppm 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.



a)

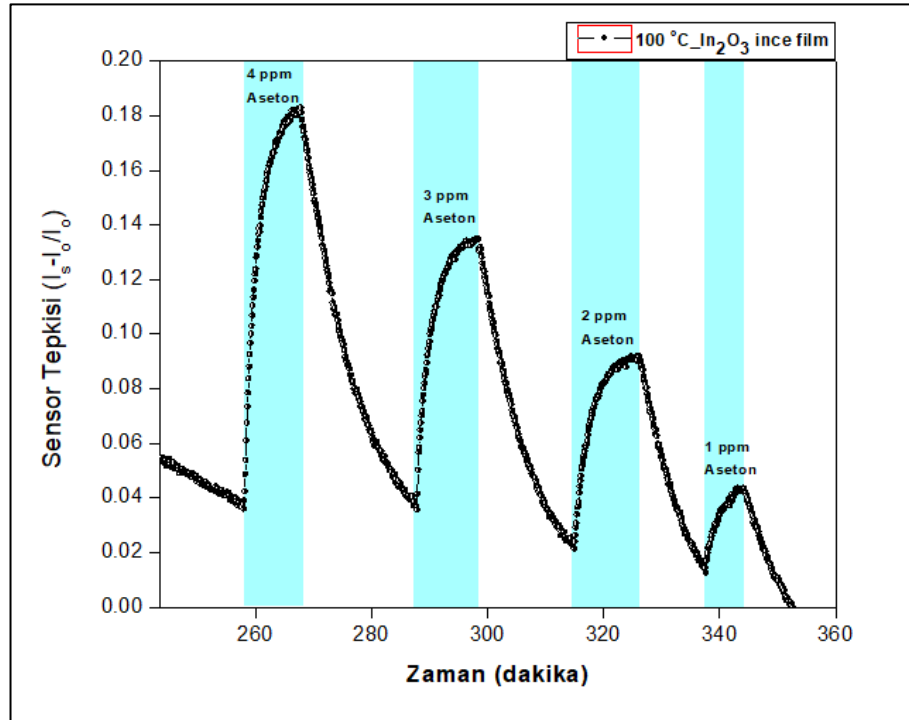


b)

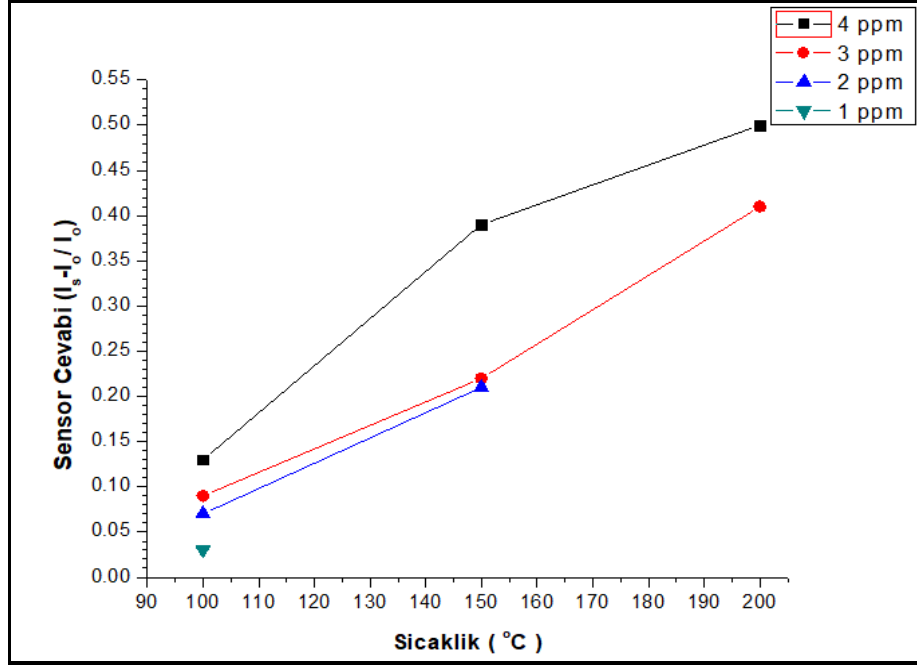
Şekil 4.10: 200 °C çalışma sıcaklığında In_2O_3 ince filmlerin a) aseton, b) etanol ortamlarında verdiği sensör tepkisi eğrileri.

Daha sonra Owlstone gaz jeneratörü ve permeation tubelar yardımıyla düşük konsantrasyonlarda aseton gazına karşı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Permeation tüplerde sıvı olarak bulunan analitler buharlaşarak bir membrandan düşük konsantrasyonlarda salınarak ölçüm hücresine transfer edildi. Her analitin kalibre edildiği sıcaklık değerinde permeation tüplerden gelen konsantrasyon seviyeleri ölçüm için en yüksek konsantrasyon olarak belirlendi. Daha düşük konsantrasyonlara ulaşmak için permeation tüplerden gelen gaz ile kuru hava belirli oranlarda karıştırıldı. Ölçümler 100°C, 150 °C ve 200 °C sıcaklıklarda test edildi. Ayrıca Aseton gaz testlerinde tercih edilen gaz konsantrasyon değerleri 1 ppm, 2 ppm, 3 ppm ve 4 ppm'dir.

Şekil 4.9'de 100°C sıcaklıkta farklı Aseton (C_3H_6O) konsantrasyonlarındaki gazlara maruz bırakılan In_2O_3 ince filmin direncinin zamana göre değişim grafiği ve Şekil 4.11'da uygulanan gaz konsantrasyonlarının sıcaklığa bağlı sensör cevaplarının karşılaştırıldığı grafik verilmiştir.



Şekil 4.11: İndiyum oksit ince filmlerin 100 °C sıcaklıkta farklı konsantrasyonlardaki Aseton gazına maruz bırakılması ile akımın zamana göre değişim grafiği.



Şekil 4.12: İndiyum oksit ince filmlerin farklı konsantrasyonlardaki Aseton gazına maruz bırakılması ile sensör cevaplarının sıcaklığa bağlı değişim grafiği.

İndiyum oksit ince filmlerin Aseton gazına karşı özelliklerinin incelenmesi sonucunda 100 °C sıcaklıkta 4 ppm, 3 ppm, 2 ppm ve 1 ppm gaz konsantrasyonlarına karşı tepki verirken sıcaklığın artması ile 150 °C sıcaklıkta 4 ppm, 3 ppm, 2 ppm ve 200 °C sıcaklıkta ise 4 ppm, 3 ppm tepki değerlerini vermiştir (Şekil 4.10). Sıcaklık arttıkça sensörün 4 ppm ve 3 ppm konsantrasyonlarındaki sensör tepkisi artarken 1 ppm gibi limit değerlerine karşı tepkisiz olduğu gözlenmiştir.

Gaz ölçümünde, Diyabet hastalığında nefeste artışı görülen gaz asetondur. Aseton, diyabet hastalığı için spesifik bir nefes işaretleycidir. Bu kapsamda Aseton konsantrasyonu, Diyabet hastalığına sahip olan bireyler için 1.8 ppm ile 0.5 ppm arası belirlenmiştir [Righettoni and Tricoli, 2011].

5. SONUÇ

Hidrotermal yöntem ile In_2O_3 süspansiyon elde edilmiştir. Belirli sıcaklıkta tavlama işlemi yapılmıştır. Sensör platformu için hazırlanan mikro sensör aygıtlar üzerine spin coating yöntemi ile ince film kaplanmıştır. Sensör özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda kısaca özetlenmiştir.

- Hidrotermal yönteminde elde edilen In_2O_3 süspansiyon, litatürde bulunan veriler ile uyumaktadır.
- XRD grafiği, In_2O_3 süspansiyonun kurutma ardından tavlama işlemleri sonucu elde edilen normalize deneysel piklerle veri tabanındaki pikler karşılaştırıldığında kristal yapısının kübik olduğu görülmüştür. Ayrıca düşük sıcaklıklarda (250 °C) kristallenme olayı gözlenmiştir.
- In_2O_3 'in hidrotermal yöntem işleminde alttaşlar üzerine tutunma göstermemektedir. Bu durumda sensör platformları üzerine tutunması da söz konusu değildir. Çözelti içerisine eklenen dispersant malzeme ile öncelikle topaklanmayı önleyerek hidrotermal işleminde süspansiyon yerine homojen bir sıvı elde edilmiştir. Bu sayede spin coating yöntemi ile sensör platformları üzerine kolaylıkla kaplanma işlemi başarılı olmuştur.
- SEM sonuçlarında, cam ve sensör platformları üzerine kaplamaların ardından numuneler yüksek sıcaklıkta tavlansak film yüzeyinde kaplama homojen bir dağılım gözlenmiş ve kesit alanı alınarak ince film kalınlığı ~153 nm olduğu saptanmıştır.
- Elektriksel karakterizasyon sonucunda, sıcaklık arttıkça akım artmakta ve In_2O_3 'in karakteristik davranışı olan omik devre gözlenmiştir.
- Yüksek konsantrasyonlarda yapılan gaz ölçümlerinde aseton etanol gibi interferans gazları da algılama özelliği göstermiştir.
- Aseton ölçümlerimiz düşük konsantrasyonlarda gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerin Diyabet hastalığı için belirlenen gaz konsantrasyonu limitleri arasında yer aldığı gözlenmiştir. Fotolitografi yöntemi ile üretilen sensör aygıtların üzerine büyütilen In_2O_3 yarı iletken metal oksit malzemeler ile nefes analizinde kullanılmak üzere düşük konsantrasyon Aseton gazını algılayabilecek aday (1 ppm) sensörler üretilmiştir.

KAYNAKLAR

Abdul-Wahab S., Al-Alawi S., El-Zawahry A., (2002), "Patterns of SO₂ emissions: A refinery case study", *Environmental Modelling and Software*, 17, 563–570.

Albert K.J., Lewis N.S., (2000), "Cross reactive chemical sensor arrays", *Chemical Reviews*, 100, 2595-626.

Amann A., Poupart G., Telser S., Ledochowski M., Schmid A., Mechtcheriakov S., (2004), "Applications of breath gas analysis in medicine", *International Journal of Mass Spectrometry*, 239, 227.

Ameri T., Li N., Brabec C. J., (2013), "Highly Efficient Organic Tandem Solar Cells: A Follow Up Review", *Energy & Environmental Science*, 6, 2390–2413.

Amirav I., Zacharasiewicz A., (2008), "Non-invasive monitoring of inflammation in asthma using exhaled nitric oxide", *Israel Medical Association Journal*, 10, 146.

Anukunprasert T., Saiwan C., Traversa E., (2005), "The development of gas sensor for carbon monoxide monitoring using nanostructure Nb-TiO₂", *Science and Technology of Advanced Materials*, 6, 359–363.

Arshak K., Gaidan I., (2006), "Development of an array of polymer/MnO₂/Fe₂O₃ mixtures for use in gas sensing applications", *Sensors and Actuators, B*, 118, 386–392.

Babusikova E., Jesenak M., Durdik P., Dobrota D., Banovcin P., (2008), "Exhaled carbon monoxide as a new marker of respiratory diseases in children", *Journal of Physiology and Pharmacology*, 59, 9.

Barsan N., Weimar U.J., (2001), "Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors" *Jorunal of Electroceramics*, 7, 143–16.

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

Bauer T.M., Schwacha H., Steinbruckner B., Brinkmann F.E., Ditzen A.K., Kist M., Blum H.E., (2000), "Diagnosis of small intestinal bacterial overgrowth in patients with cirrhosis of the liver: poor performance of the glucose breath hydrogen test", *Journal of Hepatology*, 33, 382.

Bilgin, V., (2003), "ZnO Filmlerinin Elektrik, Optik, Yapısal ve Yüzeysel Özellikleri Üzerine Kalay Katkısının Etkisi", *Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi*.

Broza Y.Y., Haick H., (2013), "Nanomaterial-based sensors for detection of disease by volatile organic compounds", *Nanomedicine*, 8 (5), 785.

Butnar I, Llop M., (2007), "Composition of greenhouse gas emissions in Spain: an input–output analysis", *Ecological Economics*, 61, 388–395.

Byrappa K., (1992), "Hydrothermal Growth of Crystals", Pergamon Press, Oxford, UK.

Byrappa K., Yoshimura M., (2001), "Handbook of Hydrothermal Technology", A Technology for Crystal Growth and Material Processing, Noyes, New Jersey.

Cao W., Duan Y., (2007), "Current status of methods and techniques for breath analysis" *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 37, 3.

Carey P.W., Kowalski B.R. (1986), "Chemical piezoelectric sensor and sensor array characterisation", *Analytical Chemistry*, 58, 3077-84.

Carey P.W., Beebe K.R., Kowalski B.R. (1987), "Multicomponent analysis using an array of piezoelectric crystal sensors", *Analytical Chemistry*, 59, 1529-34.

Chan H.P., Lewis C., Thomas P.S., (2009), "Exhaled breath analysis: novel approach for early detection of lung cancer", *Lung Cancer*, 63, 164.

Chen X., Mao S.S., (2007), "Titanium Oxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications", *Chemical Reviews*, 107, 2891–2959.

Clarke J.T.R., (1996), "A Clinical Guide to Inherited Metabolic Diseases", 3th Edition, Cambridge University Press, Cambridge, UK.

Comini E., (2005), "Metal oxide nano-crystals for gas sensing", *Analytica Chimica Acta*, 109, 2–6.

Comini E., (2006), "Metal oxide nano-crystals for gas sensing", *Analytical Chemistry*, 568 28–40.

Dai G., (1998), "A study of the sensing properties of thin film sensor to trimethylamine", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 53 (1-2), 8-12.

Davis C.S., Gagermeier J., Dilling D., Alex C., Lowery E., Kovacs E.J., Love R.B., Fisichella P.M., (2010), "A review of the potential applications and controversies of non-invasive testing for biomarkers of aspiration in the lung transplant population", *Clinical Transplantation*, 24, 54.

Di Natale C., Paolesse R., Martinelli E., Capuano R., (2014), "Solid-state gas sensors for breath analysis: a review", *Analytica Chimica Acta*, 824, 1.

Dickinson T.A., White J., Kauer J.S., Walt, D.R., (1998), "Current trends in 'artificial-nose' technology", *Trends in Biotechnology*, 16 (6), 250-8.

Doyle M.E., (2006), "Nanotechnology: A Brief Literature Review", Food Research Institute, University of Wisconsin–Madison, Madison, WI 53706.

Dweik R.A., Amann A., (2008), "Exhaled breath analysis: the new frontier in medical testing", *Journal of Breath Research*, 2, 301.

Eckertova, L., (1986), "Physics of Thin Films", Plenum Press

Eisele I., Doll T., Burgmair M., (2001), "Low power gas detection with fet sensors", Sensors and Actuators B: Chemical, 78 (1-3), 19-25.

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, 111–188.

Fend R., Bessant C., Williams A.J., Woodman A.C., (2003), "Monitoring Haemodialysis Using Electronic Nose and Chemometrics", Biosensors and Bioelectronics, 19, 1581-1590.

Feynman R.P., (2005), "The Feynman Lectures on Physics", The Definitive Edition, Pearson Education.

Folke M., Cernerud L., Ekstrom M., Hök B., (2003), "Critical review of non-invasive respiratory monitoring in medical care", Medical and Biological Engineering and Computing, 41, 377.

Fraden J., (1996), "Aip Handbook of Modern Sensors", AIP, New York.

Furukawa S., Miyasato T., (1988), "Quantum size effects on the optical band gap of microcrystalline Si:H", Physical Review. B, 38, 5726-5729.

Ge H., Liu J., (2006), "Identification of gas mixtures by a distributed support vector machine network and wavelet decomposition from temperature modulated semiconductor gas sensor", Sensors and Actuators, B, 117, 408–414.

Geha R.S., Notarangelo L.D., Casanova J.L., Chapel H, Conley M.E., Fischer A., Hammarström L., Nonoyama S., Ochs H.D., Puck J.M., Roifman C., Seger R., Wedgwood J.; (2007), "Primary immunodeficiency diseases: an update from the International Union of Immunological Societies Primary Immunodeficiency Diseases Classification Committee", Journal of Allergy and Clinical Immunology, 120, 94.

Gopel W., Hesse J., Zemel J.N. (Eds), (1989), "Magnetic Sensors", Volume 5, VCH, Weinheim.

Gopel W., Hesse J., Zemel, J.N. (Eds), (1992), Optical Sensors, Volume 4, VCH, Weinheim.

Grattan K.T.V., Sun T. (2000), "Fiber optic sensor technology: an overview", Sensors and Actuators A: Physical, 82 (1-3), 40-61.

Groves W.A., Zellers, E.T., (2001), "Analysis of solvent vapors in breath and ambient air with a surface acoustic wave sensor array", The Annals of Occupational Hygiene, 45 (8), 609-23.

Gu C., Sun L., Zhang T., Li T., Zhang X., (1998), "High sensitivity phthalocyanine lb film gas sensor based on field effect transistors", Thin Solid Films, 327-329, 383-6.

Guilbault G., Palleschi G., Lubrano G., (1995), "Non-invasive biosensors in clinical analysis", *Biosensors and Bioelectronics*, 10, 379.

Hafeezullah Z., Yamani H., Iqbal J., Qurashi A., Hakeem A., (2014), "Rapid sonochemical synthesis of In₂O₃ nanoparticles their doping optical, electrical and hydrogen gas sensing", *Journal of Alloys and Compounds*, 616, 76–80, 79.

Haick H., Hakim M., Patrascu M., Levenberg C., Shehada N., Nakhoul F., Abassi Z., (2009), "Sniffing chronic renal failure in rat model by an array of random networks of single-walled carbon nanotubes", *ACS Nano*, 3 (5), 1258.

Hamakawa S., Li L., Li A., Iglesia E., (2002), "Synthesis and hydrogen permeation properties of membranes based on dense srce0.95yb0.05o3-[alpha] thin films", *Solid State Ionics*, 148 (1-2), 71-81.

Hamid Q., Springall DR., Riveros-Moreno V., Chanez P., Howarth P., Redington A., Bousquet J., Godard P., Holgate S., Polak JM., (1993), "Induction of nitric oxide synthase in asthma", *Lancet*, 342, 1510.

Hansen T.K., Thiel S., Wouters P.J., Christiansen J.S., Vanden- Berghe G., (2003), "Intensive insulin therapy exerts antiinflammatory effects in critically ill patients and counteracts the adverse effect of low mannose-binding lectin levels", *Journal of Clinical Endocrinology and Metabolism*, 88, 1082.

Hansel A., Jordan A., Holzinger R., Prazeller P., Vogel W., Lindinger W., (1995), "Proton transfer reaction mass spectrometry: on-line trace gas analysis at the ppb level", *International Journal of Mass Spectrometry Ion Processes*, 149, 609.

Harrison R., Webb J., (2001), "A review of the effect of N fertilizer type on gaseous emissions", *Advances in Agronomy*, 73, 65–108.

Herbig J, Müller M., Schallhart S., Titzmann T., Graus M., Hansel A., (2009), "On-line breath analysis with PTR-TOF", *Journal of Breath Research*, 3 (2), 027004.

Hierlemann A., Weimar U., Kraus G., Schweizer-Berberich M., Gopel, W., (1995), "Polymer-based sensor arrays and multicomponent analysis for the detection of hazardous organic vapours in the environment", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 26 (1-3), 126-34.

Hooker S.A., (2002), "Nanotechnology advantages applied in Gas sensor development, in: The Nanoparticles ", *Conference Proceedings, USA*.

Horzum, Ş., (2005), "Kimyasal Olarak Kaplanmış CuO₂ İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi", *Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Huang J, Wan Q., (2009), "Gas sensors based on semiconducting metal oxide one-dimensional nanostructures", *Sensors*, 9 ,9903–9924.

Johnson D.J., (1997), "Process control instrumentation technology", 5th Edition, Prentice-Hall.

Kalapos M.P., (1999), "Possible physiological roles of acetone metabolism in humans", *Medical Hypotheses*, 53,236.

Karazhanov S. Zh., Ravindran P., Vajeeston P., Ulyashin A., Finstad T.G., Fjellvag H., (2007), "Phase stability, electronic structure, and optical properties of indium oxide polytypes", *Physical Review B*, 76, 075129.

Karmaoui M., Leonardi S.G., Latino M., Tobaldi D.M., Donato N., Pullar R.C., Seabra M.P., Labrincha J. A., Neri G., (2016), "Hybrid Pt-decorated In₂O₃ nanoparticles and their ability as highly sensitive (<10 ppb) acetone sensor for biomedical applications", *Sensors and Actuators B*, 230, 697-705.

Katicic M, Presecki V, Kalenic S, Dominis M., (2002), "Helicobacter pylori: introduction and review of research", *Lijecnicki Vjesnik*, 124, 15.

Katzman, D.E., April.19.2005, "Breath Test Analyzer", United States Patent RE38,728.

Kavanlouei M., Akbari A., (2018), "Electrophoretic deposition of titanium nitride coatings", *Journal of the American Ceramic Society*, 101, 3288-3298, 8.

Kharitonov S.A., Chung F.K., Evans D.J., OConnor B.J., Barnes P.J., (1996), "Increased exhaled nitric oxide in asthma is mainly derived from the lower respiratory tract", *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 153, 1773.

Kharitonov S.A., (2004), "Exhaled markers of inflammatory lung diseases: ready for routine monitoring?", *Swiss Medical Weekly*, 134, 175.

Khlebarov Z.P., Stoyanova A.I., Topalova D.I., (1992), "Surface acoustic wave gas sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 8 (1), 33-40.

Kneepkens C.M, Lepage G., Roy C.C, (1994), "The potential of the hydrocarbon breath test as a measure of lipid peroxidation" *Free Radical Biology and Medicine*, 17, 127.

Korotcenkov G., (2005), "Gas response control through structural and chemical modification of metal oxides: State of the art and approaches", *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 107, 209–232.

Korotcenkov G., (2007) "Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?", *Material Science Engineering B*, 139, 1–23.

Kostikas K., Papatheodorou G., Psathakis K., Panagou P., Loukides S., (2003), "Oxidative stress in expired breath condensate of patients with COPD", *CHEST*, 124, 1373.

Lases E.C., Duurkens V.A.M., Gerritsen W.B., Haas F.J., (2000), "Oxidative stress after lung resection therapy: a pilot study", CHEST, 117, 999.

Laudise R.A., (1970), "The Growth of Single Crystals", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.

Lemieux, P.M., Lutes, C.C., Santoianni, D.A., (2004), "Emissions of Organic Air Toxics from Open Burning: A Comprehensive Review", Progress in Energy and Combustion Science, 30, 1-32.

Liess M., Steffes H., (2000), "The Modulation of Thermoelectric Power by Chemisorption A New Detection Principle for Microchip Chemical Sensors", Journal of Electrochemical Society, 147, 3151.

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

Lobachev A.N., (1973), "Crystallization Processes under Hydrothermal Conditions", Consultants Bureau, New York.

Lord H., Yu Y., Segal A., Pawliszyn J., (2002), "Breath analysis and monitoring by membrane extraction with sorbent interface", Analytical Chemistry, 74(21), 5650–5657.

Malyshev V., Pislyakov A., (2003), "Dynamic properties and sensitivity of semiconductor metal-oxide thick-film sensors to various gases in air gaseous medium", Sensors and Actuators B: Chemical, 96, 413–434.

Marezio M., (1966), "Refinement of the crystal structure of In_2O_3 at two wavelengths", Acta Crystallography, 20, 723.

Marom O., Nakhoul F., Tisch U., Shiban A., Abassi Z., Haick H., (2012), "Gold nanoparticle sensors for detecting chronic kidney disease and disease progression", Nanomedicine, 7 (5), 639.

Miekisch W., Schubert J.K., Noeldge-Schomburg G.F., (2004), "Diagnostic potential of breath analysis focus on volatile organic compounds" Clinica Chimica. Acta, 347, 25.

Miekisch W., Kischkel S., Sawacki A., Liebau T., Mieth M., Schubert JK., (2008), "Impact of sampling procedures on the results of breath analysis", Journal of Breath Research, 2, 026007.

Mirmohseni A., Oladegaragoze, A., (2003), "Construction of a sensor for determination of ammonia and aliphatic amines using polyvinylpyrrolidone coated quartz crystal microbalance", Sensors and Actuators B: Chemical, 89 (1-2), 164-72.

Moretti M., Phillips M., Abouzeid A., Cataneo R.N., Greenberg J., (2004), "Increased breath markers of oxidative stress in normal pregnancy and in preeclampsia" American Journal Obstetrics and Gynecology, 190, 1184.

Mukhopadhyay R., (2004), "Don't waste your breath. Researchers are developing breath tests for diagnosing diseases, but how well do they work?", *Analytical Chemistry*, 76, 273.

Munoz B.C., Steinthal G., Sunshine S., (1999), "Conductive polymer-carbon black composites-based sensor arrays for use in an electronic nose", *Sensor Review*, 19 (4), 300-5.

Murugan A., Prys-Picard C., Calhoun W.J., (2009), "Biomarkers in asthma", *Current Opinion in Pulmonary Medicine*, 15, 12.

Natale, C.D., Mantini, A., Macagnano, A., Antuzzi, D., Paolesse, R., D'Amico, A., (1999), "Electronic Nose Analysis of Urine Samples Containing Blood", *Physiological Measurement*, 20, 377–384.

Natale, C.D., Macagnano, A., Paolesse R., Tarizzo, E., Mantini, A., D'Amico, A., (2000), "Human Skin Odor Analysis by Means of Electronic Nose", *Sensors and Actuators B*, 65, 216-219.

Natale, C.D., Paolesse, R., D'Arcangelo, G., Comandini, P., Pennazza, G., Martinelli, E., Rullo, S., Roscioni, M.C., Roscioni, C., Finazzi-Agrò, A., D'Amico, A., (2005), "Identification of Schizophrenic Patients by Examination of Body Odor Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry and a Crossselective Gas Sensor Array", *Medical Science Monitor*, 118, CR366-375.

Nicolas J., Romain A.C., (2004), "Establishing the limit of detection and the resolution limits of odorous sources in the environment for an array of metal oxide gas sensors", *Sensors and Actuators B*, 99, 384–392.

Nieminen U., Gylling H., Icen A., Farkkila MA., (2000), "Lactose malabsorption use of breath hydrogen test and serum glucose analyses in Diagnostics", *Gastroenterology*, 118, A1132.

Olopade C.O., Christon J.A., Zakkar M., Hua C.W., Swedler W.I., Scheff P.A., (1997), "Exhaled pentane and nitric oxide levels in patients with obstructive sleep apnea", *CHEST*, 111, 1500.

Paredi P., Kharitonov S.A., Barnes P.J., (2000), "Elevation of exhaled ethane concentration in asthma", *American Journal of Respiratory Critical Care Medicine*, 162, 1450.

Paredi P., Kharltonov S.A., Leak D., Ward S., Cramer D., Barnes P.J., (2000), "Exhaled ethane, a marker of lipid peroxidation, is elevated in chronic obstructive pulmonary disease", *American Journal of Respiratory Critical Care Medicine*, 162, 369.

Patel K., (2010), "Noninvasive tools to assess liver disease", *Current Opinion in Gastroenterology*, 26, 227.

Patil S.J., Patil A.V., Dighavkar V.G., Thakare K.S., Borase R.Y., Nandre S.J., Deshpande N.G., Ahire R.R., (2015), "Semiconductor metal oxide compounds-based gas sensors: a literature review", *Frontiers of Materials Science*, 9, 14–37.

Pearce, T.C., Schiffman, S.S., Nagle, H.T. and Gardner, J.W. (2003), "Handbook of Machine Olfaction", Wiley-VCH, Weinheim.

Pejova B., Grozdanov I., (2006), "Structural and Optical Properties of Chemically Deposited Thin Films of Quantum-Sized Bismuth (III) Sulfide", *Materials Chemistry and Physics*, 99, 39–49.

Peng G., Tisch U., Adams O., Hakim M., Shehada N., Broza Y.Y., Billan S., Abdah-Bortnyak R., Kuten A., Haick H., (2009), "Diagnosing lung cancer in exhaled breath using gold nanoparticles" *Nature Nanotechnology*, 4 (10), 669.

Peng G., Hakim M., Broza Y.Y., Billan S., Abdah-Bortnyak R., Kuten A., Tisch U., Haick H., (2010), "Detection of lung, breast, colorectal, and prostate cancers from exhaled breath using a single array of nanosensors", *British Journal of Cancer*, 103 (4), 542.

Penza M., Cassano G., Tortorella F., Zaccaria G. (2001), "Classification of food, beverages and perfumes by WO_3 thin-film sensors array and pattern recognition techniques", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 73 (1), 76-87.

Perman J.A., (1991), "Clinical application of breath hydrogen measurements", *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology*, 69, 111.

Phillips M., (1992), "Breath tests in medicine", *Scientific American*, 267, 74.

Phillips, M., (1997), "Method for the Collection and Assay of Volatile Organic Compounds in Breath", *Analytical Biochemistry*, 247, 272-278.

Phillips M., Herrera J., Krishnan S., Zain M., Greenberg J., Cataneo R.N., (1999), "Variation in volatile organic compounds in the breath of normal humans", *Journal of Chromatography B*, 729 (1–2), 75.

Phillips M., Herrera J., Krishnan S., Zain M., Greenberg J., Cataneo R.N., (1999), "Variation in volatile organic compounds in the breath of normal humans", *Journal of Chromatography B*, 729 (1–2), 75.

Phillips M., Herrera J., Krishnan S., Zain M., Greenberg J., Cataneo R., (1999), "Variation in volatile organic compounds in the breath of normal humans" *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 729, 75.

Phillips, M., (1999), "Breath Test for Detection of Lung Cancer", United States Patent 5, 996, 586.

Phillips, M., (2001), "Breath Test for Detection of Various Diseases", United States Patent 6,221,026.

Phillips, M., (2003), "Breath Test for Dedection of Various Diseases", United States Patent 6, 540, 691.

Phillips M., Catane R.N., Greenberg J., Gunawardena R., Rahbari-Oskoui F., (2003), "Increased oxidative stress in younger as well as in older humans", *Clinica Chimica Acta*, 328, 83.

Phillips M., Cataneo R.N., Cheema T., Greenberg J., (2004), "Increased breath biomarkers of oxidative stress in diabetes mellitus", *Clinica Chimica Acta*, 344, 189.

Pijnenburg M.W., De Jongste J.C., (2008), "Exhaled nitric oxide in childhood asthma: a review", *Clinical and Experimental Allergy*, 38, 246.

Pleil J.D., (2008), "Role of exhaled breath biomarkers in environmental health science", *Journal of Toxicology and Environmental Health B*, 11, 613.

Popov T.A., (2011), "Human exhaled breath analysis", *Annals of Allergy Asthma Immunology*, 106, 451.

Prasad A.K., Kubinskib D.J., Gouma P.I., (2003), "Comparison of sol-gel and ion beam deposited MoO₃ thin film gas sensors for selective ammonia detection", *Sensors Actuators B*, 93, 25–30.

Predanocy M., Fasaki I., Wilke M., Hotovy I., Kosc I., Spiess L., (2010), "Study of optical and electrical properties of sputtered indium oxide films", *The Eighth International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems*, 11697740, Smolenice, Slovakia, 25-27 October.

Prince J.J., Ramamurthy S., Subramanian B., Sanjeeviraja C., Jayachandran M., (2002), "Spray pyrolysis growth and material properties of In₂O₃ films", *J. Crystal Growth*, 240, 0022-0248.

Probert CS, Ahmed I, Khalid T, Johnson E, Smith S, Ratcliffe N., (2009), "Volatile organic compounds as diagnostic biomarkers in gastrointestinal and liver diseases" *Journal of Gastrointestinal and Liver Diseases*, 18, 337.

Rabenau A., (1985), "The Role Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry", *Angewandte Chemie International Edition in English*, 24 (1), 1026-1040.

Rai R., Senguttuvan T.D., S.T. Lakshmikumar S.T., (2006), "Study of the electronic and optical bonding properties of doped SnO₂," *Computational Materials Science*, 37, 15–19.

Righettoni M., Tricoli A., (2011), "Toward Portable Breath Acetone Analysis for Diabetes Detection", *Journal of Breath Research*, 5(3):037109.

Risby T.H., Jiang L., Stoll S., Ingram D., Spangler E., Heim J., Cutler R., Roth G.S., Rifkind J.M., (1999), "Breath ethane as a marker of reactive oxygen species during manipulation of diet and oxygen tension in rats", *Journal of Applied Physiology*, 86 (2), 617.

Risby T.H., Solga S.F., (2006), "Current status of clinical breath analysis", *Applied Physics B: Lasers Optics*, 85, 421.

Romagnuolo J., Schiller D., Bailey R.J., (2002), "Using breath tests wisely in a gastroenterology practice: an evidence-based review of indications and pitfalls in interpretation", *American Journal of Gastroenterology*, 97, 1113.

Röck F., Barsan N., Weimar U., (2008), "Electronic Nose: Current Status and Future Trends", *Chemical Reviews*, 108 (2), 705.

Roy R., (1994), "Acceleration the Kinetics of Low-Temperature Inorganic Syntheses", *Journal of Solid State Chemistry*, 111, 11-17.

Rupprecht G, (1954), "Investigations of the electrical and light electrical conductivity of thin indium oxide layers", *Journal of Physics*, 139 504.

Ryabtsev, S.V., Shaposhnick, A.V., Lukin, A.N., Domashevskaya, E.P., (1999), "Application of Semiconductor Gas Sensors of Medical Diagnostics", *Sensors and Actuators B*, 59, 26-29.

Sahm T., Madler L., Gularo A., Barsan N, Patsinis S.E., Weimar U., (2004), "Flame spray synthesis of tin dioxide nanoparticles for gas sensing", *Sensors Actuators B*, 98, 148–153.

Saleh D., Ernst P., Lim S., Barnes P.J., Giaid A., (1998), "Increased formation of the potent oxidant peroxynitrite in the airways of asthmatic patients is associated with induction of nitric oxide synthase: effect of inhaled glucocorticoid", *FASEB Journal*, 12, 929.

Savarimuthu E., Lalithambika K.C., Moses Ezhil Raj A., Nehru L.C., Ramamurthy S., Thayumanavan A., Sanjeeviraja C., Jayachandran M., (2007), "Synthesis and materials properties of transparent conducting In₂O₃ films prepared by sol-gel spin coating method technique", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, 0022-3697.

Schaller E., Bosset J.O., Escher, F., (1998), "Electronic noses and their application to food", *Lebensmittel- Wissenschaft und-Technologie*, 31 (4), 305-16.

Schmid W., Barsan N., Weimar U., (2003), "Sensing of hydrocarbons with tin oxide sensors: possible reaction path as revealed by consumption measurements", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 89(3),232-6.

Schubert J.K., Müller W.P.E., Benzing A., Geiger K., (1998), "Application of a new method for analysis of exhaled gas in critically ill patients", *Intensive Care Medicine*, 24, 415.

Schubert J.K., Miekisch W., Geiger K., (2004) "Breath analysis in critically ill patients: Potential and limitations", *G.F.E. Expert Review of. Molecular Diagnostic*, 619.

Setkus A., Kaciulis S., Pandolfi L., Senulienė D., Strazdiene V., (2005), "Tuning of the response kinetics by the impurity concentration in metal oxide gas sensors", *Sensors and Actuators, B*, 111–112, 36–44.

Smith D., Spanel P., (1996), "The novel selected-ion flow tube approach to trace gas analysis of air and breath", *Rapid Communications Mass Spectrometry*, 10 (10), 1183.

Smith D., Spanel P., Fryer A.A., Hanna F., Ferns G.A., (2011), "Can volatile compounds in exhaled breath be used to monitor control in diabetes mellitus?", *Journal of Breath Research*, 5, 220.

Spanel P., Smith D., (2011), "Volatile compounds in health and disease" *Current Opinion in Clinical Nutrition and Metabolic Care*, 14, 455.

Tao W.H., Tsai C.H., (2002), "H₂s sensing properties of noble metal doped WO₃ thin film sensor fabricated by micromachining", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 81(2-3), 237-47.

Taylor R., Agius L., (1988), "The biochemistry of diabetes" *Biochemical Journal*, 250, 625.

Teranishi R., Mon T.R., Robinson A.B., Cary P., Pauling L., (1972), "Gas chromatography of volatiles from breath and urine", *Analytical Chemistry*, 44, 18-20.

Thelen A., (1969), "Design of multilayer interference filters". In: G. Hass, R.E. Thun, Editors, "Physics of Thin Films Advances in Research and Development", Academic Press, USA.

Tisch U., Schlesinger I., Ionescu R., Nassar M., Axelrod N., Robertman D., Tessler Y., Azar F., Marmur A., Aharon-Peretz J., Haick H., (2013), "Detection of Alzheimer's and Parkinson's disease from exhaled breath using nanomaterial-based sensors", *Nanomedicine*, 8 (1), 43.

Tisch U., Haick H., (2014), "Chemical sensors for breath gas analysis: the latest developments at the Breath Analysis Summit 2013", *Journal of Breath Research*, 8 (2), 027103.

Tsuji J.S., Maynard A.D., Howard P.C., James J.T., Lam C.W., Warheit D.B., Santamaria A.B., (2006), "Research Strategies for Safety Evaluation of Nanomaterials, Part IV: Risk Assessment of Nanoparticles", *Toxicol Science*, 89, 42-50.

Tsung, T.T., Schmitt, V.O., Lucas, Q., and ISZ. S., September/October 2001, "Electronic Noses and Electronic Tongues", *Labplus International*, 16-19.

Turner A.P., Magan N., (2004), "Electronic noses and disease diagnostics", *Nature Reviews Microbiology*, 2 (2), 161.

Walt D.R., Dickinson T., White J., Kauer J., Johnson S., Engelhardt H., Sutter J., Jurs P., (1998), "Optical sensor arrays for odor recognition", *Biosensors and Bioelectronics*, 13 (6), 697-9.

- Web 1, (2018), <http://www.crnano.org/whatis.htm>, (Erişim Tarihi: 13/11/2018).
- Web 2, (2018), <http://www.nanotech-now.com>, (Erişim Tarihi: 13/11/2018).
- Web 3, (2018), <http://www.understandingnano.com>, (Erişim Tarihi: 13/11/2018).
- Web 4, (2018), <http://www.nanotechproject.org/inventories/medicine>, (Erişim Tarihi: 13/11/2018).
- Web 5, (2018), <http://www.nanowerk.com>, (Erişim Tarihi: 13/11/2018).
- Weiher R.L., Ley R.P., (1966), “Optical Properties of Indium Oxide”, *Journal of Applied Physics*, 37, 299.
- Wells J., Koves E., (1974), “Deteciton of carbon disulphide (a disulfiram metabolite) in expired air by gas chromatography”, *Journal of Chromatography*, 92, 442.
- Wetchakun K., Samerjai T., Tamaekong N., Liewhiran C., Siriwong C., Kruefu V., Tuantranont A., Phanichphant S., Wisitsoraat A., (2011), “Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases”, *Sensors Actuators B*, 160, 580–591.
- White N.M., Turner J.D., (1997), “Thick-film sensors: past, present and future”, *Measurement Science and Technology*, 8, 1-20.
- William A., Goddard III., Brenner D., Lyshevski S.E., Iafrate G.J., (2007), “Handbook on Nanoscience, Engineeering and Technology”, 2nd Edition, Taylor and Francis.
- Wright L., (2007), “Nanotech Safety: More on How Little We Know”, *OnEarth Magazine*.
- Yu J.B., Byun H.-G., So M.-S., Huh J.-S., (2005), “Analysis of diabetic patient’s breath with conducting polymer sensor array”, *Sensors and Actuators B Chemical*, 108, 305–308.
- Yunjing Tang and Jianmin Ma, (2014), “In₂O₃ nanostructures: synthesis and chlorobenzene sensing properties”, *Royal Society of Chemistry Advances*, 25692–25697.
- Yoshimura M, Suda H., (1994), “Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future”. In: P. W. Brown and B. Constanz, Editors, “Hydroxyapatite and Related Materials” CRC Press.
- Zhang B., Fu R., Zhang M., Dong X., Wang L., Pittman C., (2006), “Gas sensitive vapor grown carbon nanofiber/polystyrene sensors”, *Materials Research Bulletin*, 41, 553–562.
- Zhang M., Yuan Z., Song J., Zheng C., (2010), “Improvement and mechanism for the fast response of a Pt/TiO₂ gas sensor”, *Sensors Actuators B*, 148, 87–92.

ÖZGEÇMİŞ

İmren TORUN, 1990 yılında İstanbul’da doğdu. 2008 yılında başladığı Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Temel Bilimler Fakültesi, Fizik bölümünü 2013 yılında bitirdi. 2015 yılında Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Temel Bilimler Fakültesi, Fizik bölümünde yüksek lisans eğitime Zafer Ziya ÖZTÜRK’ün danışmanlığında Sensör Grubu’nda kimyasal gaz sensörlerinin farklı uygulama alanları için üretilmesi ve geliştirilmesi üzerine çalışmaya başladı. Ayrıca 116M201 numaralı TÜBİTAK projesi kapsamında da çalışmalar yapmıştır.

EKLER

EK A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Bildiriler

Torun İ., Öztürk Z.Z., “Nefes Analizi ve Biyomedikal Uygulamaları için Metal Oksit Tabanlı Gaz Sensörlerinin Üretilmesi”, GTÜ 2. İnovatif Kimya Bilim Öğrenci Kongresi, 07.04.2017, Gebze- Kocaeli.

Torun İ., Öztürk Z.Z., “Nefes Analizi ve Biyomedikal Uygulamaları için Metal Oksit Tabanlı Gaz Sensörlerinin Üretilmesi”, GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu, (2017).

Torun İ., Öztürk Z.Z., “Nefes Analizi için Metal Oksit Gaz Sensörlerinin Geliştirilmesi”, GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu, (2016).

Torun İ., Öztürk Z.Z., “Metal Oxide Based Gas Sensors For Breathe Analysing And Biomedical Application”, 12th International Nanoscience and Nanotechnology Conference, 2016, Darıca-Kocaeli.