

T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SOL-GEL SPİN KAPLAMA TEKNİĞİYLE ZnO OKSİJEN
SENSÖRÜ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Nazan SERT

TEZ DANIŞMANI

Prof. Dr. Eyüp Fahri KESKENLER

JÜRİ ÜYELERİ

Prof. Dr. Vagif Nevruzoğlu

Doç. Dr. Burcu Savaşkan

RİZE-2022

Her Hakkı Saklıdır

T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SOL-GEL SPİN KAPLAMA TEKNİĞİYLE ZnO OKSİJEN SENSÖRÜ
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Prof. Dr. Eyüp Fahri KESKENLER danışmanlığında, Nazan SERT tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulu kararı ile oluşturulan jüri tarafından 10/01/2022 tarihinde Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı, Adı Soyadı	İmza
Başkan	: Prof. Dr. Vagif Nevruzoğlu	
Üye	: Prof. Dr. Eyüp Fahri Keskenler	
Üye	: Doç. Dr. Burcu Savaşkan	

Doç. Dr. Ahmet YANIK
ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

ÖNSÖZ

Bu çalışma enerjinin verimliliği konusunda fayda sağlamayı amaçlayan bir çalışmadır. Motorlu taşıtların çok büyük bir kısmı hareket edebilmek için enerji kaynağı olarak petrol türevi doğal gaz, benzin, motorin gibi kaynaklar kullanırlar. Bu petrol türevi kaynakların tümü fosil yakıtlardır ve yenilenemeyen enerji kategorisine girmektedirler. Yenilenemeyen enerji kaynakları doğada sınırlı miktarlarda bulunurlar ve bir gün bitecek olmaları kaçınılmaz bir gerçektir, ek olarak çevreye çok ciddi zararlar vermektedirler. Bunun yanı sıra kalkınmanın temel gereksinimlerinden biri enerji üretimidir ancak ülkemiz, enerjisinin önemli bir kısmını dış ülkelere alan bir tüketici konumundadır. Bu sebeple aldığımız enerjiyi verimli kullanmak başlıca önceliğimiz olmalıdır. Bu satın alınan enerji kaynaklarının tüketim alanlarına baktığımız zaman önemli bir kısmının motorlu taşıtlar tarafından kullanıldığı görülmektedir.

Yenilenemeyen enerji kaynaklarının maliyeti, bir gün bitecek olması ve çevreye ciddi zararlarının olması göz önünde bulundurulduğunda enerji kaynaklarını hem ülkemiz ekonomisi için hem de dünyanın geleceği için verimli bir şekilde kullanmak zaruri bir ihtiyaçtır. Oksijen sensörleri hava/yakıt oranını kontrol ederek, kullanılan yakıtın verimli kullanılmasını sağlayan çok önemli bir cihazdır ve bu sebeple bu konuda önemli araştırmalar yapılmasını gerektiren kilit bir nokta konumundadır.

Bu çalışmanın bu noktaya gelmesinde emeği geçen ve bana her konuda yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Eyüp Fahri Keskenler hocama, değerli jüri üyelerim Prof. Dr. Vagif Nevruzoğlu ve Doç.Dr. Burcu Savaşkan hocalarıma ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli eşime çok teşekkür ederim.

Nazan SERT

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan “Sol-Gel Spin Kaplama Tekniğıyle ZnO Oksijen Sensörü Üretimi Ve Karakterizasyonu” başlıklı bu tezi, Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğı Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığıımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemleri kabul ettiğıimi beyan ederim. .../.../...

İmza

Nazan SERT

Uyarı: Bu tezde kullanılan özgün ve/veya başka kaynaklardan sunulan içeriğın kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

SOL-GEL SPİN KAPLAMA TEKNİĞİYLE ZnO OKSİJEN SENSÖRÜ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Nazan SERT

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Danışmanı: Prof. Dr. Eyüp Fahri KESKENLER

Teknolojinin ve sanayinin gelişmesiyle birlikte insan sağlığı, enerjinin verimli kullanılması ve zararlı gazların çevre üzerindeki etkisinin önemi çeşitli sensörlere duyulan gereksinimi artırmıştır. Oksijen sensörleri bunlardan biridir ve son yıllarda oksijen sensörlerinin geliştirilmesi ve doğada çok bulunan ekonomik materyallerin oksijen sensörü olarak kullanılıp kullanılamayacağı bilim insanlarının ilgisini çekmiştir. Çinko oksit ekonomik olması, doğada bol miktarda bulunması, toksik olmaması, yasadışı enerji bant aralığının geniş olması sebebiyle teknoloji alanında ve bilimsel çalışmalarda çokça tercih edilen bir materyal olmuştur. Bu çalışmada sol-gel spin kaplama tekniği kullanılarak ITO altlık üzerinde ZnO ince film büyütülmüştür. Büyütülen ince filmin XRD ve elektriksel ölçümleri yapılarak karakterizasyonu incelenmiştir. XRD ölçümlerinden çinko oksit filmin sırasıyla 30,87°, 35,45°, 50,98° ve 60,90° açılarında (2θ) pikler oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu karakteristik piklerin sırasıyla [100], [002], [102] ve [110] düzlemlerine karşılık geldiği ve kırınım deseni incelendiğinde hekzagonal wurtzite kristal yapısında olduğu gözlemlenmiştir. Ortalama kristal tane boyutunun ise 3 nm boyutunda olduğu hesaplanmıştır. İnce film üzerine oksijen uygulanmasıyla aynı sıcaklık ve gerilimde akımın arttığı yani direncin düştüğü gözlemlenmiştir. 400°C’de oksijen ortamındaki bu direnç değişiminin hava ortamına göre yaklaşık olarak 2 katı kadar oranda olduğu tespit edilmiştir.

2022, 49 sayfa

Anahtar Kelimeler: Çinko Oksit, İnce Film, Oksijen Sensörü, Yarıiletken

ABSTRACT

ZnO OXYGEN SENSOR PRODUCTION AND CHARACTERIZATION WITH SOL-GEL SPIN COATING TECHNIQUE

Nazan SERT

**Recep Tayyip Erdogan University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Energy Systems Engineering
Master Thesis
Supervisor: Prof. Dr. Eyüp Fahri KESKENLER**

With the development of technology and industry, the importance of human health, efficient use of energy and the impact of harmful gases on the environment has increased the necessity for various sensors. Oxygen sensors are one of them. In recent years, the development of oxygen sensors and whether economical materials that are abundant in nature can be used as oxygen sensors have attracted the attention of scientists. Zinc oxide has become a highly preferred material in the field of technology and scientific studies due to its economical, abundant presence in nature, non-toxicity, and wide width of forbidden energy band. In this study, ZnO thin film was grown on ITO substrate using sol-gel spin coating technique. The characterization of the enlarged thin film was investigated by XRD and electrical measurements. From the XRD measurements, it was observed that the zinc oxide film formed peaks at $30,87^\circ$, $35,45^\circ$, $50,98^\circ$ and $60,90^\circ$ angles (2θ), respectively. It has been observed that these characteristic peaks correspond to [100], [002], [102] and [110] planes, respectively, and when the diffraction pattern is examined, it is in the hexagonal wurtzite crystal structure. The average crystal grain size was calculated to be 3 nm. It has been observed that with the application of oxygen on the thin film, the current increases, that is, the resistance decreases at the same temperature and voltage. It has been determined that this resistance change in the oxygen environment at 400°C is approximately 2 times higher than the air environment.

2022, 49 pages

Keywords: Zinc Oxide, Thin Film, Oxygen Sensor, Semiconductor

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	II
ÖZET	III
ABSTRACT.....	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
TABLolar DİZİNİ	VIII
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ	IX
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.2. Literatür Özeti.....	2
1.3. Kuramsal Temeller	7
1.3.1 Yarı İletkenler.....	7
1.3.1.1 Saf Yarı İletkenler	9
1.3.1.2 Katkılı Yarı İletkenler.....	10
1.3.2 İnce Filmler.....	11
1.3.2.1 Sol-Gel.....	13
1.3.3 Çinko Oksit.....	18
1.3.4 Oksijen Sensörleri.....	22
1.4. Yapısal Karakterizasyon.....	27
1.4.1 X Işını Kırınımı	27
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	30
2.1. Materyal.....	30
2.2. Yöntem	30
3. TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	32

3. 1.	Üretilen Çinko Oksit Filmin XRD Sonuçları	32
3. 2.	Üretilen Çinko Oksit Filmin Akım Gerilim Karakteristiği	35
4.	ÖNERİLER	39
KAYNAKLAR		40
EKLER		46



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.	Yalıtkan, yarıiletken ve iletken malzemeler için mutlak sıfırdaki tipik bant yapıları	8
Şekil 2.	Yarıiletken malzemelerin periyodik tablodaki yeri b) saf ve bazı bileşik yarıiletkenler	9
Şekil 3.	n tipi yarıiletkenin oluşumu.....	10
Şekil 4.	p tipi yarıiletkenin oluşumu.....	11
Şekil 5.	İnce film üretim teknikleri.....	12
Şekil 6.	Çeşitli sol- gel türevli ürünlerin şematik gösterimi	15
Şekil 7.	Asit ve baz katalizörler	17
Şekil 8.	Spin kaplama yöntemi	18
Şekil 9.	Çinko oksit	19
Şekil 10.	ZnO kristal yapılarının çubuk-top gösterimi: (a) kübik rocksalt (B1), (b) kübik çinko blende (B3) ve (c) altıgen wurtzite (B4).	20
Şekil 11.	Taşıtlarda kullanılan oksijen sensörü	22
Şekil 12.	Elektrik (E) ve manyetik (H) vektörlerin karşılıklı olarak dik olduğu ve her ikisinin de dalganın yayılma vektörünün (k) yönüne dik olduğu enine elektromanyetik dalganın şeması	27
Şekil 13.	Elektronun yavaşlaması ile x ışının elde edilmesi.....	28
Şekil 14.	x ışını kaynağı	28
Şekil 15.	Elektromanyetik Spektrum.....	29
Şekil 16.	(a) Spin kaplama makinesi, (b) Manyetik karıştırıcı, (c) Tavlama işleminin yapıldığı fırın	30
Şekil 17.	Üretilen numune	31
Şekil 18.	Sol-gel tekniği ile hazırlanan çinko oksit ince filmin hazırlanma süreci	32
Şekil 19.	ITO altlık üzerinde büyütülen ZnO ince filmin x ışını kırınım deseni.....	33
Şekil 20.	Sol-gel spin kaplama yöntemi ile büyütülen ince filmin 400°C altlık sıcaklığında oksijen ortamındaki akım gerilim karakteristiği.....	35
Şekil 21.	Sol-gel spin kaplama yöntemi ile büyütülen ince filmin 400°C altlık sıcaklığında hava ortamındaki akım gerilim karakteristiği.....	35
Şekil 22.	Sol-gel spin kaplama yöntemi ile büyütülen ince filmin 25°C altlık sıcaklığında hava ortamındaki akım gerilim karakteristiği.....	36
Şekil 23.	Sol-gel spin kaplama yöntemi ile büyütülen ince filmin 25°C altlık sıcaklığında oksijen ortamındaki akım gerilim karakteristiği.....	36
Şekil 24.	Sol-gel spin kaplama yöntemi ile büyütülen ince filmin farklı ortam ve sıcaklıklardaki akım gerilim karakteristiği	37

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. ZnO'nun ölçülen ve hesaplanan kafes sabitleri ve u parametresi.....	21
Tablo 2. XRD sonuçlanan hesaplanan ve elde edilen bazı değerler	34
Tablo 3. Elektriksel ölçüm sonuçlarına göre elde edilen bazı değerler	37



SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Prof.	Profesör
Doç. Dr.	Doçent Doktor
Dr. Öğr. Üyesi	Doktor Öğretim Üyesi
RTEÜ	Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi
FBE	Fen Bilimleri Enstitüsü
ZnO	Çinko Oksit
eV	Elektro Volt
CO	Karbon Monoksit
NO _x	Azot Oksit
H ₂ S	Hidrojen Sülfür
Au	Altın
RF	Radyo Frekansı
Ar	Argon
H ₂	Hidrojen
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
O ₂	Oksijen
Li	Lityum
XRD	X-ışını difraksiyonu
Al ₂ O ₃	Alüminyum Oksit
Ω	ohm
RBS	Rutherford Geri Saçılma
UV	Ultraviyole
DC	Doğru akım
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
Ga	Galyum
CO	Karbon monoksit
V ₀	Oksijen boşluğu
H ₂	Hidrojen
LPG	Likit Petrol Gazı
K	Kelvin
HRXRD	Yüksek çözünürlüklü x ışını kırınımı

Å	Angstrom
nm	Nanometre
µm	Mikrometre
ITO	İndiyum kalay oksit
M	Molar
$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	Çinko asetat dihidrat
$NH_2CH_2CH_2 - OH$	Monoethanolamine
$C_3H_8O_2$	2-metoksietanol



1.GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Bu tez, sol-gel spin kaplama tekniğiyle çinko oksit (ZnO) oksijen sensörü üretimi ve karakterizasyonu hakkında bilgi vermek amacıyla hazırlanmıştır. İnce film üretim tekniklerinden olan sol-gel spin kaplama tekniği kullanılarak ZnO ince film üretilmesi ve ardından bu filmin oksijene karşı davranışının analizi temeline dayanır. Bu çalışmanın esas amacı sol-gel spin kaplama tekniği kullanılarak üretilmiş bir ZnO ince filmin oksijen sensörü olarak kullanılmasının ne kadar işlevsel olacağının araştırılmasıdır. Oksijen sensörü bir akışkandaki oksijen miktarını ölçmeye yarayan elektronik bir ayardır ve motorlu taşıtlarda egzoz gazındaki oksijeni tespit ederek hava/yakıt karışımının oranını belirlemeye yarayan ve bunu motor kontrol ünitesine gönderdiği sinyallerle yapan bir cihazdır.

Enerji günümüz dünyasının en önemli gücüdür. Hava ve su kadar önemli olan enerjinin olmadığı bir yaşam düşünülemez. Özellikle son asırda tüm yaşıntımız enerji üzerine kuruldu. Sanayi devriminden bu yana ülkelerin ekonomik ve siyasi ilişkileri enerji üzerinden şekillenmeye başlamıştır. Enerji kaynakları için çok savaşlar verilmiş, haritalar değişmiş, milyonlarca insan yaşamlarını yitirmiş ve bu durum günümüz dünyasında da devam etmektedir. Enerjinin bu kadar değerli olduğu bir ortamda enerjiyi verimli kullanmak birincil öncelik olmalıdır.

Kullanılan enerjinin bir kısmı yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilirken önemli bir kısmı ise yenilenemeyen enerji kaynaklarından elde edilmektedir. Ulaşım teknolojilerinde son yıllarda elektrikli araç üretimine önem verilmiş olsa dahi hala elektrikli araç sayısı diğer araç sayılarıyla oranlandığında oldukça küçük bir orana sahiptir ve hidrokarbonlardan üretilmiş enerji kaynaklarını kullanan araçlar piyasadan uzun yıllar çekilmeyecek gibi durmaktadırlar.

Enerjinin verimli olarak kullanılması yalnızca kaynakların tükenebilir olması sebebi ile değil aynı zamanda bu kaynakların çevreye ciddi ve geri dönüşü olmayan zararlar vermesidir. Denizlerin kirlenmesi, buzulların erimesi ile birlikte su seviyesinin artması, iklimin değişmesi, çeşitli canlı türlerinin neslinin yok olması, yeşil bitki örtüsünün zarar görmesi, içme sularının kirlenmesi ve daha birçok hali hazırda yaşanan ve yaşanacak problemler dünyamızdaki geri dönüşü mümkün olmayan zararlardandır.

Durum böyle olunca enerjiyi verimli kullanmak hem dünyamızı korumak hem enerji kaynaklarını idareli kullanarak gelecek nesillerin de hayat kalitesini belli bir seviyede tutmak hem de ekonomik ve ticari ilişkiler açısından güç sahibi olmak adına oldukça önemlidir.

Dünyadaki rafinerilerin çok önemli bir kısmının ulaşım yakıtı üretmek için kullanıldığı göz önünde bulundurulursa (42 galon ham petrolden ortalama 19-20 galon motor benzini, 12 galon distile yakıt (çoğunluğu dizel yakıt olarak satılır) ve 4 galon jet yakıtı üretilir.) (U.S. Energy Information Administration, 2019) ulaşım araçlarındaki verimliliğin ne kadar önemli olduğu aşıkardır.

Enerjinin verimli kullanımı yanında uzun yıllardan beri teknolojik gelişmelerle birlikte çevre sorunları ve insan güvenliği konusunda da farkındalıklar artmaktadır. Bu nedenle bir çok uygulama için sensörler kullanılmaktadır (Chaabouni vd., 2004). Yarı iletken metal oksit bazlı gaz sensörleri, küçük boyutlar, düşük maliyet ve rahat kullanım gibi avantajlarından dolayı çevresel izleme ve endüstriyel uygulamalar için yaygın olarak kullanılır (Gupta vd., 2010).

Son zamanlarda, oksijen en çok çalışılan gazlardan biri olmuştur. Oksijen sensörleri, esas olarak, otomobil motorlarının egzoz gazlarındaki ve endüstriyel ısıtma fırınlarındaki yanma işlemini (hava/yakıt oranını) kontrol etmek, yeraltı madenleri, petrol alanları gibi ortamları izlemek ve gaz zehirlenmesini önlemek için kullanılır (Chaabouni vd., 2004). Yanma işlemlerinde hava/yakıt oranının kontrolü, oksijen sensörlerinin en önemli uygulamalarından birisidir. Yakıt ekonomisi verimliliğini artırmak ve gazların CO, NO_x ve hidrokarbonlar gibi zararlı emisyonlarını azaltmak için otomobil motoru egzoz gazlarının hava/yakıt oranının geri besleme kontrolü için sensörler kullanılır (Xu vd., 2000).

1.2.Literatür Özeti

Gupta vd. (2010)'nin "Development Of Gas Sensors Using ZnO Nanostructures" makalelerinde nanoteller, nanobeltler ve tetrapodlar gibi farklı ZnO nanoyapıları termal buharlaştırma tekniği ile büyütülmüş ve bu yapılar kalın film formunda ve izole edilmiş nanotel / nanobelt gaz sensörleri hazırlamak için kullanılmıştır. Nanoyapılar, 200 ile 450°C arasındaki sıcaklıklarda tutulan substratlar üzerinde biriktirilmiş; H₂S ve NO gazlarına karşı farklı sensör tiplerinin duyarlılığı incelenmiştir. İki farklı sensör

hazırlanmıştır: i) Nanoyapılı kalın filmler, ii) izole edilmiş nanoteller/nanobeltler. Kalın filmler için, nanoyapılar uygun organik çözücüler içinde dağıtılmış ve alümina alt tabakalar üzerinde biriktirilmiştir. Daha sonra 200 - 400°C'ye kadar ısıtılmış ve altın kontaklar üzerinde biriktirilmiştir. İzole nanotel tabanlı sensörler, termal buharlaştırma ile alumina altlıkların üzerine 25 µm aralıkla yerleştirilen altın elektrotlar üzerinde, dielektroforez tekniği ile hazırlanmıştır. Sensörlerin hazırlanmasında tetrapod, nanotel ve nanobelt olmak üzere 3 çeşit nano yapı kullanılmış, 5 farklı sensör üretilmiştir. Bu sensörler alüminyum altlıklar üzerinde büyütülen tetrapod kalın film (Zn1), nanotel kalın film (Zn2), substratlar üzerinde dağılmış ve ardından tavlama yapılmış nanotellerden oluşmuş kalın film (Zn3), dielektroforez tekniği kullanılarak iki elektrot arasında hizalanmış izole edilmiş nanotel veya nanobeltler (Zn4), polikristalin ZnO toz sensörleri (Zn5) kullanarak hazırlanan sensörlerdir. Sonuçlar, oksijen boşlukları olarak kafes kusurunun ZnO sensörlerinin H₂S'ye tepkisini etkilediğini göstermektedir. ZnO sensörlerinin H₂S 'ye tepkisinin yalnızca tanecik sınırından kaynaklandığı görülürken, sensörün NO'ya cevap vermesinde hem tanecik sınırlarının hem de tanecik içi dirençlerinin katkıda bulunduğunu göstermektedir. Kafes içindeki oksijen boşluklarının da sensör tepkisinin geliştirilmesine yardımcı olduğu görülmüştür.

Ahn vd. (2008) 'nin "Gas Sensing Properties of Defect-Controlled ZnO-Nanowire Gas Sensor" makalelerinde oksijen boşluğu ile ilgili kusurların ZnO-nanotel gaz sensörlerinin gaz algılama özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Gaz sensörleri, önceden hazırlanmış iki Au katalizörü arasındaki boşluğu doldurarak ZnO nanotellerinin büyütülmesiyle üretilmiştir. n-tipi ZnO, NO₂ gibi oksitleyici gaza maruz kaldığında, oksijen molekülleri yüzeyde adsorbe edilir. Adsorbe edilmiş oksijen molekülleri, iletim bandından elektronları çıkarır ve elektron deplasyon bölgesi yüzeyden uzaklaşır, bu da nanotellerin direncini artırır. Sensör, 225°C'de NO₂ gazına karşı maksimum hassasiyetle hızlı tepki ve geri kazanım davranışı sergilemiştir. NO₂ konsantrasyonu arttıkça hassasiyet artmıştır. Gaz hassasiyetinin, Ar ve H₂ atmosferinde tavllanmış sensörlerdeki oksijen boşluklarının fotoluminesans yoğunluğuna lineer olarak orantılı olduğu bulunmuştur. Ayrıca, mevcut cihaz yapısında temas eden bağlantılar, omik temas, nanotellerin kristal kalitesi gibi diğer parametrelere bağlı olarak gaz hassasiyetinin değiştiği gözlenmiştir.

Chaabouni vd. (2004) 'nin "Metrological characteristics of ZnO oxygen sensor at room temperature" makalelerinde ZnO filmleri, bir argon atmosferinde RF magnetron

sıçratma yöntemi kullanılarak, cam ve p-silikon substratlar üzerine farklı sıcaklıklarda (200-300-400°C) biriktirilmiş ve büyütülen filmlerin morfolojik özellikleri incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) bu filmlerin granüler ve homojen olduğunu göstermiştir. Numunelerin gaz algılama özelliklerinin incelenmesi, atmosferik oksijenin adsorpsiyonu ve desorpsiyonuna bağlı olarak dirençteki değişim yoluyla gerçekleştirilmiştir. Gaz hassasiyetinin biriktirme parametreleri, tane boyutu, yüzey durumu, altlık yapısı, oksijen adsorpsiyon miktarı, oksijen adsorpsiyonunun aktif enerjisi, kafes kusurları ve sensörün mikroyapısı ile güçlü bir bağlantısı olduğu gösterilmiştir. Küçük kristalit yapısının yüksek hassasiyete sebep olduğu bildirilmiştir. Tüm bu nedenlerle, ZnO filmlerin, farklı atmosferlerdeki ve durumlardaki elektriksel direnç değişimleri nedeniyle oda sıcaklığında gaz sensörü olarak kullanılması için çok umut verici malzemeler olduğu belirtilmiştir.

Sberveglieri vd. (1992) 'nin "Oxygen gas-sensing characteristics for ZnO (Li) sputtered thin films" makalelerinde ZnO püskürtülmüş Li katkılı veya katkılanmamış ince filmlerin, çalışma sıcaklıklarına göre oksijen gazı algılama özellikleri bildirilmiştir. Sırasıyla nükleer reaksiyon analizi (NRA) ve Rutherford geri saçılma (RBS) ölçümleriyle Li içeriği ve O/Zn oranı tespit edilmiştir. ZnO ve ZnO (Li) filmlerinin yapısal özellikleri X-ışını difraksiyonu (XRD) ile ölçülmüş ve ince filmlerin tercihli yöneliminin (002) olduğu bulunmuştur. 100-2x10⁵ ppm aralığında değişen O₂ konsantrasyonlarında ve 400-550 °C arasında değişen sıcaklıklarda elektriksel iletimin değişimi ölçülmüştür. Li' nin ZnO ince filmlere bir katkı maddesi olarak eklenmesi, iletim bandının sırasıyla 0.38 ve 0.81 eV altında olan iki derin donör seviyesinin oluşumuna yol açar, katkısız filmlerde 0.16 eV ve 0.48 eV şeklindedir. Li katkısının dirençte güçlü bir artışa sebep olduğu gözlenmiştir.

Gimenez vd. (2014) 'nin "Paper-based ZnO Oxygen Sensor" makalelerinde bir kağıt yüzeyinde ZnO kristalleri ile büyütülmüş bir filminden basit bir cihaz üretilmiş ve bir oksijen sensörü olarak incelenmiştir. Bu cihazın yüksek gözenekliliği nedeniyle, ZnO yüzeyinden oksijenin hızlı absorpsiyonu ve desorpsiyonu sonucu büyük bir foto iletken etki gözlemlenir. Oksijen tespit etmek için, sensörün foto iletken yüzeyi üzerinde ultraviyole (UV) aydınlatma kullanılmış, uygulanan UV ışığı, sensör yüzeyindeki oksijen varlığı ile orantılı olarak sensörde akım değişikliklerine neden olan oksijen desorpsiyonunu sağlamıştır. Desorpsiyon, direnç değişimine sebep olan adsorpsiyon-desorpsiyon kinetiğini sağlamak için gereklidir. Selülozun gözenekliliği ve iyi mekanik

ve kimyasal özellikleri sebebiyle sensör ve kumandalar gibi teknolojik uygulamalar için iyi bir seçim olduğu bildirilmiş ve bu yüzden altlık olarak yazı kağıdı seçilmiştir. Düşük oksijen konsantrasyonlarında yüksek hassasiyetli bir sensör elde etmişlerdir. Bu çalışmada geliştirilen sensör oldukça ilgi çekici olduğu vurgulanmış; imal edilmesinin oldukça kolay olması, yapımı için çok düşük maliyetli malzemeler kullanılması ve kısmi vakum ortamlarında düşük oksijen konsantrasyonunda iyi hassasiyet göstermesi ilgi çekici sebepleri arasında gösterilmiştir.

Kwon vd. (1995) 'nin "Thick-Film Zinc-Oxide Gas Sensor For The Control Of Lean Air-To-Fuel Ratio In Domestic Combustion Systems" adlı makalelerinde Al_2O_3 katkılı ZnO'nun verimsiz yanma durumunda yanma kontrolü için algılama özellikleri araştırılmıştır. Kalın film gaz sensörü; platin ısıtıcı, elektrot ve algılama katmanından oluşan düzlemsel tipte algılama elemanları, bir alümina substrat üzerinde ekran baskı tekniği kullanılarak oluşturulmuştur. Egzoz gazı sensörü, bulk ve yüzey iletim mekanizmalarının eşzamanlı çalışması nedeniyle, zayıf koşullar altında bile önemli direnç değişiklikleri sergilemiştir. Gaz sensörü, yanma kontrolü için iki ana gaz türü olan hem oksijene hem de karbonmonoksit duyarlı bir şekilde yanıt vermektedir. Sensörü bir evsel kazanın geri besleme kontrolü için kullanarak, sistemin en iyi yanma koşullarında başarıyla çalıştırılabileceği gösterilmiştir.

Lampe ve Müller (1989)'in "Thin-Film Oxygen Sensors Made Of Reactively Sputtered ZnO" adlı makalelerinde sudaki oksijeni ölçmek için entegre ısıtıcılı ve sıcaklık sensörlü ZnO ince film kimyasal sensör tanımlanmıştır. 200-300°C'de ısıtıcının direnci 400-500 Ω , sıcaklık sensörünün ki ise 60-70 Ω 'dur. Kolaylık sağlaması için cam veya kuvars gibi düşük termal iletkenliğe sahip altlıklar yerine altlık olarak 3" silikon wafer kullanılmıştır. Filmler, DC magnetron sıçratma yöntemi ile büyütülmüştür. Sensör, sabit sıcaklık ve değişen sıcaklıklarda olmak üzere iki farklı durumda çalışmaktadır. Sensör direnci, 260°C-300°C sensör sıcaklığında 800 ppm ile % 40 hacim aralığında oksijen konsantrasyonu ile doğrusal olarak artar. Sudaki oksijen konsantrasyonunun ölçümü, bir membran ve düşük azot akışı içeren bir düzenleme ile gösterilmiştir.

Suchea vd. (2006)'nin "ZnO Transparent Thin Films for Gas Sensor Applications" adlı makalelerinde çinko oksit (ZnO) şeffaf ince filmler, metalik ve seramik hedefler kullanılarak DC magnetron sıçratma yöntemiyle silikon ve kaplama cam altlıklar üzerinde biriktirilmiştir. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve x-ışını Kırınımı (XRD) tarafından yapılan yüzey araştırmaları, kaplama tekniği parametrelerinin film yüzey

topografyası üzerinde güçlü bir etkisi olduğunu göstermiştir. Film pürüzlülüğü (RMS), tane şekli ve boyutlarının, hedef malzeme ile olduğu kadar kaplama tekniği parametreleri ile de ilişkili olduğu görülmüştür. Seramik bir hedeften sıçratılarak büyütülen ince filmlerin AFM analizi, bu filmlerin; metalik bir hedeften büyüyen filmlere kıyasla tamamen farklı bir yüzey davranışı gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu çalışma, hedef malzemenin ve büyüme koşullarının film yüzey özelliklerini belirlediğini göstermektedir. Bu filmlerin gaz algılama karakteristikleri yüzey morfolojisinden güçlü bir şekilde etkilenir. Dolayısıyla, optik ve elektriksel film özelliklerinin yüzey parametreleriyle (yani RMS ve Tanecik Yarıçapı) ilişkilendirilmesi, malzemenin gaz algılama uygulamaları için potansiyelinde bir artışa yol açabilir.

Lu vd. (2009)'nin “ZnO Nanowire-Based Oxygen Gas Sensor” adlı makalelerinde dikey olarak iyi hizalanmış ZnO nanotellerinin ZnO:Ga/cam şablonlarındaki büyümesi ve dirençli ZnO nanotel bazlı oksijen gazı sensörünün imalatı rapor edilmiştir. Yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu, taramalı elektron mikroskobu ve mikroraman ölçümlerinden, bu çalışmada hazırlanan ZnO nanotellerinin iyi kristal kalitesinde tek kristal olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, ölçülen numune direncinin, ortamdaki oksijen gazı basıncı arttıkça logaritmik olarak arttığı bulunmuştur. Bu ilişki, cihazın oda sıcaklığında dirençli oksijen gazı algılaması için potansiyel olarak faydalı olduğunu göstermektedir.

Ryu vd. (2003) 'nin “ZnO sol-gel derived porous film for CO gas sensing” adlı makalelerinde ince ZnO tozu spin kaplama yöntemi kullanılarak alüminyum oksit üzerine sentezlenmiş ve CO gazı hassasiyeti için test edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının değişmesiyle jel tozu; tabaka, iğne ve küre şekilli çeşitli morfolojilere dönüşmüştür. Tanecik büyüme hızı 700 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda artmış ve daha büyük tanecikler daha yüksek derecede kristallenme göstermiştir. Jel tozlarındaki organik element, 300°C'nin altında buharlaştırılmıştır. Sol-gel yöntemi ile hazırlanan ZnO tozlarının boyut ve şekil değişimine sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı sigmoidal şekil göstermiştir, ancak sabit iletkenliğin sıcaklık aralığı kalsinasyon sıcaklığındaki düşüşle daralmıştır. 500 °C'de kalsine edilen örnek için optimum algılama özellikleri gözlenmiş ve bu örnek gaz-katı reaksiyonu için yüzey alanını sınırlayan daha büyük tane büyüklüğü nedeniyle kalsinasyon sıcaklığındaki artışla bozulmuştur.

Mitra vd. (1998) 'nin “ZnO Thin Film Sensor” adlı makalelerinde kimyasal olarak biriktirilmiş çinko oksit (ZnO) filmlerinin elektriksel ve gaz algılama özellikleri

incelenmiştir. Sodyum çinkat çözeltisine(0.03-0.125M) daldırıldıktan sonra 95°C'de sıcak su banyosu yaptırılmıştır. Çinkat banyosundaki çözelti konsantrasyonu ve daldırma sayısına bağlı olarak film kalınlığı doğrusal olarak artmıştır ve 0,5-5 µm aralığında kalınlığı değişir. 150°C'de biriktirme sonrası hava tavlama ve eser miktarda çinko hidroksitin uzaklaştırılmasıyla güçlü c eksenli yönelimli faz saf ZnO filmleri üretilmiştir. İki aktivasyon enerjisi değeri, 0.3 eV ve 0.8-0.9 eV, 300 ile 400 K sıcaklık aralığında, oksijen boşluğu (Vo) donörüne ve O_2^- türlerinin kimyasal olarak emilimine bağlı olarak belirlenmiştir. ZnO'da oksijenin adsorpsiyonu, rezistif modda sensör çalışması için uygun stabil ve oldukça dirençli bir yüzey oluşmasını sağladığı belirtirmiştir. Yüksek yüzey hassasiyeti ile birlikte havada hacimce % 3 hidrojen (H_2) olması durumunda yüksek bir hassasiyet ($S > \% 99$) gözlenmiştir. Sıvı petrol gazı (LPG) ve LPG alarmı için önemli bir ticari aralık olan havadaki % 0,4-1,6 konsantrasyonunda yüksek bir hassasiyet ($S = \% 50-75$) gözlenmiştir.

Denisov vd.(2018) 'nin "Optical Properties of Multilayered Sol–Gel Zinc-Oxide Films" adlı makalelerinde sol-gel yöntemiyle cam substratlar üzerine biriktirilmiş çok katmanlı (1-8 kat) çinko oksit filmlerin yapısal, optik ve fotokatalitik özelliklerinin incelenmesi göstermiştir ki 500 ° C'de ısıtılma işleminden sonra, katman sayısına bağlı olmadan, 100-150 nm boyutunda daha büyük taneler oluşturan rastgele yönlendirilmiş 30-40 nm boyutlu altıgen kristal tanelerden oluşmaktadır. Katman sayısındaki artışla birlikte, eksiton fotoluminesans yoğunluğu 10 kat azalmakta, görünür ve yakın IR aralıklarında ışığın emilimi artmakta ve test organik boya rodamin B'nin fotokatalitik ayrışmasının etkinliği %10-12 artmaktadır. Gözlemlenen değişiklikler, tanecik sınırlarının toplam alanındaki artışla ve katman sayısı arttıkça oksijen boşluklarının ve çatlak atomların integral miktarındaki değişikliklerle ilgilidir. Bu gözlemlenen değişiklikler optoelektronik, fotovoltajik ve fotokataliz uygulamalar için çinko oksit filmlerinin özelliklerini kontrol etmeyi mümkün kılmaktadır.

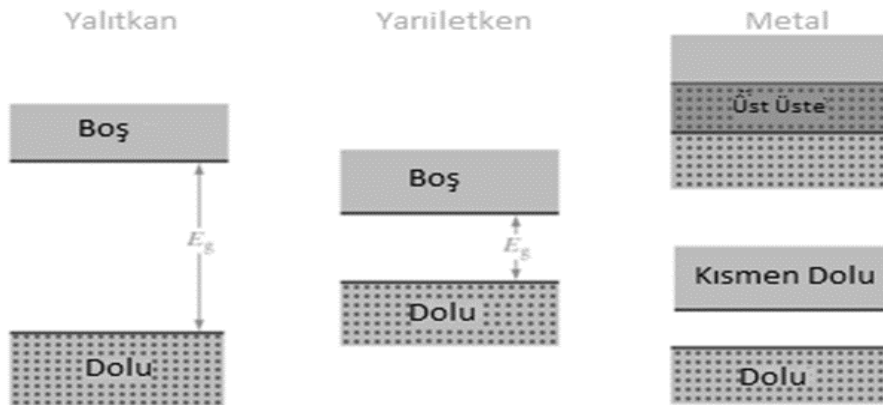
1.3. Kuramsal Temeller

1.3.1. Yarı İletkenler

Yarıiletkenler, metaller ile yalıtkanlar arasında elektriksel iletkenliğe sahip malzeme gruplarıdır. Yarıiletkenlerin optik uyarımla, sıcaklık değişimiyle ve safsızlık

içeriğiyle iletkenliklerinin büyüklüğü değişebilmektedir (Streetman ve Banerjee, 2014).

Her katı kendi karakteristik enerji bant yapısına sahiptir. Farklı malzemelerde gözlenen elektriksel özellikler bant yapısındaki farklılıktan kaynaklanır (Streetman ve Banerjee, 2014). Metallerde yük taşıyıcı hareketlilikleri, sıcaklık veya kristal yapı kusurlarının yoğunluğu değiştirilerek değiştirilebilir. Ancak yük taşıyıcıların sayısı sabittir. Buna karşılık yarıiletken kristallerde yük taşıyıcılarının hem hareketlilikleri hem de sayıları sıcaklığa ve kristal yapıda bulunan kristal yapı bozukluklarının yoğunluğuna bağlıdır. Bu yapılarda birbirlerine çok yakın bantlar bulunur. Bu bantlar metallerdeki gibi iç içe geçmemişlerdir ve mutlak sıfır noktasında valans bandı tümü ile doludur (Şekil 1) (Durlu, 1992). Valans bandında elektronların geçebileceği boşluklar bulunmadığından, yani kısmen dolu bantlar bulunmadığından yük taşınımı imkansızdır. Yarıiletkenler mutlak sıfırda mükemmel bir yalıtkan davranışı gösterirler (Durlu, 1992). Yarıiletkenler ve yalıtkanlar mutlak sıfırda aynı bant yapısına sahiptir ancak yalıtkanlarda yasak enerji bant aralığı yarıiletkenlerinkinden daha geniştir. Yasak enerji aralığı ile ayrılmış dolu bir valans bandı ve boş bir iletim bandı bulunmaktadır. Yarıiletkenlerde yalıtkanlara göre daha küçük bir yasak enerji aralığı olması, elektronların belli düzeyde termal veya optik enerji sayesinde iletim bandına iletimlerini sağlar. Örnek vermek gerekirse oda sıcaklığında 0,7 eV yasak enerji aralığına sahip yarıiletken malzeme, iletim bandında çok sayıda elektrona sahipken yasak enerji aralığı 10 eV olan bir malzemede iletim bandındaki elektron sayısı ihmal edilebilir boyutlardadır. Metallerde ise bantlar iç içe geçmiştir böylece elektronlar bir elektrik alanın etkisi altında serbest bir şekilde hareket edebilirler. Bu yüzden metaller yüksek seviyede elektriksel iletkenliğe sahiptirler (Streetman ve Banerjee, 2014).



Şekil 1. Yalıtkan, yarıiletken ve iletken malzemeler için mutlak sıfırdaki tipik bant yapıları (Streetman ve Banerjee, 2014)

Yarıiletkenlerde elektriksel özelliklerin değişebilirliği elektronik dünyasında bu malzemelerin bolca kullanılmasına sebebiyet vermiştir. Yarıiletkenler, elektronik cihazların tüm çeşitlerinin yapımında kullanılabilmektedir. Örnek olarak; doğrultucular, transistörler, fotoseller, gerilim düzenleyiciler, parametrik yükselticiler, anahtarlama aygıtları gösterilebilir (Aydoğan, 2011).

Yarıiletken malzemeler, periyodik tablonun IV ve komşu sütunlarında bulunur. IV. grup yarıiletkenler tek tip atomlardan oluşmuşlardır ve bunlara saf yarıiletkenler denilir. Germanyum (Ge) ve silisyum(Si) saf yarıiletkenlerdir. Ge yarıiletkenlerin ilk kullanıldığı dönemlerde transistor ve diyotlarda yaygın bir biçimde kullanılmıştır. Şimdilerde silikon yaygın olarak kullanılmaktadır. Saf yarıiletkenlerin yanında III ve V.grup atomlarının ve II ve VI. grup atomlarının oluşturduğu bileşik yarıiletkenler de vardır (Streetman ve Banerjee, 2014).

(a)	II	III	IV	V	VI
		B Al Ga In	C Si Ge	N P As Sb	S Se Te
(b)	Saf	IV Bileşikleri	İkili III-V Bileşikleri	İkili II-VI Bileşikleri	
	Si Ge	SiC SiGe	AlP AlAs AlSb GaN GaP GaAs GaSb InP InAs InSb	ZnS ZnSe ZnTe CdS CdSe CdTe	

Şekil 2. a) Yarıiletken malzemelerin periyodik tablodaki yeri b) saf ve bazı bileşik yarıiletkenler (Streetman ve Banerjee, 2014)

1.3.1.1. Saf Yarıiletkenler

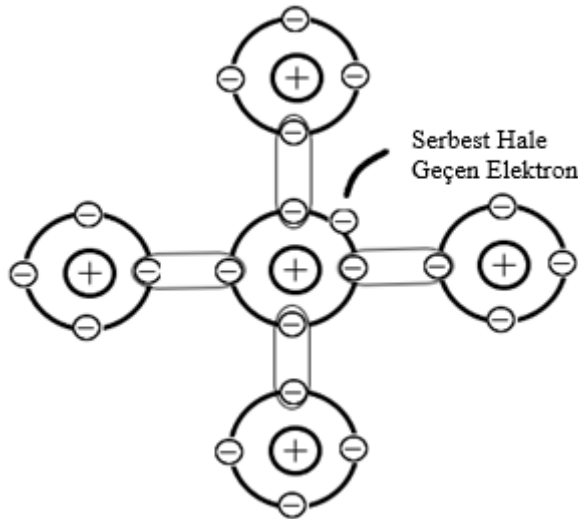
Safsızlık veya örgü kusurları içermeyen yarıiletkenler saf (özgün, hakiki) veya gerçek yarıiletken olarak isimlendirilir. Mutlak sıfır sıcaklığında (0 K) yük taşıyıcılar yoktur. Bunun nedeni değerlik (valans) bandının elektronlarla dolu olması ve iletim

bandının boş olmasıdır. Sıcaklık arttırınca valans bandındaki elektronlar iletim bandına uyarılarak elektron boşluk çifti oluşturulur. Saf yarıiletkenler içinde yük taşıyıcı olarak sadece elektron-boşluk çiftleri bulunmaktadır (Streetman ve Banerjee, 2014).

1.3.1.2. Katkılı Yarıiletkenler

Yarıiletken maddelere başka maddeler katkılандığında bu maddelerin elektriksel özelliklerinde değişim gözlemlenir. Böylece p ve n tipi yarıiletkenler oluşturulur.

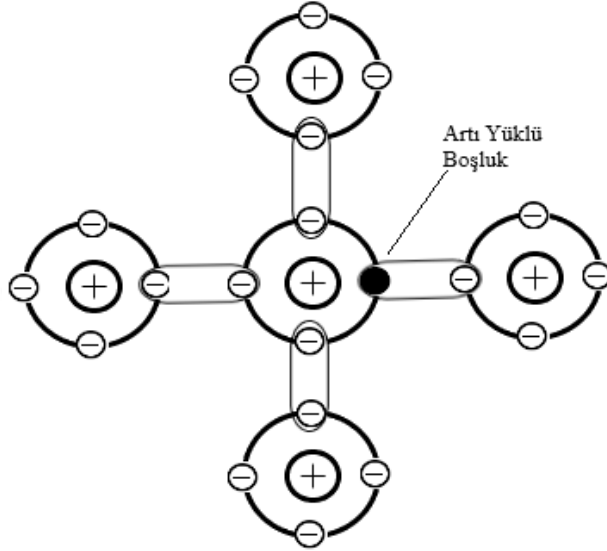
Son yörüngesinde 4 elektron bulunan silisyum veya germanyuma, son yörüngesinde 5 elektron bulunan bir element katkılanırsa 4 elektron diğer elektronlarla bağ yapar ve bir elektron boşta kalır. Böylece kristal yapı içinde boşta kalan elektronlar serbest şekilde hareket ederler ve yasak bant aralığında iletkenlik bandının altında konumlanırlar. Elektronların bu seviyeden uyarılarak iletim bandına geçmesi oldukça kolaydır ve çok az enerji gerektirir. Böylece iletkenlik bandındaki elektronların sayısı değerlik bandındaki boşluklardan daha fazla hale gelir. Bu malzemelere n tipi yarıiletkenler denilmektedir. n tipi yarıiletkenleri oluşturmak için kullanılan maddeler yapı içinde elektron artışına sebebiyet verdikleri için verici veya donör olarak isimlendirilirler (Keskenler, 2012; Özdemir, 2014).



Şekil 3. n tipi yarıiletkenin oluşumu (Özdemir, 2014)

Son yörüngesinde 4 elektron bulunan silisyum ya da germanyuma, son yörüngesinde 3 elektron bulunan bir element katkılanırsa, bu 3 elektron komşu elektronlarla kovalent bağ yapar. Bağ yapamayan bu bir adet elektron ise dışarıdan

elektron koparmak isteyecektir. Eletrona gereksinim duyan yer oyuk veya boşluk olarak ifade edilebilir. Boşluklar pozitif yüklü olarak kabul edilir. Bu karışımlar oyuk yönünden zengindir, bu yüzden bu karışımlara p tipi yarıiletkenler denilmektedir (Keskenler , 2012; Özdemir, 2014).



Şekil 4. p tipi yarıiletkenin oluşumu (Özdemir, 2014)

1.3.2. İnce filmler

İnce filmler, değişik üretim prosesleri kullanılarak, üzerinde büyütülecek malzeme ile tepkimeye girmeyecek bir altlık üzerinde, bir malzemenin ince bir tabaka halinde büyütülmesi işlemidir. Genellikle kalınlıkları birkaç mikrometreden daha az olan filmler ince film olarak tanımlanırlar (Sönmezoğlu vd., 2012).

İnce filmler genellikle katıların yüzey özelliklerini iyileştirmek için kullanılır. İletim, yeniden yansıtma, absorpsiyon, sertlik, aşınma direnci, korozyon, nüfuz etme ve elektriksel davranış, ince bir film kullanılarak geliştirilebilen bir dökme malzeme yüzeyinin özelliklerinden sadece birkaçıdır. Nanoteknoloji, ince film teknolojisine dayanmaktadır (Frey ve Khan, 2015).

İnce filmlerin günlük örnekleri; mikro işlemcilerde (elektriksel filmler), optoelektronik teknolojisinde, CD'ler ve DVD'ler üzerindeki yansıtıcı kaplamada, gözlükler üzerindeki yansıma önleyici kaplamalarda, termal olarak verimli çift camlarda (optik filmler), sertleştirilmiş malzemelerde, gıda ve ilaç ambalajlarında görülebilir.



Şekil 5. İnce film üretim teknikleri (Sönmezoğlu vd., 2012)

Çok çeşitli ince film üretme teknikleri vardır. İnce film üretme teknikleri fazlara göre sınıflandırılırsa 3' e ayrılır (Şekil 5):

- Buhar Fazda Büyütme
 - Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)
 - Atmosferik Basıncda Kimyasal Buhar Biriktirme (APCVD)
 - Düşük Basıncılı Kimyasal Buhar Biriktirme (LPCVD)
 - Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (PECVD)
 - Lazer Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (LECVD)
 - Metal-Organik Kimyasal Buhar Biriktirme (MOCVD)
 - Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)
- Sıvı Fazda Büyütme
 - Sol-gel
 - Daldırma
 - Döndürme
 - Püskürtme
 - Elektrophoresis

- Termophoresis
- Yerleştirme
- Karışık Yöntem
- Kimyasal Banyo
- Elektrokimyasal Yöntem
- Katı Fazda Büyütme
 - Mekanik Aşındırma
 - Devitrifikasyon

Bu çalışmada kullanılmış olan sol-gel tekniği sıvı fazda büyütmenin bir alt dalı olarak sınıflandırılır. Sol-gel spin kaplama tekniği kullanılarak oluşturulacak film altlık üzerinde büyütülecektir. Bu yöntem, elde edilecek filmler için hazırlanan çözeltinin bir altlık üzerine döküldükten sonra altlığın çeşitli hız ve zamanlarda döndürülerek çözeltinin altlık üzerine yayılarak film oluşturmaktır. Bahsedilen yöntem, maliyetinin düşük olması ve hızlı üretime imkan sağlaması sebebiyle çokça tercih edilmektedir (Temel vd., 2017; Coşgun vd.,2021)

1.3.2.1. Sol-gel

Sol, bir sıvının içindeki kolloidal katı parçacıkların kararlı bir süspansiyonudur. Bir solün var olabilmesi için, kendisini çevreleyen sıvıdan daha yoğun olan katı parçacıkların, dispersiyondan sorumlu kuvvetlerin çekiminden daha büyük olması için yeterince küçük olması gerekir. Dahası, bu partiküller makroskopik olarak anlamlı olan birkaç atom içermelidir. Jel ise, sıvı bir ortam boyunca stabil bir şekilde genişleyen ve sadece kabın büyüklüğü ile sınırlanan gözenekli, 3 boyutlu olarak birbirine bağlı bir katı ağdır (Pierre, 2002).

Yumuşak kimya veya chimie douce diye de isimlendirilen sol-gel işlemi, bir ara basamak olarak bir sol veya bir jel kullanarak ve çok düşük sıcaklıklarda bir çözeltiden katı bir malzemenin hazırlanmasına izin verir (Znaidi, 2010).

Sol-gel işleminin tarihi oldukça eskilere dayanmaktadır; Jellerin, doğal olarak bulunan bazı silika jeller dışında, sentezleri on dokuzuncu yüzyıldan beri yapılıyor. İlk silika jelleri, 1845 yılında, Fransa'daki " Manufacture de Ceramiques de Sevres " de M. Ebelmen tarafından yapılmıştır. Cossa, 1870'de ilk alümina jellerini sentezlemiştir. Laboratuvarında hazırlanan en eski soller ise 1853 yılında Faraday tarafından altınla

sentezlenmiştir (Pierre, 2002).

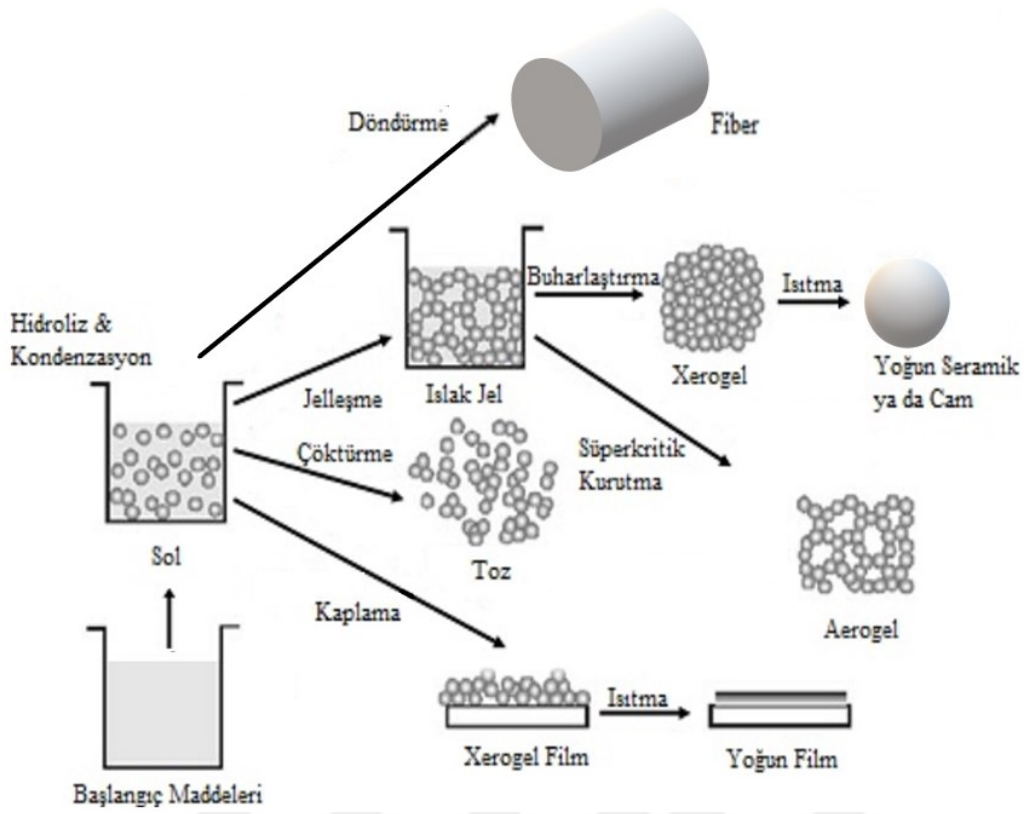
Katı maddelerin ‘chimie douce’ ile sentezi, moleküler öncüllerin hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları yoluyla bir oksit ağına dönüştürülmesine dayanan ıslak kimya reaksiyonları ve sol-gel kimyası içerir. Camların, seramiklerin, ince filmlerin veya fiberlerin tozsuz olarak doğrudan çözeltiden işlenmesini sağlar (Znaidi, 2010). Uygulama alanı çok geniştir ve toz endüstrisinden elektroniğe kadar birçok uygulamada uygulanmaktadır. Sol-gel işlemi son yıllarda yoğun bir şekilde araştırılmış ve kullanılmıştır. Geniş uygulama alanlarını etkileyen en önemli faktörlerden biri, yöntemin diğer kaplama işlemlerine kıyasla kolay uygulanabilir olmasıdır. Sol-gel işlemi iyi bilinen, güvenilir, uygulaması kolay bir kaplama işlemi olarak sınıflandırılır. Sol-gel, bir altlık üzerinde harika kaplama özelliklerine sahip kolay ve ucuz bir yöntem olduğundan uygulamaları artmaktadır (Amir vd., 2018).

Şekil 6, sol-gel işlemi ile ince film ve toz hazırlama ana aşamalarını göstermektedir. Örneğin, film hazırlığı üç bölüm halinde özetlenebilir: (i) öncül çözelti hazırlığı; (ii) hazırlanan solün seçilen teknik ile altlık üzerine biriktirilmesi ve (iii) xerogel filminin ısıtılması. Xerogel, ortam basıncında kurutulmuş jeldir (Süper kritik koşullarda kurutulmuş jel ise aerogel olarak adlandırılır). Sol-gel işleminde bazı çalışmaların, özellikle deneysel koşullar birbirine çok yakın olsa bile, özellikle kristalografik yönelimle ilgili önemli farklı sonuçlara yol açtığına dikkat edilmelidir. Bu da bu proses ile ilgili herhangi bir tahmin veya net bir korelasyonu zorlaştırır (Znaidi, 2010).

ZnO ince film sentezi çeşitli parametreler içerir:

- öncülün yapısı ve derişimi
- kullanılan çözücünün çeşidi ve ortamın pH’ı
- ilave türlerin yapısı ve derişimleri
- yaşlandırma süresi
- kaplanma yöntemi ve hızı
- alt tabakanın yapısı
- malzemelerin ön-ısıtılması işlem görmesi

Literatür taraması tüm bu parametrelerin çinko oksit filmlerinde dokunun evrimi üzerinde önemli bir rol oynadığını göstermektedir (Znaidi, 2010).



Şekil 6. Çeşitli sol- gel türevli ürünlerin şematik gösterimi (Toygun vd., 2013)

Toygun vd. (2013) “Sol-Gel Yöntemi Genel Prensipleri” makalesinde belirttiği üzere Sol- gel yöntemi genel olarak şu temel basamaklardan oluşur:

1. Ön başlatıcının hidrolizi
2. Sol- gel aktif türlerinin alkol ya da su kondenzasyonu
3. Jelleşme
4. Yaşlanma
5. Kurutma
6. Yüksek sıcaklık işlemi.

Çözünebilir olmaları şartıyla tüm ön başlatıcı türleri bu proseste kullanılabilir. Ön başlatıcılar iki temel gruba ayrılırlar:

- metalik tuzlar
- alkoksitler

Metalik bir tuzun genel formülü M_mX_n ‘dir. M metal ve X bir anyonik gruptur ve m ve n stokiyometrik katsayılarıdır. Alkoksitlere gelince, bunların genel formülü $M(OR)_n$ ‘dir; alkoksitler bir katyon M ile n tane ROH alkol grubunun kombinasyonudur (Pierre, 2002).

Metalik tuzların ve alkoksitlerin yapılarının birbirinden farklı olması sebebiyle, çözücünün su veya organik bir sıvı olarak seçimi ön başlatıcı maddeye göre değişkenlik gösterir (Pierre, 2002).

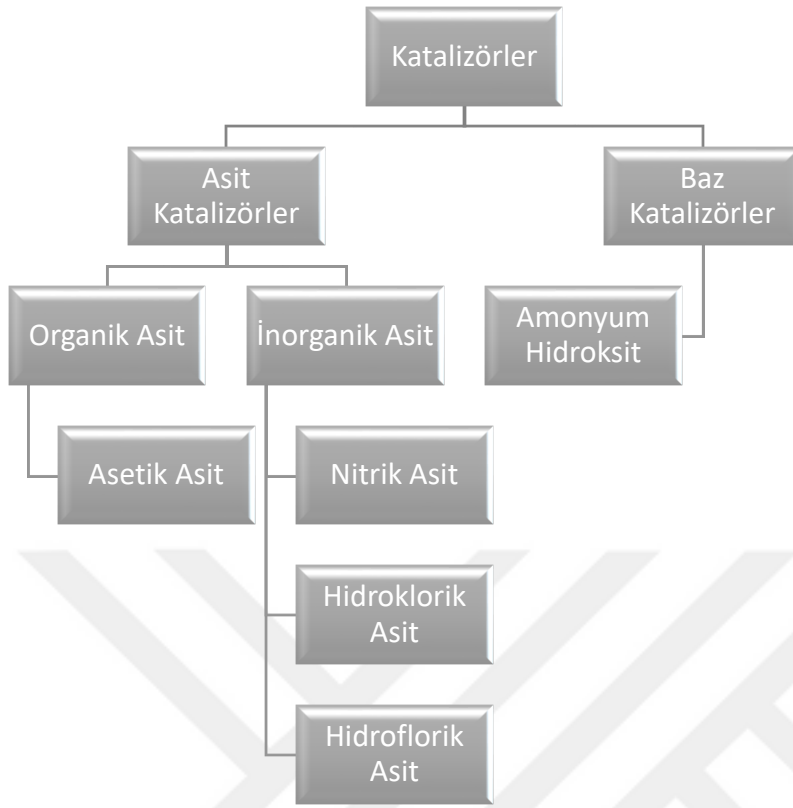
Çözücüler ikiye ayrılır:

- Su
- Sulu Olmayan Çözücüler

Organik çözücüler, sıklıkla alkoksit öncüllerinin su ile reaksiyonunun kontrolüne izin verdikleri ve dolayısıyla sol-gel ürünlerinin yapısını daha esnek bir şekilde yönlendirmelerini sağladıkları için sol-gel işlemede sıklıkla kullanılırlar. (Pierre, 2002) Solvent inorganik tuzları çözmek için nispeten yüksek bir dielektrik sabiti sunmalıdır. Çoğu alkol, zincir uzunluğuna bağlı olarak değişen dielektrik sabiti olan dipolar, amfiprotik solventlerdir (Znaidi, 2010).

Katkı maddeleri, bu türlerin birkaç rol oynamasını sağlayan en az bir fonksiyonel grup sunan kimyasal türlerdir. Bazik veya asit ve/veya şelatlama maddesi olarak işlev görürler. Alkali metal hidroksitleri, karboksilik asitleri, alkanolaminler, alkilaminler, asetilaseton ve polialkoller bu amaçla kullanılır (Lubomir ve Marc A., 1991; Znaidi, 2010).

Sol-gel prosesi ön başlatıcı, çözücü, su ve katalizörden oluşan çözeltinin hidrolizi ile başlar. Hidrolizin ardından ortamın asitlik değeri 7'ye yaklaştırılır ve böylece viskosite artarak jelleşme başlar. Kondenzasyonda her biri sadece bir metal atomu M içeren iki M mononükleer kompleksi, iki metal atomundan oluşan bir polinükleer kompleks oluşturmak için bir polimerizasyon reaksiyonunda birbirleriyle reaksiyona girebilir. Yoğunlaşma olarak da adlandırılan bu reaksiyon, metale bağlı olarak ve koşullar uygunsa daha büyük polinükleer türler üretecek şekilde devam eder (Meulenkamp, 1998; Znaidi, 2010).



Şekil 7. Asit ve baz katalizörler (Özler,2007)

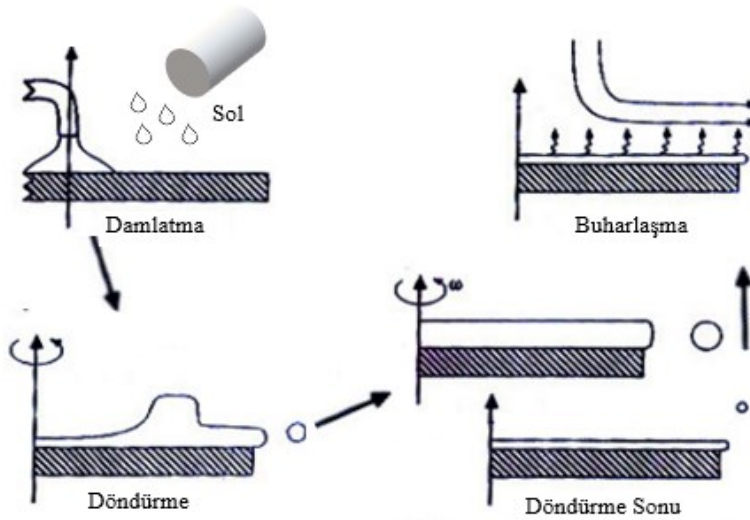
Lubomir ve Marc A. (1991) , ZnO kristallerinin büyümesini tanımlamanın iki olası yolu olduğunu bildirmiştir: “Ostwald olgunlaşması ve toplanması. En küçük kararlı moleküler kümeler oluşur oluşmaz, bir sonraki en kararlı kümeyi oluşturmak için hızla birleşirler. Birincil kümeler, bir sonraki en stabil ikincil kümeyi ve benzerlerini vermek için daha hızlı bir şekilde birleşir. Yazarlar, birincil kümeleneceklerin istikrarlı kümeler olduğunu ve Ostwald büyümesinin bir sonucu olmaktan ziyade hızlı toplanmanın bir sonucu olacağını gözlemlemişlerdir ve Ostwald mekanizmasının dökme malzemelerin oluşumuna olası tek bir yaklaşım olarak görülmesi gerektiği sonucuna varmışlardır.” (Lubomir ve Marc A., 1991).

Meulenkamp (1998) ise, kolloidal sistemlerdeki partikül büyümesine iki açıdan bakılabileceğini önermiştir. Birincisi, Ostwald olgunlaşmasına karşılık gelir: Büyük parçacıklar, Ostwald-Freundlich denkleminde göre daha yüksek çözünürlüğe sahip olan daha küçük parçacıklar pahasına büyür. Bu ilişki termodinamik denge hususlarından kaynaklanmaktadır ve bu nedenle büyüme hızı hakkında bilgi vermemektedir. İkinci bakış açısı, hali hazırda mevcut olan parçacıklara çözelti içinde bulunan reaktif öncüllerin eklenmesi ile büyümeyi tarif eder. Parçacık büyüme oranı, öncüllerin veya çözünmüş

türlerin konsantrasyonuna ve bunların parçacık yüzey atomlarının sayısına ve çözelti kompozisyonuna bağlı olarak reaktivitelerine tabidir.

Jel oluştuktan sonra yaşlandırma prosesi başlar. Yaşlandırma prosesi çok önemlidir (Znaidi, 2010). Sıvı bir ortamda uzun süre dağılmış kolloidal parçacıklar, genellikle çökelme dışında yavaş bir yaşlanma evrimi gerçekleştirir. Bu, başka bir katı fazdan oluşan yeni parçacıkların oluşumu olabileceği gibi kolloidal parçacıkların boyut dağılımında bir evrim de olabilir. Faz dönüşümü, daha kararlı bir kristal fazı üretmek üzere parçacıkların çözünmesi, ardından tekrar çökeltme ile oluşabilir (Pierre, 2002). Yani, ıslak jelin belirli bir süre belirli koşullar altında bekletilip içerisindeki maddelerin oluşturduğu tepkimelerle kararlı bir yapıya dönüşmesi için beklenen sürece yaşlandırma işlemi denir (Şafak vd., 2013). Daha sonra da çeşitli sıcaklıklarda kurutma ve sinterleme işlemi yapılarak ince film elde edilmiş olur.

Bu çalışmada döndürme yöntemi kullanılmıştır. 5 aşamadan oluşur. Dönen yüzeye sabitlenmiş olan kaplanacak malzeme üzerine sol damlatılır. Döndürme işlemi başlar. Damlatılan sol merkezkaç kuvvetinin etkisiyle yayılır, fazlası üzerinden atılır. İşlem sonunda tüm yüzeyin kalınlığı aynıdır. Ardından fırınlama işlemi yapılır. (Özler,2007)



Şekil 8. Spin kaplama yöntemi (Özler,2007)

1.3.3. Çinko Oksit

Periyodik cetvelde II. grupta yer alan Zn, Cd, Hg ve VI. grupta yer alan O, S, Se ve Te maddeleri 12 adet ikili bileşik oluşturmaktadır. Bu maddelerle üçlü, dördü, beşli

bileşikler de oluşturmak mümkündür. Yasak enerji aralıklarının geniş olması sebebiyle teknoloji alanında ve bilimsel çalışmalarda oldukça geniş bir alanda kullanılabilirler. Muhtelif doğal olmayan kristal büyütme yöntemlerinin geliştirilmesinin ardından iyi kalitede mono kristal yapılar üretilmiştir. II-VI bileşiklerinin enerji bant aralığı 1.8-4 eV arasında değişmektedir (Jain, 1993). Çinko oksit (Şekil 9) de bu yapılardan biridir.



Şekil 9. Çinko oksit (Wikipedia, 2020)

Çinko oksit, sayısız uygulama için geniş çapta araştırılan yarı iletken bir malzemedir (Sberveglieri vd., 1992). Elektriksel direnci küçük, bant aralığı geniş olan ZnO doğada bol miktarda bulunur, toksik değildir, elektrokimyasal olarak kararlıdır ve görünür bölge olarak tanımlanan 380 ile 700 nm dalga boyundaki ışığı kapsayan bölgede yüksek optik geçirgenlik özellik gösterir (Ismail vd., 2001). II-VI n tipi yarı iletken olan ZnO, 3.37 eV geniş bant aralığı ve 60 meV'luk büyük eksiton bağlanma enerjisine sahiptir. Direkt bant yapılıdır. Büyük eksiton bağlanma enerjisi, oda sıcaklığında bile eksitonik absorpsiyon ve rekombinasyona izin verir ve bu da bu materyali çekici kılar. Saydam iletken oksit malzemelerin en önemlilerinden biri sayılan ZnO ince filmler son yıllarda piezoelektrik transdüserler, optik dalga kılavuzları, akusto-optik ortam, yüzey akustik dalga cihazları, iletken gaz sensörleri, mekanik cihazlar, transistörler, şeffaf iletken elektrotlar, güneş pili pencereleri ve varistörler gibi potansiyel uygulamaları nedeniyle yoğun bir şekilde incelenmiştir (Znaidi, 2010) (Lu vd., 2009). ZnO'nun geniş bant aralığına sahip olması sebebiyle elektromanyetik dalga spektrumunun mavi ve morötesi alanında LED üretimi için uygun bir malzeme sayılmaktadır. (Temel vd., 2017)

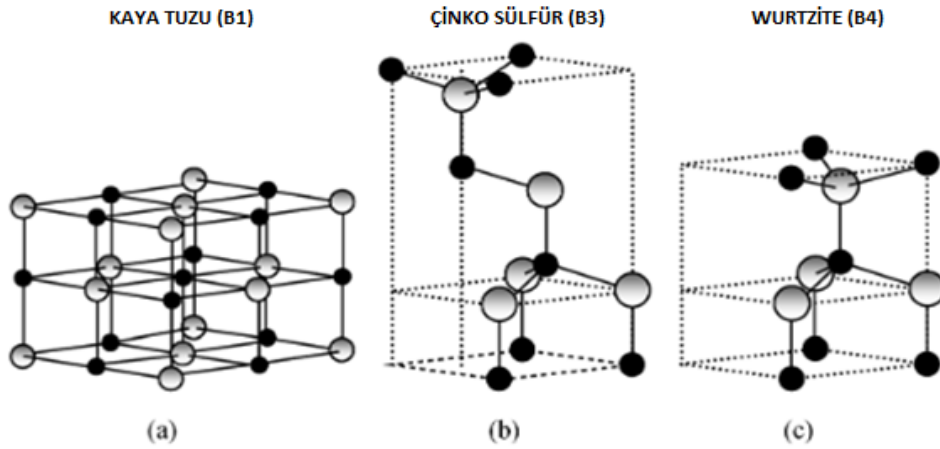
II – VI grubu ikili bileşik yarı iletkenlerin çoğu, her bir anyonun bir tetrahedronun köşelerindeki dört katyon ile çevrili olduğu kübik çinko blende, altıgen wurtzite (Wz)

veya kaya tuzu yapısında kristalleşir. Bu tetrahedral koordinasyon tipik olarak sp^3 kovalent bağlanma doğasıdır. Ancak, bu malzemeler aynı zamanda bant boşluğunu kovalent bağdan beklenenden daha fazla artırma eğiliminde olan önemli bir iyonik karaktere sahiptir. ZnO, iyonikliği, kovalent ve iyonik yarı iletkenler arasındaki sınırdaki bulunan bir II-VI bileşik yarı iletkenidir. (Hadis ve Ümit, 2009)

ZnO, 3 farklı kristal yapıda (Şekil 10) bulunabilir:

- Kaya tuzu (rocksalt veya Rochelle tuzu) (B1).
- Çinko blende (Zinc Blende) (B3)
- Wurtzit (B4)

B1, B3 ve B4, üç faz için Strukturbericht tanımlarını belirtir. Ortam koşulları altında, termodinamik olarak kararlı faz wurtzite simetrisinin fazıdır. Çinko blende ZnO yapısı yalnızca kübik substratlardaki büyüme ile stabilize edilebilir ve rocksalt veya Rochelle tuzu (NaCl) yapısı, GaN'de olduğu gibi nispeten yüksek basınçlarda elde edilebilir. (Hadis ve Ümit, 2009)



Şekil 10. ZnO kristal yapılarının çubuk-top gösterimi: (a) kübik rocksalt (B1), (b) kübik çinko blende (B3) ve (c) altıgen wurtzite (B4). Gölge gri ve siyah küreler sırasıyla Zn ve O atomlarını belirtir. (Hadis ve Ümit, 2009)

ZnO'nun kafes parametreleri uzun yıllardır çokça araştırmaya konu olmuştur. Bir yarı iletkenin kafes parametreleri genellikle aşağıdaki unsurlara bağlı olarak değişkenlik gösterir:

1. Elektronlar tarafından asgari olarak işgal edilen bir iletken bandın deformasyon potansiyeli ile etki eden serbest elektron konsantrasyonu,
2. Yabancı atomların ve kusurların konsantrasyonu, bunların ikame edilmiş

matris iyonuna göre iyonik yarıçaplarının farklılıkları,

3. Dış gerginlik (External strain)
4. Sıcaklık (Hadis ve Ümit, 2009)

Herhangi bir kristalli malzemenin kafes parametreleri, bir dizi simetrik ve asimetrik yansıma kümesi için Bond yöntemi kullanılarak yüksek çözünürlüklü X-ışını kırınımı (HRXRD) ile yaygın ve en doğru şekilde ölçülür. Tablo 1, ölçülen ve hesaplanan kafes parametrelerini, c/a oranını ve karşılaştırma için wurtzit, çinko blende ve rocksalt yapılarında kristalize edilmiş ZnO için birkaç grup tarafından bildirilen parametreleri göstermektedir (Hadis ve Ümit, 2009).

Tablo 1. ZnO'nun ölçülen ve hesaplanan kafes sabitleri ve u parametresi (Hadis ve Ümit, 2009)

Referans	Wurtzite				Çinko blend (sfalerit)	Kaya tuzu (Rochelle tuz)
	a(Å)	c(Å)	c/a	u		
İdeal			1,633	0,375		
Karzel vd.(1996)	3,2496	5,2042	1,6018	0,3819		4,271
Ahuja vd. (1998)	3,2501	5,2071	1,6021	0,3817		
Catti vd. (2003)	3,286	5,241	1,595	0,383	4,619	4,294
Desgreniers (1998)	3,2498	5,2066	1,6021			4,283
Gerward ve Olsen (1995)	3,2475	5,2075	1,6035			
Reeber (2003)	3,2497	5,206	1,602			
Jaffe ve Hess (1993)			1,593	0,3856	4,60	4,30
Noel vd. (2002)			1,600	0,383		
Lee vd. (2004)					4,463 4,37 4,47	4,280
Recio vd. (1998)						4,275 4,058 4,316 4,207
Pandey vd. (1993)						4,225

Wurtzite ZnO için çeşitli deneysel ölçümler ve teorik hesaplamalar ile belirlenen oda sıcaklığı kafes sabitleri birbirleriyle iyi bir uyum içindedir. Kafes sabitleri a parametresi için çoğunlukla 3,3 Å ila 3,2 Å arasında ve c parametresi için 5,2 Å ‘dur. c/a oranı ve u parametresi, sırasıyla yaklaşık olarak 1,6 ve 0,4’tür. (Hadis ve Ümit, 2009).

ZnO'nun çinko blend politipi için, modern ab initio tekniğine dayanan hesaplanmış kafes sabitlerinin 4.6 Å olduğu tahmin edilmektedir. Wurtzitten rocksalt yapısına yüksek basınç faz geçişi kafes sabitinin yaklaşık olarak 4.2 Å aralığında olduğu görülmüştür (Hadis ve Ümit, 2009).

Temel vd. (2017)’nin belirttiği gibi “ZnO ince filmler; RF magnetron sıçratma, pulslu lazer depolama, ultrasonik sprey püskürtme, elektron demetli buharlaştırma ve sol-gel gibi birçok teknikle üretilebilmektedir.”

1.3.4. Oksijen Sensörleri

Oksijen sensörleri bir çeşit gaz sensörüdür. Otomobiller, endüstriyel kazanlar, çelik, çimento endüstrileri, biyolojik ve gıda işleme tesisleri ve kimyasal proseslerde kirlilik kontrolü gibi birçok alanda kullanılır (Schwank vd., 1999). Buna karşın oksijen sensörlerinin yaygın kullanımı otomobillerde (Şekil 11) hava-yakıt karışımını kontrol etmek amacıyla ve bu sayede yakıt verimliliği sağlanır (Takeuchi, 1988).



Şekil 11. Taşıtlarda kullanılan oksijen sensörü

Kimyasal sensörler piyasaya sunulan ilk cihazlardır. Daha sonraları, ZnO , SnO_2 , TiO_2 , WO_3 gibi polikristal metal oksit yarı iletkenlerine dayanan sayısız düşük maliyetli cihaz üretilmiştir (Chaabouni vd., 2004). Özel uygulamalara bağlı olarak birkaç farklı tipte oksijen sensörü vardır, bazı sensörler oksijen içeriğine bağlı olarak bir potansiyometrik veya amperometrik sinyal elde etmek için elektrokimyasal hücreler kullanır (Gimenez vd., 2014). Potansiyometrik, amperometrik ve yarıiletken sensörler

oksijen sensörlerinin çeşitlerindendir. Bu sensörlerin tümü 300-1000°C arasında değişen yüksek sıcaklıklarda çalışır ve zorlu ortamlarda kullanılabilir (Ramamoorthy vd., 2003). Isıtma, adsorpsiyon-desorpsiyon kinetiğini korumak için gereklidir. Bu sayede sensör doygunluğu önlenir ve ölçüm hızı iyileştirilir (Xu vd., 2000). Son yıllarda, metal oksit malzemelerin direncinin, ortamdaki oksijen kısmi basıncına güçlü bir şekilde bağlı olduğu gösterilmiştir. Potansiyometrik veya amperometrik sensörler ile karşılaştırıldığında, bu dirençli oksijen sensörleri çok daha basit ve daha küçüktür. Ancak, bu sensörler normalde yüksek sıcaklıklarda çalıştırılır. Son zamanlarda, ZnO bazlı oksijen gazı sensörünün oda sıcaklığında da çalışabileceği gösterilmiştir (Lu vd., 2009). Oksijen gazı sensörleri için hassasiyet, seçicilik, tekrar üretilebilirlik, hızlı tepki süresi ve düşük çalışma sıcaklığı gibi çeşitli özellikler göz önünde bulundurulur (Chaabouni vd., 2004).

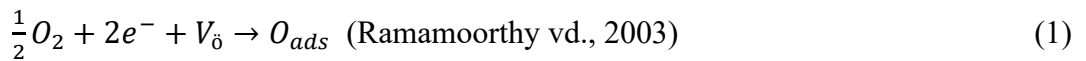
Bir sensör tipik olarak üç parametre ile karakterize edilir: hassasiyet, seçicilik ve tepki süresi. Hassasiyet, verilen koşullar altında sensörün test gazını kantitatif olarak ölçme yeteneğidir. Algılama sınırı olarak da adlandırılır. Kullanılan malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine tabidir. Seçicilik, sensörün belirli bir gazı engelsiz algılayabilmesidir. Yani seçicilik, sensörün diğer kimyasal bileşiklere cevap vermeden veya bunlara müdahale etmeden sadece belirli bir gazı (oksijeni) ölçme yeteneğidir. Oksijenin saptanması genellikle zordur. Çünkü çapraz hassasiyet diğer kimyasal türlerle etkileşime neden olabilir, bazı doğru olmayan sinyallerin verilmesine sebep olabilir veya oksijen sinyal seviyesini azaltabilir. Tepki süresi, gaz konsantrasyonu değişikliğiyle maksimum sinyal değişikliğinin ne kadar hızlı gerçekleştirildiğinin bir ölçüsüdür. Bu parametrelere ek olarak kararlılık, boyut, tersinirlik, güvenilirlik, dinamik aralık bir sensörün karakterizasyonunu tanımlar (Ramamoorthy vd., 2003; Schwank ve DiBattista, 1999).

Diğer oksijen sensörleriyle karşılaştırıldığında, yarı iletken oksit oksijen sensörleri birçok avantaj gösterir (Xu vd., 2000). Çinko oksit oksijen sensörleri yarıiletken metal oksit oksijen sensörleri kategorisine girmektedir. Yarı iletken oksit sensör teknolojisi; yeni sensör malzemelerinde, cihaz boyutunu küçültmede ve MEMS (mikro elektromekanik sistem) cihazlarında yeni gelişmelere olanak sağlamaktadır (Williams, 1999). Temel olarak, yarı iletken oksitlerin çoğunluğunun elektriksel özellikleri, tepkimeye giren gaz türlerine göre değişir. Oksit yarı iletken tipi oksijen sensörlerinin prensibi, oksitleyici yarı iletkenlerin, ortamdaki atmosferin kısmi oksijen basıncına göre oksitlenmesi veya oksit yarı iletkeninin azaltılmasına bağlı olarak direnç değişikliğine

dayanır (Takeuchi, 1988). Gaza maruz kaldığında malzemenin iletkenliğindeki değişim, malzemedeki oksijen derişimindeki değişimden kaynaklanmaktadır. Bu kusur yapısının bir yansımasıdır (Sberveglieri, 1995). Gupta vd. (2010) bu sensörlerin gaz algılama mekanizmasını şöyle tanımlamışlardır: “Bu sensörlerin gaz algılama mekanizması, taşıyıcı yoğunluğu ve iletkenlikte değişime neden olan yarı iletken malzemeden elektronları uyaran oksit yüzeyindeki atmosferik oksijenin adsorpsiyonunu içerir. Oksitleyici veya indirgenmiş gazlarla etkileşime girdiğinde, adsorbe edilmiş oksijen konsantrasyonu ve bunun sonucu olarak iletkenlik değişir. İletkenlikteki değişim, gaz konsantrasyonunun bir ölçüsüdür.” Xu vd., (2000) ise yarıiletken oksit sensörlerin yüzey iletim mekanizmasının ana hatlarını şöyle tanımlamışlardır: “Yarı iletken okside dayalı oksijen sensörlerinin oksijene duyarlı temel mekanizması, elektrik iletkenliğinin oksijen kısmi basıncına olan güçlü bağımlılıklarıdır. Düşük ve orta sıcaklıklarda (yaklaşık 300-500°C), oksit tanesinin yüzeyinde ve tanecik sınırlarında oksijenin kimyasal olarak emilimi, taneler arasında yüzey oksijen iyonlarının ve Schottky bariyerlerinin oluşumuna yol açar. Yüzey oksijen iyonlarının yoğunluğu ve Schottky engellerin yüksekliği ve genişliği, çevresindeki atmosferdeki oksijen kısmi basıncına bağlıdır.” Lu vd. (2009), ZnO sensörlerin gaz algılamasını şöyle tanımlamışlardır: “ZnO ile ilgili gaz algılaması, genellikle oksidin oksit yüzeyinde kimyasal olarak emilimini, ardından da kimyasal olarak emilmiş oksijen ve hedef gaz molekülleri arasındaki reaksiyon sırasında yük aktarımını ve sensör elemanın yüzey direncinin değişimini içerir.”

Biriktirme parametreleri filmin mikro yapısında önemli bir rol oynar ve sonuç olarak gaz algılama özellikleri üzerinde güçlü bir etkiye sahip olabilir. Biriktirme sıcaklığı arttıkça filmin tanecik boyutunun ve direncinin düştüğü görülmüştür. (Chaabouni vd., 2004)

Aşağıdaki reaksiyonla yüksek sıcaklıklarda oksit yarıiletken yüzeyinde oksijen adsorbatları (yüzeyde tutunan malzeme) oluşur (Ramamoorthy vd., 2003) .



V_o : oksijen boşlukları

Oksit yarıiletken sensörlerdeki elektriksel iletim ve oksijen kısmi basıncı arasındaki ilişki aşağıdaki formülle verilir.

$$\sigma = A \exp \left(-\frac{E_A}{kT} \right) P_{O_2}^m \text{ (Moseley, 1992)} \quad (2)$$

σ : elektronik iletkenlik

A: bir sabit

E_A : iletim için aktivasyon enerjisi

k: Boltzman Sabiti ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K)

P: oksijen kısmi basıncı

m: taşıyıcının tipi (n veya p) hem de yarıiletkendeki kusurlar (örn. oksijen boşluğu) tarafından belirlenen bir parametredir. (Xu vd., 2000)

P tipinde m pozitif, n tipinde negatiftir. $1/m$ 'nin mutlak değeri ise oksijen kısmi basıncına karşı elektrik iletiminin hassasiyetini belirtir. (Xu vd., 2000)

Oksijen boşlukları $V_{\bar{O}}$ içeren n tipi bir yarıiletken için denklemin 1 için denge sabiti şu şekilde verilir:

$$K = [V_{\bar{O}}] n^2 (P_{O_2})^{1/2} \text{ (Ramamoorthy vd., 2003)} \quad (3)$$

n: elektron konsantrasyonu

Yük dengesi için oksijen boşluklarının konsantrasyonu $V_{\bar{O}} = n/2$ 'dir. Öyleyse;

$$K = \frac{n^3}{2} (P_{O_2})^{1/2} \text{ halini alır.} \quad (4)$$

İletim bandındaki elektron konsantrasyonu için $n \propto (P_{O_2})^{-\frac{1}{6}}$, ($m = -1/6$) bağıntısı vardır. $|m|$ değeri sensörün hassasiyetini gösterir. Eğer bu değer yüksekse sensörün hassasiyeti de yüksektir (Ramamoorthy vd., 2003).

Dirençteki değişim;

$$[(R_0 - R) / R_0] * 100 \text{ (\%)} \text{ ile ifade edilir. (Chaabouni vd., 2004).} \quad (5)$$

R_0 : hava ortamındaki sensörün elektriksel direnç

R: test gazı uygulandıktan sonraki elektriksel direnç (Chaabouni vd., 2004).

Yarı iletken metal oksitler arasında, çinko oksit (ZnO), en yaygın olarak kullanılan

gaz algılama materyallerinden biridir (Gupta vd., 2010). ZnO ince filmlerini kullanan gaz sensörleri kavramı ilk önce Seiyama vd. (1962) tarafından önerilmiştir. Seiyama vd. (1962) ZnO'nun elektrik iletkenliğinin havadaki reaktif gazların varlığı ile büyük ölçüde değişebileceğini keşfetmiş ve metal oksit yarı iletkenlerinin gaz sensörleri olarak uygulanmasına dair çok büyük raporlar sunmuşlardır (Ahn vd., 2008). ZnO gaz sensörleri; kalın filmler, ince filmler, heteroeklemler, nanoparçacıklar ve nanoteller şeklinde üretilebilir (Lu vd., 2009).

Şimdiye kadar ZnO temelli elemanlar, uçucu ve diğer radikal gazlara karşı kimyasal duyarlılıkları, yüksek kimyasal stabiliteleri, doping işlemlerine uygunlukları, toksisite olmayan ve düşük maliyetleri nedeniyle gaz sensörleri olarak büyük ilgi görmüştür. Ayrıca, ZnO filmlerinin fiziksel özellikleri genellikle biriktirme parametrelerine ve tavlama sonrası gibi biriktirme sonrası koşullara bağlıdır (Suchea vd., 2006). ZnO; hidrokarbonlar, H₂, oksijen, H₂O gibi birçok maddeye karşı hassastır ve yeterli derecede bir stabiliteye sahiptir. Dahası, sağlamdır, hızlı bir tepkiye sahiptir (Chaabouni vd., 2004). İnce bir film formundaki çinko oksit, iyi bir hassasiyetle orta sıcaklıklarda (400-500 °C) bir oksijen sensörü olarak kullanılabilir (Sberveglia vd., 1992). Bununla birlikte, Chaabouni vd. sensörün 400-500°C arasında çalışmasını dezavantaj olarak tanımlamışlar; zayıf gaz seçiciliği ve nispeten düşük gaz hassasiyeti olmasını da dezavantajlara eklemiştir (Chaabouni vd., 2004). Lu vd. (2009) ise dezavantajlarını şöyle tanımlamışlardır: “Bu sensörlerin yapısı karmaşıktır ve boyutlarını küçültmek zordur.”

Gaz sensörü olarak kullanılan metal oksitlerdeki kritik hususlardan biri, algılama özelliklerini değiştirmek için malzemelerin elektronik ve yapısal özelliklerini kontrol etmektir. Bu özellikleri değiştirmek için çeşitli teknikler vardır (Chaabouni vd., 2004).

Metal oksit sensörleri tipik olarak, farklı oksijen konsantrasyonlarına maruz kaldıklarında direnci değişen ısıtılmış yarı iletken filmler kullanır. Adsorpsiyon-desorpsiyon kinetiğini korumak için ısıtma gereklidir, böylece sensör doygunluğu önlenir ve ölçüm hızı arttırılır (Gimenez vd., 2014). N + n birleşik yapısına dayanan yeni tip yarı iletken gaz sensörleri, mevcut yarı iletken sensörlerin seçicilik ve termal kararlılık kusurlarının üstesinden gelebilir (Chaabouni vd., 2004).

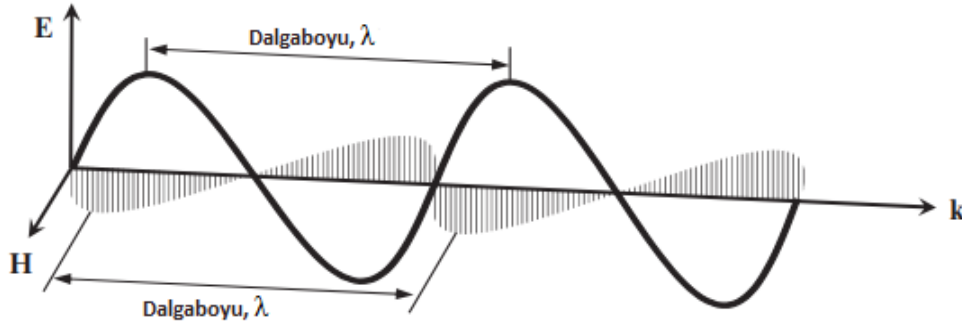
1.4. Yapısal Karakterizasyon

1.4.1. X Işını Kırınımı

Yüksek enerjiye ve ivmeye sahip elektronların metal bir hedef üzerindeki atomlar ile çarpışması sonucu yavaşlaması ya da bu çarpışmalar ile atomların iç yörüngelerinde bulunan elektronların elektronik geçişleriyle oluşan kısa boylu elektromanyetik ışınlar x ışınları denir. Hızlandırılmış elektronların ağır olan atom çekirdekleri yakınından ilerlerken yavaşlaması sonucu enerjisinin büyük bir miktarını x ışınına dönüştürmesi sonucu oluşur (Kabak, 2004).

Kısa boylu elektromanyetik dalgalardan olan x-ışınları 1895'te Alman fizikçi Roentgen tarafından keşfedilmiştir. Sıradan ışığın aksine, bu ışınlar görünmezdi ancak düz bir şekilde hareket ediyor ve fotoğraf filmini ışıkla aynı şekilde etkiliyorlardı. Diğer yandan, insan vücudundan, ahşaptan, oldukça kalın metal parçalardan ve diğer "opak" nesnelerden kolayca geçebilirlerdi (Pecharsky vd., 2009).

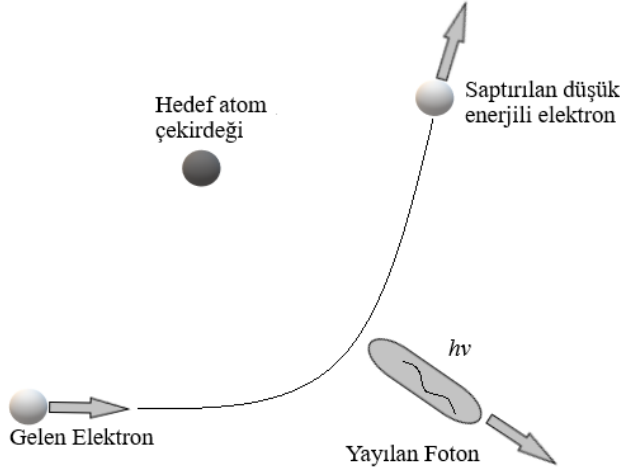
Elektromanyetik radyasyon, elektrik yükü her hızlandığında veya yavaşladığında üretilir. Elektrik (E) ve manyetik (H) vektörlerinin birbirine ve dalganın yayılma vektörüne (k) dik olduğu enine dalgalardan oluşur (Şekil 12) (Pecharsky vd., 2009).



Şekil 12. Elektrik (E) ve manyetik (H) vektörlerin karşılıklı olarak dik olduğu ve her ikisinin de dalganın yayılma vektörünün (k) yönüne dik olduğu enine elektromanyetik dalganın şeması (Pecharsky vd., 2009)

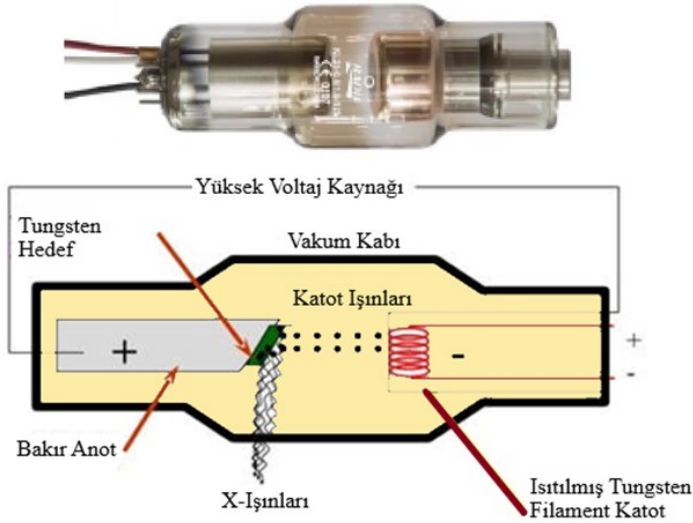
X ışınlarının dalga boyu $0.1 \text{ \AA} < \lambda < 100 \text{ \AA}$ arasında değişir. Dalga boyu, λ , iki komşu dalga tepesi arasındaki mesafedir. X ışınları, γ ışınları ve mor ötesi (ultraviyole) ışınları arasındaki bölgede yer alırlar (Şekil 15). Bu ışınlar az girici (büyük dalga boylu) ve çok girici (küçük dalga boylu) olarak ikiye ayrılırlar (Kabak, 2004). Görünür ışığın dalga boyu $4000\text{-}8000 \text{ \AA}$ aralığındayken, kırınımında kullanılan x-ışınlarının dalga boyları

yaklaşık 0.5-2.5 Å aralığındadır (Pecharsky ve Zavalij, 2009). Klasik x ışınları spektroskopisi yaklaşık 0.1 ile 25 Å arasındadır (Kabak, 2004).



Şekil 13. Elektronun yavaşlaması ile x ışının elde edilmesi (Kabak, 2004)

Şekil 13’de hızlandırılmış elektronlar yüklü atomdan saçılır ve bu elektronun yaklaşması sebebiyle atomun enerji seviyeleri değişir. Enerji seviyeleri değişen elektronlardan dolayı da x ışınları ortaya çıkar.

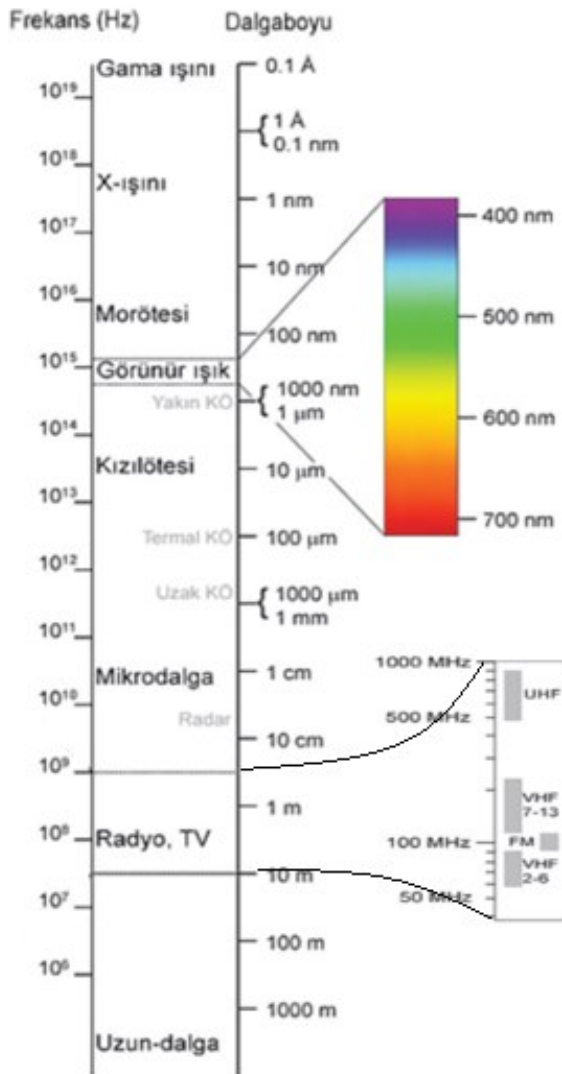


Şekil 14. x ışını kaynağı (Yazıcı, 2015)

X ışını tüpleri anot (pozitif elektrot) ve katottan (negatif elektrot) oluşturulmuş havası alınmış bir tüptür (Şekil 14). Çoğunlukla ağır bakır bir blok üstüne hedef metal kaplanmasıyla veya yerleştirilmesi ile anot yapılır. Tungstenden yapılmış katot ısı

verildiğinde elektron salınımı yapan flamandır. Hedef olarak ise kullanım amacına göre tungsten, kobalt, bakır, molibden, radyum, gümüş, demir, skandiyum, krom gibi metaller kullanılabilir. Elektronları serbest bırakmak ve hızlandırmak için yüksek gerilim kaynakları kullanılır.

X-ışını kırınımı maddenin yapısının araştırılması için kullanılan bir yöntemdir. 1912’de Alman fizikçi Max von Laue tarafından, x ışınlarının kristal yapı içerisinde kristallerden kırınıma uğradığı keşfedilmiştir. Başlarda x-ışını kırınımı sadece kristal yapının belirlenmesi için kullanılmış olsa da daha sonraları kimyasal analiz, stres ölçümü, parçacık büyüklüğü gibi çeşitli analizlerden karmaşık biyolojik yapıların çözümüne kadar birçok alanda kullanılmıştır. (Pecharsky & Zavalij, 2009) (Kabak, 2004)



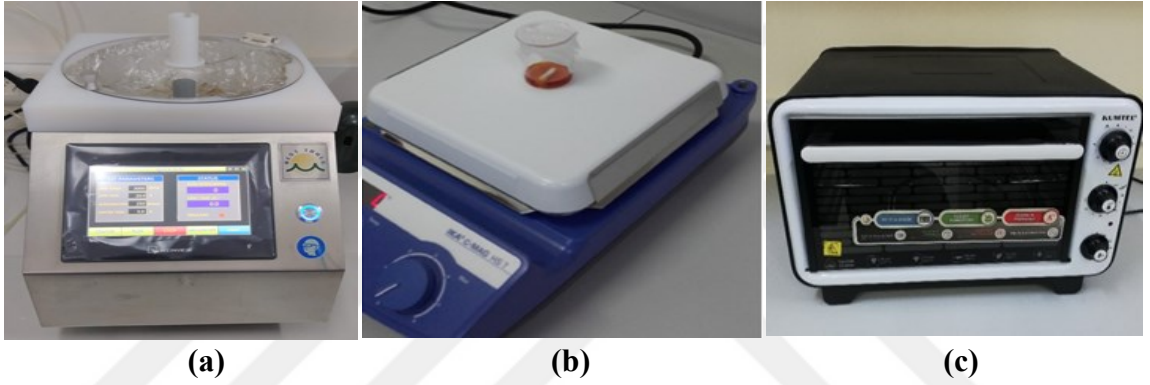
Şekil 15. Elektromanyetik Spektrum (Çerezci vd., 2012)

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal

İndiyum Kalay Oksit (ITO) üzerinde çinko oksit (ZnO) ince film üretmek için 160 Ω dirence sahip ITO kullanılmıştır.

Çalışmalar sırasında ISOLAB Laborgerate GmbH ultrasonik temizleyici, RADWAG AS220.R2 hassas terazi, IKA C-MAG HS 7 manyetik karıştırıcı, Weinview Best Tools spin kaplama makinesi, Kuntel fırın kullanılmıştır.



Şekil 16. (a) Spin kaplama makinesi, (b) Manyetik karıştırıcı, (c) Tavlama işleminin yapıldığı fırın

2.2. Yöntem

Bu çalışmada altlık olarak 160 Ω dirençli indiyum kalay oksit (ITO) kullanılmıştır. ITO üzerinden kontak ucu alabilmek için altlığın kenarları alüminyum folyo ile kapatılmış bu sayede kapatılan kısım üzerinde film büyümesi engellenmiştir. Film büyütüldükten sonra alüminyum folyolar ITO üzerinden çıkarılmıştır.

İlk olarak kullanılacak tüm balon jojeler ultrasonik temizleyici kullanılarak 10 dakika aseton ve metanol kullanılarak temizlenmiştir. Daha sonra saf su ile yıkanıp 5 dk etil alkol içinde cihazla temizlenmiştir.

Filmi büyötmek için sol çözeltisi hazırlanmıştır. 0,6 M çinko asetat dihidrat ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), 1:1 oranında stabilizör olarak monoethanolamine ($NH_2CH_2CH_2 - OH$) ve çözücü olarak 5 ml 2-metoksietanol ($C_3H_8O_2$) kullanılmıştır. Çinko asetat dihidratın moleküler ağırlığı 219,5366 gr/mol'dür.

$$M = \frac{n}{V}, \quad 0,6M = \frac{n}{5 \times 10^{-3} l}, \quad n = 30 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad (6)$$

$$n = \frac{m}{m_a}, \quad 30 \times 10^{-4} \text{ mol} = \frac{m}{219,5366 \text{ gr/mol}}, \quad m = 0,66 \text{ gr} \quad (7)$$

- 0,66 gr çinko asetat dihidrat kullanılmıştır.
- Monoethanolamine için moleküler ağırlık 61,08 gr/mol'dür.

$$M = \frac{n}{V}, \quad n = M \cdot V = (0,6M) \cdot (5 \times 10^{-3} l) = 30 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n = \frac{m}{m_a}, \quad m = (30 \times 10^{-4} \text{ mol}) \cdot (61,08 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}) = 0,18 \text{ gr}$$

$$d = \frac{m}{V}, \quad d = 1,012 \text{ gr/cm}^3, \quad v = \frac{m}{d} = \frac{0,18 \text{ gr}}{1,012 \text{ gr/cm}^3} = 180 \mu l \quad (8)$$

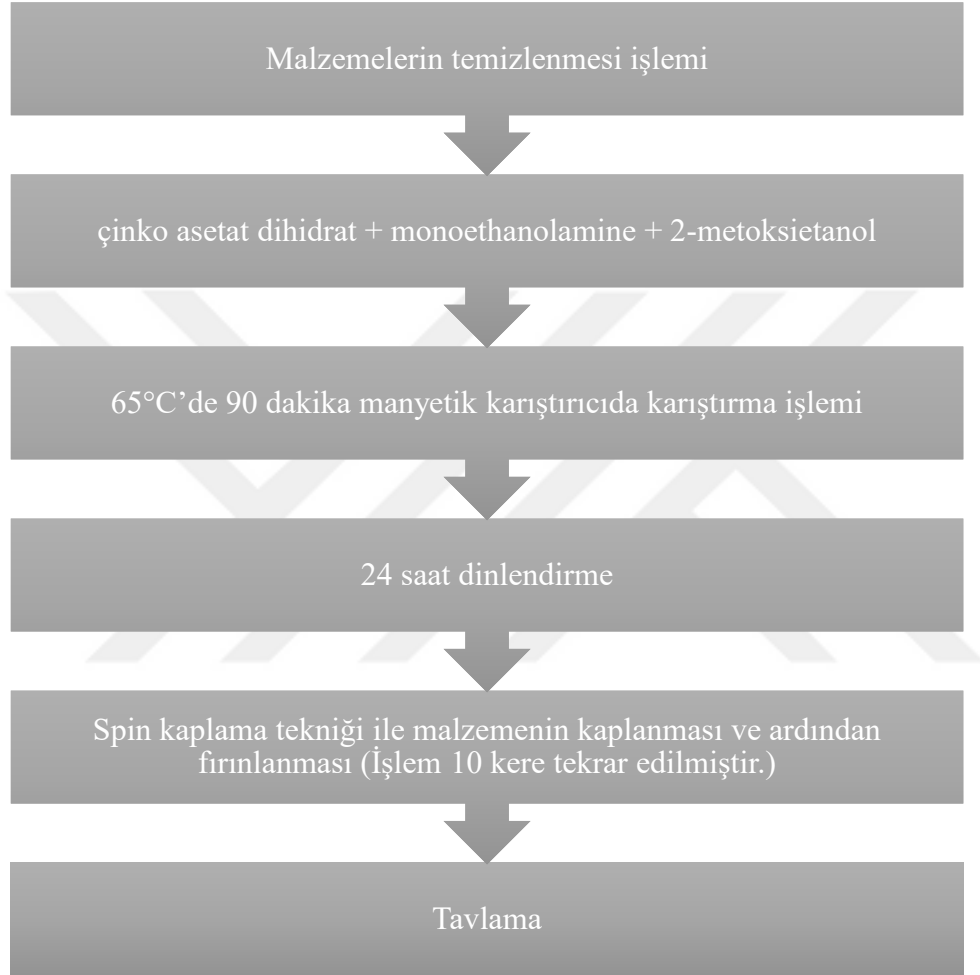
Sol-gel spin kaplama yöntemi kullanarak iyi kalitede bir film üretmenin anahtarı temiz, şeffaf ve homojen bir çözelti hazırlamaktır. Yukarıda verilen oranlarda oluşturulan sol çözeltisi kolloidal parçacıkların oluşması ve jel oluşumunun sağlanması için 65°C'de 90 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. İçinde yukarıda verilen miktarlarda çinko asetat dihidrat, monoethanolamine ve 2-metoksietanol bulunan sol çözeltisi 24 saat dinlendirmeye alınmıştır.



Şekil 17. Üretilen numune

Ultrasonik temizleyiciyle temizlenen ITO altlık spin kaplama makinesine yerleştirilmiş, üzerine 90 µl sol çözeltisinden damlatıldıktan sonra 20 saniye 3000 rpm'de ITO üzerine film biriktirilmiştir. Sonrasında 200°C'ye ısıtılmış fırında 3 dakika

fırınlanmıştır. Bu kurutma işleminin sebebi üzerindeki çözücü ve organik atıkları uzaklaştırmaktır. Bu işlem yeterli kalınlığa ve istenen film kalitesine ulaşmak için 10 kere tekrarlanmıştır. Daha sonra kapatılan sıcak fırının içinde 24 saat bekletilmiştir. Üretilen numune Şekil 17’de görülmektedir.



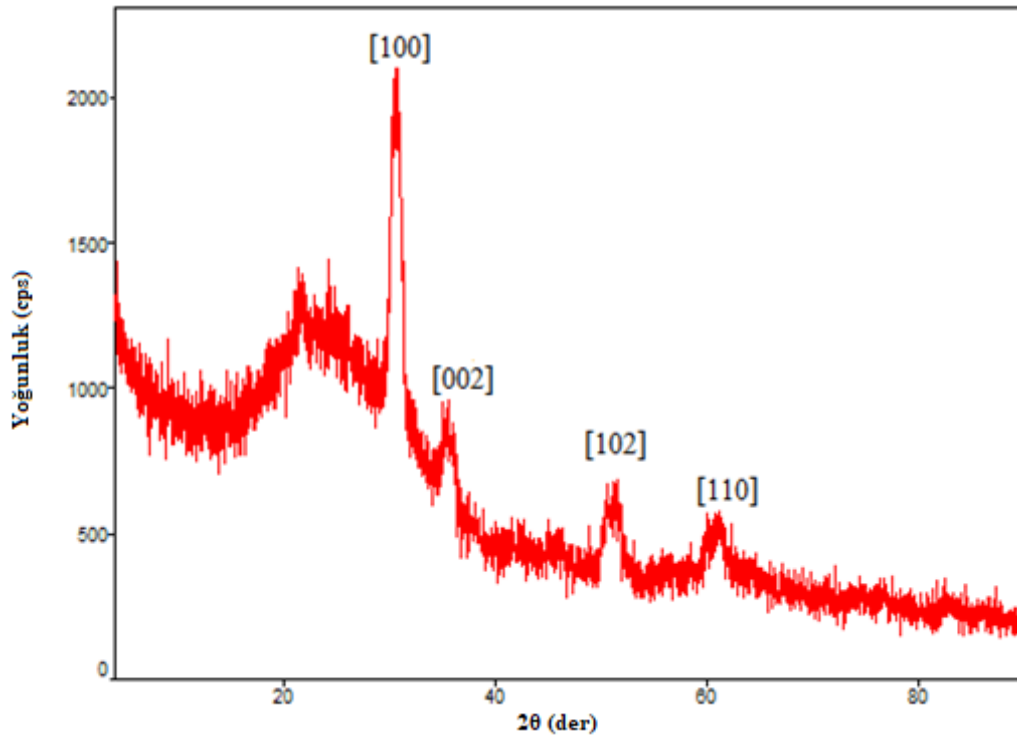
Şekil 18. Sol-gel tekniği ile hazırlanan çinko oksit ince filmin hazırlanma süreci

3.TARTIŞMA VE SONUÇLAR

3.1. Üretilen Çinko Oksit Filmin XRD Sonuçları

160 Ω dirençli indiyum kalay oksit (ITO) üzerinde 0,6 M başlangıç çözeltisi kullanılarak 200°C kalsinasyon sıcaklığında biriktirilen ZnO ince filmin karakterizasyonunu analiz edebilmek için XRD yöntemi kullanılmıştır. Sol-gel spin

kaplama tekniği ile üretilen ZnO nanopartiküllerin faz yapıları x-ışını difraktometre cihazı ile 40 kV ve 30 mA değerlerinde CuK α radyasyonu kullanılarak analiz edilmiştir. Elde edilen sonuç şekil 19’da sunulmuştur. Grafik incelediğinde 30.87, 35.45, 50.98, 60.90 açılarında 4 adet pik tespit edilmiştir. Bu karakteristik piklerin sırasıyla [100], [002], [102] ve [110] düzlemlerine karşılık geldiği ve kırınım deseni incelendiğinde hekzagonal wurtzite kristal yapısında olduğu gözlemlenmiştir (JCPDS 36-1451).



Şekil 19. ITO altlık üzerinde büyütülen ZnO ince filmin x ışını kırınım deseni

Kullanılan malzemenin kristal büyüklüğünü Depye-Scherrer denklemini kullanarak kırınım desenlerinden hesaplanabilir. Bu denklem bize x ışını kırınımı ardından elde edilen pikin açısı, fwhm değeri yani pikin maksimum şiddetinin gözlemlendiği açıdaki yarı yükseklik genişliği ve kristal boyutu arasındaki ilişkiyi verir.

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (9)$$

$$\sin \theta = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot d_{hkl}} \quad (10)$$

$$d_{hkl}^2 = \frac{3}{4} \frac{a^2}{h^2 + hk + k^2} + \frac{c^2}{l^2} \quad (11)$$

D: kristal boyutu (nm)

β : kırınım yoluyla elde edilmiş pikin yarı yüksekliğindeki genişliği (rad)

λ : kırınımında kullanılan x ışınının dalga boyu (CuK α = 1,54 Å)

d: düzlemler arası mesafe (Å)

θ : Bragg açısı

K: düzeltme faktörü (ZnO nanopartikülleri için değeri 0,9 olarak alınır.) (Özbay vd., 2014).

Yukarıdaki formüllere göre hesaplanan D, a, c ve XRD sonuçlarından elde edilen θ , β , d değerleri aşağıdaki tabloda gösterilmiştir. Ortalama tane boyutu 3 nm bulunmuştur.

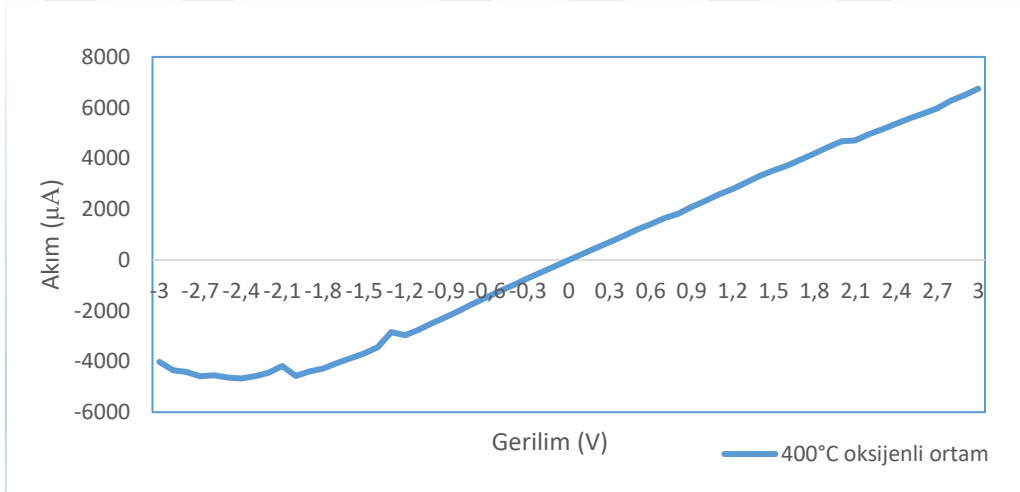
Tablo 2. XRD sonuçlarına göre hesaplanan ve elde edilen bazı değerler

2 θ (der)	β (der) FWHM	D (nm)	Ortalama D (nm)	d (Å)	hkl	a(Å)	c(Å)
30,87	2,60	3	3	3	100	3	5
35,45	6,10	1		3	002	2	4
50,98	1,61	5		2	102	1	2
60,90	2,40	4		2	110	3	5

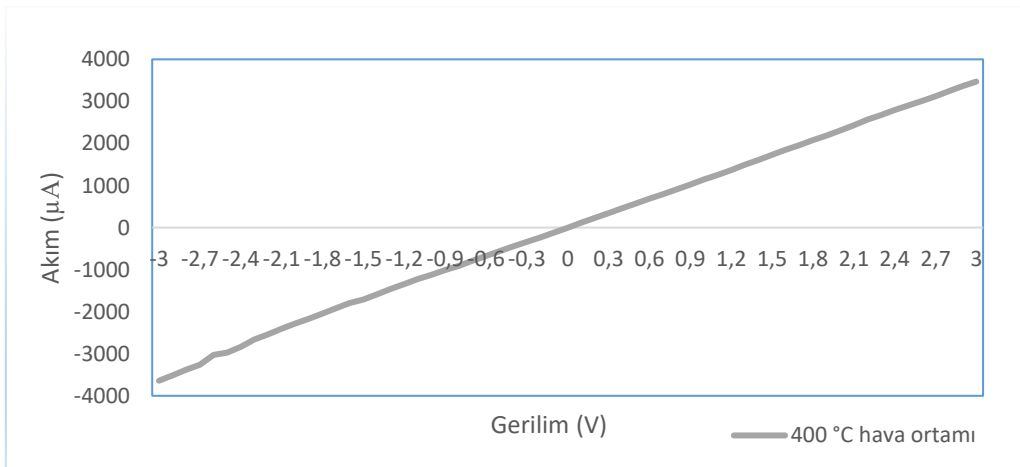
Temel vd.(2017)' nin "Sol-gel döndürerek kaplama tekniği ile saydam iletken ZnO ince filmlerin üretilmesi ve karakterizasyonu" adlı makalelerinde ürettikleri çeşitli ince filmler arasında 3000 rpm hızında 400°C'de 9 katmanlı olarak üretilen ZnO ince filmin değerleri incelendiğinde fwhm değerinin 0,23, D'nin ise 43 nm olduğu görülmektedir. Sol-gel tekniği çok aşamalı bir üretim tekniğidir ve her bir adımdaki farklılıklar çok farklı sonuçlarla karşılaşılmasına sebebiyet verebilir. Znaidi (2010) 'ye göre ZnO ince filmlerde dokunun evrimi üzerinde öncülün derişimi ve yapısı, ilave edilen türlerin yoğunluğu ve yapısı, kaplanma hızı ve metodu, kullanılan altlığın yapısı, kullanılan malzemelerin ön ısıtma işlemi görüp görmemesi, kullanılan çözücünün türü, ortamın asiditesi önemli bir rol oynar. İşte bu sebeple aslında sonuçların çok farklı çıkması oldukça normal bir durum olarak görülebilir.

3.2. Üretilen Çinko Oksit Filmin Akım Gerilim Karakteristiği

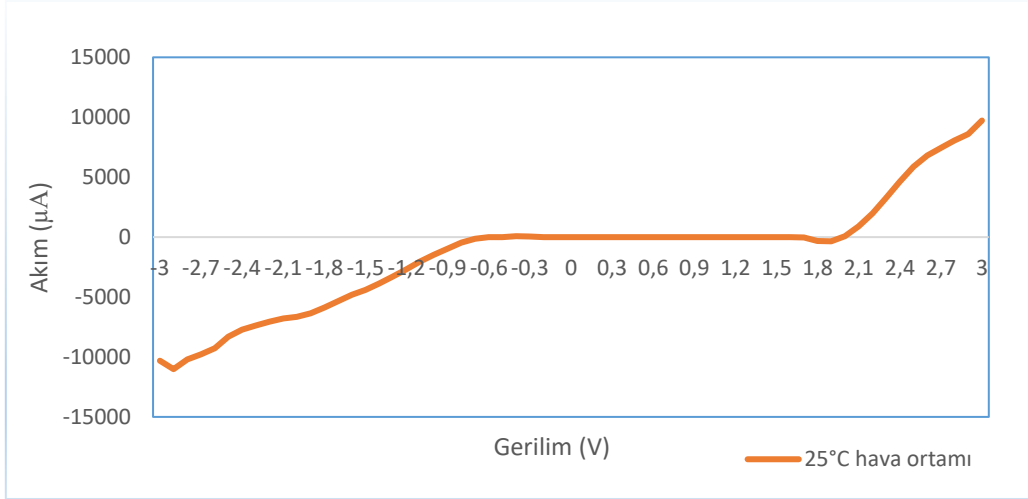
25°C oda sıcaklığında ve 400°C altlık sıcaklığında oksijen ortamında (Şekil 20) ve hava ortamında (Şekil 21) yapılan farklı ölçümlere göre büyütülen çinko oksit ince film üzerinden geçen akım, gerilimle birlikte değişim göstermektedir. 400°C altlık sıcaklığında oksijen ortamında -3 V'tan -2,3 V'a kadar akımda 500 mikroamperlik bir artış görülmüştür. Gerilim büyüklüğünün -2,3 V'tan sıfıra yaklaşmasıyla akım da lineer bir şekilde sıfıra yaklaşmış ve gerilimin artmasıyla akım da lineer artış göstermiştir. 400°C altlık sıcaklığında hava ortamında ise akım gerilimle doğru orantılı olarak değişim göstermiştir.



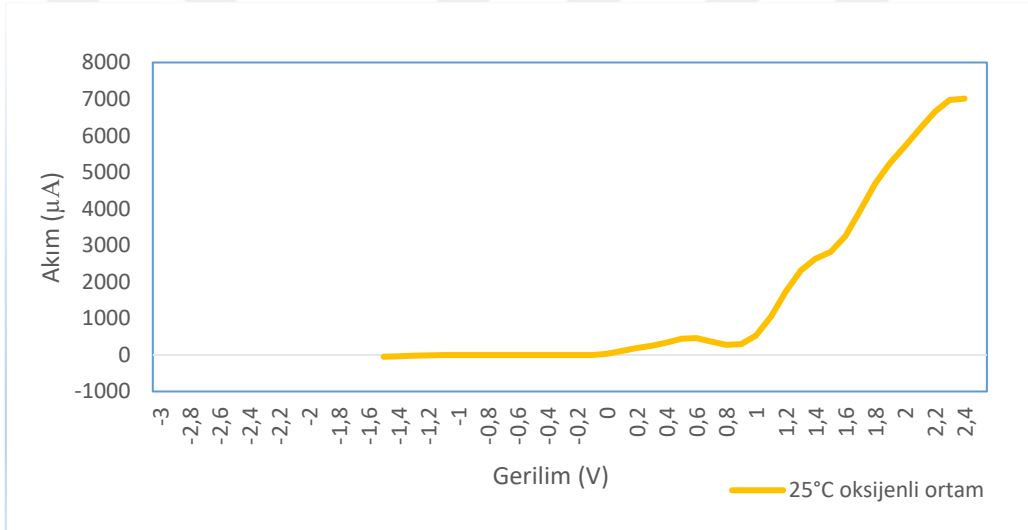
Şekil 20. Sol-gel spin kaplama yöntemi ile büyütülen ince filmin 400°C altlık sıcaklığında oksijen ortamındaki akım gerilim karakteristiği



Şekil 21. Sol-gel spin kaplama yöntemi ile büyütülen ince filmin 400°C altlık sıcaklığında hava ortamındaki akım gerilim karakteristiği

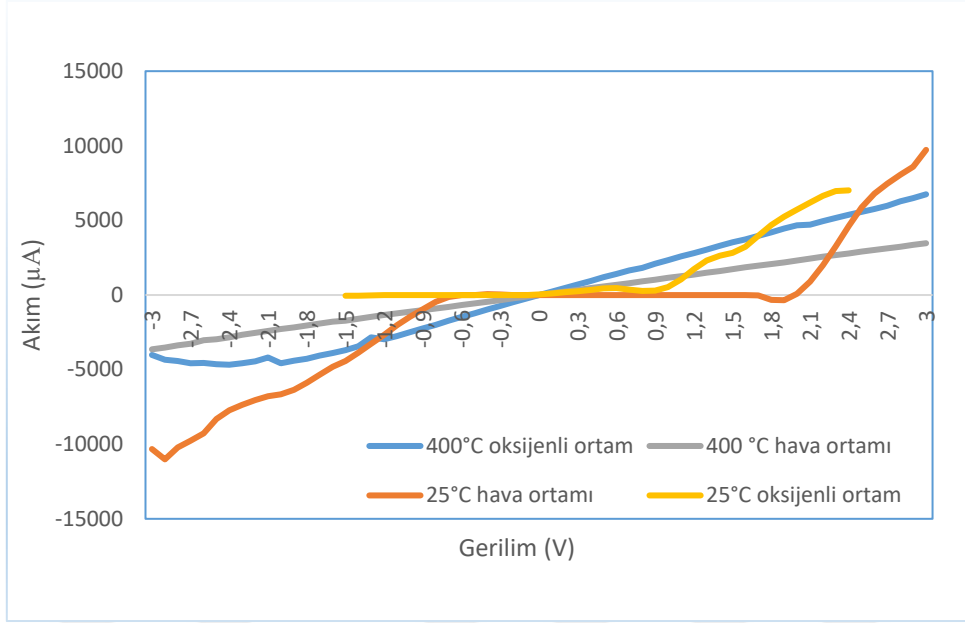


Şekil 22. Sol-gel spin kaplama yöntemi ile büyütülen ince filmin 25°C altlık sıcaklığında hava ortamındaki akım gerilim karakteristiği



Şekil 23. Sol-gel spin kaplama yöntemi ile büyütülen ince filmin 25°C altlık sıcaklığında oksijen ortamındaki akım gerilim karakteristiği

25°C oda sıcaklığında hava ortamında -3 V ile -0,9 V aralığında akım büyüklüğü gerilimin azalmasıyla azalış; -0,9 V ve 1,8 V aralığında sıfır, diğer aralıklarda ise lineer bir artış göstermiştir (Şekil 22). 25°C oksijen ortamında ise akımın 0,9 V değerinden büyük değerlerde lineer bir artış gösterdiği görülmüştür (Şekil 23).



Şekil 24. Sol-gel spin kaplama yöntemi ile büyütülen ince filmin farklı ortam ve sıcaklıklardaki akım gerilim karakteristiği

Şekil 24'te 25°C oda sıcaklığında hava ve oksijen ortamında; 400°C altlık sıcaklığında oksijen ve hava ortamında elde edilen sonuçların karşılaştırmalı grafiği verilmiştir. Şekil incelendiğinde ortama oksijen verildiğinde akımda artışın olduğu yani direncin düştüğü gözlemlenmiştir.

Tablo 3. Elektriksel ölçüm sonuçlarına göre 400°C altlık sıcaklığında elde edilen bazı değerler

Gerilim (V)	Akım (μA) (Oksijenli ortam)	Akım (μA) (Hava ortamı)	Akımdaki Değişim Oranı
0,2	471	232	2,03
0,4	945	458	2,06
1	2324	1145	2,03
1,2	2796	1364	2,05
1,9	4447	2187	2,03

Ortalama olarak 3 nm boyutunda kristallerden oluşmuş ince filme 400°C altlık üzerinde oksijen uygulandığında üzerinden geçen akımın 400°C hava ortamına göre neredeyse 2 katına çıktığı gözlemlenmiştir. Örneğin grafiği incelediğimizde uygulanan gerilim 1,2 V iken 400°C altlık üzerinde hava ortamında akım 1364 μA iken 400°C altlık üzerinde oksijen ortamında akım 2796 μA ölçülmüştür. Gerilim 1,9 V iken 400°C altlık

üzerinde oksijen ortamında akım 4447 μA iken 400°C altlık üzerinde hava ortamında akım 2187 μA ölçülmüştür. Ortalama olarak direnç değişimi 1,95 oranında bulunmuştur.

Gupta vd.(2010)'nin "Development of gas sensors using ZnO nanostructures" adlı makalelerinde, yarıiletken oksijen sensörlerinin gaz algılama mekanizmasını, taşıyıcı yoğunluğu ve iletkenlikte değişime neden olan yarı iletken malzemeden elektronları uyaran oksit yüzeyindeki atmosferik oksijenin adsorpsiyonu olarak tanımlamışlardır. Oksitleyici veya indirgenmiş gazlarla etkileşime girdiğinde, adsorbe edilmiş oksijen konsantrasyonu ve bunun sonucu olarak iletkenliğin değişeceğinden ve iletkenlikteki değişimin, gaz konsantrasyonunun bir ölçüsü olacağından bahsetmişlerdir. Lu vd.(2009)'nin, "ZnO Nanowire-Based Oxygen Gas Sensor" adlı makalelerinde ZnO'nun gaz algılamasını; oksidin oksit yüzeyinde kimyasal olarak emilimi, ardından da kimyasal olarak emilmiş oksijen ve hedef gaz molekülleri arasındaki reaksiyon sırasında yük aktarımı ve sensör elemanının yüzey direncinin değişimi olarak tanımlamışlardır. Bu bilgilere dayanarak n tipi malzemenin direncinin artması beklenir. Alınan sonuçlara göre sensörün direncinin oksijenle birlikte azalmasının sebebi, malzemedeki oksijen boşluklarının çok az olması ile açıklanabilir. Emilen oksijenin düzgün kristal yapı içerisinde yeterli boşluk bulamayarak ara bölgelere yerleşmesiyle birlikte tuzak seviyeler oluşturarak özellikle yüksek sıcaklıklarda elektronların hareketi için yeni alternatifler oluşturmuştur. Böylelikle üretilen ince filmin gaz algılama mekanizmasının doğru çalıştığını, oksijen konsantrasyonu değişince iletkenliğinin değiştiği gözlemlenmiştir.

Takeuchi (1987)'nin "Oxygen Sensors" makalesinde, zirkonya ince filmin değişen oksijen konsantrasyonu durumunda akım gerilim karakteristiği incelendiğinde oksijen konsantrasyonu arttığında gerilimin artmasıyla akımın da arttığı gözlemlenebilmektedir. Ölçüm sonuçlarıyla karşılaştırıldığında 25°C sıcaklıkta buna benzer bir grafik yakalarken 400°C' de lineer artışlı bir grafik gözlemlenmiştir.

Kwon vd. (1995)'nin "Thick-film zinc-oxide gas sensor for the control of lean air-to-fuel ratio in domestic combustion systems" makalelerinde ise direnç sıcaklık ilişkisine bakıldığında 400 °C'ye kadar dirençte azalış gözlenirken, 400 °C ile 500 °C arasında keskin bir artış gözlenmiştir. 500 °C ile 700 °C arasında direnç sıcaklıktan etkilenmemiş ve 700 °C ile 800 °C arasında tekrar direnç azalmaya başlamıştır. Kwon vd. (1995), 400 °C'ye kadar olan sıcaklıkta direnç azalışının elektronların iletim bandındaki termal aktivasyonuna bağlanabileceğini belirtmişlerdir. 400 °C ile 500 °C arasındaki keskin direnç artışını, yüzeydeki kuvvetli oksijen adsorpsiyonuyla ilişkili görmüşlerdir. 500 °C

ile 700 °C arasında direnç, muhtemelen elektronların termal aktivasyonu ve oksijen adsorpsiyonunun iki rakip süreci denge durumuna ulaştığı için sıcaklık değişiminden fazla etkilenmez. Son olarak 700 °C ile 800 °C arasında direnç, muhtemelen baskın termal aktivasyon ve oksijen türlerinin desorpsiyonu nedeniyle tekrar azalır. 500-700°C sıcaklık aralığı, düşük sıcaklık bağımlılığı nedeniyle sensör çalışması için uygundur.

Bu tez çalışmasında günümüzde bir çok alanda kullanılan oksijen sensörleri incelenmiş, bu kapsamda yapılan çeşitli araştırmalar incelenmiş ve bu konuda kuramsal temeller olan yarıiletkenler, ince filmler, ince film üretim yöntemlerinden biri olan sol-gel spin kaplama tekniği, çinko oksit ve x ışını kırınımı araştırılmış olup çinko oksit ince filmlerin oksijen sensörü olarak kullanımının yapılıp yapılamayacağı araştırılmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre oksijen emilimi ile direnç değişimi gözlenmiş olup sol-gel yöntemi ile üretilmiş çinko oksit ince filmlerin oksijene tepki gösterdiği gözlemlenmiştir.

4. ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında oda sıcaklığında ve 400°C’ de sol-gel yöntemi ile üretilmiş çinko oksidin oksijene karşı elektriksel iletimi incelenmiştir ancak çalışmanın daha kapsamlı olması için farklı sıcaklıklardaki ölçümlere bakılabilir ve iletim süreçleri incelenebilir. Ayrıca farklı oksijen basınçlarındaki direnç değişimi de çalışma için faydalı olabilir. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında büyütülmüş ince filmlerin de farklı sıcaklıklardaki ve farklı basınçlardaki iletimi incelenebilir. Böylece farklı sıcaklık ve basınçlardaki sensör hassasiyeti gözlemlenebilir. Bir diğer önemli husus ise sensörün seçiciliğidir. Farklı gazlara karşı tepkisine ve hassasiyetine bakılarak oksijen sensörü olarak kullanılıp kullanılamayacağı daha doğru bir şekilde incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Ahn, M., Park, K.-S., Heo, J.-H., Park, J.-G., Kim, D.-W., Choi, K. J. and Lee, J.-H. (2008). Gas sensing properties of defect-controlled ZnO-nanowire gas sensor. *Applied Physics Letters*, 93, 263103. doi:10.1063/1.3046726
- Ahuja, R., Fast, L. and Eriksson, O. (1998). Elastic and high pressure properties of ZnO. *Journal of Applied Physics*, 83.
- Amir, D., Jamal, A. and Reza, G. (2018). Sol-gel process applications: A mini-review. *Nature Research Society*, 2. doi:10.11605/j.pnrs.201802008
- Aydoğan, Ş. (2011). *Katıhal Fiziği (Cilt 1.)*. Nobel Yayın Dağıtım.
- Bates, C. H., White, W. B. and Roy, R. (1962). New high-pressure polymorph of zinc oxide. *Science*, 137, 993. doi:10.1126/science.137.3534.993
- Brinker, C., Scherer, G.(1990). Sol–gel science, the physics and chemistry of sol–gel processing. *Academic Press*.doi: 10.1002/adma.19910031025
- Catti, M., Noel, Y. and Dovesi, R. (2003). Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64, 2183-2190.
- Chaabouni, F., Abaab, M. and Rezig, B. (2004). Metrological characteristics of ZnO oxygen sensor at room temperature. *Sensors and Actuators B*, 100, 200-204.
- Çerezci, O., Kartal, Z., Pala, K. ve Türkkan, A. (2012). *Elektromanyetik alan ve sağlık etkileri*. (A. Türkkan, Dü.) Bursa.
- Çoşgun, A., Taşcıoğlu, A. ve Yılmaz G.(2021). İnce Film Üretiminde Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ve Çeşitleri. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 12(2): 351-363.
- Denisov, N. M., Chubenko, E. B., Bondarenko, V. P., Borisenko, V. E. (2018). Optical Properties of Multilayered Sol–Gel Zinc-Oxide Films. *Semiconductors*, 52(6), 723-728.

- Desgreniers, S. (1998). High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters. *Phys. Rev. B*, 58(21-1).
- Durlu, T. N. (1992). *Katıhal Fiziğine Giriş (3. b.)*. Ankara.
- Frey, H. and Khan, H. R. (2015). *Handbook of Thin Film Technology*. Springer. doi:10.1007/978-3-642-05430-3
- Gerward, L. and Olsen, J. S. (1995). The high-pressure phase of zincite. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2, 233-235.
- Gimenez, A. J., Luna-Bárcenas, G., Sanchez, I. C. and Yáñez-Limón, J. M. (2014). Paper-based ZnO oxygen sensor. *Sensors*, 15, 1246 - 1251.
- Gupta, S. K., Joshi, A. and Kaur, M. (2010). Development of gas sensors using ZnO nanostructures. *Journal of Chemical Science*, 122, 57-62.
- Hadis, M. and Ümit, Ö. (2009). *Zinc Oxide: Fundamentals, materials and device technology*. Weinheim: Wiley.
- Ismail, B., Abaab, M. and Rezig, B. (2001). Structural and electrical properties of ZnO films prepared by screen printing technique. *Thin Solid Films*, 383(1-2), 92-94. doi:10.1016/S0040-6090(00)01787-9
- Jaffe, J. E. and Hess, A. C. (1993). Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure. *Physical Review B*, 48, 7903-7909.
- Jain, M. K. (1993). *II-VI Semiconductor Compounds*. Singapore: World Scientific.
- Kabak, M. (2004). *X-Işınları Kristalografisi*. Ankara: Bıçaklar Kitabevi.
- Karzel, H., Potzel, W., Köfferlein, M., Schiessl, W., Steiner, M., Hiller, U. and Pasternak, M. P. (1996). Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. *Physical Review B: Condensed Matter*, 53, 11425-11438.
- Keskenler, E. F. (2012). Sol-jel yöntemiyle büyütülen ZnO ince filmlerinin optik, yapısal ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi. *Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, Türkiye, 114 s.

- Keskenler, E. F. and Turgut, G. (2016). Synthesis and properties of sol-gel derived transparent ZnO thin films: Effect of indium doping. *Journal of Ceramic Processing Research.*, 17(12), 1254-1259.
- Kwon, C. H., Hong, H.-K., Yun, D. H., Lee, K., Kim, S. T., Roh, Y.-H. and Lee, B.-H. (1995). Thick-film zinc-oxide gas sensor for the control of lean air-to-fuel ratio in domestic combustion systems. *Sensor and Actuators B*, 610-613.
- Lampe, U. and Muller, J. (1989). Thin film oxygen sensors made of reactively sputtered ZnO. *Sensors and Actuators*, 18, 269-284.
- Lee, W., Jeong, M.-C. and Myoung, J.-M. (2004). Optical characteristics of arsenic-doped ZnO nanowires. *Applied Physics Letters*, 85, 6167-6169.
- Lu, C.-Y., Chang, S.-P., Chang, S.-J., Hsueh, T.-J. and Hsu, C.-L. (2009). ZnO nanowire-based oxygen gas sensor. *IEEE Sensors Journal*, 9, 485-489.
- Lubomir, S. and Marc A., A. (1991). Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated zinc oxide colloids. *Journal of American Chemical Society*, 113, 2826-2833.
- Meulenkamp, E. (1998). Size dependence of the dissolution of ZnO nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 102, 5566-5572.
- Mitra, P., Chatterjee, A. P., Maiti, H. S. (1998). ZnO thin film sensor. *Materials Letters*, 35(1-2), 33-38.
- Moseley, P. T. (1992). Materials selection for semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 6(1-3), 149-156. doi:10.1016/0925-4005(92)80047-2
- Noel, Y., Zicovich-Wilson, C. M., Civalleri, B., D'Arco, P. and Dovesi, R. (2002). Polarization properties of ZnO and BeO: An ab initio study through the Berry phase and Wannier functions approaches. *Physical Review B*, 65. doi:10.1103/PhysRevB.65.014111
- Özbay, E. ve Gülce, H. (2014). Çinko oksit nanopartiküllerin sentezi ve karakterizasyonu. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 2, 4. doi:10.15317/Scitech.2014410337
- Özdemir, A. (2014). *Analog Elektronik 1*. Gece Kitaplığı.

- Özler, F. (2007). Tve alaşımlarının sol-jel daldırma yöntemiyle yüzey modifikasyonu. Yüksek Lisans Tezi. *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, Türkiye.
- Pecharsky, V. and Zavalij, P. (2009). *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials (Cilt 2)*. Springer US. doi:10.1007/978-0-387-09579-0
- Pierre, A. C. (2002). *Introduction to sol-gel processing*. New York: Springer. doi:10. 1007/978-1-4615-5659-6
- Ramamoorthy, R., Dutta, P. and Akbar, S. (2003). Oxygen sensors: Materials, methods, designs and applications. *Journal of Material Science*, 38(21), 4271-4282.
- Ramasamy, S., Sunduraraman, D. and Ramamoorthy, R. (1999). Annealing effects on phase transformation and powder microstructure of nanocrystalline zirconia polymorphs. *Journal of Materials Research*, 14(1), 90-96. doi:10.1557/JMR.1999.0015
- Recio, J. M., Blanco, M. A., Luaña, V., Pandey, R., Gerward, L. and Staun Olsen, J. (1998). Compressibility of the high-pressure rocksalt phase of ZnO. *Physical Review B*, 58, 8949-8954. doi:10.1103/PhysRevB.58.8949
- Recio, J. M., Pandey, R. and Luaña, V. (1993). Quantum-mechanical modeling of the high-pressure state equations of ZnO and ZnS. *Phys. Rev. B*, 47, 3401.
- Reeber, R. R. (2003). Lattice parameters of ZnO from 4.2° to 296°K. *Journal of Applied Physics*, 41(13), 5063.
- Ryu, H.-W., Park, B.-S., Akbar, S. A., Lee, W.-S. ve Hong, K.-J. (2003). ZnO sol-gel derived porous film for CO gas sensing. *Sensors and Actuators B*, 96, 717-722.
- Sberveglieri, G. (1995). Recent developments in semiconducting thin-film gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 23(2-3), 103-109. doi:10.1016/0925-4005(94)01278-P
- Sberveglieri, G., Gropelli, S. and Nelli, P. (1992). Oxygen gas-sensing characteristics for ZnO (Li) sputtered thin films. *Sensors and Actuators B*, 7, 747-751.
- Schwank, J. W. and DiBattista, M. (1999). Oxygen sensors: Materials and applications. *Mrs Bulletin*, 24(6), 44-48. doi:10.1557/S0883769400052507

- Seiyama, T., Kato, A., Fujiishi, K. and Nagatani, M. (1962). A new detector for gaseous components using semiconductive thin films. *Anal. Chem.*, 34, 1502-1503.
- Sönmezoğlu, S., Koç, M. ve Akın, S. (2012). İnce film üretim teknikleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28, 389-401.
- Streetman, B. G. and Banerjee, S. K. (2014). *Solid state electronic devices (6 b.)*. Pearson Education.
- Suchea, M., Christoulakis, S., Moschovis, K., Katsarakis, N. and Kiriakidis, G. (2006). ZnO transparent thin films for gas sensor applications. *Thin Solid Films*, 515, 551-554.
- Şafak, T., Gülhan, K. ve Yasemen, K. (2013). Sol-jel yöntemi genel prensipleri. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 31, 456-476.
- Takeuchi, T. (1988). Oxygen sensors. *Sensors and Actuators*, 14(2), 109-124. doi:10.1016/0250-6874(88)80058-1
- Temel, S., Nebi, M. ve Peker, D. (2017). Sol-gel döndürerek kaplama tekniği ile saydam iletken ZnO ince filmlerin üretilmesi ve karakterizasyonu. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, Part C*, 5(3), 51-59.
- Toygun, Ş., Köneçoğlu, G. and Kalpaklı, Y. (2013). General principles of sol-gel. *Sigma 31:Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 456-476.
- Türhan, İ., 2000. TiO₂ ve Katkılı TiO₂ İnce Filmlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- U.S. Energy Information Administration. (2019, Mayıs 23). Oil: crude and petroleum products explained. U.S. Energy Information Administration: <https://www.eia.gov/energyexplained/oil-and-petroleum-products/refining-crude-oil.php> adresinden alındı
- Williams, D. E. (1999). Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 57(1-3), 1-16. doi:10.1016/S0925-4005(99)00133-1
- Xu, Y., Zhou, X. and Sorensen, O. (2000). Oxygen sensors based on semiconducting metal oxides: an overview. *Sensors and Actuators B*, 65, 2-4.

Yazıcı, F. D. (2015). PT(SCN)4 VEPD(SCN) kristal mühendisliğinde kullanımı. Yüksek Lisans Tezi. Balıkesir Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, Türkiye, 58 s.

Znaidi, L. (2010). Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering B*, 174, 18-30.



EKLER

Ek 1.

	400°C Oksijenli ortam	400°C hava ortamı	25°C hava ortamı	25°C oksijen ortamı
E (V)	I (μA)	I (μA)	I (μA)	I (μA)
-3	-4016,01	-3640,25	-10318,7	
-2,9	-4344,76	-3513,76	-11015,5	
-2,8	-4418,73	-3380,47	-10216,2	
-2,7	-4578,53	-3262,54	-9764,95	
-2,6	-4550,21	-3025,51	-9273,11	
-2,5	-4634,52	-2972,44	-8305,19	
-2,4	-4672,36	-2839,51	-7729,17	
-2,3	-4583,53	-2658,09	-7365,19	
-2,2	-4446,02	-2541,57	-7042,74	
-2,1	-4184,38	-2404,31	-6782,17	
-2	-4575,2	-2281,1	-6648,99	
-1,9	-4396,29	-2164,58	-6360,12	
-1,8	-4284,57	-2044,71	-5886,93	
-1,7	-4067,64	-1913,25	-5343,6	
-1,6	-3877,98	-1793,42	-4819,6	
-1,5	-3690,96	-1711,08	-4420,48	-48,604
-1,4	-3435,24	-1587,4	-3869,95	-40,029
-1,3	-2844,73	-1460,62	-3275,33	-24,348
-1,2	-2971,73	-1341,87	-2664,46	-8,031
-1,1	-2750,58	-1224,2	-2023,66	-1,562
-1	-2489,6	-1126,51	-1466,38	0,022
-0,9	-2245,9	-1012,5	-957,276	0,051
-0,8	-1997,86	-908,23	-464,757	0,088
-0,7	-1719,95	-793,021	-127,007	-0,006
-0,6	-1473,44	-678,859	5,007	-0,013

-0,5	-1221,68	-562,418	0,778	-0,014
-0,4	-975,506	-450,203	66,565	-0,014
-0,3	-726,47	-338,257	39,502	-0,365
-0,2	-482,93	-230,35	-1,608	-2,953
-0,1	-242,671	-117,586	-1,243	-4,649
0	-2,715	-3,295	-0,857	35,618
0,1	232,57	114,364	-0,477	112,088
0,2	471,235	232,251	-0,161	188,711
0,3	706,138	343,574	0,047	255,206
0,4	944,817	457,661	0,11	342,616
0,5	1189,999	571,513	-0,01	439,694
0,6	1411,424	686,805	-0,003	458,172
0,7	1646,147	795,291	-0,008	360,597
0,8	1817,005	910,254	-0,01	275,112
0,9	2091,294	1024,091	-0,017	292,882
1	2323,867	1145,264	-0,02	533,852
1,1	2580,57	1250,341	-0,02	1048,587
1,2	2795,954	1364,182	-0,02	1728,053
1,3	3044,651	1495,533	-0,021	2311,657
1,4	3307,037	1608,378	-0,021	2629,078
1,5	3523,152	1729,431	-0,021	2818,355
1,6	3717,112	1851,146	-0,024	3241,774
1,7	3952,638	1960,996	-34,314	3958,22
1,8	4196,447	2081,378	-334,208	4682,802
1,9	4447,359	2186,933	-357,473	5253,167
2	4677,516	2308,331	71,947	5711,627
2,1	4709,729	2433,516	892,616	6187,066
2,2	4948,783	2564,027	1983,718	6654,244
2,3	5156,355	2670,134	3260,828	6974,133
2,4	5370,342	2792,768	4617,365	7011,995
2,5	5578,76	2903,033	5872,223	
2,6	5774,262	3009,392	6801,057	

2,7	5979,352	3124,678	7458,359	
2,8	6275,608	3243,506	8054,164	
2,9	6497,009	3366,138	8593,034	
3	6747,184	3470,206	9726,416	

