



**T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TERLEME DÜZEYİNİ SÜREKLİ TAKİP EDEBİLEN NADİR TOPRAK
ELEMENTİ KATKILANDIRILMIŞ ZnO/CuO KOMPOZİT İNCE
FİLMLEİN TASARIMI ve ÜRETİMİ**

NURDAN SELİN KIRIK

FİZİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**HATAY
KASIM - 2022**



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TERLEME DÜZEYİNİ SÜREKLİ TAKİP EDEBİLEN NADİR TOPRAK
ELEMENTİ KATKILANDIRILMIŞ ZnO/CuO KOMPOZİT İNCE
FİLMLERİN TASARIMI ve ÜRETİMİ**

NURDAN SELİN KIRIK
ORCID:0000-0002-9423-753X

FİZİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Danışman
Prof. Dr. BÜNYAMİN ŞAHİN
ORCID: 0000-0001-7059-0315

HATAY
KASIM - 2022

21/11/2022

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

İmza

Nurdan Selin KIRIK

ÖZET

TERLEME DÜZEYİNİ SÜREKLİ TAKİP EDEBİLEN NADİR TOPRAK ELEMENTİ KATKILANDIRILMIŞ ZnO/CuO KOMPOZİT İNCE FİMLERİN TASARIMI ve ÜRETİMİ

Bu tez çalışmasında, katkısız ve nadir toprak elementleri (Seryum (Ce), Disprosyum (Dy) ve İtiryum (Y)) katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının, bir biyolojik sıvı olan ter örneklerinin gerçek zamanlı gözlenmesi amacıyla uygulanabilirliği ve verimliliği araştırılmıştır. Nanoyapılı ZnO/CuO ince film numuneleri düşük maliyetli ve kolay uygulanabilme özelliğine sahip olan Ardışık İyon Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyon (SILAR) yöntemi aracılığıyla üretilmişlerdir. Üretilen bu yapıların yüzey morfolojisi, yapısal özellikleri ve iletkenlik ölçümleri farklı karakterizasyon teknikleriyle araştırılmıştır. Yüzey morfolojisi ve yapısal özelliklerine ilişkin incelemeler katkısız malzemenin temel fiziksel özelliklerinin nadir toprak elementlerinin katkısına bağlı olarak değiştiğini ortaya koymuştur. Katkısız, Ce, Dy ve Y katkılı örneklerin yapay ter örneklerini algılama özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Tüm yapay ter örnekleri için hazırlanmış tüm numunelerde katkılama bağlı olarak algılamadaki artışın varlığı görülmüştür. İlaveten yalın ve nadir toprak elementi katkılı numunelerin beş farklı yapay ter örnekleri için oda sıcaklığında lineer bir tepki sergiledikleri ortaya çıkmıştır. Elde edilen bu sonuçların yüzey morfolojisi, kristal yapısı, atomik yarıçap, elektronegativite ve iletkenliğe bağlı yorumlamaları bu tez çalışmasında ayrıntılı olarak tartışılmıştır. Elde edilen bu bulgulardan yola çıkarak nadir toprak elementi katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların çok karmaşık metot ve ekipman gerektirmeyen, temel amperometrik değişim yaklaşımıyla gerçek zamanlı terleme düzeyinin takibinde kullanılabileceğini söylememiz mümkündür.

2022, 119 sayfa

Anahtar Kelimeler: Terleme düzeyi, kompozit film, ZnO/CuO, nadir toprak elementi

ABSTRACT

DESIGN and PRODUCTION of RARE-EARTH ELEMENTS DOPED ZnO/CuO COMPOSITE THIN FILMS for CONTINUOUS SWEAT RATE MONITORING

In this thesis, we focused on the utility and efficacy of bare and rare-earth (RE) elements (Cerium (Ce), Dysprosium (Dy) and Yttrium (Y)) doped nanostructured composite ZnO/CuO thin films in the application of real-time monitoring of sweat as a biological fluid. Nanostructured ZnO/CuO thin film samples were synthesized by using a low-cost and simple Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) technique. The surface topographical, structural, and conductivity characteristics of the samples were examined by different versions of characterization techniques. The structural and surface morphological analyses showed that the main physical characteristics of the ZnO/CuO thin film materials were altered after the substitution of RE elements. The comparative artificial sweat sensing properties of the bare, Ce-doped, Y-doped and Dy-doped ZnO/CuO composite films were also researched. An important improvement in sweat rate sensing properties was observed for all of the RE elements doped films for all concentration levels. Also, bare and RE elements doped samples demonstrated a linear response for the selected five different concentrations range at room temperature. Comprehensive discussions were presented in the thesis regarding surface topography, crystalline structure, atomic radius, electronegativity, and conductivity. From the obtained these consequences, we can deduce that RE elements doped ZnO/CuO composite films could be utilized in real-time sweat rate monitoring with basic amperometric evaluations that do not suppose complicated preparation and instrumentation methods.

2022, 119 pages

Key Words: Hydration level monitoring, composite film, ZnO/CuO, rare-earth element

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimime başladığım günden itibaren bilgi birikimi ve tecrübesi ile örnek aldığım, çalışmalarına her zaman ışık tutan ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Bünyamin ŞAHİN' e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımın aşamalarını takip eden, çalışmalarımı görüş ve önerileri ile zenginleştiren Tez İzleme Komitesi üyeleri hocalarım Sayın Doç. Dr. Ersen GÖKTÜRK ve Sayın Doç. Dr. Ersin YÜCEL'e, değerli katkılarından dolayı Sayın Prof. Dr. Gökhan KAŞTAŞ ve Sayın Doç. Dr. Raşit AYDIN hocalarıma saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında bölüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi (HMKÜ) Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölüm Başkanlığı'na teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, HMKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne ve HMKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca beni her zaman destekleyen, cesaretlendiren, bana her zaman güvenen ve daima yanımda olan çok değerli anneme, babama, ablama ve kardeşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	X
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	7
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	15
3.1. Materyal.....	15
3.1.1. Yarıiletkenler	15
3.1.1.1. Katkısız Yarıiletkenler	16
3.1.1.2. Katkılı Yarıiletkenler	16
3.1.1.2.1. n - tipi Yarıiletkenler	17
3.1.1.2.2. p - tipi Yarıiletkenler	18
3.1.2. Yarıiletken İnce Filmler ve Özellikleri.....	19
3.1.2.1. ZnO Metal Oksit Yarıiletkenlerin Özellikleri	20
3.1.2.2. CuO Metal Oksit Yarıiletkenlerin Özellikleri.....	21
3.1.3. Sensörler	22
3.1.3.1. Biyolojik Sensörler	23
3.1.3.2. Biyosensörlerin Sınıflandırılması	25
3.1.3.3. Biyosensörlerin Uygulama Alanları.....	27
3.1.3.3.1. Bir Biyolojik Sıvı Olarak Ter.....	28
3.1.3.3.2. Terleme Düzeyinin Takibinin Önemi.....	29
3.1.3.4. Metal Oksit Film Yapıların Sensör Olarak Kullanımı	31
3.2. Yöntem	32
3.2.1. İnce Film Üretim Teknikleri.....	32
3.2.1.1. Ardışık İyon Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyon (SILAR) Yöntemi ...	36
3.2.2. Cam Altlıkların Temizlenmesi	38
3.2.3. Çözeltilerin Hazırlanması	39
3.2.4. Katkısız ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların Üretilmesi	39
3.2.5. Nadir Toprak Elementleri (Dy, Ce ve Y) Katkılı ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların Üretilmesi	40
3.2.6. Katkısız ve Katkılı Olarak Üretilen İnce Film Yapıların Tavlama.....	41
3.2.7. Farklı Konsantrasyonlardaki Yapay Ter Örneklerinin Üretilmesi	42
3.2.8. Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) ve Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS).....	42
3.2.9. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	45
3.2.10. X- Işını Kırınım Spektroskopisi (XRD)	46
3.2.11. Akım-Zaman Ölçümleri	49
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	52
4.1. Katkısız ve Katkılı Nano Yapılı ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların FESEM Analizinden Elde Edilen Bulgular	52
4.1.1. Katkısız Nano Yapılı ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların FESEM Analizleri	52

4.1.2. Ce Katkılı Nano Yapılı ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların FESEM Analizleri	53
4.1.3. Dy Katkılı Nano Yapılı ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların FESEM Analizleri	57
4.1.4. Y Katkılı Nano Yapılı ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların FESEM Analizleri	60
4.2. Katkısız ve Katkılı Nano Yapılı ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların EDS Analizinden Elde Edilen Bulgular	64
4.3. Katkısız ve Katkılı Nano Yapılı ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların AFM Analizlerinden Elde Edilen Bulgular	65
4.3.1. Katkısız Nano Yapılı ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların AFM Analizleri	66
4.3.2. Ce Katkılı Nano Yapılı ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların AFM Analizleri	68
4.3.3. Dy Katkılı Nano Yapılı ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların AFM Analizleri	71
4.3.4. Y Katkılı Nano Yapılı ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların AFM Analizleri	75
4.4. Katkısız ve Katkılı Nano Yapılı ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların XRD Analizinden Elde Edilen Bulgular	80
4.5. Katkısız ve Katkılı Nano Yapılı ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların Ter Örneklerini Algılama Özellikleri	86
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	104
KAYNAKLAR	108
ÖZGEÇMİŞ	119

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. İnsan terinin ana iyonlarının ve bileşiklerinin değerleri (Bruns, 2008)	30
Çizelge 3.2. Nadir toprak elementlerinin katkılanma oranları	40
Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan metallerin iyonik yarıçap değerleri	64
Çizelge 4.2. Katkısız ve katkılı nano yapıları ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının elementel bileşenleri tablosu	65
Çizelge 4.3. Katkısız ZnO/CuO nano kompozit ince film yapısının ortalama pürüzlülük ve film kalınlık değerleri	67
Çizelge 4.4. Katkısız ve Ce katkılı ZnO/CuO nano kompozit ince film yapılarının ortalama pürüzlülük ve film kalınlık değerleri.....	71
Çizelge 4.5. Katkısız ve Dy katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının ortalama pürüzlülük ve film kalınlık değerleri.....	75
Çizelge 4.6. Katkısız ve Y katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının ortalama pürüzlülük ve film kalınlık değerleri.....	79
Çizelge 4.7. Katkısız ve Ce katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının kristalit boyutu değerleri.....	81
Çizelge 4.8. Katkısız ve Dy katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının kristalit boyutu değerleri.....	83
Çizelge 4.9. Katkısız ve Y katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının kristalit boyutu değerleri.....	85
Çizelge 4.10. Çalışmada kullanılan metallerin elektronegatiflik değerleri.....	100
Çizelge 4.11. Çalışmada kullanılan metallerin atomik yarıçap değerleri	101
Çizelge 4.12. 262.00 mM yapay ter konsantrasyonu için ZnO/CuO kompozit ince film yapıların farklı katkılama örneklerine bağlı algılama değerleri	102

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Yalıtkan, yarıiletken ve iletken e ait enerji bant seviyeleri (Selçuk, 2016)	16
Şekil 3.2. n-tipi yarıiletken oluşumu (Karamanav, 2007)	18
Şekil 3.3. p-tipi yarıiletken oluşumu (Karamanav, 2007)	19
Şekil 3.4. Saf (a), n-tipi (b) ve p-tipi (c) yarıiletkenler için enerji seviyeleri (Selçuk, 2016)	19
Şekil 3.5. ZnO' nun kristal yapısı (Shur,1990; Karakız, 2008)	21
Şekil 3.6. CuO' nun kristal yapısı (Horzum Şahin, 2016)	22
Şekil 3.7. Genel anlamda bir biyosensör ve bileşenleri (Işıldak ve Cantürk, 2013)	23
Şekil 3.8. Güvenilir bir biyosensörün tekrarlanabilir ve kararlılık durumunu gösteren grafik (Hanoğlu, 2012)	25
Şekil 3.9. Biyosensörün cevap zamanı gösterim grafiği (Hanoğlu, 2012)	25
Şekil 3.10. Biyosensörlerin Sınıflandırılması (Thakur ve Ragavan, 2013)	26
Şekil 3.11. Deri altındaki ter bezlerinin kesiti (Rapini, 2012)	29
Şekil 3.12. İnce film üretim teknikleri (Sönmezoğlu ve ark., 2012)	32
Şekil 3.13. Sol-jel metodunun aşamaları (Klein, 1988; Jeffrey, 1990)	34
Şekil 3.14. Kimyasal banyo metodu blok diyagramı (Canci, 2009)	35
Şekil 3.15. Elektrokimyasal düzeneği (Özdemir, 2010)	36
Şekil 3.16. Çalışmamızda kullanılan SILAR düzeneği	38
Şekil 3.17. Cam altlıkların temizlik aşamaları	39
Şekil 3.18. Katkısız ZnO/CuO kompozit ince film yapıların üretimi	40
Şekil 3.19. Katkılı ZnO/CuO nanokompozit ince filmlerin üretimi	41
Şekil 3.20. HMKÜ' de bulunan Mikrotek MFX 1005 model numune tavlama fırını	42
Şekil 3.21. FESEM cihazı bileşenleri (Turgut, 2017)	43
Şekil 3.22. Numunelerimiz için kullanılan İskenderun Teknik Üniversitesi FESEM cihazı görüntüsü	44
Şekil 3.23. AFM Cihazı Bileşenleri (Lindsay, 2008)	46
Şekil 3.24. Numunemiz için kullanılan Selçuk Üniversitesi İLTEK atomik kuvvet mikroskobu	46
Şekil 3.25. Bragg kırınımı temsili gösterimi (Kahveci, 2017)	47
Şekil 3.26. HMKÜ' de bulunan numunelerin analizinde kullanılan XRD cihazının görüntüsü	49
Şekil 3.27. Akım-zaman ölçüm sistemi görüntüsü ve oluşturulan kontak yapısının temsili gösterimi	50
Şekil 3.28. Çalışmamızda kullanılan, üzerine ter damlatılmış bir ince film numunesinin görüntüsü	51
Şekil 4.1. Katkısız ZnO/CuO kompozit ince film yapısının 25 KX büyütülmüş FESEM görüntüsü	53
Şekil 4.2. Katkısız ZnO/CuO kompozit ince film yapısının 100 KX büyütülmüş FESEM görüntüsü	53
Şekil 4.3. %1.0 Ce katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısının 25 KX büyütmedeki FESEM görüntüsü	54
Şekil 4.4. %1.0 Ce katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısının 100 KX büyütmedeki FESEM görüntüsü	54
Şekil 4.5. %2.0 Ce katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısının 25 KX büyütmedeki FESEM görüntüsü	55

Şekil 4.6. %2.0 Ce katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısının 100 KX büyütmedeki FESEM görüntüsü	55
Şekil 4.7. Katkısız, %1.0 ve %2.0 Ce katkılı nano yapı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların 25 KX ile 100 KX büyütmedeki karşılaştırmalı FESEM görüntüleri	56
Şekil 4.8. %1.0 Dy katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısının 25 KX büyütmedeki FESEM görüntüsü	57
Şekil 4.9. %1.0 Dy katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısının 100 KX büyütmedeki FESEM görüntüsü	57
Şekil 4.10. %2.0 Dy katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısının 25 KX büyütmedeki FESEM görüntüsü	58
Şekil 4.11. %2.0 Dy katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısının 100 KX büyütmedeki FESEM görüntüsü	58
Şekil 4.12. Katkısız, %1.0 ve %2.0 Dy katkılı nano yapı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların 25 KX ile 100 KX büyütmedeki karşılaştırmalı FESEM görüntüleri	59
Şekil 4.13. %1.0 Y katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısının 25 KX büyütmedeki FESEM görüntüsü	60
Şekil 4.14. %1.0 Y katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısının 100 KX büyütmedeki FESEM görüntüsü	61
Şekil 4.15. %2.0 Y katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısının 25 KX büyütmedeki FESEM görüntüsü	61
Şekil 4.16. %2.0 Y katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısının 100 KX büyütmedeki FESEM görüntüsü	62
Şekil 4.17. Katkısız, %1.0 ve %2.0 Y katkılı nano yapı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların 25 KX ile 100 KX büyütmedeki karşılaştırmalı FESEM görüntüleri	63
Şekil 4.18. Katkısız ZnO/CuO kompozit ince filmine ait iki boyutlu (2D) ve 10x10 µm ölçekli AFM görüntüsü	66
Şekil 4.19. Katkısız ZnO/CuO kompozit ince filmine ait üç boyutlu (3D) ve 10x10 µm ölçekli AFM görüntüsü	67
Şekil 4.20. %1.0 Ce Katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait iki boyutlu (2D) ve 10x10 µm ölçekli AFM görüntüsü	68
Şekil 4.21. %1.0 Ce Katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait üç boyutlu (3D) ve 10x10 µm ölçekli AFM görüntüsü	68
Şekil 4.22. %2.0 Ce katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait iki boyutlu (2D) ve 10x10 µm ölçekli AFM görüntüsü	69
Şekil 4.23. %2.0 Ce katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait üç boyutlu (3D) ve 10x10 µm ölçekli AFM görüntüsü	69
Şekil 4.24. Katkısız, %1.0 ve %2.0 Ce katkılı nano yapı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarına ait iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri	70
Şekil 4.25. %1.0 Dy katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait iki boyutlu (2D) ve 10x10 µm ölçekli AFM görüntüsü	72
Şekil 4.26. %1.0 Dy katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait üç boyutlu (3D) ve 10x10 µm ölçekli AFM görüntüsü	72
Şekil 4.27. %2.0 Dy katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait iki boyutlu (2D) ve 10x10 µm ölçekli AFM görüntüsü	73

Şekil 4.28. %2.0 Dy katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait üç boyutlu (3D) ve 10x10 µm ölçekli AFM görüntüsü.....	73
Şekil 4.29. Katkısız, %1.0 ve %2.0 Dy katkılı nano yapı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarına ait iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri	74
Şekil 4.30. %1.0 Y katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait iki boyutlu (2D) ve 10x10 µm ölçekli AFM görüntüsü.....	76
Şekil 4.31. %1.0 Y katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait üç boyutlu (3D) ve 10x10 µm ölçekli AFM görüntüsü.....	76
Şekil 4.32. %2.0 Y katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait iki boyutlu (2D) ve 10x10 µm ölçekli AFM görüntüsü.....	77
Şekil 4.33. %2.0 Y katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait üç boyutlu (3D) ve 10x10 µm ölçekli AFM görüntüsü.....	77
Şekil 4.34. Katkısız, %1.0 ve %2.0 Y katkılı nano yapı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarına ait iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri	78
Şekil 4.35. Katkısız, %1.0 ve %2.0 oranlarında Ce katkılı nano yapı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların XRD grafikleri.....	80
Şekil 4.36. Katkısız, %1.0 ve %2.0 oranlarında Dy katkılı nano yapı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların XRD grafikleri.....	82
Şekil 4.37. Katkısız, %1.0 ve %2.0 oranlarında Y katkılı nano yapı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların XRD grafikleri.....	84
Şekil 4.38. Katkısız nanoyapılı yapı ZnO/CuO kompozit ince film yapısına 65.50 mM konsantrasyonundaki yapay ter örneğinin damlatılması ile oluşan akım-zaman grafiği.....	87
Şekil 4.39. %2.0 Ce katkılı nano yapı ZnO/CuO kompozit ince film yapısına 14.41 mM konsantrasyonundaki yapay ter örneğinin damlatılması ile oluşan akım-zaman grafiği.....	88
Şekil 4.40. Katkısız, %1.0 ve %2.0 Ce katkılı nano yapı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların beş farklı yapay ter konsantrasyonuna verdiği tepki grafiği	89
Şekil 4.41. %2.0 Dy katkılı nano yapı ZnO/CuO kompozit ince film yapısına 262.00 mM konsantrasyonundaki yapay ter örneğinin damlatılması ile oluşan akım-zaman grafiği.....	91
Şekil 4.42. Katkısız ve %1.0 Dy katkılı nano yapı ZnO/CuO kompozit ince film yapısına 65.50 mM yapay ter örneği damlatılması sonucu oluşan akım-zaman grafiği.....	92
Şekil 4.43. Katkısız, %1.0 ve %2.0 Dy katkılı nano yapı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların beş farklı yapay ter konsantrasyonuna verdiği tepki grafiği	94
Şekil 4.44. %2.0 Y katkılı nano yapı ZnO/CuO kompozit ince film yapısına 65.50 mM konsantrasyonundaki yapay ter örneğinin damlatılması ile oluşan akım-zaman grafiği.....	95
Şekil 4.45. Katkısız, %1.0 ve %2.0 Y katkılı nano yapı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların beş farklı yapay ter konsantrasyonuna verdiği tepki grafiği.....	96
Şekil 4.46. Katkısız ve %1.0 oranında Ce, Dy ve Y katkılı filmlerin algılama değerlerini gösterir bar grafiği.....	98
Şekil 4.47. Katkısız ve %2.0 oranında Ce, Dy ve Y katkılı filmlerin algılama değerlerini gösterir bar grafiği.....	99

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

°C	: Derece Celsius
Å	: Angstrom
Ω	: Ohm
ZnO	: Çinko oksit
CuO	: Bakır oksit
Ce	: Seryum
Dy	: Disprosyum
Y	: İtriyum

KISALTMALAR

ppm	: Part per million (milyon birimde bir birim)
rpm	: Rotation per minute (dakikadaki dönme sayısı)
nm	: Nanometre
pm	: Pikometre
µm	: Mikrometre
EDS	: Enerji Dağılım Spektroskopisi
FESEM	: Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
SILAR	: Aşamalı İyonik Katmanlı Adsorpsiyon ve Reaksiyon
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
Uv -Vis.	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
XRD	: X-ışını Kırınım Spektroskopisi
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
MEMS	: Mikro elektromekanik sistemler
NEMS	: Nano elektromekanik sistemler
BioNEMS	: Biyonano elektromekanik sistemler
HMKÜ	: Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi

1. GİRİŞ

Maddenin nano boyutlarda, atomik ve moleküler düzeyde kontrol edilmesi sayesinde yeni malzeme, cihaz ve sistemlerin tasarlanması ve üretilmesi üzerine çalışan teknoloji bilimi nanoteknoloji olarak adlandırılır. Nanoteknoloji sayesinde; beklenen görevleri gerçekleştirebilen, moleküler-atomal seviyede kontrolü sağlanabilen, daha önceden bilinmeyen farklı malzemeler, yapılar, organizmalar, sistemler ve cihazların geliştirilmesi bilim insanları tarafından gerçekleştirilebilmektedir (Tüylek, 2017; Snejdarkova ve ark., 2001). Malzeme bilimi, elektrik elektronik, bilgisayar teknolojisi, uzay çalışmaları, havacılık, çevre ve enerji, savunma, tarım ve gıda, tıp ve sağlık sektörü nanoteknolojinin başlıca uygulama alanları içerisinde.

Nanotıp, sağlık alanında gerçekleştirilen nanoteknolojik çalışmalar bütünüdür. Tıp alanında nanoteknolojinin kullanılmasının avantajları arasında; hücre fonksiyonlarının yönetilerek birtakım hastalıkların önlenmesi, bazı hastalıkların erken teşhis edilmesi ve tedavisi, vücudun moleküler bilgilerinin eldesi ve bunların kullanılabilmesi, moleküler cihazların tasarlanması sayılabilir (Langer ve Weissleder, 2015). Sağlık alanında sıklıkla kullanılan nanoteknoloji, kullanım alanlarındaki artışla beraber kendisinden daha sık söz ettirmektedir. Nanoteknoloji sayesinde üretilen biyosensörler NEMS/MEMS/BioNEMS (nano elektromekanik sistem, mikro elektromekanik sistem, biyonano elektromekanik sistem), biyoteknoloji ve nanoteknoloji alanındaki gelişmelerle birlikte gündeme gelmektedir. Modern zaman biyosensörleri denilen, çip teknolojisi ve nanoteknoloji ile üretilen biyosensörler kullanılarak sonuçlar daha basit ve hızlı bir şekilde izlenir ve değerlendirilir olmaktadır. Bu teknoloji vasıtasıyla, bireylerin hastaneye gitmeden bazı takipleri yapılabilecektir. Buna ek olarak; bazı moleküllerin temel yapılarını çoğaltma ve izleme tekniklerinin artan bir ivme ile gelişmesi ve nanoteknolojiyle birarada ele alınması, nükleotit esaslı olan biyosensörlerin mevcut durumdan daha yaygın kullanılmasını sağlayacaktır (Arlett ve ark., 2011; Pan ve ark., 2010). Dr. Meyyappan ilk kez tıp alanında kullanılan nano boyutlu biyosensörleri yarı iletken olarak geliştirmiş ve karbon nanotüp yapıların bu alanda uygulanmasına öncülük etmiştir (Noh, 2011; Tüylek, 2017).

Biyosensörler; biyoloji, fizik, kimya, biyokimya, mühendislik, elektronik gibi çeşitli alanlardan yararlanılarak geliştirilen biyoanalitik cihazlardır. Biyosensörler, analizi gerçekleştirilecek madde ile seçimli olarak etkileşim gösteren biyoaktif bir

bileşen, bu etkileşme neticesinde oluşan sinyali aktaran bir sistem ve bunların bir ölçüm cihazıyla birleştirilmesi sonucu meydana gelirler. Yükseltici, mikroişlemci, dijital görüntüleyici gibi kısımlar da biyosensör özelliğine bağlı olarak sistem içerisinde yer alabilir (Cantürk, 2013). Biyosensörler; ilaç sektöründen gıda teknolojisine, tarım endüstrisinden kimyasal ölçümlere, savunma faaliyetlerinden çevre analizleri ve kontrollerine kadar akla gelebilecek birçok alanda kullanılmaktadır. Bunun yanında; tıbbi analizlerde eşzamanlı hücre içi yani in vivo olayların takibinde ve klinik biyokimyada, biyolojik ve sentetik aşamaların eşzamanlı hücre dışı yani in vitro araştırılmasında da kullanılmaktadırlar (Schugerl ve ark., 2001). Bazı biyolojik sıvılar vücut içerisindeyken bunların analizini sağlayan biyosensörler insan vücuduna yerleştirilerek kullanılmaktadır (Turna, 2005).

İdeal bir biyosensör; seçicilik, kullanım ömrü, kalibrasyon gereksinimi, tekrarlanabilirlik, kararlılık, yüksek duyarlılık, hızlı cevap, basitlik ve ucuzluk, küçültülebilirlik gibi özelliklerde avantajlı olmalıdır. Ancak sayılan bu özelliklere bir sensörün aynı anda sahip olması olası değildir. Zira, uygulama alanında da bu özelliklerin hepsine birden gerek duyulmamaktadır. Çoğu zaman uygulama alanına bakılarak, bu özelliklerden bazıları belirlenerek, iyileştirilmesi sağlanır (Çakır, 2014).

Nanoyapılı metal oksit yapılar boyutları küçüldükçe ortaya çıkan değişik özelliklerinden dolayı üzerinde sık çalışılan konulardan biri haline gelmiştir. Metal oksitler elektromanyetik spektrumda UV-visible (ultraviyole ve görünür ışık) bölgesindeki optik geçirgenlikleri, geniş bant aralıkları, kristallenmedeki kolaylıkları ve yük hareketlilikleriyle dikkat çekmektedirler (Çetinkaya, 2011). Dedektörler, sensörler, güneş pilleri, ilaçlar, batarya üretimi gibi çeşitli kullanım alanları örnek olarak verilebilir. Nano yapıya sahip metal oksit malzemeler, yüksek biyolojik aktivitede bulunan biyomoleküllerin tutulması ve gelişmiş algılama için etkin bir yüzey sağlayan malzemeler olarak bilinmektedirler. Kimyasal kararlılıkları ve kolay üretim tekniklerine sahip olmaları metal oksit nanotellerin nanomateryal algılama uygulamalarında tercih edilmelerini sağlamaktadır (Anam ve ark., 2019). Metal oksit yapılar; nano moleküllerin analizlerini daha basit hale getirilebilmeleri, biyosensörlere nano yapılı metal oksit parçacıklar eklendiğinde bellek ve işlem yeteneklerinin daha iyi olması, duyarlılığı arttırmaları, çalışma sırasında az enerji tüketmeleri, mikroorganizmaların belirlenmesine yardımcı olmaları, kimyasal ajanların ve minerallerin tespitini sağlayabilmeleri ve uzun

ömürlü olmaları sayesinde biyosensör olarak tercih edilen yapılar olmaktadır (Bulut, 2011; Dinç, 2020).

Farklı özellikleri bulunan iki veya daha fazla malzeme bir araya gelerek kompozit yapıları oluştururlar. Nano yapıda malzeme üretiminde ve kullanımında nanokompozit yapılar önemli rol oynarlar. Nanokompozit yapılar kendisini oluşturan malzemelerle aynı özellikleri göstermezler. Mekanik, manyetik, optik, elektriksel ve kimyasal olarak farklı özellikler gösterirler. Kompozit yapıların alaşım ve karışımlardan farklı olarak birbirlerinin içinde makro anlamda çözülmemesi bu durumun sebebidir. Nanokompozit malzemeler, kimyasal ve mekanik dayanıklılık, düşük üretim maliyetleri, hafiflik, uzun ömürlülük, farklı kombinasyonlarda üretilebilme gibi özelliklerinden dolayı son zamanlarda biyosensör çalışmalarında da tercih edilen malzeme olmaktadır.

Çinko oksit (ZnO) ve bakır oksit (CuO), bilim insanları tarafından çalışmalarda çok sık kullanılan metal oksit yarıiletken malzemelerdir. CuO bant aralığı yaklaşık olarak 1.4 eV olan p-tipi yarıiletkendir. Monoklinik kristal yapıda olan, doğada sık bulunan, canlılar için zararı bulunmayan, sentezlenmesi kolay ve maliyeti düşük olan CuO; güneş pilleri ve gaz sensörü gibi alanlarda kullanılmaktadır (Şahin ve Kaya, 2016). ZnO; elektronik, fotonik, optik, akustik ve sensör uygulamalarında yaygın olarak tercih edilen malzemelerden biridir (Horzum Şahin, 2016). Yasak bant genişliği yaklaşık olarak 3.7 eV olan ZnO metal oksit ince filmler geniş bant aralığına sahip olan n-tipi yarıiletken malzemelerdir. Sensör yapımı, diyotlar, dedektörler, transistörler ve güneş pilleri ZnO'nun kullanım alanları arasındadır (Ge ve ark., 2007; Kılınç ve ark., 2012; Kulandaisamy ve ark., 2016; Asfuroğlu, 2021). ZnO kimyasal kararlılığı, toksik etkisi olmaması, geniş bant aralığına sahip olması, ucuz olması, elektriksel ve piezo elektrik avantajları sayesinde sık kullanılan metal oksitlerden biridir (Karakaya ve ark., 2013). Bu üstün özellikleri nedeni ile de bu tez çalışmasında, cam altlık üzerine ZnO ve CuO'dan oluşan ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının büyütülmesi amaçlanmıştır.

Metal oksit ince film yapılarda temel fiziksel özelliklerin geliştirilmesi için yapıya farklı malzemelerin katılması sıklıkla tercih edilen bir bilimsel yaklaşımdır. CuO ya da ZnO'ya farklı metaller katılarak fiziksel özelliklerindeki değişimler birçok çalışmada ortaya konmuştur. Bu araştırmada da ZnO/CuO yapısına, nadir toprak elementlerinden Seryum (Ce), Disprosyum (Dy) ve İttriyum (Y) katılması ve buna

bağlı bazı fiziksel parametreler ve algılama özelliklerindeki değişimlerin tespiti hedeflenmiştir.

Nadir toprak elementleri denildiğinde aklımıza periyodik cetvelde yer alan on yedi tane kimyasal element gelmektedir. Bu elementlerden lantanit grubuna ait on beş element ve diğer ikisi de İtiryum ve Skandiyumdur. İtiryum ve Skandiyum aynı cevherleşmede, aynı kimyasal özelliği barındıran lantanitler içerisinde türemişlerdir. Yer kabuğunda mevcut olan nadir olmayan elementler olmalarına karşın, sonradan nadir toprak elementleri sınıfına dahil edilmişlerdir (Şahiner ve ark., 2017). Yer kabuğunda nadir toprak elementleri, çoğu elemente göre daha fazla bulunabilmektedir. 17. yüzyılda oksit bileşikleri biçiminde bulunduklarında gruplandırılmamış, oksitlerinin metale indirgenmesi güç olduğu için ve doğada bu duruma sık rastlanmadığı için bu elementlere nadir toprak elementleri denilmiştir (Yıldız, 2016).

Lantanitlerin atom numaraları 57-71 aralığındadır. Bunlar: Neodimyum Lantan, Prasedmiyum, Seryum, Samaryum, Gadolinyum, Prometyum, Evropiyum, Erbiyum, Disprosyum, Holmiyum, Terbiyum, İterbiyum, Tulyum ve Lutesyumdur. Kayaç yapısında bulunan lantanitler oksit, fosfat, silikat ve karbonatlar olarak yer almaktadırlar. Nadir toprak elementleri hafif ve ağır olmak üzere iki çeşittir. Hafif nadir toprak elementlerinden lantanitlerin atom numaraları 57-64 aralığında, ağır nadir toprak elementlerinin atom numaraları ise 65-71 arasındadır. Dünyada nadir toprak elementleri üreten ülkelerin ilk sırasında Çin, ikinci sırada Brezilya gelmektedir. Tüketimde ise ilk sırada yine Çin bulunmakta olup ardından Japonya, ABD, Almanya ve Fransa gelmektedir (Şahiner ve ark., 2017).

Nadir toprak elementlerinin başlıca kullanım alanları: katalizör, seramikler, elektronik, enerji, cam, manyetizma, modern tıp cihazları, ilaç, metalürji ve optiktir. Nadir toprak elementleri; oksit, metal ve farklı kimyasal bileşiklerde kullanılmasına ek olarak, aşırı sıcaklıkta duyarlı olmaları sayesinde, metal alaşım eldesinde de tercih edilmektedirler. Katkılamayla nadir toprak elementi içeren malzemeler yüksek sıcaklık ve aşınmaya karşı dayanıklı olan, ağır olmayan ve kararlı yapıda malzemelerdir. Bu özellikleri sayesinde; bilgisayarlar, hibrit araçlar, cep telefonları, rüzgâr türbinleri, düz televizyon ekranları, şarj olabilen piller, sağlık alanında görüntüleme teknolojisi, radar sistemleri, katalitik çeviriciler, korozyona karşı sağlam metal alaşımları, uçak motorları, tıp alanı, seramik malzeme üretimi, cam üretimi, petrol arıtma gibi çeşitli alanlarda

kullanılmaktadır. Farklı malzeme üretiminde değişik katkı oranları uygulanmaktadır (Voncken, 2016; Şahiner ve ark., 2017).

Isı enerjisi aktarımı sayesinde, vücut sıcaklığının değişmemesi yani dengede tutulması sağlanır. Vücut sıcaklığının ayarlanmasında taşıma, iletim ve ışımaya ek olarak buharlaşmanın da etkisi vardır. Buharlaşma sayesinde vücuttaki fazla ısı, daha sıcak olan ortama ter bezleri sayesinde gönderilir. İnsan vücudunda ekrin, apokrin ve apoekrin ter bezleri vardır (Kalkan, 2018). İç dengenin sağlanması, insan vücudunda meydana gelen kimyasal olayların gerçekleşmesi ve insan yaşamının devamı için gereklidir. Vücut sıcaklığının artmasının önüne geçmek için birtakım olaylar meydana gelir. Canlılarda meydana gelen terleme, bu olaylardan biridir. Vücudun sıcaklık dengesinin ayarlanması normal fizyolojik bir süreçtir (Lacy ve ark., 2010).

Bir kişinin terleme miktarı günlük en fazla 10 litredir. Bu terin yaklaşık %99'u sudan, %0.5'i üre ve organik maddelerden (kreatinin, ürik asit ...) ve %0.5'i mineral tuzlardan (demir, potasyum klorür...) meydana gelir. Terde kana kıyasla daha düşük miktarda alkol, glikoz, civa, laktik asit ve etere rastlanabilmektedir (Miller ve ark., 2008; Raja, 1994; Connolly ve ark., 2003; Shibasaki ve ark., 2010). Terle birlikte az miktarda laktik asit, üre, bikarbonat ve potasyum iyonları da kaybedilir.

Terleme ile fazla miktarda sodyum klorür ve su atılır. Ter salgılama hızı düşük ise terdeki klor ve sodyum miktarı azalır. Bunun sebebi, ter vücut yüzeyine ulaşana kadar bu iyonların geri emilmesidir. Ter salgılama hızı yükseldiğinde ise; geri emilim azalacak ve bu iyonların terde bulunma miktarları artacaktır. Terlemenin fazla olduğu anlarda terdeki laktik asit kan plazmasına göre dört kat, üre konsantrasyonu iki kat ve potasyum birkaç kat yükselmektedir. Aldosteron hormonu, terdeki sodyum miktarının düzenlenmesinden sorumludur (Benzinger, 1959; Sato ve ark., 1989; Kalkan, 2018).

Terlerindeki tuz oranı olması gereken miktardan daha fazla olan kişilerde kistik fibroz denilen bir hastalık olduğu söylenebilir. 2015 yılından itibaren Türkiye'de yeni doğan tarama programı ile kistik fibroz hastalığı izlenmektedir. Yeni doğan bir bebekte kistik fibroz olup olmadığının tespit edilmesi için bebek en az iki haftalıkken ter testi işlemi uygulanabilir. Bu testte cildin küçük bir bölgesine ter üreten bir kimyasal uygulanır. Bu bölgedeki ter örnekleri toplanarak içerisindeki tuz miktarının seviyesine bakılır. Bu şekilde bir test kistik fibroz konusunda uzmanlaşmış bir sağlık kuruluşunda uygulanabilmektedir (Massie ve ark., 2000). Ter testinin genel prensibi, canlı

organizmadaki biyokimyasal etkileşimleri algılayarak, organizma içindeki olayların iyi bir şekilde anlaşılmasıdır. Terin kendisi canlıya ait özel bir biyolojik sıvı olduğundan, bu yapının algılanabilmesi yönündeki çalışmalar gerçekte bir biyosensör uygulamasıdır. Yapıdaki her bir iyonun ayrı ayrı algılanması, ya da toplam iyon bileşenine bağlı terleme düzeyinin takip edilebilmesi gibi farklı yaklaşımlar söz konusu olabilmektedir. Bunların gerçek zamanlı olarak takibi bireyin o anlık fiziksel, biyolojik ya da psikolojik durumuna ilişkin bilgi verebilmektedir.

Bu tez çalışmasında, yukarıda gerçek zamanlı olarak takibinin öneminden bahsedilen ve bir biyolojik sıvı olan ter örneğinin algılanması amacıyla ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının kullanımı amaçlanmıştır. ZnO/CuO ince film yapılarının yapısal, morfolojik, elektriksel ve terleme düzeyi algılama özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla nadir toprak elementlerinden Ce, Dy ve Y ile farklı iki oranda katkılama yapılarak, her bir değişim ayrı ayrı raporlaştırılıp okuyucuların bilgisine sunulmuştur.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Ge ve ark. (2007), daldırma (dip-coating) yöntemini kullanarak ZnO filme Seryum (Ce) katkılamaı başarmışlardır. Mikroyapı ve yüzey morfolojisini XRD (X-ışınları Difraktometresi) ve FESEM (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu) aracılığıyla incelemişlerdir. Oluşan yapının boyutunun 40 ile 65 nm arasında değiştiğini gözlemleyip yapının aseton, alkol ve benzen gazlarını algılama özelliklerini test etmişlerdir. %5 Ce katkılı ZnO filmin tepki süresi ve seçiciliğinin katkısız ZnO filme göre daha iyi olduğunu raporlamışlardır. Sonuç olarak Ce katkısıyla ZnO filmlerin yapısal, morfolojik, elektriksel ve gaz algılama özelliklerinde olumlu yönde değişimin varlığını ortaya koymuşlardır.

Kılınç ve ark. (2012), sol-jel kaplama yöntemini kullanarak farklı oranlarda (%1, %5 ve %10) itriyum (Y) katkılı ZnO ince filmleri üreterek yapısal, elektriksel ve azot dioksit (NO₂) gazını algılama özelliklerini araştırmışlardır. NO₂ gazını algılama testinde ortamdaki gaz miktarını 100 ppb (parts per billion) ile 1 ppm (parts per million) aralığında değiştirmişlerdir. Oluşturulan bu film yapıları içinde en iyi sensör karakteristiği %1 oranında Y katkılı örnek tarafından sergilenmiştir.

Seojima ve ark. (2013), çözelti bazlı kimyasal film büyütme yöntemini kullanarak CuO/ZnO kompozit yapıları düşük sıcaklıkta büyütme üzerine bir çalışma yapmışlardır. Bu numunelerin yüzey morfolojisini FESEM yardımıyla, elementel kompozisyonu EDS (Enerji Dağılım Spektrometresi) ile yapı özelliklerini ise XRD metoduyla belirlemişlerdir. FESEM analizinde bu yapının nanotel (nanowire) formunda olduğu sonucunu bulmuşlardır. Ardından bu yapının enzimatik olmayan glikoza karşı algılama düzeyini araştırmışlardır. Deneysel çalışmalar sonucunda glikoza karşı hızlı tepki süresine sahip yüksek bir algılama olduğunu ortaya koymuşlardır. Ürettikleri bu kompozit malzemenin 5 saniye gibi kısa bir sürede yaklaşık olarak %95 oranında bir sensör tepkisi gösterdiğini çalışmalarında belirtmişlerdir.

Jan ve ark. (2014), çözelti bazlı kimyasal yöntem aracılığıyla farklı oranlarda (%2, 4 ve 6) Ce katkılı CuO numuneler üretmişlerdir. Hazırlamış oldukları örnekleri XRD, FESEM, FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi) ve UV-Vis. spektroskopisi aracılığıyla karakterize etmişlerdir. XRD kırınım deseninde yapıda Ce katkısına bağlı olarak CuO fazı dışında ekstra bir fazın oluşmadığını gözlemlemişlerdir. FESEM analizleri ise yapının nanoboyutlu rod formunda olduğunu ve bunların çapının

katkısız örnek için yaklaşık 30 nm'ye eşit olduğunu belirtmişlerdir. FTIR analizlerinde monoklinik yapıda CuO'nun varlığı görülmüştür. Örneklerin bant aralığıyla ilgili olarak da katkısız örneğin 2.48 eV bant aralığına sahip iken, Ce katkısıyla bu değerin 2.20 eV değerine düştüğünü hesaplamışlardır. İlave olarak bu örneklerin S.aureus bakterisine karşı etkinliğine bakmışlar ve Ce katkılı örneklerin bu bakterilerin üremesine karşı önemli ölçüde engelleyici etkisi olduğunu gözlemlemişlerdir.

Li ve ark. (2014), katkısız ve %4 Y katkılı ZnO tozlarını 600 °C sıcaklıkta 4 saat tavlama işlemi sonucu üretmişlerdir. Daha sonra FESEM, HRTEM (Yüksek Çözünürlüklü Geçirmeli Elektron Mikroskobu), XRD, EDS, PL (Fotoluminesans) ve asetik asit gazını algılama özelliklerine bakmışlardır. ZnO nanoyapıların küresel formda olduğu ve bu küresel şeklin Y katkılanmasına bağlı olarak optimize edildiğini, bu durumun da gaz sensörü uygulamaları için önemli olduğunu belirtmişlerdir. Y katkılı ZnO örneklerinin tanecik boyutlarının 50 ile 100 nm arasında değiştiğini ve ZnO'nun boyutlarından (100 ile 150 nm arasında) daha küçük olduğunu bulmuşlardır. Buna bağlı olarak, Y katkılı ZnO yapısının etkileşim yüzeyinin 40.2 m²/g olup, katkısız örnek için bu değerin 14.5 m²/g olduğunu hesaplamışlardır. Öte yandan asetik aside karşı verilen tepkiye bakıldığında; 250 °C uygulama sıcaklığında 800 ppm asetik asit konsantrasyonunda ZnO'nun tepkisi 110 iken, Y katkılı örnek için 220 olarak bulunmuştur.

Ekthammathat ve ark. (2016), basit ve ucuz bir yöntem olan çözelti bazlı film büyütme yöntemini kullanarak nano boyutlu tabaksı yapıdaki katkısız ve %1 ve 3 oranlarında Ce katkılı CuO filmleri üretmişlerdir. Daha sonra bu numunelerin yapısal, morfolojik ve fotokatalik özelliklerini araştırmışlardır. FESEM analizinde artan katkılama oranına bağlı olarak tabaksı yapının boyutunun da arttığını gözlemlemişlerdir. Öte yandan katkısız numunenin (002) ve ($\bar{1}11$) düzlemlerine ait yansıma açılarının artan Ce katkısına bağlı olarak sola doğru kaydığını (küçülen açı) gözlemlemişlerdir. Bu durumu da Ce atomunun iyonik yarıçapının (1.034 Å), Cu'nun iyonik yarıçapından (0.73 Å) daha büyük olmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Ayrıca başarılı bir katkılama işleminde pik pozisyonlarındaki bu değişim beklenen bir durumdur. Fotokatalitik verimliliğe bakıldığında ise %3 Ce katkılı numunelerin verimliliğinin katkısız örneklerden 5.2 kat daha fazla olduğunu hesaplamışlardır.

Faiz ve ark. (2016), p-tipi silikon altlık üzerine katkısız ve %1, 2, 3 ve 5 oranlarında Disprosyum (Dy) katkılı CuO filmleri vakum altında indüklenmiş lazerle depolama (Pulsed Laser Deposition) tekniğini kullanarak 300 °C'de büyütmeyi başarmışlardır. Yaptıkları karakterizasyon ile Dy katkısına bağlı olarak mikro yapı, yüzey morfolojisi ve optik özelliklerin önemli ölçüde değiştiğini gözlemlemişlerdir. Katkısız numuneye oranla Dy katkısına bağlı olarak kristalit boyutunun azaldığını, Raman piklerinin de mavi bölgeye doğru kaydığını tespit etmişlerdir. Optik bant aralığının Dy katkılanmasıyla arttığını hesaplamışlardır. Buradan yola çıkarak CuO filmlerin fiziksel özelliklerinin katkılama ile değiştiğini çalışmalarında ortaya koymuşlardır.

Kulandaisamy ve ark. (2016), spray prolysis yöntemi aracılığıyla ZnO filme farklı oranlarda (4/1000 ve 8/1000 M%) Ce katkılanmışlar daha sonra da bu örneklerin nefes içeriği algılama (nefes testi) özelliklerini incelemişlerdir. XRD ve FESEM analizlerinde tanecik boyutunun azaldığını buna bağlı olarak optik bant aralığının arttığını gözlemlemişlerdir. Öte yandan Ce katkılı örneklerin oda koşullarında aseton ve etanolamine karşı katkısız oranla daha iyi bir algılama performansı sergilediğini belirtmişlerdir.

Shariffudin ve ark. (2016), ZnO/CuO kompozit ince film yapıları Sol-jel spin kaplama metodunu kullanarak büyüttmüşlerdir. Büyüttükleri bu filmleri farklı sıcaklık değerlerinde (400, 450, 500, 550 ve 600 °C) tavlayarak FESEM ve AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) ile morfolojik özellikleri hakkında bilgi edinmişlerdir. Buna ek olarak, tavlamanın optik bant aralığına ve iletkenliğe etkisini belirlemek için de çalışmalar yapmışlardır. Numunelerin kalınlıklarının 71 nm'den 131 nm'ye kadar arttığını tespit etmişlerdir. İnce film yapıların yüzey pürüzlülük değerlerinin tavlama sıcaklığı ile arttığını AFM sonuçlarına bakarak belirlemişlerdir. Akım-gerilim ölçüm sonuçlarını incelediklerinde artan tavlamaya bağlı olarak direnç değerinde artış yani iletkenlikte azalış belirlemişlerdir. Ortalama kristal boyutunu hesaplamalar sonucunda 400 °C sıcaklıkta tavllanmış numune için 55 nm, 600 °C'de tavllanmış numune için 125 nm değerlerinde bulmuşlardır. Tavlama sıcaklığının artması ile optik bant aralığında sırasıyla 3.20, 3.17, 3.12, 3.07 ve 3.06 eV şeklinde azalış fark etmişlerdir. Özetle, ürettikleri ZnO/CuO kompozit ince film yapıların fiziksel özelliklerinin tavlama

sıcaklıklarına bağı olarak belirgin bir şekilde değişiklik gösterdiğini ortaya koymuşlardır.

Ibrahim ve ark. (2017), çözelti püskürtme tekniğı aracılığıyla silikon ve cam altlıklar üzerine hacimce %10, 20, 30, 40 ve 50 oranlarında Ce katkılı CuO ince filmleri 200, 250 ve 300 °C uygulama sıcaklıklarında büyüterek bu yapıların yapısal, optiksel ve azot dioksit (NO₂) gazını algılama özelliklerini incelemişlerdir. Artan Ce konsantrasyonuna bağı olarak kristalit boyutunun arttığını, buna ek olarak da ortalama pürüzlülük değerinin arttığını gözlemlemişlerdir. Yüzey pürüzlülüğünün algılamayı doğrudan etkilediğini, artan bu pürüzlülük ile gaz algılamanın da arttığını çalışmalarında rapor etmişlerdir. Artan Ce konsantrasyonuna bağı olarak NO₂ gazı algılama oranında kayda değer bir şekilde artış olduğunu ortaya koymuşlardır.

Poloju ve ark. (2018), saf ve alüminyum (Al) katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapıları Sol-gel yöntemini kullanarak üreten bir çalışmaya imza atmışlardır. XRD ve Raman Spektroskopisi sonuçları ile numunelerin yapısal özelliklerini, SEM ve TEM (Geçirmeli Elektron Mikroskobu) sonuçlarıyla numunelerin morfolojik özelliklerini tespit etmişlerdir. Ayrıca ürettikleri kompozit yapıların Amonyak gazı algılama özelliklerini belirlemek için deneysel çalışmalar yürütmüşlerdir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda oda sıcaklığında, 500 ppm amonyak gazının varlığında Al katkılı ZnO/CuO kompozit yapısının 14 saniye tepki süresi ve 9 saniye yenilenme süresine sahip olduğunu belirlemişlerdir. Çalışmalarının sonucunda ZnO/CuO kompozit ince film yapılarına Al katkısının numunenin algılama özelliğini bariz bir şekilde değiştirdiğini göstermişlerdir.

Shaikh ve ark. (2018), kimyasal çökertme yöntemi ile Dy katkılı SnO₂ nanoparçacıklar üretmişlerdir. Katkılama işleminde Dy oranlarını %1, 2, 3 ve 4 olarak belirlemişlerdir. Daha sonra XRD, SEM, TEM, FTIR ve Raman Spektroskopisi ile bu yapıları karakterize etmişlerdir. Elde edilen nanopartiküllerin farklı sıcaklık değerlerinde aseton, etanol, LPG ve amonyak gazlarına karşı algılama özelliklerini test etmişlerdir. Oluşan bu yapılar içerisinde en iyi sensör karakteristiğini %3 Dy katkılı SnO₂ yapıların 300 °C sıcaklıkta ortaya koyduğunu gözlemlemişlerdir. Bu durumda sensör tepkisini yaklaşık olarak %92, tepki süresini 13 saniye ve yenilenme süresini 22 saniye olarak belirtmişlerdir.

Singh ve ark. (2018), sabit 200 °C sıcaklığında katkısız ve %5 Dy katkılı kalayoksit nanoparçacıkların etanol gazını algılama özelliğini araştırmak üzere bir çalışma yapmışlardır. Elde ettikleri yapıları XRD, TEM, XPS ve Raman Spektroskopisi aracılığıyla karakterize etmişlerdir. Katkılamaya bağlı olarak tanecik boyutunda azalmanın varlığını ortaya koymuşlardır. Dy katkılı örneklerin katkısız örneklere kıyasla etanol gazını daha yüksek oranda algılama özelliğine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca katkısız örneklerde uygulama sıcaklığı için 320 °C gerekli iken %5 Dy katkılı örneklerde bu sıcaklığın 200 °C' ye düştüğünü çalışmalarının sonucu olarak raporlamışlardır.

Üzar (2018), sol-jel spin kaplama yöntemiyle katkısız ZnO, İterbiyum (Yb) katkılı, Evropiyum (Eu) katkılı ve ikisinin aynı anda katkılандığı 4 farklı örnek hazırlamıştır. Daha sonra XRD, EDS, FESEM ve UV-Vis. analizlerini gerçekleştirmiştir. Bunlara ilaveten oda sıcaklığında örneklerin direnç değerlerini ölçmüştür. Nadir toprak elementi katkılı örneklerin geçirgenliğini görünür bölgede %98 olarak ölçmüştür. Bant aralığını ise katkısız örnek için 3.30, Yb katkılı örnek için 3.29, Eu katkılı örnek için 3.29 ve Yb-Eu katkılı örnek için de 3.28 eV olarak belirlemiştir. Bunlara ek olarak katkılı örneklerin tamamının dirençlerinin katkısız ZnO yapıdan daha küçük olduğunu bulmuştur. Direnç değerleri katkısız örnek için 153, Yb, Eu ve Yb-Eu katkılı örnekler için sırasıyla 48, 32 ve 94 Ωcm olarak kaydedilmiştir. Bu durum üretilen numunelerin güneş paneli verimliliğini de arttırmıştır.

Mali ve ark. (2019), tek aşamalı kimyasal metot yardımıyla %50 oranında ZnO ve %50 oranında CuO bulunduran CuO/ZnO nano kompozit yapısını üretmişlerdir. Bu nano kompozit yapının NO₂ gazını algılamasını ölçmek üzere çalışmalarına devam etmişlerdir. Çalışma sonucuna göre; nano kompozit yapıların genişliğinin 50-100 nm arasında, uzunluğunun ise 200-600 nm aralığında olduğunu belirlemişlerdir. Bu yapıların NO₂ gazını algılama özelliğine bakıldığında ise en iyi algılamanın 200 °C sıcaklığında olduğunu tespit etmişlerdir.

Sakthivel ve ark. (2019), magnetron sıçratma tekniği aracılığıyla cam altlık üzerine katkısız ve 3 farklı nadir toprak elementi (Samarium (Sm), Lantan (La), Neodinyum (Nd)) katkılı kadmium oksit (CdO) ince filmleri üretmişlerdir. Daha sonra üretilen bu yapıların mikroyapı, morfolojik ve optoelektronik özelliklerini ayrıntılı bir biçimde incelemişlerdir. XRD sonucunda yapısal kusurların katkılanan malzemenin

iyonik çapının artmasıyla orantılı olarak arttığını raporlaştırmışlardır. Nadir toprak elementi katkılı örneklerin yüzey pürüzlülüğü değerlerinin katkısız örneklerle kıyasla daha az olduğu ve özellikle Nd katkılı örnek için bu değerin 1.29 nm ile minimuma ulaştığını kaydetmişlerdir. Bu üç katkı malzemesi içerisinde Nd katkılı CdO'nun $2872 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ iletkenliğe ve %88 optik geçirgenliğe sahip olarak diğer iki numuneye oranla daha iyi optoelektronik performans sergilediğini bu nedenle de Nd katkılı CdO ince filmlerin optoelektronik cihaz teknolojisi için uygun bir aday olduğu bilgisini literatüre sunmuşlardır.

Baig ve ark. (2020), CuO içerisine katıhal biriktirme metodu ile 200°C ' de 0.1, 0.5, 1.0 ve 2.0 M% oranlarında Y katkılایarak oluşan yapıların optiksel, yapısal ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. FESEM analizlerinden katkılāmaya bağılı olarak morfolojinin değıştığını ve bunun sonucu olarak da örneklerin soğurma ve geçirme yüzdelerinin değıştığını görmüşlerdir. Soğurma eğrisinden yola çıkarak hesaplanan bant aralık değerleri, CuO için 2.47 eV iken %2 katkılı örnek için 2.63 eV olarak ölçülmüştür. Öte yandan örneklerin iletkenlikleri karşılaştırıldığında katkısız örnek için 40.9 S cm^{-1} iken, 2.0 M% katkılı örnek için bu değer 373 S cm^{-1} değerine yükselmiştir. Buradan yola çıkarak Y katkılı CuO filmlerin yarıiletken elektronik cihaz teknolojisinde kullanılmaya aday malzemeler olduğunu göstermişlerdir.

Sarf ve ark. (2020), İndiyum (In) katkılı kalay dioksit (SnO_2) altlık üzerine İtiryum (Y), Rutenyum (Ru) ve Sezyum (Cs) katkılı ZnO ince filmleri kimyasal banyo biriktirme yöntemiyle büyötmüşlerdir. Daha sonra oluşan bu dört farklı yapının amonyum (NH_3) gazını algılama özelliğini incelemişlerdir. XRD sonuçları bu üç nadir toprak elementinin ZnO yapısına nüfuz ettiğini ortaya koymuştur. Yüzey morfolojisi analizleri ZnO'nun boyutlarının katkılāmaya bağılı olarak azaldığını göstermiştir. 15 ppm NH_3 gazının varlığında oda koşullarında algılama değerlerini katkısız, Y, Ru ve Cs katkılı örnekler için sırasıyla 0.20, 27, 57 ve 18 olarak hesaplamışlardır.

Şahin ve Kaya (2021), ZnO/CuO kompozit ince film yapıları SILAR yöntemi ile üretmişlerdir. Bu çalışmada tur sayısını değıştirerek üç farklı kalınlık değerinde numuneler üretmişlerdir. Elde ettikleri kompozit ince film yapılarının yapısal, morfolojik, optiksel ve terleme düzeyini algılama özelliklerini belirlemeyi amaçlamışlardır. Numunelerin üretimi sırasındaki tur sayısında artışa bağılı olarak film kalınlığının arttığını ve filmlerin elektriksel özelliklerinin değıştığını raporlamışlardır.

AFM ile yüzey pürüzlülüğünü inceleyerek, pürüzlülük ve algılama arasındaki korelasyona bakmışlardır. Yüzey pürüzlülüğünün azalmasının sonucu olarak terleme düzeyini algılamada artış olduğunu belirlemişlerdir. ZnO/CuO kompozit ince film yapıların terleme düzeyini takip etme amacıyla kullanılabileceğini ortaya koyan bu deneysel çalışmayı literatüre kazandırmışlardır.

Choudhary ve ark. (2021), %0.5, 1 ve 1.5 oranlarında Y katkılı ZnO ince film yapıları sol-jel spin kaplama yöntemiyle büyütürken oksijen gazını algılama özelliklerine bakmışlardır. Tanecik boyutlarının katkılamağa bağılı olarak 10 nm' den 18 nm'ye kadar arttığını gözlemlemişlerdir. Öte yandan optik bant aralığının artan Y oranına bağılı olarak 3.27 eV'dan 3.30 eV'a kadar arttığını ve %1.5 Y katkılı örneğin en düşük dirence sahip olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca bu durumun oksijen gazı algılama özelliğini de arttırdığını ortaya koymuşlardır.

Pineau ve ark. (2021), asetik asidin kistik fibroz ve gastroözafageal reflü için potansiyel bir nefes belirleyici olmasından yola çıkarak bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. ZnO filme kimyasal çözelti bazlı yöntemle %1, 2.5, 5 ve 10 oranlarında Y katkılammışlardır. Bu yapıların kistik fibroz ve gastroözafageal reflü hastalıklarının belirtisinde önemli olan ve nefeste bulunan asetik asidi algılama özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmalarında çok küçük oranlardaki (10 ppb) asetik asit miktarı için algılamanın varlığı ve kalitesi üzerine yoğunlaşmışlardır. 2.5 M% katkılı filmlerin 350 °C uygulama sıcaklığında 10 ppb miktarındaki asetik aside karşı en iyi algılama performansı sergilediğini ortaya koymuşlardır.

Asfuroğlu ve Şahin (2021), SILAR yöntemini kullanarak ZnO/CuO kompozit ince film yapıları %1 ve %2 oranlarında Magnezyum (Mg) katkılammışlardır. Daha sonra elde ettikleri bu yapıların yüzey morfolojisini SEM ve AFM, kristallenme kalitesini XRD ve beş farklı konsantrasyondaki yapay ter algılama özelliklerini de akım-zaman ölçümleriyle araştırmışlardır. Yaptıkları çalışmada Mg katkısına bağılı olarak yüzey pürüzlülüğünün azaldığını, bunun sonucu olarak da algılamanın arttığını ortaya koymuşlardır. Bu durumu azalan yüzey pürüzlülüğü ile sıvı damlatıldıktan sonra numune yüzeyindeki temas miktarının artmasıyla ilişkilendirmişlerdir. Mg katkısının ZnO/CuO kompozit ince film yapılarında algılama özelliğini olumlu yönde etkilediğini raporlamışlardır.

Şahin ve ark. (2021), katkısız %1 ve %2 oranlarında Al katkılı ZnO/CuO nanotel formundaki kompozit ince filmleri basit ve ucuz olan SILAR yöntemiyle büyötmeyi başarmışlardır. Bu yapıları XRD, SEM, AFM ve EDS aracılığıyla karakterize edip yapay ter örneklerini algılama özelliklerini, iletkenliklerindeki değışime bağı olarak araştırmışlardır. Al katkısına bağı olarak kristal boyutunun 14 nm'den 18 nm'ye arttığını, film kalınlığının 1.21 μm 'den 0.98 μm ' ye azaldığını ve optik bant aralığı değeriinin 2.11 eV'dan 1.94 eV'a düştüğünü hesaplamışlardır. Gerek artan Al konsantrasyonuna gerekse artan yapay ter içeriğine bağı olarak algılamanın da arttığını çalışmalarında ortaya koymuşlardır. Al katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların gerçek zamanlı terleme düzeyi takibi amacıyla kullanılabileceğini ilgili çalışmaları ile göstermişlerdir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

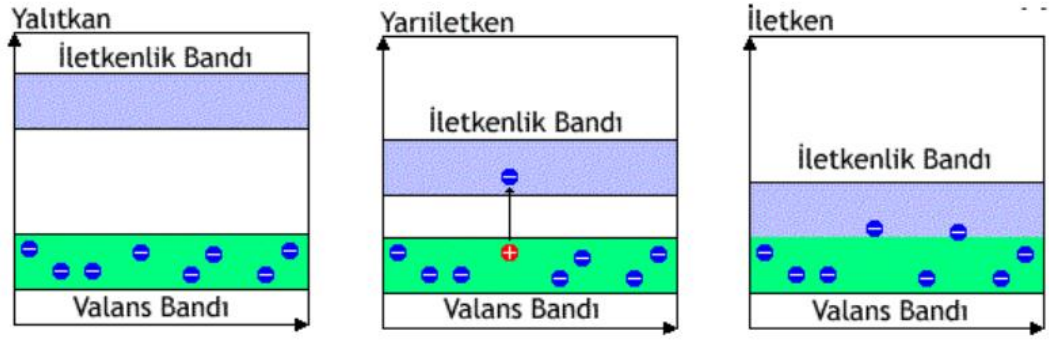
3.1.1. Yarıiletkenler

Metallerden yalıtkanlara kadar olan bölgeyi içine alan, geniş olaylar zinciri gösteren ve çeşitli uygulama alanlarına sahip olan katıların en ilginç sınıfı yarıiletkenlerdir (Dikici, 2013). En iyi bilinen yarıiletkenlere örnek olarak C (Karbon-elmas), Ge (Germanyum) ve Si (Silisyum) verilebilir. Oda sıcaklığında yarıiletkenlerin özdirençleri iyi iletkenlerle yalıtkanların özdirençleri arasında değer alır. Bu değer 10^{-2} ile $10^9 \Omega\text{cm}$ aralığındadır.

Saf ve kusursuz yarıiletkenler, mutlak sıfır sıcaklığında elektrik akımını iletmezler yani yalıtkandırlar. Bu malzemeler; kimyasal değişiklikler, termal uyarma, safsızlık atomları kristal örgü kusurları oluştuğunda veya bir manyetik etki uygulandığında yarıiletken duruma getirilebilirler. Yarıiletkenler başta; dedektör, diyot, transistör, fotovoltaiik pil, termistör olmak üzere mikro teknolojiye sıklıkla kullanılmaktadır.

Yarıiletkenlerin elektriksel iletkenlikleri sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklık arttığında yarıiletkenlerin özdirenç değeri azalır. Bu durum, özdirenci fonon saçılmasına bağlı olan metallerden yarımetalleri ayıran spesifik bir özelliktir. Metallerde saflık oranı arttıkça özdirenç küçülür, yarıiletkenlerde ise yabancı madde oranı arttıkça yarıiletkenin özdirenci küçülür (Dikici, 2013).

Katıların Bant Teorisine göre, yarıiletkenlerde dolu bant değerlik bandı (valans bandı), onun üst tarafındaki boş bant ise iletim bandı denir. Değerlik bandında bulunmakta olan elektrona iletkenlik bandına çıkacak kadar enerji verilmelidir ki elektriksel iletkenlik sağlansın, aksi takdirde katı yalıtkan özellik gösterir. Elektronu uyarma enerjisi ile yasak bant aralığı bu noktada ilişkilidir. Yarıiletkenlerin yasak bant aralığı 2 eV değerinden küçüktür. Şekil 3.1’de gösterildiği gibi iletkenlerde (metallerde) valans bandı ve iletkenlik bandı çakışıktır. Yalıtkanlarda ise bu iki bant arasındaki mesafe yarıiletkenlere göre daha fazladır.



Şekil 3.1. Yalıtkan, yarıiletken ve iletkenin enerji bant seviyeleri (Selçuk, 2016)

3.1.1.1. Katkısız Yarıiletkenler

Saf yani içerisinde başka madde bulunmayan yarıiletkenler elmas yapıda kristalleşirler. Katkısız yarıiletken maddelerde; 0 K sıcaklık değerinde iletkenlik bandı tamamen boştur, valans bandı ise doludur. Valans bandında yer alan elektronların dışarıdan bir etki ile uyarılması sonucu elektron valans bandında bir boşluk (hol) bırakarak iletkenlik bandına çıkmaktadır. Herhangi bir manyetik alan ya da elektrik alan uygulandığı takdirde oluşan boşluklar pozitif yük gibi davranarak iletkenliğe katkı yapacaktır (Bayram, 2018).

Bir saf yarıiletken malzeme söz konusu ise, o yarıiletkenin atomlarının çoğu elektronlar ve boşluklardan oluşmaktadır. Bu durumda elektrona yeterli miktarda ısı enerjisi uygulanırsa, elektron değerlik bandından iletkenlik bandına geçer ve arkasındaki değerlik bandında bir boşluk yaratmış olur. Bunun sonucu olarak; değerlik bandındaki boşluk sayısı, iletkenlik bandındaki elektron sayısına eşit olmuş olur. 0 K değerinde yapıdaki dolu olan maksimum elektron enerji seviyesine Fermi enerjisi denir. Fermi Enerjisi E_F ile gösterilir. Saf yarıiletkenlerde Fermi Enerji seviyesi, değerlik ve iletkenlik bandının tam ortasında yer alır (Fırat, 2019).

3.1.1.2. Katkılı Yarıiletkenler

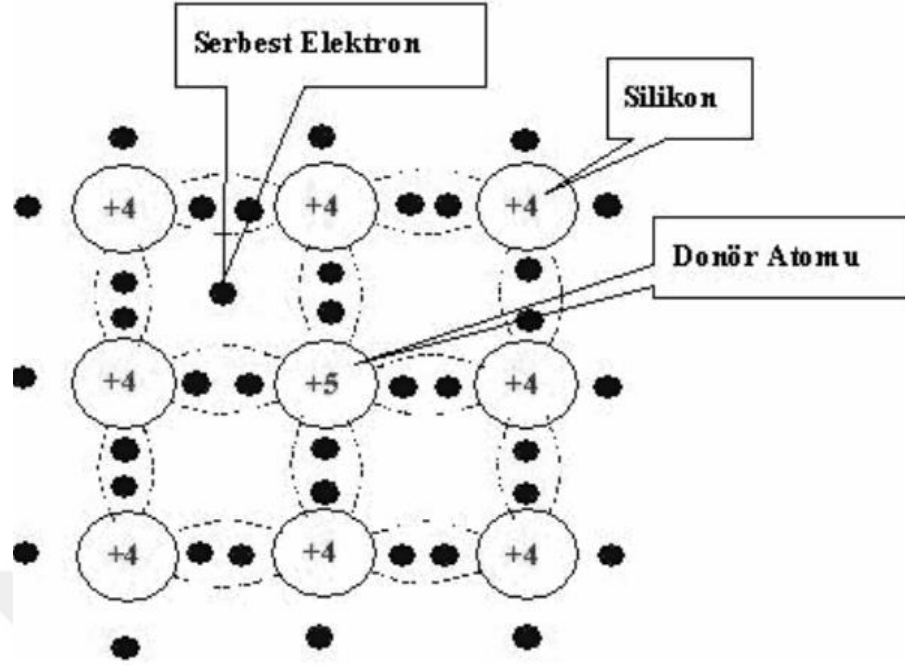
Yarıiletkenlerde katkılama, uygun atomların yarıiletken içine farklı yöntemler kullanılarak katkılanmasıyla gerçekleştirilir. Katkılamanın amacı; yarıiletkenin elektriksel özelliklerinde değişiklikler meydana getirmektir. Yarıiletken yapının içine katkılanan atom, ortama elektron vererek iyonlaşır ve iletkenliğe katkıda bulunursa “n-tipi yarıiletken” elde edilir. Eğer, içinde bulunduğu ortamdan elektron alarak iyonlaşıp

iletkenliğe bu şekilde katkıda bulunursa “p-tipi yarıiletken” meydana gelir (Karakız, 2008).

3.1.1.2.1. n - tipi Yarıiletkenler

Yarıiletkenlerde katkılama işlemi donör (verici) atomları ile yapılırsa iletkenlik bandının hemen altındaki donör enerji seviyesinden ayrılan elektronlar iletkenlik bandına ulaşırlar. Geldikleri yerde iyonlaşmış donör atomları meydana getirirler. Donör atomlarındaki serbest elektronlar aradaki mevcut bant aralığını aşarak iletkenlik bandına ulaşırlar. İletkenlik elektronlar tarafından sağlandığı için n-tipi yarıiletken elde edilmiş olur. n-tipi yarıiletkenlerde fermi enerjisi iletkenlik bandına daha yakındır.

Şekil 3.2’de n-tipi yarıiletken oluşumu gösterilmektedir. Periyodik cetvelde 4. grupta yer alan Silisyum ve Germanyum saf yarıiletkenlere, 5. grup elementlerinden Fosfor, Arsenik gibi elementlerin katkılanmasıyla n-tipi yarıiletken elde edilebilir. Silisyum atomuna fosfor atomunun katkılандığını düşünelim. Silisyumun son yörüngesindeki 4 değerlik elektronu fosforun 5 değerlik elektronunun 4’ü ile bağ oluşturur, bu bağın adı kovalent bağdır. Fosforun boşta olan 5. elektronu ise yarıiletken içerisinde serbestçe dolaşarak iletkenliğe katkı yapar. Fosfor atomu ortama elektron verdiği için donör atom olarak isimlendirilir. İletkenlik (-) yükle sağlandığından dolayı n-tipi yarıiletken olarak adlandırılır (Selçuk, 2016).

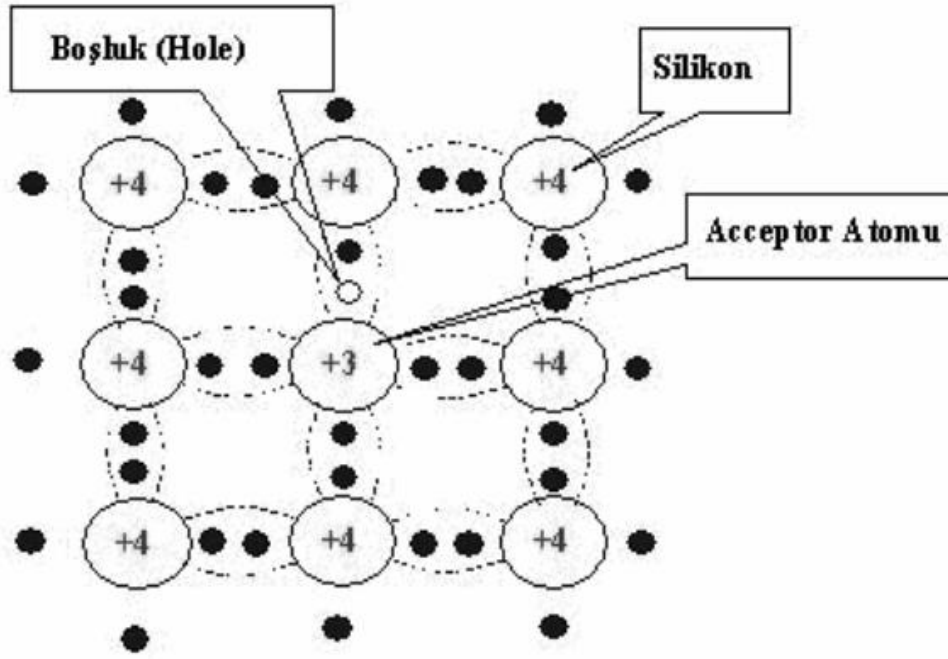


Şekil 3.2. n-tipi yarıiletken oluşumu (Karamanav, 2007)

3.1.1.2.2. p - tipi Yarıiletkenler

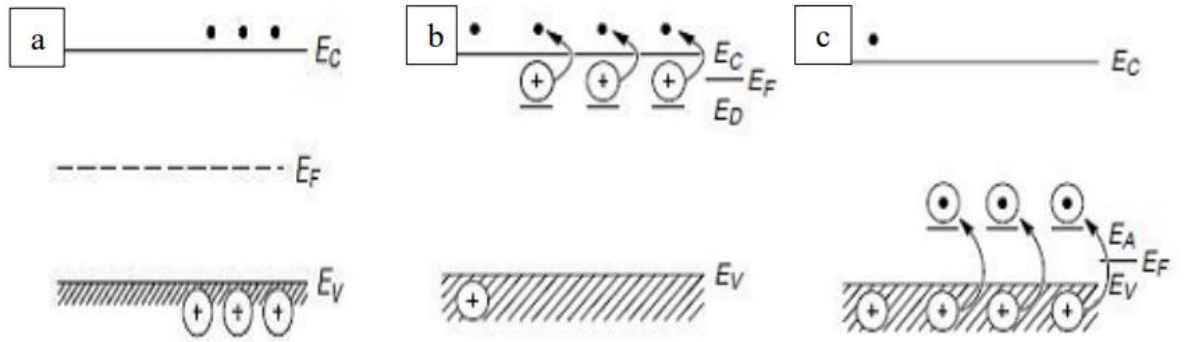
Yarıiletkenlerde katkılama işlemi akseptör (alıcı) atomları ile gerçekleştirilirse, valans bandının hemen üzerindeki akseptör atomları enerji seviyesi sayesinde valans bandının elektronlarının bazıları akseptör atomlarına giderek onları iyonlaştırır. Geldikleri yerlerde arkalarında boşluk bırakırlar. Bu şekilde p-tipi yarıiletken meydana gelir.

Şekil 3.3'te p-tipi yarıiletken oluşumu gösterilmektedir. p-tipi yarıiletken elde etmek için periyodik cetvelde 4. grupta bulunan Silisyum ve Germanyum saf yarıiletkenlere, 3. grup elementlerinden Alüminyum, İndiyum, Bor gibi elementler katkılanır. Silisyum atomuna Alüminyum atomu katkılanırsa, Silisyumun valans bandının üst kısmına yakın olacak şekilde boş bir enerji seviyesi oluşur. Silisyum 4, Alüminyum 3 değerlik elektronuna sahiptir. Dolayısıyla Alüminyumun bağlarını tamamlayabilmek için Si atomundan bir elektron alır ve bu elektronun geldiği yerde bir boşluk meydana gelir. Her katkı atomu, valans bandında bir boşluk oluşturur. Al atomları, Si 'dan elektron aldığından dolayı bunlara akseptör (alıcı) atomlar adı verilir. Bu tip yarıiletkenlerde yük taşıyıcılar boşluklar (h^+) olduğu için p-tipi yarıiletken olarak adlandırılırlar (Bott, 1998; Selçuk, 2016).



Şekil 3.3. p-tipi yarıiletken oluşumu (Karamanav, 2007)

Şekil 3.4'te saf, n-tipi ve p-tipi yarıiletkenler için Fermi, donör ve akseptör enerji seviyeleri gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Saf (a), n-tipi (b) ve p-tipi (c) yarıiletkenler için enerji seviyeleri (Selçuk, 2016)

3.1.2. Yarıiletken İnce Filmler ve Özellikleri

1940'lı yıllardan beri ince film teknolojisine olan ilgi bugüne kadar giderek artmıştır. Mikro ve nano yapıları optoelektronik malzeme endüstrisinin gelişmesini sağlayan ve teknolojik çalışmalarda önemli bir yere sahip olan ince filmler, en popüler çalışma alanlarından biri olmayı başarmıştır. İnce filmler, farklı yöntemler kullanılarak

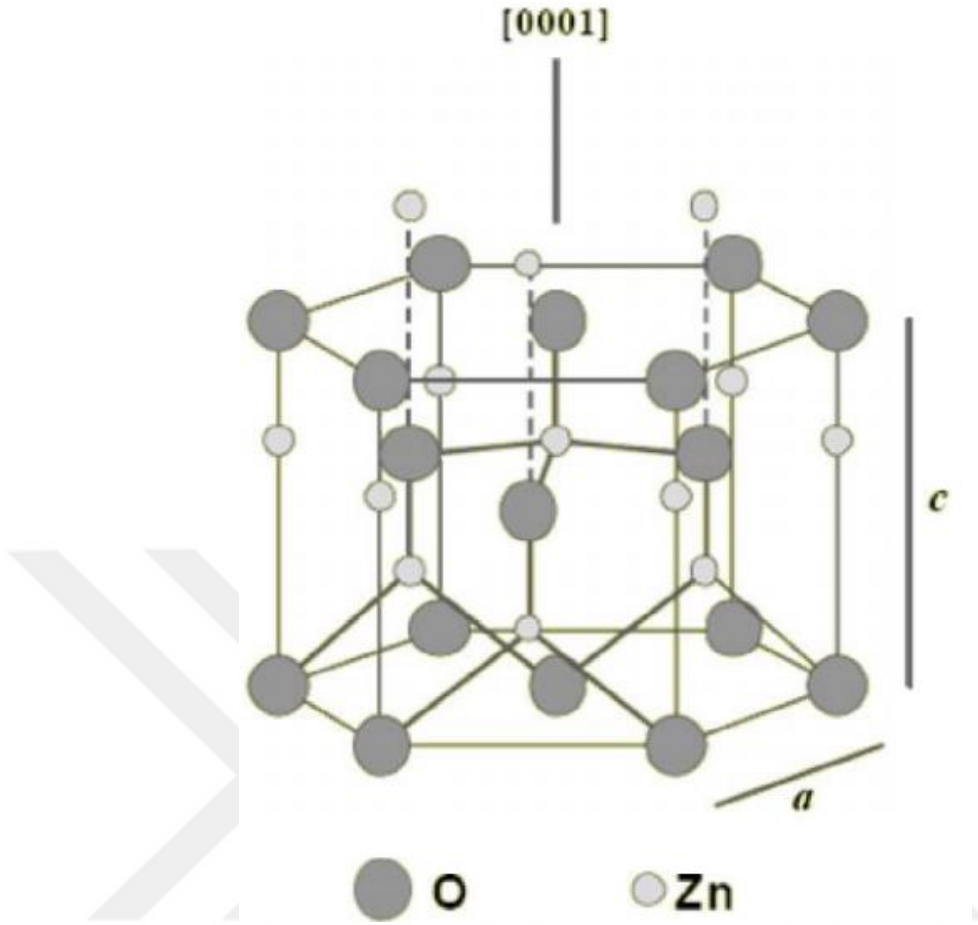
genel olarak kaplanacak malzemenin atom veya moleküllerinin, bir altlık malzeme üzerine dizilmesi sonucu ince tabaka halinde oluşturulan malzemelerdir (Bilgin, 2003; Sönmezoğlu ve ark., 2012).

Nanoyapılı malzemelerin ve cihazların tasarlanmasını, üretimini, kullanılmasını içeren ve nanoteknoloji alanındaki ilerlemeler için, ince film üretim teknolojisinin önemi yadsınamaz. Teknolojik uygulamalarda sıkça kullanılan ince filmlerin, performanslarının yükseltilmesi ve üretim maliyetlerinin düşürülmesi için akademik ve endüstri alanında çalışmalar yoğun olarak gerçekleştirilmektedir. Dünyada ve Türkiye’de bu çalışmaların sürdürülmesi ince filmlerin önemli bir çalışma alanı olduğunu ortaya koymaktadır (Sönmezoğlu ve ark., 2012).

Geniş kullanım alanları olan yarıiletken ince filmler, kalınlıkları 1 µm’den küçük olan malzemelerdir. Yarıiletken ince filmlerin kullanım alanları içerisinde; sensörler, fotodedektörler, optoelektronik cihazlar, biyomedikal cihazlar, bilgisayarlar, askeri savunma araçları, haberleşme sistemleri, hafıza diskleri, transistörler, lazerler, cep telefonları gibi pek çok elektronik teknoloji sayılabilir.

3.1.2.1. ZnO Metal Oksit Yarıiletkenlerin Özellikleri

ZnO metal oksit yarıiletkenler, oda sıcaklığında yaklaşık 3.30 eV yasak bant aralığına sahip olan ve elektronik ve optik aygıtlarda sıkça kullanılan n-tipi bir yarıiletkendir. ZnO görünür bölgede yaklaşık %80 - %90 optik geçirgenliğe, $10^{-3} - 10^2$ Ωcm bölgesinde bir elektriksel dirence ve yüksek elektriksel iletkenliğine sahiptir. ZnO’nun molekül kütlesi 81.38 g/mol’dur. ZnO bileşiğinin tek kristalli alttaşlarda büyümesi ve uyarım bağlanma enerjisinin büyük olması önemli özellikleri arasında sayılabilir. Diğer özellikleri arasında radyasyona karşı dayanıklılık, biyo uyumluluk, düşük eşik enerjisi sayılabilir. Ayrıca fiziksel özellikleri katkılama ya da ısıtma işlem uygulanmasıyla değişebilen, çevreye zarar vermeyen, uzun ömürlü ve ekonomik bir malzemedir. Oda sıcaklığında beyaz renkte bulunan ZnO, 300 °C sıcaklığa kadar ısıtılınca rengi sarı olur. Değişik sıcaklık değerlerinde sarı, kahverengi, yeşil ve kırmızı renklerde bulunabilir. Bu renk farklılıklarının sebebi kristal yapıdaki %0.02-0.03 oranındaki boşluklardır (Özyurt Kuş, 2010; Arıç, 2010; Gençyılmaz, 2013; Doğan, 2015; Gençyılmaz ve Taşköprü, 2017; Aydın, 2018; Bulduk, 2019; Rajabiyoun, 2019).



Şekil 3.5. ZnO' nun kristal yapısı (Shur,1990; Karakız, 2008)

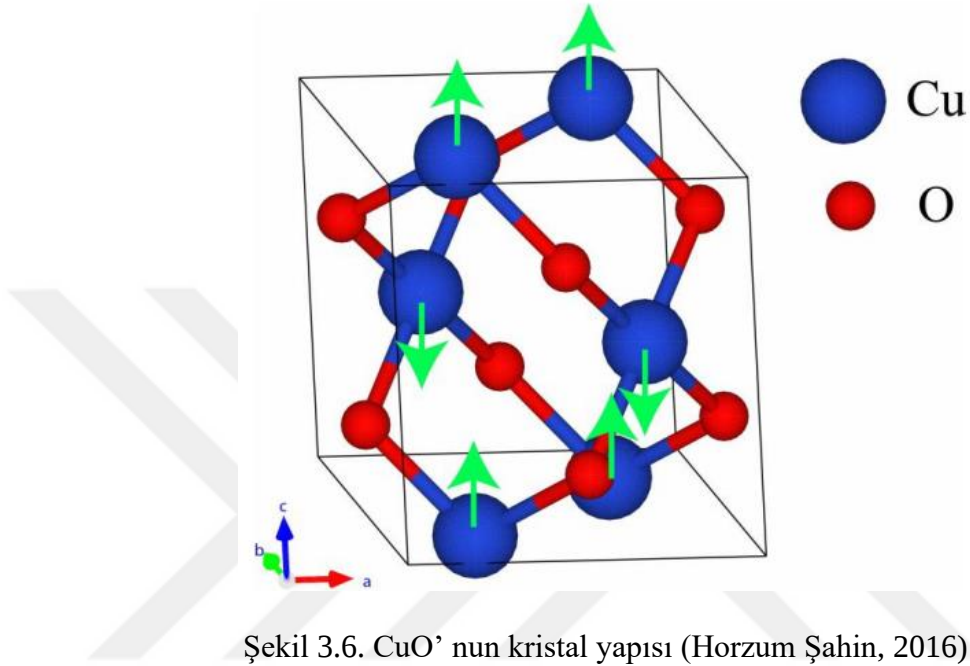
Şekil 3.5'te görülebileceği gibi ZnO hekzagonal yapıda kristalleşen bir bileşiktir. Örgü sabitleri $a=3.24982 \text{ Å}$, $c=5.20661 \text{ Å}$ değerindedir. Bu hekzagonal yapıda ZnO birim hücresinin her Zn atomunu çevreleyen, birinci kabukta dört adet O atomu ve ikinci kabukta on iki adet Zn atomu mevcuttur. ZnO bileşiği II-IV grubuna ait yarıiletkenlerden biridir (Shur, 1990; Karakız, 2008).

ZnO metal oksit yarıiletkenlerin başlıca kullanım alanları arasında; fotodiyotlar, gaz sensörleri, güneş pilleri, boya-plastik-emaye-porselen-cam-kauçuk sanayi, lazerler, dedektörler, düz panel göstergeleri sayılabilir (Aydın, 2018; Rajabiyoun, 2019).

3.1.2.2. CuO Metal Oksit Yarıiletkenlerin Özellikleri

CuO metal oksit yarıiletkenler yaklaşık olarak 1.40 eV yasak bant aralığına sahip ve şekil 3.6'da görüldüğü gibi monoklinik kristal yapıda bulunan p-tipi yarıiletkenlerdir. Molekül ağırlığı 79.45 g/mol'dur. CuO için örgü sabitleri $a=4.6837 \text{ Å}$, $b=3.4226 \text{ Å}$,

$c=5.1288 \text{ \AA}$, $\alpha=90$, $\beta=99.54^\circ$ ve $\gamma=90^\circ$ değerindedir. En sık kullanım alanları arasında; seramiklerde renklendirme, hayvanlarda bakır eksikliği, lityum pilleri, katalizörler, optik aletlerinin parlatılması, güneş pilleri, çeşitli elektronik araçlar ve sensör uygulamaları sayılabilir (Kittel, 1986; Dikici, 2013).



CuO; dar bant aralığı, monoklinik yapı, yüksek sıcaklıkta süper iletkenliği, yüksek kararlılığı, fotovoltaiik özellikleri ve antimikrobiyal özelliklere sahip p-tipi bir yarıiletkenidir. Bu özellikleri; aktif katalizör, gaz sensörü, yüksek verimli termal iletken malzeme, manyetik kayıt ortamı ile çok iyi seçicilik ve güneş pilleri uygulamaları gibi çeşitli teknolojik alanlarda kullanılmasına yol açmıştır (Jiang ve ark., 2002; Aktürk, 2017). CuO, yüksek teorik kapasiteye sahip olması, düşük maliyet, çevresel duyarlı, kolay üretim ve kolay depolama gibi avantajlarından dolayı sıkça kullanılan yarıiletken bir malzemedir (Zhang ve ark., 2014).

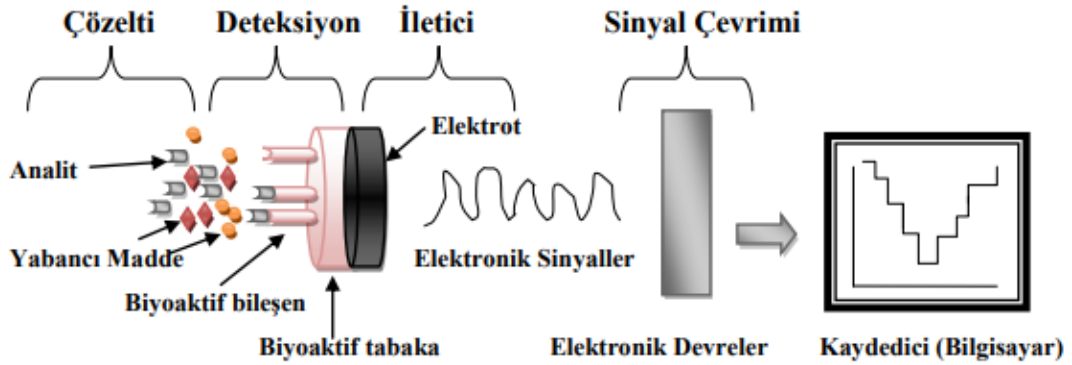
3.1.3. Sensörler

Fiziksel olguları anlamlı elektrik sinyallerine dönüştürebilen cihazlara sensör denir. Canlılar yaradılışları gereği çevrelerindeki değişimi algılayıp tepki verebilecek doğal sensörlerle donatılmıştır. Örnek olarak; ışıқта göz bebeği refleksi, tat alma, koku alma, duyma ve dokunma verilebilir. Teknolojinin gelişmesiyle birlikte sensörler araç

park sistemlerinde, otomatik kapılarda, yangın alarmlarında, trafik ışıklarında, sağlık alanında biyomedikal cihazlarda, bilgisayarlarda ve akıllı saatlerde kullanılmaya başlanmıştır.

3.1.3.1. Biyolojik Sensörler

Biyosensörler; Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği'ne (IUPAC) göre, biyolojik bir sinyali, bir elektrik sinyaline çevirme özelliğine sahip analitik cihazlardır. İlk kez 1962'de biyosensör, Clark ve Lyons tarafından kan gaz seviyesinin takip edilmesi amacıyla bir ameliyat esnasında kullanılmıştır (Clark ve Lyons, 1962). Ticari anlamda ilk biyosensörü 1975 yılında Yellow Spring Instruments tasarlamıştır (Arora, 2013; Bhalla ve ark., 2016; Aksan, 2021).



Şekil 3.7. Genel anlamda bir biyosensör ve bileşenleri (Işıldak ve Cantürk, 2013)

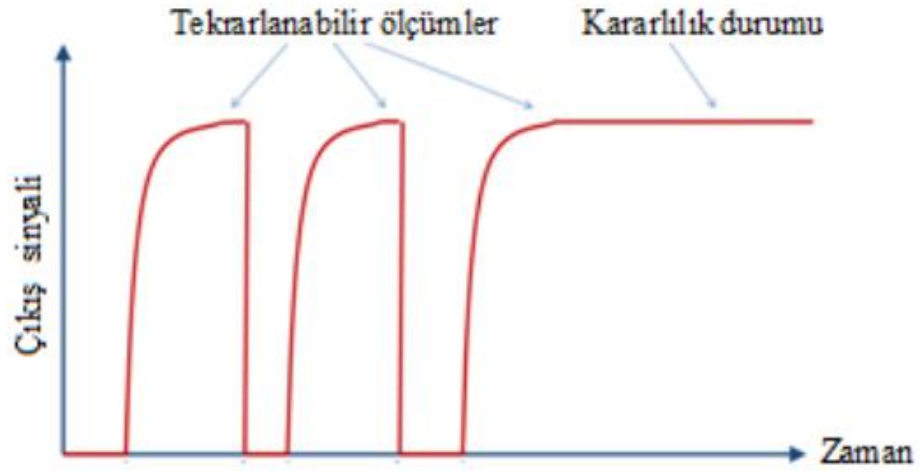
Biyosensörler, genel itibarıyla, analiz edilecek madde ile seçimli bir etkileşim oluşturan biyoaktif bir bileşen, bu etkileşim sonucu meydana gelen sinyali ileten bir sistem, ardından bunların bir ölçüm sistemiyle bağlantısının kurulması sonucu meydana gelir (Işıldak ve Cantürk, 2013). Şekil 3.7’de bir biyosensörün bileşenleri gösterilmiştir.

Biyosensörleri biyolojik ve elektronik olmak üzere iki bileşen meydana getirir. En sade biyosensör uygulaması; hekimler tarafından kalp, göğüs ve sırt dinlemek için kullanılan stetoskoptur. Tansiyon ölçüm aletlerinde veya kandaki şeker miktarını belirlemek için kullanılan glikoz ölçüm cihazlarının temelinin de biyosensörler oluşturur. Nanobiyosensörlerin kullanımı 1990’ların sonundan başlayarak günümüze kadar gelmiştir. Nanobiyosensörler, vücut sıvılarından alınan bir damla kullanılarak vakit harcamadan, kolay bir şekilde mikro ve nano boyutlarda bilgi veren ölçüm cihazlarıdır.

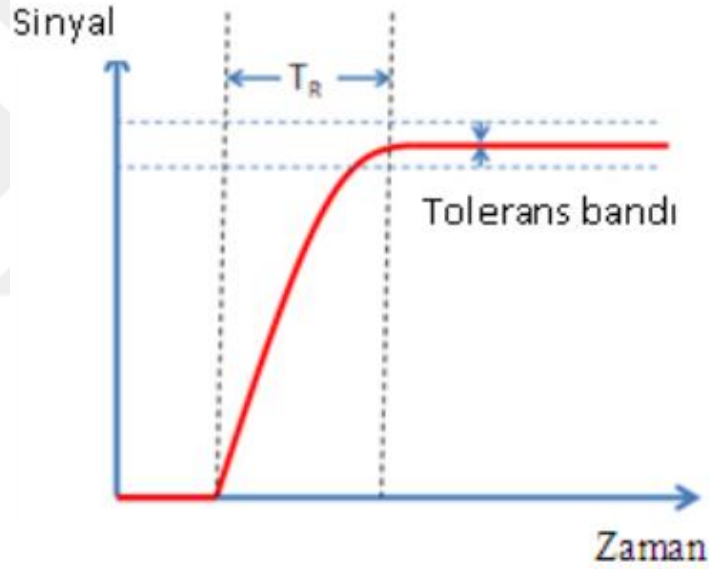
Bu vücut sıvıları; kan, tükürük, idrar, gözyaşı veya ter olabilir (Mukhopadhyay ve ark., 2005).

İdeal bir biyosensör; seçicilik, kullanım ömrü, kalibrasyon gereksinmesi, tekrarlanabilirlik, kararlılık, yüksek duyarlılık, tayin sınırı, ölçüm aralığı, hızlı cevap süresi, hızlı geriye dönme zamanı, basitlik, ekonomiklik, küçültülebilirlik ve sterilize edilebilme özelliklerini barındırmalıdır (Turner, 2000). Seçicilik; sensörün sadece hedef analite yanıt verme yeteneği olarak açıklanabilir (Yüksel, 2012). Biyolojik çeviricinin aktivitesinin azalması, biyosensörlerin kullanım ömrünü azaltan en etkili faktördür. Azalan aktivite; biyosensörün kalibrasyon sıklığını, stabilitesini ve tekrarlanabilirlik gibi özelliklerini de etkilemektedir. İdeal bir biyosensörün sık sık kalibrasyona ihtiyaç duyması beklenmez. Ancak uygulamada, biyosensörlerin sıkça kalibre edilmeleri gerekir (Erdem, 2007). Güvenilir bir biyosensör için, koşullar değişmediği sürece, ardışık yapılan ölçümlerde sonucun değişmemesi beklenir. Bir biyosensörün ölçüm esnasında sürekli aynı değeri vermesine kararlılık denir. Kararlılığın yüksek olması ideal biyosensörler için istenen bir özelliktir. Kullanılan biyolojik materyalin fiziksel dayanıklılığı kararlılığı etkiler. Ayrıca; nem, ortamdaki oksijen konsantrasyonu, pH, ısı gibi değişkenler de kararlılık üzerinde etkilidir. Şekil 3.8’de güvenilir bir biyosensörün tekrarlanabilirlik ve kararlılık ölçüm grafiği gösterilmiştir.

Akım-zaman grafik eğrilerine bakılarak bir biyosensörün cevap zamanı hakkında bilgi edinilebilir. İncelenen eğride basamaklar basık ve geniş ise cevap zamanının uzun yani yavaş; tersi söz konusu ise cevap zamanının kısa yani hızlı olduğu söylenebilir (Yüksel, 2012). Şekil 3.9’da bir biyosensörün cevap zamanı grafiği verilmiştir.



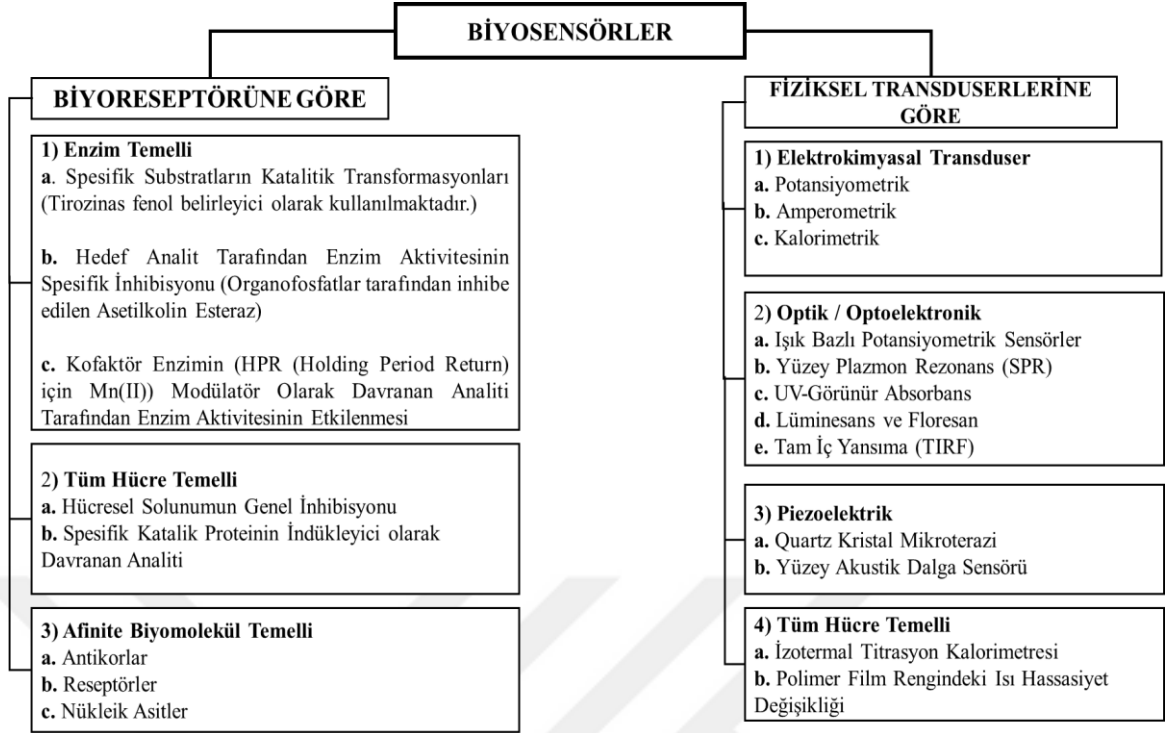
Şekil 3.8. Güvenilir bir biyosensörün tekrarlanabilir ve kararlılık durumunu gösteren grafik (Hanoğlu, 2012)



Şekil 3.9. Biyosensörün cevap zamanı gösterim grafiği (Hanoğlu, 2012)

3.1.3.2. Biyosensörlerin Sınıflandırılması

Şekil 3.10' da görüldüğü gibi biyosensörler, biyoreseptörüne ve fiziksel dönüştürücülerine (transduserlerine) göre iki başlıkta incelenebilir. Biyoreseptörlerine göre; enzim temelli, tüm hücre temelli ve afinite biyomolekül temelli olarak üç çeşittir. Fiziksel dönüştürücülerine göre; elektrokimyasal, optik, piezoelektrik ve termal olmak üzere dört başlıkta incelenmektedir.



Şekil 3.10. Biyosensörlerin Sınıflandırılması (Thakur ve Ragavan, 2013)

Elektrokimyasal biyosensörlerin, numunelere yerinde analiz uygulama ve ayakta tedavi gibi tasarruf sağlayan avantajları mevcuttur. Akım veya gerilim farklılaşmasında kuplaj (bağlanma) olayının ölçülmesi prensibine bağlı olarak çalışırlar. Elektrokimyasal biyosensörler, elektriksel ölçümün nasıl yapıldığına göre (amperometrik, voltametrik veya empedans ölçümleri) gruplandırılırlar (Bard ve ark., 1985). Elektriksel biyosensörler, elektroanalitik yöntemlerle bağlantılıdır. Başlıca kullanım alanları arasında; biyo görüntüleme, karbon bazlı nanomateriyaller, ağır metal iyonları, gıda katkı maddeleri, toksik pestisitler ve antikorların izlenmesi sayılabilir (Doria ve ark., 2012).

Amperometrik sensörler, heterojen elektron aktarım reaksiyonlarına, yani elektroaktif maddelerin oksidasyonu ve indirgenmesi esasına dayanır (Scheller ve Schubert, 1992). Amperometrik biyosensörler; çalışma ve referans elektrot arasında uygulanan belli bir potansiyel değeri ile çalışmaktadır. Kullanılan potansiyel değeri, net bir akımın oluşmasını sağlayan redoks tepkimelerini başlatır. Akımın değeri, çözeltideki elektroaktif türlerin miktarları ile doğru orantılıdır. Katodik (indirgeyici) ve anodik (oksitleyici) reaksiyonlar amperometrik yöntemle belirlenebilmektedir (Towseef ve ark., 2013). Amperometrik biyosensörler, algılama yüzeyindeki elektroaktif türler

tarafından oluşturulan biyolojik tanıma olaylarını, bir numune matrisindeki bir analitin değerinin belirlenmesi için akım sinyali oluşturan bir elektrokimyasal biyosensör çeşididir. Amperometrik biyosensörler; klinik, endüstriyel ve çevresel kullanım için uygun, yüksek duyarlılıkta yani güvenilirdir. Clark ve Lyons'un çalışmalarından başlayarak günümüze kadar, amperometrik biyosensörler çok sık çalışılan ve gündemde olan bir konu olmuştur (Clark ve Lyons, 1962; Meena ve Rajendran, 2010; Hammond ark., 2016).

3.1.3.3. Biyosensörlerin Uygulama Alanları

Biyosensör teknolojisi disiplinlerarası bir alandır. Fizik, kimya, biyoloji, biyomühendislik, tıp, eczacılık, metalurji bu disiplinlerin başlıcalarıdır. Biyosensörler; biyoteknolojik uygulamalarda, endüstriyel süreçlerin kontrolünde, klinik analizlerinde, hastalık teşhisinde, tarım ve ziraat uygulamalarında, genel sağlık taramalarında, veterinerlikte, çevre kirliliğinin kontrolünde, ilaç üretim ve geliştirilmesinde, askeri alanda, gıda endüstrisinde yer edinmiştir. Enzim biyosensörlerinden biri olan şeker hastaları tarafından yaygın olarak kullanılan, şeker ölçüm cihazları geçmişten günümüze kadar yaygın olarak kullanılan biyosensör olarak gösterilebilir (Lucadou, 1988; Pan, 2010).

Günümüzde çevre kirliliğinin kontrolü konusunda biyosensörler, kullanılabilecek önemli cihazlar durumundadır. Çevresel analiz konusunda önem arz eden ağır metaller, aromatik aminler, fenoller, pestisitler, doğal/yapay hormon kalıntıları, antibiyotikler, poliklorlanmış bifeniller, poliaramatik hidrokarbonlar, lineer alkilbenzen sülfonatlar, bisfenol A, toksinler gibi maddelerin tespit edilmesi amacıyla geliştirilen biyosensörler mevcuttur. Öte yandan, biyolojik oksijen ihtiyacı analizleri için sularda düzenli olarak uygulanan biyosensörler de mevcuttur (Mozaz, 2006; Long, 2013).

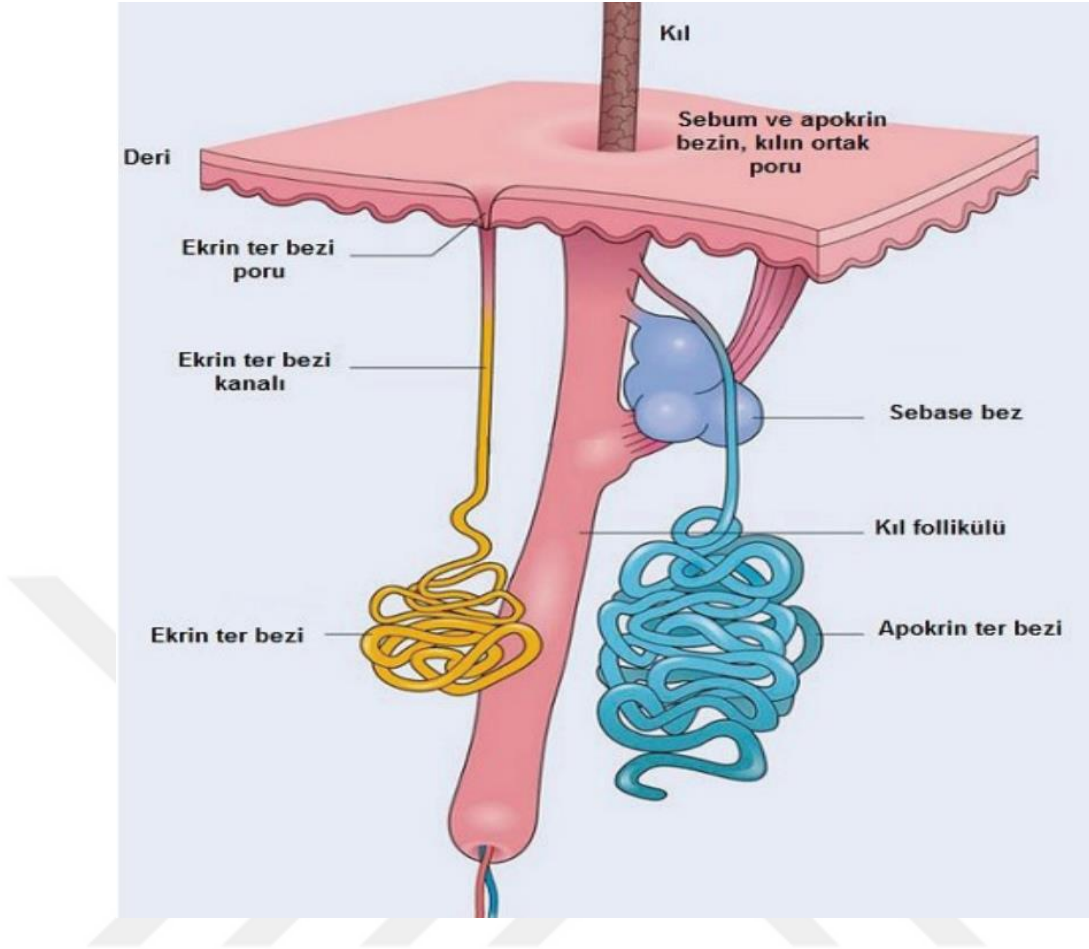
Gıda endüstrisinde süreç ve kalite kontrolü amaçlı hızlı, güvenilir ve ucuz bir yöntem olan biyosensörler tercih edilmektedir. Şekerler, amino asitler, alkoller ve tatlandırıcılar gibi analitlere ek olarak; polifenoller, biyojenik aminler, laktat, lizin, ksantin, inosin, hipoksantin, glukoz, etanol, kolesterol benzeri maddeler, antibiyotik kalıntıları, karbohidratlar, vitaminler, pestisitler, toksinler ve gıda kaynaklı patojenlerin belirlenmesi amacıyla çeşitli biyosensörler kullanılmaktadır (Bahadır ve Sezgentürk, 2015; Rotariu ve ark., 2016).

Her geçen gün biyosensör teknolojisi gelişmekte olup özellikle sağlık alanında sağlık kuruluşlarına gitmeye gerek kalmadan kısa sürede doğru sonuç veren, zahmetsiz, ekonomik, kolay ulaşılabilen biyosensörler günlük yaşamımızı kolaylaştırmaktadır.

3.1.3.3.1. Bir Biyolojik Sıvı Olarak Ter

Terlemeye dair ilk açıklama Antik Yunanlılar zamanında olmuştur. Terleme olayını Aristoteles kitabında, kan damarlarının ucundan dışarı doğru çıkan sıvıların sebep olduğu nem olarak ifade etmiştir. Ardından 1600'lü yıllarda ilk kez ter bezleri tanımlanmıştır. Bu tanım 1800'lü yıllara kadar onay almamıştır. 20. yüzyılın başlarında ter bezlerinin önemi fark edilmiştir (Karabulut, 2016).

Fiziksel yapıları, vücuttaki yerleşimleri ve görevleri açısından ter bezleri üç farklı alt grupta değerlendirilir. Bunlar; apokrin, ekrin ve apoekrin ter bezleridir (Cheung ve Solomon, 2002; Macia ve ark., 2010; Deng ve ark., 2011). Şekil 3.11'de deri altındaki ter bezlerinin kesiti gösterilmiştir. Apokrin ter bezleri ter bezi olarak adlandırılrsa da esas işlevleri terleme (sıvı atıp buharlaştırarak vücut sıcaklık dengesinin sağlanması) olmayan bezlerdir. Apokrin ter bezleri; yağ asitleri, hidroksi asitler, amonyak ve ortamdaki bakterileri barındırır. Apokrin ter bezlerinin öteki ter bezlerinden farkı, doğrudan deriye açılmamasıdır. Sebase bezler apokrin bezler civarında yer almaktadırlar. Sebase ve Apokrin bezler içeriklerini aynı kanallardan deri yüzeyine gönderirler (Wingo ve ark., 2010; Hoorens ve Ongenae, 2012; Macia ve ark., 2010; Miller ve Hurley, 2008). Vücut sıcaklığının düzenlenmesinde rol oynayan ekrin ter bezleridir. Yetişkin bir insanın tüm vücudunda yaklaşık olarak 1.6 - 5.0 milyon civarı ekrin ter bezi bulunmakla birlikte, yoğunlukları kişiden kişiye ve ırklara göre farklılık gösterebilmektedir (Raja Babu, 1994; Miller ve Hurley, 2008). Apoekrin ter bezleri ise; apokrin ve ekrin ter bezleriyle benzerlik göstermekte ve iki bezin karışımı olarak ifade edilebilmektedir. Apoekrin ter bezleri, ekrin ter bezlerine benzer şekilde kendi kanalları sayesinde deriye açılırlar (Allen ve Armstrong, 1973; Harker, 2013).



Şekil 3.11. Deri altındaki ter bezlerinin kesiti (Rapini, 2012)

3.1.3.3.2. Terleme Düzeyinin Takibinin Önemi

İnsan vücudunda kimyasal reaksiyonların normal bir şekilde meydana gelmesi ve yaşamın devamlılığı açısından iç denge (homeostasis) olmazsa olmazdır. Bu bağlamda değişen dış ortam sıcaklığına rağmen, vücut sıcaklığının belirli bir değerde dengede tutulması gereklidir. Metabolizmanın hızlandırılması, damarların büzülmesi ve titreme sonucunda kasların kasılması vücut sıcaklığındaki düşüşü önlemek için gerçekleşen doğal adımlardır. Terleme, bu adımlardan birisidir ve sağlıklı bir durumdur (Lacy ve ark., 2010).

Terin %98 civarı sudur, geri kalanı çoğunlukla sodyum, klorür, potasyum, bikarbonatlar gibi elektrolitlerin yanı sıra laktat ve üre gibi bileşiklerdir (Sato, 1973). Bu elektrolitlerin veya bileşiklerin bazılarının anormal düzeyde olmaları sağlık sorunları için bir belirtidir. Sağlıklı kişilerde $[Na^+]$ yaklaşık 20 mM'dir ve 100 mM'ye kadar ulaşabilir (Sato, 1973; Sato ve ark.,1989). Örneğin; Kistik fibrozis durumunda $[Na^+]$

200 mM' e kadar artabilir. Potasyum 1 mM ile 15 mM arasında değişmektedir (Bruns, 2008). Vücuttaki potasyum seviyelerindeki küçük değişimler normal böbrek işleyişinde (vücuttaki potasyum dengesini kontrol eden) bir işlev bozukluğuna neden olur, bu durumda yeterli potasyum replasmanı olmadan hızlı idrar ve ter kaybı meydana gelebilir (Bruns, 2008; Patterson ve Galloway, 2002). Ter laktatı ter bezi enerji metabolizmasının bir fonksiyonudur, bu nedenle ter bezinin kendisinin bir ürünüdür ve 10 mM ile 15 mM arasında değişir ve oksijen kaynağındaki azalma terde yüksek laktat konsantrasyonuna neden olur (Sato, 1973; Bruns, 2008; Patterson ve Galloway, 2002). Üre ter atık ürünüdür, terde daha yüksek konsantrasyonda atıldığında, karaciğer rahatsızlığı veya kronik böbrek hastalığı gibi protein bozulması ile ilişkili çeşitli biyolojik olayların ve sağlık sorunlarının bir göstergesidir (Nadel ve ark., 1980; Watabe ve ark., 2013). Çizelge 3.1 insan terinin ana iyon ve bileşiklerinin bileşimlerini göstermektedir (Bruns, 2008).

Çizelge 3.1. İnsan terinin ana iyonlarının ve bileşiklerinin değerleri (Bruns, 2008)

Ana Bileşenler	Konsantrasyon (mM)
Sodyum	20-100
Klorür	20-70
Potasyum	1-15
Magnezyum	1.5-6.0
Kalsiyum	0.2-1.4
Laktik asit	10-15
Üre	10-35

Orta ile yüksek egzersiz sırasında, ortalama bir insan vücudu terleme nedeniyle saatte yaklaşık olarak 0.8-1.4 litre sıvı kaybeder. Sıcak havalarda aşırı egzersiz gibi durumlarda, terleme vücuttaki termal yükü karşılamak için saatte 3 litreye kadar ulaşabilir (Nadel ve ark., 1980). Bu da çoğunlukla termo-regülasyon taleplerinin artık karşılanamayabileceği dehidrasyonla sonuçlanır. Termal yük ter oranını etkileyen tek faktör değildir, aynı zamanda çevresel (nem, ortam basıncı) ve bireysel faktörler (fitness, ısı artışı, vücut kitle indeksi) önemli rol oynar (Cheuvront ve ark., 2007). Ter yoluyla kaybedilen su ve elektrolitler yeterince değiştirilmezse, insan vücudunda sıvı dengesizliği meydana gelir (Shirreffs ve Maughan, 1997; Baker ve ark., 2009).

3.1.3.4. Metal Oksit Film Yapıların Sensör Olarak Kullanımı

Metal oksitlerin dikkat çeken optik, elektriksel, fiziksel, kimyasal, elektronik, manyetik özellikleri ve yarıiletken özellikleri algılayıcı olarak tercih edilmelerini kaçınılmaz kılmaktadır (Gas'kov ve Rummyantseva, 2001). Pek çok metal oksit yarıiletken, geçiş veya dış geçiş metallerin oksijen ile birleşimi sonucu meydana gelir. SnO_2 , CeO_2 , ZnO , Cu_2O , CdO , In_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , Ga_2O_3 örnek olarak verilebilir (Ertuğrul, 2019).

Nano yapılı metal oksitler, yüksek biyolojik aktivitede bulunan biyomoleküllerin tutulması ve gelişmiş algılama için etkin bir yüzey sağlayan malzemeler olarak adını duyurmaktadır. Kolay üretim teknikleri ve kimyasal kararlılıkları, metal oksit nanotellerin nanomateryal algılama uygulamalarında tercih edilmelerini sağlamaktadır (Anam ve ark., 2019).

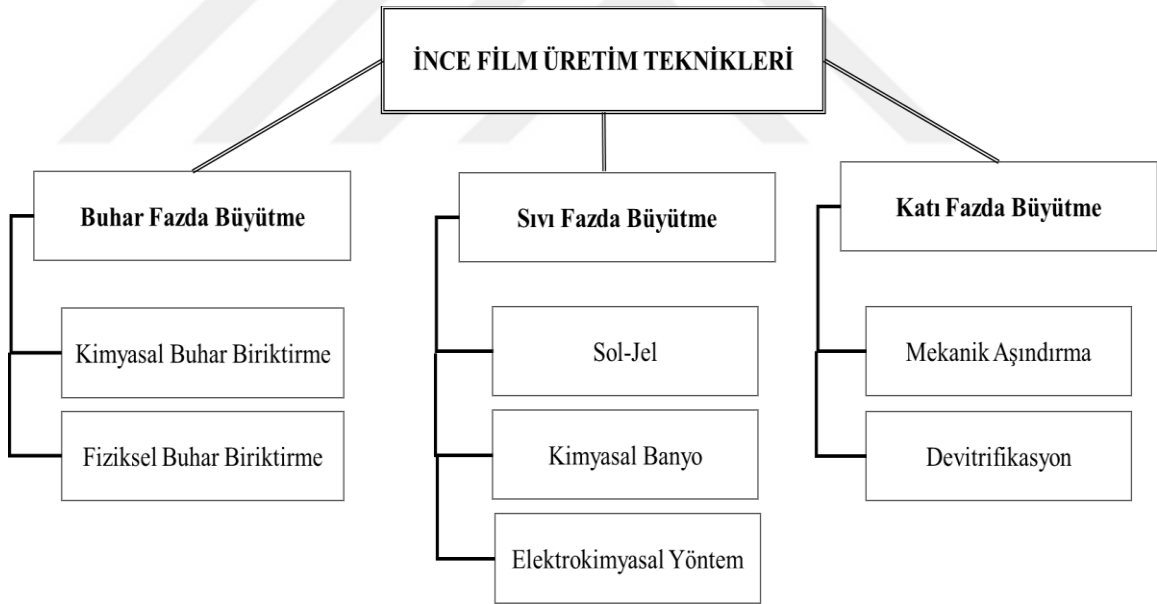
Metal oksit yapıların biyosensör olarak kullanılmalarının başlıca gerekçeleri; nano moleküllerin analizlerini daha basit hale getirebilmeleri, biyosensörlere nano yapılı metal oksit parçacıklar eklendiğinde bellek ve işlem yeteneklerinin daha iyi olması, duyarlılığı arttırmaları, çalışma sırasında az enerji tüketmeleri, mikroorganizmaların belirlenmesine yardımcı olmaları, kimyasal ajanların ve minerallerin tespitini sağlayabilmeleri ve uzun ömürlü olmalarıdır (Bulut, 2011; Dinç, 2020).

3.2. Yöntem

3.2.1. İnce Film Üretim Teknikleri

İnce filmler, ilk olarak seramiklerin ve camların yüzeyinde dekorasyon amacıyla uygulanmıştır. Bir süre sonra, cam yüzeyler üzerinde gümüş tuzları kullanılarak gümüş filmler üretilmeye başlanmıştır. 19. yüzyıldan bu yana bilimdeki ilerleme farklı ince film elde etme yöntemlerini doğurmuştur. 1838 yılında elektroliz tekniği kullanılarak ince film üretilmiştir. Kimyasal reaksiyon tekniğiyle, asal gaz içerisinde buharlaştırma ve Joule ısıtması teknikleriyle 1852’de ince filmlerin üretimi gerçekleştirilmiştir (Zor, 1982).

İnce film üretim yöntemleri, malzeme yüzeylerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin farklılaşmasına olanak veren depolama teknikleri ve depolanacak olan malzemenin mevcut fiziksel durumlarına göre Şekil 3.12’de görüldüğü gibi gruplandırılabilir (Sönmezoğlu ve ark., 2012).

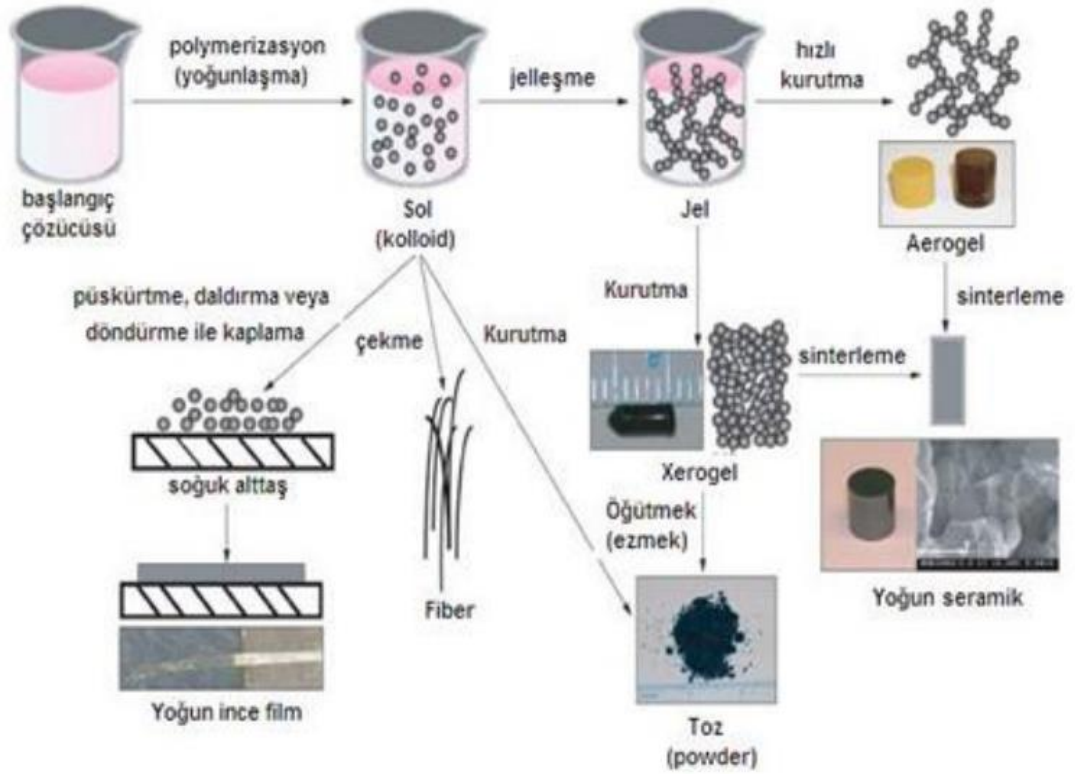


Şekil 3.12. İnce film üretim teknikleri (Sönmezoğlu ve ark., 2012)

Buhar fazda büyütme işlemi kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemleri olmak üzere iki çeşittir. CVD işleminde büyütülecek olan filmdeki malzeme veya malzemelere ait gazlar uygun sıcaklıkta bir yüzey üzerinden geçirilir. Tepkimeye giren gaz altlık yüzeyinde birikerek ince filmi oluşturur. PVD işlemi, sıçratma (sputtering) ve buharlaştırma (evaporation) olarak iki çeşittir.

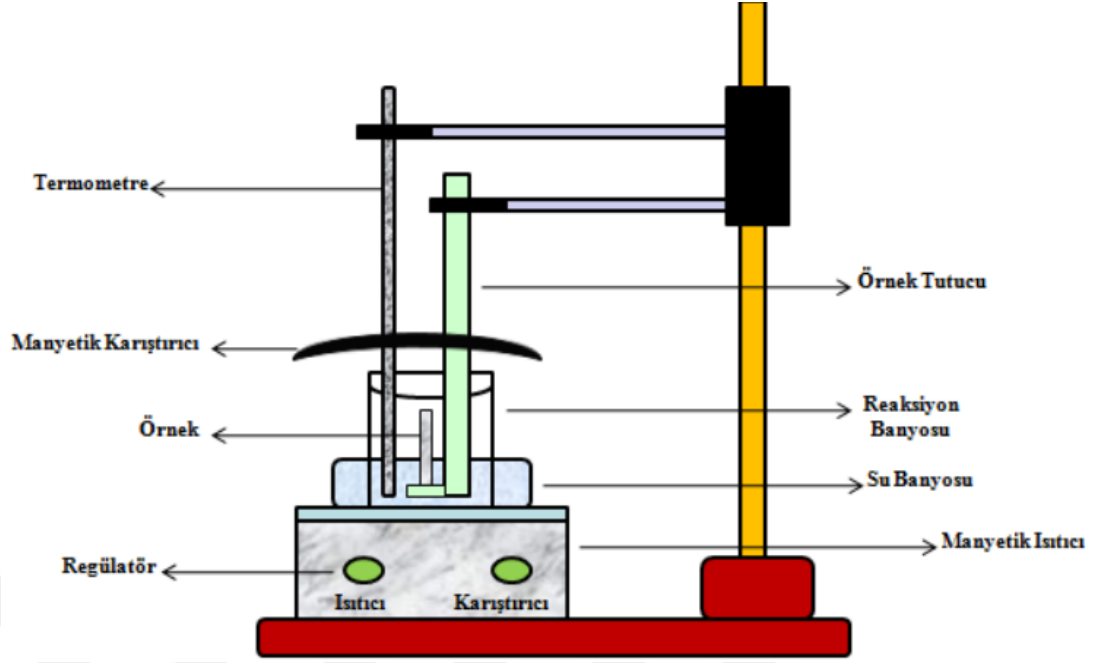
Buharlaştırma işleminde, kaplanacak malzemenin sıcaklığının vakumlu alan içerisinde erime sıcaklığının üzerine çıkarılması sağlanır ve malzeme buharlaşarak alttaş yüzeyine kaplanır. Sıçratma işleminde ise, kaplanacak malzeme üzerinde plazma oluşturulur ve hedef malzemeden iyonlaşan atomlar istenilen alttaş yüzeyine gönderilerek atom kaplama yapıp ince film büyütülmesi gerçekleştirilir (Ertuğrul, 2019).

Sıvı fazda ince film büyütme tekniklerinden biri olan sol-jel tekniği, sistemin sıvı fazdan (sol) katı faza (jel) geçiş yaptığı kullanışlı bir yöntemdir. Sol-jel yöntemiyle farklı cam ve seramik malzeme üretilebilir. Bu yöntemle elde edilen ince filmlerin kalınlığı film yüzeyinin her yerinde aynıdır. Avantajları arasında; düşük sıcaklık değerlerinde homojen ve saf filmlerin hazırlanabilmesi yönüyle enerji tasarrufu sağlaması, çeşitli geometrik şekillerde malzemeler üretilebilmesi, kaplanan filmin mikro yapısının kontrol edilebilmesi ve ortamla etkileşim olmaması sayılabilir. Kaplama sırasında malzeme kaybının fazlalığı, kullanılan kimyasalların sağlığa zararı, filmlerde karbon çözeltisi kalma olasılığı ve maliyetin yüksek oluşu da sol-jel metodunun olumsuz yanları olarak sıralanabilir (Jeffrey ve ark., 1990; Alan, 1998; Hasançebi, 2006). Sol-jel yönteminde jelleşme öncesi akışkan sol veya çözelti herhangi bir yüzey üzerine sıklıkla kullanılan daldırma (dip coating), püskürtme (spray pyrolysis) ve döndürme (spin coating) teknikleriyle kaplanabilir (Sönmezoğlu ve ark., 2012). Şekil 3.13'te sol-jel yönteminin aşamaları gösterilmektedir.



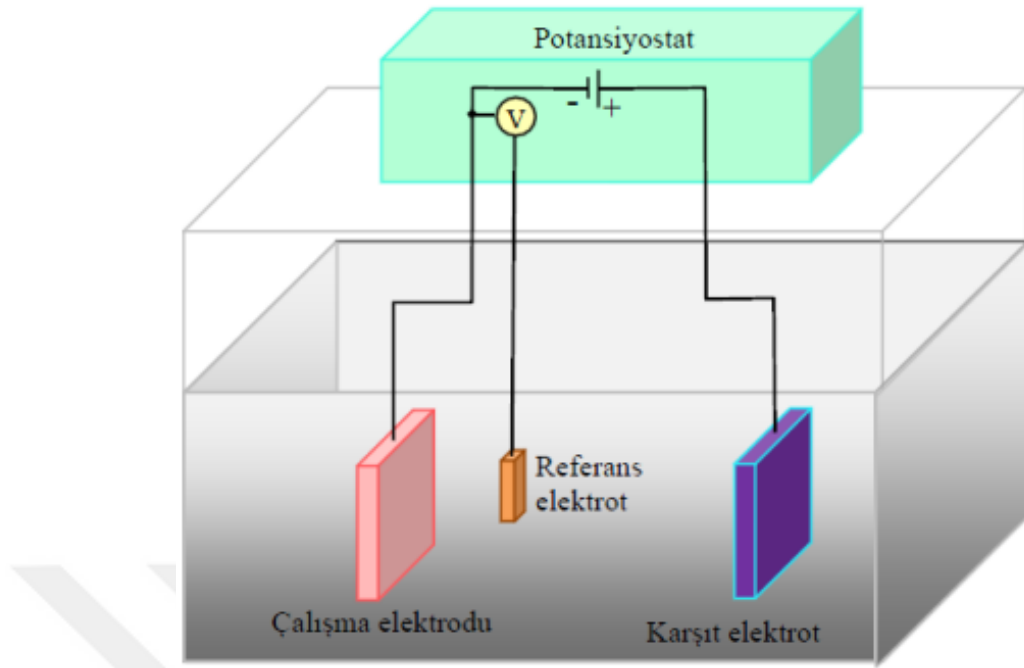
Şekil 3.13. Sol-jel metodunun aşamaları (Klein, 1988; Jeffrey, 1990)

Kimyasal banyo metodu; hazırlanan uygun çözeltideki filmi meydana getirecek olan iyonların tepkimesinin yavaşlatılması prensibine dayanan ve Şekil 3.14'te gösterildiği gibi ısıtıcı manyetik karıştırıcı, su banyosu, alttaş, termometre ve pH metreden oluşan ucuz ve kolay bir yöntemdir (Canci, 2009). Kimyasal banyo yöntemi; geniş yüzeylere film kaplayabilmesi, düşük sıcaklık ve atmosfer basıncında uygulanabilir oluşu, güvenli ve maliyetsiz oluşu sebebiyle tercih edilen bir yöntemdir (Sönmezoğlu ve ark., 2012).



Şekil 3.14. Kimyasal banyo metodu blok diyagramı (Canci, 2009)

Elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle çözeltilerden ince film kaplanması; büyük alanların kaplanmasında tercih edilen, denetlenen değişkenin potansiyel veya akım kontrollü elektrolizler olmasına göre ikiye ayrılan bir yöntemdir. Elektrolite katılan maddenin miktarı ve cinsi, akım yoğunluğu, çözelti pH'ı, elektrolit sıcaklığı ve çözeltiye katılan katkıları elektrokimyasal biriktirme tekniğiyle elde edilen filmlerin kalitesini etkileyen değişkenlerdir (Monsieur ve Caplin, 1857; Lin ve Nguyen, 1988; Kaya, 2005; Özdemir, 2010). Şekil 3.15'te potansiyostat, voltmetre, çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrottan oluşan basit bir elektrokimyasal biriktirme sistemi verilmiştir.



Şekil 3.15. Elektrokimyasal düzeneği (Özdemir, 2010)

Katı fazda ince film büyütme; belirli ısıtma yöntemleriyle erimiş ya da yarı ergiyik fazda bulunan malzemelerin eldesinde kullanılmaktadır. Oluşturulan eriyik numunelerin yüzeye püskürtülmesi gibi yöntemlerle kaplama tabakası elde edilir. Bu tip kaplamalar çoğunlukla altlık yüzeyini, ortamdan kaynaklı korozyondan koruma gayesiyle gerçekleştirilmektedir. Kaynak, plazma püskürtme ve ark püskürtme gibi kaplama yöntemleri bu tür kaplamalara örnek verilebilir (Aksan, 2021).

Nanoyapılı malzemelerin ve cihazların tasarlanmasında vazgeçilmez yeri olan ince filmlerin kalitesinde, kalınlığında ve maliyetinde farklı üretim tekniklerinin ve üretim aşamasındaki pek çok değişkenin etkisi vardır. Bu değişkenler arasında; tavlama sıcaklığı ve süresi, kullanılan altlık, çözeltinin pH değeri, sıcaklığı, reaksiyon zamanı, katalizörlerin yapısı, çözücü konsantrasyonu, kurutma ve kurutma atmosferi sayılabilir (Sönmezoğlu ve ark., 2012).

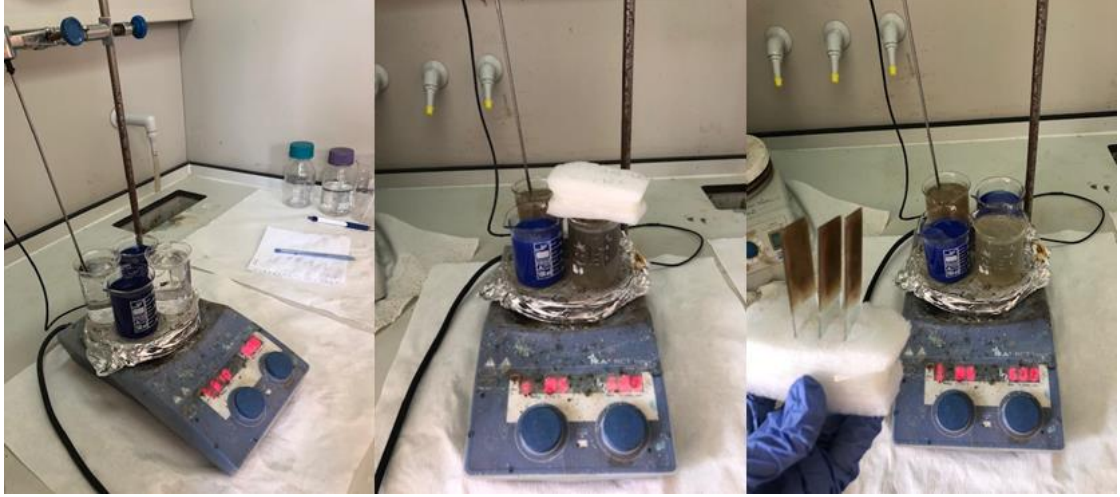
3.2.1.1. Ardışık İyon Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyon (SILAR) Yöntemi

İnce film büyütme yöntemlerinden biri olan SILAR metodu altlık ile çözelti ara yüzeyindeki birbirini takip eden tepkimeleri içeren sulu çözelti yöntemidir. İnce filmlerin, her bir türün iyonlarını barındıracak şekilde hazırlanan sulu çözeltilere taban

malzemenin sırayla daldırılarak, altlık malzeme üzerine tutunması ile gerçekleşen yöntemdir. Bu yöntemde altlık malzemesi olarak metal, yalıtkan, yarıiletken ve sıcaklığa dayanıklı olan çeşitli malzemeler tercih edilebilmektedir (Yıldırım, 2010).

SILAR yöntemi uygulanırken; SILAR döngü sayısı, taban sıcaklığı, reaksiyon ve durulama zamanı, çözeltinin pH'ı ve konsantrasyonu ince filmlerin büyütülmesi üzerinde etkili olan değişkenlerdir. Çözelti konsantrasyonunun olması gerekenden düşük olması durumunda filmler istenilen kalınlıkta ve kalitede büyüyemez; çözelti konsantrasyonunun olması gerekenden yüksek olması durumunda ise filmler yüksek derecede büyümekle birlikte kristal yapı yerine amorf yapıda ince filmler elde edilmektedir. Bu nedenle katyonik ve anyonik çözeltilerin ideal konsantrasyonda hazırlanması gerekmektedir. SILAR yöntemi için kullanılan katyonik çözeltiler asidik, anyonik çözeltiler de bazik özellik göstermelidir. Ayrıca çözeltinin pH'ı ayarlanırken eklenen çözeltinin, ana çözeltinin konsantrasyonunu etkilememesine dikkat edilmelidir. SILAR yöntemi ile büyütme işleminde taban sıcaklığının uygun olması oldukça önemlidir. Çözeltiye uygulanan taban sıcaklığının uygun olması, iyonlara kinetik enerji kazandıracağı için iyonların difüzyon hızı artacak taban malzemenin yüzeyine tutunma kolaylaşacaktır. Film kalınlığının kontrol edilmesinde kritik olan diğer bir değişken SILAR döngü sayısıdır. SILAR yönteminde her döngü film kalınlığını daha da arttıracak, döngü sayısının az olması da filmin kalınlığının istenilen düzeyden ince olmasına yol açacaktır. Filmlerin olması gerekenden daha ince olması, amorf yapıda filmlerin elde edilmesine yol açabilir. Film kalınlığı SILAR döngü sayısına bölünerek döngü başına büyüme oranı bulunabilir (Elemiş, 2016; Şahin ve Aydın, 2017; İskenderoğlu ve Güney, 2019).

Şekil 3.16'da bu çalışmada kullanılan SILAR düzeneği gösterilmiştir.

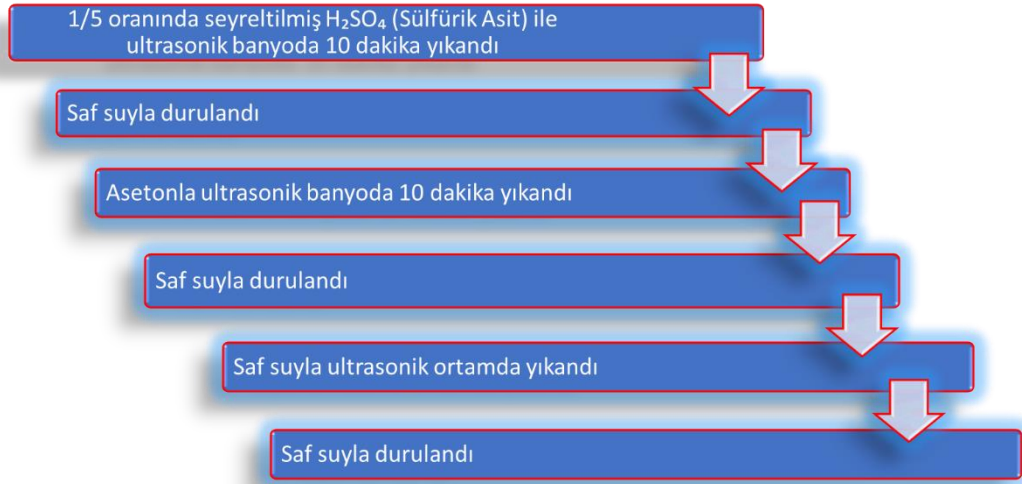


Şekil 3.16. Çalışmamızda kullanılan SILAR düzeneği

SILAR yönteminin başlıca avantajları şunlardır: yüksek kalitede altlık ve vakum sistemine gerek yoktur, malzemede verimlilik sağlar, film kalınlığının kontrolü sağlanabilir, katkılama işlemi diğer yöntemlere göre daha kolaydır, üretim aşamasındaki değişkenlerin kontrol altında tutulması kolaydır, altlık malzeme yüzey profili ve ebatlarıyla ilgili sınırlama yoktur (Elemiş, 2016; İskenderoğlu ve Güney, 2019).

3.2.2. Cam Altlıkların Temizlenmesi

Yarı iletken özelliğe sahip olan ince filmler cam altlık malzeme üzerinde büyütülmeden önce, cam altlık yüzeyinde organik bir kalıntı olmaması ve yabancı bir madde bulunmaması açısından aşağıdaki temizlik adımları uygulanmıştır. Uygulanan temizlik adımları şekil 3.17’de verilmiştir.



Şekil 3.17. Cam altlıkların temizlik aşamaları

3.2.3. Çözeltilerin Hazırlanması

Kompozit yapılı ince film üretimi esnasında, saf suya %99 saflıktaki $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Copper (II) chloride dihydrate) bileşiğinden ve %98 saflıktaki $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Zinc acetate dihydrate) bileşiğinden oluşan 0.15 M çözelti %50'şerlik eşit oranda karıştırılarak hazırlandı. Ardından bu çözelti homojen bir duruma gelinceye kadar manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırma işlemi gerçekleştirilerek, üretilen homojen çözeltilerin içerisine derişik amonyum hidroksit eklendi, amaç çözeltilerin pH değerinin dengelenmesiydi. Manyetik karıştırıcının ısısı 85°C 'ye ayarlanarak bu değer deney süresince sabit tutulmuştur.

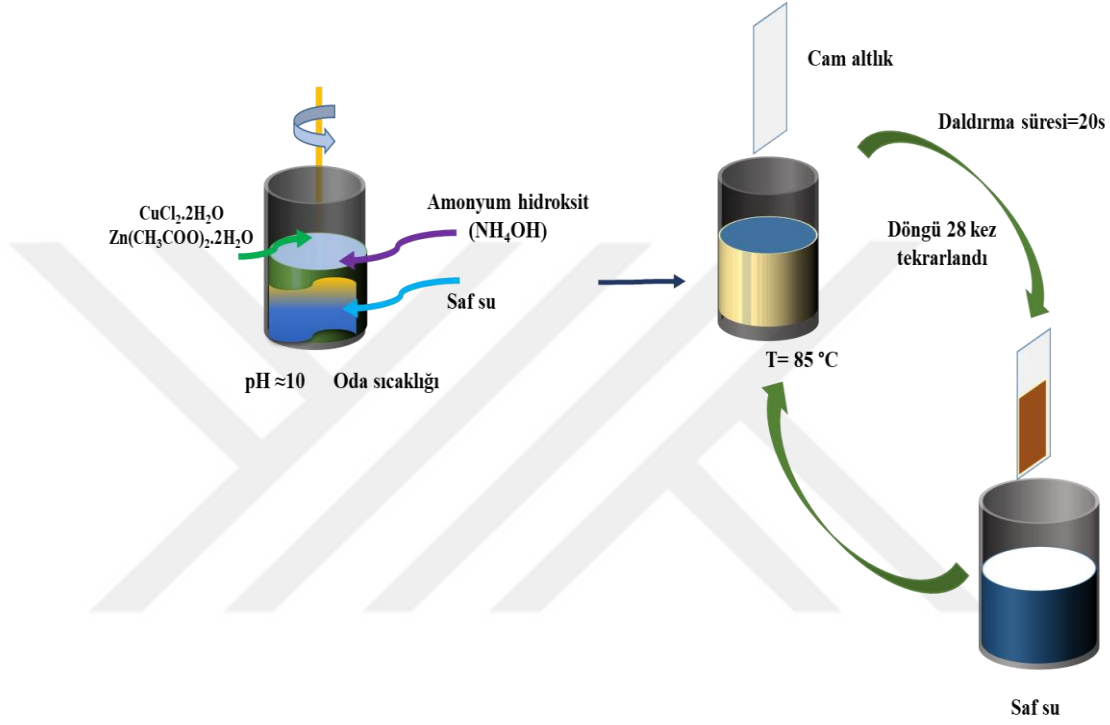
3.2.4. Katkısız ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların Üretilmesi

SILAR yöntemi kullanılarak katkısız ZnO/CuO ince filmler elde edildi. Manyetik karıştırıcı 85°C 'ye ve 550 rpm'ye ayarlandı ve deney süresince bu değerler sabit tutuldu. Deney boyunca uygulanan adımlar aşağıdaki gibidir:

- Cam altlıkları, hazırladığımız çözeltinin içine 20 s süre ile daldırdık.
- Çözelti içerisinden çıkardığımız cam altlıkları 20 s süre ile saf suya daldırdık.
- Cam altlığı saf sudan çıkardıktan sonra tekrar 20 s süre ile çözeltinin içine daldırdık ve çözeltilerden çıkardığımız cam altlığı tekrar 20 s süre ile saf suya daldırdık.

- Saf sudan çıkardığımız cam altlıkları 20 s süre ile kurutma işlemine tabi tuttuk.

Yaptığımız bu işlem basamaklarını 1 tur kabul ederek çalışmamız boyunca her deney için 28 tur olacak şekilde uyguladık. Şekil 3.18’de katkısız ZnO/CuO kompozit ince film yapıların üretim düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 3.18. Katkısız ZnO/CuO kompozit ince film yapıların üretimi

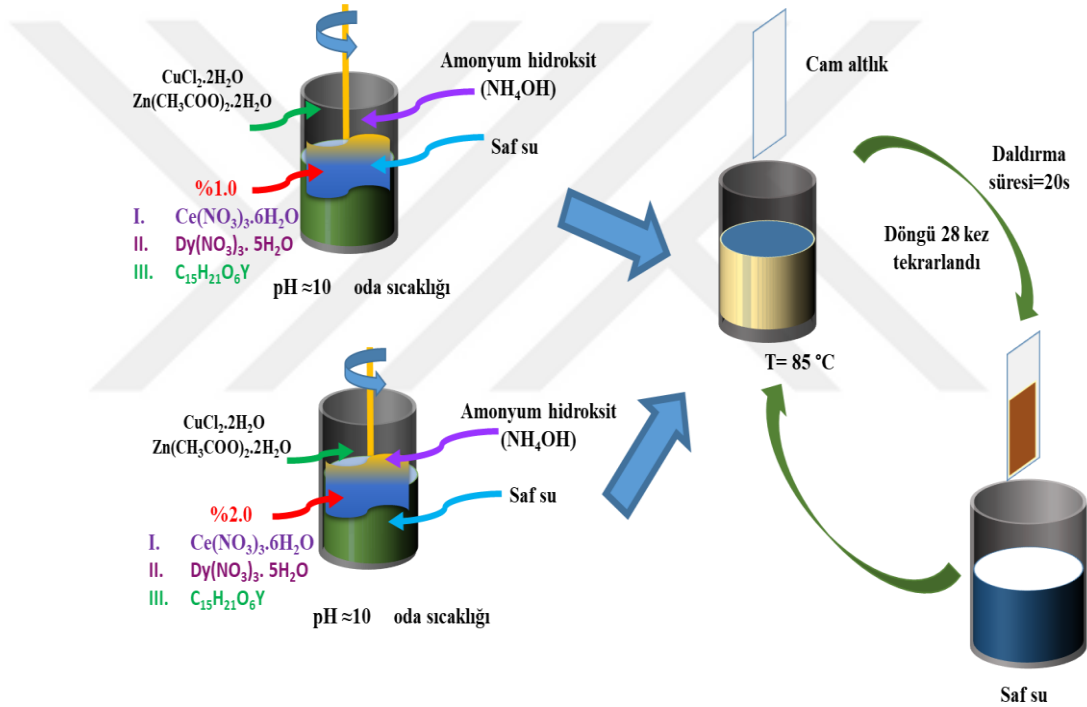
3.2.5. Nadir Toprak Elementleri (Dy, Ce ve Y) Katkılı ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların Üretilmesi

Hazırlamış olduğumuz ZnO/CuO çözeltisinin içerisine nadir toprak elementlerinden Dy, Ce ve Y katkılama işlemleri Çizelge 3.2’de gösterilen oranlarda gerçekleşmiştir. Bu oranlar molar kütle üzerinden hesaplanmıştır.

Çizelge 3.2. Nadir toprak elementlerinin katkılanma oranları

Ce katkı oranları	Dy katkı oranları	Y katkı oranları
%1.0	%1.0	%1.0
%2.0	%2.0	%2.0

Katkı yapılacak olan malzemenin hazırlanan çözelti içerisinde belli oranda ilave edilmesiyle farklı katkı oranında fakat aynı molariteye sahip çözeltiler hazırlanıp filmlerin büyütme işlemi soda-lime glass altlıklar üzerine sağlandı. Katkı olarak 0.15 M; molekül ağırlığı 434.23 g/mol olan $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Cerium (III) nitrate hexahydrate), molekül ağırlığı 438.59 g/mol olan $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Dysprosium (III) nitrate pentahydrate) ve molekül ağırlığı 386.23 g/mol olan $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Y}$ (Yttrium (III) 2,4-pentanedionate hydrate); ZnO/CuO çözeltisinin içerisinde %1.0 ve %2.0 oranlarında katkılı. Şekil 3.19’da sırasıyla %1.0 ve %2.0 oranlarında Ce, Dy ve Y katkılı ince filmlerin elde edilmesinde kullanılan deney düzeneği görselleştirilmiştir.



Şekil 3.19. Katkılı ZnO/CuO nanokompozit ince filmlerin üretimi

3.2.6. Katkısız ve Katkılı Olarak Üretilen İnce Film Yapıların Tavllanması

Üretilen saf ve katkılı ince filmler yapıdaki hidroksitli fazların uzaklaştırılması ve daha kaliteli kristallenmenin elde edilmesi için tavlama fırınında 250°C 'de 45 dakika tavlandı. Şekil 3.20’de numunelerin tavlandığı fırın gösterilmiştir.



Şekil 3.20. HMKÜ’ de bulunan Mikrotek MFX 1005 model numune tavlama fırını

3.2.7. Farklı Konsantrasyonlardaki Yapay Ter Örneklerinin Üretilmesi

Çalışmamızda kullanılan yapay ter örnekleri ağırlık/hacim oranlarına bağlı olarak %0.1 üre, %0.1 laktik asit (VWM), %0.1 potasyum klorür (VWM) ve %5 sodyum klorür (VWM) içerecek şekilde EN1811:2012 standartlarına uygun olarak beş farklı konsantrasyon (14.41, 39.30, 65.50, 131.00, 262.00 mM) değerinde normalin altında ve üstünde olacak biçimde laboratuvarında hazırlanarak deneysel aşamada kullanılmıştır.

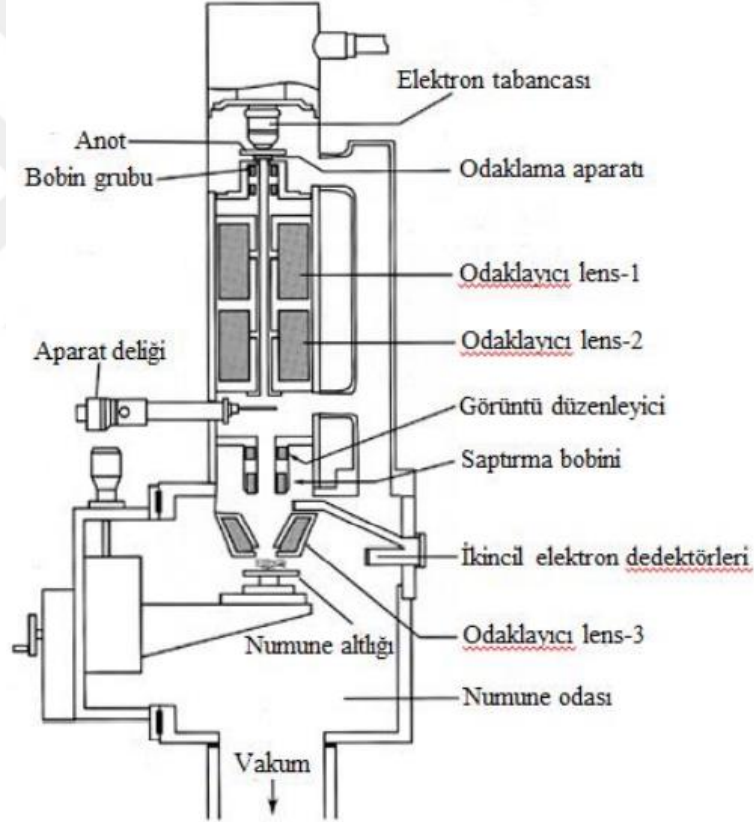
3.2.8. Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) ve Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS)

Taramalı elektron mikroskobunu kullanılarak numunelerin yüzeylerinin tarama işlemi, yüksek voltajla hızlandırılmış küçük bir alana odaklanan elektronların malzeme yüzeyinden saçılması sonucu gerçekleşir. Saçılan elektronların algılanması sayesinde malzemelerin yüzey yapısı ayrıntılı bir şekilde görüntülenir.

FESEM numunelerin yüksek çözünürlüklü görüntülerinin elde edilmesinde, elemente ait nokta kimyasal analizlerin belirlenmesinde ve EDS kullanılarak numuneye ait haritalar elde edilmesinde kullanılır.

Taramalı elektron mikroskopundaki hızlandırılmış elektronlar bünyesinde yüksek değerlerde kinetik enerji mevcuttur. Bu enerji, katı örnekte elektronlar yavaşladığında, elektron-numune etkileşimleri tarafından üretilen çeşitli sinyaller şeklinde yayılırlar. Bu sinyaller ikincil elektronları, geri saçılan elektronları, kırınmış geri saçılan elektronları, fotonları, görünür ışık ve ısı büyüklüklerini içerir. İkincil elektronlar ve geri saçılan elektronlar, görüntüleme numuneleri için çoğunlukla kullanılmaktadır. Geri yansıyan elektronlar da çok fazlı numunelerde kompozisyonun kontrastlarını göstermek için kullanılırlar (Turgut, 2017).

Şekil 3.21’de FESEM cihazının bileşenleri, Şekil 3.22’de numunelerimiz için kullanılan İskenderun Teknik Üniversitesi FESEM cihazı görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.21. FESEM cihazı bileşenleri (Turgut, 2017)



Şekil 3.22. Numunelerimiz için kullanılan İskenderun Teknik Üniversitesi FESEM cihazı görüntüsü

Numunelerin elementel içeriğinin belirlenmesinde FESEM veya TEM cihazına eklenen EDS (Energy Dispersive Spectrometry) kullanılır. Malzemenin yüzeyine gönderilen yüksek enerjili elektronlar tarafından orbital değiştiren elektronların kaybettiği enerji miktarı X-ışınına dönüştürülür ve cihaz tarafından sinyal olarak algılanır. EDS numunedeki element türünün ve miktarının belirlenmesi amacıyla kullanılır.

Elektron Mikroskobu ile bir arada olan EDS, numune yüzeyindeki atomların elektron demeti ile uyarılması sonucunda oluşan karakteristik X-ışınlarının enerji miktarını belirler ve belirlenen noktaların element içeriğini tespit eder. Enerji dağılım spektroskopisi yöntemiyle minerallerin element içeriklerini belirlemek hızlı ve kolaydır ancak, veri sayısı fazlalaştıkça sınıflandırma süresi daha uzun olmaktadır. Bazı durumlarda, farklı mineral örneklerine ait element verileri benzerlik gösterebilmektedir. Bu durum, doğru sınıflandırma yapmayı zorlaştırmaktadır. Ayrıca; üretilen X-ışınları incelenen mineralin elektrik iletkenliği, yüzey analizi, numune yüzeyine gönderilen elektron demetinin ivmelendiği gerilim, akım değeri, elektron demetinin çapı gibi farklılık oluşturabilecek değişkenlerle ilişkilidir (Akkaş ve ark., 2014).

Numunede bulunan atomlar yüksek enerjili radyasyonla iyonize edilirse karakteristik X-ışınları elde edilir. EDS sistemi; radyasyon kaynağı, katı hal dedektörü

ve sinyal işleme kısımlarından oluşur. Algılanan X-ışınları sinyal haline dönüştürülüp belli şiddetlerdeki piklerden oluşan X-ışını enerji histogramı şekline çevirilir. Bu sayede numunedeki her bir elementin cinsini ve miktarını belirlemek mümkün olmaktadır.

3.2.9. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

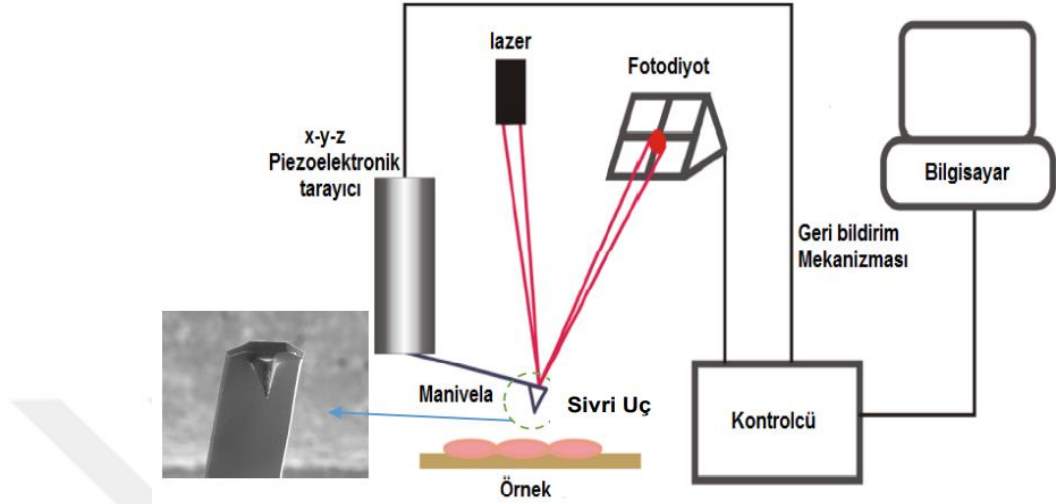
AFM, malzemelerin yüzey özelliklerini ayrıntılı olarak incelemek amacıyla kullanılan bir cihazdır. AFM cihazlarının temel bileşenleri olarak; manivela ve sivri uç, fotodiyot, geri bildirim mekanizması, lazer, piezoelektrik tarayıcı ve bilgisayar sayılabilir.

Ticari olarak kullanılan ilk atomik kuvvet mikroskobunun piyasaya sürülmesi 1989 yılında gerçekleşmiştir. Nano boyutta görüntüleme sağlayan, ölçme ve malzeme işleme konusunda sıklıkla kullanılan en gelişmiş araçlardan biri AFM'dir. Özellikle taramalı elektron mikroskobunun aksine görüntülemek için iletken yüzeye ihtiyaç duymadan, yani herhangi bir iletken kaplama işlemi olmadan yalıtkan yüzeylerde görüntüleme yapabilme imkanına sahiptir. Bir yüzey AFM cihazı tarafından tarandığı sırada yüzeye ait istenilen bilgi mekanik bir iletken olmayan yüzeyleri görüntülemek için dizayn edilen ucun, yüzeyi algılamasıyla elde edilir. Oldukça küçük ve duyarlı hareketleri sağlayan piezo elektrik öğeler yanılma payı az olan çok hassas tarama gerçekleştirir. Ayrıca ek ekipmanlar kullanılarak numune yüzeyindeki elektriksel potansiyel de taranabilir (Köç, 2016).

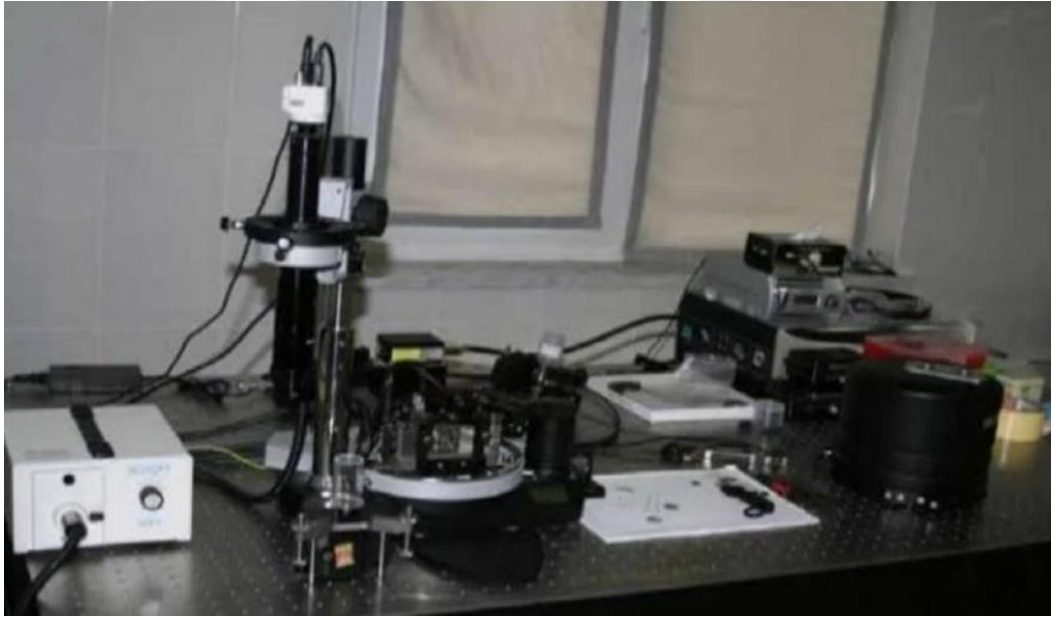
İnce filmlerin yüzey yapısının tespitinde de Atomik Kuvvet Mikroskobundan faydalanılmaktadır. Oluşturulan ince filmde tanelerin varlığı ve ebatları, filmlerin poli kristal yapıda bulunup bulunmadığı, taneler arası boşluklar, numune yüksekliğine bakılarak hangi tip büyüme gerçekleştiği ve yüzey homojenliği AFM analizi sonuçlarında gözlenebilmektedir (Ketenci, 2010).

Atomik kuvvet mikroskobunda bulunan ince sivri uç yardımıyla yüksek çözünürlükte yüzey topografi görüntülenmesi yapılabilmektedir. Angstrom mertebesinden 100 makronlara kadar çözünürlük sağlanabilmektedir. Tarama esnasında tipin ucuna gönderilen lazer sayesinde hassas bir şekilde düşey ekseninde oluşturulan hareketler fotodiyot üzerinde görülmektedir. Elde edilmek istenen bilgilere ve taranacak yüzeylere göre cihazın uç iğnesi farklı modlarda kullanılabilmektedir. Bu modlar temas modu, temassız mod ve dinamik moddur. Şekil 3.23'te AFM cihazının bileşenleri, şekil

3.24'te numunelerimiz için kullanılan Selçuk Üniversitesi İLTEK atomik kuvvet mikroskobu gösterilmektedir.



Şekil 3.23. AFM Cihazı Bileşenleri (Lindsay, 2008)



Şekil 3.24. Numunemiz için kullanılan Selçuk Üniversitesi İLTEK atomik kuvvet mikroskobu

3.2.10. X- Işını Kırınım Spektroskopisi (XRD)

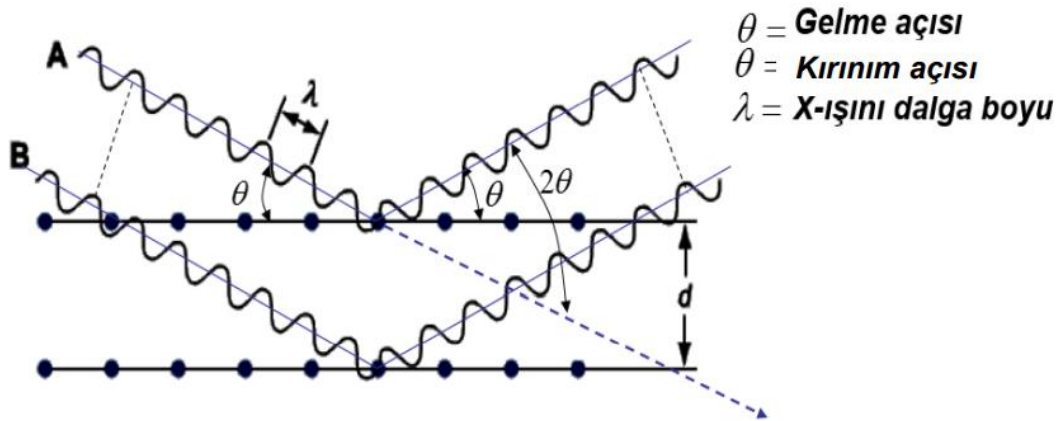
Malzemelerin kristal yapısını belirlemek amacıyla kullanılan en yaygın yöntem XRD analizidir. XRD yöntemi gönderilen sabit dalgaboylu X-ışını demetinin

numunenin kristal yapısıyla etkileşimi sonucu oluşan kırınım deseninin bir dedektör yardımıyla algılanması prensibine göre çalışır.

X-ışınlarının dalgaboyu, atomların yarıçapları ve atomlar arası mesafe ile aynı mertebede olduğu için X-ışınları malzeme atomları ile kolayca etkileşime girer. Bu nedenle X-ışınları kristal yapı analizlerinde tercih edilen ışınlardır.

X-ışını kırınım cihazlarında sistem uygunluğuna göre; toz kırınım analizleri, X-ışını yansıması ölçümleri, sıyırma açısında X-ışını kırınımı analizleri, küçük açı X-ışını saçılması ölçümleri, pole figür ölçümleri, stres ve kalıntı gerilimi ölçümleri, tercihli yönelim ve sıcaklık ve basınç kontrollü ölçümler, tek kristal ölçümleri, ters örgü uzayı haritalandırması uygulamaları gerçekleştirilebilmektedir. Yapılması planlanan uygulamaya göre çeşitli özelliklere sahip cihazlar ve cihaz bileşenlerinin kullanılması uygun olmaktadır (Kahveci, 2017).

Bir kristalin herhangi bir (hkl) düzleminin dik kesiti yüzeyine röntgen ışını dalgası düzlemle θ açısı yapacak şekilde gönderildiğinde, atomların elektronlarını etkiler ve onları kendi frekansında titreşmeye zorlar. Böylece her atom sekonder bir X-ışını kaynağı haline gelir. Madde tarafından adsorplanmayan X-ışınları, arka arkaya birçok (hkl) düzlemini etkiler. Bragg yasası doğrultusunda X-ışınları düzlemlerden yansır (Kittel, 1986). Şekil 3.25 Bragg kırınımını temsili olarak göstermektedir. Denklem (3.1) ve (3.2) Bragg kırınımının şartını göstermektedir.



Şekil 3.25. Bragg kırınımı temsili gösterimi (Kahveci, 2017)

$$2d_{hkl}\sin\theta = n.\lambda \quad (3.1)$$

X-ışını difraksiyonunun gerçekleşmesi için:

$$\lambda \leq 2d_{hkl} \quad (3.2)$$

şartı sağlanmalıdır. Bu şart görünür ışıkla kristal örgülerde difraksiyon yapılamamasının nedenidir.

X-ışını kırınımında, X-ışını kaynağından, alfa (α), beta (β) parçacıkları üretilerek numune üzerine gönderilmesi ve yönlendirilen parçacığın numuneye ait kristal yapısına bağlı olarak yansıma açılarının tespit edilmesi ilkesiyle ifade edilir. Parçacığın kırınımı numunenin kafes yapısıyla ilgili bilgi verir ve değerler ölçülerek analiz yapılır. Analiz iki aşamalıdır. İlk aşamada numuneye ait pik deseni elde edilir ve ikinci aşamada elde edilen pik deseninin veri tabanından karşılaştırması yapılarak hangi tür mineral olduğu ortaya çıkar (Yünsel ve ark., 2019).

X-ışınları kırınıma uğradıktan sonra dedektör yolu üzerinden dedektöre ulaşır. Kırınıma uğrayan X-ışınlarının toplanması ve analizinin yapılması için birçok dedektör tipi vardır. Bu dedektör tiplerinden günümüzde en çok kullanılanlar; CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) dedektörler, CCD (Charge Coupled Device) dedektörler, görüntü plaka (image plate) tipi dedektörler, sintilasyon sayıcı dedektörleri, iyonizasyon odası dedektörler ve çok kanallı katı hal dedektörleri sayılabilir (Fewster, 2003). Şekil 3.26'da HMKÜ'de bulunan numunelerimizin analizinde kullanılan XRD cihazının görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.26. HMKÜ’de bulunan numunelerin analizinde kullanılan XRD cihazının görüntüsü

3.2.11. Akım-Zaman Ölçümleri

Katkısız, %1.0 ve %2.0 nadir toprak elementlerinden Ce, Dy ve Y katkılanarak hazırlanan bütün numuneleri gümüş pasta yardımıyla kontak yaparak Şekil 3.27’de gösterilen akım-zaman (I-t) ölçüm cihazına bağladık. Şekil 3.28’de kontak yapılmış ve üzerine ter damlatılmış bir ince film numunesi gösterilmiştir. Bu numunelere sabit gerilim uygulayarak yaklaşık 100 saniye gibi bir süre boyunca akım-zaman değişimini izleyerek 100 saniyeden sonra numune üzerine hazırlamış olduğumuz ter örneğini 40 μ L damlatıp tekrar belirli bir süre akımdaki değişimi gözlemledik. Bu işlemleri sırasıyla üretmiş olduğumuz bütün numuneler üzerinde deneyerek üretmiş olduğumuz ince film yapıların terleme düzeyini algılama işlemini akımdaki değişim yardımıyla hesapladık. Bu hesaplama işlemini aşağıda verilen (3.3) denklemini kullanarak gerçekleştirdik. Bu formülde S, algılama; I_{ilk} , ter örneği damlatılmadan önceki numunenin boş iken

göstermiş olduğu akım değerini ve I_{son} , ter örneği damlatıldıktan sonra numunenin göstermiş olduğu akım değerini belirtmektedir (Asfuroğlu ve Şahin, 2021).

$$S = \frac{I_{son} - I_{ilk}}{I_{ilk}} \quad (3.3)$$



Şekil 3.27. Akım-zaman ölçüm sistemi görüntüsü ve oluşturulan kontak yapısının temsili gösterimi



Şekil 3.28. Çalışmamızda kullanılan, üzerine ter damlatılmış bir ince film numunesinin görüntüsü

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

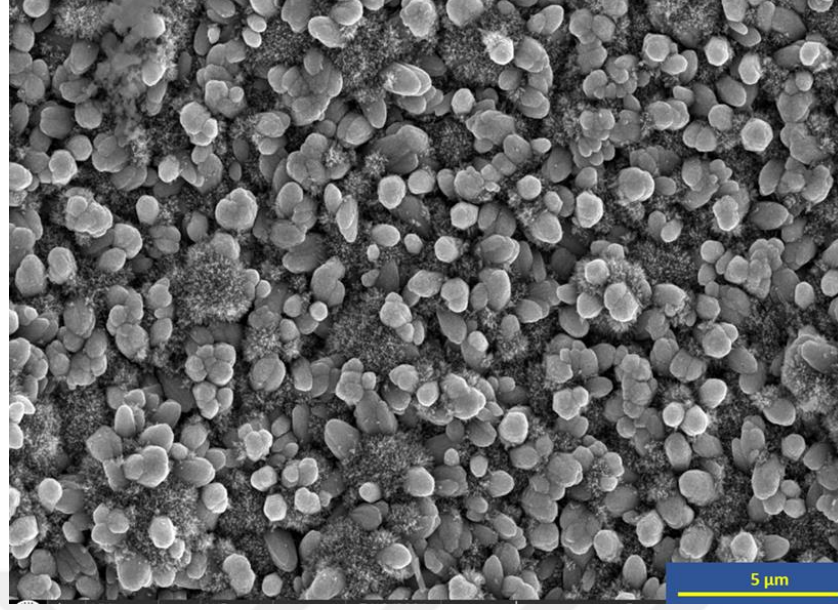
Bu tez çalışmasında, ZnO/CuO nanokompozit ince film yapılarının nadir toprak elementleri ile katkılanmasına (Ce, Dy ve Y) bağlı olarak yapısal, morfolojik, elektriksel ve terleme düzeyi algılama özelliklerindeki değişimin farklı katkı oranları (%1.0 ve %2.0) ile ilişkisi incelenmiştir. Üretilen filmlerin morfolojik yapısını incelemek amacıyla alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FESEM), enerji dağılımlı spektroskopi (EDS), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve yapısal özelliklerini araştırmak için X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen filmlerin farklı ter konsantrasyonlarına karşı vermiş olduğu tepkiler, amperometrik/voltmetrik yöntem (I-t ölçüm işlemi) ile ortaya konmuştur.

4.1. Katkısız ve Katkılı Nano Yapılı ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların FESEM Analizinden Elde Edilen Bulgular

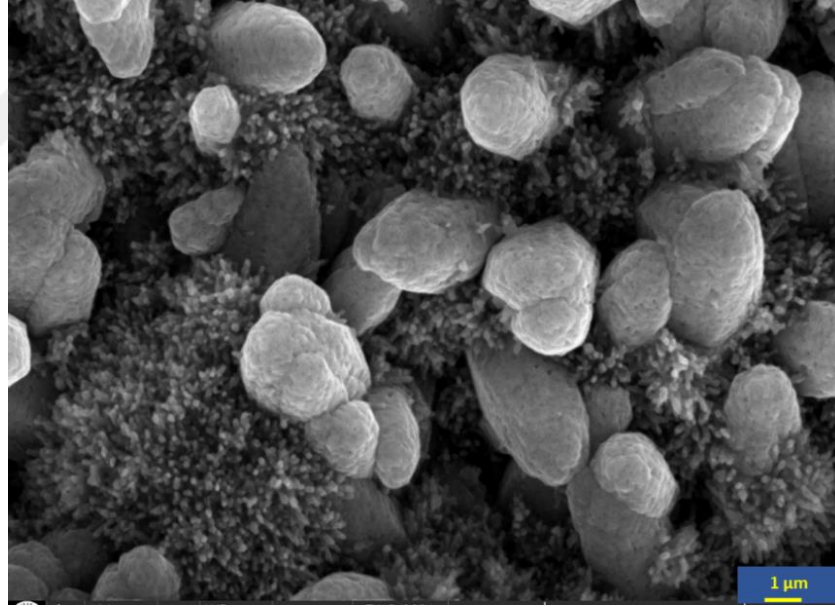
SILAR yöntemini kullanarak ürettiğimiz katkısız ve %1.0 ile %2.0 oranlarında Ce, Dy ve Y katkılanmış nano yapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların yüzey morfolojisi analizleri FESEM aracılığıyla iki farklı büyütme oranlarında yapılmıştır.

4.1.1. Katkısız Nano Yapılı ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların FESEM Analizleri

Şekil 4.1 ve 4.2 katkısız nano yapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların 25.000 ve 100.000 kez büyütülmüş FESEM görüntülerini göstermektedir. Şekiller incelendiğinde katkısız ZnO/CuO yapısının cam altlığın yüzeyini tamamen kaplayarak yoğun bir kompozit yapı oluştuğunu söylemek mümkündür. Numunelerin FESEM görüntüleri incelendiğinde literatürde nanotel (nanowire) olarak belirtilen yapıdan oluştuğu gözlenmektedir (Şahin ve Aydın, 2018; Şahin ve ark., 2021).



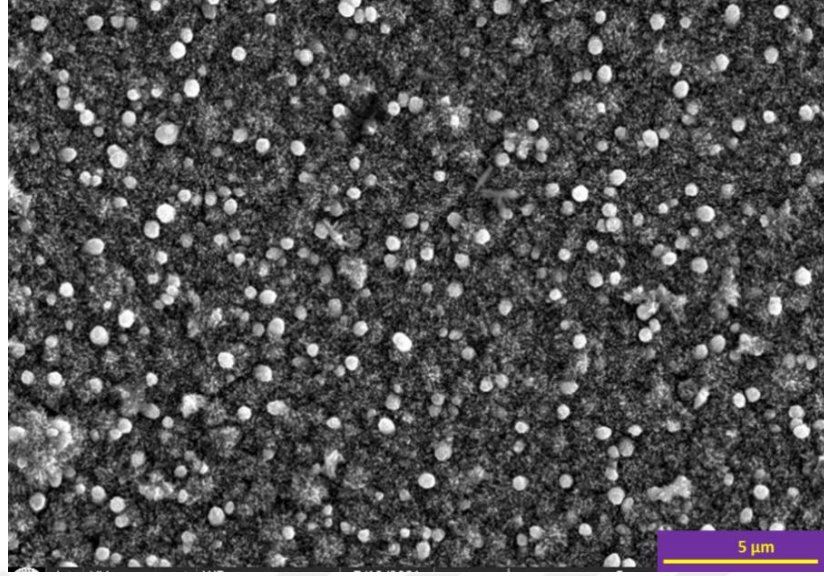
Şekil 4.1. Katkısız ZnO/CuO kompozit ince film yapısının 25 KX büyütülmüş FESEM görüntüsü



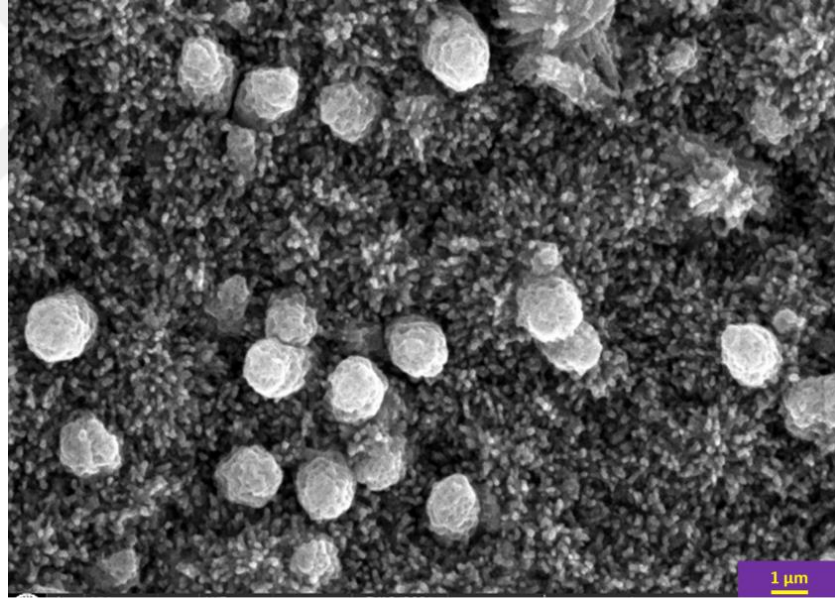
Şekil 4.2. Katkısız ZnO/CuO kompozit ince film yapısının 100 KX büyütülmüş FESEM görüntüsü

4.1.2. Ce Katkılı Nano Yapılı ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların FESEM Analizleri

Şekil 4.3 ve 4.4'te %1.0 Ce katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların 25.000 ve 100.000 kez büyütmedeki FESEM görüntüleri verilmiştir.

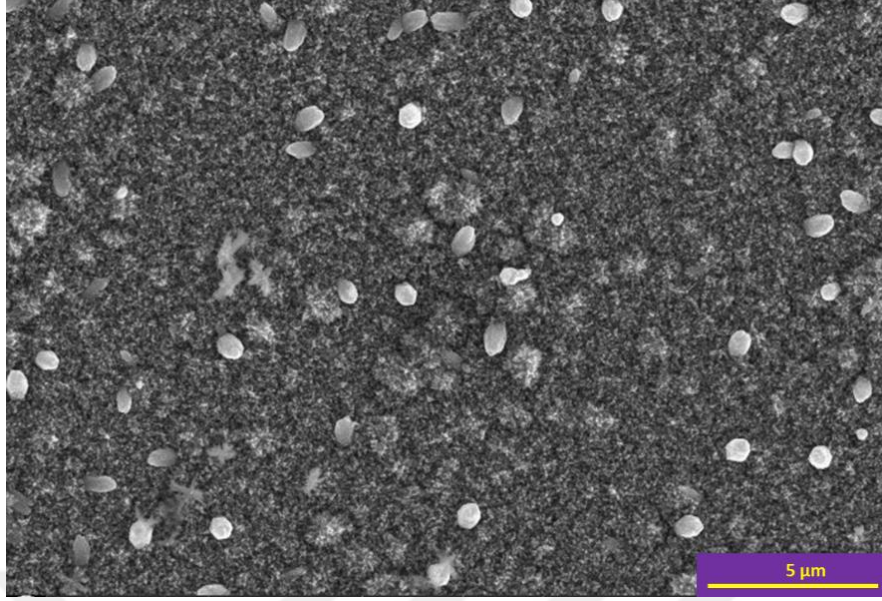


Şekil 4.3. %1.0 Ce katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısının 25 KX büyütmedeki FESEM görüntüsü

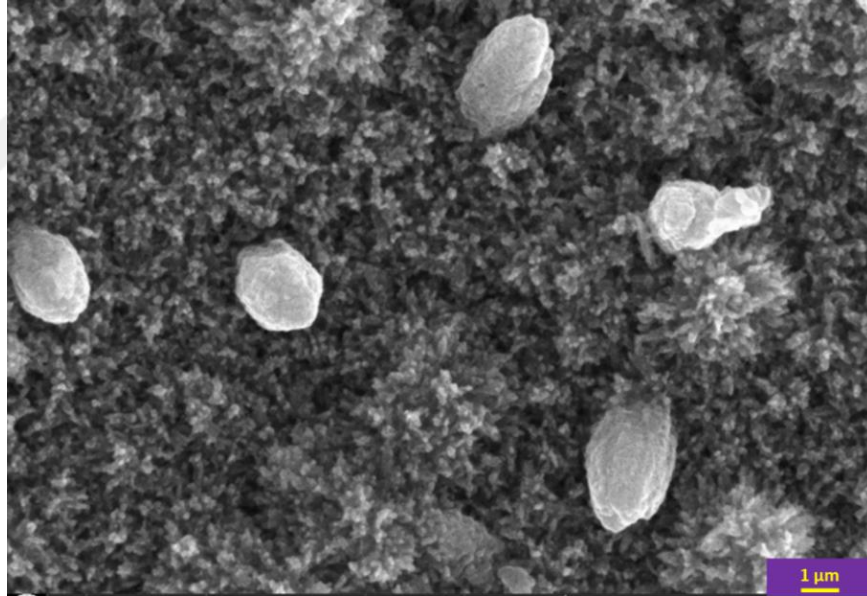


Şekil 4.4. %1.0 Ce katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısının 100 KX büyütmedeki FESEM görüntüsü

Şekil 4.5 ve 4.6’ da %2.0 Ce katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların 25.000 ve 100.000 kez büyütmedeki FESEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.5. %2.0 Ce katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısının 25 KX büyütmedeki FESEM görüntüsü

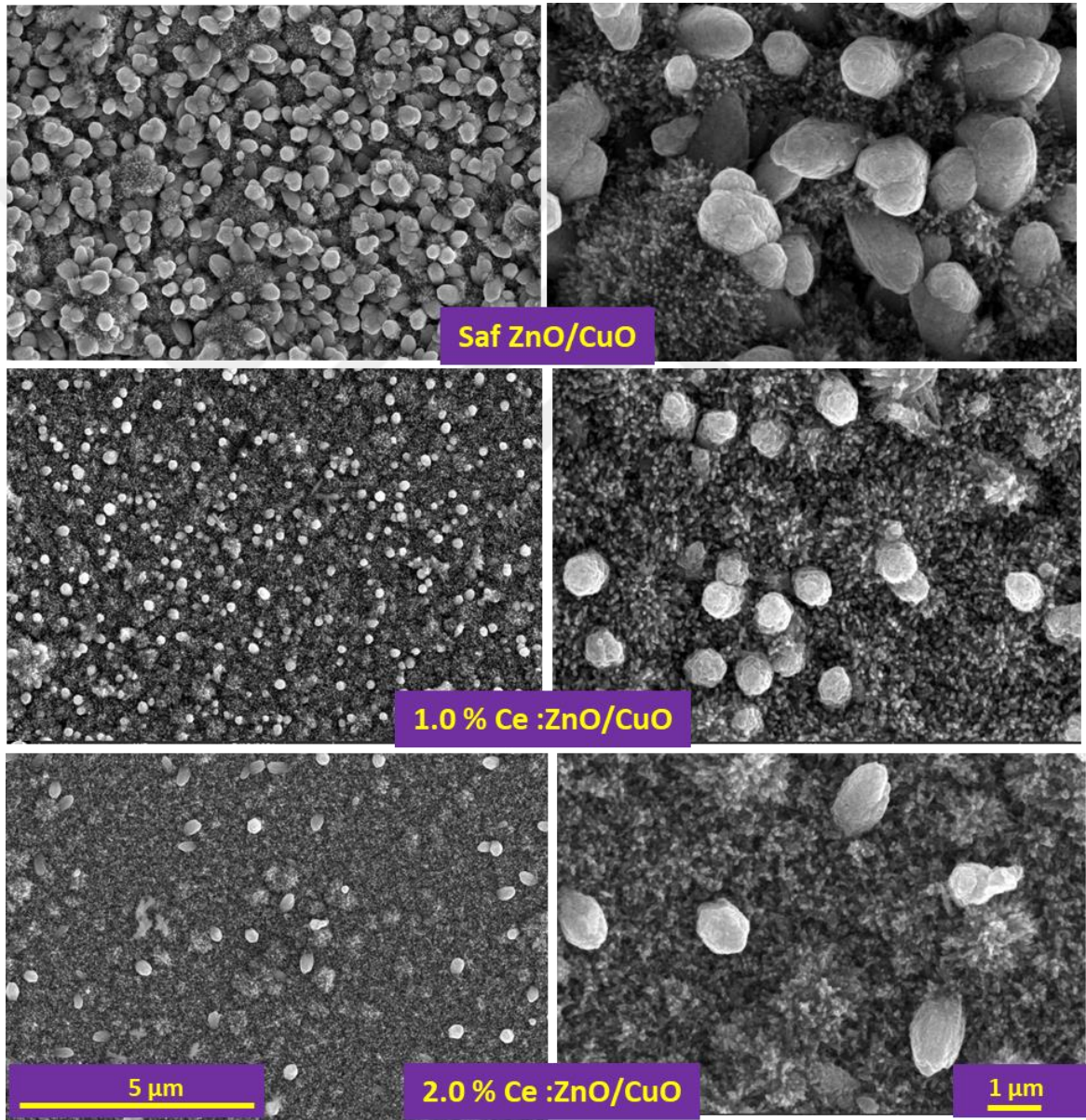


Şekil 4.6. %2.0 Ce katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısının 100 KX büyütmedeki FESEM görüntüsü

Ce katkılı numunelerin FESEM görüntülerinden, katkılama ile taneciklerin daha sıkı bir görünüm aldıkları görülmektedir. Yapılarda belirgin çatlaklara ve diğer boşluk benzeri kusurlara rastlanmamıştır.

Şekil 4.7’de katkısız, %1.0 ve %2.0 Ce katkılı nano yapı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların 25.000 ile 100.000 kez büyütmedeki karşılaştırmalı FESEM

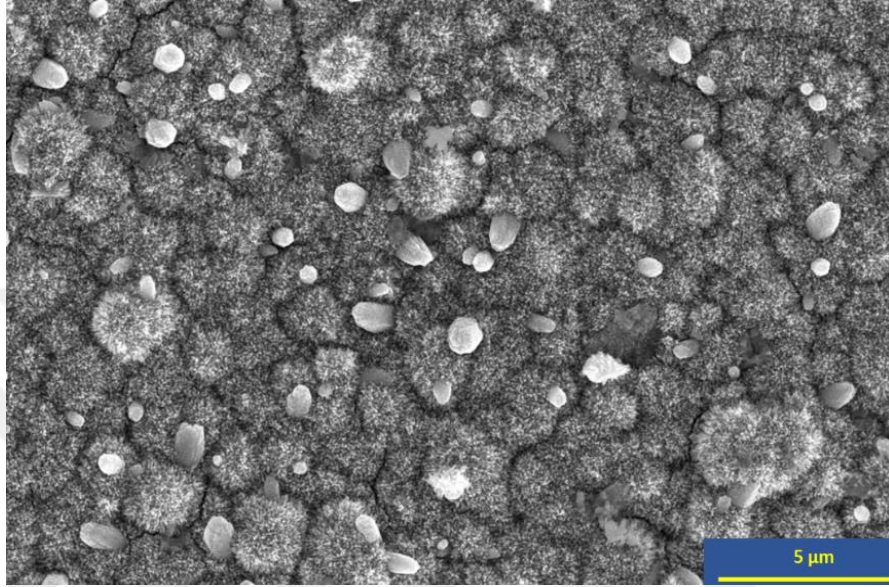
görüntüleri verilmiştir. FESEM görüntüleri incelendiğinde, Ce katkısıyla film morfolojisinde değişiklik meydana geldiği görülmüştür. Yapıdaki taneciklerin boyutlarının değişimleri açık bir şekilde görülmekte ve katkılamanın artmasıyla birlikte taneciklerin ilk duruma göre sıkı bir yapı oluşturdıkları gözlemlenmektedir. Ce katkılı ince filmlerin FESEM görüntülerinin önceki çalışmalarla uyumlu olduğu belirlenmiştir (García-Méndez ve ark., 2015; Saiduzzaman, 2019).



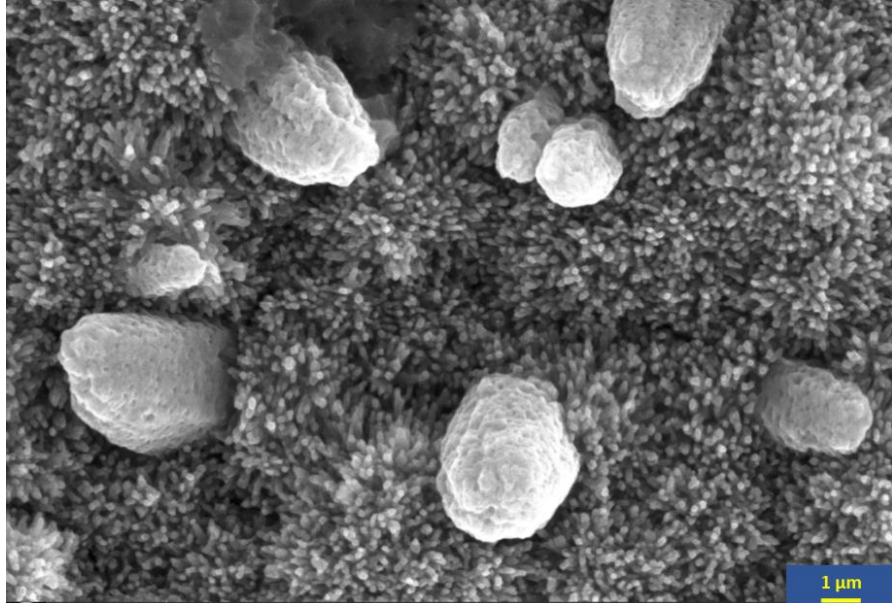
Şekil 4.7. Katkısız, %1.0 ve %2.0 Ce katkılı nano yapı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların 25 KX ile 100 KX büyütmedeki karşılaştırmalı FESEM görüntüleri

4.1.3. Dy Katkılı Nano Yapılı ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların FESEM Analizleri

Şekil 4.8 ve 4.9’da %1.0 Dy katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların 25.000 ve 100.000 kez büyütmedeki görüntüleri verilmiştir.

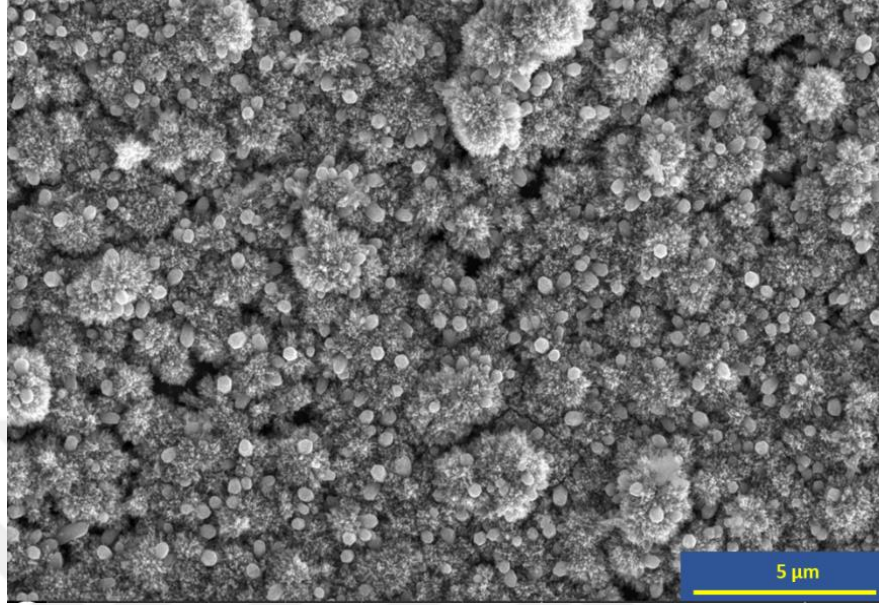


Şekil 4.8. %1.0 Dy katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısının 25 KX büyütmedeki FESEM görüntüsü

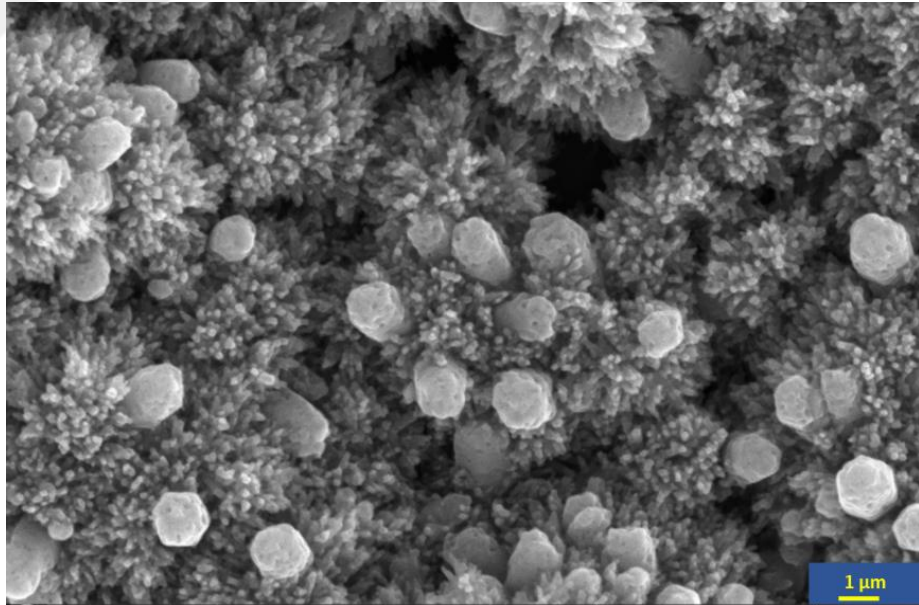


Şekil 4.9. %1.0 Dy katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısının 100 KX büyütmedeki FESEM görüntüsü

Şekil 4.10 ve 4.11’de %2.0 Dy katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların 25.000 ve 100.000 kez büyütmedeki görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.10. %2.0 Dy katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısının 25 KX büyütmedeki FESEM görüntüsü

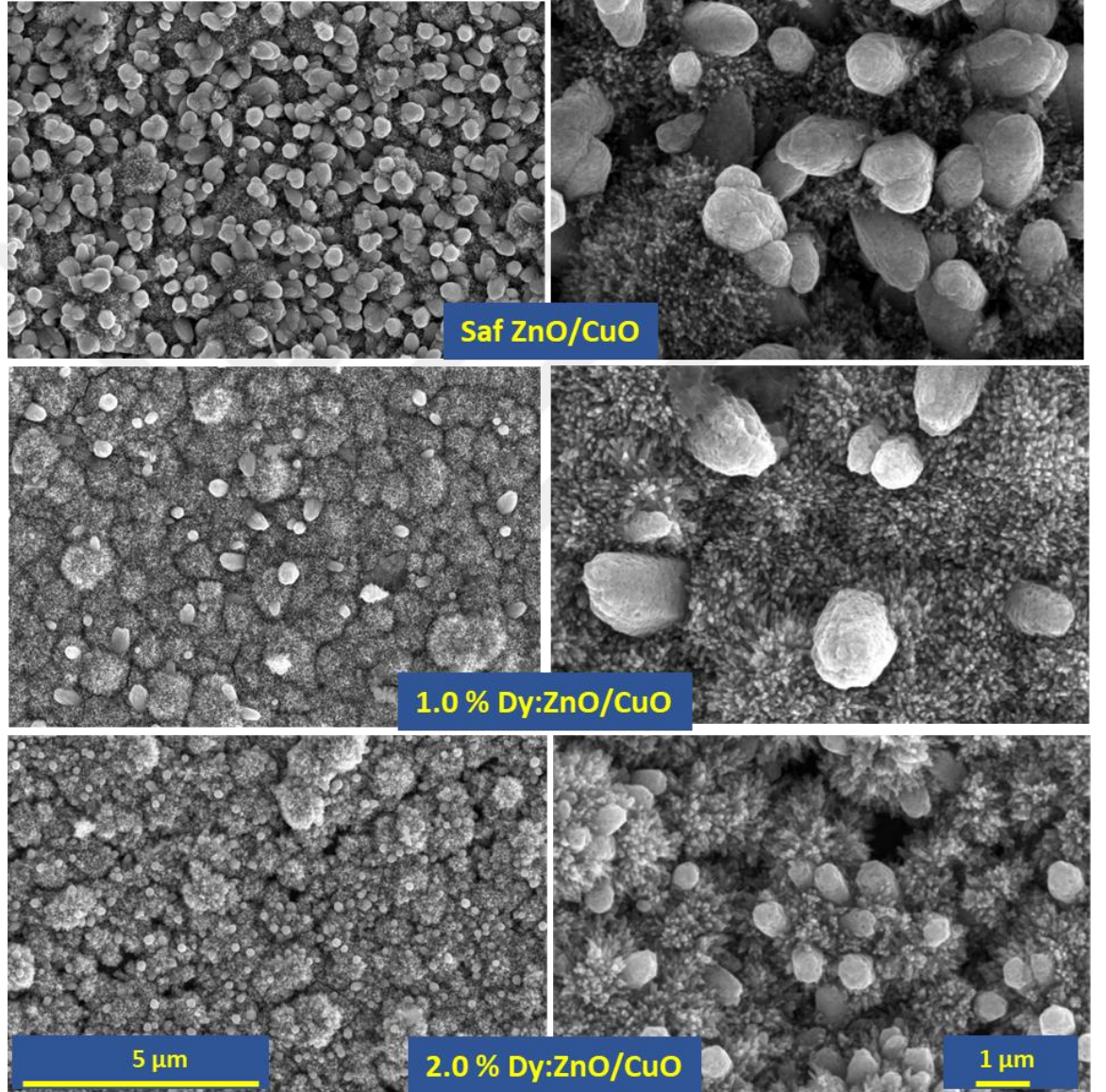


Şekil 4.11. %2.0 Dy katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısının 100 KX büyütmedeki FESEM görüntüsü

Dy katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların FESEM görüntüleri incelendiğinde Dy katkısının yapıya olumlu bir etki yaptığı ve taneciklerin daha sıkı bir

görünüm almalarına destek olduğu görülmektedir. Yapılarda belirgin çatlaklara ve boşluk tipi kusurlara rastlanmamıştır.

Şekil 4.12’de katkısız, %1.0 ve %2.0 Dy katkılı nano yapıları ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının 25.000 ile 100.000 kez büyütmedeki karşılaştırmalı FESEM görüntüleri verilmiştir.



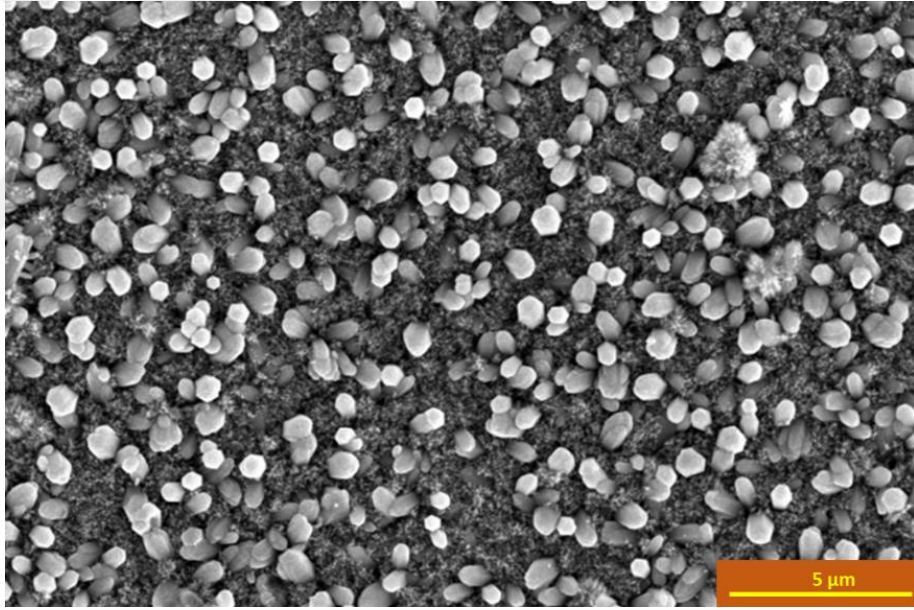
Şekil 4.12. Katkısız, %1.0 ve %2.0 Dy katkılı nano yapıları ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının 25 KX ile 100 KX büyütmedeki karşılaştırmalı FESEM görüntüleri

Algılama verimliliği için, ince filmlerin yüzey morfolojisi önemli rol oynamaktadır. Böylece; metal oksit numunelerinin yüzey morfolojisini kontrol etmek, algılama kabiliyetini arttırmaya yönelik bir yaklaşımdır. Ürettiğimiz ZnO/CuO

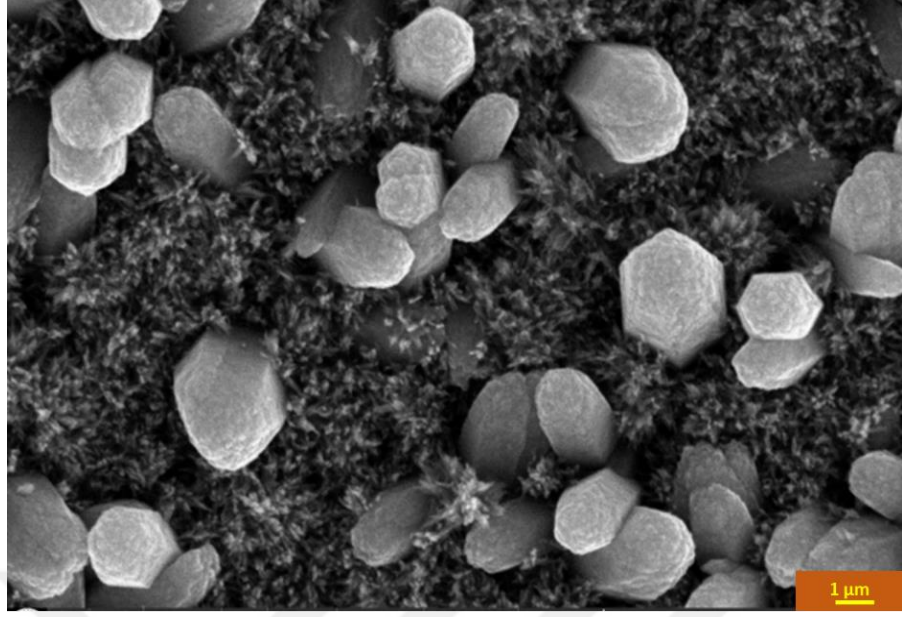
numunelerinin FESEM görüntülerine bakıldığında yüzeylerinin belirgin bir çatlak ve boşluk içermediği öte yandan yoğun yapılardan oluştuğu görülmektedir. ZnO/CuO filmlerinin yüzey özellikleri, büyüme çözeltisindeki Dy konsantrasyonlarının bir sonucu olarak ciddi şekilde değişmiştir, bu durum önceki çalışmalarla uyumludur (Kumar ve ark., 2018; Yılmaz ve ark., 2018). Artan katkılama oranına bağlı olarak taneciklerin çaplarında bir azalmanın varlığı anlaşılmaktadır. Oluşan bu azalma nedeni ile de yer yer noktasal çukurlar meydana gelmiştir.

4.1.4. Y Katkılı Nano Yapılı ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların FESEM Analizleri

Şekil 4.13 ve 4.14'te %1.0 Y katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların 25.000 ve 100.000 kez büyütmedeki FESEM görüntüleri verilmiştir.

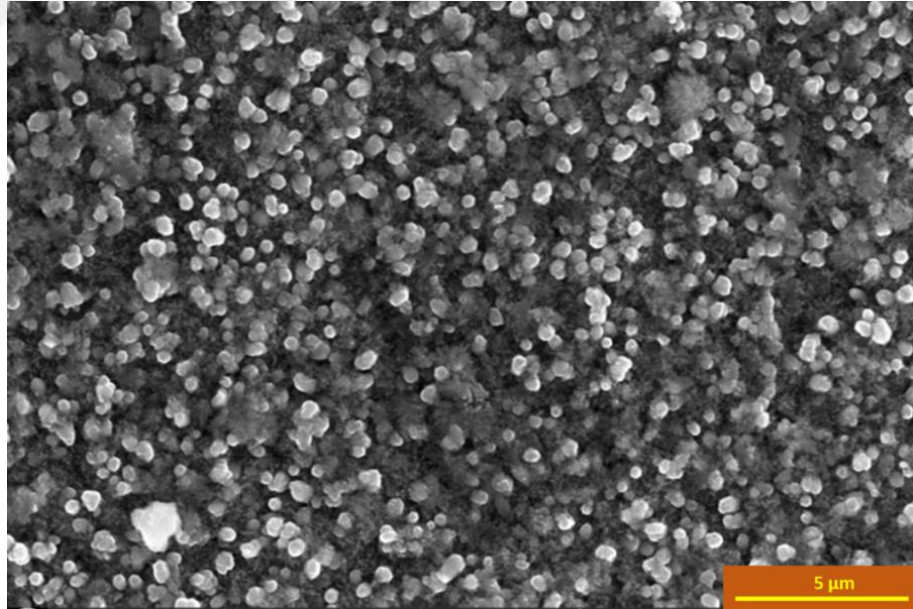


Şekil 4.13. %1.0 Y katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısının 25 KX büyütmedeki FESEM görüntüsü

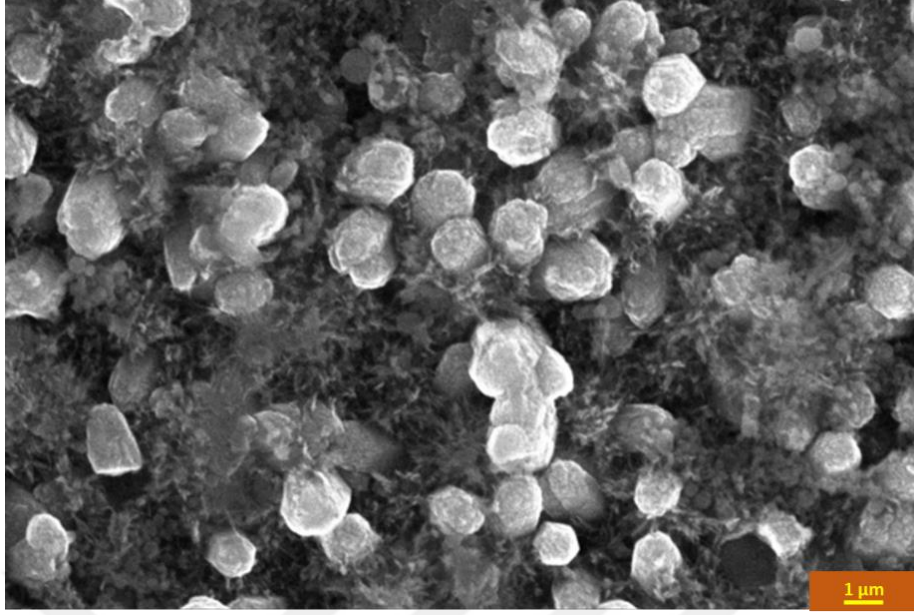


Şekil 4.14. %1.0 Y katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısının 100 KX büyütmedeki FESEM görüntüsü

Şekil 4.15 ve 4.16’da %2.0 Y katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların 25.000 ve 100.000 kez büyütmedeki FESEM görüntüleri verilmiştir.



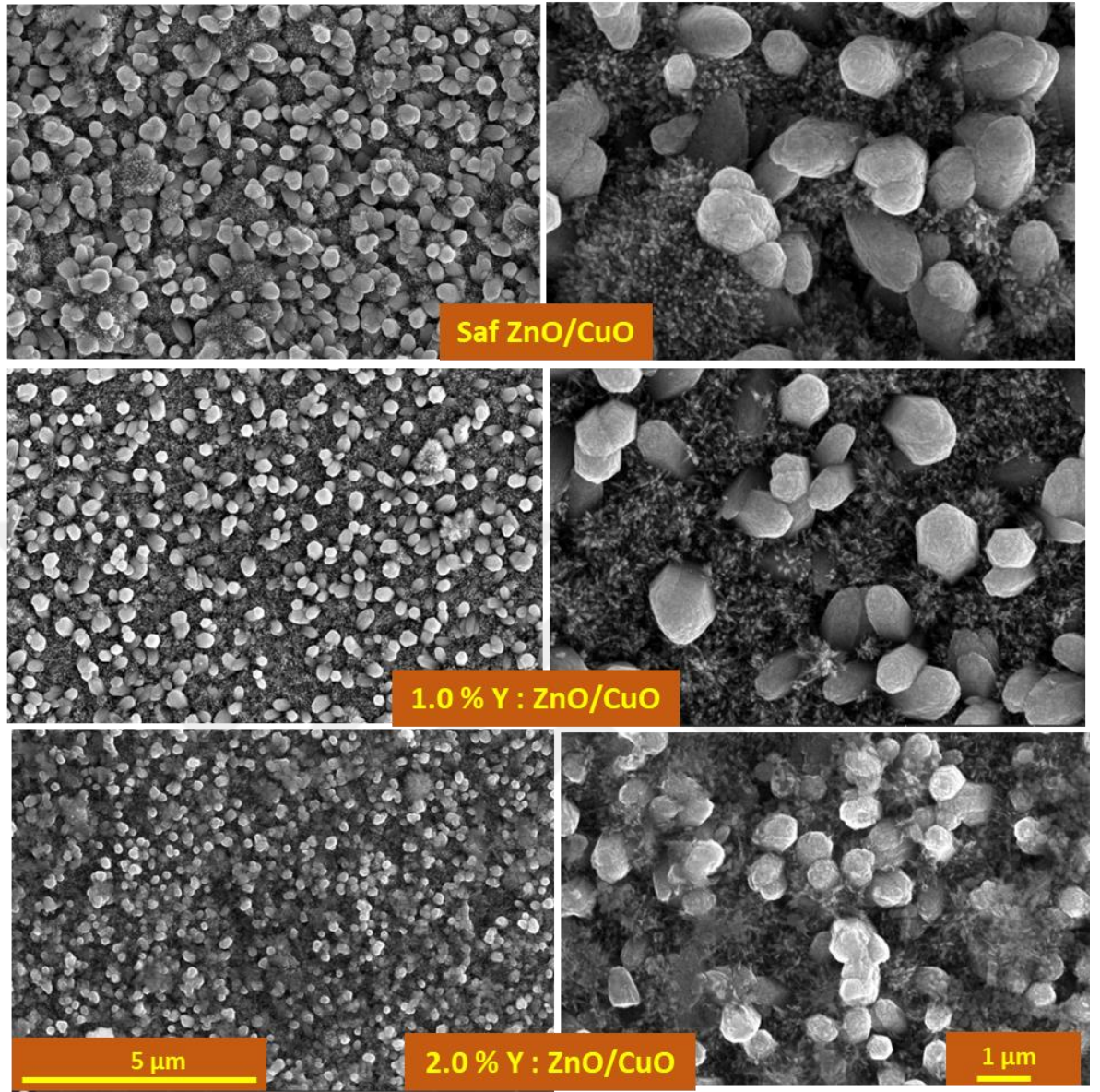
Şekil 4.15. %2.0 Y katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısının 25 KX büyütmedeki FESEM görüntüsü



Şekil 4.16. %2.0 Y katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısının 100 KX büyütmedeki FESEM görüntüsü

Şekil 4.17’de katkısız, %1.0 ve %2.0 Y katkılı nano yapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların 25.000 ile 100.000 kez büyütmedeki karşılaştırmalı FESEM görüntüleri verilmiştir.

FESEM görüntülerine bakıldığında, genel olarak homojen bir dağılım olmasına karşın, yer yer boşluk oluşumu ve bazı noktalarda yığılmalar mevcuttur. Bu durumun, yapıya katkılanan malzeme ile ev sahibi malzeme arasındaki elektron alıp verme isteklerinin farklı olmasının yanı sıra malzemelerin iyonik yarıçaplarındaki farklılığın yapıda oluşturduğu stres sebebiyle oluştuğu tahmin edilmektedir (Gürbüz ve Şahin, 2018; Şahin, 2019; Dinç, 2020).



Şekil 4.17. Katkısız, %1.0 ve %2.0 Y katkılı nano yapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların 25 KX ile 100 KX büyütmedeki karşılaştırmalı FESEM görüntüleri

Katkılama ile malzemelerin yüzey morfolojilerindeki değişim literatürde sıklıkla karşılaşılan bir durumdur. Ev sahibi malzeme (ZnO/CuO) ile katkılanmış olan elementlerin elektronegativitelerinin farklı olmasının yanı sıra, iyonik yarıçaplarındaki farklılık taneciklerin boyutunu değiştirmektedir.

Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan metallerin iyonik yarıçap değerleri

Numune Adı	İyonik Yarıçap (Å)
Zn	0.74
Cu	0.77
Ce	1.01
Y	0.90
Dy	1.07

FESEM görüntülerinden yola çıkarak genel olarak şunu söyleyebiliriz. Çözelti bazlı ince film büyütme yöntemlerinde çözeltinin pH'ı, molaritesi ve sıcaklığı elde edilen örneklerin fiziksel özelliklerini doğrudan etkileyen faktörlerdir. Bu çalışmada da çözelti içerisine ekstra malzemenin katılması kompozisyonu değiştirerek filmin büyüme hızını etkilemiş, buna bağlı olarak da gerek tanecik dağılımı gerekse tanecik boyutu her bir katkı malzemesi için farklılaşmıştır. Benzer durumlarla literatürde de karşılaşılmaktadır (Jan ve ark., 2014; Li ve ark., 2014; Ekthammathat ve ark., 2016).

4.2. Katkısız ve Katkılı Nano Yapılı ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların EDS Analizinden Elde Edilen Bulgular

SILAR yöntemini kullanarak ürettiğimiz katkısız, %1.0 ve %2.0 oranlarında Ce, Dy ve Y katkılı nano yapıları ZnO/CuO kompozit ince film yapıları hangi elementleri hangi oranlarda içerdikleri EDS analizi ile tespit edildi.

Katkısız nanoyapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapıda; %10.95 Cu, %38.41 Zn, %50.61 oranında O olduğu tespit edilmiştir. %2.0 Ce katkılı nanoyapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapıda; %22.31 Cu, %31.96 Zn, %45.59 O ve %0.14 oranında Ce olduğu saptanmıştır. %2.0 Dy katkılı nanoyapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapıda %35.97 Cu, %18.18 Zn, %45.62 O ve % 0.23 oranlarında Dy olduğu rapor edilmiştir. Son olarak %2.0 Y katkılı nanoyapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapıda; %33.75 Cu, %23.33 Zn, %42.73 O ve %0.19 Y olduğu belirlenmiştir. Hem %1.0, hem de %2.0 oranlarında Ce, Dy ve Y katkılı örneklerin EDS analizlerinden elde edilen bulgular Çizelge 4.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.2. Katkısız ve katkılı nano yapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının elementel bileşenleri tablosu

Numune Adı	Cu (at %)	Zn (at %)	O (at %)	Ce (at %)	Y (at %)	Dy (at %)
ZnO/CuO	10.95	38.41	50.61	-	-	-
%1.0 Ce: ZnO/CuO	36.16	17.16	46.58	0.08	-	-
%2.0 Ce: ZnO/CuO	22.31	31.96	45.59	0.14	-	-
%1.0 Dy: ZnO/CuO	23.71	32.65	43.52	-	-	0.12
%2.0 Dy: ZnO/CuO	35.97	18.18	45.62	-	-	0.23
%1.0 Y: ZnO/CuO	38.30	23.63	37.97	-	0.11	-
%2.0 Y: ZnO/CuO	33.75	23.33	42.73	-	0.19	-

Çizelge 4.2 incelendiğinde katkısız nano yapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarında herhangi bir kirlilik bulunmamaktadır. Ayrıca Ce, Dy ve Y katkılı numuneler için elementel analiz sonuçları, yapıda katkılanan elementlerin yer aldığını göstermektedir. Sonuç olarak katkılama işleminin beklenen şekilde gerçekleştiği söylenebilir.

EDS sonuçları incelendiğinde, EDS ölçümü sonucunda elde edilen sayısal veriler başlangıçtaki çözelti içerisindeki katkılama oranlarıyla farklılık göstermektedir. Çözeltideki her bir metalin reaksiyona girme istekliliği ve elektron alıp verme eğiliminin yanı sıra EDS ölçüm cihazının ölçüm esnasındaki hassasiyeti de bu tarz farklılıkların ortaya çıkmasına neden olan etkenlerdir (Myers, 2003).

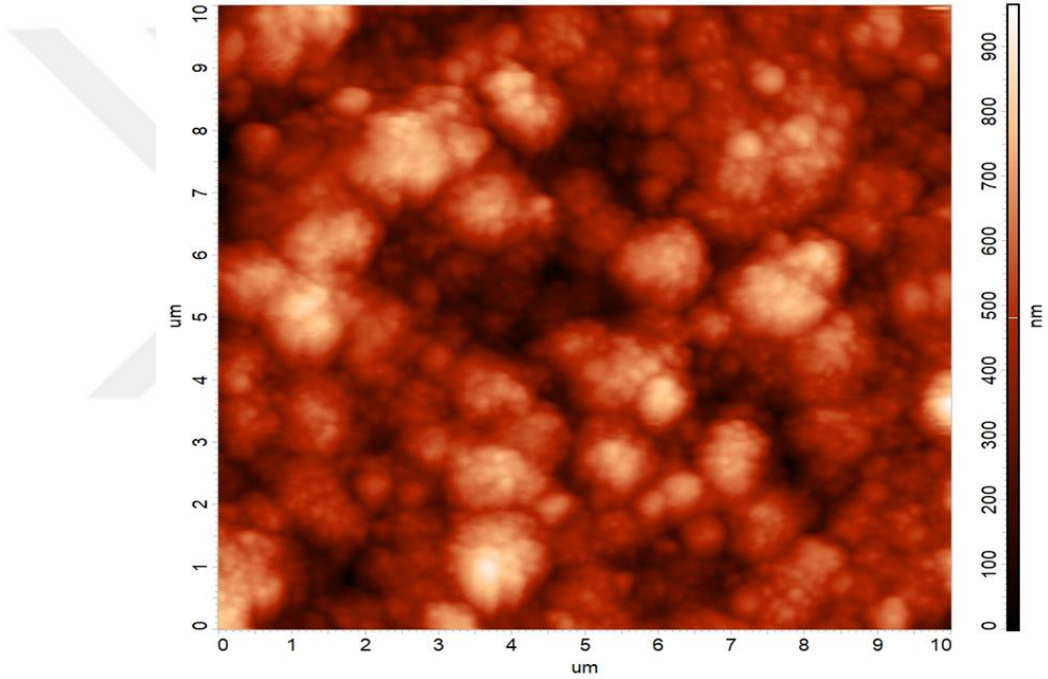
4.3. Katkısız ve Katkılı Nano Yapılı ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların AFM Analizlerinden Elde Edilen Bulgular

Bu çalışmada üretilen numunelerin farklı ter konsantrasyonlarını algılama özellikleri inceleneceği için AFM analizlerinin yapılması önem arz etmektedir. Araştırmalar, yüzey pürüzlülüğü parametrelerinin, nanoyapılı ince film malzemelerinin optik ve algılama etkinliği üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymuştur. Tanecik boyutuna ve dağılımına bağlı olarak algılamanın değiştiği rapor edilmiştir. Numune pürüzlülüğünün, ıslanabilirliği ve filmler üzerinde duran damlacıkların temas açısını etkilediği literatürden bilinmektedir (Kumar ve ark., 2017; Quetzeri ve ark., 2019).

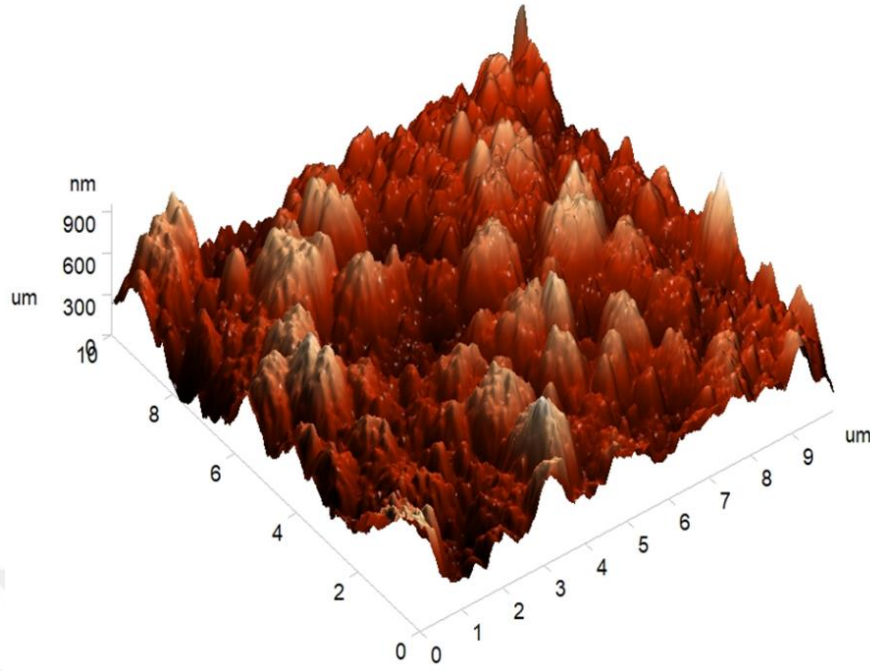
4.3.1. Katkısız Nano Yapılı ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların AFM Analizleri

Bu tez çalışmasında, üretilen ince filmlerin farklı konsantrasyonlardaki ter numunelerini algılama özellikleri inceleneceği için numunelerin yüzey pürüzlülüğü hakkında bilgi sahibi olmak oldukça önem arz etmektedir. Numunelerimizin yüzeylerinin 10x10 μ m boyutlarında taranarak, 2 ve 3 boyutlu analizleri AFM yardımıyla incelenmiştir.

Şekil 4.18’de 2 boyutlu, Şekil 4.19’da 3 boyutlu olarak katkısız nanoyapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısına ait görüntüler verilmiştir.



Şekil 4.18. Katkısız ZnO/CuO kompozit ince filmine ait iki boyutlu (2D) ve 10x10 μ m ölçekli AFM görüntüsü



Şekil 4.19. Katkısız ZnO/CuO kompozit ince filmine ait üç boyutlu (3D) ve 10x10 μm ölçekli AFM görüntüsü

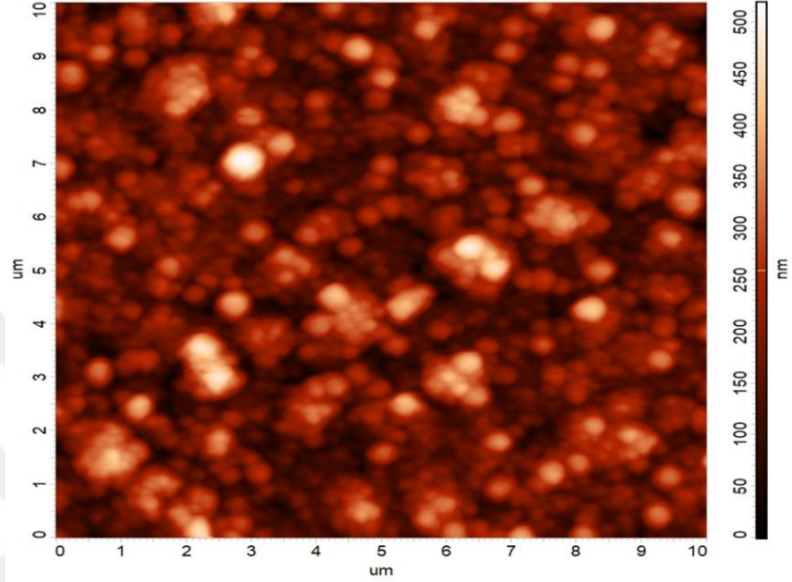
AFM cihazı yardımıyla numunelerin ortalama yüzey pürüzlülüğü (S_a) ve kök ortalama kareleri (S_q) değerleri ölçülerek numunelerin yüzey morfolojileri hakkında ayrıntılı bilgi sağlanabilir. Her tarama bölgesi için S_a ve S_q değerleri ölçülüp numune yüzeyleri hakkında morfolojik bilgi elde etmek olasıdır (Çörekçi, 2008; Ertürk, 2018). Çizelge 4.3'te Katkısız ZnO/CuO nano kompozit ince film yapılarının ortalama pürüzlülük ve film kalınlık değerleri verilmiştir. Film kalınlığı 1.70 μm olarak bulunan ZnO/CuO nanokompozit ince filminin S_a değeri 128 nm ve S_q değeri 166 nm olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.3. Katkısız ZnO/CuO nano kompozit ince film yapısının ortalama pürüzlülük ve film kalınlık değerleri

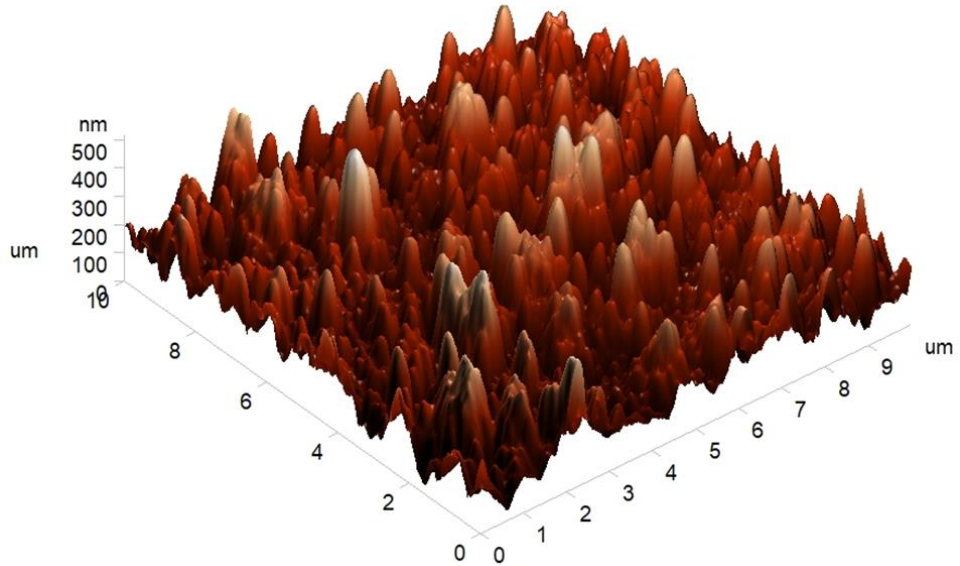
Numune Adı	S_a (nm)	S_q (nm)	Film Kalınlığı (μm)
ZnO/CuO	128	166	1.70

4.3.2. Ce Katkılı Nano Yapılı ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların AFM Analizleri

Şekil 4.20 ve 4.21’de %1.0 Ce Katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri verilmiştir.

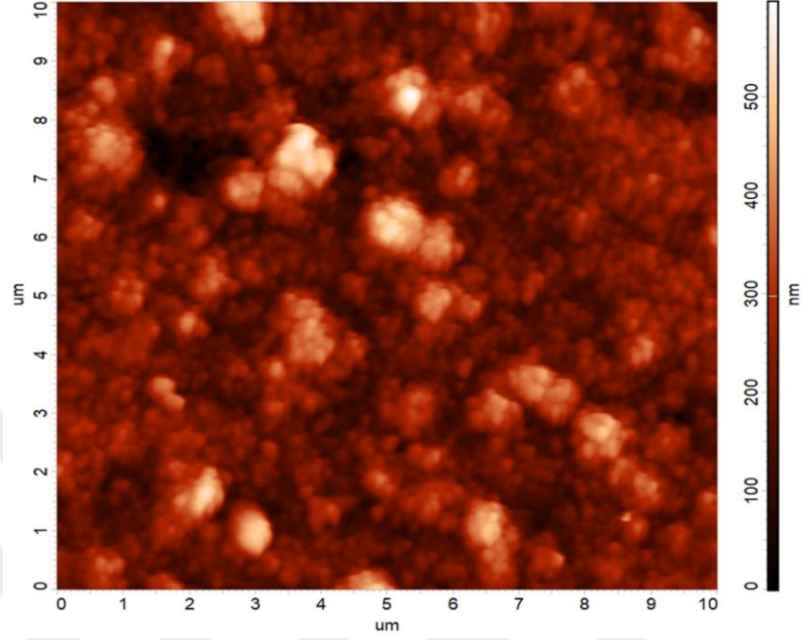


Şekil 4.20. %1.0 Ce Katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait iki boyutlu (2D) ve 10x10 µm ölçekli AFM görüntüsü

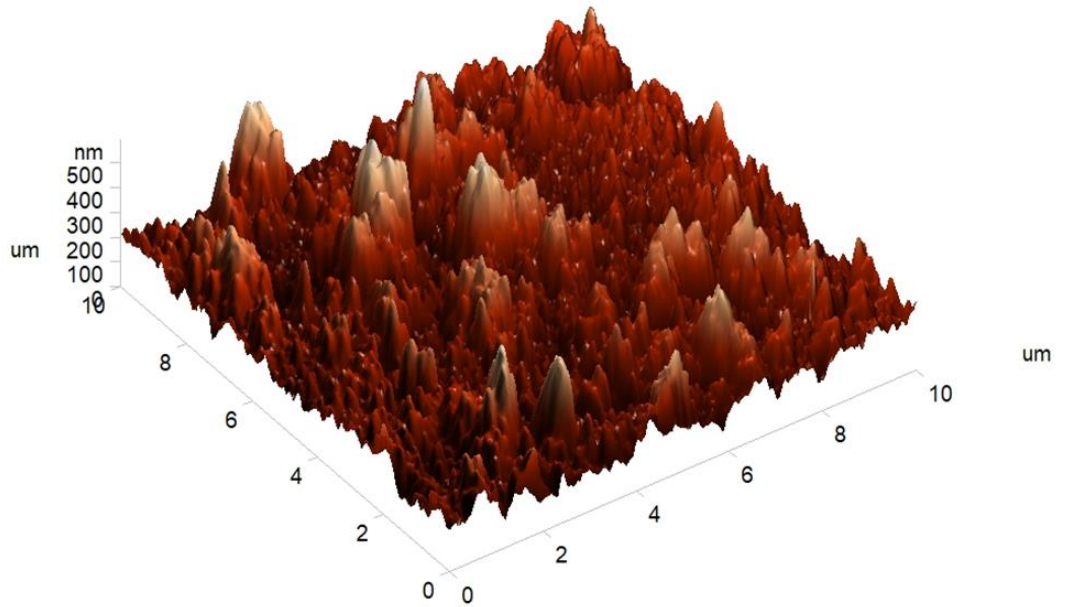


Şekil 4.21. %1.0 Ce Katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait üç boyutlu (3D) ve 10x10 µm ölçekli AFM görüntüsü

Şekil 4.22 ve 4.23'te %2.0 Ce katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri verilmiştir.

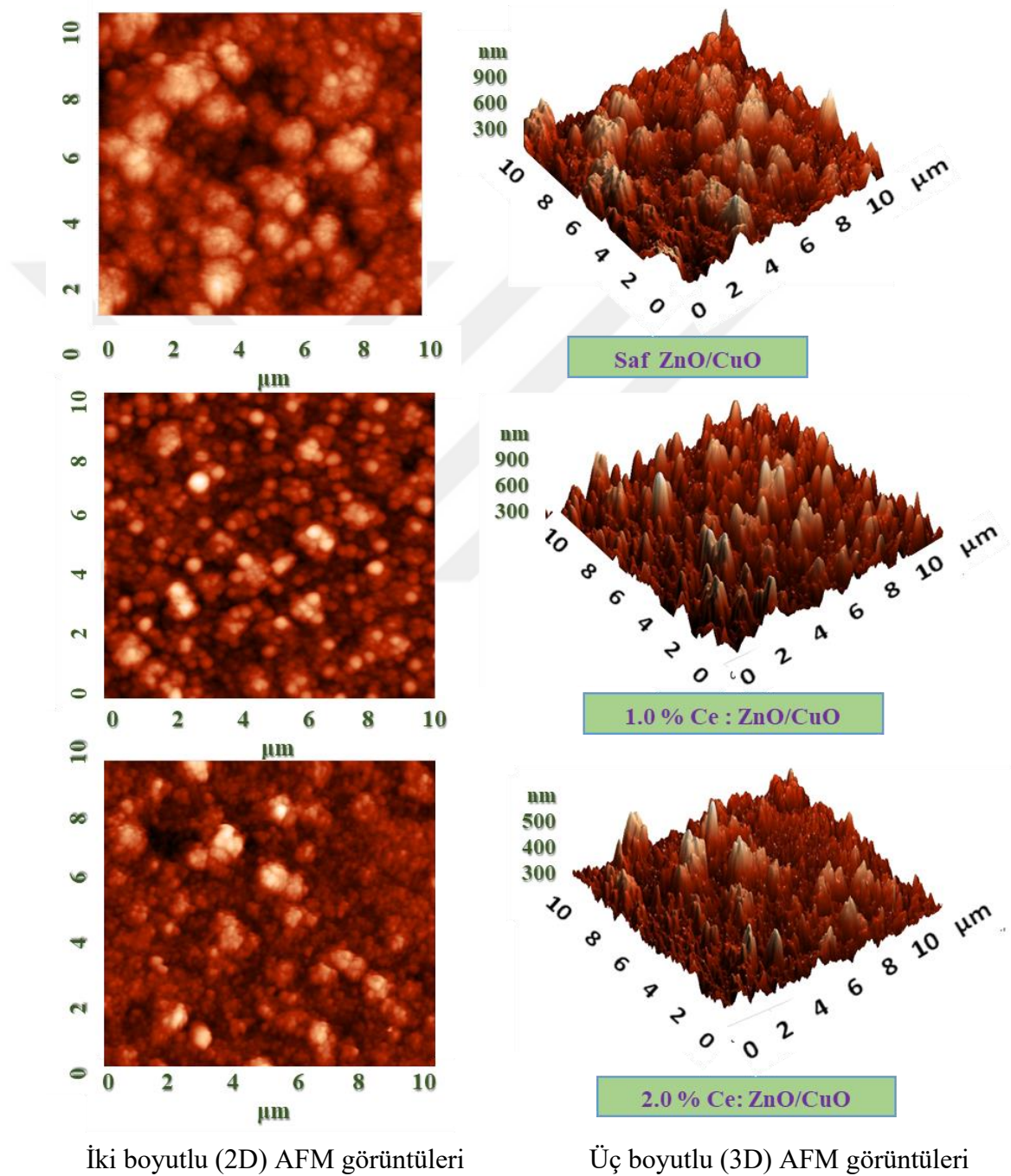


Şekil 4.22. %2.0 Ce katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait iki boyutlu (2D) ve 10x10 µm ölçekli AFM görüntüsü



Şekil 4.23. %2.0 Ce katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait üç boyutlu (3D) ve 10x10 µm ölçekli AFM görüntüsü

Şekil 4.24 katkısız, %1.0 ve %2.0 Ce katkı nano yapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarına ait iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM analizlerinden elde edilen yüzey morfolojilerini göstermektedir. Şekil 4.24 incelendiğinde, katkılama oranı arttıkça yüzey pürüzlülüğünün ve düzensizliğin azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.24. Katkısız, %1.0 ve %2.0 Ce katkı nano yapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarına ait iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri

Hazırlanan katkısız ZnO/CuO nano kompozit ince film yapısının Sa değeri 128 nm ve Sq değeri 166 nm olarak belirlenmiştir. %1.0 Ce katkılı ZnO/CuO nano kompozit ince film yapısının Sa ve Sq değerleri sırasıyla 59.16 nm ve 74.97 nm'dir. %2.0 Ce katkılı ZnO/CuO nano kompozit ince film yapılarının Sa değeri 57.79 nm, Sq değeri de 76.64 nm olarak tespit edilmiştir.

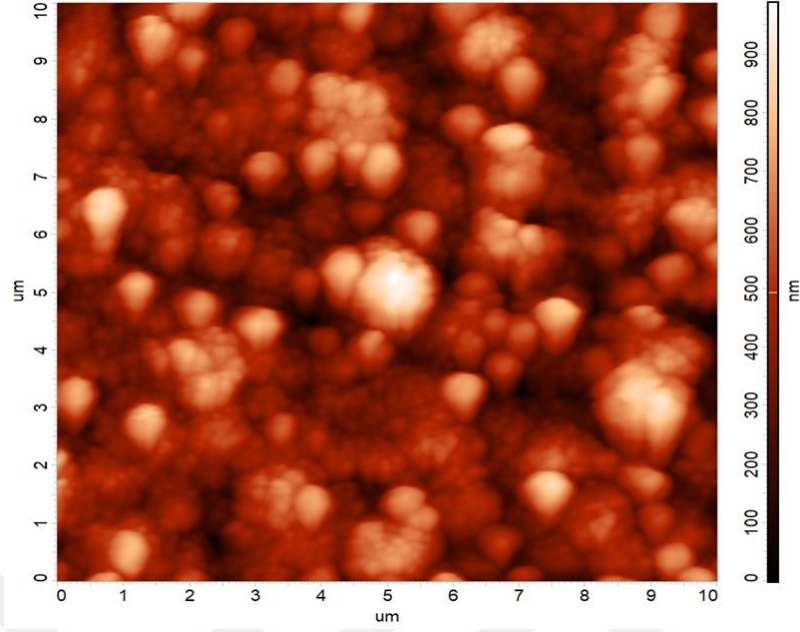
Çizelge 4.4. Katkısız ve Ce katkılı ZnO/CuO nano kompozit ince film yapılarının ortalama pürüzlülük ve film kalınlık değerleri

Numune Adı	Sa (nm)	Sq (nm)	Film Kalınlığı (μm)
ZnO/CuO	128	166	1.70
%1.0 Ce: ZnO/CuO	59.16	74.97	0.81
%2.0 Ce: ZnO/CuO	57.79	76.64	0.73

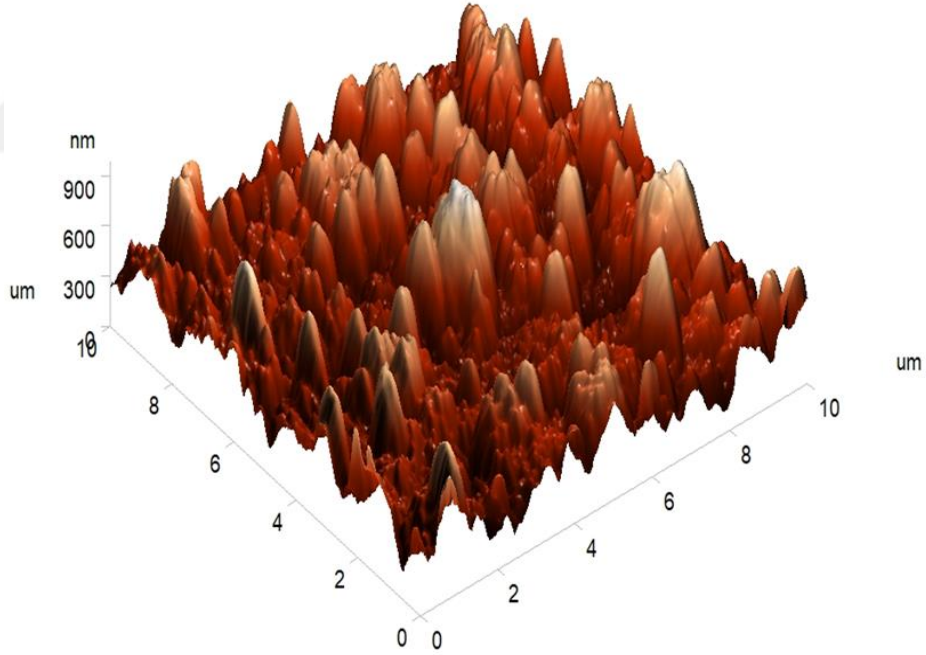
Numunelerimizin film kalınlıkları NanoMap-500LS Profilometer cihazı ile ölçülmüştür. Film kalınlıklarına baktığımızda, katkısız ZnO/CuO nano kompozit ince film yapısı için 1.70 μm, %1.0 ve %2.0 Ce katkılı numuneler için sırasıyla 0.81 μm ve 0.73 μm değerindedir. Ce ile katkılama yapılırken ve katkılama oranı arttıkça ince film yapıların film kalınlığının azaldığı görülmektedir. Bu durum artan katkılama oranı ile altlık üzerinde film tutunması sürecinin yavaşladığı anlamına gelir. Çünkü değişen çözelti bileşeni tutunma miktarını doğrudan etkileyen bir husustur. Çizelge 4.4'te katkısız ve Ce katkılı ZnO/CuO nano kompozit ince film yapılarının ortalama pürüzlülük değerleri ve film kalınlıkları verilmiştir.

4.3.3. Dy Katkılı Nano Yapılı ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların AFM Analizleri

Şekil 4.25 ve 4.26'da %1.0 Dy katkılı ZnO/CuO kompozit ince filme ait iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) 10x10 μm ölçekli AFM görüntüleri verilmiştir.

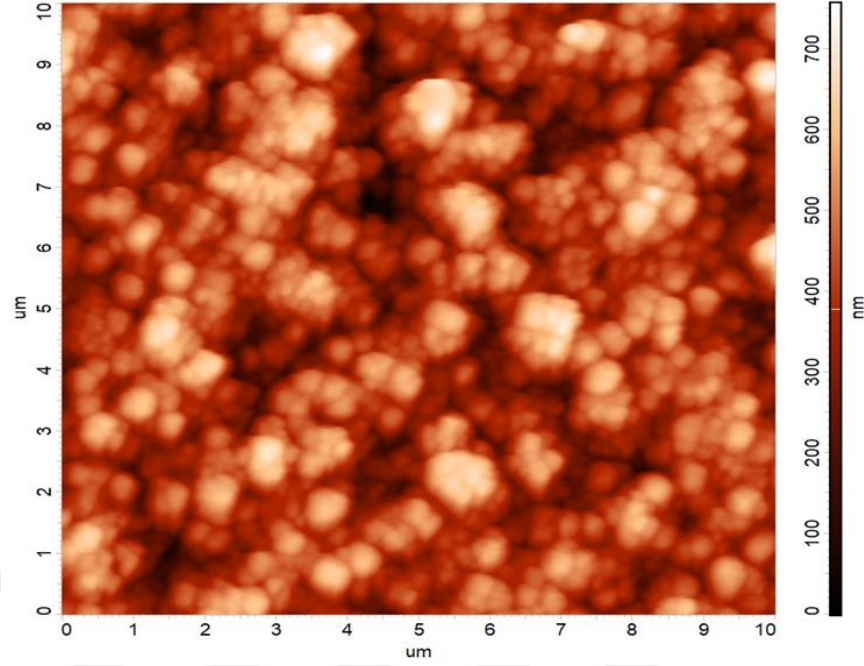


Şekil 4.25. %1.0 Dy katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait iki boyutlu (2D) ve $10 \times 10 \mu\text{m}$ ölçekli AFM görüntüsü

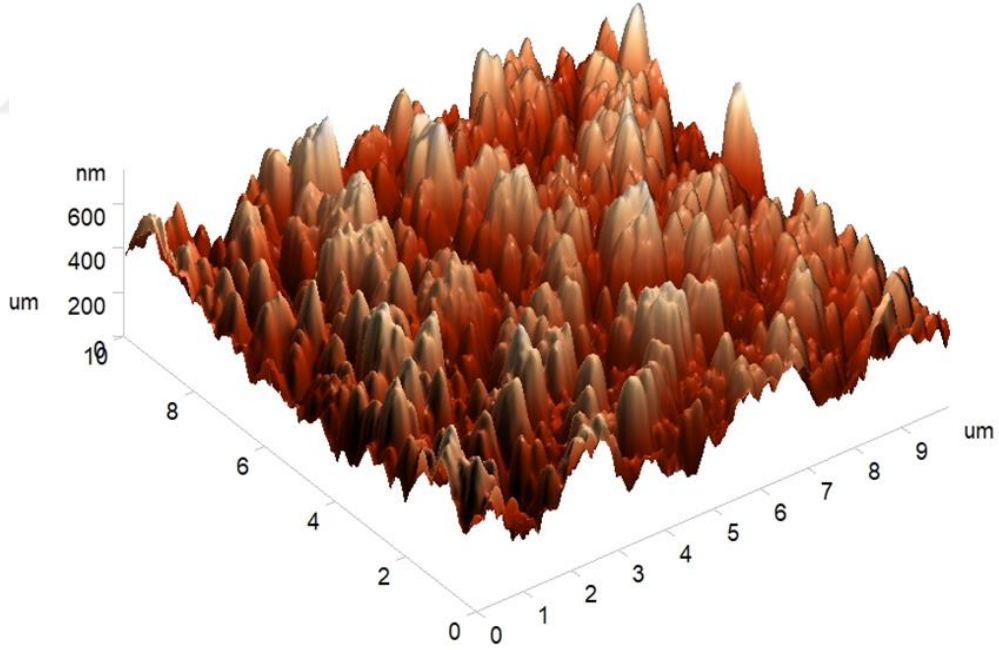


Şekil 4.26. %1.0 Dy katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait üç boyutlu (3D) ve $10 \times 10 \mu\text{m}$ ölçekli AFM görüntüsü

Şekil 4.27 ve 4.28’de %2.0 Dy katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait iki boyutlu (2D) ve 3 boyutlu (3D) $10 \times 10 \mu\text{m}$ ölçekli AFM görüntüleri verilmiştir.



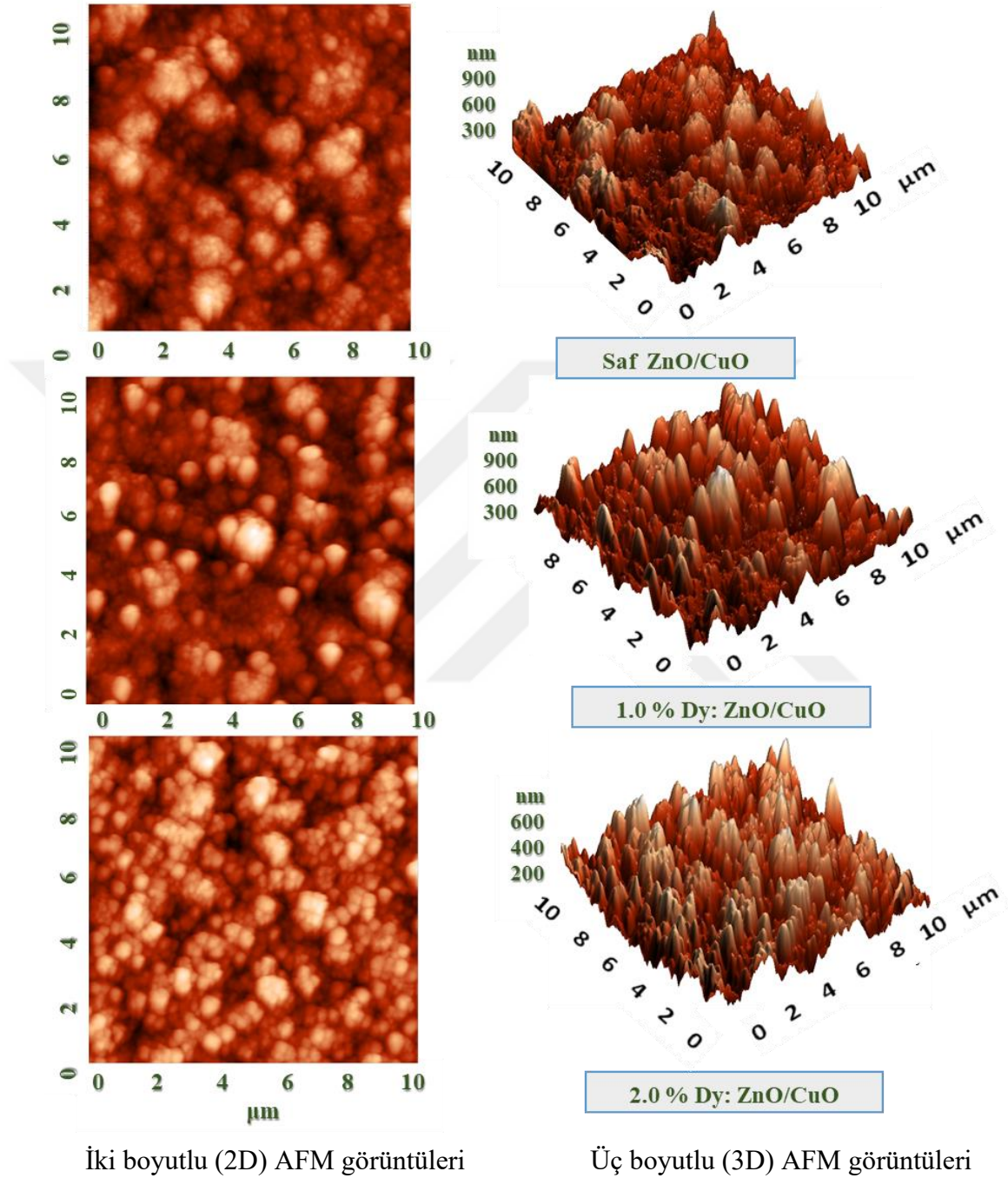
Şekil 4.27. %2.0 Dy katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait iki boyutlu (2D) ve 10x10 μm ölçekli AFM görüntüsü



Şekil 4.28. %2.0 Dy katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait üç boyutlu (3D) ve 10x10 μm ölçekli AFM görüntüsü

Şekil 4.29’da katkısız, %1.0 ve %2.0 Dy katkılı nano yapı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarına ait iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri

verilmiştir. Şekil 4.29 incelendiğinde, katkılama oranı arttıkça yüzey pürüzlülüğünün ve düzensizliğin azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.29. Katkısız, %1.0 ve %2.0 Dy katkılı nano yapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarına ait iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri

Çizelge 4.5. Katkısız ve Dy katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının ortalama pürüzlülük ve film kalınlık değerleri

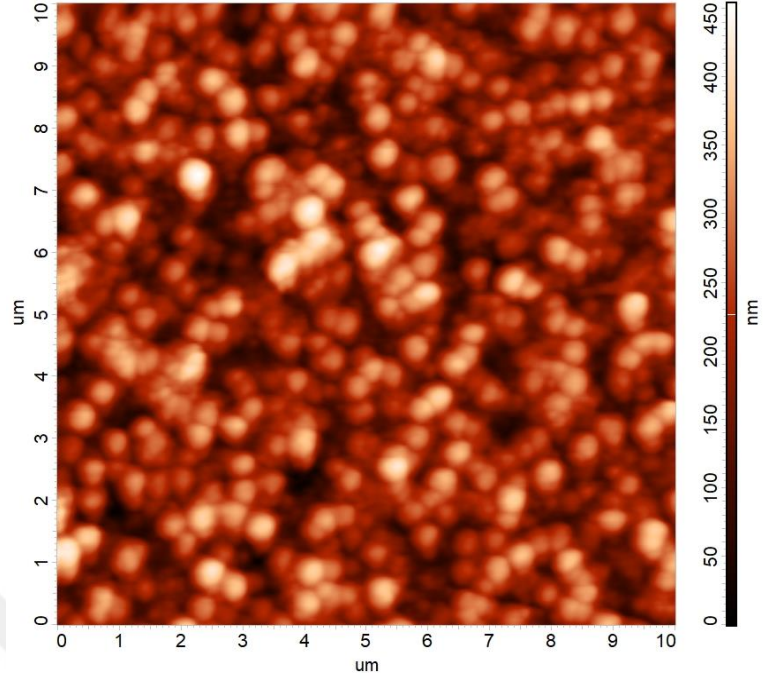
Numune Adı	Sa (nm)	Sq (nm)	Film Kalınlığı (µm)
ZnO/CuO	128	166	1.70
%1.0 Dy: ZnO/CuO	118	148	1.53
%2.0 Dy: ZnO/CuO	91	112	1.07

Çizelge 4.5'te gösterildiği üzere; hazırlanan katkısız ZnO/CuO nano kompozit ince film yapılarının Sa değeri 128 nm, Sq değeri 166 nm'dir. %1.0 Dy katkılı ZnO/CuO nano kompozit ince film yapılarının Sa ve Sq değerleri sırasıyla 118 nm ve 148 nm'dir. %2.0 Dy katkılı ZnO/CuO nano kompozit ince film yapılarının Sa değeri 91 nm, Sq değeri de 112 nm olarak tespit edilmiştir. Dy katkılı ZnO/CuO'nun kristalit boyutu, katkı maddesi ve ana malzeme arasındaki sınırlar etkileşime girdiğinde kristalitlerin hareketinin ek inhibisyonu nedeniyle saf ZnO/CuO nanoyapılarından daha büyük olur. Bu arada, kristalit boyutundaki bu geliştirmeler, partikül genişlemesi nedeniyle nadir toprak elementi Dy ile katkı yapılması durumunda ZnO/CuO numunesinin kristallik kalitesinin değiştiği anlamına gelir. Bu kristal kalite değişikliği, önceki çalışmalar tarafından kaydedildiği gibi, CuO ve ZnO kafesindeki bölgelere Dy iyonlarının yerleşmesiyle açıklanabilir (Dinç ve ark., 2020; Munawar ve ark., 2021).

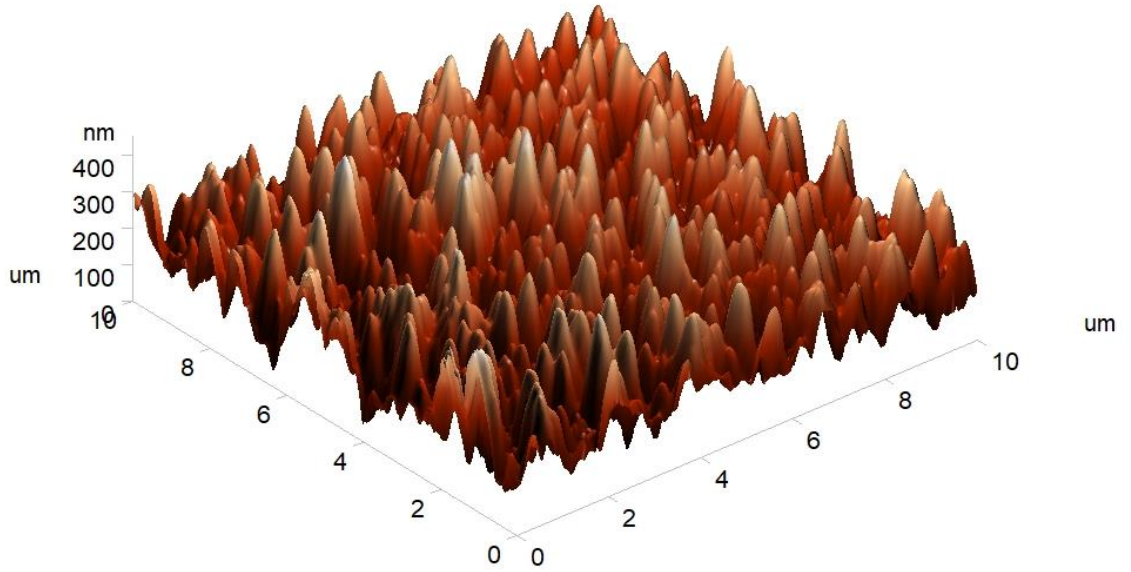
Film kalınlıkları incelendiğinde; katkısız ZnO/CuO nano kompozit ince film yapıları için 1.70 µm, %1.0 ve %2.0 Dy katkılı numuneler için sırasıyla 1.53 µm ve 1.07 µm değerindedir. Dy ile katkılama yapılırken ve katkılama oranı arttıkça ince film yapıların film kalınlığının azaldığı görülmektedir.

4.3.4. Y Katkılı Nano Yapılı ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların AFM Analizleri

Şekil 4.30 ve 4.31'de %1.0 Y katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) 10x10 µm ölçekli AFM görüntüleri verilmiştir.

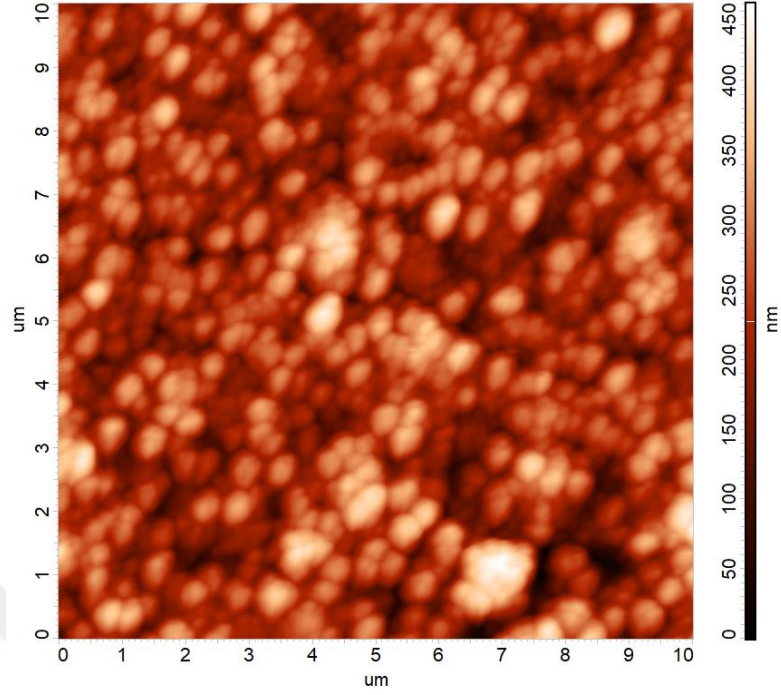


Şekil 4.30. %1.0 Y katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait iki boyutlu (2D) ve 10x10 μm ölçekli AFM görüntüsü

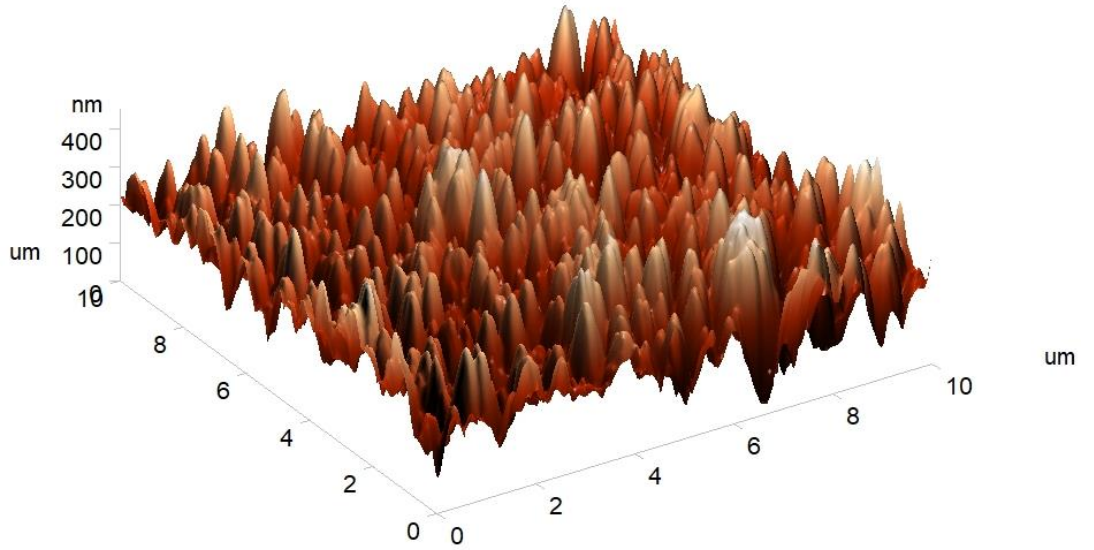


Şekil 4.31. %1.0 Y katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait üç boyutlu (3D) ve 10x10 μm ölçekli AFM görüntüsü

Şekil 4.32 ve 4.33'de %2.0 Y katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) 10x10 μm ölçekli AFM görüntüleri verilmiştir.

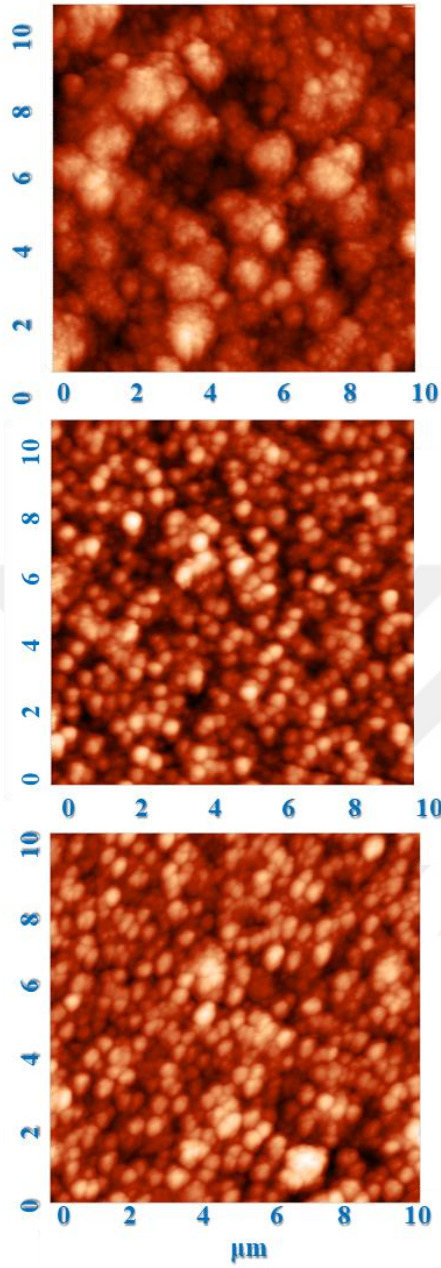


Şekil 4.32. %2.0 Y katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait iki boyutlu (2D) ve $10 \times 10 \mu\text{m}$ ölçekli AFM görüntüsü

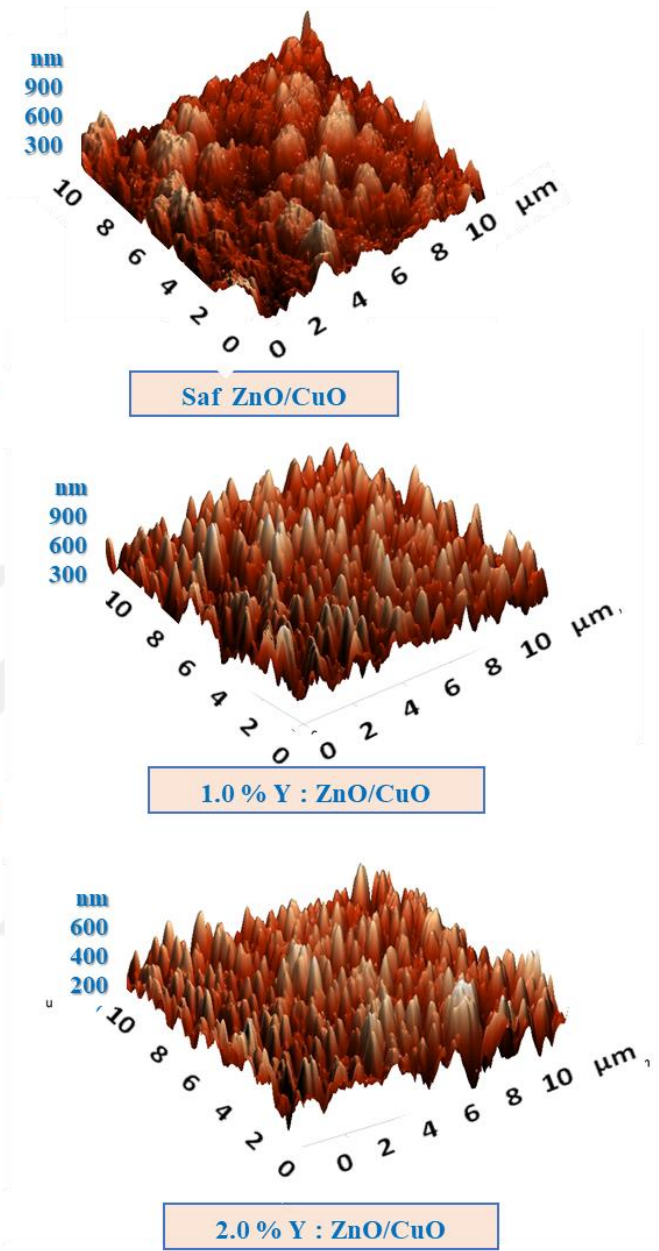


Şekil 4.33. %2.0 Y katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait üç boyutlu (3D) ve $10 \times 10 \mu\text{m}$ ölçekli AFM görüntüsü

Şekil 4.34’de katkısız, %1.0 ve %2.0 Y katkılı nano yapıları ZnO/CuO kompozit ince film yapılarına ait iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.34 incelendiğinde, katkılama oranının artmasıyla birlikte yüzey pürüzlülüğünün ve düzensizliğin azaldığı görülmektedir.



İki boyutlu (2D) AFM görüntüleri



Üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri

Şekil 4.34. Katkısız, %1.0 ve %2.0 Y katkılı nano yapı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarına ait iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri

Yüzey topografisi sensör uygulamalarında algılayıcı ile algılanması düşünülen hedef örneğin etkileşimini doğrudan etkileyen önemli bir husustur. Örneğin, gaz sensörü uygulamalarında artan pürüzlülük daha fazla miktarda gazın yüzeye tutunmasını sağlayarak numunenin daha yoğun bir tepki vermesine katkıda bulunur. Bu durum gaz sensörleri uygulamaları için istenen bir yaklaşımdır (İbrahim ve ark., 2017;

Asamoah ve ark., 2018). Ancak sıvı örneklerin algılanmasıyla ilgili çalışmalarda algılayıcının yüzey pürüzlülüğündeki artış algılamayı olumsuz yönde etkiler. Bu durum literatürde birçok araştırmacı tarafından ortaya konmuş ve artan pürüzlülüğün sıvı örneklerde numuneyle olan temas açısının azalmasına yol açtığı belirtilmiştir (Rafaï ve ark., 2002; Şahin ve Kaya, 2021).

Çizelge 4.6. Katkısız ve Y katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının ortalama pürüzlülük ve film kalınlık değerleri

Numune Adı	Sa (nm)	Sq (nm)	Film Kalınlığı (µm)
ZnO/CuO	128	166	1.70
%1.0 Y: ZnO/CuO	58.38	71.59	1.15
%2.0 Y: ZnO/CuO	51.97	64.18	1.08

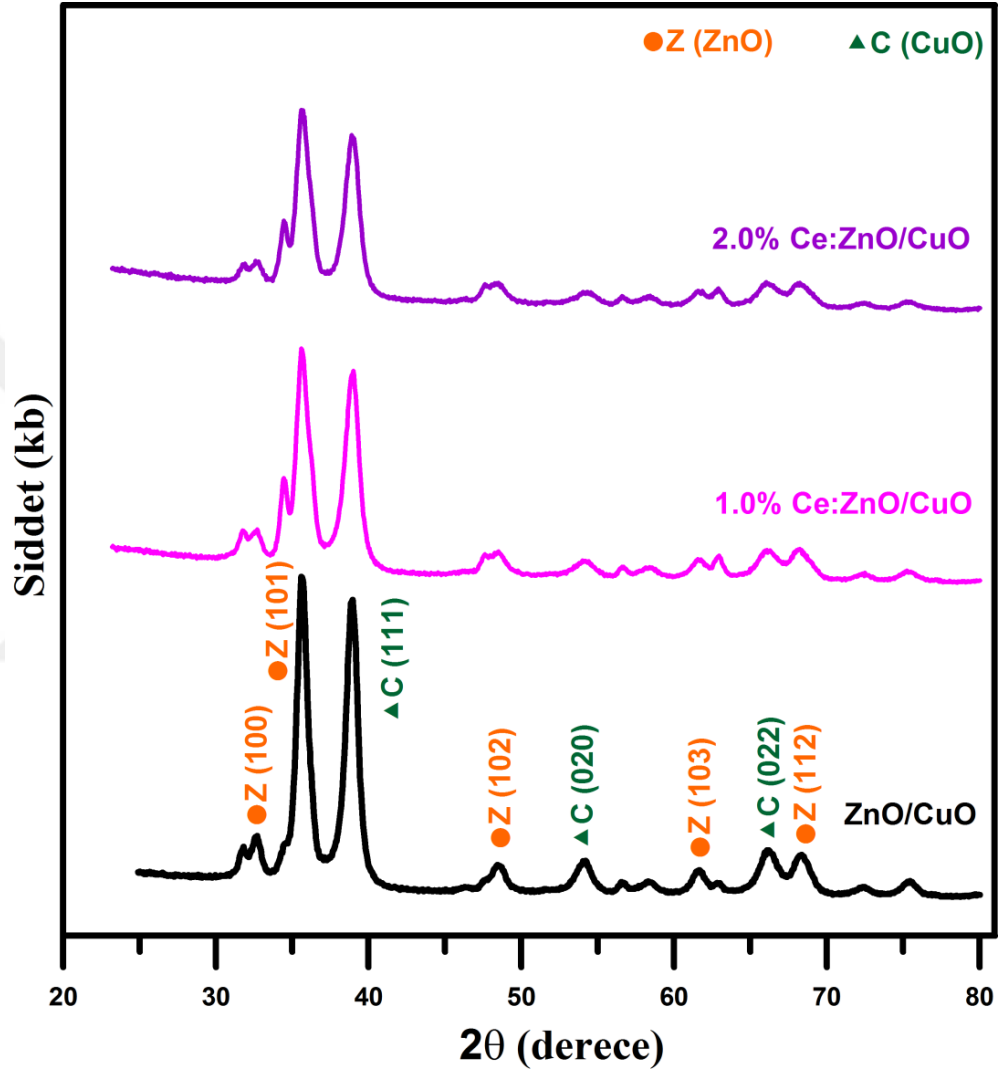
Çizelge 4.6’da gösterildiği gibi; hazırlanan katkısız ZnO/CuO nano kompozit ince film yapılarının Sa değeri 128 nm ve Sq değeri 166 nm’dir. %1.0 Y katkılı ZnO/CuO nano kompozit ince film yapılarının Sa ve Sq değerleri sırasıyla 58.38 nm ve 71.59 nm’dir. %2.0 Y katkılı ZnO/CuO nano kompozit ince film yapılarının Sa değeri 51.97 nm, Sq değeri de 64.18 nm olarak belirlenmiştir.

Y katkılı film kalınlıkları Çizelge 4.6 incelendiğinde; katkısız ZnO/CuO nano kompozit ince film yapıları için 1.70 µm, %1.0 ve %2.0 Y katkılı numuneler için sırasıyla 1.15 µm ve 1.08 µm değerindedir. Y ile katkılama yapılınc ve katkılama oranı arttıkça ince film yapıların film kalınlığının azaldığı görülmektedir.

Elde edilen katkısız ve nadir toprak elementi katkılı örneklerin AFM bulgularından yola çıkarak, katkılama ya bağlı olarak yüzey pürüzlülüğü değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Benzer durumlar literatürde de mevcuttur (Sarf ve ark., 2020; Şahin ve Kaya, 2021). Bu duruma gerekçe olarak, katkılama ile film kalınlıklarındaki azalma gösterilebilir. Öte yandan tanecik boyutundaki küçülme, yüzey pürüzlülüğünde azalmaya neden olabilmektedir (Li ve ark., 2014; Sakthivel ve ark., 2019; Şahin ve Kaya, 2021).

4.4. Katkısız ve Katkılı Nano Yapılı ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların XRD Analizinden Elde Edilen Bulgular

Şekil 4.35 katkısız, %1.0 ve %2.0 oranlarında Ce katkıli nano yapıli ZnO/CuO kompozit ince film yapıların XRD analizlerini göstermektedir.



Şekil 4.35. Katkısız, %1.0 ve %2.0 oranlarında Ce katkıli nano yapıli ZnO/CuO kompozit ince film yapıların XRD grafikleri

Saf nano yapıli ZnO/CuO kompozit ince film yapısına ait grafik incelendiğinde, üretilen ince filmin ZnO/CuO yapıda olduğu ve filmde farklı yapıların bulunmadığı söylenebilir. Bu durum hegzagonal yapıya sahip olan ZnO (JCPDS 01-080-0075) ve monoklinik yapıdaki CuO için (JCPDS 00-045-0937) kart numaralarında belirtilen verilerle uyumludur. Pik yükseklikleri ve genişliklerine bakılarak kaliteli

kristallenmelerin elde edildiği söylenebilir. ZnO/CuO örgüsündeki Zn ve Cu atomlarının yerine geçen Ce atomları, monoklinik ve hegzagonal yapıyı değiştirmemiştir. Üretilen filmlerdeki katkılamada Ce oranının artmasıyla pik şiddetlerinin azaldığı görülmüştür. Bu pik şiddetlerindeki azalma literatürdeki benzer çalışmalarla da uyumludur (García-Méndez ve ark., 2015; Sharma ve ark., 2016).

Üretilen yapıların gerek türleri ve gerekse kristallenme kalitesinin belirlenmesinde X-ışını kırınım yönteminden yararlanılır. Kristallenme kalitesinin yorumlanmasında XRD grafiği üzerinde pik yarı yükseklik genişliği ve pik yüksekliği incelenir. Kaliteli bir kristallenme şartları; pik yüksekliğinin çok ve pik yarı yükseklik genişliğinin ise az olmasıdır. Kristal boyutlarının hesaplanması ise Debye Scherrer denklemi yardımıyla gerçekleştirilir. Aşağıdaki formülde; D kristal boyutunu, K özel bir sabiti, λ X-ışını dalga boyunu (1.54 Å), β pik yarı yüksek genişliğini ve θ ise X-ışını difraksiyonuna karşılık gelen açıyı belirtmektedir (Şahin, 2019).

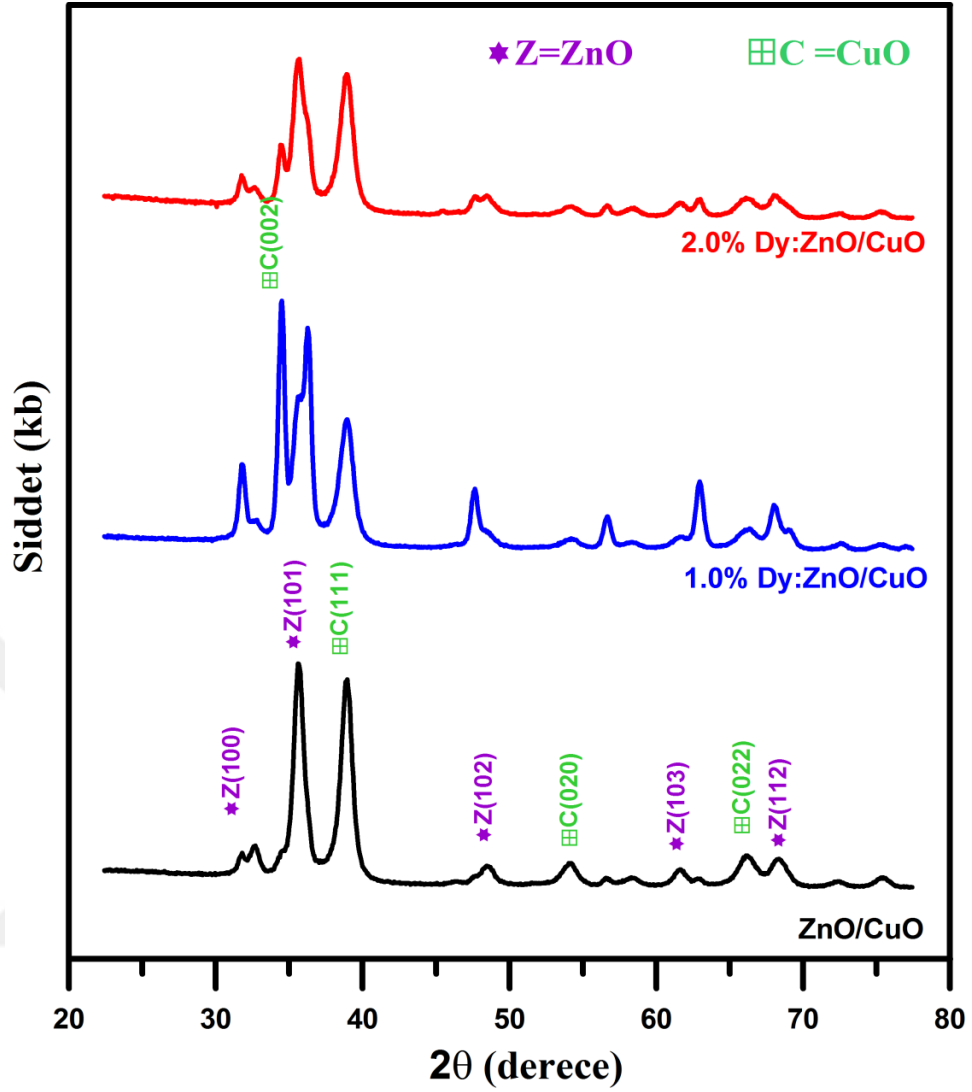
$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

Çizelge 4.7 katkısız ve %1.0 ve %2.0 oranlarında Ce katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının hesaplanan kristalit boyutlarını göstermektedir. Katkılama etkisiyle boyutlarda küçülme olduğu görülmektedir. Katkısız numune için kristalit boyutu 14.90 nm iken %1.0 ve %2.0 Ce katkılı numuneler için sırasıyla 8.60 nm ve 8.10 nm değerindedir. Kulandaisamy ve ark. (2016), ZnO filme farklı oranlarda (4/1000 ve 8/1000 M%) Ce katkılamışlar ve XRD ve FESEM analizlerinde tanecik boyutunun benzer biçimde azaldığını gözlemlemişlerdir.

Çizelge 4.7. Katkısız ve Ce katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının kristalit boyutu değerleri

Numune Adı	Kristalit Boyutu (nm)
ZnO/CuO	14.90
%1.0 Ce: ZnO/CuO	8.60
%2.0 Ce: ZnO/CuO	8.10

Şekil 4.36'da katkısız, %1.0 ve %2.0 oranlarında Dy katkılı nano yapıları ZnO/CuO kompozit ince film yapıların XRD analizleri gösterilmiştir.



Şekil 4.36. Katkısız, %1.0 ve %2.0 oranlarında Dy katkılı nano yapı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların XRD grafikleri

Pik genişlikleri ve yükseklikleri incelendiğinde kaliteli bir kristallenme sağlandığı söylenebilir. ZnO/CuO yapısında Zn ve Cu atomlarının yerini alan Dy atomları yapıyı değiştirmemiştir. Filmlerdeki Dy katkılama oranının artmasıyla pik şiddetlerinde azalma gözlenmektedir. Şekil 4.36'daki X-ışını kırınımı grafiğinde katkısız ZnO/CuO nanokompozit yapıda gözlenen düzlem yansımalarında kimi pikler keskinleşerek artmış, kimi pikler sönümlenmiştir. Bu durum %1.0 ve %2.0 oranında yapıya katkılanan Dy atomlarının kendine ait bir pik oluşturmayıp yapıya nüfuz ederek örgüde değişime sebep olduğunun kanıtıdır (Coman ve ark., 2014).

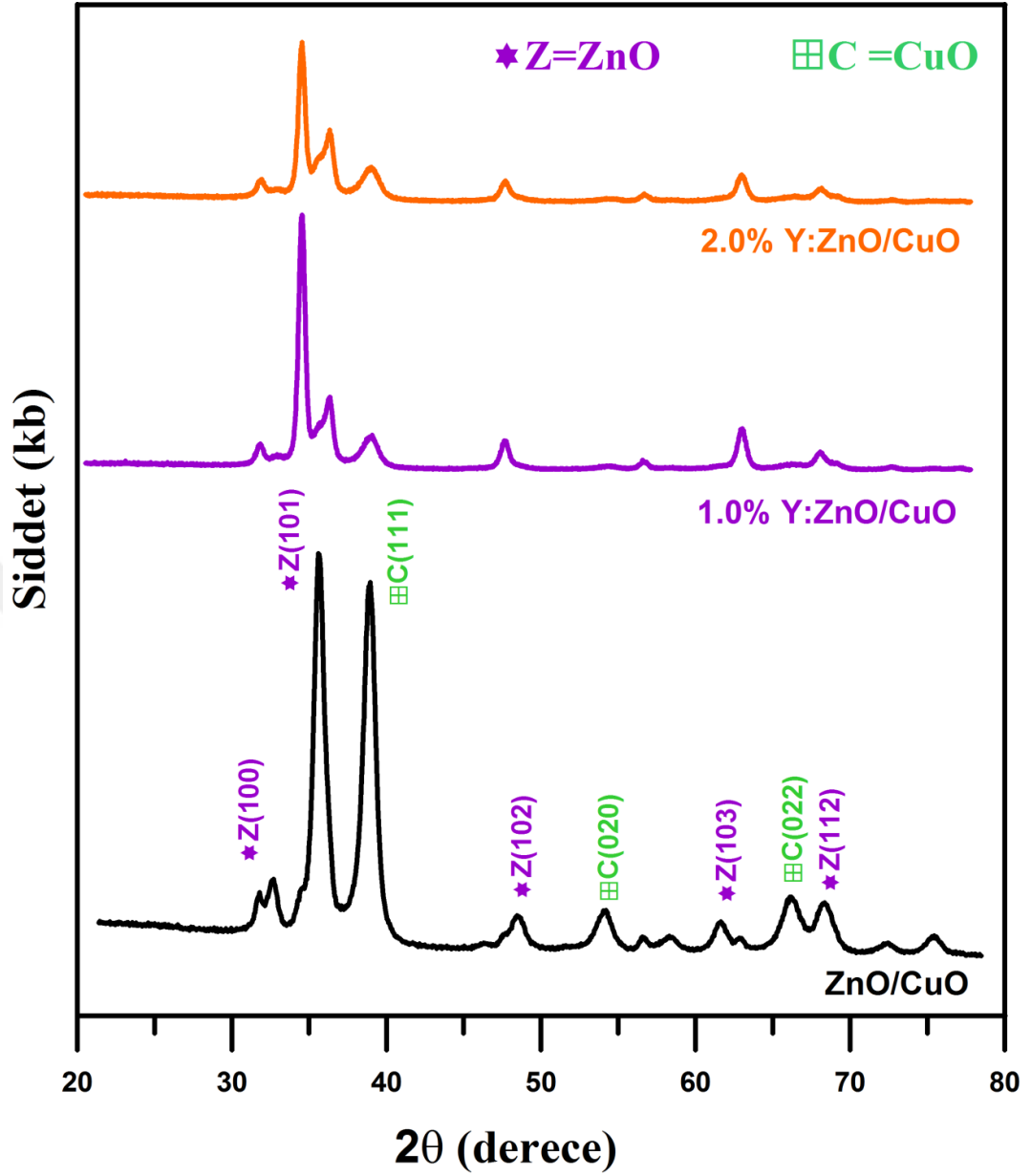
Çizelge 4.8'de katkısız ve Dy katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının kristalit boyutu değerleri görülmektedir. Katkısız ZnO/CuO yapıya ait kristalit boyutu

14.90 nm iken %1.0 Dy katkılı numunede 15.55 nm, %2.0 Dy katkılı numunede 17.41 nm değerine yükselmiştir. Bu durum Dy katkısıyla birlikte kristalit boyutunda artış olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.8. Katkısız ve Dy katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının kristalit boyutu değerleri

Numune Adı	Kristalit Boyutu (nm)
ZnO/CuO	14.90
%1.0 Dy: ZnO/CuO	15.55
%2.0 Dy: ZnO/CuO	17.41

Şekil 4.37’de katkısız, %1.0 ve %2.0 oranlarında Y katkılı nano yapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının XRD analizleri gösterilmiştir. Pik genişlikleri ve yüksekliklerine bakılarak kaliteli kristallenmenin elde edildiğini söylemek mümkündür. Y atomları, ZnO/CuO örgüsünde Zn ve Cu yerine geçerek yapıyı değiştirmemiştir. Yapıya Y katkılanma oranının artmasıyla pik şiddetlerinde azalma olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.37. Katkısız, %1.0 ve %2.0 oranlarında Y katkılı nano yapı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların XRD grafikleri

Çizelge 4.9’da katkısız ve Y katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının kristalit boyutu değerleri gösterilmiştir. %1.0 ve %2.0 Y katkılı numuneler için sırasıyla 12.11 nm ve 10.83 nm değerleri bulunmuştur. %1.0 ve %2.0 Y katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının kristalit boyutu değerleri karşılaştırıldığında katkılama oranı arttıkça kristalit boyutunun küçüldüğü görülmektedir.

Çizelge 4.9. Katkısız ve Y katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının kristalit boyutu değerleri

Numune Adı	Kristalit Boyutu (nm)
ZnO/CuO	14.90
%1.0 Y: ZnO/CuO	12.11
%2.0 Y: ZnO/CuO	10.83

Literatüre bakıldığında katkılanan malzeme ile katkı yapılan ev sahibi malzemenin iyonik yarıçaplarının ve örgü parametrelerinin farklı olmasına bağlı olarak XRD kırınım desenlerinde ve pik pozisyonlarındaki bu değişim başarılı bir katkılama işlemi sonucunda beklenen bir durumdur. Nitekim bu çalışmada kullanılan malzemelerin koordinasyon sayısı 6 için iyonik yarıçapları; Zn için 0.74 Å, Cu için 0.77 Å, Ce için 1.01 Å, Dy için 1.07 Å ve Y için 0.90 Å değerindedir (Shannon, 1976). Görüldüğü üzere katkılanan malzemelerin iyonik yarıçapları, ev sahibi malzemelerden daha büyüktür. Bu da pik pozisyon ve şiddetlerini değiştirir (Shewale ve Yu, 2017; Selvan ve ark., 2017; Kaiser, 2017). İyonik yarıçapları ve elektron sayılarındaki bu farklılık altlık üzerinde filmin birikmesi esnasında Coulomb etkileşmesini de farklılaştırır ve farklı sonuçlar elde edilmesine yol açar. Burada dikkat edilirse en büyük iyonik yarıçap Dy elementine aittir. Buna bağlı olarakda XRD pik şiddetlerine bakıldığında Dy katkılı numunelerin en yüksek şiddet değerlerine sahip olduğu görülmektedir.

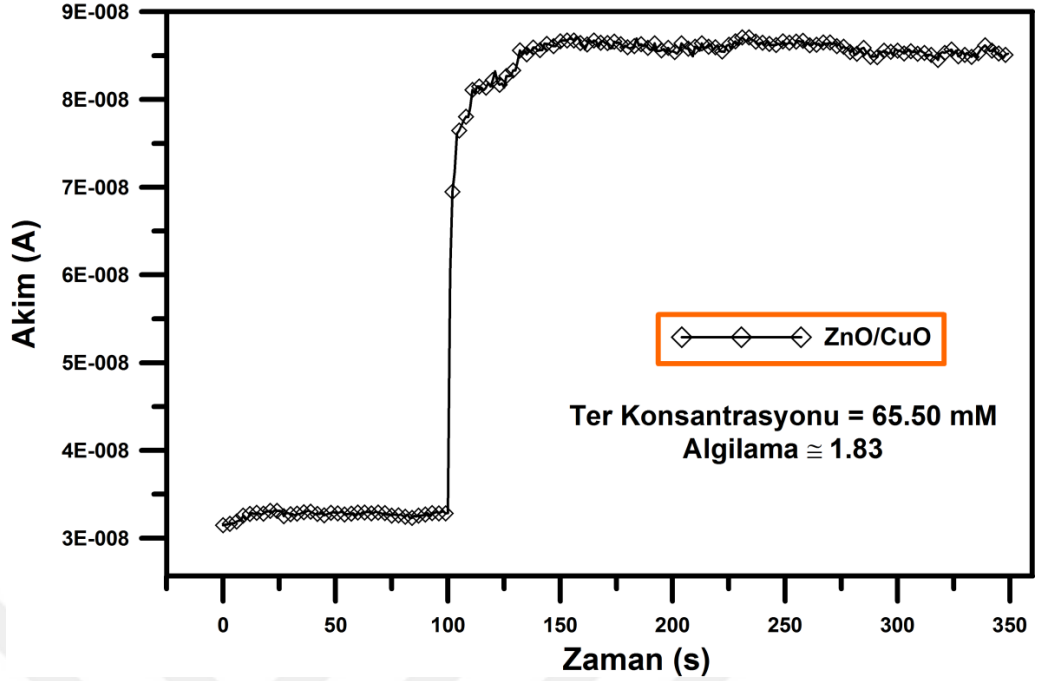
Numunelerin kristal yapısıyla ilgili bilgi sahibi olmamızı sağlayan X-ışını kırınım deseni, numuneye farklı bir madde katkılanması sonucunda, mevcut iyonun yerine iyonik yarıçapı farklılık gösteren yabancı bir iyon gelmesinden ötürü katkısız desene göre farklılaşır. Bu durumda, kırınım açısında kayma ve pik şiddetinde değişimler (artış veya azalış) meydana gelmektedir. Numunenin her bir düzleminden gelen şiddet, her bir örgünün yapısı hakkında bilgi verir. Katkılama sonucu iyonik yarıçaptaki farklılık ile doğru orantılı olarak d değeri ve a , c örgü parametrelerinde değişim olması olasıdır (Bölükbaşı Çiplak, 2019). Numunelerde katkı oranı arttıkça pik şiddetlerinde düşüş beklenebilir. Pik şiddetlerindeki düşüşün iyonik yarıçap farklarından ve katkılanan atomların örgünün kafes yapısını değiştirmesinden kaynaklanması beklenen bir durumdur (Mohanraj ve ark., 2018).

Katkılanan metaller ile ZnO ve CuO ev sahibi yapı arasındaki iyonik yarıçap ve elektron ilgisinin farklı değerlerde olması kristallenme kalitesini etkileyebilmekte ve bu durumun varlığı XRD analizlerinden gözlenebilmektedir. Yani katkılama sonucu katkısız malzemenin başlıca fiziksel parametreleri (optiksel, elektriksel vb.) farklılaşabilmektedir. Önceki araştırmacılar çalışmalarında katkılama ile kompozit yapıda bağ yapmamış boşlukların oluşabildiğini, bunun sonucunda da iletkenlikte değişimin meydana gelebildiğini böylece algılama kapasitesinin farklılaşabildiğini rapor etmişlerdir (Ge ve ark., 2007; Shariffudin ve ark., 2016; Baig ve ark., 2020).

4.5. Katkısız ve Katkılı Nano Yapılı ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların Ter Örneklerini Algılama Özellikleri

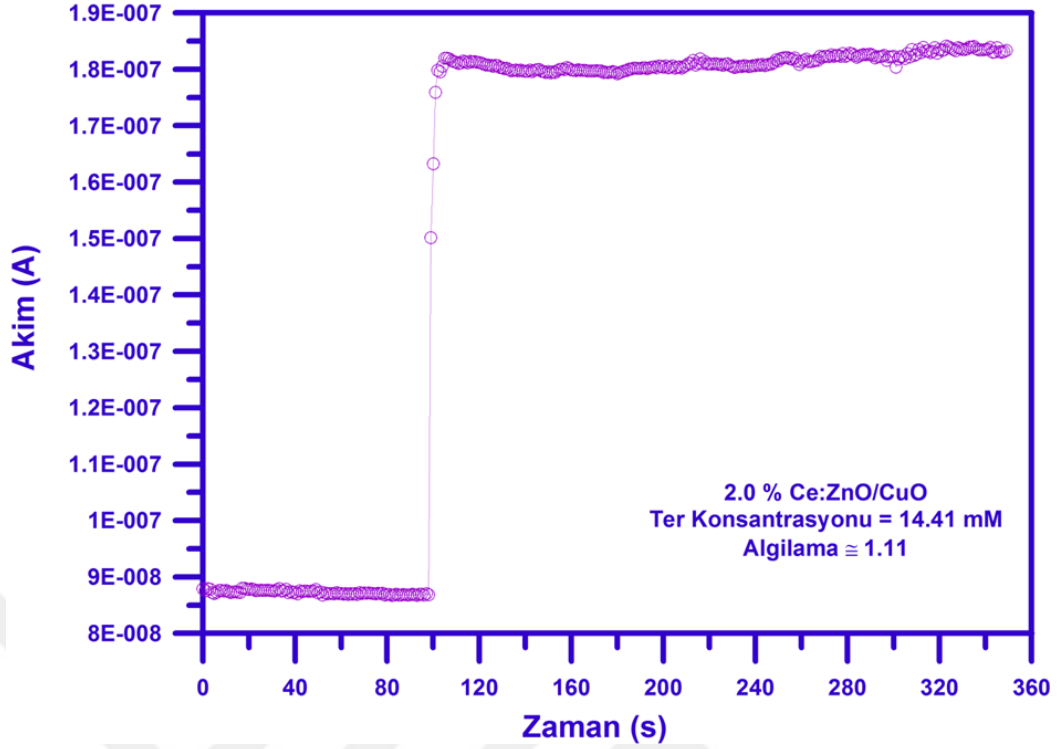
Amperometrik biyosensörler; çalışma ve referans elektrot arasında bir potansiyel değeri ile çalışmaktadırlar. Kullanılan bu potansiyel değeri sayesinde net bir akım oluşmasını sağlayan redoks tepkimeleri başlar. Çözeltide bulunan elektroaktif türlerin miktarı arttıkça akım değeri de artar (Towseef ve ark., 2013).

Algılama değerlerinin belirlenmesi için; katkısız, %1.0 ve %2.0 oranlarında Ce, Dy ve Y katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarına önceden hazırlanmış olan beş farklı konsantrasyondaki yapay ter örnekleri eşit miktarda damlatılmıştır. Deney süresince katkısız ve katkılı ZnO/CuO ince filmlerine her seferinde sabit bir gerilim uygulanıp (10 volt), yaklaşık 100 saniye beklendikten sonra 40 µL yapay ter örneği damlatılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Numunelerin akım-zaman verileri ter örneği damlatılmadan önce ve sonra olmak üzere Keithley pikoampermetre cihazı yardımıyla elde edildi. Akım- zaman grafiklerinden yola çıkılarak algılama değerleri denklem (3.3) kullanılarak hesaplandı. Ayrıca artan konsantrasyona bağlı olarak algılama grafikleri oluşturuldu ve grafikler lineer fit edilerek R^2 değerleri elde edildi. Son olarak tüm numunelerin beş farklı ter konsantrasyonuna bağlı olarak gösterdikleri algılama grafikleri, karşılaştırma yapabilmek amacıyla bir arada farklı grafiklerle tanımlandı. Toplam 7 numune için beş farklı konsantrasyona bağlı algılama deneylerinden 35 adet I-t grafiği elde edilmiştir. Ancak ölçümler verilerin güvenilirliği açısından iki kez tekrarlandığı için bu sayı yaklaşık 100 civarına ulaşmıştır.



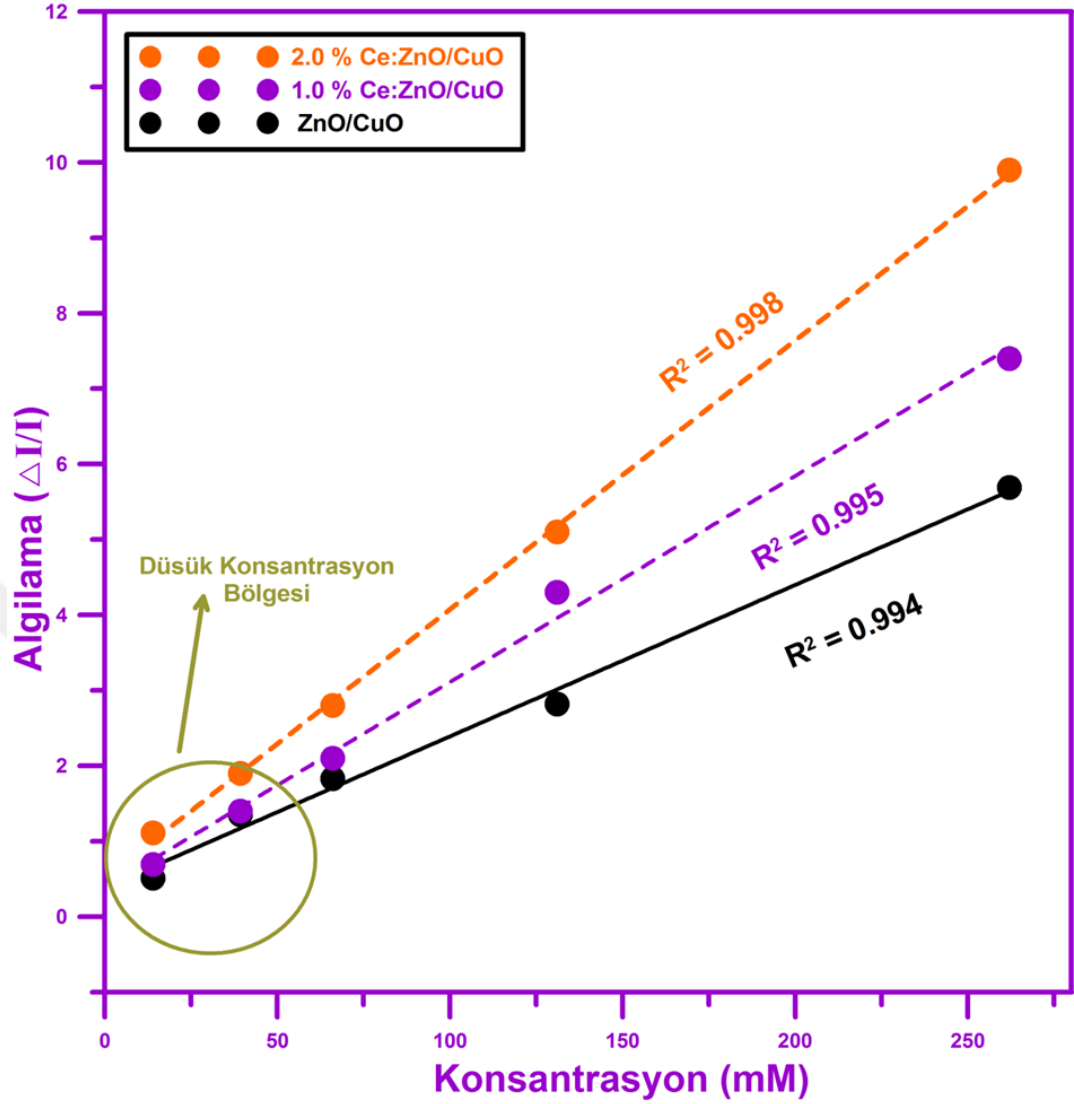
Şekil 4.38. Katkısız nanoyapılı yapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısına 65.50 mM konsantrasyonundaki yapay ter örneğinin damlatılması ile oluşan akım-zaman grafiği

İlgili uygulamalardan bir tanesi olan ve normal koşullardaki iyon kaybı değerindeki ter konsantrasyonu için elde edilen Akım-Zaman grafiği Şekil 4.38’de gösterilmiştir. Şekil 4.38 katkısız nano yapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısına 65.50 mM konsantrasyonundaki yapay ter örneğinin damlatılması ile oluşan akım-zaman grafiğini göstermektedir. Deney esnasında ilk 100 saniye numune üzerine herhangi bir sıvı damlatılmamış ve akım-zaman değeri numune boş iken kaydedilmiştir. Grafik incelendiğinde, ilk 100 saniyede akım değerinde önemli bir dalgalanma gözlenmemektedir. Yaklaşık olarak 100. saniyede 65.50 mM konsantrasyonda ter örneği damlatıldığında akımda ani bir artış görülmektedir. Bu artış incelendiğinde algılama değeri yaklaşık olarak 1.83 olarak hesaplanmıştır. Ter örneği damlatıldıktan sonra grafikte bir miktar gürültü olmasına karşın, bu gürültü başlangıçtaki akım değerine kıyasla ihmal edilebilecek düzeydedir.



Şekil 4.39. %2.0 Ce katkılı nano yapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısına 14.41 mM konsantrasyonundaki yapay ter örneğinin damlatılması ile oluşan akım-zaman grafiği

Şekil 4.39, %2.0 Ce katkılı nano yapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısına 14.41 mM düşük konsantrasyondaki yapay ter örneğinin damlatılması ile oluşan akım-zaman grafiğini göstermektedir. Deney esnasında ilk 100 saniye numune üzerine herhangi bir sıvı damlatılmamış ve akım-zaman değeri numune boş iken 100 saniye boyunca kaydedilmiştir. İlk 100 saniyede akım değerinde önemli bir dalgalanma gözlenmemektedir. Yaklaşık olarak 100. saniyede 14.41 mM konsantrasyonda ter örneği damlatıldığında akımda ani bir artış görülmektedir. Bu artış incelendiğinde algılama değeri yaklaşık olarak 1.11 olarak hesaplanmıştır. Ter örneği damlatıldıktan sonra grafikte bir miktar gürültü olmasına karşın, başlangıçtaki akım değerine kıyasla ihmal edilebilecek durumdadır.



Şekil 4.40. Katkısız, %1.0 ve %2.0 Ce katkılı nano yapıları ZnO/CuO kompozit ince film yapıların beş farklı yapay ter konsantrasyonuna verdiği tepki grafiği

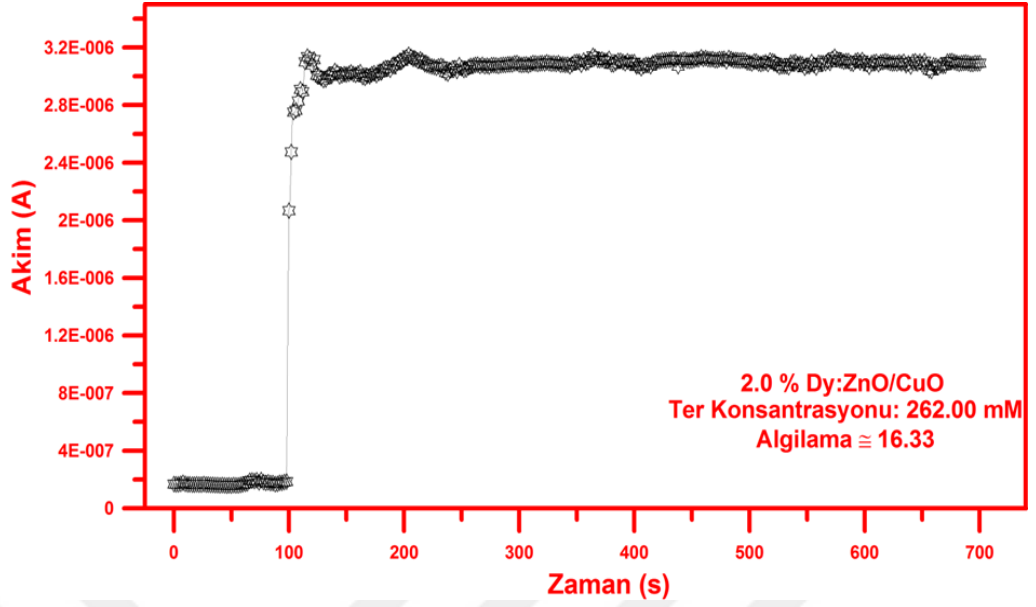
Şekil 4.40'ta katkısız ve %1.0 ve %2.0 Ce katkılı nano yapıları ZnO/CuO kompozit ince film yapıların beş farklı yapay ter konsantrasyonuna verdiği tepki grafiği verilmiştir. Burada üzerinde durulması gereken en önemli husus, bu beş farklı konsantrasyonun seçiminde normal koşullarda ($T = 25^{\circ}\text{C}$) normal bir performans sergileyen bir bireyin iyon kaybının ortalama 70 mM olduğu dikkate alınarak bu değerden daha küçük ve daha büyük ikişer farklı konsantrasyon değeri dikkate alınıp, beş farklı konsantrasyon için uygulama yapılmıştır. Grafikte düşük konsantrasyon bölgesine bakıldığında her üç örneğin de algılama performansı sergilediği görülmektedir. Yani örneklerimiz normalin altındaki değerler için de algılama yeteneğine sahiptir. Öte yandan artan konsantrasyonla her bir örneğin sergilediği

algılama performansı da doğru orantılı olarak artmaktadır. İlaveten katkılama ile algılama değerinde de bir artışın varlığından rahatlıkla bahsetmek mümkündür. Artan konsantrasyona bağlı olarak algılamadaki bu artışın sebebi, daha fazla iyonun numuneye uygulanmasıdır. Daha fazla iyon içerikli ter örneği numuneye damlatıldığında, numune bunları soğurmaktadır. Uygulanan gerilime bağlı olarak akımda artış gözlenmektedir.

En az iki değişkenin bulunduğu istatistiksel modellerde değişkenlerin birbirini etkileme derecesi regresyon analizi ile belirlenebilir. Değişkenler arasında bir ilişki varsa, bu ilişkinin derecesi regresyon fonksiyonu olarak belirtilir. Bağımsız değişkenin bağımlı değişkeni ne kadar açıkladığı yüzdesinin ölçütü diğer bir deyişle determinasyon katsayısı R^2 ile ifade edilir. R^2 değeri, 0'dan küçük ve 1'den büyük olamaz. Değişkenler arasında doğrusal bir ilişki varsa, R^2 değerinin 1'e yakın olması bağımlı değişkendeki değişimin önemli bir kısmının bağımsız değişkenler tarafından açıklandığının belirtisidir (Öztürk, 2020). RSS (Residuals Sum of Squares) regresyon metoduyla hesaplanan Y değişkenlerinin gerçek değerlerden farkının karelerinin toplamı ve TSS (Total Sum of Squares) toplam kareler toplamı olmak üzere R^2 denklem 4.2 ile bulunur (James ve ark., 2013).

$$R^2 = \frac{TSS - RSS}{TSS} \quad (4.2)$$

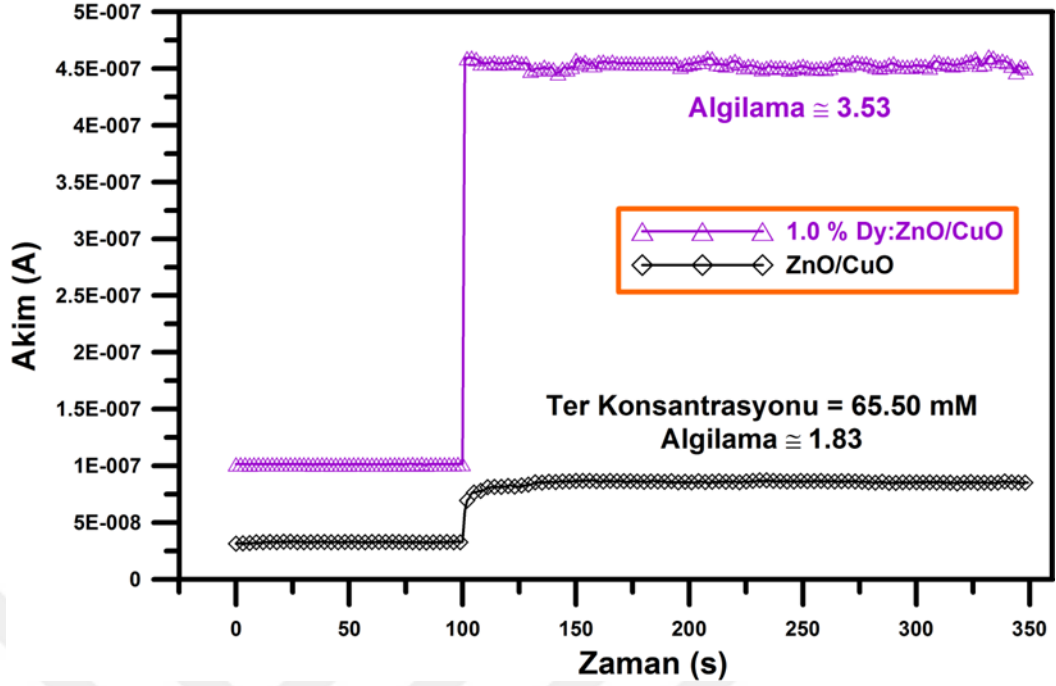
Şekil 4.40'ta elde edilen veriler lineer fit edildiğinde R^2 değerleri sırasıyla katkısız, %1.0 ve %2.0 Ce katkılı örnekler için 0.994, 0.995 ve 0.998 olarak belirlenmiştir. Buradan katkılama ile elde edilen verilerin R^2 değerlerinin 1'e yaklaştığını söyleyebiliriz.



Şekil 4.41. %2.0 Dy katkılı nano yapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısına 262.00 mM konsantrasyonundaki yapay ter örneğinin damlatılması ile oluşan akım-zaman grafiği

Hazırlanan yapay ter örneklerinde en yüksek konsantrasyona karşılık gelen 262.00 mM lık çözelti için uygulama grafiği Şekil 4.41’de gösterilmiştir. Şekil 4.41, %2.0 Dy katkılı nano yapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısına 262.00 mM konsantrasyonundaki yapay ter örneğinin damlatılması ile oluşan akım-zaman grafiğini göstermektedir. Çalışma esnasında yaklaşık 100 saniye süre boyunca numune yüzeyine herhangi bir şey uygulanmamıştır. Grafik incelendiğinde uygulama öncesi önemli bir dalgalanma gözlenmemektedir. 100. saniyede 262.00 mM konsantrasyona sahip ter örneği damlatıldığında akımda ciddi bir artış gerçekleşmiştir. Bu artış için algılama değeri yaklaşık olarak 16.33 olarak hesaplanmıştır. Uygulamadan sonra oluşan grafikte bir miktar gürültü mevcuttur, ancak bu gürültü başlangıçtaki akıma kıyasla ihmal edilebilecek seviyededir.

Bir sensörün ölçüm sırasında sürekli aynı değeri vermesine kararlılık denir ve ideal sensörlerde kararlılığın yüksek olması beklenir. Şekil 4.41 numunemizin uygulamadan sonraki güvenilirliğini de göstermektedir. Yatay eksene bakıldığında ter damlatıldıktan sonraki bekleme süresinin 600 saniye (10 dakika) olduğu ve bu zaman zarfı boyunca da akım değerinde kaydadeğer bir değişimin meydana gelmediği net bir şekilde görülmektedir. Bu durum literatürde uzun süre güvenilirlik (long time reliability) olarak tanımlanmakta olup, örneğimiz bu durumun varlığını ortaya koymaktadır.



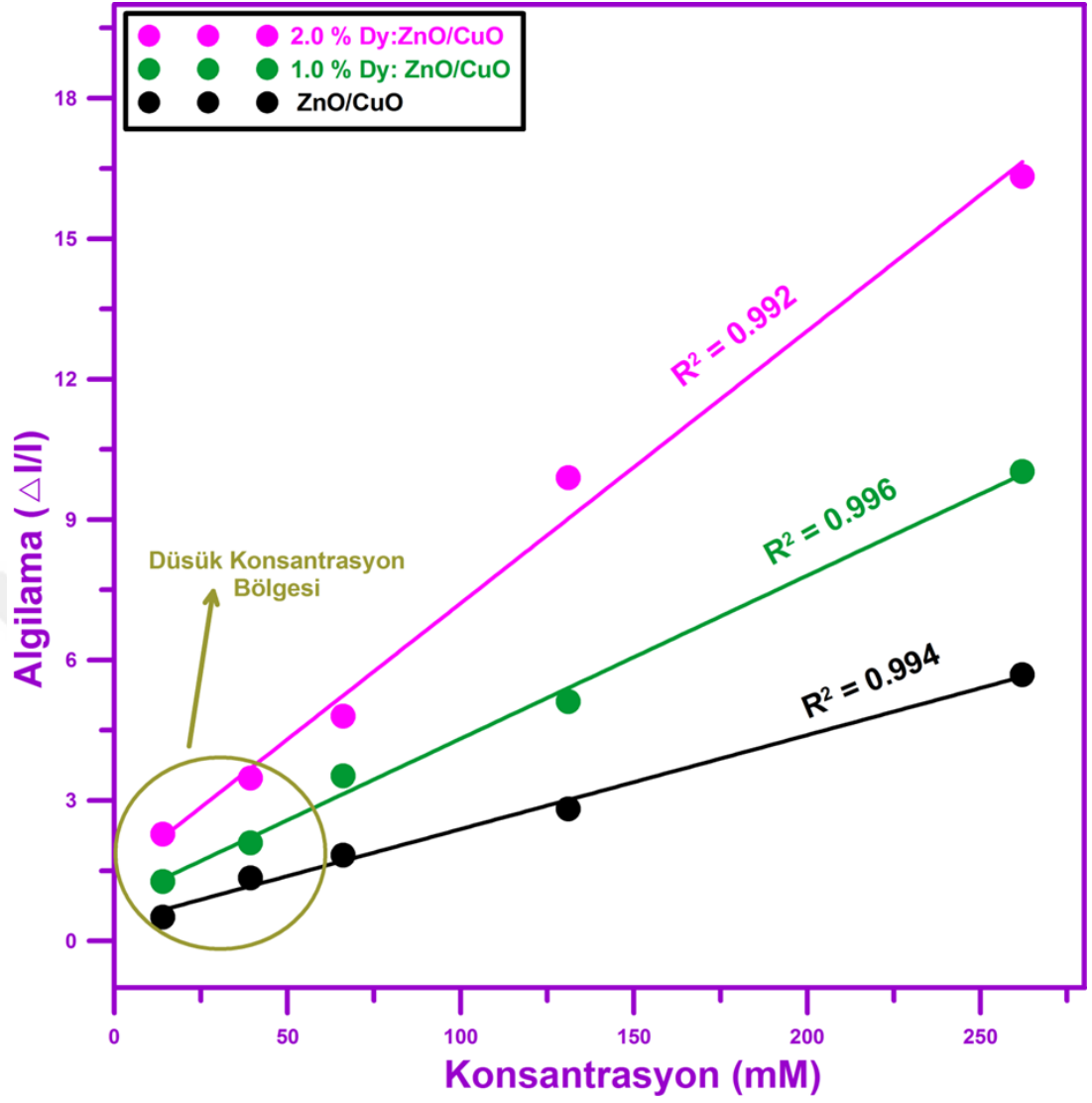
Şekil 4.42. Katkısız ve %1.0 Dy katkılı nano yapıları ZnO/CuO kompozit ince film yapısına 65.50 mM yapay ter örneği damlatılması sonucu oluşan akım-zaman grafiği

Hazırlanan yapay ter örnekleri içerisinde normal koşullardaki iyon kaybı değerine karşılık gelen 65.50 mM çözelti için uygulama grafiği Şekil 4.42'deki gibidir. Şekil 4.42 katkısız ve %1.0 Dy katkılı nano yapıları ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının 65.50 mM konsantrasyondaki ter örneğine vermiş oldukları tepki grafiğini göstermektedir. Bu şekil aynı konsantrasyon değeri için farklı örneğin akım-zaman grafiklerinin üst üste çiziminden oluşmaktadır. Deney esnasında numuneye herhangi bir şey uygulanmadan yaklaşık 100 saniye beklenmiştir. Bu grafikte hem katkısız hem de %1.0 Dy katkılı örnek için değerler üst üste verilmiştir. Böylelikle aynı konsantrasyon için iki farklı numunenin tepkisindeki farklılık belirgin bir biçimde görülebilmektedir. Görüldüğü üzere katkısız ve katkılı numunelerde uygulama öncesi akımda kaydadeğer bir dalgalanma söz konusu değildir. Her iki filme 100. saniyede aynı konsantrasyonda ter örneği damlatıldığında akımdaki artış net bir şekilde görülmektedir. Bu artışa bağlı olarak hesap edilen algılama değeri katkısız örnek için 1.83 iken %1.0 Dy katkılı örnek için 3.53'e eşittir.

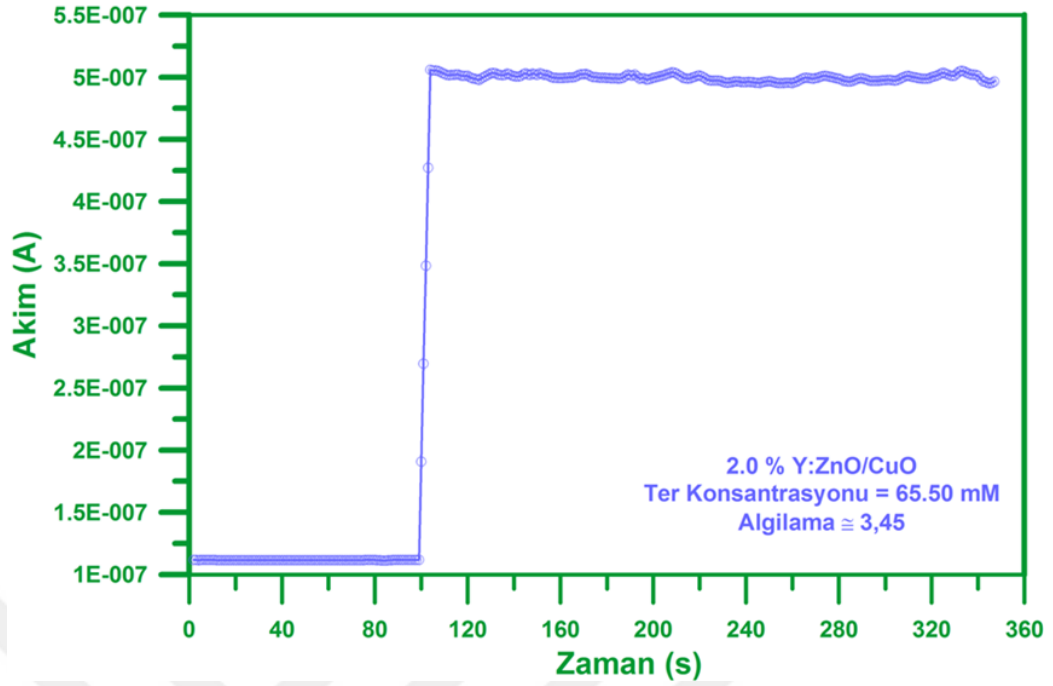
Uygulamadan sonra katkısız örneğin akım değerindeki gürültü, katkılı örneğe göre daha azdır. %1.0 Dy katkılı örnekte akım değerinde belirli oranda gürültü oluşsa da başlangıçtaki akıma göre bu gürültü ihmal edilebilecek düzeydedir. Bunlara ek olarak,

katkısız örneğin başlangıçtaki akım değeri yaklaşık olarak 2.8×10^{-8} iken Dy katkısıyla bu değer 1.1×10^{-7} değerine artmıştır. Akımdaki bu değişim yapıya ilave taşıyıcının eklenmesi ve buna bağlı olarak yüklerin mobilitesinin artmasının bir sonucudur. Dy katkısına bağlı benzer durum literatürde de raporlaştırılmıştır (Huangve ark., 2008; Ajimsha ve ark., 2010). Yani Dy katkısı akımın artmasına sebep olmuştur. Ayrıca; tepki sürelerine bakıldığında katkısız örneğin tepki süresi 14 saniye iken, %1.0 Dy katkılı örnekte bu süre 9 saniyeye azalmıştır.

Şekil 4.43 katkısız, %1.0 ve %2.0 Dy katkılı nano yapıları ZnO/CuO kompozit ince film örneklerinin beş farklı ter konsantrasyonuna karşı göstermiş oldukları tepkileri ayrı ayrı göstermektedir. Şekil 4.43'te elde edilen veriler lineer fit edildiğinde R^2 değerleri sırasıyla katkısız, %1.0 ve %2.0 Dy katkılı örnekler için 0.994, 0.996 ve 0.992 olarak bulunmuştur. Artan konsantrasyona bağlı olarak algılamadaki bu artış daha fazla iyonun numuneye uygulanmasının bir sonucudur. Daha fazla iyon içerikli örnek numuneye damlatıldığında, numune bunları soğurmakta ve bunun sonucu olarak da uygulanan gerilime bağlı olarak akımda artış gözlenmektedir. Öte yandan yüksek konsantrasyon bölgesi literatürde aşırı terlemeye bağlı su kaybını tanımlar (Liu ve ark., 2016; Legner ve ark., 2019). Bu durum yaklaşık 70 mM değerinin üstündeki bölgeyi ifade eder.

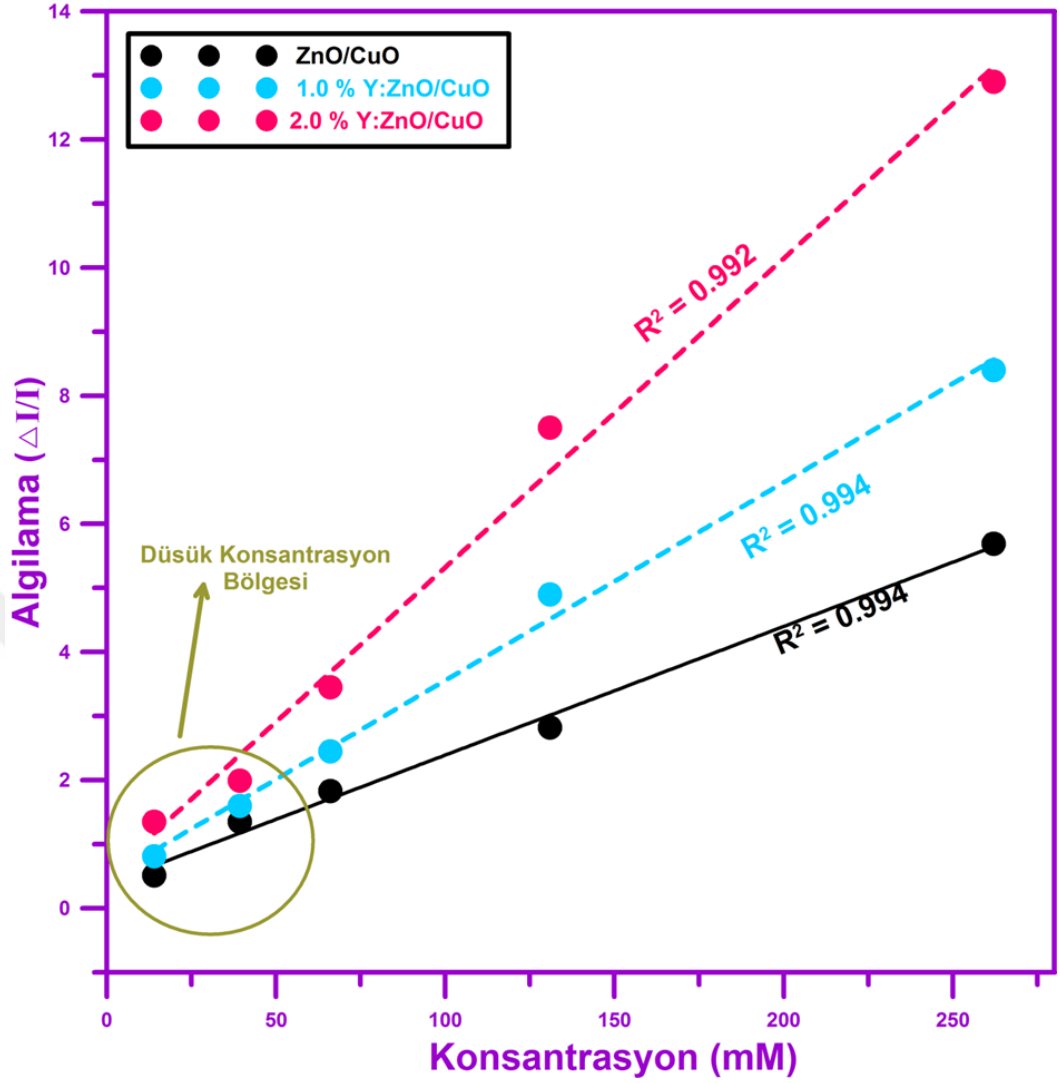


Şekil 4.43. Katkısız, %1.0 ve %2.0 Dy katkılı nano yapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların beş farklı yapay ter konsantrasyonuna verdiği tepki grafiği



Şekil 4.44. %2.0 Y katkılı nano yapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısına 65.50 mM konsantrasyonundaki yapay ter örneğinin damlatılması ile oluşan akım-zaman grafiği

Hazırlanan yapay ter örneklerinde normal koşullardaki iyon kaybı değerine karşılık gelen 65.50 mM çözelti için uygulama grafiği Şekil 4.44'teki gibidir. Şekil 4.44 %2.0 Y katkılı nano yapılı ZnO/CuO kompozit ince filme 65.50 mM konsantrasyona sahip ter örneğinin damlatılması sonucu meydana gelen akım-zaman grafiğini göstermektedir. 100. saniyeye kadar numune üzerine herhangi bir işlem uygulanmamıştır. 100. saniyede konsantrasyonu 65.50 mM olan yapay ter örneği damlatılmıştır. İlk 100 saniyede grafikte dalgalanma olmaması dikkat çekmektedir. Ter örneği damlatıldıktan sonra hafif dalgalanmalar gözlenmektedir. Ancak bu dalgalanmalar, göz ardı edilebilecek düzeydedir. Algılama değeri yaklaşık olarak 3.45 olarak hesaplanmıştır.



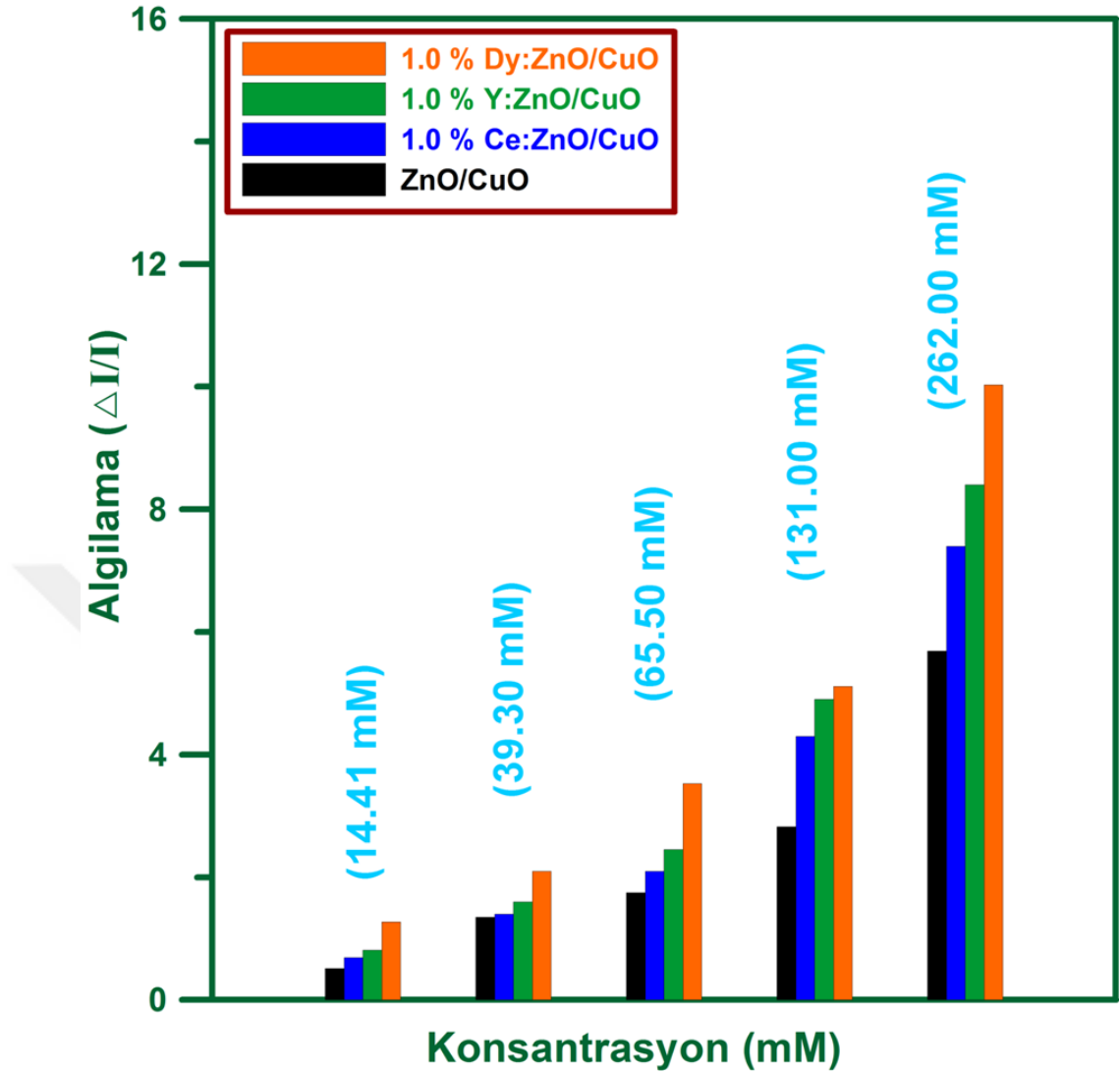
Şekil 4.45. Katkısız, %1.0 ve %2.0 Y katkılı nano yapıları ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının beş farklı yapay ter konsantrasyonuna verdiği tepki grafiği

Şekil 4.45 katkısız, %1.0 ve %2.0 Y katkılı nano yapıları ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının beş farklı ter konsantrasyonuna verdikleri tepki grafiğini göstermektedir. Veriler lineer fit edildiğinde R^2 değerleri katkısız ve %1.0 Y katkılı örnek için 0.994, %2.0 Y katkılı örnek için 0.992 değerindedir. Düşük konsantrasyon bölgesinde numunelerin algılama gösterdiği görülmektedir. Ayrıca, artan konsantrasyona bağlı olarak her örneğin algılama performansı artmaktadır. Daha fazla iyon barındıran çözelti filmlere uygulandığında, numune bunları soğurmakta ve akımda artış meydana gelmektedir. Yüksek konsantrasyon bölgesindeki bu artan algılama üretilen filmlerin aşırı terleme durumlarında da uygulanabileceğini ortaya koymaktadır (Liu ve ark., 2016).

Şekil 4.40, 4.43 ve 4.45'ten görüldüğü üzere numunelere ait R^2 değerleri 0.9'dan büyük ve 1'e çok yakın rakamlardan oluşmaktadır. Bunlara ilaveten yüksek ter konsantrasyonu bölgesi literatürde aşırı terlemeye bağlı su kaybını tanımlar ve tüm örnekler bu bölge için kayda değer bir algılama performansı sergilemiştir. Ayrıca normalin altındaki düşük konsantrasyon bölgesi için de önemli derecede algılama performansları söz konusudur.

Amperometrik biyosensörler; çalışma ve referans elektrot arasında uygulanan belli bir potansiyel değeri ile çalışmaktadır. Kullanılan potansiyel değeri, net bir akımın oluşmasını sağlayan redoks tepkimelerini başlatır. Akımın değeri, çözeltideki elektroaktif türlerin miktarları ile doğru orantılıdır (Towseef ve ark., 2013). Artan konsantrasyona bağlı olarak ZnO/CuO kompozit film yapılarının algılanmasındaki lineer değişimler, ZnO/CuO eklem yapısının bir sonucu olabilir. Bilindiği üzere ZnO n-tipi, CuO p-tipi bir yarıiletkenlerdir. ZnO/CuO kompozit film yapısı da bir pn eklem yapı formatındadır. Bu eklem yapının tüketim bölgesi, ter örneğinin damlatılmasıyla ilave iyon eklenmesine bağlı olarak değişiklik gösterir (Şahin1 ve Kaya, 2021). Ter numunesi filmin üzerine damlatıldığında terin içerisindeki elektrolitler (Na, K, Cl) yapıdaki Cu ve Zn ile etkileşime girerek dirençte azalmaya, dolayısıyla akımda artışa yol açar (Mali ve ark., 2019). Gerçekleştirilen katkılamalara bağlı olarak algılamadaki değişim grafikleri literatürden de yola çıkarak bu şekilde yorumlanabilir.

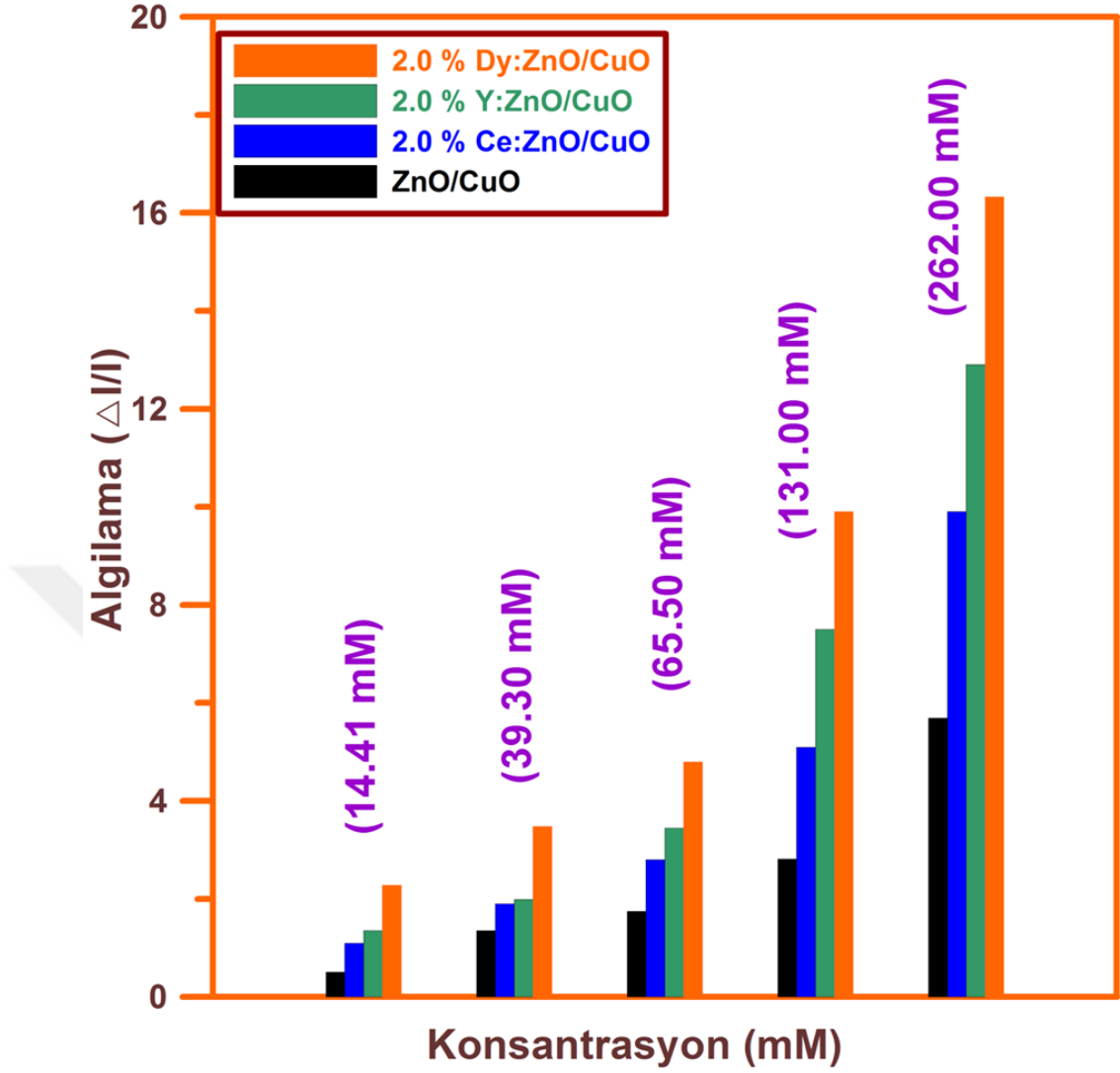
Dört farklı numune serisi için elde edilen verilerin rahat bir biçimde karşılaştırmalı olarak yorumlanabilmesi için ayrı ayrı bar grafikleri oluşturulmuştur. Şekil 4.46'da katkısız ve %1.0 oranında Ce, Dy ve Y katkılı filmlerin beş farklı konsantrasyona (14.41, 39.30, 65.50, 131.00, 262.00 mM) sahip yapay ter örneklerine karşı algılama değerleri bar grafiğini göstermektedir.



Şekil 4.46. Katkısız ve %1.0 oranında Ce, Dy ve Y katkılı filmlerin algılama değerlerini gösterir bar grafiği

Hazırlanan beş farklı konsantrasyona sahip yapay ter örnekleri katkısız ve %1.0 oranında Ce, Dy ve Y katkılı filmlere uygulandığında, Şekil 4.46'ya göre; en yüksek algılamanın %1.0 oranında Dy katkılı filmlere ait olduğu görülmektedir. En yüksek konsantrasyona (262.00 mM) karşı algılama değeri; katkısız örnek için yaklaşık olarak 5, %1.0 Ce katkılı örnek için yaklaşık olarak 7, %1.0 Y katkılı örnek için yaklaşık olarak 9 ve %1.0 Dy katkılı örnek için yaklaşık olarak 11 olarak bulunmuştur. Artan ter konsantrasyonuna bağlı olarak her numunenin algılama değerinde artış mevcuttur, ancak her durumda en yüksek algılama değeri %1.0 Dy katkılı filme aittir.

Şekil 4.47'de katkısız ve %2.0 oranında Ce, Dy ve Y katkılı filmlerin beş farklı konsantrasyondaki yapay ter örneklerine karşı algılama grafiği verilmiştir.



Şekil 4.47. Katkısız ve %2.0 oranında Ce, Dy ve Y katkılı filmlerin algılama değerlerini gösterir bar grafiği

Benzer şekilde hazırlanan yapay ter örnekleri katkısız ve %2.0 oranında Ce, Dy ve Y katkılı filmlere uygulandığında, %2.0 oranında Dy katkılı filmlerin en yüksek algılama değerine sahip olduğu Şekil 4.47’de görülmektedir. En yüksek konsantrasyona (262.00 mM) karşı algılama değeri; katkısız örnek için yaklaşık olarak 5, %2.0 Ce katkılı örnek için yaklaşık olarak 10, %2.0 Y katkılı örnek için yaklaşık olarak 13 ve %2.0 Dy katkılı örnek için yaklaşık olarak 16 değerindedir. Artan ter konsantrasyonuna bağlı olarak algılama değerinde artış olduğu ve her durumda en yüksek algılama değerinin %2.0 Dy katkılı filme ait olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.46 ve 4.47 karşılaştırıldığında; %2.0 katkılı örneklerde genel olarak algılama değerlerinin

daha yüksek olduğu, %1.0 ve %2.0 katkılı örneklerde en yüksek algılamanın Dy katkılı filme ait olduğu görülmektedir.

Katkılamaya bağlı olarak filmlerin algılama değerlerinde artış görülmesinin sebeplerinden biri, ev sahibi malzemeye katkılanan elementlerin yarıçaplarındaki farklılıktır. Çizelge 4.1’de gösterildiği üzere katkılanan elementlerin iyonik yarıçapları ev sahibi malzemelerin iyonik yarıçapından daha büyük olup Zn için 0.74, Cu için 0.77, Ce için 1.01, Y için 0.90 ve Dy için 1.07 Å değerindedir. İyonik yarıçapların farklılığı elektriksel iletkenliği değiştirir (Turkoğlu ve ark., 1998; Boyapati ve ark., 2001; Anirban ve Dutta, 2020). Bu da algılama performansını doğrudan değiştirmiştir.

Bir kimyasal bağı meydana getiren atomların bağı elektron çiftini çekebilme kabiliyetinin bağıl ölçüsü elektronegatiflik olarak adlandırılır. Atom hacminin küçülmesi sonucu elektronegatiflik değeri artar. Periyodik cetvelde periyot boyunca soldan sağa doğru ve grup boyunca aşağıdan yukarıya doğru gidildikçe atom hacmi azaldıkça elektronegatiflik artar (Apaydın ve Şimşek, 2014). Bir atomun elektronegatifliği tek başınayken değil bir kimyasal bağ içerisindeyken anlamlı olur. Elektron alma eğilimi fazla olan atomların elektronegatifliği fazladır (Tunalı ve Özkar, 2005).

Çizelge 4.10. Çalışmada kullanılan metallerin elektronegatiflik değerleri

Numune Adı	Elektronegatiflik (E_c)
Zn	1.65
Cu	1.9
Ce	1.12
Y	1.22
Dy	1.23

Çizelge 4.10’da bu çalışmada kullanılan elementlerin elektronegatiflik değerleri verilmiştir. Çizelge 4.10 incelendiğinde Dy’nin Ce ve Y’ye kıyasla en büyük elektronegatiflik değerine sahip olduğu görülmektedir. Benzer şekilde katkılanan malzemeler içerisinde iyonik yarıçapı en büyük olan malzeme yine Dy’dır. Bu verilerden yola çıkarak Dy katkılamasının algılama miktarını kaydadeğer oranda arttırmış olması beklenen bir durum olup literatürde benzer yorumlamalar mevcuttur (Singh ve ark., 2018; Shaikh ve ark., 2018).

Sarf ve ark., (2020) nadir toprak elementlerini (Y, Ruteryum (Ru) ve Sezyum (Cs)) ZnO' ya katkılayarak NH₃ gazını algılama özelliklerini inceledikleri çalışmada; en iyi algılama performansının sırasıyla Ru, Y ve Cs şeklinde olduğunu ortaya koymuşlardır. Elde ettikleri bu bulguları malzemelerin elektronegativiteleri aracılığıyla yorumlamışlardır. Ru için 2.3 E_c, Y için 1.22 E_c ve Cs için 0.79 E_c elektronegativite değerlerindeki büyükten küçüğe sıralamanın algılamadaki değişimle benzerlik gösterdiğini raporlaştırmışlardır. Benzer şekilde bu çalışmada kullanmış olduğumuz örnekler içerisinde elektronegativitesi en yüksek olan Dy aynı zamanda en iyi algılama performansına sahiptir. Bu durum katkılanan malzemeyle ev sahibi malzeme arasındaki elektron alışverişi durumunu doğrudan etkilediği için böylesine olumlu bir sonuca yol açmış olabilir.

Çizelge 4.11. Çalışmada kullanılan metallerin atomik yarıçap değerleri

Numune Adı	Atomik yarıçap (pm)
Zn	135
Cu	256
Ce	181.8
Y	240
Dy	175

Daha önce tanımlandığı üzere üzere ev sahibi malzemeler ile (ZnO ve CuO) katkılanan malzemelerin (Ce, Dy ve Y) iyonik ya da atomik yarıçaplarındaki farklılık iletkenliği ve buna bağlı olarak algılama performansını değiştirmektedir. Ayrıca, Çizelge 4.11'de verilen atomik yarıçaplar incelendiğinde; algılama performanslarındaki bu farklılığın beklenen bir durum olduğu söylenebilir. İletkenlikteki benzer değişimler önceki araştırmacılar tarafından da incelenip raporlanmıştır (Chen ve ark., 2001; Li ve ark.,2010; Xiao ve ark., 2013; Zhang ve ark., 2013).

Sensörlerde uzun süre kararlılık ve tekrar kullanım, uygulama açısından önemli bir parametredir. Güvenli bir biyosensör için koşullar değişmediği sürece arka arkaya yapılan ölçümlerde sonucun hemen hemen değişmemesi beklenir. Numunelerimizin yaklaşık 4 ay (16 hafta) sonrasında tekrar kullanımı incelendiğinde, ortalama algılama performansında %7'lik bir azalmanın varlığı hesaplanmıştır. Bunun da sebebi, aynı numunenin ilk kullanımında yeterli miktarda yapay ter örneği içerisinde bulunan

iyonları soğurmuş olması ve bu numunenin ikinci kullanımda çözeltiyi ilk kullanımda doymuş olması nedeniyle yeterince adsorbe edememesinden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.12. 262.00 mM yapay ter konsantrasyonu için ZnO/CuO kompozit ince film yapıların farklı katkılama örneklerine bağlı algılama değerleri

Numune Yapısı	Algılama	İlgili Çalışma
%2.0 Al: ZnO/CuO	>25.00	Acar ve ark., 2021
%2.0 Mg: ZnO/CuO	22.23	Asfuroğlu ve Şahin, 2021
%2.0 Ce: ZnO/CuO	09.89	Bu tez çalışması
%2.0 Y: ZnO/CuO	12.90	Bu tez çalışması
%2.0 Dy: ZnO/CuO	16.33	Bu tez çalışması

Elde edilen bu bulguları literatürle karşılaştırmak istediğimizde yukarıdaki Çizelge 4.12 gibi bir çizelge elde etmek mümkün olmuştur. Literatürde metal oksit film yapılarının yalın veya kompozit formlarını gerçek zamanlı terleme düzeyi takibinde kullanımına ilişkin farklı grupların çalışmasının bulunmaması nedeniyle, yine kendi grubumuz tarafından gerçekleştirilmiş olan iki çalışma ile kıyas edebilme imkânı oluşmuştur. Diğer iki çalışmada üretilen filmlerin büyütülme koşulları, tavlama sıcaklık parametreleri ve uygulanan yapay ter çözelti miktarları kısmen bu çalışmadan farklı olsa da malzeme ve uygulama benzerliğinden yola çıkarak Al ve Mg katkılı ZnO/CuO yapılarının katkılamış olduğumuz nadir toprak elementlerinden daha belirgin bir biçimde algılama performansı sergiledikleri görülmektedir. Bilindiği üzere Al doğada bolca bulunabilen ve kolay elde edilebilir bir metal olup nadir toprak elementleri ise hem az bulunan hem de pahalı ürünlerdir. Yürütmüş olduğumuz bu tez çalışması ile Çizelge 4.12'deki verilerden yola çıkarak algılama içerikli bir çalışmada Al'un nadir toprak elementlerine oranla daha tercih edilebilir olabileceğini ileri sürebiliriz. İlaveten bu çalışma ile, çalışmamızda kullanılmış olan üç farklı nadir toprak elementini kendi içerisinde algılama performanslarının kıyaslanabilmesi de tezimizin önemli bir diğer çıktısı olmuştur.

Bu tez çalışmasının amacı, geliştirilmiş olan bu yapıların gerçek zamanlı olarak terleme düzeyinin takibinde kullanılıp kullanılamayacağını ve hangi katkılamanın daha yüksek performans sergileyeceğini ortaya koymaktır. Bu bölümden elde edilen bulgulardan yola çıkarak tüm numunelerin gerek düşük gerekse yüksek konsantrasyon

bileşenlerindeki örneklere karşı belirli oranda algılama performansı sergiledikleri ortaya konulmuştur. Ancak yürütülmüş olan bu çalışma terdeki tüm iyonların toplam bileşenlerinin algılama üzerindeki etkinliğini içermektedir. Yani her bir iyonun ayrı ayrı algılanması ya da algılama oranına etkisi gibi bir yaklaşım içermemektedir. Dolayısıyla toplam iyon kaybı üzerinden kullanıcının terleme oranındaki değişime ilişkin bir yorumlama yapabilmek bu çalışmadaki yaklaşımla mümkündür.

Günümüzde farklı gruplar geliştirdikleri sistemlerle gerek terleme düzeyini gerekse terdeki her bir elektrot yoğunluğunu ayrı ayrı gözlemlene imkânı gelişmiş yapılar oluşturmuşlardır (Chung ve ark., 2019; Song ve ark., 2020). Zira her bir bileşenin ayrı ayrı gözlenip yorumlanması hastalık modellemesine de imkân sağlamaktadır. Örneğin terdeki Cl^- konsantrasyonunun 60 mmol/L değerinin üzerinde olması kistik fibrozis hastalığı için önemli bir işarettir. Aynı şekilde terin bileşenindeki glikoz yoğunluğundan yola çıkarak diyabet hastalığı ve laktat yoğunluğundan yola çıkarak da kasların kullanım yoğunluğu hakkında yorumlama yapılabilmektedir. Bu tarz ayrıntıya dayalı algılayıcı sistemlerin geliştirilmesi ve uygulanması bu tez çalışmasının devamında yürütülebilecek güncel bir araştırma konusu olabilir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında SILAR yöntemi kullanılarak cam altlıklar üzerine katkısız, %1.0 ve %2.0 oranlarında nadir toprak elementlerinden Ce, Dy ve Y katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmler üretilmiştir. Katkısız ve farklı oranlarda katkılama ile üretilen filmlerin yapısal, morfolojik, elektriksel ve yapay ter örneklerini algılama özellikleri araştırılmıştır.

Üretilen nano yapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların morfolojik özellikleri FESEM, EDS ve AFM; yapısal özellikleri XRD aracılığıyla ve ter numunelerine verilen tepki de amperometrik/voltmetrik yöntem kullanılarak belirlenmiştir.

FESEM görüntüleri 25 KX ve 100 KX büyütmede incelenmiştir. Sonuçlara bakıldığında katkısız ZnO/CuO ince filmin yoğun kompozit bir yapıda olduğu gözlenmiştir. Nadir toprak elementlerinden Ce, Dy ve Y katkılanmasına bağlı olarak yapıda sıkı bir görünüm meydana gelmiştir. Ayrıca katkılama ile birlikte filmlerin morfolojisindeki ve taneciklerin boyutlarındaki değişim net bir şekilde görülmüştür.

EDS sonuçları incelendiğinde; katkısız nanoyapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapıda; %10.95 Cu, %38.41 Zn, %50.61 O olduğu belirlenmiştir. %2.0 Ce katkılı nanoyapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapıda; %22.31 Cu, %31.96 Zn, %45.59 O ve %0.14 Ce saptanmıştır. %2.0 Dy katkılı nanoyapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapıda %35.97 Cu, %18.18 Zn, %45.62 O ve % 0.23 Dy olduğu belirlenmiştir. %2.0 Y katkılı nanoyapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapıda ise %33.75 Cu, %23.33 Zn, %42.73 O ve %0.19 Y olduğu tespit edilmiştir.

AFM analizlerine bakıldığında, katkılama oranının artmasıyla hem ortalama yüzey pürüzlülüğünün hem de ortalama parçacık yüksekliğinin azaldığı ortaya konmuştur. Üretilen katkısız ZnO/CuO nano kompozit ince film yapılarının Sa değeri 128 nm, Sq değeri 166 nm olarak belirlenmiştir. %1.0 Ce katkılı ZnO/CuO nano kompozit ince film yapılarının Sa ve Sq değerleri sırasıyla 59.16 nm ve 74.97 nm, %2.0 Ce katkılı ZnO/CuO nano kompozit ince film yapılarının Sa değeri 57.79 nm, Sq değeri de 76.64 nm olarak tespit edilmiştir. Dy katkılı filmler incelendiğinde; %1.0 Dy katkılı ZnO/CuO nano kompozit ince film yapılarının Sa ve Sq değerleri sırasıyla 118 nm ve 148 nm, %2.0 Dy katkılı ZnO/CuO nano kompozit ince film yapılarının Sa değeri 91 nm ve Sq değeri de 112 nm olarak bulunmuştur. %1.0 Y katkılı ZnO/CuO nano kompozit ince film yapılarının Sa ve Sq değerleri sırasıyla 58.38 nm ve 71.59 nm, %2.0

Y katkılı ZnO/CuO nano kompozit ince film yapılarının Sa değeri 51.97 nm, Sq değeri de 64.18 nm olarak tespit edilmiştir.

Numunelerimizin film kalınlıkları katkısız ZnO/CuO nano kompozit ince film yapıları için 1.70 μm , %1.0 ve %2.0 Ce katkılı numuneler için sırasıyla 0.81 μm ve 0.73 μm , %1.0 ve %2.0 Dy katkılı numuneler için sırasıyla 1.53 μm ve 1.07 μm ve %1.0 ve %2.0 Y katkılı numuneler için ise sırasıyla 1.15 μm ve 1.08 μm olarak elde edilmiştir. Katkılamanın film kalınlığını azalttığı görülmektedir. Çözelti bazlı film büyütme yöntemlerinde çözelti içerisindeki bileşenlerin yoğunluğu ya da çeşitliliği altlık üzerinde biriken malzeme yoğunluğunu değiştirmektedir. Bu nedenle de film kalınlıklarının değişmesi beklenen bir durumdur.

XRD sonuçları incelendiğinde; üretilen filmin nanoyapılı ZnO/CuO kompozit yapıda olduğu ve filmde kirlilik benzeri farklı yapıların bulunmadığı gözlenmiştir. Pik yüksekliklerine ve genişliklerine bakıldığında kaliteli kristallenmelerin meydana geldiği gözlenmiştir. Katkılamalara bağlı olarak bazı pik şiddetlerinin arttığı bazılarının da sönümlendiği gözlenmiştir. Ayrıca başarılı bir katkılama işleminde pik pozisyonlarındaki bu değişim beklenen bir durumdur. Katkılanan elementlerin kendilerine ait pik oluşturmamaları yapıya başarılı bir şekilde katkıldıklarını ortaya koymaktadır. Ayrıca katkılamaya bağlı olarak kristalit boyutlarındaki değişimler de incelenmiştir. Katkısız ZnO/CuO yapıya ait kristalit boyutu 14.90 nm iken %1.0 ve %2.0 Ce katkılı numuneler için sırasıyla 8.60 nm ve 8.10 nm değerindedir. %1.0 Dy katkılı numunede 15.55 nm, %2.0 Dy katkılı numunede 17.41 nm değerindedir. %1.0 ve %2.0 Y katkılı numuneler için sırasıyla 12.11 nm ve 10.83 nm değerleri bulunmuştur. Yapıya Ce ve Y eklenmesi kristalit boyutunu küçültürken, Dy eklenmesi ile boyutta artış meydana gelmiştir.

İnsan vücudunda kimyasal reaksiyonların normal bir şekilde gerçekleşmesi ve yaşamın devamlılığı açısından iç denge (homeostasis) sağlanması oldukça önemlidir. Bu bağlamda değişen dış ortam sıcaklığına rağmen, vücut sıcaklığı belirli bir değerde dengede tutulmalıdır. Bu nedenle terleme olayı doğal ve sağlıklı bir durumdur. Bu tez çalışmasında bir ter biyosensörü üzerine çalışılmıştır.

Ter algılama özelliklerini incelemek amacıyla; katkısız, %1.0 ve %2.0 oranlarında Ce, Dy ve Y katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmlere beş farklı ter konsantrasyonu uygulanmıştır. Katkısız ve katkılı ZnO/CuO ince filmlerine her seferinde yaklaşık 100

saniye beklendikten sonra yapay ter örneği damlatılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Akım- zaman grafik ölçümlerinden yola çıkılarak algılama hesaplamaları yapılmıştır. Hesaplanan algılama değerlerinden yola çıkarak; her konsantrasyondaki ter örneğine karşı her numunenin algılama grafiği çizilmiştir.

Ter algılama grafikleri incelendiğinde katkılama ve artan ter konsantrasyonuna bağlı olarak algılamada artış olduğu ortaya konmuştur. Numunelerin düşük konsantrasyon bölgesinde dahi algılama göstermesi olumlu bir durumdur. En yüksek konsantrasyona (262.00 mM) karşı algılama değeri; katkısız örnek için yaklaşık olarak 5, %1.0 Ce katkılı örnek için yaklaşık olarak 7, %1.0 Y katkılı örnek için yaklaşık olarak 9 ve %1.0 Dy katkılı örnek için yaklaşık olarak 11; %2.0 Ce katkılı örnek için yaklaşık olarak 10, %2.0 Y katkılı örnek için yaklaşık olarak 13 ve %2.0 Dy katkılı örnek için yaklaşık olarak 16 değerindedir. Bu durum; kompozit ZnO/CuO nanoyapılı filmlere Ce, Dy ve Y nadir toprak elementlerinin katkılanmasının, filmlerin ter örneğini algılama yeteneğini geliştirdiğini göstermektedir.

%2.0 Dy katkılı numunemize ter örneği uygulandıktan sonra meydana gelen akım değişiminin ardından diğerlerinden daha uzun bir süre (yaklaşık olarak 10 dakika) beklendiğinde, oluşan akım değerinde (gürültü vb. etkiler) kaydadeğer bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum literatürde uzun süre güvenilirlik (long time reliability) olarak tanımlanır. Tepki süreleri incelendiğinde katkısız örneğin tepki süresi 14 saniye iken, %1.0 Dy katkılı örnekte bu süre 9 saniye olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmada üretilen ve yapay ter örneklerini algılama özellikleri incelenen numunelerimizin yaklaşık 4 ay (16 hafta) sonra tekrar algılama özellikleri test edilmiştir. Numunelerimizin ilk kullanımda çözeltiye doymuş olması ve dolayısıyla tekrar kullanımda fazla adsorbe edememesinden kaynaklı olarak algılamada ortalama %7 değerinde azalma olduğu belirlenmiştir.

Bu tez çalışmasında nanoyapılı ZnO/CuO kompozit yapılar üretilerek, gerçek zamanlı terleme düzeyi takibinde kullanılması ve nadir toprak elementleri katkısına bağlı olarak algılama performanslarındaki artış incelenmiştir. Gerçekleştirilmiş olan bu tez çalışması, terde bulunan bütün iyonların toplam bileşenlerinin algılama üzerindeki etkinliğini araştırmıştır. Her bir iyonun ayrı ayrı algılanması ya da algılama oranına etkisi gibi bir yaklaşım barındırmamaktadır. Fakat güncel çalışmalar incelendiğinde, farklı grupların geliştirdikleri sistemlerle terleme düzeyini ve terdeki her bir elektrot

yoğunluğunu ayrı ayrı gözlemlenmesini sağlayan sensörler üzerine çalışılmaktadır (Chung ve ark., 2019; Song ve ark., 2020). Belirtilen şekilde daha ayrıntılı algılayıcı yapıların üretilip geliştirilmesi bu tez çalışmasının devamı niteliğinde bir üst çalışma olarak gerçekleştirilebilir.



KAYNAKLAR

- Ajimsha, R.S., Das, A.K., Singh, B.N., Misra, P., Kukreja, L.M., 2010. Structural, electrical and optical properties of Dy doped ZnO thin films grown by buffer assisted pulsed laser deposition. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, 42(6), 1838-1843.
- Akkaş, E., Çubukçu, H.E., Artuner, H., 2014. Enerji dağılım spektroskopisi kullanılarak gerçek zamanlı otomatik mineral sınıflandırılması. **67. Türkiye Jeoloji Kurultayı**. 482,483.
- Aksan, O., A., 2021. Optik biyosensörlerde altlık olarak kullanılmak amacıyla zno: tio₂ nanoporlu filmlerin sol-jel tekniğiyle üretilmesi ve karakterizasyonu. **Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**. Yüksek Lisans Tezi. Gebze.
- Aktürk, E., 2017. VLS tekniği ile bakır oksit (CuO) nanotellerin üretimi ve karakterizasyonu. **Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**. Yüksek Lisans Tezi. Erzurum, 76 sayfa.
- Alan, P.C., 1998. **Introduction to sol-gel processing: the international series in sol-gel processing: Technology & Applications**, s. 408, Kluwer Academic Publisher.
- Allen, J. A., Armstrong, J. E., 1973. Roddie IC: The regional distribution of psychological sweating in man. **J Physiol**, 235:749-759.
- Anam, M., Yori, O., Romana, S., Muhammad, A., Waheed, S., ve Sadia, Z., 2019. Nanosensors for diagnosis with optical, electric and mechanical transducers. **RSC Adv**. 9, 6793.
- Anirban, S. K., Dutta, A., 2020. Revisiting ionic conductivity of rare earth doped ceria: Dependency on different factors. **International Journal of Hydrogen Energy**, 45(46), 25139-25166.
- Apaydın, S., Şimşek, A., 2014. **Genel Kimya**. Eğitim Yayınevi.
- Arıç, E., 2010. Nanoyapıda çinko oksit partiküllerinin üretimi ve karakterizasyonu. **İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 73 sayfa.
- Arlett, J.L., Myers E.B., Roukes M.L., 2011. Comparative advantages of mechanical biosensors, **Nat. Nanotechnol.**, 6: 203-15.
- Arora, N., 2013. **Recent Advances in Biosensors Technology: A Review** Octa. J. Biosci., 1 (2), 147-150.
- Asamoah, B. O., Kanyathare, B., Peiponen, K. E., 2018. Table model and portable optical sensors for the monitoring of time-dependent liquid spreading over rough surfaces. **Journal of the European Optical Society-Rapid Publications**, 14(1), 1-8.
- Asfuroğlu, C. E., 2021. Mg katkısının nanoyapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının oda sıcaklığında terleme düzeyini algılama özelliklerine etkisinin incelenmesi. **Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek Lisans Tezi, Hatay, 77 sayfa.
- Asfuroğlu, C. E., Şahin, B., 2021. Mg-substituted ZnO/CuO composite films: A potential candidate for highly efficient human hydration level monitoring. **Sensors and Actuators A: Physical**, 328, 112770.
- Aydın, C., 2018. Mn/Ni katkılı Nanoyapılı ZnO yarıiletken ince filmlerin yüzey morfolojileri, optik sabitleri ve dispersiyon enerji parametreleri, **Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, 30 (1): 319-328.

- Bahadır, E. B., ve Sezgintürk, M. K., 2015. Applications of commercial biosensors in clinical, food, environmental, and biothreat/biowarfare analyses,' **Analytical Biochemistry**, 478, 107-120.
- Baig, S., Kumar, P., Ngai, J., Li, Y., Ahmed, S., 2020. Yttrium doped copper (II) oxide hole transport material as efficient thin film transistor. **ChemPhysChem**, 21(9), 895-907.
- Baker, L. B., Stofan, J. R., Hamilton, A. A., & Horswill, C. A. 2009. Comparison of regional patch collection vs. whole body washdown for measuring sweat sodium and potassium loss during exercise. **Journal of Applied Physiology**, 107(3), 887-895.
- Bard, A., Parsons, R., Jordan, J., 1985. Standard Potentials in Aqueous Solution. **Boca Raton, FL, USA: CRC Press**.
- Bayram, A. B., 2018. Ultrasonik sprej piroliz yöntemi ile biriktirilmiş Titanyum Dioksit (TiO₂) ince filmlerin üretimi ve karakterizasyonu. **Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek Lisans Tezi, Isparta, 79 sayfa.
- Benzinger, T.H., 1959. On physical heat regulation and the sense of temperature in man. **Proc Natl Acad Sci USA**. 45:645–59.
- Bhalla, N., Jolly, P., Formisano, N., Estrela, P., 2016. **Introduction to biosensors Essays In Biochemistry**, 60(1), 1 8.
- Bilgin, V., 2003. ZnO filmlerinin elektrik, optik, yapısal ve yüzeysel özellikleri üzerine kalay katkısının etkisi, **Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Doktora Tezi, Eskişehir, 165 sayfa.
- Bruns, D. E., 2008 editors. Tietz: fundamentals of clinical chemistry, 6th edition. Missouri: Saunders; pp 431–449.
- Bott, A.W., 1998, Electrochemistry of semiconductors, **Current Separations**, 17, 3, 87- 91.
- Boyapati, S., Wachsmann, E. D., Jiang, N., 2001. Effect of oxygen sublattice ordering on interstitial transport mechanism and conductivity activation energies in phase-stabilized cubic Bismuth oxides. **Solid State Ionics**, 140: 149-160.
- Bölükbaşı Çiplak, H. K., 2019. Çubuk formundaki ZnO filmlerin sentezi ve karakterizasyonu: Na, K, Ca iyon katkısının etkisi. **Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**. Yüksek lisans tezi. Erzincan.
- Bulduk, E., 2019. In, Al, Ga, Sn ve Sb Katkılı ZnO ince film özelliklerinin incelenmesi, **Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 71 sayfa.
- Bulut, Y., 2011. Biyosensörlerin tanımı ve biyosensörlere genel bakış. **6th International Advanced Technologies Symposium**. (IATS'11), Elazığ, Türkiye.
- Canci, U., 2009. CBD yöntemiyle hazırlanmış katkılı ve katkısız cds ince filmlerin elektriksel ve optik özelliklerinin belirlenmesi, **Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü**, Yüksek Lisans Tezi, Gebze, 85 sayfa.
- Cantürk, E., 2013. Amino asitlere duyarlı biyosensörlerin hazırlanması ve çalışma şartlarının belirlenmesi. **Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü**, Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Sonuç raporu, Proje no 2011/77, Tokat.
- Cheung, J., S., Solomon, B., A., 2002. Disorders of sweat glands. Hyperhidrosis: Unapproved treatments. **Clin Dermatol**; 20:638-42.
- Cheuvront, S. N., Montain, S. J., Goodman, D. A., Blanchard, L., Sawka, M. N., 2007. Evaluation of the limits to accurate sweat loss prediction during prolonged

- exercise. **European Journal of Applied Physiology**, 101(2), 215-224.
- Choudhary, K., Saini, R., Upadhyay, G. K., Rana, V. S., Purohit, L. P., 2021. Wrinkle type nanostructured Y-doped ZnO thin films for oxygen gas sensing at lower operating temperature. **Materials Research Bulletin**, 141, 111342.
- Chung, M., Fortunato, G., Radacsi, N., 2019. Wearable flexible sweat sensors for healthcare monitoring: a review. **Journal of the Royal Society Interface**, 16(159), 20190217.
- Clark, L.C., Lyons, C., 1962. Electrode system for continuous monitoring in cardiovascular surgery. **Ann. NY Acad. Sci.** 102, 29-45.
- Connolly, M., Berker, D., 2003. Management of primary hyperhidrosis: a summary of the different treatment modalities. **Am J Clin Dermatol**; 4:681-97.
- Çakır, M.C., 2014. Metal oksit ince filmlerin gaz sensörü uygulamalarının araştırılması. **Hacettepe Üniversitesi, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı**, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 104 sayfa.
- Çetinkaya, S., 2011. Al/ZnO/p-Si ve Au/CuO/p-Si schottky yapıların farklı metodlarla elde edilmesi ve karakterizasyonu. **Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek Lisans Tezi, Hatay.
- Çörekçi, S., 2008. Grup III-V bileşik yarıiletkenlerde AFM yüzey karakterizasyonu. **Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Doktora Tezi, Ankara.
- Deng, B., Tan, Q., Y., Jiang, Y., G., 2011. Optimization of sympathectomy to treat palmar hyperhidrosis: The systematic review and meta-analysis of studies published during the past decade. **Surg Endosc**; 25:1893-901.
- Dikici, M., 2013. **Katıhal Fiziği**. Seçkin Yayıncılık. ISBN: 978-975-02-2445-4.
- Dinç, S., Şahin, B., Kaya, T., 2020. Improved sensing response of nanostructured CuO thin films towards sweat rate monitoring: Effect of Cr doping, **Materials Science in Semiconductor Processing** 98, 1–8.
- Dinç, S., 2020. Krom katkısının bakır oksit ince filmlerin terleme düzeyini algılama özelliklerine etkisinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, **Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Hatay, 57 Sayfa.
- Doria, G., Conde, J., Veigas, B., Giestas, L., Almeida, C., Assunção, M., Rosa, J., Baptista, P.V., 2012. Noble Metal Nanoparticles for Biosensing Applications. **Sensors**, 12: 1657- 1687.
- Ekthammathat, N., Phuruangrat, A., Thongtem, T., Thongtem, S., 2016. Synthesis and characterization of Ce-doped CuO nanostructures and their photocatalytic activities. **Materials Letters**, 167, 266-269.
- Elemiş, T., 2016. SILAR metodu ile büyütülen CuInS₂ yarıiletken ince filmlerinde (Cu)/(In) oranının yapısal, optik ve elektriksel özellikler üzerine etkisi. **Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum, 65 sayfa.
- Erdem, A., 2007. Chapter 19 Genosensor technology for electrochemical sensing of nucleic acids by using different transducers, **Comprehensive Analytical Chemistry**, vol. 49: pp. 403-411.
- Ertuğrul, S., 2019. Reaktif manyetik alan sıçratma sistemi ile üretilen W(1-x)Mo_xO₃ ince filmlerin karakterizasyonu ve gaz sensörü özellikleri. **Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Nanobilim Nanomühendislik Anabilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi, Konya, 83 Sayfa.
- Ertürk, E., 2018. Kırmızı kan hücreleri yüzey morfolojisinin belirlenmesinde kullanılan biyomedikal ölçüm yöntemleri: Kantitatif faz görüntüleme, AFM ve SEM.

- Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ, 59 sayfa.**
- Faiz, H., Siraj, K., Khan, M. F., Irshad, M., Majeed, S., Rafique, M. S., & Naseem, S., 2016. Microstructural and optical properties of dysprosium doped copper oxide thin films fabricated by pulsed laser deposition technique. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 27(8), 8197-8205.
- Fewster, P. F., 2003. X-ray Scattering from Semiconductors, ICP.
- Fırat, Y. E., 2019. Elektrokromik cam uygulamalarına yönelik çeşitli iletken polimer ve metal oksit ince filmlerin üretilmesi ve performans testlerinin gerçekleştirilmesi. **Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Fizik Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Bursa, 82 sayfa.**
- García-Méndez, M., Segura, R. R., Coello, V., Guerra, E. M., Bedoya-Calle, A., 2015. The influence of Ce doping on the structural and optoelectronic properties of RF-sputtered ZnO films. **Optical and Quantum Electronics**, 47(8), 2637-2648.
- Gas'kov, A. M., ve Rumyantseva, M. N., 2001, Nature of gas sensitivity in nanocrystalline metal oxides, **Russian Journal of Applied Chemistry**, 74(3), 440- 444.
- Ge, C., Xie, C., Cai, S., 2007. Preparation and gas-sensing properties of Ce-doped ZnO thin-film sensors by dip-coating. **Materials Science and Engineering: B**, 137(1-3), 53-58.
- Gençyılmaz, O., ve Taşköprü, T., 2017. Fotovoltaik güneş pillerinde kullanılan ZnO ve CuO filmlerinin SILAR yöntemi ile üretilmesi ve karakterizasyonu, **Dokuz Eylül Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi**, Mayıs 2017, 19(56): 468-483.
- Gürbüz, E., Şahin, B., 2018. Zn-doping to improve the hydration level sensing performance of CuO films. **Applied Physics A**, 124(12), 1-9.
- Hammond, J. L., Formisano, N., Estrela, P., Carrara, S., Tkac, J., 2016. Electrochemical biosensors and nanobiosensors. **Essays in biochemistry**, 60(1), 69-80.
- Hanoğlu, O., 2012. Nanogap based label-free impedimetric biosensors for point-of-care and early cancer detection. Bilkent Üniversitesi, Yüksek lisans tezi Ankara.
- Harker, M., 2013. Psychological sweating: a systematic review focused on aetiology and cutaneous response. **Skin Pharmacol Physiol**, 26:92-100.
- Hasançebi, Ö., 2006. Electrical, structural and optical properties of copper oxide thin films prepared by sol-gel method, **Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi Ankara, 65 sayfa.**
- Horzum Şahin, Ş., 2016. Katkılı metal oksit ince filmlerin yapısal ve optiksel özelliklerinin incelenmesi. **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Ankara, 133 sayfa.**
- Hoorens, I., Ongenae, K., 2012. Primary focal hyperhidrosis: Current treatment options and a step by-step approach. **JEADV**; 26:1–8.
- Huang, H., Ou, Y., Xu, S., Fang, G., Li, M., Zhao, X. Z., 2008. Properties of Dy-doped ZnO nanocrystalline thin films prepared by pulsed laser deposition. **Applied Surface Science**, 254(7), 2013-2016.
- Ibrahim, I. M., Najim, J. A., Rakea, A. M., 2017. Sensitivity of Ce doped CuO for NO2 gas. **Iraqi Journal of Physics**, 15(35), 64-74.
- Işıldak, Ö., Cantürk, E., 2013. Amino asitlere duyarlı biyosensörlerin hazırlanması ve çalışma şartlarının belirlenmesi. **Gaziosmanpaşa Üniversitesi. Fen-Edebiyat**

- Fakültesi Kimya Bölümü. Sonuç Raporu Proje No: 2011/77.**
- İskenderoğlu, D., Güney, H., 2019. CdO: Ag ince filmlerinin SILAR tekniği ile büyütülmesi ve karakterizasyonu, Erzurum Atatürk Üniversitesi/Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, **Gümüş Fen Bilimleri Dergisi**, 9 (1): 128-135.
- James, G., Witten, D., Hastie, T., Tibshirani, R., 2013. **An introduction to statistical learning** (Vol. 112, p. 18). New York: springer.
- Jan, T., Iqbal, J., Mansoor, Q., Ismail, M., Naqvi, M. S. H., Gul, A., ... & Abbas, F. 2014. Synthesis, physical properties and antibacterial activity of Ce doped CuO: a novel nanomaterial. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 47(35), 355301.
- Jeffrey, B.C., George, W., 1990. Scherer sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, s. 908, Gulf Professional Publishing.
- Jiang, X., Herricks, T. and Xia, Y., 2002. CuO Nanowires can be synthesized by heating copper substrates in air. **Nano Letters**, 2(12), 1333–1338.
- Kahveci, E., 2017. Galyum katkılı çinko oksit ince filmlerin karakterizasyonu ve üretim parametrelerinin ince filmlere olan etkilerinin incelenmesi. **Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 117 sayfa.
- Kaiser, M., 2017. Effect of rare earth elements on the structural, magnetic and electrical behavior of Ni-Zn-Cr nanoferrites. **J. Alloy. Comp.** 719,446-454.
- Karakaya, S., Özbaş, Ö., 2013. Deposition and characterization of zinc oxide films. **Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi** Cilt 17 (3); 49 – 51.
- Karakız, M., 2008. Farklı çözeltiler kullanılarak üretilen ZnO ince filmlerin yapısal ve optik özelliklerinin incelenmesi. **Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**. Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale, 64 sayfa.
- Karamanav, M., 2007, Güneş enerjisi ve güneş pilleri, **Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek lisans tezi, Sakarya, 88 sayfa.
- Karabulut, A. A., 2016. **Physiology of sweating**. Türkiye Klinikleri. J Thor Surg-Special Topics, 7(3):1-10.
- Kalkan, M. T. 2018. Isı, sıcaklık, ter, terleme. **Tıp Fakültesi Klinikleri Dergisi**, 1(1), 109-130.
- Kaya, H., 2005. CoNiFe ince film alaşımlarının elektrokimyasal olarak elde edilmesi ve özelliklerinin incelenmesi, **İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek Lisans Tezi, Malatya, 87 sayfa.
- Ketenci, E., 2010. CdO: F filmlerinin üretimi ve karakterizasyonu. **Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 114 sayfa.
- Kılınç, N., Öztürk, S., Arda, L., Altındal, A., Öztürk, Z. Z., 2012. Structural, electrical transport and NO₂ sensing properties of Y-doped ZnO thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, 536, 138-144.
- Kittel, C., 1986. **Introduction to Solid State Physics**. John Wiley & Sons, Inc., USA.
- Klein, L.C., 1988. Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and specialty shapes, s.407, William Andrew.
- Köç, P., 2016. RF-Magnetron sıçratma yöntemi ile cam alttaşlar üzerine ZrO₂ ince filmlerin oluşturulması ve elde edilen ince filmlerin karakterizasyonu. **Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum, 61 sayfa.
- Kulandaisamy, A. J., Elavalagan, V., Shankar, P., Mani, G. K., Babu, K. J., Rayappan,

- J. B. B., 2016. Nanostructured Cerium-doped ZnO thin film–A breath sensor. **Ceramics International**, 42(16), 18289-18295.
- Kumar, M., Singh, B., Yadav, P., Bhatt, V., Kumar, M., Singh, K., Abhyankar, A.C., Kumar, A., Yun, J. H., 2017. Effect of structural defects, surface roughness on sensing properties of Al doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis technique, **Ceramics International** 43 ,3562-3568.
- Kumar¹, P., Singh R., Pandey, P. C., 2018. Enhanced ultraviolet photo-response in Dy doped ZnO thin film, **Journal of Applied Physics** 123, 054502.
- Lacy, A., Holowatz, W., Kenney, L., 2010. Peripheral mechanisms of thermoregulatory control of skin blood flow in aged humans. **J Appl Physiol**, 109(5):1538-44.
- Langer, R., Weissleder R. 2015. **Nanotechnology**, JAMA, 313 (2): 135-136.
- Legner, C., Kalwa, U., Patel, V., Chesmore, A., Pandey, S., 2019. Sweat sensing in the smart wearables era: Towards integrative, multifunctional and body-compliant perspiration analysis. **Sensors and Actuators A: Physical**, 296, 200-221.
- Li, X., Qu, M. Z., Yu, Z.L., 2010. Structural and electrochemical characteristics of $\text{Li}_{4-x}\text{K}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for lithium-ion batteries, **Chin. J. Inorg. Chem.** 26, 233–239.
- Li, X. B., Zhang, Q. Q., Ma, S. Y., Wan, G. X., Li, F. M., Xu, X. L. 2014. Microstructure optimization and gas sensing improvement of ZnO spherical structure through yttrium doping. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 195, 526-533.
- Lin, C., Nguyen, T., 1988. **Electrochemical technique rapidly evaluating protective coating metals**, s. 19, U.S. Dept. of Commerce.
- Lindsay, S.M., 2008. **Introduction to Nanoscience**, vol. 3, no. 3–4.
- Liu, G., Ho, C., Slappey, N., Zhou, Z., Snelgrove, S.E., Brown, M., Grabinski, A., Guo, X., Chen, Y., Miller, K., Edwards, J., Kaya, T., 2016. “A wearable conductivity sensor for wireless real-time sweat monitoring” **Sensors and Actuators B: Chemical**, 227, 35-42.
- Long, F., Zhu, A., ve Shi, H., 2013. Recent advances in optical biosensors for environmental monitoring and early warning,” **Sensors**, 13(10), 13928-13948.
- Lucadou, V. I., Luft, G., Preidel, W. and Richter, G.J., 1988. The electrocatalytic glucose sensor. **Hormone and metabolic research supplement series**, 20, 41-3.
- Macia, I., Moya, J., Ramos, R., 2010. Primary hyperhidrosis. **Current status of surgical treatment**. *Cir Esp*, 88:146-51.
- Mali, S.M., Narwade, S.S., Navale, Y.H., Tayade, S.B., Digraaskar, R.V., Patil, V.B., Kumbhar, A.S., Sathe, B.R., 2019. Heterostructural CuO-ZnO nanocomposites: A highly selective chemical and electrochemical NO_2 sensor. **Acs Omega**, vol. 4, pp. 20129- 20141.
- Massie, K., Gaskin, P., Asperen, V., Wilcken, B., 2000. Sweat testing following new born screening for cystic fibrosis. **Pediatric Pulmonology**, vol. 29, pp. 452-456.
- Meena, A., Rajendran, L., 2010. Mathematical Modeling of Amperometric and Potentiometric Biosensors and System of Non-Linear Equations – **Homotopy Perturbation Approach**. **J Electroanal Chem**, 644/1:050– 059.
- Miller, J. L., Hurley, H. J., 2008. Diseases of the eccrine and apocrine sweat glands. *Dermatology*. Ed. Bologna JL, Jorizzo JL, Rapini RP. Second edition. Spain, **Mosby Elsevier**, 531-48.

- Mohanraj, K., Balasubramanian, D., Chandrasekaran, J., Bose, A. C., 2018. Synthesis and characterizations of Ag-doped CdO nanoparticles for PN junction diode application. **Mater. Sci. Semicond. Process.** 79: 74-91.
- Monsieur, J., Caplin, M.D., 1857. **The Electro-Chemical Bath**, s. 132, William Freeman, London.
- Mukhopadhyay, R., Sumbayev, V. V., Lorentzen, M., Kjems, J., Andreasen, P. A., Besenbacher, F., 2005. Cantilever sensor for nanomechanical detection of specific protein conformations. **Nano Letters**, 5(12), 2385-2388.
- Munawar, T., Rehman, M. N., Nadeem, M.S., Mukhtar, F.I., Manzoor, S., Ashiq, M.N., 2021. Facile synthesis of Cr-Co co-doped CdO nanowires for photocatalytic, antimicrobial, and supercapacitor applications, **Journal of Alloys and Compounds** 885, 160885.
- Myers, R., 2003. **The Basic of Chemistry**. Greenwood press. ISBN 0-313-31664-3.
- Nadel, E. R., Fortney, S., Wenger, C. B., 1980. Effect of hydration state of circulatory and thermal regulations. **Journal of Applied Physiology**, 49(4), 715-721.
- Noh, J., Park S., Boo H., Kim H.C., Chung T.D., 2011. Nanoporous Platinum Solid-state Reference Electrode with Layer-by-layer Polyelectrolyte Junction for pH Sensing Chip, **Lab. Chip.**, 11: 664-71.
- Özdemir, R., 2010. Elektrodepolama yöntemi ile elde edilen znfe ince filmlerinin elektriksel öz direnç özelliklerinin sezgisel yöntemler yardımıyla incelenmesi, **Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek Lisans Tezi, Kilis, 139 sayfa.
- Özyurt, K. F., 2010. Bakır oksit/Çinko oksit heteroeklem yapıların elektriksel ve optiksel özelliklerinin incelenmesi. **Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Doktora Tezi, Ankara, 119 sayfa.
- Öztürk, E.E., 2020. Basit doğrusal regresyon nedir? <https://www.veribilimiokulu.com/basit-dogrusal-regresyon/> (Erişim tarihi 23.05.2022).
- Pan, Y., Sonn, G.A., Sin, M.L., Mach, K.E., Shih, M.C., Gau, V., Wong, P.K., Liao, J.C., 2010. Electrochemical immunosensor detection of urinary lactoferrin in clinical samples for urinary tract infection diagnosis, **Biosens Bioelectron**, 26: 649-54.
- Patterson, M. J., Galloway, S. D., Nimmo, M. A., 2002. Effect of induced metabolic alkalosis on sweat composition in men. **Acta Physiologica Scandinavica**, 174(1), 41-46.
- Pineau, N. J., Krumeich, F., Güntner, A. T., Pratsinis, S. E., 2021. Y-doped ZnO films for acetic acid sensing down to ppb at high humidity. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 327, 128843.
- Poloju, M., Jayababu, N., Reddy, M.V.R., 2018. Improved gas sensing performance of Al doped ZnO/CuO nanocomposite based ammonia gas sensor. **Materials Science and Engineering: B**, vol. 227, pp. 61-67.
- Quetzeri-Santiago, M. A., Castrejón-Pita, A. A., Castrejón-Pita, J. R., 2019. The effect of surface roughness on the contact line and splashing dynamics of impacting droplets, **Scientific Reports** 9, 15030.
- Rafai, S., Sarker, D., Bergeron, V., Meunier, J., Bonn, D., 2002. Superspreading: aqueous surfactant drops spreading on hydrophobic surfaces. **Langmuir**, 18(26), 10486-10488.
- Raja Babu, K.K., 1994. **Disorder of sweat glands**. In: Valia RG, Valia AR, Siddappa

- K, eds. Text book and Atlas of Dermatology, 1sted, Bhalani Publishing House.1:594-8.
- Rajabiyoun, N., 2019. Metal-metal oksit-metal yapıların moleküler dinamiksimülasyon kullanarak memristif davranışlarının incelenmesi. **Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Doktora Tezi, Erzurum, 129 sayfa.
- Rapini, B. J., 2012. **Dermatoloji**. In: Sarıcaoğlu H, Başkan EB. Cilt 2 Birinci Basım İstanbul: Nobel Tıp Kitabevleri; s. 1540.
- Rodriguez-Mozaz, S., de Alda, M. J. L., ve Barceló, D., 2006. Biosensors as useful tools for environmental analysis and monitoring. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 386(4), 1025-1041.
- Rotariu, L., Lagarde, F., Jaffrezic-Renault N., ve Bala, C., 2016. Electrochemical biosensors for fast detection of food contaminants–trends and perspective,” **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 79, 80-87.
- Saiduzzaman, M., 2019. Synthesis and characterization of cerium doped copper oxide nanoparticles by solution combustion technique.
- Sakthivel, P., Asaithambi, S., Karuppaiah, M., Sheikfareed, S., Yuvakkumar, R., Ravi, G., 2019. Different rare earth (Sm, La, Nd) doped magnetron sputtered CdO thin films for optoelectronic applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 30(10), 9999-10012.
- Sarf, F., Karaduman Er, I., Yakar, E., Acar, S. 2020. The role of rare-earth metal (Y, Ru and Cs)-doped ZnO thin films in NH₃ gas sensing performances at room temperature. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 31(13), 10084-10095.
- Sato, K., 1973. “Sweat induction from an isolated eccrine sweat gland,” **American Journal of physiology**, 225, pp.1147-1151.
- Sato, K., Kang, W. H., Saga, K., Sato, K. T., 1989. Biology of sweat glands and their disorders. I. Normal sweat gland function. **Journal of the American Academy of Dermatology**, 20(4), 537-563.
- Scheller, F., Schubert, F., 1992. Biosensors. **Elsevier Science Publishing Company Inc**, New York.
- Schugerl, K., 2001. Progress in monitoring, modeling and control of bioprocesses during the last 20 years, **J. of Biotechnology**, 85, 149-173.
- Selçuk, M., Z., 2016. Enerji üretimi amaçlı şekilli nanoboyutlu yarıiletkenlerin üretimi ve uygulamaları. **İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, İstanbul, 173 sayfa.
- Selvan, G., Abubacker, M. P., Balu, A. R., 2017. Influence of (Zn+ F) double doping on the structural, morphological, photoluminescence, optoelectrical properties and antibacterial activity of CdS thin films. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 28(3), 2335-2342.
- Shannon, R. D., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, 32(5), 751-767.
- Shariffudin, S.S., Ibrahim, N.T.C., Sarah, M.S.P. and Hashim, H., 2016. Effect of annealing temperature of on characteristics of ZnO/CuO nanocomposite thin films. **IEEE International Conference on Semiconductor Electronics (ICSE)**, pp. 177-180.
- Shaikh, F. I., Chikhale, L. P., Nadargi, D. Y., Mulla, I. S., Suryavanshi, S. S., 2018.

- Structural, optical and ethanol sensing properties of Dy-doped SnO₂ nanoparticles. **Journal of Electronic Materials**, 47(7), 3817-3828.
- Sharma, D. K., Sharma, K. K., Kumar, V., Sharma, A., 2016. Effect of Ce doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 27(10), 10330-10335.
- Shewale, P. S., Yu, Y. S., 2017. UV photodetection properties of pulsed laser deposited Cu-doped ZnO thin film. **Ceramics International**, 43(5), 4175-4182.
- Shibasaki, M., Crandall C.G., 2010. Mechanisms and controllers of eccrine sweating in humans. **Front Biosci (Schol Ed)**. 1(2):685-96.
- Shirreffs, S. M., Maughan, R. J., 1997. Whole body sweat collection in humans: an improved method with preliminary data on electrolyte content. **Journal of Applied Physiology**, 82(1), 336-341.
- Shur, M., 1990. **Physics of Semiconductor Devices**, New Jersey.
- Singh, G., Kaur, M., Arora, B., Singh, R. C., 2018. Investigation of ethanol gas sensing properties of Dy-doped SnO₂ nanostructures. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 29(2), 867-875.
- Snejdarkova, M., Svobodova, L., Gajdos, V., Hianik, T., 2001. Glucose biosensors based on dendrimer monolayers, **J. Mater Sci. Mater Med.**, 12: 1079-82.
- Soejima, T., Takada, K., Ito, S., 2013. Alkaline vapor oxidation synthesis and electrocatalytic activity toward glucose oxidation of CuO/ZnO composite nanoarrays. **Applied Surface Science**, vol, 277, pp. 192-200.
- Song, Y., Min, J., Yu, Y., Wang, H., Yang, Y., Zhang, H., Gao, W., 2020. Wireless battery-free wearable sweat sensor powered by human motion. **Science advances**, 6(40), eaay9842.
- Sönmezoglu, S., Koç, M., Akın, S., 2012. İnce film üretim teknikleri. **Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 28(5):389-401.
- Şahin, B., 2019. Dual doping (Cu with rare-earth element Ce): An effective method to enhance the main physical properties of CdO films, **Superlattices and Microstructures**, 136, 106296.
- Şahin, B., Kaya, T., 2016. Highly improved hydration level sensing properties of copperoxide films with sodium and potassium doping. **Applied Surface Science**, 362: 532-537.
- Şahin, B., Aydın, R., 2017. The role of Triton X-100 as a surfactant on the CdO nanostructures grown by the SILAR method, **Journal of Alloys and Compounds** 705: 9-13.
- Şahin, B., Acar, A., Kaya, T., 2021. Simple and low-cost synthesis of Al-doped ZnO/CuO composite nanowires for highly efficient hydration level sensing. **Ceramics International**. 47, 11405-11414.
- Şahin, B., Kaya, T., 2021. Facile preparation and characterization of nanostructured ZnO/CuO composite thin film for sweat concentration sensing applications, **Materials Science in Semiconductor Processing**, vol, 121,105428.
- Şahin1, B., Kaya, T., 2021. A First- principle study of nanostructured CuO thin film-based caffeine sensing scheme. **Sensors and Actuators A: Physical**, 332 - 113138.
- Şahiner, M., Akgök, Y.Z., Arslan, M., Ergin, H.M., 2017. **Dünya’da ve Türkiye’de Nadir Toprak Elementleri**. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü.
- Thakur, M. S., Ragavan K. V., 2013. Biosensors in food processing. **J Food Sci Technol**, 50/4:625–641.

- Towseef, W., Amin, Q. A., Quadir, N., 2013. Role of Biosensors in Agro-Food Technology. **Asian J Home Sci**, 8/1:347– 352.
- Tunalı, N. K., Özkar, S., 2005. **Anorganik Kimya**, 5. Baskı, Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti., Ankara.
- Turner, A.P.F., 2000. **Biosensors--Sense and Sensitivity**, Science, vol. 290, no. 5495, pp. 1315–1317.
- Turna, Ö., 2006. Aminoasit biyosensörlerinin geliştirilmesi. **Ondokuz Mayıs Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek Lisans Tezi, Samsun, 71 sayfa.
- Turgut, E., 2017. NiO, NiCr2O4 ve α -Fe2O3 ince filmlerinin büyütülmesi, karakterizasyonu ve NiO ince filmlerinin gaz sensörü özelliğinin incelenmesi. **Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Doktora Tezi, Erzurum.
- Turkoglu, O., Gumus, A., Belenli, I., 1998. Synthesis of Bi2O3 polymorphs doped with V2O5. **Balkan Physics Letters**, 6: 34-40.
- Tüylek, Z., 2017. Biyosensörler ve nanoteknolojik etkileşim. **Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi**, 6(2), 71-80.
- Üzar, N., 2018. Investigation of detailed physical properties and solar cell performances of various type rare earth elements doped ZnO thin films. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 29(12), 10471-10479.
- Voncken, J. H. L., 2016. **The rare earth elements: an introduction**. Cham, Switzerland: Springer International Publishing.
- Watabe, A., Sugawara, T., Kikuchi, K., Yamasaki, K., Sakai, S., Aiba, S., 2013. Sweat constitutes several natural moisturizing factors, lactate, urea, sodium, and potassium. **Journal of Dermatological Science**, 72(2), 177-182.
- Wingo, J., E., Low, D., A., Keller, D., M., Brothers, R., M., 2010. Shibasakiand M. Heat stress in humans Skin blood flow and local temperature independently modify sweat rate during passive. **J Appl Physiol**; 109 (5):1301-6.
- Xiao, G., Nuansaeng, S., Zhang, L., Suthirakun, S., Heyden, A., 2013. Enhanced reducibility and conductivity of Na/KDoped SrTi0.8Nb0.2O3, **J. Mater. Chem. A** 1, 10546–10552.
- Yıldırım, M.A., 2010. SILAR Tekniği ile büyütülen zno ve cdo ince filmlerinin karakterizasyonu ve sandviç yapılarda kullanılması, **Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Doktora Tezi, Erzurum, 73 sayfa.
- Yıldız, N., 2016. **Nadir Toprak Elementleri**. Ankara.
- Yılmaz, S., Polat, I., Tomakin, M., Törel, S.B., Küçükömeroğlu, T., Bacaksız, E., 2018. Optical and electrical optimization of dysprosium-doped CdS thin films. **J Mater Sci: Mater Electron** 29,14774–14782.
- Yüksel, M., 2012. Protein algılamasına yönelik nano-biyosensörlerin yeni malzeme ve tekniklerle geliştirilmesi. **Kırıkkale Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Doktora tezi, Kırıkkale, 82 Sayfa.
- Yünsel, T., Y., Ersoy, A., Ehsani, A., 2019. X-ışını difraksiyonu yöntemi ile kantitatif mineral içeriği tayini ve çalışma şartlarının etkisi. **Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi** 2(2); 16-28.
- Zhang, Q.Y., Zhang, C.L., Li, B., Kang, S.F., Li, X., Wang, Y.G., 2013. Preparation and characterization of W-doped Li4Ti5O12 anode material for enhancing the high rate performance, **Electrochim. Acta** 98, 139–146.
- Zhang, Q., Wang, J., Xu, D., Wang, Z., Li, X. and Zhang, K., 2014. Facile large-scale synthesis of vertically aligned CuO nanowires on nickel foam: growth mechanism and remarkable electrochemical performance. **Journal of**

Materials Chemistry A, 2(11), 3865.

Zor, M., 1982. Spray-Pyrolysis ile Elde Edilen AgInS_2 Bileşiminin Bazı Fiziksel Özellikleri, **Hacettepe Üniversitesi**, Doçentlik Tezi, Ankara.

