



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

**Mg KATKISININ NANOYAPILI ZnO/CuO KOMPOZİT İNCE FİLM
YAPILARININ ODA SICAKLIĞINDA TERLEME DÜZEYİNİ
ALGILAMA ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

EZGİ ASFUROĞLU COŞKUN

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HATAY
MAYIS - 2021**



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Mg KATKISININ NANOYAPILI ZnO/CuO KOMPOZİT İNCE FİLM
YAPILARININ ODA SICAKLIĞINDA TERLEME DÜZEYİNİ
ALGILAMA ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Ezgi ASFUROĞLU COŞKUN
ORCID:0000-0002-9439-1131

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

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

HATAY
MAYIS - 2021

06/05/2021

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.

Ezgi ASFUROĞLU COŞKUN

ÖZET

Mg KATKISININ NANOYAPILI ZnO/CuO KOMPOZİT İNCE FİLM YAPILARININ ODA SICAKLIĞINDA TERLEME DÜZEYİNİ ALGILAMA ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Bu yüksek lisans tez çalışmasında cam altlıklar üzerine SILAR yöntemi ile büyütülen katkısız ve Mg katkılı ZnO/CuO nanokompozit ince filmlerin terleme düzeyini algılama özellikleri araştırılmıştır. Hazırlanmış olan filmlerin, yapısal özelliklerini X-ışını difraksiyonu (XRD), yüzey morfolojilerini taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile elementel kompozisyonlarını elektron geri saçılım difraksiyonu (EDS) ve optiksel özellikleri de UV-Vis. spektrometre ile belirlenmiştir. Hazırlanan bu örneklerin beş farklı ter konsantrasyonlarına verdikleri tepki ölçümleride amperometrik yöntem kullanılarak (I-V ölçümü) gerçekleştirilmiştir. Yapısal ve morfolojik analizler ZnO/CuO kompozit örneklerin yüzey özellikleriyle beraber parçacıkların dağılımının ve boyutlarının, büyütme çözeltisi içerisindeki Mg miktarına bağlı olarak değiştiğini ortaya koymaktadır. Üretilmiş filmlerin bant aralığı değerlerinin (E_g) aynı şekilde artan Mg konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı gözlemlenmiştir. Terleme düzeyi takibine ilişkin incelemeler ise oda koşullarında umut vadeci bir algılamanın varlığını ortaya koymaktadır. Mg katkılanmış örnekler, gerek düşük gerekse yüksek yapay ter çözeltileri için önemli derecede bir algılamanın varlığı gözlemlenmiştir. %2 Mg katkılı ZnO/CuO örneği, yapılan kapsamlı deneylerin sonucunda, yaklaşık 29 saniye gibi kısa bir sürede tepki vererek kararlı bir akım oluşturmuştur. Mg katkılanması ile başlıca fiziksel özelliklerin daha da geliştirildiği ZnO/CuO kompozit film yapıların, terleme düzeyi takibi amaçlı geliştirilmesi düşünülen teknolojik ürünlerin kullanımı için iyi bir aday olduğu gözlemlenmiştir.

2021, 65 sayfa

Anahtar Kelimeler: Ince film, ZnO/CuO nanokompozit, ter algılama, SILAR

ABSTRACT

INVESTIGATION of Mg- DOPING EFFECTS on the HYDRATION LEVEL MONITORING PROPERTIES of NANOSTRUCTURED ZnO/CuO COMPOSITE FILMS at ROOM-TEMPERATURE

In this master thesis, we have investigated the impact of magnesium (Mg) doping on the hydration level monitoring properties of ZnO/CuO nanocomposite thin films grown on glass substrates prepared by the SILAR method. The structural, morphological, optical and hydration level monitoring properties of the grown nanostructured ZnO/CuO samples were characterized via X-Ray diffraction (XRD) analyses, Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), atomic force microscope (AFM), elemental composition with EDS, Ultraviolet–Visible Spectroscopy (UV-Vis.) and current–voltage (I–V) measurements. For the determination of hydration level monitoring properties of the nanostructured bare and Mg-substituted ZnO/CuO composites, we organized a systematic approach where five different concentrations of sweat solutions were dropped onto the samples. The structural and morphological analyses exhibited that the size and distribution of the particle and surface properties of the ZnO/CuO composite samples were affected by the content of magnesium in the growth solution. Band gap values (E_g) of the films increased with increasing Mg doping content. Hydration level Sensing response investigations exhibited promising sensing behavior at room temperature. The Mg-substituted films showed significant sensing response for low and high concentration artificial sweat solution. The extensive analysis of the sweat response presented that response time is less than 29 seconds for 2 % Mg-substituted ZnO/CuO sample. These improved main physical properties also indicated that Mg substituted-ZnO/CuO films are good candidates to be employed for hydration level monitoring of human sweat.

2021, 65 pages

Key Words: Thin film, ZnO / CuO nanocomposite, sweat detection, SILAR

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında, gerek ilgisi, gerek özverisi, gerekse her daim öğrenci taraftarı tutumu ile adını saygı ve takdirle andığım değerli danışman hocam Prof. Dr. Bünyamin ŞAHİN' e teşekkürlerimi sunuyorum.

Yüksek Lisans sürecimde aldığım derslerde, bizlerden ilgi ve katkılarını esirgemeyen ve yeni beceriler kazanmamızı sağlayan değerli hocalarım Prof. Dr. İ. Hakkı KARAHAN' a, Prof. Dr. İdris SORAR' a ve Dr. Öğrt. Üyesi Gral AYDIN 'a teşekkür ederim.

Bu süreçte, benim hayatıma yön veren anneme, babama ve anneanneme; her an, her sorunumda yanımda olan ve desteğini benden asla esirgemeyen eşim Ergün COŞKUN' a ve çalışmak için onlardan çaldığım zamanı hoşgörüyle karşılayan canım çocuklarım, Kerem COŞKUN, Melis COŞKUN ve Yasmin COŞKUN' a en kalbi duygularımla teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	IX
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	10
3.1. Materyal.....	10
3.1.1. Nanoteknoloji	10
3.1.2. Metal Oksit Nano Yapılar.....	12
3.1.3. Yarı İletkenler ve Özellikleri.....	13
3.1.4. Katkılı Yarıiletkenler.....	14
3.1.4.1 n- tipi Yarı İletkenler.....	14
3.1.4.2 p- tipi Yarıiletkenler.....	15
3.1.5. Sensörler	16
3.1.5.1 Kimyasal Sensörler	16
3.1.5.2 Biyolojik Sensörler	17
3.1.6. Nano Yapılı Kompozit İnce Film ve Özellikleri	18
3.1.7. Kompozit Yapıların Biyosensör Olarak Kullanılma Nedenleri	19
3.1.8. Amperometrik /Voltmetrik Biyosensörler.....	19
3.1.9. Aşamalı İyonik Katmanlı Adsorpsiyon ve Reaksiyon (SILAR) Yöntemi	20
3.1.10. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	22
3.1.11. X-Işını Kırınımı (XRD) Yöntemi.....	23
3.1.12. UV-Vis Spektrometre Cihazı	25
3.1.13. Akım-Zaman (I-t) Ölçüm Sistemi	26
3.1.14. Atomik Kuvvet Mikroskobu	27
3.2. Yöntem	28
3.2.1. Altlık Malzeme Temizliği	28
3.2.2. Çözeltinin Hazırlanması	29
3.2.3. Katkısız ZnO/CuO İnce Filmlerinin Üretilmesi	29
3.2.4. Magnezyum (Mg) Katkılı ZnO/CuO İnce Filmlerinin Üretilmesi	30
3.2.5. Üretilen Filmlerin Tavlama	31
3.2.6. Ter Numunelerinin Üretilmesi	31
3.2.7. Terleme Düzeyi Tayini İşlemi.....	31
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	33
4.1. Katkısız ve Mg Katkılı ZnO/CuO kompozit yapıların XRD Analizlerinden Elde Edilen Bulgular.....	33
4.2. Katkısız ve Mg Katkılı ZnO/CuO İnce Film Yapıların FESEM Görüntüleri	37
4.3. Katkısız ve Mg Katkılı ZnO/CuO İnce Film Yapıların EDS Analiz Sonuçları	42
4.4. Katkısız ve Mg Katkılı ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların AFM Analiz Sonuçları.....	44

4.5. Katkısız ve Mg Katkılı ZnO/CuO Kompozit İnce Filmlerin UV-Vis. Analizlerinden Elde Edilen Bulgular	50
4.6. Katkısız ve Mg Katkılı ZnO/CuO Kompozit İnce Filmlerin Farklı Konsantrasyonlardaki Ter Örneklerini Algılama Özellikleri	53
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	59
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	66



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Katkısız ve Mg katkılı ZnO/CuO ince filmlerinin kristalit boyutları değerleri çizelgesi.....	37
Çizelge 4.2. Katkısız, Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmlerinin, film kalınlığı değerleri çizelgesi.....	42
Çizelge 4.3. Katkısız ve Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmlerinin yüzey pürüzlüğü ve entropi değerleri çizelgesi	45
Çizelge 4.4. Katkısız ve Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmlerinin, bant aralığı değerleri çizelgesi.....	51



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Nanometre ölçeğinin makro ve mikro ölçekli yapılarla karşılaştırılması (Özdoğan, 2017).....	10
Şekil 3.2. Yalıtkan, yarıiletken ve iletkenlerde Yasak Enerji Bandı (E_g) (Dr.Tayfun Demirtürk-Elektronik Ders Notları 2).....	14
Şekil 3.3. n- tipi yarıiletken (Altınoluk, 2018).....	15
Şekil 3.4. p- tipi yarıiletken (Altınoluk,2018).....	16
Şekil 3.5. Kimyasal sensör çalışma şeması.(Sarıtış ve ark, 2018)	17
Şekil 3.6. Biyosensörlerin blok gösterimi (Tüylek,2017).....	17
Şekil 3.7. Biyosensörleri oluşturan bileşenler (Tüylek,2017).....	18
Şekil 3.8. Glikoz oksidaz (GOD) temelli enzimatik amperometrik biyosensör sistemlerinin şematik yapısı (Anonim, 2017)	20
Şekil 3.9. SILAR yönteminin temsili şematik gösterimi	21
Şekil 3.10. İskenderun Teknik Üniversitesi FESEM Cihazı Görüntüsü.....	22
Şekil 3.11. Bragg kırınımı temsili gösterimi (Kittel, 1986)	24
Şekil 3.12. Numunelerin analizlerinde kullanılan XRD cihazının görüntüsü.....	25
Şekil 3.13. Kullanılan UV ve görünür bölge spektrofotometresi	26
Şekil 3.14. Akım- zaman ölçüm cihazı sistemi görüntüsü	27
Şekil 3.15. Numunemiz için kullanılan Selçuk Üniversitesi İLTEK atomik kuvvet mikroskobu.....	28
Şekil 3.16. Elde edilen katkısız ZnO/CuO kompozit ince filmlerinin görüntüsü	30
Şekil 4.1. Katkısız ZnO/CuO kompozit ince film yapısına ait XRD grafiği	33
Şekil 4.2. %1 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısına ait XRD grafiği.....	34
Şekil 4.3. %2 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısına ait XRD grafiği.....	35
Şekil 4.4. Üretilen katkısız, %1 Mg ve %2 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısına ait karşılaştırmalı XRD grafiği.....	36
Şekil 4.5. Katkısız ZnO/CuO kompozit ince filminin 25 KX büyütülmüş FESEM görüntüsü	38
Şekil 4.6. ZnO/CuO kompozit ince filminin 100 KX büyütülmüş FESEM görüntüsü ..	38
Şekil 4.7. %1 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filminin 25 KX büyütülmüş FESEM görüntüsü.....	39
Şekil 4.8. %1 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filminin 100 KX büyütülmüş FESEM görüntüsü	39
Şekil 4.9. %2 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filminin 25 KX büyütülmüş FESEM görüntüsü	40
Şekil 4.10. %2 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filminin 100 KX büyütülmüş FESEM görüntüsü	40
Şekil 4.11. Katkısız ve Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmlerinin FESEM görüntüleri	41
Şekil 4.12. Katkısız ZnO/CuO kompozit ince filminin EDS analiz grafiği.....	43
Şekil 4.13. %1 Mg Katkılı ZnO/CuO kompozit ince filminin EDS analiz grafiği	43
Şekil 4.14. %2 Mg Katkılı ZnO/CuO kompozit ince filminin EDS analiz grafiği	44
Şekil 4.15. Katkısız ZnO/CuO kompozit ince filmine ait iki boyutlu (2D) ve 10x10 μ m ölçekli AFM görüntüsü	46
Şekil 4.16. Katkısız ZnO/CuO kompozit ince filmine ait üç boyutlu (3D) ve 10x10 μ m ölçekli AFM görüntüsü	46

Şekil 4.17. %1 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait iki boyutlu (2D) ve 10x10 µm ölçekli AFM görüntüsü.....	47
Şekil 4.18. %1 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait üç boyutlu (3D) ve 10x10 µm ölçekli AFM görüntüsü.....	47
Şekil 4.19. %2 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait iki boyutlu (2D) ve 10x10 µm ölçekli AFM görüntüsü.....	48
Şekil 4.20. %2 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait üç boyutlu (3D) ve 10x10 µm ölçekli AFM görüntüsü.....	49
Şekil 4.21. Katkısız ve Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait optik bant aralığı grafiği	51
Şekil 4.22. Katkısız ve Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafikleri.....	52
Şekil 4.23. Katkısız ZnO/CuO ince filminin 131.00 mM suni ter konsantrasyonuna verdiği tepki.....	54
Şekil 4.24. %2 Mg Katkılı ZnO/CuO ince filmlerin 131.00 mM suni ter konsantrasyonuna verdiği tepki.....	55
Şekil 4.25. Katkısız ve Mg katkılı ZnO/CuO ince filmlerinin düşük ve yüksek ter konsantresi içeren 5 farklı değerde yapay ter örneklerine verdikleri tepki grafiği	56
Şekil 4.26. Katkısız ve Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmlerinin, 5 farklı değerde ter konsantrasyonuna karşı verdikleri algılama tepkilerinin sütun grafiği ..	57

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

Å	: Uzunluk birimi (Angstrom)
D	: Kristal boyutu
°C	: Sıcaklık (Celcius)
°K	: Sıcaklık (Kelvin)
Ω	: Direnç (Ohm)
λ	: Dalga boyu

KISALTMALAR

ZnO	: Çinko Oksit
CuO	: Bakır Oksit
μL	: Mikro litre
eV	: Elektron volt
E _g	: Yasak enerji aralığı
I-V	: Akım-gerilim
EDS	: Elementel madde analizi
nm	: Nanometre
μA	: Mikro amper
Rpm	: Dakikadaki dönüş
FESEM	: Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
SILAR	: Aşamalı iyonik katmanlı adsorbsiyon ve reaksiyon
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
UV-Vis	: Görünür bölge dalga boyu
XRD	: X-ışını kırınımı spektroskopisi
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
CBD	: Kimyasal Banyo Depolama
H ₂ SO ₄	: Sülfürik Asit
NH ₃ OH	: Amonyum hidroksit
S	: Algılama
I _i	: Ter damlatıldıktan sonra numunenin akım değeri
I _{nom}	: Boş numunenin akım değeri
α	: Soğurma katsayısı
h ν	: Foton enerjisi

1. GİRİŞ

Nano, tanım olarak herhangi bir ölçünün milyarda biri anlamını taşır. Nanometre ise metrenin milyarda biri anlamına gelmektedir. Nano ölçekli bir yapıdan bahsedildiğinde atom ve moleküller bazında düşünmek gerekir. Örneğin on tane yan yana konmuş hidrojen atomu bir nanometreye tekabül eder. Bir maddenin makro ölçekteki özellikleri ile nano ölçekteki özellikleri farklı olabilir. Nano ölçekli yapılarla oluşturulan fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri değişen malzeme ve sistemlerle ilgilenen dal Nanoteknolojidir. Nanoölçekte kullanılabilecek yapıların malzemelerini uygun bir şekilde üretebilmek, nano ebatlarda araçlar oluşturmak, bu araçları kullanılır hale getirmek nanoteknolojinin alanıdır (Erkoç, 2007).

Nanoteknolojinin kullanılır hale getirdiği sistemlerden biri biyosensörlerdir. “Sensörler” bir sinyali algılayıp cevap veren cihazlardır. Canlılar, belirli sürelerde oluşan değişimlerin tümünü algırlar ve değişimlere ayak uydururlar. Canlılardaki bu algılama (Duyu organları) emsal alınarak benzer bir sistem oluşturulmaya çalışılır. Bu olayın yani uyarı-uyartı-iletim-beyin döngüsünün elektrik sinyallerine dönüştürülerek eldesi biyosensörleri ifade eder.

Ter algılayıcı biyosensörler, tanılayıcı tedavide ve teşhiste önemli bir araç olabilir. Kistik Fibrozis hastalığı genetik aktarımlı, doğuştan salgı bezlerini etkileyen ve buna bağlı olarak organların çalışmasında fonksiyonel bozukluklar yaratabilen bir rahatsızlıktır. Aşırı terlemeye yol açabilir. Aşırı terleme sonucunda vücuttaki elektrolit dengesi bozulabilir ve iyon kaybı yaşanabilir. Genetik geçişli bir hastalık olan Kistik Fibrozis’in teşhisinde bebeklerden alınan topuk kanındaki yüksek IRT(immun reaktif tripsinojen) değeri baz alınmaktadır. IRT değeri yüksek çıkan yeni doğan bebekler 2. kez topuk kanı alınarak tekrar değerlendirmeye tabi tutulduktan sonra eşik değeri yüksek bulunanlar ter testi uygulayan bölümlere yönlendirilirler. Doğum sonrasını takip eden günler içinde ter düzeyi ölçümü ile yapılan tanımlar doğru teşhis koyabilmektedir.

Nano yapılı metal oksit ince filmler çeşitli alanlarda uygulanabilir olmaları nedeniyle ilgi çekmektedir. Sensör grupları nano yapılı metal oksitlerin kullanıldığı alanlardan biridir. Ter algılayıcı biyosensörlerin eldesinde de katkılı veya katkısız metal oksit ince filmler kullanılabilmektedir.

Kalınlığı 1µm’in daha küçük malzemeler ince film olarak nitelendirilir. İnce film

yapılar, üzerine uygulandıkları malzemeleri koruyarak, malzemelerin optik, elektriksel, mekanik ve manyetik olarak yeni özellikler kazanmasına katkıda bulunurlar. Günümüzde ince filmler oldukça fazla alanda kullanılabilmektedir. Dekorasyon, optik, yarıiletken teknolojileri, kayıt sistemleri, sensörler ince filmlerin kullanıldığı alanlardan bazılarıdır. İnce filmler oluşturulurken buhar fazda büyütme, sıvı fazda büyütme, gaz fazda büyütme gibi pek çok farklı yöntem uygulanabilir. Farklı yöntem ve teknikler kullanılarak hazırlanan ince filmlerde makro boyutta gözlenmeyen çeşitli özellikler elde edilebilir.

Metal oksit ince filmlerin çok çeşitli ve farklı uygulama alanları bulunur. Fotovoltaik malzemeler, gaz sensörleri, nem sensörleri, piller gibi alanlar bunlar arasında sayılabilir. Özellikle bakır oksit ve çinko oksit ince filmler konusunda uzun zamandır yoğun şekilde çalışılmaktadır. Bakır oksit, üretim tekniği ucuz, zehirsiz, zengin doğal kaynaklı, elektriksel ve optiksel özellikleri elverişli bir materyal olmasından dolayı yoğun olarak tercih edilen bir malzemedir. Bakır oksit ince filmler güneş pillerinde güneş ışığını absorbe eden kısımlarda, gaz sensörlerinde zehirli gazları algılayıcı olarak, manyetik depolama malzemesi olarak kullanılabilmektedir.

Metal oksit ince film olan Çinko oksit (ZnO) örneği ise, sensör yapımında, optik ve elektronik malzemelerin eldesinde kullanılabılır. ZnO, 3.7 eV bant aralığına sahiptir. Bu da geniş bir optiksel bant aralığı olarak nitelenir. Bu sayede güneş pilleri, gaz sensörleri, diyotlar, transistörler ve dedektörler gibi farklı kullanım alanları mevcuttur.

Kompozit yapılar, farklı özelliklere sahip birden fazla malzemenin bir araya getirilmesiyle oluşturulur. Beton ve tuğla birer kompozit malzeme örneğidir. Kompoziti oluşturan bileşenler birbiri içerisinde makro anlamda karışmazlar. Çelik gibi bir metal alaşımı kompozit değildir. Çünkü birbiri içerisinde makro anlamda çözülerek oluşturulmuştur.

Nanomalzeme üretiminde ve işlevsel olarak kullanımında nanokompozit malzemeler kullanılmaya başlamıştır. Farklı iki malzemedan oluşan nano kompozitler iki malzemenin de özelliklerinin birleşimi sayesinde alışılmadık fiziksel, kimyasal, mekanik, manyetik, elektriksel ve optik davranış gösterebilmektedirler. Metal oksit yarıiletkenlerin çoğu N- tipidir. ZnO geniş bant aralıklı n- tipi bir yarıiletkenidir. CuO ise dar yasak bant aralığına sahip p- tipi bir yarıiletkenidir. Ortak özellikleri düşük maliyetli elde edilme yöntemleri, iyi iletkenlik ve optik özelliklere sahip olmaları,

zehirli olmamalarıdır ve n-ZnO/p-CuO nanokompozit ince filmler gaz sensörü çalışmalarında ilgi görmüşlerdir.

Nanokompozit ince filmler pek çok yöntemle elde edilebilirler. Bunlardan bazıları sol-jel, püskürtme, kimyasal depolama ve Ardışık İyonik Katman Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu (SILAR) yöntemidir. SILAR yöntemi, ucuz, kolay ve düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilen bir ince film hazırlama yöntemidir. SILAR yöntemi basittir. Aynı zamanda düşük maliyetli, çevre dostu, tekrar eldesi kolaydır. Geniş bir alanda biriktirme olanağı vardır. Katkılama, metaloksit ince filmlerin özelliklerini değiştirebilmesi sayesinde yarıiletkenlerin algılama özellikleri güçlendirebilir.

Bu araştırmada SILAR yöntemiyle elde edilen katkısız ve Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların biyolojik bir örnek olan ter örneklerini algılama özelliklerini incelemek amaçlanmıştır. Bundan yola çıkarak, katkısız ve iki farklı oranda magnezyum (Mg) katkılı ZnO/CuO ince filmler üretilerek, üretilen bu filmlerin farklı derişime sahip yapay terleri algılama miktarları incelenerek elde edilen verilerin istenen düzeyde olduğu görülmüştür.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Shinde ve ark (2007), Kimyasal Banyo Depolama (CBD) yöntemi aracılığıyla mikrometre mertebesinde daha düşük boyutlardaki ZnO nanorodları büyütürken, bu yapının Likit Petrol Gaz (LPG) algılama özelliklerini araştırmışlardır. Bu çalışmayı yaparken film büyütme sürecinde banyoda bekleme sürelerini ve ortam sıcaklıklarını değiştirerek, bu etmenlerin algılama özelliklerine etkisini incelemişlerdir. %28'lik maksimum tepki süresinin 673°K değerinde elde etmişlerdir. Banyo süresinin algılamayı doğrudan etkilediğini ve maksimum algılamanın 80 dakika banyo edilen numune için oluştuğunu belirlemişlerdir. ZnO film yapıların LPG'ye karşı iyi bir algılama ve hızlı bir tepki süresine sahip olduklarını ortaya koymuşlardır.

Liu ve ark. (2011), katkısız ve %1 Mg katkılı ZnO ince filmleri darbeli lazer biriktirme (PLD) yöntemi aracılığıyla büyütmüşlerdir. Daha sonra üretilen bu numunelerin Hidrojen gazını (H₂) algılama özelliklerini araştırmışlardır. Üretilen bu filmlerin yapısal özelliklerini X-ışını kırınımı (XRD), yüzey morfolojisini Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) aracılığıyla karakterize edip algılama özelliğine etkilerini yorumlamışlardır. Katkısız ve katkılı numunelerin 150°C, 200°C ve 300°C sıcaklıklardaki artan Hidrojen gazına verdikleri tepkiyi ayrı ayrı ölçümlemişlerdir. 300°C sıcaklıktaki %1 Mg katkılı numunenin 500 ppm Hidrojen gazının varlığında sensör tepkisini 50 olarak, aynı koşullarda katkısız numune için bu değeri 2.9 olarak hesaplamışlardır.

Vijayalakshmi ve Karthick (2013), Al₂O₃ altlık üzerine, yüksek kalitede katkısız ve Mg katkılı ZnO, ince filmlerin oda sıcaklığında sıçratma (Sputtering) yöntemi aracılığıyla oluşturmuşlardır. Mg katkısının ZnO filmlerin yapısal, optiksel ve morfolojik özellikler üzerine etkisini araştırmışlardır. Mg katkısının pik şiddetini etkilediğini, buna bağlı olarakta foto lüminesans özelliklerinin değiştiğini gözlemlemişlerdir. Yayılan ışınların dalga boyunun küçüldüğünü yani kırmızıya kaymanın gerçekleştiğini gözlemlediler. Optik bant aralığının 3.25 eV 'den 3.54 eV 'ye kadar attığını ve AFM aracılığıyla da parçacık boyutlarının küçüldüğünü fark etmişlerdir. 200 ppm gibi düşük H₂ konsantrasyon değerinde ve 180°C gibi düşük uygulama sıcaklığında Mg katkılı örneğin katkısız örneğe oranla %22 daha fazla sensör tepkisine sahip olduğunu hesaplamışlardır.

Cai ve ark.(2014), ZnO/CdO kompozit yapıları üreterek bu yapıların izopropanol (C_3H_8O) gazına karşı verdikleri tepkiyi araştırmışlardır. ZnO/CdO yapıların yapısal ve morfolojik özelliklerini XRD, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) aracılığıyla araştırmışlardır. Oluşturulan bu yapıların mikrometre ölçeğinde ve gözenekli formda olduğunu tespit etmişlerdir. Gaz algılama ölçümlerini 175 ile 315 °C arasındaki farklı sıcaklık değerlerinde gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmaların sonucunda izopropanol gazına karşı en iyi tepki durumunun % 90 Çinko (Zn) , % 10 Kadmiyum (Cd) karışımına sahip numunenin 248 °C deki sıcaklık değerinde gerçekleştiğini görmüşlerdir. Bu çalışmanın sonucunda ZnO/CdO kompozit yapının izopropanol gazını algılamada kullanılacak teknolojik materyalde tercih edilebilir olduğunu vurgulamışlardır.

Wang ve ark. (2014), Grafen oksit bileşenli CuO - ZnO kompozit yapıları elde etmişlerdir. Yapılan morfolojik ve yapısal analizler CuO ve ZnO arasında p – n eklem yapısının oluştuğunu ortaya koymuştur. Grafen içerikli ZnO yapısıyla CuO-ZnO yapısının aseton (C_3H_8O) gazına karşı tepkilerini karşılaştırdıklarında 10ppm (milyonda 10) aseton konsantrasyonu için CuO - ZnO ‘nun iki kat daha fazla tepkiye sahip olduğunu ortaya koymuşlardır. Ancak grafen içerikli CuO – ZnO üçlü yapısının diğer yapılara oranla seçiciliğinin ortalama 30 kat daha fazla olduğunu ortaya çıkarmışlardır.

Nwanya ve ark.(2015), SILAR yöntemini kullanarak ZnO-CdO ince film yapılarını oda sıcaklığında büyütmeyi başarmışlardır. Daha sonra bu yapıları Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), SEM, UV ve Görünür Bölge Spektrometresi (UV Vis.) ve direnç ölçüm metodlarını kullanarak karakterize ettiler. SEM sonuçları üretilen filmlerin nanoyapıda olduklarını ortaya koymuştur. Elde edilen bant aralıkları da tavlınmamış numune için 3.8 eV tavlınmış numune için 2.9 eV olarak ölçülmüştür. Öte yandan bu numunelerin 780 ppm LPG oranı için 623°K ‘de maksimum algılamanın varlığını tespit etmişlerdir. ZnO-CdO nanokompozit yapı için tepki süresini 0 saniye ve yenilenme zamanı da 245 saniye olarak bulmuşlardır.

Yan ve ark. (2015), SnO_2 – ZnO nanofiber yapılarını elektrospinning metodu aracılığıyla üretmişlerdir. Elde edilen bu nanofiberler XRD, SEM ve TEM yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Daha sonra yalın ZnO ve SnO_2 nanofiber yapılarının her birinin ayrı ayrı etanol (C_2H_5OH) gazını algılama özelliklerini tespit ederek SnO_2 – ZnO kompozit yapının algılama özelliğiyle karşılaştırmışlardır. Elde

edilen bulgular 300° C sıcaklıkta SnO₂ – ZnO çoklu yapısının daha stabil ve kaliteli bir seçicilik gösterdiğini tespit etmişlerdir. 100 ppm (milyonda 100) etanol gazının varlığında tepki süresini 25 saniye, yenilenme süresini 9 saniye olarak ölçümlemişlerdir. Bu yapının etanol gazının adsorbsiyon özelliğini çalışmalarında ayrıntılı şekilde irdelemişlerdir.

Stella ve ark.(2016), kimyasal çöktürme (co – precipitation) metodunu kullanarak ZnO/Co₃O₄ kompozit yapıları oluşturmuşlardır. Bu yapıların üretimi esnasında içerikteki Çinko (Zn) ve Kobalt (Co) 90:10, 70:30, 50:50 olacak şekilde üç farklı konsantrasyonda tanımlamışlardır. Hazırladıkları bu yapıların yapısal özelliklerini XRD, morfolojik özelliklerini SEM, elementer kompozisyonunu enerji dağılımlı X-Işını spektroskopisi (EDS) aracılığıyla araştırmışlardır. Yapılan bu analizler ZnO/Co₃O₄ nanokompozit bileşeninin başarılı şekilde üretildiğini ortaya koymuştur. Bu numunelerin etanol (C₂H₅OH) gazına verdikleri tepkiyi araştırmışlardır. 50:50 oranındaki yapının 90:10 oranındaki yapıya göre 4 kat daha fazla duyarlı olduğunu rapor etmişlerdir.

Pouloju ve ark. (2018), Sol – Gel metodunu kullanarak katkısız ve Al katkılı ZnO/CuO nanokompozit yapıları üretmişlerdir. Ürettikleri bu yapıları XRD, Raman Spektroskopisi, yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu (HRTEM) ve SEM kullanarak karakterize etmişlerdir. Daha sonra katkısız ve Al katkılı ZnO/CuO nanokompozit yapıların oda koşullarında amonyak gazını algılama özelliğini araştırmışlardır. Yaptıkları araştırmanın sonucunda 500 ppm. (milyonda 500) oranındaki amonyak gazının varlığında Al katkılı yapının tepki süresini 14 saniye, yenilenme süresini de 9 saniye olarak tespit ettiler. Pouloju ve ark (2018), araştırmalarının sonucunda ZnO/CuO kompozit yapıların oda koşullarında dahi amonyak gazını algılayabildiğini ve bu algılamanın Al katkısıyla beraber kayda değer bir şekilde arttırdığını raporlaştırmışlardır.

Khorramshahi ve ark. (2018), düşük maliyetli ve kolay uygulanabilirliği olan Sol-Gel yöntemiyle silikon altlık üzerine %2, %4 ve %6 Mg katkılı ZnO nanopartikülleri büyüterek bu yapıları Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM), TEM, XRD, FTIR ve Fotoluminesans yöntemleri kullanarak karakterize etmişlerdir. Numunelerin 150°C ile 400°C arasındaki asetik asit buharını algılama özelliklerini araştırmışlardır. Maksimum algılama değerini 300°C oda sıcaklığında ve 200 ppm

asetik asit varlığında %4 Mg katkılı yapı için %136 olarak hesaplamışlardır. Aynı ve yine bu şartlardaki numune için tepki ve yenilenme süresini sırasıyla 145 sn ve 110 sn. olarak gözlemlemişlerdir.

Subha ve Jayaraj (2019), ZnO/CuO hetero yapılarını çözelti bazlı yöntem aracılığıyla üreterek bu yapıların oda koşullarında (29°C) etanol gazını algılama özelliklerini araştırmışlardır. Elde edilen bulgular sonucunda ZnO/CuO hetero yapısının, yalın ZnO yapısına oranla daha iyi bir algılama performansı sergilediği gözlemlenmiştir. 50 ppm etanol gazının varlığında ZnO/CuO hetero yapısının, yalın ZnO yapısından 2 kat daha fazla algılama özelliğine sahip olduğunu ortaya koymuşlardır. 50 ppm etanolün varlığında sırasıyla ZnO/CuO için tepki süresini 9 saniye, yenilenme süresini 420 saniye olarak ve yalın ZnO içinse tepki süresini 16 saniye ve yenilenme süresini 510 saniye olarak ölçmüşlerdir. Buradan yola çıkarak ZnO'nun yalın haline nazaran CuO ile oluşturulmuş kompozit formunun daha iyi bir algılama performansı sergilemiş olması diğer araştırmacılar için teşvik edici olmuştur.

Bendahmane ve ark.(2020), ultrasonik sprey piroliz kaplama metodu kullanarak %0.8, %1.2 ve %1.6 oranlarında SnO₂ içerisine Mg katkılarını yapmışlardır. Yapısal analiz sonucunda 1.6 gibi yüksek oranda Mg katkısının varlığında SnO₂ yapısı içerisinde MgO 'ya ait ikincil fazların oluştuğunu görmüşlerdir. Bu numunelerin etanol (C₂H₅OH), aseton (C₃H₆O) ve toluen (C₇H₈) gazlarına karşı verdikleri tepkileri ölçmüşler ve artan konsantrasyona bağlı olarak gaz algılamasının arttığını raporlaştırmışlardır. Örneğin 80 ppm etanol gazının varlığında %1.6 Mg katkılı SnO₂'nin %0.8 katkılıya oranla 4 kat daha fazla tepkiye sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Tüm bunların sonucunda bu değişimi Mg atomlarının SnO₂ hücre yapısına başarılı bir şekilde yerleşmiş olması şeklinde yorumlamışlardır.

Jaballah ve ark.(2020), katkısız ve %3 Mg katkılı ZnO yapıları, Alüminyum altlık üzerine Sol-jel tekniği aracılığıyla büyütmüşlerdir. TEM ve XRD analizleri oluşan yapının nano boyutta olduğunu ortaya koymuştur. Elde edilen bu yapıların etanol gazına karşı algılama yeteneklerini incelemişler ve 300°C sıcaklıkta, 1ppm gibi düşük konsantrasyon değerlerinde literatürdeki benzer çalışmalara oranla yaklaşık %50 daha fazla oranla bir algılamanın varlığını ortaya koymuşlardır.

Sharma ve ark. (2020), sıçratma yöntemi kullanarak SnO₂/ZnO hetero yapısını üretmişler ve bu yapının NO₂ (azotdioksit) gazını algılama özelliğini araştırmışlardır.

SnO₂/ZnO hetero yapısını FESEM, XRD, EDS ve X-Işını Elektron Spektroskopisi (XPS) yöntemleri kullanılarak karakterize etmişlerdir. Hetero yapının 100 ppm NO₂ gazının varlığında 100°C uygulama sıcaklığında tepkiyi 20 saniye, yenilenme süresini ise 45 saniye ölçmüş ve algılama yüzdesini % 66.9 olarak hesaplamışlardır. SnO₂/ZnO hetero yapısının, bu yapıların tekli formlarıyla karşılaştırıldığında NO₂ gazına karşı daha üstün bir performans sergilediğini gözlemişlerdir.

Sharma ve ark. (2020), CdO-ZnO nanokompozit yapıları SILAR metodu kullanarak büyütmüşlerdir. Farklı tur sayıları ve değişen film kompozisyonuna bağlı olarak etanol, Hidrojen Sülfür (H₂S), LPG ve amonyak gazlarına karşı vermiş oldukları tepkiyi irdelemişlerdir. FESEM sonuçları oluşan kompozit yapıların boyutlarını 30 nm ile 300 nm arasında değiştiğini göstermiştir. EDS ve XPS çalışmaları da kompozit yapının CdO ve ZnO bileşenlerinden meydana geldiğini ispatlamıştır. Bu yapıların dört farklı gaz için algılama özellikleri sistematik şekilde araştırılmıştır. 325 °C uygulama sıcaklığında 24 ppm oranındaki etanol gazının varlığında tepki süresini %52.04 olarak ölçmüşlerdir.

Şahin ve Kaya (2021), kolay ve tekrarlanabilir özellikteki SILAR yöntemini kullanarak artan SILAR döngü sayısına bağlı üç farklı kalınlıktaki nano yapıları ZnO/CuO kompozit filmleri cam altlık üzerine büyütmüşlerdir. Elde edilen bu yapıları XRD, SEM, EDX, AFM, UV-Vis ve 4 -nokta direnç ölçümü metoduyla karakterize etmişlerdir. SEM ve XRD sonuçları artan döngü sayısı ile parçacık ve kristal boyutlarının arttığını ortaya koymuş, AFM ölçümü ise yüzey pürüzlülüğünün 60 nm' den 23 nm' ye doğru düştüğünü göstermiştir. Çok bilinen Touch denklemi aracılığıyla numunelerin bant aralığı tekrar hesaplandığında artan kalınlıkla bant aralığının 2.06 eV'tan 1.89 e.V'a düştüğünü hesaplamışlardır. Çalışmaların esas amacını oluşturan normal koşullardakinin altındaki ve üstündeki farklı ter konsantrasyonlarına karşı numunelerin algılama özelliklerini amperometrik yöntem aracılığıyla gözlemeye çalışmışlardır. Yapılan deneyler sonucunda ZnO/CuO kompozit yapısının değişen ter konsantrasyonuna anlamlı tepki verdiğini gözlemleyerek artan konsantrasyon ile algılama arasında lineer bir ilişkinin varlığını raporlaştırmışlardır. Bu örneklerin normal koşullardaki terlemeye karşılık gelen ter bileşenlerinden daha düşük konsantrasyonlardaki değerler için bile kayda değer bir algılamanın varlığını gözlemlemişlerdir.



3. MATERYAL ve YÖNTEM

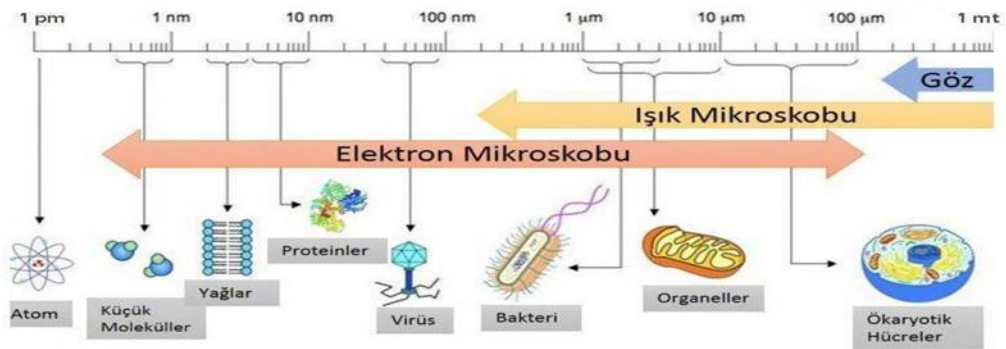
3.1. Materyal

3.1.1. Nanoteknoloji

1771 Yılında başlayan endüstrileşme süreci zamanla yerini Bilişim'e ve daha sonra Nanoteknoloji'ye bırakmıştır. Tüketim mallarına olan talep arttıkça ve önceden lüks sayılabilecek ihtiyaçlar sıradanlaştıkça sanayi devrimini doğuracak sebepler artmış, bilimsel ve teknolojik gelişmelerin etkisiyle de hız kazanmıştır.

Sanayi devriminin ana malzemesi makro ölçekli makineler ve insan iş gücüdür. Hemen arkasından sanayi devrimini takip eden ve hatta bu devrimin bir parçası sayılan bilişim çağındaki ilk bilgisayar ENIAC, 1946 'da Amerikan ordusu için geliştirilmiş 30 ton ağırlığında ve 167 m² büyüklüğündedir. Programlaması, kablolarının bağlanması günler alan, çalışması masraflı ve yorucu, 18000 watt enerji tüketen, 18000 vakum tüpünü soğutmak için soğuk hava odalarına gereksinim duyan ve 487000 \$ maliyeti olan bu bilgisayar 1955 yılına dek kullanılmıştır. 1950'li yıllarda yarıiletken teknolojileri gelişmiş, makro ölçekli makineler küçülmeye başlamıştır. Günümüz ise artık nano ölçekli yapılar zamanıdır.

Nano ölçek bir ölçü biriminin milyarda biri demektir. Bir karıncanın kafasının genişliğinin bir milyon nanometre, bir insan saçı telini kalınlığının 100.000 nanometre olduğu düşünüldüğünde hangi boyutta yapılardan bahsedildiği daha iyi anlaşılabilir. 1 nanometre 10⁻⁹ metredir.



Şekil 3.1. Nanometre ölçeğinin makro ve mikro ölçekli yapılarla karşılaştırılması (Özdoğan, 2017)

Nano boyuta inildikçe bir malzemenin fiziksel özellikleri değişir, kuantum özellikler daha belirgin hale gelir. Atomların geometrik düzeni, maddenin fiziksel özelliklerini etkilemektedir. Örneğin altın makroskobik ebatta sarı renkli iken nano ebatta kırmızı renkte görünür. Nano ölçekli malzemelerin kontrolü malzemeye ait birçok özellik ve buna bağlı olarak işlevi kontrol etmeyi sağlar. Nanoteknoloji, tam da bu ihtiyaçla ortaya çıkmış bir alandır. Nanoteknoloji maddenin atomik düzeyde kontrolünü sağlar. Nano ölçekli malzemelerin üretimi, tasarımı ve kullanımı nanoteknolojinin sorumluluk alanıdır.

Nanoteknolojinin kronolojik gelişimi Feynmann ile başlar. 1959 'da bir konferansta yapmış olduğu konuşmada nano boyutu kastederek "There is plenty of room at the bottom" (Aşağıda daha çok yer var) demiştir. Konuşmasında nano ölçekte özel ölçme ve üretim yöntemlerinin geliştirilmesi gerektiğini vurgulayarak, minyatür bilgisayarlar, atomları yeniden organize etme gibi gelecekle ilgili öngörülerinden söz etmiştir. G. Binnig ve H. Rohrer' in Taramalı Tünelleme Mikroskobunun icadıyla bu alandaki keşifler büyük bir hız kazanmıştır.

Nanoteknolojinin uygulama alanlarının çeşitliliği, gelecekteki önemine ilişkin öngörü oluşturabilir. Bilişim alanında daha az enerji sarfıyatı yapan, küçük ebatlı, hızlı ve daha çok depolama alanına sahip bilgisayarlar ve telefonlar hayatımıza girebilir. Uzay araştırmalarında, hafif, sağlam, ısıya dayanıklı, yakıt depolama sorununu çözmüş malzemelerin geliştirilmesi yeni bir çağın başlamasına sebep olabilir. Tıp alanında, hücre boyutunun altına inilmesi hastalıkların teşhis ve tedavisinde yeni yöntemlerin kapısını açabilir, biyosensörleri hayatımıza daha çok katabilir, tedavide lokal uygulamalar geliştirilebilir, metabolizmanın ihtiyacı olan nano ölçekli yapılar organize edilebilir veya yapay olarak oluşturulabilir. Çevre konusunda, temiz enerji olan hidrojenin depolanma sorunu nanoteknoloji ile çözüm bulabilir. Tarım alanında, haşere mücadelesi DNA boyutuna taşınarak lokal mücadele gerçekleştirilebilir. Savunma alanı, sınırsız dayanıklı tekstil ürünüyle yeni bir boyuta taşınabilir, kimyasal savaşta veya serpintide nano algılayıcılar tespit yapabilir.

Bu kadar örnek bile gelecekte nano teknolojinin hayatımızın ne kadarında olacağı ve geleceği nasıl şekillendireceği, hangi çağların başlamasına sebep olacağı konusunda fikir sahibi olmamıza yetmektedir. Gelecek öngörülemez olsa da nano teknolojinin

hayatımıza katabileceği zenginlikler ile ilgili çalışmaların varlığı nano teknolojinin ulaşabileceği geleceği öngörülebilir kılmaktadır.

3.1.2. Metal Oksit Nano Yapılar

Nanoyapılı metal oksit yapılar boyut küçüldükçe ortaya çıkan farklı özelliklerinden dolayı yeni bir ilgi alanı oluşturmuştur. Metal oksitler elektromanyetik spektrumda UV- Visible bölgesindeki optik geçirgenlikleri, geniş bant aralıkları, kristallenmedeki kolaylıkları, yük hareketlilikleri nedeniyle de bir cazibe alanı oluşturmuşlardır .(Çetinkaya, 2011). Dedektörler, sensörler, güneş pilleri, ilaçlar, batarya üretimi gibi oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Metaller, oksit bileşenler oluşturmada çeşitli varyasyonları ihtiva açısından zengindir. Nano yapının Metal oksit üretimine kazandıracak yeni özellikler de dahil edildiğinde varyasyonların artacağı öngörülebilir. Metallerin oksitli bileşenleri yapıya yarıiletkenlik, metalik, izolatörlük gibi yapılar kazandırırken, parçacık boyutunun küçülmesi kafes simetrisi ve hücre parametrelerinin yapısal özelliklerini değiştirmesi nedeniyle metaloksit nano yapılar özgün özellikler kazanırlar.

Bu metal oksit yapılardan biri olan ZnO, 3.3 eV geniş bant aralığı, elektrik ve piezzo elektrik özellikleri, ucuzluğu, kimyasal kararlılığı ve toksik bir malzeme olmaması nedeniyle tercih edilen, bir metal oksittir (Karakaya ve ark, 2013). Doğada “mineral zinkit” olarak bulunur ve hegzagonal yapıda kristalleşir. Görünür ışık bölgesinde saydam yapıda olması tercih oranını arttıran bir etkidir (Demirci, 2012; Coşkun, 2017). UV lazer ve dedektörlerde, LED ışık üretim teknolojisinde, akustik dalga uygulamalarında geniş bant aralığı ve hegzagonal yapısı sebebiyle uygulama alanı bulmuştur (Kasapoğlu, 2014; Çalışkan, 2014).

Benzer şekilde diğer bir metal oksit yapı da CuO malzemeler ucuz, toksik olmayan, siyah renkli, görünür ışık bölgesinde kısmi saydam yapıda, yasak enerji aralığı 1.3 eV – 1.7 eV arasında olan ve ucuz üretim teknikleriyle eldesi mümkün olan, uygun optik ve elektronik özelliklere sahip materyallerdir (Demirci, 2012; Özaslan ve ark, 2017). Dar bant aralığı ve görünür ışık bölgesinde absorpsiyon miktarının fazla olması, güneş panelleri yapımında tercih önceliğine sahip olmasını sağlamıştır. Güneş panelleri dışında gaz sensörlerinde de kullanım alanı bulmaktadır (Yıldırım, 2009).

3.1.3. Yarı İletkenler ve Özellikleri

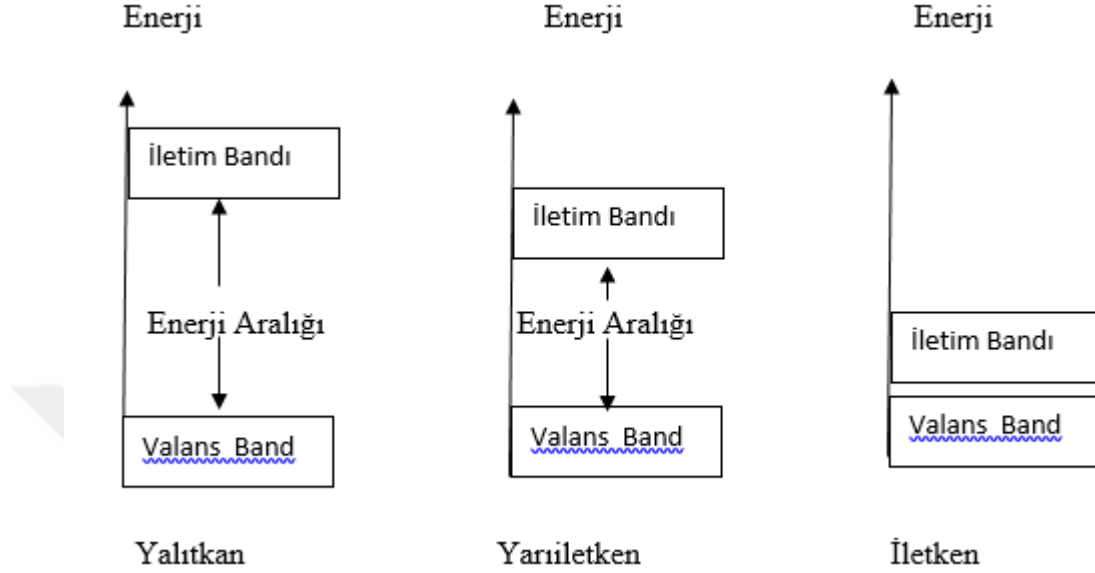
Periyodik çizelgenin sağ tarafında 3. ve 5. gruplar arasında bulunan, elektrik iletkenlik özellikleri bakımından hem iletken hem de yalıtkanlarla benzerlik gösterebilen elementler ve bazı bileşikler yarıiletkenlerdir. Özellikle elektronik alanının gözde malzemeleri olan Germanyum(Ge), Silisyum(Si), Selenyum(Se) gibi elementler ve Bakıroksit (CuO) gibi bileşikler yarıiletkenlere örnek olarak verilebilir.

Yarıiletken maddeler, mutlak sıcaklıkta (0^0K) herhangi bir etkiye bulunulmadığı sürece elektrik iletkenliği açısından geçirimsiz yani yalıtkandırlar. Ancak uygulanan gerilim, ısı, ışık veya manyetik etki yarıiletkenleri iletken hale getirebilir. Etki ortadan kalktığında ise tekrar yalıtkanlara dönüşürler.

Yarıiletkenlere yalıtkan durumdan iletken duruma geçme yeteğini kazandıran değerlik yörüngelerinde bulundurdıkları dört elektrondur (Valans elektronları). Dışarıdan herhangi bir enerji etkisi uygulandığında (Isı, ışık, gerilim vs) yasak band aralığı (E_g) , iletkenlik bandı (E_i) ve valans bandı (E_v) arasında bir elektron hareketi oluşturabilir. Bir maddenin iletkenliği, iletkenlik bandı ile valans bandı arasındaki yasak enerji bandının (E_g) genişliğine de bağlıdır. Uygulanan enerji ile değerlik elektron yörüngesinden kopan elektronlar (valans elektronları) valans bandından iletkenlik bandına geçer ve ardında bıraktığı enerji seviyesinde pozitif yüklü olduğu kabul edilen boşluk (hole) bırakır. İletkenlik bandına çıkabilen valans elektronları serbest elektron olarak adlandırılır. Kimi zaman bıraktıkları boşluklara da aynı yörüngedeki bir başka elektron geçiş yapabilir ve boşluk yer değiştirebilir. Ancak yalıtkanlarda yasak enerji bandı geniştir ve değerlik elektron yörüngelerinde fazla miktarda valans elektronu bulundurulur. Bu nedenle elektronun iletkenlik bandına ulaşması çok fazla miktarda enerji gerektirir. İletkenlerde ise valans bandı ile iletim bandı neredeyse bitişiktir ve değerlik elektron yörüngelerinde az miktarda valans elektronları vardır. Bu nedenle iletkenlikleri yüksektir (Kittel, 1986)

Yarıiletkenlerde, yasak enerji bandı genişliği yalıtkanlardaki kadar çok değildir. Dışarıdan uygulanan enerji miktarı valans elektronlarının çekirdeğin çekim etkisinden kurtulacak kadar olması, valans elektronlarının iletim bandına geçişine olanak sağlar ve yasak band aralığını geçerek iletkenlik bandında akım taşıyıcı olarak görev yapar. Aynı

zamanda alt kabukta bıraktıkları boşlukların aynı düzeyde bulunan elektronlarca doldurulması da akım taşınmasına yardımcı olan bir etkidir. Böylece elektriksel iletkenlik sağlanmış olur.



Şekil 3.2. Yalıtkan, yarıiletken ve iletkenlerde Yasak Enerji Bandı (E_g) (Dr.Tayfun Demirtürk-Elektronik Ders Notları 2)

3.1.4. Katkılı Yarıiletkenler

Germanyum ve Silisyum gibi yarıiletkenlerde serbest elektron sayısını ve boşluk sayısını arttırarak akım taşıyıcı miktarını çoğaltmak ve malzemeye iletkenlik özelliği kazandırabilmek için kimi zaman doping adı da verilen katkı işlemi yapılır. Katkı işlemi:

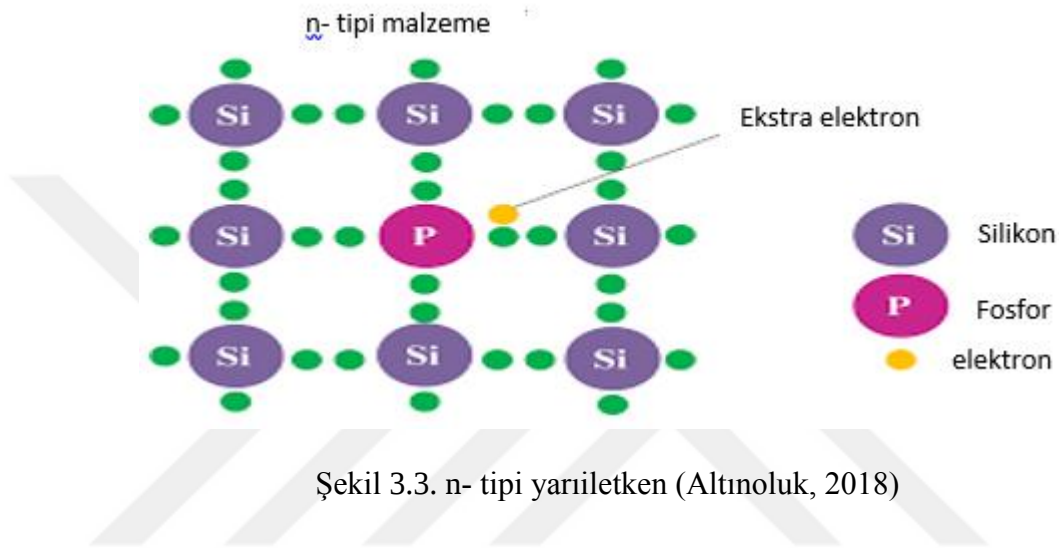
- 1) n- tipi yarıiletkenler
- 2) p- tipi yarıiletkenlerin oluşmasını sağlar.

n- tipi yarıiletken malzemeler negatif, p- tipi yarıiletken malzemeler ise pozitif özellik taşırlar.

3.1.4.1 n- tipi Yarı İletkenler

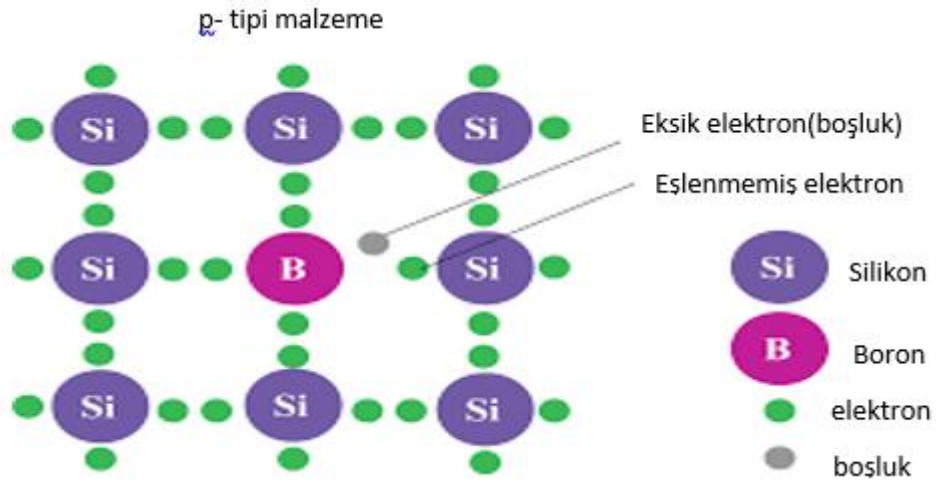
Germanyum ve Silisyum değerlik katmanlarında 4-valans elektronu bulundurlar. Bu maddelere değerlik katmanında 5- valans elektronu bulunduran

periyodik çizelgedeki VA grubu elementleri katkıldığında (Azot (N), Fosfor (P), Bizmut (Bi), Arsenik (As) gibi) onlarla kovalent bağ yaparlar. Kovalent bağ sonucunda yarıiletkenlerin 4-valans elektronu da eşlenir. Ancak VA grubu elementi olan katkı malzemesinin bir elektronu boşta kalır. Boşta kalan, çoğunlukla ardında boşluk bırakmayan ve negatif yüklü olan elektron elektrik iletimi görevini üstlenir. Katkılanan malzemeye göre boşta kalan elektron miktarı ile iletkenlik oranı kontrol edilebilir.



3.1.4.2 p- tipi Yarıiletkenler

Germanyum ve Silisyum gibi elementler son katmanlarında 4-valans elektronu bulundurlar. Bu maddelere değerlik katmanında 3-valans elektronu bulunduran periyodik çizelgedeki III A grubu elementleri katkıldığında (Bor (B), Alüminyum (Al) gibi) elektronlar arasında kovalent bağ ve yeni kristal yapı oluştururlar. Ancak katkılanan yarıiletkenin bir elektronu eşlenemez. Bu eksikliğe oyuk adı verilir. Bu durumda elektronun yarattığı boşluk (hole) akım taşıyıcı görevi üstlenir. Boşluk pozitif olarak değerlendirilir. Katkılanan malzemeye göre boşluk miktarı ile iletkenlik oranı kontrol edilebilir.



Şekil 3.4. p- tipi yarıiletken (Altınoluk,2018)

3.1.5. Sensörler

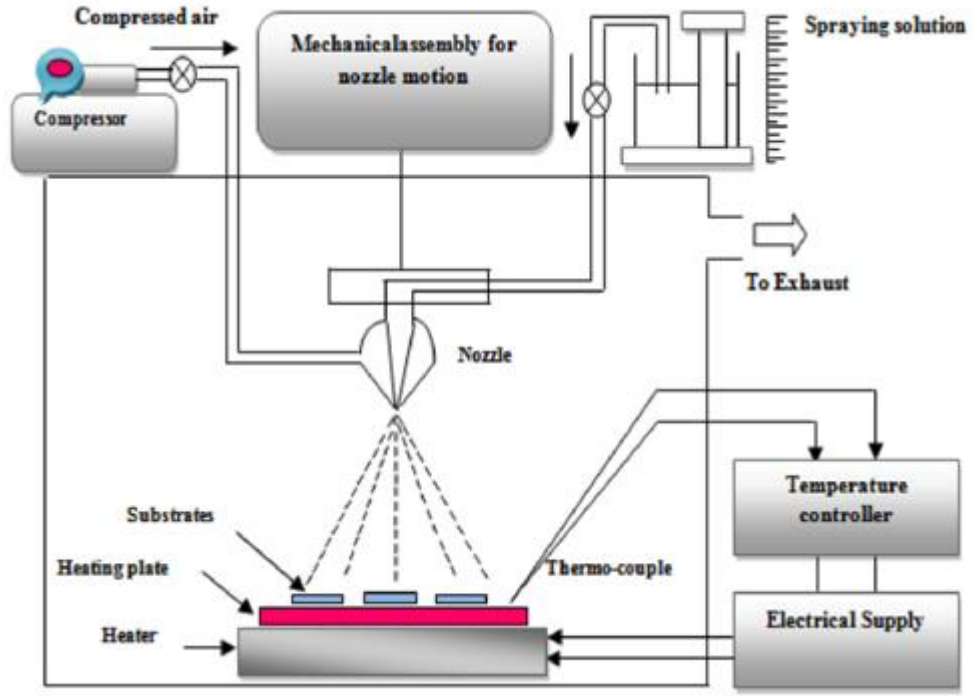
Canlıların vücudu çevrede oluşan pek çok değişimi algılayıp ona göre tepki oluşturmasını sağlayacak doğal sensörlerle çevrelenmiştir. Gözbebeğinin ışığa karşı gösterdiği refleksif hareket bir sensör varlığına işaret eder. Etraftaki ışık miktarının fazlalığı gözbebeğinin küçülmesi, azlığı ise gözbebeğinin büyümesine sebep olan bir algılama zincirinin son hamlesidir. Deri, göz, kulak, burun, dil doğal birer sensör örneğidir. Duyu organlarının oluşturduğu sensör etkisi pek çok algılama sisteminin de ilham kaynağı olmuştur.

3.1.5.1 Kimyasal Sensörler

Kimyasal sensörler, analizlenen maddeye karşı bir numunenin derişiminden faydalanılarak edinilen kimyasal bilgiyi sinyale dönüştüren sistemlerdir.

Ölçülen nicelik ve kullanım alanlarına göre farklı sınıfları vardır. Analiz edilen maddenin yoğunluk, oksidasyon, içerik, pH miktarı, reaksiyon hızı gibi etkileşimlerine göre bilgi eldesi sağlanarak sinyal elde edilir.

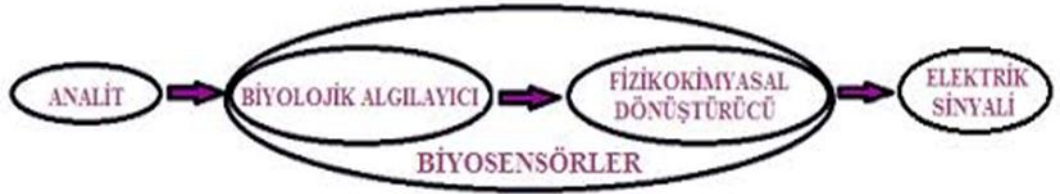
Toksik gaz konsantrasyonlarının tespit edilmesi ve belirlenmesine yönelik yoğun ilgi vardır. Son yıllarda sanayinin gelişmesiyle metal oksit gaz sensörleri, çok çeşitli gazların tespiti için önemli cihazlar haline gelmişlerdir (Sarıtış ve ark, 2018).



Şekil 3.5. Kimyasal sensör çalışma şeması.(Saritaş ve ark, 2018)

3.1.5.2 Biyolojik Sensörler

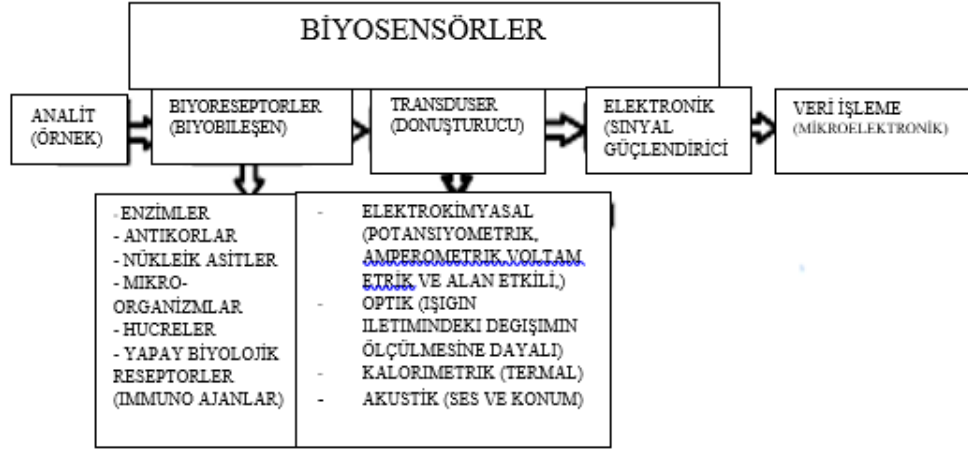
İlk biyosensör 50’li yıllarda oksijen miktarının bir elektrod yardımı ile ameliyat sırasında *L.C.Clark* tarafından ölçülmesiyle oluşturulmuştur. 60’lı yıllarda *Lyons ile birlikte* oksijen elektrodunu geliştirerek kandaki glukoz düzeyini ölçen bir sensöre dönüştürmüşlerdir (Von Lucadou ve ark., 1988).



Şekil 3.6. Biyosensörlerin blok gösterimi (Tüylek,2017)

Analizi yapılan madde analit olarak ifade edilir. Biyosensörler analitlerin, bileşenlerini algılamak ve sonuçta okunup izlenebilir elektrik sinyallerine dönüştürmek üzere özelleşmiştir. Analitler, enzimler, mikroorganizmalar, dokular, hücreler ve

bunların yapay versiyonları gibi biyolojik algılayıcılar, seçici fizikokimyasal dönüştürücülerle etkileşimde bulunarak elektrik sinyallerine dönüştürülür.



Şekil 3.7. Biyosensörleri oluşturan bileşenler (Tüylek,2017)

Biyosensör yapısındaki enzimler gibi yapıların protein moleküllerine analitler bağlanır. Analitteki madde ile seçici olarak etkileşime giren biyoaktif bileşenin, biyosensör yapısındaki transducer tarafından sinyal oluşturması, sinyalin algılanması ve ölçülmesi sonucu biyosensörlerin kullanımı gerçekleşir.

3.1.6. Nano Yapılı Kompozit İnce Film ve Özellikleri

Fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden farklı iki veya daha fazla malzemeyi bir araya getirerek hazırlanan yeni malzemeye kompozit yapı denilir. Eritme, kaynatma gibi fiziksel yöntemlerle bir araya gelen yapılar birbirlerinin eksik yönünü tamamlamak için beraber çalışarak kompozit yapılar oluştururlar. Beton, tuğla bilinen en eski kompozit yapılarıdır. Fiberglas gibi modern kompozit yapılar günlük hayatta pek çok gündelik kullanımda karşımıza çıkar.

Kompozit yapılar karışım ve alaşımlardan farklı olarak birbiri içerisinde makro anlamda çözülmez. Bu nedenle farklı özellikte yapılara ulaşmak kolaylaşır. Örneğin korozyona daha dirençli, ısı özellikleri daha iyi, daha hafif, daha ucuz, daha dayanıklı malzemelerin üretiminde kompozit yapılar tercih edilmektedir.

İnce Filmler kalınlıkları 1µm' in altında olan malzemelerdir. Malzemelerin özelliklerini optiksel, manyetik, elektriksel ve mekanik olarak değiştirebilirler. İnce film oluşturabilmek için sıfırdan başlayarak ince film üretim tekniklerinden biri kullanılarak filmin eldesi sağlanır. Bir maddeyi yığın halinden çekme veya dövme gibi fiziksel yöntemler kullanarak incecek olacak şekilde hazırlamak ince film üretimi anlamına gelmez. İnce film üretimi için sıfırdan başlamak gerekir.

Örneğin CdO, 2.2 e.V' luk bant aralığı, görünür bölgede optik geçirgenliğe sahip olması ve yarıiletkenlik özelliği nedeniyle ince filmlerde tercih edilen bir malzemedir. Güneş pili, gaz sensörü, fototransistör gibi ürünlerin üretiminde CdO'nun kullanım alanı bulunmaktadır. CdO ince filmleri kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme, SILAR veya püskürtme yöntemi kullanılarak elde edilebilmektedir (Aydın ve Şahin, 2017).

İki farklı maddeden oluşan nanokompozit malzeme, hem nanoyapıdan kaynaklanan özelliklerinin hem de kompozit malzeme olmanın getirdiği farklı özelliklerin kombinasyonu ile fiziksel, optik, mekanik, elektriksel anlamda beklenmedik davranışlar sergileyebilmekte bu da malzeme çeşitliliğine olağan dışı miktarlar kazandırmaktadır (Akkaya ve ark, 2020; Khalili ve Tabrizi, 2017; Bassey ve ark, 2016).

3.1.7. Kompozit Yapıların Biyosensör Olarak Kullanılma Nedenleri

Nanokompozit malzemeler, yüksek kimyasal ve mekanik dayanıklılığa sahiptir. Nanokompozit malzeme üretim maliyetleri düşüktür. Nanokompozit malzemeler hafiftir. Nanokompozit malzemeler uzun ömürlüdür. Farklı şekillerde binlerce kombinasyonda üretilme olanağına sahiptirler. Bu nedenle de biyosensör uygulamalarında araştırmacılar tarafından tercih edilirler.

3.1.8. Amperometrik /Voltmetrik Biyosensörler

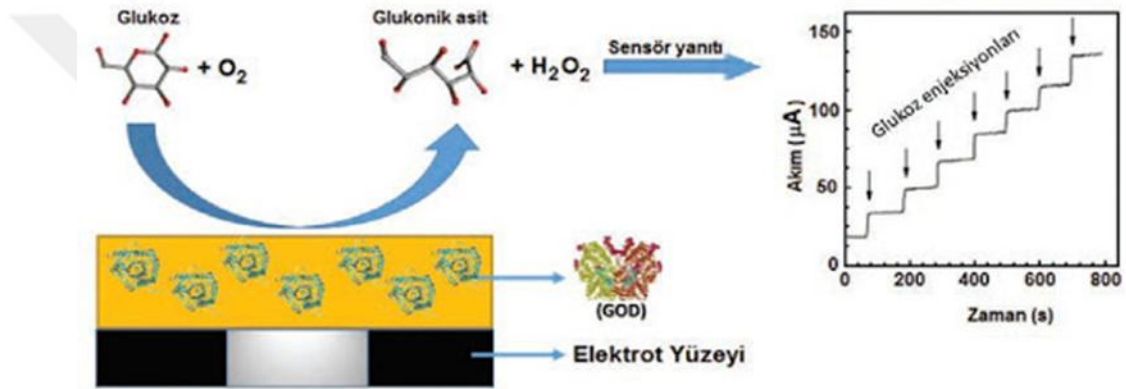
Amperometri yöntemi, gönderilen elektron hareketliliğinin izlenmesi ve uygulanan potansiyel farka bağlı oluşan akım ölçülmesi prensibi ile çalışan kolay ve hassas ölçüm yapabilen bir yöntemdir (Belluzo, 2008).

Amperometrik biyosensörlerin temel çalışma prensibi, elektrokimyasal hücrelere sabit potansiyel uygulanmasıdır. Bununla ilişkili akım, indirgenme veya oksidasyona

bağlı olarak elde edilir. Amperometrik biyosensörler derişime bağı akımı elektrokimyasal elektrot ile ölçümlerler. Amperometrik dönüştürme, oksidasyon ve elektro aktif türlerin bir elektrot yüzeyinde indirgenmesi üzerine temellenmiştir.

Voltmerik biyosensörler, amperometrik biyosensörlerin bir üst versiyonudur. Voltmerik biyosensörlerde, doğrusal veya döngüsel voltmerik her mod için akım ve gerilim değerleri farklıdır.

Biyolojik reaksiyonları geliştirilmiş dördüncü nesil amperometrik biyosensörlerde, enzimin elektrotta doğrudan oksidasyonu veya reaksiyonu sağlanarak ve elektrot nano boyuta getirilerek uygulamalar yapılmıştır.



Şekil 3.8. Glikoz oksidaz (GOD) temelli enzimatik amperometrik biyosensör sistemlerinin şematik yapısı (Anonim, 2017)

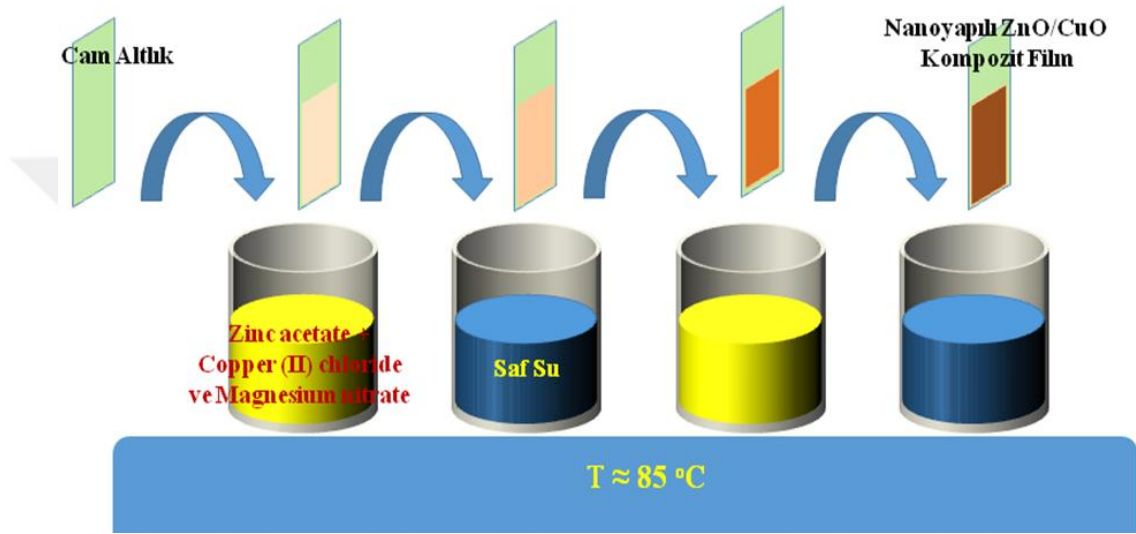
3.1.9. Aşamalı İyonik Katmanlı Adsorpsiyon ve Reaksiyon (SILAR) Yöntemi

SILAR methodu (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) ince film üretim teknikleri arasında uygulanabilirliği en kolay, basit ve ucuz yöntemlerden biridir. Çözelti bazlı film elde etme yöntemleri arasında en yenisidir.

İlk defa 1985'te Risto ve ark. tarafından çalışılmıştır. Bu metodun ismi Nicolau tarafından 1985 yılında SILAR olarak atfedilmiştir (Sönmezoğlu ve ark, 2012)

SILAR yöntemi basitce bir altlık yüzeyine, içerisinde farklı iyonları barındıran sulu çözeltide bulunan iyonların adsorpsiyonu ve reaksiyonu ile biriktirme yapmayı hedefler. Adsorpsiyon terimi bir sistemin iki fazı arasındaki ara yüzey tabakaları olarak tanımlanabilir. Ekzotermik yüzey işlemi olan adsorpsiyon sırasında, çözeltideki iyonlarla yüzey arasındaki Van-der Waals kuvvetleri veya kimyasal çekim kuvvetleri

gibi çekici kuvvetlerden kaynaklanır. Taban malzemenin parçacıklarına tutunan dengelenmemiş veya artık kuvvetler sayesinde atomlar taban malzeme yüzeyine tutunabilirler. Taban malzemeye tutunan katyonlarla, sonradan yapışan anyonlar arasında oluşacak reaksiyon sayesinde ince film oluşur.



Şekil 3.9. SILAR yönteminin temsili şematik gösterimi

SILAR yöntemi ardışık bir daldırma tekniği gerektirir. Bu methoda, iyon içeren sulu çözelti ile deiyonize su ayrı beherlerde toplanarak bir çevrim oluşturulur. Deiyonize su, homojen çökelmeden kaçınmak için kullanılan durulum tekniğidir. SILAR yöntemi, iletken ya da yarıiletken pek çok altlık malzemenin kullanılmasına olanak sunar. Geniş bir aralıkta kontrol edilebilir. Kolay ve avantajlı bir ince film üretim tekniğidir.

SILAR tekniğinde, kullanılan sulu çözeltinin molaritesi, pH değeri, döngü sayısı ve daldırma çalkama süresi oluşan ince filmin özelliklerini etkiler (Özakın, 2010). Çalışmalarımızda SILAR yöntemiyle 22 tur yaparak katkısız, % 1 ve %2 Mg katkılı kompozit ince filmler hazırladık.

3.1.10. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron mikroskoplarında, yüksek voltaj ile hızlandırılan elektronlar numune üzerine gönderilerek malzeme yüzeyinden elektron saçılımı sağlanır. Saçılan elektronlar algılanarak mikrometrik boyutta görüntü oluşturulur. Böylece numunenin yapısı görüntülenmiş olur. Bu etkileşim sonucu oluşan sinyaller, numune hakkında nanometrik boyutta bilgi verir. Numunenin morfolojisi, kristal yapısı, bileşenleri SEM cihazlarıyla görüntülenmiş olur.

SEM cihazları, katı malzemelerin mikro ve nano ölçekteki analizinde, kaplama yüzeylerin karakter tayininde, tıbbi uygulamalarda, tekstil gibi sanayi kollarında kullanılabilmektedir. Tarihi 1930' lu yıllarda Manfred Von Ardenne' in çalışmalarına dayanmaktadır.



Şekil 3.10. İskenderun Teknik Üniversitesi FESEM Cihazı Görüntüsü

Taramalı Elektron Mikroskopunda, elektron demeti malzemeye çarptığında elektronlar ve radyasyon yayar. Yayılan X ışınları iç kabuk elektronlarının geçişleri sonucunda oluşur ve malzemeyi oluşturan atomların cinsleriyle ilgili fikir edinmeyi sağlar. Katot ışını, valans elektronlarının geçişleri sonucunda oluşur ve atomların elektronik özellikleri hakkında fikir oluşturur. Auger elektronları, iç kabuklardan gelen elektronlardır ve hangi tür atomların malzemeyi oluşturduğuna dair fikir verir. Birincil geri saçılan elektronlar, gönderilen elektron demetine ait elektronlardır. Bu sayede hem

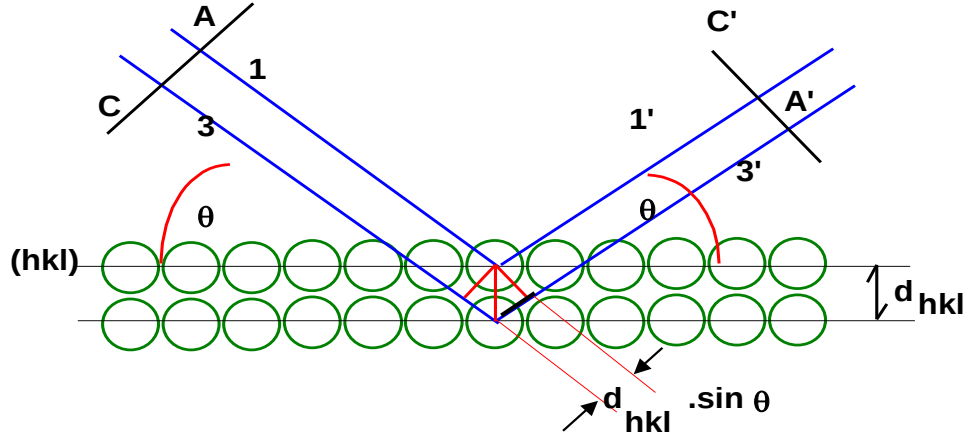
malzemeyi oluşturan atomların cinsleri hem de yapının yüzey özellikleri hakkında yorum yapılabilir. İkincil elektronlar, malzeme atomlarından gelen elektronlardır ve yüzey morfolojisiyle ilgili fikir verir (Erkoç, 2007).

Elektron kaynağından çıkan elektron demeti merceklere geçip malzemeye odaklanır. Gelen elektronlar ile malzemenin esnek olmayan çarpışma yapması nedeniyle malzemedeki ikincil elektronlar çıkar. İkincil elektronlar algılayıcılarla (dedektör) tespit edilir. Algılayıcıya gelen elektronların meydana getirdiği sinyal ekranda görüntüye dönüşür, bu sayede malzemenin yüzey özellikleriyle ilgili bilgi edinilmiş olur. Elektron demeti oluşturmak için kullanılan yöntemlerden bazıları şöyledir; ısıtılmış tungsten tel, lantan-bor filaman veya alan yayıcılar.

Malzemelerin elementel içeriği ise SEM veya TEM cihazına eklenen EDS (Energy Dispersive Spectrometry) ile belirlenir. Numunenin yüzeyine gönderilen yüksek enerjili elektronlar nedeniyle, orbitaller arasında yer değiştiren elektronların kaybettiği enerji miktarını X ışınına dönüştürülerek cihaz tarafından sinyal olarak algılanır ve malzemedeki element türü ve miktarıyla ilgili bilgi verir.

3.1.11. X-Işını Kırınımı (XRD) Yöntemi

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 absorblanmayan X-ışınları, arka arkaya birçok (hkl) düzlemini etkiler. Bragg yasası doğrultusunda X-ışınları düzlemlerden yansır (Kittel, 1986).



Şekil 3.11. Bragg kırınımı temsili gösterimi (Kittel, 1986)

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

X-ışını difraksiyonunun olabilmesi için

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

olmalıdır. Bu, görünür ışıkla kristal örgülerinde difraksiyon yapılamamasının tek nedenidir. Bragg yasasının öğrettiği önemli bir nokta gelişi güzel bir θ açısıyla kristal üzerine düşürülen X-ışını demetinin genellikle yansıtılmayacağıdır.

XRD cihazları bu koşullar doğrultusunda çalışır. XRD cihazlarıyla X-ışını difraksiyon yöntemi kullanılarak malzemenin nicel ve nitel özellikleri konusunda bilgi edinilir. Difraksiyonda θ açısını değiştirmek için üç türlü yöntem kullanılır:

- a) Laue Yöntemi : Numune üzerine kurşun bir zırh üzerine açılmış delikten ince demet şeklinde gönderilir.
- b) Dönen Kristal Yöntemi: Numune, monokromatik ışın demeti etkisinde bir eksen etrafında döndürülür.
- c) Debye-Scherrer Yöntemi: İnce toz haline getirilmiş ve amorf bir tüp içerisine konulmuş numune üzerine monokromatik X ışını demeti düşürülür.

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).



Şekil 3.12. Numunelerin analizlerinde kullanılan XRD cihazının görüntüsü

3.1.12. UV-Vis Spektrometre Cihazı

Farklı maddelerin ışığı absorblama özelliği farklılık gösterir. Örneğin yeşil bitkilerin yapısında bulunan klorofiller ışığın 700 nm dalga boyunu absorblar. Maddenin absorbladığı (A) veya içinden geçirdiği (T) ışık miktarının ölçülmesi fotometri olarak adlandırılır. Fotometri yapan cihazlar olan fotometrelerde analiz edilen örneğin üzerine ışığın bir kısmı filtreler yardımıyla ayrılarak gönderilir. Ayırma işlemi prizma ya da yarıkla yapılıyorsa cihaz, spektrofotometre olarak adlandırılır.

Spektrofotometrelerde lambda tarafından gönderilen ışın demeti prizma yardımıyla monokromatik (tek boyutlu) ışına dönüştürülür. UV ve görünür bölgede döteryum ve

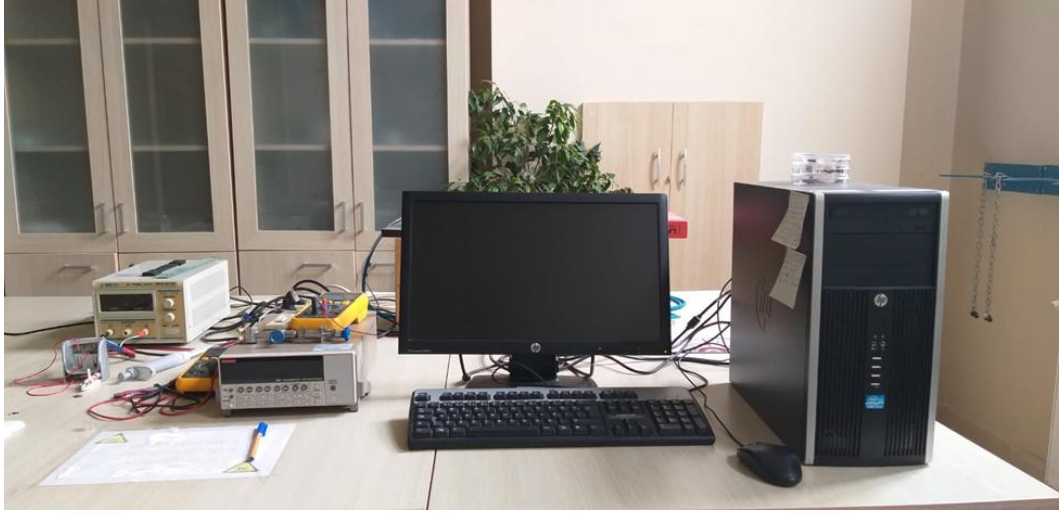
tungsten olmak üzere iki tür lamba kullanılır. UV 185nm - 390 nm dalga boyu aralığında, tungsten ise 350nm – 800 nm arasında tarama yapar. Küvet içine bırakılan örnekten geçen ışığın şiddeti algılayıcı tarafından algılanır ve elektrik sinyallerine dönüştürülür. Spektrofotometrelerde prizma genellikle kuvarstan yapılır. UV ve görünür bölge spektrofotometreleri karışım analizi, derişimi bilinmeyen karışım analizi gibi kantitatif analiz uygulamalarında daha çok kullanılmaktadır (Beşergil,2015).



Şekil 3.13. Kullanılan UV ve görünür bölge spektrofotometresi

3.1.13. Akım-Zaman (I-t) Ölçüm Sistemi

Akım – zaman ölçüm cihazları temelde numuneye verilen sabit bir gerilim altında Akım-zaman grafiği değişimi ölçümüne dayanır. Boş numunede gözlenen akım zaman değişimi, numune üzerine damlatılan maddenin direnç ve öz direncine bağlı olarak değişim gösterir. Uygulanan gerilim ve numune üzerine damlatılan farklı derişime sahip madde örnekleriyle oluşturulan (I-t) grafiği sayesinde direnç ve öz direnç değerlerini hesaplamak mümkün olmaktadır.



Şekil 3.14. Akım- zaman ölçüm cihazı sistemi görüntüsü

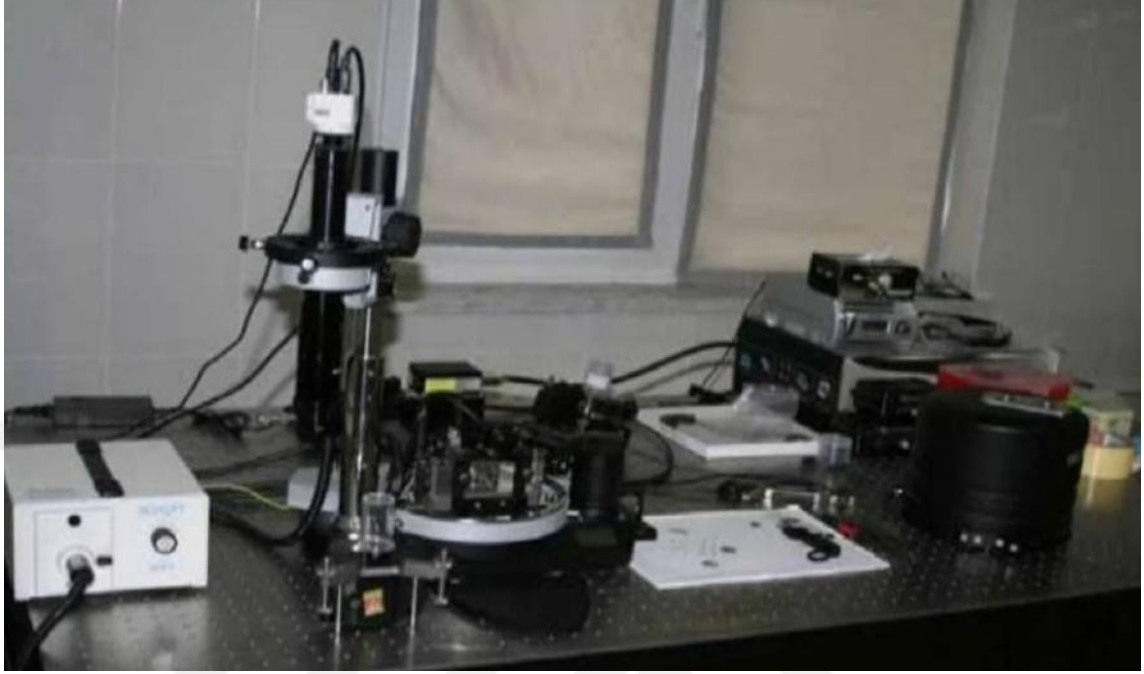
3.1.14. Atomik Kuvvet Mikroskobu

Atomik Kuvvet Mikroskobu, Taramalı Uç Mikroskobu ailesinin üyelerinden biridir. Yüzeyi bir uç yardımıyla algılayan bu görüntüleme sisteminde iletken özellikli yüzeyler için 1981 yılından itibaren Taramalı Tünelleme Mikroskobu kullanılabılırken, iletken olmayan yüzeyler için 1986 yılından itibaren Atomik Kuvvet Mikroskobu devreye girmiştir. Her iki sistem de Binnig ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş, Taramalı Tünelleme Mikroskobu Binnig ve arkadaşlarına Nobel getirmiştir.

Taramalı Tünelleme Mikroskobunda yüzeyi tarayan uca uygulanan gerilim sayesinde yüzey ile uç arasında oluşan elektron tünellemesiyle gözlem yapılırken; Atomik Kuvvet Mikroskobunda, yüzey iletken olmadığından bu ölçüm hassas bir yay ve ona iliştirilen uç ile yüzey arasındaki kuvvet etkileşimlerinden doğan sapmaları algılama ve ölçme işlemiyle yapılır. Yayın titreşim genliğindeki değişimler ve frekansındaki kaymalar elektronik olarak ölçülür. Numuneye ait yüzey topografisi, manyetik ve elektrostatik özellikler atomik boyutta çözünürlükle elde edilmektedir. Sıvı içerisinde gözlem yapılabilme avantajı sayesinde biyoteknoloji alanında kullanımında etkili olmuştur (Kayım, 2014).

İnce filmlerin yüzey yapısının tespitinde de Atomik Kuvvet Mikroskobundan faydalanılmaktadır. Oluşturulan ince filmde tanelerin varlığı ve boyutları, taneler arası boşluklar, filmlerin poli kristal yapıda olup olmadığı, numune yüksekliği baz alınarak

hangi tip büyüme gerçekleştiği ve yüzey homojenliği AFM sayesinde gözlemlenmektedir (Ketenci, 2010).



Şekil 3.15. Numunemiz için kullanılan Selçuk Üniversitesi İLTEK atomik kuvvet mikroskobu

3.2. Yöntem

Tezimizde SILAR yöntemi kullanılarak cam altlıklar üzerine katkısız , %1 ve %2' lik oranlarda Mg katkılı CuO/ZnO kompozit ince film yapıları elde edilmiştir. Mg kaynağı olarak %99 saflıkta $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ bileşiğinden faydalanılmıştır. Homojen karışımımızın pH oranını dengeleyerek bazik bir ortam yaratmak için 8cc amonyum hidroksit (NH_3OH) ve 18.3 MΩcm özdirençli saf su kullanılmıştır.

3.2.1. Altlık Malzeme Temizliği

Deneyimizde lam (mikroskop camı) altlık malzeme olarak tercih edildi. Altlık malzeme yüzeyinin temizlenmesi ve ince film için hazırlanması sürecinde aşağıda belirtilen yol ve yöntemler kullanılmıştır:

➤ 1/5 oranında seyreltilmiş H_2SO_4 (Sülfürik Asit) ile yüzey hasarına dikkat edilerek uygun şekilde 10dk süre ile temizlendi.

- Saf suyla sülfürik asit kalıntılarından arındırıldı.
- Asetonla tekrar 10 dk süreyle yıkanarak temizlendi.
- Saf suyla aseton kalıntılarından arındırıldı.
- Durulanma süreci saf su ile tamamlandı.

3.2.2. Çözeltinin Hazırlanması

Deneyimizde 100mL saf su içerisine 0,81 mg $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 0,68 mg $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ekleyip, manyetik karıştırıcı ile homojenlik sağlayana dek karıştırdık. Yaklaşık 5dk süren karıştırma süremizde homojen bir çözelti oluştuğuna dair gözlemimizi sağladıktan sonra, çözeltinin pH değerini dengelemek için içerisine belirli oranda amonyum hidroksit (NH_3) ekledik ve manyetik karıştırıcı ile karıştırma işlemine devam ettik. Bu işlemler ardından çözeltimize ısı vererek, sıcaklığının yaklaşık 90° C civarına ulaşmasını sağladık. Deney süresince sıcaklığın sabit kalmasını sağlayarak deneye başladık.

3.2.3. Katkısız ZnO/CuO İnce Filmlerinin Üretilmesi

Deneyimizde katkısız ZnO/CuO ince filmleri üretmek için SILAR yönteminden faydalandık. Manyetik karıştırıcı 550 rpm’ de tutulurken çözelti sıcaklığı 90°C civarında seyretti. Deney süresince bu değerler sabit tutuldu. Yapılan işlem basamakları sırasıyla şu şekildeydi:

- Hazırlanan ZnO/CuO çözeltisi içerisine steril cam altlıklar 20 sn süresince daldırıldı.
- ZnO/CuO çözeltisi içerisine batırılan cam altlıklar daha sonra saf su içerisine 20 sn. süresince daldırıldı.
- Ardışık dört daldırma bir tur olacak şekilde işleme devam edildi.
- Tur sonrası saf sudan çıkarılan cam altlıklara 20 sn süresince kurutma işlemi uygulandı.

Bu işlemler 25 kez ard arda 25 turu oluşturacak şekilde uygulandı. Süreç sonunda katkısız ZnO/CuO kompozit ince filmleri elde edildi.



Şekil 3.16. Elde edilen katkısız ZnO/CuO kompozit ince filmlerinin görüntüsü

3.2.4. Magnezyum (Mg) Katkılı ZnO/CuO İnce Filmlerinin Üretilmesi

Hazırladığımız ZnO/CuO katkısız çözeltilerimize iki aşamalı katkılama işlemi yapılarak önce %1 oranında ve ardından %2 oranında Mg katkılı çözeltiler elde edilmiştir:

%1 Mg katkılama aşamaları sırasıyla şu şekilde gerçekleşmiştir:

- 100 mL saf suya %99 oranında ZnO/CuO ile %1 oranında $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ şeklinde çözelti hazırlanmıştır.
- SILAR yöntemi tercih edilerek manyetik karıştırıcı 550 rpm' e ayarlanarak ve 90°C sıcaklık ayarı sabitlenerek 25 turla katkılı ince filmler elde edilmiştir.
- Steril cam altlıklar 20 sn süresince çözeltide bekletilmiştir.
- Daha sonra saf suya alınarak 20 sn süresince bekletilmiştir.
- Bir kez daha cam altlıklar çözeltiye, ardından saf suya alınarak her birinde 20 şer saniye bekletilmek suretiyle çevrim tamamlanmıştır. Her çevrimin ardından 20 sn süresince altlıklar kurulanmıştır. Böylece bir tur gerçekleşmiştir.
- İşlem 25 kez tekrarlanarak 25 tur yapılmıştır.

%2 Mg katkılama aşamaları sırasıyla şu şekilde gerçekleşmiştir:

- 100mL saf suya %98 oranında ZnO/CuO ile %2 oranında $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ şeklinde çözelti hazırlanmıştır.
- SILAR yöntemi tercih edilerek manyetik karıştırıcı 550 rpm'e ayarlanarak ve 90°C sıcaklık ayarı sabitlenerek 25 turla katkılı ince filmler elde edilmiştir.

- Steril cam altlıklar 20 sn süresince çözeltide bekletilmiştir.
- Daha sonra saf suya alınarak 20 sn süresince bekletilmiştir.
- Bir kez daha cam altlıklar çözeltiye, ardından saf suya alınarak her birinde 20'şer saniye bekletilmek suretiyle çevrim tamamlanmıştır. Her çevrimin ardından 20 sn süresince altlıklar kurulanmıştır. Böylece bir tur gerçekleşmiştir.
- İşlem 25 kez tekrarlanarak 25 tur yapılmıştır.

3.2.5. Üretilen Filmlerin Tavlanması

Cam altlıklar üzerine hazırlanan katkısız, %1 ve %2 Mg katkılı ZnO/CuO ince filmlerinin üzerinde tavlamanın optiksel, elektriksel, morfolojik ve yapısal etkilerini incelemek üzere hazırlanan ince filmler 30 dakika süresince 200°C de tavlانmıştır.

3.2.6. Ter Numunelerinin Üretilmesi

Kullandığımız ter numuneleri, ağırlık/hacim oranlarına bağlı olarak % 0.5 sodyum klorür (VWR), % 0.1 potasyum klorür (VWR), % 0.1 laktik asit (VWR) ve % 0.1 üre içerecek şekilde EN1811:2012 standartlarına uygun olarak 15.7 mM, 39.3 mM, 78.60 mM ve 131.00 mM ve 393.00 mM olmak üzere 5 farklı konsantrasyonda hazırlanmış ve kullanılmıştır.

3.2.7. Terleme Düzeyi Tayini İşlemi

Katkısız, %1 Mg katkılı ve %2 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmleri üzerine farklı konsantrasyonlarda hazırlanan yapay ter numuneleri akım-zaman (I-t) ölçüm cihazına bağlandı. Sabit gerilim altında, 300 saniye süresince I-t değişimi gözlenmiş ve ardından üzerine 40 µL ter damlatılan numunenin akım değişimi 300 saniye daha izlenerek kayıt altına alınmıştır. Filmlerin bu gözleme dayanarak yapılan algılama hesaplamasında aşağıdaki formülden faydalanılmıştır:

$$S = \frac{I_i}{I_{nom}} - 1 \quad (3.3)$$

Formülde S algılamayı (sensivity) ifade ederken, I_{nom} boş numunenin akım değerini, I_i numuneye ter konsantresi damlatıldıktan sonraki akım değerini göstermektedir (Ahlers ve ark. 2005)

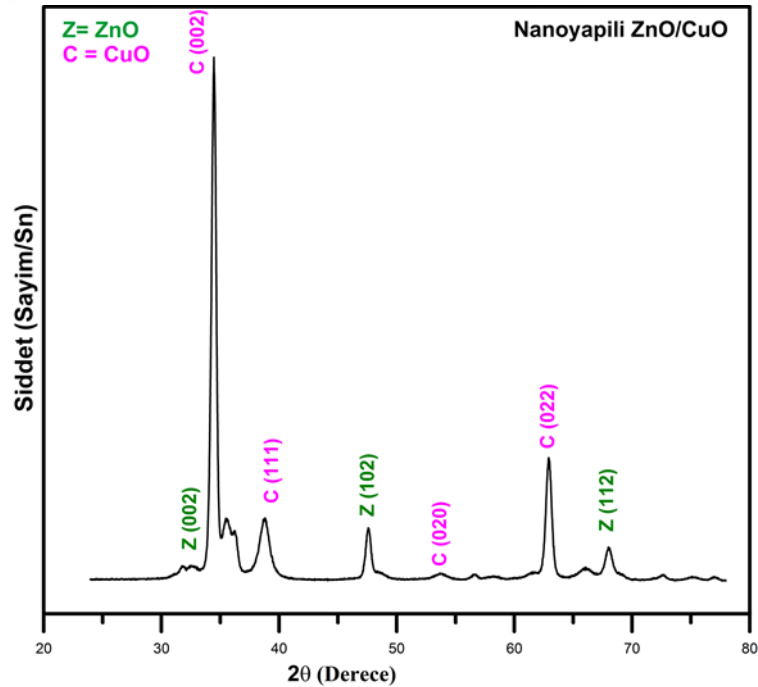


4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu çalışmada SILAR yöntemi kullanılarak 250°C’ de tavllanmış katkısız, %1 ve %2 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit filmler hazırladık. Hazırladığımız filmlerin özelliklerini ve ter konsantrasyonuna verdikleri tepkileri inceledik. Hazırladığımız filmlerin, yapısal özelliklerini X ışını difraksiyonu(XRD), yüzey morfolojisini taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile optik özelliklerini UV Vis ile ve elementel kompozisyonunu EDS ile değerlendirdik. Beş farklı ter konsantrasyonlarına verdikleri tepki ölçümünü amperometrik yöntem (I-t ölçümü) ile gerçekleştirdik.

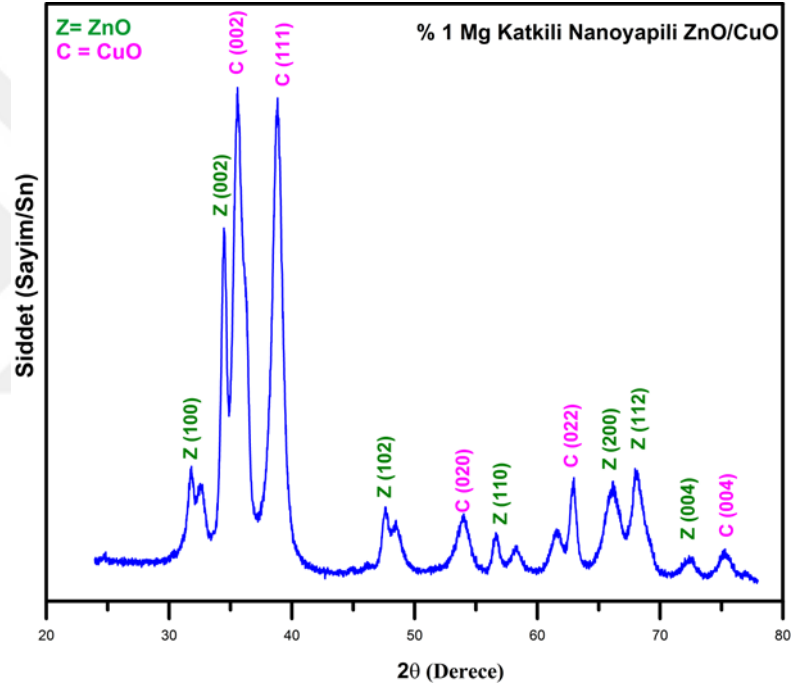
4.1. Katkısız ve Mg Katkılı ZnO/CuO kompozit yapıların XRD Analizlerinden Elde Edilen Bulgular

Çalışmalarımızın sonucunda elde ettiğimiz katkısız, %1 ve %2 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmlerinin yapısal özellikleri XRD metodu ile incelenmiş ve bu inceleme sonucunda şekil 4.1, şekil 4.2, şekil 4.3 ve şekil 4.4’deki bulgular elde edilmiştir.

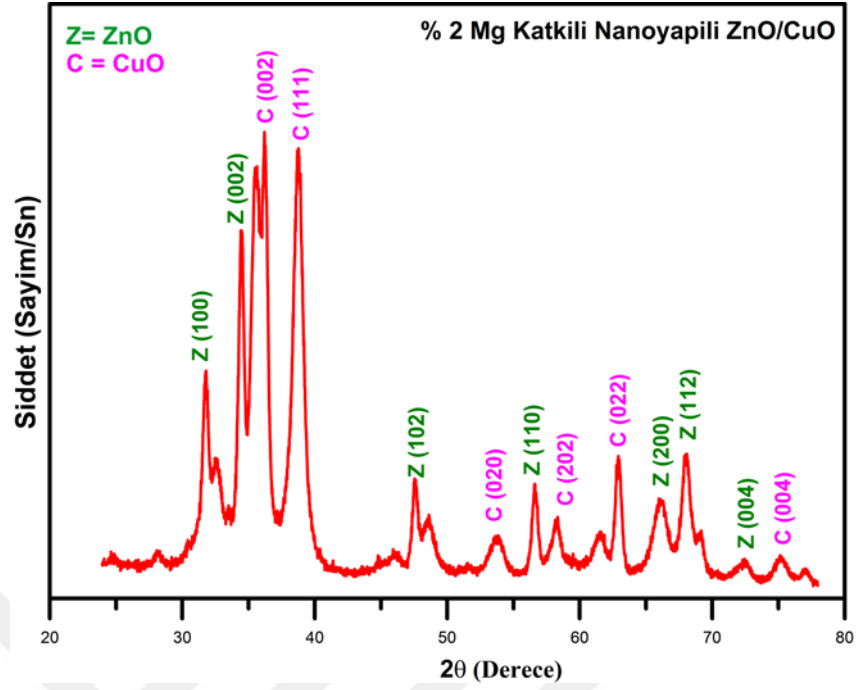


Şekil 4.1. Katkısız ZnO/CuO kompozit ince film yapısına ait XRD grafiği

Şekil 4.1'e bakıldığında katkısız ZnO/CuO kompozit film içerisinde Cu ve Zn atomlarının yer bulabildiği görülmekte ve CuO için (002), (111), (020) ve (022) tanılayıcı düzlemlerinden yansımalar olduğu X ışını kırınımı grafiğinde fark edilmektedir. Aynı zamanda ZnO için (002), (102) ve (112) tanılayıcı düzlemlerden yansıma olduğu X- ışını kırınımı grafiğinde gözlenmektedir. ZnO nun altıgen ve CuO' nun monoklinik yapısı JCPDS (card numbers 01-080-0075 ve 00-045-0937) verileriyle örtüşmektedir. Farklı düzlemlerden yansıma olması polikristal yapıyı destekler niteliktedir. Veriler ışığında nanokompozit ZnO/CuO yapısının başarıyla gerçekleştiğini söyleyebiliriz (Şahin ve Kaya, 2021).

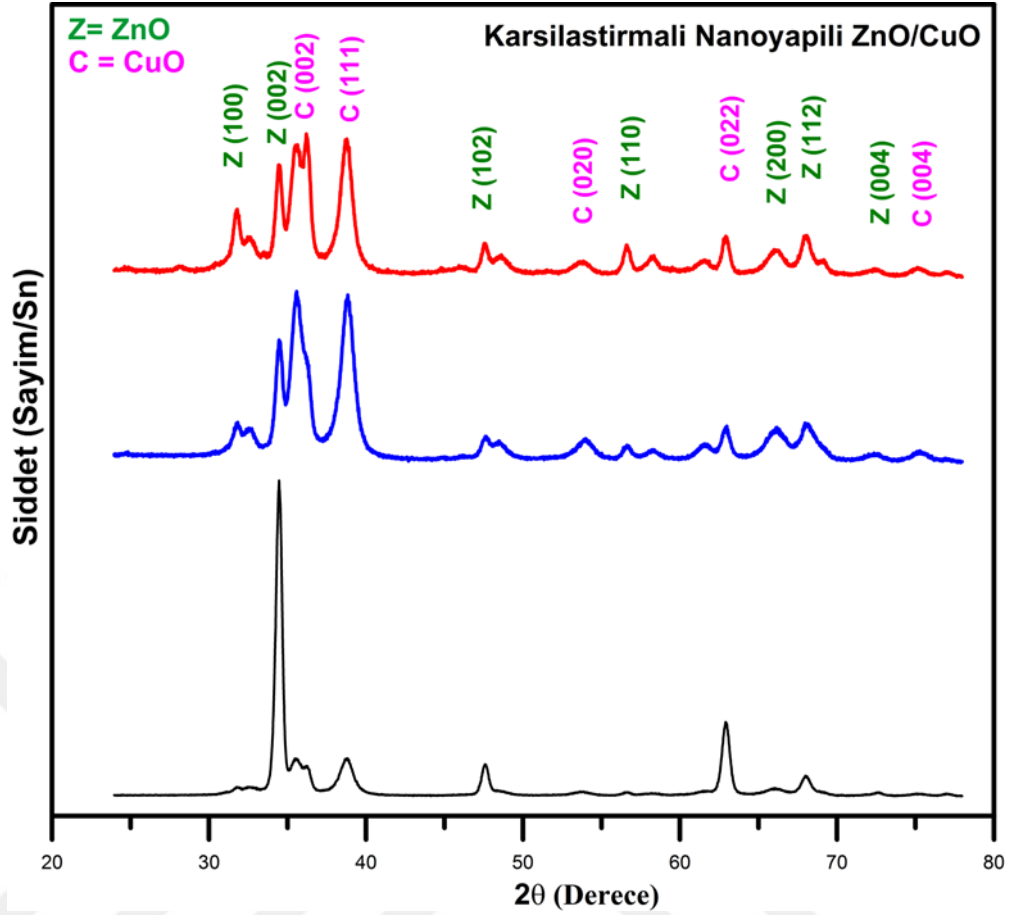


Şekil 4.2. %1 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısına ait XRD grafiği



Şekil 4.3. %2 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısına ait XRD grafiği

Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'deki X ışını kırınımı grafiklerinde katkısız ZnO/CuO nanokompozit yapıda gözlenen düzlem yansımalarının bazı piklerinin keskinleşerek arttığı ve bazı piklerin sönümlendiği gözlemlenmektedir. Bu durum %1 ve %2 oranında ince film yapısına katkılanan Mg atomlarının kendine ait bir pik oluşturmayıp yapıya nüfuz ederek örgüde değişime sebep olduğunun bir göstergesidir (Coman ve ark,2014).



Şekil 4.4. Üretilen katkısız, %1 Mg ve %2 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapısına ait karşılaştırmalı XRD grafiği

Şekil 4.4' te Mg katkısına bağlı olarak Zn' ye ait (002) düzlem piki ile Cu'ya ait 022 düzlem pikinin pik şiddetlerinde azalmanın varlığı görülmektedir. Benzer şekilde Mg katkısına bağlı olarak pik şiddetlerinde azalma literatürdeki çalışmalarda da mevcuttur (Rauchdi ve ark, 2017).

Şekil 4.4'teki X ışını kırınımı grafiğinde katkısız , %1 ve %2 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit yapıları bir arada sunulmuştur. Kıyaslama değerlendirmeleri Şekil 4.4 'te daha belirgindir. En fazla yansıma yapan düzleme bakılarak malzemenin cinsi; Debye Scherrer denklemi kullanılarak kristalit boyutu ve bu parametreler göz önünde bulundurularak kristallenme kalitesi ortaya çıkar.

Bir XRD grafiğinde pik yüksekliği ve pik yarı yükseklik genişliği, numunenin kristallenmesi hakkında bilgi verir. İyi bir kristallenme için pik yüksekliğinin fazla, pik yarı yükseklik genişliğinin ise az olması gerekir. Hazırlanan örneğin tek kristalden oluşması veya malzeme polikristal ise kristal boyutlarının büyük olması iyi kristallenme

anlamına gelmektedir. Kristal boyutlarının hesaplanması ise Debye Scherrer denklemi kullanılarak yapılır:

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

Yukarıdaki Debye Scherrer denklemi olup, Denklemden, D kristal boyutunu, K sabiti, λ X ışını dalga boyunu ($1.54 \text{ \AA}$), β pik yarı yüksek genişliğini ve θ X ışını difraksiyonunu ifade eder (Şahin, 2019).

Çizelge 4.1. Katkısız ve Mg katkılı ZnO/CuO ince filmlerinin kristalit boyutları değerleri çizelgesi

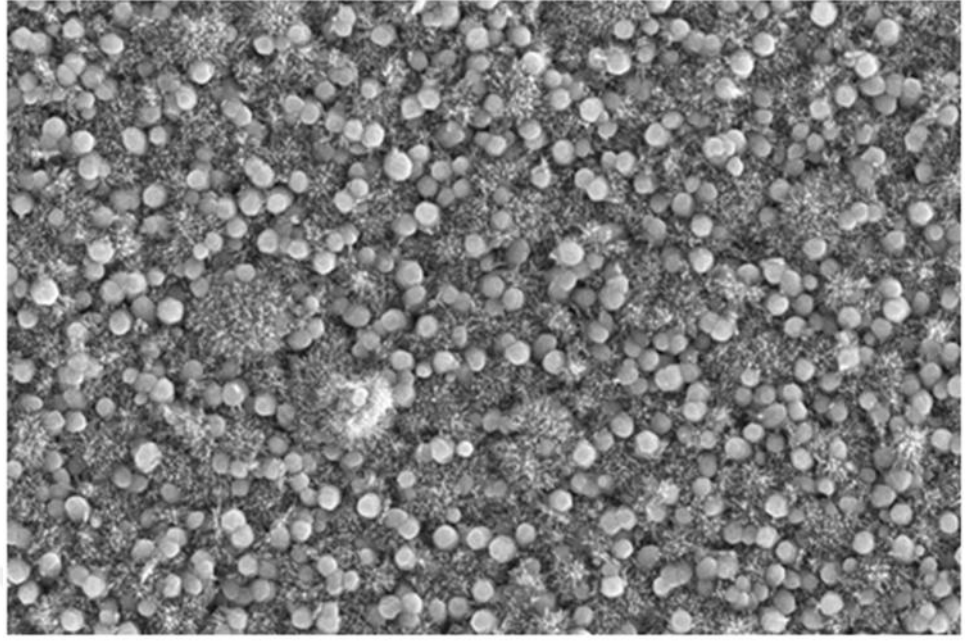
Numune İsmi	Kristal Boyutu (nm)
Katkısız ZnO/CuO	15.90
%1 Mg:ZnO/CuO	16.56
%2 Mg:ZnO/CuO	17.18

Çizelge 4.1’ de hesaplanan kristalit boyutu değerleri verilmiştir. Kristalit boyutundaki bu küçük değişim, Mg iyonlarının gerek ZnO ve gerekse CuO’nun örgü sabiti içerisinde kendisine yer edinebildiğini gösterir. Bu durum literatürde de farklı çalışmalarda gözlemlenmiştir (Coman ve ark, 2014; Gürbüz ve ark, 2018).

Benzer şekilde FESEM görüntüleri de yapıdaki bu değişimin varlığını ortaya koymaktadır.

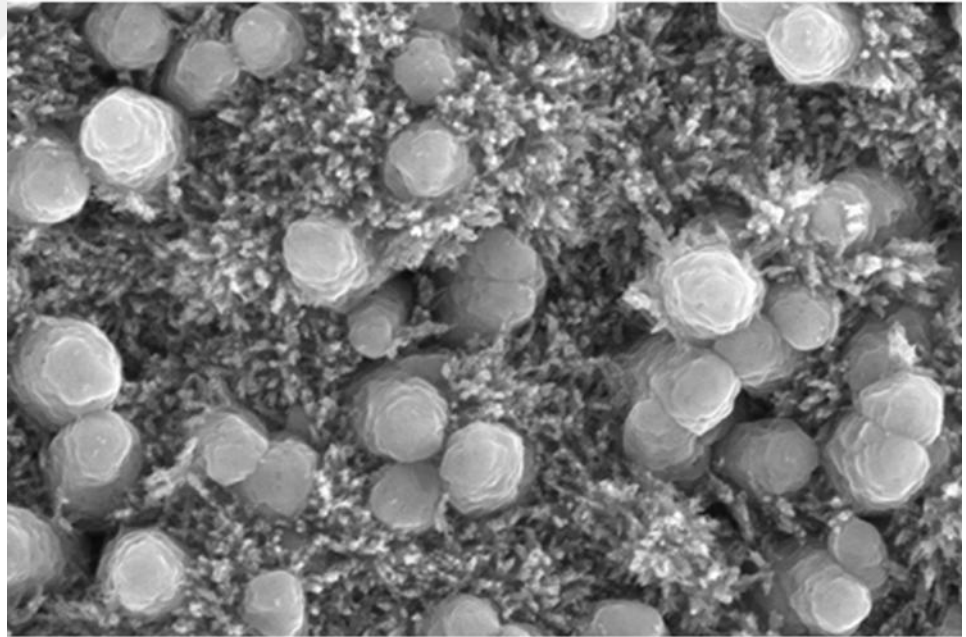
4.2. Katkısız ve Mg Katkılı ZnO/CuO İnce Film Yapıların FESEM Görüntüleri

Şekil 4.5. ve 4.6’ da katkısız, 4.7. ve 4.8’ de %1 Mg katkılı, 4.9 ve 4. 10’da %2 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmlerin $1\mu\text{m}$ ölçekteki 25.000 ve 100.000 X büyütülmüş SEM görüntüleri verilmiştir.



1 µm

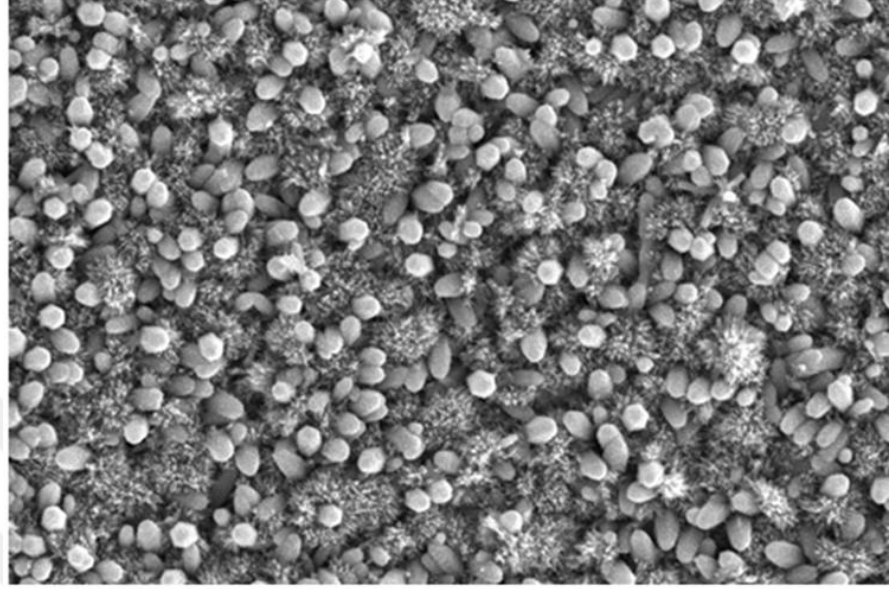
Şekil 4.5. Katkısız ZnO/CuO kompozit ince filminin 25 KX büyütülmüş FESEM görüntüsü



0,5 µm

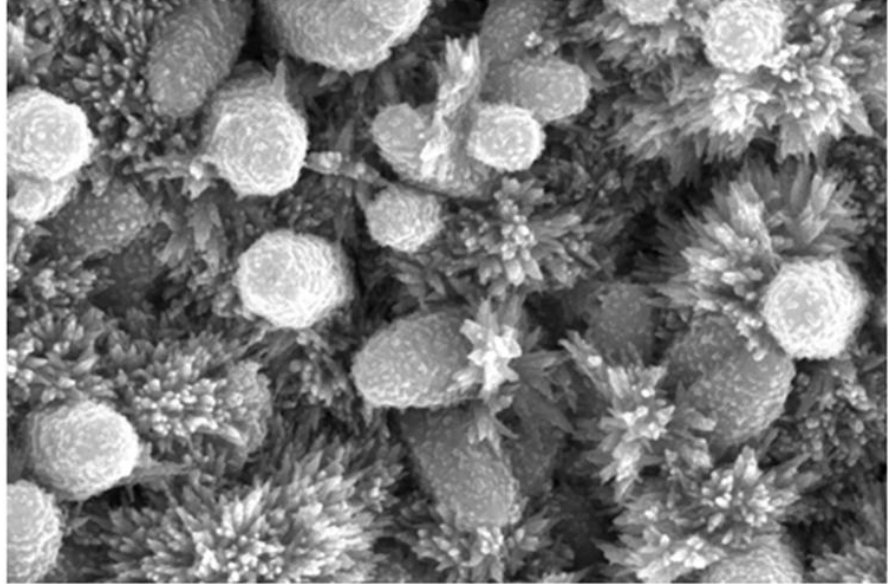
Şekil 4.6. ZnO/CuO kompozit ince filminin 100 KX büyütülmüş FESEM görüntüsü

Şekil 4.5 ve 4.6'ya bakıldığında katkısız ZnO/CuO yapısı, cam altlığın yüzeyini tamamen kaplayarak yoğun bir kompozit bir yapı oluşturmuştur.



1 μm

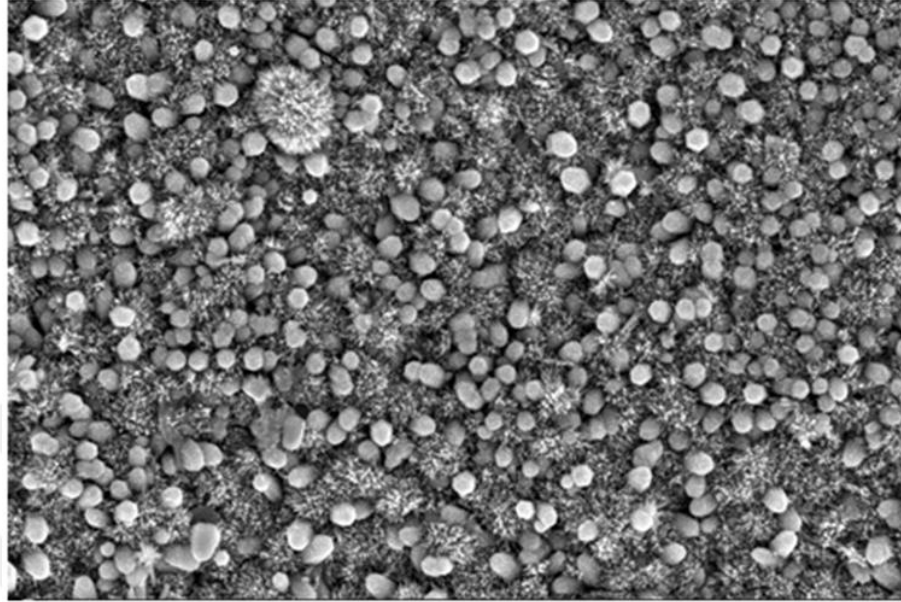
Şekil 4.7. %1 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filminin 25 KX büyütülmüş FESEM görüntüsü



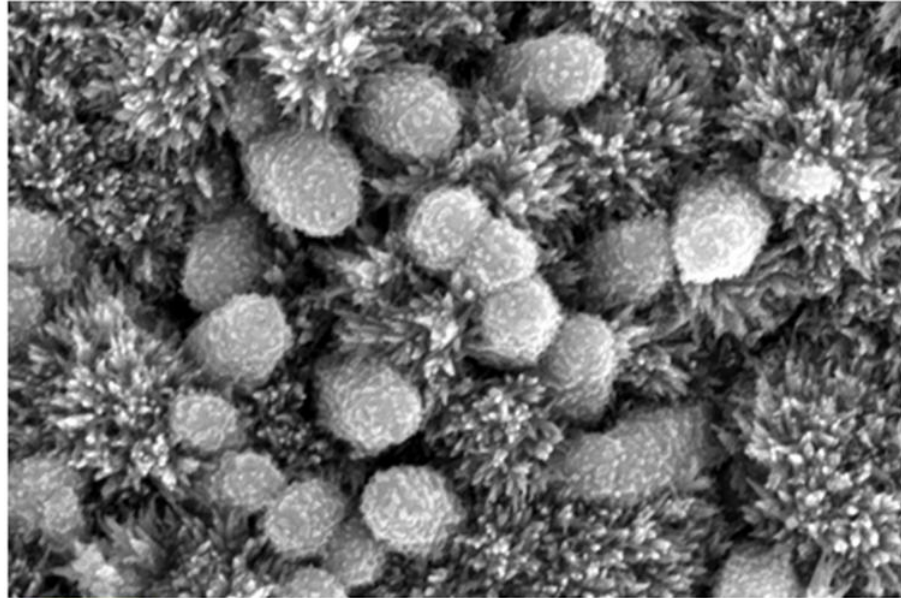
0,5 μm

Şekil 4.8. %1 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filminin 100 KX büyütülmüş FESEM görüntüsü

Şekil 4.7 ve 4.8’ de Mg katkısının yapıyı daha sıkı hale getirdiği gözlenmektedir.

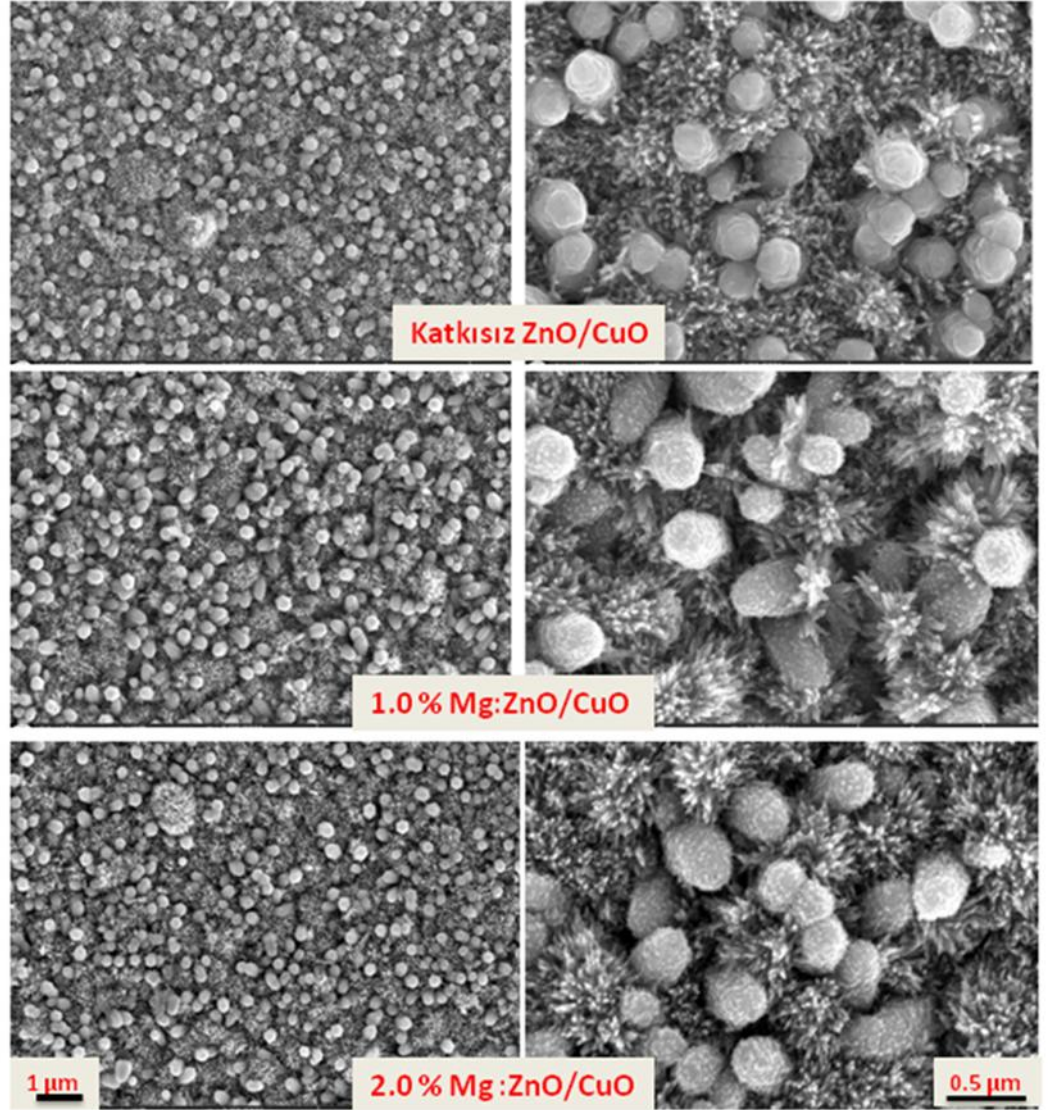


Şekil 4.9. %2 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filminin 25 KX büyütülmüş FESEM görüntüsü



Şekil 4.10. %2 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filminin 100 KX büyütülmüş FESEM görüntüsü

Şekil 4.9 ve 4.10' a bakıldığında Mg katkısının yapıya olumlu bir etki yaparak taneciklerin daha sıkı bir görünüm kazanmalarında yardımcı olduğu anlaşılmaktadır. Katkısız , %1 ve %2 Mg katkılı ince film örneklerinde çatlak gözlenmemektedir.



Şekil 4.11. Katkısız ve Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmlerinin FESEM görüntüleri

Şekil 4.11'de her ne kadar genel olarak homojen bir dağılım gözlenirse de yer yer boşluk oluşumu, belirli noktalarda yığılmalar da gözlenebilmektedir. Bu durumun, yapıya katkılanan malzemeyle ev sahibi malzeme arasındaki elektron alış verişi isteklerinin ve malzemelerin iyonik yarı çaplarının farklılığının yapıda oluşturduğu stres sebebiyle olması ihtimal dahilindedir (Gürbüz ve Şahin, 2018; Şahin, 2019; Dinç, 2020

). Mg katkısı film morfolojisini değiştirerek, kristal boyutuna etki etmiş ve yapıya daha sıkı bir özellik kazandırmıştır.

ZnO/CuO yüzey özelliklerindeki bu değişim, film büyütme zeltisindeki Mg konsantrasyonunun bir sonucu olup, bu değişimin varlığını XRD sonuçları da desteklemektedir (Vinoth ve ark, 2018; Gul ve ark, 2019).

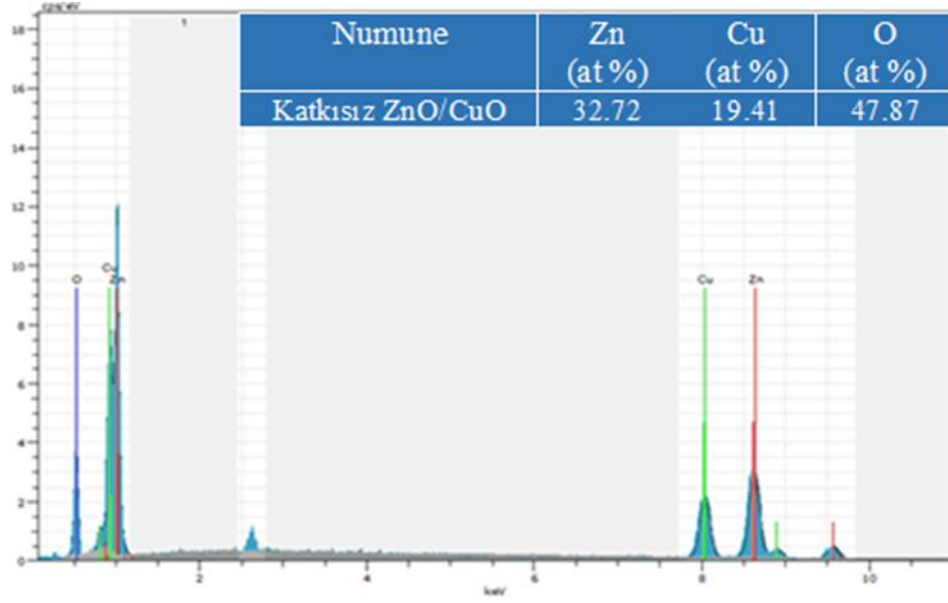
Çizelge 4.2. Katkısız, Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmlerinin, film kalınlığı değerleri izelgesi

Numune İsmi	Film Kalınlığı
	μm
Katkısız ZnO/CuO	1.71
%1 Mg: ZnO/CuO	1.48
%2 Mg: ZnO/CuO	1.36

Katkılanan Mg atomuyla ev sahibi atomlar olan Zn ve Cu ‘nun, elektron alıp vermeleri (elektronegativite) ve bununla birlikte atomik çaplarının farklılığının bir sonucudur. Çizelge 4.2’de Mg iyonlarının ZnO/CuO yapısına nüfus etmesinin bir sonucu olarak ta film kalınlığında 1.71’den 1.36 μm ’ye kadar bir azalmanın varlığı görülmektedir.

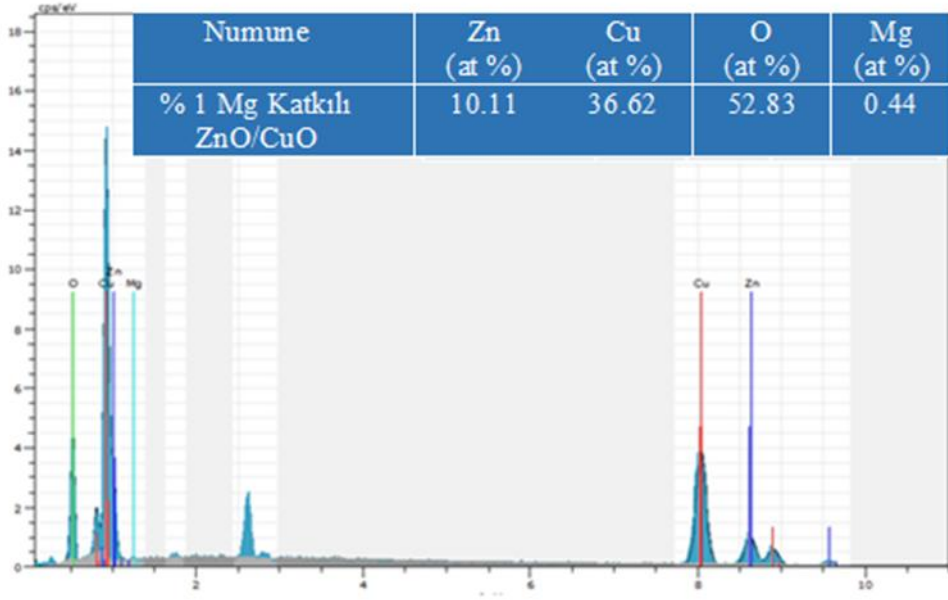
4.3. Katkısız ve Mg Katkılı ZnO/CuO İnce Film Yapıların EDS Analiz Sonuçları

SILAR yöntemi kullanarak hazırlamış olduğumuz katkısız, %1 ve %2 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmlerin hangi elementten ne oranda içerdiği bilgisi için EDS analiz sonuçlarına bakıldı.



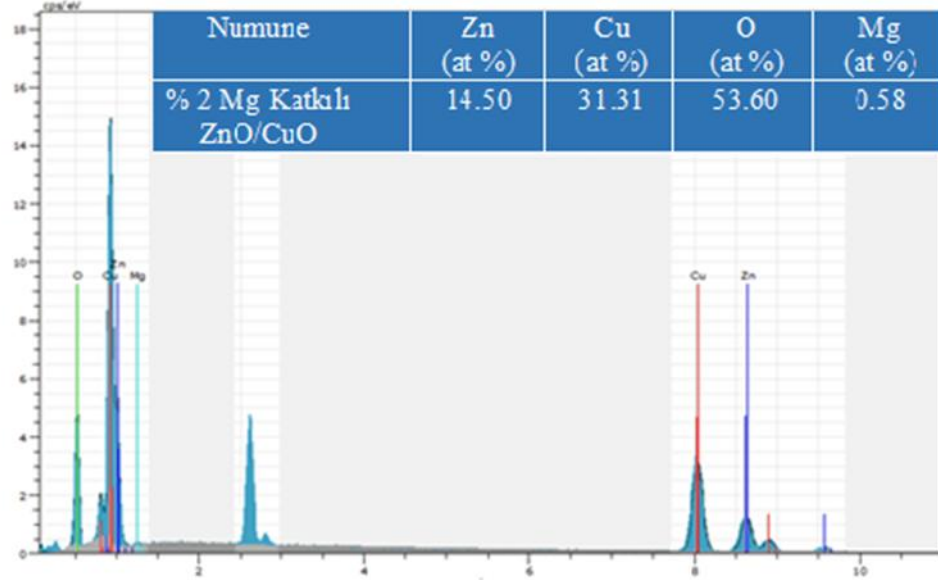
Şekil 4.12. Katkısız ZnO/CuO kompozit ince filminin EDS analiz grafiği

Şekil 4.12’de katkısız ZnO/CuO ince film EDS grafiğinde, Zn oranı % 32.72, Cu oranı % 19.41 ve O oranı % 47.87 olarak yapıda yer almıştır.



Şekil 4.13. %1 Mg Katkılı ZnO/CuO kompozit ince filminin EDS analiz grafiği

Şekil 4.13’de %1 Mg katkılı ZnO/CuO ince film EDS grafiğinde, Zn oranı % 10.11, Cu oranı % 36.62, O oranı % 52.83 ve Mg oranı % 0.44 olarak yapıda yer almıştır.



Şekil 4.14. %2 Mg Katkılı ZnO/CuO kompozit ince filminin EDS analiz grafiği

Şekil 4.14’de Mg katkılı ZnO/CuO ince film EDS grafiğinde, Zn oranı % 14.50, Cu oranı % 31.31, O oranı % 53.60 ve Mg oranı % 0.58 olarak yapıda yer almıştır. Bu sonuç yapıya Mg katkılama işleminin olumlu sonuçlandığını göstermektedir.

4.4. Katkısız ve Mg Katkılı ZnO/CuO Kompozit İnce Film Yapıların AFM Analiz Sonuçları

Katkısız, %1 ve %2 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmlerin yüzey morfolojisi FESEM ‘e ilaveten Atomik Kuvvet Mikroskobu ile analiz edilmiştir.

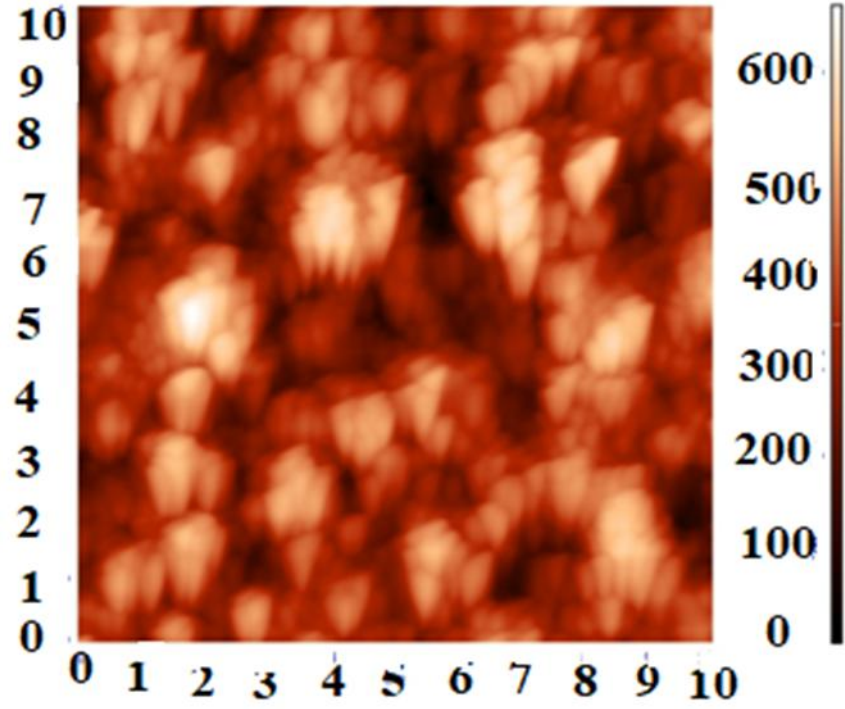
İnce filmlerin yüzey yapısının tespitinde de Atomik Kuvvet Mikroskobundan faydalanılmaktadır. Oluşturulan ince filmde tanelerin varlığı ve boyutları, taneler arası boşluklar, filmlerin poli kristal yapıda olup olmadığı, numune yüksekliği baz alınarak hangi tip büyüme gerçekleştiği, yüzey homojenliği AFM sayesinde gözlenebilmektedir (Ketenci, 2010).

Çizelge 4.3. Katkısız ve Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmlerinin yüzey pürüzlülüğü ve entropi değerleri çizelgesi

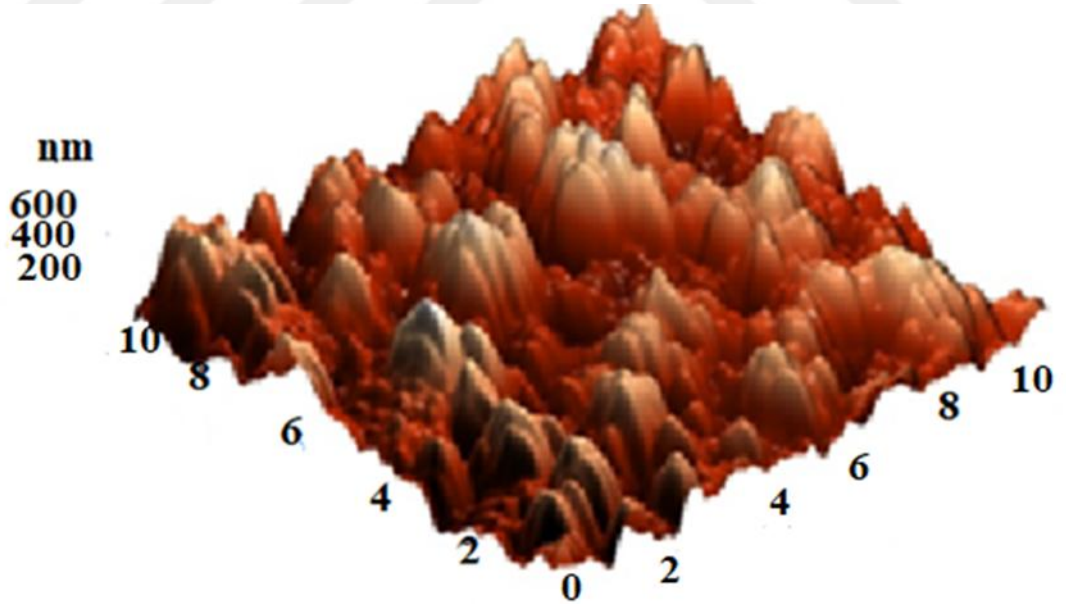
Numune İsmi	Sa nm	Sq nm	Entropi
Katkısız ZnO/CuO	85.16	103.78	11.99
%1 Mg:ZnO/CuO	73.30	91.72	11.83
%2 Mg:ZnO/CuO	71.75	91.28	11.81

İşlenmiş parçaların yüzeyleri tepeler ve çukurlardan oluşan bir dizi içerir. Bu durum yüzey üzerinde derinlik, yükseklik ve aralıklar olarak gözlenir ve bu pürüzlülük oluşturur. Bu gözlem sırasında AFM cihazı ile yapıldığında numunenin yüzey pürüzlülüğü ortaya çıkar. Sa parametresi, yüzeyin aritmetik ortalamasına kıyasla her noktanın yükseklik farkını ifade etmektedir. Katkısız ZnO/CuO ince filmde, Sa değeri 85.16 nm iken, %1 Mg katkılıda 73.30 ve %2 katkılıda 71.75 nm olarak ölçülmüştür. Bu durumda yüzeyin aritmetik ortalamasına kıyasla yüksekliğin azaldığını, dolayısıyla pürüzlülüğün azaldığını sayısal olarak değerlendirebiliriz. Sq parametresi, ortalama yüksekliğin karekökünü ifade eder. Bu parametre ortalama düzlemden uzaklığın yani yüksekliklerin standart sapmasıdır. Katkısız ZnO/CuO ince filminde, Sq değeri 103.78 nm iken, %1 Mg katkılıda 91.72 ve %2 katkılıda 91.28 nm olarak ölçülmüştür. Çizelge 4.3 'de Sq parametresinin azaldığı gözlenmektedir. Sz parametresi ise, numune yüzeyindeki en yüksek nokta ile en alçak nokta arasındaki farkı ifade etmektedir. Entropi parametresi, moleküler düzensizliği ifade eder. Katkısız ZnO/CuO ince filmde, entropi değeri 11.99 iken, %1 Mg katkılıda 11.83 ve %2 katkılıda 11.81 olarak ölçülmüştür. Katkı oranı arttıkça numunedeki moleküler düzensizlik oranı azalmıştır.

Yaptığımız çalışma, yüksek oranda ter algılayıcı ince film yapıların tasarımı ile ilgilidir. Bu çalışmada terin algılanmasını kolaylaştıracak mekanizma son derece önem kazanmaktadır. Ter damlaları, suyu seven hidrofilik yüzeylerde daha kolay yayılarak algılayıcı sistemin hızlı ve doğru sonuç vermesine katkıda bulunacaktır (Wang ve ark, 2004). Hidrofilik yüzeyi oluşturabilmek ise temas yüzey açısını 90° 'den küçük yapmakla mümkündür. Bunu sağlayabilmek için yüzey pürüzlülüğünün azalması önem kazanmaktadır (Asomoah ve ark, 2018; Wang ve ark, 2020; Bayer ve Megaridis, 2006).

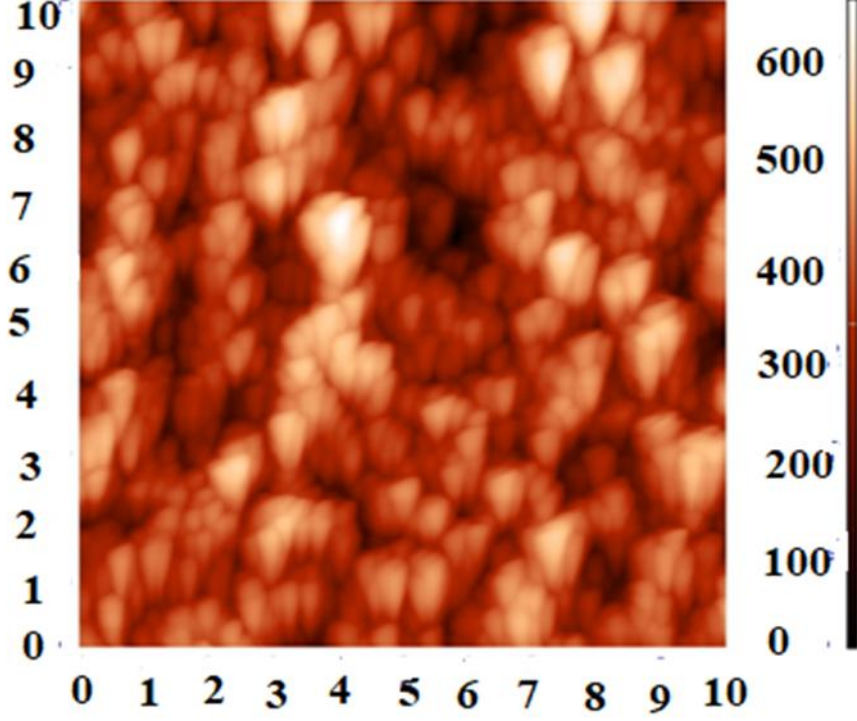


Şekil 4.15. Katkısız ZnO/CuO kompozit ince filmine ait iki boyutlu (2D) ve 10x10 μm ölçekli AFM görüntüsü

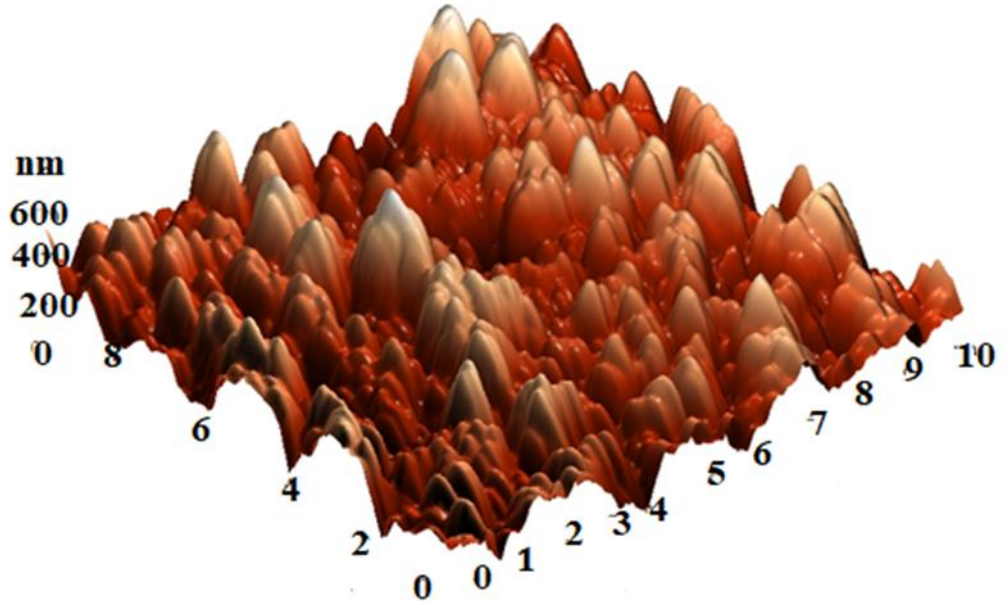


Şekil 4.16. Katkısız ZnO/CuO kompozit ince filmine ait üç boyutlu (3D) ve 10x10 μm ölçekli AFM görüntüsü

Şekil 4.15 ve 4.16 'da katkısız ZnO/CuO ince filmlerin AFM analizleri ile elde edilen yüzey morfolojileri verilmiştir. Taranan alan $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ olarak ifade edilmiştir.

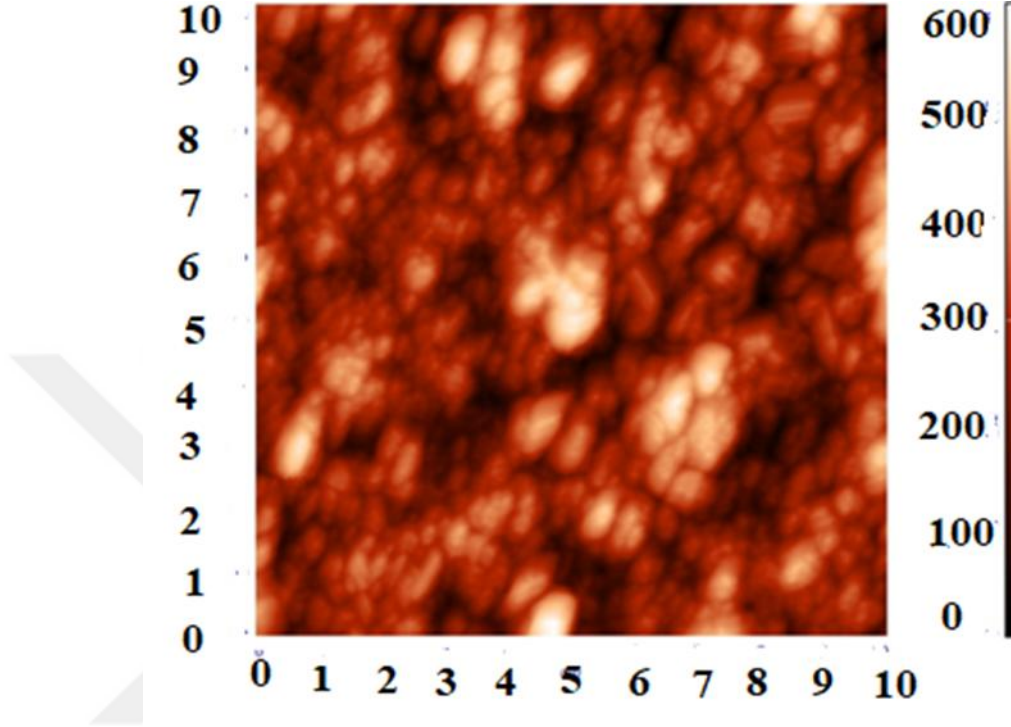


Şekil 4.17. %1 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait iki boyutlu (2D) ve $10 \times 10 \mu\text{m}$ ölçekli AFM görüntüsü

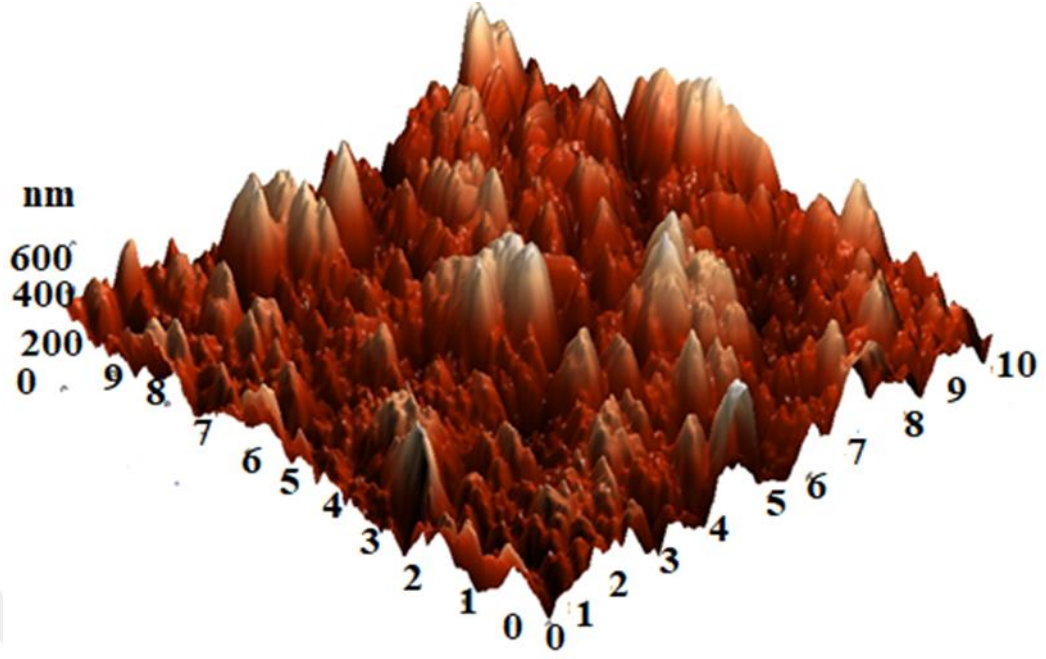


Şekil 4.18. %1 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait üç boyutlu (3D) ve $10 \times 10 \mu\text{m}$ ölçekli AFM görüntüsü

Şekil 4.17 ve 4.18’de %1 Mg katkılı ZnO/CuO ince filmlerin AFM analizleri ile elde edilen yüzey morfolojileri verilmiştir. Taranan alan $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ olarak ifade edilmiştir.



Şekil 4.19. %2 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait iki boyutlu (2D) ve $10 \times 10 \mu\text{m}$ ölçekli AFM görüntüsü



Şekil 4.20. %2 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait üç boyutlu (3D) ve 10x10 μm ölçekli AFM görüntüsü

Şekil 4.19 ve 4.20’de %2 Mg katkılı ZnO/CuO ince filmlerin AFM analizleri ile elde edilen yüzey morfolojileri verilmiştir. Taranan alan 10x10 μm^2 olarak ifade edilmiştir.

Şekil 4.15, 4.16, 4.17, 4.18, 4.19 ve 4.20’de gözlenebileceği üzere katkı oranı arttıkça yüzey pürüzlülüğü ve düzensizlik azalmıştır. Mg katkılı ZnO/CuO kompozit filmlerinde katkılama oranının artması pürüzlülüğün azalmasında etkili olmuştur.

Gerek katkısız, gerekse katkılı numunelerin AFM sonuçlarına bakıldığında, yapının herhangi bir çatlak ya da göze çarpan büyük çukurlar içermediği gözlenmiştir. Literatürdeki çalışmalar, yüzey pürüzlülüğüyle algılama özelliği arasında önemli bir ilişkinin varlığını vurgulamaktadır. Zira artan pürüzlülük, gaz sensörü çalışmalarında yüzeye tutunan gaz moleküllerinin artmasına sebep olacağı için algılamadaki artışa karşılık gelirken, optik uygulamalarda yüzeyden fazla saçılma olmasına yol açmakta olup çok tercih edilmemektedir.(Gul ve ark, 2019; Kumar ve ark, 2017) Yüzey pürüzlülüğü sıvı örneklerin damlatılmasına dayalı algılayıcılar için yorumlandığında, damlatılan sıvı örneğiyle temas yüzeyi arasındaki kontakt açısını pürüzlülüğün doğrudan etkilediği görülmüştür. Pürüzlülük azaldıkça damlayla algılayıcı yüzey arasındaki temas miktarının arttığı ve algılamanın olumlu yönde etkilendiği

vurgulanmıştır. Bizim açıklamamızda da azalan pürüzlülüğün algılamayı olumlu yönde etkileyeceği düşünülmektedir.

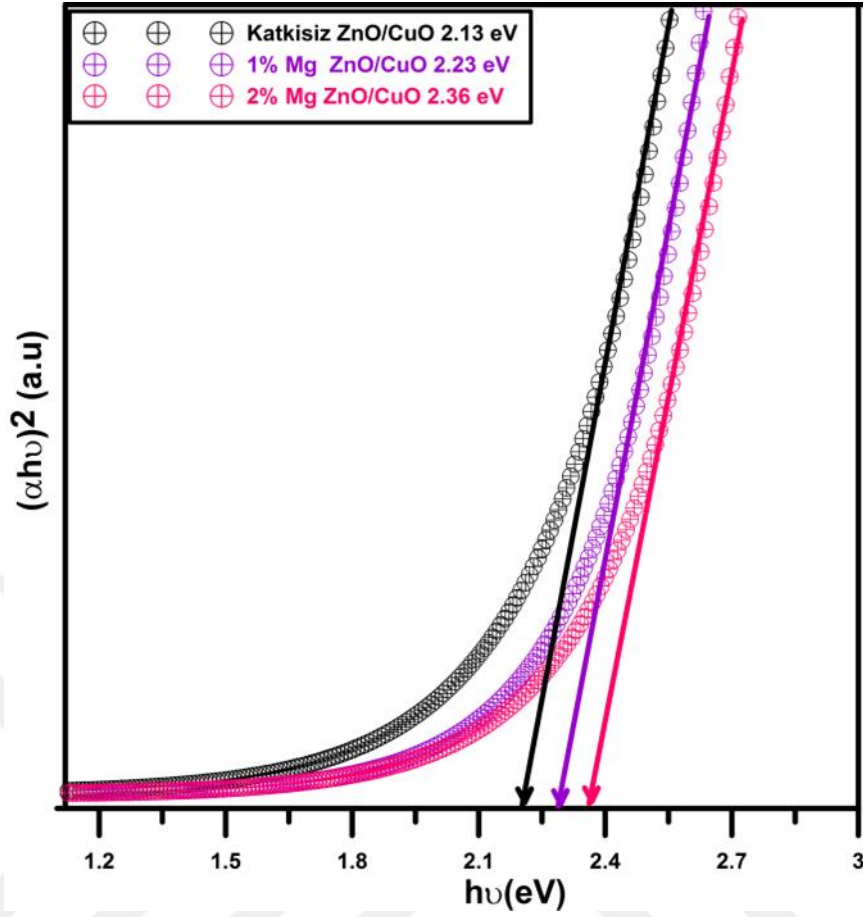
4.5. Katkısız ve Mg Katkılı ZnO/CuO Kompozit İnce Filmlerin UV-Vis. Analizlerinden Elde Edilen Bulgular

SILAR yöntemi uygulayarak hazırladığımız katkısız, %1 ve %2 Mg katkılı ZnO/CuO ince filmlerin optik özelliklerinin incelenmesi UV-Vis spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir.

Katkısız ve Mg katkılı ZnO/CuO ince filmlerin optik bant aralığını hesaplayabilmek için Tauc denklemini kullanıldı (Gülbüz ve ark, 2018):

$$(\alpha h \nu) = C(h \nu - E_g) \quad (4.2)$$

Burada C katsayısı bir sabit değer olup, α soğurma katsayısını ve $h \nu$ foton enerjisini ifade etmektedir.



Şekil 4.21. Katkısız ve Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmine ait optik bant aralığı grafiği

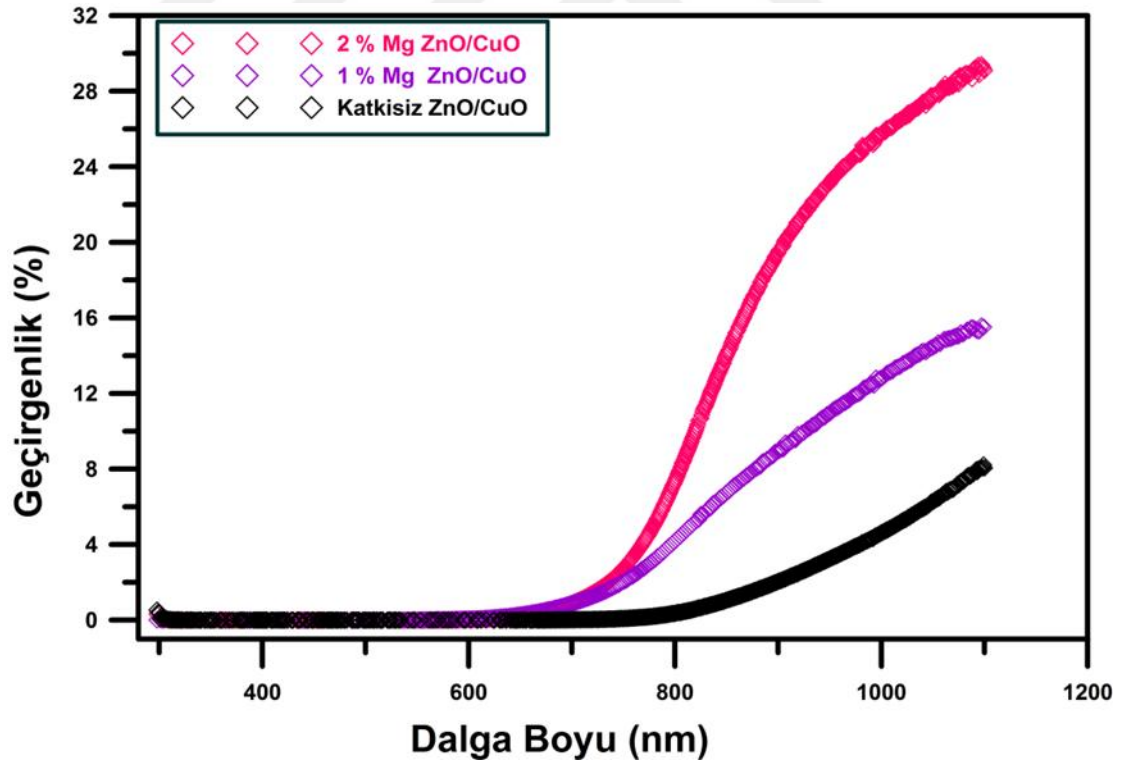
Çizelge 4.4. Katkısız ve Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmlerinin, bant aralığı değerleri çizelgesi

Numune İsmi	Bant Aralığı eV
Katkısız ZnO/CuO	2.13
%1 Mg: ZnO/CuO	2.23
%2 Mg: ZnO/CuO	2.36

Çizelge 4.4' de kaydedildiği üzere Mg katkılama oranı arttıkça film kalınlığı azalmış ve bant aralığı artmıştır. Katkılama oranıyla, bant aralığı arasında bağlantılı olarak gerçekleşen bu değişim, tanecik boyutu ve taneciklerin dağılımı ile ilişkilendirilebilir (Suwanboon ve Amornpitoksuk, 2011). Benzer şekilde artan Mg katkısının etkisiyle dalga boyundaki maviye kaymanın varlığı bazı araştırmacılar

tarafından da literatürde belirtilmiştir (Inbaraj ve Prince, 2018; Suwanboona ve Amornpitoksuk, 2012; Gürbüz ve ark, 2018). Nanoyapılarda değişen kristal boyutları optik özellikleri doğrudan etkiler. ‘Kuantum sınırlama’ etkisinden dolayı nanoyapılı malzemelerde enerji seviyeleri ayrıktır, sürekli değildir. Enerji seviyelerinin şeklinin değişimi, malzeme boyutu ile bağlantılıdır. XRD ile tespit edilen artan kristalit boyutu artan enerji aralığı ile ilişkilendirilebilir (Şahin ve Aydın, 2017). Yasak bant aralığı (Eg), bir malzemenin valans bandı ile iletkenlik bandı arasında kalan boşluktur. Bu boşluk yaklaşık 0.1-4 arasında ise malzeme yarıiletken olarak adlandırılır. (Kittel, C, 1986) Katkılama ile artış gösteren bant aralığı, Mg’ nin, malzemenin yarıiletkenlik özelliğinin düzenlenmesine katkıda bulunabileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.4’ te verilen optik bant aralığı değerleri şekil 4.21’ de grafiklerle desteklenmektedir. Mg katkısına bağlı olarak optik bant aralığında gözlenen bu artış farklı araştırmacılar tarafından yürütülen çalışmalarda da ortaya konmuştur (Devi ve ark, 2019; Inbaraj ve Prince, 2018; Suwanboon ve Amornpitoksuk, 2012).



Şekil 4.22. Katkısız ve Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafikleri

Katkısız ZnO/CuO örneğinin bant aralığı 2.13 eV iken, %1 Mg katkılı örnek için bu değer yaklaşık % 4.6 , %2 katkılı içinse %10.70 kadarlık bir artışa sebep olmuştur. Bant aralığındaki bu artış, katkılamaya bağlı olarak yapıdaki elektron hole boşluğunun oranındaki değişimle ilişkilendirilmiştir. (Dabir ve ark, 2020) Öte yandan magnezyum oksit (MgO) , 7.80 eV’luk bant aralığına sahip bir malzemedir. Yalın haldeki ZnO/CuO ise bu çalışmada 2.13 eV’ luk bir bant aralığına sahiptir. Bu nedenle katkılanan Mg oranına bağlı olarak bant aralığının artması beklenir (Young ve ark, 2015). Elde edilen bulgular da bu beklentinin doğruluğunu gösterir niteliktedir.

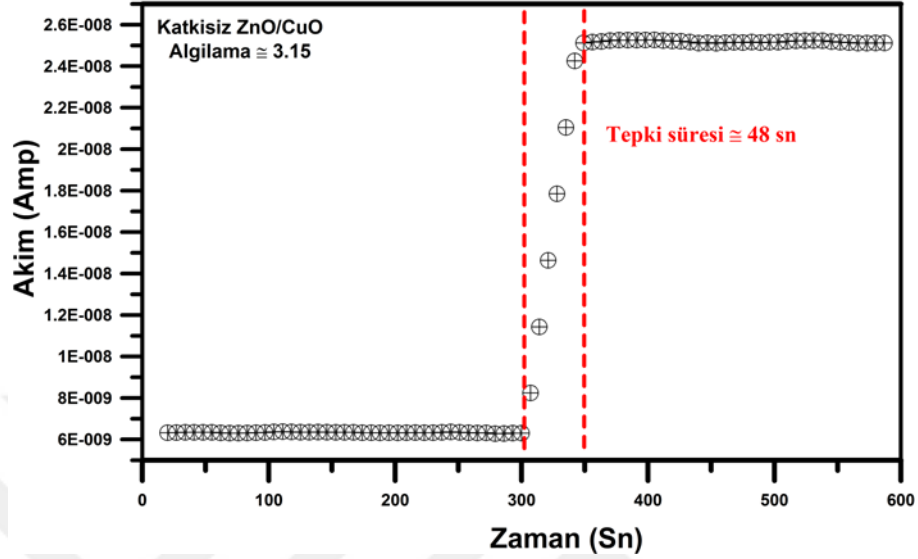
Katkısız , %1 ve %2 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmlerinin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik değerleri ayrı ayrı ölçülmüştür. Elde edilen grafik Şekil 4.22’de gösterilmiştir. Grafiğe göre katkısız ZnO/CuO kompozit filminin geçirgenliği yaklaşık % 8 civarında iken , %1 Mg katkılı numunenin geçirgenliği yaklaşık % 16 ve %2 Mg katkılı numunenin geçirgenliği yaklaşık % 30 olarak ölçümlenmiştir. Bu durum film kalınlığı ile ilişkilendirilebilir. Artan katkılama oranına bağlı olarak çizelge 4.3 ‘te gözleneceği üzere film kalınlığı azalmış ve film geçirgenliği artmıştır. Mg katkısına bağlı olarak optik film geçirgenliğinde gözlenen artış literatürdeki çalışmalarda da mevcuttur (Devi ve ark, 2019).

4.6. Katkısız ve Mg Katkılı ZnO/CuO Kompozit İnce Filmlerin Farklı Konsantrasyonlardaki Ter Örneklerini Algılama Özellikleri

Katkısız, %1 ve %2 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmlerin yalın ve beş farklı ter konsantrasyonu uygulanmış numuneleri için akım-zaman ölçümleri yapılmıştır. Akım-zaman ölçümlerine bağlı olarak tepki grafikleri oluşturulmuştur. Katkısız ve Mg katkılı ZnO/CuO ince filmlerine her seferinde sabit bir gerilim uygulanmış, yaklaşık 300 saniye beklendikten sonra 40µL suni ter damlatılmış ve 600 saniyelik ölçümler yapılmıştır. Uygulanan 5 farklı ter konsantrasyon değerleri 15.72, 39.30, 78.60, 131.00 ve 393.00 mM olarak belirlenmiştir. Akım- zaman grafik ölçümlerinden yola çıkılarak algılama ölçümleri hesaplamaları 3.3’ teki denklem kullanılarak yapılmıştır .

Formülde S algılamayı (sensivity) denklem kullanılarak hesaplanmış, hesaplama yaparken I_{nom} boş numunenin akım değeri, I_i numunun ter örneği damlatıldıktan sonraki akım değeri olarak kullanılmıştır.

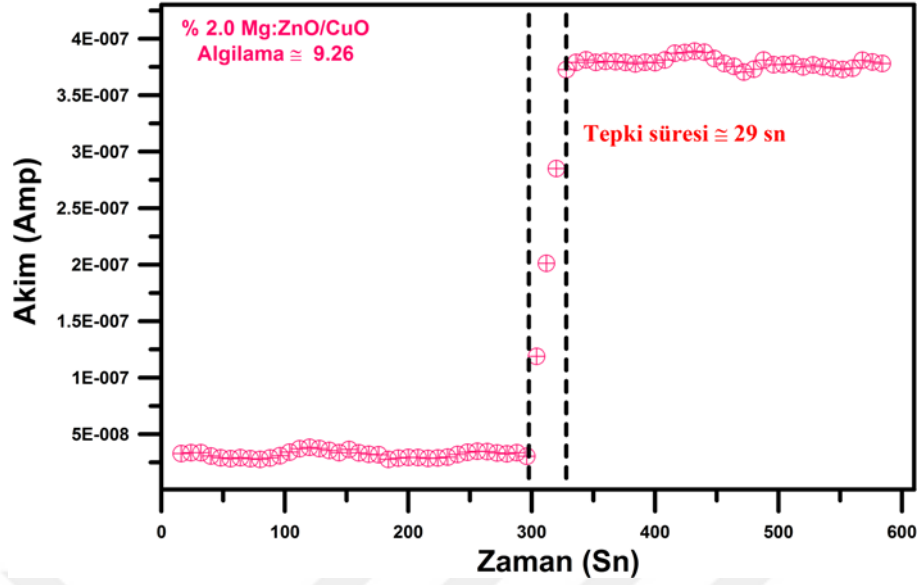
Bu şekilde katkısız ZnO/CuO numunesine 131.00 mM yapay ter örneği damlatılarak elde edilen akım-zaman (I-t) grafiği şu şekildedir.



Şekil 4.23. Katkısız ZnO/CuO ince filminin 131.00 mM suni ter konsantrasyonuna verdiği tepki

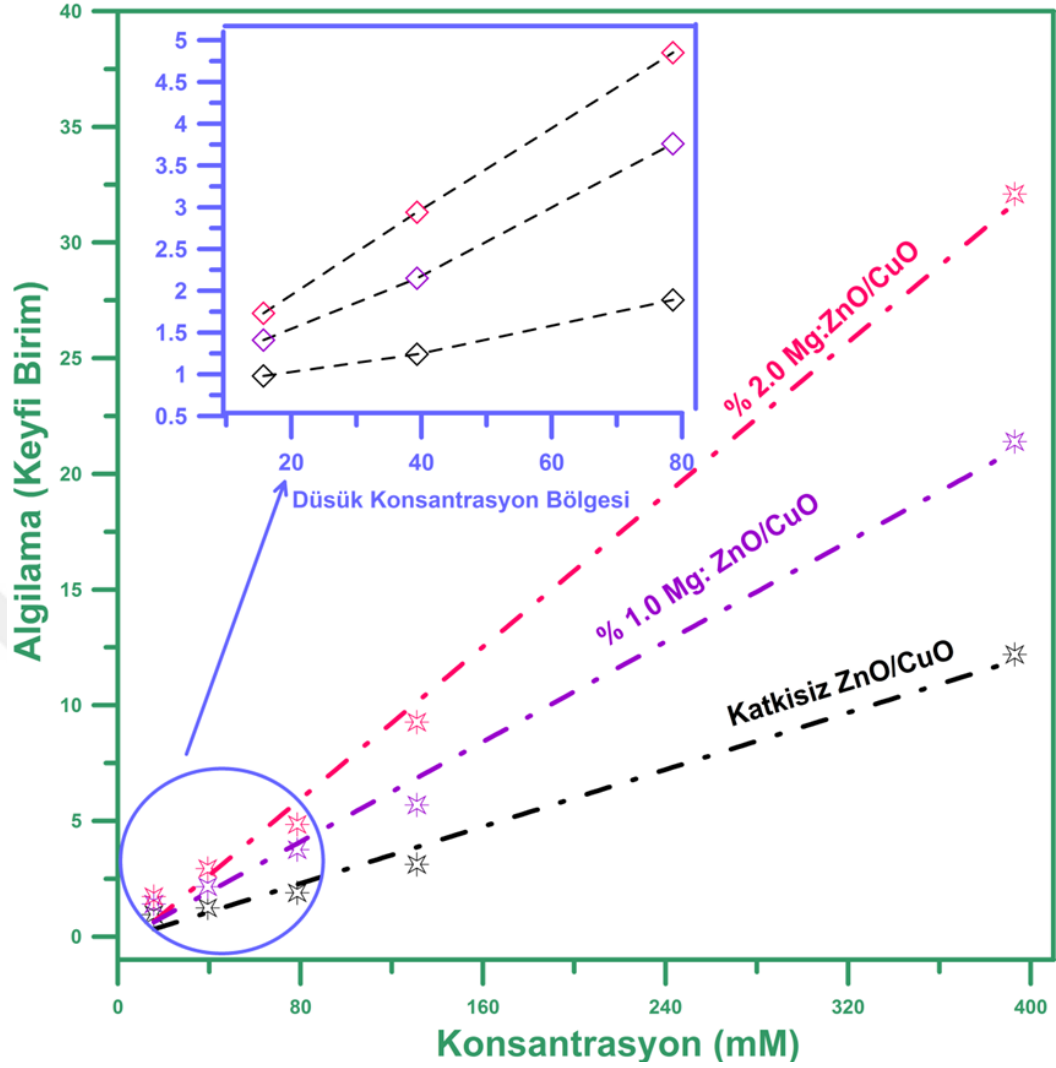
Şekilde görüldüğü üzere ter örneği damlatıldıktan sonra akımda ciddi bir artışın varlığı göze çarpmaktadır. Bu durum numunenin algılama özelliğinin olumluluğuna işaret eder.

Şekil 4.23' te katkısız ZnO/CuO ince film numunesinin tepki süresi 48 saniye olarak ölçümlenmiştir. Nanoyapılı, metal oksit ince filmler, artan yüzey-hacim oranları ile çözeltinin emilimini arttırarak önemli iletkenlik değişimlerine sebep olurlar.



Şekil 4.24. %2 Mg Katkılı ZnO/CuO ince filmlerin 131.00 mM suni ter konsantrasyonuna verdiği tepki

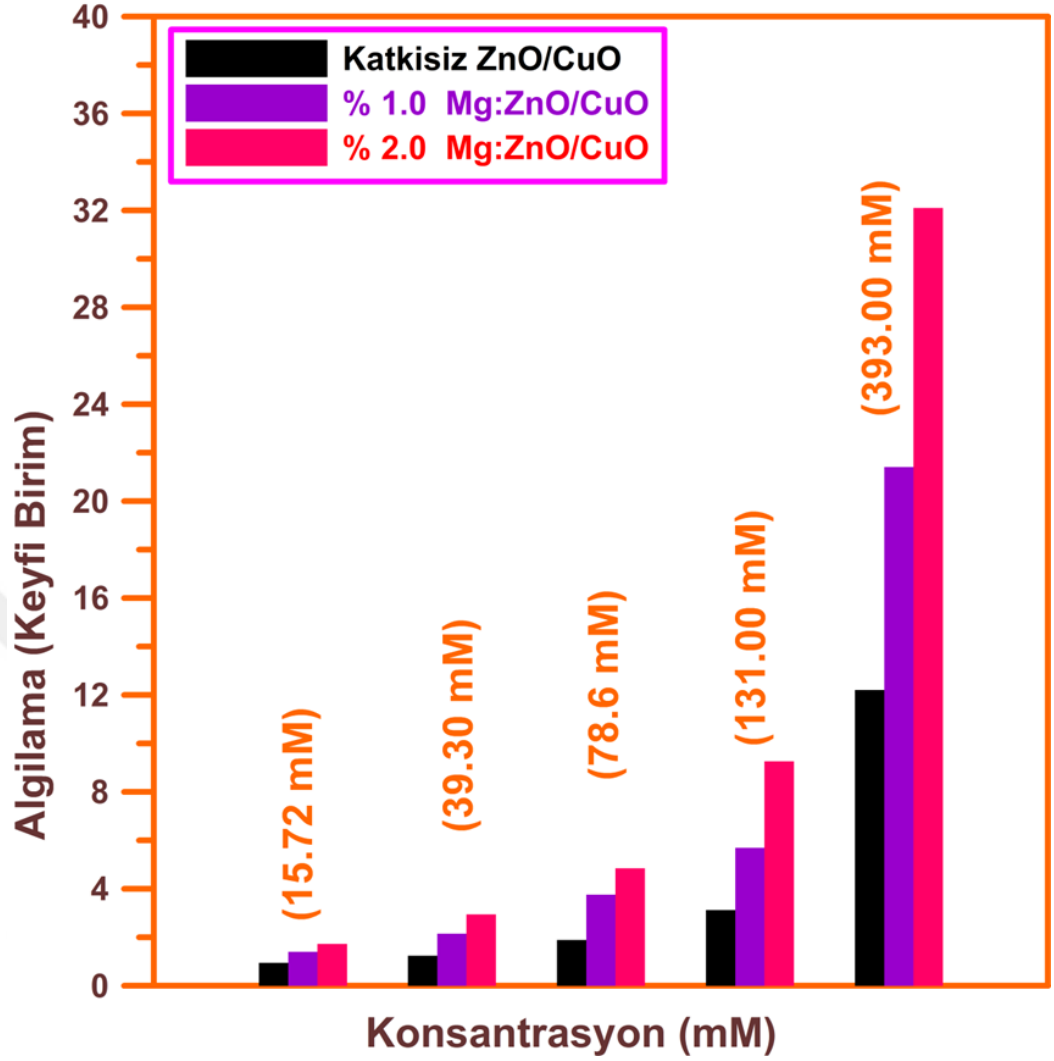
Aynı şekilde %2 Mg katkılı ZnO/CuO numunesine 131.00 mM ter örneği damlatıldıktan sonra akım değerinde ciddi bir artış olmuştur. Şekil 4.24' te katkısız ZnO/CuO ince film numunesinin tepki süresi 29 saniye olarak ölçümlenmiştir. Katkısız ZnO/CuO filmlerin algılama süresi ile %2 Mg katkılı ince filmlerin algılama süresi arasında farklılıklar kaydedilmiştir. 48 saniyeden 29 saniyeye düşen algılama süresi Mg katkılama işleminin ter konsantrasyonuna tepki süresini kısalttığını göstermektedir. Ayrıca katkısız ZnO/CuO ince filmde 3.15 olan algılama tepkisinin, %2 Mg katkılı ince filmde 9.26 ya çıktığı hesaplanmıştır. Bu durum %2 Mg katkısının algılamada artışa, tepki süresinde ise azalmaya sebep olduğunu net bir biçimde göstermektedir.



Şekil 4.25. Katkısız ve Mg katkılı ZnO/CuO ince filmlerinin düşük ve yüksek ter konsantrasi içeren 5 farklı değerde yapay ter örneklerine verdikleri tepki grafiği

Şekil 4.25'e bakıldığında 2 farklı grafik görülmektedir. Küçük grafik normal terleme düzeyini (yaklaşık 70 mM) altındaki bölgeye karşılık gelen 3 farklı ter örneği için algılama değerleri göstermektedir. Görüldüğü gibi gerek katkısız ve gerekse Mg katkılı örnekler, düşük konsantrasyonda yapay ter örneklerine önemli derecede algılama verileri göstermektedirler. Artan Mg katkısının algılama tepkisini arttırdığı gözlenmektedir.

Şekil 4.25'e genel bakıldığında artan ter konsantrasyonuna bağlı olarak hem katkısız numunede hem de Mg katkılı örneklerde artan konsantrasyonla birlikte algılamanın da arttığı çok net bir biçimde görülmektedir.



Şekil 4.26. Katkısız ve Mg katkılı ZnO/CuO kompozit ince filmlerinin, 5 farklı değerlerde konsantrasyonuna karşı verdikleri algılama tepkilerinin sütun grafiği

Şekil 4.26 'da açıkça gözlemlendiği üzere artan Mg konsantrasyonu algılama tepkisini arttırmıştır. Bu durum Mg katkısıyla yüzey yapısındaki elektron değişiminin bir sonucudur (Devi ve ark,2020; Khorramshahi ve ark, 2018; Vinoth ve ark,2018). Mg^{+2} iyonları, numunedeki Zn^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarının yerini alarak, yapıdaki Oksijen ile birleşip, yapıda Oksijen boşlukları oluşmasına ve bu sebeple daha üstün algılama özelliklerine sebep olur. Aynı zamanda yüksek ter konsantrasyonu, iyon artışına ve buna bağlı olarak artan yüzey reaksiyonuna sebep olacağından, algılama özelliklerinde de doğru orantılı bir artış gözlenecektir (Tarwal ve ark, 2014; Maughan, 2003; Cheuvront ve ark, 2003; Bulmer ve Forwell, 1956). Öte yandan FESEM ve AFM analizleri azalan yüzey pürüzlülüğünü göstermişlerdi. Gelişen yüzey değerleri,

damlatılan örnek ile numune arasındaki temas açısını değiştirerek algılamanın artmasına katkıda bulunmuşlardır.



5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışması, SILAR yöntemi kullanılarak cam altlıklar üzerine büyütülen katkısız, %1 ve %2 Mg katkılı ZnO/CuO kompozit filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özelliklerinin karakterizasyonunun yanı sıra gerçek zamanlı terleme düzeyinin takibinde kullanımının araştırılması üzerinedir.

Hazırladığımız filmlerin yapısal özelliklerinin tespiti X-ışını kırınımı ile belirlenmiştir. XRD grafiklerinde ZnO ve CuO için, düzlemlerden karakteristik yansımalar ve buna bağlı pik şiddetleri gözlenmiştir. Mg katkılama sonucunda yapıdaki düzlem yansımalarının bazı pikleri keskinleştirdiği, bazı pikleri ise sönmülendirdiği grafiklerde belirginleşmiştir. Bu durum %1 ve %2 oranında uygulanan Mg katkısının kendine ait pik oluşturmaksızın yapıya başarıyla katkılандığının göstergesidir. Debye-Scherrer denklemi kullanılarak yapılan hesaplamalarda, Mg katkısı arttıkça kristalit boyutunda artış gözlenmiştir. Kristalit boyutu 13,2 'den 16,8' e artmıştır. Bu değişim Mg iyonlarının yapı içerisinde kendilerine yer bulduklarının göstergesi olarak kabul edilir.

Filmlerin yüzey morfolojisini incelemek için FESEM ve AFM kullanılmıştır. FESEM sonucu elde edilen şekiller incelendiğinde katkısız numunede yoğun bir kompozit yapı gözlenmiştir. Mg katkısının ise yapıya daha sıkı bir görünüm kazandırdığı, malzemelerin iyonik yarıçapının farklı olmasının yapıda az miktarda boşluk gibi bazı deformasyonlara, yer yer sebep olabildiği gözlenmiş olsada, katkılama işleminin yüzey morfolojisini değiştirerek kristal boyutuna etki ettiği görülmüştür. Mg iyonlarının yapıya etkisi film kalınlığında azalmaya sebep olmuştur.

Filmlerin elementel kompozisyon içerikleri EDS ile ölçümlenmiştir. EDS grafiklerinde katkılamanın oranı arttıkça Mg'nın yapıda yer bulma oranının arttığı görülmüştür. Katkısız filmlerde %14.5 Zn, %13.31 Cu ve %53.6 O oranı tespit edilirken, %1 Mg katkılı filmlerde Mg oranı %0.44 ve %2 katkılı filmlerde %0.58 olarak ölçülmüştür.

Filmlerin yüzey morfolojisinin tespitinde kullanılan AFM ile yüzey pürüzlülüğü tespit edilmiştir. Yapılan ölçümlerde Mg katkı oranı arttıkça düzensizlik oranının azaldığı tespit edilmektedir. Sıvı algılama sistemlerinde hidrofilik yüzeyin pürüzlülüğünün azalması, sıvının yayılarak daha kolay algılanıp hızlı ve doğru sonuçlara ulaşılması önem arz etmektedir. Bu nedenle hazırladığımız numunelerde

gözlenen yüzey pürüzlülüğünün azalma eğilimi algılama özelliklerinde üstünlük kazandıracaktır.

Filmlerin optik özelliklerinin incelenmesi UV–Vis. ile gerçekleştirilmiştir. Mg katkılama oranı arttıkça film kalınlığı azalmış ve bant aralığı artmıştır. Katkısız filmlerde ölçülen bant aralığı 2.13 eV iken, %1 Mg katkılı filmlerde % 4.16, %2 katkılı filmlerde % 10.70 kadar artışta sebep olmuştur. Ayrıca katkılama oranı arttıkça, film kalınlığı azalmış ve film geçirgenliği % 8 iken katkı oranı arttıkça % 16 ve % 30 olarak ölçümlenmiş ve buna göre geçirgenlikte artış gözlenmiştir.

Üç farklı kompozit ince film için 5 farklı ter konsatrasyonu hazırlanmış ve filmlerin ter algılama düzeylerinin ölçümü için amperometrik yaklaşım kullanılmıştır. Katkısız filmlere 131.00 mM ve 40 µL ter çözeltisi damlatılarak yapılan deneyde algılama 3.15 ve tepki süresi 48 saniye olarak ölçümlenmiştir. %2 Mg katkılı filmlerde ise algılama 9.26 ya çıkmış ve tepki süresi 29 saniyeye düşmüştür. Bu durum Mg katkılama ile algılamanın arttığını göstermiştir.

Tüm bu sonuçlar, Mg katkılı ZnO/CuO kompozit filmlerinin terleme düzeyi takibi amacıyla gerçekleştirilmesi düşünülen teknolojik ürünlerde kullanılabilirliğini göstermektedir. Örneğin bu yapıların, Kistik Fibrozis hastalığının tespitinde ve sportif faaliyetlerde ihtiyaç halinde sporcunun iyon kaybının takip ve gözleminde kullanılacak biyosensörlerin üretiminde yer alabileceği ön görülmektedir.

KAYNAKLAR

- Ahlers, S., Muller, G., Doll, T., 2005. A rate equation approach to the gas sensitivity of thin film metal oxide materials, **Sensors and Actuators B**, 107, 587-599.
- Akkaya, A., Şahin, B., Aydın, R., Çetin, H., Ayyıldız, E., 2020. Solution-processed nanostructured ZnO/CuO composite films and improvement its physical properties by lustrous transition metal silver doping, **Journal of Materials Science: Materials in Electronics** 31, 14400–14410
- Altınoluk, S., 2018. Mühendislik Alanında Akademik Çalışmalar. **Gece Kitaplığı** .Ankara, 168s.
- Anonim, 2017. **Biyosensörlerin Hazırlanmasında Poliüretan Mebranlar**. www.turkchem.net. Erişim tarihi: 22.02.2021
- Asamoah B.O., Kenyathare B. & Peiponen K.E., 2018. Table model and portable optical sensors for the monitoring of time-dependent liquid spreading over rough surfaces. **J. Eur. Opt. Soc. Rapid Publ.** 14, 24
- Aydın, R., Şahin, B., 2017. Farklı Oranlarda Tiyoüre Katkısının Nanoyapılı Kadmiyum Oksit (CdO) Filmlerin Fiziksel Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi. **Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, Cilt 21(3); 974-979.
- Bassey, E. E. , Sallis, P., Prasad, K., 2016 Analysis of Methanol Sensitivity on SnO₂-ZnO Nanocomposite, **Characterization of Minerals, Metals, and Materials** 287-291.
- Bayer, I. S., Megaridis, C.M., 2006, Contact angle dynamics in droplets impacting on flat surfaces with different wetting characteristics. **J. Fluid Mech.** 558, 415–449
- Belluzo, M.S., Ribone, M.É. and Lagier, C.M., 2008, “Assembling Amperometric Biosensors for Clinical Diagnostics”, **Sensors**, 8, 1367
- Bendahmane B., Tomic M., Toudjén N.E.H., Gracia I., Vallejos S., Mansour F., 2020. Influence of Mg doping levels on the sensing properties of SnO₂ films. **MDPI Sensors** 20, 2158
- Beşergil , B., 2015. Enstrumantal Analiz, **Gazi Kitabevi**. Ankara, 830s.
- Bulmer, M.G., Forwell, G.D., 1956. The concentration of sodium in thermal sweat. **J Physiol (Lond)** 132, 115–122
- Cai, X., Hu, D., Deng, S., Han, B., Wang, Y., Wu, J., Wang, Y. 2014. Isopropanol sensing properties of coral-like ZnO- CdO composites by tained decomposition of metal-organic complexes. **Sensors and Actuators B: Chemical** 198, 402-410
- Cheuvront, S.N, Carter, R., 2003. M.N. Sawka, “Fluid Balance and Endurance Exercise Performance”, **Curr. Sports Med. Rep.**, 2, 202-208
- Coşkun, M., 2017. Metal-Oksit Nanotel tabanlı Aygıtların Üretimi ve Karakterizasyonu. Marmara Üniversitesi **Fen Bilimleri Enstitüsü** Doktora Tezi, İstanbul.
- Coman, T., Ursu, E.L., Nica, V., Tiron, V., Olaru, M. , Cotofana, C., Dobromir, M. Coroaba, A., Dragos, O.-G. , Lupu, N. , Caltun, O.F. , Ursu, C., 2014. **Thin Solid Films** 571, 198 .
- Çalışkan, M.D., 2014. Yeni Nesil İnce filmler İle Optoelektronik Uygulamaların Araştırılması. **Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü** Doktora Tezi, Ankara.

- 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.
- Dabir, F., Esfahani, H., Bakhtiargonbadi, F., Khodadadi, Z., 2020. Study on microstructural and electro-optical properties of sol-gel derived pure and Al/Cu-doped ZnO thin films. **J Sol-Gel Sci Technol** 96, 529–538.
- Demirci, Y., 2012. Döndürerek Kaplama Yöntemi ile CuO Yarıiletken Fİlmlerinin Elde Edilmesi, Optik ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi. **Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.
- Demirtürk, T., 2017. **Elektronik Ders Notları 2**. <https://docplayer.biz.tr> Erişim tarihi: 22.02.2021.
- Devi, K.R., Selvan, G., Karunakaran M., Kasirajan, K., 2019. Micro-structural, Morphological and Optical Properties of Pure and Metal (Mn & Mg) Doped ZnO Thin Films by Low Cost SILAR Method. **Asian Journal Of Chemistry** , 31(4) ;901-906
- Devi, K.R., Selvan , G. , Karunakaran M., Kasirajan, K., Chandrasekar, L. B., Shkir, M., AlFaify, S., 2020. SILAR-coated Mg-doped ZnO thin films for ammonia vapor sensing applications. **J Mater Sci: Mater Electron**, 31 ,10186–10195
- 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**; 105, 104698.
- Dinç, S., 2020. Krom Katkısının Bakır Oksit İnce Filmlerin Terleme Düzeyini Algılama Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi. **Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü** Yüksek Lisans Tezi, Hatay.
- Erkoç, Ş., 2007. **Nanobilim ve Nanoteknoloji**. ODTÜ Yayıncılık, Ankara.
- Gul, M., Amin, M., Abbas, M., Ilyas, S.Z., Shah, N.A., 2019. Synthesis and characterization of magnesium doped ZnO nanostructures: methane (CH₄) detection, **Journal of Materials Science: Materials in Electronics** 30 ,5257–5265.
- Gürbüz, E., Aydın, R., Şahin, B., 2018. A study of the influences of transition metal (Mn, Ni) co-doping on the morphological, structural and optical properties of nanostructured CdO films, **Journal of Materials Science: Materials in Electronics** 43 ,1823-1831.
- Gürbüz, E., Şahin, B., 2018. Zn-doping to improve the hydration level sensing performance of CuO films. **Applied Physics A**, 124:795.
- Inbaraj, P.F.H., Prince, J.J., 2018. Optical and structural properties of Mg doped ZnO thin films by chemical bath deposition method. **Mater Sci: Mater Electron** 29: 935–943
- Jaballah S., Benamara M., Dahman H., Ly A., Lahem D., Debluquy M., Mir L.E., 2020. Effect of Mg-doping ZnO nanoparticles on detection of low ethanol concentrations. **Materials Chemistry and Physics** 255, 123643
- Karakaya, S., Özbaş, Ö., 2013. Deposition and Characterization of Zinc Oxide Films. **Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi** Cilt 17 (3) ; 49 – 51.
- Kasapoğlu, A.E., 2014. SOL-JEL Spin Kaplama Metodu ile Büyütülen ZnO ve ZnO:Fe İnce Filmlerin Yapısal ve Yüzeysel Özellikleri. **Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum.

- Kayım Çatçat, D., 2014. Atomik Kuvvet Mikroskobu ile Biyomoleküllerin Doğal Ortamlarında Tayini ve Karakterizasyonu. **Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Doktora tezi, Ankara
- Ketenci, E., 2010. CdO: F Filmlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu. **Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.
- Khalili, E., Hassanzadeh-Tabrizi, S., 2017. ZnO–CdO nanocomposite: microemulsion synthesis and dye removal ability. **J Sol-Gel Sci Technol.**, 81, 475–482.
- Khorramshahi V., Karamdel J., Yousefi R., 2018. Acetic acid sensing of Mg- doped ZnO thin films fabricated by the sol-gel method. **Journal of Materials in Electronics** 29, 14679-14688
- Kittel, C., 1986. Introduction to Solid State Physics. John Wiley&Sons, Inc., USA.
- 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.
- Li, Y., 2006. Section 2.3 Biosensors, pp..**CIGR Handbook of Agricultural Engineering Volume VI Information Technology**, 2,52-93, USA.
- Liu Y., Hang T., Xie Y., Bao Z., Song J., Zhang H., Xie E., 2011.Effect of Mg doping on the hydrogen-sensing characteristics of ZnO thin films. **Sensors and Actuators B: Chemical** 160, 266-270
- Maughan, R.J., 2003. Impact of mild dehydration on wellness and on exercise performance, **European Journal of Clinical Nutrition** 57, 19–23
- Nwanya , C.A., Deshmukh, P.R., Osuji, R.U., Maaza, M., Lokhande , C.D., Ezema, F.I., 2015. Synthesis, Characterization and gas-sensing properties of SILAR deposited ZnO–CdO nano-composite thin film. **Sensors and Actuators B : Chemical** 206, 671-678
- Özakın, O., 2010. ZnS ince filminin SILAR yöntemiyle büyütülmesi, karakterizasyonu ve sandeviç yapılarda kullanılması. Atatürk Üniversitesi **Fen Bilimleri Enstitüsü** Yüksek Lisans Tezi, Erzurum.
- Özaslan, D. , Güneş , M. , Gümüş, C. , 2017. Sılar metodu ile hazırlanan Cu₂O ince filmlerin fiziksel özellikleri. **Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, Cilt 23(7); 854 – 857.
- Özdoğan, M., 2017. Nanoteknoloji, nanotıp nedir - kısaca - kullanım alanları ve örnekleri. www.drozdogan.com. Erişim tarihi: 22.02.2021
- Poloju, M., Yayababu, N., Reddy, M.V.R., 2018. Improved gas sensing performance of Al doped ZnO/CuO nanocomposite ammonia gas sensor. **Materials Science & Engineering B** 227, 61-67
- Rouchdi, M., Salmani, E., Fares, B., Hassanain, N., Mzerd, A., 2017. Synthesis and characteristics of Mg doped ZnO thin films: Experimental and ab-initio study. **Results in Physics** 7; 620-627
- Sarıtaş, S., Turgut, E., Gurbulak, B., Kundakçı, M., Yıldırım, M., 2018. Zinc Ferrite Films Doped with Lanthanides for Gas Sensor Application. **Journal of Physical Chemistry and Functional Materials (JPCFM)** 1(1) ;1-8.
- Sharma, B., Sharma, A., Jashi, M., Myung, J., 2020. Sputtered SnO₂/ZnO Heterostructures for Improved NO₂ Gas Sensing Properties. **MDPI Chemosensors** 8/67

- Sharma, A.K., Poldar , S.S., Pakhare , K.S., Patil, U.M., Patil V.S., Naik, M.C. , 2020. Nanostructured CdO-ZnO composite thin films for sensing application. **Mater Sci: Mater Electron** 10854-020-04607
- Shinde, V.R., Gujar, T.P., Lokhande, C.D., Mane, R.S., Han, S.H., 2007. Use of chemically synthesized ZnO thin film as a liquefied petroleum gas sensor. **Materials Science & Engineering B** 137, 119-125
- Sönmezoğlu , S., Koç , M., Akın, S., 2012. İnce Film Üretim Teknikleri. , **Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 28(5):389-401.
- Stella, C. , Saundararajan, N., Ramachandran, K. , 2016. Chunk shaped ZnO/ Co₃O₄ nanocomposites for ethanol sensor. **Advanced Materials Letters** 7(8) , 652 -658
- Subha, P.P., Jararaj, M.K., 2019. Enhanced room temperature gas sensing properties of low temperature solution processed ZnO/CuO heterojunction. **BMC Chemistry** 13:4.
- Suwanboon, S., Amornpitoksuk, 2011. Preparation and characterization of nanocrystalline La-doped ZnO powders through a mechanical milling and their optical properties.. **Ceram Int**, 37, 3515-3521.
- Suwanboon, S., Amornpitoksuk, P., 2012. Preparation of Mg-doped ZnO nanoparticles by mechanical milling and their optical properties. **Procedia Engineering**, 32:821-826.
- 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., 2021. Facile preparation and characterization of nanostructured ZnO/CuO composite thin film for sweat concentration sensing applications. **Materials Science in Semiconductor Processing** 121, 105428
- Tarwal, N.L., Patil, A.R., Harale, N.S., Rajgure, A.V., Suryavanshi, S.S., Bae, W.R., Patil, P.S. Kim, J.H., Jang, J.H., 2014. Gas sensing performance of the spray deposited Cd–ZnO thin films. **J. Alloy. Compd.** 598;282–288
- Tüylek, Z., 2017. Biyosensörler ve Nanoteknolojik Etkileşim. **Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi**, cilt.6(2), 71-80.
- Vijayalakshmi K., Karthick K., 2013. Influence of Mg doping on the morphology and optical properties of ZnO films for enhanced H₂ sensing. **Microscopy Research Technique** 76, 1118-1124
- Vinoth, E., Gowrishankar, S., Gopalakrishnan, N., 2018. Effect of Mg doping in the gas-sensing performance of RF-sputtered ZnO thin films, **Applied Physics A** 124 ;1-8.
- Von Lucadou I, Luft G, Preidel W, Richter GJ., 1988 The electrocatalytic glucose sensor. **Horm Metab Res Suppl.**; 20: 41-3.
- Wang X.D., Peng X.F., Lu J.F., Liu T., Wang B.X., 2004. Contact angle hysteresis on rough solid surfaces. **Heat. Tran. Asian. Res.** 33, 201-210
- Wang, C., Zhu, J., Liang, S., Bi, H., Han, Q., Liu, X. and Wang, X., 2014 .Reduced graphene oxide decorated with CuO-ZnO hetero – junctions : towards high selective gas – sensing property to acetone. **J.Mater.Chem. A** 2, 18635-18643
- Wang, J., Wu, Y, Cao, Y., Li, G., Liao, Y. ,2020, Influence of surface roughness on contact angle hysteresis and spreading work, **Colloid and Polymer Science** 298 ,1107–1112.

- Yan, S.H., Ma, S.Y., Li,W.Q. , Xu, X.L., Cheng,L., Song,H.S., Liang,X.Y., 2015. Synthesis of SnO₂-ZnO heterostructured nanofibers for enhanced ethanol gas – sensing performance. **Sensors and Actuators B : Chemical** 221, 88-95
- Young, S. L., Kao, M. C. , Chen, H. Z., Shih, N. F., Kung, C. Y. , Chen, C. H., 2015. Mg Doping Effect on the Microstructural and Optical Properties of ZnO Nanocrystalline Films, **Journal of Nanomaterials Volume, Article ID** 627650 , 1-5.
- Yıldırım, N., 2009. Bakıroksit/titanyumdioksit hetero eklem yapıların elektriksel ve optiksel özelliklerinin incelenmesi. Ankara Üniversitesi, **Fen Bilimleri Enstitüsü** Doktora tezi, Ankara
- 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.