



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

**SILAR YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN $Zn_xCu_{1-x}O$ ($x= 0, 0.005$ ve 0.010)
FİLMLERİN TERLEME DÜZEYİNİ ALGILAMA
ÖZELLİKLERİNİN TESPİTİ**

ELİF GÜRBÜZ

**FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HATAY
HAZİRAN-2018**



T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SILAR YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN $Zn_xCu_{1-x}O$ ($x= 0, 0.005$ ve 0.010)
FİLMLERİN TERLEME DÜZEYİNİ ALGILAMA
ÖZELLİKLERİNİN TESPİTİ**

ELİF GÜRBÜZ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HATAY
HAZİRAN-2018**

T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SILAR YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN $Zn_xCu_{1-x}O$ ($x= 0, 0.005$ ve 0.010)
FİLMLERİN TERLEME DÜZEYİNİ ALGILAMA
ÖZELLİKLERİNİN TESPİTİ**

ELİF GÜRBÜZ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Doç. Dr. Bünyamin ŞAHİN danışmanlığında hazırlanan bu tez 28/06/2018 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Doç.Dr.Bünyamin ŞAHİN,
Başkan

Dr.Öğr.Üyesi Mevlüt ŞAHİN
Üye

Dr.Öğr.Üyesi Hasan YILDIZ
Üye

Kod No: 1042

Prof. Dr. Erdal SERTKAYA
Enstitü Müdürü

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 16694

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

28.06.2018

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.

[Elif GÜRBÜZ]

ÖZET

SILAR YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN $Zn_xCu_{1-x}O$ ($x= 0, 0.005$ ve 0.010) FİLMLERİN TERLEME DÜZEYİNİ ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN TESPİTİ

Bu Yüksek Lisans Tez çalışmasında nanoyapılı farklı oranlarda Zn katkılı bakır oksit ($Zn_xCu_{1-x}O$ ($x= 0, 0.005$ ve 0.010)) ince filmler SILAR yöntemi kullanılarak cam altlıklar üzerine büyütülmüştür. Üretilen filmlerin yüzey morfolojilerinin belirlenmesi için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), kristallenme kalitesinin tayini için X-Ray (XRD), optik özellikler için UV-Vis. Absorbans, terleme düzeyi algılanmasını belirlemek için ise akım-gerilim (I-V) ölçümleri yapılmıştır. SEM görüntülerine bakıldığında, üretilen filmlerin nano yapılı ve plate-like adlandırılan olarak formda olduğu, Zn katkılama oranı artarken parçacık boyutunun da değiştiği gözlenmiştir. X-Ray ölçüm sonuçlarından Zn katkısına bağlı olarak örgü yapısında meydana gelen değişimin bir sonucu olarak pik şiddetlerinin değiştiği görülmüştür. UV-Vis optiksel soğurma spektrumundan elde edilen bant aralığı (E_g) değerinin artan Zn oranı ile arttığı belirlenmiştir. CuO filmlerin 6 farklı konsantrasyon değerlerindeki yapay ter numunelerini algılama oranları ölçülmeye çalışılmış ve artan Zn değerleri ile de terleme düzeyini algılama oranının, yüksek konsantrasyon değerleri için yaklaşık % 82 arttığı belirlenmiştir.

2018, 49 Sayfa

Anahtar Kelime: SILAR, CuO, Zn katkılama, Terleme

ABSTRACT

DETERMINATION OF HYDRATION LEVEL MONITORING PROPERTIES OF $\text{Zn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}$ ($x= 0, 0.005$ and 0.010) FILMS GROWN BY THE SILAR METHOD

In this master thesis, Zn doped nanostructured copper oxide ($\text{Zn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}$ ($x= 0, 0.005$ and 0.010)) films have been deposited on quartz substrates by using SILAR method. The morphological, microstructural, optical and hydration level sensing response of the produced CuO samples were characterized via Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray diffraction (XRD) analyses, optical absorption spectra and current–voltage (I–V) measurements. The SEM images exhibit that the particle size of the CuO films are influenced by the concentration of zinc in the growth solution. The SEM images exhibit that all of the films are made of homogenous nanoparticles and nanostructured plate-like CuO morphology is noticed. The X-ray diffraction results showed that the intensities of main peaks changed after the Zn doping which implies the variation of lattice parameter. Optical band gap values (E_g) of the films increased with increasing Zn content in the growth solution. The sweat sensing percentages of the CuO films were calculated for six different artificial sweat concentrations and the results exhibited that sweat sensing percentage increases with Zn doping by approximately 82% for high sweat concentrations.

2018, 49 Pages

Keywords: SILAR, CuO, Zn doping, Artificial Sweat

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda, sahip olduğu bilgileri ve tecrübelerini bana aktaran, sabır ve özveriyle destek olan, bu süreçte ilgisini hiç esirgemeyen tez danışmanım Doç. Dr. Bünyamin ŞAHİN'e saygılarımı iletmek isterim.

Yüksek Lisans ders sürecinde engin bilgilerini öğrencilerine aktaran, soyut kavramları kafamızda somutlaştıran değerli hocam Prof. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN'a saygılarımı iletmek isterim.

Üretilen numunelerimin analiz işlemlerinde yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Dr. Raşit AYDIN'a teşekkürlerimi iletmek isterim.

Benim için hayatımın iyikilerinden olan, herkesin her konuda örnek aldığı, hem anne hem öğretmen hem arkadaş olan, iyiliklerini anlata anlata bitiremeyeceğim sevgili hocam Doç Dr. Nuray ERGÜN'e sonsuz sevgi ve saygılarımı iletmek isterim.

Bu uzun soluklu süreçte maddi ve manevi yanımda olan hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen mükemmel aileme minnettarlığımı ifade etmekten gurur duyuyorum. Asıl gurur kaynağım, hayatımızın biriciği, ailemizin mutluluk ifadesi bulmuş hali, iyilik elçisi, benim kahramanım, “ ceketimi satar yine okuturum ” dediği babam Eray GÜRBÜZ'dür. Senin gibi tariflere doyum olmayan birinin kızı olduğum için çok TEŞEKKÜRLER babacığım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	V
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	VIII
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	7
3.1. Materyal.....	7
3.1.1. Nanoteknoloji - Nanoyapılar	7
3.1.2. Biyosensörler	9
3.1.3. Yarıiletkenler	10
3.1.4. Aşamalı İyonik Katmanlı Adsorpsiyon ve Reaksiyon (SILAR) Yöntemi	13
3.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	14
3.1.6. X – Işını Kırınım (XRD) Yöntemi.....	15
3.1.7. Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis).....	16
3.1.8. I-V Ölçüm Cihazı.....	17
3.2. Yöntem	18
3.2.1. Altlık Malzeme Temizliği.....	18
3.2.2. Çözeltinin Hazırlanması	18
3.2.3. Katkısız CuO Filmlerin Üretilmesi.....	19
3.2.4. Zn katkılı CuO Filmlerin Üretilmesi	20
3.2.5. Ter Numunelerinin Üretilmesi.....	21
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	22
4.1. 300°C Tavlanmış Katkısız ve Zn Katkılı CuO İnce Filmlerin Analizleri	22
4.1.1. 300°C Tavlanmış Katkısız ve Zn Katkılı CuO İnce Filmlerin SEM Analizinden Elde Edilen Bulgular	22
4.1.2. 300°C Tavlanmış Katkısız ve Zn Katkılı CuO İnce Filmlerin 1µm Ölçekteki SEM Görüntüleri.....	22
4.1.3. 300°C Tavlanmış Katkısız ve Zn Katkılı CuO İnce Filmlerin 200 Nanometre Ölçekteki SEM Görüntüleri	24
4.1.4. 300 °C’de Tavlanmış Katkısız ve Zn Katkılı CuO İnce Filmlerin XRD Analizlerinden Elde Edilen Bulgular	26
4.1.5. 300° Derecede Tavlanmış Katkısız ve Zn Katkılı CuO İnce Filmlerin UV-Vis Analizlerinden Elde Edilen Bulgular	30
4.2. Üretilen Katkısız Ve Katkılı CuO İnce Filmlerin Ter Algılama Analizleri	32
4.2.1. 300° de Tavlanmış Katkısız CuO İnce Filmlerin Farklı Konsantrasyonlardaki Ter Algılama değerleri.....	33

4.2.2. 300° de Tavlınmış %0.5 Zn Katkılı CuO İnce Filmlerin Farklı Konsantrasyonlardaki Ter Algılama değeri.....	366
4.2.3. 300° de Tavlınmış %1.0 Zn Katkılı CuO İnce Filmlerin Farklı Konsantrasyonlardaki Ter Algılama değeri.....	41
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	46
KAYNAKLAR	47



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3. 1.	Nanoteknolojinin uygulama alanları.....	8
Şekil 3. 2.	Biyosensörlerin genel yapısı.....	9
Şekil 3. 3.	Yarıiletkenler de birleşik band teorisinin temsili gösterimi.....	10
Şekil 3. 4.	SILAR deney düzeneği görüntüsü.....	14
Şekil 3. 5.	Mustafa Kemal Üniversitesi teknoloji ve Ar-Ge uygulama ve araştırma merkezinde bulunan Jeol marka JSM-5500LV Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	15
Şekil 3. 6.	Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis).....	16
Şekil 3. 7.	Akım-zaman ölçüm işleminde kullanılan kontak sistemi.....	17
Şekil 3. 8.	Bilgisayar kontrollü akım-zaman ölçüm işlemi görüntüsü.....	17
Şekil 3. 9.	0.1 Molar Bakır II klorür çözeltisi.....	19
Şekil 3. 10.	300°C de tavllanmış katkısız CuO filmlerin görüntüsü.....	20
Şekil 4. 1.	300°C de tavllanmış katkısız CuO ince filmin 1µm ölçekteki SEM görüntüsü.....	23
Şekil 4. 2.	300°C de tavllanmış %0.5 Zn katkılı CuO ince filmin 1µm ölçekteki SEM görüntüsü.....	23
Şekil 4. 3.	300°C de tavllanmış %1.0 Zn katkılı CuO ince filmin 1µm ölçekteki SEM görüntüsü.....	24
Şekil 4. 4.	300°C de tavllanmış katkısız CuO ince filmin 200 nm ölçekteki SEM görüntüsü.....	25
Şekil 4. 5.	300°C de tavllanmış %0.5 Zn katkılı CuO ince filmin 200 nm ölçekteki SEM görüntüsü.....	25
Şekil 4. 6.	300°C de tavllanmış %1.0 Zn katkılı CuO ince filmin 200 nm ölçekteki SEM görüntüsü.....	26
Şekil 4. 7.	Katkısız CuO ince filmin XRD görüntüsü.....	27
Şekil 4. 8.	%0.5 Zn katkılı CuO ince filmin XRD görüntüsü.....	27
Şekil 4. 9.	%1.0 Zn katkılı CuO ince filmin XRD görüntüsü.....	28
Şekil 4. 10.	300°C derecede tavllanmış katkısız ve sırasıyla % 0.5, %1.0 katkılı CuO ince filmin karşılaştırmalı XRD görüntüleri.....	29
Şekil 4. 11.	300°C derecede tavllanmış katkısız CuO ince filmin UV-Vis grafiği.....	31
Şekil 4. 12.	300°C derecede tavllanmış %0.5 Zn katkılı CuO ince filmin UV-Vis grafiği.....	31
Şekil 4. 13.	300°C derecede tavllanmış %1.0 Zn katkılı CuO ince filmin UV-Vis grafiği.....	32
Şekil 4. 14.	300°C derecede tavllanmış katkısız CuO ince filmin 14.41 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.....	34
Şekil 4. 15.	300°C derecede tavllanmış katkısız CuO ince filmin 20.96 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.....	34
Şekil 4. 16.	300°C derecede tavllanmış katkısız CuO ince filmin 39.3 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.....	35
Şekil 4. 17.	300°C derecede tavllanmış katkısız CuO ince filmin 78.6 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.....	35
Şekil 4. 18.	300°C derecede tavllanmış katkısız CuO ince filmin 104.8 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.....	36

Şekil 4. 19.	300°C derecede tavlanmış katkısız CuO ince filmin 262 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.....	36
Şekil 4. 20.	300°C derecede tavlanmış %0.5 Zn katkılı CuO ince filmin 14.41 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.....	38
Şekil 4. 21.	300°C derecede tavlanmış %0.5 Zn katkılı CuO ince filmin 20.96 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.....	38
Şekil 4. 22.	300°C derecede tavlanmış %0.5 Zn katkılı CuO ince filmin 39.3 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.....	39
Şekil 4. 23.	300°C derecede tavlanmış %0.5 Zn katkılı CuO ince filmin 39.3 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.....	39
Şekil 4. 24.	300°C derecede tavlanmış %0.5 Zn katkılı CuO ince filmin 104.8 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.....	40
Şekil 4. 25.	300°C derecede tavlanmış %0.5 Zn katkılı CuO ince filmin 262 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.....	40
Şekil 4. 26.	300°C derecede tavlanmış %1.0 Zn katkılı CuO ince filmin 14.41 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.....	42
Şekil 4. 27.	300°C derecede tavlanmış %1.0 Zn katkılı CuO ince filmin 20.96 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.....	42
Şekil 4. 28.	300°C derecede tavlanmış %1.0 Zn katkılı CuO ince filmin 39.3 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.....	43
Şekil 4. 29.	300°C derecede tavlanmış %1.0 Zn katkılı CuO ince filmin 78.6 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.....	43
Şekil 4. 30.	300°C derecede tavlanmış %1.0 Zn katkılı CuO ince filmin 104.8 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.....	44
Şekil 4. 31.	300°C derecede tavlanmış %1.0 Zn katkılı CuO ince filmin 262 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.....	44

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4. 1.	300°C derecede tavllanmış katkısız ve Zn katkılı CuO ince filmlerin kristalit boyutları.....	30
Çizelge 4. 2.	300°C derecede tavllanmış katkısız CuO ince filmin ter konsantrasyon algılama yüzdeleri.....	37
Çizelge 4. 3.	300°C derecede tavllanmış %0.5 Zn katkılı CuO ince filmin ter konsantrasyon algılama yüzdeleri.....	41
Çizelge 4. 4.	300°C derecede tavllanmış %1.0 Zn katkılı CuO ince filmin ter konsantrasyon algılama yüzdeleri.....	45
Çizelge 4. 5.	300° derecede tavllanmış katkısız, %0.5 ve %1.0 Zn katkılı CuO ince filmin ter konsantrasyon algılama yüzdelерinin karşılaştırılması.....	45

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

Å	: Uzunluk birimi (Angstrom)
D	: Uzunluk
Gr	: Gram
Kg	: Kilogram
N	: Kırınım mertebesi
°C	: Sıcaklık (Celcius)
°K	: Sıcaklık (Kelvin)
Ω	: Direnç (Ohm)
A	: Algılama
λ	: Dalga boyu

KISALTMALAR

H_2O_2	: Hidrojen peroksit
$ZnCl_2$	: Çinko klorür
μl	: Mikro litre
μm	: Mikro metre
μM	: Mikro molar
CBD	: Kimyasal banyo depolama
CdO	: Kadminyum oksit
Cu	: Bakır
Cu_2O	: Bakır (I) oksit
$CuCl_2$	: Bakır (II) klorür
CuO	: Bakır (II) oksit
CVD	: Kimyasal buhar depolama
ECD	: Elektrokimyasal depolama
eV	: Elektron volt
Ge	: Germanyum

H ₂ SO ₄	: Sülfürik asit
ITO	: İndinyum kalay oksit
I-V	: Akım-gerilim
LED	: Işık yayan diyot
M	: Metre
M	: Molarite
mM	: Mili molar
mmol/L	: milimol/ litre
MΩcm	: Mega ohm santimetre
NH ₄ OH	: Amonyum hidroksit
Nm	: Nanometre
Pd	: Paladyum
pH	: Potansiyel hidrojen
PMMA	: Polimetil metakrilat
Ppm	: Milyonda bir
PVD	: Fiziksel buhar depolama
Rpm	: Dakikadaki dönüş
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu (Scanning electron microscopy)
SILAR	: Ardışık iyonik adsorbsiyon ve reaksiyon
Si	: Silisyum
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu (Transmission electron microscopy)
UV-Vis	: Görünür bölge dalga boyu
XRD	: X-ışını kırınımı spektroskopisi
ZnO	: Çinko oksit
Ωcm	: ohm santimetre
Sn	: Kalay
Pb	: Kurşun
Zn	: Çinko

1. GİRİŞ

Vücuttaki kimyasal tepkimelerin belirgin bir biçimde gerçekleşebilmesi ve böylece hayatın devamlılığı için vücut sıcaklığının uygun bir seviyede tutulması son derece hayati bir durumdur. Değişken dış ortam sıcaklığına karşın, vücut içerisinde sabit sıcaklığın korunması için çok hassas bir dizi mekanizma vardır (Şenel, 2010). Vücut sıcaklığının dengede kalmasını sağlayan en önemli mekanizma terleme mekanizmasıdır.

Terleme ile ilgili ilk yorumlamalar Eski Yunanlılar zamanında ortaya çıkmıştır. Aristoteles bir kitabında terlemeyi tarif ederken, “kan damarlarının uç noktalarında dışarı çıkan sıvıların yol açtığı nem” ifadesini kullanmıştır. Devamın da 1600’lü yıllarda ilk defa ter bezleri tanımlanmış, fakat bu düşünce 1800’lü yıllara kadar yaygın bir kabul görmemiştir. Ter bezlerinin önemini ancak 20. yüzyılın başlarında anlaşılır olmuştur.

Genellikle tehlikeli durumların varlığında devreye giren sempatik sinir sistemi, ter bezlerini uyararak terlemeye yol açar. Sinir uçlarında bulunan ve üretilen “asetilkolin” molekülü, ter bezlerindeki yer alan algılayıcılara tutunarak ter üretimini tetikler. Ter oluşuktan sonra içerisinde yer alan sodyum ve klor iyonlarının büyük kısmı, 2-5 mm’lik kanallardan geçerken tekrardan emilime uğrar (Shaw ve ark., 1997).

Aşırı terleme durumlarında vücuttaki iyon miktarları ciddi oranlarda azalabilmektedir (Şahin ve Kaya, 2016). Aşırı terlemeye şeklinde ortaya çıkan hastalıklardan en çok bilineni kistik fibrozis denilen genetik bozukluktur (Upadhyay ve ark., 2006). Bu hastalığın ülkemizde görülme oranı 1/3000 dir. Kistik fibrozis, insan yaşam süresini 30-40 yıl azaltabilmektedir (Gonzalo-Ruiz, 2009; Lezana ve ark., 2003).

Kistik fibrozis hastalığının tanısı için immun reaktif tripsinojen (IRT) ölçümü yapılmakta ve bunun içinde topuktan kan örneği alınmaktadır (Hammond ve ark., 1994). Kandaki IRT değeri beklenen düzeyden fazla bulunan bebekler 2. kez topuk kanından IRT ölçümü için çağrılmaktadır. İki IRT ölçüm sonuçları da belirlenen eşik değer üzerinde çıkan bebekler ter testi yapan merkezlere yönlendirilmelidir (Ersu ve Çakır, 2015).

Doğumdan sonraki ilk 24 saatte ölçüm yapılan bebeklerde ter elektrolit düzeyleri yüksek olabilir. Bu nedenle doğumdan sonraki 2. gününden sonra yüksek ter testi düzeyleri için belirlenen tanımlar daha doğru sonuçlar ortaya koyabilmektedir. Ancak

optimal değerlendirme için hastanın yaşı en az 2 haftalık ve 2 kg'ın üzerinde olmalıdır (Yıldızlı, 2014).

Ter testinin yorumlanmasında hastaların terindeki klor miktarı ölçülür. İletkenlik ölçümünde terde klor ile beraber sodyum, potasyum gibi diğer başlıca iyonlarında ölçümü yapıldığından ter testi için pozitiflik değerleri değişebilmektedir. Bu ölçüm tekniği Gibson Cooke tekniği olarak ifade edilir (Ersu ve Çakır, 2015).

Fiziksel ve kimyasal nesnelerin algılanması ve yorumlanması açısından küçük boyutlarda daha hızlı gözlem imkanı veren sensörlerin üretimi son yıllarda araştırmacıların üzerinde çalıştığı popüler konulardandır. Sensörler birkaç değişik yöntemle gruplandırılabilir. Yaygın olan sınıflandırma, sinyal dönüştürme şekline bağlı olarak yapılan sınıflandırmalardır. Örneğin optiksel, elektrokimyasal, manyetik, termal ve biyolojik sensörler bu sınıflandırmaların başlıcalarını temsil etmektedirler (Gründler, 2007). Sinyal dönüşüm şekline bağlı olarak yapılan yukarıdaki gruplandırmanın yanı sıra uygulama alanlarına göre veya algılayıcı birimin özelliklerine göre de sıralama yapmak mümkündür. Elektriksel sensörler grubuna dahil edilen kimyasal ve biyolojik sensörler, bulundukları ortamdaki kimyasal ve biyolojik bilgiyi elektronik bilgiye dönüştürebilen aygıtlar olarak tanımlanabilir. Kimyasal sensörlerin alt sınıfına dahil olan gaz sensörleri ise ortamdaki gazı, cinsini ve miktarını algılayabilen ve elde ettiği bu kimyasal bilgiyi analitik bir sinyale dönüştürebilen yapılardır. Sensörler genel itibarı ile bir algılayıcı birim, bir dönüştürücü birim ve bir de sinyal işlemcisinden oluşur (Gooding, 2006).

Son yıllarda nano yapılı metal oksit ince filmler; optik, elektronik ve sensör gibi çeşitli özelliklerinden dolayı araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Nano yapılı bakır oksit (CuO), mükemmel kimyasal kararlılığı sayesinde keşfedilen ve sıklıkla kullanılan metal oksitlerden biridir. CuO yaklaşık 1,4 eV bant aralığına sahip p-tipi bir yarıiletkenidir. CuO filmlerinin fiziksel özellikleri, morfolojisi ve kristallit boyutları hazırlanma yöntemlerine bağlı olarak değişmektedir. CuO ince filmler birçok yöntem ile üretilmektedir. Bunlardan bazılarını kimyasal buhar depolama, sol-jel, püskürtme, kimyasal depolama, atomik tabaka büyütme ve Ardışık İyonik Katman Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu (SILAR) yöntemidir. SILAR yöntemi, ince film üretme teknikleri arasında daha kolay, ucuz maliyetli olan ve düşük sıcaklıkta üretim yapabilme imkanı sağlayan bir tekniktir. Dahası, SILAR yöntemi basitlik, tekrarlanabilirlik, çevre

dostu ve güvenli üretilebilirlik ve geniş alan biriktirme uygunluğu sunmaktadır. Metaloksit filmlerin fiziksel özellikleri metal katkılama ile değişebilir. Katkılama, metaloksit yarıiletkenlerin algılama özelliklerini optimize etmek için güçlü bir tekniktir. Araştırmacılar son zamanlarda, katkılı olmayan ve katkılı nanoyapılı metaloksitler üreterek, katkılamaya bağlı olarak filmlerin özelliklerindeki değişime odaklanmışlardır (Şahin ve Kaya, 2015).

Bu araştırmanın amacı da, son yıllarda üzerinde araştırmacıların sıklıkla durduğu, farklı alanlardaki uygulamalara yönelik birçok araştırmacı tarafından sıklıkla tercih edilen bir metal oksit olan nano yapılı CuO ince film yapıları SILAR yöntemi aracılığıyla büyütmek ve bu malzemelerin biyosensör özelliğinden faydalanılmaktır. Bu amaç doğrultusunda katkısız ve farklı iki oranda çinko (Zn) katkılı CuO filmler üretilerek, üretilen bu filmlerin farklı konantrasyon değerklerindeki yapay terleri algılama yüzdelerine bakılmış ve elde edilen bulguların istendik düzeyde olduğu görölmüştür.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Morris ve ark. (2009), tekstil temelli giyilebilir nesneler üzerine entegre edilmiş terleme düzeyinin algılanması amacıyla optik değişim esaslı bir çalışma yapmışlardır. Gerçek zamanla terleme düzeyi gözlemi amacıyla yapılan LED düzeneği temelde pH değişimi aracılığıyla çalışmaktadır. Elde ettikleri bulgular egzersiz boyunca terleme düzeyinin, dolayısıyla pH değerinin arttığını ortaya koymuştur. Buradan pH değeri yoluyla terleme düzeyi hakkında yorum yapılabileceğini ileri sürmüşlerdir.

Gonzalo-Ruiz ve ark. (2009), yaptıkları çalışmada terdeki klor konsantrasyonunu hızlı ve erken tespit etmek amacıyla tek kullanımlık biosensörler hazırlamışlar ve bu cihazları deri altına enjekte etmişlerdir. Normal koşullarda klor konsantrasyon değerleri 40 mM altında beklenirken, bu değer 60 mM üzerinde ise kistik fibrozisin varlığından bahsedilir. Klor konsantrasyonunu, potansiyometre vasıtasıyla cilt üzerinden ölçmüşlerdir. Terin bileşeni ile klor ve sodyumun konsantrasyonu arasında doğrudan ilişki söz konusu olup bu durumu geliştirdikleri cihaz vasıtasıyla kontrol edebileceklerini ortaya koymuşlardır.

Song ve ark. (2010), nano yapılı CuO filmleri bakır altlıklar üzerine basit çözelti yöntemi aracılığı ile üretilmiştir. Ürettikleri bu filmlerin geçirimli elektron mikroskobu (TEM), taramalı elektron mikroskobu (SEM), ve X-ışını difraksiyonu (XRD) analizlerini yapmışlardır. Akım-gerilim (I-V) eğimleri yardımıyla bu yapıların hidrojen peroksit H_2O_2 algılama özelliklerini incelemiştir. 42.5 μM ile 40 μM aralığında bir algılamanın varlığını gözlemlemişlerdir. Bu algılamanın da nanoyapının şekli ile doğrudan ilişkili olduğunu belirtmişlerdir.

Curto ve ark. (2011), mikro akışkan bir platform vasıtasıyla pH değişimi ile terleme düzeyi gözlemi için giyilebilir tekstil malzemesi üretimini hedeflemişlerdir. Mikro yapılı foto duyarlı Polymethly-Methacrylate (PMMA) sistemin kanal genişliği ve algılama ilişkisini incelemişlerdir. Esnek ve giyilebilir bir üründe mikroyapılı foto duyarlı bu sistemin terleme düzeyinin algılanması sürecinde kullanılabileceğini ortaya koymuşlardır.

Kim ve ark. (2012), nanorod yapıdaki katkısız ve Palladium (Pd) katkılı CuO filmleri üç aşamalı bir yöntem yardımıyla üretmişlerdir. Üretilen bu filmlerin H_2S gazını algılama özelliklerini incelemişlerdir. Elde edilen yapıların 100 ppm H_2S gaz akışının

varlığında %400'lük bir tepki verdiklerini ve tekrar tepki süresinin katkısız numunelere göre 3 kat daha kısa olduğunu hesaplamışlardır. Pd katkısı ile CuO'nun H_2S algılama yüzde ve süresindeki artış net bir biçimde ortaya konmuştur.

Mattar ve ark. (2014), Brezilya, Sao Paulo, da Criança enstitü laboratuvarların da yaptıkları çalışmada Mart 2007 ve Ekim 2008 tarihleri arasında ter testi için sevk edilen hastalara da klor konsantrasyonu ve iletkenlik değerleri ilişkisi yardımıyla kistik fibroz teşhisi koymaya çalışmışlardır. 738 çocuk üzerinde yapılan çalışmada 75 mmol/L'den büyük klor konsantrasyon değerlerine sahip 714 denekte kistik fibroz varlığı net bir şekilde bu yöntemle ortaya konmuştur. kistik fibroz belirtilerinin zayıf olduğu 75 mmol/L iletkenlik değerlerini 75mmol/L den küçük değerler olarak gözlemlemişlerdir.

Şahin ve ark. (2015), SILAR yöntemi aracılığıyla ürettikleri nano yapılı bakır oksit (CuO) filmleri ilk defa terleme düzeyinin algılanması işleminde kullanmışlardır. CuO filmlerinin morfolojik, yapısal ve elektriksel özellikleri sırasıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM), X- ışını kırınımı (XRD) analizi ve oda sıcaklığı akım-gerilim (I-V) ölçümleri ile araştırılmıştır. Farklı oranlardaki ter konsantrasyonu değerleri için algılamadaki değişime bakıp bu numunelerin kullanılmadan önceki ve kullanımdan sonraki durumlarını karşılaştırarak tekrar kullanılabilirlikleri üzerine incelemede bulunmuşlardır. Filmlerin direncinin tekrar kullanım durumunda başlangıçtakilerden farklı olduğunu tespit etmişlerdir.

Şahin ve Kaya (2016), katkısız, sodyum ve potasyum katkılı nano yapılı CuO filmleri, SILAR yöntemi ile başarılı bir şekilde üretmişler ve daha sonra bu numunelerin X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), ve akım gerilim (I-V) ölçümlerini yapmışlardır. CuO'nun fiziksel özelliklerinin belirgin bir şekilde katkılamaadan etkilendiğini görmüşlerdir. Elde edilen numunelerin terleme düzeyini algılama özelliklerine bakmışlar ve 4 M% konsantrasyonların da sodyum ve potasyum katkılı numunelerin algılama yüzdelерinin yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir.

Şahin ve Kaya (2016),yaptıkları çalışmada nanoyapılı CuO tabanlı filmlerin ter algılama üzerine tavlama sıcaklığının etkilerini araştırmışlardır. CuO filmler SILAR yöntemi ile cam altlık üzerine büyütülmüştür. Filmlerin bir kısmı tavlınmamış, bir kısımda 200°C ve 400°C de 45 dakika tavlınmıştır. SEM görüntüleri tavlama sıcaklığı arttıkça ortalama parçacık kalınlığının 30 nm'den 70 nm'ye yükseldiğini ortaya koymuştur. X-ışını kırınım çalışmaları, ortalama kristalit boyutlarının yaklaşık 17-22

nm aralığında değiştiğini ortaya çıkarmıştır. Band aralığı değerleri UV-görünür bölge spektrumundan hesaplanmış ve tavlama işleminin 1.46 eV değerinden 1.38 eV değerine kadar bant aralığını düşürdüğünü tespit etmişlerdir. CuO filmlerinin akım-gerilim ölçümlerinden direnç değerlerinde tavlama sıcaklığına bağlı olarak azalmanın varlığı gözlemlenmiştir. Terleme düzeyinin algılanması için farklı konsantrasyonlardaki yapay ter çözeltileri film üzerine damlatılarak incelenmiş ve tavlama işleminin özellikle düşük konsantrasyonlu yapay ter çözeltilerinin algılanmasındaki duyarlılığı bariz bir şekilde etkilediğini bulmuşlardır.



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Nanoteknoloji – Nanoyapılar

Nanoteknoloji, hayatımızı birçok alanda etkileyebilecek önemli bir gelişmedir. Bu teknoloji yeni sanayi devrimi olarak ifade edilmektedir. Nano kelimesi, “bir fiziksel büyüklüğün milyarda biri” olarak tanımlanmaktadır. Nanoteknoloji ifadesi ise, 1 ile 100 nanometre boyutlardaki malzemelerin özelliklerini tespit ve kontrol etme bilimidir. Bu şekilde yapılan yeni kontrol sistemi birçok alanda yeniliklere yol göstermektedir. Nano bilim ve teknoloji nanometre boyutunda ($10^{-9}m$) yapılan bilimsel çalışmalar ve geliştirilen teknolojiler olarak tanımlanabilir (Özkan, 2006). Nanoteknoloji kelimesi ilk olarak Tokyo Bilim Üniversitesi'nden Norio Taniguchi tarafından kullanılmıştır. Taniguchi'nin tanımı şöyledir: “Nanoteknoloji ifadesi genel itibari ile malzemelerin atom atom ya da molekül molekül işlenmesi, birleştirilmesi, ayrılması ve bozulmasıdır.” Nanoteknoloji kelimesinin ifade edilmesinden önce, fikir olarak dile getirilmiştir. Richard Feynman'ın "Aşağıda Daha Çok Yer Var" adlı konuşması ilk örneklerdendir. Feynman bu konuşmasında atomları ve molekülleri kontrol edebileceğimizi, bunu gerçekleştirebilmek için de yeni ölçüm cihazlarına ihtiyacımız olduğundan bahsetmiştir. Atomik düzeyde yer çekimi kuvvetinin etkisinin zayıflayacağına bu nedenle de Van der Waals gibi zayıf kuvvetlerin daha önemli olacağını belirtmiştir. Diğer fikir adamı ise Eric Drexler'dir. 1986'da yayınladığı "Yaratma Motorları: Nanoteknolojinin Yaklaşan Devri" ve "Nanosistemler: Moleküler Mekanizmalar, Üretim ve Hesaplama" kitaplarında istediğimiz maddeyi atom atom ya da molekül molekül sıralayarak oluşturan nano robotların var olabilme ihtimalini kanıtlamaya ve bu teknolojinin etkilerini ortaya çıkarmaya çalışmıştır. Nanoteknolojinin ilerlemesini sağlayan en önemli buluş ise Taramalı Tünelleme Mikroskobu'nun icat edilmesidir. Bu mikroskop vesilesi ile iletken bir yüzeydeki atomların yerleri rahatlıkla tespit edilebilmektedir. Bu ilerlemeyi 1986 yılında karbon nanotüplerin keşfedilmesi izlemektedir. 2000 yılında ABD'nin nanoteknolojiye büyük ölçekte yatırım yapmasının sonucunda Dünya'nın birçok ülkesinde Nanoteknoloji araştırmaları başlamıştır (Sağlam ve Emül, 2016).

Nanopartikülleri büyük boyutlu yapılardan ayıran temel neden sadece boyutlarının özel önemi değildir. Nano ölçekteki olayların ortaya çıkarılması ile bilim ve teknolojide yeni umut ışıkları ortaya çıkmaya başlamıştır (Allhoff, 2009). Nanoteknoloji ile nanometre boyutlu yapıların analizi, nanometre boyutundaki malzemelerin başlıca fiziksel özelliklerinin tespiti, bilinenden farklı ve daha üstün özelliklerde malzemelerin üretimi söz konusu olabilmektedir.

Nanoteknolojiyi bu şekilde ilginç kılan neden, malzemelerin nano boyutta üretildikleri zaman makro dünyadan daha farklı davranışlar göstermesidir. Kuantum etkilerinin baskın olması nedeniyle maddeler, nano boyutta farklı özellikler sergilemektedir. Örneğin, kütle, momentum ve enerji gibi özellikler artık sürekli olarak değil kesikli olarak ifade edilmektedir. Bununla beraber, elektronik, manyetik, optik, ve kimyasal davranışlar klasik değil kuantum olarak tanımlanmaktadır (Tübitak, 1994). Örneğin, külçe şeklindeki altın malzeme başka maddelerle tepkimeye katılmak istemezken, nano boyut seviyesindeki altın bu durumun tam aksi bir davranış sergilemektedir. Malzemelerin göstermiş oldukları bu özelliklerden dolayı, bilim adamları malzemelerin nanoboyuttaki davranışlarını araştırıp, sorunlara yeni çözümler bulmaya çalışmaktadırlar (Villaverde, 2010; Westen ve Bontoux, 2009).

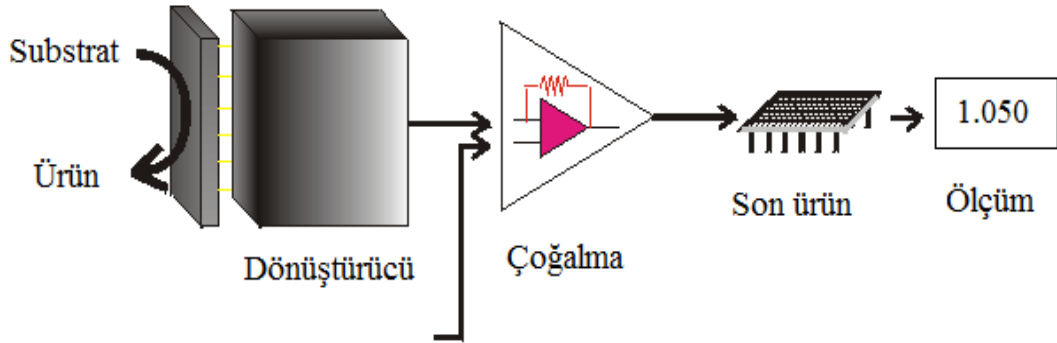


Şekil 3.1. Nanoteknolojinin uygulama alanları.

3.1.2. Biyosensörler

Biyomalzemeler; biyolojik nesnelerle etkileşim içerisinde olabilen yapılar veya yüzeyler olarak tanımlanmaktadır. Bu materyallerin geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar ilk olarak 1960'lı yıllarda başlamıştır. Ortalama elli yıllık bir zaman zarfında çok hızlı gelişim gösteren bu üretim çalışmaları günümüzde yeni bir bilim dalı haline gelmiş ve artık “Biyomateryal Bilimi” olarak tanımlanmaktadır (Meyers, 2008). Biyomateryaller; fizik, biyoloji, kimya, tıp, doku, malzeme bilimleri ve bilgisayar mühendisliği bölümlerinin ortak bir paydası olarak değerlendirilmektedir. Bu şekilde tanımlanan Biyomateryal biliminin, son zamanlarda kendisinden sıkça söz ettiren ve birçok farklı alanlarda sıklıkla kullanımı bulunan bir alt dalı “Biyosensörler”dir (Von Lucadou ve ark., 1988).

Bir biyosensör, temel olarak bir biyolojik malzemesi ve bir çeviriciden meydana gelir. Genellikle biyolojik ve kimyasal etken maddelerin tespitinde kullanılmaktadır. Biyolojik malzemeleri, enzimler, antikorlar, hücreler, dokular ve organeller gibi hedef analitleri seçerek tanıyabilecek ve nicel olarak izleyebilecek yapılarıdır.



Şekil 3. 2. Biyosensörlerin genel yapısı (Bulut, 2011).

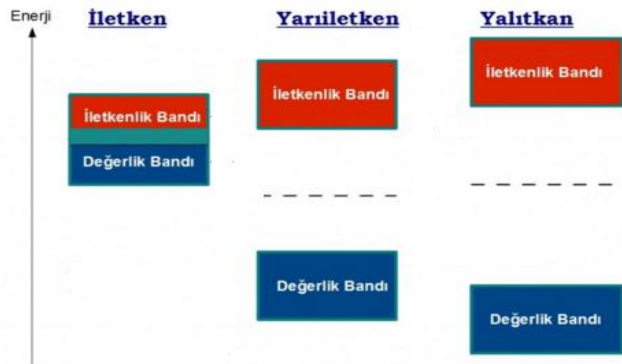
Yaşamlarını devam ettirebilmek için, tabiatta yer alan tüm canlılar, çevresel faktörlerden dolayı ortaya çıkan değişimleri çok hızlı bir şekilde algılayıp, oluşan değişimlere uyum sağlamaya çalışmaktadırlar. Canlılardaki bu çevresel etkenleri “hızla algılayabilme ve uyum sağlama mekanizmaları” biyosensörlerin geliştirilmesi ve kullanımı için ilham kaynağı oluşturmıştır. Yılan balıkları birkaç damla yabancı

maddeyi tonlarca su içerisinde hemen algılamaktadırlar. Kelebekler ise eşlerinin yaydığı birkaç molekül bile hissedebilecek yapıdadırlar. Algıların ise zehirli maddelere karşı hassasiyetleri oldukça gelişmiştir. Canlılarda bu uyarıları algılamayı mümkün kılan biyolojik maddelerin analiz sistemleri ile birleştirilmesi biyosensörlerin kurgusundaki ana düşünceyi oluşturmuştur (Bulut, 2011).

Biyosensörler, moleküler biyoloji ve nanomalzemeler gibi yeni teknolojilerle bir araya gelerek, biyolojik numuneleri daha hassas biçimde algılayarak gerçek-zamanlı olarak kullanılabilirler (Li, 2006).

3.1.3. Yarıiletkenler

Elektriksel iletkenlikleri metaller ve yalıtkanlar arasında olan malzemeler yarıiletken malzemeler olarak ifade edilmektedir. Mutlak sıcaklıkta (0 Kelvin) yarıiletken malzemeler yalıtkan hale geçmektedirler. Yarıiletken malzemelere elektriksel gerilim uygulandığı sıra da yarıiletkenler iletken hale gelmektedir. Bu durum da valans elektronları serbest hale geçerek iletken olmaktadır. Uygulanan elektriksel gerilim kesildiği zaman ise bu malzemeler yalıtkan hale geçmektedir. Yarıiletkenler küçük etki ile fiziksel özellikleri değiştirilebilmektedir. Yarıiletkenlere sıcaklık etki ettiğinde, valans bandındaki elektronlar yeteri kadar ısı enerjisi elde ederek iletim bandındaki elektronları uyarmaktadır. Valans bandında holler oluşurken iletim bandında serbest elektronlar oluşmaktadır. Serbest elektron ve hollerin sayısı sıcaklıkla orantılıdır (McKelvey, 1996).



Şekil 3. 3. Yarıiletkenlerde birleşik band teorisinin temsili gösterimi (Kittel, 1996).

Yarıiletkenler bileşik yarıiletkenler ve tek atomlu yarıiletkenler olmak üzere iki şekilde incelenmektedir. Periyodik tabloda tek atomlu yarıiletkenler IV. grupta bulunmaktadır. Bunlar ise Si, Ge, Pb, Sn gibi yarıiletken malzemelerdir. Bileşik yarıiletkenler periyodik tabloda iki farklı grupta bulunan elementlerin birleşmesi ile oluşmaktadır. Bu gruplar II ve VI grup elementleridir. Örnek verecek olursak Cu ve O birleşmesi ile CuO, Cd ve O birleşmesi ile CdO bileşik yarıiletkenlere örnek olarak gösterilmektedir (Kittel, 1996).

Yarıiletkenler saflık derecelerine göre iki sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar ise özgül ve katkı yarıiletkenlerdir. Özgül yarıiletkenler kirlilik atomlarını ve kusurları içermeyen yarıiletkenlerdir. Katkı yarıiletkenler, katkı atomlarının birleşmesi ile oluşmaktadır. Katkı elementlerinin cinsine ve miktarına göre fiziksel özellikleri değişiklik göstermektedir. Katkı elementine göre çoğunluk yük taşıyıcıları iletim bandındaki elektronlarla ya da hollerle sağlanmaktadır. Katkı yarıiletkenler kendi aralarında ikiye ayrılmaktadır. Bunlar n-tipi ve p-tipi yarıiletkenlerdir. Özgül yarıiletken içerisine 5. grup elementi katkılандığında n-tipi, 3. grup elementi katkılандığında ise p-tipi yarıiletken elde edilir. Malzemelerin elektriksel iletkenliklerini belirleyen önemli etken valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki mesafedir. Valans bandı ile iletkenlik bandı arasında kalan boşluğa yasak enerji aralığı denilmektedir. Bu aralıkta elektronların enerji açısından bulunmaları mümkün değildir. Şekilden anlaşılacağı üzere iletken malzemelerde iletkenlik bandı ile valans bandı arasındaki boşluk yoktur. Yani valans bandı ile iletkenlik bandı çakışmıştır. Yalıtkanlarda ise yasak enerji aralığı çok fazla geniş olduğundan elektronlar valans bandından iletkenlik bandına geçiş yapamazlar (Kittel, 1986).

Yarıiletken malzemeler de sıcaklık ve yabancı madde yoğunluğu arttıkça elektriksel özdirenç azalmaktadır. İletkenlerde ise tam tersi bir durum söz konusudur. Sıcaklığın artması, yarıiletken malzemelerde iletkenliği arttırırken, iletken malzemelerde ise azaltmaktadır.

Yarıiletken teknolojisi gelecek için önem vaat eden teknolojilerdendir. Günümüzde kullandığımız birçok alanda kolaylık sağlayacak ve kaliteyi arttıracaktır. Örneğin otomobil teknolojisinde, panel, telefon ve trafik aydınlatmalarında ayrıca diyot teknolojisinde oldukça önem vaat etmektedir. Bunların yanı sıra yarıiletken tabanlı algılama sistemlerinde, gaz detektörlerinde, sağlık alanında doğru ve hızlı sıcaklık

ölçümünde de kullanılmaktadır. Ayrıca askeri sahada, hedef belirleme sistemleri ve gece görüş üniteleri gibi birçok kullanım alanları da bulunmaktadır (Dikici, 2013).

Metal oksitler, boyutları 1 nm ile 1 μ m arasında olan fizik, kimya ve metalürji biliminde devamlı olarak kullanılan malzemelerdir. Bir metal elementinin, birbirinden farklı sentez yöntemleri kullanarak oksitlenmesi mümkündür. Bunlar, farklı elektronik yapılarından dolayı yalıtkan, yarıiletken ve metalik davranış sergileyebilirler ayrıca yarıiletken endüstrisinin birçok alanında bu oksit bileşimlerden faydalanılmaktadır.

Metal oksit olarak bilinen ya da saydam iletken olarak da ifade edilen malzemeler, geniş bant aralıklarına sahip optik olarak geçirgen ve elektriksel olarak da iletken bir yapıya sahiptirler. ZnO, ITO... gibi metal oksit bu malzemeler, düşük elektrik direncine, metalik iletkenliğe yakın iletkenliğe, 400 nm ile 700 nm arası görünür bölgede yüksek optik geçirgenliğe sahip iletkenlerdir. ZnO, 10-3 Ω cm ile 10-5 Ω cm arasında öz direncine ve 3.3 eV doğrudan band genişliğine sahiptir (Kahraman, 2010). CuO, çeşitli metal oksit yarıiletkenler arasında 1.4 eV yasak enerji aralığı (bandgap) ile p-tipi yarıiletken, zehirli özellik göstermeyen, çokça bulunabilen ve üretim maliyeti düşük malzemedir. CuO ince film yarıiletkeninin hetero-birleşimli güneş pillerinde, elektronik cihazlarda ve sensör uygulamalarında kullanılmaktadır (Zhang ve ark., 2009).

İnce filmler, farklı üretim tekniklerinden yararlanılarak kaplanacak malzemenin moleküllerinin ya da atomlarının filmi destekleyerek filmin oluşumuna yardımcı olan bir zemin üzerine sıralanması ile ince bir katman halinde oluşturulan ve kalınlıkları genel olarak 1 μ m'nin altında olan yapılardır (Bilgin, 2003). Günümüzde ince filmlere olan ilgi, geniş kullanım ve uygulama alanlarına sahip olmaları nedeniyle oldukça yüksektir. İnce filmler yarıiletken teknolojisinde, mikro elektronik endüstrisinde, manyetik kaplamalarda, dekoratif amaçlı metalik kaplamalarda ve dayanıklılığı arttırmak amacıyla yapılan sert kaplamalarda da oldukça sık tercih edilmektedir.

İnce filmler, malzemenin sadece çok ince bir katmanının kullanılmasıyla elde edilip, buna rağmen hala malzemenin özelliklerini taşıyabilmesi ve ayrıca daha pek çok yeni özellik (optik, manyetik, mekanik, elektriksel) kazanması nedeniyle ekonomik olarak büyük bir avantaja sahiptir.

İnce film oluşumunun ilk aşamalarında kaplanacak olan malzeme, alttaş üzerine atomik veya molekül yapıda büyütülür. Alttaşın yüzeyi çok sayıda atomun veya

molekölün tutunabileceği çok fazla bölge içermektedir. Bu nedenle yüzeye ulaşan atomlar veya moleküller uygun bağlanma enerjileriyle yüzeye bağlanmaktadır.

Bakır (II) oksit, siyah ya da kahverengi-siyah renge sahip, erime sıcaklığı 1200 °C ve yasak bant aralığı 1.2 eV olan doğal olarak p-tipi yarıiletken bir malzemedir. Bakırın en önemli kullanım alanı, elektrik-elektronik sanayidir (Junying ve ark., 2009). Elektrik iletkenliği çok yüksektir. CuO gaz sensörlerinde, güneş pillerinde ve organik reaksiyonlarda elektronik katot materyali olarak kullanılabilir. Yüksek sıcaklıklarda süperiletken özelliği gösterir.

İnce film üretim tekniklerinden bazıları kimyasal buhar depolama (CVD), fiziksel buhar depolama (PVD), sol-gel, magnetron saçtırma, elektrokimyasal depolama (ECD), iyon bombalama, spreyl piroliz, kimyasal banyo depolama (CBD) ve sıralı iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) yöntemleridir (Tosun, 2017).

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

Aşamalı iyonik adsorpsiyonu ve reaksiyonu kısaca SILAR yöntemi, çözelti ile altlık ara yüzeyindeki sıralı ve ardışık tepkimelerin gerçekleştiği bir depo etme yöntemidir. SILAR, altlık malzemenin belirli bir sıra ve sabit bir süre boyunca sulu çözeltiye daldırılıp çıkarılması ile uygulanmaktadır. SILAR yöntemi ucuz, basit ve geniş kullanım alanı ile yalıtkan, iletken, yarıiletken malzeme üretimi için en uygun yöntemlerin içinde yer almaktadır. Oda sıcaklığı ve civarında da üretim yapılabildiği için oksidasyon ve korozyon ihtimali de düşük olmaktadır (Özakın, 2010). SILAR yöntemi ile iyi bir yarıiletken ince film üretmek için dikkat edilmesi gereken kurallar bulunmaktadır. Bu kurallar; karşıt iyonları, öncül çözeltilerin pH'ı, öncüllerin konsantrasyonu, durulama zamanı, reaksiyon ve yüzeye tutunma gibi hazırlama şartlarını iyi bir şekilde ayarlanmasını gerektirmektedir (Dönmez, 2016; Akaltun, 2006).



Şekil 3. 4.SILAR deney düzeneği görüntüsü.

3.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu en genel tanım olarak cisimden saçılan elektronların görüntülenmesidir. Madde ile etkileşime giren elektronların dalga boyu bu görüntülenmenin nanometre boyutlarında yapılmasını sağlamaktadır. Numunenin üzerine gönderilen yüksek enerjili elektron demetinin numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları ortaya çıkar ve bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi verilmesini sağlamaktadırlar. Yörünge elektronları ile olan diğer girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareketlenmeye başlamaktadır. İkincil elektron olarak ifade edilen bu elektronlar yüzeyin altında 10 nm veya daha düşük derinliklerden geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik resminin elde edilmesinde kullanılmaktadır (Kahraman, 2010).



Şekil 3. 5. Mustafa Kemal Üniversitesi Teknoloji ve Ar-Ge Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Jeol marka JSM-5500LV Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

3.1.6. X – Işını Kırınım (XRD) Yöntemi

XRD kristal yapılı malzemelerin karakterizasyonu için kullanılan bir yöntemdir. Bu cihazlar malzemenin kristal yönelimleri, kristal yapıda olup olmadığı,, kristal yapı kusurları, ortalama tanecik boyutları gibi malzemenin özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Bu bilgi yapı üzerine gönderilen ışınların malzemenin örgü düzlemlerinden karakteristik açılarla saçılması ile oluşan spektrumdan oluşmaktadır. Sonra oluşan piklerle örgü içindeki atomik yerleşmeler saptanmaktadır. XRD analizinde kullanılacak malzemeye zarar gelmez ve numuneden alınan küçük bir parça analiz için yeterli olmaktadır. XRD sonucunda elde edilen desenler malzemenin karakteristik bir özelliğidir ve her malzeme için farklı bir kırınım deseni elde edilmektedir. Bu özellik tıpkı insanlarda parmak izinin her kişiye özel olması gibidir. Bu şekliyle karakteristik pikler malzemenin kim olduğunu bize söylemektedir. Desenlerdeki piklerin şiddetleri ve pik genişlikleri baz alınarak filmlerin kristalleşme seviyeleri hakkında bilgi edinilmektedir.

Kırınım desenlerindeki piklerin şiddetlerinin büyük ve pik şiddetlerinin yarı genişliklerinin küçük olması kristallenmenin iyi olduğu anlamına gelir. Pik şiddetlerinin küçük ve pik şiddetlerinin yarı genişliklerinin geniş olması ise materyalin amorf yapıya daha yakın olması anlamına gelir. Literatürde yapılan araştırmalar neticesinde elde edilen filmlerin x-ışını kırınım desenlerinde piklerin üzerinde ilgili düzlemlerin Miller indisleri verilmiştir (Dönmez, 2016).

3.1.7. Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis)

Bir UV-Vis (morötesi ve görünür bölge) spektrometresi, ışık kaynağı, monokromatör, örnek kabı ve detektörden meydana gelmektedir. Malzemenin ışığı soğurmasını incelemek amacı ile kullanılmaktadır. Malzemeden gelen optik sinyal, detektörde elektrik sinyaline dönüştürülür ve bir kaydedicide kaydedilir. Işık kaynağı olarak, UV ve görünür bölgede sürekli ışık kaynakları kullanılır. UV ölçümleri için UV lambası (döteryum) ve görünür ışık ölçümleri için vis lambası (tungsten halojen) kullanılmaktadır. Monokromatör (dalga boyu seçicisi), ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan (birden fazla dalga boyundaki ışık), monokromatik ışık (tek bir dalga boyunda olan ışık) elde etmek için kullanılan düzendir. Görünür bölgede ve UV de prizmalar veya optik ağ olarak ifade edilen parçalar kullanılmaktadır. Fakat 200 nm ile 320 nm arasındaki dalga boyunda çalışılacaksa, örnek kabının kuartzdan yapılmış olması gerekmektedir. Çünkü bu dalga boyu aralığında kuartz, ultraviyole ışığı geçirebilmektedir. 190 ile 1100 nm arasında bir bölgede çalışılacaksa, örnek kabının camdan yapılmış olması yeterlidir. Örneğin ışığı soğurup soğurmadığını anlayabilmek için, ışık kaynağından gelen ışığın şiddeti detektör ile ölçülmektedir. UV ve görünür bölgede fotovoltaiik veya fotoiletken detektörler, foto tüpler ve foto çoğaltıcı tüpler detektör olarak kullanılmaktadırlar. Bu ana bileşenlerden başka, ışığı yansıtmak, bölmek, toplamak amacıyla aynalar, mercekler, ışık bölücüleri de kullanılmaktadır (Uluadaoğlu, 2008).



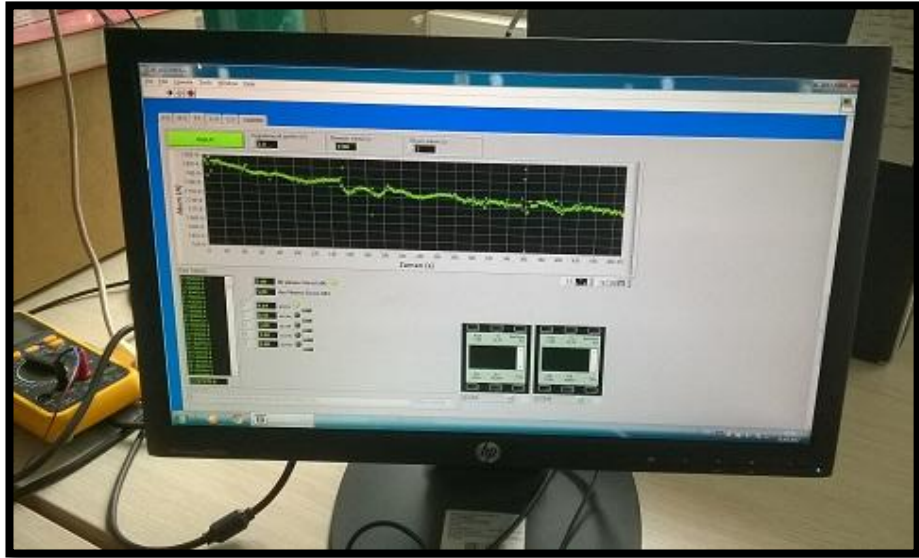
Şekil 3. 6. Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis).

3.1.8. I-V Ölçüm Cihazı

I-V (Akım-Gerilim) ölçüm cihazı, üretilen yarıiletken malzemeler çok düşük miktarda gerilim uygulandığı zaman denge noktasına gelene kadar ekran üzerine sabit sinyaller göndermeye başlamaktadır. Yarıiletken malzemenin üzerine algılamasını istediğimiz sıvı örneği çok az bir miktar damlattığımız takdirde ekrandaki sinyalde ani bir pik artımı olur. Bu durum algılamanın gerçekleştiğinin bir göstergesidir.



Şekil 3. 7. Akım-zaman ölçüm işleminde kullanılan kontak sistemi.



Şekil 3. 8. Bilgisayar kontrollü akım-zaman ölçüm işlemi görüntüsü.

3.2. Yöntem

Yapmış olduğumuz bu tez çalışmasında SILAR yöntemi ile cam altlıklar üzerine katkısız CuO ince filmleri üretilmiştir. Cu iyon kaynağı olarak %99 saflıkta $CuCl_2$ bileşiği kullanılmıştır. Çözeltinin asitlik bazlık değerini ayarlamak için 8 cc amonyum hidroksit (NH_4OH) ve 18.3 M Ω cm özdirençli çift distile su (saf su) kullanılmıştır.

3.2.1. Altlık Malzeme Temizliği

Yaptığımız deney çalışmalarında altlık malzeme olarak mikroskop camı (lam) kullanılmıştır. Yarıiletken filmlerimizi bu altlık malzeme üzerinde büyütmeden önce, altlık malzememizin üzerinde tutunacak yabancı bir madde ve organik kalıntının olmaması için belirli bir temizlik aşaması uygulanmıştır. Bu temizlik aşamalarını şu şekilde sıralayabiliriz;

- ✓ H_2SO_4 asit (1/5 oranında seyreltilmiş) ile ultrasonik olarak 10 dakika yıkama
- ✓ Saf su ile durulama
- ✓ Aseton ile ultrasonik olarak 10 dakika yıkama
- ✓ Saf su ile durulama
- ✓ Saf su ile ultrasonik olarak 10 dakika yıkama
- ✓ Saf su ile durulama

3.2.2. Çözeltinin Hazırlanması

Deneylerimizde kullanmış olduğumuz çözeltiler 100ml saf su içerisine yaklaşık 1.7 gr bakır II klorür tuzu $CuCl_2$ katkılanarak manyetik karıştırıcıda çözelti homojen duruma gelene kadar karıştırılmıştır. Bu karıştırılma işlemi yaklaşık 5 dk sürmüştür. Çözelti homojen hale geldikten sonra çözeltinin pH değerini dengelemek amacıyla çözelti içerisine 8 cc amonyum hidroksit eklendikten sonra çözelti manyetik karıştırıcıda 5 dk karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Bu işlemler sonunda manyetik karıştırıcının ısısı açılarak çözeltinin sıcaklığı yaklaşık 90°C olacak şekilde ayarlanmış ve deney süresince bu sıcaklık korunmuştur sonrasında deneye başlanmıştır.



Şekil 3. 9. 0.1 molar bakır II klorür çözeltisi.

3.2.3. Katkısız CuO Filmlerin Üretilmesi

Katkısız CuO ince filmleri oluşturmak için basit SILAR sistemi kullanılmıştır. Manyetik karıştırıcı 550 rpm'ye, ısıtıcı ise 90°C'ye ayarlanmıştır. Bu değerler deney boyunca sabit tutulmuştur. Bu deney düzeneğinde işlemler;

- ✓ Hazırlanan CuCl_2 çözeltisine cam yüzeyler 20 sn süre ile daldırılmıştır.
- ✓ CuCl_2 çözeltisinden çıkarılan cam yüzeyler 20 sn süre ile saf suya daldırılmıştır.
- ✓ Saf sudan çıkarılan cam yüzeylere 20 sn süre ile kurutma işlemi uygulanmıştır.

Bu işlemler 1 tur kabul edilmiş ve her deney 7 tur şeklinde yapılmıştır. Sonuç olarak katkısız CuO ince filmler üretilmiştir. Daha sonra 300°C de fırında tavlama bırakılmıştır ve bu işlem 60 dakika sürmüştür.



Şekil 3. 10. 300°C de tavlanmış katkısız CuO filmlerin görüntüsü.

3.2.4. Zn katkılı CuO Filmlerin Üretilmesi

Hazırlanan $CuCl_2$ çözeltisine Zn katkılama işlemi iki aşamada oluşturulmuştur. İlk olarak %1M katkılı Zn daha sonra %0.5M katkılı Zn oluşturulmuştur.

%1M Zn katkılama işlemi;

- ✓ 100 mL saf suyun içerisinde 1.7gr $CuCl_2$ ve 0.014 gr $ZnCl_2$ eklenerek çözelti oluşturulmuştur.
- ✓ SILAR yöntemi kullanılarak Manyetik karıştırıcı 550rpm, sıcaklık 90°C ayarlanıp 7 tur şeklinde yapılmıştır.
- ✓ Cam altlık 20sn boyunca çözeltinin içerisinde bırakılmıştır.
- ✓ 20sn de çıkartıldıktan hemen sonra saf suya daldırılıp 20sn bekletilmiştir.
- ✓ Tekrar çözeltiye daldırılıp 20sn beklenilip 20sn de saf suya daldırıldıktan sonra 20sn kurutma işlemi yapıp 1 tur tamamlanmış olmaktadır.
- ✓ Bu sıralama 7 kere yapılmaktadır.

%0.5M Zn katkılma işlemi;

- ✓ 100 mL saf suyun içerisinde 1.7 gr $CuCl_2$ ve 0.007 gr $ZnCl_2$ eklenerek çözelti oluşturulmuştur.

- ✓ SILAR yöntemi kullanılarak Manyetik karıştırıcı 550rpm, sıcaklık 90°C ayarlanıp 7 tur şeklinde yapılmıştır.
- ✓ Cam altlık 20sn boyunca çözeltinin içerisinde bırakılmıştır.
- ✓ 20sn de çıkartıldıktan hemen sonra saf suya daldırılıp 20sn bekletilmiştir.
- ✓ Tekrar çözeltiye daldırılıp 20sn beklenilip 20sn de saf suya daldırıldıktan sonra 20sn kurutma işlemi yapıp 1 tur tamamlanmış olmaktadır.
- ✓ Bu sıralama 7 kere yapılmaktadır.

3.2.5. Ter Numunelerinin Üretilmesi

Yapay ter numuneleri ağırlık/hacim oranlarına bağlı olarak %0.5 sodyum klorür (sodium chloride) (VWR), %0.1 potasyum klorür (potassium chloride) (VWR), %0.1 laktik asit (lactic acid) (VWR), ve %0.1 üre (urea) içerecek şekilde EN1811:2012 standartlarına uygun biçimde düşükten yükseğe doğru 6 farklı konsantrasyonda hazırlanarak çalışmamızda kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında SILAR yöntemi ile üretilen katkısız ve % 0.5 ve 1 Zn katkılı 300 °C’de tavllanmış CuO yarıiletken filmlerin morfolojik, yapısal, optik ve terleme düzeylerini algılama özellikleri incelenmiştir. Ürettiğimiz filmlerin morfolojik yapısını incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Optik özellikleri için UV-Vis soğurma ölçümleri yapılmış ve yapısal özellikleri için X-ışını kırınımı (XRD) kullanılmıştır. Ürettiğimiz numunelerin farklı ter konsantrasyonuna verdiği tepkiler ise amperometrik yöntem aracılığıyla (I-V ölçüm işlemi) belirlenmiştir.

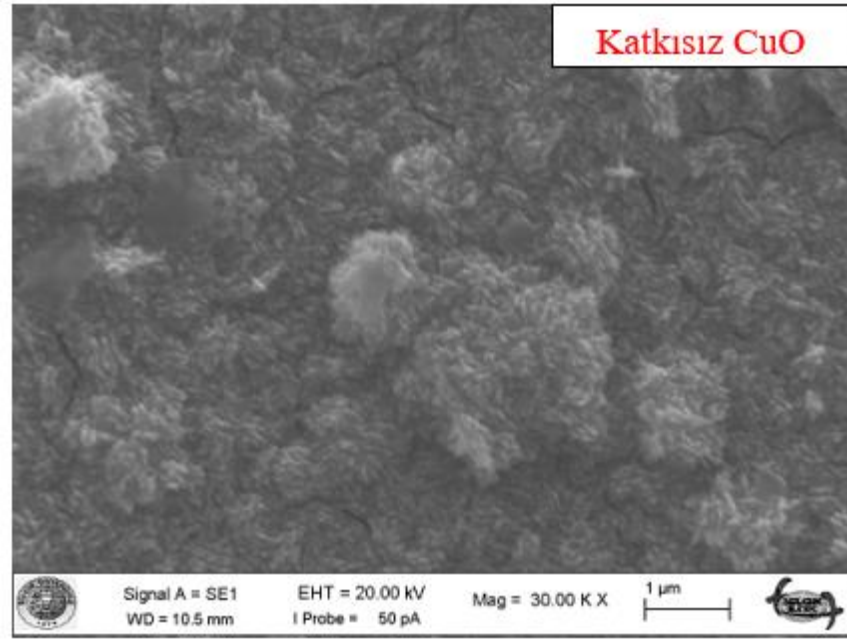
4.1. 300°C Tavllanmış Katkısız ve Zn Katkılı CuO İnce Filmlerin Analizleri

4.1.1. 300°C Tavllanmış Katkısız ve Zn Katkılı CuO İnce Filmlerin SEM Analizinden Elde Edilen Bulgular

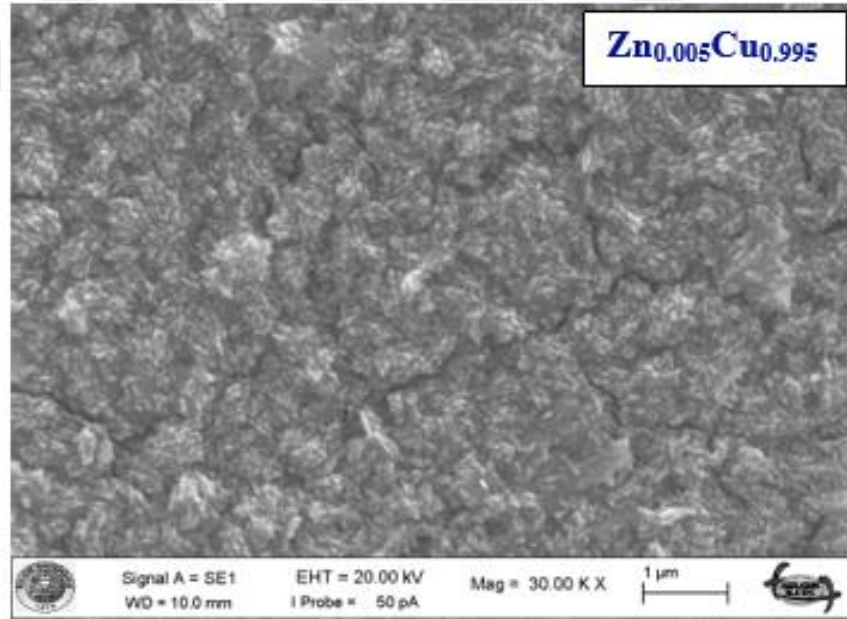
SILAR yöntemi ile üretilen katkısız ve Zn katkılı CuO ince filmlerin yüzey morfolojisi analizi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Üretilen filmlerin tavlama işleminden önceki SEM görüntüleri sırasıyla 1 mikrometre ve 200 nanometre ölçeklerde incelenmiştir.

4.1.2. 300°C Tavllanmış Katkısız ve Zn Katkılı CuO İnce Filmlerin 1µm Ölçekteki SEM Görüntüleri

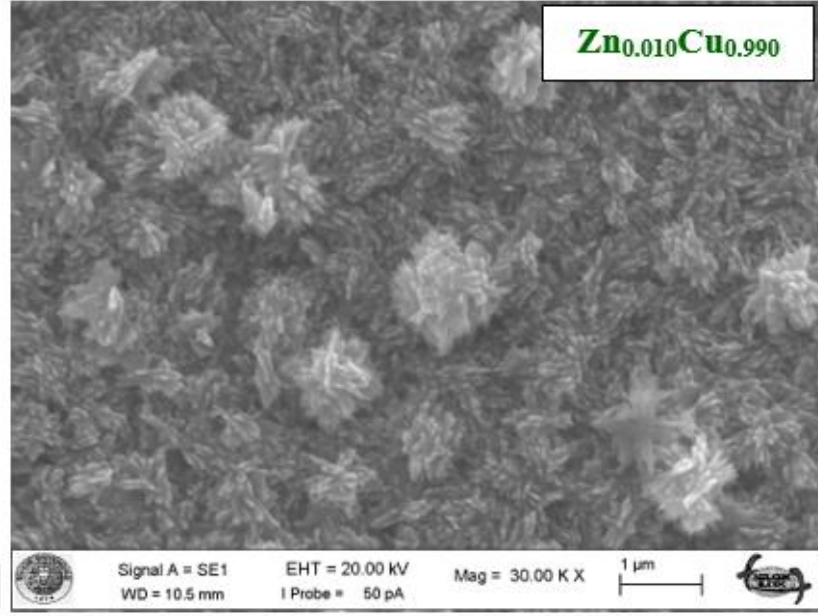
Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3 katkısız ve sırasıyla % 0.5 ve 1.0 Zn/CuO filmlerinin 1 mikrometre büyütme oranında SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 4.1’e bakıldığında altlığın tamamen yoğun bir biçimde CuO ile kaplandığı anlaşılmaktadır. Elde edilen yapının literatürde sıklıkla karşılaşılan plate tipi yapılar olduğu görülmektedir (Novikova ve ark., 2016). Şekil 4.2 ve 4.3’e bakıldığında ise Zn katkısına bağlı olarak film morfolojisinin belirgin bir biçimde değiştiği anlaşılmaktadır. Tanecik boyutlarındaki değişim çok belirgindir. Ayrıca artan katkı oranı ile beraber taneciklerin daha sıkı bir yapıya sahip oldukları analiz edilmiştir.



Şekil 4. 1. 300°C de tavlanmış katkısız CuO ince filmin 1µm ölçekteki SEM görüntüsü.



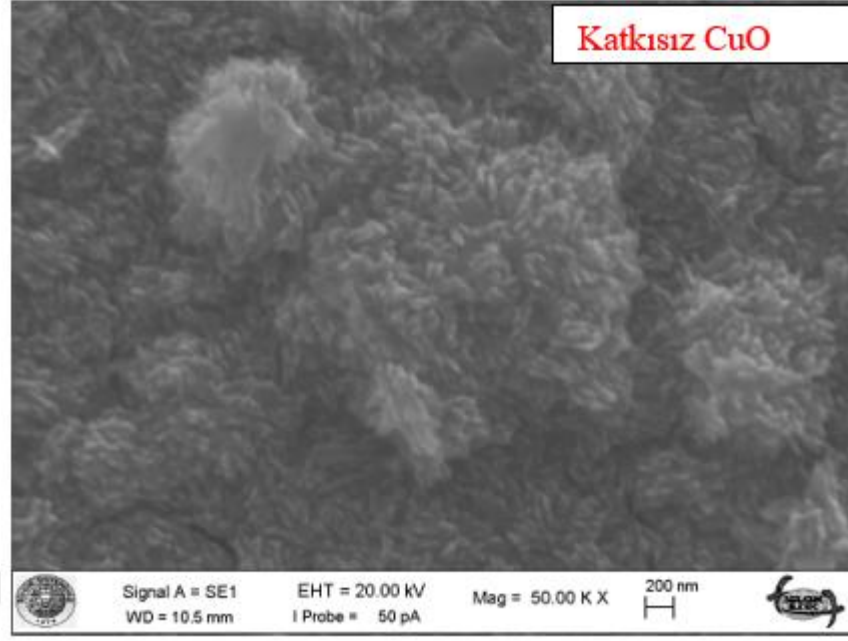
Şekil 4. 2. 300°C de tavlanmış % 0.5 Zn katkılı CuO ince filmin 1µm ölçekteki SEM görüntüsü.



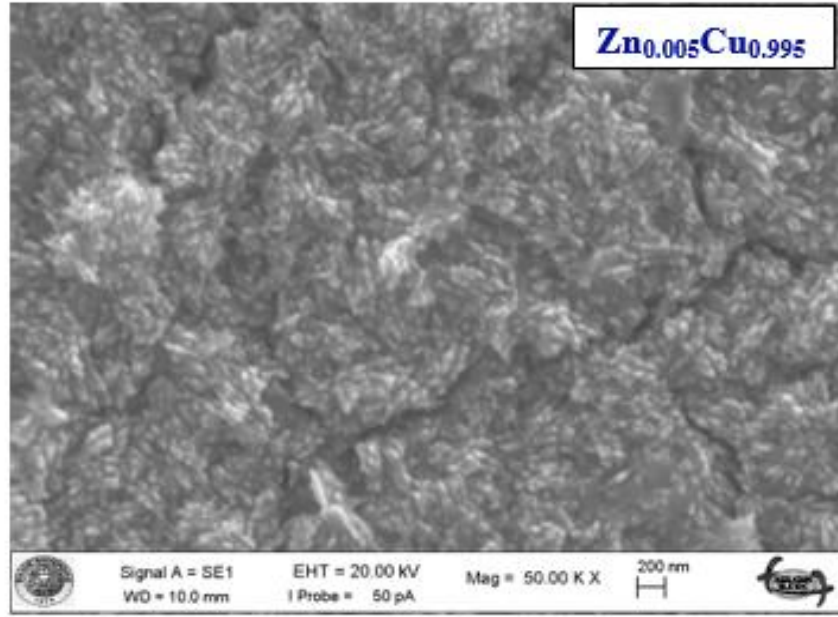
Şekil 4. 3. 300°C de tavlanmış % 1.0 Zn katkılı CuO ince filmin 1µm ölçekteki SEM görüntüsü.

4.1.3. 300°C Tavlanmış Katkısız ve ZnKatkılı CuO İnce Filmlerin 200 Nanometre Ölçekteki SEM Görüntüleri

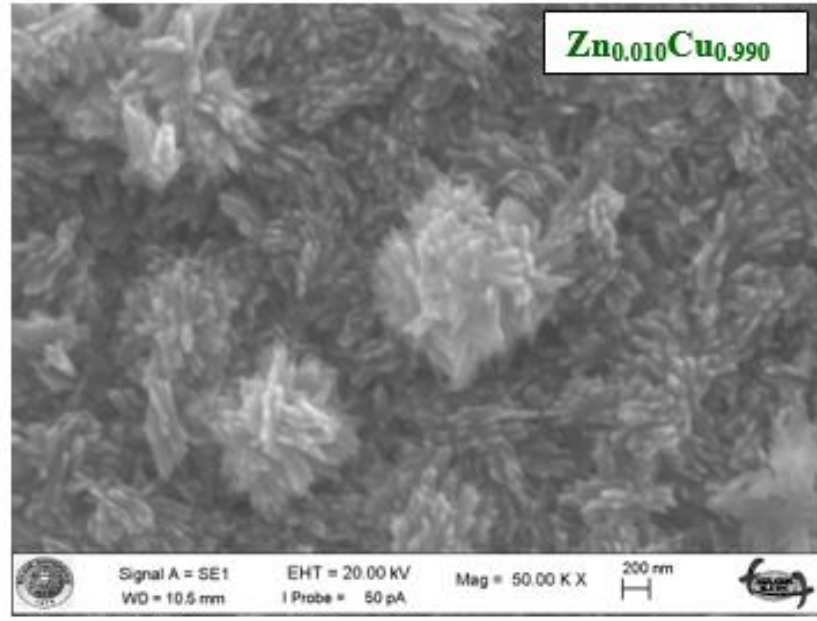
Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6 katkısız ve sırasıyla % 0.5 ve 1.0 Zn/CuO filmlerinin 200 nm ölçekteki SEM görüntülerini göstermektedir. Daha büyük ölçekteki bu görüntülerde 1µm ölçekteki bulguları destekler mahiyette artan Zn katkısına bağlı olarak yapının küresel olmayan sıkı bağlı tanecikler haline dönüştüğünü göstermektedir. Katkı oranı artıkça görünür boşluklarda azalma ve taneciklerin cam yüzeyine sıkı bir şekilde tutunup, sürekli yüzeye sahip bir yapılanma sergiledikleri de gözlenmiştir.



Şekil 4. 4. 300°C de tavllanmış katkısız CuO ince filmin 200 nm ölçekteki SEM görüntüsü.



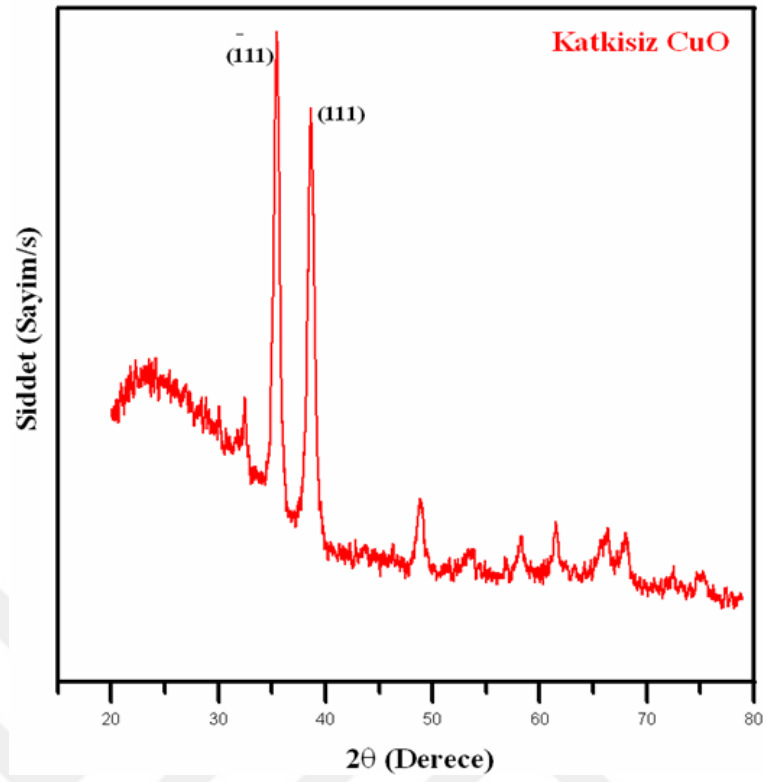
Şekil 4. 5. 300°C de tavllanmış % 0.5 Zn katkılı CuO ince filmin 200 nm ölçekteki SEM görüntüsü



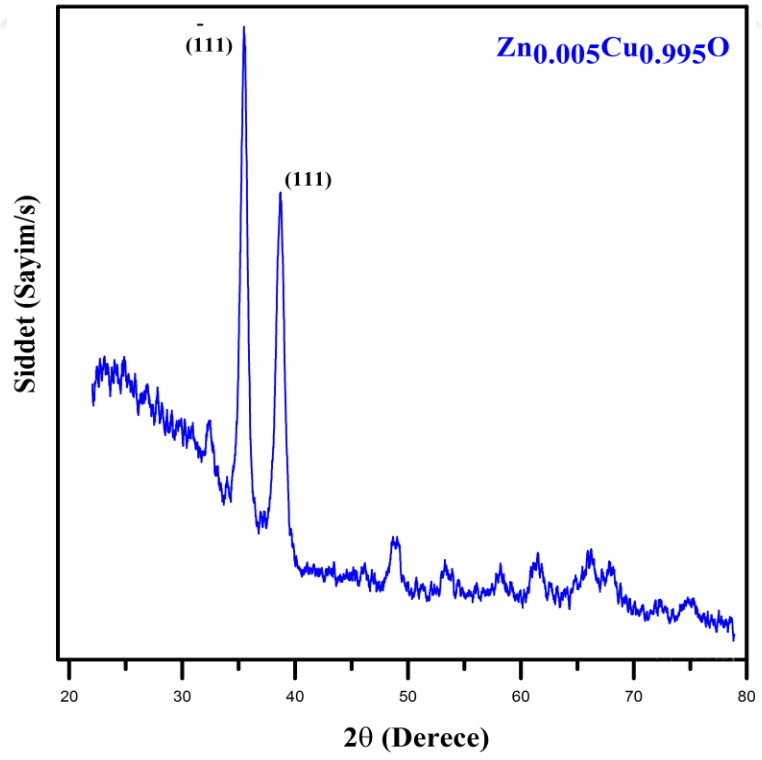
Şekil 4. 6. 300°C de tavllanmış % 1.0 Zn katkılı CuO ince filmin 200 nm ölçekteki SEM görüntüsü.

4.1.4. 300°C’de Tavllanmış Katkısız ve Zn Katkılı CuO İnce Filmlerin XRD Analizlerinden Elde Edilen Bulgular

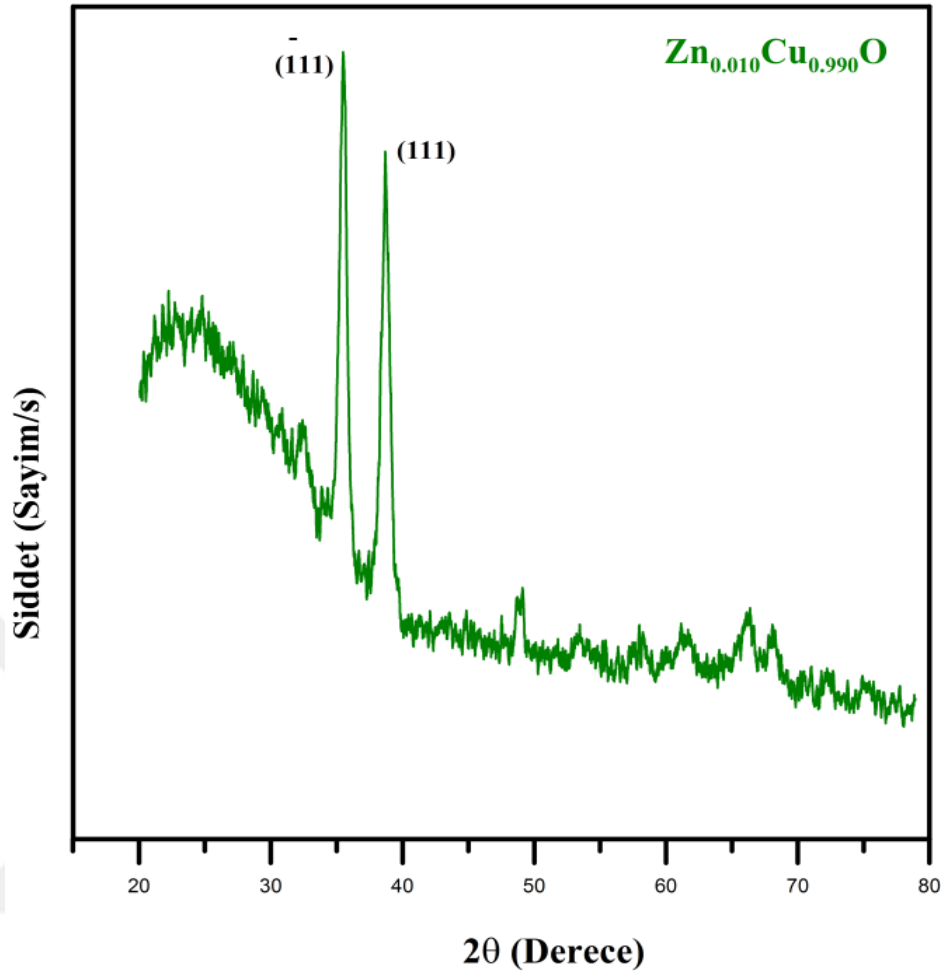
SILAR yöntemi ile üretilen katkısız ve Zn katkılı CuO ince filmlerinin yapısal özellikleri XRD ile araştırılmıştır. Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9’da katkısız ve sırasıyla %0.5 ve %1.0 Zn/CuO filmlerinin XRD analizleri yer almaktadır. Şekil 4.7 incelendiğinde üretilen filmin CuO yapıda olduğu ve başka yapıları içermediği söylenebilir. Pik yükseklik ve genişliklerinden yola çıkarak kaliteli bir kristallenmenin varlığından bahsetmek mümkündür. XRD analizinden elde edilen bu sonuçların da literatürdeki CuO çalışmaları ile uyumlu olduğu belirlenmiştir (Dolai, ve ark.,2017; Prabhakaran, ve Boothroyd, 2003).



Şekil 4. 7. Katkısız CuO ince filmin XRD görüntüsü.

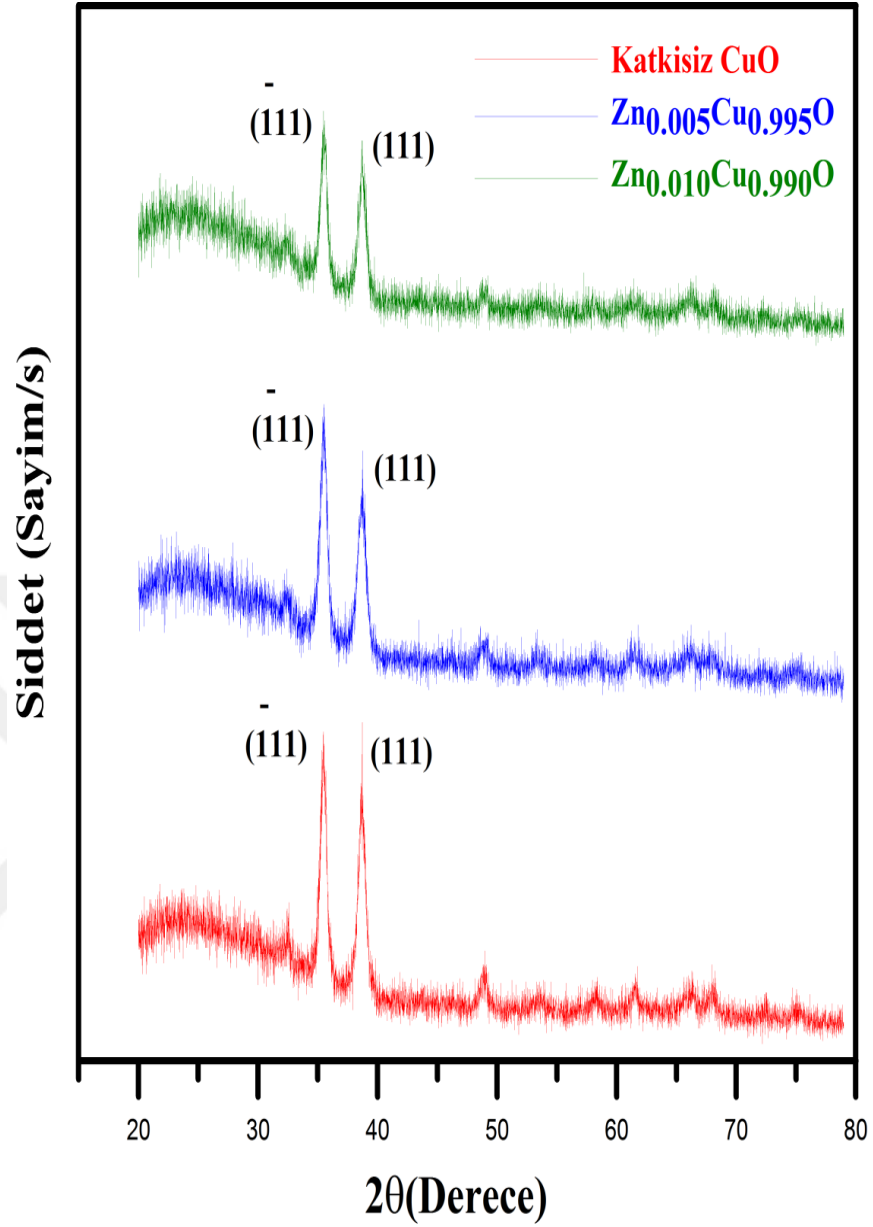


Şekil 4. 8. %0.5 Zn katkılı CuO ince filmin XRD görüntüsü.



Şekil 4. 9. %1.0 Zn katkılı CuO ince filmin XRD görüntüsü.

Şekil 4.8 ve 4.9'a bakıldığında ise Zn katkısına bağlı olarak pik şiddetlerinde bir değişimin olduğu görülmektedir. Pik şiddetlerindeki bu değişim Çizelge 4.1. de gösterilmiştir. Katkılama işleminde katkı atomlarının ana malzemede kendilerine yer bulabilmesi kristallenme kalitesini değiştirecektir. Bizim bu çalışmamızda değişen pik şiddetleri de katkılama işleminin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir (Gürbüz, ve ark., 2018).



Şekil 4. 10. 300 ° derecede tavlanmış katkısız ve sırasıyla %0.5, %1.0 katkılı CuO ince filmin karşılaştırmalı XRD görüntüleri.

Şekil 4.10’da görüldüğü üzere Zn katkı miktarına bağlı olarak düzlemlerdeki yansımalarından kaynaklanan pik şiddetlerindeki değişim belirgin bir biçimde gözlemlenmektedir. Bu, literatür de sıklıkla karşılaşılan bir durum olup katkı atomunun ve ev sahibi malzemenin örgü sabitlerinin farklılığının bir sonucudur (Şahin ve Kaya, 2016).

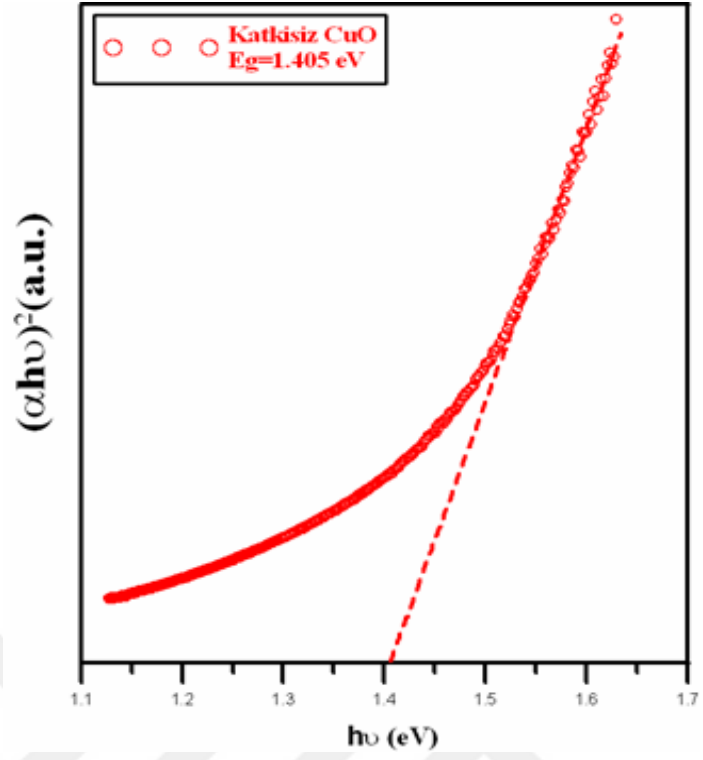
Çizelge 4. 1. 300 °C’de tavlanmış katkısız ve Zn katkılı CuO ince filmlerin kristalit boyutları.

Numune Adı	Kristalit Boyutu (nm)	Pik Yüksekliği		Bant Aralığı (eV)
		- (111)	(111)	
CuO	12.60	590	513	1.405
$Zn_{0.05}Cu_{0.95}O$	11.55	577	402	1.479
$Zn_{0.10}Cu_{0.90}O$	11.30	423	376	1.532

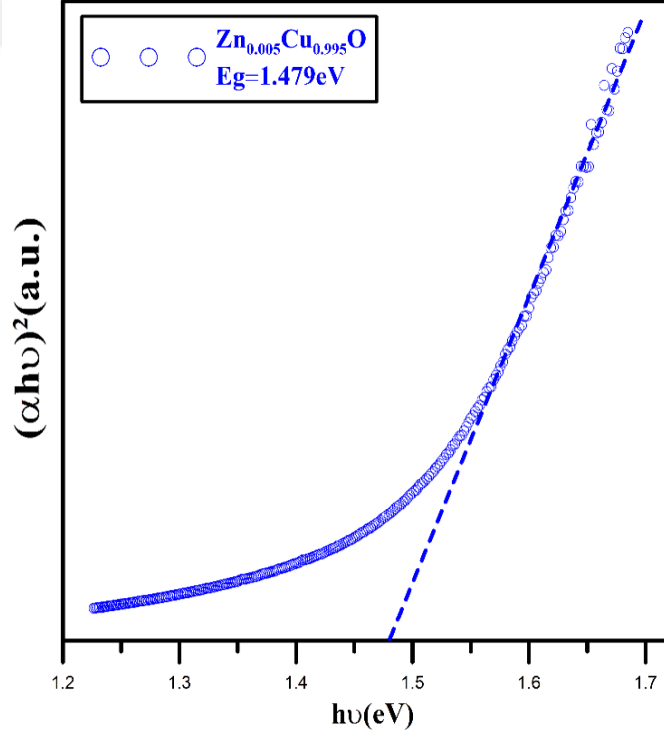
Çizelge 4.1’e bakıldığında XRD analizleri aracılığı ile elde edilen tane boyutu değerlerinin katkı ile değiştiği görülmektedir. Bu durum SEM analizlerinden elde edilen bulgular ile uyum içerisinde olup sonuçlar birbirini destekler mahiyettedir.

4.1.5. 300° Derecede Tavlanmış Katkısız ve Zn Katkılı CuO İnce Filmlerin UV-Vis Analizlerinden Elde Edilen Bulgular

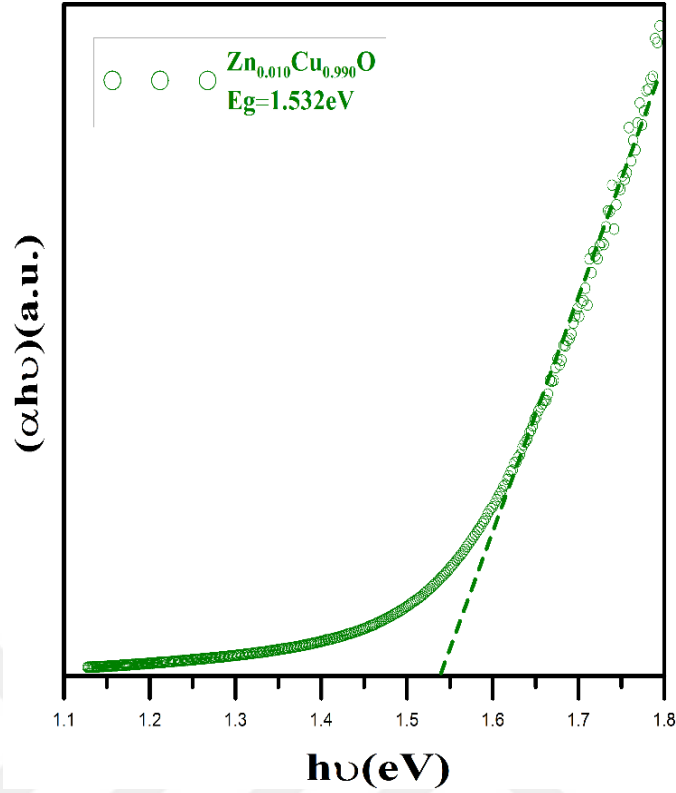
SILAR yöntemi ile üretilen katkısız ve Zn katkılı CuO ince filmlerin optik analizleri ultraviyole görünür bölge (UV-Vis) yöntemi ile yapılmıştır. Şekil 4.11, 4.12 ve 4.13 üretilen CuO filmlerin bant aralığı grafiklerini göstermektedirler. Zn katkılama oranı arttıkça filmlerin optik bant aralığı değerlerinin de katkısız, % 0.5 ve 1.0 Zn katkılı CuO ince filmler için sırasıyla 1.405, 1.479, 1.532 eV olarak arttığı görülmüştür. Artan Zn miktarına bağlı olarak bant aralığındaki bu artışın literatürle uyumlu olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4. 11. 300 ° derecede tavlanmış katkısız CuO ince filmin UV-Vis grafiği.



Şekil 4. 12. 300 ° derecede tavlanmış %0.5 Zn katkılı CuO ince filmin UV-Vis grafiği.



Şekil 4. 13. 300 ° derecede tavlanmış %1.0 Zn katkılı CuO ince filmin UV-Vis grafiği.

Bilindiği üzere yarıiletken yapıdaki ZnO'nun bant aralığı yapılan çalışmalarda yaklaşık 3.3 eV olarak hesaplanmıştır (Shan, ve Yu, 2004). Bu nedenle bu değer CuO nun 1.4 eV olan bant aralığından daha büyük olduğu için artan Zn miktarı ile bant aralığının artması beklenen bir durum olup, elde ettiğimiz bulguların doğruluğunu ortaya koymaktadır.

4.2. Üretilen Katkısız ve Zn Katkılı CuO İnce Filmlerin Ter Algılama Analizleri

Katkısız ve Zn katkılı CuO ince filmler yaklaşık 1x1 cm boyutlarında kesilerek gümüş pasta yardımıyla kontak işlemleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bu numunelerin üzerine 15 µl kadar her defasında eşit olacak şekilde 6 farklı konsantrasyon değerindeki yapay ter numuneleri damlatılarak akımdaki değişimden yola çıkarak algılama analizleri yapılmıştır. Ter bileşenlerinin düşükten yüksek konsantrasyona doğru sıralanmış 6 farklı içeriği için elde edilen ölçümler bu kısımda

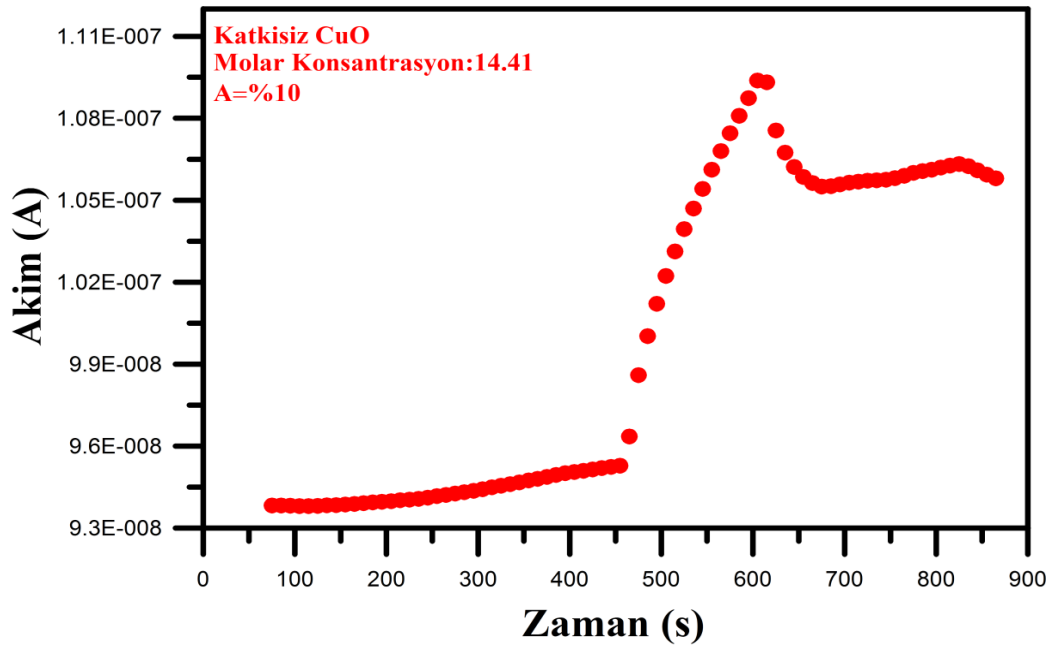
bilginize sunulmuştur. CuO filmlerinin değişen ter konsantrasyonlarını algılama hesaplamaları için aşağıdaki eşitlikten yararlanılmıştır;

$$A = \frac{I_s - I_i}{I_i} \times 100 \quad (4.1)$$

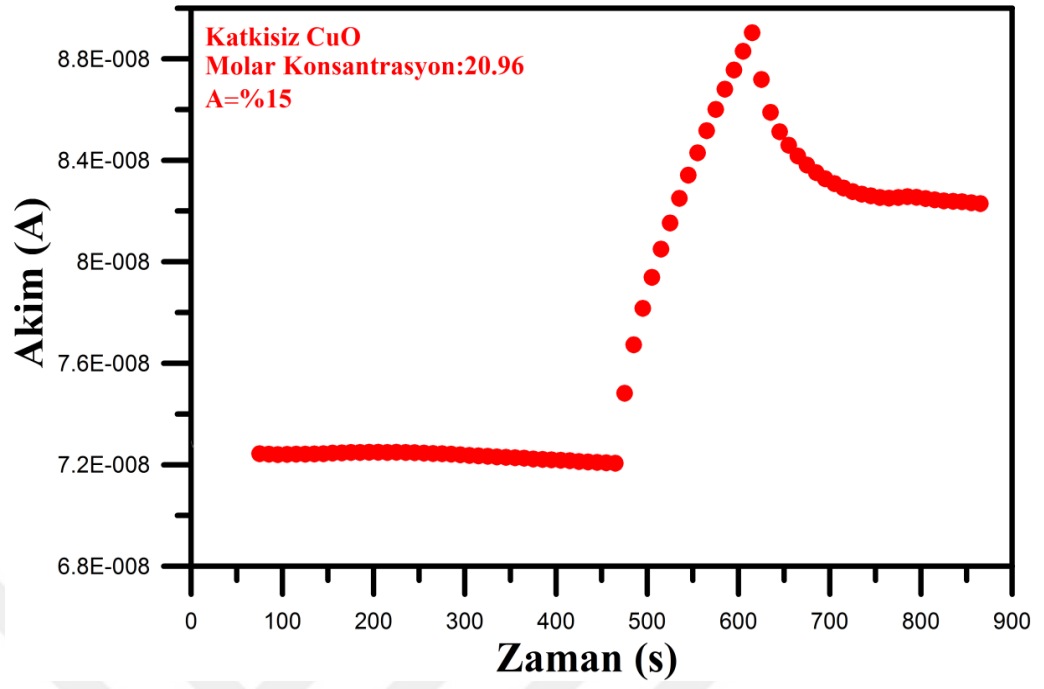
Burada; (I_s) ter damlatmadan sonraki akım değerini ve (I_i) numunenin boşken verdiği akım değerini göstermektedir.

4.2.1. 300° de Tavlanmış Katkısız CuO İnce Filmlerin Farklı Konsantrasyonlardaki Ter Algılama değerleri

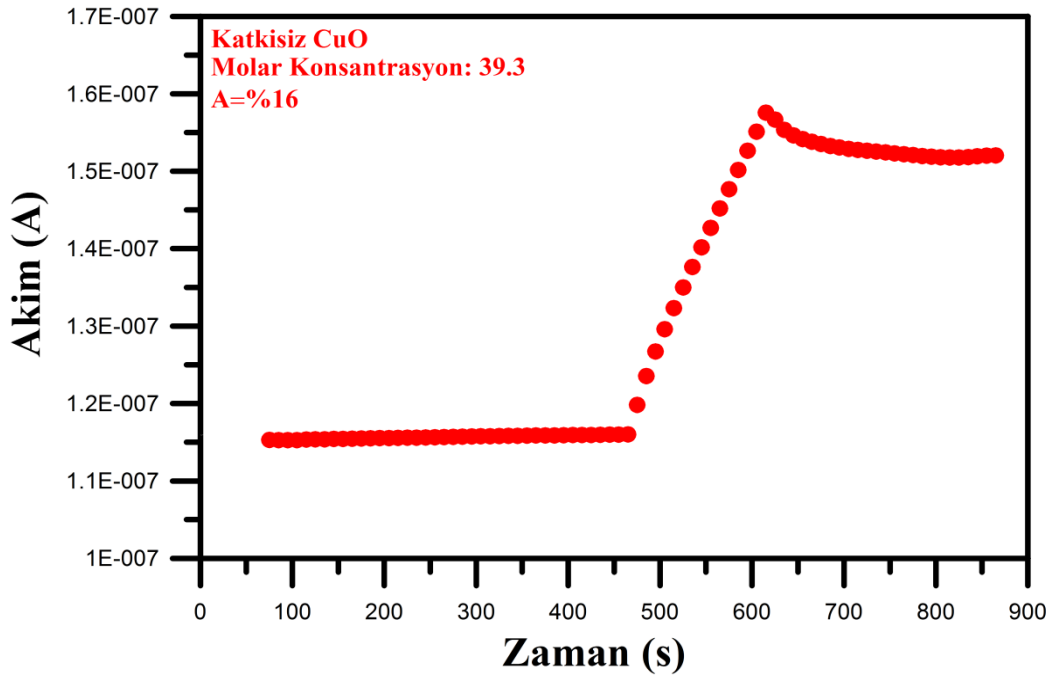
Şekil 4.14, 4.15, 4.16, 4.17, 4.18 ve 4.19, CuO filmlerin üzerlerine 6 farklı konsantrasyon değerindeki yapay ter numuneleri damlatılarak elde edilen akım-zaman grafiklerini göstermektedir. Yapay ter numunelerinin konsantrasyon değerleri sırasıyla 14.41, 20.96, 39.30, 78.60, 104.8, 262 mM 'dir. Grafiklerden de anlaşılabacağı üzere artan konsantrasyon değerlerine bağlı olarak algılama da artmaktadır. Buda üretilen numunelerin verimli bir biçimde çalıştığını göstermektedir.



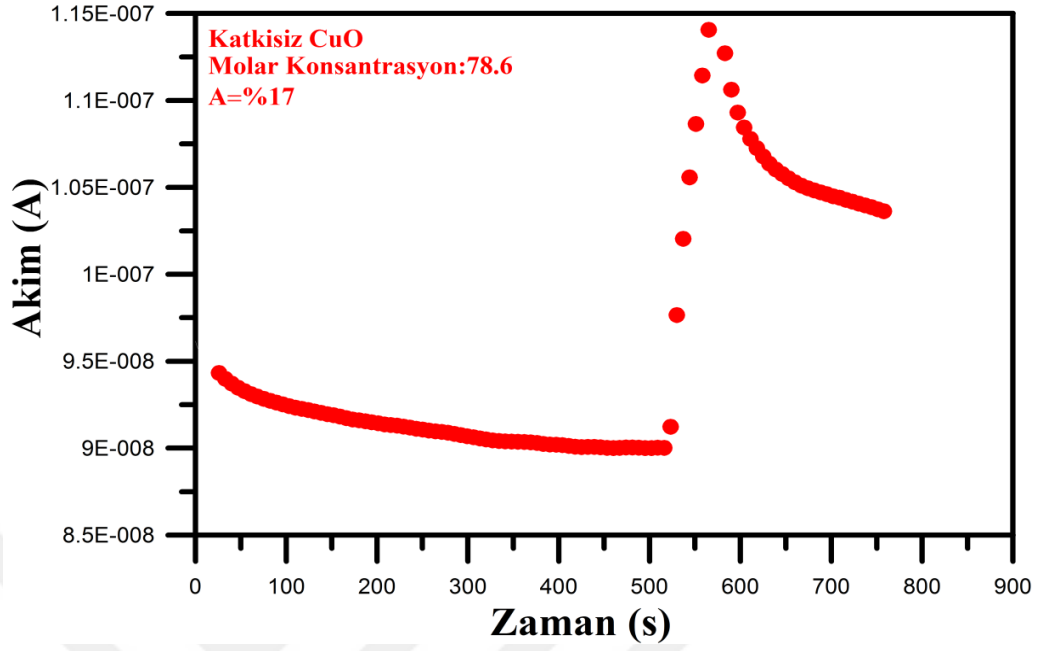
Şekil 4. 14. 300 ° derecede tavlanmış katkısız CuO ince filmin 14.41 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.



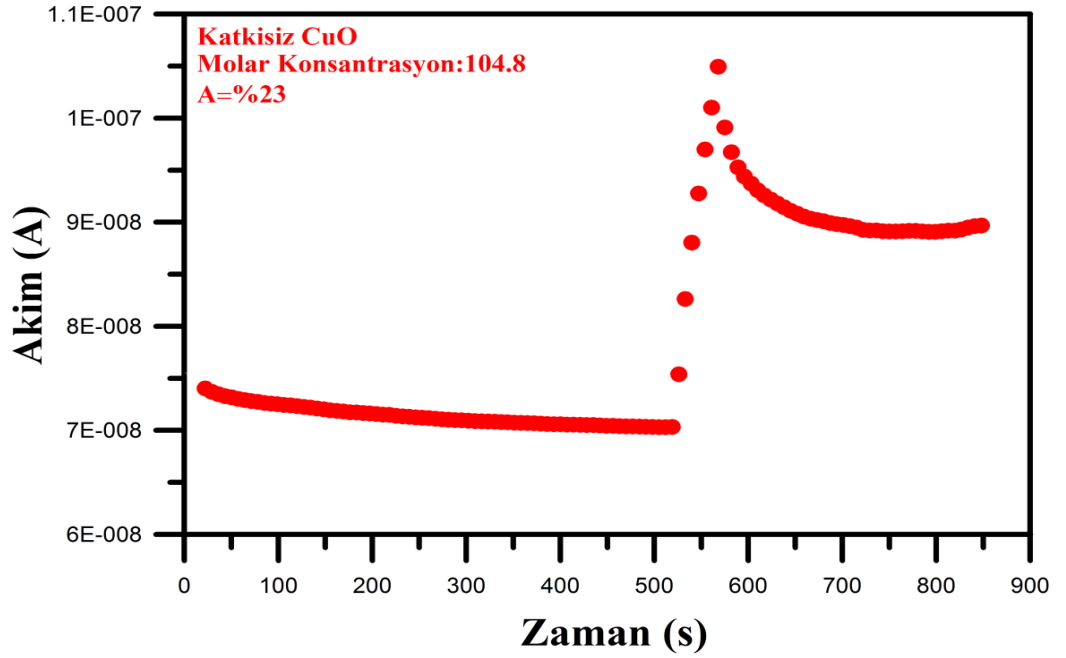
Şekil 4. 15. 300 °C derecede tavlanmış katkısız CuO ince filmin 20.96 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.



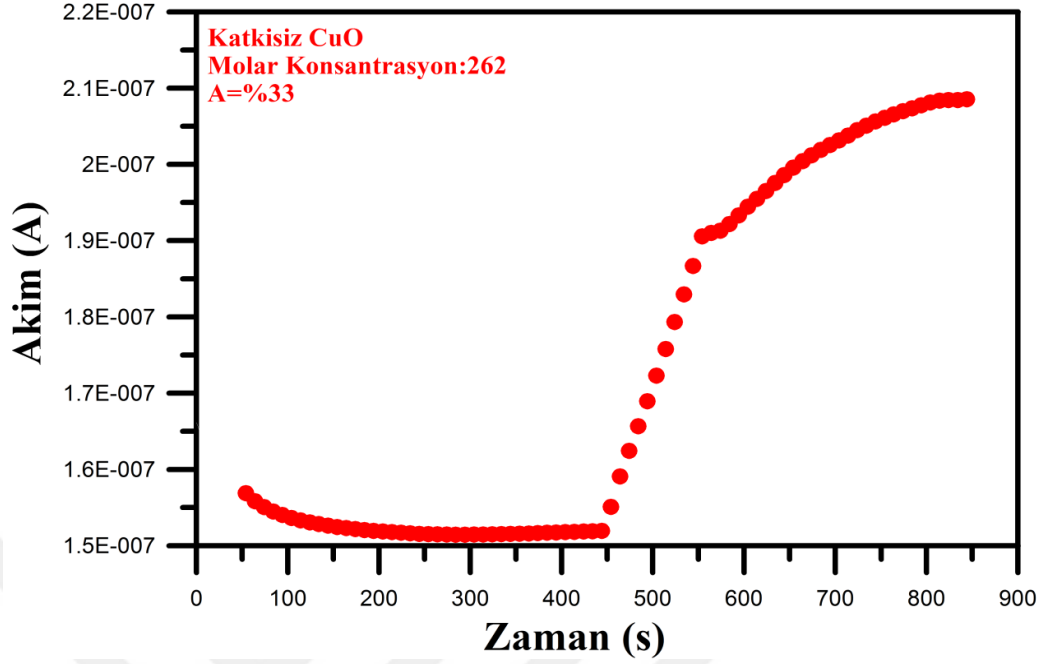
Şekil 4. 16. 300 °C derecede tavlanmış katkısız CuO ince filmin 39.3 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.



Şekil 4. 17. 300 °C derecede tavlanmış katkısız CuO ince filmin 78.6 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.



Şekil 4. 18. 300 °C derecede tavlanmış katkısız CuO ince filmin 104.8 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.



Şekil 4. 19. 300 ° derecede tavlanmış katkısız CuO ince filmin 262 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.

Görüldüğü üzere numunelin 6 farklı konsantrasyon değerleri için verdiği algılama sonuçları farklılık göstermekte olup %10 ile %33 arasında değişmektedir. Artan konsantrasyona bağlı algılamadaki bu artış çizelge 4.2’de gösterilmiştir.

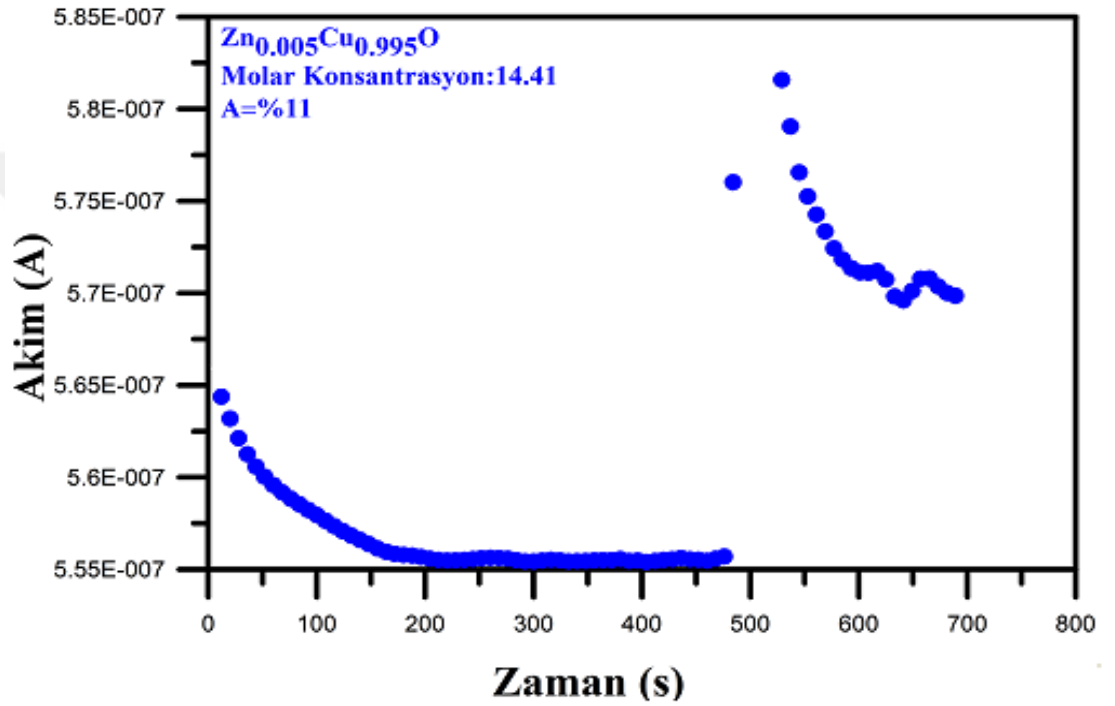
Çizelge 4. 2. 300° derecede tavlanmış katkısız CuO ince filmin ter konsantrasyon algılama yüzdeleri

Toplam Molar Konsantrasyon (mm)	14.41	20.96	39.30	78.60	104.80	262.00
Algılama (%)	10	15	16	17	23	33

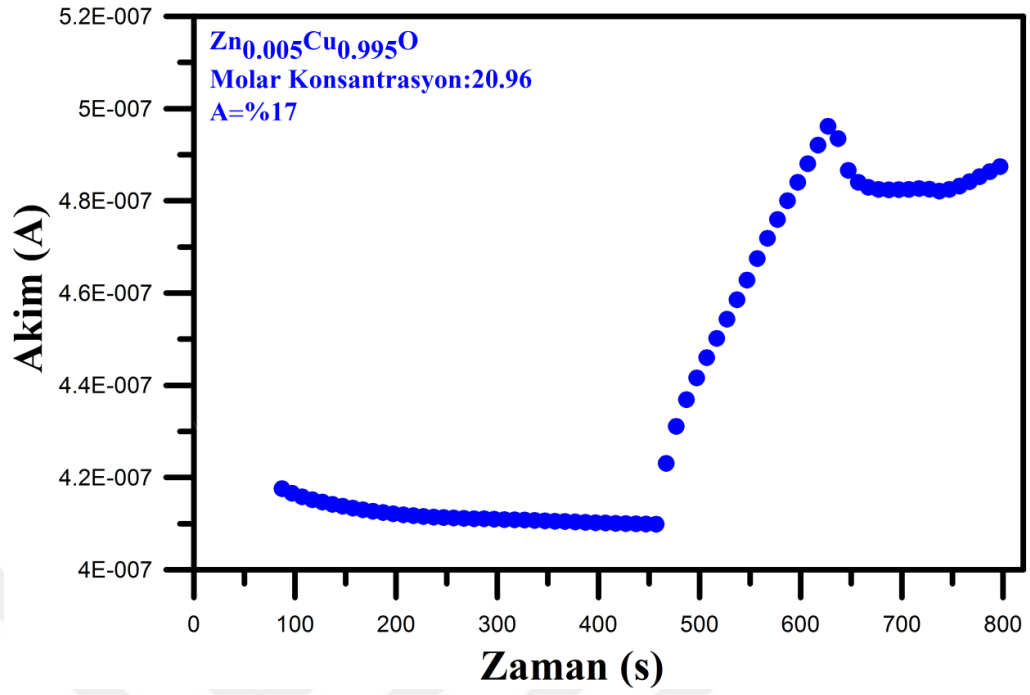
4.2.2. 300° de Tavlanmış %0.5 Zn Katkılı CuO İnce Filmlerin Farklı Konsantrasyonlardaki Ter Algılama Değerleri

Şekil 4.20, 4.21, 4.22, 4.23, 4.24 ve 4.25, %0.5 Zn katkılı CuO filmlerin üzerlerine 6 farklı konsantrasyon değerindeki yapay ter numuneleri damlatılarak elde

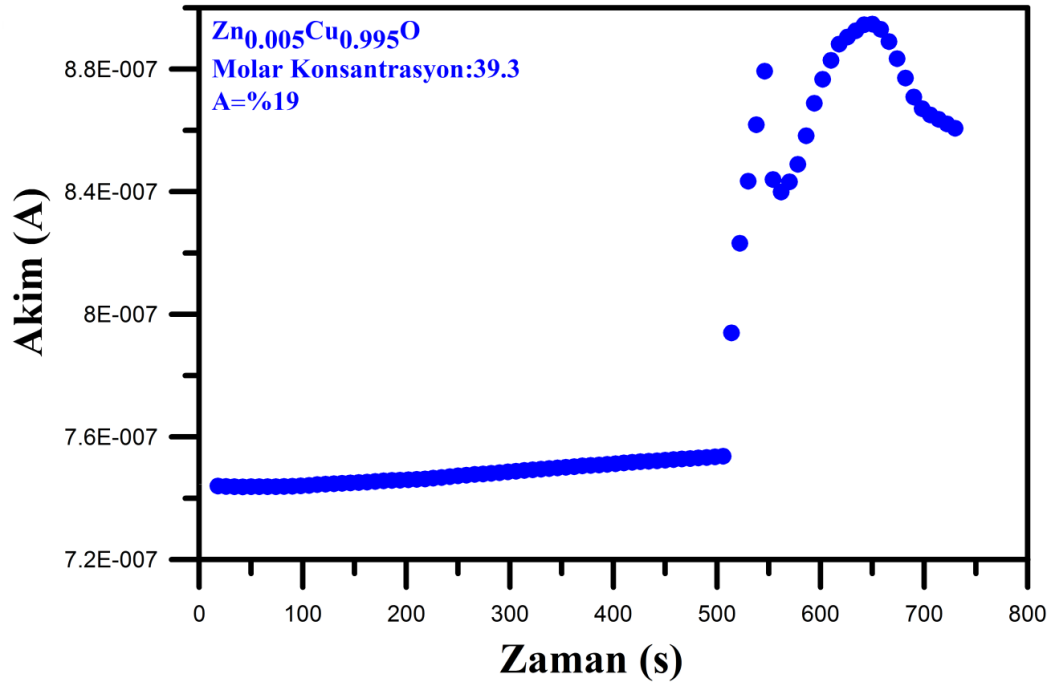
edilen akım-zaman grafiklerini göstermektedir. Grafiklerden görüleceği üzere artan konsantrasyon değerlerine bağlı olarak algılama da artışın varlığı görülmektedir. Öte yandan Zn katkısına bağlı olarak yapının küresel olmayan sıkı bağlı tanecikler haline dönüştüğü SEM görüntülerinden gözlemlenmişti. Daha sıkı yapılar elde edildiği için Zn katkılı numunelerin ter algılama yüzdeleri katkısız CuO ince filmlere göre artış gösterdiği söylenebilir.



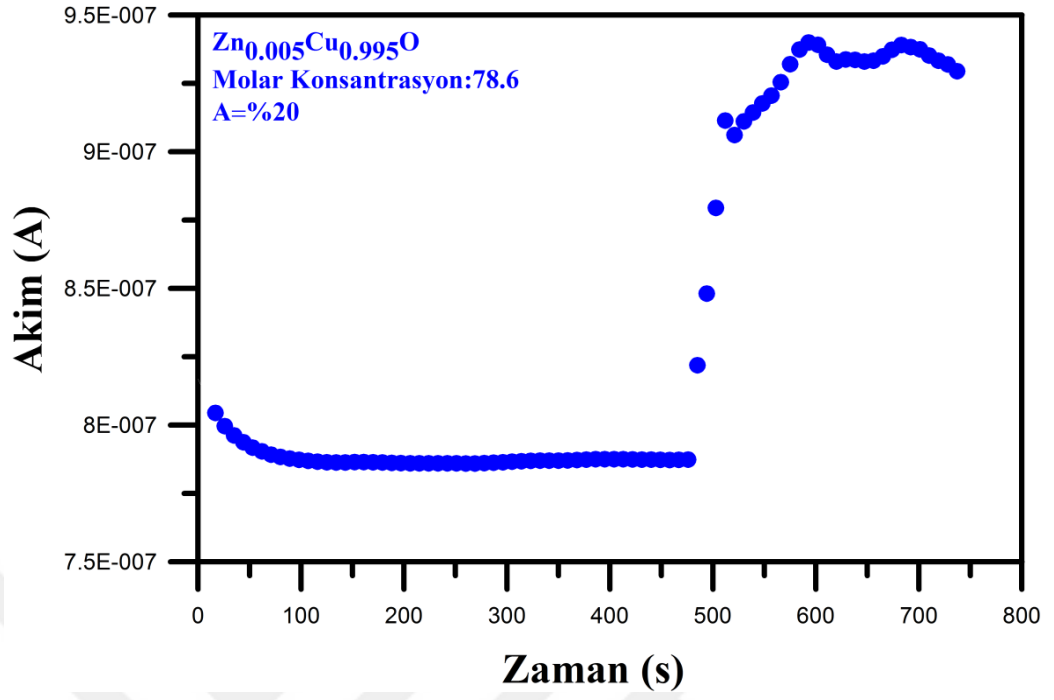
Şekil 4. 20. 300 ° derecede tavlanmış %0.5 Zn katkılı CuO ince filmin 14.41 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.



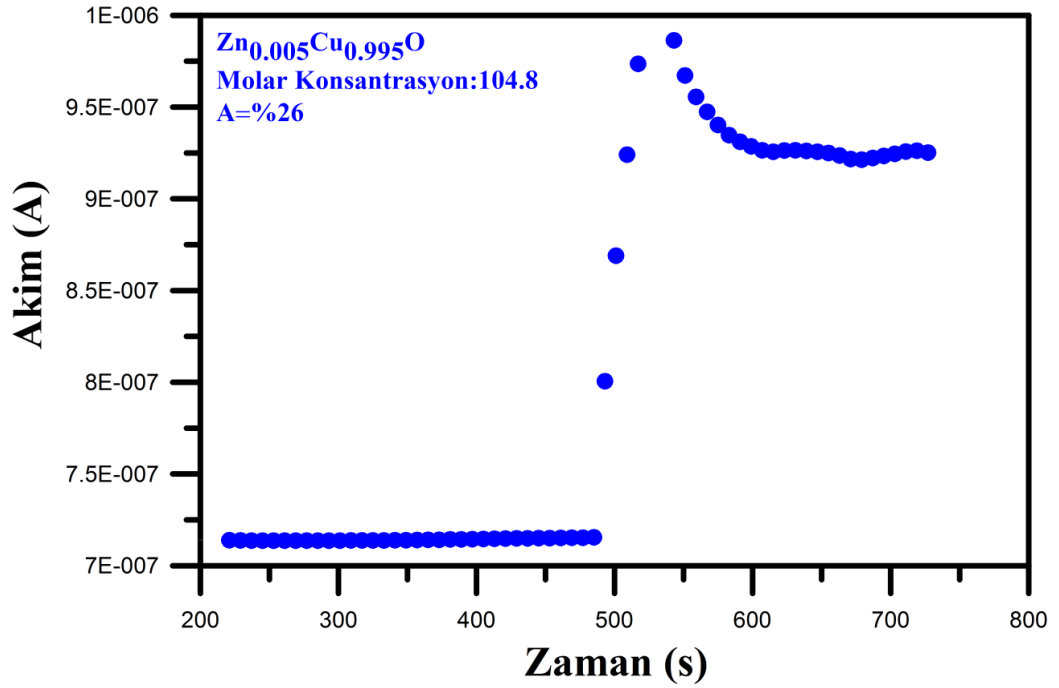
Şekil 4. 21. 300 ° derecede tavllanmış %0.5 Zn katkılı CuO ince filmin 20.96 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.



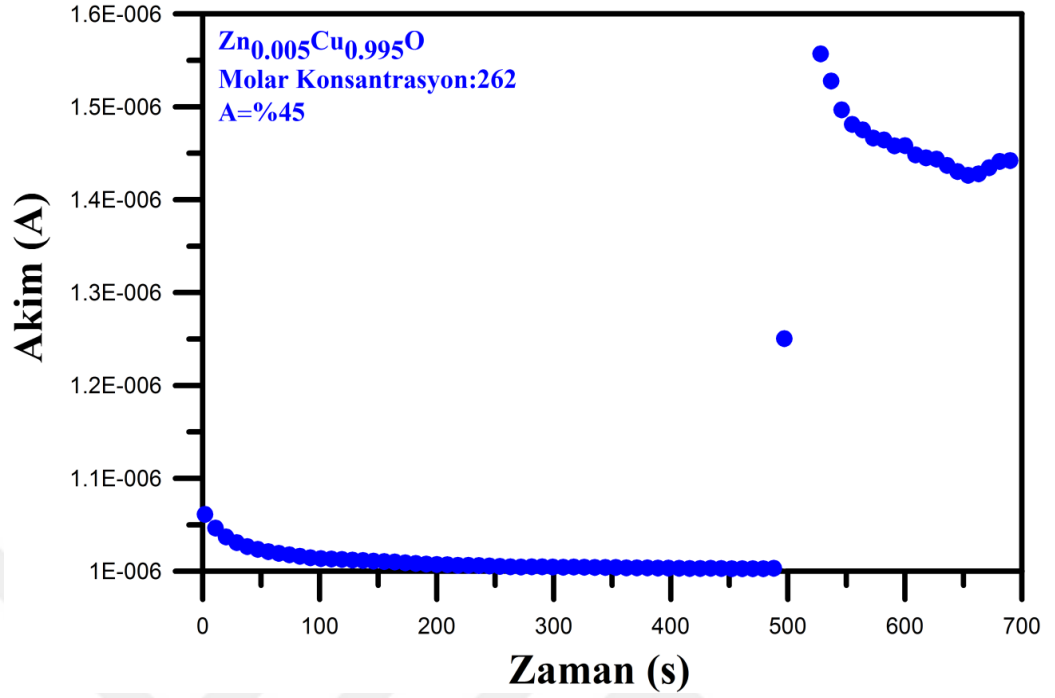
Şekil 4. 22. 300 ° derecede tavllanmış %0.5 Zn katkılı CuO ince filmin 39.3 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.



Şekil 4. 23. 300 ° derecede tavlanmış %0.5 Zn katkılı CuO ince filmin 78.6 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.



Şekil 4. 24. 300 ° derecede tavlanmış %0.5 Zn katkılı CuO ince filmin 104.8 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.



Şekil 4. 25. 300 ° derecede tavlanmış %0.5 Zn katkılı CuO ince filmin 262 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.

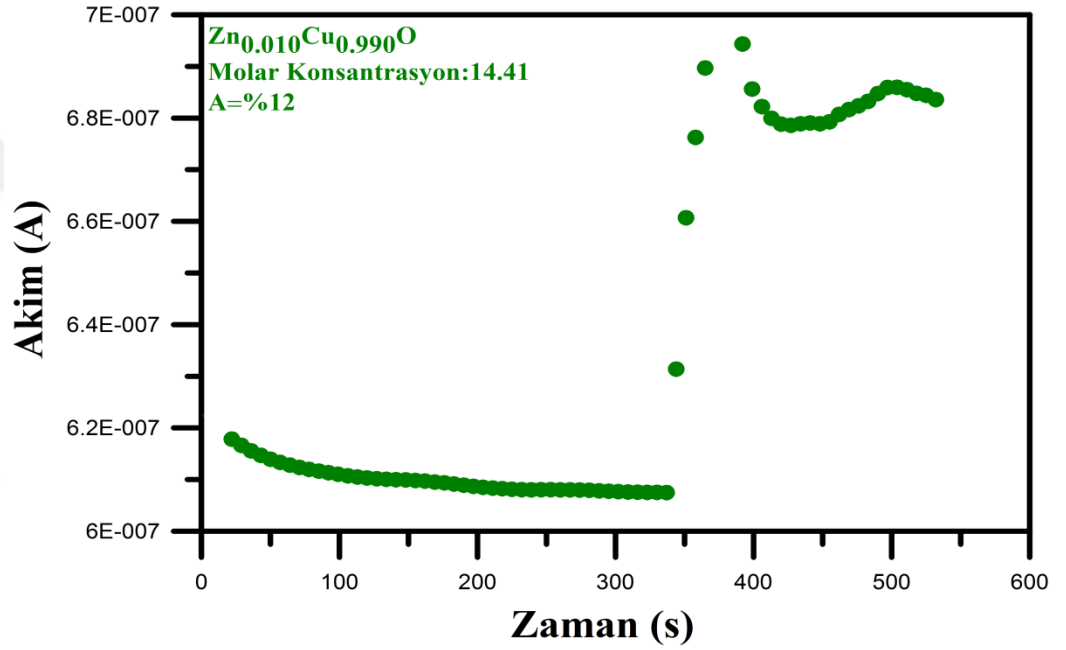
Görüldüğü üzere % 0.5 Zn katkılı CuO ince filmlerinin ter numunelerinin 6 farklı konsantrasyon değerleri için verdiği algılama sonuçları farklılık göstermekte olup %11 ile %45 arasında değişmektedir. Artan konsantrasyona bağlı algılamadaki bu artış çizelge 4.3’ te gösterilmiştir.

Çizelge 4. 3. 300°derecede tavlanmış %0.5 Zn katkılı CuO ince filmin ter konsantrasyon algılama yüzdeleri.

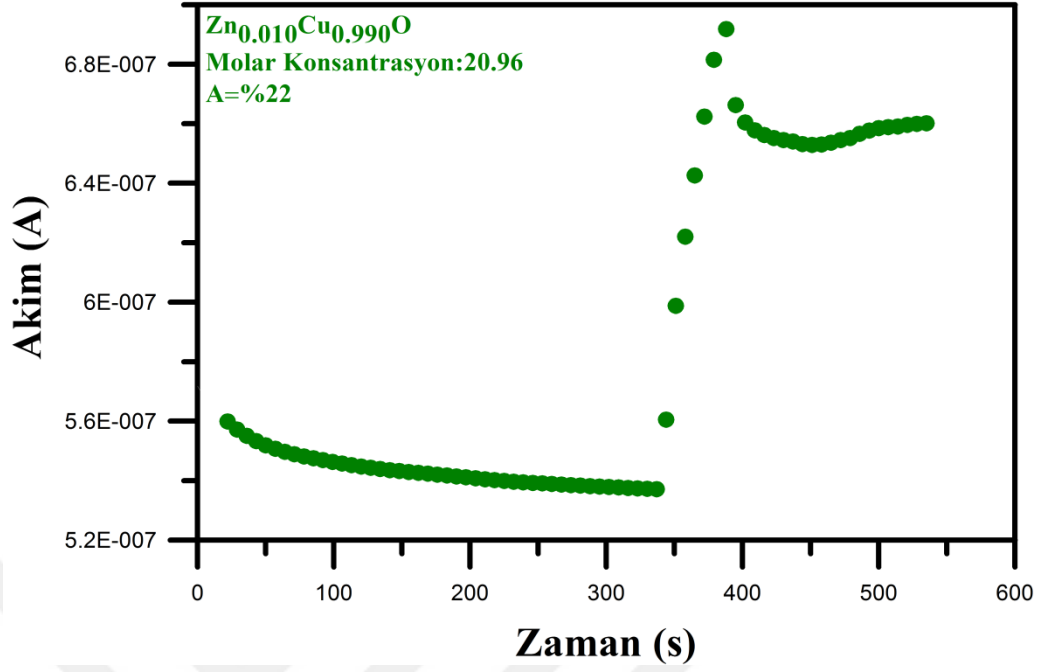
Toplam Molar Konsantrasyon (mm)	14.41	20.96	39.30	78.60	104.80	262.00
Algılama (%)	11	17	19	20	26	45

4.2.3. 300° de Tavlanmış %1.0 Zn Katkılı CuO İnce Filmlerin Farklı Konsantrasyonlardaki Ter Algılama değerleri

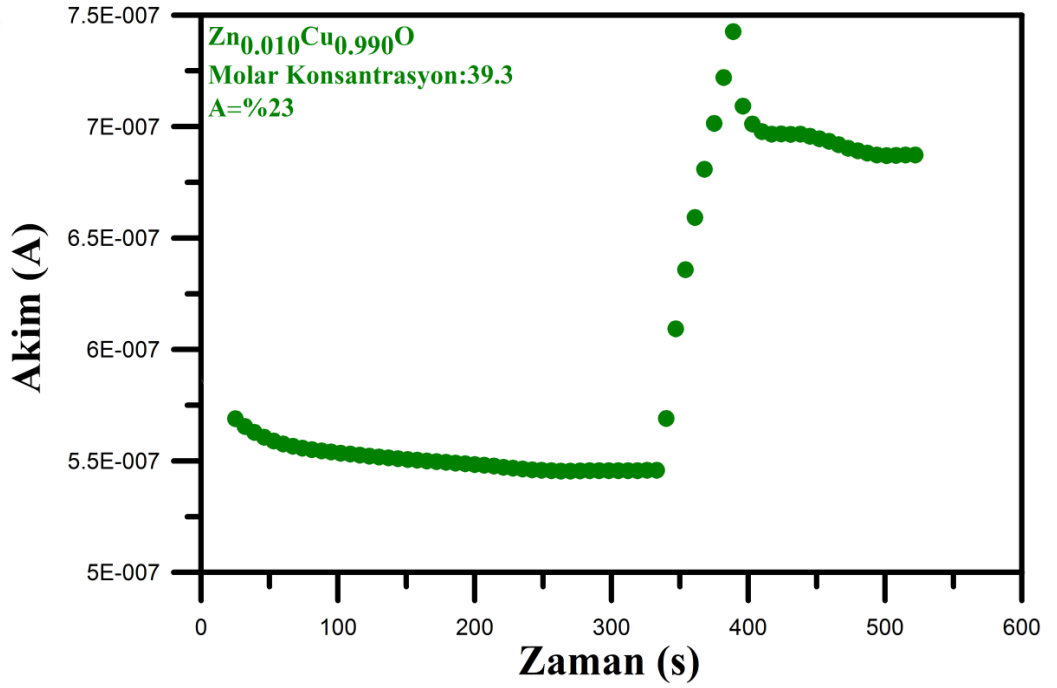
Şekil 4.26, 4.27, 4.28, 4.29, 4.30 ve 4.31, %1.0 Zn katkılı CuO filmlerin üzerlerine 6 farklı konsantrasyon değerindeki yapay ter numuneleri damlatılarak elde edilen akım-zaman grafiklerini göstermektedir. Bulgulardan görüleceği üzere artan konsantrasyon değerlerine bağlı olarak %1.0 Zn katkılı numunelerin algılamalarındaki artışın varlığı dikkat çekmektedir.



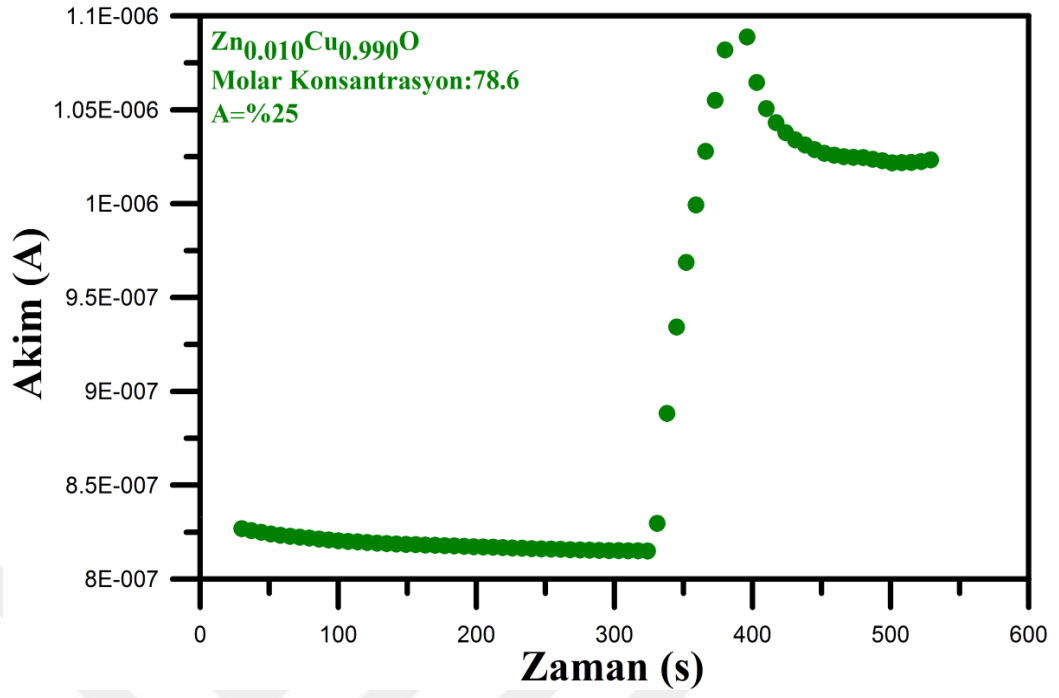
Şekil 4. 26. 300 ° derecede tavlanmış %1.0 Zn katkılı CuO ince filmin 14.41 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.



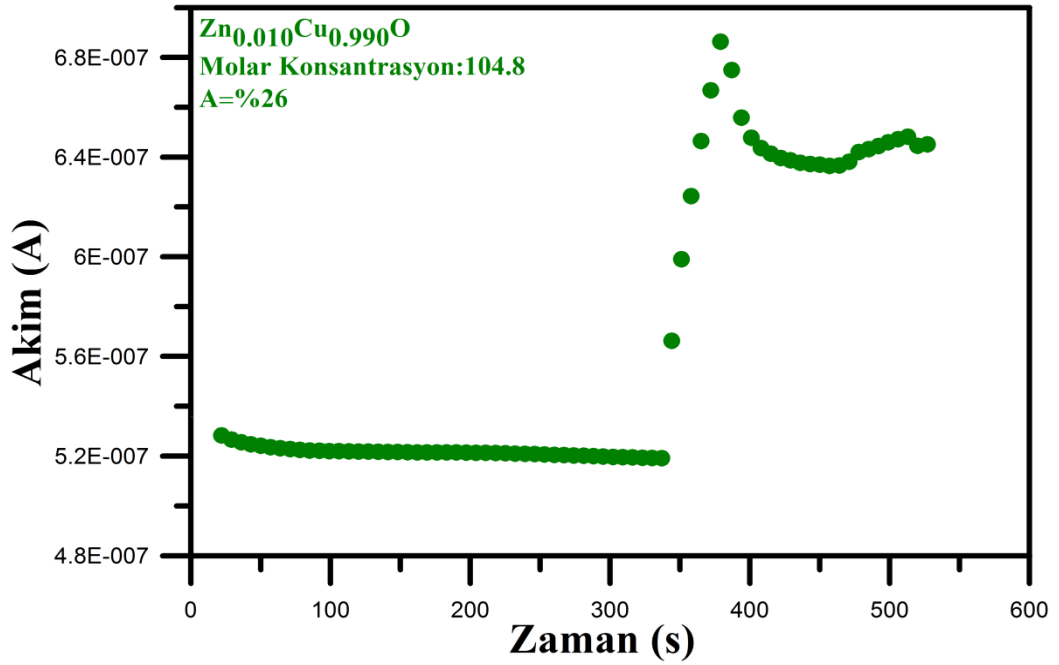
Şekil 4. 27. 300 ° derecede tavlanmış %1.0 Zn katkılı CuO ince filmin 20.96 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.



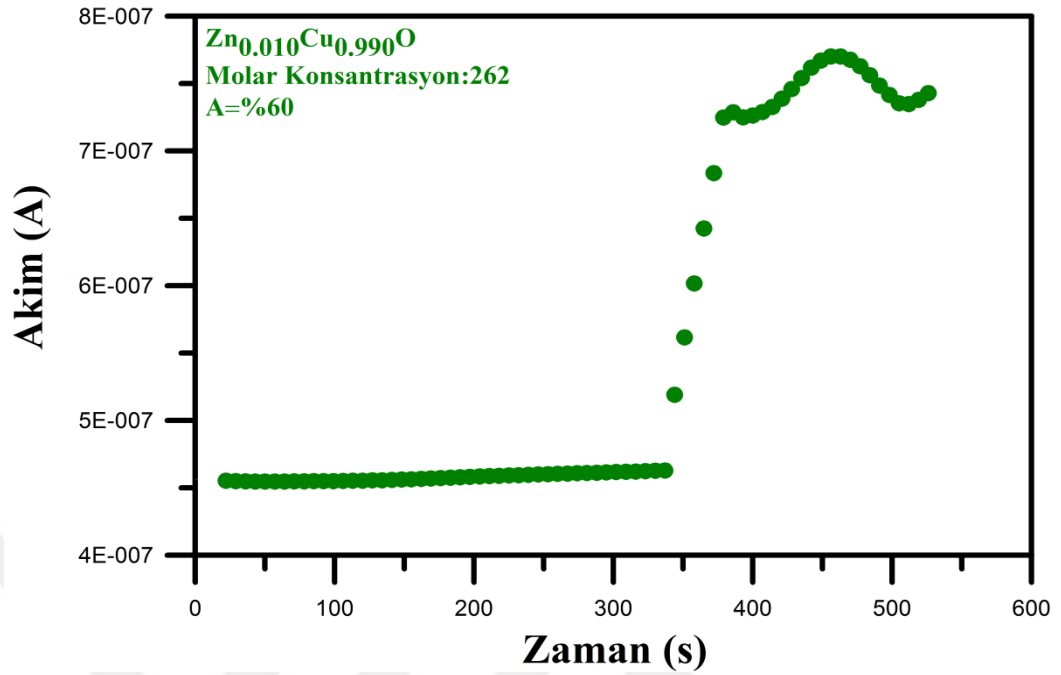
Şekil 4. 28. 300 ° derecede tavlanmış %1.0 Zn katkılı CuO ince filmin 39.3 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.



Şekil 4. 29. 300 ° derecede tavlanmış %1.0 Zn katkılı CuO ince filmin 78.6 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.



Şekil 4. 30. 300 ° derecede tavlanmış %1.0 Zn katkılı CuO ince filmin 104.8 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.



Şekil 4. 31. 300 ° derecede tavlanmış %1.0 Zn katkılı CuO ince filmin 262 molar konsantrasyon değerindeki ter çözeltisi için akım-zaman grafiği.

Görüldüğü üzere %1.0 Zn katkılı CuO ince filmlerinin ter numunelerinin 6 farklı konsantrasyon değerleri için verdiği algılama sonuçları farklılık göstermekte olup %12 ile %60 arasında değişmektedir. Artan konsantrasyona bağlı algılamadaki bu artış çizelge 4.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 4. 4. 300° derecede tavlanmış %1.0 Zn katkılı CuO ince filmin ter konsantrasyon algılama yüzdeleri.

Toplam Molar Konsantrasyon (mm)	14.41	20.96	39.30	78.60	104.80	262.00
Algılama (%)	12	22	23	25	26	60

Katkısız, %0.5 ve %1.0 Zn katkılı CuO ince filmin algılamalarına bakıldığında her üç numune içinde artan konsantrasyon değerleri için algılamanın da arttığı hesaplanmıştır. Bu durum üretilen filmlerin terleme düzeyinin gözlemlenmesinde başarılı bir biçimde

kullanılabileceğini ortaya koymaktadır. Ayrıca katkılama yönteminin algılama yeteneğini geliştirdiği bariz bir şekilde bulgulardan görülmektedir. Tüm bu değerler karşılaştırmalı olarak çizelge 4.5'te özetlenmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak Zn katkılı CuO filmlerin algılama yeteneklerinin katkısız olanlara oranla daha yüksek olduğu rahatlıkla dile getirilebilir.

Çizelge 4. 5. 300° derecede tavllanmış katkısız , %0.5 ve %1.0 Zn katkılı CuO ince filmin ter konsantrasyon algılama yüzdelerinin karşılaştırılması.

Toplam Molar Konsantrasyon		14.41	20.96	39.30	78.60	104.80	262.00
Algılama (%)	Katkısız	10	15	16	17	23	33
	%0.5 Zn	11	17	19	20	26	45
	%1.0 Zn	12	22	23	25	26	60

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında ucuz ve kolay uygulanabilir olması nedeniyle SILAR yöntemi kullanılarak cam altlıklar üzerine, katkısız ve farklı oranlarda Zn katkılı CuO ince filmler üretilmiştir. Farklı Zn katkı oranlarının, üretilen filmlerin morfolojik, kristalografik, optik ve algılama özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Katkı oranları değişiminin fiziksel özellikler üzerindeki etkisinin incelenebilmesi açısından %0.5 ve %1.0 Zn katkılı CuO ince filmler üretilmiştir.

SEM analiz sonuçları doğrultusunda üretilen filmleri oluşturan nano parçacıkların plate tipi olarak adlandırılan formda oldukları görülmüştür. CuO yapı içerisindeki Zn katkı oranı arttıkça ince filmi oluşturan nano parçacıkların büyüklüğünün değiştiği, daha düzenli ve daha sıkı bir yapıya dönüştüğü gözlemlenmiştir. Bu değişimin literatürle uyumlu olduğu belirlenmiştir.

XRD analizlerinden üretilen filmin CuO yapıda olduğu ve düzgün bir kristallenmenin gerçekleştiği görülmüştür. Zn katkı oranına bağlı olarak düzlemlerden yansımanın sonucu oluşan pik yükseklik ve genişliklerinin de değiştiği gözlemlenmiştir. Buna bağlı olarak üretilen ince filmlerin hesaplanan kristalit boyutu değerlerinin katkı miktarına bağlı olarak azaldığı hesaplanmıştır.

UV-Vis analizinde katkı oranı arttıkça üretilen ince filmlerin optik bant aralığı değerlerinin literatürle uyumlu bir biçimde arttığı gözlenmiştir. Öte yandan azalan kristallit boyutunun bir etkisi olarak bant aralığının artması beklenen bir durum olup, optik bant aralığı değerindeki bu değişim XRD bulguları ile de desteklenmektedir.

Tezimizin başlıca amacını içeren farklı Zn katkı oranlarında üretilen CuO numunelerinin yapay teri algılama özellikleri ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Yaptığımız deneyler sonucunda katkılama ile birlikte CuO filmlerin yapay teri algılama yüzdesinde ciddi değişimlerin olduğu tespit edilmiştir. Özellikle yüksek konsantrasyonlardaki ter değerleri için algılama yüzdesinin Zn katkısı ile yaklaşık 2 kat arttığı hesaplanmıştır. Bu sonuçlardan yola çıkarak Zn katkılı CuO filmlerin terleme düzeyinin tespitinde kullanılmasının mümkün olduğunu söyleyebiliriz.

KAYNAKLAR

- Akaltun, Y., 2006. CdSe, ZnSe ve $Cd_x Zn_{1-x} Se$ yarıiletken ince filmlerinin SILAR tekniği ile büyütülmesi; yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi. Atatürk Üniversitesi **Fen Bilimleri Enstitüsü** Doktora Tezi. Erzurum.
- Allhoff, F., 2009. The coming era of nanomedicine. **The American Journal of Bioethics**, 9: 3-11
- Andersen, D. H., Hodges, R.G., 1946. Celiac syndrome; genetics of cystic fibrosis of the pancreas, consideration of etiology. **The American Journal Of Diseases Of Children**, 72: 2-80.
- Bilgin, V., 2013. ZnO filmlerinin elektrik, optik, yapısal ve yüzeysel özellikleri üzerine kalay katkısının etkisi. Osmangazi Üniversitesi **Fen Bilimleri Enstitüsü** Doktora Tezi, Eskişehir.
- Curto, V. F., Coyle, S., Byrne, R., Diamond, D., Benito-Lopez, F., 2011. Real-time sweat analysis: concept and development of an autonomous wearable micro-fluidic platform. **Procedia Engineering**, 25:1561-1564.
- Ersu, R., Çakır, E., 2015. Kistik fibrozis yenidoğan tarama testi ile tanı alan hastaları izleme rehberi. T.C. Sağlık Bakanlığı **Halk Sağlığı Kurumu**. Türkiye.
- Şenel, F., 2010. Terleme. **Bilim ve Teknik**, 442: 98.
- Gonzalo-Ruiz, R., Mas, R., Haro, C., Cabruja, E., Camero, R., Alonso- Lomillo, M. A., Munoz, F. J., 2009. Early determination of cystic fibrosis by electro chemical chloride quantification in sweat. **Biosensor and Bioelectronics**, 24: 1788-1791.
- Gooding, J. J., 2006. Biosensor technology for detecting biological warfare agents: Recent progress and future trends. **Analytica Chimica Acta**, 559: 137-151.
- Gründler, P., 2007. Chemical sensors: an introduction for scientists and engineers. Collection system and conductivity analyzer in the diagnosis of cystic fibrosis. **J Pediatr**, 124: 255-60.
- Hammond, K. B., Nelson, L., Gibson, L. E., 1994. Clinical evaluation of the macroduct sweat. **Pediatr**, 124: 255-60.
- Junying, Z., Li, C., at all., 2009. Cu_2O Thin films deposited by reactive direct current magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, 517: 5700-5704.
- Kahraman, S., 2010. ZnO yarı iletken Yapılarının Üretilmesi ve Karakterizasyonu. Mustafa Kemal Üniversitesi **Fen Bilimleri Enstitüsü** Yüksek Lisans Tezi. Hatay.
- Kim, H., Jin, C., Park, S., Kim, S., Lee, C., 2012. H_2S gas sensing properties of bare and Pd-functionalized CuO nanorods. **Sensor and Actuators**, 161:594-599.
- Lezana, J. L., Vargas, M. H., Karam-Bechara, J., 2003. Sweat conductivity and chloride titration for cystic fibrosis diagnosis in 3834 subjects. **J Cyst Fibros**, 2: 1-7.
- Li Y., 2006. CIGR Handbook of Agricultural Engineering: Information technology. **American Society of Agricultural and Biological Engineers**, 5: 52-93.
- Mattar, A. C. V., Leone, C., Rodrigues, J. C., Adde, F. V., 2014. Sweat conductivity: An accurate diagnostic test for cystic fibrosis? **Journal of Cystic Fibrosis**, 13: 528-533.
- Mckelvey, J. P., 1996. Solid state and semicon ductor physics. **Harper&Row Ltd.**, 512, London.

- Morris, D., Coyle, S., Wu Y., Lau, K. T., Wallace ,G., Diamond, D., 2009. Bio-sensing textilebased patch with integrated optical detection system for sweat monitoring. **Sensor and Actuators**, 39: 231-236.
- Özakın, O., 2010. ZnS ince filminin SILAR yöntemiyle büyütülmesi, karakterizasyonu ve sandviç yapılarda kullanılması. Atatürk Üniversitesi **Fen Bilimleri Enstitüsü** Yüksek Lisans Tezi, Erzurum.
- Shaw, J. E., Abbott, C.A., Tindle, K., Hollis, S., Boulton, A. J., 1997. A randomised controlled trial of topical glycopyrrolate, the first spesific treatment for diabetic gustatory sweating. **Diabetologia**, 40: 299-301.
- Song, M. J., Heang, S. W., Whang, D., 2010. Non-enzymatic electrochemical CuO nanoflowers sensor for hydrogen peroxide detection. **Talanta**, 80: 1648-1652.
- Şahin, B., Alomari, M., Kaya, T., 2015. Hydration detection through use of artificial sweat indoped-and partially-doped nanostructured CuO films. **Ceramics International**, 41: 8002–8007.
- Şahin, B., Alomari, M., Kaya, T., 2016. Enhanced hydration detection properties of nanostructured CuO films by annealing. **Microelectronic Engineering**, 164: 88–92.
- Şahin, B., ve Kaya, T., 2016. Highly improved hydration level sensing properties of copperoxide films with sodium and potassium doping. **Applied Surface Science**, 362: 532-537.
- Taylor, C. J., Hardcastle, J., Southern, K. W., 2009. Physiological measure confirming the diagnosis of cystic fibrosis: the sweat test and measurements of transepithelial potential difference. **Paediatric Respiratory Rewiews**, 10: 220-226.
- Upadhyay, A., Jaber, B. L., Madias, N. E., 2006. Incidence and prevalence of hyponatremia. **The American Journal of Medicine**, 119 : 30-35.
- Villaverde, A., 2010. Nanotechnology, bionanotechnology and microbial cell factories. **Microbial Cell Factories**, 9: 53-57.
- Westen, D., Bontoux, T., 2009. The London Centre for nanotechnology. **Nanomedicine**. 8: 869-73.
- Yıldızlı, E., 2014. Kocaeli Üniversitesi Tıp Fakültesi Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları AnabilimDalı, **Göğüs Hastalıkları Bilim Dalı**, Olgu Sunumu. Kocaeli.
- Özkan, İ., 2006. Nanoteknolojik yöntemler ile malzemenin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü **Metalurji ve Malzeme Mühendisligi Ana Bilim Dalı**, İzmir.
- Sağlam, N., ve Emül, E., 2016. Bilimlerin Buluşma Noktası: Nanoteknolojiye kısa bir bakış. **Yeni Türkiye**, 88: 1-4.
- Meyers, M.A., 2008. Biological Materials: Structure & Mechanical Properties. **Progress in Materials Science**, 53: 1-4.
- Von Lucadou, I., Luft, G., Preidel, W., Richter, G. J., 1988. The electrocatalytic glucose sensor. **Hormone and Metabolic Research Supplement Series**, 20: 41-3.
- Bulut, Y., 2011. Biyosensörlerin tanımı ve biyosensörlere genel bakış. **6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11)**, Elazığ, Türkiye.
- Novikova, A. A., .Moiseeva, D. Y.,.Karyukov, E. V., Kalinichenko, A. A., 2016.

- Facile preparation photocatalytically active CuO plate-like nanoparticles from brochantite. **Materials Letters**, 167: 165-169.
- Dolai, S., Dey, R., Das, S., Hussain, S., Bhar, R., Pal, A. K., 2017. Cupper oxide (CuO) thin films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering technique for photovoltaic application. **Journal of Alloys and Compounds**, 724:456-464
- Prabhakaran, D., ve Boothroyd, A. T., 2003. Single crystal growth of Zn doped CuO by the floating zone method. **Journal of Crystal Growth**, 250: 77–82.
- 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**, 29: 1823–1831.
- Shan, F. K., ve Yu, Y. S., 2004. Band gap energy of pure and Al-doped ZnO thin films. **Journal of the European Ceramic Society**, 24: 1869–1872.
- Kittel, C., 1996. Katıhal fiziğine giriş, (Çeviren: Karaoğlu B.) **Bilgi Tek Yayınları**, 434, İstanbul.
- Kittel, C., 1986. Introduction to Solid State Physics. **John Wiley & Sons, Inc., USA**.
- Dikici, M., 2013. Katıhal Fiziği. **Seçkin Yayıncılık**, 100-150.
- Tosun, D., 2017. Farklı oranlarda Al katkılı CuO ince filmlerin SILAR Yöntemiyle üretilmesi ve karakterizasyonu. Mustafa Kemal Üniversitesi **Fen Bilimleri Enstitüsü** Yüksek Lisans Tezi. Hatay.
- Uluadaoğlu, E., 2008. Co, Mn, Nd katkılı SiO_2 ve $SiO_2 - TiO_2$ ince filmlerinde edilmesi ve optik özellikleri. Kocaeli Üniversitesi **Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek lisans tezi, Kocaeli.
- Dönmez, E., 2016. SILAR yöntemiyle üretilmiş CdO filmlerin hidrojen gazı (H_2) algılama özelliklerine tavlama sıcaklığının etkisi. Mustafa Kemal Üniversitesi **Fen Bilimleri Enstitüsü** Yüksek lisans tezi. Hatay.

ÖZGEÇMİŞ

Yazar, 1990 yılında Konya da doğmuştur. İlköğretim, ortaöğretim ve liseyi Konya da okumuştur. 2010 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü'ne başlamıştır. 2014 yılında mezun olmuştur. 2015 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisansa başlamıştır. 2018 yılında mezun olmuştur.

