
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

Cd KATKILI ZnO NUMUNELERİNİN GAZ ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Büşra ALTUN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EYLÜL 2021

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Büşra ALTUN

01/09/2021

Cd KATKILI ZnO NUMUNELERİNİN GAZ ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Büşra ALTUN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2021

ÖZET

Teknolojinin gelişmesi ile sanayi alanında meydana gelen gelişmeler, toplumda hızlı bir üretim potansiyeline sebep olmaktadır ve bu da beraberinde sanayi sistemleri tarafından atmosfere çok miktarda bırakılan CO_2, CH_4, N_2O gibi gazların aşırı birikmesi ile sera etkisi oluşturmaktadır. Zehirli gaz miktarının tespiti ve izlenmesi dünya çapında çevre güvenliği için çok önemli hale gelmiştir. Bu önemli sebeplerden dolayı bu tez çalışmasında, CO_2 gaz konsantrasyonunu algılayabilecek gaz sensörleri geliştirildi. Katkı metalinin ve oranının gaz algılama özellikleri üzerindeki etkisini inceleyebilmek için saf ZnO ve Cd katkılı ($Zn_{1-x}Cd_xO$, x = 0,01, 0,03, 0,05, 0,07) ince filmlerin sentezi için kimyasal banyolama yöntemi (CBD) ile metal oksit yapılar büyütüldü, yapısal ve elektriksel karakterizasyonu yapıldı. Filmleri sentezlemek için çinko asetat dihidrat Zn (CH_3CO_2) $2.2H_2O$, kadmiyum asetat dihidrat $C_4H_6CdO_4$ ve amonyum hidroksit çözeltisi NH_4OH sırasıyla çinko kaynağı, kadmiyum kaynağı ve kompleks ajan olarak kullanıldı. X-ışını kırınım cihazı (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve raman analizleri ile filmlerin yapısal ve optik özellikleri araştırıldı. Cd katkılı ince filmlerde, sensör cevabı CO_2 gazı varlığında ve yokluğunda filmin direncindeki değişim ile belirlendi. Üretilen ince filmlerin arasında %3 kadmiyum katkılı sensöründe 100 ppm CO_2 gaz konsantrasyonu için oda sıcaklığında % 8,7 değeri ile en yüksek duyarlılığı gösterdi. Ayrıca, 300 K ve 700 K sıcaklık aralığında dielektrik ve empedans analizleri yapıldı.

Bilim Kodu	:	20215
Anahtar Kelimeler	:	ZnO, Kadmiyum, CO_2, Gaz sensörü, Empedans
Sayfa Adedi	:	81
Danışman	:	Prof. Dr. Selim ACAR
İkinci Danışman	:	Dr. Öğr. Üyesi Irmak Karaduman ER

INVESTIGATION OF GAS DETECTION CHARACTERISTICS OF Cd ADDITIVE ZnO SAMPLES

(M. Sc. Thesis)

Büşra ALTUN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

September 2021

ABSTRACT

The developments in the industry with the development of technology cause a rapid production potential in the society and this creates a greenhouse effect with the excessive accumulation of gases such as CO_2, CH_4, N_2O, which are released into the atmosphere by industrial systems in large quantities. Detection and monitoring of the amount of toxic gas has become very important for environmental safety worldwide. For these important reasons, gas sensors that can detect the CO_2 gas concentration were developed in this thesis study. In order to examine the effect of the additive Metal and its ratio on the gas detection properties, Metal oxide structures were grown by chemical bathing method (CBD) for the synthesis of pure ZnO and Cd doped (Zn1-xCdxO, x = 0,01, 0,03, 0,05, 0,07) thin films. characterization was done. Zinc acetate dihydrate Zn (CH_3CO_2) $2.2H_2O$, cadmium acetate dihydrate $C_4H_6CdO_4$ and ammonium hydroxide solution NH_4OH were used as zinc source, cadmium source and complexing agent, respectively, to synthesize the films. The structural and optical properties of the films were investigated by X-ray diffraction device (XRD), scanning electron microscope (SEM) and Raman analysis. In Cd-doped thin films, the sensor response was determined by the change in the resistance of the film in the presence and absence of CO_2 gas. Among the thin films produced, the 3% cadmium doped sensor showed the highest sensitivity for 100 ppm CO_2 gas concentration at room temperature with a value of 8,7 %. In addition, dielectric and impedance analyzes were performed in the temperature range of 300 K and 700 K.

Science Code : 20215
Key Words : ZnO, Cadmium, CO_2, Gas sensor, Impedance
Page Number : 81
Supervisor : Prof. Dr. Selim ACAR
Co-Supervisor : Assist. Prof. Dr. Irmak KARADUMAN ER

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında değerli katkılarıyla yol gösteren, araştırmalarımın her adımında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek akademik ortamda olduğu kadar insani ilişkilerde de sonsuz desteğiyle gelişmeme katkıda bulunan, sonsuz sabırla beni her zaman çalışmaya teşvik eden, güven veren tez danışmanım ve değerli hocam Sayın Prof. Dr. Selim ACAR'a en içten duygularımla teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmamda her türlü desteği veren, tez yazım süresince yardımlarını ve fikirlerini esirgemeyen ikinci danışmanım Dr. Öğretim üyesi Irmak KARADUMAN ER'e, numune üretiminde verdiği destekten dolayı Dr. Öğretim üyesi Fatma SARF'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında bilgilerini ve deneyimlerini paylaşan, deney sistemleri kullanımında yardım ve fikirlerini esirgemeyen laboratuvar çalışma arkadaşlarım Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü Araş. Gör. Ali Orkun ÇAĞIRTEKİN'e, Gazi Üniversitesi Doktora Öğrencileri Ahmet AJJAQ'a ve Özlem BARİN'e teşekkür ederim.

Hayatımın her alanında olduğu gibi tez çalışmamı hazırlarken de her aşamada bana destek veren canım eşim Sezai ALTUN'a, çalışmalarım sırasında beni yormayan minik oğlum Hasan Aras ALTUN'a, beni dünya'ya getiren ve benim bu yıllara gelmemde çok büyük emeği olan canım annem Gülsün ÇAKIR'a, çok kıymetli babam Hasan ÇAKIR'a ve her daim varlığıyla yanımda olan biricik kardeşim Aleyna ÇAKIR'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından Proje No:18/2020-01 ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ x

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xi

RESİMLERİN LİSTESİ xiii

1. GİRİŞ 1

2. SERA ETKİSİ 5

2.1. Giriş 5

2.2. Karbondioksit 7

2.3. Karbondioksitin Kullanım Alanları 8

3. GAZ SENSÖRLERİ 9

3.1. Giriş 9

3.2. Gaz Sensörlerinin Parametreleri 9

3.3. Gaz Sensörlerinin Uygulama Alanları 10

3.4. Gaz Sensörü Çeşitleri 11

3.4.1. QCM sensör 11

3.4.2. Optik sensörler 11

3.4.3. Ultrasonik sensörler 12

3.4.4. Kimyasal sensörler 13

3.4.5. Yarıiletken gaz sensörleri 13

3.5. Gaz Algılama Mekanizması 14

3.6. Sensörleri Etkileyen Fiziksel Parametreler 15

Sayfa

3.7. ZnO' nun Özellikleri ve Üretim Yöntemleri 16
3.8. Kadmiyum 17
4. TEORİK BİLGİLER 19
4.1. İnce Film Büyütme Teknikleri 19
4.1.1. Kimyasal banyolama tekniği (Chemical Bath Deposition) 19
4.2. Yapısal Karakterizasyon Teknikleri 20
4.2.1. X-ışını kırınımı tekniği 20
4.2.2. Taramalı elektron mikroskobu 21
4.2.3. Optik geçirgenlik ölçümü 22
4.2.4. Raman spektroskopisi 23
4.3. Gaz ölçümü 24
4.4. Elektriksel Karakterizasyon 25
4.4.1. DC analizler 25
4.4.2. AC analizler 25
4.5. Empedans Analizi 26
5. MATERYAL VE YÖNTEM 27
5.1. Alttaşların Hazırlanması 27
5.2. Kadminyum Katkılı ZnO İnce Filmlerin Üretilmesi 27
6. ARAŞTIRMA BULGULARI 29
6.1. Giriş 29
6.2. Cd katkılı ZnO İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik ve Optik Özellikleri 29
6.2.1. Cd katkılı ZnO ince filmlerin XRD analizleri 29
6.2.2. Cd katkılı ZnO ince filmlerin SEM analizleri 33
6.2.3. Cd katkılı ZnO ince filmlerin UV geçirgenlik analizleri 35
6.2.4. Cd-katkılı ZnO ince filmlerin raman spektroskopi analizleri 38
6.3. Cd Katkılı ZnO İnce Filmlerin Gaz Algılama Ölçümleri 40

Sayfa

6.3.1. Sabit gaz konsantrasyonu altında farklı sıcaklıklarda yapılan ölçümler ... 40

6.3.2. Sabit çalışma sıcaklığında farklı gaz konsantrasyonlarında yapılan ölçümler ... 41

6.4. Cd Katkılı ZnO İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri ... 48

6.4.1. Cd-katkılı ZnO ince filmlerin DC analizleri ... 48

6.4.2. Cd-katkılı ZnO ince filmlerin AC analizleri ... 50

7. TARTIŞMA VE SONUÇ ... 69

KAYNAKLAR ... 73

ÖZGEÇMİŞ ... 81

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 6.1. Saf ve Cd katkılı ZnO ince filmlerin XRD parametreleri..... 31

Çizelge 6.2. Beş farklı metotla hesaplanan kırınım indisi değerleri E_g yasak enerji aralıkları 38

Çizelge 6.3. Cd-katkılı ZnO sensörlerin gaz algılama parametreleri..... 46

Çizelge 6.4. Üç farklı sıcaklıkta tüm ince filmlerin devre elemanlarının değerleri..... 58

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Toplam ve kişi başı sera gazı emisyonu, 1990-2019 5

Şekil 6.1. Tüm numunelerin XRD deseni..... 30

Şekil 6.2. (a) saf ZnO, (b) CZO1, (c) CZO3, (d) CZO5 ve (e) CZO7 katkılı ZnO ince filmlerin SEM görüntüleri 33

Şekil 6.3. Dalga boyuna karşı geçirgenlik eğrileri 36

Şekil 6.4. Dalgaboyuna karşı dt/dλ eğrileri 37

Şekil 6.5. Cd-katkılı ZnO ince filmlerin Raman Analizleri 39

Şekil 6.6. Sabit 100 ppm CO_2 gaz konsantrasyonunda sensörlerin duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği..... 40

Şekil 6.7. a) CZO1, b) CZO3, c) CZO5, d) CZO7 için zamana karşı duyarlılık eğrileri 42

Şekil 6.8. Tüm sensörler için gaz konsantrasyonlarına karşı duyarlılık eğrisi 43

Şekil 6.9. (a)CZO1, (b) CZO3, (c) CZO5, (d) CZO7 sensörlerin ln (S-1) - ln (C) grafikler 45

Şekil 6.10. Tüm sensörlerin gaz konsatrasyonuna karşı yanıt ve geri dönüş zamanları 46

Şekil 6.11. Tüm sensörlerin farklı gazlara karşı duyarlılık grafikleri..... 47

Şekil 6.12. Katkısız ve Cd katkılı ZnO filmlerinin I-V ölçümleri..... 48

Şekil 6.13. ZnO kafesindeki doğal iç kusurların ve Cd katkısının neden olduğu yeni olası kusurların şematik diyagramı..... 49

Şekil 6.14. Cd-katkılı ZnO İnce Filmlerin R-T Grafikleri..... 50

Şekil 6.15. Üretilen ZnO, CZO1, CZO3, CZO5 ve CZO7 numunelerin 300 - 700 K sıcaklık aralığında frekansa bağlı Z′ grafiği 51

Şekil 6.16. Üretilen ZnO, CZO1, CZO3, CZO5 ve CZO7 numunelerin 300 - 700 K sıcaklık aralığında frekansa bağlı Z″ grafiği..... 52

Şekil 6.17. Saf ZnO ince filmi için çeşitli sıcaklıklarda Nyquist grafiği..... 53

Şekil 6.18. CZO1 ince filmi için çeşitli sıcaklıklarda tipik bir Nyquist grafiği..... 54

Şekil 6.19. CZO3 ince filmi için çeşitli sıcaklıklarda tipik bir Nyquist grafiği..... 54

Şekil 6.20. CZO5 ince filmi için çeşitli sıcaklıklarda Nyquist grafiği 55

Şekil **Sayfa**

Şekil 6.21. CZO7 ince filmi için çeşitli sıcaklıklarda Nyquist grafiği 55

Şekil 6.22. (a)T = 360 K, (b) T = 560 K ve (c) T = 700 K'deki tüm ince filmler için Z " ve Z' grafikleri (d) Empedans spektrumlarını simüle etmek için kullanılan eşdeğer elektrik devresi. 56

Şekil 6.23. Üretilen ZnO, CZO1, CZO3, CZO5 ve CZO7 numunelerin 300 K - 700 K sıcaklık aralığında frekansa bağlı Ɛ′ grafiği..... 60

Şekil 6.24. Üretilen ZnO, CZO1, CZO3, CZO5 ve CZO-7 numunelerin 300 K - 700 K sıcaklık aralığında frekansa bağlı Ɛ″ grafiği 61

Şekil 6.25. Üretilen ZnO, CZO1, CZO3, CZO5 ve CZO7 numunelerin 300 K - 700 K sıcaklık aralığında frekansa bağlı M′ grafiği 63

Şekil 6.26. Üretilen ZnO, CZO1, CZO3, CZO5 ve CZO-7 numunelerin 300 - 700 K sıcaklık aralığında frekansa bağlı M″ grafiği..... 64

Şekil 6.27. Çeşitli sıcaklıklarda saf ZnO ve katkılı ince filmlerinin Modül Nyquist grafikleri (a) Saf ZnO (b) CZO1 (c) CZO3 (d) CZO5 (e) CZO7 65

Şekil 6.28. Üretilen ZnO, CZO1, CZO3, CZO5 ve CZO7 numunelerin 300 - 700 K sıcaklık aralığında frekansa bağlı σ(S/m) grafiği 67

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 2.1. CO_2 moleküler formülü 7

Resim 2.2. CO_2'nin bazı kullanım alanları 8

Resim 3.1. Gaz sensörü çeşitleri 9

Resim 3.2. QCM sensör 11

Resim 3.3. Optik sensör 12

Resim 3.4. Ultrasonik sensör 12

Resim 3.5. Kimyasal sensör 13

Resim 3.6. MOS gaz sensörleri 14

Resim 4.1. Rigaku Ultima-IV X-ray cihazı 21

Resim 4.2. JEOL JSM-7100 FESEM SEM cihazı 22

Resim 4.3. Varıoskan flash multımode spektrofotometre 23

Resim 4.4. JASCO NRS4500 Konfokal Mikroskoplu Raman Spektrometre 24

Resim 4.5. Gaz ölçüm sisteminin şematik görüntüsü 25

Resim 5.1. Gaz sensörünün şematik görüntüsü 28

Resim 5.2. Cd katkılı ZnO numune üretim şeması 28

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
Å	Angstrom
Cm	Santimetre
cm^2	Santimetre kare
d	Numune kalınlığı
E_g	Optik Bant Aralığı
Ev	Elektron Volt
Gr	Gram
Hz	Hertz
I	Akım
Kv	Kiloelektron Volt
M	Molarite
MHz	Mega Hertz
Ml	Mililitre
Mm	Milimetre
Nm	Nanometre
ºC	Santigrat Derece
K	Kelvin
R	Direnç
Sin	Sinüs
V	Voltaj
Z	Empedans
Θ	Faz Açısı
Λ	Dalga boyu
T	Zaman sabiti
Ω	Ohm

Kısaltmalar	Açıklamalar
AC	Alternatif Akım
APF	Atomik Paketleme Fraksiyonu
CBD	Kimyasal Banyolama Tekniği
CH_4	Metan
CIS	Kompleks Empedans Analizi
CO	Karbonmonoksit
CO_2	Karbondioksit
DC	Doğru Akım
FESEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
H_2	Hidrojen
H_2O	Su
ITO	İndiyum Kalay Oksit
MAP	Modifiye Atmosferde Paketleme
MOS	Metal Oksit Sensör
N_2	Azot
NH_3	Amonyak
NO	Azot Monoksit
NO_2	Azot Dioksit
NO_X	Azot Oksitleri
O_2	Oksijen
OH	Hidroksit
Ppb	Milyarda Bir
Ppm	Milyonda Bir
Ppq	Katrilyonda Bir
QCM	Quartz Crystal Microbalance
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SnO_2	Kalay Oksit
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TiO_2	Titanyum dioksit
Vb.	Ve benzeri
WO_3	Tungsten trioksit
XRD	X-Işını Kırınımı
ZnO	Çinko Oksit
ZrO_2	Zirkonyum dioksit

1. GİRİŞ

Zehirli gazların tespiti ve izlenmesi dünya çapında çevre güvenliği için çok önemli hale gelmiştir [1-2]. Sensör teknolojisi, hem sanayi hem de özel sektördeki uygulamalardaki sürekli artan talebi ile geleceğin en önemli teknolojilerinden biridir. Gaz sensörleri, gaz ortamındaki fiziksel ve kimyasal değişimleri elektrik sinyaline dönüştüren aygıtlardır. Gaz sensörleri; boya ve parlayıcı madde üretim tesislerinde, petro kimya tesislerinde, gaz dolum tesislerinde, maden ocaklarinda, alışveriş merkezlerinin kapalı otoparklarında, ilaç endüstrisinde, gemiler, karavanlar, evler gibi içinde gaz tüpleri olan her yerde, araba parklarında, laboratuvar benzeri yerlerde dumanı algılayabilmek amacı ile havalandırma fanları vb. birçok alanda kullanılmaktadır.

CO_2 sensörleri ilk zamanlarda daha çok insan sağlığı için kullanılmaktayken, teknoloji geliştikçe kullanım alanı da genişlemiştir ve endüstriyel birçok alanda kullanılmaya başlamıştır. CO_2 özellikle tıp alanında, endüstri alanında, gıdaların bozulmadan saklanması ve nakledilmesinde, yangın söndürme ekipmanlarında ve sanayide makine soğutma işleminde kullanılmaktadır [3].

Gaz sensör uygulamalarında çinko oksit (ZnO), kalay oksit (SnO_2), titanyum dioksit (TiO_2) tungsten oksit (WO_3), indiyum oksit (In_2O_3), demir III oksit (a-Fe_2O_3), nikel oksit (NiO), lantan oksit (La_2O_3) vb. malzemeler kullanılmaktadır. ZnO benzersiz birçok optik ve elektriksel özelliğe sahiptir ve sensör alanında ümit verici malzemelerden biridir [4-7]. Gaz algılama özelliklerinin iyileşmesi için üretim yöntemi ve katkılama işlemi çok önemlidir. Ni [8], İn, Cu [9], Ga ve Cd [10] gibi farklı metallerle katkılanan gaz sensörlerinin duyarlılığında artış olduğu görülmektedir. Katkı metalinin etkisi kadar katkı oranı da bu iyileştirme üzerinde oldukça büyük öneme sahiptir.

S.P. Bharath ve ark. [11]; farklı Cd konsantrasyonlarına sahip $Cd_xZn_{1-x}O$ ($0 \leq x \leq 0.20$) ince filmler, sprey piroliz tekniği kullanılarak cam substrat üzerine büyüttüler. Optik çalışmalar, $Cd_xZn_{1-x}O$ ince filmlerinin tüm görünür bölgede optik geçirgenliğe sahip olduğunu göstermiştir. Katkısız ince filmlerin direnci çok yüksekti ve kadmiyum ilavesiyle azalmıştır. Gaz algılama özellikleri, aseton, etanol ve metanol gibi çeşitli uçucu organik bileşikler için 350 ° C'lik optimum sıcaklıkta incelenmiştir. $Cd_xZn_{1-x}O$ ince filmler, %10 kadmiyum konsantrasyonu 1 ppm etanol için % 50 duyarlılık göstermiştir. D.Punetha ve ark. [12];

elektron ışınıyla buharlaştırılmış (electron beam evaporated) ZnO, MgZnO ve CdZnO ince film bazlı gaz sensörünün karşılaştırmalı bir çalışmasını yayınladılar. Oda sıcaklığında (RT), yarı iletken ince filmler Si / SiO_2 substratı üzerinde büyüttüler. 250° C'de sensör, CdZnO ince filmler için en iyi tepkiyi gösterdi. CdZnO ince film için 100 ppm karbon mono oksit (CO) gaz konsantrasyonu için 15 s yanıt süresi ve sensör duyarlılığı % 4,86 'dır.

N.L. Tarwal ve ark. [13]; katkısız ve kadmiyum katkılı çinko oksit (Cd-ZnO) ince filmleri cam substratlar üzerine büyütmek için kolay ve uygun maliyetli bir yöntem olan püskürtme piroliz tekniği kullandılar ve büyütülen filmler yapısal, morfolojik ve optik özellikleri açısından karakterize edilmiştir. Filmlerin bant aralığı enerjileri Cd konsantrasyonunun artmasıyla azalmıştır. Ayrıca Cd-ZnO filmlerinin gaz algılama özellikleri sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG), aseton, etanol ve amonyak gibi indirgeyici gazlara yönelik olarak incelenmiştir. % 2 Cd katkılı ZnO içeren numune asetona karşı maksimum gaz hassasiyeti (% 87) göstermiştir ve 325°C'de 6 s yanıt ve 23 s'lik geri dönüş süresi vardır.

Rongjun Zhao ve ark. [14]; Cd katkılama içeriklerine sahip çinko oksit nanopartiküller sürfaktan aracılı bir yöntemle hazırladılar. Cd katkısının ZnO nanopartiküllerinin gaz algılama özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. 300°C optimum çalışma sıcaklığında, n-butanol gazı için Cd katkılı ZnO nanopartikülleri yüksek performanslı bir gaz algılama performansı sergilemiştir. Özellikle % 2,5 Cd katkılı ZnO nanopartiküllerinin 100 ppm n-bütanol için tepkisi 130'a ulaşmıştır.

A. K. Sharma ve ark. [15] ; $(CdO)_{1-x}$ ZnO_x kompozit filmler, düşük maliyetli ve pratik bir yöntem olan kimyasal banyolama yöntemiyle cam substrat üzerine numuneler ürettiler. Saf ve kompozit sensörün gaz algılama davranışı; etanol, amonyak ve hidrojen sülfür gibi üç farklı test gazı için sistematik olarak araştırılmıştır. 275° C ve 24 ppm etanolün optimum çalışma sıcaklığı altında, CdO – ZnO sensörü diğer test gazları arasında maksimum % 58.69 yanıt göstermiştir. Etanol için CdO – ZnO sensörünün tepki ve geri dönüş süresi sırasıyla 54 ve 59 s olarak bulunmuştur.

Yang X.H ve ark. [16]; Cd katkılı çinko oksit nanorodlar, hidrojen sensörü özelliklerini araştırdılar. Nanorodlar, hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir ve sensörler, cam substrat üzerinde nanorodlar üretilmiştir. Cd katkısı ile hidrojen sensörlerinin performansı önemli ölçüde iyileştiği gözlenmiştir. Çeşitli Cd konsantrasyonuyla katkılanan tüm sensörler

arasında, %2 Cd katkılı sensör en iyi performansı göstermiştir. 50°C ila 100°C arasında değişen nispeten düşük çalışma sıcaklıklarında 500 ppm hidrojeni daha hızlı yanıt ve daha kısa geri dönüş süresi ile tespit edebilmektedir. ZnO:Cd-2 nanorod tabanlı sensörün 80ºC'de 500 ppm H_2 gazına karşı 43 s tepki süresi ve duyarlılığı ise 1,67'dir.

Gaz sensörü üretiminde kullanılan materyal ve üretim metodu oldukça önem taşımaktadır. Yaygın olarak gaz sensörü uygulamalarında metal oksit yarıiletken algılayıcı malzemeler kullanılmaktadır. Metal oksit malzemeler kolay üretimleri, doğada bol miktarda bulunmaları, ucuz olmaları, geniş yelpazede bir gaz algılama performansı sergileyebilmeleri gibi nedenlerden dolayı gaz sensörü uygulamalarında sıklıkla tercih edilen malzeme gruplarındandır [17].

Metal oksit malzemelerde gaz algılama mekanizmasının temeli; metal oksitin yüzeyi ile atmosferdeki gaz molekülleri arasında meydana gelen ve metal oksitin elektriksel iletkenliğinde değişime neden olan kimyasal reaksiyonlara dayanmaktadır. Metal oksit gaz sensörlerinde algılama mekanizması incelenirken oksijenin kimyasal olarak soğurulması önemli bir rol oynamaktadır. Molekül halindeki oksijen, metal oksitin iletkenlik bandındaki elektron tarafından yakalanarak yüzeye tutunur. Kimyasal olarak soğurulan oksijen ile hedef gaz arasında gerçekleşen yük transferi metal oksitin iletkenliğini değiştirir. Bu yük transferi boyunca elektron alınması ya da verilmesi; hedef gazın yükseltgeyici ya da indirgeyici olmasına ve algılayıcı tabaka olarak kullanılan metal oksidin p-tipi ya da n-tipi olmasına göre farklılık göstermektedir. Farklı nanoyapısal ZnO'ları sentezlemek için kimyasal banyolama yöntemi [18], hidrotermal [19], sol-jel [20], electrospinning [21], katı hal kimyasal reaksiyon , termal buharlaşma, kimyasal buhar birikimi [22] vb. bir çok teknik kullanılmıştır. Bunlar arasında CBD yöntemi ZnO nanokristallerin hazırlanması için uygun bir yöntem olarak kabul edilmektedir.

Yaygın olarak kullanılan kimyasal solüsyon tabanlı büyütme tekniklerinden biri de CBD yöntemidir. Bu yöntem, uygun bir alt taban üzerinde çözeltideki bileşiğin kontrollü çökeltilmesidir. Üretilecek film için gerekli olan çözelti oluşturulur. Alt tabanın çözeltiye daldırılmasıyla film oluşumu sağlanır. Alt taban olarak camın yanı sıra ITO, FTO, çelik gibi çeşitli malzemeler kullanılabilir. Bu yöntem ile numuneler homojen, düşük kristal kusurlu filmler, düşük maliyetli ve pratik bir sistemle üretilmiş olur.

Değişen çökelme süreleri ile filmlerin kalınlıkları arzu edilen düzeye getirilebilir. CBD yöntemi esasen iyon reaksiyonunun yavaşlatılması prensibine dayanır. Çünkü büyük parçacıkların çökmesinin engellenmesi, reaksiyonun yavaşlatılmasıyla mümkün olur. Malzeme kaybı minumumdur ve genelde alkali çözeltiler kullanılır. Bu yöntemle nanokristal film üretiminin mümkün olması, yönteme olan ilgiyi artırmaktadır [23].

Bu tez çalışmasında ilk olarak saf, % 1 ,% 3, % 5 ve % 7 oranlarında Cd katkılı ZnO ince filmler CBD yöntemi ile üretildi. Üretilen numunelerde yapısal, optiksel, CO_2 gaz algılama özellikleri ve elektriksel özellikleri incelendi. Uzun ömürlü olması, kimyasal ve termal olarak kararlı özellik göstermesi nedenlerinden dolayı metaloksit sensör malzemesi olarak ZnO tercih edildi.

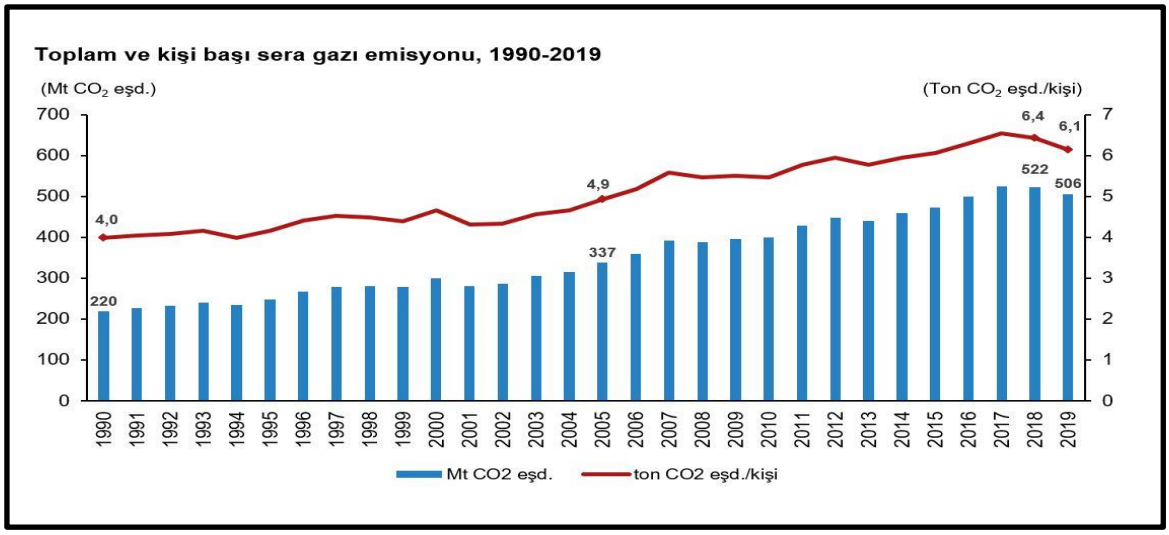
Üretilen ince filmlerin arasında % 3 kadmiyum katkılı sensöründe 100 ppm CO_2 gaz konsantrasyonunda 25°C çalışma sıcaklığında % 8,7 duyarlılık elde edildi. Bütün elde edilen bu sonuçların literatür ile uyumlu olduğu ve bununla birlikte XRD, SEM ve Raman analizleri ele alındığında ince filmlerin taban malzeme üzerine başarılı bir şekilde büyütüldüğü görüldü. Bu çalışmada üretilen numuneler insan sağlığına ve çevreye zarar veren zehirli CO_2 gazının tespitinde kullanılacak gaz sensörleri için umut verici bir malzeme olması hedeflenmiştir.

Bu tez çalışması 7 bölümden oluşmaktadır. Bölüm 1'de tez çalışmasının amacı ve genel bilgiler verilmektedir. Bölüm 2'de CO_2 gazının insan sağlığı ve çevre üzerindeki etkileri hakkında bilgilendirme yapıldı. Bölüm 3'de ise gaz sensörleri hakkında önemli bilgiler verildi. Bunun yanı sıra gaz sensörlerinin genel özellikleri, karakteristikleri, algılama mekanizması ve gaz sensörleri için ZnO malzemesinin kullanılması hakkında bilgiler verilmektedir. Bölüm 4'de tez çalışmasında ince film büyütme yöntemi ve numunelerin yapısal, morfolojik, elektriksel ve optiksel analizlerinde kullanılan yöntemler, elektriksel karakterizasyon anlatıldı ve deneysel ölçüm sisteminden bahsedildi. Bölüm 5'de kimyasal banyolama yöntemi ile numunelerin büyütülmesi anlatıldı. Bölüm 6'da ise elde edilen araştırma bulguları verildi. Bölüm 7'de ise tartışma ve sonuç kısmı bulunmaktadır.

2. SERA ETKİSİ

2.1. Giriş

Teknoloji ve sanayi gelişimi beraberinde toplumda üretim potansiyelinin artmasına neden olmuştur. Sanayi devrimi on sekizinci yüzyılın son çeyreğinde başlamıştır. Nüfus özellikle 1950'li yıllarda hızla artmıştır ve bununla birlikte insan aktivitesi ve sanayi sistemlerinin aktivitesi de artmıştır. Bütün bunların sonucunda atmosfere çok miktarda zehirli gaz CO_2, CH_4, N_2O vb. bırakılmıştır ve sera etkisi görülmeye başlamıştır. Sera gazları, özellikle içerisinde ısı tutma kapasitesi özelliği nedeniyle CO_2, küresel ısınmanın en büyük sebepleridir ve yeryüzünde (atmosferin troposfer tabakasının yeryüzüne yakın bölümünde) sıcaklığın giderek artmasına neden olmaktadırlar.



Şekil 2.1.Toplam ve kişi başı sera gazı emisyonu, 1990-2019 [24]

Sera gazlarının oluşmasında ana etken fosil yakıtların yanmasıdır. Bunun yanısıra tarımsal faaliyetler, ormanlık alanların yok olması ve diğer nedenlerden kaynakılı sera gazı oluşmaktadır. Sera gazının oluşması, % 90 civarı gibi yüksek bir oranla insan nedenlidir [25]. Sera gazlarının küresel ısınmaya etkileri üç ana başlıkta toplanabilir. Bunlardan birincisi miktar, ikincisi atmosferde kalış süresi, üçüncü ve son başlık ise sıcaklığı tutma kapasitesidir. Metan gazının kızıl ötesi ışınları tutma kapasitesi daha fazla olduğu için karbondiosite göre küresel ısınma potansiyeli 20 kat daha fazladır. Fakat karbondioksit metan gazına göre çok daha fazla üretildiği için sera etkisinin ana nedenidir [26].

Boğucu Gaz: Karbondioksit, Azot ve metan bu sınıfa örnek olarak gösterilebilir. Örneğin karbondioksitin işyeri çalışma ortamında bulunmasına izin verilebilecek en fazla miktarı MAK değeri; Müsaade edilebilir azami konsantrasyonu 1 000 ppm (5 000 ppm ölüme sebebiyet verir) gibi yüksek bir değerdir. Bu sınıftaki gazlar boğucu etki gösterebilirler. Yanma sonrası yüksek oranda ve doğal olarak açığa çıkan, insan nefesi içerisinde % 4 oranında sürekli ortama bırakılan ve sera gazı olarak adlandırılan CO_2 gazı bulunduğu ortamdaki oksijeni derhal uzaklaştıran özelliği ile en yaygın boğucu özelliği olan bir gazdır. Bu nedenle yaşam alanlarının özellikle sınıf, işyeri ve yatak odalarının CO_2 gaz oranının izlenmesi önemlidir.

Havadaki oksijen oranı hacimce;

- % 12-14 olursa; derin soluma, nabızda hızlanma ve koordinasyon bozukluğu,
- % 10-12 olursa; baş dönmesi, istekli hareketlerde güçlük,
- % 8-10 olursa; bulantı, kusma, baygınlık, yüzde solukluk,
- % 6-8 0lursa; 6-8 dk ölüm,
- % 4 olursa; çok kısa bir zamanda ölüm olabilir.

Renksiz, yüksek konsantrasyonlarda hafif keskin kokulu, bir gaz olan CO_2 havadan ağır olduğu için doğrudan yer seviyesine çöker, bu nedenle tahliyesi çok güç bir gazdır.

Akıllı Gıda paketleme: Genel olarak gıda paketi gıdanın nem, ışık, oksijen, mikroplar, mekanik baskılar ve toz gibi çevresel etkilerden korunmasına yardımcı olmaktadır. Son zamanlarda son tüketicinin bozulmadan, en düşük toplam maliyetle, güvenli ve kaliteli gıdalara olan talebinin yanı sıra tüketici tercihlerindeki değişiklikler gıda paketleme teknolojisinde yenilikçi ve özgün yaklaşımların geliştirilmesine neden olmuştur [27-28].

Gıda ambalajları içindeki ürünün dayanıklılığını artırma, koruma, taşıma ve stoklama, ürün durumu hakkında bilgi verme ve tüketiciyi satın almaya teşvik işlevlerinin yanında ülke ekonomisine önemli derecede katkı sağlamaktadır. Tüketici ambalajların koruma özelliklerinin yanında birçok farklı özelliğe ihtiyaç duymaktadır. Bu yüzden gıda ambalaj sektöründe kullanılan teknoloji günden güne gelişmektedir.

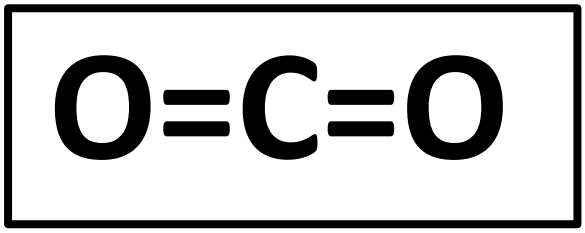
Modifiye atmosferde paketleme, ambalajdaki normal gaz atmosferinin değiştirildiği ve böylece ambalajlı ürünün raf ömrünün uzatıldığı bir metot olarak tanımlanmaktadır [3-29].

Mikrobiyal büyüme hızını ve buna bağlı bozulmaları azaltmak için gıda ürünleri genellikle modifiye atmosfer paketleme koşulları altında paketlenir. MAP yüksek kalitede ürün sağlaması, raf ömrünü arttırmak suretiyle ekonomik kayıpları azaltması, ürünlerin daha uzun mesafelere dağıtılmalarına olanak sağlaması, kokusuz ve kullanışlı ambalajlamaya izin vermesi, dağıtım masraflarını azaltması gibi birçok avantaja sahiptir.

MAP için iz gaz olarak kullanılan başlıca gazlar karbondioksit, oksijen ve nitrojendir [30]. CO_2 koruyucu gaz olarak ambalajlı et, süt ve unlu mamüller başta olmak üzere birçok gıdada kullanılmaktadır. CO_2 ve O_2 gazlarının uygun bir kombinasyonu hazırlanırsa taze ürünlerin raf ömrü uzatılabilir. Ancak aşırı CO_2 seviyeleri, paketlenmiş gıdalardaki gıda bozulmalarının ana göstergesidir [31].

Çoğu meyve ve sebze için bu gazların iki veya üç farklı kombinasyonu ürün ihtiyacına göre seçilerek kullanılır. Bakteri ve fungusların gelişimini engellemesi, protein yapısı ve enzim aktivitesi üzerine etki etmesi ve mikroorganizma faaliyetlerini sınırlandırması açısından MAP de en önemli gazdır. Karbondioksit aktif bir paketleme gazı olarak kabul edilir, çünkü yüksek seviyeler oksijen mevcut olsa bile mikropların metabolik hızlarını düşürür.

2.2. Karbondioksit



Resim 2.1. CO_2 moleküler formülü

Karbondioksit: Karbondioksit, kovalent bağlı bir karbon ve iki oksijen atomundan oluşur. Normal koşullarda gaz halinde bulunur. Renksiz, kokusuz, tatsız ve toksik olmayan ve kolayca sıvılaşabilen bir gazdır. Formülü CO_2 şeklinde olup molekül ağırlığı 44,009 g/mol'dür. Karbon içeren besin maddelerin metabolize edilmesi sonucu meydana gelen bir son üründür.

CO_2 'in sera gazları içindeki payı %82'dir. Milyonlarca yıldan beri atmosferdeki miktarı değişmemiştir. Fakat sanayi devriminin başlangıcından günümüze kadar, CO_2 miktarı %31 oranında arttığı saptanmıştır. 1990 yılından önceki 20 yılda atmosferdeki CO_2 gazının yıllık artışı % 0,4 iken daha sonraki yıllarda artış miktarı % 0,2 ile % 0,8 arasında değişmiştir. İnsan aktivitesi sonucu atmosfere salınan CO_2'in büyük bir kısmı yoğun olarak kullanılan fosil yakıtlardan kaynaklanmaktadır [32-33].

2.3. Karbondioksitin Kullanım Alanları

CO_2 birçok alanda kullanılmaktadır. Gazlı içecek üretiminde, karbonatlama işleminde, gıda üretiminde soğutma işleminde, dondurma üretiminde, paketlemede koruyucu gaz olarak, atık su işleme işleminde, alkali atık suların nötralizasyonunda, metal eşya imalatında, kaynak işleminde koruyucu gaz oluşturmak için kullanılır. Ayrıca bitki yetiştirme, sera atmosferinin zenginleştirilmesi, kağıt ve kağıt hamuru üretiminde, ekstraksiyon, kafeyinsiz kahve üretiminde, yangınla mücadelede, karbon dioksitli yangın söndürme tüplerinde kullanılmaktadır.



Resim 2.2. CO_2'nin bazı kullanım alanları

3. GAZ SENSÖRLERİ

3.1. Giriş

Atmosfer içerisinde hem yararlı hem zararlı birçok gaz türü bulunmaktadır. Canlı atmosfer içerisinde herhangi bir gazın konsantrasyonu kontrol altında tutulmalıdır. Örneğin CO_2'in atmosferde bulunması gereken konsantrasyonu 100-10 000 ppm, CO'nin ise 100-1 000 ppm arasında olmalıdır. Bu sebepten ötürü sensör teknolojisi her geçen gün gelişmektedir.



Resim 3.1. Gaz sensörü çeşitleri [34]

3.2. Gaz Sensörlerinin Parametreleri

Duyarlılık-tepkisellik**:** Analit konsantrasyonunun değişimine karşılık ölçülen sinyalde meydana gelen değişimdir.

Seçicilik: Bir gaz karışımında sensörün belirli bir gazı algılama yeteneğidir.

Stabilite: Sensörün belli bir süre için tekrar edilebilir sonuç verebilme yeteneğidir.

Deteksiyon limiti: Belirli koşullarda sensörün tepki verebildiği minimum analit konsantrasyonunun bir ölçüsüdür.

Dinamik deteksiyon aralığı: Deteksiyon limiti ile ölçebildiği maksimum konsantrasyon değeri arasındaki analit yoğunluğunun ölçüsüdür.

Doğrusallık: Deneysel veriler kullanılarak oluşturulmuş kalibrasyon grafiğinin eğimi sabit olan ideal bir çizgiden sapmasının ölçüsüdür.

Çözünürlük: Sensör tarfından algılanabilen en düşük konsantrasyon değişiminin ölçüsüdür.

Tepki süresi: Sıfır konsantrasyondan, analitin herhangi bir konsatrasyonunun basamak değerine tepki verme süresidir.

Geri dönüş süresi: Analitin herhangi bir konsantrasyonun, basamak şeklinde sıfır değerine düşmesi durumunda, sensörün de başlangıçtaki sıfır konsatrasyon için verdiği sinyali yakalama süresidir.

Çalışma sıcaklığı: Genellikle en yüksek duyarlılığın olduğu sıcaklık olarak tanımlanır.

Ömür: Sensörün sürekli olarak çalışabileceği zaman diliminin ölçüsüdür.

Bütün bu parametrelerin tek bir gaz sensörde olması beklenemez. Ayrıca bütün parametrelerin mükemmel olarak işlevini göstermesi mümkün değildir. İdeal olan, uygulama alanına göre gaz sensörü seçilir ve sensörün taşıması gereken parametreler belirlenir ve üzerine çalışılır. Örneğin endüstri uygulama alanında kullanılan gaz sensörünün milyarda bir oranında bir hassasiyet beklenemez. Bu tür bir sensör için tepki süresinin çok kısa olması gerekmektedir [35].

3.3. Gaz Sensörlerinin Uygulama Alanları

Gaz sensörlerin tümü çok çeşitli uygulamalar için kullanılır. Endüstriyel tesislerde, rafinerilerde, ilaç imalatında, kağıt hamuru fabrikalarında, uçak ve gemi inşa tesislerinde, tehlikeli madde operasyonlarında, atık su arıtma tesislerinde, araçlarda, iç mekan hava kalitesi testlerinde, petro kimya tesislerinde, boya ve parlayıcı madde üretim tesislerinde, gaz dolum tesislerinde, yer altı gaz depolarındaki sızıntıların tespitinde, metan gazı çıkan bölgelerde, müşterilerin sigara içmesini önlemek için otellerde, ofislerde hava kalitesi kontrolünde, klimalarda CO_2 seviyelerini izlemek, yangının tespit edilmesinde, madenlerdeki gaz konsantrasyonunu kontrol etmek için, nefes analizörü vb. birçok alanda gaz sensörleri kullanılmaktadır.

3.4. Gaz Sensörü Çeşitleri

3.4.1. QCM sensör

Kuvars kristal mikro terazisi veya genel adıyla QCM 1960 yılından beri ince film teknolojisinde karekterizasyon işleminde kullanılmaktadır.



Resim 3.2. QCM sensör

QCM teknolojisinin özü kuvars kristalidir. QCM sensörü, iki elektrot arasına sıkıştırılmış ince bir kuvars kristal diskten yapılmıştır. Kuvars, piezoelektrik bir malzemedir. Mekanik bir deformasyon kuvars malzemede bir yük hareketine neden olur. Yani uygulanan bir elektrik alan, mekanik bir deformasyona sebep olur. QCM sensör elektrotlarına bir voltaj uygulandığında şekli değişir. Şeklini nasıl değiştireceği, kristalin nasıl kesildiğine ve voltajın yönüne bağlıdır. Alternatif bir voltaj uygulanırsa, disk uygulanan voltaj ile senkronize olarak ileri geri salınır [36].

QCM teknolojisi, frekans değişikliğini kütle değişimiyle ilişkilendirmektedir. Yüzeye duyarlı bir teknik olan QCM, bir kuvars kristalinin yüzeyine yapışan katmanların kütlesindeki veya kalınlığındaki değişikliği algılar. Bu, uygulanan voltaj ile uyarılan kuvars kristalinin rezonans frekansındaki değişimin ölçülmesiyle elde edilir.

3.4.2. Optik sensörler

Optik sensörler temelde verici (emitter), alıcı (receiver) ve alınan sinyali işleyen, kuvvetlendiren ve çıkış veren bir elektronik sistemden oluşur. Verici ışık kaynağıdır. Yansıyan ışığı alan kısım ise alıcıdır [37].



Resim 3.3. Optik sensör

Optik sensörlerin genelinde ışık kaynağının yoğunluğunu artırıp azaltacak ayar sistemi bulunur ve ışık kaynağı uygulamaya göre ayarlanır. Bu sensörlerin ışık kaynakları 5-50 kHz gibi frekansta anahtarlama yaparak çalışmaktadır. Optik sensörlerin ışık kaynakları görülebilir LED kaynaklar olabileceği gibi görülemeyen ışık kaynakları da olabilir.

3.4.3. Ultrasonik sensörler

Ultrasonik ses dalgaları 20 000 – 500 000 Hz arasında frekanslara sahip ses dalgalarıdır. İnsanlar 300 – 14 000 Hz bandını duyabiliriz ve ultrasonik ses dalgaları bu bandın çok üzerindedir. Bu sensörler ultrasonik ses dalgaları yayar ve ses dalgalarının engellere çarpıp geri dönmesine kadar geçen süreyi hesaplayarak aradaki uzaklığı belirleyebilen sensörlerdir.

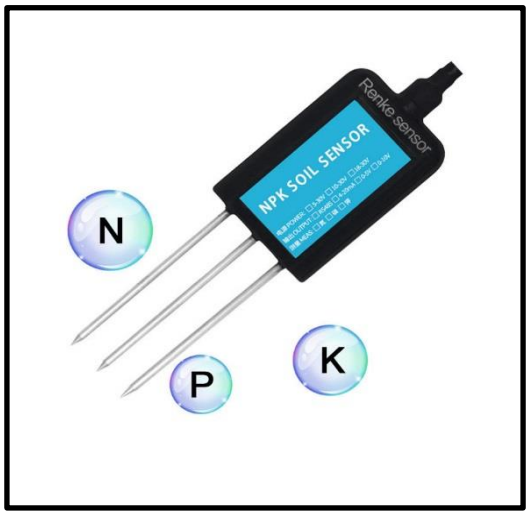


Resim 3.4. Ultrasonik sensör

Enerjilerinin yüksek olması, sert yüzeylerden kolayca yansıması ve yüksek frekanslardaki dalgaların düzgün doğrusal şekilde ilerlemeleri nedeni ile bu sensörler bu kadar yüksek frekansta ses dalgası yaymaktadırlar. Ultrasonik sensörlerde menzil 30 metreye kadar ulaşabilmektedir.

3.4.4. Kimyasal sensörler

Kimyasal bir etkiyi, elektriksel ya da optik sinyale çeviren aygıtlardır [38]. İki kısımdan oluşur. Birincisi ara yüzey, ikinci kısım ise dönüştürücüdür. Kimyasal sensör ile istenilen bir gazın saptanması mümkündür.



Resim 3.5. Kimyasal sensör

Farklı kimyasalları algılayan sensörlerden gelen bilgiler genelde bilgisayarlarda toplanır. Sensörlerden gelen yanıtları inceleyebilmek için, öncelikle analog olan bu sinyallerin dijital sisteme dönüştürülmesi gerekir. Özel yazılımlar yardımıyla sensörden gelen bilgiler en doğru şekilde analiz edilmeye çalışılır. Yapay zeka ve yapay sinir ağları bu amaç ile kullanılır.

3.4.5. Yarıiletken gaz sensörleri

Nanoteknoloji ile geliştirilen mükemmel özellikli malzemeler yarıiletken malzelerde kullanılmaya başlanması ile gaz sensörleri teknolojisinde önemli aşamalar kaydedimiştir. Yarıiletken malzemeler nano boyutta üretilmeye başlanmıştır ve çok daha fazla verimle çalışan çok küçük gaz algılama aygıtları tasarlanmıştır [39]. Metal oksit yarı iletkenlerin yüzeyinde meydana gelen gaz adsorbsiyonu ile gaz sensörünün elektrik direncinde değişim meydana gelir.



Resim 3.6. MOS gaz sensörleri

Oksijen ile hedef gaz reaksiyona girer ve oksijen adsorblanır. Yüzey elektronlarında artış ya da azalış meydana gelmesiyle direnç değişimi gözlenir. SnO_2, Cr_2TiO_3 ve WO_3 yarı iletken sensör olarak bilinen en yaygın oksitlere örnek olarak gösterilebilir [40]. Sensörün hava ortamında ölçülen direnci R_{hava} ile gaz ortamında ölçülen direncinin R_{gaz} olarak ifade edilir. Elektriksel karakterizasyonu Eş. 3.1 ile hesaplanır.

$$S = \frac{R_{hava}}{R_{gaz}} \tag{3.1}$$

Bu oran gaz duyarlılık (gas response) ölçümlerinde önemli bir yere sahiptir. Filmin direnci çalışma sıcaklığına ve katkı maddesine göre hava ve gaz ortamlarında değişiklik göstermektedir. Katkı maddesi mikroyapı ve elektriksel dinamiklerde değişimlere sebep olur ve filmleri daha hassas hale getirir.

3.5. Gaz Algılama Mekanizması

Metal oksit yarı iletken tabanlı gaz sensörleri; nanoparçacıklar, nanotüpler ve nanoçubuklar gibi MOS nanoyapılarındaki gelişmeler nedeniyle son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Gaz sensörleri nano ölçekli MOS yapılar ile üretildiğinde yüksek sensör performansı göstermişlerdir.

MOS gaz sensörlerinin algılama mekanizması, hedef gaza maruz kalma üzerine algılama katmanlarının elektriksel iletkenliğinin değişimine dayanmaktadır. MOS gaz sensörleri tipik olarak tek veya SnO_2, TiO_2, In_2O_3, WO_3, NiO ve ZnO gibi metal oksitlerin karışımından üretilir. Tipik bir MOS gaz sensörü dört bölümden oluşur; (i) algılama katmanı, (ii) yalıtkan alt tabaka, (iii) iki kontak elektrotu ve (iv) ısıtma elemanı. Isıtıcı, elektriksel olarak yalıtkan bir katman ile algılama katmanından ve elektrotlardan ayrılır [41].

Elektronların adsorbe edilmiş moleküllerde yakalanması ve bu yüklü moleküller tarafından indüklenen bant bükülmesi, MOS katmanlarında iletkenlikte bir değişikliğe sebep olur. Moleküler oksijen, MOS tabakasının tane sınır bölgelerinde adsorbe olur. Bu oksijen, bir MOS tabakasının iletim bandındaki serbest elektronları yakalar. Sonuç olarak, bir tükenme tabakası oluşturur ve enerji bandının bükülmesine neden olur. Örneğin, negatif yüzey yükü, yukarı doğru bir bant bükülmesine ve dolayısıyla düz bant durumuna kıyasla iletkenliğin azalmasına neden olur [41].

İyonize oksijen (O^-), metal oksit filmlerinde yüzeyini işgal ederken, kimyasal olarak emilmiş (iyonize olmayan) oksijen, boş yüzey durumu olarak kabul edilebilir. Gaz algılama mekanizması, MOS katmanındaki kariyer türüne bağlıdır. Bir indirgeyici gaz, tane sınırı bölgesine adsorbe edildiğinde, tutulan oksijen, adsorbe edilen oksijeni uzaklaştırarak yüzey ile reaksiyona girer, böylece elektron yoğunluğu tane sınırı bölgesinde artarken, oksitleyici bir gaz elektron yoğunluğunda bir azalmaya neden olur. Elektronların yoğunluğu arttığında (azaldığında), elektriksel iletkenlik artar (azalır) [41].

3.6. Sensörleri Etkileyen Fiziksel Parametreler

Katkılama

Katkılama, fiziksel ve elektriksel özellikleri iyileştirmek için metal oksit malzemede yaygın olarak kullanılmaktadır. Fiziksel olarak, katkı atomları tane sınırlarına ayrılır ve sonraki tavlamada tane büyümesini engeller ve ayrıca MOS gaz sensörlerinin kararlılığı ve seçiciliği için faydalı olan metal oksitlerin kimyasal çeşitliliğini arttırır. Elektriksel olarak, yabancı atomlar kafes içinde işbirliği yapar ve elektronik kusurlar oluşturur. Bu kusurlar Fermi seviyesinin konumunu etkiler, dolayısıyla bu MOS'un gaz tepkisini etkiler [41].

Tane boyutu

Tükenme tabakasının kalınlığı genellikle 1-100 nm civarındadır. Bu nedenle, 100 nm'den küçük film kalınlığı veya 100 nm'den küçük parçacık boyutu kullanılarak birçok başarılı gaz sensörler üretilmiştir [41].

MOS katmanının gözenekliliği

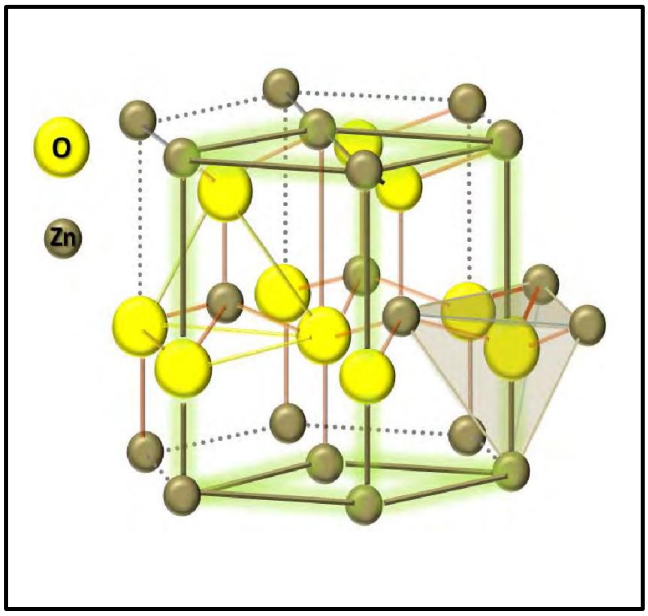
MOS tabakasının gözenekli yapısı, gaz moleküllerinin desorpsiyon ve adsorpsiyon mekanizmalarına yardımcı olur. Tipik olarak, gaz hassasiyetini arttırmak için gözeneklilik arttırılabilir. Nano ölçekli malzemeler, gözeneklilikleri ve küçük tanecikleri nedeniyle gaz sensör cihazlarında önemli bir rol oynamaktadır. Birçok araştırma, yüksek malzeme gözenekliliğinin yalnızca tepki hızını artırmakla kalmayıp aynı zamanda duyarlılığı da geliştirdiğini göstermektedir [41].

Katalitik aktivite

Yukarıdaki bölümlerde açıklandığı gibi, iletkenlik tepkisi, oksijen ve hedef gaz molekülleri arasındaki yüzey reaksiyonlarının verimliliği ile belirlenir. Bu nedenle, sensör elemanının katalitik aktivitesi, yüzey reaksiyonunu kontrol etmenin önemli bir özelliğidir. Sensör elemanlarında kullanılan MOS katmanları, MOS katmanının elektron afinitesi ve arayüzdeki redoks reaksiyonunun enerji seviyesi ile ilişkili bazı katalitik aktiviteye sahiptir. Asil metaller, gaz sensör elemanlarının yüzeyinde oksidasyon reaksiyonlarını destekleyen katalitik aktivite olarak kabul edilir. Asil metal katalizörleri gaz sensör elemanlarına dahil etmek için çok çeşitli teknikler kullanılmıştır. Bu yöntemler emdirme, sol-jel, püskürtme, termal difüzyon ve termal buharlaştırmayı içerir [41].

3.7. ZnO’ nun Özellikleri ve Üretim Yöntemleri

Çinko oksit, toksik olmayan, düşük maliyetli ve doğada bol bulunan önemli bir n-tipi yarı iletken malzemedir. 3,37 eV geniş bant aralığına ve 60 meV'lik büyük bir eksiton bağlama enerjisine sahiptir. Ergime noktası yaklasık 1 975°C, atom ağırlığı 81,408 g/mol, yoğunluğu 5,606 g/cm3 ve ısı kapasitesi 40,3 J/mol K’dir. Hekzagonal kristal yapıdaki ZnO’nun şematik görünümü Şekil 3.2’de verilmektedir.



Şekil 3.2. Hekzagonal ZnO yapısı [42]

ZnO özellikle gaz sensörlerindeki yüksek performansı, kolay hazırlama yöntemi, yüksek kimyasal ve fiziksel kararlılığı, yüksek elektron hareketliliği ve hem indirgeyici hem de oksidatif gazları algılama yeteneği gibi özellikleri ile ilişkili bir gaz sensör malzemesi olarak büyük ilgi görmüştür [43]. ZnO ışık yayan diyotlarda [44] , güneş pillerinde [45] şeffaf iletken elektrot olarak piezoelektrik cihazlarda [46], fotokataliz [47], gaza duyarlı cihazlarda [48] kullanılan önemli bir malzemedir. Peletler, tozlar, kalın filmler ve ince filmler gibi farklı formlarda sentezlenebilir. Bunlardan ince film formu, öncü malzeme tüketiminin düşük olması ve yüzey/hacim oranının yüksek olması nedeniyle daha etkilidir. ZnO ince filmin özellikleri In, Ga, Al, Cd vb. farklı elementlerle katkılama yapılarak kontrol edilebilir. Kadmiyum önemli bir katkı malzemesidir ve opto-elektronik özelliklerini geliştirmek için ZnO için ideal bir katkı adayı olabilir.

3.8. Kadmiyum

"*Kadmiyum*" kelimesi, eskiden çinko cevheri için kullanılan "*cadmia*" sözcüğünden türetilmiştir. Yer kabuğunda grenokit (kadmiyum sülfür) mineralinde ve çinko cevherlerinde bulunur. Gümüş beyaz ve mavimsi renkte, tatsız ve kokusuzdur. Bileşiklerinde "+2" değerliklidir. Toblo 3.1'de kadmiyumun temel, fiziksel, atomik özellikleri gösterilmektedir.

Çizelge 3.1. Kadmiyumun özellikleri

Temel Özellikleri	Atom numarası	48
	Element serisi	Geçiş metalleri
	Atom ağırlığı	112,411(2) g/mol
Fiziksel Özellikleri	Maddenin hali	Katı (Oda sıcaklığında)
	Yoğunluk	8,65 g/cm³
	Sıvı haldeki yoğunluğu	7,996 g/cm³
	Ergime noktası	594,22 °K, (321,7 °C)
	Kaynama noktası	1040 °K, (767 °C)
Atomik Özellikleri	Kristal yapısı	Hacim merkezli kübik
	İyonlaşma enerjisi	762,5 kJ/mol
Diğer Özellikleri	Elektrik direnci	96,1 nΩ·m (20°C'de)
	Isıl iletkenlik	80,4 W/(m·K)

Cd endüstride, oksidasyona direnci ve kolay kaplanması sebebiyle en çok çelik kaplamacılığında kullanılır ve malzemelerin korozyon direncini artırır. Elektrolizle kaplama, kükürtle tepkimeye girmesi sonucu oluşan kadmiyum sülfür bileşiği parlak sarı renktedir ve boya pigmenti olarak, plastiklerde, Nikel-Kadmiyum pillerinde, seramik ve cam yapımında, nötron soğurabildiğinden nükleer reaktörlerde nükleer fisyon tepkimelerinin hızının kontrol edilmesinde kullanılan kontrol çubuklarının üretiminde, eski tüplü televizyonlarda sarı piksel olarak ve yeni Quantum LED TV'lerde kadmiyum sülfit olarak kullanılır.

Kadmiyum birçok alanda faydalı olsa da insan sağlığı açısından çok zararlı bir elementtir. Ekosisteme zarar veren çok tehlikeli bir ağır metaldir. Kadmiyum çevreye sigara dumanları, plastik katkı ürünleri ve çinko fabrikaları ile yayılabilir.

4. TEORİK BİLGİLER

4.1. İnce Film Büyütme Teknikleri

Optik kaplamalar, güneş pilleri, diyotlar, sensörler elektronik yarı iletkenler gibi malzemelerin çoğu ince film yapılardan faydalanan temel uygulamalardır. İnce film büyütme tekniklerini buhar faz ince film üretim teknikleri (kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme), sıvı fazda büyütme (sol-gel, kimyasal banyolama tekniği, SILAR) ve katı fazda büyütme (mekanik aşındırma, devintrifikasyon) olarak 3 ana grupta toplayabiliriz.
Bu tez çalışmasında ince film büyütme tekniklerinden, vakum ve sıcaklık gibi özel şartlar gerektirmediğinden, nispeten çevreci bir büyütme tekniği olduğundan ve maliyetinin uygun olması sebebiyle kimyasal banyolama tekniği ile ince filmlerin büyütülmesi tercih edildi.

4.1.1. Kimyasal banyolama tekniği (Chemical Bath Deposition)

Kimyasal banyolama yönteminde, uygun sıcaklıkta alttaşların sulu çözelti içine daldırılması ile istenen film kalınlığı elde edilene kadar bekletilmesine dayanan film kaplama tekniğidir. Alttaş seçiminde esneklik, üretim maliyetinin düşük olması, büyük ölçekte film kaplama olanağı, düşük sıcaklıkta kaliteli film üretim avantajı, vakum gerektirmeme, birkaç örneği eş zamanlı kaplayabilme vb. birçok avantajı sebebi ile pek çok çalışmada sıkça kullanılan bir tekniktir. Buna karşılık, deney düzeneğinde zehirli gazların atıldığı korunaklı bir bölümün olmaması, alttaş yüzey reaksiyonları nedeni ile reaksiyonu sınırlayıcı etkilerin olması, kimyasal reaksiyonların anlaşılma güçlüğü gibi dezavantajlara da sahiptir. Kimyasal banyolama sürecinin kontrol altında tutulabilmesi için; malzemenin iyonlara ayrılma sınır değerleri belirlenerek sıcaklık, ph ve kompleks etmen olarak adlandırılan malzemeler önemli rol oynamaktadır.

4.2. Yapısal Karakterizasyon Teknikleri

4.2.1. X-ışını kırınımı tekniği

X-ışını kırınımı tekniği ile maddenin kristal yapısı, kristal bölgelerinin şekli ve boyutu, atomlar ya da düzlemler arası mesafeler, tek kristal veya tane yönelimini belirlemek için kullanılan malzemeye hasar vermeyen en etkili karakterizasyon tekniklerinden birisidir.

X ışını dalgaboyu ve kristaldeki atomlar arasındaki uzaklığın aynı mertebede olması, incelenecek maddenin periyodik bir yapıda olması vb. sebeplerden ötürü kristal yapının incelenmesi için bu yöntem kullanılmaktadır.

Kristal yapıyı oluşturan atomlar, gelen X ışını demetini her yönde saçar. Bazı yönlerdeki ışınlardan bazıları birbirini yok eder. Buna yıkıcı girişim denir. Bazı ışınlar ise birbirini kuvvetlendirerek yapıcı girişim oluştururlar. Yansıyan ışın ile kaynaktan gelen ışın arasındaki yol farkı,

$$n\lambda = 2dsin\theta \tag{4.1}$$

Eş. 4.1 ile açıklanır. Bu ifadede (n) tamsayıyı, (λ) dalga boyunu, (d) kristal düzlemlerin arasındaki mesafeyi, (ϴ) kaynaktan gelen ışın ile yansıdığı düzlem arasındaki açıyı ifade eder. X ışını kırınımı tekniği vakum ortamının gerekli olmaması, ölçüm için herhangi bir numune hazırlığı kolay olmaması, numune boyut sınırlamasının olmaması, yüksek çözünürlük, geniş alanların ölçümünün alınabilmesi gibi birçok önemli avantaja sahip bir yapısal karakterizasyon tekniğidir. Genel olarak, ince filmlerde kristal yapısı, oryantasyonu, kristalin büyüklüğü, bileşimi (standartların yardımıyla), kusurları ve gerilmeleri hakkında kapsamlı bilgi verir. Numunelerin deneysel olarak elde edilen kırınım desenleri, XRD cihazının içinde bulunan JCPDS verileriyle karşılaştırılmıştır.

Tez çalışmasında, Resim 4.1'de gösterilen Rigaku Ultima-IV XRD marka cihaz X-ray cihazı ile ölçüm alınmıştır.



Resim 4.1. Rigaku Ultima-IV X-ray cihazı

4.2.2. Taramalı elektron mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu, numuneyi görüntülemek, yapısı ve bileşimi hakkında bilgi edinmek için ışık yerine odaklanmış bir elektron demeti kullanmaları dışında, optik muadilleri gibi çalışır. Elektron mikroskopları, ışık fiziği ile sınırlı olan ışık mikroskoplarının sınırlamaları nedeniyle geliştirilmiştir. Elektron mikroskopları büyük bir çözme gücüne sahiptir. Çok daha yüksek büyütmeler yapabilir ve hücre altı, moleküler ve atomik düzeyde çok daha küçük nesneleri incelemeye olanak sağlar.

Elektron kaynağı tarafından bir elektron demeti oluşturulur ve pozitif bir elektrik potansiyeli kullanılarak numuneye doğru hızlandırılır. Metal açıklıklar ve manyetik lensler kullanılarak ince, odaklanmış, tek renkli bir ışın odaklanır. Işındaki elektronlar, numunenin atomları ile

etkileşime girerek yüzey topografyası, bileşimi ve diğer elektriksel özellikleri hakkında bilgi içeren sinyaller üretir.

SEM'de inceleme için ayrıntılı numune hazırlama teknikleri gerekli değildir ve büyük hacimli numuneler çok rahat incelenebilir. Numunenin elektriksel olarak iletken hale getirilmesi gerekir; aksi takdirde net bir görüntü elde edilemez. İletkenlik genellikle altın gibi 50-100 angstrom kalınlığındaki bir metal filmi vakumda numune üzerine buharlaştırarak elde edilir. Bununla birlikte, SEM 1-3 kilovolt enerjide çalıştırılabilirse, iletken olmayan numuneler bile metalik bir kaplamaya gerek kalmadan incelenebilir.

Tez çalışmasında, Resim 4.2'de gösterilen JEOL JSM-7100 FESEM cihazı ile yapısal ve morfolojik özellikler incelenmiştir.



Resim 4.2. JEOL JSM-7100 FESEM SEM cihazı

4.2.3. Optik geçirgenlik ölçümü

İnce filmlerin optik özelliklerini çeşitli metodlar ile hesaplamak mümkündür. Optik geçirgenlik ölçümü levha formunda ve yüzeyleri parlak yarı iletken malzemelerin optik karekterizasyonunu yapmak ve bu malzemelerin bant aralığını pratik bir şekilde bulabilmek için kullanılan hızlı bir yöntemdir. Geniş bandlı fibere eşleşmiş bir ışık kaynağından bir ışık

elde edilir. Işık fiber çıkışında kolime edilir ve demet halinde bir ışık haline getirilir ve sonrasında incelenecek örnek üzerine gönderilir. Örnek içerisinden geçen ışık kolimatör ile toplanır, fibere eşlenir. Son aşama olarak eşleşen ışık spektrometreye girer. Örnek yokken ışık kaynağı %100 geçirgenliğe normalize edilir ve ardından kolimatörler arasına örnek yerleştirilerek geçen ışığın spektrumundaki değişikliğe bakılarak örneğin izgesel geçirgenliği belirlenir.

Tez çalışmasında, Resim 4.3'de gösterilen Varıoskan Flash Multımode Spektrofotometre ile ölçümler alınmıştır.



Resim 4.3. Varıoskan flash multımode spektrofotometre

4.2.4. Raman spektroskopisi

Spektroskopi tekniği elektromanyetik radyasyon kullanılarak yapılan bir tekniktir. Atom, molekül veya iyonların farklı enerji düzeylerine geçişleri sırasında absorbe edilen veya yayılan elektromanyetik ışıma oluşmaktadır. Oluşan bu ışımanın ölçülmesi ve yorumlanması spektroskopi teknikleri ile yapılmaktadır. Spektroskopi, maddelerin hem kimyasal yapıları hem de fiziksel formları hakkında bilgi sağlamak amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir numunede bulunan maddelerin tanımlanması, kantitatif madde miktarının belirlemesi için spektroskopi yöntemleriyle elde edilen spektral desenlerden yararlanılır.

Raman spektroskopisi monokromatik lazer ışınlarının moleküllerle etkileşimi boyunca meydana gelen, inelastik saçılmaya bağlı titreşimsel bir tekniktir. Raman spektroskopisinde

kullanılan dalga boyu ile incelenen numuneden elde edilen absorbsiyon demetinin dalga boyu birbirinden farklıdır. Raman spektroskopisi, adli tıp, biyoloji, eczacılık, malzeme bilimi gibi birçok alanda kullanılan çok duyarlı bir tekniktir ve mikroskobik örnekler üzerinde hızlı, duyarlı, tahribatsız analiz sağladığından son yıllarda dünya çapında önemi gittikçe artmaktadır.

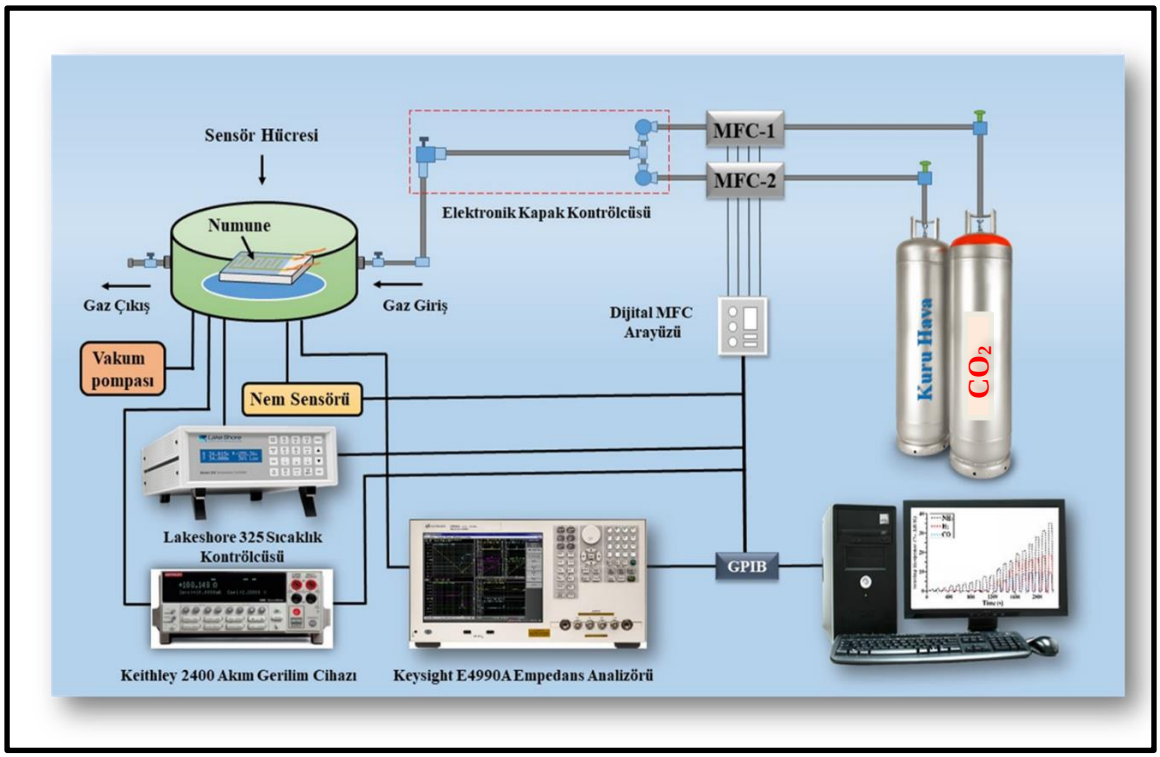
Tez çalışmasında, Resim 4.4'de gösterilen ASCO NRS4500 konfokal mikroskoplu Raman spektrometre marka Raman cihazı kullanılmıştır.



Resim 4.4. JASCO NRS4500 Konfokal Mikroskoplu Raman Spektrometre

4.3. Gaz ölçümü

Gaz algılama ölçüm sisteminin blok diyagramı Resim 4.5'de verilmiştir. Sensör hücresi; gaz giriş ve çıkışı sağlayan gaz vanaları, numune tutucu ve Keithley 2400 cihazına bağlanabilmesi için BNC konektörler olmak üzre üç bölümden oluşur. Lakeshore 325 sıcaklık kontrolcüsü ile sıcaklığa bağlı ölçümler, Keithley 2400 cihazı kullanılarak ise gaz ölçümleri yapılmaktadır. İlk olarak senörler üretildi ve sensör hücresine yerşetirildi. Sonrasında sensör hücresi sıcaklık kontrolcüsü kullanılarak sabit bir sıcaklıkta tutuldu. Gaz akış kontrolcüleri yardımı ile sensör yüzeyine hedef gaz akışı sağlandı ve ölçümler alındı.



Resim 4.5. Gaz ölçüm sisteminin şematik görüntüsü

4.4. Elektriksel Karakterizasyon

4.4.1. DC analizler

Cd-katkılı ZnO ince filmlerin direnci, ‘iki prob’ yöntemi (KEITHLEY 2400 source meter) kullanılarak ölçüldü. Elektriksel kontaklar, iki uçlu taşıyıcı şeklinde gümüş pastası kullanılarak aralarında 0,5 cm mesafe olacak şekilde yapıldı. Tüm ölçümlerden önce 0-10 V aralığında 11 adımla I-V ölçümleri yapılarak, kontakların omik davranışları test edildi.

4.4.2. AC analizler

Cihazların etkileşimli iletken elektrotlarının yanı sıra elektriksel özelliklerini incelemek için kompleks empedans spektroskopisi (CIS) olarak bilinen bir ölçüm sistemi kullanılmaktadır. Bu araç, hareketli yüklü taşıyıcıları yarıiletken katı ve bağ dinamiği karışımlarında analiz etmek için kullanışlıdır. Bu yöntem için geliştirilen eşdeğer devre modeli, örnek içindeki fiziksel süreci iyi tanımlayabilir. CIS; tanecik, tanecik sınırı ve elektrotların çeşitli etkilerini düzgün bir şekilde ortaya koymaktadır.

4.5. Empedans Analizi

Genel olarak bir devre içerisinde alternatif akıma karşı oluşan direnç empedans olarak bilinir. Empedans spektroskopisi, nano ölçekte dielektrik gevşemelerin ve iletim mekanizmalarının elektriksel özelliklerini analiz etmek için kullanılan güçlü bir araçtır. Bu yöntem, tanelerin empedansı ve elektrot etkileri arasındaki farkı ayırt etme olanağı sağlar. Empedans analizi**,** elektrokimya, malzeme bilimi, biyoloji ve tıp, yarı-iletken endüstrisi ve sensörler gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadır.

Empedans ölçüm verileri, bir malzeme için hem reel hem de sanal bileşenleri verir. Empedansın reel Z' bileşenini, sanal Z'' bileşeninin bir fonksiyonu olarak Cole-Cole eğrisi (Nyquıst eğrisi) tanımlanır.

Numunelerde empedans Z(ω) olarak ifade edilir ve Eş. 4.2'de gösterilen,

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + Z''(\omega) \tag{4.2}$$

bileşenlerinden oluşur. Yarıiletken malzemelerin empedans analizleri, deneyesel verilerden hesaplanan Z' (ω) ve Z"(ω) kullanılarak Cole-Cole olarak adlandırılan modellemeler ile eşdeğer devrenin fiziksel yapısı belirlenebilir. Cole-Cole grafikleri yarım daire şeklinde çemberlerden oluşur. Bu grafiklerden empedansın açısal frekansa göre büyüklüğü devrenin zaman sabiti τ, ve Rs ve Rp parametreleri saptanabilir.

Bu tez çalışmasında üretilen numunelerin empedans ölçümleri, Keysight E4990A empedans analizörü, LakeShore 325 sıcaklık kontrolörü, test hücresinden oluşan empedans analizörü ölçüm sistemi kullanılarak (Z, θ) ve (C, G) olmak üzere iki farklı deneysel veri seti üzerinden elektriksel karakterizasyonlar gerçekleştirilmiştir. C-V ölçümleri Keysight E4990A empedans analizörü kullanılarak 1 kHz ile 1,5 MHz frekans aralığında, sıcaklığa bağlı ölçümler ise 300 K ile 700 K arasında 20 K'lik adımlarla gerçekleştirilmiştir. Veriler, ilgili veri toplama donanım ve yazılımına sahip bir bilgisayar kullanılarak toplanmıştır.

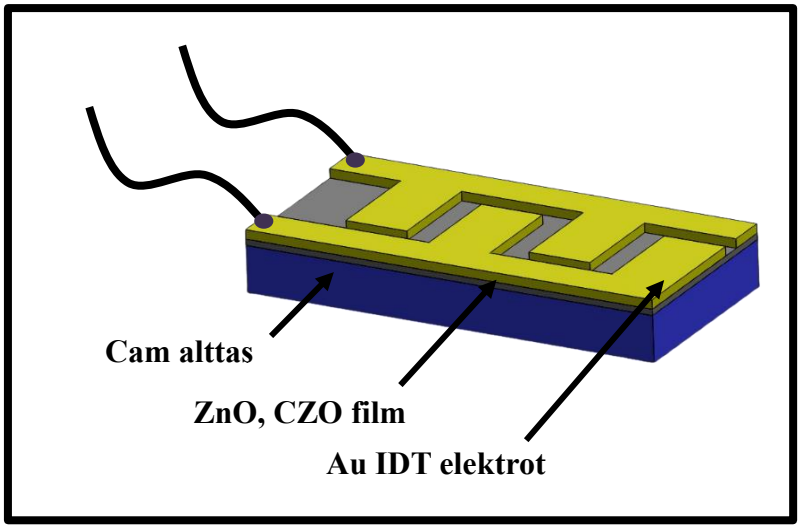
5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Alttaşların Hazırlanması

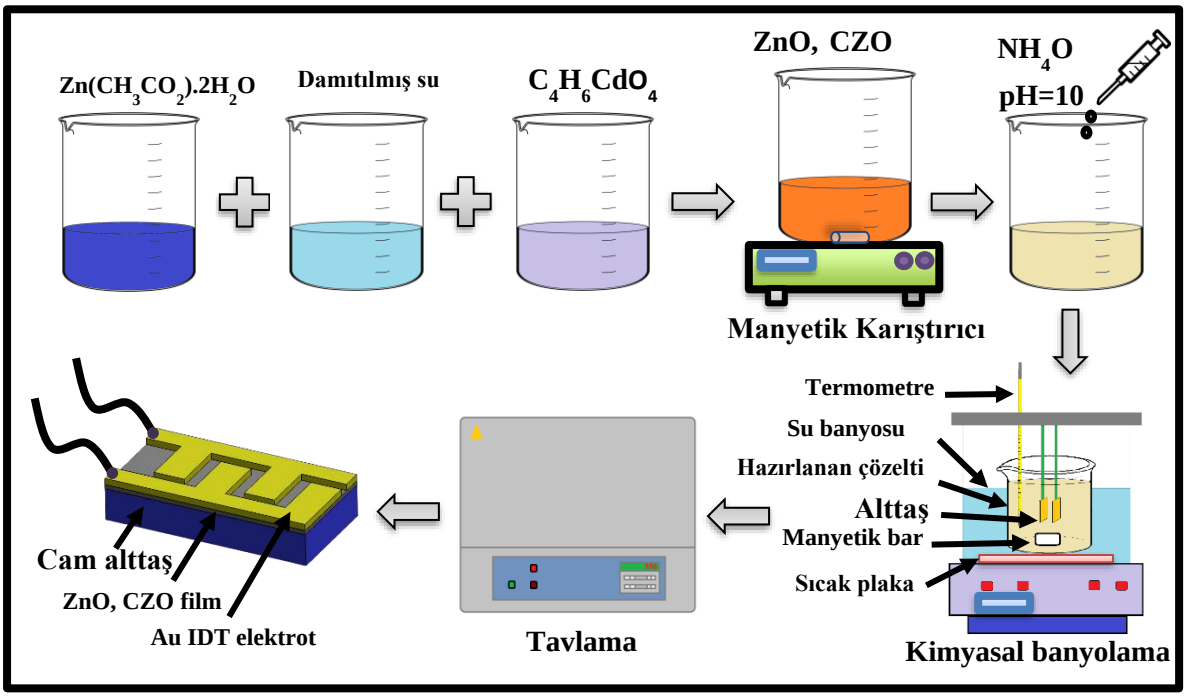
Büyütülecek numunelerin alttaşı olarak ITO kullanıldı. Cam taban malzemeler, 8 mm genişlikte ve 25 mm uzunlukta kesildi. Sonrasında cam alttaşlar, için sabunlu su ile iyice yıkandı ve aseton içinde 10 dakika ultrasonik olarak temizleme işlemi yapıldı. Bire bir (1:1) etanol su karışımı içinde 10 dakika ultrasonik olarak temizlenen cam taban malzemeler azot gazında kurutuldu.

5.2. Kadminyum Katkılı ZnO İnce Filmlerin Üretilmesi

Cd katkılı ZnO numune üretim şeması Resim 5.2'de verilmiştir. Tüm kimyasallar analitik kalitede olup ve herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanıldı. Çinko kaynağı, kadmiyum kaynağı ve kompleks ajan olarak sırasıyla çinkoasetat dihidrat (Zn (CH_3CO_2) $2.2H_2O$) (% 99), Kadmiyum asetat dihidrat ($C_4H_6CdO_4$) (% 99) ve amonyum hidroksit solüsyonu (NH_4OH, % 28–30) kullanıldı. 0,1 M çinko kaynağı 100 ml arıtılmış su içerisinde çözdürüldü. Çözeltiye farklı miktarda kadmiyum kaynağı ilave edildi ve ZnO çözeltisindeki Cd molar oranı % 1, % 3, % 5 ve % 7 olarak tutuldu. Homojen sulu çözelti elde etmek için manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. pH = 10 olana kadar çözeltiye damla damla amonyak ilave edildi. Manyetik karıştırıcıda 80 ± 5 ° C'de karıştırılan tüm kimyasallar 20 dakika boyunca çözeltiye daldırıldı. Bir gün bekledikten sonra 550 ° C'de 2 saat tavlama fırınında tavlandılar. Örnekler katkısız ZnO, % 1 Cd katkılı, % 3 Cd katkılı, %5 Cd katkılı ve %7 Cd katkılı olarak büyütüldü. Örnekler katkı oranlarına göre sırasıyla ZnO, CZO1, CZO3, CZO5 ve CZO7 olarak adlandırıldı. Üretilen filmlerin orta bölgelerinden 8 mm genişlikte ve 25 mm uzunlukta parçalar kesildi. Filmlerin üzerine altın IDT elektrotlar kaplandı.



Resim 5.1. Gaz sensörünün şematik görüntüsü



Resim 5.2. Cd katkılı ZnO numune üretim şeması

6. ARAŞTIRMA BULGULARI

6.1. Giriş

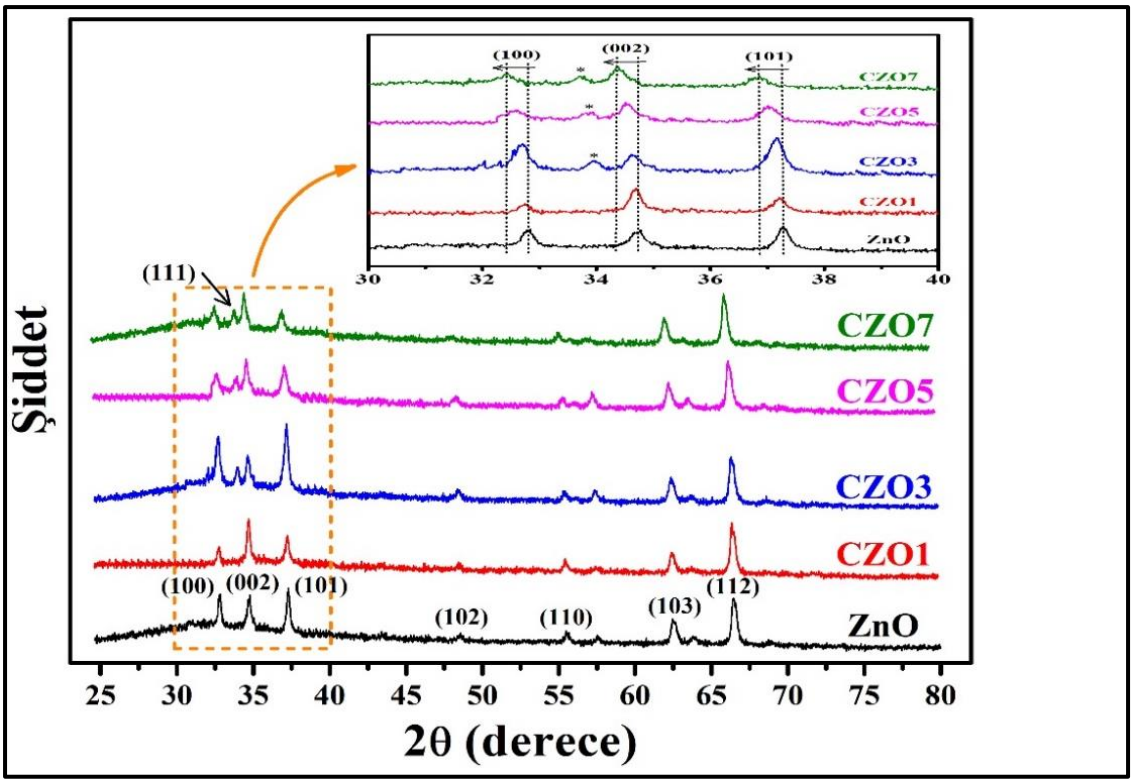
Bu bölümde öncelikli olarak, farklı katkılarda üretilen Cd-katkılı ZnO ince filmlerin XRD, SEM, optik geçirgenlik ve Raman analizleri yapıldı ve sonuçlar yorumlandı. Ardından numunelerin gaz sensör analizlerine geçildi. Gaz sensörü olarak çalışma sıcaklığını belirlemek için sıcaklığa bağlı CO_2 gaz algılama ölçümleri yapıldı. Duyarlılığın en yüksek olduğu sıcaklık, çalışma sıcaklığı olarak belirlendi ve farklı gaz konsantrasyonlarında dinamik gaz ölçümleri yapıldı. Daha sonra üretilen sensörlerin seçicilik ölçümleri yapıldı. Yanıt ve geri dönüş zamanları gaz sensörlerinde duyarlılık kadar önemli iki parametredir. Optimum çalışma sıcaklıkta yapılan gaz ölçümleri ile yanıt ve geri dönüş zamanları hesaplandı. Daha sonra numunelerin sıcaklığa bağlı olarak DC ve AC elektriksel analizleri yapıldı ve katkı oranına bağlı olarak değişimleri incelendi. Ardından sonuçlar detaylı olarak yorumlandı.

6.2. Cd katkılı ZnO İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik ve Optik Özellikleri

ZnO ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik analizleri yapılmıştır. Aşağıda sırasıyla verilmiştir.

6.2.1. Cd katkılı ZnO ince filmlerin XRD analizleri

Şekil 6.1'de sırasıyla ZnO, CZO1, CZO3, CZO5 ve CZO7 numunelerinin XRD deseni verilmektedir.



Şekil 6.1. Tüm numunelerin XRD deseni

Sentezlenen saf ve Cd katkılı ZnO filmlerin faz ve yapısal parametrelerini incelemek için XRD tekniği kullanıldı. (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) düzlemlerinden kırınımlar, (101) düzlemi boyunca bir yönelim sentezlenen tüm filmlerde gözlendi. CdO'un kübik fazının (111) kırınım düzlemine karşılık gelen küçük bir karakteristik piki, %3'lük bir katkı içeriğinde ve ötesinde ortaya çıktı.

Tüm filmlerde ZnO karakteristik piklerinin görünümü, standart kırınım veri tabanı (JCPDS, kart no. 36-1451) ile uyumlu olarak, baskın fazın ZnO'nun altıgen wurtzite fazı olduğu gözlendi [49]. %3 Cd katkısı (33,9º) sonrasında kristal yapıda CdO görülmeye başladı. Kullanılan üretim yönteminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, çinko ve kadmiyum safsızlıkları dahil olmak üzere hiçbir büyük ikincil faz tespit edilmedi.

Zirveler, Cd katkı oranındaki artışla hafifçe daha küçük kırınım açılarına kaymıştır. Bu kayma, Zn^{2+} (74 pm) ve Cd^{2+} (97 pm) [50-51] iyonlarının iyonik yarıçaplarındaki farklılıklardan kaynaklanabilir. XRD sonuçlarından yola çıkarak, ZnO yapısında Zn ile Cd atomlarının yer değiştirdiğini ve bu değişimin ZnO kristal yapısında bozulmalara neden olmadığı sonucuna varılmaktadır. Kafes sabitleri 'a' ve 'c', en boy oranı, bağ uzunluğu,

ortalama kristalit boyutu, dislokasyon yoğunluğu, gerinim, atomik paketleme fraksiyonu (APF), nanoparçacıkların hacmi ve birim hücrenin hacmi gibi ayrıntılı yapısal parametreler Tablo 6.1'de listelenmektedir.

Çizelge 6.1. Saf ve Cd katkılı ZnO ince filmlerin XRD parametreleri

Numune Adı	Örgü Parametresi		En/Boy Oranı c'(Å)	Bağ Uzunluğu 'L'(Å)	Kristalit Boyutu 'D'(Å)	Dislokasyon Yoğunluğu 'δ' (10^{-4})	APF	Birim Hücre Hacmi $(Å)^3$	Birim Hücre Sayısı
	a=b (Å)	c (Å)							
ZnO	3,15	5,18	1,64	1,94	67	2,22	0,74	44,5	3538
%1 Cd	3,15	5,15	1,65	1,93	63	2,51	0,74	44,2	2961
%3 Cd	3,15	5,17	1,64	1,93	40	6,25	0,74	44,4	754
%5 Cd	3,15	5,18	1,64	1,94	53	3,55	0,74	44,5	1751
%7 Cd	3,15	5,18	1,64	1,94	55	3,30	0,74	44,5	1957

Kafes sabitleri 'a' ve 'c' değerleri Eş. 6.1 ile hesaplanmıştır [52],

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+l^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \tag{6.1}$$

h, k ve l miller indekslerini gösterirken, a ve c kafes parametreleridir ve d düzlemler arası boşluktur. Filmlerin ortalama kristalit boyutları, Debye Scherrer [53] formülü (Eş. 6.2) kullanılarak hesaplanmıştır,

$$D = \frac{0{,}94\lambda}{\beta coscos\,\theta} \tag{6.2}$$

burada λ X-ışını radyasyonunun dalga boyudur, β yarı maksimumda (FWHM) tam genişliktir ve θ kırınım açısıdır. Filmlerin ortalama kristalit boyutu yukarıda verilen Debye Scherrer formülü yardımıyla saf ZnO ve sırasıyla CZO1, CZO3, CZO5, CZO7 numuneleri için; 67 nm, 63 nm, 49 nm, 40 nm ve 53 nm, olarak hesaplanmıştır.

Ravichandran ve ark. [54] ZnO:Cd:F'nin kristalit boyutunun Cd ve F katkı konsantrasyonuna bağlı olarak lineer bir değişim göstermediğini bildirmişlerdir. %5 ve %10 Cd katkı konsantrasyonlarında artış görülmüştür.

Ancak Rana ve ark. [55]; kadmiyum katkılı çinko oksit numunelerinin kristalit boyutunun artan katkı konsantrasyonu ile doğrusal bir azalmaya sahip olduğunu göstermiştir. Doping

konsantrasyonu ile ilişkili kristalit boyutunun değişimi, Cd katkısı ile maddenin sınır hareketi ve tane büyümesi üzerinde sürükleme kuvvetleri uyguladığı gerçeğine dayanarak açıklanabilir [56]. Ayrıca, doping konsantrasyonlarının arttırılması nokta kusurlarının sayısını arttırır ve daha yüksek tane sınırı hareketliliği ve tane büyüme oranları ile sonuçlanır. Üretilen numunelerin daha detaylı XRD analizlerini yapmak için hesaplamalara devam edildi. Örneklerin doğru fazlara sahip olduğunu ve literatür değerleri ile uyumlu olduğu görüldü. Kafes gerinim formülü [57] Eş. 6.3 ile hesaplanır,

$$\varepsilon = \frac{\beta coscos\,\theta}{4} \tag{6.3}$$

En yüksek kafes gerinimi, %5 Cd katkılı ZnO filmi tarafından sergilendi. Dislokasyon yoğunluğu [58] Eş. 6.4 ile hesaplanır,

$$\delta = \frac{1}{D^2} \tag{6.4}$$

Aşağıdaki denklem altıgen sistem için birim hücrenin (ϑ) hacmini [59] hesaplamak için Eş. 6.5 kullanıldı,

$$\vartheta = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \tag{6.5}$$

Bağ uzunluğu [60], Eş. 6.6'da verilen bağıntı ile hesaplanmıştır,

$$L = \sqrt{(\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 c^2)} \tag{6.6}$$

a ve c kafes parametreleridir ve u, Eş. 6.7 ile hesaplanan wurtzite yapısının konumsal parametresi [61] olarak tanımlanır.

$$u = \frac{a^2}{3c^2} + 0{,}25 \tag{6.7}$$

Tüm filmler için 'u' parametresi 0.37'dir. Tüm filmler için bağ uzunluğu 1,94 nm'dir. Bu değerler yığın çinko (1.97 nm) ile tutarlıdır. APF [62] , Eş. 6.8 ile hesaplanır,

$$APF = \frac{2\pi a}{3\sqrt{3c}} \tag{6.8}$$

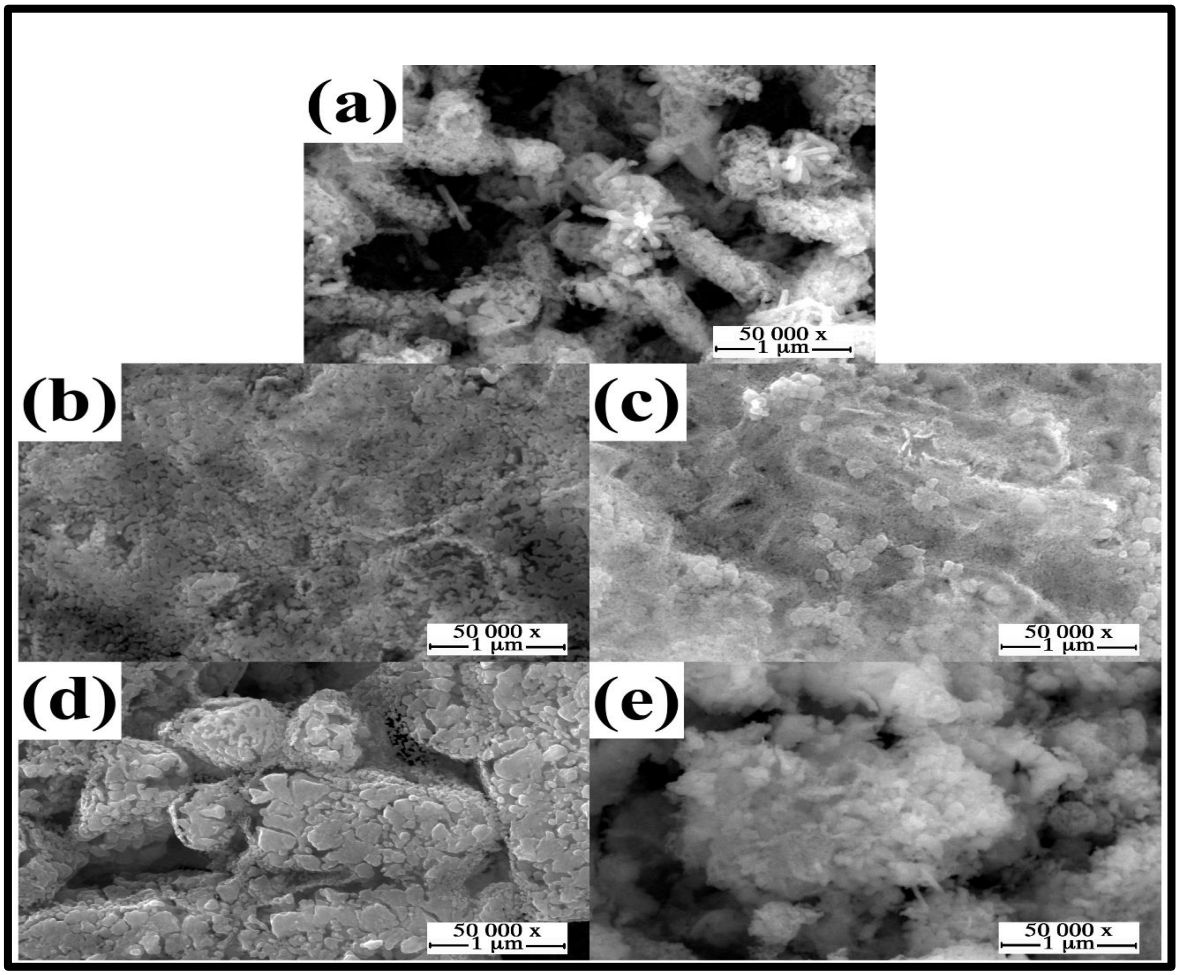
Parçacıkların hacmi V [63] ise;

$$V = \left(\frac{4}{3}\right)\pi\left(\frac{D}{2}\right)^3 \tag{6.9}$$

Eş. 6.9 ile hesaplanmıştır.

6.2.2. Cd katkılı ZnO ince filmlerin SEM analizleri

Numunelerin SEM analizi sonuçları Şekil 6.2'de verilmektedir. Yarıiletken ince film numunelerinin morfolojisini daha detaylı anlamak için SEM morfoloji analizi yapıldı. Kadmiyum katkısının, numunelerin morfolojilerinde yol açtığı değişiklik açıkça görülmektedir.



Şekil 6.2. (a) saf ZnO, (b) CZO1, (c) CZO3, (d) CZO5 ve (e) CZO7 katkılı ZnO ince filmlerin SEM görüntüleri

Filmlerde çatlak oluşumu gözlenmedi. Saf ZnO yüzeyinde nanoçubuk ve küre oluşumları gözlenirken, parçacıkların hızlı büyüme süreci nedeniyle nanometre ölçeğinde nispi homojen ve aglomeratif parçacık oluşumları görülmüştür. CZO1 ve CZO7 numunelerinde bulunan aglomeratif formlar daha kompakt görünürken, CZO3 numunesi daha gözenekli bir yapı sergiledi. CZO3 filminin gözenekli yapısı, incelenen diğer filmlere kıyasla benzersiz elektrik ve dielektrik özelliklerinin iyi bir tahmini olabilir. Bu sonuçlar, Cd katkılamanın, ZnO film yüzeyindeki Cd^{2+} absorpsiyonundan dolayı morfolojik evrimi hızlandırdığını ve bu da çözelti büyüme sürecindeki büyüme oranını sınırlayabildiğini göstermektedir [64].

Kadminyum katkısı ile üretilen örneklerin yüzey morfolojilerinde değişikliklere yol açtığı gözlendi. Bu, sentez yöntemi ve üretim tekniğinin detayları ile de ilişkilendirilebilir.

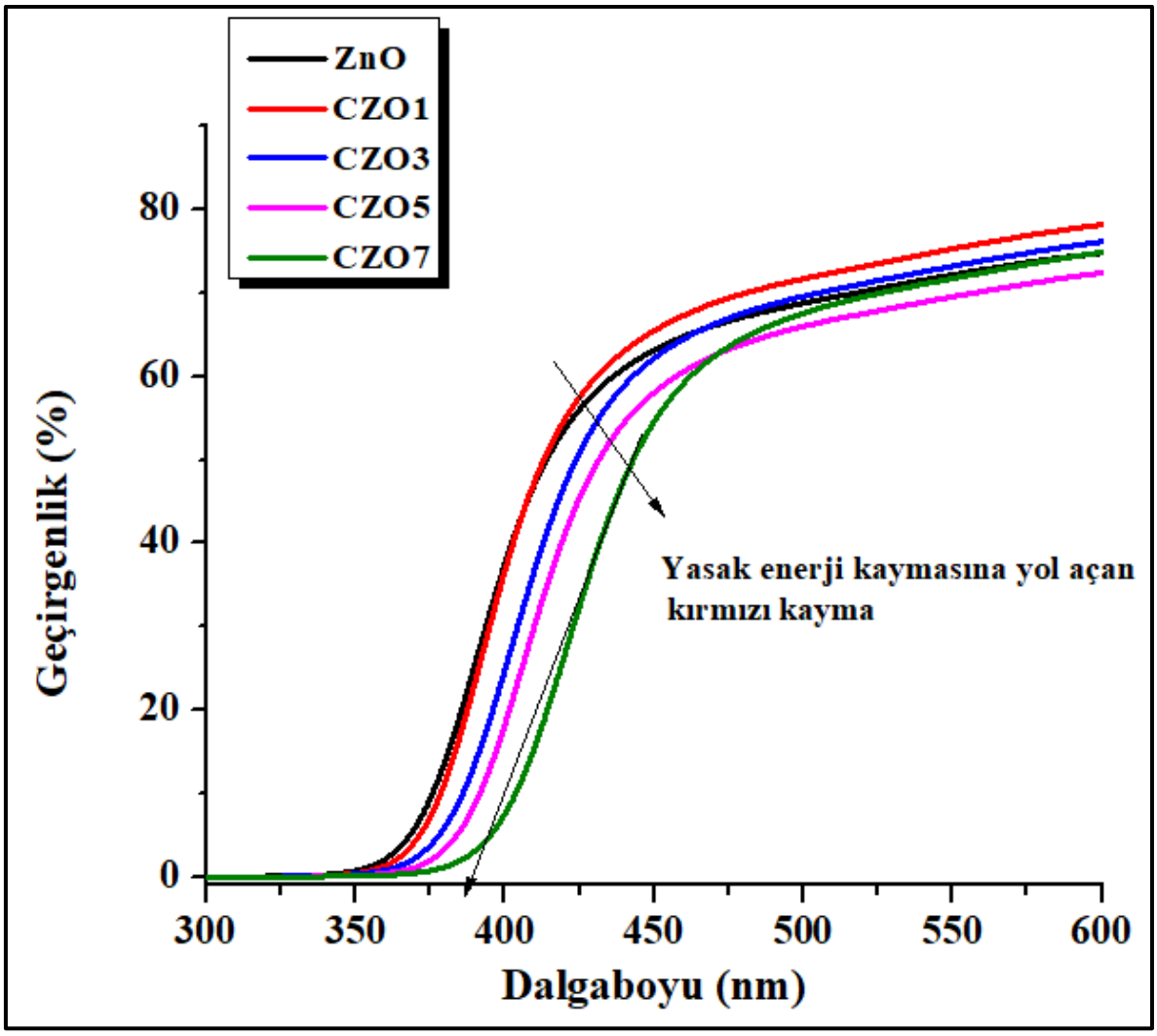
Elde edilen sonuçların literatür ile uyumlu olduğu görüldü. S.P. Bharath ve ark [11]; farklı Cd konsantrasyonlarına sahip $Cd_xZn_{1-x}O$ ($0 \leq x \leq 0.20$) ince filmler, sprey piroliz tekniği kullanılarak cam substrat üzerinde başarılı bir şekilde biriktirdiler. SEM görüntülerine bakıldığında filmin sıkıca paketlenmiş ve rastgele düzenlenmiş plaka benzeri yapılardan oluştuğu gözlemlenebilir. %5 oranında Cd ilavesi ile yüzey, rastgele şekilli tanelerden oluşmaktadır. Kadmiyum konsantrasyonunun % 10 ve % 20 değerine yükseltilmesi, granüler morfolojiye sahip ince film oluştuğunu göstermektedir. Bu sonuçlar, kadmiyum konsantrasyonunun filmlerin yüzey morfolojisini değiştirdiğini gösterir.

Rongjun Zhao ve ark. [65]; farklı Cd katkılama içeriklerine sahip çinko oksit nanoparçacıkları, yüzey aktif madde aracılı bir yöntem (surfactant-mediated Method) ile hazırlamışlardır. Yüzey morfolojileri incelendiğinde, %2,5 Cd katkılı ZnO nanoparçacıklarının makroskopik dokusunun, birbirine bağlı düzensiz parçacıklardan ve 200-300 nm aralığında yapısal birimlerden oluştuğunu ortaya çıkardılar. Parçacıklar birbirine geçmiş ve birlikte istiflenmiş olarak görüldü. Ayrıca nanopartiküllerin şekil olarak aşağı yukarı küresel olduğu ve her parçacığın çok küçük kristalitlerden oluşan bir küme olduğu gözlendi. Badis Rahal ve ark. [66]; katkısız ve kadmiyum (Cd) katkılı çinko oksitten (ZnO) farklı konsantrasyonlarda (Cd: 2, 5 ve % 10 ağırlık) yarı iletken ince filmler, cam ve silikon altlıklar üzerine daldırma yöntemi kullanılarak sol-jel yöntemiyle hazırladı. Filmlerin ganglion benzeri (içi su dolu yuvarlak kese) bir yapıya sahip liflerden oluştuğu gözlenmiştir.

Sumanth Joishy and Rajendra B V [67]; 0,025M öncü konsantrasyonuna sahip üçlü $Zn_{1-x}Cd_xO$ (x=0,10; 0,40; 0,70) ince filmler, sprey piroliz yolu kullanılarak önceden ısıtılmış (723 K) cam substratlar üzerinde başarılı bir şekilde büyütmüşlerdir. Filmlerin yapısı, morfolojisine bakıldığında, %10 Cd katkılı film için nano lifler oluşturulmuştur. %40 ve %70 Cd katkılı filmlerin morfolojisi gren (yuvarlak kümelenmiş yapı) benzeri bir yapıya sahipti. Filmlerde boşluklar ve çatlaklar yoktu. Elde edilen yapılar, özgül yüzey alanları ve adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle büyük önem taşımaktadır.

6.2.3. Cd katkılı ZnO ince filmlerin UV geçirgenlik analizleri

Filmlerin geçirgenlik spektrumları optik özelliklerini incelemek için ölçüldü ve Şekil 6.3 'te gösterildi. Filmlerin görünür bölgede transparan olduğu gözlendi. Görünür bölgede, ZnO filmlerinin ortalama geçirgenliği yaklaşık % 68 ile % 75 arasında değiştiği belirlendi. Artan Cd katkısı, geçirgenlikte bir azalmaya sebep olur [68]. Saf ZnO filmine karşılık gelen bir ultraviyole soğurma kenarı, kadmiyum içeriğinin artmasıyla kırmızıya kayma yaşar. Geçirgenlikteki azalma, serbest elektron absorpsiyonundan kaynaklanıyor olabilir ve katkılı numunelerde artan Cd konsantrasyonu ile taşıyıcı konsantrasyonunun arttığını doğrular. Bu yorum, katkı konsantrasyonunda bir artışla birlikte dirençte bir düşüşe sahip olduğu ve elektriksel ölçümlerle tutarlıdır.

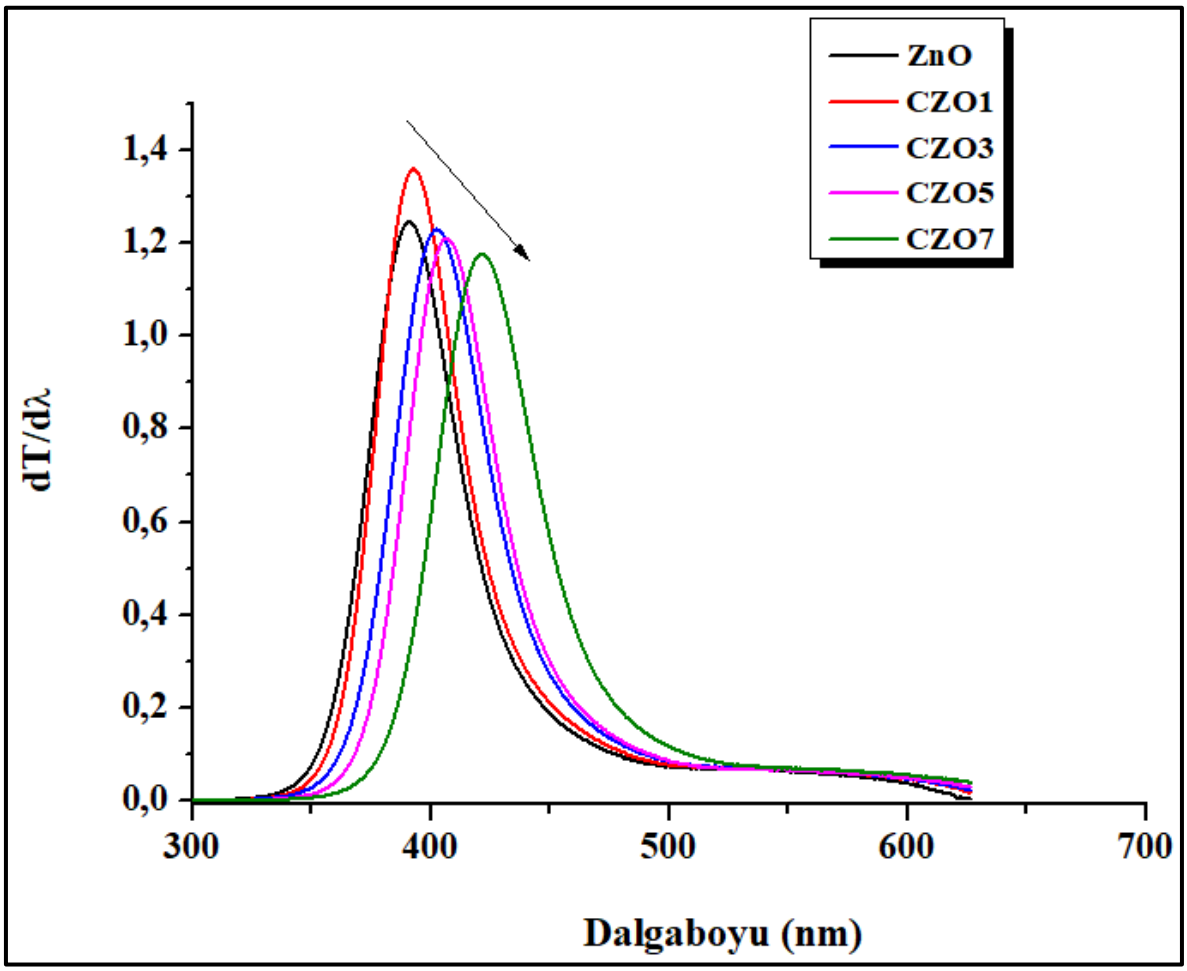


Şekil 6.3. Dalga boyuna karşı geçirgenlik eğrileri

Vijayalakshmi ve ark. [69], katkısız ve % 5 Cd katkılı ZnO bant aralıkları için 3,12 eV ve 3,11 eV hesaplandığını bildirdiler, yani bant aralığında % 0,32'lik bir düşüş buldular. Mondal ve arkadaşları [70], katkısız ZnO için 3,18 eV bant aralığı hesaplarken % 5 Cd katkılı ZnO ince filmlerde 3,14 eV bularak % 1,25 'lik bir düşüş gözlendiğini bildirdiler. Shan ve ark. [71], 3,271'den 3,216 eV'ye bir düşüş, yani % 5 Cd katkılama yapıldığında katkısız ZnO'ya göre sadece % 1,68 azalma elde edildiğini bildirdiler. Kumar ve ark. [72], ZnO filmlere kıyasla % 0,56 Cd katkısında bant aralığında % 2,17 azalma elde edildiğini bildirdiler.

Optik geçirgenliğin birinci türevi, filmlerin soğurma bandı kenarını tahmin etmek için hesaplanır. Şekil 6.4 'te gösterildiği gibi, dT / d - dalga boyu eğrileri çizildi. Şekil 6.4'te görüldüğü gibi, maksimum tepe pozisyonu, absorpsiyon bandı kenarına karşılık gelir ve daha uzun dalga boylarına kayar. Optik geçişlerin değerlik ve iletim bantları arasında doğrudan

veya dolaylı geçişler olarak ortaya çıkabileceği bilinmektedir. Bu değişiklik, Cd iyonlarının konsantrasyonu ile ilişkilidir ve Cd konsantrasyonunun artması, durumların yoğunluğunda bir rezonans yapısının gelişmesine neden olur.



Şekil 6.4. Dalgaboyuna karşı dt/dλ eğrileri

Kırılma indisi, bant aralığı enerjileri kullanılarak beş farklı yönteme göre hesaplandı. Naccarato ve ark. [73] bulgularına göre, n> 2 ve Eg> 3 olan malzemeleri, boş d kabuklu (örneğin V^{5+}) Geçiş metalleri olarak sınıflandırdı. Tablo 6.2'de , bant aralığı enerjileri kullanılarak beş farklı yöntemle (Eş. 6.10, Eş. 6.11, Eş. 6.12, Eş. 6.13) hesaplanan kırılma indekslerini vermektedir.

$n = 4{,}084 - 0{,}62\ E_g$ Ravindra ve ark. [74] (6.10)

$$n = 4{,}084 - 0{,}62\ E_g \qquad \text{Moss ve ark.[75]} \qquad (6.11)$$

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{13.6}{E_g + 3{,}47}\right)^2} \qquad \text{Hervé and Vandamme ve ark.[76]} \qquad (6.12)$$

$$n = \left(\frac{154}{E_g - 0{,}305}\right)^{\frac{1}{4}} \qquad \text{Reddy and Anjayenulu ve ark. [77]} \qquad (6.13)$$

$$n = 3{,}3668(E_g)^{-0{,}32234} \qquad \text{Kumar and Singh et al. [78]} \qquad (6.14)$$

Çizelge 6.2. Beş farklı metotla hesaplanan kırınım indisi değerleri E_g yasak enerji aralıkları

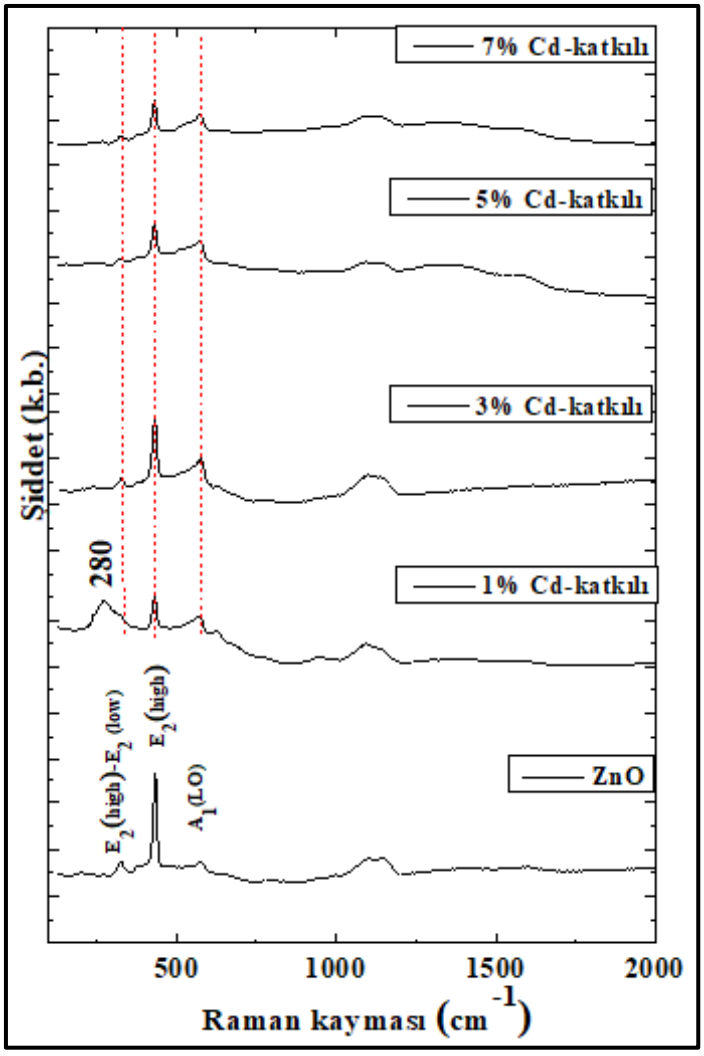
ÖRNEKLER	Ravindra	Moss	Herve ve Vandamme	Reddy ve Anjayenuiu	Kumar ve Singh	E_g
ZnO	2,0566	2,3216	2,2520	2,6845	2,2978	3,27
CZO1	2,069	2.3251	2,2573	2,6902	2,3025	3,25
CZO3	2,0752	2,3269	2,2600	2,6913	2,3048	3,24
CZO5	2,0876	2,3305	2,2655	2,6960	2,3094	3,22
CZO7	2,1248	2,3415	2,2765	2,7053	2,3188	3,16

Tablo 6.2'de gösterildiği gibi, elde edilen enerji bant aralığı değerleri 3,16 eV ve 3,27 eV aralığındadır, bu nedenle bu modellere dayalı kırılma indisi değerleri geçerlidir. En yüksek kırılma indisi değerleri % 7 Cd-katkısında elde edilmiştir.

6.2.4. Cd-katkılı ZnO ince filmlerin raman spektroskopi analizleri

Raman spektroskopisi, alttaş kaynaklı gerinim etkisine ek yapısal değişikliklere neden olduğu ve kaplanmış filmlerdeki ilişkili parametreleri araştırmak için kullanılan bir tekniktir. Ayrıca oksit heteroyapılarını araştırmak için önde gelen araştırma tekniklerden biri haline

gelmiştir. Cd katkılı ZnO ince filmlerin Raman spektrumları Şekil 6.5 'de verilmiştir. 101 ve 439 cm^{-1} civarındaki baskın zirveler, ZnO'nun vurtzit yapısının karakteristik zirvesidir. Düşük ve yüksek E2 modlarına ithaf edilirler. 574 cm^{-1} raman kayması A1 (LO) modu, oksijen boşlukları ve Zn geçişler gibi kusurlardan kaynaklanır. Bu çalışmada, 435 cm^{-1}'deki E2 titreşim modu [79] vurtzit fazının karakteristiğidir ve gerilimsiz yığın ZnO için değeri 439 cm^{-1} civarında biraz daha düşüktür. Ölçüm sonucunda görülmektedir ki % 0'dan % 7'ye artan Cd konsantrasyonlarından 584 cm^{-1}'ten 571 cm^{-1}'e kayma meydana geldi. Bunun nedeni, daha büyük izoelektronik olan Cd (0.23 Å) atomlarının Zn kafesini genişletmesinden meydana gelmiş olabilir [80]. Spektrumlar, ZnO ve CdO'nun titreşim modlarının karakteristik birkaç tepe noktasını gösterir. Bu nedenle, Raman spektrumlarının özellikleri XRD sonuçlarıyla iyi uyum içindedir.

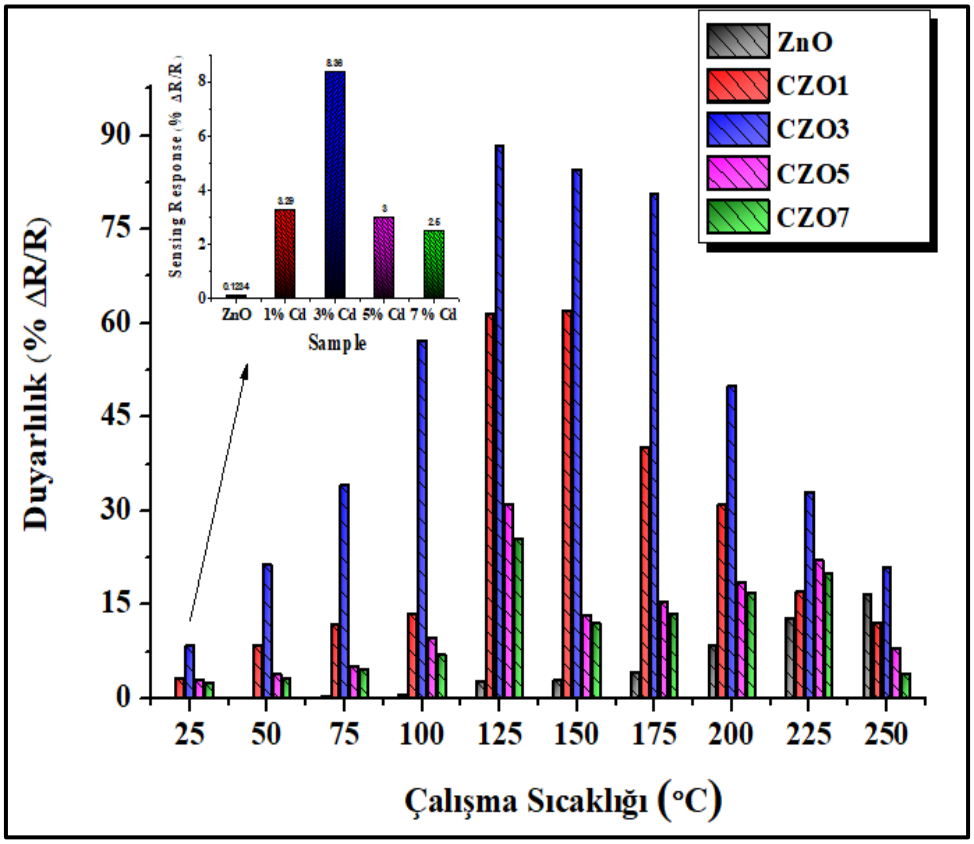


Şekil 6.5. Cd-katkılı ZnO ince filmlerin Raman Analizleri

6.3. Cd Katkılı ZnO İnce Filmlerin Gaz Algılama Ölçümleri

6.3.1. Sabit gaz konsantrasyonu altında farklı sıcaklıklarda yapılan ölçümler

Bir gaz sensörünün çalışma sıcaklığı, sensörün duyarlılık tespitindeki en önemli faktörlerden birisidir. Hedef gaz molekülleri artan sıcaklık ile birlikte yüzeyden uzaklaştırılır. Sıcaklığın arttırılması, yüzey reaksiyonları ve kayda değer bir duyarlılık elde etmek için gereklidir. Ancak çok yüksek sıcaklıklar malzeme yapısını bozabilmekte ve sensörün çalışma ömrünü etkiyebilmektedir. Bu sebeple gaz algılama özellikleri, incelenen sensör malzemelerinin çalışma sıcaklıklarının tespit edilmesi için gereklidir. Üretilen sensörlerin gaz algılama özelliklerinin incelenebilmesi ve ilk olarak optimum çalışma sıcaklığı tespit edilmesi için 25 °C ile 250 ºC sıcaklık aralığında 25 ºC adımlarla 100 ppm CO_2 gaz konsantrasyonunda gaz algılama ölçümleri yapıldı. Şekil 6.6'daki grafik incelendiğinde, sensörler 25° C'de 100 ppm CO_2 gazına kabul edilebilir tepkiler gösterdiği gözlendi. 25 ºC'de 100 ppm yanıtları; ZnO, CZO1, CZO3, CZO5 ve CZO7 için sırasıyla % 0,12, % 3,29, % 8,36 ve % 2,5 olarak hesaplandı.

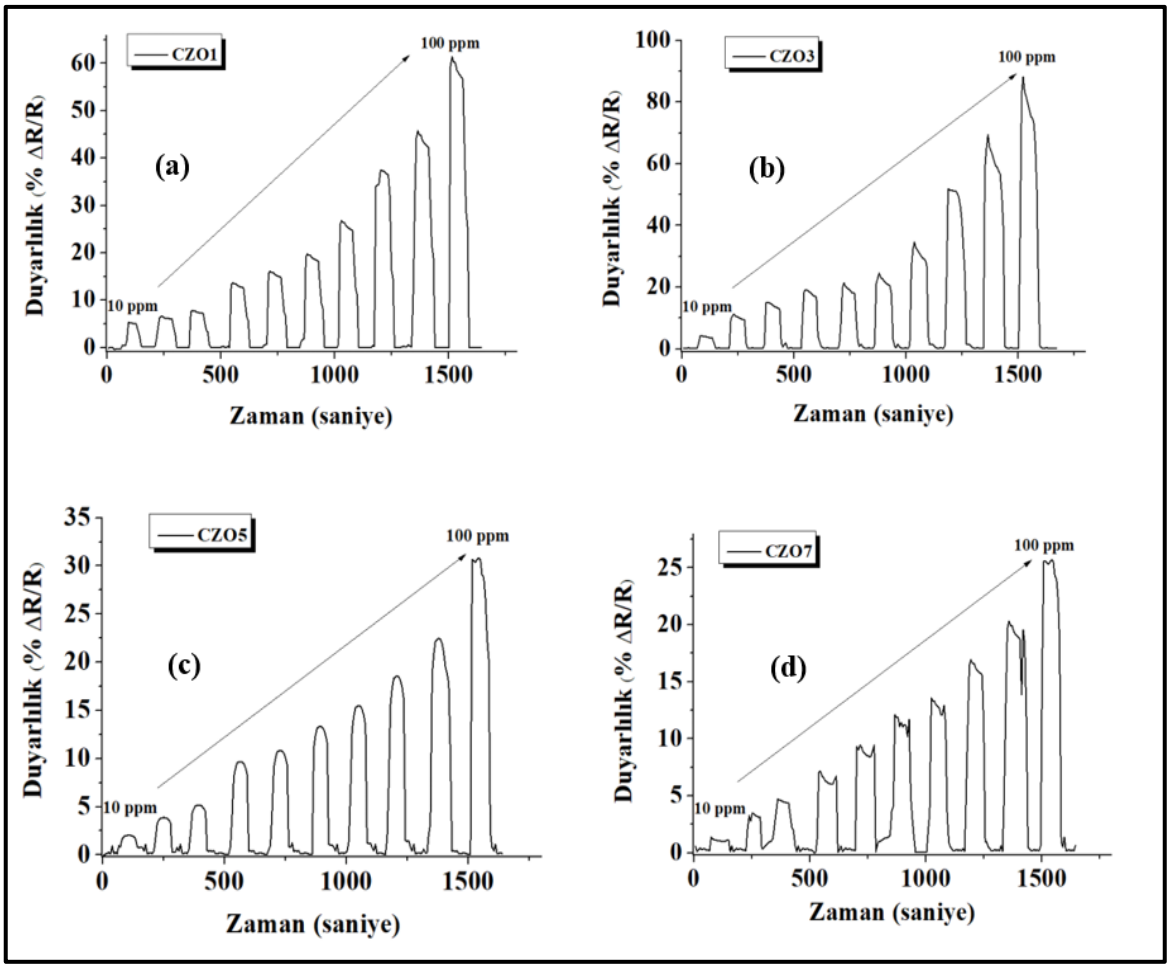


Şekil 6.6. Sabit 100 ppm CO_2 gaz konsantrasyonunda sensörlerin duyarlılık-çalışma sıcaklığı grafiği

Oda sıcaklığında 100 ppm'nin altındaki gaz konsantrasyonlarında kabul edilebilir sonuçlar elde edilemedi. Düşük gaz konsantrasyonlarında yüksek hassasiyetler elde edebilmek için yüksek sıcaklıklarda gaz algılama testleri yapıldı. Tüm sensörlerde sıcaklık 125 ºC'ye kadar yükseldikçe yanıtta artış gözlendi. Bununla birlikte, saf ZnO için, sıcaklık arttıkça tepki de artmaya devam etti ve katklı sensörlerdeki yanıtlar azalmaya başladığı için 250 ºC'de ölçüm sonlandırıldı. Sensörler için optimum çalışma sıcaklığı 125 ºC olarak belirlendi. 125 ºC'de 100 ppm CO_2 gaz konsantrasyonu için saf ZnO, CZO1, CZO3, CZO5 ve CZO7 için sırasıyla duyarlılıklar % 2,8, % 61,4, % 88,24, % 31 ve % 25,6 olarak elde edildi. Maksimum yanıt, optimum çalışma sıcaklığında görüldü ve bu sıcaklıktan sonra azaldı. Bu davranışa *"volkan eğrisi"* adı verilir ve sıcaklığı ideal noktadan daha fazla arttırıldığında emici oksijen moleküllerinde bir azalma görülür, yüzeye gönderilen oksijen atomlarının enerjisinin artan sıcaklıkla arttığını açıklar. Bu durum istikrarsızlığa neden olur ve hedef gazla istenen reaksiyonu engeller. Bu nedenle sensör malzemelerinin her birinin kendine özgü bir çalışma sıcaklığı vardır.

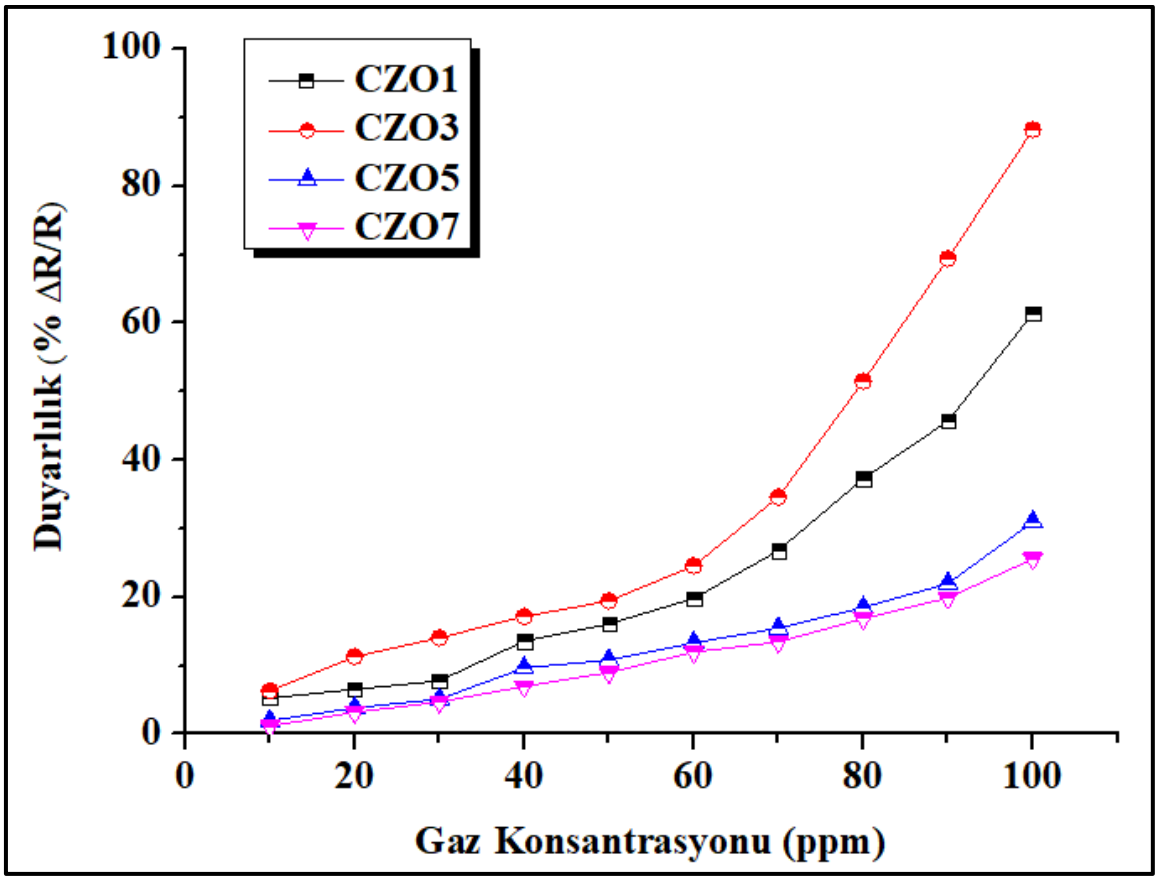
6.3.2. Sabit çalışma sıcaklığında farklı gaz konsantrasyonlarında yapılan ölçümler

Optimum çalışma sıcaklığı belirlendikten sonra 125°C sabit sıcaklıkta farklı gaz konsantrasyonları için dinamik gaz ölçümlerine başlandı. Sıcaklık sabiti ile gaz konsantrasyonlarının etkisinin incelenmesi ve numunelerin bu gaz konsantrasyonlarına tepkileri ölçülmüştür. Şekil 6.7 tüm sensörler için dinamik gaz algılama ölçümlerini göstermektedir. Sensörlerin her bir gaz konsantrasyonu için farklı tepkiler gösterdiği, artan gaz konsantrasyonu ile duyarlılıklarda artış olduğu ve test hücresine giren gaz kapatıldığında sensör direncinin başlangıç değerine döndüğü ölçümlerden görülebilmektedir. Bu sonuçlara bakıldığında, üretilen ince filmlerin ticari uygulamalarda sensör malzemesi olarak kullanılabileceği görülmüştür. 10 ppm'lik yanıtlar CZO1, CZO3, CZO5 ve CZO7 sensörleri için sırasıyla; % 5,29, % 6,36, % 2 ve % 1,21 olarak hesaplandı. Bilindiği gibi, daha küçük kristalitler film yüzeyinde daha geniş yüzey alanı sağlar, daha yüksek oksijen adsorpsiyonu ve dolayısıyla daha büyük algılama tepkisi ile sonuçlanır. XRD analizinde görüldüğü gibi, CZO3 sensörü, daha küçük kristalitlere sahiptir. Neredeyse amorf bir yüzey elde edilmiştir. Ancak SEM analizine bakıldığında nano küre (nanoball) benzeri yapıların oluştuğu görülmektedir. Böylelikle üretilen ince filmin gaz sensör uygulamaları için kullanılabileceği öngörülmektedir.



Şekil 6.7. a) CZO1, b) CZO3, c) CZO5, d) CZO7 için zamana karşı duyarlılık eğrileri

Şekil 6.7'de artan gaz konsantrasyonları ile duyarlığın arttığı konsantrasyon ile duyarlık arasında neredeyse bir doğrusal ilişki olduğu görüldü. Genel olarak, metal oksitler tamamen veya kısmen bağlanmış tanelerden oluşur. Bu yapı, gaz moleküllerinin malzemeye nüfuz edebildiği gözenekli oluşuma izin verir. Hava varlığında, yarı iletken yığın, her bir tanenin yüzeyinden serbest elektronları yakalayan ve O_2^-, O^-ve O^{-2} türlerini oluşturan oksijen molekülleri ile kaplanır. Bu yakalama, tane sınırında, parçacık birleşimlerinde maksimum olan bir elektron tükenme bölgesi oluşturur. Taneler arasındaki elektron akışı, elektrik direncinde bir artışa neden olan bu potansiyel engel tarafından kesintiye uğrar. CO_2 gazı algılama yüzeyinden emildiğinde, oksijen türleriyle etkileşime girer. Bu reaksiyondan sonra elektronlar CO_2 gaz molekülleri tarafından yakalanır ve MOS yüzeyinde yarı kararlı $(CO_3)^{2-}$ kompleksleri oluşturur. Bu oluşum, serbest elektron yoğunluğundaki azalma, Schottky potansiyel bariyerine veya MOS yüzeyindeki bir tükenme katmanına bağlı olan bir bant aralığı genişlemesi ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 6.8. Tüm sensörler için gaz konsantrasyonlarına karşı duyarlılık eğrisi

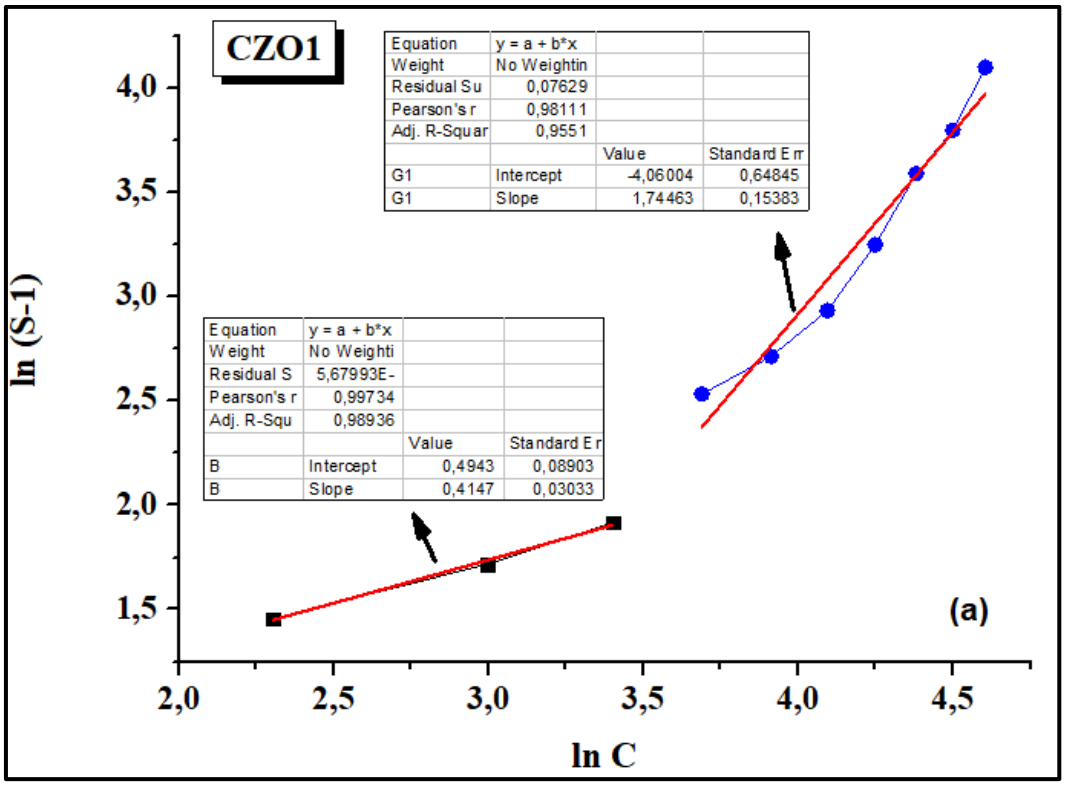
MOS gaz sensörlerinin tepkisi (S) genellikle ampirik olarak [81] Eş. 6.15'de gösterildiği gibi,

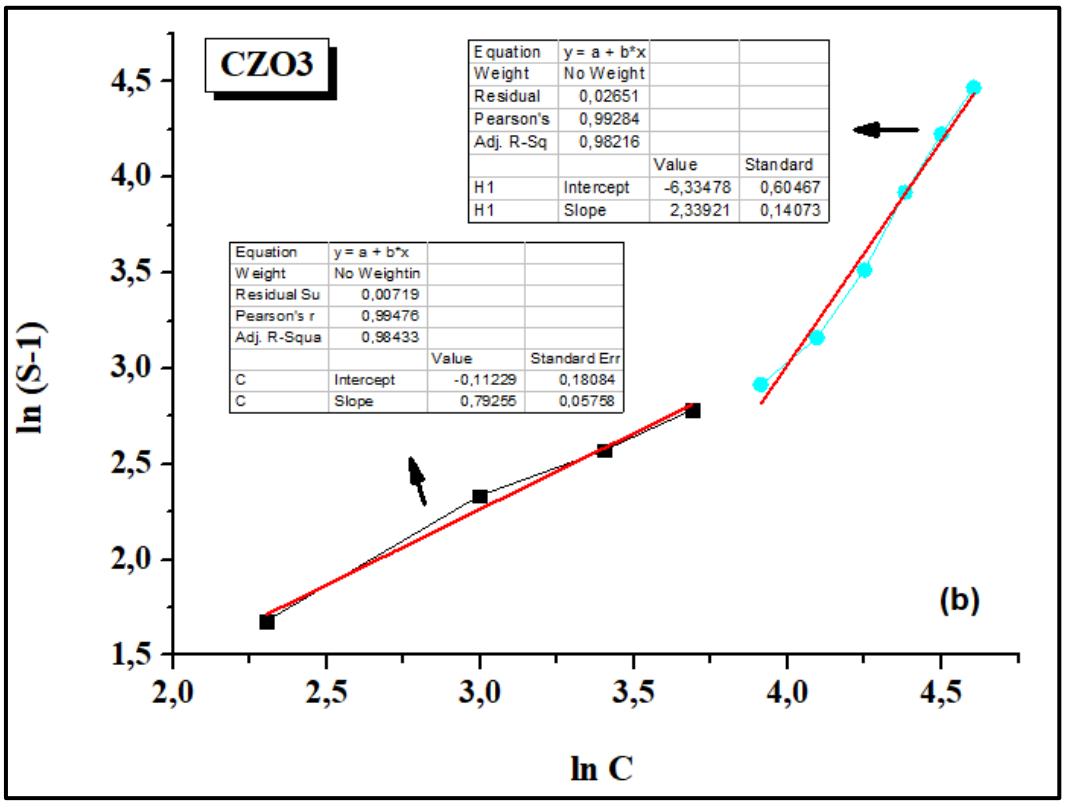
$$S = a[C]b + 10{,}35 \tag{6.15}$$

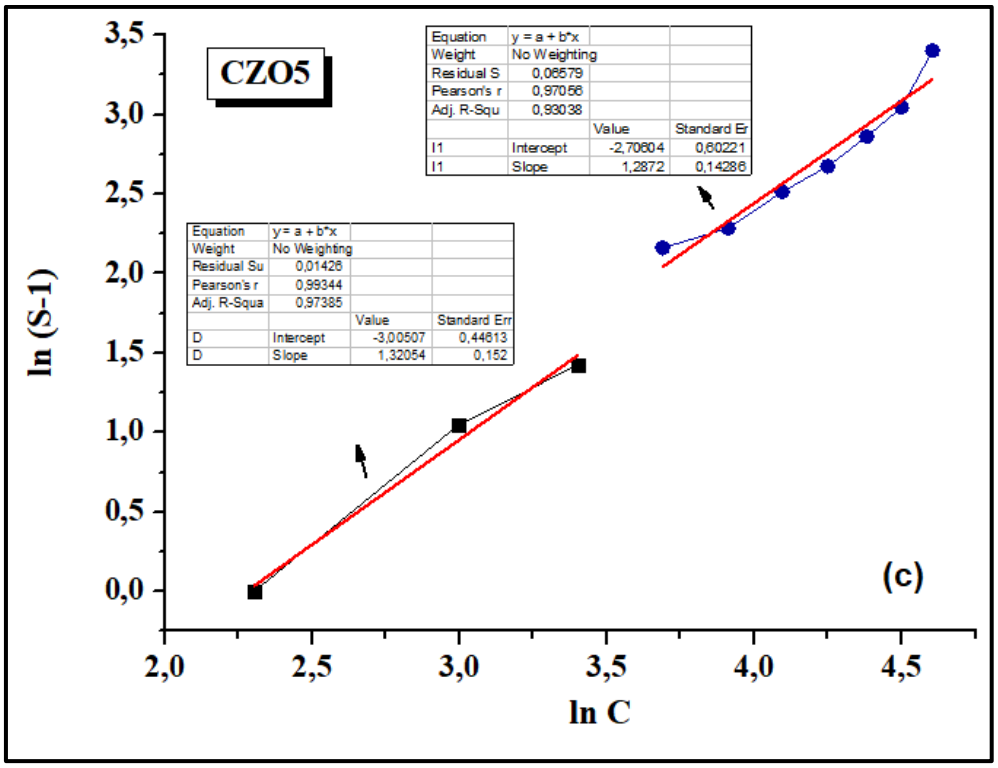
olarak temsil edilir. Burada a ile b sabitler ve C test gazının konsantrasyonudur. Belirli bir çalışma sıcaklığında, Eş 6.15

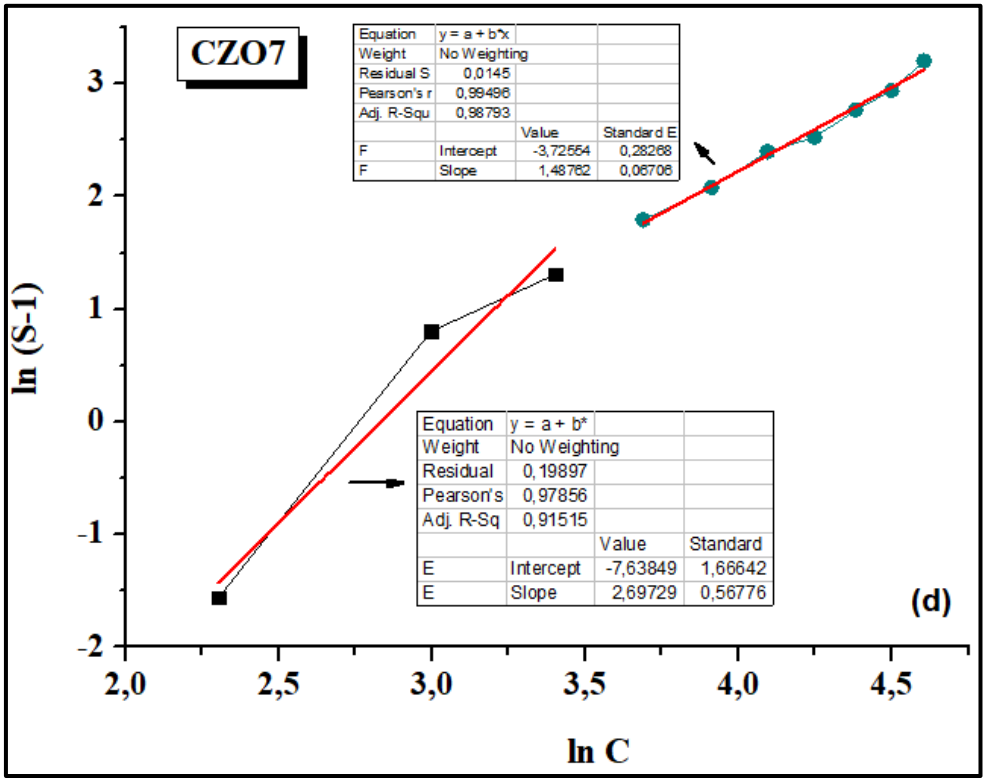
$$log\ log\ (S-1)\ = b\ log\ log\ (C)\ + loga \tag{6.16}$$

Eş. 6.16 şeklinde yeniden yazılabilir. Şekil 6.9'da gösterildiği gibi, tüm sensörlerin yanıtları logaritmik formlarda CO_2 gaz konsantrasyonları ile doğrusal bir ilişkiye sahiptir. Ek olarak, Cd katkılı ZnO ince filmlerin korelasyon katsayısı Tablo 6.3'de verilmiştir.


CZO1
Equation y = a + b*x
Weight No Weightin
Residual Su 0,07629
Pearson's r 0,98111
Adj. R-Squar 0,9551
Value Standard Err
G1 Intercept -4,06004 0,64845
G1 Slope 1,74463 0,15383
Equation y = a + b*x
Weight No Weighti
Residual S 5,67993E-
Pearson's r 0,99734
Adj. R-Squ 0,98936
Value Standard Er
B Intercept 0,4943 0,08903
B Slope 0,4147 0,03033
ln (S-1)
ln C
(a)


CZO3
Equation y = a + b*x
Weight No Weight
Residual 0,02651
Pearson's 0,99284
Adj. R-Sq 0,98216
Value Standard
H1 Intercept -6,33478 0,60467
H1 Slope 2,33921 0,14073
Equation y = a + b*x
Weight No Weightin
Residual Su 0,00719
Pearson's r 0,99476
Adj. R-Squa 0,98433
Value Standard Err
C Intercept -0,11229 0,18084
C Slope 0,79255 0,05758
ln (S-1)
ln C
(b)



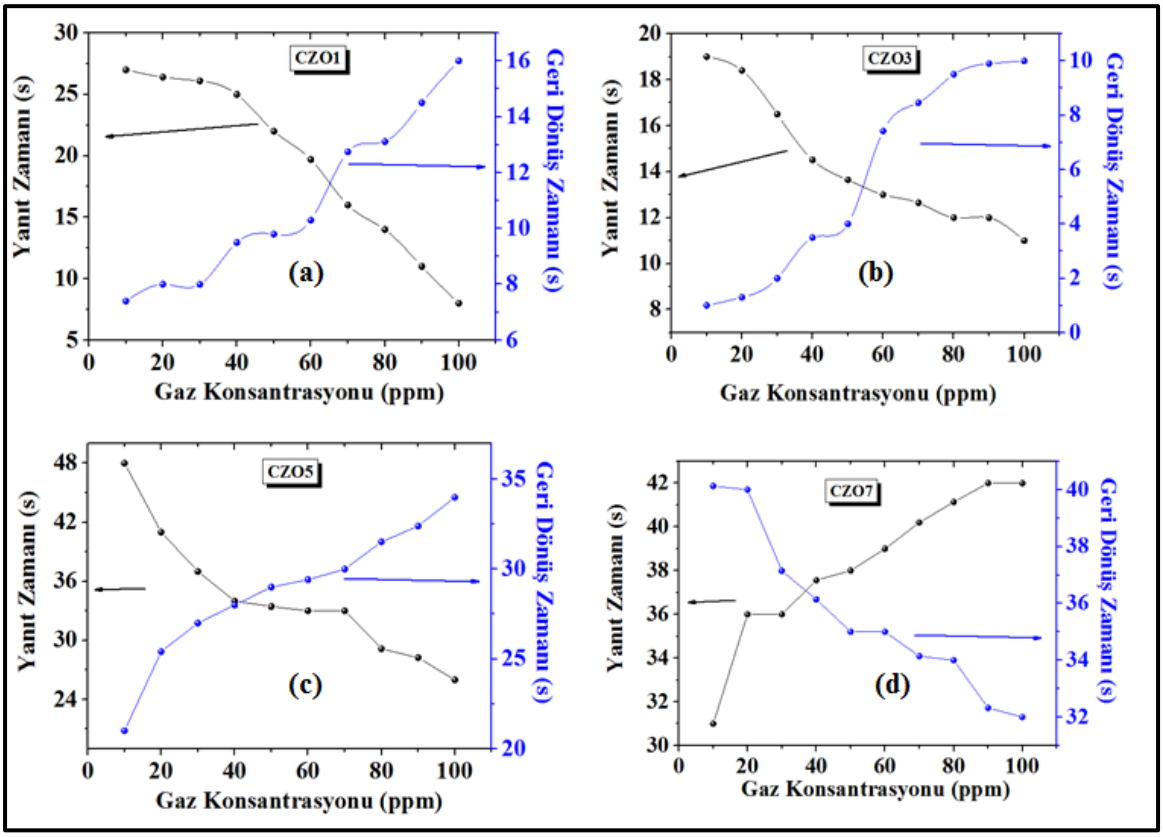


Şekil 6.9. (a)CZO1, (b) CZO3, (c) CZO5, (d) CZO7 sensörlerin ln (S-1) - ln (C) grafikler

Çizelge 6.3. Cd-katkılı ZnO sensörlerin gaz algılama parametreleri

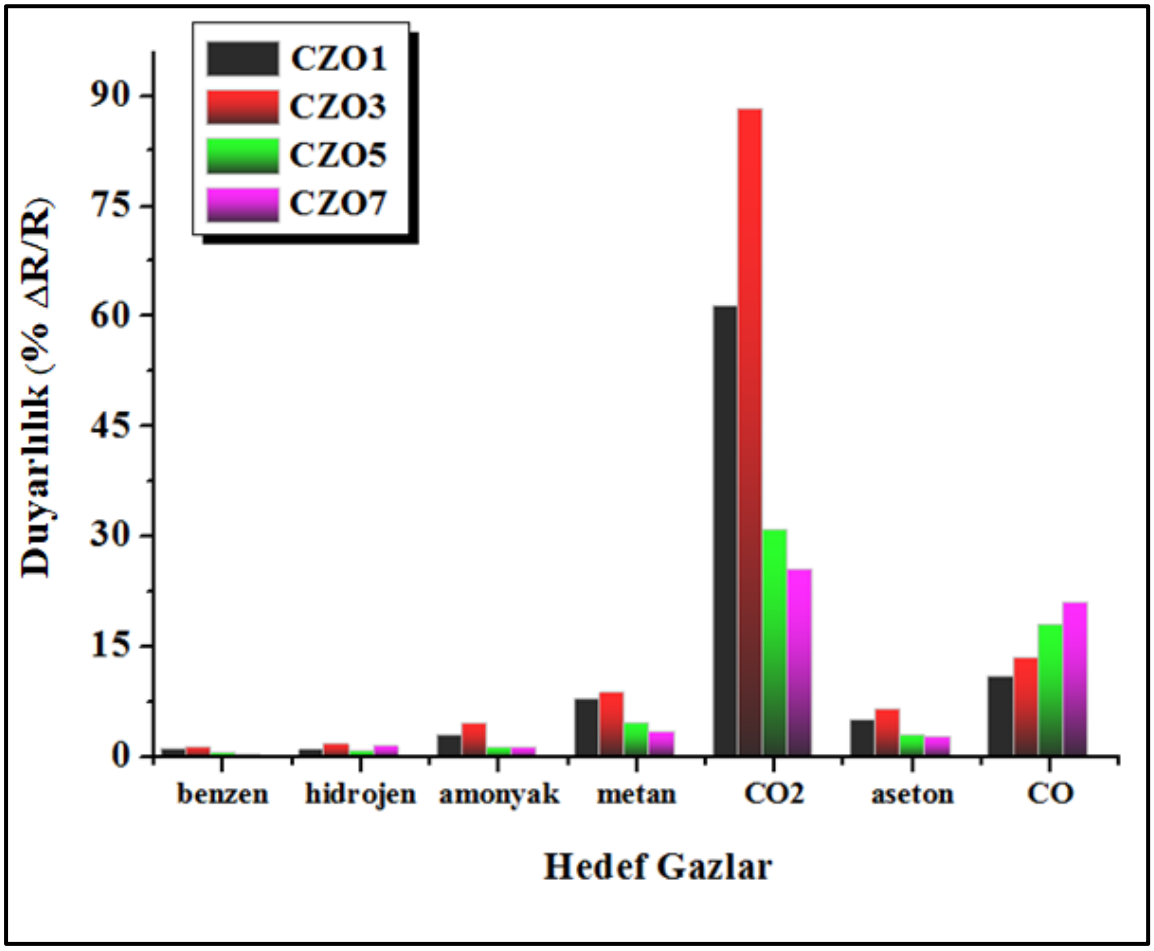
Parametreler	*CZO1*	*CZO3*	*CZO5*	*CZO7*
Doğrusallık Aralığı, ppm	10-30/ 40-100	10-40/50-100	10-30/40-100	10-30/40-100
Eğim	0,414/1,744	0,792/2,339	1,320/1,287	2,697/1,487
Korelasyon katsayısı	0,997/0,981	0,994/0,992	0,993/0,970	0,978/0,994
R^2	0,982/0.955	0,984/0,982	0,973/0,930	0,9151/0,987

Sensörün pratik uygulamalara uyarlanması için önemli parametreler olan, farklı gaz konsantrasyonları için Cd katkılı ZnO ince filmlerin yanıt süresi ve geri dönüş süresi (nihai denge değerinin % 90'ına ulaşmak için gereken süre olarak tanımlanır) 125 ° C'de ölçülmüştür ve Şekil 6.10'da verilmiştir. CZO3 sensörünün en hızlı yanıt ve geri dönüş zamanlarına sahip olduğu belirlenmiştir. CO_2 gazı yüzeye geldiğinde saniyeler mertebesinde gaz dedekte edilmiş ve ortamdan gaz uzaklaştırıldığında kuru havanın etkisiyle CO_2 gazı saniyeler mertebesinde yüzeyi terk etmiştir.



Şekil 6.10. Tüm sensörlerin gaz konsatrasyonuna karşı yanıt ve geri dönüş zamanları

Şekil 6.11'de görüldüğü gibi seçicilik ölçümleri 125 °C çalışma sıcaklığında yedi farklı gaz için gerçekleştirilmiştir. Hedef gaz olarak benzen, hidrojen, amonyak, metanol, CO_2, aseton ve CO gazları kullanılmıştır. CZO3 sensörü diğer sensörlere göre en iyi seçici özellikleri sergilediği görülmektedir. Ancak artan Cd konsantrasyonları ile CO yanıtının arttığı söylenebilir.



Şekil 6.11. Tüm sensörlerin farklı gazlara karşı duyarlılık grafikleri

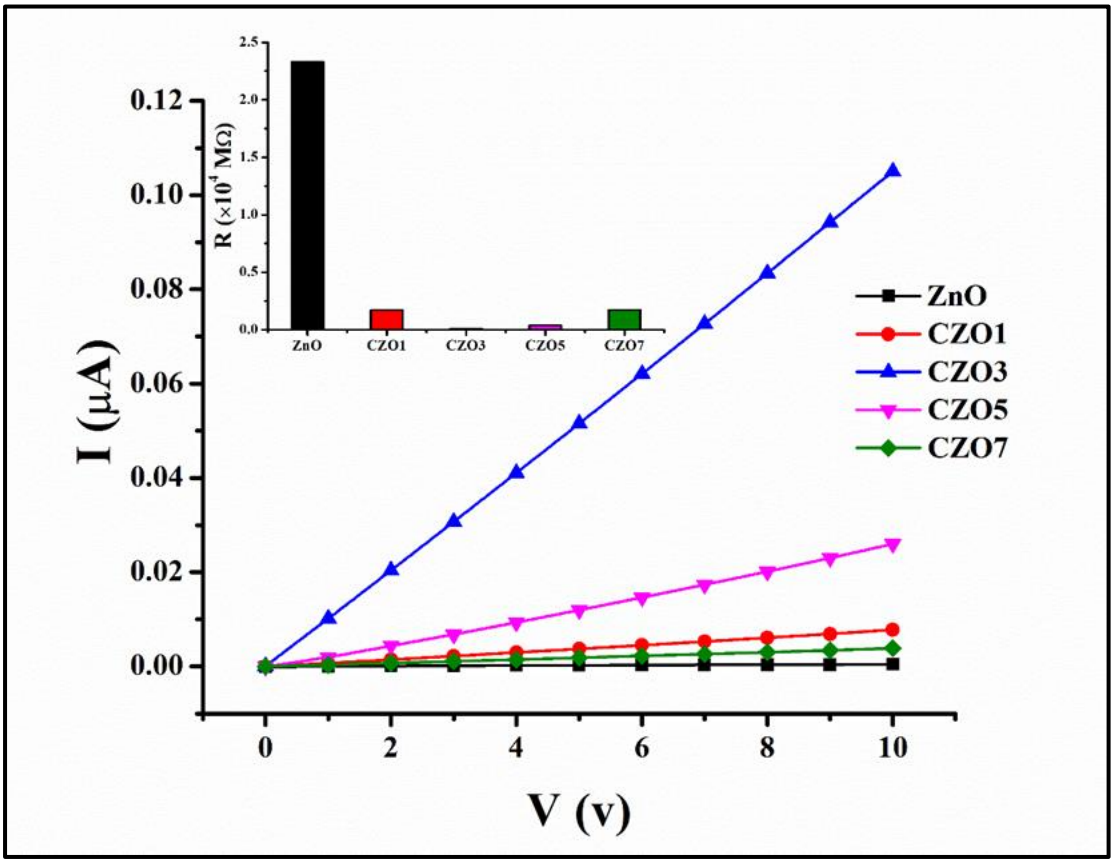
Genel olarak, yarı iletken metal oksitler gaz algılama mekanizması, giriş gazı ile temas halindeyken elektrik direncindeki değişikliklere dayanır (oksitleme / indirgeme). Gaz algılama yüzeyinde iki ana reaksiyon meydana gelir. İlk reaksiyon, sensör yüzeyi havadaki oksijeni kimyasal olarak O^{2-} (moleküler), O^{-} (atomik) ve OH^{-}(hidroksil) olarak adsorbe ettiğinde meydana gelir. İletim bandındaki elektronlar adsorbe edilmiş oksijene doğru aktarılır. Bu transfer sonucunda oksijen atomu yüzeye tutunur. Böylece uzay yükü bölgesi (bir azalma bölgesi) oluşur. İkinci reaksiyon, hedef gaz molekülleri ile adsorbe edilmiş oksijen atomları arasında gerçekleşir. CO_2 molekülleri O^{-} iyonları ile reaksiyona girer.

O^- iyonlarının yardımıyla CO_2 molekülleri elektronları yüzeyden yakalar ve elektron konsantrasyonunu azaltır. Böylece, elektron konsantrasyonlarında bir azalma ve dirençte bir artış gözlenir. Dirençteki artış, bariyer yüksekliğindeki artıştan da kaynaklanmaktadır. Ek olarak, bariyer yüksekliği artacağından elektron akışı azalacaktır.

6.4. Cd Katkılı ZnO İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri

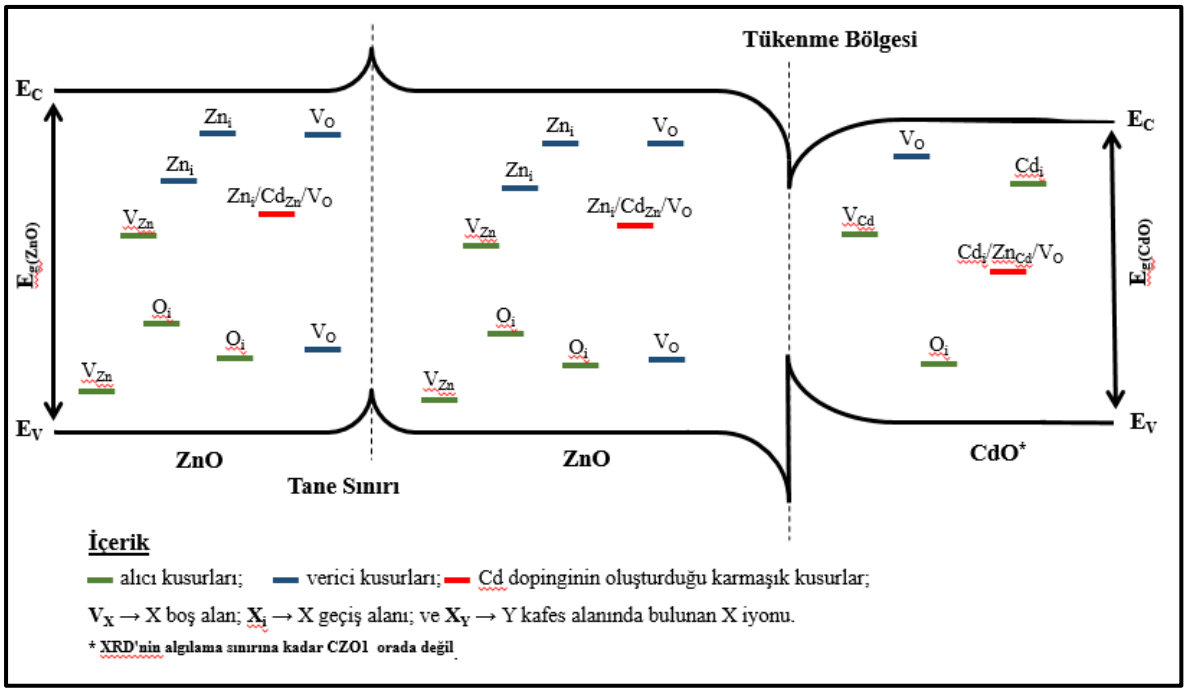
6.4.1. Cd-katkılı ZnO ince filmlerin DC analizleri

Katkısız ve Cd katkılı ZnO filmlerinin I-V ölçümleri oda sıcaklığında (300 K) gerçekleştirildi ve elde edilen I-V karakteristik grafikleri Şekil 6.12'de gösterilmiştir. Grafikte verilen histogram grafiğinden açıkça görüldüğü gibi, ZnO ince film en yüksek direnci gösterirken, CZO3 ince filmi en düşük direnç değerini göstermiştir. ZnO, CZO1, CZO3, CZO5 ve CZO7 örneklerinin direnç değerleri sırasıyla $2{,}32\text{x}10^{10}$ Ω, $1{,}69\ x10^{9}$ Ω, $9{,}51\ x10^{7}$ Ω, $3{,}84\ x10^{8}$ Ω, $1{,}71\ x10^{9}$ Ω olarak ölçüldü.



Şekil 6.12. Katkısız ve Cd katkılı ZnO filmlerinin I-V ölçümleri

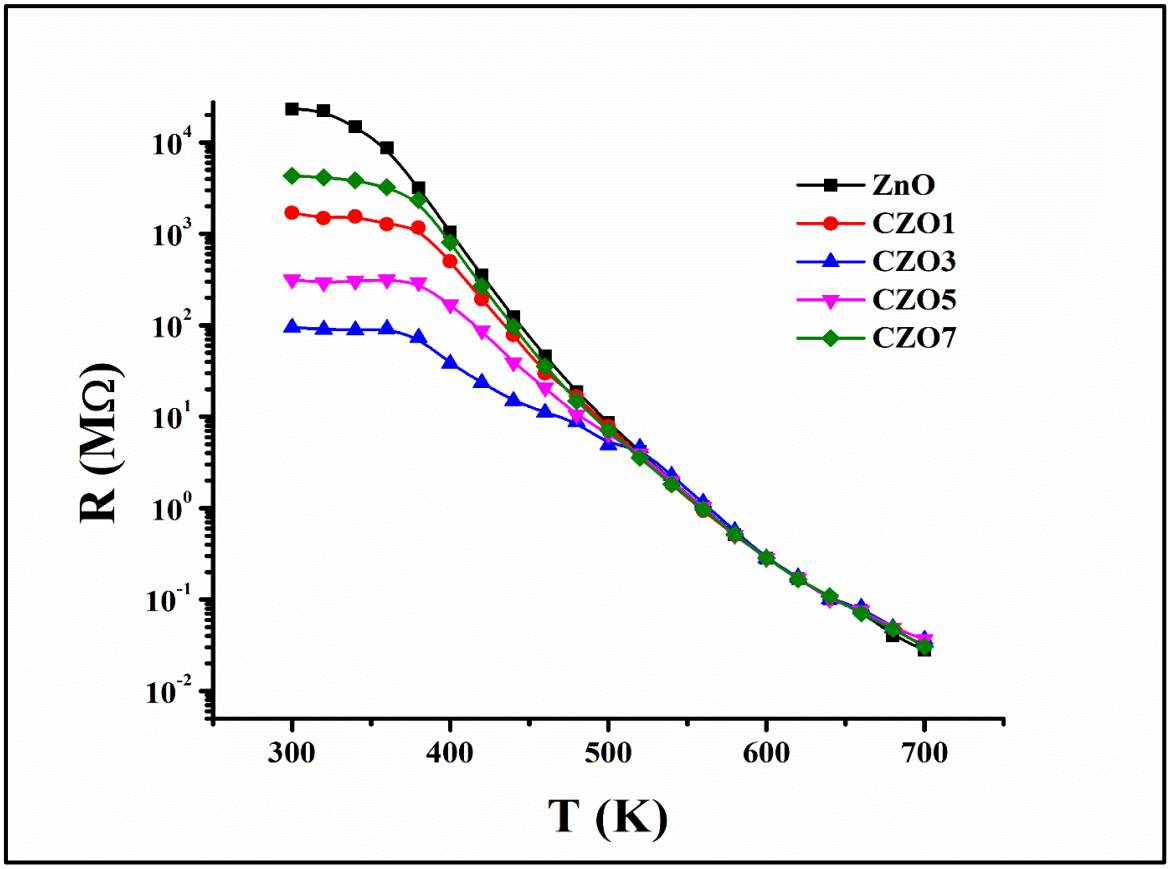
Cd'nin ZnO'ya katkılanması, yeni donör seviyesinin oluşmasının beklenmediği izovalent bir katkılama sürecidir ve bu nedenle dirençteki azalma, Cd katkısı ve Zn_i-Cd_{Zn}-V_O (burada Cd_{Zn}, bir çinko kafes bölgesinde oturan bir kadmiyum iyonunu gösterir) gibi karmaşık yapıların oluşumudur [82] (Şekil 6.13). Bu nedenle, Cd ve doğal kusurların etkileşimi, dirençte bir azalmaya yol açan yük taşıyıcı konsantrasyonunda bir artış olarak kabul edilebilir. Öte yandan, % 3 katkıdan sonraki direnç artışı, iyonize katkı maddeleri ile saçılmalar nedeniyle serbest yük taşıyıcıların hareketliliğindeki azalmaya [83] veya yük taşıyıcı konsantrasyonundaki azalmaya [84] veya katkı maddelerinin bozulmasının oluşturduğu potansiyel bariyere atfedilebilir. Ayrıca, Cd katkılı dirençteki artış (veya azalma), ince filmlerin optik bant aralığındaki bir artışa (veya azalmaya) işaret eder. Dolayısıyla, optik bant aralığı Cd'nin katkılama miktarı ile kontrol edilebilir ve bu, bir cihazın amacına ulaşmak için ayarlanmış özel Cd katkılı ZnO ince filmlerin tasarlanmasına yardımcı olabilir.



Şekil 6.13. ZnO kafesindeki doğal iç kusurların ve Cd katkısının neden olduğu yeni olası kusurların şematik diyagramı

Direncin sıcaklıkla değişimi de 300-700 K sıcaklık aralığında incelendi ve sonuçlar Şekil 6.14'de gösterildi. Yaklaşık 500 K ve üzerinde, tüm grafikler birleşti ve tüm ince filmler aynı direnci gösterdi. Bu, Cd katkısının direnci yalnızca düşük sıcaklıklarda etkileyebileceğini

gösterir. Yüksek sıcaklıklarda Cd katkısının ZnO ince filmlerin direnci üzerinde önemli bir etkisi yoktur.



Şekil 6.14. Cd-katkılı ZnO İnce Filmlerin R-T Grafikleri

6.4.2. Cd-katkılı ZnO ince filmlerin AC analizleri

Empedans Analizi

Empedans spektroskopisi, nano ölçekte dielektrik gevşemelerin ve iletim mekanizmalarının elektriksel özelliklerini analiz etmek için kullanılan güçlü bir araçtır. Nano ölçekte malzemeler, her biri malzemenin benimsediği genel elektrik davranışını etkileyebilen bir tane ve tane sınırları topluluğu olarak düşünülebilir. Genellikle elektriksel empedans biri reel diğeri sanal olmak üzere Eş. 6.17'de gösterildiği iki kısımdan oluşur.

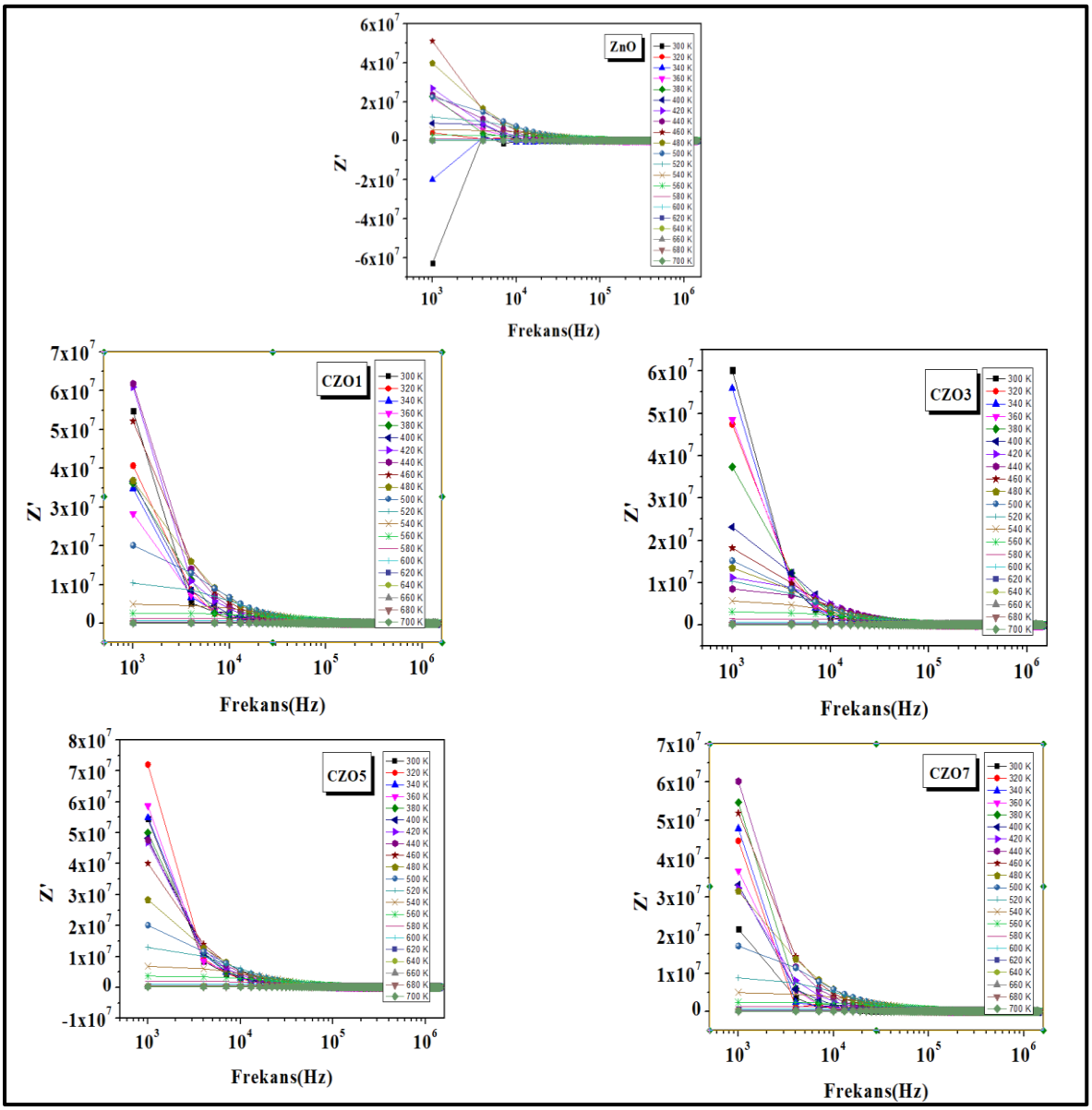
$$Z = Z' + Z'' \tag{6.17}$$

Burada Z empedans; Z' empedansın reel kısmı, Z'' ise empedansın sanal bileşenleridir ve Eş. 6.18 ve Eş. 6.19'daki gibi gösterilir.

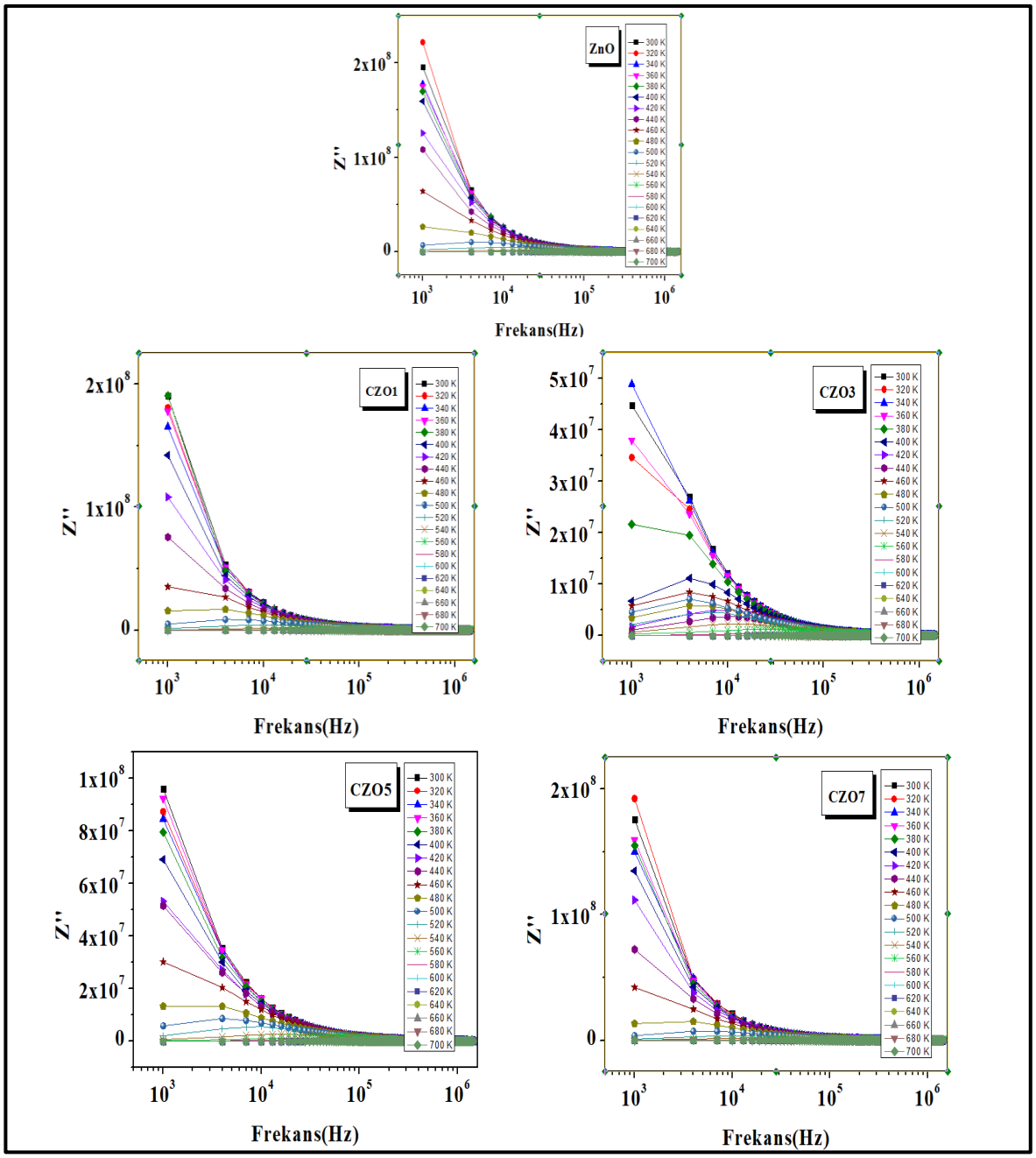
$$Z' = Z.cos\theta \tag{6.18}$$

$$Z'' = Z.sin\theta \tag{6.19}$$

Üretilen tüm numunelerin empedans analizleri 300 K - 700 K sıcaklık aralığında 20 K adımlarla yapıldı. Bu amaçla herbir sıcaklık noktasında 1 kHz - 1,5 MHz frekans aralığında C, G ve Z, θ data setleri ölçüldü.



Şekil 6.15. Üretilen ZnO, CZO1, CZO3, CZO5 ve CZO7 numunelerin 300 - 700 K sıcaklık aralığında frekansa bağlı Z′ grafiği

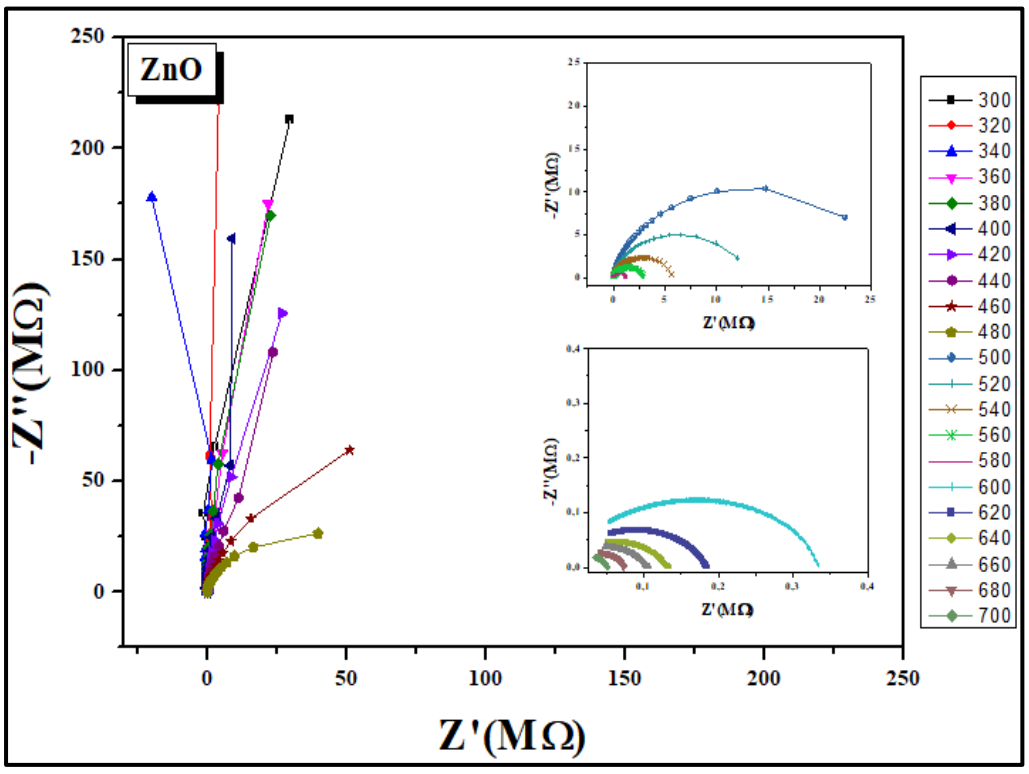


Şekil 6.16. Üretilen ZnO, CZO1, CZO3, CZO5 ve CZO7 numunelerin 300 - 700 K sıcaklık aralığında frekansa bağlı Z″ grafiği

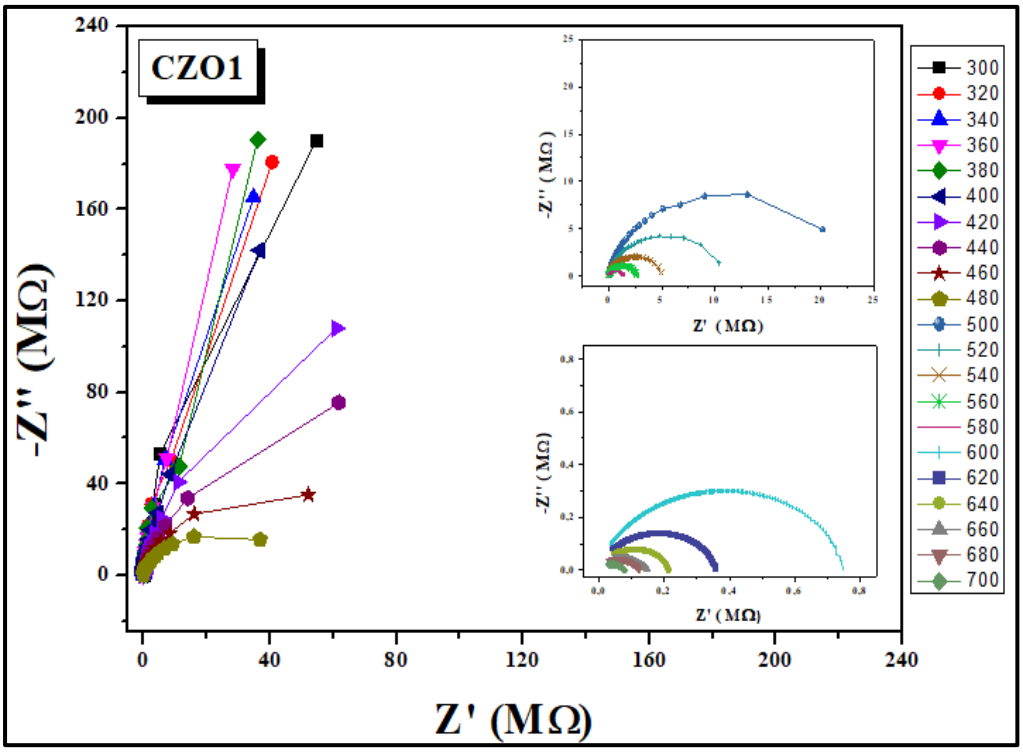
Şekil 6.15 ve Şekil 6.16'da 300 - 700 K sıcaklık aralığında frekansa bağlı ZnO, CZO1, CZO3, CZO5 ve CZO7 numunelerin *Z*′-f ve *Z*″-f grafiği verilmektedir. Bütün numunelerde düşük frekans bölgesinde frekans arttıkça, *Z*′ ve *Z*″ değerlerinin azaldığı, özellikle 100 kHz değerinden sonra frekanstan bağımsız hale geldiği gözlendi. Bunun yanı sıra artan sıcaklık ile Z′ değerlerinin düşük frekans bölgesinde azaldığı 50 kHz değerinden sonra ise sıcaklıktan bağımsız hale gelerek tüm değerlerin üst üste bindiği açıkça görülmektedir.

Düşük frekanslarda daha yüksek bir Z' ve Z''değeri, numunede kutuplanma (polarizasyon) olduğunu gösterir. Z' ve Z'''in değerinin sıcaklık arttıkça azaldığı gözlendi. Ayrıca Z' ve Z'' değerlerinin yüksek frekans bölgesinde birleştiği ve frekanstan bağımsız hale geldiği söylenebilir [85]. Bu, daha yüksek frekansta alan yükü polarizasyonunun azalmasından kaynaklı olabilir.

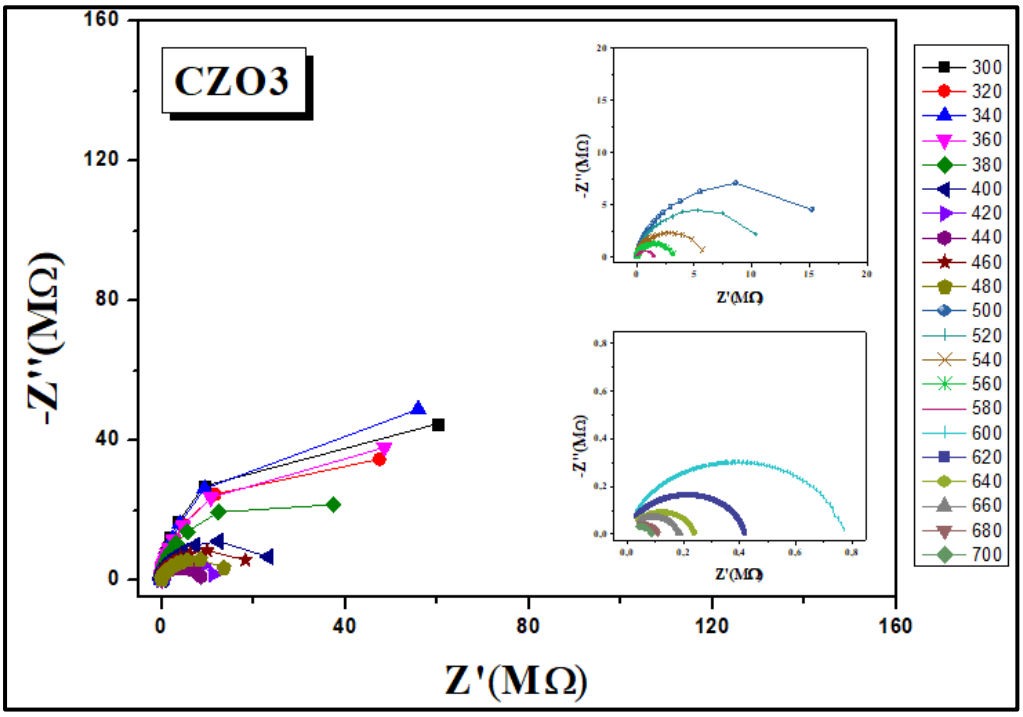
Saf ZnO ve CZO1, CZO3, CZO5, CZO7 ince filmler için çeşitli sıcaklıklarda tipik Nyquist grafikleri sırasıyla Şekil 6.17, Şekil 6.18, Şekil 6.19, Şekil 6.20 ve Şekil 6.21 'de gösterilmektedir. Tüm ince filmlerin Nyquist çizimleri, 500 K ve ötesinde yarım daire biçimli bir yay sergiledi. 500 K'nin altında herhangi bir gevşeme mekanizmasının olmadığını ve 500 K ve üzerindeki tüm ince filmlerde tek bir gevşeme mekanizmasının varlığını gösterir. Üstelik, tüm ince filmler ortak davranışı bir fonksiyonu olarak ortaya koymuştur. Sıcaklık arttıkça, yarım daire benzeri yayların alanı azaldı ve bu da ince filmlerin direncinde bir azalmaya işaret etmektedir. Böylece, tüm ince filmler negatif sıcaklık direnç katayısı (NTCR) davranışı gösterdi ve daha önce tespit edilen tipik bir yarı iletken davranışı önemli ölçüde göstermiştir.



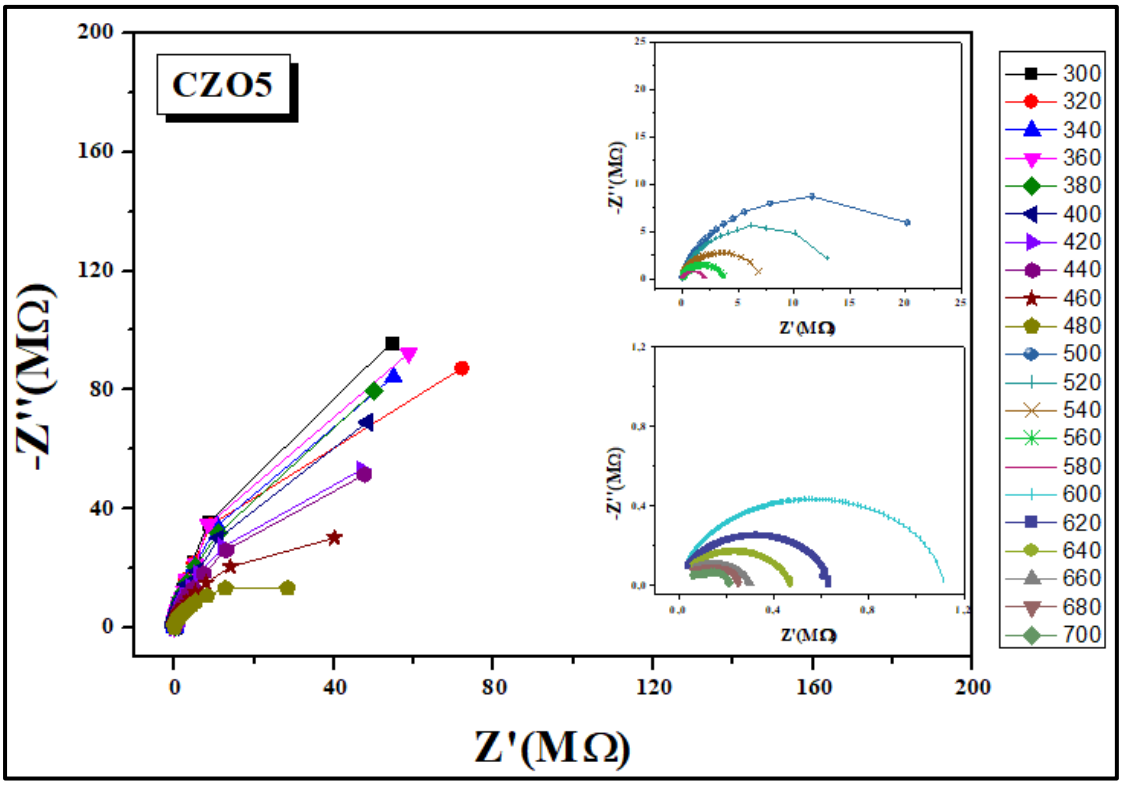
Şekil 6.17. Saf ZnO ince filmi için çeşitli sıcaklıklarda Nyquist grafiği



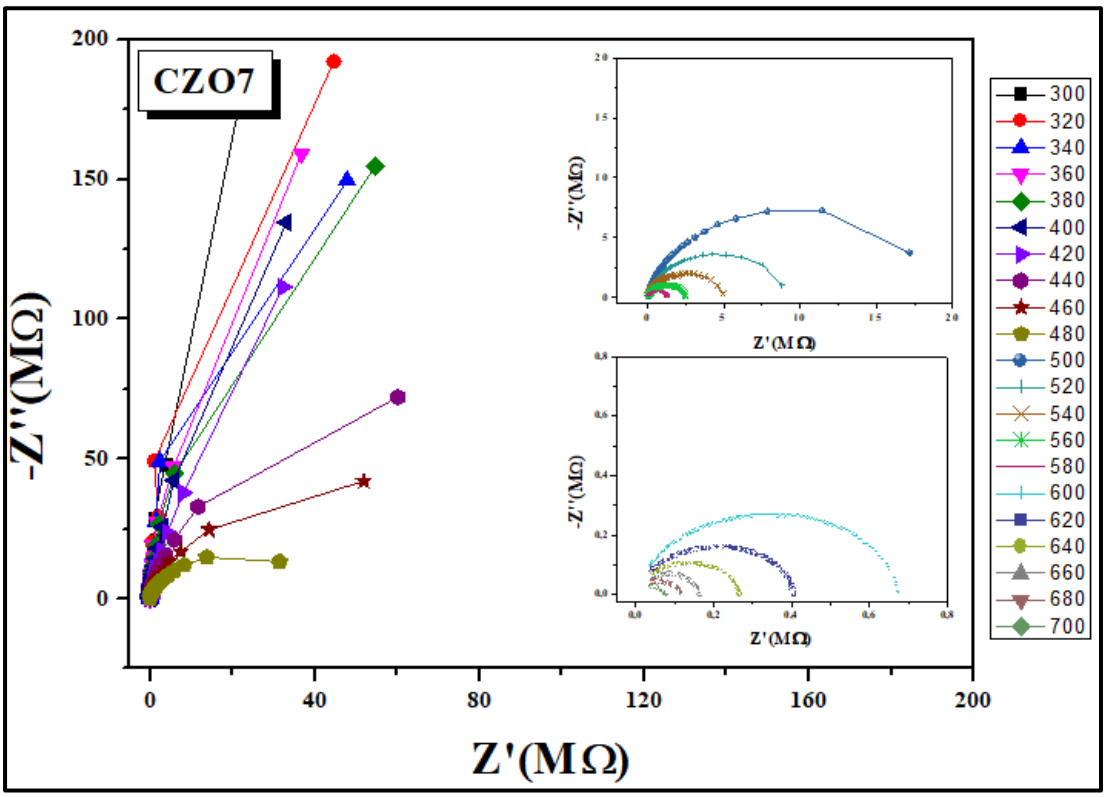
Şekil 6.18. CZO1 ince filmi için çeşitli sıcaklıklarda tipik bir Nyquist grafiği



Şekil 6.19. CZO3 ince filmi için çeşitli sıcaklıklarda tipik bir Nyquist grafiği

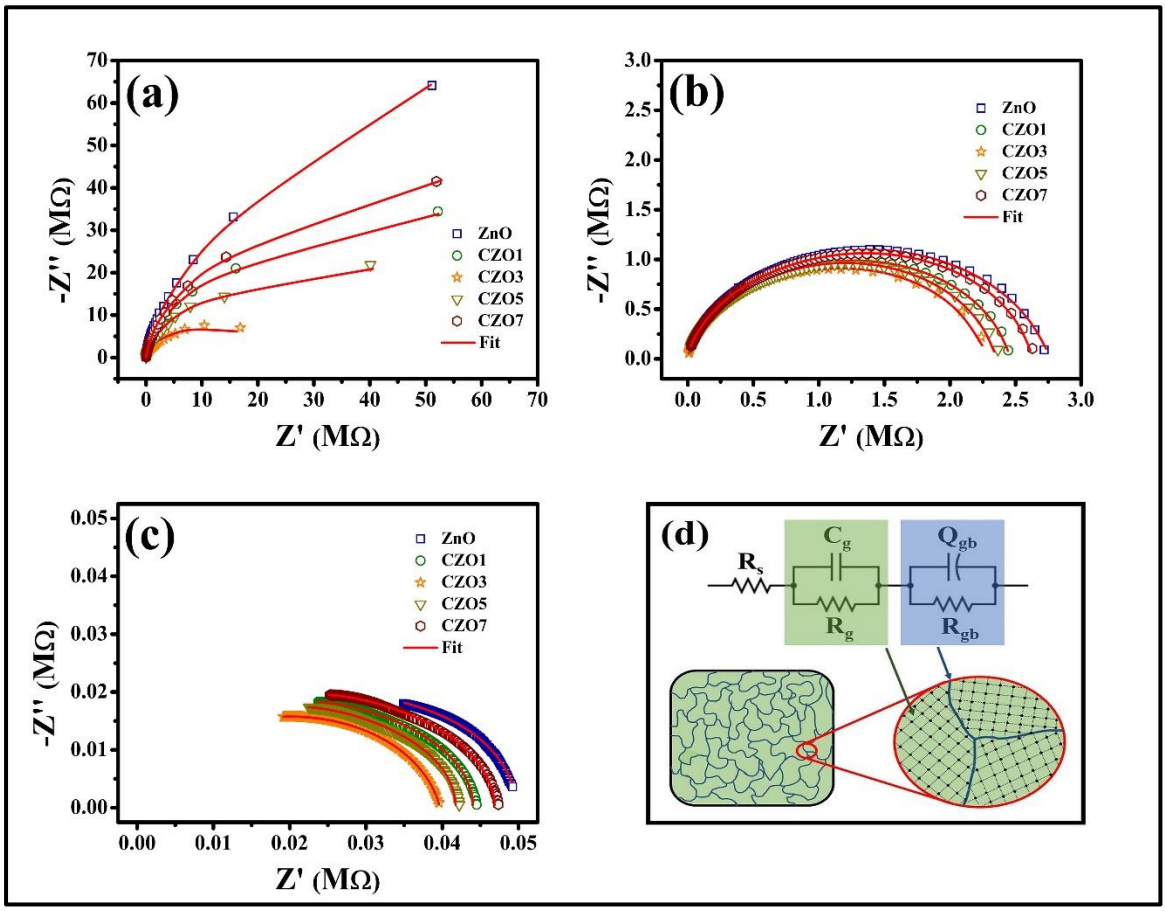


Şekil 6.20. CZO5 ince filmi için çeşitli sıcaklıklarda Nyquist grafiği



Şekil 6.21. CZO7 ince filmi için çeşitli sıcaklıklarda Nyquist grafiği

Tüm ince filmler arasında bir karşılaştırma yapmak ve empedans spektroskopisinin daha ayrıntılı bir analizini yapmak için eşdeğer devre uyumu gerçekleştirildi. Eşdeğer devre modellemesi, farklı nanoyapıların malzemenin davranışına katkısını bulmak için kullanılan pratik bir yöntemdir. Film yapısının nanoyapı bileşenleri genellikle üç pasif devre elemanı ile temsil edilir: dirençler, kapasitörler ve indüktörler. T = 360 K, T = 560 K ve T = 700 K'deki tüm ince filmlerin deneysel verileri en iyi şekilde Rs (R_gC_g) ($R_{gb}Q_{gb}$) devre modeline uydu (Şekil 6.22). Burada R_s, R_g, R_{gb}, C_g ve Q_{gb} uygun parametrelerdir ve sırasıyla seri direnci, tane direncini, tane sınırı direncini, tane kapasitansını ve tane sınırı kapasitansını temsil eder ve hesaplanan fit parametreleri tablo 6.4'de verilmiştir.



Şekil 6.22. (a)T = 360 K, (b) T = 560 K ve (c) T = 700 K'deki tüm ince filmler için Z " ve Z' grafikleri (d) Empedans spektrumlarını simüle etmek için kullanılan eşdeğer elektrik devresi.

Tüm sıcaklıklarda, tane sınırlarında (Qgb ile temsil edilen) sabit faz elemanı (CPE) etkisi mevcuttur. CPE'ye neden olan farklı faktörler vardır. CPE, Debye gevşeme modundan sapmanın bir ölçüsü olan ilgili gevşeme modunun frekans gücü olarak bilinen bazı üslü α (0

≤ α ≤ 1) tarafından arayüz empedansının modifikasyonunun bir ölçüsünü verir. Filmlerde ortaya çıkan CPE etkisi, elektrot pürüzlülüğüne [86] atfedilebilir.

Çizelge 6.4. Üç farklı sıcaklıkta tüm ince filmlerin devre elemanlarının değerleri

	T = 360 K					T = 560 K					T = 700 K				
	R_s (MΩ)	R_g (MΩ)	R_{gb} (MΩ)	C_g (μF)	Q_{gb} (μF)	R_s (MΩ)	R_g (MΩ)	R_{gb} (MΩ)	C_g (μF)	Q_{gb} (μF)	R_s (MΩ)	R_g (MΩ)	R_{gb} (MΩ)	C_g (μF)	Q_{gb} (μF)
ZnO	0.012	0.295	88.790	0.899	1.982	0.013	0.375	2.006	0.895	8.517	0.012	0.417	0.271	0.892	14.270
CZO1	0.013	0.126	49.490	0.957	2.025	0.012	0.311	1.691	0.925	8.700	0.013	0.409	0.267	0.930	15.430
CZO3	0.013	0.029	11.450	1.343	2.844	0.013	0.151	1.001	1.213	8.905	0.012	0.278	0.229	1.091	15.880
CZO5	0.012	0.084	30.680	0.989	2.000	0.013	0.230	1.747	0.767	5.006	0.013	0.281	0.295	0.920	10.390
CZO7	0.013	0.039	58.010	0.773	2.001	0.013	0.304	1.944	0.992	7.631	0.013	0.443	0.040	0.940	10.660

Seri direnç, tüm ince filmlerde tüm sıcaklıklarda düşük ve sabit bir değer aldı. Cd katkılama oranının artmasıyla grain ve grain sınırı dirençleri azalmış ve en düşük değerleri CZO3 filminde gözlenmiştir. Cd oranının daha da artmasıyla bu değer tekrar yükselmiştir. Cd katkılama ile dirençlerdeki değişim tüm sıcaklıklarda fark edilebilir, ancak düşük sıcaklıklarda daha belirgindir. Ayrıca sıcaklık artışıyla grain direncinde hafif bir artış kaydedilirken tane sınırı direncinde önemli bir düşüş kaydedilmiştir.

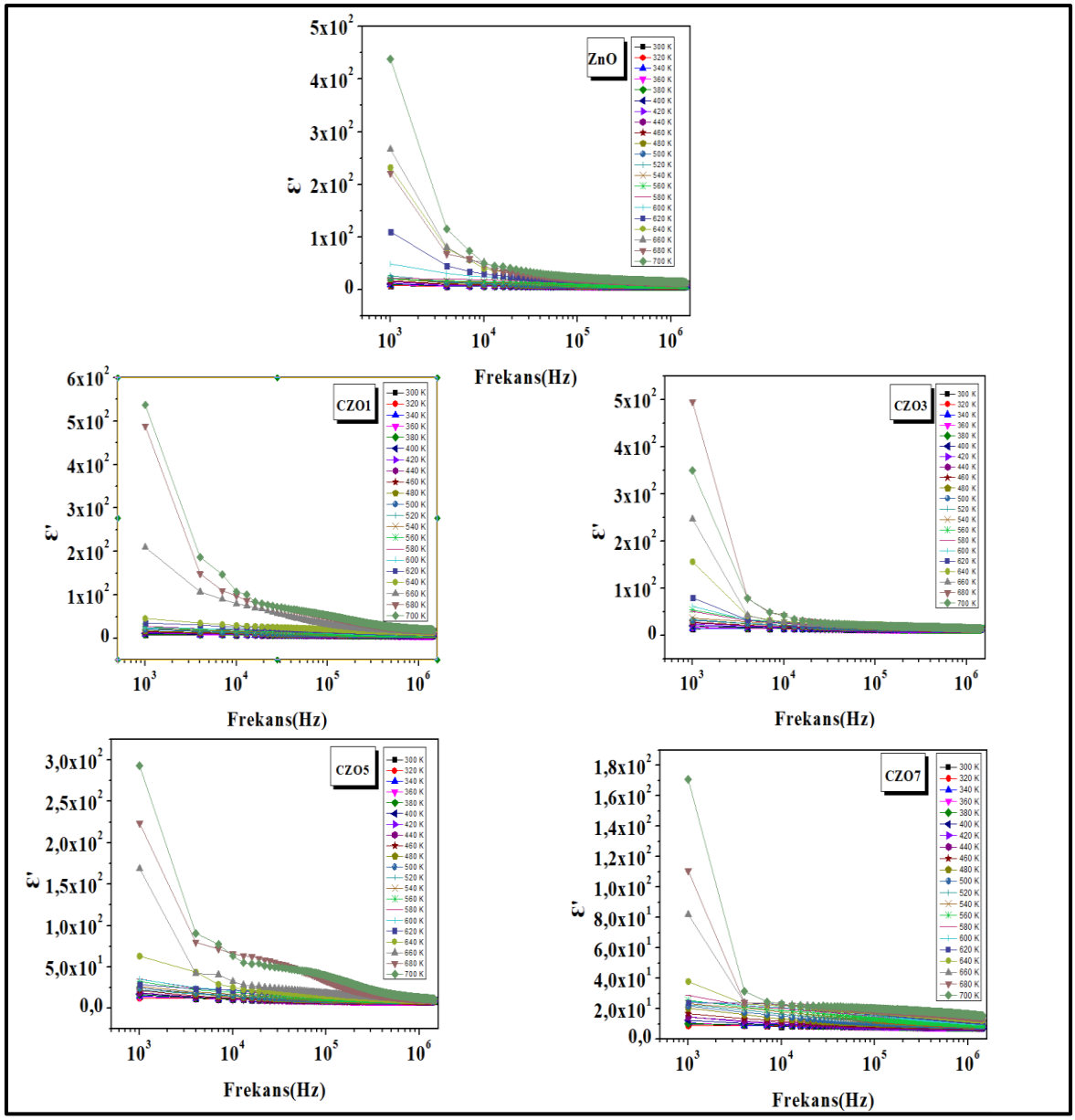
Dielektrik Analizi

Dielektrik gevşeme çalışmaları, yarı iletken malzemelerde dielektrik kayıpların kaynağını ve elektriksel karakterizasyonunu anlamak için güçlü bir araçtır. Katı bir malzemedeki dielektrik tepki, geçirgenliğin (Ɛ) çeşitli sıcaklıklarda dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi şu şekilde verilir,

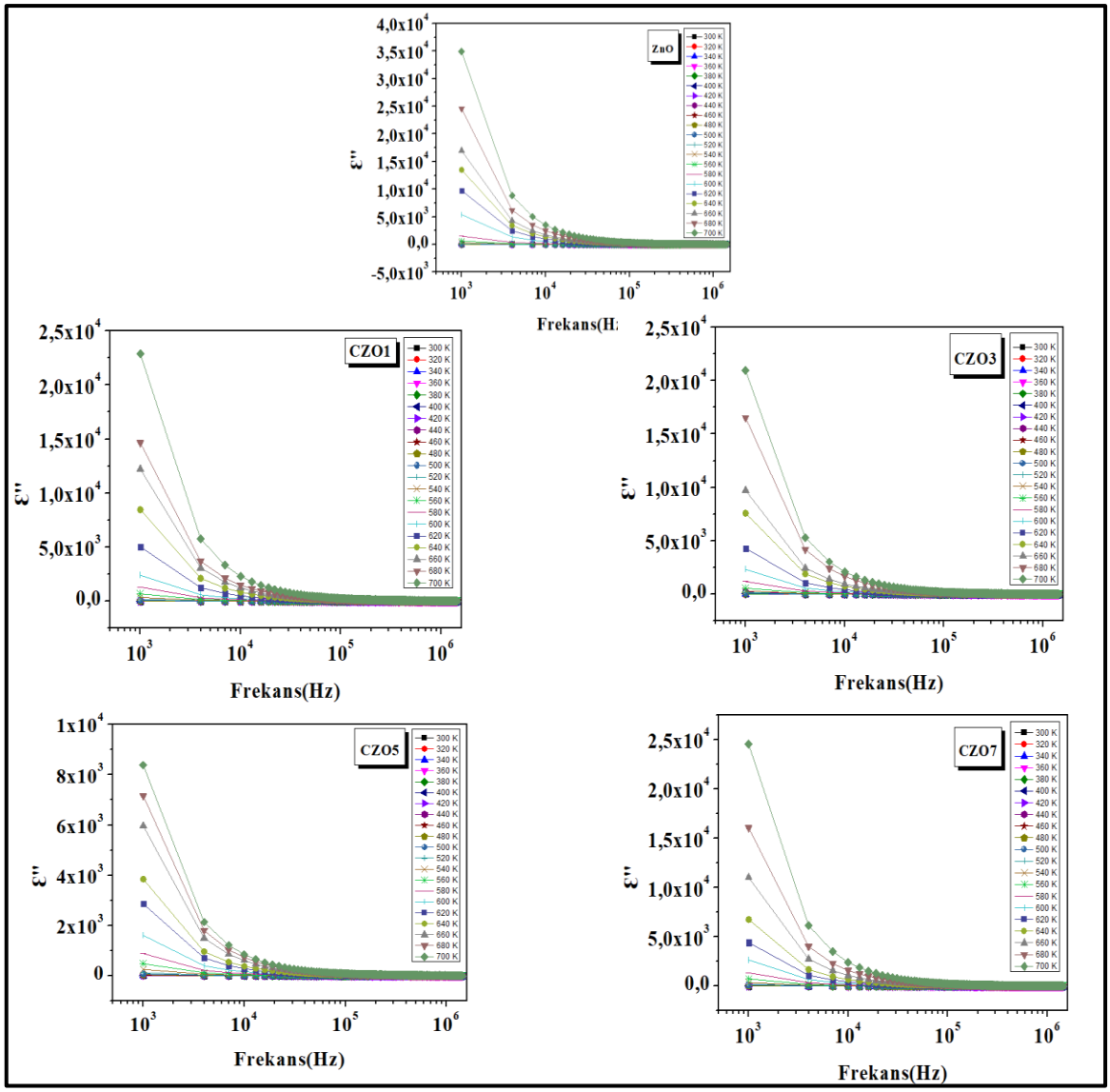
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (6.20)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon(\omega).cos\theta \quad (6.21)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon(\omega).sin\theta \quad (6.22)$$



Şekil 6.23. Üretilen ZnO, CZO1, CZO3, CZO5 ve CZO7 numunelerin 300 K - 700 K sıcaklık aralığında frekansa bağlı Ɛ′ grafiği



Şekil 6.24. Üretilen ZnO, CZO1, CZO3, CZO5 ve CZO-7 numunelerin 300 K - 700 K sıcaklık aralığında frekansa bağlı ε″ grafiği

Burada, ε′ (ω) dielektrik sabitinin reel , ε′′ (ω) ise sanal kısmıdır. Şekil 6.23 ve Şekil 6.24 'de 300 K - 700 K sıcaklık aralığında frekansa bağlı ZnO, CZO1, CZO3, CZO5 ve CZO7 numunelerin frekansa bağlı ε′ ve ε′′ grafiği verilmektedir. ε′ ve ε′′ değerleri düşük frekansta yüksek değerlere sahiptir. Ancak daha sonra frekanstaki artışla beraber ε′ ve ε′′ değerleri azaldı ve neredeyse sabit kaldı. Düşük frekansta yüksek ε′ ve ε′′ değerleri, tanecik yük taşıyıcılarının birikmesine bağlanabilir. ε′ ve ε′′ değerleri frekansla ters orantılı ve sıcaklıkla doğru orantılıdır. Sıcaklık arttıkça tüm ince filmlerde ε′ ve ε′′ değerleri arttığı gözlendi. Ayrıca Cd katkı oranı ile ε′ ve ε′′ değerlerindeki değişiklik, filmlerin bant aralığında bir değişiklik yaratabilir [87] ve tane boyutundaki değişiklik [88] ile ilişkilendirilebilir. ε′ ve ε′′

değerleri Cd katkısıyla arttı ve ε' değeri CZO3 filminde, ε'' değeri CZO1 filminde en yüksek olduğu gözlendi. Fakat Cd katkısındaki daha fazla artışla ε' ve ε'' değerleri düştü. Bu davranış tüm sıcaklıklarda tespit edildi, ancak yüksek sıcaklıklarda (çok düşük frekanslar hariç) önemsizdi. Ayrıca CZO3 filmi en yüksek dielektrik sabitine sahip olduğu gözlendi.

Modülüs Analizi

Empedansın tamamlayıcısı olan modül spektroskopisi, malzemeyi daha derin incelemek ve oradaki elektriksel mekanizmaların daha net görmek ve daha ayrıntılı bir açıklama yapmak için çok verimli bir araçtır.

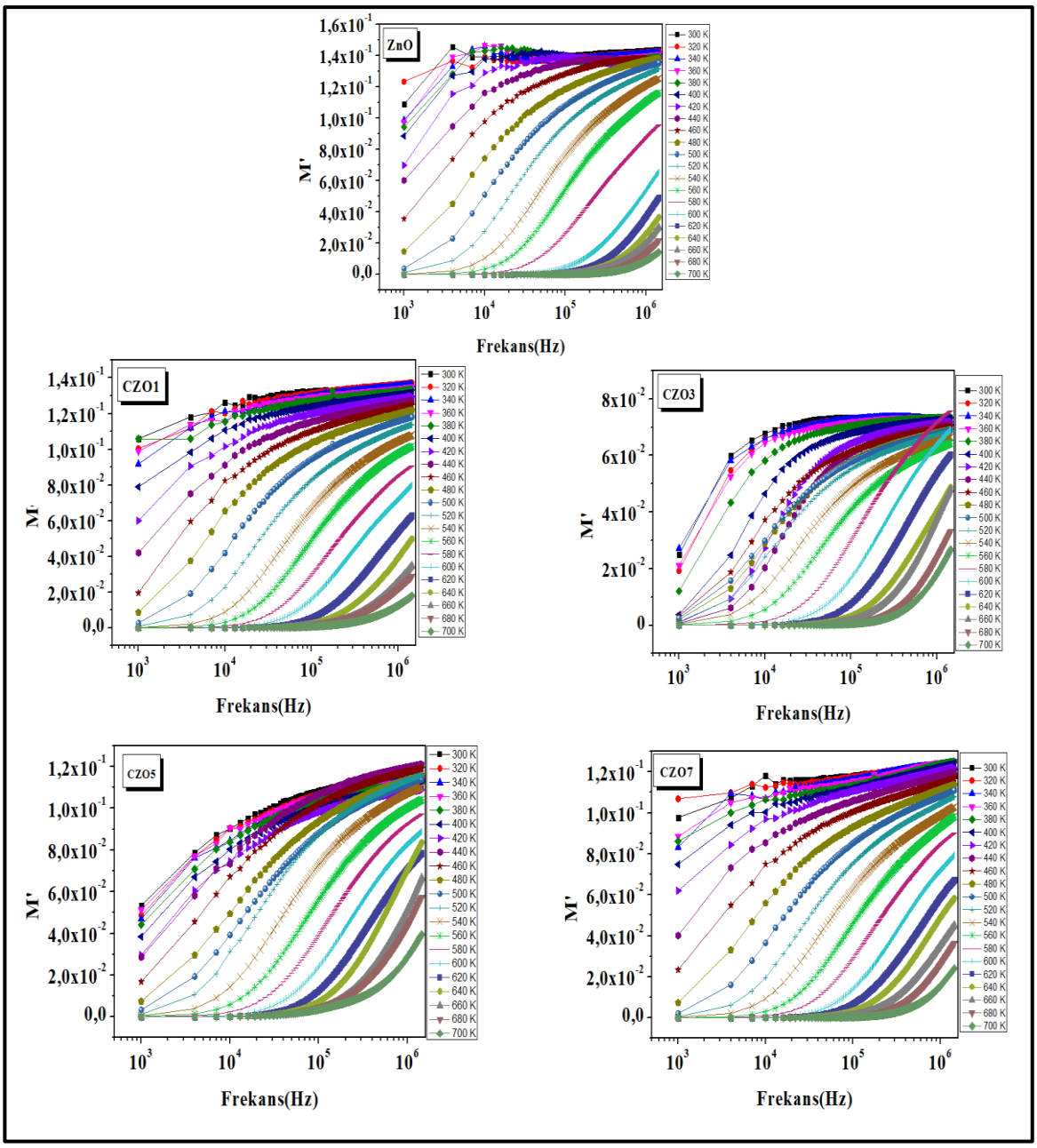
Elektrik modülü [89] Eş. 6.23'deki gibi yazılabilir;

$$M(\omega) = M'(\omega) + jM''(\omega) \tag{6.23}$$

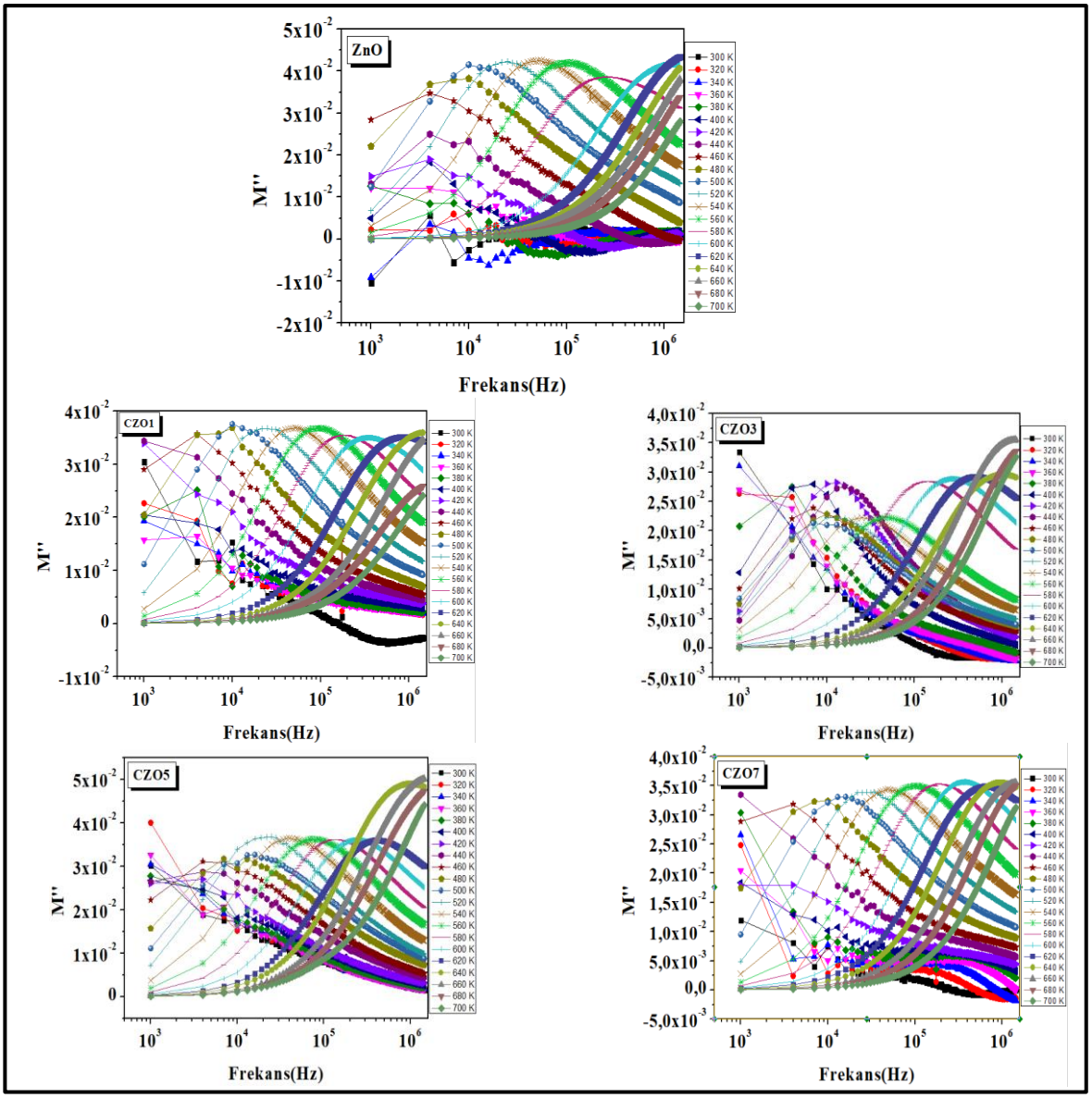
Burada $M' = C_0 \left(\frac{\omega_2 C}{\omega_2\, C_2 + G_2}\right)$ ve $M'' = \left(\frac{\omega C}{\omega_2\, C_2 + G_2}\right)$ karmaşık elektrik modülünün gerçek ve sanal bileşenleridir. C ölçülen kapasitans, G ölçülen iletkenliktir. $C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{d}$ vakum kapasitansı, ε_0 boş alanın geçirgenliği, A kesit yüzey alanı ve d filmlerin kalınlığıdır.

Empedans spektroskopisinin aksine, modül spektroskopisi en küçük kapasitans bölgesini analiz eder ve elektrot katkılarını ihmal eder ve böylece her nano yapının filmin genel elektriksel davranışı üzerindeki etkisini ayrı ayrı anlamak mümkün olur [90].

Şekil 6.25 ve 6.26'de üretilen ZnO, CZO1, CZO3, CZO5 ve CZO7 numunelerin 300 K - 700 K sıcaklık aralığında frekansa bağlı M′ ve M″ grafikleri verilmektedir.



Şekil 6.25. Üretilen ZnO, CZO1, CZO3, CZO5 ve CZO7 numunelerin 300 K - 700 K sıcaklık aralığında frekansa bağlı M′ grafiği



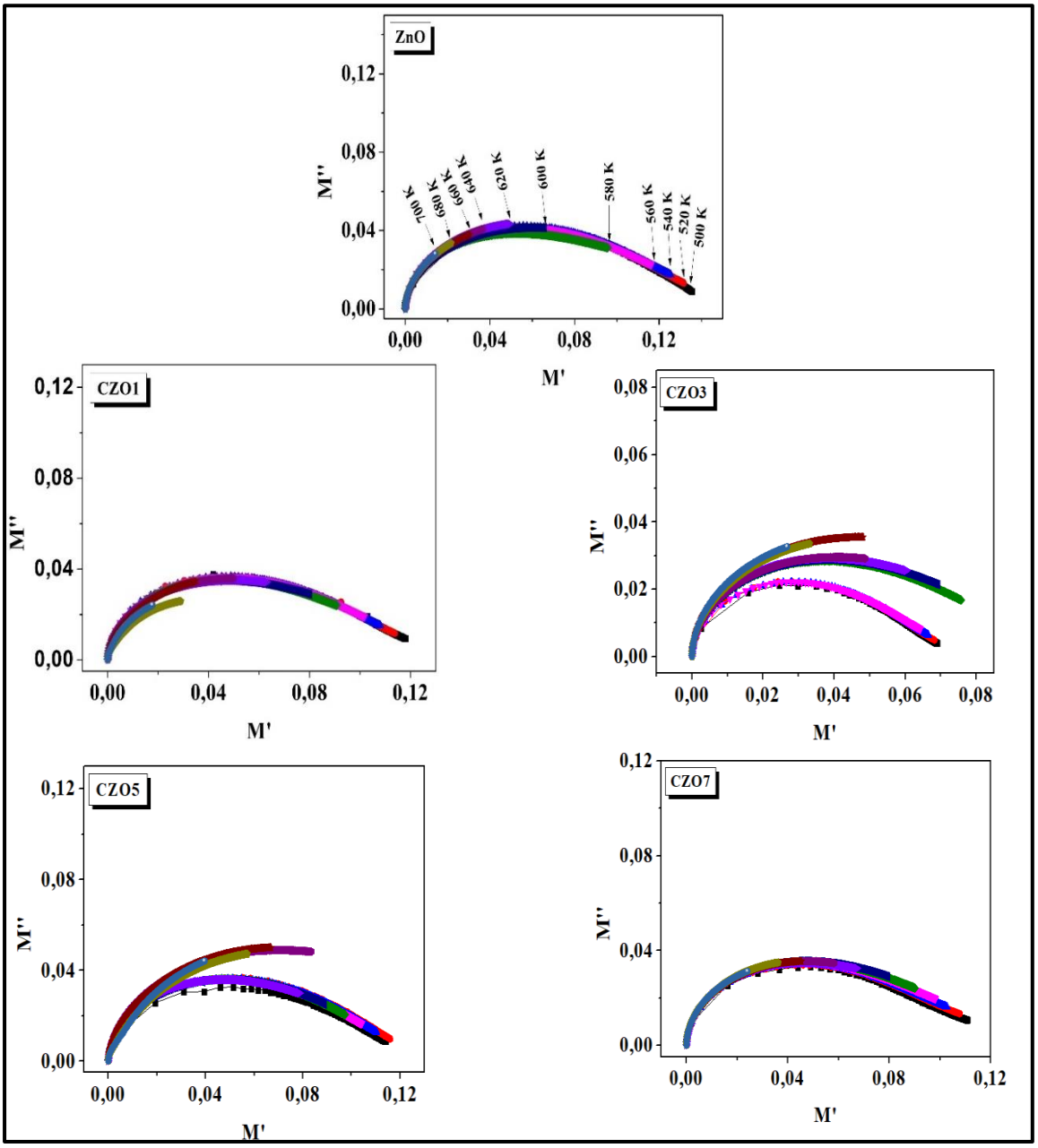
Şekil 6.26. Üretilen ZnO, CZO1, CZO3, CZO5 ve CZO-7 numunelerin 300 - 700 K sıcaklık aralığında frekansa bağlı M″ grafiği

Çeşitli sıcaklıklarda ZnO filminin modülüs Nyquist grafiği Şekil 6.23'te gösterilmektedir.

Genel olarak, bu tür grafikler iki farklı frekans aralığında iki farklı davranış sergileyebilir: düşük frekanslarda oluşan yarım daire biçimli yaylar, tane sınırındaki yük taşıyıcıların aktivasyonuna karşılık gelir ve yüksek frekanslarda oluşturulanlar, yığındaki (tane) yük taşıyıcıların aktivasyonuna karşılık gelir [90-91]. Açıkça Şekil 6.27'den, düşük sıcaklıklarda tam yarım daire biçimli yaylar tespit edildi. Sıcaklık arttıkça, tüm yarım daire biçimli yaylar geri çekildi ve 1,5 MHz frekans kuyruğunun kenarı düşük frekans tarafından görünmeye başladı. Bu davranış, düşük sıcaklıklarda tüm nanoyapıların (taneler ve tane sınırları) iyi

aktif olduğunu, yüksek sıcaklıklarda ise düşük frekans bölgesinin ve dolayısıyla tane sınırı fazının film yapısında baskın hale geldiğini gösterir.

Bu, yüksek sıcaklıklarda tane sınırlarındaki yük taşıyıcıların gevşeme süresinin azaldığını doğrulayabilir. Ek olarak, tüm yarım daireler orijinden oluşmuştur ve x ekseni üzerinde pozitif kesişme göstermemiştir, bu da filmlerin yapısı ile elektrot polarizasyonunun olmadığının bir kanıtıdır [92].



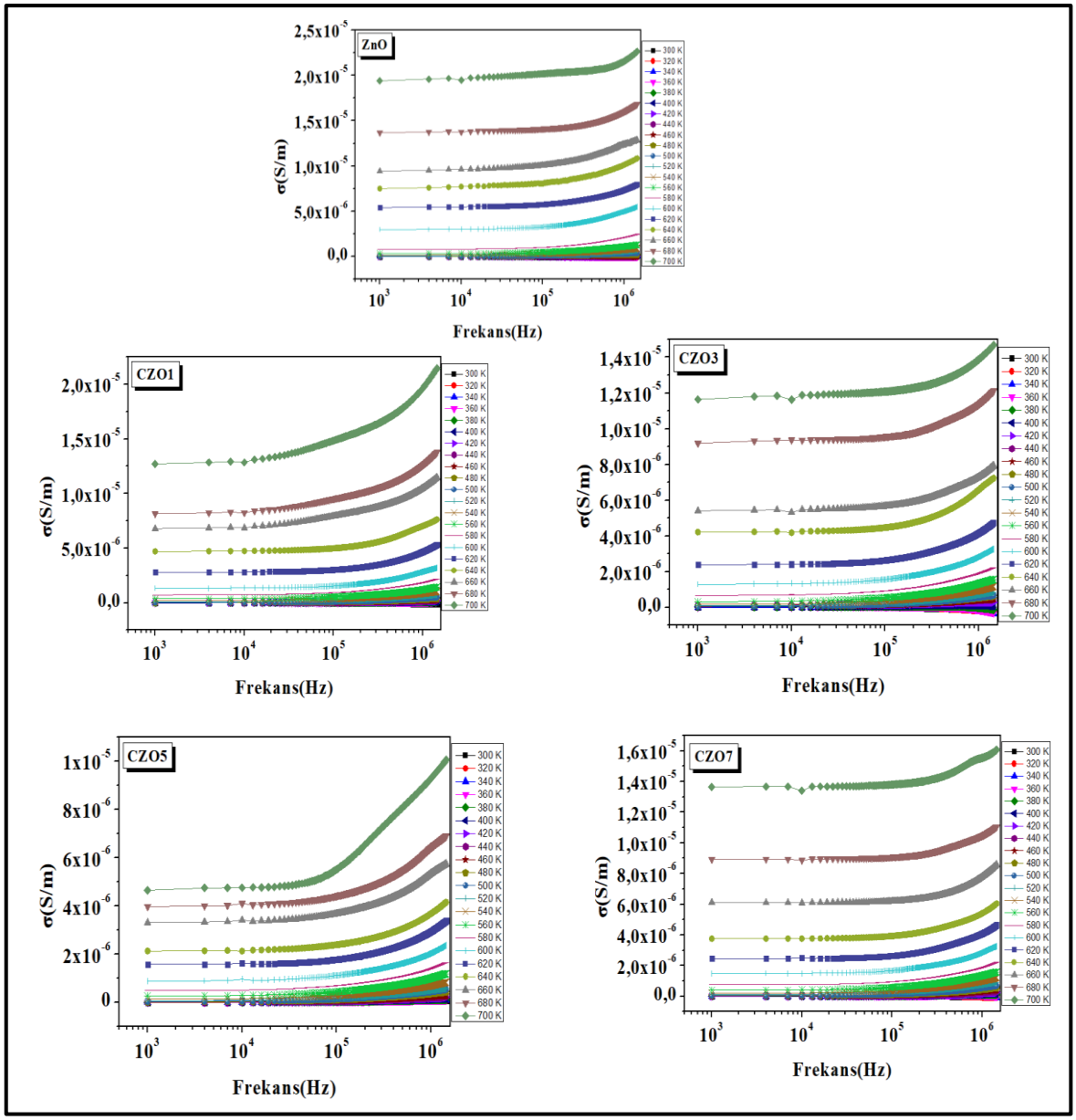
Şekil 6.27. Çeşitli sıcaklıklarda saf ZnO ve katkılı ince filmlerinin Modül Nyquist grafikleri (a) Saf ZnO (b) CZO1 (c) CZO3 (d) CZO5 (e) CZO7

İletkenlik Analizi

Tüm filmlerin elektriksel iletkenlikleri (C, G) deneysel veri seti kullanılarak Eş. 6.24 ile hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{\varepsilon_0}{C_0} G \tag{6.24}$$

Üretilen her bir numunenin AC iletkenlik ölçümleri 300 K'den 700 K sıcaklığa kadar 20 K adımla 1 kHz - 1,5 MHz frekans aralığında yapıldı. Şekil 6.28'de çeşitli sıcaklıklarda ZnO filminin iletkenliğinin frekansla değişimini göstermektedir. Düşük frekans bölgesinde (10^3-10^4 frekans bölgesi) AC iletkenlik sabit, yüksek frekans bölgesinde ise (10^4-10^6 frekans bölgesi) AC iletkenliğin frekans arttıkça arttığı gözlemlendi. Bu, yük taşıyıcıların bir atomik bölgeden diğerine sıçramak için yeterli enerjiyi aldıklarında, atlama mekanizmasına atfedilebilir [93]. Ayrıca tüm numunelerde AC iletkenliğin artan sıcaklık ile artış gösterdiği gözlendi. Tipik bir yarı iletken davranışı olan sıcaklık artışı ile iletkenlik artmıştır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda, frekansın iletkenlik üzerindeki etkisi, düşük sıcaklıklardakine kıyasla çok küçük olduğu gözlendi. İletkenliğin yüksek sıcaklıklarda AC modundan DC moduna değişmesi, yük taşıyıcıların termal aktivasyonla maksimum konsantrasyonlarına ulaşmış olabileceğinden kaynaklı olabilir.



Şekil 6.28. Üretilen ZnO, CZO1, CZO3, CZO5 ve CZO7 numunelerin 300 - 700 K sıcaklık aralığında frekansa bağlı σ(S/m) grafiği

7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Zehirli gazların tespiti ve izlenmesi dünya çapında çevre güvenliği için çok önemli hale gelmiştir. H_2S, CO, NO_2, NO_3 ve CO_2 gibi çeşitli zehirli gazların solunması insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiye neden olmaktadır. Bu gazlar belirli bir konsantrasyon üzerinde olduğunda insan sağlığı üzerinde çok ciddi zararlara yol açabilir. CO_2 emisyonundaki artış, küresel ısınmanın ciddi çevresel tehlikesinin ana nedeni olarak kabul edilmiştir. Ayrıca güvenli ve kaliteli gıdaya olan talebin artması, gıda ambalajında yenilikçi yaklaşımların gelişmesine ve akıllı ambalaj teknolojisinin ortaya çıkmasına neden olmuştur. CO_2 koruyucu gaz ambalajı et, süt ve unlu mamüller başta olmak üzere birçok gıdada kullanılmaktadır. Aşırı CO_2 seviyeleri, paketlenmiş gıdalardaki gıda bozulmalarının göstergesidir. Bu önemli sebeplerden dolayı bu tez çalışmasında, CO_2 gaz konsantrasyonunu algılayabilecek gaz sensörleri geliştirildi.

Gaz sensörü üretiminde kullanılan materyal ve üretim metodu oldukça önem taşımaktadır. Yaygın olarak gaz sensörü uygulamalarında metal oksit yarıiletken algılayıcı malzemeler kullanılmaktadır. Metal oksit malzemeler kolay üretimleri, doğada bol miktarda bulunmaları, ucuz olmaları, geniş yelpazede bir gaz algılama performansı sergileyebilmeleri gibi nedenlerden dolayı gaz sensörü uygulamalarında sıklıkla tercih edilen malzeme gruplarındandır.

Metal oksit malzemelerde gaz algılama mekanizmasının temeli; metal oksitin yüzeyi ile atmosferdeki gaz molekülleri arasında meydana gelen ve metal oksitin elektriksel iletkenliğinde değişime neden olan kimyasal reaksiyonlara dayanmaktadır. Metal oksit gaz sensörlerinde algılama mekanizması incelenirken oksijenin kimyasal olarak soğurulması önemli bir rol oynamaktadır. Molekül halindeki oksijen, metal oksitin iletkenlik bandındaki elektron tarafından yakalanarak yüzeye tutunur. Kimyasal olarak soğurulan oksijen ile hedef gaz arasında gerçekleşen yük transferi metal oksitin iletkenliğini değiştirir. Bu yük transferi boyunca elektron alınması ya da verilmesi; hedef gazın yükseltgeyici ya da indirgeyici olmasına ve algılayıcı tabaka olarak kullanılan metal oksidin p-tipi ya da n-tipi olmasına göre farklılık göstermektedir.

Yaygın olarak kullanılan kimyasal solüsyon tabanlı büyütme tekniklerinden biri de CBD olarak adlandırılır. Bu yöntem, uygun bir alt taban üzerinde çözeltideki bileşiğin kontrollü

çökeltilmesidir. Bu yöntem düzeneği kurulumu pratik, düşük maliyetli ve örnek sentezlemek pratik, vakum süreci gerektirmeme, düzgün şekilli olmayan malzemeleri kaplayabilme, birkaç örneği aynı anda kaplayabilme ve örnekleri düşük sıcaklıklarda büyütebilme vb. avantajları nedeniyle günümüzde pek çok malzemenin sentezinde tercih edilmektedir.

Bu tez çalışmasında ilk olarak Cd katkılı ZnO ince filmler kimyasal banyo biriktirme yöntemi ile üretildi. Üretilen numunelerde yapısal, optiksel, CO_2 gaz algılama özellikleri ve elektriksel özellikleri incelendi. Uzun ömürlü olması, kimyasal ve termal olarak kararlı özellik göstermesi nedenlerinden dolayı metaloksit sensör malzemesi olarak ZnO tercih edildi.

XRD analizlerinde, (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) düzlemlerinden kırınımlar, (101) düzlemi boyunca bir yönelim sentezlenen tüm filmlerde gözlendi. Tüm filmlerde ZnO karakteristik piklerinin görünümü, standart kırınım veri tabanı (JCPDS, kart no. 36-1451) ile uyumlu olarak, baskın fazın ZnO'nun altıgen wurtzite fazı olduğu gözlendi. Zirveler, Cd katkı oranındaki artışla hafifçe daha küçük kırınım açılarına kaymıştır. Üretilen sensörlerin morfolojisi SEM ile incelendi. Filmlerde çatlak oluşumu gözlenmedi. Saf ZnO yüzeyinde nanoçubuk ve küre oluşumları gözlenirken, parçacıkların hızlı büyüme süreci nedeniyle nanometre ölçeğinde nispi homojen ve aglomeratif parçacık oluşumları görülmüştür. CZO1 ve CZO7 numunelerinde bulunan aglomeratif formlar daha kompakt görünürken, CZO3 numunesi daha gözenekli bir yapı sergiledi. Filmlerin optik özelliklerini incelemek için UV geçirgenlik analizleri yapıldı. Filmlerin görünür bölgede transparan olduğu gözlendi. Görünür bölgede, ZnO filmlerinin ortalama geçirgenliği yaklaşık % 68 ile % 75 arasında değiştiği belirlendi. Artan Cd katkısı, geçirgenlikte bir azalmaya sebep olduğu gözlendi. Saf ZnO filmine karşılık gelen bir ultraviyole soğurma kenarı, kadmiyum içeriğinin artmasıyla kırmızıya kayma gerçekleşti. Hem kimyasal yapıları hem de fiziksel formları hakkında bilgi sağlamak amacıyla raman spektroskopi analizleri yapıldı. 101 ve 439 cm^{-1} civarındaki baskın zirveler, ZnO'nun vurtzit yapısının karakteristik zirvesidir. Bu çalışmada, 435 cm^{-1}'deki E2 titreşim modu vurtzit fazının karakteristiğidir ve gerilimsiz yığın ZnO için değeri 439 cm^{-1} civarında biraz daha düşüktür. 574 cm^{-1}'deki A1 (LO) modu, oksijen boşlukları ve Zn geçişler gibi kusurlardan kaynaklanır. Çalışmamızda % 0'dan % 7'ye artan Cd konsantrasyonlarından 584 cm^{-1}'ten 571 cm^{-1}'e kayma görülmüştür.

Tüm sensörlerin CO_2 gazı algılama özellikleri incelendiğinde, üretilen sensörlerde optimal çalışma sıcaklığı 125 ° C de tespit edildi ve bu sıcaklıkta maksimum duyarlılıklar elde edildi. 125 ºC'de 100 ppm CO_2 gaz konsantrasyonu için ZnO, CZO1, CZO3, CZO5 ve CZO7 için sırasıyla duyarlılıklar % 2,78, % 61,4, % 88,24, % 31 ve % 25,6 olarak elde edildi. Maksimum yanıt, optimum çalışma sıcaklığında görüldü ve bu sıcaklıktan sonra azaldı. Sıcaklık ideal noktadan daha fazla arttırıldığında emici oksijen moleküllerinde bir azalma görülür, yüzeye gönderilen oksijen atomlarının enerjisinin artan sıcaklıkla artar. Bu durum istikrarsızlığa neden olur ve hedef gazla istenen reaksiyonu engeller. Bu nedenle sensör malzemelerinin her birinin kendine özgü bir çalışma sıcaklığı vardır. Sensörlerin dinamik ölçümlerine bakıldığında, filmlerin her bir gaz konsantrasyonu için farklı tepkiler gösterdiği ve test hücresine hava gönderildiğinde başlangıç değerine döndüğü ölçümlerden görülebilmektedir. 10 ppm'lik yanıtlar CZO1, CZO3, CZO5, CZO7 için sırasıyla % 5,29, % 6,36, % 2 ve% 1,21 olarak hesaplandı.

Katkısız ve Cd katkılı ZnO filmlerinin I-V ölçümleri oda sıcaklığında (300 K) gerçekleştirildi ve ZnO ince film en yüksek direnci gösterirken, CZO3 ince filmi en düşük direnç değerini göstermiştir. cd katkılamaya bağlı olarak ZnO ince filmlerin direnci önce azaldı sonra arttığı görüldü. Ayrıca sıcaklığa bağlı direnç ölçümleri yapıldı.Yaklaşık 400 K' ne kadar direnç değeri sabit kalırken, 400 K den sonra artan sıcaklıkla beraber direnç değeri azaldı. Bu durum tüm numenelerde NTCR davranışı olduğunu göstermektedir.

Üretilen tüm numunelerin empedans analizleri 300 K - 700 K sıcaklık aralığında 20 K adımlarla 1 kHz - 1,5 MHz frekans aralığında Z,θ ve C,G ölçüldü. Bütün numunelerde düşük frekans bölgesinde frekans arttıkça, Z' ve Z'' değerlerinin azaldığı, özellikle 100 kHz değerinden sonra frekanstan bağımsız hale geldiği gözlendi. Ayrıca artan sıcaklık ile Z′ ve Z″ değerlerinin düşük frekans bölgesinde azaldığı 50 kHz değerinden sonra ise sıcaklıktan bağımsız hale gelerek tüm değerlerin üst üste bindiği gözlenmiştir.

Tüm ince filmlerin Nyquist çizimleri, 500 K ve ötesinde yarım daire biçimli bir yay sergiledi. Sıcaklık arttıkça, yarım daire benzeri yayların alanı azaldı ve bu da ince filmlerin direncinde bir azalmaya işaret etmektedir. Böylece, DC analizleri ile uyumlu olarak tüm ince filmlerde bir NTCR davranışı olduğu görüldü.

300 K - 700 K sıcaklık aralığında frekansa bağlı ZnO, CZO1, CZO3, CZO5 ve CZO7 numunelerin dielektrik gevşeme çalışmaları yapıldı. ε' ve ε'' değerleri düşük frekansta yüksek değerlere sahiptir. Ancak daha sonra frekanstaki artışla beraber ε' ve ε'' değerleri azaldı ve neredeyse sabit kaldı.

Çeşitli sıcaklıklarda ZnO filminin Modül Nyquist grafikleri çizildi ve düşük sıcaklıklarda tam yarım daire biçimli yaylar tespit edildi. Sıcaklık arttıkça, tüm yarım daire biçimli yaylar geri çekildi ve 1,5 MHz frekans kuyruğunun kenarı düşük frekans tarafında görülmeye başladı. Bu davranış, düşük sıcaklıklarda tüm nanoyapıların (taneler ve tane sınırları) aktif olduğunu, yüksek sıcaklıklarda ise düşük frekans bölgesinin ve dolayısıyla tane sınırı fazının film yapısında baskın hale geldiğini gösterir.

Üretilen her bir numunenin AC iletkenlik ölçümleri 300 K'den 700 K sıcaklığa kadar 20K adımla 1 kHz – 1,5 MHz frekans aralığında yapıldı. AC iletkenliğin tüm numuneler için iki farklı davranışı olduğu görülmüştür. Düşük frekans bölgesinde (10^3-10^4 frekans bölgesi) AC iletkenlik sabit, yüksek frekans bölgesinde ise (10^4-10^6 frekans bölgesi) AC iletkenliğin frekans arttıkça arttığı gözlemlendi. Bu, yük taşıyıcıların bir atomik bölgeden diğerine sıçramak için yeterli enerjiyi aldıklarında, atlama mekanizmasına atfedilebilir. Ayrıca tüm numunelerde AC iletkenliğin artan sıcaklık ile artış gösterdiği gözlendi.

Özetle, Cd katkılı ZnO ince filmler kimyasal banyo biriktirme yöntemi ile üretildi. Üretilen numunelerde yapısal, optiksel, CO_2 gaz algılama özellikleri ve elektriksel özellikleri incelendi. Üretilen ince filmlerin arasında %3 kadmiyum katkılı sensöründe 100 ppm CO_2 gaz konsantrasyonunda 125°C'de en yüksek duyarlılık elde edildi. SEM, XRD ve Raman analizleri ele alındığında ince filmlerin taban malzeme üzerine başarılı bir şekilde büyütüldüğü görüldü. Bu çalışmada üretilen numuneler insan sağlığına ve çevreye zarar veren zehirli CO_2 gazının tespitinde kullanılacak gaz sensörleri için umut verici bir malzeme olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Norby, R. J., and Luo Y. (2004). Evaluating ecosystem responses to rising atmospheric CO_2 and global warming in a multi-factor World. *New phytologist*, 162(2), 281-293.

2. Florides, G. A., Christodoulides, P. Environ. (2009). Global warming and carbon dioxide through sciences. *Environment International*. 35,390–401.

3. Puligundla, P., Jung, J., and Ko S. (2012). Carbon dioxide sensors for intelligent food packaging applications. *Food Control*, 328-333.

4. Bharath, S. P., Kasturi, V. Bangera, and G. K. Shivakumar. (2017). Properties of $CdxZn_{1-x}O$ thin films and their enhanced gas sensing Performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 39-46.

5. Aroutiounian, V. M.. (2020). Zinc Oxide Gas Sensors. *Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences)*, 55(4), 323–333.

6. Roy, S., and Basu, S. (2002). Improved zinc oxide film for gas sensor applications. *Bull Mater*, 25(6), 513–515.

7. Tonezzer, M., and Lacerda, R. G. (2010). Integrated zinc oxide nanowires/carbon microfiber gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 517–522.

8. Yang, Z., Cao, W., Peng, C., Wang, T., Li, B., Ma, H., Su, Y., Zhou, Z., Yang, and J., Zeng, M. (2021). Construction, Application and Verification of a Novel Formaldehyde Gas Sensor System Based on Ni-Doped SnO2. *IEEE Sensors Journal*, 21(9).

9. Alev, O., Sarıca, N., Ozdemir, O., Çolakerol Arslan, L., Büyükkose, S., and Oztürk, Z. Z. (2020). Cu-doped ZnO nanorods based QCM sensor for hazardous gases. *Journal of Alloys and Compounds*, 826, 154-177.

10. Brahma, S., Lee, P. H., Chen, H. H., Lee, A.C., and Huang, J. L. (2021). Competitive effect of dopant concentration and the size of the nanorods over the electron phonon coupling in Cd doped ZnO nanorod arrays. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 148, 109728.

11. Bharath, S. P. Kasturi, V., Bangera, G. K., and Kumar, S. (2017). Properties of $CdxZn_{1-x}O$ thin films and their enhanced gas sensing performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 720, 39-46.

12. Punetha, D., and Pandey, S. K. (2019). CO Gas Sensor Based on E-Beam Evaporated ZnO, MgZnO, and CdZnO Thin Films: A Comparative Study. *IEEE Sensors Journal*, 19(7).

13. Tarwal, N. L., and Patil, P. S. (2011). Enhanced photoelectrochemical performance of Ag–ZnO thin films synthesized by spray pyrolysis technique. *Electrochimica Acta*, 56,6510– 6516.

14. Zhao, R., Li, K., Wang, Z., Xing, X., and Wang, Y. Gas-sensing performances of Cd-doped ZnO nanoparticles synthesized by a surfactant-mediated method for n-butanol gas. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 112, 43–49.

15. Sharma, A. K., Potdar, S. S., Pakhare, K. S., Sargar, B. M., Rokade, M. V., Tarwal, N. L. (2017). The selective ethanol gas sensing performance of $CdO_{1-X}ZnO_X$, Nanocomposite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28,3752–3761.

16. Yang, XH., Wang, W., Xiong, J., Chen, L., and Ma, Y. (2015). ZnO:Cd nanorods hydrogen sensor with low operating temperature. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 40, 12604-12609.

17. Jaeger, D., and Pelz, S. (2019). Semi-conductor metal oxide gas sensors for online monitoring of oak wood VOC emissions during drying. *Drying Technology An International Journal*. 37(9), 1081–1086.

18. Urgessaa, Z. N., Bothaa, J. R., Djiokapa, S. R., Colemanb, C., and Bhattacharyya, S. (2018). Patterned growth of ZnO nanorods by chemical bath deposition. *Physica B*, 535,79–83.

19. Brahma, S., Lee, P. H., Chen, H. H., Lee, A. C., and Huang, J. Y. (2021). Competitive effect of dopant concentration and the size of the nanorods over the electron phonon coupling in Cd doped ZnO nanorod arrays. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 148,109728.

20. Kumar, N., and Srivastava, A. (2017). Faster photoresponse enhanced photosensitivity and photoluminescence in nanocrystalline ZnO films suitably doped by Cd. *Journal of Alloys and Compounds*, 706,438-446.

21. Zhao, J., Zhang, W., An, X., Liu, Z., Xie, E., Yang, C., and Chen, L. (2014). Room-temperature ferromagnetism in ZnO nanoparticles by electrospinning. *Nanoscience and Nanotechnology Letters,* 6(5), 446-449.

22. Wang, G. Z., Wang, Y., Yau, M. Y., To, C.Y., Deng, C. J., and Dickon, H. L. (2005). Synthesis of ZnO hexagonal columnar pins by chemical vapor deposition. *Materials Letters*, 59,3870 – 3875.

23. Hodes, G. (2002). *Chemical solution deposition of semiconductor films.* (1st Edition). New York: CRC press, 90-105.

24. TÜİK. (2021). Haber Bülteni. Sayı, 37196. URL: https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Greenhouse-Gas-Emissions-Statistics-1990-2019-37196. Son erişim tarihi: 22.09.2021.

25. Engin, B. (2010). İklim değişikliği ile mücadelede uluslararası işbirliğinin önemi. *Sosyal Bilimler Dergisi*, 2, 71-82.

26. Dulkadiroğlu, H. (2018). Türkiye'de elektrik üretiminin sera emisyonları açısından incelenmesi. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7(1), 67-74.

27. Amarnath, M., and Gurunathan, K. (2021). Highly selective CO2 gas sensor using stabilized NiO-In_2O_3 nanospheres coated reduced graphene oxide sensing electrodes at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 857,157584.

28. Gök, V. (2007). Gıda paketleme sanayinde akıllı paketleme teknolojisi. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 45-58.

29. Budak Bağdatlı, A., ve Kayaardı, S. (2010). Et ve et ürünlerinde kullanılan paketleme yöntemleri. *Akademik Gıda,* 8 (2), 24-30.

30. Kocaman, N.,, ve Sarımehmetoğlu, B. (2010). Gıdalarda akıllı ambalaj kullanımı. *Veteriner Hekimler Derneği Dergisi,* 81(2), 67-72.

31. Neethirajan, S., Freund, M. S., Jayas, D. S., Shafai, C.,Thomson, D.J. and White, N. D. G. (2010). Development of carbon dioxide (CO2) sensor for grain quality monitoring. *Bio systems Engineering*, 106,395-404.

32. Appenzeller, T., ve Dimick, D.R. (2003). *National Geographic Türkiye.* Dünya alarm veriyor. URL: http://arsiv.ntv.com.tr/news/284965.asp. Son erişim tarihi: 12.05.2021.

33. Aydın, D. (2013). Ülkeler arası CO2 emisyonun azaltılması yönde etkinlik çalışması. *Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 30, 120 – 135.

34. Soltabayev, B. (2019). *ZnO Yarıiletkenine Nikel ve İndiyum Katkılamanın Gaz Sensör Algılama Özelliklerine Etkisi.* Yayımlanmış Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

35. Bochenkov, V. E. and Sergeev, G. B. (2010). *Sensitivity, Selectivity, and Stability of Gas-Sensitive Metal-Oxide Nanostructures.* Russia:American Scientific Publishers, 33.

36. Nakamato, T., Suzuki, Y., and Moriizumu, T. (2002). Study of VHF-Band QCM Gas Sensor. *Sensors and Actuators B,* 84, 98-105.

37. Liu, Y. X., Li, X. G., Zhang, Y. N., and Zhao , Y.(2021). Fiber-optic sensors based on Vernier effect. *Measurement,* 167, 108451.

38. Vardan, G., Comini, E., Baratto, C., Faglia, G. and Sberveglieri, G. (2015). Nanostructured ZnO chemical gas sensors. *Ceramics International*, 41,14239–14244.

39. Supothina, S. (2003). Gas sensing properties of nanocrystalline SnO2 thin films prepared by liquid flow deposition. *Sensors and Actuators B*, 93, 526-530

40. Moulson, A. J. and Herbert, J. M. (1990). *Electroceramics*. Capman&Hall, ISBN 0-412-29490-7, 163-170.

41. Yurish, S.Y. (2018). *Chemical sensors and biosensors advances in sensors*. Spain:IFSA Publishing,73-84, 111-124.

42. Alvi, N.H. (2011). *Luminescence properties of ZnO nanostructures and their ımplementation as white light emitting diodes (LEDs)*. Linköping University, Instıtute of Technology, Norrköping,Sweden.

43. Aşar, N. (2011). *Çinko Oksit (ZnO) Nanoyapıların Sentezlenmesi Ve Sensör Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

44. Tseng, M. C., Wuu, D. S., Chen, C. L., Lee, H. Y., Lin, Y.C, and Horng, R. H. (2016). Performance comparison of *p*-side-up thin-film AlGaInP light emitting diode with aluminum-doped zinc oxide and indium tin oxide transparent conductive layers. *Optical Materials Express*, 1349-1357.

45. Bi, D. ,Boschloo, G., Schwarzmüller, S. ,Yang, L. , Johansson, E.M. J. and Hagfeldt, A. (2013). Efficient and stable $CH_3NH_3PbI_3$-sensitized ZnO nanorod array solid-state solar cells. *Nanoscale*,11686-11691.

46. Al-Ruqeishi, M.S., Mohiuddin, T, Al-Habsi, B., Al-Ruqeis, F., Al-Fahdi, A., and Al-Khusaibi, A. (2019). Piezoelectric nanogenerator based on ZnO nanorods. *Arabian Journal of Chemistry*, 5173–5179.

47. Di Mauro, A., Fragalà, M. E., Privitera, V., Impellizzeri, G. (2017). ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 69,44–51.

48. Yi, J., Lee, J., and Park, W. I. (2011). Vertically aligned ZnO nanorods and graphene hybrid architectures for high-sensitive flexible gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 155, 264–269.

49. Karaduman Er, I., Nurtayeva, T., Sbeta, M., Cagirtekin, A. O., Acar, S., and Yildiz, A. (2019). Carbon monoxide gas sensing performance of ZnO:Al thin films prepared using different solvent–stabilizer combinations. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30,10560–10570.

50. Neena, D., Humayun, M., Lu, D., Mohan, V.B., Fu, D. and Gao, W. (2020). Cadmium and iron decorated ZnO nanoparticles: effects on physical, electrochemical and antibacterial performance. *Ceramics International*, 46,5278–5288.

51. Saxena, P., Choudhary, P., Yadav, A., Dewangan, B., Rai, V.N., and Mishra, A. (2020). Improved structural and dielectric properties of Cd and Ti dual doped ZnO nanoparticles. *Applied Physics A*. 126, 765.

52. Zahedi, F., Dariani, R.S., and Rozati, S.M. (2014). Structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis: Effect of precursor concentration. *Bulletin of Materials Science*, 37 (3),433–439.

53. Mujahıd, M. (2015). Synthesis, characterization and electrical properties of visible-light-driven Pt-ZnO/CNT. *Bulletin of Materials Science*, 38 (4), 995–1001.

54. Ravichandran, K., Saravanakumar, K., Chandramohan, R., and Nandhakumar, N. (2012). Influence of simultaneous doping of Cd and F on certain physical properties of ZnO nanopowders synthesized via a simple soft chemical route. *Applied Surface Science*, 261,405–410.

55. Rana, N., Chand, S., and Gathania, K. A. (2015). Tailoring the structural and optical properties of ZnO by doping with Cd. *Ceramics International*, 41(9), 12032-12037.

56. Najim, A. J., and Rozaiq, J. M. (2013). Effect Cd Doping on the Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films International Letters of Chemistry. *Physics and Astronomy*, 15, 137-150.

57. Sathya, M., and Pushpanathan, K. (2018). Synthesis and optical properties of Pb doped ZnO nanoparticles. *Applied Surface Science*, 449, 346–357.

58. Mariappan, R., Ponnuswamy, V., Chandra Bose, A., Chithambararaj, A., Suresh, R., and Ragavendar, M. (2014). Structural, optical and electrical characterization of nebulizer-sprayed ZnO nano-rods. *Superlattices Microstruct*, 65,184–94.

59. Srinivasan, G., Rajendra Kumar, R.T., and Kumar, J. (2007). Li doped and undoped ZnO nanocrystalline thin films: a comparative study of structural and optical properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology,* 43,171.

60. Bilgili, Ö. (2021).The structural and optical properties of Al and Mg doped ZnO synthesized by solid state reaction method. *BAUN Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi,* 23(1), 50-64**.**

61. Ghosh, M., and Raychaudhuri, A. K. (2007). Structure and optical properties of Cd substituted ZnO (Zn1-xCdxO) nanostructures synthesized by high pressure solution route. *Nanotechnology,* 18, 115618.

62. Zhao, R., Li , K., Wang, Z., Xing, X., and Wang, Y. Gas-sensing performances of Cd-doped ZnO nanoparticles synthesized by a surfactant-mediated method for n-butanol gas. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 112, 43–49.

63. Rahala, B., Boudineb, B., Larbaha, Y., Guerbousa, L., Sebaisb, M., Halimib, O., and Siad, M. (2018). Sol-gel synthesis and nanostructured semiconductor analysis of undoped and Cd-doped ZnO thin films. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*. 169, 303–313.

64. Joishy, S., and Rajendra, B. V. (2017). Optical and electrical properties of Zn1-xCdxO thin films. *Applied Physics A*, 123, 711.

65. Maiti, U. N., Ghosh, P. K., Ahmed, Sk. F., Mitra, M. K., and Chattopadhyay, K. K. (2007). Structural, optical and photoelectron spectroscopic studies of nano/micro ZnO : Cd rods synthesized via sol-gel route. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 41,87–92.

66. Vijayalakshmi, S., Venkataraj, S., and Jayavel, R. (2008). Characterization of cadmium doped zinc oxide (Cd : ZnO) thin films prepared by spray pyrolysis method. *Journal of Physics D: Applied Physics,* 41, 245403.

67. Mondal, S., and Mitra, P. (2012). Preparation of cadmium-doped ZnO thin films by SILAR and their characterization. *Bulletin of Materials Science*. 35, 751-757.

68. Shan, F. K., Liu, G. X., Lee, W. J., and Shin, B.C. (2006). Stokes shift, blue shift and red shift of ZnO-based thin films deposited by pulsed-laser deposition. *Journal of Crystal Growth*, 291,328-333.

69. Kumar, N., and Srivastava, A. (2017). Faster photoresponse, enhanced photosensitivity and photoluminescence in nanocrystalline ZnO films suitably doped by Cd. *Journal of Alloys and Compounds*, 706, 438-446.

70. Naccarato, F., Ricci, F., Suntivich, J., Hautier, G., Wirtz, L., and Rignanese, G. M. (2019). Searching for materials with high refractive index and wide band gap: A first-principles high-throughput study. *Physical Review Materials*, 3, 044602.

71. Asikuzun, E., Donmez, A., Arda, L., Cakiroglu, O., Ozturk, O., Akcan, D., Tosun, M., Ataoglu, S., and Terzioglu C. (2015). Structural and mechanical properties of (Co/Mg) co-doped nano ZnO. *Ceramics International*, 41, 6326-6334.

72. Asikuzun, E., Ozturk O., Arda, L., and Terzioglu C. (2017). Microstructural and electrical characterizations of transparent Er-doped ZnO nano thin films prepared by sol-gel process. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, 14314.

73. Heiba Z. K., Arda, L.,. Mohamed M. B., Al-Jalali, M. A., Dogan N. (2013). Structural and Magnetic Properties of (Al/Mg) Co-doped Nano ZnO. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 26, 3299-3304.

74. Üzar, N., Algün, G., Akçay, N., Akcan, D., and Arda, L. (2017). Structural, optical, electrical and humudity sensing properties of (Y/Al) co-doped ZnO thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, 11861–11870.

75. Rodnyi P. A., and Khodyuk, I.V. (2011). Optical and luminescence properties of zinc oxide (Review). *Optics and Spectroscopy*, 111, 776–85.

76. Zargar, R. A., Ahmad, P. A., Sheer Gogre, M. A., and Hassan, M. M. (2020). Screen printing coating of (ZnO)(0.8)(CdO)(0.2) material for optoelectronic applications. *Optical and Quantum Electronics*, 52, 401.

77. Rana, N., Chand, S., and Gathania, A. K. (2015). Tailoring the structural and optical properties of ZnO by doping with Cd. *Ceramics International*, 41(9-B), 12032-12037.

78. Zhu, C., Huang, K., Yuan, F., and Xıe, C. (2014). 2-Methyl-2,4-pentanediol gas sensor properties of nano-SnO2 flat-type coplanar gas sensing arrays at low detection limit. *Materials Science-Poland*, 32(2), 181-187.

79. Acharya, A. D., Moghe, S., Panda, R., Shrivastava, S. B., Gangrade, M., Shripathi, T., Phase, D. M. , and Ganesan, V. (2012). Effect of Cd dopant on electrical and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis route. *Thin Solid Films*, 525, 49–55.

80. Sui, Y. R., Yue, Y. G., Song, Y. P., Yao, B., Cao, Y., Lang, J. H., Li, X. Y., and Yang, J. H. (2015). Cd-composition induced effects on structure, optical and electrical properties of sputtered Zn1-xCdxO films. *Ceramics International*, 41, 5414–5420.

81. Joishy, S., and Rajendra, B. V. (2017). Optical and electrical properties of Zn1-xCdxO thin films. *Applied Physics A*, 123, 711.

82. Rouahi, A., Kahouli, A., Challali, F., Besland, M. P., Vallee, C., Yangui, B., Salimy, S., Goullet, A., and Sylvestre, A. (2013). Impedance and electric modulus study of amorphous TiTaO thin films: highlight of the interphase effect. *Journal of Physics D*, 46, 065308.

83. Brug, G. J., Eeden, A. L. G., Sluyters Rehbach, M., and Sluyters, J. H. (1984). The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 176, 275–295.

84. Khan, S.A., Azam, S., Kanoun, M.B., Murtaza, G., Rani, M., and Goumri-Said, S. (2017). Tailoring the electronic structure and optical properties of cadmium-doped zinc oxides nanosheet. *Cogent Physics*, 4, 1391734.

85. Mustafa, G. M., Atiq, S., Kumail Abbas, S., Riaz, S., and Naseem, S. (2018). Tunable structural and electrical impedance properties of pyrochlores based Nd doped lanthanum zirconate nanoparticles for capacitive applications. *Ceramics International*, 44, 2170–2177.

86. Nundy, S., Eom, T. Y., Kang, J. G., Suh, J., Cho, M., Park, J. S., and Lee, H. J. (2020). Flower-shaped ZnO nanomaterials for low-temperature operations in NOx gas sensors. *Ceramics International*, 46, 5706–5714.

87. Karmakar, S., Varma, S., and Behera, D. (2018). Investigation of structural and electrical transport properties of nano-flower shaped NiCo2O4 supercapacitor electrode Materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 757, 49–59.

88. Choudhary, P., Saxena, P. , Yadav, A., Rai, V. N., and Mishra, A. (2019). Synthesis and characterization of Cu-doped ZnCdO nanomaterials with improved dielectric and impedance properties for potential applications. *Ionics, 25*, 4991–5001.

89. Nawar, A. M.,. Abd El-Khalek, H. M., and El-Nahass, M. M. (2015). Dielectric and electric modulus studies on Ni (II) tetraphenyl porphyrin thin films. *Organo Opto-Electronics*. 1, 25–38.

90. Mourad, S., El Ghoul, J., and Khirouni, K. (2020). Role of indium doping on structural and electrical properties of ZnO nanoparticles prepared by sol-gel method. *Journal of Materials Science*, 31, 6372–6384.



GAZİ GELECEKTİR..